



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201321475 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100143120

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : C09K11/80 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(71)申請人：蔡凱雄(中華民國) (TW)

新北市新莊區中港路 503 號 3 樓

李建立(中華民國) (TW)

新北市三重區正德街 67 號

(72)發明人：蔡凱雄(TW)；李建立(TW)

(74)代理人：高玉駿；楊祺雄

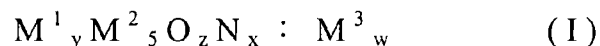
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：6 共 34 頁

(54)名稱

耐溫氮化物螢光材料及含有其之發光裝置

(57)摘要

本發明提供一種耐溫氮化物螢光材料，具有下式(I)之化學式： $M^1_y M^2_5 O_z N_x : M^3_w$ (I)式(I)之 M^1 、 M^2 、 M^3 、 x 、 y 、 w 及 z 是如說明書與申請專利範圍中所定義者。本發明另提供一種發光裝置，包含一可發出一光源之發光二極材料元件，及設置於該發光二極材料元件上之前述耐溫氮化物螢光材料，該耐溫氮化物螢光材料藉由吸收至少一部份該光源而發光。本發明之耐溫氮化物螢光材料具備良好耐熱穩定性，且應用於發光裝置時，放出之光色自然不刺眼。



式(I)之 M^1 、 M^2 、 M^3 、 x 、 y 、 w 及 z 是如說明書與申

請專利範圍中所定義者。

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： 100143120

Co9K 11/80 (2006.01)

※ 申請日： 100.11.24

※IPC 分類：

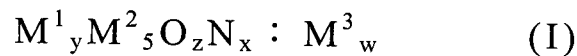
H01L 33/50 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

耐溫氮化物螢光材料及含有其之發光裝置

二、中文發明摘要：

本發明提供一種耐溫氮化物螢光材料，具有下式(I)之化學式：



式(I)之 M^1 、 M^2 、 M^3 、 x 、 y 、 w 及 z 是如說明書與申請專利範圍中所定義者。本發明另提供一種發光裝置，包含一可發出一光源之發光二極材料元件，及設置於該發光二極材料元件上之前述耐溫氮化物螢光材料，該耐溫氮化物螢光材料藉由吸收至少一部份該光源而發光。本發明之耐溫氮化物螢光材料具備良好耐熱穩定性，且應用於發光裝置時，放出之光色自然不刺眼。

三、英文發明摘要：

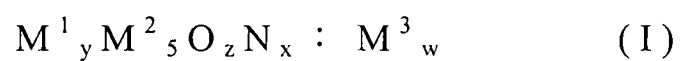
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



式(I)之 M^1 、 M^2 、 M^3 、 x 、 y 、 w 及 z 是如說明書與申請專利範圍中所定義者。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種螢光材料，特別是指一種耐溫氮化物螢光材料。

【先前技術】

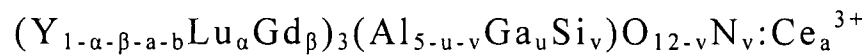
日亞化工從 1996 年開始生產白光 LED。美國專利 5,998,925 揭露一種採用波長 450 nm 至 470 nm 的藍光發光二極體作為發光單元，與以鈾作為活化中心的鈮-鋁石榴石螢光物質($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ，又稱 YAG: Ce^{3+})進行組合，而獲得產生白光的發光系統。發光單元發出的部份藍光被螢光物質吸收並轉換成黃光為主的較寬光譜(光譜中心約為 580 nm)放出，由於大量的黃光輻射能刺激人眼中的紅光和綠光受體，加上原有少量藍光輻射刺激了藍光受體，看起來就像是產生了白色光。

但藍光 LED 與 YAG 螢光粉的組合於本質上具有的缺點為：因缺少紅光而導致演色性不佳，發光效率會隨使用溫度增高而降低，以及在大功率光源激發下所放出的光，其溫度穩定性不佳。

為改善 YAG 的缺點，許多研究朝向添加 Si 或 S 進行改良。其中，由於矽或矽酸鹽基質具有較高的熱穩定性和化學穩定性，在紫外光區有較強的吸收，且高純度的矽或二氧化矽材料價格低廉又易取得，因此以 Si^{4+} 替代 Al^{3+} 的稀土離子激活的含矽發光材料引起高度的重視。

US 2010/0142182 揭示一種照明系統，包含一含有第一

發光元件之發光設備，以及與發光設備分離的第二發光元件。該第一發光元件設有螢光材料，可例如包括 Si 和 N 之以鈾作為激活劑的鈮-鋁石榴石螢光物質，該螢光物質具有下列通用分子式：



其中， $0 \leq \alpha < 1$ ， $0 \leq \beta < 1$ ， $0 < (\alpha + \beta + a + b) \leq 1$ ， $0 \leq u \leq 1$ ， $0 < v < 1$ ， $0 < a \leq 0.2$ 。

該螢光物質係基於 YAG 之結構進行改良，但含 Si 螢光粉之固有缺點在於耐受溫度較低且較不穩定，且放出的光色較為艷麗，易對人眼會造成過度刺激。若長期使用，易引起人眼疲勞。該螢光材料雖加入燒結溫度較高的氮元素，但其燒結溫度約為 1500°C ，耐受溫度仍然較低且穩定性不足，其演色指數(Ra 值)與未改質之 YAG 材料相似，均不超過 80%，且此類螢光材料用於發光裝置時所需份量較多。

由上述可知，研發一種耐受溫度高、演色性及熱穩定性良好，且光色自然不刺眼的螢光材料是此項技藝目前的重要課題。

【發明內容】

過去改良 YAG 之方法主要以 Si 取代 Al，本案發明人鑒於含 Si 之螢光材料於高溫下較不穩定且光色較為艷麗刺眼，因此研發出一種以添加 N 來取代部分 O 的螢光材料，且不含有 Si 的螢光材料。

因此，本發明之第一目的，即在提供一種耐熱穩定度

高且光色自然的耐溫氮化物螢光材料。

於是，本發明耐溫氮化物螢光材料，具有下式(I)之化學式：



其中， M^1 是選自於 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Lu^{3+} ，或此等之一組合； M^2 選自於 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} ，或此等之一組合； M^3 是選自於 Tm^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Nd^{3+} ，或此等之一組合；及 $3 \leq x \leq 8$ ， $2.7 \leq y \leq 3$ ， $0 < w \leq 0.3$ ，且 $0 \leq z \leq 7.5$ 。

本發明之第二目的，即在提供一種發光裝置，包含一可發出一光源之發光二極材料元件，及設置於該發光二極材料元件上之前述耐溫氮化物螢光材料；其中，該耐溫氮化物螢光材料藉由吸收至少一部份該光源而發光。

本發明之功效在於：該耐溫氮化物螢光材料經由搭配各種不同元素，使該耐溫氮化物螢光材料放出所需求的色光；與過去以 YAG 為基礎進行改良之材料相較，本發明不含有 S 或 Si，而是以 N 取代部分或全部 O，透過 N 所具有的共價鍵結構，使該氮化物螢光材料熱穩定性提升，耐受溫度較高；當該耐溫氮化物螢光材料應用於發光裝置時，經光源激發後，所放出之光色更為自然不刺眼，且演色性較佳。

【實施方式】

本發明耐溫氮化物螢光材料，具有下式(I)之化學式：

$$M^1_y M^2_5 O_z N_x : M^3_w \tag{I}$$

其中， M^1 為活化中心金屬元素，均為三價稀土元素。
 M^1 是選自於 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Lu^{3+} ，或此等之一組合。

該 M^2 為陰離子晶格，是選自於 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} ，或此等之一組合。

該 M^3 為活化中心金屬元素，或為增光元素，具有微調效果，有助於提升該耐溫氮化物螢光材料之亮度。 M^3 是選自於 Tm^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Nd^{3+} ，或此等之一組合。

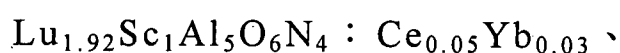
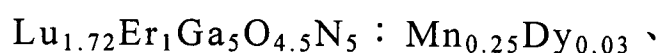
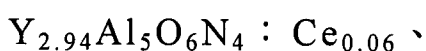
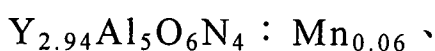
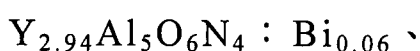
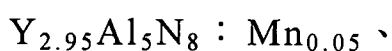
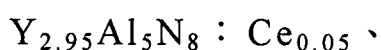
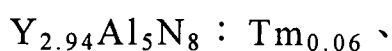
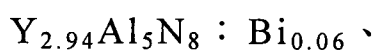
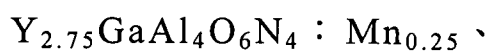
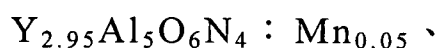
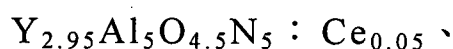
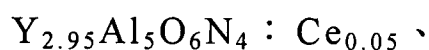
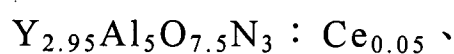
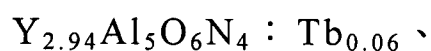
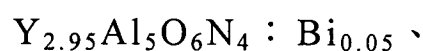
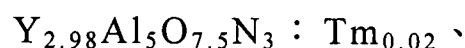
式 (I) 中， $3 \leq x \leq 8$ ， $2.7 \leq y \leq 3$ ， $0 < w \leq 0.3$ ，且 $0 \leq z \leq 7.5$ 。

本發明經由搭配各種不同元素，使該耐溫氮化物螢光材料放出所需求的色光；且本發明以 N 取代部分或全部 O，由於 N 具有共價鍵結構，該耐溫氮化物螢光材料鍵結強度提升不易斷裂，耐受溫度提高，燒結溫度約在 1800℃，且熱穩定性良好。

另，當活化中心金屬元素 M^3 包括 Tm^{3+} 或 Bi^{3+} 時，該耐溫螢光材料受光源激發後放出藍光，當活化中心金屬元素 M^3 包括 Tb^{3+} 或 Ce^{3+} 時，該耐溫螢光材料受光源激發後放出黃綠光，當活化中心金屬元素 M^3 包括 Eu^{3+} 或 Mn^{3+} 時，該耐溫螢光材料受光源激發後放出紅光。該活化中心金屬元素(或稱增光元素)除與放射光波長相關外，亦有助於提升該耐溫氮化物螢光材料之放光強度。

較佳地， $0.01 \leq w \leq 0.06$ 。當 w 小於 0.01 時，該耐溫氮化物螢光材料之亮度不足；當該 w 大於 0.06 時，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長會增加，且導致亮度下降。更佳地為 $0.01 \leq w \leq 0.03$ 。

較佳地，該耐溫氮化物螢光材料是選自於



$\text{Sm}_{1.92}\text{La}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Ho}_{0.03}$ 、

$\text{Y}_{2.32}\text{Gd}_{0.6}\text{In}_1\text{Al}_4\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.03}$ ，

或 $\text{Lu}_{1.95}\text{Pm}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}$ 。

較佳地，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長範圍為 380~700 nm。其中，當 M^3 包括增光元素 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 或 Ho^{3+} ，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長範圍為 380~530 nm；當 M^3 包括增光元素 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 或 Nd^{3+} ，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長範圍在 530~700 nm。

較佳地，該耐溫氮化物螢光材料之激發波長範圍為 250~500 nm。

較佳地，該耐溫氮化物螢光粉之粒徑範圍為 50 nm~10 μm 之間。

該耐溫氮化物螢光粉之製備方法可為固態法(solid-state method)、檸檬酸鹽凝膠法，及共沉澱法，不限於單一種方法製備。

較佳地，該耐溫氮化物螢光粉是透過固態法所製備。固態法的優點在於製法簡單，有利於大量生產，因此極具產業應用價值。更佳地，固態法之燒結溫度為 1800℃，還原溫度為 1500℃。

本發明發光裝置，包含：一發光二極材料元件，可發出一光源；及一前述耐溫氮化物螢光材料，該耐溫氮化物螢光材料設置於該發光二極材料元件上；其中，該耐溫氮化物螢光材料藉由吸收至少一部份該光源而發光。

較佳地，該發光二極材料元件可例如但不限於含鋁、

鎵、氮、磷，或此等之一組合之晶片。更佳地，該發光二極材料元件是選自於發紫光、藍光或綠光的 LED 晶片。

較佳地，該光源之發光光譜的主峰值範圍為 350~500 nm。

較佳地，該耐溫氮化物螢光材料係透過蒸鍍或氣相沈積設置於該發光二極材料元件上。更佳地，該耐溫氮化物螢光材料透過蒸鍍或氣相沈積於該發光二極材料元件上形成一薄膜，該薄膜具有如鏡面般平滑的高品質表面。

本發明將就以下實施例來作進一步說明，但應瞭解的是，該實施例僅為例示說明之用，而不應被解釋為本發明實施之限制。

<化學品來源及製備>

氧化鉍(Bi_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氟化鋇(BaF_2)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鋱(Tm_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鈾(CeO_2)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

碳酸氫銨(NH_4HCO_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化錳(MnO_2)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釔(Y_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鋁(Al_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

二氧化鉍(BiO_2)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釷(Tb_4O_7)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鎳(Ga_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釷(Gd_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鑪(Lu_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鉕(Er_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鐳(Dy_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鐳(Pr_6O_{11})：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釷(Sc_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鐳(Yb_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釔(Sm_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釹(Ho_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化釹(Nd_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

氧化鉕(Pm_2O_3)：購自於 ACROS 公司，純度 99.9%，試藥級。

鋁酸鋇鎂(Barium magnesium aluminate, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ，簡稱 BAM)：購自於日本根本化學公司。

鈾：釔-鋁石榴石(簡稱 YAG:Ce)：購自於日本根本化學公司。

鉺：釔-鋁石榴石(簡稱 YAG:Er)：購自於日本根本化學公司。

YN：由 YCl_3 及 Li_3N 在 1800°C 氮氣環境下合成。

AlN：由 AlCl_3 及 Li_3N 在 1800°C 氮氣環境下合成。

CeN：由 CeCl_3 及 Li_3N 在 1800°C 氮氣環境下合成。

GaN：由 GaCl_3 及 Li_3N 在 1800°C 氮氣環境下合成。

< 實施例 1~25 >

[實施例 1]

製備耐溫氮化物螢光材料

依化學劑量比，秤取 33.65g Y_2O_3 、0.39g Tm_2O_3 、20.39g Al_2O_3 、4.10g AlN，將前述原料及 2.9g 助熔劑 BaF_2 均勻混合形成一混合物。製備實施例 1 所需之化學品種類

詳細記載於表 1。

將該混合物置入坩堝中，並於氮氣中以 5℃/min 之升溫速率升溫至 1650℃ 進行鍛燒 24 小時，再以 5℃/min 之速率冷卻至室溫，得到經鍛燒之粉末。

研磨該經鍛燒之粉末，再洗淨並烘乾後，以 400 目網篩過篩。

再將該經研磨之粉末置於 N₂/H₂ 為 85%/15% 之還原氣氛中，於 1500℃ 下還原 12 小時，製得實施例 1 之耐溫氮化物螢光粉。

發光測試

將實施例 1 耐溫氮化物螢光粉樣品以 400nm 之紫光激發，藉由場致發光(PhotoLuminescence，簡稱 PL)現象量測該實施例 1 樣品之放射波長為 460nm 之藍光。實施例 1 之發光測試結果記載於表 2。

[實施例 2~25]

實施例 2~25 的耐溫氮化物螢光材料之製備過程、製備條件及測試方法係與實施例 1 相同，不同之處在於原料化學品之種類及用量，實施例 2~25 所用之原料種類詳細記載於表 1。

將實施例 2~25 的耐溫氮化物螢光材料樣品進行發光測試，激發波長及所測得的放射波長和放射光顏色記載於表 2。

<比較例 1~4>

比較例 1~3 之螢光材料為市售材料，分別為 YAG：

Ce、YAG：Er 及 BAM。

比較例 4 為 $Y_3 Al_2 O_{7.5} : Ce$ ，係依化學劑量比，秤取原料 $Y_2 O_3$ 、 $Al_2 O_3$ 、及 CeO_2 ，將前述原料與助熔劑 BaF_2 均勻混合形成一混合物。製備比較例 4 所需之化學品種類詳細記載於表 1。

將比較例 1~4 的螢光材料樣品進行發光測試，激發光波長及所測得的放射光波長和放射光顏色記載於表 2。

表 1

原 編 號	化 學 式	原 料 (g)							
		含 M ¹ 化合物		含 M ² 化合物		含 M ³ 化合物		助熔劑	
實 施 例	1	Y _{2.98} Al ₅ O _{7.5} N ₃ : Tm _{0.02}	Y ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	AlN	Tm ₂ O ₃		-
	2	Y _{2.95} Al ₅ O ₆ N ₄ : Bi _{0.05}	Y ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	AlN	BiO ₂	-	BaF ₂ 2~3g
	3	Y _{2.94} Al ₅ O ₆ N ₄ : Tb _{0.06}	Y ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	AlN	Tb ₄ O ₇	-	BaF ₂ 2~3g
	4	Y _{2.95} Al ₅ O _{7.5} N ₃ : Ce _{0.05}	Y ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	AlN	CeO ₂	-	BaF ₂ 2~3g
	5	Y _{2.95} Al ₅ O ₆ N ₄ : Ce _{0.05}	Y ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	AlN	CeO ₂	-	BaF ₂ 2~3g
	6	Y _{2.95} Al ₅ O _{4.5} N ₅ : Ce _{0.05}	Y ₂ O ₃	-	-	AlN	CeO ₂	-	BaF ₂ 2~3g
	7	Y _{2.95} Al ₅ O ₆ N ₄ : Mn _{0.05}	Y ₂ O ₃	-	Al ₂ O ₃	AlN	MnO ₂	-	BaF ₂ 2~3g
	8	Y _{2.75} GaAl ₄ O ₆ N ₄ : Mn _{0.25}	Y ₂ O ₃	-	Ga ₂ O ₃	AlN	MnO ₂	-	BaF ₂ 2~3g
	9	Y _{2.94} Al ₅ N ₈ : Bi _{0.06}	YN	-	-	AlN	Bi ₂ O ₃	-	BaF ₂ 2~3g

10	$Y_{2.94}Al_5N_8 : Tm_{0.06}$	YN	-	AlN	-	Tm_2O_3	-	BaF_2 2~3g
11	$Y_{2.95}Al_5N_8 : Ce_{0.05}$	YN	-	-	AlN	CeO_2	-	BaF_2 2~3g
12	$Y_{2.95}Al_5N_8 : Ce_{0.05}$	YN	-	-	AlN	CeN	-	BaF_2 2~3g
13	$Y_{2.95}Al_5N_8 : Mn_{0.05}$	YN	-	-	AlN	MnO_2	-	BaF_2 2~3g
14	$Y_{2.95}Ga_5N_8 : Mn_{0.05}$	YN	-	-	GaN	MnO_2	-	BaF_2 2~3g
15	$Y_{2.94}Al_5O_6N_4 : Bi_{0.06}$	Y_2O_3	-	Al_2O_3	AlN	BiO_2	-	BaF_2 2~3g
16	$Y_{2.94}Al_5O_6N_4 : Mn_{0.06}$	Y_2O_3	-	Al_2O_3	AlN	MnO_2	-	BaF_2 2~3g
17	$Y_{2.94}Al_5O_6N_4 : Ce_{0.06}$	Y_2O_3	-	-	AlN	CeO_2	-	BaF_2 2~3g
18	$Lu_{1.72}Gd_{1.2}Al_5O_6N_4 : Ce_{0.05}Pr_{0.03}$	Lu_2O_3	Gd_2O_3	Al_2O_3	AlN	CeO_2	Pr_6O_{11}	BaF_2 2~3g
19	$Lu_{1.72}Er_1Ga_5O_{4.5}N_5 : Mn_{0.25}Dy_{0.03}$	Lu_2O_3	Er_2O_3	-	GaN	Mn_2O_3	Dy_2O_3	BaF_2 2~3g

	20	$\text{Lu}_{1.92}\text{Sc}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 :$ $\text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.03}$	Lu_2O_3	Sc_2O_3	Al_2O_3	AlN	CeO_2	Yb_2O_3	BaF_2 2~3g
	21	$\text{Sm}_{1.92}\text{La}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 :$ $\text{Ce}_{0.05}\text{Ho}_{0.03}$	La_2O_3	Sm_2O_3	Al_2O_3	AlN	CeO_2	Ho_2O_3	BaF_2 2~3g
	22	$\text{Y}_{2.32}\text{Gd}_{0.6}\text{In}_1\text{Al}_4\text{O}_6\text{N}_4 :$ $\text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.03}$	Y_2O_3	Gd_2O_3	In_2O_3	AlN	CeO_2	Nd_2O_3	BaF_2 2~3g
	23	$\text{Lu}_{1.95}\text{Pm}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 :$ $\text{Ce}_{0.05}$	Lu_2O_3	-	Al_2O_3	AlN	CeO_2	Pm_2O_3	BaF_2 2~3g
比較例	1	YAG:Ce	市售產品						
	2	YAG:Er	市售產品						
	3	BAM	市售產品						
	4	$\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{7.5} : \text{Ce}$	Y_2O_3	-	Al_2O_3	-	CeO_2	-	BaF_2 2~3g

註、「-」表示無添加。

表 2

編號	化學式	激發光波 長(nm)	放射光波 長(nm)
		顏色	顏色
實施例 1	$\text{Y}_{2.98}\text{Al}_5\text{O}_{7.5}\text{N}_3 : \text{Tm}_{0.02}$	400 以下	460
		紫光	藍色
實施例 2	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Bi}_{0.05}$	400 以下	450
		紫光	藍色
實施例 3	$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Tb}_{0.06}$	400 以下	520
		紫光	綠色
實施例 4	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{7.5}\text{N}_3 : \text{Ce}_{0.05}$	440~480	530
		藍光	黃綠色
實施例 5	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}$	440~480	530
		藍光	黃綠色
實施例 6	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{4.5}\text{N}_5 : \text{Ce}_{0.05}$	440~480	530
		藍光	黃色
實施例 7	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Mn}_{0.05}$	440~480	650
		藍光	紅色
實施例 8	$\text{Y}_{2.75}\text{GaAl}_4\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Mn}_{0.25}$	440~480	675
		藍光	紅色
實施例 9	$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Bi}_{0.06}$	400 以下	455
		紫光	藍色
實施例 10	$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Tm}_{0.06}$	400 以下	450
		紫光	藍色
實施例 11	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Ce}_{0.05}$	440~480	530
		藍光	黃色
實施例 12	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Ce}_{0.05}$	440~480	530
		藍光	黃色
實施例 13	$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Mn}_{0.05}$	440~480	650
		藍光	紅色

實施例 14	$\text{Y}_{2.95}\text{Ga}_5\text{N}_8 : \text{Mn}_{0.05}$	440~480	673
		藍光	紅色
實施例 15	$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Bi}_{0.06}$	400 以下	450
		紫光	藍色
實施例 16	$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Mn}_{0.05}$	440~480	650
		藍光	紅色
實施例 17	$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.06}$	440~480	530
		藍光	黃色
實施例 18	$\text{Lu}_{1.72}\text{Gd}_{1.2}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.03}$	450~490	540
		藍光	黃綠色
實施例 19	$\text{Lu}_{1.72}\text{Er}_1\text{Ga}_5\text{O}_{4.5}\text{N}_5 : \text{Mn}_{0.25}\text{Dy}_{0.03}$	450~490	675
		藍光	紅色
實施例 20	$\text{Lu}_{1.92}\text{Sc}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.03}$	450~490	525
		藍光	黃綠色
實施例 21	$\text{Sm}_{1.92}\text{La}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Ho}_{0.03}$	450~490	535
		藍光	黃綠色
實施例 22	$\text{Y}_{2.32}\text{Gd}_{0.6}\text{In}_1\text{Al}_4\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.03}$	450~490	550
		藍光	黃綠色
實施例 23	$\text{Lu}_{1.95}\text{Pm}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}$	440~480	530
		藍光	黃綠色
比較例 1	YAG : Ce	450~490	530
		藍光	黃色
比較例 2	YAG : Er	400	620
		紫光	紅色
比較例 3	BAM	400	450
		紫光	藍色
比較例 4	$\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{7.5}:\text{Ce}$	450~490	不變
		藍光	不具螢光現象

由表 2 可知，比較例 1 之 YAG:Ce 材料之受藍光激發，放射光為波長 530nm 的黃色光；比較例 2 為 YAG:Er，紫光激發後放出波長 620 nm 之紅色光。由此可知，活化中不同，激發波長及放射波長亦有所不同。

實施例 1~23 之耐溫氮化物螢光材料不含有 Si 或 S，以 N 取代部分或全部 O，並透過搭配不同的組成元素和活化中心，製得放射波長範圍為 450~675 nm 的各色耐溫氮化物螢光材料。

由實施例 4~6 之激發光波長及放射光波長可知，N 含量的上升與氧含量的相對降低並不會對放射光波長造成影響。各實施例之放射波長主要是與活化中心金屬元素 M^3 的種類有關： M^3 包括 Tm^{3+} 或 Bi^{3+} 時，該耐溫氮化物螢光材料受光源激發後放出藍光，當活化中心金屬元素 M^3 包括 Tb^{3+} 或 Ce^{3+} 時，該耐溫氮化物螢光材料受光源激發後放出黃綠光，當活化中心金屬元素 M^3 包括 Eu^{3+} 或 Mn^{3+} 時，該耐溫氮化物螢光材料受光源激發後放出紅光。當 M^3 包括增光元素 Tb^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 或 Ho^{3+} ，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長範圍為 380~530nm；當 M^3 包括增光元素 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 或 Nd^{3+} 。

參見圖 1，由(a)實施例 13 及(b)比較例 2 之相對光譜分佈圖可知，當比較例 2(YAG:Er)樣品及實施例 13($Y_{2.95}Al_5N_8:Mn_{0.05}$)之樣品同樣受到 460 nm 藍光激發時，實施例 13 具有較佳的發光強度。

參見圖 2 及圖 3。圖 2 為比較例 3(BAM)的螢光光譜

圖，當比較例 3 受到波長為 400 nm 的紫光激發，放出波長為 450 nm 的藍光，光譜頻均值為 446.9。圖 3 為實施例 15($\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4:\text{Bi}_{0.06}$)受到波長為 400 nm 以下的紫光激發，放出波長為 450 nm 藍光之光譜圖，光譜頻均值為 701.1，顯示實施例 15 的發光效能優於比較例 3。

參見圖 4 及圖 5。需特別說明的是，比較例 4 ($\text{Y}_3\text{Al}_2\text{O}_{7.5}:\text{Ce}$)之外觀為白色粉末，在結構上與的鈮-鋁石榴石(結構為 $\text{Y}_3\text{Al}_{3\sim 5}\text{O}_{9\sim 12}$)不同。由圖 4 可知，當試圖以波長為 450 nm 之藍光激發比較例 4 時，其 CIE (chromaticity coordinates)色品座標顯示於藍色光區域，顯示比較例 4 並不被藍色光源激發，沒有螢光放出，不具螢光現象。

實施例 4 為 $\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_{7.5}\text{N}_3:\text{Ce}_{0.05}$ ，在結構上與比較例 4 的差別在於 $(\text{AlN})_3$ ；由圖 5 可知，當以波長為 450 nm 之藍光激發實施例 4 時，其 CIE 色品座標位於白色區域，顯示實施例 4 受藍光激發並放射出黃色螢光，黃色螢光與部分未受到吸收的藍光混合而形成白光。本發明與習知螢光材料的差別在於結構上多了 $(\text{AlN})_m$ ，其中 $3 \leq m \leq 8$ ，且可以產生螢光現象。

參見圖 6，由 (a)比較例 1(YAG)與 (b)實施例 5 ($\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4:\text{Ce}_{0.05}$)的光衰曲線可知，在破壞性試驗中，當溫度升高時，螢光材料的放光強度會有衰減的情形發生。其中實施例 5 的抗光衰性能優於比較例 1，推測是因為實施例 5 具有 N 的共價鍵結構，使該耐溫氮化物

螢光材料在高溫環境下較穩定，放光強度衰減的程度小，具有良好的熱穩定性。

在演色性方面，一般 YAG 材料之演色性(Ra 值)約為 80%。過去以 Si 或 S 取代 Al 進行改質 YAG 之螢光材料，由於本質上並未脫離鈮-鋁石榴石(YAG)的結構，因此演色性並未有明顯變化，Ra 值亦約在 80%左右；而本發明耐溫氮化物螢光材料具有優於習知材料的演色性，Ra 值可達 85%以上。

綜上所述，本發明耐溫氮化物螢光材料係經由搭配各種不同元素，使該耐溫氮化物螢光材料放出所需求的色光；透過以 N 取代部分或全部 O，使本發明耐溫氮化物螢光材料具有共價鍵結構，鍵結強度提升不易斷裂，燒結溫度約在 1800°C，耐受溫度提高，且熱穩定性良好。本發明耐溫氮化物螢光材料應用於發光裝置時，發光強度及發光效能良好，耐受溫度高，並具有良好演色性，放出之光色自然不刺眼。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 為一相對光譜功率分佈圖，說明實施例 13 與比較例 2 的相對光譜功率；其中，(a)為實施例 13 之分析結果及(b)為比較例 2 之分析結果；

圖 2 為一放射光譜圖；

圖 3 為一放射光譜圖；

圖 4 為一 CIE 色品座標圖；

圖 5 為一 CIE 色品座標圖；及

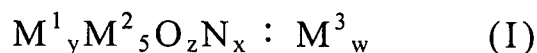
圖 6 為一光衰曲線圖，說明實施例 5 與比較例 1 的光衰曲線；其中，(a)為實施例 5 之分析結果及(b)為比較例 1 之分析結果。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種耐溫氮化物螢光材料，具有下式(I)之化學式：



其中， M^1 是選自於 Sc^{3+} 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pm^{3+} 、 Er^{3+} 、 Lu^{3+} ，或此等之一組合；

M^2 選自於 Al^{3+} 、 In^{3+} 、 Ga^{3+} ，或此等之一組合；

M^3 是選自於 Tm^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Nd^{3+} ，或此等之一組合；及

x 為 3~8 的整數， $2.7 \leq y \leq 3$ ， $0 < w \leq 0.3$ ，

且 $0 \leq z \leq 7.5$ 。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之耐溫氮化物螢光材料，其中， $0.01 \leq w \leq 0.06$ 。

3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之耐溫氮化物螢光材料，是選自於 $Y_{2.98}Al_5O_{7.5}N_3 : Tm_{0.02}$ 、

$Y_{2.95}Al_5O_6N_4 : Bi_{0.05}$ 、

$Y_{2.94}Al_5O_6N_4 : Tb_{0.06}$ 、

$Y_{2.95}Al_5O_{7.5}N_3 : Ce_{0.05}$ 、

$Y_{2.95}Al_5O_6N_4 : Ce_{0.05}$ 、

$Y_{2.95}Al_5O_{4.5}N_5 : Ce_{0.05}$ 、

$Y_{2.95}Al_5O_6N_4 : Mn_{0.05}$ 、

$Y_{2.75}GaAl_4O_6N_4 : Mn_{0.25}$ 、

$Y_{2.94}Al_5N_8 : Bi_{0.06}$ 、

$Y_{2.94}Al_5N_8 : Tm_{0.06}$ 、

$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Ce}_{0.05}$ 、

$\text{Y}_{2.95}\text{Al}_5\text{N}_8 : \text{Mn}_{0.05}$ 、

$\text{Y}_{2.95}\text{Ga}_5\text{N}_8 : \text{Mn}_{0.05}$ 、

$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Bi}_{0.06}$ 、

$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Mn}_{0.06}$ 、

$\text{Y}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.06}$ 、

$\text{Lu}_{1.72}\text{Gd}_{1.2}\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Pr}_{0.03}$ 、

$\text{Lu}_{1.72}\text{Er}_1\text{Ga}_5\text{O}_{4.5}\text{N}_5 : \text{Mn}_{0.25}\text{Dy}_{0.03}$ 、

$\text{Lu}_{1.92}\text{Sc}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Yb}_{0.03}$ 、

$\text{Sm}_{1.92}\text{La}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Ho}_{0.03}$ 、

$\text{Y}_{2.32}\text{Gd}_{0.6}\text{In}_1\text{Al}_4\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}\text{Nd}_{0.03}$ 、

或 $\text{Lu}_{1.95}\text{Pm}_1\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}_4 : \text{Ce}_{0.05}$ 。

4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之耐溫氮化物螢光材料，其中，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長範圍為 380~700 nm。

5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之耐溫氮化物螢光材料，其中，該耐溫氮化物螢光材料之激發波長範圍為 250~500 nm。

6. 一種發光裝置，包含：

一發光二極材料元件，可發出一光源；及

一由專利範圍第 1~5 項中任一項所述之耐溫氮化物螢光材料，是設置於該發光二極材料元件上；

其中，該耐溫氮化物螢光材料藉由吸收至少一部份該光源而發光。

7. 根據申請專利範圍第 6 項所述之發光裝置，其中，該耐溫氮化物螢光材料之放射波長範圍為 380~700 nm。

八、圖式

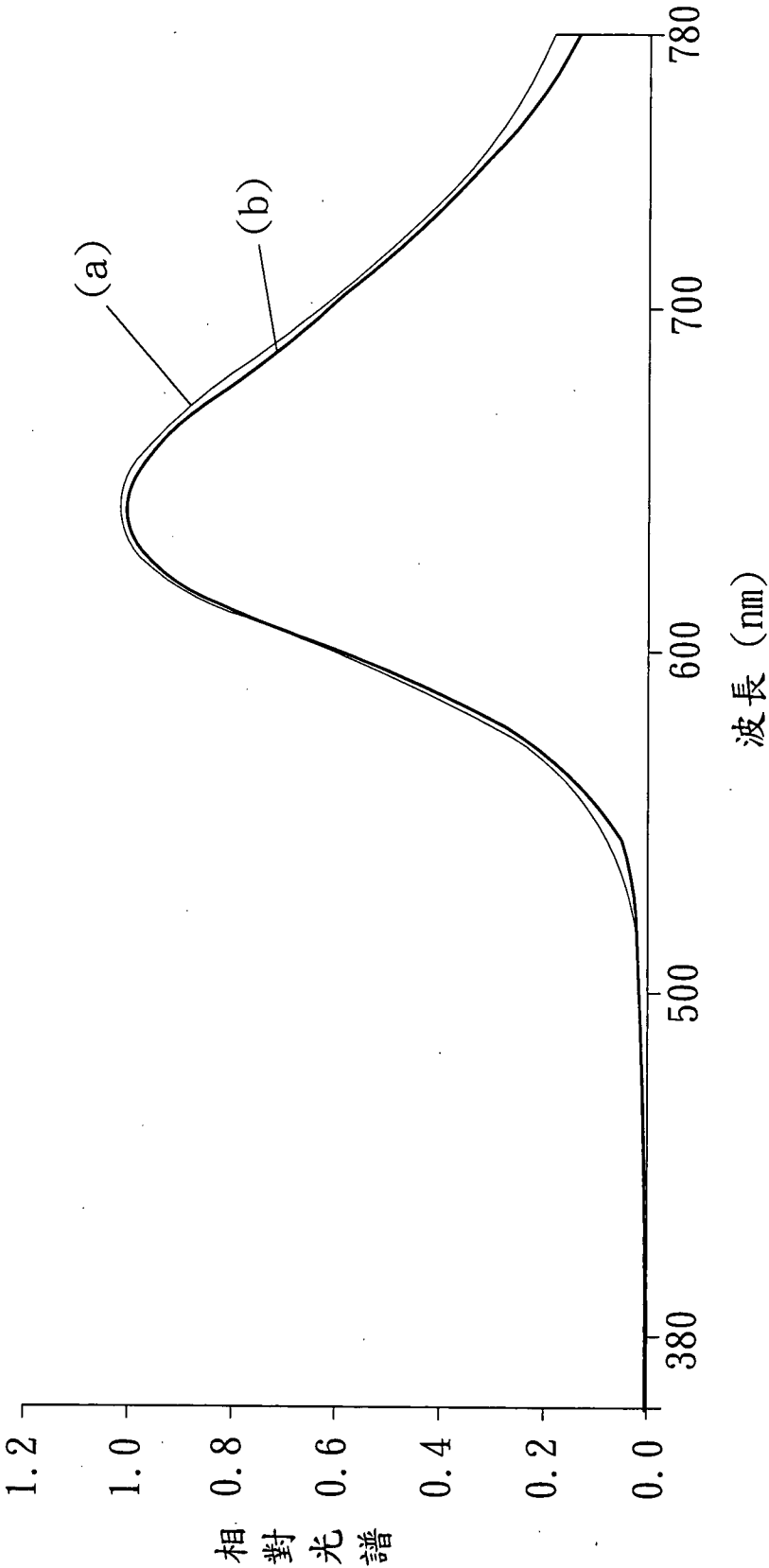


圖1

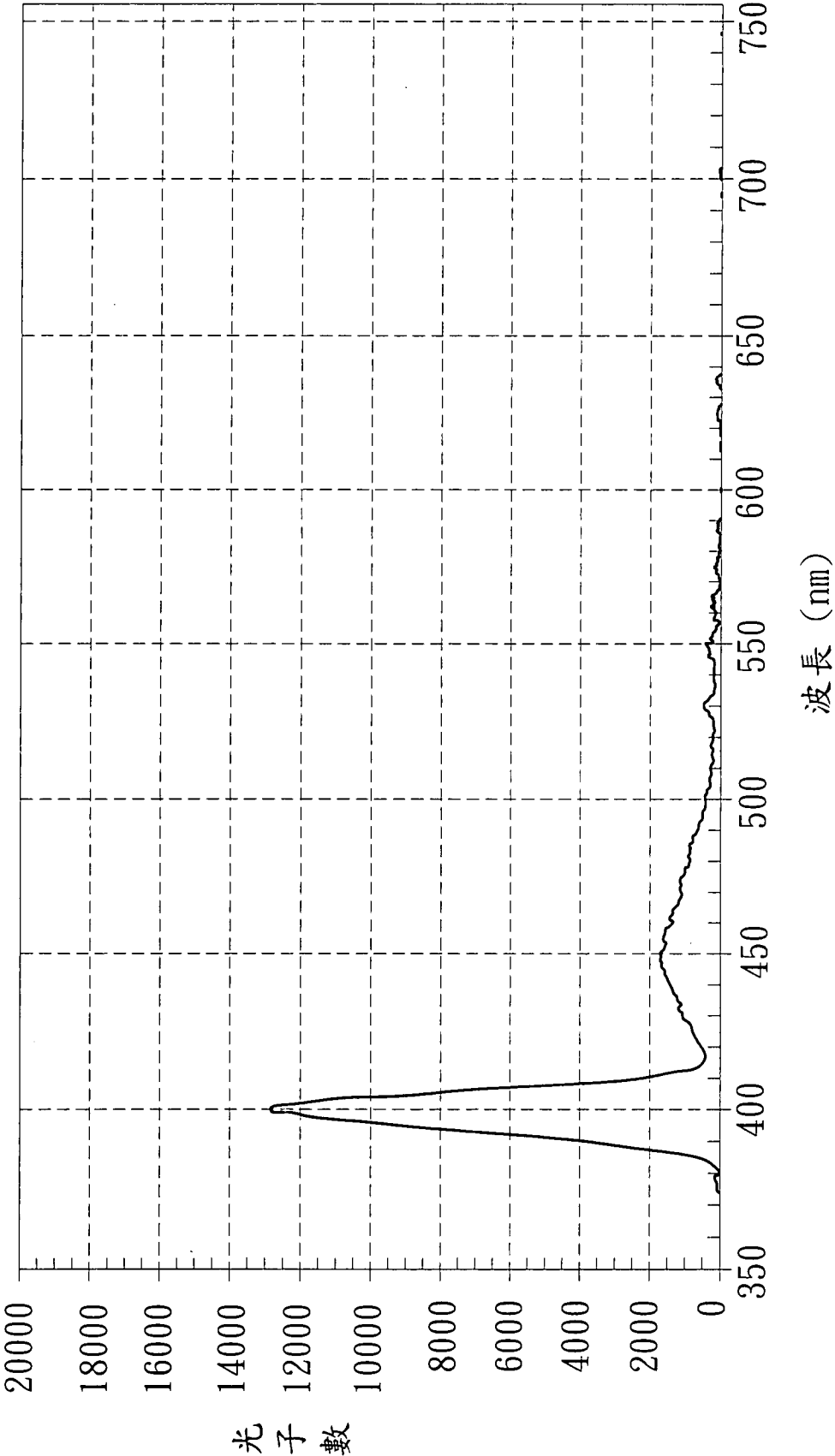
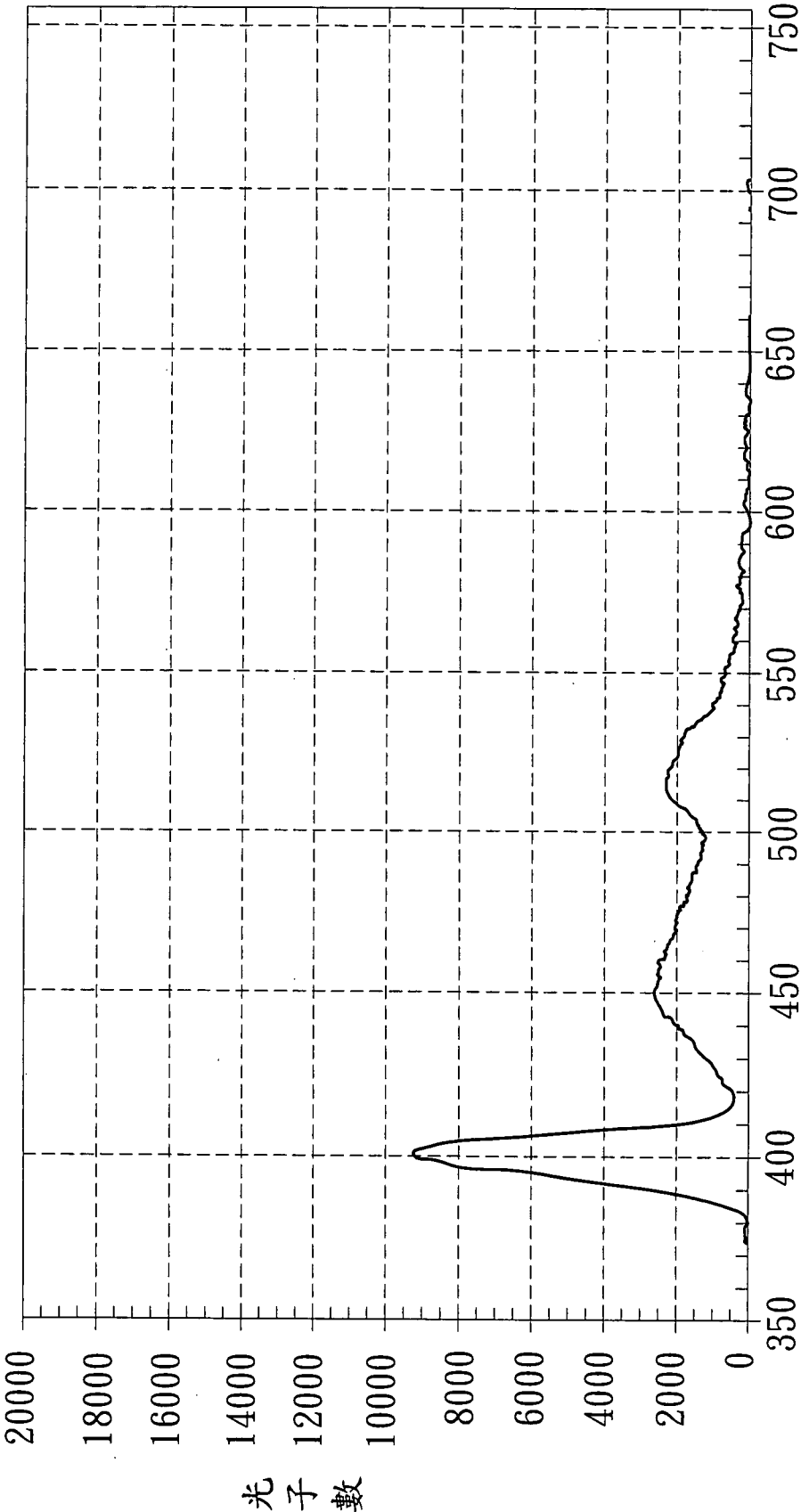


圖2



波長 (nm)
圖3

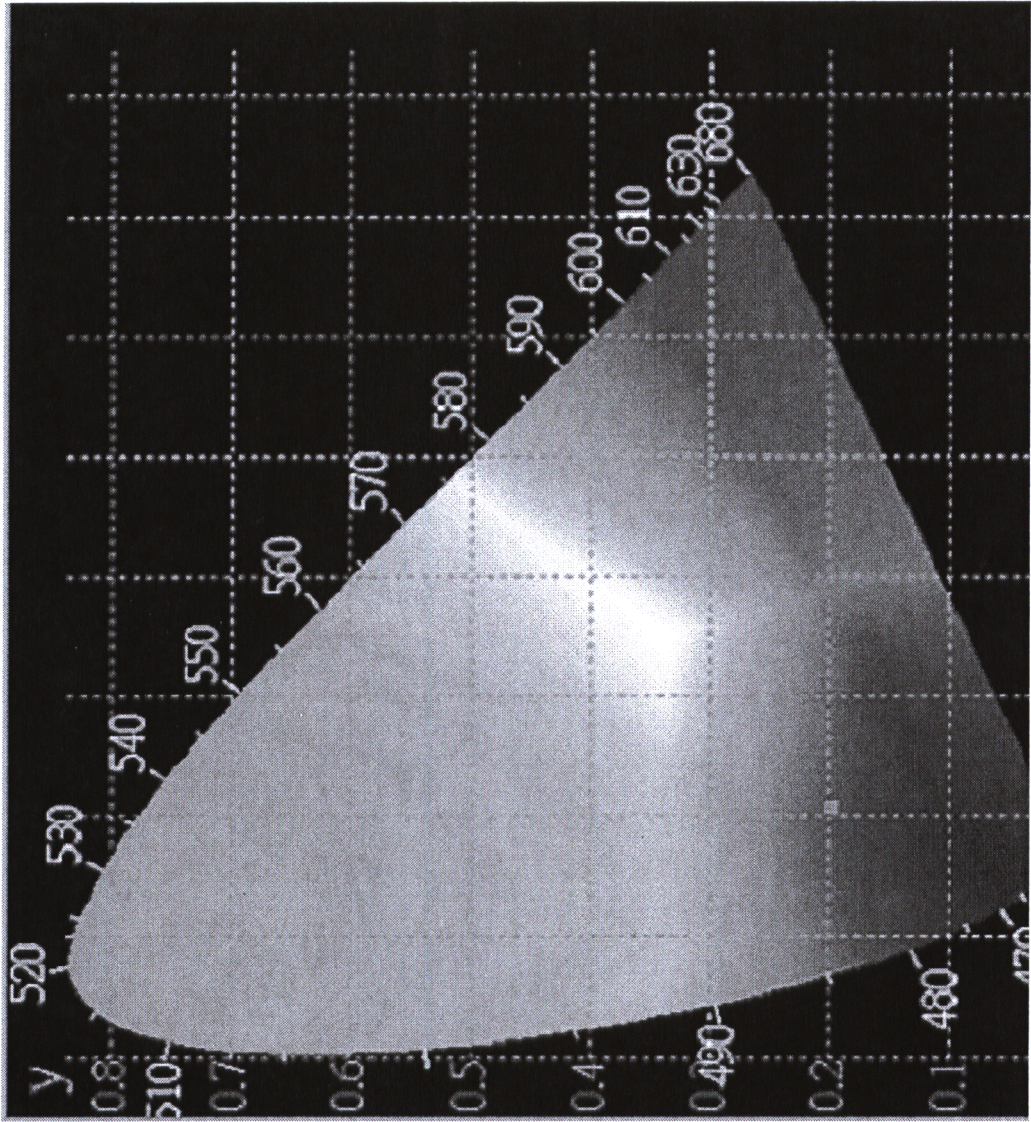


圖 4

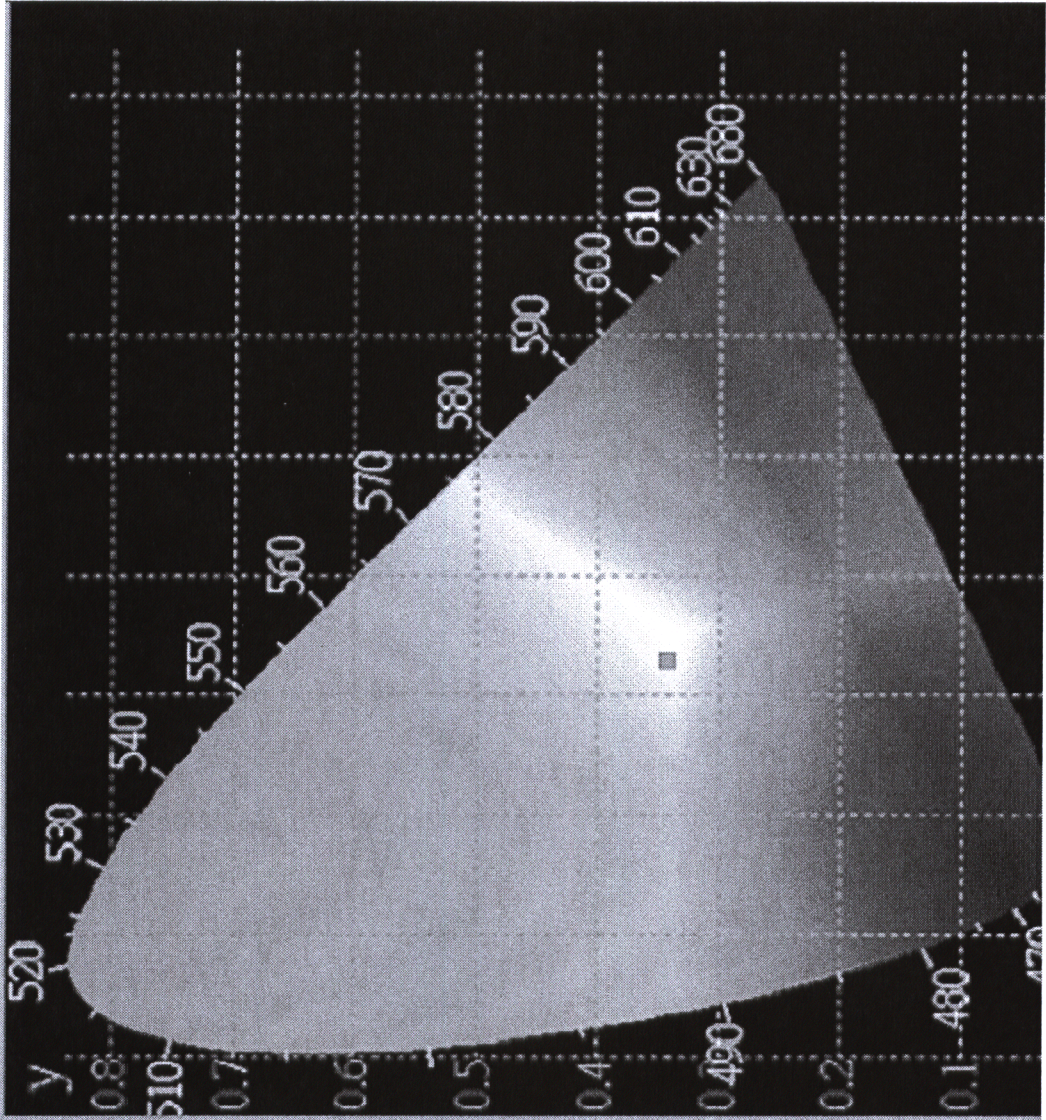


圖5

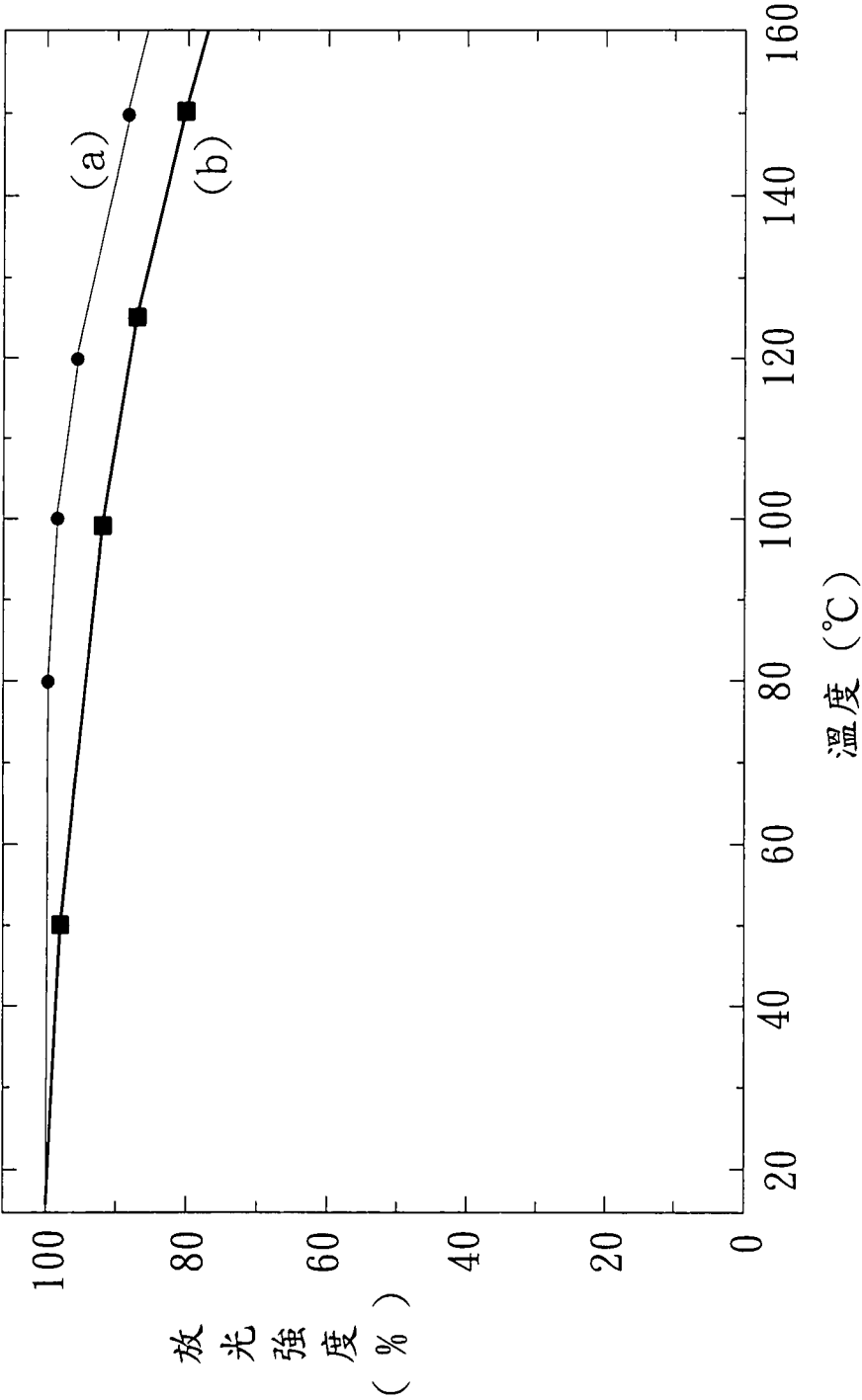


圖6