



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I450863 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：098104479

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 12 日

(51)Int. Cl. : *C01F17/00 (2006.01)* *C04B35/44 (2006.01)*
C04B35/50 (2006.01) *C04B35/622 (2006.01)*
C09K11/80 (2006.01) *H01L33/00 (2010.01)*

(30)優先權：2008/02/15 美國 12/032,590

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：李昇 LI, SHENG (US)；佛利區 傑西 丹 FROEHLICH, JESSE DAN (US)；中村
俊孝 NAKAMURA, TOSHITAKA (JP)；望月天音 MOCHIZUKI, AMANE (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

(56)參考文獻：

R. Kasuya et. al., "Glycothermal synthesis and photoluminescence of YAG:Ce³⁺ nanophosphors", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 408-412, pages 820-823, 2006。

R. Kasuya et. al., "Characteristic optical properties of transparent color conversion film prepared from YAG:Ce³⁺ nanoparticles", Applied Physics Letters, Vol.91, pages111916-1~111916-3, 2007。

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：32 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

利用液熱製程的奈米粒子合成

NANOPARTICLE SYNTHESIS BY SOLVOTHERMAL PROCESS

(57)摘要

本發明提出一種用於製作無機奈米粒子的液熱製程。無機奈米粒子可藉由以下步驟所製造。在第一介質中形成懸液或溶液，懸液或溶液包括 II-IV 族元素及鑷系金屬的無機鹽中的至少一者。將懸液或溶液設置於具有內部壓力的密封腔室中。提高密封腔室的內部壓力至加熱之前的起始內部壓力。加熱懸液或溶液至高於第一介質的正常沸點的尖峰溫度。在加熱之後，可選擇性地添加第二介質至懸液或溶液中。

A solvothermal process for making inorganic nanoparticles is described. Inorganic nanoparticles can be produced by forming a suspension or solution comprising at least one group II-IV and lanthanide metal inorganic salt in a first medium, disposing the suspension or solution in a sealed chamber having an interior pressure, elevating the interior pressure of the sealed chamber to an initial interior pressure prior to the heating, heating the suspension or solution to a peak temperature higher than the normal boiling point of the first medium, optionally adding a second medium to the suspension or solution after the heating.

100 . . . 製程

110、120、130、

140 . . . 步驟

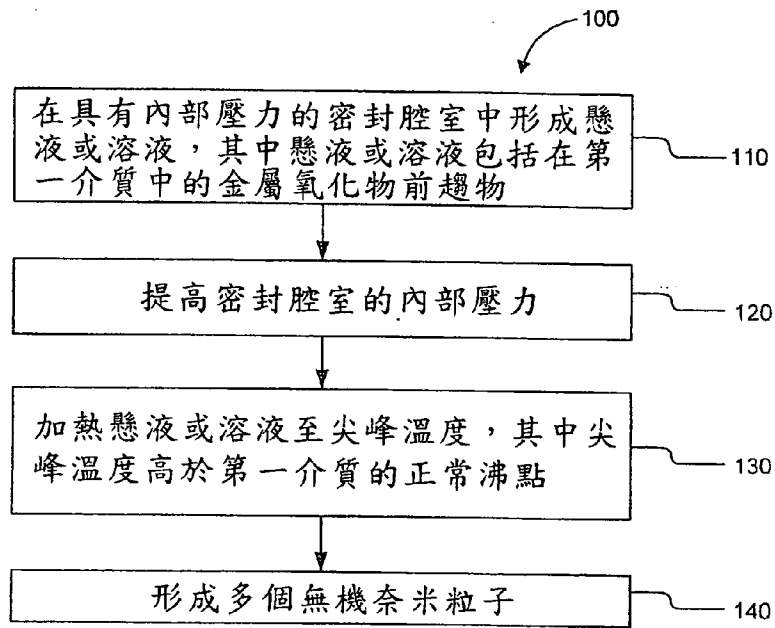


圖 1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98104479

※申請日：98.2.12

※IPC 分類：

Co1F 17/00
C04B 35/44, 35/50, 35/622
C09K 11/80
H01L 33/00

一、發明名稱：(中文/英文)

利用液熱製程的奈米粒子合成

NANOPARTICLE SYNTHESIS BY SOLVOTHERMAL
PROCESS

二、中文發明摘要：

本發明提出一種用於製作無機奈米粒子的液熱製程。無機奈米粒子可藉由以下步驟所製造。在第一介質中形成懸液或溶液，懸液或溶液包括 II-IV 族元素及鑰系金屬的無機鹽中的至少一者。將懸液或溶液設置於具有內部壓力的密封腔室中。提高密封腔室的內部壓力至加熱之前的起始內部壓力。加熱懸液或溶液至高於第一介質的正常沸點的尖峰溫度。在加熱之後，可選擇性地添加第二介質至懸液或溶液中。

三、英文發明摘要：

A solvothermal process for making inorganic nanoparticles is described. Inorganic nanoparticles can be produced by forming a suspension or solution comprising at least one group II-IV and lanthanide metal inorganic salt in a first medium, disposing the suspension or solution in a sealed chamber having an interior pressure, elevating the interior pressure of the sealed chamber to an initial interior pressure prior to the heating, heating the suspension or solution to a peak temperature higher than the normal boiling point of the first medium, optionally adding a second medium to the suspension or solution after the heating.

四、指定代表圖：

(一) 本案之指定代表圖：圖 1。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：製程

110、120、130、140：步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種鈮鋁石榴石 (yttrium aluminium garnet, YAG) 的液熱合成 (solvothermal synthesis)。特別地，本發明是關於一種透過液熱合成製程以製造高產出之奈米尺寸 (nano-sized) (<30 奈米 (nm)) YAG 粒子之具有成本效益的及新穎的手段。

【先前技術】

鈮鋁石榴石 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 或 YAG 基於其好的光學特性而具有許多潛在的商業應用。¹⁻² 與藍光發光二極體 (blue light emitting diode (LED)) 結合的 Ce^{3+} -摻雜 YAG 磷光體 (phosphor) (Ce^{3+} -YAG) 廣泛地用於白色固態 LED。

有許多方法用以合成 YAG 粒子。例如，傳統固態反應 (conventional solid-state reaction)²⁻⁴ 是相當簡單的製程，但是其典型地需要高溫 (> 1,600°C) 及長的反應時間。此外，由此方法所製造的 YAG 粒子傾向於大於約 1 微米 (μm)。溶膠-凝膠法 (sol-gel method)⁵⁻⁷ 藉由在低溫下 (~700°C) 從非晶前趨物 (amorphous precursor) 直接結晶 (crystallization) 來製作 YAG，但是其需要更多複雜的製程及在高溫下 (>800 °C) 額外的熱處理。熱液合成 (hydrothermal synthesis)⁸⁻¹¹ 亦典型地同時需要高溫 (> 400 °C) 及高壓 (>30 MPa)，以克服水的超臨界條件 (supercritical condition) ($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=22.4\text{ MPa}$)。

有機液熱製程(organic solvothermal process)¹²⁻¹³ 已經被用於在低溫及低壓下合成 YAG 粉末。YAG 粉末藉由早期由不規則顆粒(irregular grains)聚集所構成的方法進行合成。雖然之後的液熱製程¹⁴⁻¹⁸ 能製作單分散(monodispersed)球面(spherical)的 YAG 粉末，其仍然缺乏在低溫下合成 Ce^{3+} -摻雜 YAG 磷光體的能力。近來，水熱法(glycothermal method)¹⁸⁻¹⁹ 已經被發展為用以合成 Ce^{3+} -摻雜 YAG 奈米-磷光體，且此方法將發光鈾中心(luminescent cerium center)合併到 YAG 奈米粒子(nanoparticles)中，而不需要在高溫下的後段熱處理(post heat treatment)。然而，水熱製程給予內部壓力少許的控制，以及低的回收陶瓷產率(recovery ceramic yield)與相對為低的內部量子效率(internal quantum efficiency, IQE)。

本發明的實施例指導一種經改善後用於製作無機奈米粒子(inorganic nanoparticles)的液熱法，其不僅能在反應之前預設(preset)內部壓力(interior pressure)且能在反應中隨時自由調整，而且能大幅地簡化具有高回收率(recovery yield)的起動製程(work-up process)。本發明也製作出具有高內部量子效率(IQE)值的奈米尺寸 YAG 粒子。

參考文獻：

1. M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilari, M. Zimmer, V. Huch, *J. Mater.Chem.*, 9, 3069, 1999.
2. S. M. Sim, K. A. Keller, *J. Mater. Sci.*, 35, 713, 2000.

3. D.R. Messier, G.E. Gazza, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51 (1972) 692.
4. K. Ohno and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 638.
5. D. Hreniak, W. Strek, *J. Alloys Compd.* 341 (2002) 183.
6. G. Gowda, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 1029.
7. Y. Liu, Z.F. Zhang, B. King, J. Halloran, R.M. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 385.
8. B.V. Mill, *Sov. Php-Crystallogr.* (Engl. Transl.), 12 [1] 137-35, (1969).
9. R. C. Puttbach, R. R. Monchamp, and J.W. Nielsen, "Hydrothermal Growth of Y₃Al₅O₁₂"; pp. 569-71 in *Crystal Growth, Proceedings of the International Conference on Crystal Growth* (Boston, MA, 1966). Edited by H. S. Peiser. Pergamon Press, Oxford, U. K., 1967.
10. E. D. Kolb and R. A. Laudise, *J. Cryst. Growth*, 29 [1] 29-39 (1975).
11. T. Takamori and L. D. David, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65[9] 1282-86 (1986).
12. M. Inoue, H. Kominami, and T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [4] 1100-02 (1990).

13. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, and T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [6] 1452-54 (1991).
14. M. Inoue, H. Kominami, and T. Inui, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3331-3336 (1991).
15. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami, T. Inui, *J. Alloys Compd.* 1995, 226, 146-151.
16. Y. Hakuta, K. Seino, H. Ura, T. Adschiri, H. Takizawa, and K. Aari, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 2671-2674.
17. X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, R. Boughton, *J. Alloys Compd.* 2004, 372, 300-303.
18. R. Kasuya, T. Isobe, H. Kuma, and J. Katano, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 22126-22130.
19. R. Kasuya, T. Isobe, and H. Kuma, *J. Alloys Compd.* 2006, 408-412, 820-823.

【發明內容】

本發明之一實施例提供一種用於製作無機奈米粒子的液熱製程，包括下列步驟。在第一介質(medium)中形成懸液(suspension)或溶液，懸液或溶液包括 II-IV 族元素(group II-IV)及鐳系金屬(lanthanide metal)的無機鹽(inorganic salt)中的至少一者。將懸液或溶液設置於具有內部壓力的密封腔室(sealed chamber)中。加熱懸液或溶液至高於第一介質的正常沸點(normal boiling point)的尖峰溫度(peak temperature)。提高密封腔室的內部壓力至加熱之前

的起始內部壓力。在加熱之後，可選擇性地添加第二介質至懸液或溶液中。形成多個無機奈米粒子，其中多個無機奈米粒子的至少 80% 具有小於 100 奈米的直徑。

本發明之另一實施例提供一種用於製作鈮鋁石榴石 (YAG) 奈米粒子的液熱製程，包括下列步驟。在第一介質中形成懸液或溶液，懸液或溶液包括 II-IV 族元素及鑰系金屬的無機鹽中的至少一者。將懸液或溶液設置於具有起始內部壓力的密封腔室中，起始內部壓力大於大氣壓力 (atmospheric pressure)。在密封腔室中，加熱懸液或溶液至高於第一介質的正常沸點的尖峰溫度。沈澱 YAG 奈米粒子。本發明之另一實施例提供一種藉由此液熱製程所製造的多個 Ce^{3+} -YAG 奈米粒子。

本發明之一實施例提供一種能將藍光轉變為黃光的光學膜，包括 YAG 奈米粒子層，其中 YAG 奈米粒子層具有介於約 2 奈米至約 200 奈米之間的粒徑分佈 (size distribution)。本發明之另一實施例提供一種白光發光元件，包括至少一上述光學膜。

本發明之一實施例提供一種白光發光元件，包括光源及 Ce^{3+} -YAG 磷光體。光源能發射藍光。 Ce^{3+} -YAG 磷光體包括具有介於約 2 奈米至約 200 奈米的粒徑分佈的 Ce^{3+} -YAG 奈米粒子。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例，並配合所附圖式作詳細說明如下。

【實施方式】

雖然某些較佳的實施例及範例已揭露如下，於此技術領域具有通常知識者清楚地了解本發明可延伸至超越本發明所明確揭露的實施例及/或用途，以及明顯的調整及其均等內容。因此，意指本發明在此所揭露的範圍不應該被限制在以下所揭露的特定實施例。

鈰-摻雜釔鋁石榴石(Ce^{3+} -YAG)用以作為磷光體及閃爍劑(scintillator)。當 Ce^{3+} -YAG 遭受到藍光、紫外光或 X 光(x-ray)時， Ce^{3+} -YAG 會發射出黃光。因為 Ce^{3+} -YAG 能將藍光轉變為黃光而顯現出白色，所以 Ce^{3+} -YAG 也用於白光發光二極體。雖然 Ce^{3+} -YAG 可由許多不同的方法製作，而許多合成的反應條件普遍地是嚴厲的。合成 YAG 的低溫液熱法最早於 1990 年代被發表出來。液熱合成是一種技術，其中反應發生在密封容器(sealed vessel)中，其可使得某些溶劑(solvents)被加熱至遠超過其正常沸點的溫度。

液熱合成是一種技術，其中反應發生在加壓容器(pressure vessel)中，其可使得如水或醇的正常溶劑被加熱至遠超過其正常沸點的溫度。許多 YAG 粉末的液熱合成或 Ce^{3+} -YAG 的水熱合成涉及使用 1,4-丁二醇(1,4-butanediol)或 1,4-丁二醇及聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)的混合物，且壓力可上升至 5.5 MPa。1,4-丁二醇為限定溶劑(restricted solvent)，因此成本很高且其很難得到。製造膠狀溶液(colloidal solution)的起動製程也是

相當耗時，在沈澱可被回收之前需要數次清洗。此更促成無效率且不經濟的大規模製程。

經改善的液熱法不僅能預設內部壓力且能在反應中隨時自由調整，而且能大幅地簡化具有高回收率的起動製程 (work-up process)。此外，新的溶劑 1,5-戊二醇 (1,5-pentanediol) 被用以取代傳統的 1,4-丁二醇，其目前成為高度地限定材料 (highly restricted material)。本發明也製作出具有高 IQE 值的奈米尺寸 YAG 粒子。

一些實施例提供用於製作無機奈米粒子的液熱製程。請參照圖 1，製程 100 為液熱製程，其中無機奈米粒子在相對低溫及提高壓力的條件下被製作。由製程 100 所製作的無機奈米粒子的範例包括 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ，但不限於此。“奈米粒子”的名詞 (term) 包括奈米尺寸的所有形狀，如奈米柱 (nanorods)、奈米線 (nanowires) 及奈米球 (nanospheres) 等。製程 100 始於步驟 110，在第一介質中形成包括金屬氧化物前趨物的懸液或溶液。在一些實施例中，金屬氧化物前趨物可包括 II-IV 族元素及鑷系金屬的無機鹽 (包括：異丙氧化鋁 (aluminum isopropoxide)、叔丁醇鋁 (aluminum t-butoxide)、乙氧化鋁 (aluminum ethoxide)、乳酸鋁 (aluminum lactate)、氧化鋁 (aluminum oxide)、硝酸鋁 (aluminum nitrate)、硫酸鋁 (aluminum sulfate)、磷酸鋁 (aluminum phosphate)、雜氮鋁三環 (alumatrane)、乙醯丙酮

鋁(aluminum acetylacetonate)、醋酸釔(yttrium acetate)、乙醯丙酮釔(yttrium acetylacetonate)、叔丁醇釔(yttrium butoxide)、異丙醇釔(yttrium isopropoxide)、硝酸釔(yttrium nitrate)、氧化釔(yttrium oxide)、磷酸釔(yttrium phosphate)、硫酸釔(yttrium sulfate)、醋酸鈾(cerium acetate)、乙醯丙酮鈾(cerium acetylacetonate)、叔丁醇鈾(cerium butoxide)、異丙醇鈾(cerium isopropoxide)、硝酸鈾(cerium nitrate)、氧化鈾(cerium oxide)、磷酸鈾(cerium phosphate)、硫酸鈾(cerium sulfate)、氧化鈦(titanium oxide)、氧化鋅(zinc oxide)、氧化鋯(zirconium oxide)，但不限於此)。在一些實施例中，金屬氧化物前趨物可包括釔源(yttrium source)、鋁源(aluminum source)及鈾源(cerium source)中的至少一者。例如，異丙氧化鋁、叔丁醇鋁、乙氧化鋁、乳酸鋁、氧化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、磷酸鋁、雜氮鋁三環、乙醯丙酮鋁、醋酸釔、乙醯丙酮釔、叔丁醇釔、異丙醇釔、硝酸釔、氧化釔、磷酸釔、硫酸釔、醋酸鈾、乙醯丙酮鈾、叔丁醇鈾、異丙醇鈾、硝酸鈾、氧化鈾、磷酸鈾及硫酸鈾。

第一介質可包括至少一低分子量醇(low-molecular-weight alcohol)。低分子量醇典型地具有小於 500 u(atomic mass unit，原子質量單位)的重量。在一些實施例中，合適的金屬氧化物懸浮或溶解於低分子量醇中。低分子量醇的範例包括丁醇(butanol)、異丙醇(isopropanol)、丙醇(propanol)、乙醇(ethanol)、甲醇

(methanol)、1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇(1,3-propanediol)、1,2-丙二醇、乙二醇(ethylene glycol)，但不限於此。在一些實施例中，醇可包括烷基醇(alkyl alcohol)或烷基替代醇(substituted alkyl alcohol)。在一些實施例中，低分子量醇可包括低分子量乙二醇(glycol)。“低分子量脂肪族乙二醇(aliphatic glycol)”的名詞是指包含非芳香族碳(non-aromatic carbons)及兩個羥基(hydroxyl groups)。在一些實施例中，水與至少一低分子量醇的混合物可用以作為第一介質。

懸液或溶液被設置於具有內部壓力的密封腔室中。在一些實施例中，密封腔室是具有可調整及/或可控制的壓力的反應容器。在一些實施例中，密封腔室可藉由連接加壓氣瓶(pressurized gas cylinder)到腔室的方式安裝，以具有可控制或可調整的壓力。加壓氣瓶可包含惰性氣體(inert gas)(例如，氮氣、氬氣、XeF₂ 或 XeF₄ 等)或空氣(air)。密封腔室與加壓氣體或空氣源進行氣體連通，能預設內部壓力(如在密封腔室內部的壓力)且能在反應或加熱製程中隨時自由調整內部壓力，藉此提供實驗或反應條件的控制。在一些實施例中，密封腔室可為高壓釜(autoclave)或任何密封容器，其可抵擋提高的壓力及/或提高的溫度至達到特定反應中的最高壓力及最高溫度。

製程 100 繼續進行到步驟 120，提高密封腔室的內部壓力至高於大氣壓力的起始內部壓力。換言之，在腔室中，起始內部壓力可在反應發生前進行預設，且也可在反應的

期間內或反應之後進行控制或調整。在一些實施例中，在密封腔室內部的起始壓力可在加熱懸液或溶液之前被預設至提高的壓力。提高的壓力可為高於大氣壓力的任何壓力。在一些實施例中，起始壓力可被設定為介於約 50 psi 至約 600 psi(pounds per square inch)之間。在一些實施例中，起始壓力可為約 100 psi 至約 500 psi、約 200 psi 至約 400 psi、約 250 psi 至約 350 psi 或約 300 psi。在一些實施例中，起始壓力可為約 100 psi 至約 3000 psi、約 100 psi 至約 2500 psi、約 200 psi 至約 2000 psi、約 300 psi 至約 1500 psi 或約 400 psi 至約 1000 psi。

製程 100 繼續進行到步驟 130，加熱在密封腔室中的懸液或溶液至尖峰溫度。尖峰溫度高於第一介質的正常沸點。第一介質的正常沸點指的是第一介質在正常大氣壓力下的沸點。在一些實施例中，尖峰或理想(optimal)溫度可為介於約 100°C 至約 600°C 之間、約 200°C 至約 400°C 之間、約 250°C 至約 350°C 之間或約 300°C。在一些實施例中，加熱製程可包括實施加熱，以致於某些溫度增加或增快施加於懸液或溶液上。在一些實施例中，溫度增加或增快可例如是介於約 1 °C/分至約 15 °C/分之間、約 2 °C/分至約 10 °C/分之間或約 2 °C/分至約 8 °C/分之間。

當腔室內部的溫度在反應的期間或在懸液或溶液的加熱時增加，內部壓力也可增加。在一些實施例中，內部壓力可維持相對固定，其是藉由經由排放(venting)或釋放(release)腔室內部的氣體或空氣而釋放此壓力增大

(pressure buildup)的情況而達成。在一些實施例中，依據在密封腔室中完成反應，內部壓力可被調整，因此其不會達到過度的壓力(excessive pressure)。在一些實施例中，在反應的期間或反應之後，添加的惰性氣體或空氣會被導入到密封腔室中，以增加內部壓力。在一些實施例中，密封腔室內部達到的最終壓力可為介於 100 psi 至約 3,000 psi 之間。在一些實施例中，最終壓力可為介於 200 psi 至約 2000 psi 之間、約 300 psi 至約 1000 psi 之間、約 400 psi 至約 900 psi 之間或約 500 psi 至約 700 psi 之間。

在一些實施例中，一旦達到尖峰或理想溫度，在允許懸液或溶液冷卻降到室溫之前，反應會維持在尖峰溫度一段時間。在一些實施例中，密封腔室的內部壓力也會維持在一定程度(certain level)。在上述的一段時間中，溫度及/或壓力例如可被維持在從約 10 分至 24 小時、從約 30 分至約 20 小時、從約 1 小時至約 10 小時或從約 1 小時至約 5 小時。

製程 100 繼續進行到步驟 140，從冷卻的懸液、溶液或膠狀溶液形成多個無機奈米粒子。無機奈米粒子可包括奈米管(nanotubes)、奈米線、奈米球、奈米柱或其任意組合。在一些實施例中，無機奈米粒子可包括 YAG。在一些實施例中，無機奈米粒子可包括 Ce^{3+} -YAG 粉末。在一些實施例中，第二介質可用以促進沈殿。在一些實施例中，奈米粒子沈澱在第二介質中。合適之第二介質的範例是選自 乙腈 (acetonitrile)、丙腈 (propiononitrile)、丁腈

(butyronitrile)、丙酮(acetone)、丁酮(butanone)、戊酮(pentanone)、環戊酮(cyclopentanone)、環己酮(bicyclohexanone)、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、二乙醚(diethyl ether)及四氫呋喃(tetrahydrofuran)。所收集的奈米粒子可在真空烘箱(vacuum oven)或空氣中進行乾燥。在一些實施例中奈米粒子之尺寸的等級可為約 2 奈米至約 200 奈米、約 5 奈米至約 150 奈米、約 10 奈米至約 100 奈米、約 15 奈米至約 75 奈米、約 20 至約 50 奈米或小於約 30 奈米。在一些實施例中，多個無機奈米粒子的至少 80% 具有小於 200 奈米的直徑，較佳的是小於 150 奈米或小於 100 奈米。

液熱製程能夠提供超過 60% 的陶瓷產率，更可超過 80%，且由此製程所製作的 YAG 奈米粒子能具有超過 25% 的內部量子效率。

在一些實施例，能將藍光轉變為黃光的光學膜，可以使用如上所述的 YAG 奈米粒子所製作。光學膜可包括具有介於約 2 奈米至約 200 奈米之間的粒徑分佈的 YAG 奈米粒子層。在一些實施例中，YAG 奈米粒子的粒徑分佈可以是約 10 奈米至約 150 奈米、約 20 奈米至約 100 奈米或約 30 奈米至約 100 奈米。在一實施例中，YAG 奈米粒子層可包括摻雜鈾的 YAG 磷光體。

一些實施例也提供發光元件(light emitting diode, LED)，其包括摻雜鈾的 YAG 磷光體。圖 2 所繪示為包括由 Ce^{3+} -YAG 磷光體 23 所封住之藍光 LED 晶片 22 的 LED 的概要性示意圖。在一些實施例中， Ce^{3+} -YAG 磷光體 23

包括分散於封裝樹脂(encapsulant resin)中的 Ce^{3+} -YAG 奈米粒子。 Ce^{3+} -YAG 磷光體能吸收由藍光 LED 晶片 22 所發射的一部分藍光 24，且將其轉變為黃光 25。黃光 25 及未被 Ce^{3+} -YAG 磷光體吸收的一部分藍光 24 會導致白光發射 26。傳統白光 LED 的 Ce^{3+} -YAG 磷光體可包含尺寸大於 1 微米的 Ce^{3+} -YAG 粒子。既然這樣，被發射的藍光及黃光可藉由較大粒子尺寸而被背向散射(back scattered)，且導致發射光的損失或減弱發射(lowered emission)。利用在此所討論的液熱製程所製作之小的奈米粒子將消除背向散射並增加整體光產出(light output)或強度(intensity)。

在一些實施例中，包括上述 YAG 奈米粒子的光學膜也可結合到 LED 中，光學膜可單獨使用或是與 Ce^{3+} -YAG 磷光體結合，以降低發射光的背向散射並增進發射。

實驗例

異丙氧化鋁(1.934 克，9.47 mmol)、醋酸釔(III)四水(yttrium(III) acetate tetrahydrate)(1.903 克，5.63 mmol)及醋酸鈾(III)一水(cerium(III) acetate monohydrate)(19 毫克，0.056 mmol)，在 $\text{Ce}/(\text{Y} + \text{Ce}) = 1.0$ 重量%下，於玻璃內容器(glass inner vessel)中懸浮於 1,5-戊二醇及水(30 毫升，volume ratio=10/1)的混合物中。之後，此容器被置放於 100 毫升高壓釜(添加的溶劑 1,5-戊二醇(2 mL)被注入到高壓釜壁與玻璃容器之間的缺口(gap)中)中，且使用氫氣清洗(purged)15 分。高壓釜以 N_2 預充(pre-charged)至達到 300 psi，以約 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率加熱至 300°C ，且在 300 rpm 下進

行攪動(stirring)。在加熱的期間，內部壓力逐漸地增加，所以施加/釋放(apply/release) N_2 的結合為施加以調整壓力至約 600 psi。在 300°C 及 600 psi 下加熱約 3 小時之後，可允許反應冷卻至室溫。此淡黃色(yellowish)膠狀溶液在強有力的攪拌下被注入到乙腈(400 ml)中，且允許平靜下來(settle down)。在離心機(centrifuge)處理之後，收集到的固體在室溫下於真空烘箱中進行乾燥一整夜，以獲得 1.2 克的淡黃色粉末。

YAG 奈米粒子的 X 光繞射光譜(X-ray diffraction spectrum)如圖 3 所示。YAG 奈米粒子的穿透式電子顯微鏡(transmission electron microscope, TEM)顯微照片(micrograph)如圖 4 所示。內部量子效率(IQE)為約 37.9%。

雖然本發明已以實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，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，故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 所繪示為用於製作無機奈米粒子的液熱製程的概要性示意圖。

圖 2 所繪示為包括由 Ce^{3+} -YAG 磷光體所封住之藍光 LED 晶片的白光 LED 的概要性示意圖。

圖 3 所繪示為藉由液熱製程所製作的 YAG 奈米粒子的 X 光繞射光譜圖。

圖 4 所繪示為藉由液熱製程所製作的 YAG 奈米粒子的 TEM 顯微照片。

【主要元件符號說明】

100：製程

110、120、130、140：步驟

22：藍光 LED 晶片

23：Ce³⁺-YAG 磷光體

24：藍光

25：黃光

26：白光發射

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製作無機奈米粒子的液熱製程，包括：
在第二介質中形成懸液或溶液，上述懸液或上述溶液包括 II-IV 族元素及鑷系金屬的無機鹽中的至少一者；
將上述懸液或上述溶液設置於具有內部壓力的密封腔室中；
加熱上述懸液或上述溶液至高於上述第二介質的正常沸點的尖峰溫度；
提高上述密封腔室的上述內部壓力至上述加熱之前的起始內部壓力；以及
形成多個無機奈米粒子，其中上述多個無機奈米粒子的至少 80% 具有小於 100 奈米的直徑。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，更包括在上述加熱之後，添加第二介質至上述懸液或上述溶液中。
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述第二介質包括乙腈。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，更包括在上述加熱開始之後，調整上述密封腔室的上述內部壓力。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述密封腔室中的上述懸液或上述溶液處於氮氣氛(nitrogen atmosphere)。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述起始內部壓力是介於 100 psi 至 2500 psi 之間。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述尖峰溫度是介於約 100°C 至約 600°C 之間。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述 II-IV 族元素及鑰系金屬的無機鹽中的至少一者是選自鈮源、鋁源及鈾源。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述 II-IV 族元素及鑰系金屬的無機鹽中的至少一者是選自異丙氧化鋁、叔丁醇鋁、乙氧化鋁、乳酸鋁、氧化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、磷酸鋁、雜氮鋁三環、乙醯丙酮鋁、醋酸鈮、乙醯丙酮鈮、叔丁醇鈮、異丙醇鈮、硝酸鈮、氧化鈮、磷酸鈮、硫酸鈮、醋酸鈾、乙醯丙酮鈾、叔丁醇鈾、異丙醇鈾、硝酸鈾、氧化鈾、磷酸鈾、硫酸鈾、氧化鈦、氧化鋅及氧化鋇。

10. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述第一介質包括至少一低分子量醇，上述低分子量醇之分子量小於 500。

11. 如申請專利範圍第 10 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述至少一低分子量醇包括肪族乙二醇。

12. 如申請專利範圍第 10 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述至少一低分子量醇包括 1,5-戊二醇。

13. 如申請專利範圍第 1 項所述之用於製作無機奈米粒子的液熱製程，其中上述多個無機奈米粒子包括摻雜稀土(rare-earth doped)的鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子。

14. 一種用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，包括：

在第一介質中形成懸液或溶液，上述懸液或上述溶液包括至少一鈮源及至少一鋁源；

將上述懸液或上述溶液設置於具有起始內部壓力的密封腔室中，上述起始內部壓力大於大氣壓力；

在上述密封腔室中，加熱上述懸液或上述溶液至高於上述第一介質的正常沸點的尖峰溫度；以及

沈澱上述 YAG 奈米粒子。

15. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述沈澱發生在第二介質中。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述第二介質包括乙腈。

17. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，更包括在上述密封腔室

達到上述尖峰溫度之後，達到介於約 100 psi 至約 3000 psi 之間的尖峰內部壓力。

18. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述密封腔室中的上述懸液或上述溶液處於氮氣氛。

19. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述起始內部壓力是介於約 50 psi 至約 600 psi 之間。

20. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述懸液或上述溶液更包括銻源。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述至少一鈮源、上述至少一鋁源及上述銻源是選自異丙氧化鋁、叔丁醇鋁、乙氧化鋁、乳酸鋁、氧化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、磷酸鋁、雜氮鋁三環、乙醯丙酮鋁、醋酸鈮、乙醯丙酮鈮、叔丁醇鈮、異丙醇鈮、硝酸鈮、氧化鈮、磷酸鈮、硫酸鈮、醋酸銻、乙醯丙酮銻、叔丁醇銻、異丙醇銻、硝酸銻、氧化銻、磷酸銻及硫酸銻。

22. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述第一介質包括至少一低分子量醇，上述低分子量醇之分子量小於 500。

23. 如申請專利範圍第 22 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述至少一低分子量醇包括肪族乙二醇。

24. 如申請專利範圍第 22 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述至少一低分子量醇包括 1,5-戊二醇。

25. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述 YAG 奈米粒子具有超過 25%的內部量子效率內部量子效率。

26. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述 YAG 奈米粒子為結晶(crystalline)。

27. 如申請專利範圍第 14 項所述之用於製作鈮鋁石榴石(YAG)奈米粒子的液熱製程，其中上述 YAG 奈米粒子具有約 2 奈米至約 200 奈米的直徑。

28. 一種能將藍光轉變為黃光的光學膜，包括藉由如申請專利範圍第 1 項所述之製程所製造的 YAG 奈米粒子層，其中上述 YAG 奈米粒子層具有介於約 2 奈米至約 200 奈米之間的粒徑分佈。

29. 如申請專利範圍第 28 項所述之能將藍光轉變為黃光的光學膜，上述 YAG 奈米粒子層包括摻雜鈾的 YAG 磷光體。

30. 一種白光發光元件，包括如申請專利範圍第 28 項所述之至少一光學膜。

31. 一種白光發光元件，包括：

能發射藍光的光源；以及

Ce^{3+} -YAG 磷光體，上述 Ce^{3+} -YAG 磷光體包括具有介於約 2 奈米至約 200 奈米的粒徑分佈的 Ce^{3+} -YAG 奈米粒子，其中上述 Ce^{3+} -YAG 奈米粒子藉由如申請專利範圍第 1 項所述之製程所製造。

32. 一種藉由如申請專利範圍第 1 項所述之製程所製造的多個 Ce^{3+} -YAG 奈米粒子。

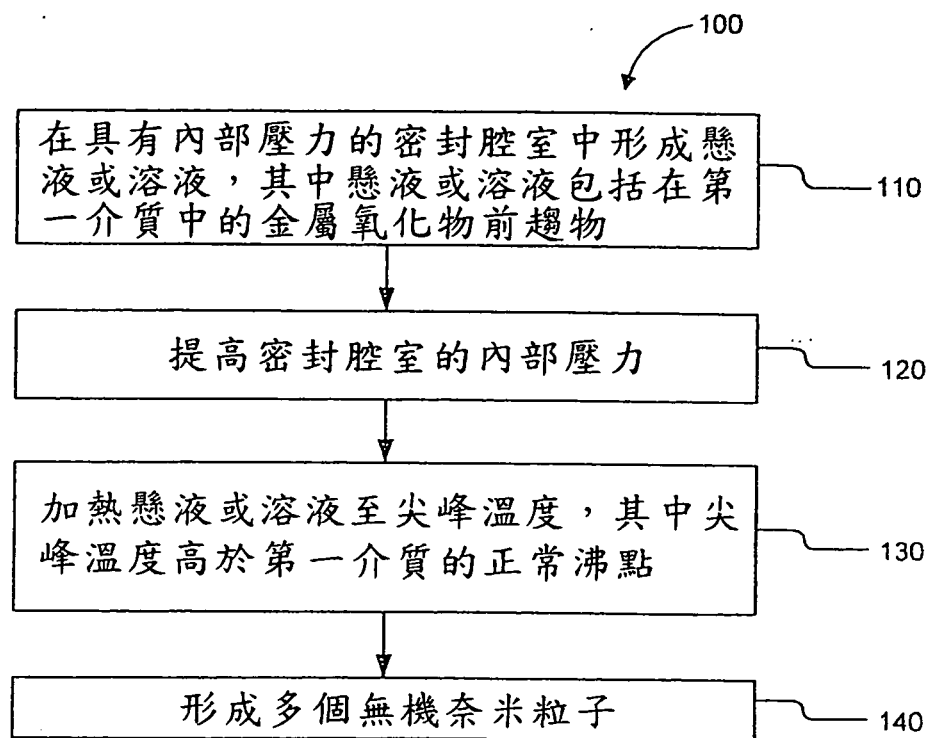


圖 1

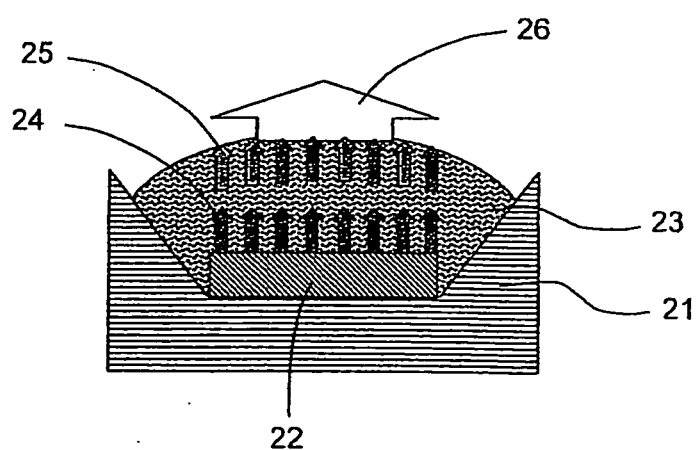


圖 2

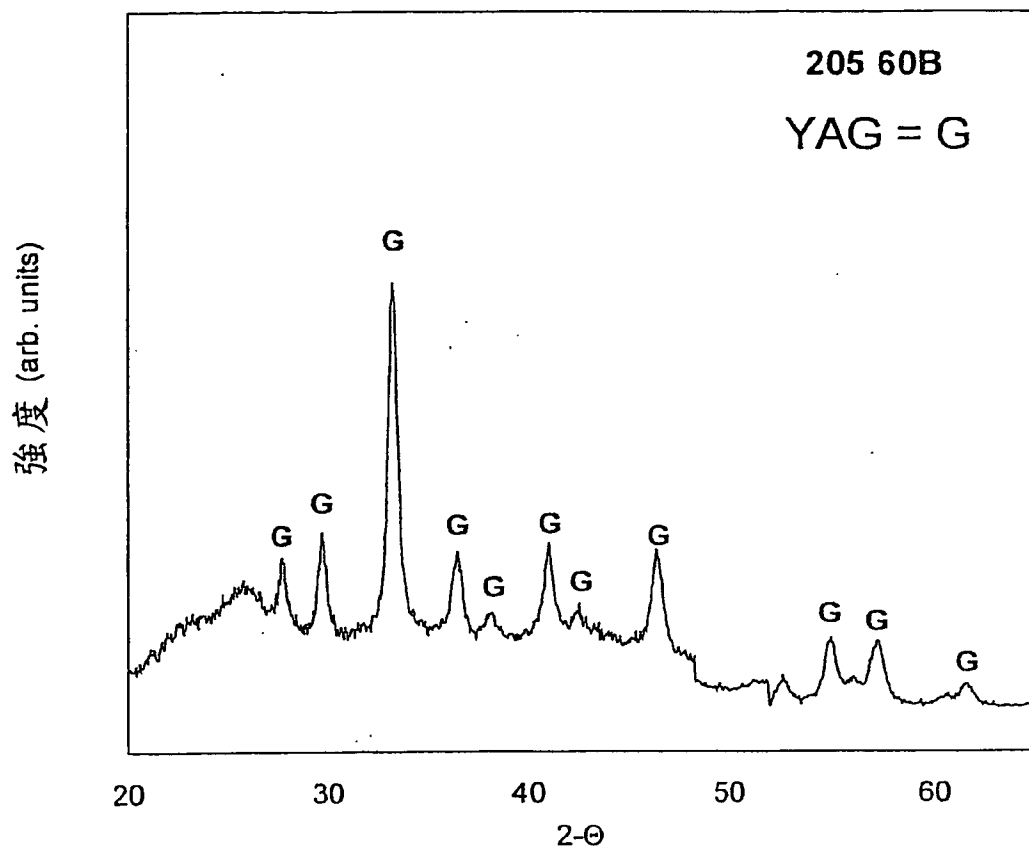


圖 3

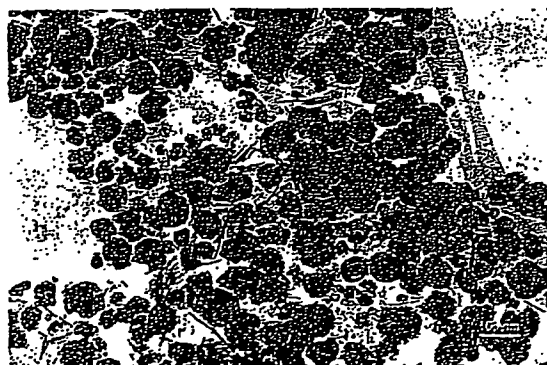


圖 4