

# 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： 97144945

※ 申請日期： 97.11.20

※IPC 分類：C09K 11/02, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

經表面改質之轉換磷光體

11/08, (2006.01)  
H01L33/00 (2010.01)

SURFACE-MODIFIED CONVERSION PHOSPHORS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商馬克專利公司

MERCK PATENT GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 霍斯曼

DR. HORSTMANN

2. 史奇尼

DR. SCHOEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國達斯達特市法蘭克福路250號

FRANKFURTER STR. 250, 64293 DARMSTADT, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

### 三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 拉夫 派翠  
PETRY, RALF
2. 雷霍德 魯閣  
RUEGER, REINHOLD
3. 提姆 瓦斯格尼  
VOSGROENE, TIM
4. 豪格 溫克勒  
WINKLER, HOLGER

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY

#### 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：

1. 德國；2007年11月22日；102007056342.8

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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

## 五、中文發明摘要：

本發明係有關以包含至少一種發光化合物之發光顆粒為主的表面經改質之磷光體顆粒及有關一種生產方法，其中排除 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$ 及其他具有一種或多種活化劑離子(諸如鎔、銻及錳)之矽酸鹽作為發光化合物，並且其中包括矽、鋁、銦、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物之至少一無機層以及有機矽烷或聚有機矽氧烷(聚矽氧)及/或其混合物之有機塗層係被施覆於該等發光顆粒。

## 六、英文發明摘要：

The invention relates to surface-modified phosphor particles based on luminescent particles which comprise at least one luminescent compound, where  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$  and other silicates having one or more activator ions, such as Eu, Ce, Mn, are excluded as luminescent compounds, and where at least one inorganic layer comprising oxides/hydroxides of Si, Al, Zr, Zn, Ti and/or mixtures thereof and an organic coating of organosilanes or polyorganosiloxanes (silicones) and/or mixtures thereof are applied to the luminescent particles, and to a production process.

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第（ 2 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|   |       |
|---|-------|
| 1 | 磷光體   |
| 2 | LED晶片 |
| 3 | 樹脂    |
| 4 | 固化樹脂  |

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**

（無）

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關施覆金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層和接著施覆有機塗層之表面經改質之磷光體顆粒並有關其生產方法。

### 【先前技術】

在固化包含LED磷光體的樹脂期間，磷光體顆粒發生沉澱。結果，LED晶片上或偏遠磷光體層中出現不均一及不可再現的磷光體分佈。因此，LEDs在光分佈中具有大差異；不僅LED上之分佈係高度角度相依性(圖1)，而且批次內LED間之光性質係不一致的。因此迫使LED製造商實行複雜且高成本分級，導致可銷售LEDs之低產率(具有符合需求之光性質之目標倉的產率最多近總產量之10%。剩下之白色LEDs係經銷毀，或經常以"開放倉(open bin)"之低要求應用的次級商標名稱低價販售)。此費用可從介於藍光LEDs與包含白色磷光體之LEDs間高達100%之價格差異清楚知道。白色LEDs之高初始成本因此阻礙白色LEDs迅速替換低效率和短壽命的白熾燈泡、鹵素燈和日光燈。

文獻中已經敘述磷光體之官能化。A. Meijerink等人之*Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 1633 -1636敘述具有反應性表面之奈米磷光體(具有大表面積對體積比並以任何類型鍵結飽和高表面能量之奈米顆粒的內在特性)如何使用甘胺酸作為銜接物鍵結至四甲基羅丹明(染料)以觀察電荷轉移。然而，敘述方法係不適合用於鍵結磷光體至樹脂

和獲得相容性。

Y. T. Nien等人之材料化學和物理學，2005，93，79—83  
揭露奈米磷光體如何嵌入HMDS(六甲基二矽氮烷)中以飽和反應性和不穩定表面。在此情況下，無鍵結發生，而是僅將奈米磷光體嵌入 $\text{SiO}_2$ 基質裏。

US 2007/0092758揭露一種由磷光體、包含矽烷之分散劑和有機樹脂組成之磷光體糊劑。此磷光體、分散劑和黏合劑混合，並且磷光體係分散在黏合劑中。所使用之分散劑係由特異性疏水有機基團、疏水基和鍵結至親水基之矽醇錨定基團組成。鑑於此磷光體之均勻分佈，儘管添加分散劑，仍有必要研磨該糊劑。由於高能量輸入或由於受研磨介質物質污染，此可能使磷光體的性質受損。

本發明之目的首先在於避免以上缺點，如此等磷光體顆粒於LED晶片上之不均一和不可再現的分配，其次在於製備一種可容易地嵌入不同黏合劑系統中之磷光體。

令人驚訝地，現已發現藉由此磷光體表面與聚矽氧或環氧樹脂之相容性可避免由不均一之磷光體層所引起之光分佈不均一性。在相容期間，此磷光體之表面具有官能性化學基團和銜接物。此類允許磷光體顆粒與樹脂之親水或疏水性質相配。此使能夠製備不易絮凝出之樹脂與磷光體之均勻混合物。

### 【發明內容】

本發明因此係有關以包含至少一種發光化合物之發光顆粒為主的表面經改質之磷光體顆粒，其中排除 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$

及其他具有一種或多種活化劑離子，諸如鎔、鉈、錳之矽酸鹽及/或以鐵、銅及/或鋅為主的共摻雜劑，並且其中將包括矽、鋁、銦、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物之至少一無機層以及其後之有機矽烷或聚有機矽氧烷(聚矽氧)及/或其混合物之有機塗層施覆於此等發光顆粒上。

### 【實施方式】

此等發光顆粒較佳係包括以下化合物中之至少一者：

(Y,Gd,Lu,Sc,Sm,Tb)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce(有或者無Pr)、YSiO<sub>2</sub>N:  
Ce、Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Ce、Gd<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:Ce、(Y,Gd,Tb,Lu)<sub>3</sub>Al<sub>5-x</sub>  
Si<sub>x</sub>O<sub>12-x</sub>N<sub>x</sub>:Ce、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu(有或者無Mn)、SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  
Eu、Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu、(Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Eu、SrSiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>:  
Eu、(Ca,Sr,Ba)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu、(Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu、CaAlSiN<sub>3</sub>:  
Eu、鉬酸鹽、鎢酸鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物，在各情況下係個別或以其和一種或多種活化劑離子，如鉈、鎔、錳、鉻、銻及/或鉍之混合物存在，其中有關摻雜/共摻雜矽酸鹽之上述限制仍然適用。

磷光體表面上之官能基團係與樹脂組分形成交織及/或交聯或化學鍵接。依此方式，可確定磷光體顆粒均勻分佈在樹脂中。在樹脂固化程序期間，無磷光體顆粒發生沉澱。尤其就藉由濕式化學法所製得具有高粒子性質(例如形態，粒度分佈)均一性之磷光體而言，可獲得根據本發明較佳磷光體層。

根據本發明具有被覆磷光體之白色LED之光性質係表示

於圖 1(黑色曲線)中：在LED上整個角度範圍內，CCT係均一的，亦即觀察者在任何位置皆察覺相同色溫("光色")。相反地，具有慣用磷光體(藉由混合&燃燒製得)之白色LED具有大CCT差異，意指此觀察者在不同方向察覺到不同光色。

在官能化或表面改質期間，反應性羥基係先藉由濕式化學法或氣相沉積法(CVD)經由金屬、過渡金屬或半金屬氧化物形成於磷光體顆粒表面上。

此無機塗層較佳地包括矽、鋁、銦、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物之奈米顆粒及/或層。由於具有特別大量之反應性羥基，從而簡化有機塗層之進一步添加，故特佳係矽氧化物/氫氧化物塗層。

此鋁、銦、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物之無機塗層大體上較佳係透明的，亦即其必須保證對所用各別轉換磷光體之激發光譜以及發射光譜具90%至100%之透明度。另一方面，對於所有與激發和發射波長不相稱之波長，根據本發明塗層之透明度亦可小於90%至100%。

然後，此等經被覆之磷光體顆粒具有有機，較佳係有機矽烷或聚有機矽氧烷(聚矽氧)及/或其混合物之大體上透明塗層。此塗層亦藉由濕式化學法或藉由氣相沉積法實施。於此，此等有機矽化合物與磷光體顆粒之表面OH基團或無機塗層反應。有機矽化合物之鏈在磷光體顆粒周圍多少形成一些多孔層。藉由修改矽化合物之有機鏈，可控制所需磷光體顆粒之疏水性、寡聚物/聚合物鏈之結構及與樹

脂之偶合(物理及/或化學的)。

所用有機矽烷較佳係烷氧基矽烷。

有機矽烷之實例為丙基三甲氧基矽烷、丙基三乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、異辛基三甲氧基矽烷、正辛基三乙氧基矽烷、正癸基三甲氧基矽烷、十二烷基三甲氧基矽烷、十六烷基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷，較佳係正辛基三甲氧基矽烷和正辛基三乙氧基矽烷。適宜寡聚體的、不含酒精之有機矽烷水解物尤其為經由 Sivent 以商標 "Dynasylan<sup>®</sup>" 銷售的產品，如 (例如) Dynasylan HS 2926、Dynasylan HS 2909、Dynasylan HS 2907、Dynasylan HS 2781、Dynasylan HS 2776、Dynasylan HS 2627。另外，寡聚體乙烯基矽烷和胺基矽烷水解物係適合作為有機塗層。官能化有機矽烷為 (例如) 3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、 $\beta$ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸基丙基三甲氧基矽烷、1,3-雙(3-縮水甘油氧丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、脲基丙基三乙氧基矽烷，較佳係 3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、 $\beta$ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -異氰酸基丙基三甲氧基矽烷。

特佳係單獨使用以下化合物或使用其混合物：

- Silquest A-186<sup>®</sup>[ $\beta$ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷]

- Silquest A-1310<sup>®</sup>  $\gamma$ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷
- Silquest A-1110<sup>®</sup>  $\gamma$ -胺基丙基三甲氧基矽烷
- Silquest A-1524<sup>®</sup>  $\gamma$ -脲丙基三甲氧基矽烷
- Silquest A-174<sup>®</sup>  $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷
- Silquest A-151<sup>®</sup> 乙氧基三乙氧基矽烷

聚合矽烷系統和聚有機矽氧烷之實例係敘述在 WO 98/13426 中並(例如)經由 Sivent 以商標 Hydrosil<sup>®</sup> 銷售。

適宜矽烷之選擇尤其取決於矽烷是否鍵結至環氧樹脂或聚矽氧樹脂。對於高功率 LEDs(具有最小 1 W 之電連接負荷)，將使用具有長期輻射和溫度穩定性之聚矽氧樹脂，然而對於低或中等功率 LEDs(電連接負荷 < 1 W)，如適合(例如)用於背光應用者，將選擇具有較低輻射和溫度穩定性之環氧樹脂。

根據本發明磷光體之粒度係介於 1  $\mu\text{m}$  和 40  $\mu\text{m}$  之間，較佳係介於 2  $\mu\text{m}$  和 20  $\mu\text{m}$  之間。

由無機塗料和有機塗料組成之本發明塗層的厚度係介於 5 nm 和 200 nm 之間，較佳係介於 10 nm 和 50 nm 之間。金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層之初級粒子的粒度係介於 5 nm 和 50 nm 之間。根據本發明塗層不必係均勻的，而亦可在顆粒表面上呈島狀物或液滴形式。此有機塗層的厚度係取決於有機基團的分子量並可介於 0.5 nm 和 50 nm 之間，較佳係介於 1 nm 和 5 nm 之間。

以經表面被覆之磷光體顆粒計，此有機塗層的含量係介於 0.02 重量% 和 5 重量% 之間，較佳係介於 0.1 重量% 和 2 重

量%之間。

此外，本發明係有關一種製備表面經改質之磷光體顆粒之方法，其特徵在於如下步驟：

- a. 藉由混合至少兩種初始物質和至少一種摻雜劑並在溫度  $T > 150^{\circ}\text{C}$  下熱處理，製備磷光體顆粒，
- b. 在濕式化學或氣相沉積程序中，使用包括鋁、銦、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物的無機層被覆此磷光體顆粒，
- c. 施覆有機矽烷或聚有機矽氧烷(聚矽氧)及/或其混合物之有機塗層。

尤其較佳係藉由濕式化學法使以上提及之氧化物或氫氧化物在水分散系統中沉澱的方式實施磷光體顆粒之被覆。為此，未經被覆之磷光體係懸浮在反應器中之水裏並隨攪拌同步計量添加至少一種金屬鹽和至少一種沉澱劑以使用金屬氧化物或氫氧化物被覆之。

亦可計量添加有機金屬化合物，例如金屬醇鹽以作為金屬鹽之替換物，其然後藉由水解分解形成金屬氧化物或氫氧化物。另一被覆顆粒之可能的方法為經由溶膠-凝膠程序在有機溶劑，如(例如)乙醇或甲醇中進行被覆。此方法尤其適合水敏物質和對酸或鹼敏感的物质。

用於製備磷光體之初始物質係由如上所述的基礎材料(例如鋁、鈮和鈾之鹽溶液)和至少一種摻雜劑，較佳係銦或鈾並視需要另外選用包含釷、鐳、釷、鈾、鈾、鐳及/或鐳的物質組成。適宜的初始物質為無機物及/或有機

物，比如硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、羧酸鹽、醇化物、醋酸鹽、草酸酯、鹵化物、硫酸鹽、有機金屬化合物、金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土金屬之氫氧化物及/或氧化物，其係溶解及/或懸浮於無機及/或有機液體中。偏好使用包含必要化學計量比之對應元素之混合硝酸鹽溶液、氯化物或氫氧化物溶液。

濕式化學製法一般具有優於慣用固態擴散(「混合並燃燒」)法之優點：生成物質就製備根據本發明磷光體之顆粒的化學計量組分、粒度和形態而言具有較大均勻性。

對於濕式化學法製備由(例如)硝酸鈮、硝酸鋁和硝酸銻溶液之混合物組成之磷光體顆粒，較佳係以下已知方法：

- 使用  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液共沉澱(參見，(例如) *Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg. Chem. [Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem.]* 2002)
- 使用檸檬酸和乙二醇之溶液之 Pecchini 方法(參見(例如) 物質研究之評論年刊 Vol. 36: 2006, 281-331)
- 使用尿素之燃燒法
- 噴霧乾燥水性或有機鹽溶液(初始物質)
- 噴霧熱解水性或有機鹽溶液(初始物質)

在上述提及之共沉澱中，根據本發明尤佳係將  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液添加至(例如)對應磷光體初始物質之氯化物和硝酸鹽溶液中而形成磷光體前驅物。

在 Pecchini 方法中，例如，在室溫下，將由檸檬酸和乙二醇組成之沉澱劑添加至上述對應磷光體初始物質之硝酸

鹽溶液中並且隨後加熱此混合物。黏度之增加導致磷光體前驅物之形成。

在已知燃燒法中，將上述對應磷光體初始物質之硝酸鹽溶液(例如)溶於水中，然後在回流下煮沸並以尿素處理之而使磷光體前驅物緩慢形生。

噴霧熱解為一種氣溶膠方法，其特徵在於：進入以多種方式加熱之反應空間(反應器)內之噴霧溶液、懸浮液和分散液和固體顆粒之形成和沉積。和使用熱氣溫度 $<200^{\circ}\text{C}$ 之噴霧乾燥相反，在噴霧熱解之高溫程序中，除蒸發溶劑之外，另外發生所用初始物質(例如鹽)之熱分解和物質(例如氧化物、混合氧化物)之再形成。

如上所述之5種方法變化例係詳細敘述於DE 102006027133.5(Merck)中，將其整個範圍以引用方式併入本申請案內文中。

根據本發明表面經改質之磷光體顆粒可藉由不同濕式化學法經由下列方式製備

- 1) 使成分均勻沉澱，然後分開溶劑，繼之進行單步驟或多步驟熱後處理，其中此類步驟中之一者可在還原氛圍中實施，
- 2) (例如)借助於噴霧法使精細地細微化，然後除去溶劑，繼之進行單步驟或多步驟熱後處理，其中此類步驟中之一者可在還原氛圍中實施，或
- 3) (例如)借助於噴霧法使混合物細微化，然後除去溶劑並進行熱解，繼之進行單步驟或多步驟熱後處理，其中此

類步驟中之一者可在還原氛圍中實施，

4) 隨後以濕式化學法被覆借助方法1-3製得之磷光體。

濕式化學法製備磷光體較佳係藉由沉澱作用及/或溶膠-凝膠法實施。

在上述提及之熱後處理中，煅燒較佳係至少部分地在還原條件下(例如使用一氧化碳、組合氣體、純氫、氫和惰性氣體之混合物或至少一種真空或缺氧氛圍下)實施。

一般而言，也可經由固態擴散法製備根據本發明之未經被覆的磷光體，而此造成已提及之缺點。

在另一實施例中，根據本發明亦較佳係省略含有無機氧化物之塗層和磷光體顆粒僅具有有機塗層。

上述方法可產生任何所需外部形狀之磷光體顆粒，如球狀顆粒、薄片或結構化物質和陶器。

另外，根據本發明之磷光體可在從約250 nm延伸至560 nm、較佳係從380 nm延伸至約500 nm之寬範圍內被激發。因此，此類磷光體係適合藉由發射紫外線或發射藍光之一次光源，如LEDs或慣用放電燈(例如以汞為主)激發。

此外，本發明係有關一種具有發射最大量在介於250 nm至530 nm之間、較佳係介於380 nm至約500 nm之間之至少一種一次光源之照明單元，其中原輻射係藉由本發明表面經改質之磷光體部分地或完全地轉變成較長波長之輻射。此照明單元較佳係發射白光或發射具有一特定色點[按需要供色原則(colour-on-demand principle)]的光。

在根據本發明照明單元之一較佳實施例中，此光源為一

種發光銦鋁鎵氮化物，尤其具化學式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 者，其中 $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ ，並且 $i+j+k=1$ 。此類型之可能光源形式為擅長此項技術者所知。其可為具有不同結構的發光LED晶片。

在根據本發明照明單元之另一較佳實施例中，此光源係一以氧化鋅、TCO(透明傳導氧化物)、ZnSe或SiC為主的發光配置或以有機發光層(OLED)為主的配置。

在根據本發明照明單元之另一較佳實施例中，此光源係一顯示電致發光及/或光致發光之光源。此外，該光源亦可為電漿或放電來源。

根據本發明之磷光體可分散在樹脂中(例如環氧樹脂或聚矽氧樹脂)，直接排列於一次光源上，或者取決於應用而排列於離其較遠處(後一配置亦包括"偏遠磷光體技術")。偏遠磷光體技術之優勢為擅長此項技術者所知並揭示於(例如)下面出版物中：日語刊物Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649-L651。

在另一實施例中，在介於經被覆之磷光體和一次光源間之照明單元之光學耦合較佳係借助於光傳導配置實現。此使得可將一次光源安裝在中央位置處並借助光-傳導裝置，如(例如)光傳導纖維光學耦合至磷光體。依此方式可獲得與照明期望相配並僅由一種或不同的磷光體組成之燈，其可經排列以形成遮光板，並且可獲得耦合至一次光源之燈傳導器。依此方式可將強一次光源定位於一有利於電氣安裝之位置，並將包括耦合至燈傳導器之磷光體之燈

安裝在任何所需位置無需另佈電纜而僅放置光傳導器即可。

此外，本發明係有關根據本發明磷光體用於部分或全部轉換發光二極體之藍光或近紫外線發射之用途。

此外，本發明係有關根據本發明磷光體用於電致發光物質，如(例如)電致發光膜(亦稱照明膜或光膜)之用途，其中，例如，使用硫化鋅或摻雜 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 或 $\text{Ag}^+$ 之硫化鋅作為發射極，其在黃-綠色區域發射。此電致發光膜之應用領域為(例如)廣告、液晶顯示螢幕(LC顯示器)和薄膜電晶體(TFT)顯示器之顯示背光板、自發光汽車牌照板、地板圖形(結合抗碾壓和防滑層壓板)，在顯示器及/或控制元件中，例如在汽車、火車、船和飛機中或家庭用具、花園設備、測量儀器或運動和閒暇設備中。

以下實例係希望說明本發明。然而，其決不應視為限制。所有可用於此等組合物之化合物或或組分係已知並可以商業途徑獲得，或可經由已知方法合成得到。實例中所標明之溫度總是以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。此外，明顯地，在描述以及實例中，組合物中之組分添加量總是合計為100%。總應在既定關係下考慮所列百分率資料。然而，其通常總係與所指部分量或總額之重量有關。

### 實例

**工作實例1：以 $\text{SiO}_2$ 被覆YAG:Ce磷光體粉末(生成活性羰基)**

將50 g YAG:Ce磷光體懸浮於具有毛玻璃蓋、加熱包和

回流冷凝器之2 l反應器中之1 l乙醇裏。添加17 g氨水(25%，按 $\text{NH}_3$ 重量計算)溶於170 g水之溶液。在65℃下，隨攪拌緩慢地逐滴加入(約1 ml/min)48 g四乙基原矽酸酯(TEOS)溶於48 g無水乙醇之溶液。當添加完成時，另外攪拌懸浮液2小時，移至室溫並過濾之。使用乙醇洗滌殘渣並乾燥之。

#### 工作實例2：使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆YAG:Ce磷光體

將50 g YAG:Ce磷光體懸浮於具有加熱包之玻璃反應器中之950 g乙醇裏。在80℃下，在2½小時內隨攪拌將每kg溶液包括98.7 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之600 g水溶液計量加入此懸浮液中。在此添加期間，藉由計量添加氫氧化鈉溶液將pH保持固定在6.5。當此計量添加完成時，在80℃下，另外攪拌此混合物1小時，然後冷卻至室溫，濾出此磷光體，用水洗滌之並乾燥之。

#### 工作實例3：使用 $\text{SiO}_2$ 被覆氮化物磷光體粉末

將50 g  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 懸浮於具有毛玻璃蓋、加熱包和回流冷凝器之2 l反應器中之1 l乙醇裏。添加17 g氨水(25%，按 $\text{NH}_3$ 重量計算)溶於170 g水之溶液。在65℃下，隨攪拌緩慢地逐滴添加(約1 ml/min)35 g四乙基原矽酸酯(TEOS)溶於35 g無水乙醇之溶液。當添加完成時，另外攪拌懸浮液2小時，移至室溫並過濾之。使用乙醇洗滌殘渣並乾燥之。

#### 工作實例4：使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆氮化物磷光體粉末

將50 g  $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 懸浮於具有加熱包之玻璃反

應器中之950 g去離子水裏。在80℃下，在2½小時內隨攪拌將每kg溶液包括76.7 g  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之600 g水溶液計量加入至此懸浮液中。在此添加期間，藉由計量添加氫氧化鈉溶液，將pH保持固定在6.5。當此計量添加完成時，在80℃下，另外攪拌此混合物1小時，然後冷卻至室溫，濾出此磷光體，以水洗滌之並乾燥之。

**使用官能基團被覆獲自實例1至4之磷光體：**

**工作實例5a：用於環氧聚合物之矽烷(親水性變異體，錯矽烷，環氧矽烷；適用於環氧樹脂)**

將100 g經 $\text{SiO}_2$ 及/或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆並敘述於以上實例中之磷光體隨強烈攪拌懸浮在1350 ml去離子水中。使用5重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 將懸浮液的pH調節至 $\text{pH}=6.5$ 並將此懸浮液加熱至75℃。隨後在60分鐘內隨適度的攪拌將4.0 g Silquest A-186®[ $\beta$ -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷]和Silquest A-1310®[ $\gamma$ -異氰酸基丙基三乙氧基矽烷]之1:1混合物計量加入此懸浮液內。當此添加完成時，隨後攪拌此混合物15分鐘以完成矽烷至表面之偶合。藉由5重量%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 將pH校正至6.5。

隨後過濾此懸浮液和用去離子水洗滌直到無鹽狀態。在130℃下進行20小時乾燥。依此方式獲得之磷光體粉末進而藉由20  $\mu\text{m}$ 篩子過篩。

**工作實例5b：尤其用於聚矽氧-磷光體偶合之矽烷**

將100 g經 $\text{SiO}_2$ 及/或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 被覆並敘述於以上實例中之磷光體隨強烈攪拌懸浮在1350 ml去離子水中。使用5重量%

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>將懸浮液的pH調節至pH=6.5並將此懸浮液加熱至75℃。隨後，在75分鐘內隨適度攪拌將6.0 g Silquest A-1110<sup>®</sup>[γ-胺基丙基三甲氧基矽烷]和Silquest A-1524<sup>®</sup>[γ-脲丙基三甲氧基矽烷]之1:2混合物計量添加入此懸浮液內。當此添加完成時，隨後攪拌此混合物15分鐘以完成矽烷至表面之偶合。藉由5重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>將pH校正至6.5。

隨後過濾此懸浮液和用去離子水洗滌直到無鹽狀態。在140℃下進行20小時乾燥。依此方式獲得之磷光體粉末進而藉由20 μm篩子過篩。

#### **工作實例5c：用於聚矽氧-磷光體偶合之乙烯基矽烷**

將100 g經SiO<sub>2</sub>及/或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆並敘述於以上實例中之磷光體隨強烈攪拌懸浮在1350 ml去離子水中。使用5重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>將懸浮液的pH調節至pH=6.8並將此懸浮液加熱至75℃。隨後在90分鐘內隨適度的攪拌將6.0 g Silquest A-174<sup>®</sup>[γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷]和Silquest A-151<sup>®</sup>[乙烯基三乙氧基甲矽烷]之1:2混合物計量加入此懸浮液內。當此添加完成時，隨後攪拌此混合物15分鐘以完成矽烷至表面之偶合。藉由5重量% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>將pH校正至6.5。

隨後，過濾此懸浮液和用去離子水洗滌直到無鹽狀態。在140℃下進行20小時乾燥。依此方式獲得之磷光體粉末進而藉由20 μm篩子過篩。

#### **工作實例6：生產LED**

下面混合物係在Speedmixer<sup>®</sup>中(速度3000 rpm，計時器持續時間：5分鐘，室溫)製得：

在各情形下，將 50 ml 兩種樹脂組分 JCR 6122 a 和 b 與根據實例 3a、b 或 c 相容之 8 重量 % 之磷光體粉末和平均直徑為 0.5  $\mu\text{m}$  之 1.2 % 矽酸粉末混合。組合、攪拌和脫氣此兩種樹脂混合物。然後，將 10 ml 引入具有噴射分配器或螺旋計量閥分配器之儲罐中。將經接合之 COB (板上晶片) 粗 LED 封裝置於分配閥下方。進而，藉由分配器將包括樹脂混合物之液滴頂端滴在粗 LED 封裝之晶片上。此類經被覆之 LEDs 係在乾燥箱中 150 $^{\circ}\text{C}$  下調理 1 小時。此樹脂在程序中固化。

### 【圖式簡單說明】

參考諸多說明性實施例，將更詳細地將本發明於下。

圖 1 顯示併入 LED 晶片 (2) 上方樹脂 (3) 的磷光體 (1)。左圖代表施覆磷光體 / 樹脂混合物至晶片後之立即狀況。在固化樹脂 (4) 之後，此磷光體 / 樹脂混合物之狀況如下 (右圖)：較大磷光體顆粒顯示出強沉澱傾向。因此此類顆粒本身係分佈不均一地分佈。在樹脂固化之後，此分佈係遭 "凍結的"。

圖 2 顯示根據本發明經被覆併入 LED 晶片 (2) 上方樹脂 (3) 中之磷光體 (1)。左圖顯示一致磷光體粉末之均勻分佈。藉由根據本發明之磷光體表面與樹脂性質之相容性可促進此均一性。在固化期間，根據本發明，由於此等磷光體和樹脂交聯或化學鍵結至樹脂，此分佈未受影響。總之，LED 上方之磷光體層係一致的 (參見右圖)。

圖 3 顯示具有就聚合物鏈 (2) 而言兩種不同結構之晶聚矽

氧或矽烷被覆之磷光體顆粒(1)。一方面，此表面鍵結之聚合物鏈改良磷光體顆粒在樹脂中之分散性。另一方面，此等聚合物鏈可以充當"隔離物"並因此預防磷光體顆粒結塊。此外，可實現相容之磷光體顆粒至樹脂(與樹脂組分交聯或反應)之鍵結。

**【主要元件符號說明】**

|   |       |
|---|-------|
| 1 | 磷光體   |
| 2 | LED晶片 |
| 3 | 樹脂    |
| 4 | 固化樹脂  |

## 十、申請專利範圍：

1. 一種以發光顆粒為主的表面經改質之磷光體顆粒，其係被分散於環氧或聚矽氧樹脂中而被使用，其包括至少一種發光化合物，其中  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$  及具有一種或多種活化劑離子及/或具有以鐵、銅及/或鋅為主的共摻雜劑之其他矽酸鹽係排除為發光化合物，其特徵在於包括矽、鋁、鎢、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物之至少一無機層以及有機矽烷或聚有機矽氧烷(聚矽氧)及/或其混合物之有機塗層係經施覆於該等發光顆粒。
2. 如請求項1之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵在於該等發光顆粒包括至少一種選自下列各者之群之發光化合物， $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (有或者無 Pr)、 $\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3\text{Al}_{5-x}\text{Si}_x\text{O}_{12-x}\text{N}_x:\text{Ce}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ (有或者無 Mn)、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、鉬酸鹽、鎢酸鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物，在各情況下係個別或以其和一種或多種選自鈾、鈾、錳、鉻、鈦及/或鈹的活化劑離子之混合物存在。
3. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵在於該等磷光體顆粒之顆粒大小係介於1和40  $\mu\text{m}$ 之間。
4. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵在於該無機塗層和有機塗層大體上係透明的。

5. 一種用於製造如請求項1之表面經改質之磷光體顆粒之方法，其特徵在於如下步驟：
  - a. 藉由混合至少兩種初始物質和至少一種摻雜劑並在溫度  $T > 150^{\circ}\text{C}$  下熱處理以生產磷光體顆粒，
  - b. 在濕式化學或氣相沉積程序中，使用包括矽、鋁、鋇、鋅、鈦之氧化物/氫氧化物及/或其混合物的無機層被覆該磷光體顆粒，
  - c. 施覆有機矽烷或聚有機矽氧烷(聚矽氧)及/或其混合物之有機塗層。
6. 如請求項5之方法，其特徵在於該無機氧化物和有機塗層大體上係透明的。
7. 如請求項5或6之方法，其特徵在於磷光體係藉由濕式化學法由有機及/或無機金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土金屬鹽經由溶膠-凝膠程序及/或沉澱程序製備。
8. 如請求項5或6之方法，其特徵在於該被覆係藉由添加非揮發性鹽及/或有機金屬化合物之水溶液或非水溶液以至少一種無機氧化物進行。
9. 如請求項5或6之方法，其特徵在於該等初始物質和摻雜劑為無機物及/或有機物，其溶解及/或懸浮於無機及/或有機液體中。
10. 如請求項5或6之方法，其特徵在於該等磷光體顆粒包括至少一種以下磷光體物質：
 

$(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Th}, \text{Ir}, \text{Sb}, \text{Bi})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (有或者無 Pr)、 $\text{YSiO}_2\text{N}:\text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ 、 $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4:\text{Ce}$ 、

致發光及/或光致發光之光源。

18. 一種至少一種如請求項1之表面經改質之磷光體顆粒之用途，其係作為用於將原輻射轉換成根據需要供色原則之一特定色點之轉換磷光體。
19. 一種至少一種如請求項1之表面經改質之磷光體顆粒之用途，其係用於將藍光或近紫外線發射轉換成可見連續輻射。

十一、圖式：

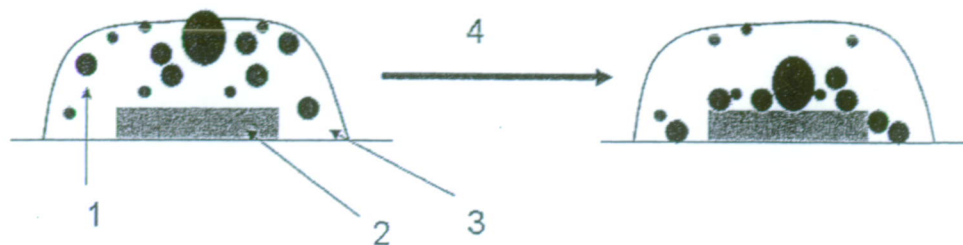


圖 1



圖 2

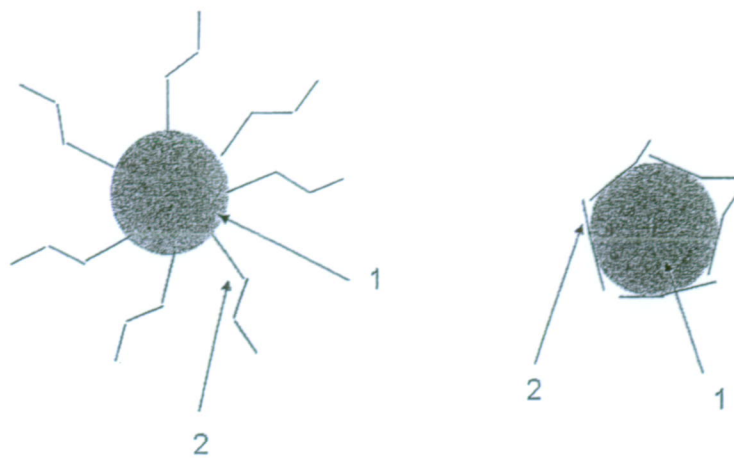


圖 3