

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種發光二極體，且特別有關於一種使用表面包覆有一層有機分子之 ZnX（其中 X 係擇自於 S、Se、Te 與其組合物所組成之族群中）量子點（quantum dots）之螢光粉材料之發光二極體。

【先前技術】

發光二極體（Light Emitting Diode，簡稱 LED）因其具有高亮度、體積小、重量輕、不易破損、低耗電量和壽命長等優點，所以被廣泛地應用於顯示產品中。其發光原理是利用半導體中電子與電洞的結合後所產生的能量以光的形式釋放出，其中電子電洞結合所產生的能量是由材料的能階所控制，能階越大，所釋放出光的波長越短，故不同的材料具有不同能階則會發出不同的波長的光；如 GaN 的能階為約 3.39eV，利用公式（1）換算其發光波長約為 366nm，為一發藍光的材料。

$$\text{電子所放出的能量} = \text{普朗克常數} * \text{光頻率} \quad (1)$$

其中白光發光二極體的出現，更是將發光二極體的應用延伸至照明領域。以白光發光二極體與目前照明中最常使用的白熾燈泡與日光燈比較，發光二極體具有低發熱量、低耗電量、壽命長、反應速度快、體積小等優點，其中耗電量約為白熾燈泡的 1/8、日光燈的 1/2，壽命也有 8,000 小時以上，是日光燈的 10 倍。

目前製造白光發光二極體的方式主要有兩類，一為單晶粒型發光二極體發光方式，即利用單一發光二極體晶粒搭配各色螢光粉來混成白光，目前使用的方法主要是利用藍光發光二極體晶粒與黃光螢光粉所發出的光混合成白光，及利用紫外光發

光二極體晶粒、激發藍光、綠光及紅光螢光粉，使混合成白光；一為多晶粒型發光二極體發光方式，即將紅、綠、藍三種晶粒同時封裝，則此三原色會混成白光；然而因多晶粒型發光二極體發光方式需使用多個發光二極體晶粒，故成本較高，且由於各顏色晶粒之驅動電壓、發光強度、溫度特性與壽命長短皆不相同，故不但較難以設計製造，且在長時間使用後，色度座標亦容易偏離，故目前較傾向朝單晶粒型發光二極體方向開發。

在上述發光二極體中的使用方法中，以藍光發光二極體晶粒搭配黃光螢光粉所發出的光混合成白光最為簡單，而其中日亞公司首先於藍光 GaN 發光二極體晶粒上覆蓋乙鋁石榴石螢光粉 (yttrium aluminum garnet, 簡稱 YAG)，如第 1 圖所示，此乙鋁石榴石螢光粉吸收了部分藍光 GaN 發光二極體所發出的藍光而發出黃光，而未被螢光粉吸收的藍光與黃光互補混合形成白光。

但在此發明中的乙鋁石榴石螢光粉之製備程序複雜，且需在高溫製備(>攝氏 1000 度)，且其粉末顆粒之粒徑大(~微米級)，亦不溶於有機溶劑，故此螢光粉在包覆材 13 中易有混合不均勻而造成發光不均勻的缺點。

【發明內容】

有鑑於此，本發明的目就在於提供一種發光二極體，此發光二極體使用表面包覆有一層有機分子之 ZnX (其中 X 係擇自於 S、Se、Te 與其組合物所組成之族群中)量子點 (quantum dots) 之螢光粉，外層有機分子相容於高分子樹脂，故此螢光粉可在發光二極體中的包覆材裡均勻地分散，使發光更為均勻，且可保護螢光粉減少外界如氧化之影響。

為達上述目的，本發明提供一種發光二極體，包含一對電

極；一承座，且此承座與該電極形成電接觸；一發光二極體晶粒位於該承座中；一包覆材包覆該發光二極體晶粒，且該包覆材為高分子材料；一螢光粉分散於該包覆材中，且該螢光粉為發光效率高的 ZnX 量子點；一有機分子包覆該 ZnX 量子點，且由於該有機分子的存在可與高分子形成一分子間作用力，使螢光粉更均勻地分散在包覆材中，達成螢光粉有效分散的目的，可達奈米分散等級（指團簇（cluster）小於 100nm）。

其中所使用的螢光粉為 ZnX 量子點，具有以下特徵：

1. 由於量子點粒徑小，具有量子侷限效應 (Quantum Confinement Effect)，使載子 (Carrier) 在量子點內之復合 (Recombination) 效率提高，可使此螢光粉比一般螢光粉具有更高的發光效率。

2. 由於量子侷限效應，使量子點可由尺寸調控能隙，不同粒徑的 ZnX 量子點具有不同的發光行為，可藉由此特性來調整其發光波長與特性。

3. ZnX 量子點可藉由摻雜其它元素，如過渡元素或鹵素，來改變其晶格結構，來調整其發光波長與特性。

4. ZnX 量子點表面具有鈍化物，用來消除量子點表面缺陷，鈍化物包含有較高能隙之無機材料(如 ZnS, SiO₂)及有機分子(如脂肪酸或磷脂)。

利用這些特性，不但可以得到發光效率更好的發光二極體，尚可藉由粒徑的控制與摻雜物的加入來調整發光特性，俾使能與發光二極體晶粒的發光波長匹配，如發黃光或紅-綠光之量子點螢光粉可與藍光晶粒搭配，或發紅-綠-藍光之量子點螢光粉與紫外光晶粒搭配，而得白光發光二極體。

【實施方式】

入 TOPSe 錯合物液體，即生成 ZnSe 量子點，且其表面會包覆一層硬脂酸有機分子。將 ZnSe 量子點與市售之環氧高分子混合均勻，再塗覆至 GaN 發光二極體晶粒上。

接著以電能驅動 GaN 發光，且 GaN 所發出的光可激發發黃光之 ZnSe 量子點，所得之放射光譜如第 4 圖所示，其中 10%ZnSe 之發光強度高於 20%ZnSe 之發光強度。另外，此以 10%ZnSe 與 20%ZnSe 為螢光粉材料之發光二極體之 CIE 色度座標為分別 (0.3840872,0.3831313) (0.3824845,0.4137564)，顯示此發光二極體為白光發光二極體。

實施例二 以 ZnS 為螢光粉材料之發光二極體

本發明以 ZnS 為螢光粉材料之發光二極體之結構除所使用得螢光粉材料不同外，其餘皆與實施例一相同。

本發明以 ZnS 為螢光粉材料之發光二極體之製備方法如下：首先，將 0.0321 克的 S 粉置於真空環境中去除吸附之水氣，並為避免空氣中的水氣和氧氣使 S 粉潮濕、變質或氧化，將去水氣 S 粉置於鈍氣環境下，並加入 1 毫升三辛膦 (tri-octylphosphine, 簡稱 TOP)，並於超音波震盪處理約 30 分鐘後，即形成無色 TOPS 錯合物液體。另外，將 0.081 克 ZnO 粉末置於三頸瓶內，在鈍氣環境下加熱至 120°C 以除去所吸附之水氣，待冷卻至室溫後，再加入 11.4 克硬脂酸 (stearic acid, 簡稱 SA) 與 0.7422 克氧化三辛膦 (tri-octylphosphine oxide, 簡稱 TOPO)，再加熱上述藥品至 150°C 持溫 20 分鐘，反應成硬脂酸鋅與氧化三辛膦之錯合物，此時反應液體呈透明狀。最後將硬脂酸鋅與氧化三辛膦之錯合物液體升溫至 300°C，再加入 TOPS 錯合物液體，即生成 ZnS 量子點，且其表面會包覆一層硬脂酸有機分子。將 ZnS 量子點與市售之環氧高分子混合均

勻，再塗覆至 GaN 發光二極體晶粒上。

接著以電能驅動 GaN 發光，且 GaN 所發出的光可激發發 ZnS 量子點，所得之放射光譜如第 5 圖所示。

實施例三 以 ZnTe 為螢光粉材料之發光二極體

本發明以 ZnTe 為螢光粉材料之發光二極體之結構除所使用得螢光粉材料不同外，其餘皆與實施例一相同，

本發明以 ZnTe 為螢光粉材料之發光二極體之製備方法如下：首先，將 1.276 克的 Te 粉置於真空環境中去除吸附之水氣，並為避免空氣中的水氣和氧氣使 Te 粉潮濕、變質或氧化，將去水氣 Te 粉置於鈍氣環境下，並加入 15 毫升三辛膦（tri-octylphosphine，簡稱 TOP），並於超音波震盪處理約 30 分鐘後，即形成無色 TOPTe 錯合物液體。另外，將 1.215 克 ZnO 粉末置於三頸瓶內，在鈍氣環境下加熱至 120°C 以除去所吸附之水氣，待冷卻至室溫後，再加入 1.0016 克月桂酸（Lauric acid，簡稱 LA）與 23.199 克氧化三辛膦（tri-octylphosphine oxide，簡稱 TOPO），再加熱上述藥品至 150°C 持溫 20 分鐘，反應成硬脂酸鋅與氧化三辛膦之錯合物，此時反應液體呈透明狀。最後將硬脂酸鋅與氧化三辛膦之錯合物液體升溫至 300°C，再加入 TOPS 錯合物液體，即生成 ZnTe 量子點，且其表面會包覆一層硬脂酸有機分子。將 ZnTe 量子點與市售之環氧高分子混合均勻，再塗覆至 GaN 發光二極體晶粒上。

接著以電能驅動 GaN 發光，且 GaN 所發出的光可激發發 ZnTe 量子點，所得之放射光譜如第 6 圖所示。

實施例四 以 ZnSe 且摻雜碘量子點為螢光粉材料之發光二極體

本發明以具摻雜 I 之 ZnSe : I 為螢光粉材料之發光二極體之結構除所使用得螢光粉材料不同外，其餘皆與實施例一相同。

取 Se 置於真空中 60 分鐘，ZnO 於 120°C 加熱 60 分鐘，將十六胺 (Hexadecylamine, 簡稱 HDA) 及月桂酸 (Lauric acid, 簡稱 LA) 置入反應瓶內並昇溫至 150°C 恆溫 30 分鐘，再昇溫至 300°C，恆溫 10 分鐘，加入 TOPSe 反應 20 分鐘後，每隔 1 分鐘注入 0.5ml I₂/TOP 及 TOPS，恆溫於 260°C 20 分鐘，降溫至 150°C，純化後與市售之環氧高分子混合均勻，塗覆至 GaN 發光二極體晶粒上。

接著以電能驅動 GaN 發光，且 GaN 所發出的光可激發 ZnSe : I 量子點，所得之放射光譜如第 7 圖所示。

實施例五 以水相合成之 ZnS 且摻雜 Mn 之量子點為螢光粉材料之發光二極體

本發明以水相法合成之 ZnS 量子點 (摻雜 Mn)，作為螢光粉材料之發光二極體之結構，除所使用得螢光粉材料不同外，其餘皆與實施例一相同。

將 0.1M 的 Na₂S、0.1M 的 Zn(NO₃)₂ 和 2mM 或 4mM 的 Mn(NO₃)₂ 的溶液分別配好，在室溫下將 Na₂S 和 Mn(NO₃)₂ 分別滴入持續攪拌的 Zn(NO₃)₂ 中，即可生成白色粉末，經清洗離心烘乾後可得 4.6 nm 之 ZnS 或 ZnS:Mn 的粉末。

將量子點與市售之環氧高分子混合均勻，再塗覆至 GaN 發光二極體晶粒上。

接著以電能驅動 GaN 發光，且 GaN 所發出的光可激發發 ZnS 與 ZnS : Mn 量子點，所得之放射光譜如第 8 圖所示。

雖然本發明已揭露較佳實施例如上，然其並非用以限定本

發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為一剖面圖，用以說明習知發光二極體之結構。

第 2 圖為一示意圖，用以說明本發明螢光粉與包覆材間的作用力。

第 3 圖為一剖面圖，用以說明本發明發光二極體之結構。

第 4 圖為一以 ZnSe 為螢光粉材料之發光二極體的放射光譜圖。

第 5 圖為一以 ZnS 為螢光粉材料之發光二極體的放射光譜圖。

第 6 圖為一以 ZnTe 為螢光粉材料之發光二極體的放射光譜圖。

第 7 圖為一以 ZnSe : I 為螢光粉材料之發光二極體的放射光譜圖。

第 8 圖為一以 ZnS 與 ZnS : Mn 為螢光粉材料之發光二極體的放射光譜圖。

【符號說明】

10、20～電極

11、21～承座

12、22～發光二極體晶粒

13、23～包覆材

14、24～封裝材

20～螢光粉

21～有機分子

22～包覆材

伍、中文發明摘要：

本發明提供一種發光二極體結構，包含一對電極；一承座，且此承座與該電極形成電接觸；一發光二極體晶粒位於該承座中；一高分子包覆材包覆該發光二極體晶粒；一 ZnX（其中 X 係擇自於 S、Se、Te 與其組合物所組成之族群中）螢光粉分散於該包覆材中，且該螢光粉為量子點型態；一有機分子包覆該 ZnX 螢光粉，且由於該有機分子的存在可與高分子形成一分子間作用力，使螢光粉更均勻地分散在包覆材中，達成螢光粉有效分散的目的，甚至可達奈米分散等級。

陸、英文發明摘要：

The present invention provides a light emitting diode, comprises a pair of electrodes; a holder, and the holder electrically contacting with the electrodes; a light emitting diode chip in the holder; a polymer material over the light emitting diode chip; a ZnX (X is selected from the group consisting of S, Se, Te and combinations thereof) quantum dots dispersing in the polymer material, and the the quantum dots are luminescent material; an organic molecules cover the ZnX luminescent material, and due to an interaction between the organic molecules and the polymer material, the ZnX luminescent material disperse more effectively.

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

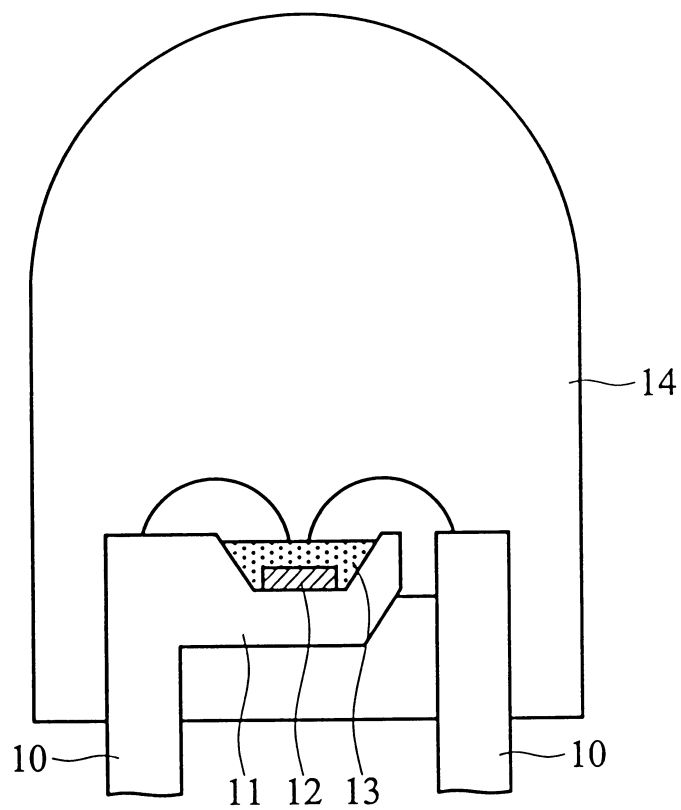
20～ZnX 量子點

21～有機分子

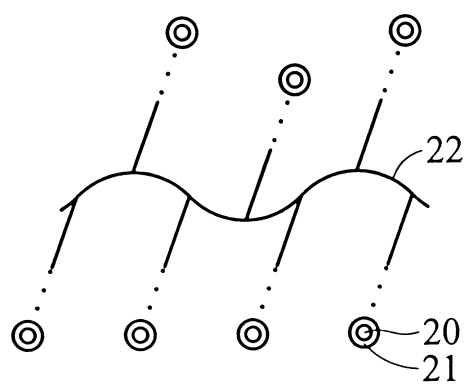
22～包覆材

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

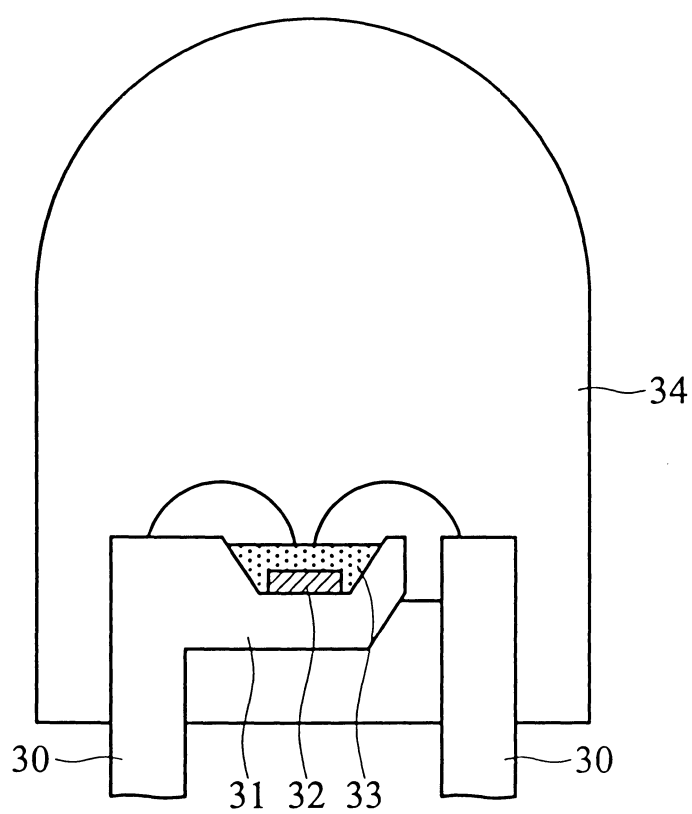
無。



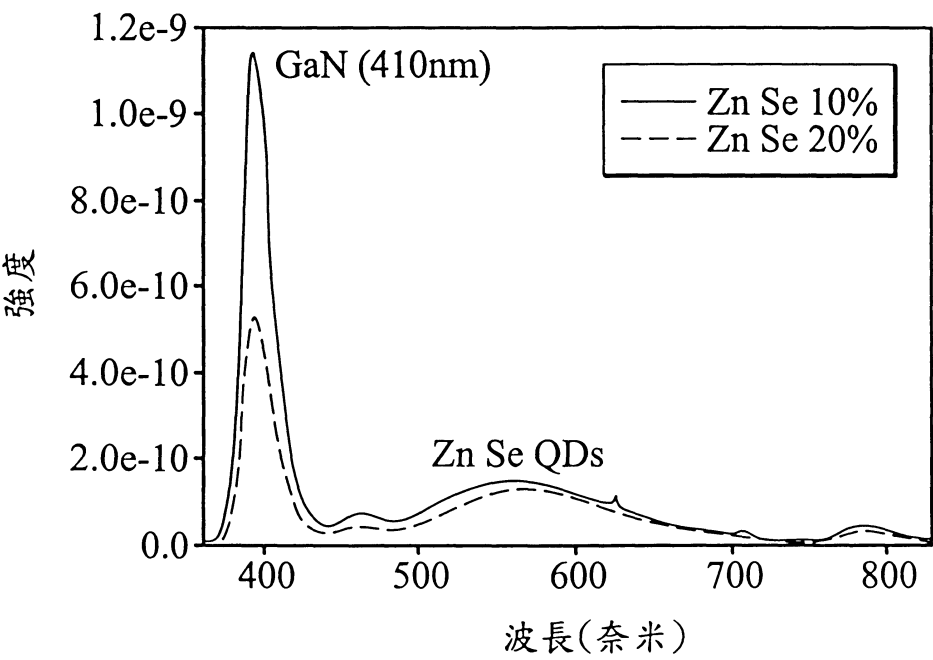
第 1 圖



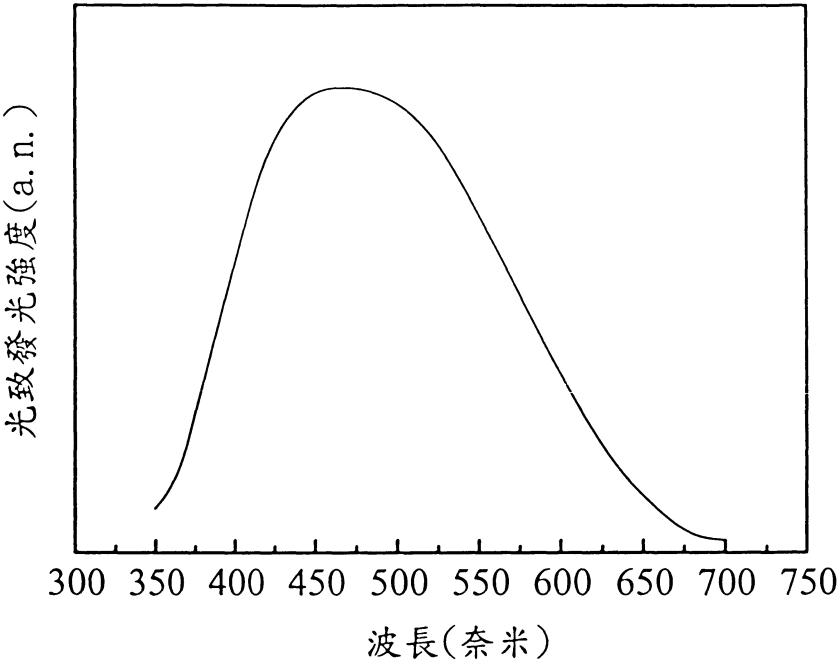
第 2 圖



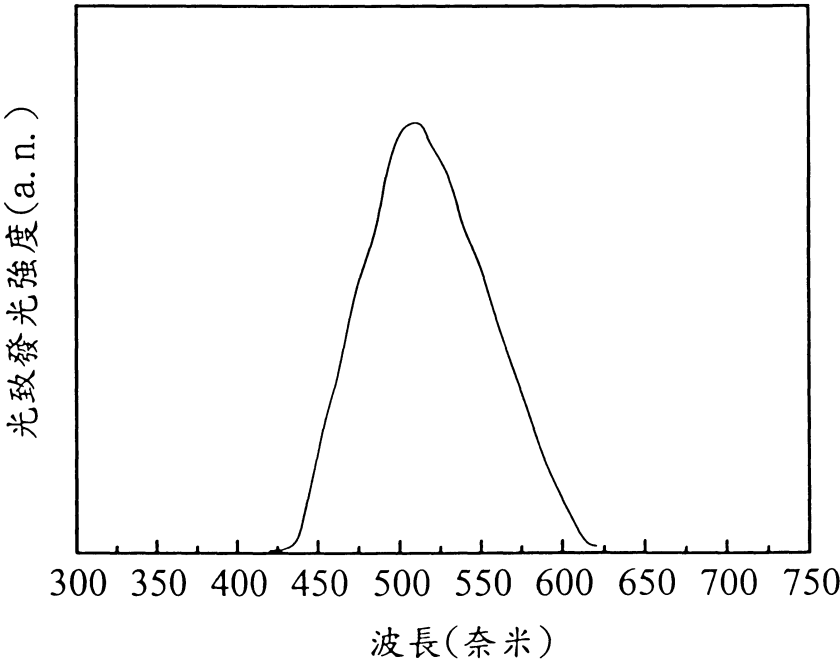
第 3 圖



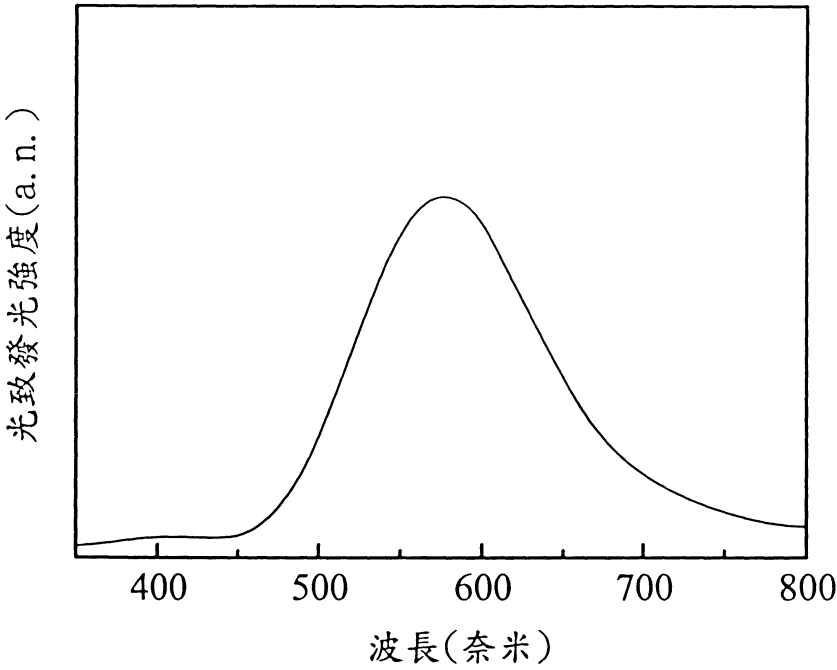
第 4 圖



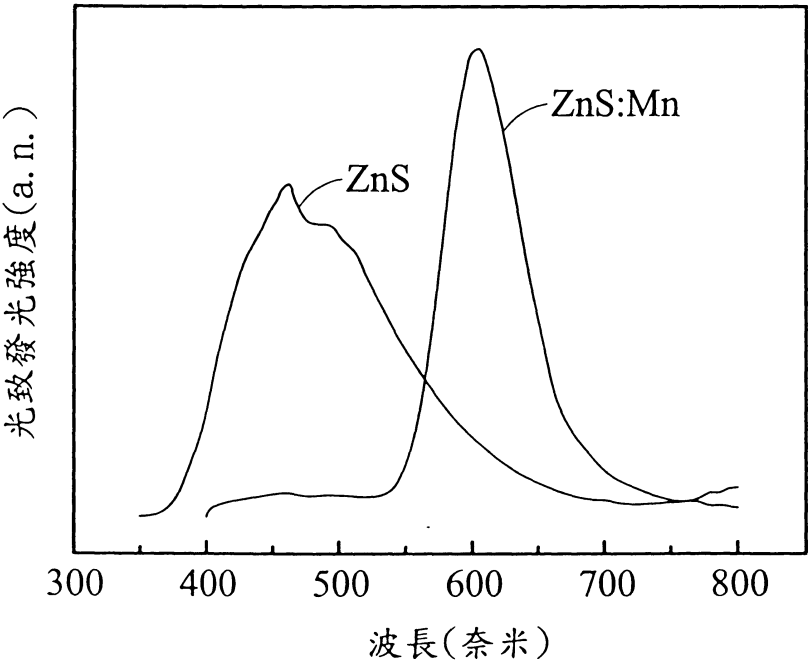
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖

公告本

發明專利說明書

修正頁
94年5月27日

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92137022

※ 申請日期：92.12.26

※IPC 分類：H01L 33/00 13/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

發光二極體

Light emitting diode

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人工業技術研究院 /

INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

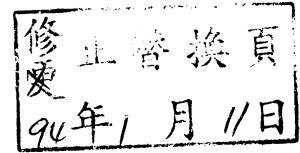
代表人：(中文/英文)(簽章) 林信義 / LIN, HSIN-I

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號

國籍：(中文/英文)

中華民國 TW



參、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳學仕 / CHEN, HSUEH-SHIH
2. 張國揚 / Gwo-Yang Chang
3. 陳建明 / CHEN, CHIEN-MING
4. 羅俊仁 / LO, Jun-Ren
5. 李世陽 / Shyh-Yang LEE

住居所地址：(中文/英文)

1. 新竹市北區南勢里 6 鄰延平路一段 406 巷 5 號
2. 台南縣佳里鎮三協里 12 鄰後庄 43 號
3. 桃園縣楊梅鎮裕成里 9 鄰光裕北街 40 號
4. 臺北縣板橋市建國里民權路 202 巷 25-2 號
5. 新竹市民權路 200 巷 18 號

國 籍：(中文/英文)

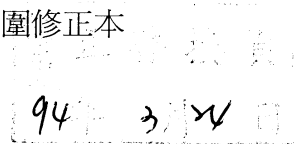
1. 中華民國 TW
2. 中華民國 TW
3. 中華民國 TW
4. 中華民國 TW
5. 中華民國 TW

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，本發明係以尺寸不大於 20nm 之 ZnX 螢光粉為例，其中 X 係擇自於 S、Se、Te 與其組合物所組成之族群中，下文特舉出較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

實施例一 以 ZnSe 為螢光粉材料之發光二極體

如第 3 圖及第 2 圖所示，本發明以 ZnSe 為螢光粉材料之發光二極體之結構包含一對電極 30；一承座 31，且此承座 31 與該電極 30 形成電接觸；一發光二極體晶粒 32，如 GaN、ZnSe 或 SiC，位於該承座 31 中；一包覆材 33 位於該承座 31 中且包覆該發光二極體晶粒 32，且該包覆材 33 為高分子材料 22；一螢光粉分散於該包覆材 33 中，且該螢光粉為 ZnSe 量子點 20；一有機分子 21，如脂肪酸，有機胺或磷脂，包覆該 ZnSe 量子點 20，且由於該有機分子 21 的存在可與高分子 22 形成一分子間作用力，如第 2 圖所示，使螢光粉更均勻地分散在包覆材中，達到奈米分散等級。

本發明以 ZnSe 為螢光粉材料之發光二極體之製備方法如下：首先，將 0.3158 克的 Se 粉置於真空環境中去除吸附之水氣，並為避免空氣中的水氣和氧氣使 Se 粉潮濕、變質或氧化，將去水氣 Se 粉置於鈍氣環境下，並加入 4 毫升三辛膦（tri-octylphosphine，簡稱 TOP），並於超音波震盪處理約 30 分鐘後，即形成無色 TOPSe 錯合物液體。另外，將 0.324 克 ZnO 粉末置於三頸瓶內，在鈍氣環境下加熱至 120℃ 以除去所吸附之水氣，待冷卻至室溫後，再加入 11.4 克硬脂酸（stearic acid，簡稱 SA）與 1.4693 克氧化三辛膦（tri-octylphosphine oxide，簡稱 TOPO），再加熱上述藥品至 150℃ 持溫 20 分鐘，反應成硬脂酸鋅與氧化三辛膦之錯合物，此時反應液體呈透明狀。最後將硬脂酸鋅與氧化三辛膦之錯合物液體升溫至 300℃，再加



拾、申請專利範圍：

- 1.一種發光二極體，包括：
 - 一對電極；
 - 一承座，該承座與上述電極形成電接觸；
 - 一發光二極體晶粒位於上述承座中；
 - 一高分子包覆材位於上述承座中且包覆上述發光二極體晶粒；
 - 一 ZnX 螢光粉分散於該高分子包覆材中，且該 ZnX 螢光粉為量子點型態；以及
 - 一有機分子包覆該 ZnX 螢光粉。
- 2.如申請專利範圍第 1 項所述之發光二極體，其中該 X 係擇自於 S、Se、Te 與其組合物所組成之族群中。
- 3.如申請專利範圍第 1 項所述之發光二極體，其中該 ZnX 螢光粉之尺寸不大於 20nm。
- 4.如申請專利範圍第 1 項所述之發光二極體，其中該 ZnX 螢光粉尚可摻雜其它元素。
- 5.如申請專利範圍第 4 項所述之發光二極體，其中該其它元素為過渡元素。
- 6.如申請專利範圍第 4 項所述之發光二極體，其中該其它元素為鹵素。
- 7.如申請專利範圍第 1 項所述之發光二極體，其中該有機分子為脂肪酸或磷脂。
- 8.如申請專利範圍第 1 項所述之發光二極體，其中該 ZnX 螢光粉分散於該高分子包覆材中，形成小於 100nm 之聚集。
- 9.一種白光發光二極體，包括：
 - 一對電極；
 - 一承座，該承座與上述電極形成電接觸；

一發光二極體晶粒位於上述承座中，且發出第一波長範圍的光；

一高分子包覆材位於上述承座中且包覆上述發光二極體晶粒；

一 ZnX 螢光粉分散於該高分子包覆材中，且該 ZnX 螢光粉為量子點型態，且發出第二波長範圍的光，且此第二波長範圍的光與第一波長範圍的光混合而得白光；以及

一有機分子包覆該 ZnX 螢光粉。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該 X 係擇自於 S、Se、Te 與其組合物所組成之族群中。

11.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該 ZnX 螢光粉之尺寸不大於 20nm。

12.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該 ZnX 螢光粉尚可摻雜其它元素。

13.如申請專利範圍第 12 項所述之白光發光二極體，其中該其它元素為過渡元素。

14.如申請專利範圍第 12 項所述之白光發光二極體，其中該其它元素為鹵素。

15.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該有機分子為脂肪酸或磷脂。

16.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該 ZnX 螢光粉分散於該高分子包覆材中，形成小於 100nm 之聚集。

17.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該發光二極體晶粒為氮化鎵、硒化鋅或碳化矽。

18.如申請專利範圍第 9 項所述之白光發光二極體，其中該第一波長範圍為 150~500nm。