



圖 7a



圖 7b

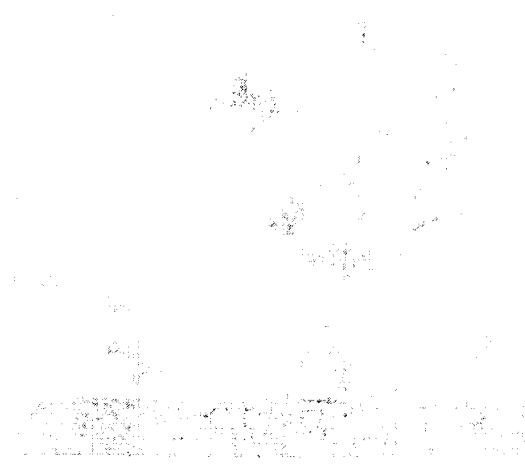


圖 7c



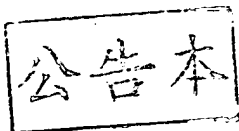
圖 7d



圖 7e



圖 7f



101年9月21日修(更)正本
P.1~27

發明專利說明書

(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： 97123217

C09K 11/80 (2006.01)

※申請日期： 97.6.20

※IPC 分類：

H01L 37/00 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

暖白光發光二極體及其橙黃色螢光粉

二、申請人：(共4人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 羅維鴻
2. 陳建毅
3. 張坤霖
4. 張文泰

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 10582 台北市松山區三民路 95 巷 10 號 4 樓
2. 83343 高雄縣鳥松鄉仁美村同心街 12 之 1 號
3. 台北縣三重市忠孝路三段 50 巷 41 弄 16 號
4. 台中縣后里鄉后里村甲后路 351 號

國 籍：(中文/英文) 1.~4. 中華民國

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文)

1. 納姆. 索辛/ Soshchin Naum
2. 羅維鴻
3. 蔡綺睿

國 籍：(中文/英文) 1. 俄羅斯/RU 2.-3. 中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種微電子學和照明技術領域有關，具體而言，這一現代技術領域被稱之為「固態光源」(Solid state lighting)，這些理念帶來了照明技術的逐步革新，以 In-Ga-N(銻-鎵氮化物)為基質的異質結半導體光源逐漸取代了白熾燈和螢光燈光源。

【先前技術】

現今在這兩個技術領域的基礎上又快速興起一個新的半導體照明技術，英文稱之為'Solid state lighting'。在這一領域，正在創造以 In-Ga-N 異質結為基質的新型光源(請參照 S. Nakamura. Blue laser, Springer-Verlag, Berlin. 1997)，這種含有大量量子阱的 In-Ga-N 異質結創始人為日本的研究學人中村修二。

第一批在輻射表面含有量子阱的發光異質結是在 1994 年合成的。過了 5 年後'白光發光二極體'獲得專利權。該發光二極體為含有螢光粉的半導體異架構(請參照 Y. Shimizu 等人之台灣第 TW156177 號專利 01.1.2005)。其異質結(亦即 P-N 接面)發射的藍光以及螢光粉顆粒發出的黃光組合產生白光。

早在 20 世紀 60 年代貝拉實驗室創造出了發光二極體，該發光二極體採用在 800~900 nm 區域發射的 GaAs-GaP 系列元素作為異質結，稱之為反斯托克斯 $Y_2O_3S:ErYb$ 成分的螢光粉作為發光材料，將紅外光區域的光轉換成可見光。多年以來生產出來的發光二極體都採用了這種架構，在可見光的紅色和綠色次能帶上發射可見光。如果在發光二極體'雙層'架構(即螢光粉顆粒層

和異質結層)的第一層裡，螢光粉的輻射是短波輻射，那麼蘇聯工程師 B.C. 阿布拉莫夫(B.C. Ablamov)和 B.P. 蘇什可夫(B.P. Sushikov)(請參照 A.金.'半導體'，世界出版社，莫斯科，1982 年)所提出的架構就直接屬於 GaN 系列的半導體架構，這種架構覆蓋有所謂的斯托克斯(Stokes)螢光粉(將 GaN 異架構的部分初級輻射轉換成長波輻射)。總而言之，早在 1965~80 年間發光二極體的這種雙層架構特點就已被人們所熟知。

白光發光二極體的特點是，它綜合了兩種輻射：短波(藍色的)和長波(黃色的)輻射。這一現象產生於牛頓的補色原理。根據補色原理，使用成對的互補色，如藍色和黃色，淡藍色和橙黃色，藍綠色和紅色，可以得到白光。很久以來黑白電視機的顯像管以及雷達這些電子-放射技術都運用了互補色原理(請參照 K.摩爾頓(K.Mordon)，B.茲瓦瑞科(B.Zvoryki)，《電視》，世界出版社，1955 年。Leverenz Luminescence of solid, NY, 1950 年)。雷達管中分佈在螢光屏上面的 ZnS·Ag 螢光粉在電子的衝擊下發光，發射出的藍光激發 ZnS·CdS·Cu 螢光粉產生光致發光。在電子束的落入點可以觀察到有非常亮的白光，這個白光是由兩個單獨的螢光粉光譜組成的。而在黑白電視的顯像管中使用的是分層或單層的螢光粉層，該螢光粉層由兩種陰級螢光粉(藍色和黃色的)組成，它們所發射出的藍光和黃光組合產生非常亮的白光。

由此可見，上面所述的原理就是將一種螢光粉的短波能量轉換成另一種螢光粉的長波輻射。兩種光(藍光和黃光)同時發射產生白光，這種方法早已為人所熟知。

後來出現一種特殊成分的黃色螢光粉，和 In-Ga-N 異質結的藍光輻射相互作用。設計人員曾提出使用鈮鋁石榴石 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 作為這種材料(請參照 Y. Shimizu 等人之台灣第 TW156177 號專利 01.1.2005)，也正是這種材料導致了很多沒有專利授權的公司在生產白光發光二極體時被禁止使用這種螢光粉。然而，這種以 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 為基礎的陰極螢光粉研製於 20 世紀 60 年代[Blasse G] (請參照阿布拉末夫，.P.蘇士科夫，蘇聯著作，N635813，12.09.1977 年)並被廣泛的應用於實際生產中，以製造閃爍器，尤其是 CRT 的螢幕。在螢幕中使用藍色和黃色的陰極螢光粉($Y_2SiO_5:Ce$ 和 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$)混合物以顯出彩色的影像。

儘管這種技術得到廣泛的應用，但它仍然存在一系列的缺點：1.發光二極體只有在高色溫 $T \geq 6500K$ ，同時色坐標為 $0.30 \leq x \leq 0.31$ ， $0.30 \leq y \leq 0.32$ 的情況下才能複製白光；2.第一批的發光二極體的效能非常低，不超過 10 流明/瓦。

目前已經有大量專利被核准以修正這些不足。它們大多是和創造所謂的'暖白光'光源有關，色溫為 $2500K \leq T \leq 3500K$ ，色坐標為 $0.40 \leq x \leq 0.44$ ， $0.38 \leq y \leq 0.44$ 。

關於創造這樣的暖白光源，其中一個可行的方案為：在 In-Ga-N 異質結的藍光激發下產生橙黃或橙紅色光的螢光粉。此觀點在吾人之美國 US2007/0272 899A 專利(請參照 N.P.Soshchin 等人之美國 US2007/0272 899A 申請案 29.11.2007)申請案中曾提出了這樣的發光材料，透過鈮鋁石榴石的鈾和鐳兩個離子激活產生橙紅色輻射。

這種螢光粉在不同國家的很多企業都有生產，它可

以確保：1.白光半導體光源的色溫為 $T > 3000\text{K}$ ，具體範圍是 $3200 \sim 3500\text{K}$ ；2.發光二極體的平均發光效率達到 $50 \sim 75$ 流明/瓦。

當然這種螢光粉也有一些實質性的缺點：1.發光二極體的透鏡蓋上 $\lambda_{\max} = 548\text{nm}$ 的螢光粉輻射最大值和 $\lambda_{\max} = 610\text{nm}$ 的光譜峰值之間存在的顏色偏差造成白光的不均勻性；2.螢光粉樣本的工藝合成非常複雜並且很難複製；3.所製得的螢光粉的量子輸出較低，只有 $75 \sim 85\%$ ；以及 4.無法複製 $T \leq 3000\text{K}$ 的白光，誠屬美中不足之處。

【發明內容】

為解決上述習知技術之缺點，本發明之主要目的係提供一橙黃色螢光粉及使用該螢光粉之暖白光發光二極體，其可消除上述之缺點。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一橙黃色螢光粉，確保在發光二極體上能夠複製穩定的暖白光。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一新的橙黃色螢光粉，該螢光粉的配方在以前任何一篇專利文獻中都未曾提出過。

為達上述之目的，本發明之一種橙黃色螢光粉，其具有石榴石架構的稀土鋁酸鹽類，其特徵在於：該螢光粉成分中添加了 IVB 和 VA 族元素的化合物，該橙黃色螢光粉的化學計量方程式為： $(\sum \text{Ln})_{3-x}\text{Me}^{\text{IV}}_x\text{Al}_{5-y}\text{Si}_y\text{O}_{12-(x+y)}\text{N}_{x+y}$ 。

為達上述之目的，本發明之一種暖白光發光二極體，其具有一 In-Ga-N 異質結為基質，含有大量的量子

阱，並具有一光譜轉換器，該發光二極體的特徵在於：該光譜轉換器及異質結的所有發光平面及側面是連接的，該光譜轉換器以濃度均勻，呈中心對稱的形態分佈在該發光二極體中。

【實施方式】

首先，本發明之目的在於消除上述螢光粉及使用該螢光粉之暖白光發光二極體的缺點。為了達到這個目標，本發明之橙黃色螢光粉，其具有石榴石架構的稀土鋁酸鹽類，其特徵在於：該螢光粉成分中添加了IVB和VA族元素的化合物，該橙黃色螢光粉的化學計量方程式為： $(\sum \text{Ln})_{3-x}\text{Me}^{\text{IV}}_x\text{Al}_{5-y}\text{Si}_y\text{O}_{12-(x+y)}\text{N}_{x+y}$ ，其中Ln=Y、Gd、Ce、Lu及Tb， $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Zr}$ 及/或Hf，該化學計量指數為： $0.001 \leq x \leq 0.1$ ， $0.001 \leq y \leq 0.1$ 。

其中，該螢光粉在光譜的橙黃區域發光，發光範圍從490~770nm，光譜最大值為 $\lambda_{\text{max}} \geq 570\text{nm}$ ，半波寬大於120nm。

該螢光粉所形成的稀土元素陽離子亞晶格的關係為： $\sum \text{Lu} = m\text{Y} + n\text{Gd} + p\text{Ce} + q\text{Lu} + l\text{Tb}$ ，其中， $f = m + n + p + q + l = 3 - x$ 。

該螢光粉所含的稀土元素陽離子晶格的濃度為：
Y： $0.05 \leq m/f \leq 0.25$ ；Gd： $0.50 \leq n/f \leq 0.65$ ；Ce： $0.001 \leq p/f \leq 0.1$ ；Lu： $0.001 \leq q/f \leq 0.05$ ；Tb： $0.001 \leq l/f \leq 0.05$ 。

該矽離子 Si^{+4} 在陰離子亞晶格中的含量為 $0.001 \leq [\text{Si}] = y \leq 0.1$ 原子分率。

該IVB族離子在陽離子亞晶格中的含量為 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 原子分率。

該螢光粉的顆粒呈略圓狀，平均顆粒度為 $2.2 \leq d_{50}$

$\leq 5 \mu\text{m}$ 。

該螢光粉顆粒的形貌為球錐體，光透明度非常高。

以下闡釋本發明之螢光粉的物理-化學實質。首先指出，螢光粉的成分和已知成分具有本質性的不同；第二本發明所提出的成分含有 5 種稀土元素：釷(Gd)，釷(Y)，鈾(Ce)，還有鐳(Tb)和鐳(Lu)；第三陽離子亞晶格中加入了 IV B 族金屬元素鋯(Zr)或鈪(Hf)，這兩種成分的氧化程度都是+4；第四陰離子亞晶格中加入了 IV B 族元素矽，其氧化程度為+4；第五陰離子亞晶格中加入了 V A 族元素，如氮 N，其氧化程度為-3。

該成分的主要特點是：在陽離子亞晶格中 Zr^{+4} 和/或 Hf^{+4} 離子取代了主要的 Gd^{+3} ， Tb^{+3} ， Lu^{+3} 離子（陽離子亞晶格中的離子替換是遵守離子平衡規則的）。 Gd^{+3} 的離子半徑 $\tau_{\text{Gd}}=0.95 \text{ \AA}$ ，配價 $K=6$ 。稀土離子鐳 Tb^{+3} 的半徑 $\tau_{\text{Tb}}=0.89 \text{ \AA}$ ， Lu^{+3} 為 $\tau_{\text{Lu}}=0.85 \text{ \AA}$ 。而取代它們的 IV B 族金屬離子， Zr^{+4} 的半徑 $\tau_{\text{Zr}}=0.82 \text{ \AA}$ ， Hf^{+4} 的半徑為 $\tau_{\text{Hf}}=0.89 \text{ \AA}$ 。

在不同的離子價下發生的離子替換也是遵守等量定律的。替換和被替換離子的氧化程度是不同的。主要的離子 Zr^{+4} 和 Hf^{+4} —四價態。這種異價態在發生替換時形成點缺陷。進入到陽離子晶格中的 Zr^{+4} 離子取代三價態的 Gd^{+3} 離子，同時形成 $(\text{Zr}_{\text{Gd}})^{\circ}$ 。即鋯 Zr^{+4} 取代 Gd^{+3} ，總剩餘電荷以圓點的形式存在於括號的上方。

同樣地，四價態的鈪離子取代 Gd^{+3} 離子後會形成 $(\text{Hf}_{\text{Gd}})^{\circ}$ 。當 Lu^{+3} 和 Tb^{+3} 離子被 IV B 族元素離子取代，點缺陷的電荷狀態並不改變，同時還保留等量的離子替換。要特別強調一點，本發明所提出的螢光粉化合物成分的化學計量規則在這同時被打破。在所提出的具體情

況是被替換的離子不會消失或蒸發掉。本發明所採用的方法是：預先計算主要成分的必須數量，所添加的鋯和/或鈣成分一定要符合陽離子亞晶格中的離子化學計量數量。

接下來是如何建立所提出螢光粉的陰離子亞晶格。首先，在陰離子亞晶格中也會發生異價態替換。陰離子的結點處，離子半徑為 $\tau_{Al}=0.57 \text{ \AA}$ 的 Al^{+3} 離子被替換為氧化價態為 4 的矽離子 Si^{+4} ，同時形成新的點缺陷 $(Si_{Al})^\circ$ 。並且離子半徑截然不同， $\tau_{Si}=0.41 \text{ \AA}$ 。

由此，在陽離子和陰離子亞晶格中形成了兩個點缺陷，同時晶格具有兩個剩餘正電荷。本發明所提出向陰離子亞晶格中加入氮離子 N^{-3} 以達到電荷補償。氮離子在替換氧離子 O^{-2} 的時候擁有一個剩餘的負電荷，也就是 $(N_O)'$ 。這樣，電荷平衡就在下面這種條件下建立起來：
 $(Me_{Gd})^\circ_x + (Si_{Al})^\circ_y = (N_O)'_{x+y}$ 。

在形成異價態中心 $(N_O)'$ 時需要陰離子結點 (O_O) 作幾何擴張，因為氧離子 O^{-2} 的半徑 $\tau_o=1.33 \text{ \AA}$ ，氮離子的半徑 $\tau_N=1.48 \text{ \AA}$ ，兩者之間相差+10%，這樣的差距根據晶體化學標準是可能的。

但是，螢光粉陽離子和陰離子亞晶格中所發生的離子替換會導致被替換石榴石的晶格參數值變大。根據本發明的資料，對於傳統的鈮鋁石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 其晶格參數為 $a=1.2001\text{nm}$ ，那麼當部分鈮被換為釷這一數值就會增長到 $a=1.2110\text{nm}$ 。如果將部分釷換為 Tb 離子，那麼數值就會變為 $a_{Tb}=1.1942\text{nm}$ 。向該螢光粉的晶格中加入大量的鐳離子，數據變為 $a_{Lu}=1.1932\text{nm}$ 。根據以上這些數據本發明所得出：離子結點之間間距越小晶格就越密實。

IV B 族元素離子取代主要的陽離子所發生的異價態替換不會改變晶格的參數，因為所添加的離子數量並不多。同樣地，加入陰離子晶格中的氮離子 N^{3-} 取代氧離子 O^{2-} 也不會改變晶格的參數。

本發明所提出的石榴石(常見的石榴石 O^{10}_n-1a3d) 螢光粉晶格參數減少的同時，內晶格參數也在改變。同時，對於主要的激活離子 Ce^{+3} 來說，這樣的晶格變化不再隨著 $5D_2$ 離子被激發的程度而衰減，於是， Ce^{+3} 離子的輻射光譜有著實質性的擴大並移到光譜可見光的波長較長區域。該螢光粉被 Ce^{+3} 離子激發，其發射光譜波長為 $\lambda = 490 \sim 770 \text{nm}$ 。下面這幾個圖可以更清楚地解釋這些現象。圖 1 是標準成分螢光粉 $(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ 的光譜分析圖。從圖中可以看出，該螢光粉的光譜範圍是 $\lambda = 505 \sim 720 \text{nm}$ ，光譜最大值 $\lambda_{max} = 560.7 \text{nm}$ ，半波寬 $\lambda_{0.5} = 124.2 \text{nm}$ 。

圖 2 是螢光粉 (表 1 中的 No.2) $(Gd_{0.6}Y_{0.25}Lu_{0.05}Tb_{0.05}Ce_{0.03})_3Zr_{0.006}Al_{4.99}Si_{0.01}O_{11.984}$ 的光譜分析圖。其光譜寬為 $\lambda = 498 \sim 780 \text{nm}$ ，半波寬為 $\lambda_{0.5} = 129.5 \text{nm}$ ，光譜最大值為 $\lambda_{max} = 571.7 \text{nm}$ 。

圖 3 是螢光粉 (表 1 中的 No.3) $(Gd_{0.67}Y_{0.2}Lu_{0.05}Tb_{0.02}Ce_{0.03})_3Zr_{0.009}Al_{4.98}Si_{0.02}O_{11.971}$ 的光譜分析圖。該螢光粉的光譜範圍是 $\lambda = 495 \sim 785 \text{nm}$ ，光譜最大值 $\lambda_{max} = 580.4 \text{nm}$ ，半波寬 $\lambda_{0.5} = 129.2 \text{nm}$ ，這個數值在實際中和螢光粉 No.2 是一樣的。

圖 4 是螢光粉 (表 1 中的 No.4) $(Gd_{0.7}Y_{0.1}Lu_{0.04}Tb_{0.04}Ce_{0.04})_3Zr_{0.024}Al_{4.96}Si_{0.04}O_{11.936}$ 的光譜分析圖。光譜範圍從 $\lambda = 496 \sim 789 \text{nm}$ 。半波寬 $\lambda_{0.5} = 129.9 \text{nm}$ ，

光譜最大值移動到 $\lambda_{\max}=581.5\text{nm}$ 。

圖 5 是螢光粉（表 1 中的 No.5）

$(\text{Gd}_{0.72}\text{Y}_{0.1}\text{Lu}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Zr}_{0.042}\text{Al}_{4.92}\text{Si}_{0.08}\text{O}_{11.878}$ 的光譜分析圖。光譜範圍是 $\lambda = 496\sim 796\text{nm}$ 。該螢光粉的半波寬 $\lambda_{0.5}=133\text{nm}$ 。光譜最大值為 $\lambda_{\max}=582.2\text{nm}$ 。

圖 6 是螢光粉（表 1 中的 No.6）

$(\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{0.08}\text{Lu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_{0.05})_3\text{Hf}_{0.06}\text{Al}_{4.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{11.894}$ 的光譜分析圖。光譜範圍是 $\lambda = 498\sim 798\text{nm}$ ，光譜最大值為 $\lambda_{\max}=583.2\text{nm}$ ，對於其半波寬較小一些的情況，本發明將在下面對其做出解釋。

透過對這 6 個圖的分析吾人可以得出以下這些結論：1.本發明所提出的這些螢光粉的光譜都非常寬，比標準的螢光粉寬 60~90 微米；2.本發明所提出的這些螢光粉都移動到長波區域，光譜最大值移動了 23 微米；3.本發明所提出的這些螢光粉的光譜半波寬擴大了 9 微米。

伴隨著光譜曲線的變化（部分數據在表 1 中有列出），這些螢光粉的輻射光譜還有其他一些變化。如輻射的主波長從 $\lambda = 569\text{nm}$ 變為 $\lambda = 582\text{nm}$ 。典型的例子就是輻射的色坐標指數（請參見表 1）和顏色的純度值都發生了變化。有必要指出，這些螢光粉的光譜最大值都位於輻射的橙黃色區域。

具有這些光譜優點的螢光粉，其陽離子亞晶格中的稀土元素比值為： $\Sigma \text{Ln} = m\text{Y} + n\text{Gd} + p\text{Ce} + q\text{Lu} + l\text{Tb}$ 。其中， $m+n+p+q+l=3-x$ 。

本發明所提出的這些螢光粉的一個重要的特點是：除去添加進陽離子亞晶格中的元素或 IV B 族元素，即 Zr

及/或 Hf，所有稀土元素的總和等於 3 個原子分率。而這些添加的離子分率可變化範圍是 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 原子分率。

有必要指出，陽離子亞晶格的主要元素，即釷離子 Gd^{+3} ，釷離子 Y^{+3} ，鐳離子 Lu^{+3} ，鉍離子 Tb^{+3} 以及鈾離子 Ce^{+3} ，其濃度會影響所提出離子的輻射光譜發生變化。添加的 Zr^{+4} 和 Hf^{+4} 元素，其原子濃度可以使得所提出螢光粉的輻射光譜偏差較小。

例如，向陽離子亞晶格中加入大量的 Zr^{+4} 離子可以將輻射光譜的半波寬提升 $\Delta = 1 \sim 1.5 \text{ nm}$ 。如果加入的 Zr^{+4} 離子濃度較低，輻射光譜的半波寬則減少 $\Delta = 2 \sim 2.5 \text{ nm}$ 。而加入的 Hf^{+4} 離子濃度會導致螢光粉的餘暉持續時間發生實質性的變化。向陽離子亞晶格中加入 Hf^{+4} 離子會將餘暉的持續時間從 $\tau_e = 100$ 奈秒提升到 $\tau_e = 122$ 奈秒。這一參數表明了激發終止後螢光粉的發光衰減時間減少了 $1/e$ 倍。而且要達到這一效果只需要加入少量的 Hf^{+4} 即可。當 Hf^{+4} 離子的濃度為 0.01% 時，可提升螢光粉的餘暉持續時間，但如果將該離子的濃度降低為 $[Hf^{+4}] \leq 0.001$ ，餘暉的持續時間則降到 $\tau_e = 98$ 奈秒。

表 1 列舉了這些螢光粉的照明技術參數。從色座標、主波長、發光顏色純度及色溫可以判斷，本發明中所有這些螢光粉都屬於橙黃色發光材料。據吾人所知，到目前為止還沒有一篇文獻發表過這種以石榴石為基礎的橙黃色螢光粉。

表 1.

No	螢光粉的基本成分	所添加混合物原子分率		色座標	光譜,波長 λ_{\max} , nm	$\lambda_{0.5}$	CT, (K)
		SiO ₂	MeN				
1	(Y _{0.75} Gd _{0.22} Ce _{0.03}) ₃ Al ₅ O ₁₂	—	—	0.3725 0.4337	560.7	124.2	4518
2	(Gd _{0.6} Y _{0.25} Lu _{0.05} Tb _{0.05} Ce _{0.03}) ₃ Zr _{0.006} Al _{4.99} Si _{0.01} O _{11.984}	0.01	0.006	0.4528 0.4280	571.7	129.5	2935
3	(Gd _{0.67} Y _{0.2} Lu _{0.05} Tb _{0.02} Ce _{0.03}) ₃ Zr _{0.009} Al _{4.98} Si _{0.02} O _{11.971}	0.02	0.009	0.4514 0.4238	580.4	129.2	2924
4	(Gd _{0.7} Y _{0.1} Lu _{0.04} Tb _{0.04} Ce _{0.04}) ₃ Zr _{0.024} Al _{4.96} Si _{0.04} O _{11.936}	0.04	0.024	0.4569 0.4242	581.5	129.9	2846
5	(Gd _{0.72} Y _{0.1} Lu _{0.01} Tb _{0.01} Ce _{0.02}) ₃ Zr _{0.042} Al _{4.92} Si _{0.08} O _{11.878}	0.08	0.042	0.4572 0.4180	582.2	131	2795
6	(Gd _{0.75} Y _{0.08} Lu _{0.05} Tb _{0.05} Ce _{0.05}) ₃ Hf _{0.06} Al _{4.9} Si _{0.1} O _{11.894}	0.10	0.06	0.4516 0.4137	583.2	131	2843

需要指出，要得到這種橙黃色的螢光粉必須具備下面這個條件：陽離子晶格中各個稀土元素的濃度為

$$Y: \quad 0.05 \leq m / m+n+p+q+l \leq 0.25,$$

$$Gd: \quad 0.50 \leq n / m+n+p+q+l \leq 0.65$$

$$Ce: \quad 0.001 \leq p / m+n+p+q+l \leq 0.1$$

$$Lu: \quad 0.001 \leq q / m+n+p+q+l \leq 0.05$$

$$Tb: \quad 0.001 \leq l / m+n+p+q+l \leq 0.05。$$

在這裡對本發明做一些重要的補充說明。首先，吾人已指出螢光粉中的陽離子釔不超過 0.25 的原子分率，釔離子 Gd⁺³ 的原子分率達到 0.65，那麼這兩個元素的最大濃度比為 [Gd]/[Y]=2.6。由此，該螢光粉可以稱之為釔-釔石榴石。但該螢光粉配方中的主要元素並不止這兩

個，其成分中還添加了鐳離子 Lu^{+3} 和鉕離子 Tb^{+3} 。這兩個補充元素的作用就在於控制這種石榴石螢光粉的立方晶格參數。正如上面所提到的，這些添加的離子可以降低晶格的參數值並提升內晶格的張力。雖然釷(Y)，鐳(Lu)和鉕(Tb)這些元素在原子質量上不等同，但實際在該螢光粉的成分中它們的濃度是相等的，所以這些元素的原子分率最高可達到 0.05 單位。據此，本發明所提出該螢光粉的名稱為 GYLTAG (即釷-釷-鐳-鉕-鋁石榴石)。

添加的 Ce^{+3} 離子數量值不同也會帶來大幅度變化。若 Ce^{+3} 離子的濃度低，輻射曲線的光譜半波寬可以增長 $\Delta = 1 \sim 3 \text{nm}$ ，如果這個活性離子的量很多則會導致輻射光譜的最大值縮小。含高濃度 Ce^{+3} 離子的螢光粉的主要優點在於，當螢光粉被發光二極體激發，激發功率發生本質上的改變時，其再輻射具有非常高的直線性。當異質結上發生的光學激發為 $10^{21} \sim 10^{23}$ 量子/ cm^2 秒，這些藍色的量子落到螢光粉顆粒上並產生螢光。這一過程產生的量子輸出近於 1 (0.95)。但如果將半導體異架構的輻射功率提升 10 倍，標準石榴石螢光粉所放射出的光量子數增長 6~7 倍。這一現象是脫離直線定律的，稱之為飽和現象或白光發光二極體的發光材料的非線性現象 (根據線性定律，隨著提升十倍的功率，量子數也應該相應地增長 10 倍)。

我們在研究工作中發現，將活性離子 Ce^{+3} 的初始濃度提升到 50~75% 就可以完全消除螢光粉因為激發功率而產生的飽和現象。同時本發明要指出，上面所敘述的主要是指螢光粉的光學再激發，如果在加強發光二極體電功率的過程中，提升落在螢光粉上的熱力，那麼同時

會出現輻射的能量下降的現象。這一現象的原因在於以螢光粉為基礎的材料發生了熱膨脹。而熱膨脹導致內晶格場的減弱，使得發光能量下降。吾人觀察到，將螢光粉加熱至 125°C，其發光效能降低為原來的 1/2。在專門的儀器上吾人對該螢光粉進行了實驗，觀察螢光粉的成分對它的影響。但本發明之螢光粉加熱至 $T=140^{\circ}\text{C}$ ，晶格中 Gd^{+3} 離子含量最多的螢光粉保存了 85~87% 的發光效能，釷離子含量較少一些的螢光粉保存了 89~91% 的發光效能。

該螢光粉之所以具有這些優點，是因為其陰離子亞晶格中的矽離子 Si^{+4} 的含量為 $0.001 \leq [\text{Si}]=y \leq 0.1$ 原子分率。

正如該螢光粉的化學當量方程式所寫，其成分中加入了矽，確切地說，部分 Al^{+3} 離子完全被其陰離子亞晶格取代。吾人發現，向石榴石螢光粉成分中添加矽離子 Si^{+4} ，還可以促使釷鋁石榴石架構上 Ce^{+3} 離子的輻射光譜發生長波位移。毫無疑問，矽離子的影響要比釷-釷的同價替換所帶來的影響弱。如果後者可以使得輻射光譜向紅色區域位移 45~50 微米，那麼 Si^{+4} 離子帶來的位移有 8~10 微米。而且這樣的位移只有在 Si^{+4} 離子濃度不高的情況下才會發生。

有必要指出，向成分中加入矽離子 Si^{+4} 會改變螢光粉激發光譜的架構，最大吸收範圍從 $\lambda = 450\sim 455\text{nm}$ 移到 $\lambda = 460\sim 465\text{nm}$ 上。螢光粉顆粒的表面具有兩種不同的顏色，灰-淡紅色。但在這時螢光粉顆粒的光學吸收值以及光透明度都不會有所變化。

吾人了解，矽離子 Si^{+4} 的濃度範圍是 $0.001 \leq \text{Si} \leq 0.1$

原子分率。當矽離子的濃度取最小值，即 $\text{Si}^{+4}=0.001$ 原子分率，螢光粉的主要成分比值 $\text{Gd}/\text{Y}=2.6$ ，輻射光譜最大值沒有發生移動。當矽離子的含量為 $\text{Si}^{+4}=0.01$ 原子分率，明顯發生長波位移 $\Delta=1\text{nm}$ 。矽離子 Si^{+4} 的最佳含量為 $0.045\sim 0.065$ 原子分率，在這個範圍內可使得長波位移達到 $8\sim 10\text{nm}$ ，同時將輻射光譜的半波寬擴大 $1.5\sim 2.5\text{nm}$ 。螢光粉發出的光屬於光譜輻射的橙黃色區域。

該螢光粉這一優點在下面這個條件下可實現：向螢光粉的陽離子亞晶格中添加 IV B 族元素，亞晶格中這些元素的含量為 $0.001\leq x\leq 0.1$ 原子分率。

無疑，所添加的 Zr^{+4} 和/或 Hf^{+4} 離子的數量與添加進螢光粉陰離子亞晶格的矽離子 Si^{+4} 的含量很接近。這也正是為什麼必須要向陽離子亞晶格中加入 Zr^{+4} 和/或 Hf^{+4} 的物理-化學原因所在。比較圖 1 和其它幾個圖在藍色區域的光譜最大值，可以看出這些元素的添加有助於螢光粉吸收能力的提升。如果標準樣本中（請參照圖 1）沒有添加銦或鉛，那麼它的異質結初始光的"藍色"反射會非常高。而含有銦或鉛元素的螢光粉，其藍色光反射部分則降低 $1.5\sim 1.8$ 倍，同時，該螢光粉的亮度不僅沒有下降，反而有所增長。

本發明中已指出，在陽離子和陰離子亞晶格中發生異價態替換的同時會形成正電荷的點缺陷。有很多不同的方案可以保存晶體的電中性，本發明選擇的方法是，向陰離子亞晶格中添加負電荷的氮離子 N^{-3} ，形成 $(\text{No})'$ 中心。有必要指出，這種形成物 $(\text{No})'$ 並不是很穩定，它在螢光粉高溫合成時會發生強烈的反應。吾人曾提出添加 ZrN 或 HfN 的方法：向螢光粉成分中加入 ZrN 或

HfN，立即形成成對的點缺陷。該螢光粉在配製時，其熱加工處理方法的特點正是向螢光粉中添加了氮化銦或氮化鈦。

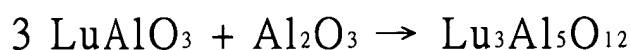
向螢光粉成分中添加氮化銦或氮化鈦，對氧化物原料在高溫和還原氣體中進行熱加工處理。這一工序的特點在於，向原料中添加IV B族的氮化物 HfN 和/或 ZrN 或它們的當量分子混合物，放在 1520°C ~1700°C 的爐子裡加熱 4~8 小時，爐子中的氫氣濃度為氮-氫混合氣體的 2~5%。

如上所述，陰離子亞晶格中負電荷 N^{3-} 離子的含量為 $0.001 \leq [N] \leq 0.1$ 。陽離子和陰離子亞晶格中的點缺陷平衡方程式為： $(Me^{IV}_{Ln})^{\circ} + (Si_{Al})^{\circ} = 2(N_{O})^{\cdot}$

具體對於IV B族的每個元素，其方程式為：



石榴石螢光粉的標準合成法有很多，根據合成法，使用稀土元素氧化物 Gd_2O_3 ， Y_2O_3 ， CeO_2 ， Lu_2O_3 ， Tb_4O_7 ，形成陰離子亞晶格的氧化鋁，甚至固相催化劑作為螢光粉的原料。固相催化劑可加快從氧化鋁 Al_2O_3 和單鋁酸鹽 $LuAlO_3$ 混合物中形成石榴石。其回應式為：



通常使用氟化鋇 BaF_2 和 AlF_3 作為這種催化劑。

部分原始試劑可以更改，例如，溶膠-凝膠法中可用氫氧化物取代氧化物，但其固相回應這時並沒有改變。如上所述，所提出的螢光粉成分中應該加入 ZrN 和/或 HfN，甚至氧化矽 SiO_2 。配料成分如下：

氧化釷 Gd_2O_3 -0.6M(莫耳)

氧化釷 Y_2O_3 -0.25M
 氧化鎳 Lu_2O_3 -0.05M
 氧化鉍 Tb_4O_7 -0.025M
 氧化鈾 CeO_2 -0.05M
 氮化鋯 ZrN -0.005M
 氧化矽 SiO_2 -0.01M
 氧化鋁 Al_2O_3 -2.49M
 氟化鋇 BaF_2 -0.32M

將配料放在輥式研磨機中以 60 轉/分鐘的速度攪拌 1 小時，然後裝進容量為 0.8 升的剛鋁坩堝。將坩堝放到自動傳送的爐子裡，在弱還原氣體（2%的 H_2 + 98%的 N_2 ）下加熱 6~8 小時，爐溫保持在 1520~1620°C。取出配料，冷卻至室內溫度，然後用熱鹽酸溶液（1：1）酸洗，接著再用水洗。螢光粉顆粒的表面形成 $ZnO \cdot 4SiO_2$ 奈米層， $ZnO \cdot 4SiO_2$ 是從 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (1%) 和 Na_2SiO_3 (1%) 的溶液中形成的。將螢光粉顆粒放在過濾器中過濾，然後在 $T=120^\circ C$ 下風乾 2 小時直至形成粉末狀。用這種方法合成製得的螢光粉顆粒呈鮮亮的橙黃色。

該螢光粉的光譜和比色性能可以用三色公司（Sensing）的光譜輻射分析儀進行測量。得出的光譜曲線包括：

- 色座標 x, y ;
- 色坐標 u, v ;
- 光譜曲線的最大值位置;
- 相對發光強度;
- 光譜曲線的半波寬;
- 輻射的色純度;

- 色溫 (K)；
- 顯色指數 Ra；
- 輻射的主波長， λ_{max} ；
- 色比 K_R ， K_G ， K_B 。

圖 1 是標準螢光粉($Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.033}$) $_3Al_5O_{12}$ 的輻射光譜。所有樣品的參數比較列在上述表 1 中。由上述表 1 可以看出，根據色座標，該螢光粉的輻射大部分都位於橙黃色次能帶上，和標準樣本相比，其光譜最大值移動了 $\Delta \approx 22nm$ ，光譜曲線的半波寬從 $\lambda_{0.5}=124nm$ 變化為 $\lambda_{0.5}=133nm$ 。另外，吾人觀察到，和標準樣本相比，該螢光粉的色溫改變了 1700K，發光強度為 $L=83\sim 87\%$ 。以這些數據為基礎，並考慮到該螢光粉的光譜輻射位於 $\lambda =555\sim 583nm$ 上，可以確信，合成的橙黃色螢光粉具有非常高的輻射量子輸出。如樣本 No.3 和 No.4 其輻射量子輸出值要比 $\eta =0.95$ 的標準樣本高出很多。

與測量螢光粉樣本的光譜和比色性能一樣，用專門的儀器—鐳射粒度分佈測試儀測量螢光粉的顆粒度，甚至可以用顯微鏡確定螢光粉顆粒的形態。在工作過程中吾人發現，螢光粉顆粒呈圓形狀。這一點是很重要的，因為在向異質結內填充螢光粉轉換層時，這種形態的螢光粉顆粒不會損壞異質結的表面。圖 7a~f 分別顯示該螢光粉樣本的其中數張顆粒顯微圖片之示意圖。該圖 7a、b 所代表的螢光粉成分為表 1 中的 No.2。這些顆粒是圓形的，部分呈球形狀，每個顆粒的稜面都超過了 12 個。

圖 7 c、d 分別代表的螢光粉是 No.4。這些顆粒要比上面兩種螢光粉顆粒大一些。在顆粒的個別面上還可以看到酸洗留下的痕跡。所有這些顆粒的色澤都為黃色。

黃色是石榴石架構的鈰化合物所特有的色澤。

圖 7 e、f 代表的是標準的固相合成螢光粉樣本。這些顆粒既沒有任何的稜面也沒有光透明度。

圖 7 a、b 中螢光粉顆粒的比面積為 $S=32000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ，中位線直徑為 $2.2 \mu\text{m} \leq d_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ ，平均直徑為 $4 \leq d_p \leq 7 \mu\text{m}$ 。使用這種細度的螢光粉顆粒製出的致密層沒有大量的穿孔。致密層的厚度為 $D=200$ 微米，按照重量方法，致密層的重力密度可達到 $p=4.0 \text{ g/cm}^3$ 。這種螢光粉材料擁有如此高的密度說明了該螢光粉顆粒呈圓形球錐體，並且其光透明度非常高。

無疑，螢光粉顆粒這種猶如鏡面的表面有助於其量子輸出的提升。有必要指出，吾人發現所有標準樣本的顆粒都有非常尖的碎片狀稜面，這種顆粒的表面已大量失真，反射係數不高。要討論出標準螢光粉顆粒的形態是不可能的，因為這些顆粒中甚至沒有一個顆粒的形狀是完整的。

以上已經指出了，本發明所提出之螢光粉的主要功用在於製造暖白光發光二極體。但本發明還要提出其它非常重要的應用方向。首先是用在紅色的閃爍器上，可用於檢測從各種放射性同位素和材料中發出的 X 光射線及 γ -射線。其工作原理是，吸收 X 射線光子初級能量向 K 層躍遷。主要的 Gd^{+3} 離子在能量 $E=48.8 \text{ KeV}$ 時產生 K-躍遷，鈰原子的 K-躍遷能量為 $E=52 \text{ KeV}$ ，而螢光粉成分中的 Lu 原子在能量為 $E=61.1 \text{ KeV}$ 時 K-躍遷值最大。這說明了含所提出這些成分的閃爍體用於檢測中級能量 ($E=45\sim 80 \text{ KeV}$) 的 X 射線是最理想的。

同時，鈰-鈹-鐳-鈰成分的螢光粉非常適用於檢測能

量為 $E=0.081$ KeV 的同位素輻射 Xe^{133} ，甚至能量為 $E=0.044$ KeV 的同位素 Kr^{79} 。以該螢光粉為基礎的檢測器曾多次被用來嘗試分析核-回應堆鈾後元素（同位素 Am、Pr、U 等），並取得了良好的結果。必須指出，該螢光粉的輻射強度是標準的單晶 $CdWO_4$ 技術樣本的 1.8 倍，等同於用在計算機層析 X 射線攝影上最好的閃爍器（源於 $Gd_2O_2S \cdot Ce \cdot Pr$ ）輻射強度。

該螢光粉還有一個特點是，它和熱或超冷中子積極地發生作用，發生核回應 $Gd^{155}+n \rightarrow Gd^{159}+e+\gamma$ 。釷所吸收的熱中子達到 40000 靶恩(b)，是其它元素及同位素 Li、B、Gd 等的吸收能力的百倍。所以在不久的將來螢光粉一定會在這一領域得到應用。

但這種含釷的螢光粉，其應用規模最廣泛的還是在固態光源領域。發光二極體的主要架構是以銦-鎵氮化物 (In-Ga-N) 異質結(圖未示)為基礎，含有大量的量子阱，半導體異質結位於藍寶石（或是單晶的碳化矽）導熱體基底上。

在基底表面存在光譜轉換器(圖未示)，可被異質結輻射的初級藍光激發。這個光譜轉換器以厚度均勻的形式分佈在異質結的發光表面及側面，和所有的初級輻射光相互發生作用。本發明所提出發光二極體必須具備這樣的架構，因為從異質結的側面發射出的光達到整個半導體的 40%。光譜轉換器的工作係數很大程度上取決於它的厚度，可以轉換 60%~95% 的異質結初級輻射。

當光譜轉換器呈中心對稱分佈，厚度均勻，在每個輻射平面和側面上的厚度為 100~200 微米，那麼本發明所提出的 Ga-In-N 異質結半導體就具有很高的光性能。

該發光二極體及光譜轉換器的重要光性能不僅指光轉換能力，還包括它能滲透必要的初級發射光。當暖白光的參數為 $x=0.45$ ， $y=0.43$ 時，該發光二極體的光譜轉換器的透光率達到初級藍光輻射的 20%。

該發光二極體的優點除了發光顏色具有均一性外，還表現為其發射出的光是暖白色的，同時色座標為 $0.41 \leq x \leq 0.45$ ， $0.40 < y \leq 0.43$ ，色溫為 $2800K \leq T \leq 3400K$ 。該發光二極體符合白光輻射的標準，是日常照明中最適宜的照明工具。

綜上所述，本發明之發光二極體除了發光顏色具有均一性外，還表現為其發射出的光是暖白色的，同時色座標為 $0.41 \leq x \leq 0.45$ ， $0.40 < y \leq 0.43$ ，色溫為 $2800K \leq T \leq 3400K$ ，此外，其更可創造更亮，光通量更大的光源，因此，確可改善習知暖白光發光二極體之缺點。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，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，當可作少許之更動與潤飾，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】

圖 1 為一示意圖，其繪示標準成分螢光粉 $(Y_{0.75}Gd_{0.22}Ce_{0.03})_3Al_5O_{12}$ 的光譜分析圖。

圖 2 為一示意圖，其繪示螢光粉（表 1 中的 No.2） $(Gd_{0.6}Y_{0.25}Lu_{0.05}Tb_{0.05}Ce_{0.03})_3Zr_{0.006}Al_{4.99}Si_{0.01}O_{11.984}$ 的光譜分析圖。

圖 3 為一示意圖，其繪示螢光粉（表 1 中的 No.3） $(Gd_{0.67}Y_{0.2}Lu_{0.05}Tb_{0.02}Ce_{0.03})_3Zr_{0.009}Al_{4.98}Si_{0.02}O_{11.971}$ 的光譜分析圖。

圖 4 為一示意圖，其繪示螢光粉（表 1 中的 No.4） $(\text{Gd}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Lu}_{0.04}\text{Tb}_{0.04}\text{Ce}_{0.04})_3\text{Zr}_{0.024}\text{Al}_{4.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{11.936}$ 的光譜分析圖。

圖 5 為一示意圖，其繪示螢光粉（表 1 中的 No.5） $(\text{Gd}_{0.72}\text{Y}_{0.1}\text{Lu}_{0.01}\text{Tb}_{0.01}\text{Ce}_{0.02})_3\text{Zr}_{0.042}\text{Al}_{4.92}\text{Si}_{0.08}\text{O}_{11.878}$ 的光譜分析圖。

圖 6 為一示意圖，其繪示螢光粉（表 1 中的 No.6） $(\text{Gd}_{0.75}\text{Y}_{0.08}\text{Lu}_{0.05}\text{Tb}_{0.05}\text{Ce}_{0.05})_3\text{Hf}_{0.06}\text{Al}_{4.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{11.894}$ 的光譜分析圖。

圖 7a~7f 為示意圖，其分別顯示該螢光粉樣本的其中數張顆粒顯微圖片之示意圖。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種橙黃色螢光粉，其具有石榴石架構的稀土鋁酸鹽類，其特徵在於：該螢光粉成分中添加了IVB和VA族元素的化合物，該橙黃色螢光粉的化學計量方程式為： $(\sum \text{Ln})_{3-x}\text{Me}^{\text{IV}}_x\text{Al}_{5-y}\text{Si}_y\text{O}_{12-(x+y)}\text{N}_{x+y}$ 。此外，本發明亦揭露一種使用該橙黃色螢光粉之暖白光發光二極體。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1.一種橙黃色螢光粉，其具有石榴石架構的稀土鋁酸鹽類，其特徵在於：該螢光粉成分中添加了IV B 和 V A 族元素的化合物，該橙黃色螢光粉的化學計量方程式為： $(\sum Ln)_{3-x}Me^{IV}_xAl_{5-y}Si_yO_{12-(x+y)}N_{x+y}$ ，其中 $Ln=Y、Gd、Ce、Lu$ 及 Tb ，該 $Me^{IV}=Zr$ 及/或 Hf ，該化學計量指數為： $0.001 \leq x \leq 0.1$ ， $0.001 \leq y \leq 0.1$ 。

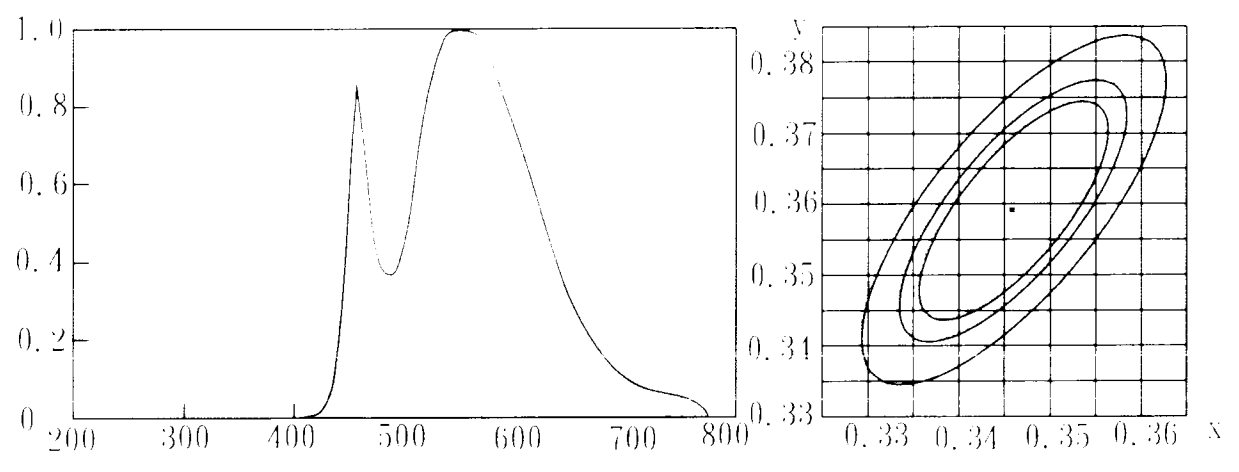
2.如申請專利範圍第1項所述之橙黃色螢光粉，其所形成的稀土元素陽離子亞晶格的關係為： $\sum Ln=mY+nGd+pCe+qLu+lTb$ ，其中， $m+n+p+q+l=3-x$ 。

3.如申請專利範圍第2項所述之橙黃色螢光粉，其中 $f=m+n+p+q+l$ ，所含的稀土元素陽離子晶格的濃度為： $Y: 0.05 \leq m/f \leq 0.25$ ； $Gd: 0.50 \leq n/f \leq 0.65$ ； $Ce: 0.001 \leq p/f \leq 0.1$ ； $Lu: 0.001 \leq q/f \leq 0.05$ ； $Tb: 0.001 \leq l/f \leq 0.05$ 。

4.如申請專利範圍第1項所述之橙黃色螢光粉，其中該矽離子 Si^{+4} 在陰離子亞晶格中的含量為 $0.001 \leq [Si]=y \leq 0.1$ 原子分率。

5.如申請專利範圍第1項所述之橙黃色螢光粉，其中該IV族離子在陽離子亞晶格中的含量為 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 原子分率。

十一、圖式：
如附。



光谱分布

圖 1

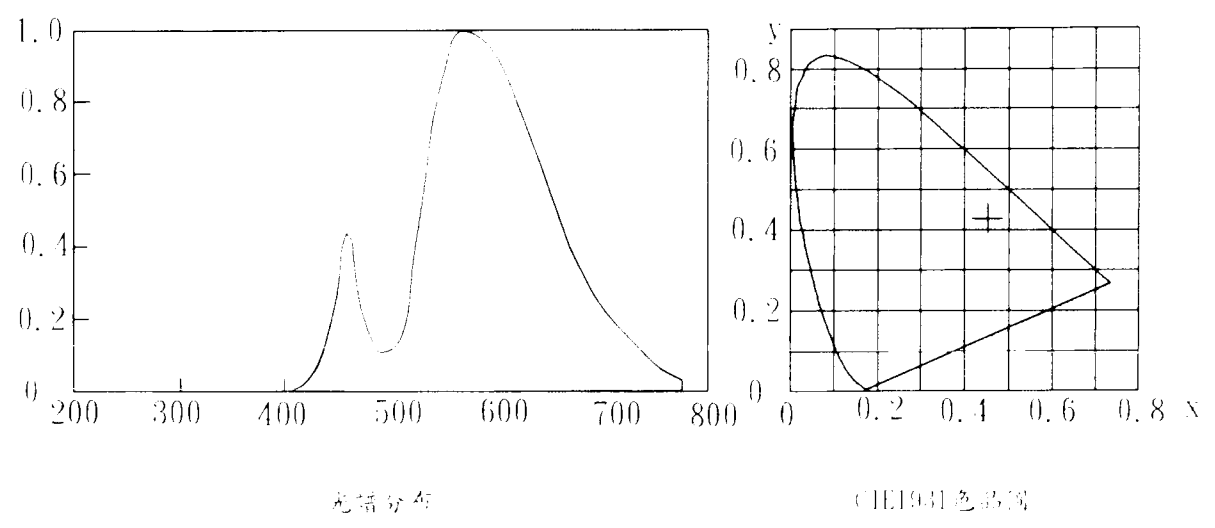
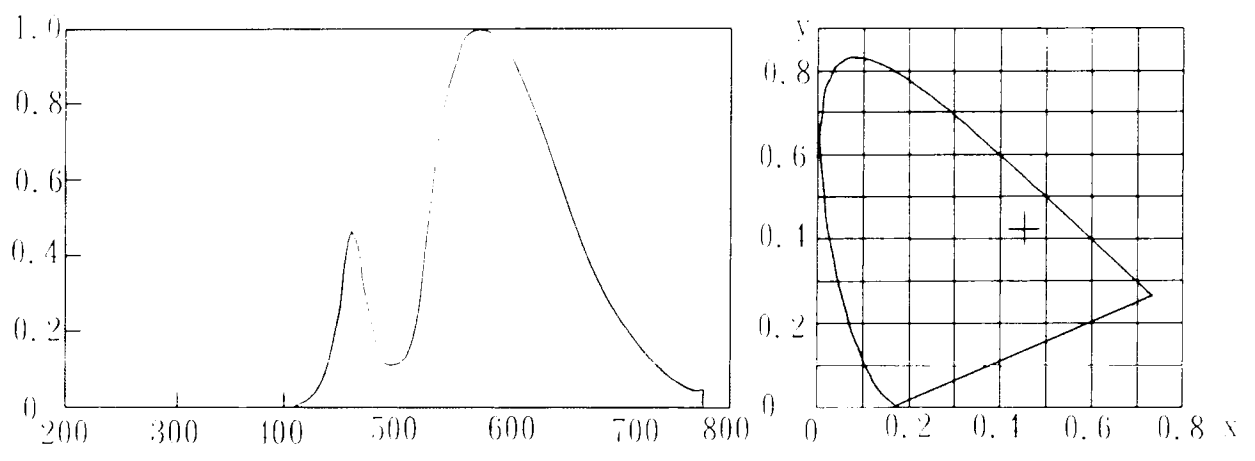


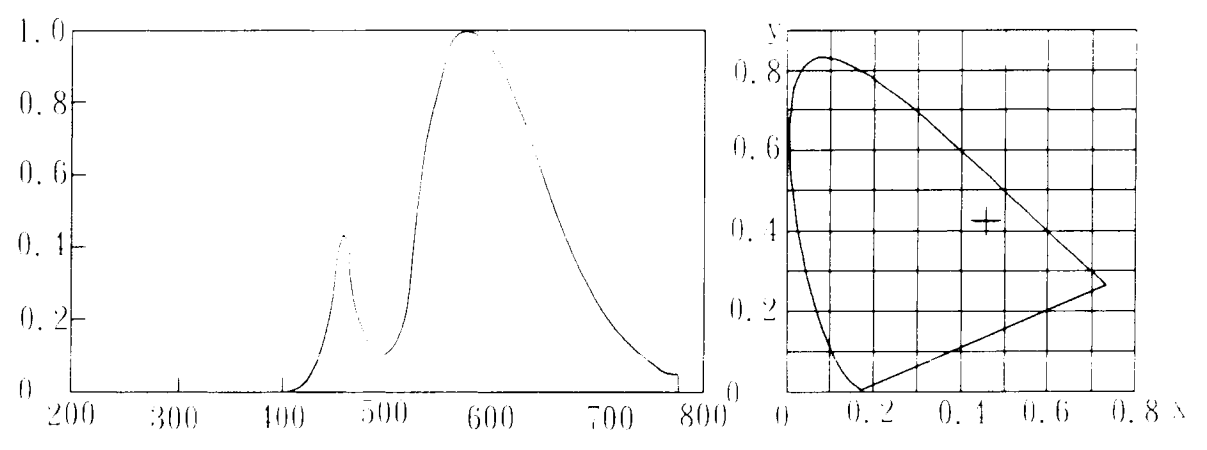
圖 2



光谱分布

CIE1931色品图

圖 3



光谱分布

CIE1931色空间

圖 4

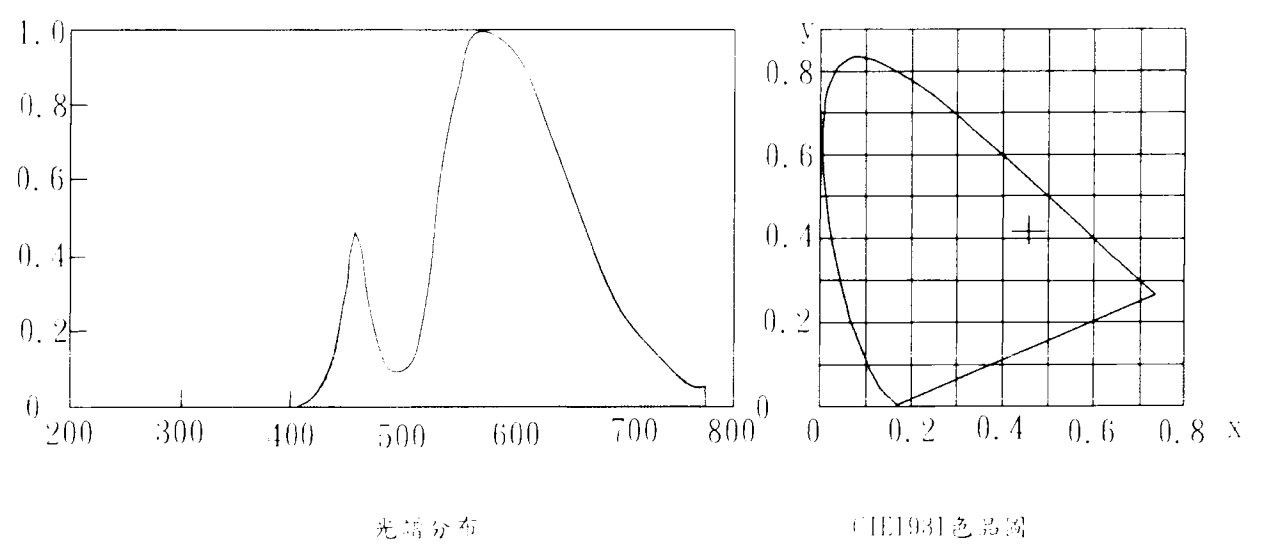


圖 5

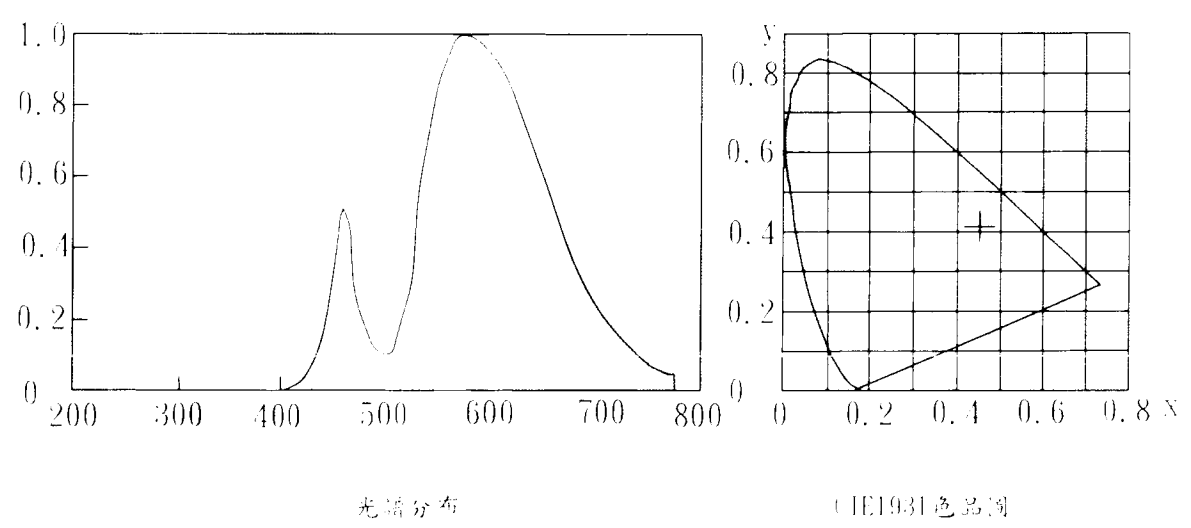


圖 6

七、指定代表圖：

(一)本發明指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本發明若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

