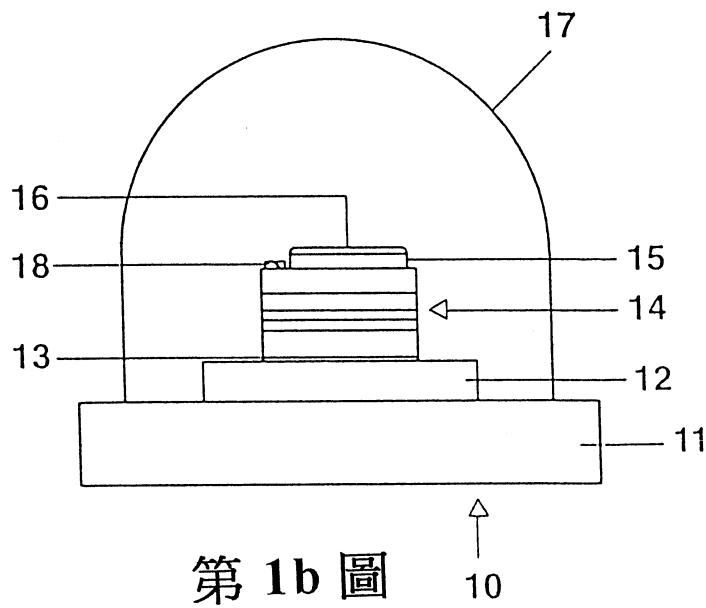
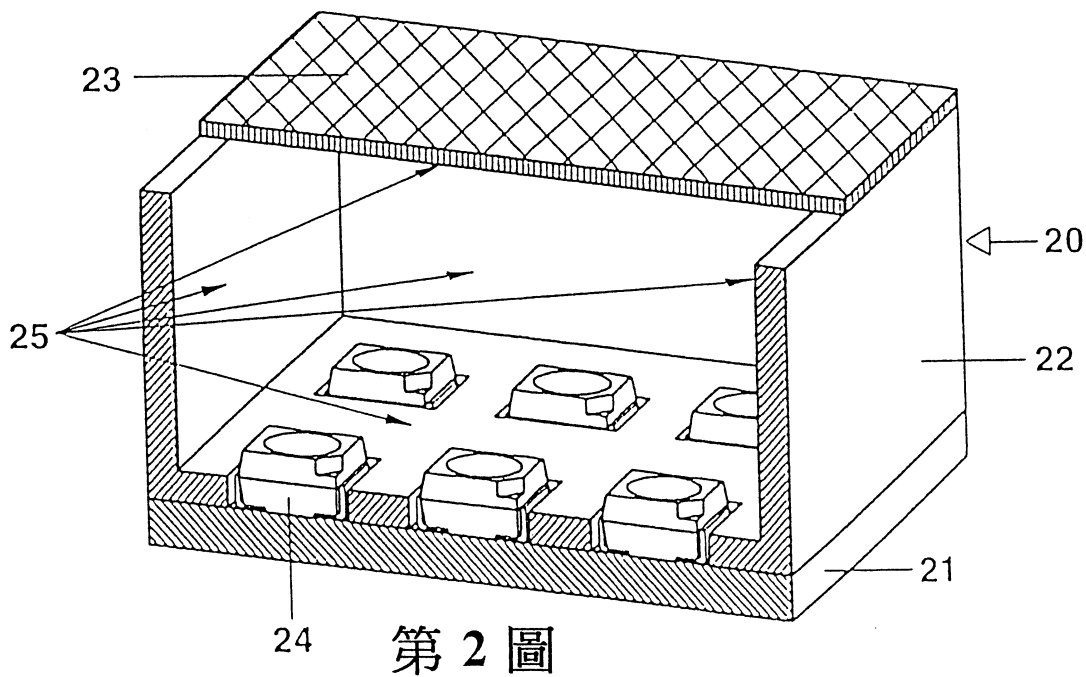


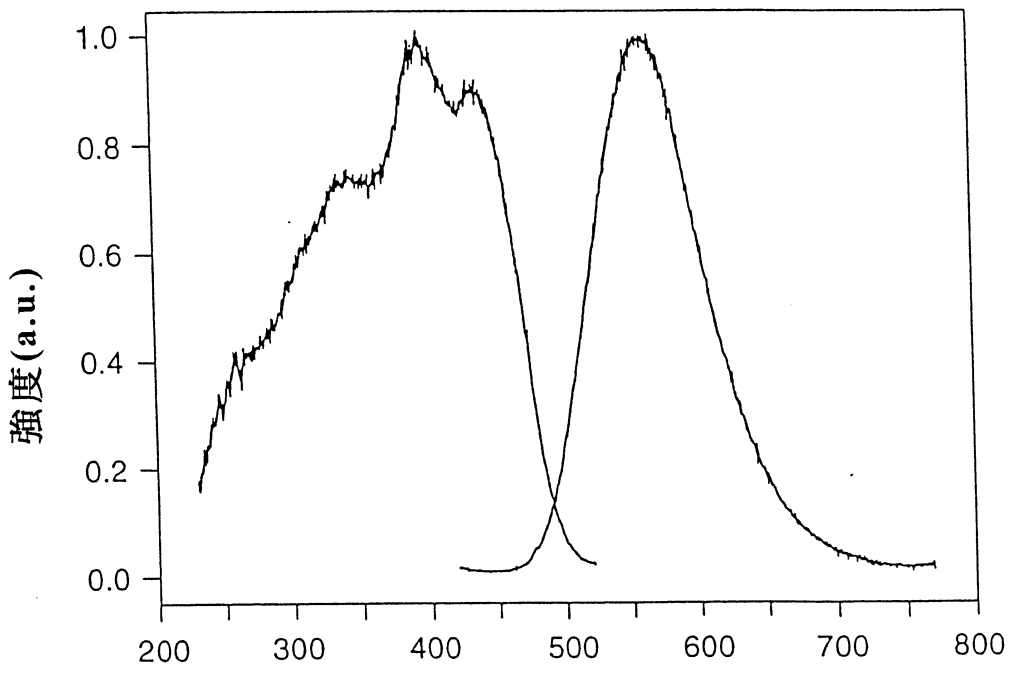
第 1a 圖



第 1b 圖

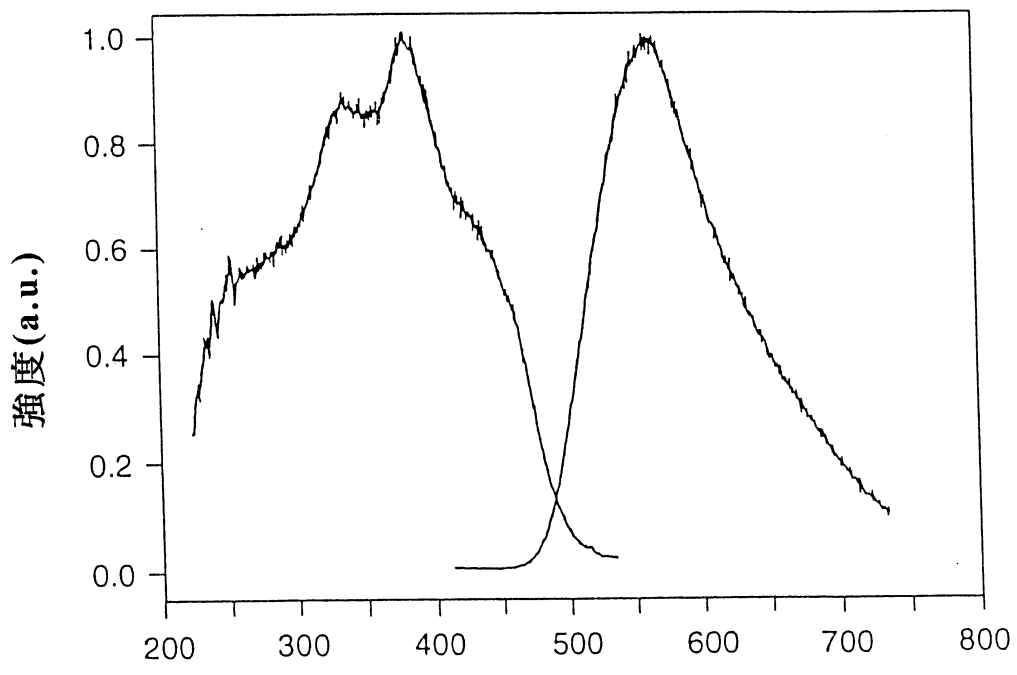


第 2 圖



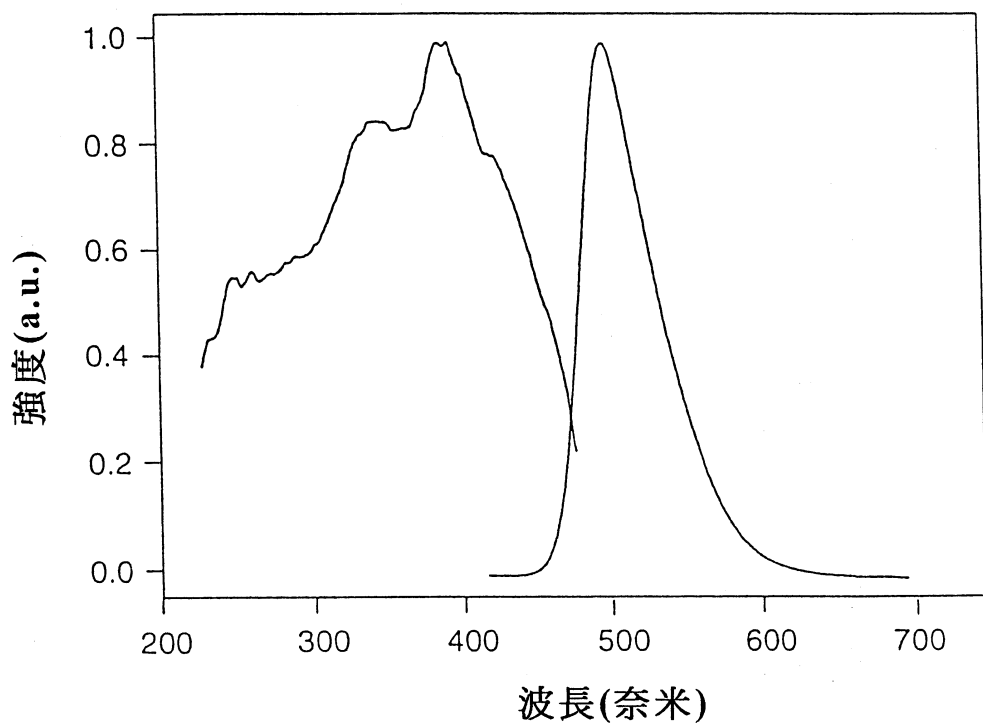
波長(奈米)

第 3 圖



波長(奈米)

第 4 圖



第 5 圖



95年12月6日 特I283078

發明專利說明書

(2006年12月修正)

※申請案號：92126179

※申請日期：92.9.23

※IPC分類：H01L 33/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

應用於LED之發光材料

LUMINESCENT MATERIAL, ESPECIALLY FOR LED APPLICATION

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

歐斯朗奧托半導體股份有限公司

OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GmbH

代表人：(中文/英文)

穆勒及威特根/DR. MÜLLER & WITTGEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國理斯堡 93049 華能街 2 號

Wernerwerkstr. 2, 93049 Regensburg, Germany

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

參、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 夏洛帝安東尼戴辛/DELSING, CHARLOTTE ANTOINETTE

2. 胡伯特斯 T. 新森/HINTZEN, HUBERTUS T.

3. 李元強/LI, YUAN-QIANG

住居所地址：(中文/英文)

1. ~ 3. 荷蘭恩和芬 NL-5600MB 郵政第 513 號信箱恩和芬科技大學固態
及化學材料實驗室轉

c/o Laboratory of Solid State and Materials Chemistry,

Endhoven University of Technology, P.O. Box 513, NL-5600MB,

Eindhoven, the Netherlands

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 荷蘭 / the Netherlands
3. 中國 / People's Republic of China

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. 歐洲專利 2002.09.24 02021172.8
- 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。

Eindhoven, the Netherlands

國籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 荷蘭 / the Netherlands
3. 中國 / People's Republic of China

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. 歐洲專利 2002.09.24 02021172.8
- 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：

(一)發明所屬之技術領域

本發明係關於一種可在光譜區域的 UV-藍光部分中激發之發光材料；更特別的是，其不但是專門針對光源用之磷光體，較佳為其可用於發光二極體(LED)。該磷光體之類別屬於經稀土活化的氧氮化矽類。

(二)先前技術

至今，白光 LED 已藉由將發藍光的二極體與發黃光磷光體結合而達成。此一組合具有差的色彩重現性，但是，其可藉由使用一紅光-綠光-藍光系統(RGB)而明顯地改善。此系統使用例如一紅光及藍光發光器與一發綠光的鋁酸鹽磷光體(如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 或 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ ，其可將 Mn 加入至 Eu，其發光最大值在約 520 奈米處)組合，參見 US-A 6 278 135。但是，這些鋁酸鹽的激發位置及發射帶並非最理想。它們必需由範圍從 330 至 400 奈米的短 UV 激發。

另一方面，某些衍生自 MSiON 種類的磷光體已熟知；參見例如，"新型摻雜稀土元素之 M-Si-Al-O-N 材料"由凡克瑞弗(van Krevel)，TU Eindhoven 2000，ISBN 90-386-2711-4，第 6 章。它們摻雜 Tb。其可在由 365 奈米或 254 奈米激發後達成發射。

(三)發明內容

本發明之目的在於提供一種新穎的發光材料。進一步目的在於提供一種具有經細微調諧的發綠光之磷光體，其可有效率地由 UV/藍光輻射激發。又進一步目的為提供一種

磷光體，其可與至少一種 LED 使用在照明裝置中作為光源，該 LED 會發射範圍從 380 至 470 奈米的一級輻射，此輻射可藉由已曝露至來自 LED 的一級輻射之磷光體而部分或完全轉換成波長較長的輻射。再進一步目的為提供一種可發射白光，特別是具有高彩色表現的照明裝置。仍進一步目的為提供一種如 LED 裝置般高效率的照明裝置，其在 380 至 470 奈米的範圍內具有良好的吸收且容易製造。

這些目的可各別藉由申請專利範圍第 1 及 8 項所表明的特徵而達成。特別優良的結構則提供在相依的申請專利範圍中。

該轉換至少可藉由一磷光體(其源自於經 Eu 活化或經 Eu, Mn 共活化的矽酮氧氮化物種類)的輔助而達成。更詳細的是，新穎的磷光體材料可藉由以 Eu 離子來摻雜 $MSi_2O_2N_2$ (M=Ca、Sr、Ba) 宿主晶格而產生。所獲得的磷光體顯示出具有高化學及熱穩定性。

全部相關性質之更擴大的細微調諧可藉由讓 (SiN) 基團由 (AlO) 部分置換 (最高 40%) 而獲得，該某一定的百分比比例則以 x 提供，此可產生一由 $MSi_{2-x}Al_xO_{2+x}N_{2-x}$ 提供的共通組成物。較佳的範圍為 1 至 15% (x=0.01 至 0.15)。

對一發射綠光的材料來說，該金屬 M 較佳為 Ca，或至少主要為 Ca 而含有少量的 Ba 及 / 或 Sr 添加物，其可有效率地以藍光輻射激發。摻入氮可增加共價鍵結及配位場分裂的程度。因此，此會導致該激發及發射帶偏移至較長的波長 (與氧化物晶格比較)。所獲得的磷光體顯示出具有高

化學及熱穩定性。

全部相關性質之更擴大細微的調諧可藉由使用陽離子 M 而獲得，此可藉由結合數種 M 金屬；藉由內含 Zn 作為部分的陽離子 M (較佳地最高為 M 的 5-40 莫耳%)；及 / 或 Si 至少部分由 Ge 置換而達成。摻雜至陽離子 M 的 Eu 量為一在 M 的 0.1 至 25% 間 (較佳為在 2 至 15% 間) 之部分置換。此外，在所提供的 Eu 量之假設下，可進一步摻雜 Mn 以細微調諧相關的性質，其較佳量為所提供之 Eu 摻雜物的至多 50%。

因為這些材料可將 UV-藍光輻射轉換成綠光 (由於低能量激發帶)，它們可例如應用在白光光源 (例如燈) 中，特別是以主要發射藍光的 LED (典型為可發射約 430 至 470 奈米的 GaN 或 InGaN) 與發射紅光的熾光體之結合為主的光源。合適的發射紅光之熾光體為一種摻雜 Eu 的氮化矽材料，如 $M_2Si_5N_8$ (M=Ca、Sr、Ba)，參見例如 WO 01/40403。亦可應用於有顏色的光源。

(四) 實施方式

以實例說明之，本文描述一類似於在 WO 01/40403 中所使用的結構，將其使用在與 InGaN 晶片一起的白光 LED 中。此一白光光源的結構特別顯示在第 1a 圖中。該光源以 InGaN 型式的半導體構件 (晶片 1) 為主，其具有 400 奈米的波峰發射波長且具有第一及第二電連接 2, 3，其埋入一不透明的基礎外罩 8 之凹處區域 9 中。連接 3 之一則經由連結電線 4 連接至晶片 1。該凹處具有邊壁 7，其提供作為晶片 1 之藍光一級輻射的反射器。以封裝化合物 5 填充該凹處 9

，該化合物包含一矽酮鑄模樹脂(或環氧鑄模樹脂)作為其主要組分(較佳為多於 80 重量%)，且進一步包含磷光顏料 6(較佳為少於 15 重量%)。尤其是，亦更含有小量的甲基醚及氣相二氧化矽。該磷光顏料為三種顏料(其可發射藍光、綠光及紅光，而該綠色磷光體乃根據本發明)之混合物。

第 1b 圖顯示出一具有半導體構件 10 的光源之具體實施例，其中該轉換成白光可藉由直接塗佈至各別晶片的磷光體轉換層 16 而實現。在基材 11 之頂端上，有一接觸層 12、一鏡子 13、一 LED 晶片 14、一濾光器 15 及一磷光體層 16，該磷光體層可藉由該 LED 的一級輻射激發而將該一級輻射轉換成可看見的長波輻射。此結構單元則由塑膠鏡片 17 所包圍。僅闡明該二歐姆接觸的上接觸器 18。該 LED 的一級 UV 輻射約為 400 奈米，而二級輻射則由根據本發明之第一磷光體(其使用發射約 500 奈米的 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$)與第二磷光體(其使用發射橙-紅光的次氮基矽酸鹽)所發射。

第 2 圖顯示出一照明裝置 20。其包含一共同載體 21，其黏著性地黏結至一立方體外罩 22。其上邊提供一共同遮蓋物 23。該立方體外罩具有一些可各別容納半導體構件 24 的切口。它們為可發射藍光的發光二極體，其具有約 450 至 470 奈米的發射波峰。該轉換成白光可經由安排在全部表面上之易受藍光輻射影響的轉換層 25 而發生。這些包括該外罩、遮蓋物及載體的側壁之內部表面。該些轉換層 25 由可在紅光光譜區域中發射的磷光體與使用在綠光光譜區域中根據本發明的磷光體所組成，且與不吸收一級輻射藍

光的部分一起主要混合成白光。

使用 Eu_2O_3 (純度 99.99%)、 BaCO_3 (純度 >99.0%)、 SrCO_3 (純度 >99.0%)、 CaCO_3 (純度 >99.0%)、 SiO_2 及 Si_3N_4 作為商業上可購得的起始材料，用來製造本發明之新型的磷光體。可利用行星式球磨機，將該些原始材料在異丙醇中，以適當的量，均相溼式混合 4-5 小時。在混合後，於火爐中乾燥該混合物且在瑪瑙研鉢中研磨。隨後，在 1100-1400°C 之還原氮/氫大氣氛下，於水平管爐中，在鉬坩堝內燒製該些粉末。在燒製後，利用粉末 X-射線繞射 (銅 K- α 線) 標出該些材料的特徵。

全部的樣品顯示出，在 UV-藍光之激發下，於藍-綠光 (在 $M=\text{Ba}$ 的實例中)、綠光 ($M=\text{Ca}$) 或黃-綠光 ($M=\text{Sr}$) 中皆可有效率地發光。典型的發射及激發光譜實例可在第 3 圖 ($M=\text{Ca}$)、第 4 圖 ($M=\text{Sr}$) 及第 5 圖 ($M=\text{Ba}$) 中看見。對 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 來說，可獲得一發射綠光的磷光體 (560 奈米的發射波峰)，其可在光譜的藍光部分 (在約 440 奈米處有最大激發) 中被有效率地激發。藉由使用混合的化合物 ($M=(\text{Ba},\text{Sr})$) 且變化 Ba 及 Sr 的比例，該發射可在 500-570 奈米的範圍內偏移，同時該激發帶的頂端可從 400 奈米偏移至最高 430 奈米。所觀察到之至較長波長的偏移為 $\text{Eu } 5d$ 帶在較低能量處的重心與 $\text{Eu } 5d$ 帶的較強配位場分裂之結果。其它操控可藉由讓 (SiN) 至少部分由 (AlO) 置換 (例如最高 15 莫耳%) 而達成，以產生一較佳的 $\text{MSi}_{2-x}\text{O}_{2+x}\text{Al}_x\text{N}_{2-x}:\text{Eu}$ 結構 (例如 $x=0.15$)。

因為這些材料可將 UV-藍光輻射轉換成綠光(由於低能量激發帶)，故它們可應用在白光光源上，例如以主要發射藍光的 LED(典型為 GaN 或 InGaN)與發射紅光的磷光體之結合為主的光源。

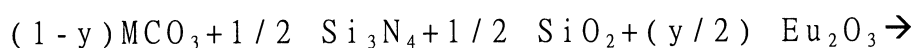
額外的細微調諧可藉由將 Zn 摻入陽離子 M 作為一添加物(較佳為不多於 30%)，且至少部分的 Si 由 Ge 置換(較佳為不多於 25%)而達成。

表 1

原始材料	等級
MCO_3 (M=Ca、Sr、Ba)	99.0%
SiO_2	氣相二氧化矽 OX50
$\gamma-Al_2O_3$	>99.995
Si_3N_4	β 含量：23.3%，0~0.7%
Eu_2O_3	99.99%

在下列中提供該合成程序。可能的起始材料則顯示在表 1。

全部的氧氮化物磷光體皆可根據下列反應方程式來合成：



$M_{1-y}Eu_ySi_2O_2N_2$ (M=Ca、Si、Ba)。例如 $y=0.1$ 。

在主要為 N_2 而含有少量 H_2 (10%)之還原大氣氛下，於 1100-1400°C 的水平管爐中，在 Mo 坩堝內燒製該些粉末混合物數個小時。

隨著原子半徑從 Ba 減少至 Ca，已發現利用此反應之 $(\text{SiN})^+$ 由 $(\text{AlO})^+$ 置換將變成較容易。

第 3 圖為 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 的典型發射 / 激發光譜。

第 4 圖為 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 的典型發射 / 激發光譜。

第 5 圖為 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 的典型發射 / 激發光譜，

在全部的實施例中，所摻雜的 Eu 為陽離子 M 的 10%。

M=Ca 的發射波峰約為 560 奈米、M=Sr 約為 570 奈米及 M=Ba 約為 500 奈米。

(五) 圖式簡單說明

第 1a 及 1b 圖顯示出一種可提供作為白光光源的半導體構件 (LED)，其含鑄模樹脂圖 (第 1a 圖) 及不含鑄模樹脂圖 (第 1b 圖)；

第 2 圖顯示出含有根據本發明之磷光體的照明裝置；及

第 3 至 5 圖顯示出根據本發明之進一步磷光體的發射光譜及反射光譜。

元件符號說明

- 1 晶片
- 2 第一電連接
- 3 第二電連接
- 4 連結電線
- 5 封裝化合物
- 6 磷光顏料
- 7 邊壁

I283078

- 8 不透明的基礎外罩
- 9 凹處
- 10 半導體構件
- 11 基材
- 12 接觸層
- 13 鏡子
- 14 LED 晶片
- 15 濾光器
- 16 熐光體層
- 17 塑膠鏡片
- 18 上接觸器
- 20 照明裝置
- 21 共同載體
- 22 立方體外罩
- 23 共同遮蓋物
- 24 半導體構件
- 25 轉換層

伍、中文發明摘要：

一種 UV-藍光可激發的發綠光材料，其由一摻雜 Eu 而具有 $MSi_2O_2N_2$ 共通組成物的氧氮化物宿主晶格所組成，其中 M 為至少一種選自於 Ca、Sr、Ba 的鹼土金屬族。

陸、英文發明摘要：

UV-blue excitable green luminescent material consisting of a Eu-doped oxynitride host lattice with general composition $MSi_2O_2N_2$, wherein M is at least one of an alkaline earth metal chosen from the group Ca, Sr, Ba.

第 92126179 號「應用於 LED 之發光材料」專利案

(2006 年 12 月修正)

拾、申請專利範圍：

1. 一種發光材料，特別是一種應用於 LED 的熾光體，其可在 380 至 470 奈米的 UV-藍光區域中激發，其特徵為摻雜 Eu 而具有共通組成的 $MSi_2O_2N_2$ 宿主晶格，其中 M 為至少一種選自於 Ca、Sr、Ba 的鹼土金屬族，且其 Eu 比例為 M 的 0.1 至 30%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之發光材料，其中 M 為鈣，以達成發射綠光。
3. 如申請專利範圍第 1 項之發光材料，其中 M 為該等金屬的至少二種之混合物。
4. 如申請專利範圍第 1 項之發光材料，其中 M 額外包含 Zn，較佳為最高 40 莫耳%。
5. 如申請專利範圍第 1 項之發光材料，其中 Si 由 Ge 完全或部分置換，較佳為最高 25 莫耳%。
6. 如申請專利範圍第 1 項之發光材料，其中該宿主材料進一步摻雜 Mn，該 Mn 的量較佳地至多為該 Eu 摻雜物的最高 50%。
7. 如申請專利範圍第 1 項之發光材料，其中 SiN 由 AlO 部分地置換，而產生一由 $MSi_{2-x}Al_xO_{2+x}N_{2-x}$ 提供的共通組成物。
8. 一種具有如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之發光材料之光源 (20)，其中該一級發射光為藍光，而且將如申

請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之發光材料與其他的磷光體混合，以將該部分的一級發射光轉換成波長較長的二級發射光，而發射出白光，或者有顏色的光。

9. 如申請專利範圍第 8 項之光源，其中該其他的磷光體係為紅色磷光體或藍色磷光體，或者同時有紅色磷光體與藍色磷光體。
10. 如申請專利範圍第 8 項之光源，其中該光源為具有至少一 LED 的照明裝置。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無。

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：