

(21)申請案號：098141751

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09K11/02 (2006.01)

C09K11/59 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2008/12/08 德國 102008060680.4

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：溫克勒 豪格 WINKLER, HOLGER (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 24 頁

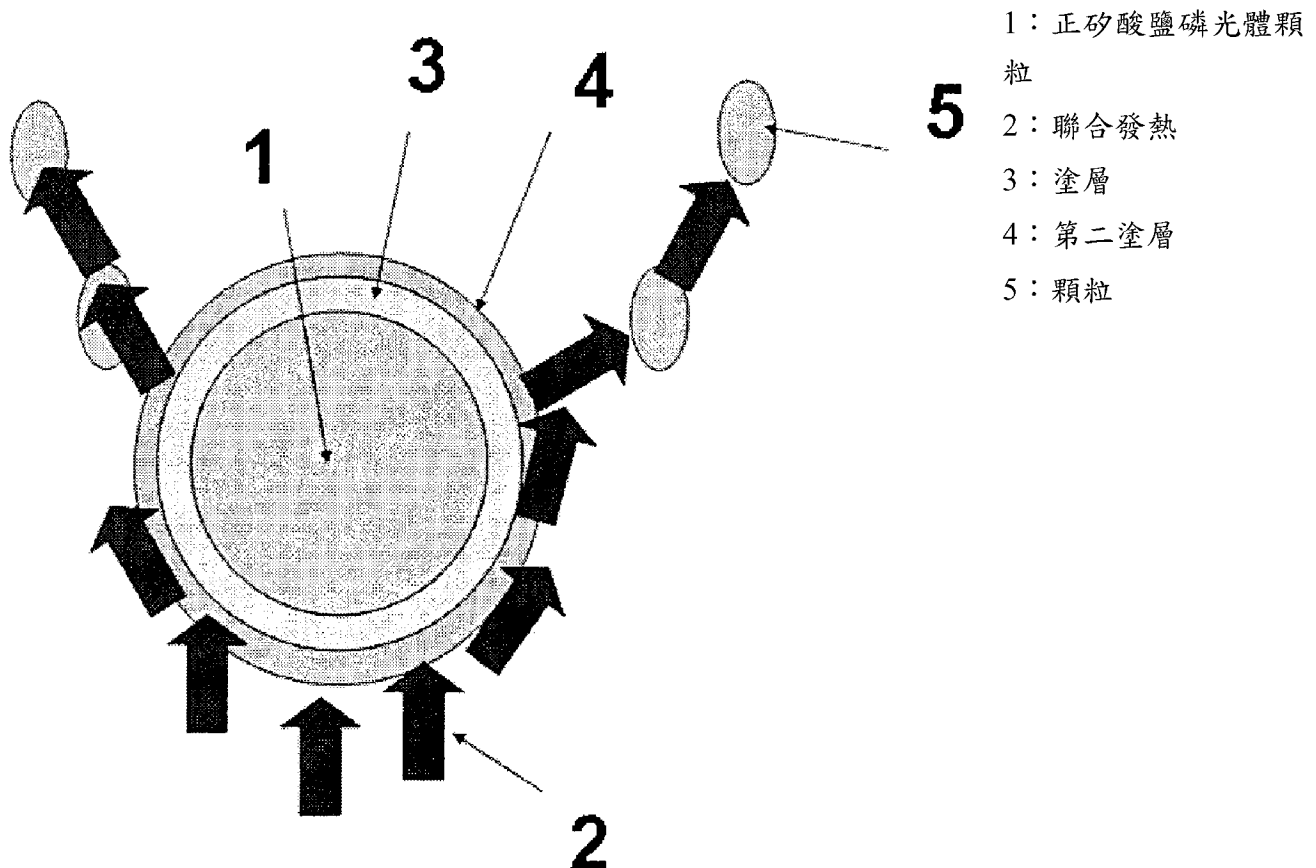
(54)名稱

表面經改質之矽酸鹽磷光體

SURFACE-MODIFIED SILICATE PHOSPHORS

(57)摘要

本發明係關於一種基於發光顆粒之表面經改質之磷光體顆粒，該等發光顆粒包括至少一種選自矽酸鹽磷光體群組之發光化合物，其中於該發光顆粒上施加至少一層具有 $< 20\text{W/mK}$ 之導熱性之塗層，及至少一層具有 $> 20\text{W/mK}$ 之導熱性之第二塗層，且有關一種製造方法。



(21)申請案號：098141751

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : C09K11/02 (2006.01)

C09K11/59 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2008/12/08 德國 102008060680.4

(71)申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：溫克勒 豪格 WINKLER, HOLGER (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：2 共 24 頁

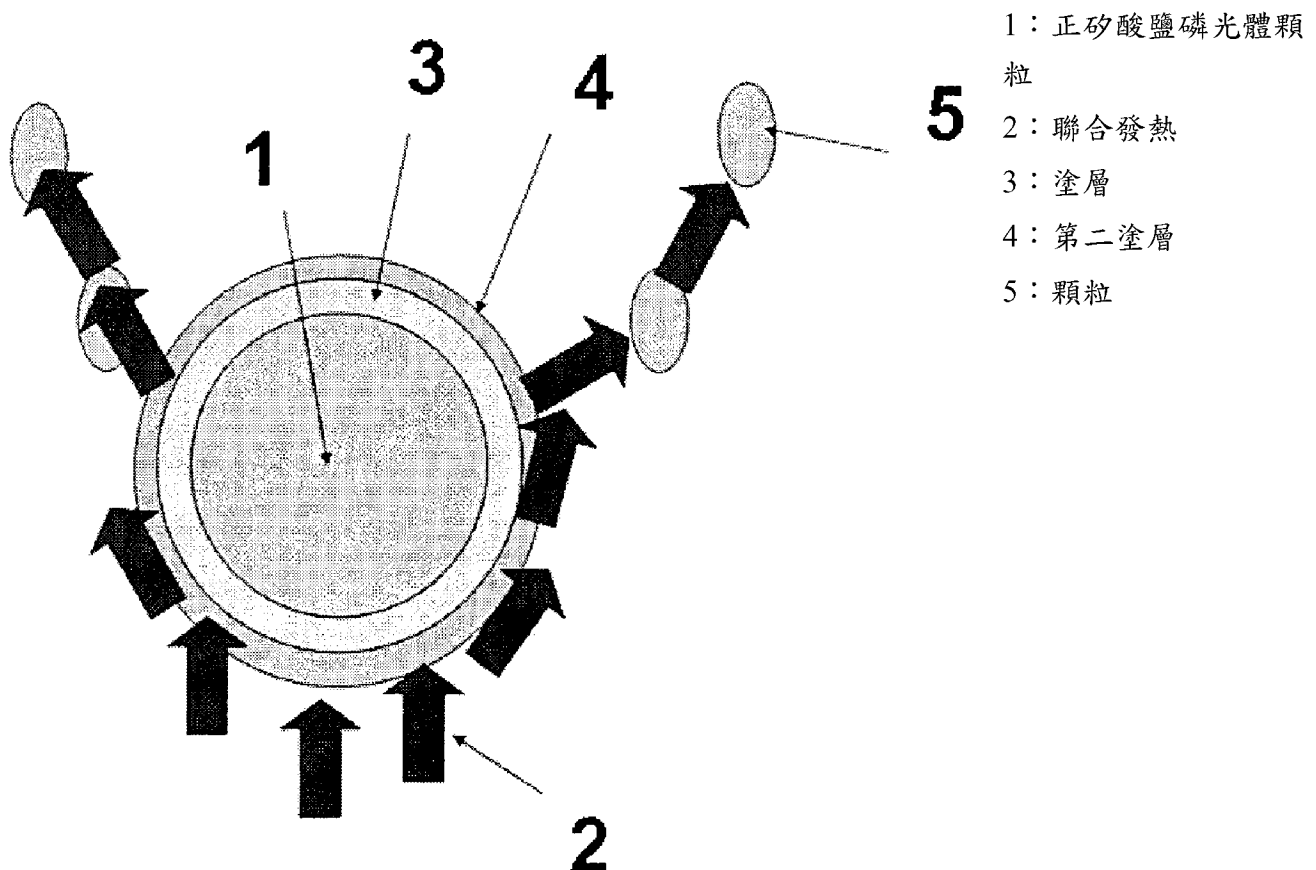
(54)名稱

表面經改質之矽酸鹽磷光體

SURFACE-MODIFIED SILICATE PHOSPHORS

(57)摘要

本發明係關於一種基於發光顆粒之表面經改質之磷光體顆粒，該等發光顆粒包括至少一種選自矽酸鹽磷光體群組之發光化合物，其中於該發光顆粒上施加至少一層具有 $< 20\text{W/mK}$ 之導熱性之塗層，及至少一層具有 $> 20\text{W/mK}$ 之導熱性之第二塗層，且有關一種製造方法。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種基於矽酸鹽磷光體之發光顆粒之表面經改質之磷光體，其中於該發光顆粒上施加至少一層具有 $<20\text{ W/mK}$ 之導熱性之塗層，及至少一層具有 $>20\text{ W/mK}$ 之導熱性之第二塗層，及有關製造方法及其於白色LED中作為轉換磷光體之用途。

【先前技術】

LED晶片作業期間所形成之熱量導致整個LED升溫。雖然熱量可在一定程度上消散，然而磷光體變暖卻不可避免地發生。大體上，磷光體在一較高作業溫度下之效率比在較低溫度下低。此情況(熟習此項技術者所知之「熱淬滅」)源自磷光體中之晶格振動係受不斷升高的溫度激發之事實，其在更大程度上導致非放射性過程發生，即磷光體之螢光被減弱或淬滅。熱淬滅的程度取決於磷光體的化學組成：磷光體例如LuAG:Ce實際上不展現熱淬滅，而正矽酸鹽則具有熱淬滅，使得在 150°C 工作溫度下的螢光降至室溫下之螢光之約50%。就使用於尤其是功率LED中使用正矽酸鹽而言，若熱淬滅減少則為宜。

JP-4304290A揭示一種磷光體，其具有一鑽石塗層以減少熱淬滅及改進化學穩定性。

WO 91/10715描述一種磷光體例如矽酸鋅或鹵磷酸鈣，其具有二氧化矽塗層及氧化鋁塗層。

WO 99/27033描述一種磷光體例如硫化銅、硫化鋅或硫

化鎢，其具有一類鑽石碳塗層。此等磷光體顆粒可進一步具有透明無機或有機塗層。

【發明內容】

本發明之目的係以減少上述熱淬滅問題之方式塗佈矽酸鹽磷光體。

出人意料的是，已發現藉由塗佈根據洋蔥皮模型(見圖2)之矽酸鹽磷光體可減少熱淬滅效應。

本發明因此係關於一種基於發光顆粒之表面經改質之磷光體顆粒，該等顆粒包括至少一種選自矽酸鹽磷光體之群組之發光化合物，其中於該發光顆粒上施加至少一層具有 $<20\text{ W/mK}$ 之導熱性之塗層及至少一層具有 $>20\text{ W/mK}$ 之導熱性之第二塗層。

首先於矽酸鹽磷光體上提供一材料之第一塗層，該材料係光學上透明且具有低導熱性。隨後由同樣光學上透明且具有高導熱性的材料構建該第二塗層。

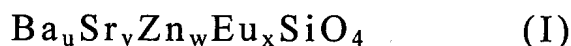
若從LED晶片中傳來的熱量被饋送至磷光體，則該第二塗層能夠在磷光體周圍轉移熱量。設於磷光體與該第二塗層之間之該第一塗層防止熱量進入磷光體。因此，磷光體升溫較少且發光更加明亮。

具有 $<20\text{ W/mK}$ 之導熱性之該第一塗層之厚度係介於 3 nm 與 500 nm 之間；該第二塗層之厚度係介於 3 nm 與 600 nm 之間。

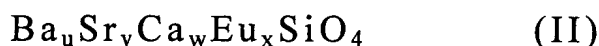
進一步較佳實施例在於以多個順序在磷光體周圍構建兩個塗層：磷光體-第一塗層-第二塗層-第一塗層，第二塗

層-第一塗層，第二塗層-第一塗層等。

該發光顆粒較佳地包括至少一種選自下列群組之發光化合物：



及/或



其中 $u+v+w+x=2$ 。

該第一塗層較好包括奈米顆粒及/或Si、Zr、Ti之氧化物層及/或其等之混合物層。最好為氧化矽塗層，因為其具有特別大量的可用反應性羥基，其簡化有機塗層之進一步黏附。

如熟習此項技術者所知，該第一塗層較好具有一非晶形結構且可為多孔，其進一步減少導熱性(「聚苯乙烯發泡效應」)。

術語「多孔」意指一材料之表面上之平均孔開口。根據本發明之經塗佈之磷光體表面較佳地係介孔或大孔，其中「介孔」描述介於2 nm與50 nm之間之孔開口且「大孔」描述>50 nm之孔大小。

此塗層之導熱性較好係介於0.1 W/mK與10 W/mK之間。

該第一及第二塗層較好係實質上透明，即其等必須為各情況中使用的轉換磷光體的激發光譜及其發射光譜兩者均確保90%至100%的透明度。另一方面，本發明塗層對於不對應激發及發射波長之所有波長的透明度亦可小於90%至100%。

隨後對經塗佈之磷光體顆粒提供一進一步塗層，該塗層具有 $>20\text{ W/mK}$ 之導熱性，其較好包括具有一鑽石結構之碳或氧化鋁、氧化鋅、氧化鎂及/或氧化鈹。此塗層亦可藉由濕式化學方法或使用一氣相沈積方法(經由CVD或PVD方法)實行。此第二塗層亦可為多孔，但較好由一連續層組成或亦可由奈米顆粒組成。後者具有一 3 nm 至 100 nm 之直徑。此塗層之導熱性係較好介於 25 W/mK 與 2500 W/mK 之間。

具有鑽石結構的碳層具有優點，即其等具有可達 2200 W/mK 之特別高的導熱性。

本發明磷光體之顆粒大小係介於 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 與 $40\text{ }\mu\text{m}$ 之間，較佳地介於 $2\text{ }\mu\text{m}$ 與 $20\text{ }\mu\text{m}$ 之間。

本發明塗層並非必然均勻，而是亦可以島之形式或液滴之形式位於顆粒之表面。

根據本發明，以此方式塗佈或表面經改質之磷光體顆粒亦可進行官能基化以使表面性質與黏結劑的表面性質匹配。熟習此項技術者已知此促進磷光體在黏結劑中更均勻地混合，其改進應用性質。

此外，本發明係關於一種用於製造表面經改質之磷光體顆粒之方法，其特徵為包括以下步驟：

- a. 藉由混合至少兩種起始材料與至少一種摻雜物而製造磷光體顆粒及在 $T>150^{\circ}\text{C}$ 之溫度 T 下進行熱處理；
- b. 在一濕式化學或氣相沈積方法中以具有 $<20\text{ W/mK}$ 之導熱性之塗層塗佈磷光體顆粒；

c. 塗敷至少一層具有 >20 W/mK之導熱性之進一步塗層。

磷光體顆粒之塗佈最好使用濕式化學方法藉由金屬、過渡金屬或半金屬氧化物或氫氧化物在含水分散液中沈澱而實行。為達此目的，使發光顆粒或未塗佈之磷光體懸浮於反應器中之水中，且藉由同時計量加入至少一金屬鹽及至少一沈澱劑並進行攪拌而被塗佈金屬氧化物或氫氧化物。

作為金屬鹽之一替代物，亦可計量加入有機金屬化合物(例如金屬醇鹽)，該等有機金屬化合物隨後藉由水解分解形成金屬氧化物或氫氧化物。塗佈發光顆粒的另一可能方式係藉由溶膠-凝膠法在一有機溶劑(例如，舉例而言，乙醇或甲醇)中塗佈。此方法特別適合於水敏感材料及酸或鹼敏感物質。

根據本發明之進一步方法係在混合床反應器的協助下進行塗佈，將相對較小、預成形顆粒吸附至待塗佈材料之表面及進行氣相塗佈(例如藉由物理氣相沈積(=PVD)或化學氣相沈積(=CVD))。

用於製造根據本發明之發光顆粒或矽酸鹽磷光體顆粒之起始材料如上所述由基體材料(例如鋁、鋇或矽之鹽溶液)及至少一種摻雜物(例如鎔、銻、錳及/或鋅，較佳為鎔)所組成。適當的起始材料係無機及/或有機物質例如硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、羧酸鹽、醇鹽、醋酸鹽、草酸鹽、鹵化物、硫酸鹽、有機金屬化合物、金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土之氫氧化物及/或氧化物，其

等係溶解及/或懸浮於無機及/或有機液體中。較佳使用混合硝酸鹽溶液及氧化物溶液，其等包括必要化學計量比之相應元素。

對於濕式化學製造由例如硝酸鋇、硝酸鋁、高分散氧化矽、氯化銨及硝酸鎔六水合物溶液之混合液所組成的之發光顆粒而言，下列已知方法係較佳：

- 使用 NH_4HCO_3 溶液協同沈澱(見例如 *Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg. Chem.* 2002)
- 使用檸檬酸及乙二醇溶液之 Pecchini 方法(見例如 *Annual Review of Materials Research* 第36卷：2006，第281-331頁)
- 使用尿素的燃燒方法
- 含水或有機鹽溶液(起始材料)的噴霧乾燥
- 含水或有機鹽溶液(起始材料)的噴霧熱解

在對根據本發明特別有利之上述協同沈澱之例中，於(例如)相應磷光體起始材料之氯化物或硝酸鹽溶液中加入 NH_4HCO_3 溶液，導致磷光體前驅物的形成。

在 Pecchini 方法中，在室溫下，於(例如)上述相應磷光體起始材料之硝酸鹽溶液中加入一由檸檬酸及乙二醇所組成之沈澱劑，且隨後加熱混合物。黏度的增加導致磷光體前驅物的形成。

在已知的燃燒方法中，例如將(例如)上述相應磷光體起始材料之硝酸鹽溶液溶解於水中，隨後使溶液回流，並加入尿素，其導致磷光體前驅物的緩慢形成。

噴霧熱解係該等氣溶膠方法之一種，其特徵為將溶液、懸浮液或分散液噴霧至以各種方式加熱之反應空間(反應器)中並形成及沈積固體顆粒。與在 $<200^{\circ}\text{C}$ 之熱氣體溫度下進行之噴霧乾燥相反，噴霧熱解為一高溫方法，除溶劑蒸發之外，包含所使用的起始材料(例如鹽)的熱分解及物質(例如氧化物或混合氧化物)的再形成。

WO 2007/144060(Merck)中詳細描述上述五種方法形式，該案以引用的方式全文併入本申請案之內容中。

根據本發明之表面經改質之磷光體顆粒可使用各種濕式化學方法藉由下列方式製造：

- 1) 成份的均勻沈澱，接著溶劑分離及單步驟或多步驟熱再處理，其中該等步驟之一者可在一還原氛圍中實行，
- 2) 細分散混合物(例如在噴霧方法的協助下)，並移除溶劑，接著單步驟或多步驟熱再處理，其中該等步驟之一者可在一還原氛圍中實行，或
- 3) 細分散混合物(例如在噴霧方法的協助下)，並與熱解一起移除溶劑，接著單步驟或多步驟熱再處理，其中該等步驟之一者可在一還原氛圍中實行，
- 4) 隨後用濕式化學方法塗佈在方法1至3的協助下所製備的磷光體。

磷光體的濕式化學製備較好藉由沈澱及/或溶膠-凝膠法實行。

在上述熱後處理中，至少部分地在還原條件(例如使用

一氧化碳、形成氣體、純氫、氫與惰性氣體之混合物或至少真空或缺氧氛圍)下實行鍛燒係較佳。

通常，亦可使用固態擴散法製備根據本發明之未塗佈磷光體，但此導致上述缺點。

在上述方法協助下，可製造任何所要外形之磷光體顆粒，例如球形顆粒、薄片及結構化材料及陶瓷。

本發明磷光體可額外地在一寬範圍內被激發，該範圍從約250 nm延伸至560 nm，較佳地為380 nm至約500 nm。此等磷光體因此適合藉由UV或藍色發光主光源，例如LED或習知放電燈(例如，基於Hg)激發。

此外，本發明係關於一種發光單元，該單元具有至少一主光源，該主光源的發射最大值在從250 nm至530 nm的範圍內延伸，較佳地從380 nm至500 nm，其中主輻射係藉由本發明之表面經改質之磷光體部分地或完全地轉換為更長波長的輻射。此發光單元較佳地發射白色光或具有一特定色彩點之光(色彩隨選概念)。

在根據本發明之該發光單元之一較佳實施例中，若以1至20重量%之濃度將第二塗層材料之顆粒引入磷光體周圍之黏結劑(矽酮或環氧樹脂)中，則可藉由雙重塗層增強熱轉移效應。此等顆粒作為熱導路徑發生作用且將熱量從遠離磷光體的該第二塗層傳導至LED的表面(見圖2)。顆粒大小係介於30 nm與1.5 μm 之間。

在根據本發明之該發光單元之一較佳實施例中，該光源係尤其是化學式為 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 之一發光氮化銦鋁鎵，其中

$0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$, 且 $i+j+k=1$ 。

此類光源之可能形式為熟習此項技術者所知。其等可為具有各種結構之發光LED晶片。

在根據本發明之該發光單元之一進一步較佳實施例中，該光源係一基於ZnO、TCO(透明導電氧化物)、ZnSe或SiC之發光配置，或一基於一有機發光層(OLED)之配置。

在根據本發明之該發光單元之一進一步較佳實施例中，該光源係一展現電致發光及/或光致發光之光源。此外，該光源亦可為一電漿或放電光源。

本發明磷光體可在樹脂(例如環氧樹脂或矽酮樹脂)中分散，該樹脂係直接配置於該主光源上或依據用途而配置於遠離該主光源之位置(後者配置亦包含「遠程磷光體技術」)。遠程磷光體技術之優點係為熟習此項技術者所知且披露於(例如)下列公開案：Japanese Journ. of Appl. Phys. 第44卷，第21號(2005)，第649至651行。

在一進一步實施例中，較好藉一光導配置達成經塗佈之磷光體與該主光源之間之光學耦合。

此使得主光源可安裝於一中心位置，且可使用光導裝置(例如，舉例而言，光導纖維)光學地耦合至磷光體。依此，可達成與發光期望相符且僅由一或不同磷光體及一光導體所組成之燈，該燈係經配置以形成一光幕，該光導體係耦合至主光源。依此，可將一強主光源定位於一有利於電安裝之位置且可在任何所要位置安裝包括耦合至該等光導體之磷光體之燈，無需進一步電連線，而僅需藉由放置

光導體。

此外，本發明係關於將本發明磷光體用於將來自發光二極體之藍色或近UV發射進行部分或完全轉換。

此外，本發明係關於將本發明磷光體用於電致發光材料舉例而言，例如電致發光膜(亦稱發光膜或光膜)中，其中將例如硫化鋅或摻雜 Mn^{2+} 、 Cu^+ 或 Ag^+ 的硫化鋅用作發射體，該發射體在黃綠區域發射。電致發光膜的應用領域係例如汽車、火車、輪船及飛機或亦包括家用電器、花園設備、測量儀器或運動及休閒設備中之例如廣告、液晶顯示螢幕(LC顯示器)及薄膜電晶體(TFT)顯示器的顯示背光、自發光車輛牌照、地板圖形(與一耐壓及防滑層壓板結合)、顯示器及/或控制元件。

下列實例旨在闡釋本發明。然而，決不應將其等視為限制。所有可用於組合物的化合物或成份係已知或可購得或可藉由已知方法合成。實例中所指示之溫度始終以 $^{\circ}\text{C}$ 提供。此外，在發明內容及在實例中，組合物中所添加的化合物數量理所當然始終添加至總計達100%。所提供的百分比資料應始終與既定關聯相關。然而，其等通常始終關於所示的部分數量或總數量之重量。

【實施方式】

下文參考操作實例更詳細地解釋本發明。

實例

操作實例1：將 SiO_2 塗佈至磷光體粉末 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ (產生活性羥基)

將50克磷光體分散於25℃之750毫升乙醇中。在5分鐘的過程中，通入10毫升四甲氧矽烷並攪拌。隨後在30分鐘的過程中將70毫升濃縮氨溶液計量加入該分散液中，並使混合物再激烈攪拌30分鐘。在一進一步步驟中，在60分鐘的過程中，將35毫升四甲氧矽烷計量加入該混合物中，並使混合物再攪拌3小時。藉由過濾將固體分離，且用乙醇沖洗濾餅並在200℃下將濾餅乾燥24小時。

以具有 $>20\text{ W/mK}$ 之導熱性之第二層塗佈至實例1的磷光體
操作實例2：以氧化鋅塗佈

將50克實例1的固體分散在一升水中。用氨溶液將混合物調整至pH為8，將溫度調整至70℃，並將30克溶解於500毫升水中的硝酸鋅通入並攪拌。隨後再攪拌混合物2小時並藉由過濾將固體分離。以水沖洗濾餅兩次後，於200℃下乾燥固體。

依此方式塗佈的磷光體隨後可用於LED。

操作實例3：以氧化鉍塗佈

將50克實例1的固體分散在一升水中。用氨溶液將混合物調整至pH為8，將溫度調整至80℃，將20克溶解於500毫升水中的硝酸鉍通入並攪拌。隨後再攪拌混合物2小時並藉由過濾將固體分離。以水沖洗濾餅兩次後，於200℃下乾燥固體。

依此方式塗佈的磷光體隨後可用於LED。

操作實例4：藉CVD方法以鑽石進行塗佈

將電漿CVD鑽石塗佈至顆粒係為實習此項技術者所熟知

且特別描述於 Okuda et al., Science and Technology of Advanced Materials 8 (2007) 624-634。該方法描述如下：

在一爐中於空氣氛圍中將5克實例1中的粉末於300°C下加熱6小時。冷卻後，將一金剛砂船中之粉末轉移至一低壓PE(電漿輔助)CVD反應器中，該反應器由一石英管組成。在4.5 sccm(CH₄)及75 sccm(H₂)之流速下從CH₄/H₂電漿(13.56 MHz)沈積鑽石層。沈積時間為3小時。

經塗佈之磷光體隨後可安裝於LED中。

操作實例5：以SiO₂-ZnO-SiO₂-ZnO多層塗佈

對實例2a的材料提供一進一步SiO₂及ZnO雙層。為此目的，將50克實例2的材料分散於25°C之750毫升乙醇中。在5分鐘的過程中，將15毫升四甲氧矽烷通入並攪拌。隨後在30分鐘的過程中，將80毫升濃縮氨溶液計量加入該分散液中，並使該混合物激烈攪拌30分鐘。在一進一步步驟中，在60分鐘的過程中，將53毫升四甲氧矽烷計量加入該分散液，並使混合物再攪拌3小時。藉由過濾將固體分離，且用乙醇沖洗濾餅並在200°C下將濾餅乾燥24小時。將50克此材料分散於1升水中。用氨溶液將混合物調整至pH為8，將溫度調整至70°C，將45克之溶解於500毫升水中的硝酸鋅通入並攪拌。隨後再攪拌混合物2小時並藉由過濾將固體分離。以水沖洗濾餅兩次後，於200°C下乾燥固體。

依此方式塗佈的磷光體隨後可用於LED。

操作實例6：以SiO₂-BeO-SiO₂-BeO多層塗佈

對實例2b的材料提供一進一步SiO₂及BeO雙層。為此目的，將50克實例2的材料分散於25℃之750毫升乙醇中。在5分鐘的過程中，將15毫升四甲氧矽烷通入並攪拌。隨後在30分鐘的過程中，將80毫升濃縮氨溶液計量加入該分散液中，並使混合物再激烈攪拌30分鐘。在一進一步步驟中，在60分鐘的過程中，將53毫升四甲氧矽烷計量加入該分散液中，並使混合物再攪拌3小時。藉由過濾將固體分離，且以乙醇沖洗濾餅並在200℃下將濾餅乾燥24小時。將50克此材料分散於1升水中。用氨溶液將混合物調整至pH為8，將溫度調整至80℃，並將30克溶解於500毫升水中的硝酸鉍通入並攪拌。隨後再攪拌混合物2小時並藉由過濾將固體分離。以水沖洗濾餅兩次後，於200℃下乾燥固體。

依此方式塗佈的磷光體隨後可用於LED。

操作實例7：以矽烷將表面官能基化，特別是對矽酮黏結劑A

激烈攪拌下使50克實例2a或2b或實例4a或4b的材料懸浮於750毫升水中。使用5重量%之H₂SO₄將該懸浮液的pH調整為pH=6.5並將懸浮液加熱至75℃。隨後在75分鐘的過程中，將3克Silquest A-1110[γ-胺基丙基三甲氧基矽烷]與Silquest A-1524[γ-脲丙基三甲氧基矽烷]之1：2混合物計量加入該懸浮液中，並適度攪拌。在添加完成時，隨後再將混合物攪拌15分鐘以完成矽烷與該表面之偶合。使用5重量%之H₂SO₄將pH校正至6.5。

隨後將懸浮液過濾，用去離子水沖洗固體直至無鹽。可於140℃下執行乾燥20小時。依此方式塗佈的磷光體粉末可直接安裝於LED中。

操作實例8：以乙烯基矽烷將表面官能基化，特別是對矽酮黏結劑B

激烈攪拌下使50克實例2a或2b或實例4a或4b的材料懸浮於750毫升水中。使用5重量%之 H_2SO_4 將懸浮液的pH調整為pH=6.8並將懸浮液加熱至75℃。隨後在90分鐘的過程中，將3克Silquest A-174[γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲基氧矽烷]與Silquest A-151[乙烯基三乙氧基矽烷]之1：2混合物計量加入懸浮液中，並適度攪拌。在添加完成時，隨後再將混合物攪拌15分鐘以完成矽烷與該表面之偶合。使用5重量%之 H_2SO_4 將pH校正至6.5。隨後將懸浮液過濾，以去離子水沖洗固體直至無鹽。可於140℃下執行乾燥20小時。依此方式塗佈的磷光體粉末可直接安裝於LED中。

【圖式簡單說明】

圖1顯示正矽酸鹽磷光體顆粒(1)，其係嵌入一黏結劑(例如矽酮或環氧樹脂)(顯示為白色背景)中且位於LED晶片(未顯示)上。在LED作業及藉樹脂與矽酸鹽磷光體顆粒(1)聯合發熱(2)期間，磷光體逐漸失去亮度。

圖2顯示正矽酸鹽磷光體顆粒(1)，其塗佈有一塗層(3)，該塗層包括一具有 $<20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之透明材料，該塗層用作熱保護屏蔽。至少一層第二塗層(4)位於該第一塗層上，該第二塗層包括一具有 $>20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之透明材

料。此第二塗層將熱量從磷光體上導離。高導熱性之該第二塗層之一些顆粒(5)脫離且隨後分散於黏結劑(樹脂)中。

【主要元件符號說明】

- 1 正矽酸鹽磷光體顆粒
- 2 聯合發熱
- 3 塗層
- 4 第二塗層
- 5 顆粒

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： 98141751

※申請日： 98.12.7

※IPC 分類：C09K 11/02 (2006.01)

C09K 11/59 (2006.01)

H01L 33/50 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

表面經改質之矽酸鹽磷光體

SURFACE-MODIFIED SILICATE PHOSPHORS

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種基於發光顆粒之表面經改質之磷光體顆粒，該等發光顆粒包括至少一種選自矽酸鹽磷光體群組之發光化合物，其中於該發光顆粒上施加至少一層具有 $<20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之塗層，及至少一層具有 $>20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之第二塗層，且有關一種製造方法。

三、英文發明摘要：

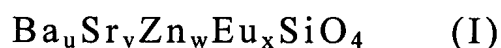
The invention relates to surface-modified phosphor particles based on luminescent particles which comprise at least one luminescent compound selected from the group of the silicate phosphors, where at least one coating having a thermal conductivity of $<20 \text{ W/mK}$ and at least one second coating having a thermal conductivity of $>20 \text{ W/mK}$ have been applied to the luminescent particles, and to a production process.

七、申請專利範圍：

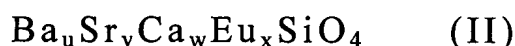
1. 一種基於發光顆粒的表面經改質之磷光體顆粒，該等發光顆粒包括至少一種選自矽酸鹽磷光體群組之發光化合物，

該磷光體顆粒之特徵為已於該發光顆粒上施加至少一層具有 $<20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之塗層，及至少一層具有 $>20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之第二塗層。

2. 如請求項1之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為該等發光顆粒包括至少一種選自下列群組之發光化合物。



及/或



其中 $u+v+w+x=2$ 。

3. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為具有 $<20 \text{ W/mK}$ 之導熱性之該塗層包括Si、Zr、Ti之氧化物及/或其等之混合物。
4. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為該第二塗層包括碳層、 Al_2O_3 、ZnO、MgO或BeO及/或其等之混合物。
5. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為該第一塗層具有介於 0.1 W/mK 與 10 W/mK 之間之導熱性。
6. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為該第二塗層具有介於 25 W/mK 與 2500 W/mK 之間之導熱性。

7. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為該等磷光體顆粒之顆粒大小係介於 $0.5\ \mu\text{m}$ 與 $40\ \mu\text{m}$ 之間。
8. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為具有 $<20\ \text{W/mK}$ 之導熱性之該塗層及具有 $>20\ \text{W/mK}$ 之導熱性之該塗層係實質上透明。
9. 如請求項1或2之表面經改質之磷光體顆粒，其特徵為具有 $<20\ \text{W/mK}$ 之導熱性之該塗層係非晶形及/或多孔。
10. 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，其特徵為包括下列步驟：
 - a) 藉由混合至少兩種起始材料與至少一種摻雜物而製造磷光體顆粒及在 $T>150^{\circ}\text{C}$ 之溫度 T 下進行熱處理；
 - b) 在一濕式化學或氣相沈積方法中以一具有 $<20\ \text{W/mK}$ 之導熱性之塗層塗佈該磷光體顆粒；
 - c) 塗敷至少一具有 $>20\ \text{W/mK}$ 之導熱性之進一步塗層。
11. 如請求項10之方法，其特徵為該等塗層係實質上透明。
12. 如請求項10或11之方法，其特徵為所使用的該第一塗層包括奈米顆粒及/或Si、Zr、Ti之氧化物層或其等之混合物層。
13. 如請求項10或11之方法，其特徵為該磷光體係使用濕式化學方法藉由溶膠-凝膠法及沈澱法從有機及/或無機金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土鹽製備。
14. 如請求項10或11之方法，其特徵為塗佈至少一種金屬、過渡金屬或半金屬氧化物係藉由添加非揮發性鹽及\或有機金屬化合物之含水或不含水溶液而實行。

15. 如請求項10或11之方法，其特徵為該第二塗層包括碳層、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 或 BeO 及/或其等之混合物。
16. 一種具有至少一個主光源之發光單元，該發光單元之發射最大值係在250 nm至530 nm的範圍內，較佳地介於380 nm與500 nm之間，其中此輻射係藉由如請求項1至9中任一項之表面經改質之磷光體部分地或完全地轉換為更長波長的輻射。
17. 如請求項16之發光單元，其特徵為將1至20重量%之由該等表面經改質之磷光體顆粒之該第二塗層之材料所組成之顆粒係分散於周圍黏結劑樹脂中。
18. 如請求項16之發光單元，其特徵為該光源係發光氮化銦鋁鎵，特定言之係化學式為 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 之發光氮化銦鋁鎵，其中 $0 \leq i$ ， $0 \leq j$ ， $0 \leq k$ ，且 $i+j+k=1$ 。
19. 如請求項16之發光單元，其特徵為該磷光體係直接配置於該主光源上及/或與其遠離配置。
20. 如請求項16之發光單元，其特徵為該磷光體與該主光源之間之光學耦合係藉由一光導配置而達成。
21. 如請求項16之發光單元，其特徵為該光源係一基於有機發光層之材料。
22. 如請求項16之發光單元，其特徵為該光源係一展現電致發光及/或光致發光之光源。
23. 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，係用作為轉換磷光體以將主輻射轉換為根據色彩隨選概念之一特定色彩點。

24. 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，係用於將藍色或近UV發射轉換為可見白色輻射。

八、圖式：

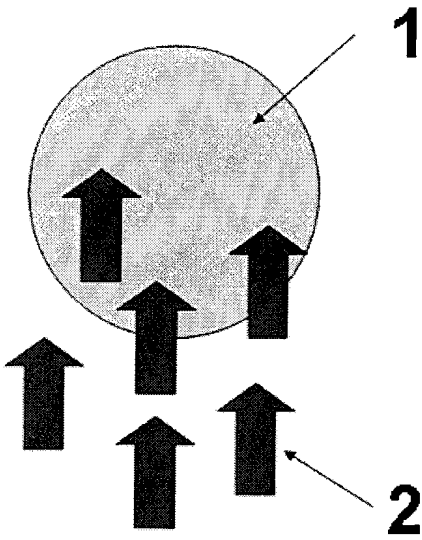


圖 1

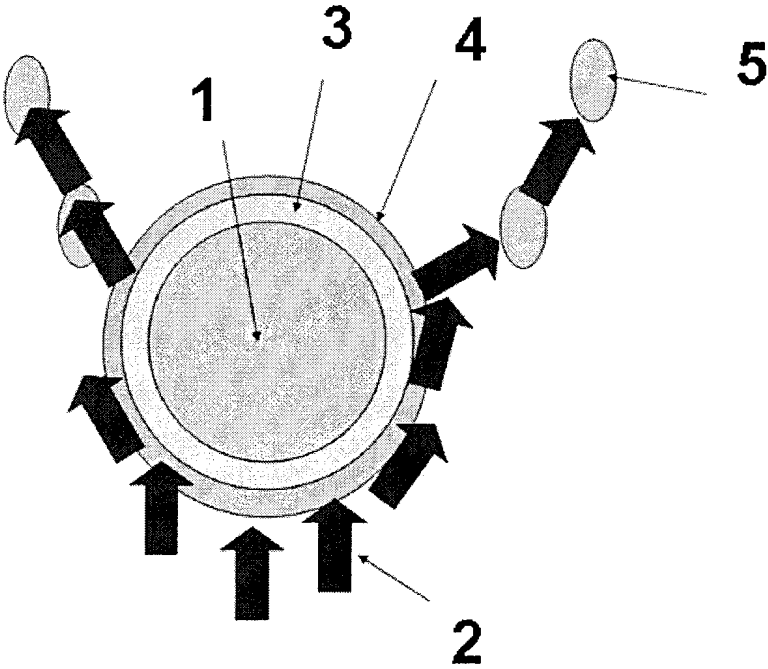


圖 2

四、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 正矽酸鹽磷光體顆粒
- 2 聯合發熱
- 3 塗層
- 4 第二塗層
- 5 顆粒

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)