

發明專利說明書

98年2月5日修正替換頁

中文說明書替換頁(98年12月)

(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)

公告本

※ 申請案號：095140473

※ 申請日期：95.11./

※IPC 分類：C09K; H01L

C09K 11/59 (2006.01)

11/61 (2006.01)

11/53 (2006.01)

11/77 (2006.01)

H01L 33/00 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

金屬矽酸鹵化物磷光體及利用其之LED發光裝置

METAL SILICATE HALIDE PHOSPHORS AND LED LIGHTING

DEVICES USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商光域材料科技公司

LIGHTSCAPE MATERIALS, INC.

代表人：(中文/英文)

譚揚奇

TIAN, YONGCHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐澤西州普林斯敦市CN5300華盛頓路201號

201 WASHINGTON ROAD, CN 5300, PRINCETON, NEW JERSEY

08543, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 永奇 譚
TIAN, YONGCHI
2. 培瑞 尼爾 永克
YOCOM, PERRY NIEL
3. 索珊 爾茲
AZIZ, SAWSAN
4. 厄加 薩哈羅夫
ZAKHAROV, OLGA
5. 西茲 艾利森
SIDES, ALISON

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.
5. 美國 U.S.A.

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. 美國；2005年12月02日；60/741,982

2. 美國；2006年09月27日；11/527,835

☐ 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：

本發明係關於某些金屬矽酸鹵化物(矽酸鹵)磷光體，具有一氧化物塗層之磷光體，製造磷光體之方法，及以該等磷光體調節之基於發光二極體(LED)之發光裝置。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	LED 晶 片
2	導 線
3	反 射 器
4	磷 光 體 材 料
5	透 明 封 閉 區
6	最 終 光 輸 出
10	發 光 裝 置

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】

本發明係關於某些金屬矽酸鹵化物(矽酸鹵)磷光體，該等磷光體具有氧化物塗層，能使該磷光體抵抗水誘發之降解；製造該等磷光體之方法；及以該等磷光體調節之基於發光二極體(LED)之發光裝置。

【先前技術】

在發光應用中，磷光體可用於調節光輸出之波長。例如，發光二極體(LED)發光裝置通常由LED晶片("LED")及磷光體或磷光體之摻合物組成。該晶片發射具有較高光子能之初始光，而該磷光體在該初始光之激發下發射具有較低光子能之光。該等磷光體可用於調節初始光之波長。例如，將某些磷光體沿發射路徑定位以將初始光轉變為更長波長，即可藉由該等磷光體調節紫外光(UV)或藍光LED之發射以產生其他可見光。發藍光磷光體、發綠光磷光體及發紅光磷光體之適當摻合物可用於將UV LED發射調節為白光(亦即，白色度之光)。發綠光磷光體與發紅光磷光體之特定組合可用於將LED之藍光輸出調節為白光。發黃光磷光體可與來自藍光LED或發藍光磷光體之光混合以建置白色度之光。來自諸如螢光燈之其他發UV裝置或發藍光裝置之光可藉由磷光體進行類似之調節。當與其他適當光源匹配時，在本文中描述之磷光體可用於該等應用中。

本發明之磷光體包含至少一種矽酸鹵(亦稱作矽酸鹵化物)作為主體晶體以及某些過渡金屬離子及稀土金屬離子

作為活化劑。矽酸鹵為一類晶體，其中矽酸根及鹵離子兩者為確定晶體結構之限定性元素。例如，晶體 Ca_2SiO_4 CaCl_2 (參見(例如)V. R. Czaya及G. Bissert, *Acta Cryst.* B27, 747(1971))、 $\text{Ca}_2\text{SiO}_3\text{Cl}_2$ (參見(例如)N. I. Golovastikov及V. F. Kazak, *Sov. Phys Crystallogr.*, 22(5), 549 (1977))及 $\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}$ (參見(例如)A. Akella及D. Keszler, *Chem. Mater.* 7, 1299, (1995))為典型之矽酸鹵。在該等晶體中，例如 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 及 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 之矽酸根及例如 Cl^- 或 F^- 之鹵離子組成確定化學計量之化合物且確定晶體結構。相較之下，亦有其他種包含矽酸根及鹵離子之磷光體，但該等鹵離子係作為摻雜劑存在，其並不確定晶體結構，但可造成輕微改質(諸如，造成晶格之膨脹或收縮)。該摻雜劑之存在量係小於矽酸鹵之主要限定性離子之量。

某些定金屬矽酸鹵化物磷光體已被人論述，唯未敘述其對於LED應用之適用性。參見例如：

參照案	式	λ_{ex}	λ_{em}	晶體結構
Akella及Keszler, <i>Chem. Mater.</i> 7: 1299 (1995)	$\text{Sr}_2\text{LiSiO}_4\text{F}:\text{Eu}$	380	520	$\text{P2}_1/\text{m}$ ，單斜晶系
Burrus及Nicholson, <i>J. Lumin.</i> 3: 467 (1971)	$\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2:\text{Eu}$	410	505	未經報導(NR)
US 3,790,490 (Datta等人)(1974)	$\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6:\text{Eu},\text{Mn}$	370	綠	NR
Burrus及Nicholson (1971)	$\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_2:\text{Eu}$	NR	NR	NR
Burrus及Nicholson (1971) ; GB 1,414,381 (King等人) (1973) ; Wanmaker 及 Verriet, <i>Philips Res. Repts.</i> 28: 80 (1973)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$ (或 Pb^{2+} 或其他活化劑候選物)	370	515 brd	$\text{P2}_1/\text{m}$ ，單斜晶系
Garcia等人, <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 126(10): 1734 (1979)	$\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6:\text{Eu}$	410	440	單斜晶系，Cc
Garcia等人, <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 126(10): 1734 (1979)	$\text{Ba}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_8:\text{Eu}$	420	Y-Grn	NR
Garcia等人, <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 126(10): 1734 (1979)	$\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{O}_6\text{Cl}_6:\text{Eu}$	420	Y-Grn	NR

此等結晶材料已經合成，且其晶體結構已藉由X射線繞射進行測定。某些過渡金屬離子及稀土金屬離子可作為發光活化劑摻雜於此等晶體中。

人們亦已論述某些金屬矽酸鹵化物礦物(非磷光體)。參見例如：

參照案	式
A. Winkler, 等人 <i>Z. Anorg. Allg. Chem</i> , 504, 89, (1983)	$\text{Sr}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_6$
A. Winkler, 等人 (1983).	$\text{Sr}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$
A. Winkler, 等人 (1983).	$\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8$
A. Winkler, 等人, <i>Z. Anorg. Allg. Chem</i> , 542, 131, (1986)	$\text{Ba}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Br}_8$
A. Winkler, 等人 (1986).	$\text{Ba}_{15}\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Cl}$

包含此等晶體之磷光體則尚未經報導。

因此，本發明係針對新穎矽酸鹵磷光體及其在包括含LED發光裝置之發光裝置中之用途。

【發明內容】

本發明提供一種具有選自如下之式之磷光體：

- a) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_2\text{LiSiO}_4\text{X}:\text{A}$ ；
- b) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_5\text{SiO}_4\text{X}_6:\text{A}$ ；
- c) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_3\text{SiO}_4\text{X}_2:\text{A}$ ；
- d) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_5(\text{SiO}_4)_2\text{X}_2:\text{A}$ ；
- e) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{X}_4:\text{A}$ ；
- f) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{X}_2:\text{A}$ ；
- g) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{X}_2:\text{A}$ ；
- h) $\text{M1}_6\text{M2}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{X}_2:\text{A}$ ；
- i) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{X}_8:\text{A}$ ；
- j) $(\text{M1}_x\text{M2}_{1-x})_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{X}_2:\text{A}$ ；

- k) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_3O_8X_4:A$;
 l) $(M1_xM2_{1-x})_8Si_4O_{12}X_8:A$;
 m) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_2O_6X_6:A$;
 n) $(M1_xM2_{1-x})_{15}Si_6O_{18}X_8:A$;
 o) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_4O_{10}X_5:A$;
 p) $(M1_xM2_{1-x})_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3X_2:A$;
 q) $(M1_xM2_{1-x})_4(SiO_4)(SO_4)X_2:A$; 及
 r) $(M1_xM2_{1-x})_8Mg(SiO_4)_4X_2:A$,

其中 :

M1及M2各自獨立地為至少一種選自由 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cd^{2+} 組成之群之金屬離子；

x為約0.001至約1之值；

X為至少一種離子形式之鹵離子；

A為至少一種選自由 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 及 Yb^{3+} 組成之群之活化劑離子；

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_2LiSiO_4X:A$ ，且M1為 Sr^{2+} ，x為1且X為氟化物或M2為 Sr^{2+} ，x為0且X為氟化物，則A不為 Eu^{2+} ；且

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_3SiO_4X_2:A$ ，且M1為 Ca^{2+} ，x為1且X為氟化物或M2為 Ca^{2+} ，x為0且X為氟化物，則A不為 Eu^{2+} ；且

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_8Mg(SiO_4)_4X_2:A$ ，且M1為 Ca^{2+} ，x為1且X為氟化物或M2為 Ca^{2+} ，x為0且X為氟化

物，則A不為 Eu^{2+} 。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有如先前所描述之式，其中：

M1及M2各自獨立地為 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 或其組合；

X為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；及

A為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有如先前所描述之式，其中：

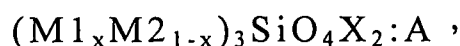
M1為 Ca^{2+} ；

M2為 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 或其組合；

X為氟化物、氯化物或其組合；及

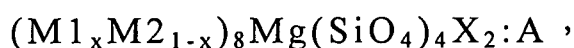
A為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有式：



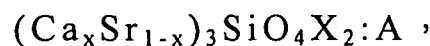
其中x為約0.01至約1之值。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有式：



其中x為約0.01至約1之值。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有式：



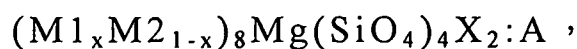
其中：

x為約0.01至約1之值；

X為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；及

A為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有式：



其中：

x為約0.01至約1之值；

X為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；及

A為Eu²⁺、Mn²⁺、Ce³⁺及其組合。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有式：

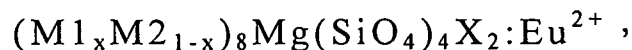


其中：

x為約0.01至約1之值；及

Eu²⁺為磷光體之約0.0001莫耳至約0.1莫耳之量。

在一些實施例中，本發明之磷光體具有式：



其中：

x為約0.01至約1之值；及

Eu²⁺為磷光體之約0.0001莫耳至約0.1莫耳之量。

本發明進一步提供一種包含如先前所描述之本發明之磷光體及至少一於該磷光體上之塗層之層的經塗佈之磷光體，其中該層包含至少一種氧化物。在一些實施例中，本發明之經塗佈之磷光體具有一包含至少兩層氧化物之塗層。

本發明進一步提供一種包含本發明之磷光體之發光裝置。在一些實施例中，該發光裝置包含：

a)一發射至少約300 nm之波長之光的光源；及

b)至少一種根據本發明之磷光體，其中：

- (1) 該磷光體能夠吸收自該光源發射之光之至少一部分；
- (2) 該磷光體調節吸收自該光源之光之該部分的色度；且
- (3) 該磷光體發射比吸收自該光源之光之波長更長波長的光。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之磷光體進一步包含一包含至少一種氧化物之塗層。

在一些實施例中，本發明之發光裝置產生白光。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之光源為一發光二極體(LED)。在一些該等實施例中，該LED包含一具有一夾層於一p-型鍍層與一n-型鍍層之間的發光層之量子井結構。

在本發明之發光裝置之一些實施例中，該p-型鍍層係由 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ 組成，其中 $0 < q < 1$ ，該n-型鍍層係由 $\text{Al}_r\text{Ga}_{1-r}\text{N}$ 組成，其中 $0 \leq r < 1$ ，且視情況，該p-型鍍層具有比該n-型鍍層之能帶隙更大之能帶隙。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之LED包含一含有銦之發光層及至少一量子井結構。

在一些實施例中，本發明之發光裝置進一步包含視情況至少一包含至少一 InGaN 之井層及至少一 GaN 之障壁層之量子井結構，視情況至少一包含至少一 InGaN 之井層及至少一 AlGaIn 之障壁層之量子井結構，及視情況至少一包含

至少一 AlInGaN 之井層及至少一 AlInGaN 之障壁層之量子井結構，其中至少一障壁層具有比至少一井層之能帶隙能量更大之能帶隙能量，且視情況該井層具有至多約 100 埃之厚度。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之至少一種磷光體具有一式，其中：

M1 及 M2 各自獨立地為 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 或其組合；

X 為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；及

A 為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之至少一種磷光體具有一式，其中：

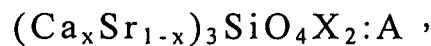
M1 為 Ca^{2+} ；

M2 為 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 或其組合；

X 為氟化物、氯化物或其組合；及

A 為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之至少一種磷光體具有式：



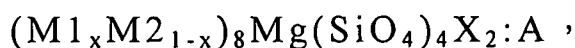
其中：

x 為約 0.01 至約 1 之值；

X 為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；及

A 為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之至少一種磷光體具有式：



其中：

x為約0.01至約1之值；

X為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；及

A為Eu²⁺、Mn²⁺、Ce³⁺或其組合。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之至少一種磷光體具有式：

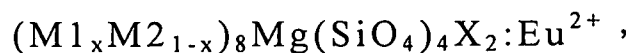


其中：

x為約0.01至約1之值；及

Eu²⁺為磷光體之約0.0001莫耳至約0.1莫耳之量。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之至少一種磷光體具有一式：



其中：

x為約0.01至約1之值；及

Eu²⁺為磷光體之約0.0001莫耳至約0.1莫耳之量。

在一些實施例中，本發明之發光裝置進一步包含至少一種具有式(I)之額外磷光體：



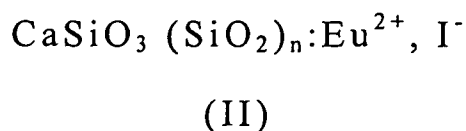
(I)

其中：

Rε為至少一種選自由Eu²⁺及Mn²⁺組成之群之活化劑離子；及

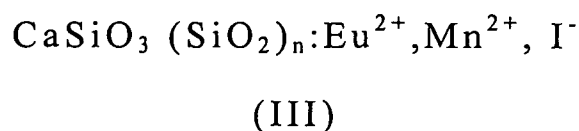
Y為至少一種離子形式或原子形式之鹵離子或不存在。

在一些實施例中，本發明之發光裝置進一步包含至少一種額外磷光體，其包含式(II)：



且該額外磷光體發射藍光。

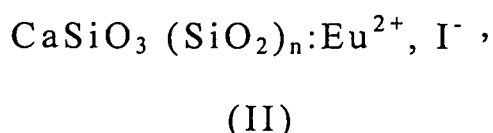
在一些實施例，本發明之發光裝置進一步包含至少一種額外磷光體，其包含式(III)：



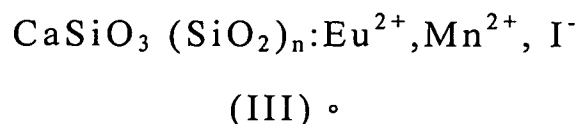
且該額外磷光體發射紅光。

在一些實施例中，本發明之發光裝置進一步包含至少兩種額外磷光體，其中：

一磷光體包含式(II)：



且第二磷光體包含式(III)：



在一些實施例中，本發明之發光裝置發射白光。

在一些實施例中，本發明之發光裝置包含：

- a) 一發射至少約300 nm之波長之光的光源，其中該光源為一發光二極體(LED)；及
- b) 至少一種本發明之磷光體，其中：

- (1) 該磷光體能夠吸收自該光源發射之光之至少一部分；
- (2) 該磷光體調節吸收自該光源之光之該部分的色度；
- (3) 該磷光體發射比吸收自該光源之光之波長更長波長的光；且
- (4) 視情況，該磷光體進一步包含至少一包含至少一種氧化物之塗層之層，

其中該發光裝置產生白光。

【實施方式】

如本文中所使用，"活化劑"係指決定自活化劑為其一部分之磷光體發射之光之波長的離子。

如本文中所使用，一"塗層"、"氧化物塗層"或"氧化物之塗層"係指一覆蓋物或外層，其包含(a)至少一種氧化物(例如，非晶形或結晶的)，(b)缺乏光學上可分辨之嵌埋式粒子，及(c)係足夠完全以提供抗水之相對保護，諸如，一暴露於約85℃及約85%相對濕度下約16小時至約100小時後保持約80%之磷光體之原始光學效能之塗層。該等塗層可含有(諸如)彼等源於塗層前驅物(亦即，前體或前物)材料或磷光體粒子中之其他元素及化合物。相應地，如本文中使用之"氧化物"係指包含金屬或半導體陽離子及氧之該等物質，其通常為塗層之初始物質。

如本文中所使用，"粒子"係指磷光體之個別晶體。

如本文中所使用，"晶粒"係指磷光體粒子之黏聚、凝

集、多晶或多晶型物，其中與磷光體之粉末粒子相比，該等粒子不易分離。

關於包括大體上氣相之過程，在本文中描述之溫度為所討論之烘箱或其他反應容器之溫度，而非反應物本身之溫度。

如本文中使用的"白光"係指此項技術中熟知之 Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) 1931 Diagram上之特定色度座標之光。

本發明尤其提供一根據一係選自以下之式之磷光體：

- (a) $(M1_xM2_{1-x})_2LiSiO_4X:A$;
- (b) $(M1_xM2_{1-x})_5SiO_4X_6:A$;
- (c) $(M1_xM2_{1-x})_3SiO_4X_2:A$;
- (d) $(M1_xM2_{1-x})_5(SiO_4)_2X_2:A$;
- (e) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_2O_7X_4:A$;
- (f) $(M1_xM2_{1-x})_{10}(Si_2O_7)_3X_2:A$;
- (g) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_2O_7X_2:A$;
- (h) $M1_6M2_4(Si_2O_7)_3X_2:A$;
- (i) $(M1_xM2_{1-x})_7Si_2O_7X_8:A$;
- (j) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_3O_8X_2:A$;
- (k) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_3O_8X_4:A$;
- (l) $(M1_xM2_{1-x})_8Si_4O_{12}X_8:A$;
- (m) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_2O_6X_6:A$;
- (n) $(M1_xM2_{1-x})_{15}Si_6O_{18}X_8:A$;
- (o) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_4O_{10}X_5:A$;

(p) $(M1_xM2_{1-x})_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3X_2:A$;

(q) $(M1_xM2_{1-x})_4(SiO_4)(SO_4)X_2:A$; 及

(r) $(M1_xM2_{1-x})_8Mg(SiO_4)_4X_2:A$,

其中 :

M1及M2各自獨立地為至少一種選自由 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cd^{2+} 組成之群之金屬離子 ;

x為約0.001至約1之值 ;

X為至少一種離子形式之鹵離子 ;

A為至少一種選自由 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 及 Yb^{3+} 組成之群之活化劑離子 ;

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_2LiSiO_4X:A$, 且 M1 為 Sr^{2+} , x 為 1 且 X 為 氟化物 或 M2 為 Sr^{2+} , x 為 0 且 X 為 氟化物 , 則 A 不為 Eu^{2+} ; 且

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_3SiO_4X_2:A$, 且 M1 為 Ca^{2+} , x 為 1 且 X 為 氟化物 或 M2 為 Ca^{2+} , x 為 0 且 X 為 氟化物 , 則 A 不為 Eu^{2+} ; 且

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_8Mg(SiO_4)_4X_2:A$, 且 M1 為 Ca^{2+} , x 為 1 且 X 為 氟化物 或 M2 為 Ca^{2+} , x 為 0 且 X 為 氟化物 , 則 A 不為 Eu^{2+} 。

在一些實施例中 , 活化劑離子可取代一部分(例如且無限制 , 約 1% 至 約 10%) 之於主體晶格中之金屬鋇、鋇或鈣。在一些實施例中 , 活化劑離子可取代約 4% 之於主體晶格中之金屬鋇、鋇或鈣。

在一些實施例中，A可由A'置換，除了當活化劑包括Eu²⁺時，至少一額外活化劑離子係以可有效改變磷光體之螢光特徵(例如，發射波長或頻寬或兩者)之量存在以外，A'與A相同。

在一些實施例中，A可由A''置換，除了當活化劑包括Eu²⁺、Mn²⁺或其組合時，至少一額外活化劑離子係以可有效改變磷光體之螢光特徵(例如，發射波長或頻寬或兩者)之量存在以外，A''與A相同。

在一些實施例中，A可由A*置換，除了當活化劑包括Eu²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Bi³⁺、Ce³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺或其組合時，至少一額外活化劑離子係以可有效改變磷光體之螢光特徵(例如，發射波長或頻寬或兩者)之量存在以外，A*與A相同。

在本發明之磷光體之一些實施例中，A具有約0.001%至約10%之莫耳百分比。在一些實施例中，A之莫耳百分比之範圍為自以下下端點之一者(包括或不包括)：約0.001%、約0.01%、約0.02%、約0.05%、約0.1%、約0.2%、約0.5%、約1%、約2%、約3%、約4%及約5%莫耳且自以下上端點之一者(包括或不包括)：約0.01%、約0.02%、約0.05%、約0.1%、約0.2%、約0.5%、約1%、約2%、約3%、約4%、約5%及約10%莫耳。舉例而言，該範圍可為約0.01%至約5%莫耳。熟習此項技術者應瞭解A事實上可取代磷光體之主要(primary)(亦即，首要(principal)或主(main))金屬組份—但是，該等主要金屬組份(若以相對

量列舉)係經標準化列舉，如同經組合之主要金屬係以如A會不存在時之相關配方量存在。

在一些實施例中，本發明之磷光體之發射峰係藉由在約440 nm $\pm$ 100 nm或約400 nm $\pm$ 100 nm處發光之發射源來量測。在一些實施例中，本發明之磷光體之發射範圍為(例如且無限制)自以下下端點之一者(包括或不包括)：約300 nm、約301 nm、約302 nm、約303 nm，及每一nm增量高達約799 nm，且自以下上端點之一者(包括或不包括)：約800 nm、約799 nm、約798 nm、約797 nm，及每一nm低至約381 nm。在一些實施例中，發射範圍之下端點為(例如且無限制)約400 nm、約401 nm、約402 nm，及每一nm增量高達約799 nm。

在一些實施例中，本發明之磷光體之激發峰範圍為(例如且無限制)自以下下端點之一者(包括或不包括)：約200 nm、約201 nm、約202 nm、約203 nm，及每一nm增量高達約549 nm且自以下上端點之一者(包括或不包括)：約550 nm、約549 nm、約548 nm、約547 nm，及每一nm低至約201 nm。

本發明進一步提供具有一氧化物塗層之本發明之磷光體。在一些實施例中，一經塗佈之磷光體包含(1)本發明之磷光體，及(2)一包含至少一層之塗層，其中該層包含至少一種氧化物。該塗層之該(等)層致使與未經塗佈之磷光體相比，該磷光體相對更抗水誘發降解。亦即，該塗層之該(等)層增大磷光體對由水(以所有其形式)激發之降解之抵

抗性，(諸如且無限制)經塗佈之磷光體在暴露於約85℃及約85%相對濕度下約100小時後保持約80%之其原始光學效能。

在一些實施例中，本發明之經塗佈之磷光體之塗層的氧化物為氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、氧化錫、三氧化二硼、氧化矽、氧化鋅、氧化鍺、矽酸鋁、 $\text{Al}_8\text{BSi}_3\text{O}_{19}(\text{OH})$ 、 $\text{B}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$ 、 ZnAl_2O_4 、 Al_2SiO_5 、 $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ 、 ZrSiO_4 或其組合。在一些實施例中，氧化物為氧化鈦、氧化鋁或氧化矽。

在一些實施例中，本發明之光致發光磷光體之經塗佈之磷光體的塗層具有至少兩層。在一些實施例中，每一層獨立地包含係選自氧化鈦、氧化鋁、氧化矽及其組合之氧化物。在一些實施例中，塗層之一層包含氧化鈦。

在一些實施例中，本發明之光致發光磷光體之經塗佈之磷光體的塗層為連續的。

在一些實施例中，本發明之塗層之氧化物層主要(例如， $\geq$ 約60%)包含一類氧化物(如由金屬或半導體組份所確定)，例如，氧化鈦、氧化鋁或氧化矽之層。在一些實施例中，本發明之塗層包含主要為一類氧化物之兩個或兩個以上之層。例如，該等層可個別地由兩種或兩種以上氧化鈦、氧化鋁或氧化矽製成。在一些實施例中，本發明之塗層之一層為氧化矽，且另一層為氧化鈦或氧化鋁。

在一些實施例中，本發明之磷光體之塗層可為(例如)氧化鈦之一類氧化物的單一層；或該塗層可為多層，亦即包

含多於一層或至少兩層其中該等層各自獨立地包含不同類型之氧化物或氧化物組合，例如，一層可包含氧化鋁且一層可包含氧化矽。

在一些實施例中，本發明之磷光體之塗層可大體上為透明的(以使得保持有用之螢光)且通常為介於約0.1微米與約3.0微米之間厚或介於約0.05微米與約0.50微米之間厚。過薄(例如，至少小於約0.005微米(5 nm)厚)之塗層所提供之水分不可滲透性可趨向於不足，亦即，該塗層不能對磷光體提供防水分保護，進而該磷光體降解且失去其光致發光。過厚(例如，大於約3.0微米厚)之塗層可傾向於較小之透明性且導致經塗佈之磷光體之亮度降低。

在一些實施例中，由本發明之磷光體之塗層提供的保護之量可由在約85℃及約85%濕度下經一段時期所保留之原始發射強度之量來量測。在一些實施例中，當經受該等條件至少約30分鐘、至少約1小時或至少約2小時時，經塗佈之磷光體保持至少約40%；至少約45%；至少約50%；至少約55%；至少約60%；至少約65%；至少約70%；至少約75%；至少約80%光致發光。在一些實施例中，當經受該等條件至少約4小時；至少約8小時；至少約12小時；至少約16小時；至少約24小時；至少約48小時；或至少約96小時時，經塗佈之磷光體保持至少約40%；至少約45%；至少約50%；至少約55%；至少約60%；至少約65%；至少約70%；至少約75%；或至少約80%之原始發射強度。

本發明額外提供一由氧化物塗層塗佈本發明之磷光體之

方法，該方法包含：(a)提供本發明之磷光體，及(b)將該磷光體暴露於氧化物前驅物及水中以產生至少一層使磷光體比其未經塗佈時相對更抗水誘發之降解之塗層。該塗佈方法塗佈磷光體之粒子及晶粒。

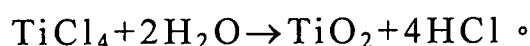
在一些實施例中，磷光體粒子(及/或晶粒)係藉由攪動或使其懸浮來塗佈以使得在塗佈操作之時期中所有側已大體上均等暴露(亦即，多數(例如)約 $\geq 50\%$ 之磷光體粒子之表面係暴露)於特定塗層蒸氣或液體中。例如且無限制，該等粒子係懸浮於一流體化床中，或攪動或攪拌於液體中。用於流化粒子之氣體可包括用於塗佈粒子之蒸氣。例如且無限制，該氣體可包括惰性氣體載體(亦即，在正常環境下為非反應性的氣體)及塗層蒸氣。載氣可通過主要(亦即，首要地，大部分或主要地，諸如 $\geq$ 約60%)液體或固體形式前驅物之容器以攜帶走用於塗層中之蒸氣。該(等)容器及連接路徑可按照需要加熱以保持足夠蒸氣壓。

在兩種或兩種以上氧化物前驅物係用於形成同一塗佈層時，載氣可分別通過個別前驅物之容器且在反應容器之塗佈反應腔室之前或之中混合。可按照蒸氣壓或經驗塗佈結果調節通過分離容器之相對載氣流動速率以攜帶所需量之前驅物。將適當之類似適度量之水蒸氣類似地攜帶至反應容器中。在液體介導之塗佈方法中，任何數目之施配方法可用於將多種前驅物併入液體中。

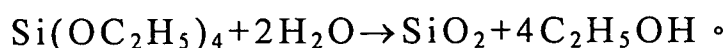
可經由水解以形成表面氧化物來實現塗佈，其中該水解發生於氣相中及/或液相中。前者之一實例為化學氣相沈

積(CVD)，而後者之實例為溶膠-凝膠法。

在氣相沈積反應(亦即，水解沈積反應)中，未經塗佈之磷光體粒子可藉由載氣浮動於一反應腔室中以將該等粒子分散為大體上單一粒子(例如，大於95百分比(> 95%)之粒子無締合、黏聚或凝集)。該腔室可經加熱至給定反應物之適當溫度(例如，在一些實施例中，約200°C)。隨後將氣相中之塗層前驅物材料引入腔室中。在溫度條件下，至少一部分之前驅物(例如，約20%)係水解分解以於磷光體粒子之表面上形成一氧化物層，進而將其微封裝。可用於本發明中之典型水解反應如下：



在液相沈積(亦即，水解沈積反應)中，未經塗佈之磷光體粉末(包含磷光體粒子及/或晶粒)可懸浮於含有塗層前驅物之惰性流體介質(亦即，具有有限化學反應能力之介質)中。將粉末攪拌以使得粒子足夠分散以致形成懸浮液且不具有形成聚結之可能性。如本文中所使用，"懸浮液"係指其中一物質(亦即，經分散介質)係精細分散於另一物質(亦即，分散介質)中之膠狀混合物。隨後可將少量水添加至懸浮液中以啟動水解。若需要，則藉由(例如)約70°C之高溫來加速反應。水解導致在磷光體粒子之表面上形成氧化物塗層。例如，以下反應可用於在SCS粒子上塗佈SiO₂：



在一些實施例中，塗佈磷光體之方法包含水解沈積反應，其中該水解沈積反應係在經選定(根據給定磷光體)以

保持有效螢光(例如，具有約 $\geq 80\%$ 之其未經塗佈形式之光學效能)之溫度下進行。氣相沈積之溫度可為(例如)約 25°C 至約 400°C 。溫度可為(例如)至少約 25°C 、至少約 50°C 、至少約 75°C 、至少約 100°C 、至少約 150°C ，或至少約 200°C 。溫度可為(例如)至多約 400°C ，至多約 300°C 、至多約 275°C 、至多約 250°C 、至多約 225°C ，或至多約 200°C 。視反應物、溶劑及該溫度下磷光體之穩定性而定，液相沈積之溫度可為(例如)約 25°C 至約 90°C 。溫度可為(例如)至少約 25°C 、至少約 30°C 、至少約 35°C 、至少約 40°C 、至少約 45°C 、至少約 50°C 、至少約 55°C 、至少約 60°C 、至少約 65°C ，或至少約 70°C 。溫度可為(例如)至多約 90°C 、至多約 85°C 、至多約 80°C 、至多約 75°C 、至多約 70°C 、至多約 65°C 、至多約 60°C 、至多約 55°C ，或至多約 50°C 。當然，溫度為低於在工作壓力下溶劑之沸點。

適用於本發明之經塗佈磷光體之塗層的氧化物為(例如且無限制)氧化鈦(例如， TiO_2)、氧化鋁(例如， Al_2O_3)、氧化鋯(例如， ZrO_2)、氧化錫(例如， SnO_2)、三氧化二硼(例如， B_2O_3)、氧化矽(例如， SiO_2)、氧化鋅(例如， ZnO)、氧化鍺(例如， GeO_2)、氧化鉭(例如， Ta_2O_5)、氧化鈮(例如， Nb_2O_5)、氧化鈣(例如， HfO_2)、氧化鎵(例如， Ga_2O_3)及其類似物。適用於本發明之經塗佈磷光體之塗層的其他氧化物包括由多於一種類型之陽離子形成之氧化物，例如，矽酸鋁[諸如， $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 或以富鋁紅柱石形式]、 $\text{Al}_8\text{BSi}_3\text{O}_{19}(\text{OH})$ [諸如，以藍線石形式]、 $\text{B}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})$

[諸如，以藍柱石形式]、 ZnAl_2O_4 [諸如，以鋅尖晶石形式]、 Al_2SiO_5 [諸如，以矽線石形式]、 ZrSiO_4 [諸如，以鋯石形式]及其類似物。在一些實施例中，對於用於塗佈本發明之磷光體之方法中，使用水解產生氧化物之揮發性或適當可溶解前驅物。該等前驅物在此項技術中係已知的。

揮發性前驅物包括(例如且無限制)鹵化金屬(例如，四氯化鈦(TiCl_4)及四氯化矽(SiCl_4))、烷基化金屬(例如，三甲基鋁($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、三甲基硼($\text{B}(\text{CH}_3)_3$)、四甲基鍺($\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$)及四乙基鍺($\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$)、混合鹵基(亦即，包含氟化物、氯化物、溴化物、碘或砒)及金屬之烷基衍生物(例如，氯化二甲基鋁、二乙基二氯矽烷)、金屬或半導體醇鹽(例如，甲氧化鈦(IV)及四乙基正矽酸酯((TEOS))。在水蒸氣之輔助下，該等化合物可經水解以產生其個別氧化物。如本文中所使用，"鹵化金屬"係指為離子或價鍵結之化學元素週期表之VII族元素之金屬陽離子及陰離子。如本文中所使用，"烷基化金屬"係指包含至少一個 C_1 至 C_{16} 直鏈或支鏈部分(諸如，甲基、二乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、辛基、壬基及癸基)之金屬陽離子及陰離子。如本文中所使用，"烷基"係指未分枝(亦即，直鏈)或分枝(亦即，非直鏈)之飽和烴基。烷基之實例(無限制)包括甲基(Me)、乙基(Et)、丙基(例如，正丙基及異丙基)、丁基(例如，正丁基、異丁基、第三丁基)、戊基(例如，正戊基、異戊基、新戊基)及其類似物。在本發明之一些實施例中，烷基可含有約1至約10、約2至約8、約3至

約 6、約 1 至約 8、約 1 至約 6、約 1 至約 4、約 1 至約 3 個碳原子，或約 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 個碳原子。如本文中所使用，"醇鹽"係指烷基-O-部分，其中烷基係如先前所定義。

可溶解前驅物包括(例如)金屬或半導體醇鹽(例如甲氧化鈦(IV)及丁氧化鋇(IV))。該等化合物可藉由水解形成氧化物。

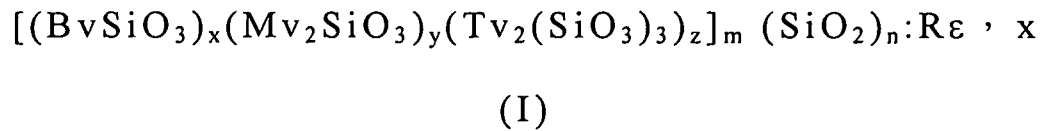
本發明進一步提供一包含至少一種本發明之磷光體之發光裝置。在一些該等實施例中，發光裝置進一步包含一光源。如本文中所使用，"光源"係指基於 III-V 族半導體量子井之發光二極體或除本發明之磷光體之外的磷光體。

在一些實施例中，本發明之發光裝置為一白光 LED 燈。在一些該等實施例中，該白光 LED 燈包含一 LED、兩個或兩個以上磷光體，且以藍光或近 UV 光充能。如本文中所使用，"近 UV 光"係指具有約 350 nm 至約 420 nm 之波長範圍的光。在一些該等實施例中，白光 LED 燈給出至少約 84 之高 CRI、至少約 90% 之高效率及至少約 100,000 小時之長壽命。

在一些實施例中，本發明之發光裝置包含至少一個 LED，其發射具有至少 250 nm 之波長之光；及至少一種本發明之磷光體，其具有一如本文中所描述之式，其中該(等)磷光體係定位於該 LED 與用於該裝置之該光輸出之間。

在一些該等實施例中，發光裝置可進一步包含至少一額

外磷光體。該(等)額外磷光體可輔助達到所需色度。額外磷光體可具有一如在美國專利申請案序號第11/149,648(Y. Tian)中所揭示之式，亦即，具有式(I)：



其中x、y及z各自為使得 $x+y+z=1$ 之任何值，Bv為至少一種二價鹼土金屬離子，Mv為至少一種單價鹼金屬離子，Tv為至少一種三價金屬離子，R ϵ 為至少一種選自Eu²⁺及Mn²⁺離子之活化劑，X為離子或原子形式之至少一種鹵離子，且m為1或0，其限制條件為若m為1且提供可有效提供有效率之發光之量的矽石，則n為大於3，或若m=0，則n為1。如本文中所使用，"有效率之發光"係指具有高於約40%之量子效率之發射不可見光(在約400 nm 至約750 nm之範圍內之波長)。

可與本發明之磷光體一起使用之其他額外磷光體包括(例如)：Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺(YAG)、Lu₃Ga₂(AlO₄)₃:Ce³⁺、La₃In₂(AlO₄)₃:Ce³⁺、Ca₃Ga₅O₁₂:Ce³⁺、Sr₃Al₅O₁₂:Tb³⁺、BaYSiAlO₁₂:Ce³⁺、CaGa₂S₄:Eu²⁺、SrCaSiO₄:Eu²⁺、ZnS:Cu、CaSi₂O₂N:Eu²⁺、SrSi₂O₂N:Eu²⁺、SrSiAl₂O₃N₂:Eu²⁺、Ba₂MgSi₂O₇:Eu²⁺、Ba₂SiO₄:Eu²⁺、La₂O₃·11Al₂O₃:Mn²⁺、Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₄:Eu²⁺,Mn²⁺、(CaM)(Si, Al)₁₂(O, N)₁₆:Eu²⁺,Tb³⁺,Yb³⁺、YBO₃:Ce³⁺,Tb³⁺、BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺,Mn²⁺、(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)₂S₄:Eu²⁺、BaCaSi₇N₁₀:Eu²⁺、(SrBa)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺、(SrBa)₂P₂O₇:Eu²⁺、(SrBa)₂Al₁₄O₂₅:Eu²⁺、LaSi₃N₅:Ce³⁺、

$(\text{BaSr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 。

在本發明之發光裝置之一些實施例中，該(等)磷光體係定位於光源與用於裝置之光輸出之間。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之光源可(例如)含有一具有一包含量子井結構之發光層之氮化鎵基LED。在一些實施例中，光源可包括一經定位以導向來自該LED或磷光體之光之反射器。在一些實施例中，磷光體可定位於LED之表面上或自此分離。在一些實施例中，光源可進一步包括密封磷光體及視情況光輸出自此出現之LED之發射光之一部分(例如且無限制，約30%)的半透明材料。

當用於一發光裝置中時，應瞭解本發明之磷光體可由來自諸如一在約250 nm至約500 nm或約300 nm至約420 nm之波長範圍中發射之半導體光源(例如，一LED)的一初始源之光激發，或由諸如來自在約250 nm至約500 nm或約300 nm至約420 nm之波長範圍中發射之額外磷光體之發射的來自一第二光源之光激發。當激發光為二次時，關於本發明之磷光體，激發誘發之光為相關源光。使用本發明之磷光體之裝置可包括(例如且無限制)諸如介電鏡之鏡，其將由本發明之磷光體產生之光導向光輸出，而非將該光導向裝置之內部(諸如，初始光源)。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之半導體光源(例如，一LED晶片)以約1 nm至至少約500 nm之增量發射至少約250 nm、至少約255 nm、至少約260 nm等等之光。在一些實施例中，半導體光源以約1 nm至至多約300 nm之增

量發射至多約 500 nm、至多約 495 nm、至多約 490 nm 等等之光。

在一些實施例中，本發明之磷光體可與黏合劑、固化劑、分散劑(亦即，光散射材料)、填料或其類似物一起分散於本發明之發光裝置中。該黏合劑可為(例如且無限制)諸如丙烯酸系樹脂、環氧樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚矽氧樹脂、玻璃、石英及其類似物之光可固化聚合物。本發明之磷光體可藉由此項技術中已知之方法分散於黏合劑中。舉例而言，在一些實施例中，磷光體可與懸浮、溶解或部分溶解於溶劑中之聚合物一起懸浮於溶劑中，因此形成漿料，其隨後可分散於發光裝置上且溶劑自此蒸發。在一些實施例中，磷光體可懸浮於(諸如)樹脂之預固化前驅物之液體中以形成漿料，該漿料隨後可分散於發光裝置上且聚合物(樹脂)於其上固化。固化可(例如)藉由熱、UV 或固化劑(諸如，自由基引發劑)與前驅物混合。如本文中所使用，"固化"係指、係關於或為一聚合或固化物質或其混合物，通常以改良該物質或其混合物之穩定性或可用性之方法。

在一些實施例中，用於將磷光體分散於一發光裝置中之黏合劑可藉由熱液化，進而形成漿料，且隨後該漿料係分散於該發光裝置上且容許原位固化。分散劑包括(例如且無限制)氧化鈦、氧化鋁、鈦酸鋇、氧化矽及其類似物。

在一些實施例中，本發明之發光裝置包含一諸如一 LED 之半導體光源以產生激發能量，或用於激發另一系統以進

而提供用於本發明之磷光體之激發能量。使用本發明之裝置可包括(例如且無限制)產生白光發光裝置、產生靛光發光裝置、產生藍光發光裝置、產生綠光發光裝置、產生黃光發光裝置、產生橙光發光裝置、產生粉紅光發光裝置、產生紅光發光裝置或具有由本發明之光致發光磷光體之色度與至少一第二光源之色度之間的線限定之輸出色度之發光裝置。用於車輛之頭燈或其他導航燈可藉由本發明之發光裝置來製造。發光裝置可為用於諸如行動電話及個人數位助理(PDA)之小電子裝置之輸出指示器。本發明之發光裝置亦可為用於行動電話、PDA及膝上型電腦之液晶顯示器之背光。在給定適當電源情況下，室內照明可基於本發明之裝置。本發明之發光裝置之暖(亦即，黃/紅色度之量)可藉由選定來自本發明之磷光體之光與來自一第二源(包括，一本發明之第二光致發光磷光體)之光的比率來調節。

用於本發明中之適合半導體光源亦包括產生激發本發明之磷光體之光、或激發一不同磷光體(其接著激發本發明之磷光體)之光之彼等光源。該等半導體光源可為(例如且無限制)GaN(氮化鎵)型半導體光源、In-Al-Ga-N型半導體光源($\text{In}_i\text{Al}_j\text{Ga}_k\text{N}$ ，其中 $i+j+k = \text{約} 1$ ，其中 i 、 j 及 k 之兩者或兩者以上可為0)、BN、SiC、ZnSe、BaInGa₂N及BiInAlGa₂N光源及其類似物。半導體光源(例如，半導體晶片)可基於(例如)III-V或II-VI量子井結構(意謂包含組合(諸如)來自III族之元素與來自V族之彼等元素或來自II族之元素與來自

VI族之彼等元素的化學元素週期表之元素之化合物的結構)。在一些實施例中，使用一發射藍光或發射近UV光半導體光源。

在一些實施例中，本發明之發光裝置之半導體光源具有至少兩種不同之磷光體，且將該等磷光體個別地分散，其係將磷光體以層重疊來代替將磷光體一起分散於一基質中。該分層可用於藉由複數個顏色轉化過程來獲得最終光發射顏色。例如，光發射過程為：由一本發明之第一磷光體吸收半導體光源之光發射，由該第一磷光體之光發射，由一第二磷光體吸收該第一磷光體之光發射，且由該第二磷光體之光發射。在一些實施例中，第二磷光體為本發明之磷光體。在一些實施例中，第二磷光體並非本發明之磷光體。

圖4展示一半導體光源之例示性疊層結構。該半導體光源包含一基板**Sb**，諸如，(例如)一藍寶石基板。舉例而言，一緩衝層**B**、一n-型接觸層**NCt**、一n-型覆蓋層**NCd**、一多量子井作用層**MQW**、一p-型覆蓋層**PCd**及一p-型接觸層**PCt**係以彼次序形成為氮化物半導體層。該等層可(例如)藉由有機金屬化學氣相沈積(MOCVD)形成於該基板**Sb**上。其後，一透光電極**LtE**係形成於該p-型接觸層**PCt**之整個表面上，一p電極**PEI**係形成於該透光電極**LtE**之一部分上，且一n電極**NEI**係形成於該n-型接觸層**NCt**之一部分上。該等層可(例如)藉由濺鍍或真空沈積形成。

該緩衝層**B**可(例如)由**AlN**形成，且該n-型接觸層**NCt**可

由(例如)GaN形成。

該 n-型 覆蓋層 NCd 可(例如)由其中 $0 \leq r < 1$ 之 $Al_rGa_{1-r}N$ 形成，該 p-型 覆蓋層 PCd 可(例如)由其中 $0 < q < 1$ 之 $Al_qGa_{1-q}N$ 形成，且該 p-型 接觸層 PCt 可(例如)由其中 $0 \leq s < 1$ 且 $s < q$ 之 $Al_sGa_{1-s}N$ 形成。使 p-型 覆蓋層 PCd 之能帶隙大於 n-型 覆蓋層 NCd 之能帶隙。n-型 覆蓋層 NCd 及 p-型 覆蓋層 PCd 各自可具有一單一組合物構造，或可具有一使得具有不大於約 100 埃之厚度且在組成上彼此不同之上述氮化物半導體層經彼此之間上下疊置以提供一超晶格結構的構造。當層厚度不大於約 100 埃時，可防止層中裂痕或晶體缺陷的發生。

多量子井作用層 MQW 可由複數個(亦即，至少兩個)InGaN 井層及複數個 GaN 障壁層組成。該井層及該障壁層可具有諸如(例如)約 60 埃至約 70 埃之不大於 100 埃之厚度，以構成超晶格結構。因為 InGaN 之晶體比諸如 AlGaIn 之其他含鋁氮化物半導體軟，所以在構成作用層 MQW 之層中使用 InGaN 提供一優點，即所有堆疊氮化物半導體層均不易破裂。多量子井作用層 MQW 亦可由複數個 InGaN 井層及複數個 AlGaIn 障壁層組成。或者，多量子井作用層 MQW 可由複數個 AlInGaIn 井層及複數個 AlInGaIn 障壁層組成。在此情況下，可使障壁層之能帶隙能量大於井層之能帶隙能量。

在一些實施例中，本發明之光源包含一背離多量子井作用層 MQW 在基板 Sb 側上之反射層，例如，在 n-型接觸層

NCt之緩衝層B側上。該反射層亦可提供於與堆疊於基板Sb上之多量子井作用層MQW相距遙遠(亦即，在遠處)之基板Sb之表面上。反射層可具有關於自作用層MQW發射之光之最大反射率且可由(例如)鋁形成，或可具有一薄GaN層之多層結構。所提供之反射層可容許自作用層MQW發射之光自反射層反射，可降低自作用層MQW發射之光之內部吸收，可增加向上方之光輸出之量(亦即，離開裝置，或一向外部世界之方向且離開基板)，且可減少入射於光源座上之光以防止劣化。

圖1-3中展示包含一LED及磷光體之本發明之發光裝置的一些例示性結構。圖1展示一具有一由導線2提供動力之LED晶片1(亦即，初始光源)且具有緊固於該LED晶片與最終光輸出6之間的含磷光體材料4之發光裝置10。一反射器3可用於集中光輸出。一透明封閉區5可將LED晶片及磷光體與環境隔離及/或提供一透鏡。圖2展示一具有一由導線2'提供動力之LED晶片1'且具有緊固於該LED晶片與最終光輸出6'之間的含磷光體材料4'(在此情況下在反射器3'之上)之發光裝置10'。該反射器及遠離該LED晶片之含磷光體材料之位置可用於集中最終光輸出。一透明封閉區5'可將LED晶片及磷光體與環境隔離及/或提供一透鏡。圖3之發光裝置20具有多個LED晶片11、導線12、含磷光體材料14及透明封閉區15。

導線2、2'、12可包含由一較粗導線框支撐之細導線或該等導線可包含自支撐電極且可省略該導線框。導線向

LED晶片提供電流，且因此使LED晶片發射輻射。

熟習此項技術者應瞭解存在任何數目之方法以將磷光體與一半導體光源(例如，一LED光源)聯合起來以使得來自該半導體光源之光係由其與該等磷光體之相互作用來控制。美國公開專利申請案第2004/0145289號(AJ Ouderkirk等人)及第2004/0145288號(AJ Ouderkirk等人)說明其中磷光體係遠離半導體光源之光輸出定位之發光裝置。美國專利第6,982,523號(T. Odaki)、第6,936,857號(D. Doxsee等人)及美國公開專利申請案第2004/00135504號(H. Tamaki等人)進一步無限制地說明可用於本發明中之發光裝置。

基於半導體光源之白光裝置可用於(例如)一用於在一音訊系統、一家用電器、一量測工具、一醫學器具及其類似物之顯示部分上顯示預定圖案或圖形設計之自發射類型顯示器。該等基於半導體光源之發光裝置亦可用作(例如且無限制)用於一液晶二極體(LCD)顯示器、一印表機頭、一傳真、一複印機及其類似物之背光的光源。

本發明亦提供一製造具有係選自以下之式之磷光體的方法：

- (a) $(M1_xM2_{1-x})_2LiSiO_4X:A$ ；
- (b) $(M1_xM2_{1-x})_5SiO_4X_6:A$ ；
- (c) $(M1_xM2_{1-x})_3SiO_4X_2:A$ ；
- (d) $(M1_xM2_{1-x})_5(SiO_4)_2X_2:A$ ；
- (e) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_2O_7X_4:A$ ；
- (f) $(M1_xM2_{1-x})_{10}(Si_2O_7)_3X_2:A$ ；

- (g) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_2O_7X_2:A$;
- (h) $M1_6M2_4(Si_2O_7)_3X_2:A$;
- (i) $(M1_xM2_{1-x})_7Si_2O_7X_8:A$;
- (j) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_3O_8X_2:A$;
- (k) $(M1_xM2_{1-x})_4Si_3O_8X_4:A$;
- (l) $(M1_xM2_{1-x})_8Si_4O_{12}X_8:A$;
- (m) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_2O_6X_6:A$;
- (n) $(M1_xM2_{1-x})_{15}Si_6O_{18}X_8:A$;
- (o) $(M1_xM2_{1-x})_5Si_4O_{10}X_5:A$;
- (p) $(M1_xM2_{1-x})_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3X_2:A$;
- (q) $(M1_xM2_{1-x})_4(SiO_4)(SO_4)X_2:A$; 及
- (r) $(M1_xM2_{1-x})_8Mg(SiO_4)_4X_2:A$,

其中：

M1及M2各自獨立地為至少一種選自由 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cd^{2+} 組成之群之金屬離子；

x為約0.001至約1之值；

X為至少一種離子形式之鹵離子；

A為至少一種選自由 Eu^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Er^{3+} 、 Tm^{3+} 及 Yb^{3+} 組成之群之活化劑離子；

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_2LiSiO_4X:A$ ，且M1為 Sr^{2+} ，x為1且X為氟化物或M2為 Sr^{2+} ，x為0且X為氟化物，則A不為 Eu^{2+} ；且

若該磷光體具有式 $(M1_xM2_{1-x})_3SiO_4X_2:A$ ，且M1為 Ca^{2+} ，

x 為 1 且 X 為 氯化物 或 $M2$ 為 Ca^{2+} ， x 為 0 且 X 為 氯化物，則 A 不為 Eu^{2+} ；且

若該磷光體具有式 $(M1_x M2_{1-x})_8 Mg(SiO_4)_4 X_2 : A$ ，且 $M1$ 為 Ca^{2+} ， x 為 1 且 X 為 氯化物 或 $M2$ 為 Ca^{2+} ， x 為 0 且 X 為 氯化物，則 A 不為 Eu^{2+} ；

該方法包含以下步驟：

- 1) 提供為具有以上展示之式之磷光體之前驅物的金屬矽酸鹽；
- 2) 提供至少一種自以上描述之彼等之活化劑離子；
- 3) 視情況，提供至少一種離子形式或原子形式之鹵離子；
- 4) 將該金屬矽酸鹽及活化劑離子與以離子形式或原子形式之該金屬鹵離子混合，以形成混合物；且

加熱該混合物以產生磷光體。

製造磷光體之方法包括(例如)加熱由目標磷光體之組份及/或可在加熱過程中反應以產生該等組份之化合物(前驅物)組成之混合物。該混合物視情況包括比併入最終產物中所需要者過量之比例之金屬鹵化物(離子或原子形式)。混合可與研磨組合以確保均勻混合物。加熱可在約 $600^{\circ}C$ 或更高、諸如約 $800^{\circ}C$ 、約 $900^{\circ}C$ 或約 $1000^{\circ}C$ 之溫度下持續約一小時或更長之時期。加熱實現混合物之反應以產生含活化劑之金屬矽酸鹵化物。一部分加熱過程可在惰性或還原氣氛中進行，以確保活化劑係以目標氧化狀態存在於最終產物中。如本文中所使用，術語"還原"係指其中電子係經添加至一原子或離子(如藉由移除氧或添加氫)上之過

程。製造本發明之磷光體之方法之加熱步驟的產物係經洗滌以移除(若存在)過量金屬鹵化物(以離子或原子形式)。

在本發明之方法之一些實施例中，產生之混合物可由在加熱過程中一起反應以形成至少一種金屬矽酸鹽之化合物，與至少一種活化劑氧化物及至少一種離子形式或原子形式之金屬鹵化物一起組成。

在一些實施例中，本發明之方法進一步包括視情況在比第一次加熱更高溫度下之第二次加熱。在一些該等實施例中，該方法進一步包括一在該第一次加熱與該第二次加熱步驟之間的研磨步驟。在一些該等實施例中，加熱溫度之範圍具有(例如)一以一 $^{\circ}\text{C}$ 增量高達約 1199°C 之(包括或不包括)約 800°C 、約 801°C 、約 802°C 、約 803°C 等等之下端點及一以一 $^{\circ}\text{C}$ 增量低至約 801°C 之(包括或不包括)約 1200°C 、約 1199°C 、約 1198°C 、約 1197°C 等等之上端點。

在一些實施例中，本發明之方法使用固體溶劑。在一些該等實施例中，除鹵化物(離子或原子)及視情況除活化劑外之組份或前驅物係經加熱以形成沒有鹵化物組份且視情況沒有活化劑組份之含有礦物金屬矽酸鹽之前驅物。金屬矽酸鹽係與選定之金屬鹵化物(離子或原子)在目標溫度下混合(諸如藉由研磨)以形成液體。該混合物係在目標溫度(其可為一範圍，亦即，一目標溫度範圍)下加熱以獲得磷光體。金屬鹵化物(離子或原子)充當溶劑且提供鹵化物源。在一些該等實施例中，在一第一加熱步驟中加熱溫度之範圍具有(例如)一以一 $^{\circ}\text{C}$ 增量高達約 1299°C 之(包括或不

包括)約900℃、約901℃、約902℃、約903℃等等之下端點及一以一℃增量低至約901℃之(包括或不包括)約1300℃、約1299℃、約1298℃、約1297℃等等之上端點。在一些該等實施例中，目標溫度之範圍具有(例如)一以一℃增量高達約1199℃之(包括或不包括)約800℃、約801℃、約802℃、約803℃等等之下端點及一以一℃增量低至約801℃之(包括或不包括)約1200℃、約1199℃、約1198℃、約1197℃等等之上端點。甚至在金屬鹵化物(離子或原子)存在下，通常可藉由粉末X射線繞射識別所得金屬矽酸鹵化物。有用之金屬鹵化物(離子及原子)包括(例如)CaCl₂、SrCl₂、BaCl₂、CaBr₂、SrBr₂、BaBr₂、CaF₂、SrF₂、BaF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgF₂或其混合物，及其類似物。

實例

以下實例係經列出以向熟習此項技術者提供如何製造及使用本發明之完全揭示內容及描述，且並非意欲限制本發明人認為其發明之範疇且其並非意欲表示以下之實驗為進行之所有或唯一實驗。已作出努力確保關於所使用之數字(例如，量，溫度等)之精確度，但應考慮到一些實驗誤差及偏差。除非另外指示，否則份數為重量份，分子量為平均分子量，且溫度係以攝氏度計。

實例1：製備(Ca,Sr)₃SiO₄Cl₂:Eu²⁺

將Eu₂O₃(0.66 g)、SiO₂(15.02 g)、CaCO₃(45.0 g)及SrCO₃(7.38 g)之成份粉末在一研磨瓶中混合且研磨。隨後將混合粉末在空氣氣氛中在約1000℃下燃燒約5小時。將

經燃燒之粉末冷卻且研磨。隨後，添加 CaCl_2 (20 g) 且與經燃燒之粉末混合於一研鉢/研杵中。隨後將所得粉末在合成氣體 (5% H_2/N_2) 中在約 700°C 下燃燒約 3 小時。隨後將第二次燃燒粉末與 CaCl_2 (10 g) 混合且隨後在合成氣體 (5% H_2/N_2) 中在約 700°C 下燃燒約 3 小時。螢光激發及發射光譜展示於圖 5 中。X 射線繞射 (XRD) 圖案 (圖 6) 展示磷光體具有 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ 之結構。

實例 2：製備 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$

將實例 1 之最終產物 (約 5 g) 與 MgCl_2 (2 g) 混合且在合成氣體中在約 800°C 下燃燒約 10 小時。將磷光體產物以去離子水洗滌三次且隨後在約 100°C 下乾燥約 10 小時。磷光體之螢光激發及發射光譜展示於圖 6 中。磷光體之 XRD 圖案展示於圖 7 中。

實例 3：藉由 $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 製備白光 LED 燈

藉由將約 0.3 g 之 $\text{CaSiO}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_n:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, I^- (發紅光)、約 0.3 g 之 $\text{CaSiO}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_n:\text{Eu}^{2+}, \text{I}^-$ (發藍光) 及約 0.6 g 之實例 1 中製備之磷光體 (發綠光) 混合來製備磷光體摻合物。混合後，將約 0.04 g 之磷光體摻合物添加至約 0.2 g 之聚矽氧樹脂中且混合以得到含有約 20 重量 % 之磷光體摻合物之漿料。另一方面，以一層透明聚矽氧樹脂塗佈一安裝於一反射器中之發射 410 nm 之 LED 晶片。該聚矽氧層固化後，將漿料塗覆於 LED 之上之固化之聚矽氧層上且隨後在 150°C 下固化約 9 小時以提供一如圖 2 中展示之具有一層與 LED 晶片分離之磷光體漿料之 LED 燈。圖 9 展示由磷光體摻合物製

造之LED燈之發射光譜。該LED燈係由色度座標 $x=0.3167$ 、 $y=0.3477$ 、 $CCT=6197\text{ K}$ 及 $Ra=0.83$ 來表徵。

實例4：藉由 $(Ca,Sr)_8(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}$ 製備LED燈

藉由將約0.3 g之 $CaSiO_3 \cdot (SiO_2)_n:Eu^{2+}, Mn^{2+}, I^-$ (發紅光)、約0.3 g之 $CaSiO_3 \cdot (SiO_2)_n:Eu^{2+}, I^-$ (發藍光)及約0.5 g之實例2中製備之 $(Ca,Sr)_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}$ (發綠光)混合來製備磷光體摻合物，其導致磷光體摻合物具有1:1.6:1之R:G:B比率。混合後，將約0.04 g之該摻合物與約0.2 g之聚矽氧樹脂混合以得到含有約20重量%之摻合物之漿料。另一方面，以一層透明聚矽氧樹脂塗佈一安裝於一反射器中之發射410 nm之LED晶片。該聚矽氧層固化後，將磷光體漿料塗覆於LED之上之固化之聚矽氧層上且隨後在 150°C 下固化約9小時以得到一如圖2中展示之具有一層與晶片分離之磷光體漿料之LED燈。圖10展示由磷光體摻合物製造之LED燈之發射光譜。該LED燈係由色度座標 $x=0.2692$ 、 $y=0.3294$ 、 $CCT=9264\text{ K}$ 及 $Ra=0.69$ 來表徵。

實例5：製備經氧化物塗佈之磷光體

諸如實例1或2之磷光體產物之本發明之磷光體可藉由將約100公克之磷光體懸浮於含有約34公克之四乙氧基矽烷之約340公克之2-丙醇中以形成懸浮液，由一氧化物塗層塗佈。隨後對該懸浮液進行超音波降解處理約10分鐘。隨後將具有 pH 值=約8.0(由氫氧化銨調節)之水(約24公克)添加至懸浮液中。隨後將懸浮液保溫且攪拌約16小時。隨後將固體過濾出且在約 50°C 下乾燥約4小時。在 N_2 氣體中將

所得粉末在約150℃下烘焙約1小時以提供經塗佈之磷光體。隨後可將經塗佈之磷光體保持在約85℃及約85%相對濕度下作為穩定性測試。可在不同時期下量測經塗佈之磷光體之測試樣品之螢光發射。使用一氙燈(在約460 nm處)激發測試樣品及一光電放大器以偵測發射，可使用一SPEX-1680螢光計(ISA Company, Edison, NJ)量測經塗佈之磷光體之螢光發射。

此申請案主張申請於2005年12月2日之美國臨時專利申請案序號第60/741,982及代理人案號為18703-876之美國專利申請案之優先利益，其之每一者係以引用的方式全部併入本文中。

在本專利說明書中引用之包括(但不限於)專利及專利申請案之公開案及參照案係以引用的方式整個部分全部併入本文中，如同個別公開案或參照案係特定且個別地指示為如經完全列出以引用的方式併入本文中。本申請案主張優先權之任何專利申請案亦係以關於公開案及參照案如上所述之方式以引用的方式併入本文中。

儘管本發明已藉由強調一些實施例進行描述，但在實施例中可使用變更且希望本發明可除按照如本文中特定描述之外另外實施對於一般技術者係顯而易見的。因此，本發明包括涵蓋於如由以下申請專利範圍限定之本發明之精神及範疇中之所有更改。

【圖式簡單說明】

圖1-3展示可用於本發明中之發光裝置。

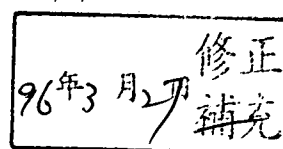


圖 4 展示一可用於本發明中之 LED。

圖 5 展示本發明之實例 1 之磷光體之發射/激發光譜。

圖 6 展示本發明之實例 1 之磷光體之 X 射線繞射。

圖 7 展示本發明之實例 2 之磷光體之發射/激發光譜。

圖 8 展示本發明之實例 2 之磷光體之 X 射線繞射。

圖 9 展示由實例 3 之磷光體摻合物製造之 LED 燈之發射光譜。

圖 10 展示由實例 4 之磷光體摻合物製造之 LED 燈之發射光譜。

【主要元件符號說明】

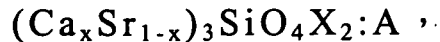
1、1'	LED 晶片
2、2'	導線
3、3'	反射器
4、4'	磷光體材料
5	透明封閉區
6、6'	最終光輸出
10、10'	發光裝置
11	LED 晶片
12	導線
14	磷光體材料
15	透明封閉區
20	發光裝置
B	緩衝層
LtE	透光電極

MQW	多量子井作用層
NCd	n-型覆蓋層
NCt	n-型接觸層
NEI	n電極
PCd	p-型覆蓋層
PCt	p-型接觸層
PEI	p電極
Sb	基板

Pin 2

十、申請專利範圍：

1. 一種具有下式之磷光體，



其中：

x 為 0.01 至 1；

X 為氟化物、氯化物、溴化物或其組合；且

A 為 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 或其組合。

2. 如請求項 1 之磷光體，其中 X 為氯化物且 A 為
- Eu^{2+}
- ；且其中
- Eu^{2+}
- 為該磷光體之 0.0001 莫耳至 0.1 莫耳。

3. 一種經塗佈之磷光體，其包含：

a) 如請求項 1 之磷光體；以及

b) 至少一層於該磷光體上之塗層，其中該層包含至少一種氧化物。

4. 如請求項 3 之經塗佈之磷光體，其中該塗層包含至少兩層。

5. 一種發光裝置，其包含：

a) 一發射至少約 300 nm 之波長之光的光源；及

b) 至少一種如請求項 1 之磷光體，其中：

(1) 該磷光體能夠吸收自該光源發射之光之至少一部分；

(2) 該磷光體調節自該光源吸收之該部分之光的色度；且

(3) 該磷光體發射比自該光源吸收之光之波長更長波長的光。

102年8月30日修正
劃線頁(本)

6. 如請求項 5 之發光裝置，其中該發光裝置產生白光。
7. 如請求項 5 之發光裝置，其中該光源為一發光二極體 (LED)。
8. 如請求項 7 之發光裝置，其中：
該 LED 包含一具有一夾層於一 p-型鍍層與一 n-型鍍層之間的發光層之量子井結構。
9. 如請求項 8 之發光裝置，其中：
該 p-型鍍層係由 $\text{Al}_q\text{Ga}_{1-q}\text{N}$ 形成，其中 $0 < q < 1$ ；
該 n-型鍍層係由 $\text{Al}_r\text{Ga}_{1-r}\text{N}$ 形成，其中 $0 \leq r < 1$ ；且
視情況，該 p-型鍍層具有一比該 n-型鍍層之能帶隙大之能帶隙。
10. 如請求項 9 之發光裝置，其中該 LED 包含一含有銦及至少一種量子井結構之發光層。
11. 如請求項 5 之發光裝置，其中 X 為氯化物且 A 為 Eu^{2+} ；且
其中 Eu^{2+} 之為該磷光體之 0.0001 莫耳至 0.1 莫耳。
12. 如請求項 5 之發光裝置，其中，該磷光體進一步包含至少一層包含至少一種氧化物之塗層。
13. 如請求項 12 之發光裝置，其中該發光裝置發射白光。

十一、圖式：

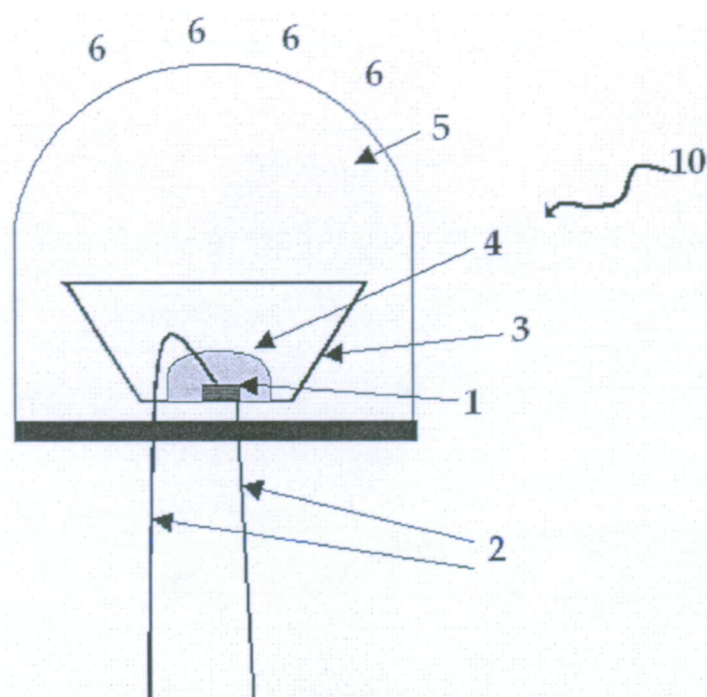


圖1

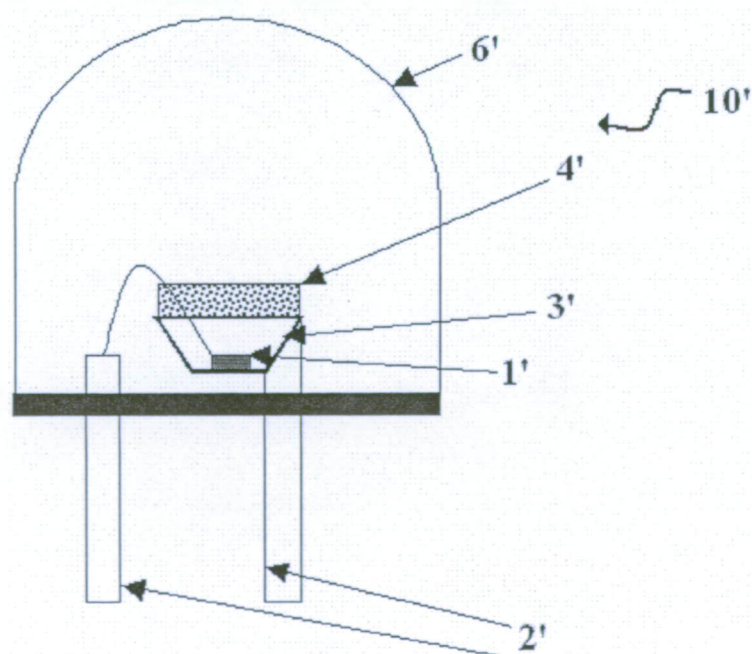


圖2

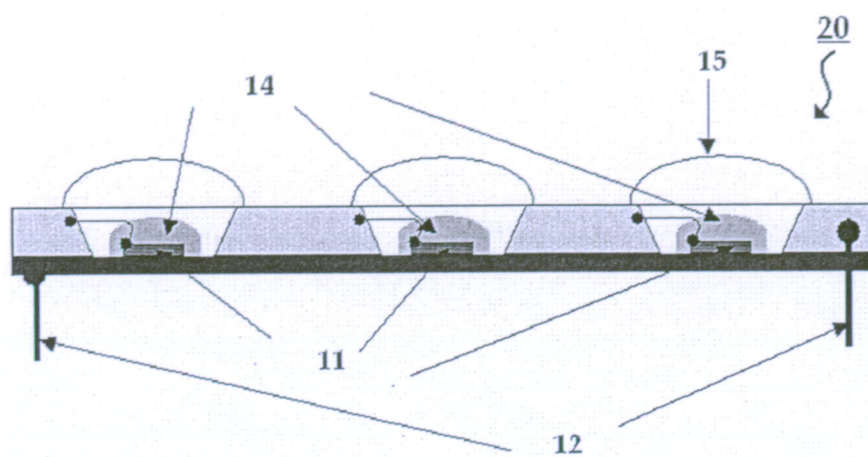


圖3

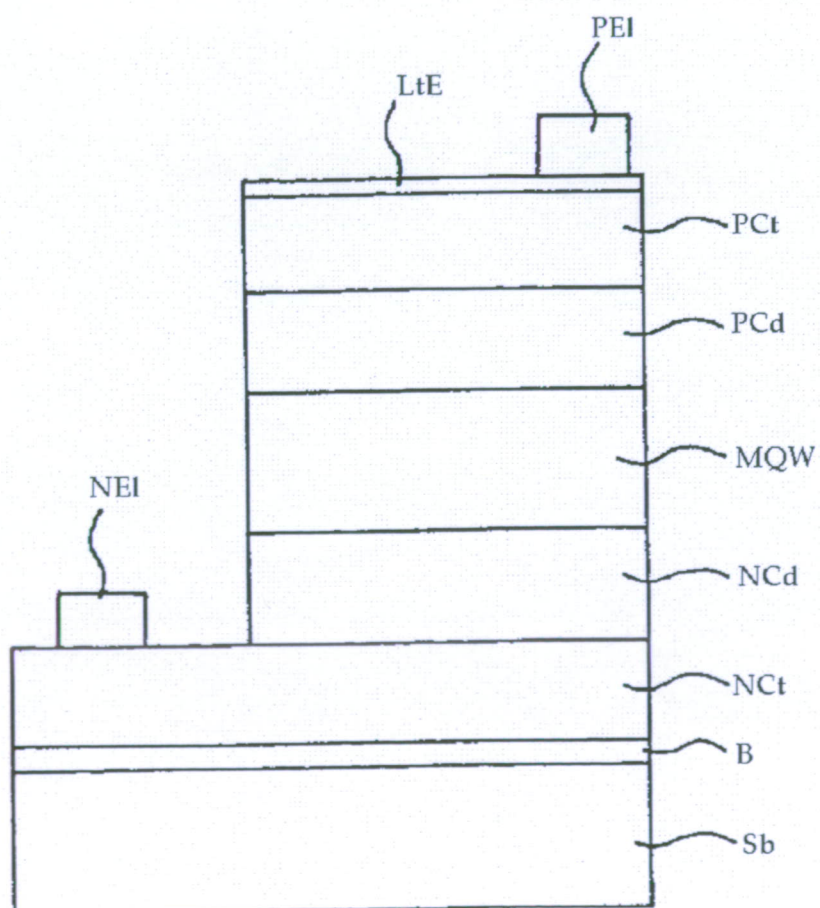


圖4

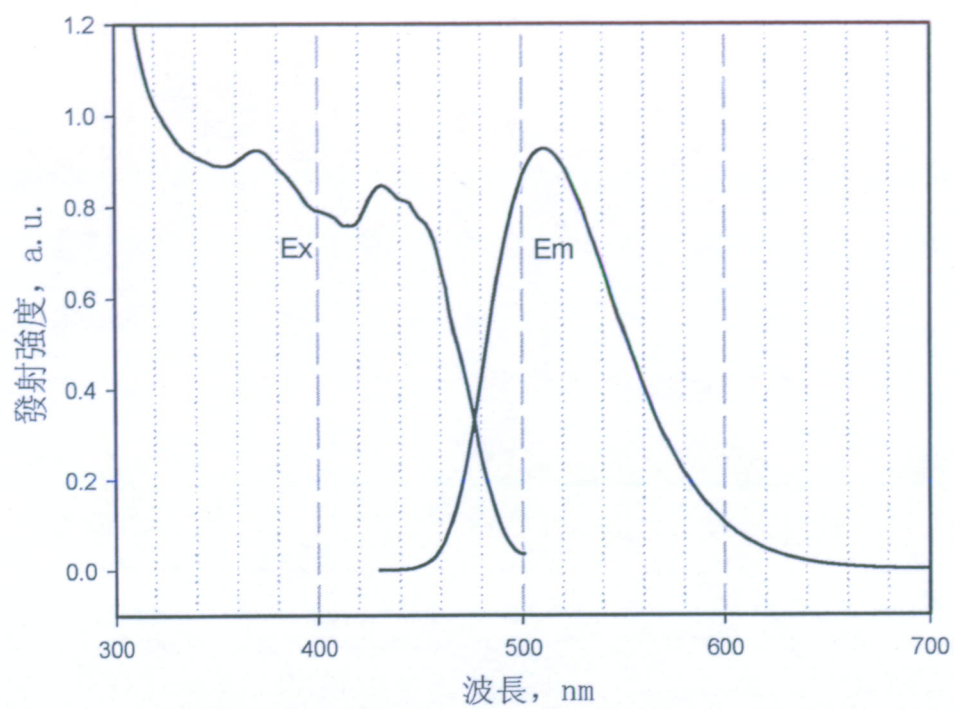


圖5

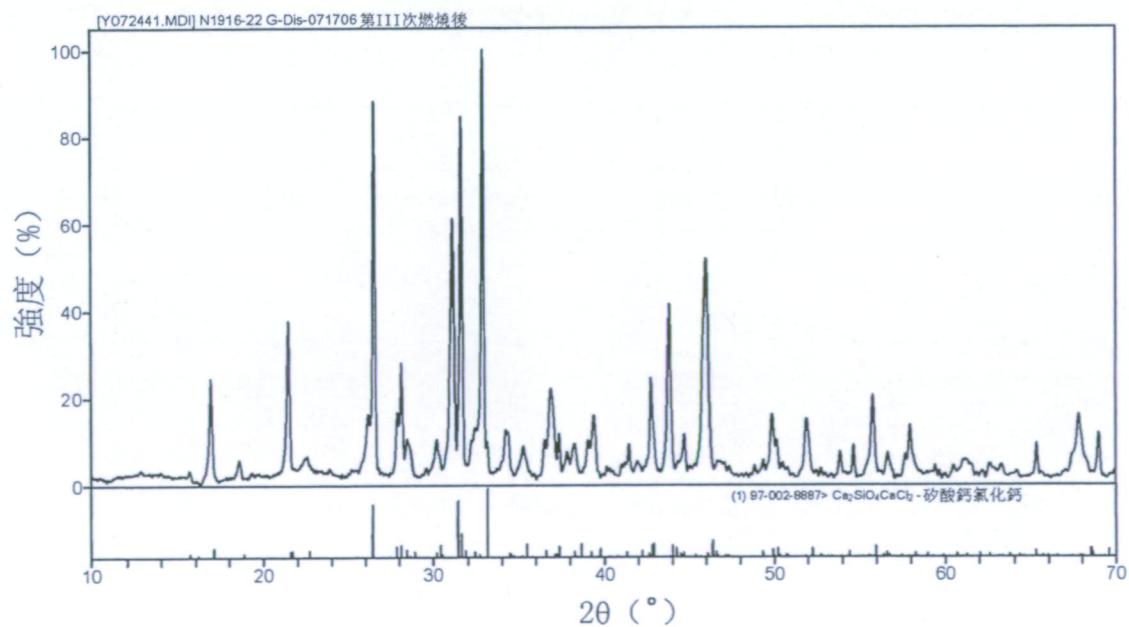


圖6

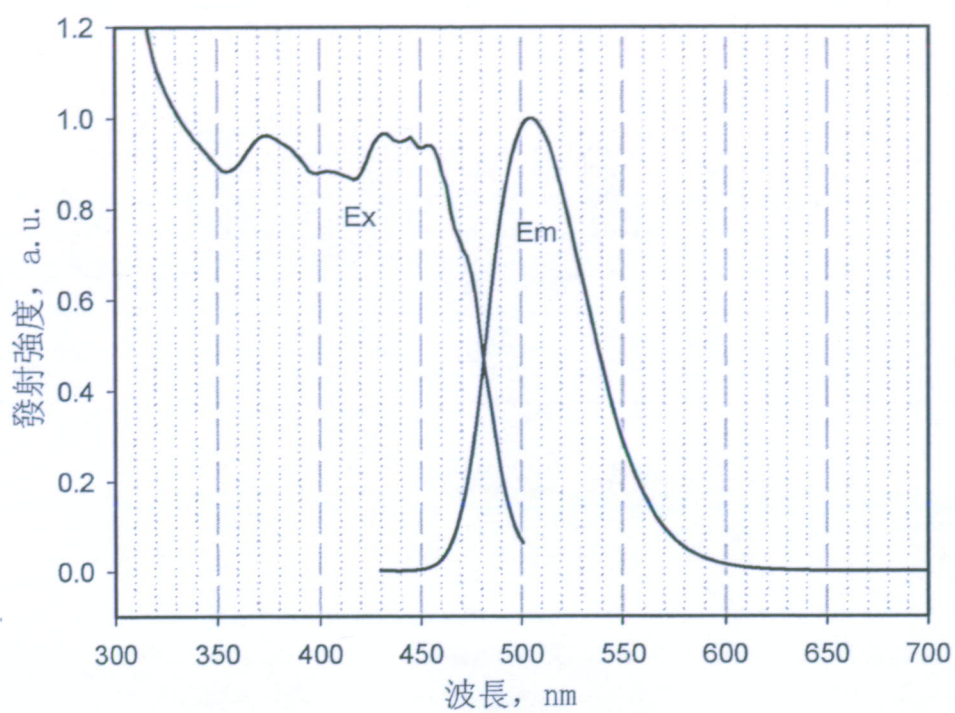


圖7

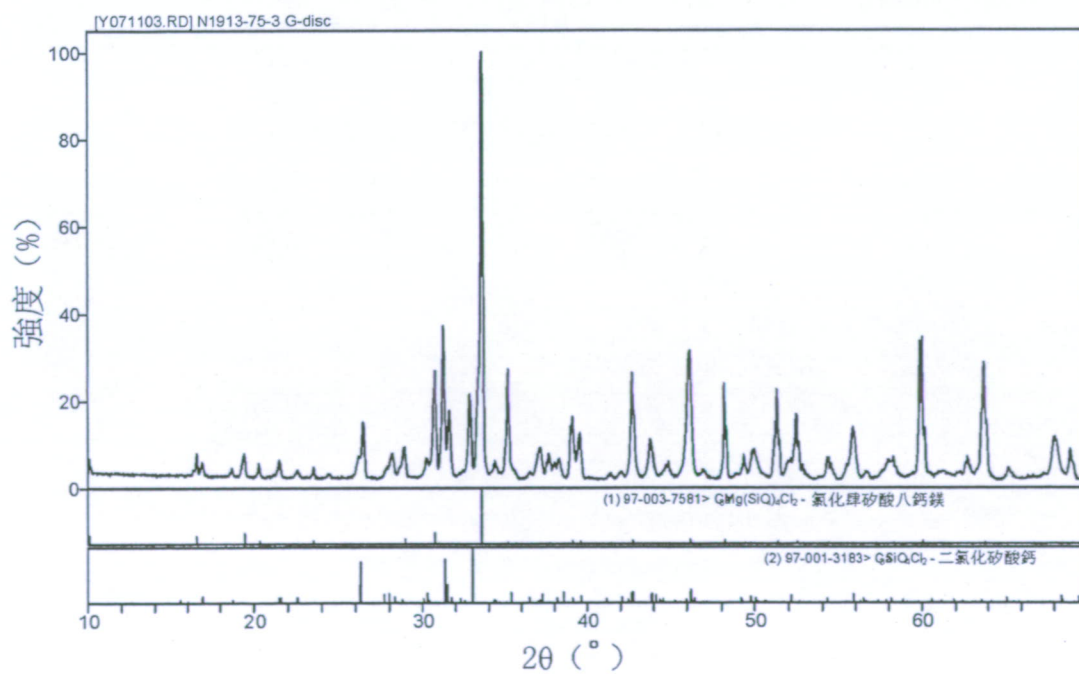


圖8

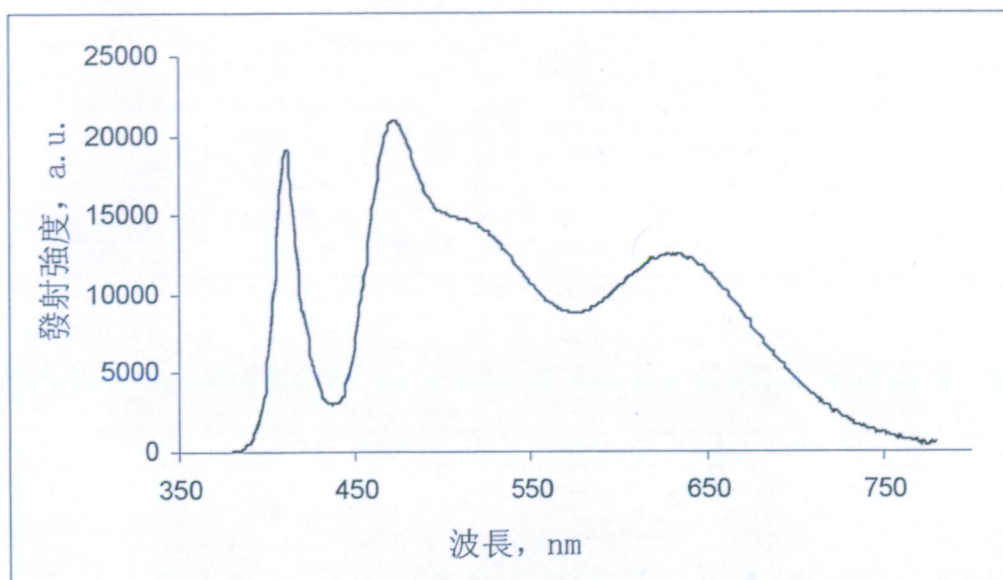


圖9

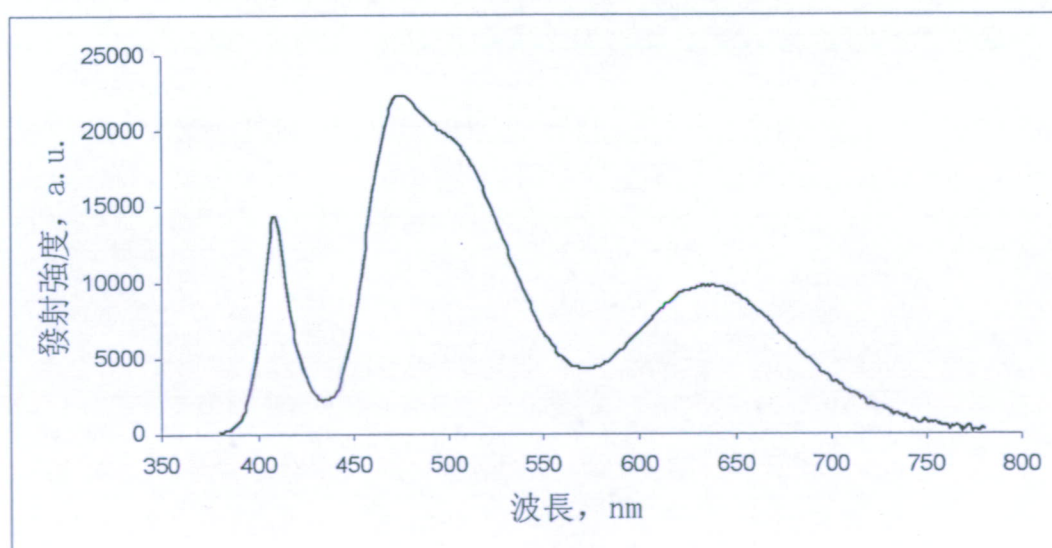


圖10