



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I512082 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21) 申請案號：102139438

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 31 日

(51) Int. Cl. : C09K11/59 (2006.01)

(71) 申請人：國家中山科學研究院 (中華民國) NATIONAL CHUNG SHAN INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (TW)

桃園市龍潭區中正路佳安段 481 號

(72) 發明人：林英志 LIN, YIN CHIH (TW)；王立群 WANG, LI CHUN (TW)；吳信謀 WU, SHIN MOU (TW)；洪浩恩 HUNG, HAO EN (TW)；謝繼興 HSIEH, CHI HSING (TW)；劉如熹 LIU, RU SHI (TW)；蔡宜廷 TSAI, YI TING (TW)；林群哲 LIN, CHUN CHE (TW)；方牧懷 FANG, MU HUAI (TW)

(56) 參考文獻：

WO 2007/148303A2

WO 2012/165906A2

WO 2013/053601A2

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 9 頁

(54) 名稱

一種具有高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉

(57) 摘要

本發明係提供一種以(Ca、Sr 與 Ba)為共同主體之紅色 $M_2 Si_5 N_8 : Eu$ 螢光粉材料，其中，該紅色螢光粉之組成係為 $Sr_{2-x-y} (Ca_{0.55} Ba_{0.45})_x Si_5 N_8 : Eu^{2+}_y$ ($0 < x < 2$ ； $0 < y < 2$ ； $0 < x+y < 2$)。利用金屬離子半徑配比之固態合成法，降低不同原子取代造成晶格體積變化之變因，保持原本晶相，具可調控放光波長位置與半高寬大小之特性，以提升白光發光二極體之演色性，且透過變溫螢光光譜得知其隨著取代量增加時，此化合物之熱特性逐漸上升，藉由本發明提出一種新穎之氮化物螢光粉，可彌補白光 LED 中所欠缺之紅色光譜，並兼具高演色性與高耐熱特性。

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102139438

※ 申請日：102. 10. 31

※IPC 分類：

C09K 11/59

(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉

【中文】

本發明係提供一種以(Ca、Sr 與 Ba)為共同主體之紅色 $M_2Si_5N_8:Eu$ 螢光粉材料，其中，該紅色螢光粉之組成係為 $Sr_{2-x-y}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi_5N_8:Eu^{2+}_y$ ($0 < x < 2$; $0 < y < 2$; $0 < x + y < 2$)。利用金屬離子半徑配比之固態合成法，降低不同原子取代造成晶格體積變化之變因，保持原本晶相，具可調控放光波長位置與半高寬大小之特性，以提升白光發光二極體之演色性，且透過變溫螢光光譜得知其隨著取代量增加時，此化合物之熱特性逐漸上升，藉由本發明提出一種新穎之氮化物螢光粉，可彌補白光 LED 中所欠缺之紅色光譜，並兼具高演色性與高耐熱特性。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第()圖

(12,0003)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉

【技術領域】

【0001】 本發明係為一種紅色氮化物之螢光粉，特別關於紅色 $M_2Si_5N_8:Eu$ 螢光粉材料，其中 M 以 Ca、Sr 與 Ba 為共同主體，搭配藍光 LED 及黃色螢光粉下可調控放光波長位置與半高寬大小，兼具高演色性與高耐熱之特性。

【先前技術】

【0002】 近年來白光發光二極體(White Light-Emitting diodes, WLEDs)為次世代新興產業之一，其具有體積小、熱輻射小、壽命長且耗電量低等優點，能解決白熾燈泡難以克服的問題。當今國際間基於節約能源與環境保護概念的成長，更顯現白光發光二極體作為新世代照明的市場發展價值，據專家評估，若白熾燈泡均以白光發光二極體所取代，則每年可省下至少 1 座發電廠之發電量。最近，核四廠興建問題的台灣為例，若台灣四分之一的白熾燈泡與日光燈均由白光發光二極體取代，則每年可省下約 110 億度之電力，相當於核電廠一年的發電量，亦促使目前新能源之開發與提高能源效率之議題受大眾重視。近十年，彩色發光二極體用於色彩照明、顯示器、娛樂產品等已相當普遍，其中以電子顯示器產業為發展最迅速之領域，相信未來在光電元件上的應用將會扮演重要角色。

【0003】 習知，美國專利 US5998925 提出第一顆白光二極體，係藉由藍光發光二極體激發鈣摻雜之鉍鋁石榴石螢光粉，該螢光粉所發出之黃光與藍光混合產生白光，於產生白光方面最常使用之方法係在發藍光的 LED 晶片的發光面置放波長轉換材料，如黃色螢光粉，在 LED 晶片上之波長轉換材料層會吸收一些 LED 發出的光子，並將該光子向下轉換為可見光波長的光，進而產生藍色及黃色波長光源，具有一定比例之雙色光源，從人眼感受來看較接近白光，而近年來彩色發光二極體用於顯示器、娛樂產

品上相當普遍，白色發光二極體須具有完整的全光譜波段，其中，紅色光譜為目前發展之方向。

【0004】 按，目前國際主要 LED 大廠均朝 RGB 高演色性白光 LED 為發展方向，為彌補 YAG 螢光粉所欠缺的紅色光譜，添加紅色螢光粉之白光 LED 製程已成為新課題，目前已經有許多紅色螢光粉的合成與應用資訊，其中德國 Osram 公司 Bogner 等人之專利(US 6,649,946)揭示 $M_xSi_yN_z:Eu$ (其中 $M = Ca、Sr$ 與 Ba ， $z = 2/3x + 4/3y$) 氮化物可作為 LED 之紅色螢光粉材料。1995 年 Schlieper 等人(T. Schlieper, W. Milius and W. Schnick, *Z. anorg. allg. Chem.* 621, 1995, 1380-1384)合成與研究 $M_2Si_5N_8$ ($M = Sr$ 與 Ba) 氮化物之單晶結構。其中 $Ca_2Si_5N_8$ 、 $Sr_2Si_5N_8$ 與 $Ba_2Si_5N_8$ 之空間群分別屬 Cc、Pmn21 與 Pmn2，對於紅色螢光粉之演色性及耐熱特性仍有待改善。

【發明內容】

【0005】 鑒於上述習知技術之缺點，本發明主要目的在於提供一種可兼具高演色性與高耐熱特性之以(Ca、Sr 與 Ba)為共同主體之紅色 $M_2Si_5N_8:Eu$ 螢光粉材料。其中，該紅色螢光粉之組成係為 $Sr_{2-x-y}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi_5N_8 : Eu^{2+}_y$ ($0 < x < 2$; $0 < y < 2$; $0 < x + y < 2$)。

【0006】 本發明係以 M_3N_2 (其中 M 包含 Ca、Sr 與 Ba 三種)、 Si_3N_4 與 EuN 作為合成原料，利用金屬離子半徑配比之固態合成法，可降低不同原子取代造成晶格體積變化之變因，並於常壓或高壓及高溫下持溫兩小時，燒結合成 $Sr_{2-x-y}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi_5N_8 : Eu^{2+}_y$ ($0 < x < 2$; $0 < y < 2$; $0 < x + y < 2$) 紅色氮化物螢光粉。本發明以 $Sr_{1.98}Si_5N_8 : Eu^{2+}_{0.02}$ (即 $y = 0.02$) 為主體，藉特殊配比之(Ba, Ca)取代 Sr，可降低不同原子取代造成晶格體積變化之變因，並保持原本晶相。此外，光激光譜圖得知此材料可被 370~470 nm 波長範圍之光源激發，說明本發明可應用於白光發光二極體之紅色螢光粉，主峰產生紅位移由 613 nm 至 633 nm，而半高寬則由 84 nm 增加至 115 nm，顯示此材料具有調控放光波長位置與半高寬大小之特性，以提高作為白光發光二極體之演色性。此外，透過變溫螢光光譜可發現隨著(Ba, Ca)取代量增加，熱特性逐漸上升(即具較佳耐熱特性)，其中以 $x = 1.5$ 最佳。演色性是物體在光源下的感受與在太陽光下的感受的真實度百

分比，其測量標準是以自然光 Ra-100 為 100%真實色彩。由光激光譜圖可得知主峰波長之半高寬，螢光粉之半高寬越寬，及其所發出之色彩越多，有助演色性的提升，一般應用於通用照明，反之，半高寬越窄則適用於顯示器中，可求得較高之解析，色彩之再現性也越佳。

【0007】 以上之概述與接下來的詳細說明，是為了能進一步說明本發明達到預定目的所採取的方式、手段及功效。而有關於本發明的其它目的及優點，將在後續的說明中加以闡述。

【圖式簡單說明】

【0008】

第一圖係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之 X 光粉末繞射圖。

第二圖係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之激發光譜圖。

第三圖係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之放光光譜圖。

第四圖係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之變溫放光光譜圖。

【實施方式】

【0009】 以下係藉由特定具體實例說明本發明之實施方式，熟悉此技藝之人士可由本說明書所揭示內容輕易地瞭解本發明之其它優點與功效。

【0010】 實施例

以 M_3N_2 (其中 M 包含 Ca、Sr 與 Ba 三種)、 Si_3N_4 與 EuN 作為合成原料，並於壓力 0.5 Mpa、溫度 1600°C 持溫兩小時燒結合成 $Sr_{2-x-y}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi_5N_8:Eu^{2+}_y$ ($0 \leq x \leq 1.98$; $y = 0.02$; $0.02 \leq x + y \leq 2$) 紅色氮化物螢光粉。本發明

以 $Sr_{1.98}Si_5N_8:Eu^{2+}_{0.02}$ (即 $y = 0.02$) 為主體，藉特殊配比之 (Ba, Ca) 取代 Sr，可降低不同原子取代造成晶格體積變化之變因，即產生

$Sr_{1.98-x}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi_5N_8:Eu^{2+}_{0.02}$ ($0 \leq x \leq 1.98$; $y = 0.02$; $0.02 \leq x + y \leq 2$)

紅色氮化物螢光粉配方。請參閱第一圖所示之係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之 X 光粉末繞射圖，經燒結後之螢光粉以 X 光粉末繞射分析

(XRD) 鑑定其晶體結構，將其與純相 $Sr_{1.98}Si_5N_8:Eu^{2+}_{0.02}$ ($x = 0$; $y = 0.02$) 之

紅色螢光粉比較圖譜，發現本實施例在於取代量 $x < 1.5$ 時均為純相之結構，當取代量 $x = 1.98$ 時，晶相會產生變化，藉此可得知本發明藉由特殊

配比之 (Ba, Ca) 取代 Sr，可降低不同原子取代造成晶格體積變化之變因，並

保持原本晶相。

【0011】 請參閱第二圖所示之係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之激發光譜圖，本發明所製備 $\text{Sr}_{1.98-x}(\text{Ca}_{0.55}\text{Ba}_{0.45})_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ ($0 \leq x \leq 1.98$; $y = 0.02$; $0.02 \leq x + y \leq 2$) 一系列紅色氮化物螢光粉之激發光譜圖，得知該紅色螢光粉可被 370~470 nm 波長範圍之光源激發，說明本發明可應用於白光發光二極體之紅色螢光粉。請參閱第三圖所示之係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之放光光譜圖，該圖譜為歸一化(normalize)之放光光譜圖，其中顯示隨取代量 x 值增加，主峰產生紅位移由 613 nm 至 633 nm，而半高寬則由 84 nm 增加至 115 nm，由第一圖、第二圖及第三圖得知對照 $\text{Sr}_{1.98}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ 之紅色螢光粉與以特殊配比之 Ca 及 Ba 取代部分 Sr 之紅色螢光粉時顯示晶相未產生變化下，當 Ca 及 Ba 取代 Sr 之取代量增加時，所測得之光譜圖之主峰產生紅移且半高寬漸寬，顯示本發明具有調控主峰波長與半高寬之特性。

【0012】 請參閱第四圖所示之係為本發明實施例紅色氮化物螢光粉末之變溫放光光譜圖，為本發明製備之 $\text{Sr}_{1.98-x}(\text{Ca}_{0.55}\text{Ba}_{0.45})_x\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}_{0.02}$ ($0 \leq x \leq 1.98$; $y = 0.02$; $0.02 \leq x + y \leq 2$) 其變溫放射光譜圖，如圖可得知對照未以 Ca 及 Ba 取代部分 Sr 時(即 $x=0$)，當取代量 x 增加時，熱特性逐漸提升，以 $x = 1.5$ 具最佳耐熱特性，此結果顯示本發明有助於改善白光發光二極體熱穩定性之問題。

【0013】 上述之實施例僅為例示性說明本發明之特點及其功效，而非用於限制本發明之實質技術內容的範圍。任何熟悉此技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與變化。因此，本發明之權利保護範圍，應如後述之申請專利範圍所列。

【符號說明】

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

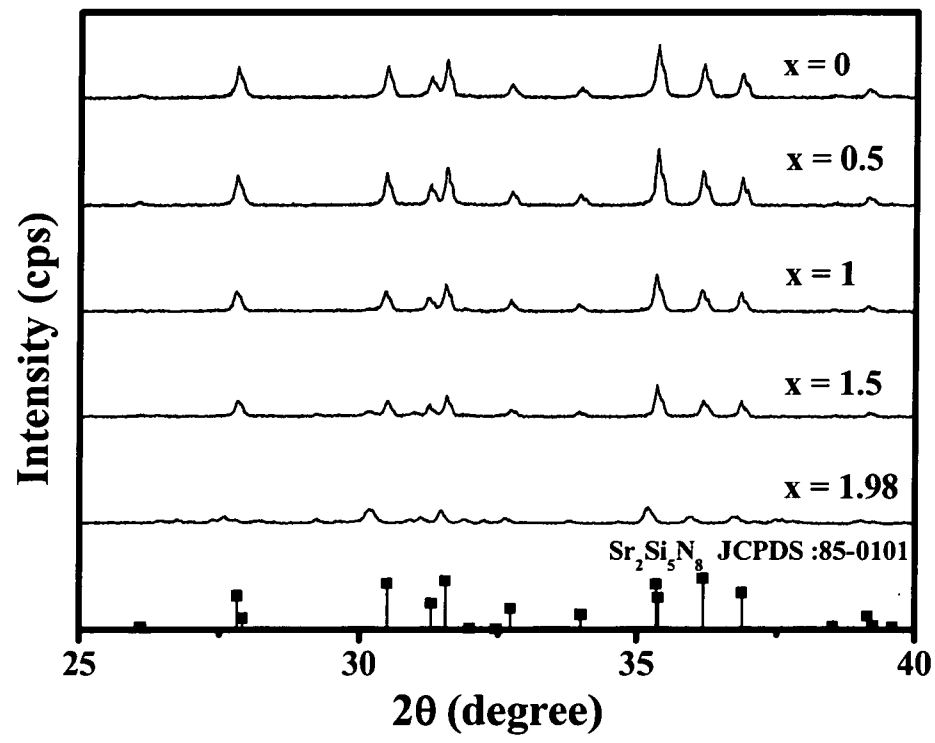
國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

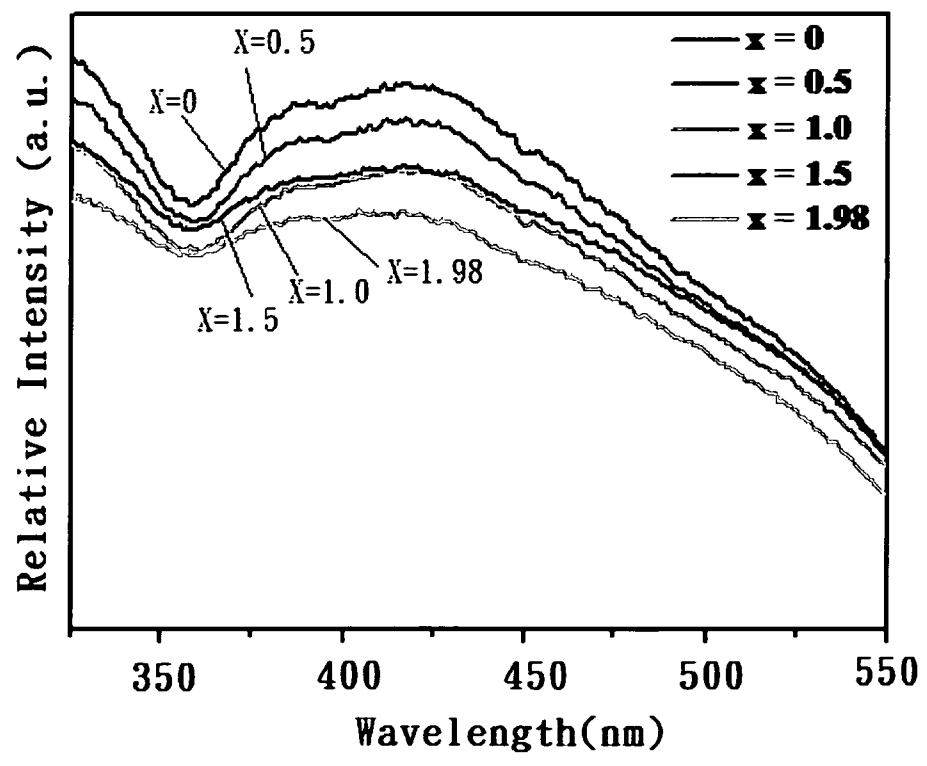
申請專利範圍

1. 一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其組成係為 $M_2Si_5N_8:Eu$ ，其中 M 係包含 Sr、Ca 及 Ba 三種金屬，該 Ca 及 Ba 係以特殊比例取代 Sr，該螢光粉之金屬間比例係為 $Sr_{2-x-y}(Ca_{0.55}Ba_{0.45})_xSi_5N_8:Eu^{2+}_y$ ，其中 $0 < x < 2$ ； $0 < y < 2$ ； $0 < x + y < 2$ 。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中該螢光粉之製備原料係為 M_3N_2 、 Si_3N_4 與 EuN ，其中 M 包含 Ca、Sr 與 Ba 三種金屬。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中當 $0 < x < 1.98$ 具相同結晶相。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中該螢光粉係可被波長 370~470nm 範圍之光源激發。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中該螢光粉之主要放光波長係於 613~633nm。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中當 $x=1.5$ 時，演色性 Ra 值為 87。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中當 $x=1.5$ 時，具最佳耐熱特性。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中該螢光粉係可於常壓或高壓下合成，其中高壓係指 0.5MPa。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中該螢光粉係可調控放光波長位置與半高寬大小。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之一種具高演色性與高熱特性之紅色氮化物螢光粉，其中該螢光粉之放光波長半高寬係為 84nm 至 115nm。

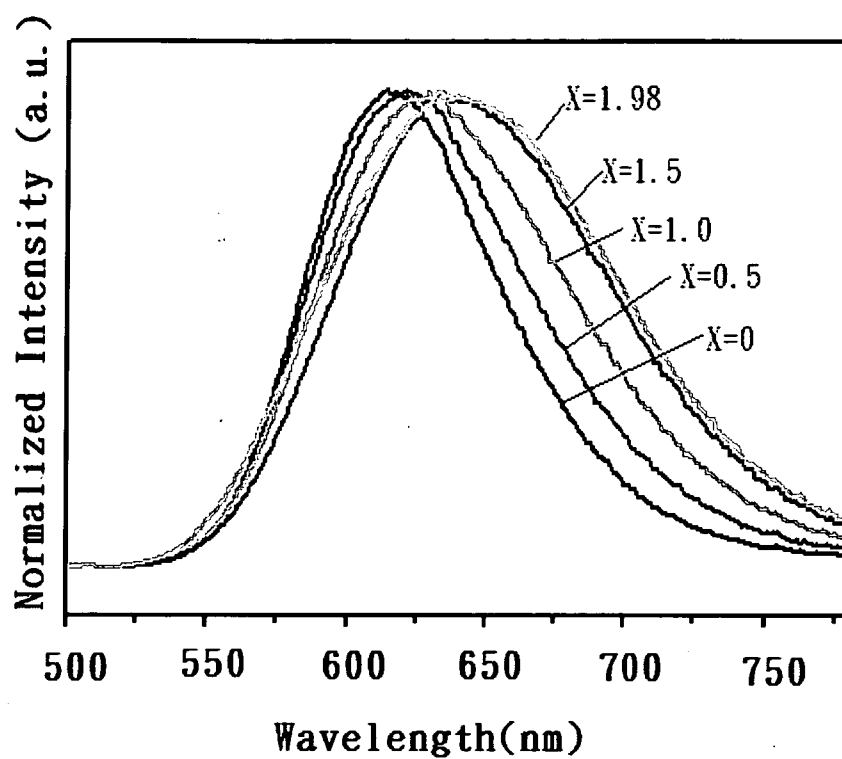
圖式



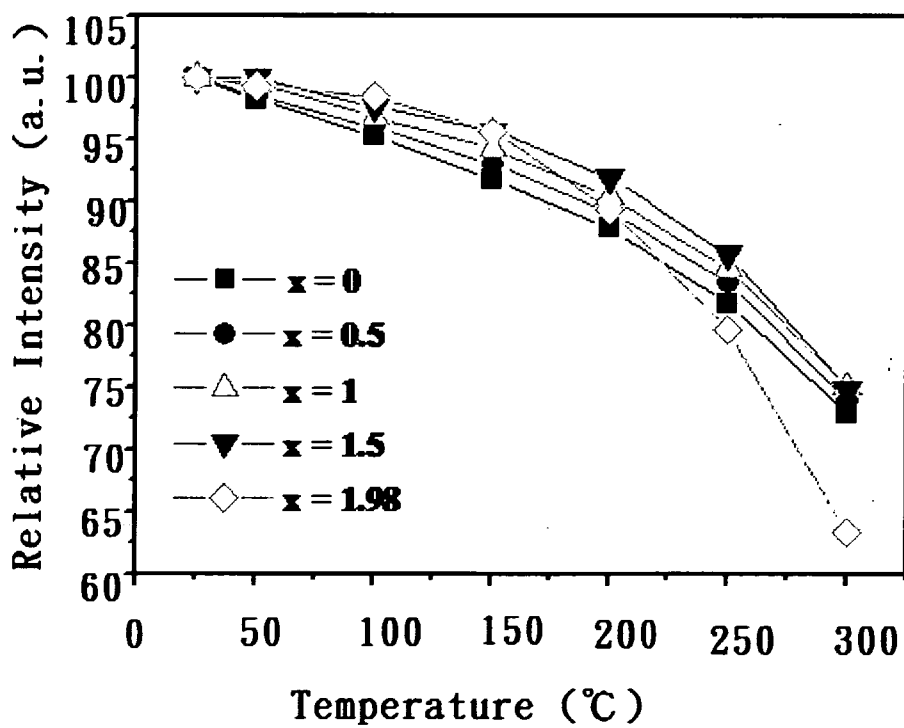
第一圖



第二圖



第三圖



第四圖