

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：97119324

H01L 33/00 (2010.01)

※ 申請日期：97.5.26

※IPC 分類：

C09K 11/80 (2006.01)

C01G 9/00 (2006.01)

C01G 11/00 (2006.01)

C09J 163/00 (2006.01)

C09J 183/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於白光二極體與無機螢光粉的複合材料

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅維鴻

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

10582 台北市松山區三民路 95 巷 10 號 4 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文)

1. 納姆. 索辛/ Soshchin Naum

2. 羅維鴻

3. 蔡綺睿

國 籍：(中文/英文) 1. 俄羅斯/RU 2.-3. 中華民國

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：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種用於白光二極體與無機螢光粉的複合材料。具體而言，係指氮化銦-鎵半導體(InGaN)異質結中量子效應基礎上的輻射器元件。

【先前技術】

“光電子學”或“固態光源”的技術領域從 20 世紀 70 年代中期開始出現了一些物理學發現，但這些發現結果在它們第一次公開後，甚至過了 15 年都沒有被應用。後來日本工程師 S. Nakamura (請參照 S. Nakamura, G. Fasol "The blue laser diode" Sp ~ Verl.B. 1997)發現並詳盡論述了 InGaN 短波異質結(junction, 亦稱接面)的內部和外部量子輸出都有實質性提升這一現象。

這樣，在 1997 年首次製成了高效藍色、紫色和紫外線發光二極體的樣品。同年 Nichia 公司的研究員提出了白光發光發光二極體(請參照 S. Schimisu 等人之美國 US5, 988, 925 號專利 7.12.1999)，它由輻射波長 $\lambda = 455\text{nm}$ 藍光異質結以及所覆蓋的聚合-螢光粉層(轉換層)的黃色發光輻射成分組合而成。部分發光二極體的第一級藍光與螢光粉轉換層發出的黃光混合，產生白光。

從原則上而論，US5, 988, 925 專利中沒有新的突破性的解決方案。事實上，早在 1977 年對於 GaN 架構的發光二極體就已授與專利，這種發光二極體中覆蓋著斯托克斯螢光粉(請參照 V. Abramof 所獲准之蘇聯 USSR 專利 1977)。於該專利前案中即提出螢光粉可以分為兩種類型-斯托克斯螢光粉為發光的波長大於激發光的波長，反斯托克斯螢光粉為發光的波長小於激發光的波長。1977 年俄羅斯工程

師建議使用任何一種被 GaN 短波光激發的螢光粉。1998 年日本工程師選定(請參照 G Blasse 及 Luminescent material. Springer Verlag. Berlin 1994) 應用於電視機中已知的鈮鋁石榴石螢光粉。整體的白色光源於兩種補色，主要是藍色和黃色。這一原理是由牛頓發現並被廣泛應用於創造黑白電視顯像管螢幕以及螢光燈之中。

然而，日本生產廠商對白光發光二極體的壟斷成為了白色發光二極體照明技術發展上很大的障礙。

請參照圖 1，其繪示習知以 InGaN 異質結為基體的白光發光二極體的架構之示意圖。如圖所示，該 InGaN 異質結為基體的白光發光二極體的架構中提供了以 InGaN 異質結為基體的白光發光二極體的架構 1，在源於 Al_2O_3 藍寶石的絕緣基底 2 上提供了兩個電極 3、4。異質結表面面積為 $200 \times 300 \mu\text{m}$ ，在它的正面及側面形成一發光轉換層，該轉換層由一透光聚合層 5 以及分佈其中的螢光粉 6 粉末組成。具有轉換層的異質結通常安置於圓錐反射器上，在其焦點平面放上球形鏡蓋 7。在鏡蓋 7 表面和轉換層之間通常填充有透光聚合介質(圖未示)。

當電極 3、4 透過導線供給電壓為 3.2-3.4V，電流 $I \geq 20 \text{ mA}$ 時，發光二極體會發出強烈的白光。吾人已習慣採用這種發光二極管的結構(請參照 S. Schimisu 等人之 US5,988,925 號專利 7.12.1999)作為參照對象，然而，盡管被廣泛應用，但仍具有一些缺陷。首先，由於半導體異質結表面和側面的發光層具有不均勻性，因而產生了各種不同的色調。其次，由於在異質結的輻射面所形成的發光轉換層相對較薄，通常大約 $100 \mu\text{m}$ ，因而在這種情況下能觀察到白光輻射中包含小分率的第一級藍光輻射。然而

部分藍光輻射並沒有與螢光粉 6 粉末發生相互作用而直接穿過轉換層，在這種情況下，在圓錐反射鏡附面層借助於發光二極體的鏡蓋 7 在元件輻射中觀察到所謂的“月暈效應”（Halo Effect）。透過目測法，這種效應表現為異質結藍色光線毫無偏差地聚焦於光斑中心，它的周遭分佈著暖白色調的整體白光輻射。這兩種現象——色調（色澤）的不同以及“月暈效應”是已知白光發光二極體架構的主要缺陷。

排除不同色調性的一個主要方向是創造濃度均勻的螢光粉轉換層，這時異質結主要輻射面以及側面的覆蓋層具有均勻濃度。要達到這一效果，或者是透過增大螢光粉轉換層的聚合粘合劑的黏度，或者透過採用專業的螢光粉懸濁液來“自動定量”濃度的均勻（請參照 V. Abramof, N. Soshchin 等人之美國 US 2006006366 專利申請案，其申請日為 01.12.2006）。

在排除“月暈效應”方面，N. Soshchin 等人所獲准之台灣第 2495678 號發明專利做出了貢獻。該專利的主要思想包括在螢光粉聚合懸濁液的組成中添加專業細散的光分散劑（請參照 N. Soschin, Lo Wei-Hung, P. Tzai 等人之台灣發明第 2283248 號專利及 Eun J. J 等人之美國 US 20060157681 號專利申請案，其申請日為 20.07.2006）或者色散劑，具體光學原理為：第一級藍光輻射在通路上一定接觸細散無機材料微粒。這些材料通常使用 SiO_2 , TiO_2 , ZnO 類型的白色礦物氧化物或一些更複雜的鈦酸鹽或氮化物類型化合物。散佈的分散劑粉末延長了第一級藍光光線通路並使之偏斜，然而沒有讓第一級藍光輻射直接透過而產生了“月暈效應”。本發明的敘述正是採用以上說的這兩點

作為原型。

儘管分散填料（分散劑）得到了廣泛應用，然而它們仍具有一些實質性的缺陷：1. 降低了發光二極體輻射光強度；2. 從異質結光學空間輸出的光，在角度上的分佈有所改變；3. 減少了發光二極體的發光效率；以及 4. 全面提升了異質結工作的內部溫度。

【發明內容】

為解決上述習知技術之缺點，本發明之主要目的係提供一種複合材料，其使用細散無機分散劑粉末，排除習知發光二極體的光學缺陷。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一種複合材料，其在螢光粉轉換層組成中使用補充組分，以降低第一級輻射和整體輻射的損耗。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一種複合材料，其可校正發光二極體的整體輻射，使之具有更暖色調。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一種複合材料，其可充分提升發光二極體發光亮度。

為達上述之目的，本發明提供一種複合材料，係用於白光二極體與無機螢光粉中，其至少包括兩種無機物質，第一種是螢光粉，第二種是光的散射體，以及一種聚合粘合劑，作為一發光轉換層並與源於一 InGaN 異質結所輻射的短波光相互作用，其特徵在於：光散射體為 $A^{II}B^{VI}$ 量子點化合物的形式的奈米尺寸粉末材料，其中 $A=Zn, Cd$ ； $B=O, S, Se, Te$ ，並與 $(Y_{2-x-y-z}Gd_xCe_yDy_zO_3)_{1.5\pm\alpha}(Al_2O_3)_{2.5\pm\beta}$ 基質無機螢光粉形成複合材料。

【實施方式】

首先，本發明之目的在於消除上述用於白光二極體的缺點。為了達到這個目標，本發明之複合材料，係用於白光二極體與無機螢光粉中，其至少包括兩種無機物質，第一種是螢光粉，第二種是光的散射體，以及一種聚合粘合劑，作為一發光轉換層並與源於一 InGaN 異質結所輻射的短波光相互作用，其特徵在於：光散射體為 $A^{II}B^{VI}$ 量子點化合物的形式的奈米尺寸粉末材料，其中 $A=Zn, Cd$ ；

$B=O, S, Se, Te$ ，並與 $(Y_{2-x-y-z}Gd_xCe_yDy_zO_3)_{1.5\pm\alpha}(Al_2O_3)_{2.5\pm\beta}$ 基質無機螢光粉形成複合材料。在這種情況下，與標準螢光粉結合物相比，上述複合材料將光再輻射提升 30% 至 70%，保證必要發射光譜最大值波長為 $\lambda=542\sim544.4nm$ ，輻射色坐標為 $0.32\leq X\leq 0.36$ ， $0.32\leq Y\leq 0.38$ ，主波長為 $\lambda\geq 548nm$ 。

其中，本發明之複合材料進一步可加入其組成的第二種以源於 $A^{II}B^{VI}$ 化合物的量子點的形式存在的組分，主要源於 $(CdS)_{1-p}(CdSe)_p$ 系列，輻射光譜最大值半波寬增長至 $\lambda_{0.5}=130\sim132nm$ ，同時輻射位移向 $\lambda_{max}=542\sim544nm$ 長波光譜部分。

其中，本發明之複合材料其激發光譜向短波區域位移時，包括 $\lambda=395\sim405nm$ 的紫外線部分，當短波輻射激發時餘輝持續時間從 $\tau_e=64ns$ 縮短至更小值。

其中，本發明之複合材料進一步包含無機螢光粉- $A^{II}B^{VI}$ 量子點組分，當該聚合粘合劑的含量為 66%~90% 時，質量比例為 8%~25% 及 2%~8%。

其中，本發明之複合材料所包含組分的折射率比例關係為 $\eta_{ph}:\eta_{qd}:\eta_{pol}=1.85:2.0:1.55\sim1.90:2.4:1.56$ 。

其中，該聚合粘合劑，使用 $M=20000$ 碳單位有機矽聚合物或 $CM=5000$ 碳單位的環氧樹脂，當加熱至 $80^{\circ}C$ 至 100

°C 具有硬化性質。

其中，本發明之複合材料可與該 InGaN 異質結的主要輻射表面和側面接觸，同時形成 $100\sim 180\ \mu\text{m}$ 濃度均勻的形態。

其中，本發明之複合材料之組成中包括兩種無機物質，該兩種無機物質對於該無機螢光粉比面為 $6\sim 12\times 10^3\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ，對於量子點比面為 $200\sim 300\times 10^3\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ，在此情況下，該無機螢光粉為具有自然棱角的石榴石粉末，量子點具有 $d=30\sim 40\text{nm}$ 的幾何直徑以及銳角形態。

以下將簡短闡釋本發明中所提出複合材料的光學本質。第一，本發明之複合材料包含三種組成物質，其中兩種為無機材料基質，另一種為有機組分基質。這些新型複合材料的性質異乎尋常。材料光學性質變化如圖 2 及圖 3 中演顯示。這兩圖上顯示了無機螢光粉發光強度變化和發射光譜強度變化；兩條低的光譜曲線描述了 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石螢光粉的輻射。圖 2 上螢光粉 A 樣品不同於圖 3 上所引用的破裂以及磨製出棱角的螢光粉 B 粉末表面形態。兩圖中上部的曲線適合於本發明所提出三組分複合材料整體發光，其組成中加入了兩種無機物質以及一種有機粘合劑。

以下將詳盡敘述圖 2 中所顯示之光譜數據。當 $\lambda=460\text{nm}$ 藍色波長激發時，無機螢光粉 A 具有發光強度為 $H=7216$ 單位，光譜曲線半波寬 $\lambda_{0.5}=122\text{nm}$ 。創造出源於三種物質的架構之後，輻射的最大值產生了不顯著位移，至 $\lambda=544.4\text{nm}$ (原始的波長為 543nm)，亮度值增長為 $H=9569$ 單位，或提升 32%。同時整體發射光譜最大值半波寬增長至 $\lambda_{0.5}=124\text{nm}$ 。圖 3 則為被 $\lambda=460\text{nm}$ 藍光所激發之螢光粉

B 其最初的發射光譜波長為 $\lambda=541.6\text{nm}$ ，發光強度為 $H=4635$ 單位。三種物質的新型材料產生 $\lambda_{\max}=542\text{ nm}$ 的光波和亮度 $H=7485$ 的發光，增長了 62%。

圖 2 中所描述和圖 3 中整體實驗信號存在差異，這與無機螢光粉 A 及 B 的量子效率有關，但必須指出，借助於獨立分光計所測量的圖 2 及圖 3 之螢光粉樣品，其差異不超過絕對值的 2%~3%。因而，當複合材料形成時，儘管強度有所增大，但程度不如圖 3 之樣品顯著。

請一併參照圖 4 至圖 5，其分別提供了螢光粉粉末形態區別之示意圖。如圖 4 所示，其螢光粉 A 之粉末具有平均尺寸 $d_{cp}\doteq 1.8\mu\text{m}$ ，而最大直徑 $d_{100}\doteq 8\mu\text{m}$ 。如圖 5 所示，其螢光粉 B 粉末平均直徑 $d_{cp}\doteq 6\mu\text{m}$ ，直徑最大值為 $d_{100}\doteq 20\mu\text{m}$ ，比面為 $S_{yd}=36\times 10^3\text{cm}^2/\text{cm}^3$ 。

可以採用以下說法，即螢光粉粉末單層負載為 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ ，此時最初亮度值的差為 $\Delta H_2-H_3=7216-4635=2581$ 單位。此時圖 3 中之螢光粉 B 單層中最初激發產生損耗，這些損耗與粉末之間孔隙中光的透射有關。由於在圖 3 中螢光粉 B 粉末尺寸很大，那麼它們表面的光密度，按照一次近似值，與粉末比面成比例。因而，對於圖 2 中與圖 3 中材料單層之間的光通量比值用等式記錄為 $F_2/F_3=62\times 10^3/36\times 10^3=1.72$ 。

如果在螢光粉 A 中添加 $2\text{ mg}/\text{cm}^2$ 源於 CdSe 量子點形式的稱樣，將會產生致密層，其反射率增大到 R 至 90%，相應地，位於測量用的玻璃表面上的螢光粉 A 粉末比面 $S\doteq 80\times 10^3\text{cm}^2/\text{cm}^3$ （作為比較標準使用細散 Al_2O_3 粉末，吾人透過實驗確定這個值）。因而，螢光粉 A 粉末層與添加的量子點反射投射於它們的光，這時與螢光粉 A 粉末層相比， F

$/F_2=80 \times 10^3 / 62 \times 10^3 = 1.29$ ，即提高了 29%。吾人在實驗中得出複合材料輻射亮度增大的近似值為 32%。這裡吾人還須補充一點，本發明所提出的螢光粉 A 粉末層模型中應當完全分佈源於 CdSe 量子點層，也就是說應當形成雙層，其中下層為量子點層，上層則為螢光粉 A 粉末層。

根據這個觀點研究螢光粉 B 的實驗結果。正如本發明所指出的，在這種材料大尺寸粉末之間的間隙，存在很多源於發光二極體的第一級輻射，這種螢光粉中添加標準 CdSe 量子點稱樣時，可能同樣形成雙層。源於螢光粉 A 和量子點的複合材料層將反射光分率增大為 2353 單位，這時源於螢光粉 B 和量子點層增大與這種參照對象相比，其反射達 2850 單位或提升 21% 以上。從這些簡單的數例計算中可以得出一些重要的結論：1. 螢光粉和量子點複合材料基質的光學性質變化不能解釋為僅僅建立在最簡單的雙層反射模型基礎上；2. 在任何一個層面上量子點發生自組織時，它們的反射系數都不會顯著增長（總共為 29%），但會提升類似於螢光粉 B 這種具有透光孔隙，疏鬆的螢光粉的質量；以及 3. 最主要的是，源於複合材料面層的整體輻射中，明顯表現出新型物理輻射組分的特性，這種源於 CdSe 量子點的輻射與螢光粉輻射相結合，並且被量子點激發。這些非常重要的結論使吾人能進行具體專利發明解決方案的實驗。

如果單獨評估源於 CdSe 量子點的多層輻射非常困難，這是由於以上所述的量子點的自組織現象。在分光計“Sensing”上所進行最簡單的實驗指出，同螢光粉發光強度相比，這種發光強度不高於 10%~15%，只有這種源於 CdSe 量子點的補充發光強度值，不能解釋發光實質性增大 32%

和 62%。因而提出，圖 2 和圖 3 實例中非常大的轉換光的強度增大分率應當源於被量子點激發的螢光粉組合輻射。這是實驗中得出的非常重要的結論。這時在磨製螢光粉和量子點的第三種架構中這種組合輻射分率增大。也就是說，螢光粉粉末中具有非常清晰的磨製形態，分散度增長至 $d_{cp}=6\mu m$ ，組合輻射分率增大。

本發明所提出之複合材料這些確實的優越性，其特徵在於：其組成中加入源於 $A^{II}B^{VI}$ 化合物量子點形式的第二種無機組分，亦即光的散射體，其主要是 CdS-CdSe 系列，發射光譜最大值半波寬增大至 $\lambda_{0.5}=130\sim 132nm$ ，同時輻射向 $\lambda_{max}=542\sim 544nm$ 更大波長的長波光譜部分位移。這些關於本發明實驗的確實的光譜學數據在圖 2 和圖 3 中引用並已經討論。

在這裡對於量子點和無機螢光粉必須給出原理性的確定概念。量子點被稱為尺寸非常小的(10~20nm)無機物質微粒，微粒中保持著量子屬性，也就是說具有不連續的電子性質。在第一個概念中，量子點區別於半導體晶體，量子點中存在獨立能階，這時半導體晶體中很大能階產生於特殊能帶(價帶，禁帶，導帶)。量子點中電子只在三個方向運動，而這種電子的發射光譜近似於獨立原子或氣體放電等離子體離子中的發光光譜。從幾何學角度來看，量子點具有尺寸 $1\times 1\times 1nm$ 到 $10\times 10\times 10nm$ 或更大一些。這時材料中只存在一種或一些自由電子，它們位於量子點全部剩餘原子的作用區中。

以下將深入研究量子點幾何尺寸對於材料物理性質的影響。如果在源於金屬 Ag 的量子點中存在 1 個電子，那麼這種量子點變成電介質。量子點光譜性質具有重要意義，

它們具有不連續光譜線，類似於 H 或 He 原子發射光譜。從某種程度上說，單獨量子電子光譜類似與半導體中激子發光光譜，譬如，CdSe 晶體邊緣輻射位於光譜 $E_g \approx 1.85\text{eV}$ ，譜線帶寬 $E_g = 0.01\text{eV}$ 的光譜橙黃區域。為了說明半導體量子點，需要導入德布羅意 (Broil' de) 波長概念，它通常為 $60\sim 100\text{nm}$ ，也就是說具有這種波長的量子點發生位移時，它在晶體內部任何位置都不被反射。

與量子點相反，無機螢光粉是合成製備物質，具有幾何尺寸 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 。在這些構成物中原子數量超過 10^9 個，在這種情況下在每個螢光粉微粒中能存在這種數量的電子，也就是說 10^9 個電子。對於半導體螢光粉，譬如源於 $\text{ZnS} \cdot \text{Ag}$ 或 $(\text{Zn}-\text{Cd})\text{S} \cdot \text{Ag}$ 固溶體，它們的邊緣激子輻射非常弱，因而在全部無機螢光粉中需預先加入特殊的原子-激活劑。不同於量子點，連續原子組合作用於激活劑中電子組合，它透過自身靜電場來均衡被原子激活的不連續(量子)的電子性質。由於這一原因，所有無機螢光粉光譜，其能帶通常為寬帶，其譜線帶寬 $E_g = 0.3\sim 0.4\text{ eV}$ 。只有當螢光粉中激活劑以稀土元素離子的形式存在，輻射發生在激活劑離子內部軌道 3 上時，量子禁止才會保留自己的影響力，稀土螢光粉，如 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ 的光譜譜線帶寬 $E_g = 0.05\sim 0.1\text{eV}$ 。

在本發明所提出之無機螢光粉的使用中，內部軌道輻射的量子禁止在離子上被解除，因為 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 材料中的 Ce^{+3} 離子在第二個 d-f 軌道上擁有放射性的電子，所以它的輻射是寬頻帶的，光譜帶寬 $E_g = 0.3\sim 0.4\text{ eV}$ 。

在給量子點以及多分散無機螢光粉下詳盡的定義時，可以明確指出，本發明已做了一些實驗來證明它們的相互

影響。如果本發明僅僅指望於光譜法，那麼，源於 GdSe 的量子點窄頻帶信號，在 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的輻射這一大背景下，毫無疑問會遺失。由此可見，來在分析無機螢光粉和量子點之間存在的相互光學影響時，採用光譜測光法要可靠的多。

本發明也對所提出的複合材料激發光譜進行了研究。眾所周知， $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 的激發光譜波長為 $\lambda = 452 \sim 477 \text{nm}$ ，寬度總計 $20 \sim 25 \text{nm}$ 。所有這些波長小於 450nm 的發光二極體中， $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 無機螢光粉的 Ce^{+3} 沒有被激發而光致發光。本發明已指出，無機螢光粉和量子點複合材料被 $\lambda = 440 \text{nm}$ 發光二極體激發時開始發光，這時與三組分複合材料相比，發光強度為 $75 \sim 85\%$ 。 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 螢光粉餘輝持續時間為 64ns ，現下對於複合材料這個參數的準確值沒有確定，但它不超過 $\tau_e = 64 \text{ns}$ 。

本發明所提出複合材料所達到的優越性，其特徵在於：它的激發光譜向短波區域位移，其中包括 $\lambda = 395 \sim 405 \text{nm}$ 的紫外線部分，短波輻射激發時，餘輝持續時間從 $\tau_e = 64 \text{ns}$ 縮短至更小的值。正如吾人所指出的，確定複合材料中所加入的螢光粉、無機量子點以及聚合粘合劑達到準確的質量比例關係尤為重要。本發明也指出，當複合材料中所加入的螢光粉與量子點比例系數為 $10:1$ ，發光強度增大。無機成分在有機粘合劑中的總分率為 $35 \sim 40\%$ 時，最佳質量比例接近於 $10:5$ 。複合材料中超過量子點最佳濃度 $45 \sim 55\%$ 時，觀察到光譜-光度效應的強度下降。本發明同時也指出，在粘合劑中無機成分濃度越低，效應值就越低，而當兩種無機成分濃度按質量算超過 60% 時，已提出的複合材料就會出現不穩定發光。複合材料中所體現的優點，其特

徵在於，上述材料所包含的無機螢光粉 $A^{II}B^{VI}$ 量子點成分的質量比例為 8~25% 和 2~8%，聚合粘合劑含量按質量算為 66%~90%。

本發明已確定，所應用的複合材料中物質折射率應當位於下列範圍：對於無機螢光粉為 $n_{ph}=1.82\sim1.90$ ；對於 CdS-CdSe 量子點材料折射率為 $n_{qd}=2.0\sim2.4$ ；對於聚合粘合劑折射率為 $n_p=1.45\sim1.56$ 。形成於 InGaN 異質結半導體表面的複合材料，其光輸出會受到最後一個折射率 $n_p=1.45\sim1.56$ 的影響而有所減弱，但是到目前為止，任何一種聚合物成分的折射率都是這樣的。這些確保了光輸出能達到異質結表面發光二極體的“外部”輻射的 87~90%。這種優越性在複合材料中已達到，所包含組分的折射率相互關係為 $\eta_{ph}:\eta_{qd}:\eta_{pol}=1.85:2.0:1.55\sim1.90:2.4:1.56$ 。

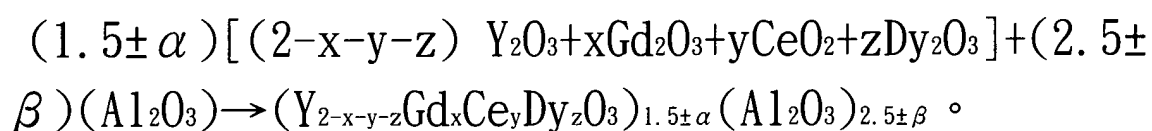
吾人試驗了用於本發明所提出複合材料的各種類型有機粘合劑：分子溶劑、低聚合油及熱固性聚合物。在這三種粘合劑中，能觀察到所表現出的效率得到提升，對於環氧樹脂或含 $-C-O-Si-O-C$ 基有機矽橡膠熱固性聚合物類型能觀察到更高強度。在可塑狀態下這兩種聚合基的分子質量通常超過 $M=5000$ 碳單位，當它們和硬化劑加熱至 $T=80\sim100^{\circ}\text{C}$ ，提升到 $M=20000$ 碳單位。本發明已指出，硬化劑的性質和硬化溫度實際上在所觀察到的光譜-光度效應值上沒有表現出。

本發明所提出組合中所觀察到的這些優點，其特徵在於：作為上述複合材料的聚合粘合劑，使用 $M=20000$ 碳單位的有機矽聚合物或分子質量 $M=5000$ 碳單位的環氧樹脂，當加熱至 $80\sim100^{\circ}\text{C}$ 時具有硬化性質。本發明所提出的複合材料應用於發光二極體時，其形式為異質結表面形成

多面覆層。在本發明中提出，源於複合材料之聚合轉換層具有均勻濃度，並與異質結輻射面和端面發生光學接觸。本發明已指出，源於複合材料的聚合發光轉換層的最佳濃度為 $100\sim 180\mu\text{m}$ 。

同時圖 4 中所描繪的顯微無機螢光粉轉換層的濃度值要小一些，而對於圖 5 中的螢光粉磨製粉末來說，較濃的轉換層則更為合適。在發光二極體中，本發明所提出的複合材料基礎上的發光轉換層會產生均勻的白光，其色溫為 $T=2000\sim 6000\text{K}$ 。

以上均為本發明所提出的複合材料的優越性，其特徵在於：作為聚合發光轉換層，上述複合材料與氮化物異質結主要輻射表面及側面接觸，形成 $100\sim 180\mu\text{m}$ 濃度的均勻形態。儘管發光轉換層不是本發明的主題，但是上述結果的取得，有賴於所提出成分的兩種無機組分的合成。無機螢光粉透過高溫熱處理法，在弱還原氣氛中根據回應進行合成：



作為原料使用奈米尺寸組分：

Y_2O_3 (純度 99.99% 粉末尺寸 $0.1\mu\text{m}$)

Gd_2O_3 (純度 99.99% 粉末尺寸 $0.1\mu\text{m}$)

Dy_2O_3 (純度 9.99% 粉末尺寸 $0.1\mu\text{m}$)

Al_2O_3 (純度 99.99% 粉末尺寸 $0.05\mu\text{m}$)

正如本發明所指出的最初無機螢光粉具有磨製形態，平均尺寸為 $d_{cp}\doteq 6\mu\text{m}$ (請參照圖 5)。將最初的螢光粉粉末在轉速為 $1500\sim 2500$ 轉/分的行星齒狀研磨機上研磨，這時

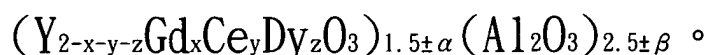
部分粉末就會失去棱角，比面值增大至 $S \approx 60 \sim 62 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 。

透過光學色散法可以測量本發明所提出的 CdS-CdSe 量子點的分散度值，這時比面為 $200 \sim 300 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 。本發明中所提出量子點在 CdS-CdSe 固溶體基礎上合成，化合物為硫脲和硒酸硫脲系列，化學回應式為

$\text{Cd}^{+2} + (\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}^+(\text{NH}_2)_2 \text{ C}=\text{Se}$ 。使用硫脲，或者使用硒酸硫脲或者是它們的混合物，能夠改變 S^{-2} 或 Se^{-2} 在固溶體中的含量。為了製備更均質沈澱在原始混合物中添加檸檬酸或乙酸鹽-離子類型的絡合劑，回應溶液的溫度在 $T=40 \sim 80^\circ\text{C}$ 範圍中， $\text{pH} \approx 7 \sim 8$ 單位。這是由於量子點組成中 CdO 或 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 碎片濃度減小，在這個溫度範圍所製備材料沈澱具有各種粉末尺寸 ($\sim 10 \text{ nm}$) 和銳角形態。合成以後，所製備產物從溶液中分離，並進行 0.5~1 小時研磨 (> 10000 轉/分)。用 0.1% 酒精溶液洗滌，此後量子點表面塗上薄的保護層，厚度為 1~3Å，防止量子點微粒膠合。

所製備複合材料特徵在於：它的組成中包含兩種無機物質，對於螢光粉，比面為 $6 \sim 12 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ，對於量子點為 $200 \sim 300 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ，在這種情況下，無機螢光粉具有石榴石粉末自然棱角，這時量子點具有幾何直徑 $d_{\text{cp}} \approx 30 \sim 40 \text{ nm}$ 和銳角形態。

正如前面所指出的，作為無機螢光粉在本發明所提出複合材料組成中存在非化學計量釔-釷石榴石，這種化合物具有立方晶格和 $O_h^{10}-\text{Ia}3\text{d}$ 空間組。本發明中所使用的螢光粉具體組成化學計量公式為：



此時， Gd^{+3} 含量可以為 $0.01 \leq x < 0.4$ ，而激活離子鈾

離子的量為 $0.001 \leq y \leq 0.1$ 。補充加入第二種激活離子 Dy^{+3} 在螢光粉組成中含量為 $0.0001 \leq z \leq 0.01$ 。如果對於氧化物陽離子晶格化學計量指數 $\alpha \neq 0$ ，那麼在本發明所提出螢光粉組成中存在過剩氧化物 Al_2O_3 ，這時， $0.01 < \beta < 0.1$ 。

吾人已確定， $(CdS)_{1-p}(CdSe)_p$ 組成量子點達到了最大效率值，其中 $0.01 \leq p \leq 0.8$ 在這種情況下，應用三組分複合材料時，發光二極體中總發光強度實質性提升。在所製作的實驗發光二極體中，借助於 $200 \times 300 \mu m$ 異質結，當激發功率為 $W=0.075$ 瓦，輻射光強度值達到 $I=15cd$ ，色溫 $T=4500K$ 和光通量為 $5lm$ 。元件光輸出計算值為 $\eta = 66lm/W$ 。這些所達到的優點在本發明之組合中已實現，其特徵在於：無機螢光粉具有立方晶格，其化學計量公式為：
 $(Y_{2-x-y-z}Gd_xCe_yDy_zO_3)_{1.5 \pm \alpha}(Al_2O_3)_{2.5 \pm \beta}$ ，

其中 $0.01 < x \leq 0.4$

$0.001 < y \leq 0.1$

$0.00001 \leq z \leq 0.01$

$0.01 \leq \alpha < 0.1$

$0.01 \leq \beta < 0.1$

此時量子點主要由 $CdS_{1-p}(CdSe)_p$ 固溶體組成，其中 $0.01 \leq p \leq 0.8$ 。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作少許之更動與潤飾，因此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，其繪示習知以 $InGaN$ 異質結為基體的白光發光二極體的架構之示意圖。

圖 2 為示意圖，其繪示本發明之螢光粉 A 及螢光粉 A 加上量子點所顯示之光譜數據示意圖。

圖 3 為示意圖，其繪示本發明之螢光粉 B 及螢光粉 B 加上量子點所顯示之光譜數據示意圖。

圖 4 為示意圖，其繪示了螢光粉 A 粉末之形態區別示意圖。

圖 5 為示意圖，其繪示了螢光粉 B 粉末之形態區別示意圖。

【主要元件符號說明】

白光發光二極體的架構 1

電極 3、4

螢光粉 6

螢光粉 A

絕緣基底 2

透光聚合層 5

球形鏡蓋 7

螢光粉 B

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種複合材料，係用於白光二極體與無機螢光粉中，其至少包括兩種無機物質，第一種是螢光粉，第二種是光的散射體，以及一種聚合粘合劑，作為一發光轉換層並與源於一 InGaN 異質結所輻射的短波光相互作用，其特徵在於：該光散射體為 $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ 量子點化合物形式的奈米尺寸粉末材料，其中 $A=\text{Zn}, \text{Cd}$ ； $B=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ，並與 $(\text{Y}_{2-x-y-z}\text{Gd}_x\text{Ce}_y\text{Dy}_z\text{O}_3)_{1.5\pm\alpha}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2.5\pm\beta}$ 基質無機螢光粉形成複合材料。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種複合材料，係用於白光二極體與無機螢光粉中，其至少包括兩種無機物質，第一種是螢光粉，第二種是光的散射體，以及一種聚合粘合劑，作為一發光轉換層並與源於一 InGaN 異質結所輻射的短波光相互作用，其特徵在於：光散射體為 $A^{II}B^{VI}$ 量子點化合物的形式的奈米尺寸粉末材料，其中 $A=Zn, Cd; B=O, S, Se, Te$ ，並與 $(Y_{2-x-y-z}Gd_xCe_yDy_zO_3)_{1.5\pm\alpha}(Al_2O_3)_{2.5\pm\beta}$ 基質無機螢光粉形成複合材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合材料，其中該複合材料與標準螢光粉材料相比，當必要輻射光譜最大值波長 $\lambda=542\sim544.4nm$ ，輻射色坐標為 $0.32\leq X\leq 0.36$ ， $0.32\leq Y\leq 0.38$ ，主輻射波長為 $\lambda\geq 548nm$ 時，再輻射超過 30~70%。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合材料，其進一步可加入其組成的第二種以源於 $A^{II}B^{VI}$ 化合物的量子點的形式存在的組分，主要源於 $(CdS)_{1-p}(CdSe)_p$ 系列，輻射光譜最大值半波寬增長至 $\lambda_{0.5}=130\sim132nm$ ，同時輻射位移向 $\lambda_{max}=542\sim544nm$ 長波光譜部分。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合材料，其激發光譜向短波區域位移時，包括 $\lambda=395\sim405nm$ 的紫外線部分，當短波輻射激發時餘輝持續時間從 $\tau_e=64ns$ 縮短至更小值。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合材料，其進一步可包含無機螢光粉 $A^{II}B^{VI}$ 量子點組分，當該聚合粘合劑的含量為 66%~90% 時，質量比例為 8~25% 及 2~8%。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之複合材料，其所包含組分的折射率比例關係為 $\eta_{ph}:\eta_{qd}:\eta$

$p=1.85:2.0:1.55\sim 1.90:2.4:1.56$ 。

7. 如申請專利範圍第1項所述之複合材料，其中該聚合粘合劑係使用 $M=20000$ 碳單位有機矽聚合物或 $M=5000$ 碳單位的環氧樹脂，當加熱至 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 具有硬化性質。

8. 如申請專利範圍第1項所述之複合材料，其可與該InGaN異質結的主要輻射表面和側面接觸，同時形成 $100\sim 180\ \mu\text{m}$ 濃度均勻的形態。

9. 如申請專利範圍第1項所述之複合材料，其中該兩種無機物質對於該無機螢光粉比面為 $6\sim 12\times 10^3\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ，對於量子點比面為 $200\sim 300\times 10^3\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ，在此情況下，該無機螢光粉為具有自然棱角的石榴石粉末，量子點具有 $d_{\text{cp}}=30\sim 40\text{nm}$ 的幾何直徑以及銳角形態。

十一、圖式：
如附。

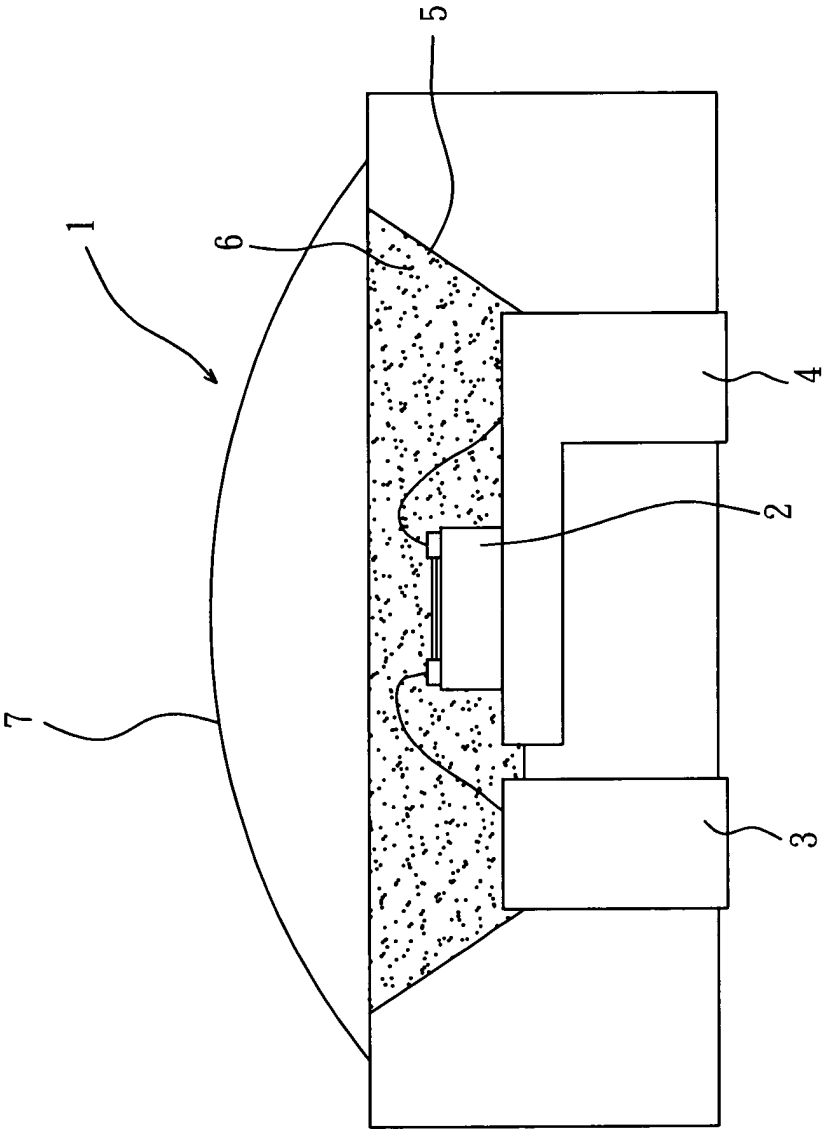


圖 1

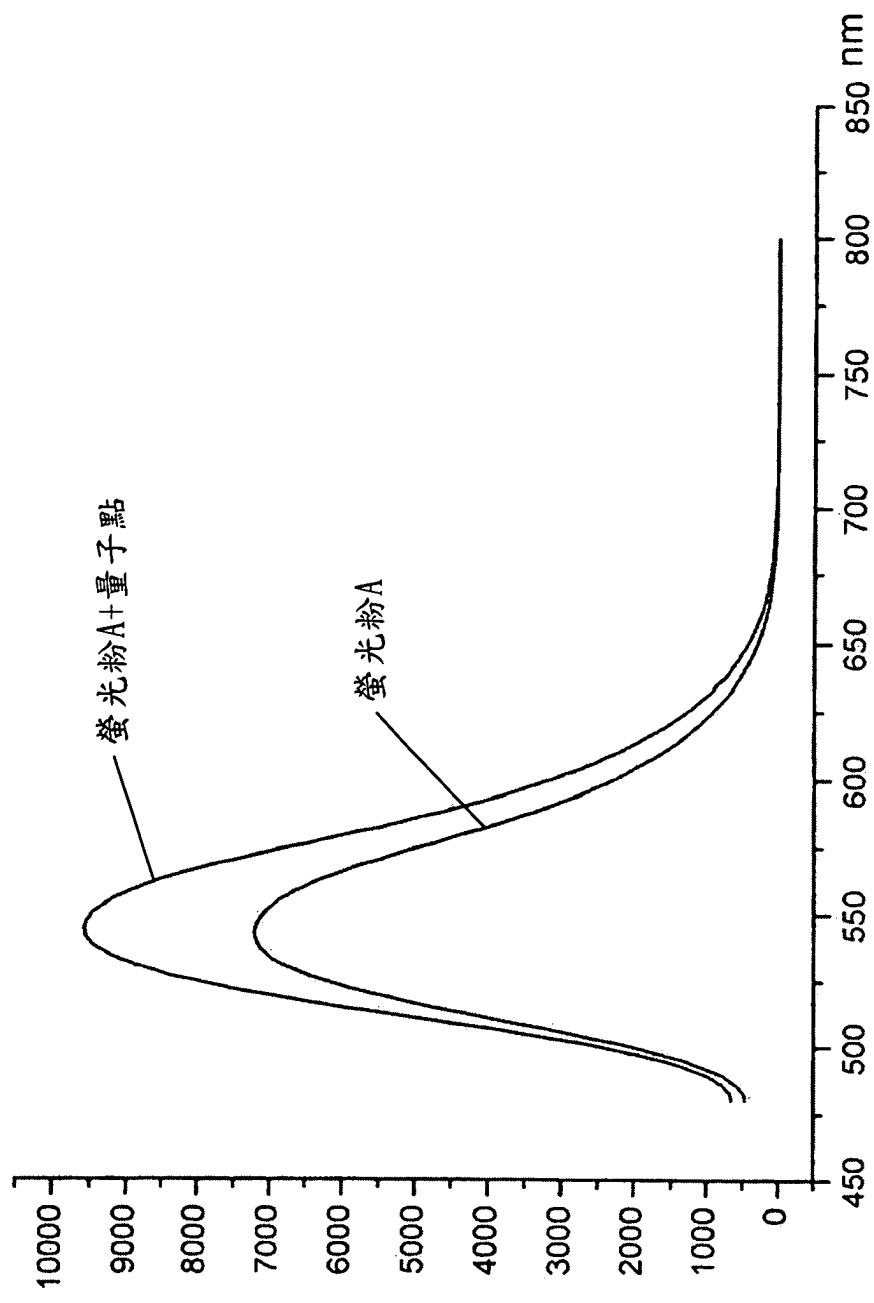


圖 2

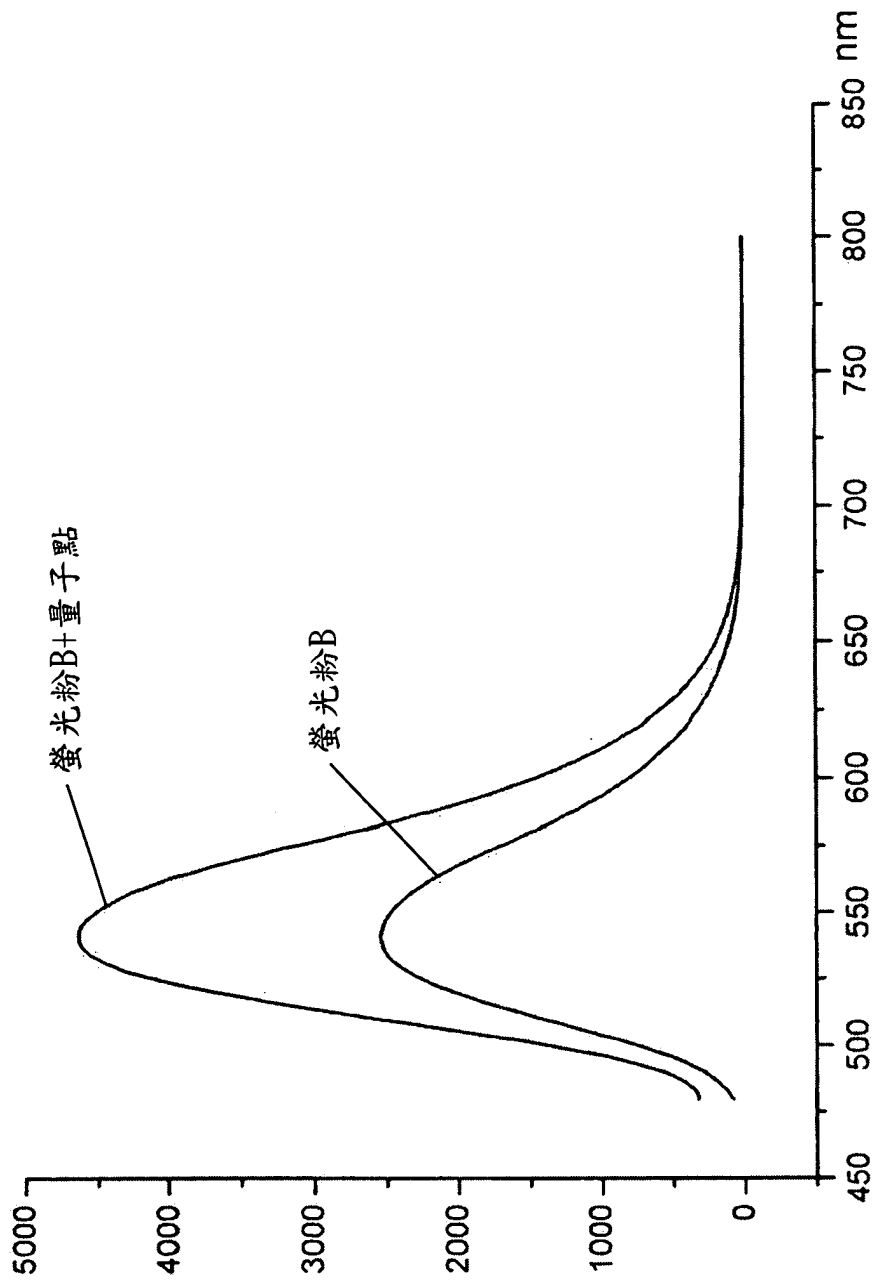


圖 3

北京嘉恒中自圖像技術有限公司--列印演示
列印日期：2007-06-10

圖 4

北京嘉恒中自圖像技術有限公司--列印演示

列印日期：2007-02-2

圖 5

七、指定代表圖：

(一)本發明指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

螢光粉 A

八、本發明若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

