

# 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：96147535

※ 申請日期：961212

※IPC 分類：

C09K 11/79 11/80

2006.01

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉

## 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半導體微電子學和光技術有關，所論及之螢光粉應用於暖白色照明發光二極體的生產中。這種用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉使用稀土元素釔-鋁石榴石，被鈰激活，其組成中添加  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，隨著該螢光粉組成中添加的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$  濃度增大，主要是總濃度的增長，該螢光粉光譜最大值強度增大 5~13%。

### 【先前技術】

由於發光二極體在第一個發展階段效率和強度低，因而主要用於各種類比和數字信號指示。日本研究者中村修一(請參照 S. Nakamura and. Blue laser. Springer Verl. Berlin 1997)的奠基性著作出現之後，源於 In-Ga-N 的半導體異質結(junction, 亦稱接面)中產生了量子尺寸有序架構，結果是半導體架構輻射強度增大幾十和幾百倍，光輻射器件-發光二極體開始用於居家、建築和景觀照明。中村修一之後“日亞”公司研究員提出組合白光發光二極體，發光二極體中半導體異質結第一級藍色電致發光激發黃色螢光粉使之發出黃色長波光致發光。符合於牛頓互補色原理，這兩種輻射組合為同一光束並保證明亮的白色發光。基於公正性，必須指出，早在日本工程師之前的很長時期，蘇俄工程師發現了源於 Ga-N 半導體雜架構的斯托克斯螢光粉(輻射光波波長大於激發光波長)，用於產生包括白色在內的任何顏色的光輻射。本發明將日本工程師的專利前案作為標準，這些專利前案應用已知稀土元素合成石榴石基質發光-以

及陰極螢光粉，被鈾激活，總化學式為： $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

其中所使用的稀土元素為 Y、Gd、Ce 以及週期系統 III A 族元素原子為 Al 及 Ga。改變釔及釷的比例，能控制被  $\text{Ce}^{+3}$  激活的螢光粉材料中主要激活劑的發射光譜，同時將發光最大值位移至  $\lambda = 538 \sim 560 \text{nm}$ 。在化合物陰離子晶格中改變  $\text{Al}^{+3}$  及  $\text{Ga}^{+3}$  的比例，同時能改變螢光粉激發光譜。增大鎂離子的含量以代替鋁離子能將激發光譜最大值位移至  $\lambda = 465 \sim 445 \text{nm}$ 。

創造用於暖白發光二極體的螢光粉，大量專利文獻和一些樣品做出了貢獻，譬如本案發明人之一之索辛博士比較了用於白色發光二極體的具有各種特性的螢光粉等級。然而，技術問題卻顯得非常複雜。第一：源於 YAG 的傳統螢光粉，也就是說  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -化合物在全部 Y-Gd-濃度範圍不具有連續的固溶體系列。極值  $[\text{Gd}] \doteq 0.35$  原子分率，然而這時材料熱穩定性低，包括加熱至  $T = 100^\circ\text{C}$ ，輻射量子效率實質性降低為原來的 50%。其它的問題(請參照 Abramov, V. C. 作家出版社 蘇俄 N635813 9.12.1977)在於，所研製的  $\text{Mg}_3\text{Ln}_2(\text{Si}, \text{Ge})_4\text{O}_{12}:\text{Ce}$  的新型石榴石材料，儘管能創造  $\lambda > 600 \text{nm}$  橙黃-紅色螢光粉，然而它們的效率很低。

### 【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用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其可實質性增大 YAG-架構基質之新型螢光粉發光強度。

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用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光

粉，其增大材料在色坐標範圍  $x=0.36\sim0.38$ 、  
 $y=0.44\sim0.46$  的輻射。

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用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其在溫度範圍  $T=100\sim150^{\circ}\text{C}$  創造具有高亮度和高熱穩定性的材料。

為達上述之目的，本發明提供一種用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其係以稀土元素石榴石為基質並被鈰所激活，其特徵在於，在上述螢光粉組成中添加週期系統第一，第二和第五族離子  $\text{Li}^{+1}$ ， $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，組成下列化學計量公式：

$\Sigma(\text{Ln})_3\text{Al}_{5-x}\text{Li}_{(x+y)}\text{Mg}_{(x+y)}\text{O}_{12-3y}\text{N}_{3y}$ ，其中當該螢光粉被一 InGaN 半導體接面所發出之短波光激發時，在特定波長的可見光橙黃分波段輻射。

### 【實施方式】

首先，本發明之目的在於消除上述螢光粉及暖白色發光二極體的缺點。本發明之用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其係以稀土元素石榴石為基質並被鈰所激活，其特徵在於，在上述螢光粉組成中添加週期系統第一，第二和第五族離子  $\text{Li}^{+1}$ ， $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，組成下列化學計量公式： $\Sigma(\text{Ln})_3\text{Al}_{5-x}\text{Li}_{(x+y)}\text{Mg}_{(x+y)}\text{O}_{12-3y}\text{N}_{3y}$ ，其中當該螢光粉被一 InGaN 半導體接面所發出之短波光激發時，在特定波長的可見光橙黃分波段輻射。

其中，該螢光粉之原子分率為  $\Sigma \text{Ln} = \Sigma (\text{Y}+\text{Gd}+\text{Ce}+\text{Dy}+\text{Pr})=1$ 。

其中，該化學計量公式指標為  $0.0001 \leq x \leq 0.15$ ，  
 $0.0001 \leq y \leq 0.15$ 。

其中，該特定波長為  $\lambda = 538 \sim 569 \text{nm}$ 。

其中，該螢光粉中所加入陽離子晶格的稀土元素比例為  $0.30 \leq Y / \sum \text{Ln} \leq 0.95$ ， $0.05 \leq \text{Gd} / \sum \text{Ln} \leq 0.70$ ， $0.005 \leq \text{Ce} / \sum \text{Ln} \leq 0.1$ ， $0.001 \leq \text{Dy} / \sum \text{Ln} \leq 0.01$  及  $0.001 \leq \text{Pr} / \sum \text{Ln} \leq 0.01$ 。

其中，該螢光粉添加到陰離子晶格組成中的離子數量為  $0.015 > \sum (\text{Li}, \text{Mg}, \text{N}) > 0.001$ ，在此情況下，最佳濃度為  $[\text{Li}] = [\text{Mg}] \doteq 0.005$  原子分率。

其中，該螢光粉為立方形態粉末，主要是六邊十二面體，具有中線直徑  $d_{cp} \doteq 3.5 \sim 6 \mu\text{m}$ ，分散度為  $\tau \doteq 4$  單位。

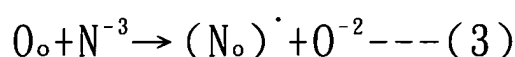
其中，該螢光粉光譜最大值位於波長  $\lambda = 548 \text{nm}$  並位移至  $\lambda = 550 \text{nm}$ ，同時在該螢光粉組成中添加的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$  濃度增大。

其中，隨著該螢光粉組成中添加的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$  濃度增大，主要是總濃度的增長，該螢光粉光譜最大值強度增大 5~13%。

其中，隨著該螢光粉組成中所添加的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$  濃度增長，螢光粉總能量輻射增長 100~120%。

以下將闡釋本發明所提出專利解決方案的物理-化學基礎。第一、新型螢光粉屬於我們熟知的稀土元素石榴石類型，具有立方晶格，與  $\text{Ia}3\text{d}$  組相聯繫。已知技術組成和本發明所提出組成的相似之處僅此而已。如果已知技術之組成中，通常加入釔，釷，鈾，鋁，鎳，那麼本發明所提出化合物陽離子晶格為四種元素：釔，釷，鈾，鎳及鐳，這時後面三種元素發揮了活性激活填料的作用，上述離子中第一種及第二種形成了陽離子晶格基

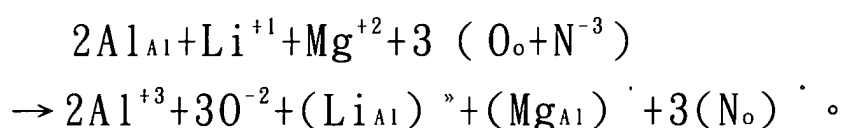
體。陰離子晶格中同樣發生了實質性變化，它涉及到兩種所組成的這種晶格：一部分  $Al^{+3}$  被  $Li^{+1}$  及  $Mg^{+2}$  代替，這時一部分  $O^{-2}$  在陰離子晶格中被三價  $N^{-3}$  代替。很快注意到，在陽離子晶格中添加的  $Dy^{+3}$  發生了同價替代機製，這時添加  $Li^{+1}$ 、 $Mg^{+2}$  及  $N^{-3}$  發生了異價替代機製，通常要求局部電荷補償。具有這種機製的等式可以記錄為下面形式：



所以 (1)+(2)



所以 (1) + (2) + 3 (3)



從最後的回應得出結論，一對離子  $(Li_{Al})''$  及  $(Mg_{Al})'$  能補償 3 個  $(N_o)'$  的三個電荷。下面將指出，從  $(Li_{Al})'' + (Mg_{Al})' = 3(N_o)'$  電荷補償機製可以清楚和嚴格地觀察到（三個負電荷被三個過剩的正電荷單位補償。這樣，等式左邊和右邊部分的晶格結點的數量相應地等於 2 及 3。這樣，電荷交換與質量交換是孤立進行並能實現本發明所提出的合成法。被替代的  $Al^{+3}$  的離子半徑為  $\tau_{Al} = 0.58 \sim 0.65 \text{ \AA}$ 。這時  $Li^{+3}$  及  $Mg^{+2}$  離子半徑為  $\tau_{Li} = 0.65 \text{ \AA}$  及  $\tau_{Mg} = 0.68 \text{ \AA}$ ，也就是說大於所替代的  $Al^{+3}$ 。當這些區別小於 10% 時能增大必要替代機率。陰離子晶格中的  $O^{-2}$  具有離子半徑  $\tau_o = 1.46 \sim 1.48 \text{ \AA}$ 。因而本發明所提出的三元素機製不僅是新的和不同尋常的方法，而且還是

根據晶體性質變化的自身可能性的特別方法。

對所引用關於電荷，質量和體積變化的機製描述如後。第一、晶格中產生電荷不均勻性，並取決於部分  $Al^{+3}$  被更少電荷  $Li^{+1}$  及  $Mg^{+2}$  的代替。內部晶場具有不均勻性，尤其圍繞激活離子  $Ce^{+3}$  的晶場，應當使這種發射光譜變寬， $Ce^{+3}$  被  $Al$ 、 $Li$ 、 $Mg$  離子透過源於氧離子的直接圍繞而配位。這是非常重要的補充，它指出，由於源於  $O^{-2}$  及  $N^{-3}$  的不均勻圍繞， $Ce^{+3}$  周遭的配位範圍應當引起  $Ce^{+3}$  發射光譜變窄，它的一些變形是由於不均勻  $O^{-2}$  及  $N^{-3}$  的交替。然而同時在第一個配位範圍圍繞  $Ce^{+3}$  離子組成的有效電荷增大，應當增大激活離子  $Ce^{+3}$  內部 d-f-電子輻射複合的機率。因而，應當同時發生三個過程：光譜曲線變化形式，以及它的變寬和變窄，在光譜最大值輻射曲線中出現對稱，並且，最主要的是，光譜最大值強度應當增大。也就是說，增大螢光粉發光亮度。

這樣，所有上述現象發生並表現本發明所提出螢光粉光譜中。具有石榴石架構  $(Y, Gd, Ce)_3Al_5O_{12}$  的發射光譜被源於  $InGaN$  以波長  $\lambda = 464.4nm$  的半導體異質結輻射激發，其發射光譜為高斯曲線，對稱最大值正好位於  $\lambda = 558nm$  的輻射波長。這一高斯曲線的上部相對於透過坐標軸最大值和垂直橫軸而對稱。對於這種軸的半高度進行測量，能確定光譜曲線半寬度（半波寬）值，一般為  $\lambda_{0.5} = 120nm$ 。在主要高斯光譜曲線的標準螢光粉輻射中，長波光譜區域表現出幾何對稱性。光譜寬度值  $1/10$  高度為  $\lambda_{0.1} = 280nm$ ，在這種情況下，輻射短波部分大約延伸  $140nm$ ，這時長波為  $418nm$ 。

當吾人研究  $\Sigma (Ln)_3Al_{5-x}Li_{(x+y)}Mg_{(x+y)}O_{12-3y}N_{3y}$  螢光粉

受到  $\lambda = 465\text{nm}$  恆常激發時的光譜時發現一特性：光譜最大值類型實質性變化，它獲得了特別的形式（“銳角鈍化”）。發光最大值向  $8\sim 10\text{nm}$  的短波區域發生位移，光譜最大值半波寬實質性縮減  $\Delta = 5.6\text{nm}$ 。最大值位置  $\lambda_{\text{max}} = 549.8\text{nm}$ ，此外光譜不再具有對稱性，光譜短波部分半高度為  $54\text{nm}$ ，這時長波部分為  $60.5\text{nm}$ 。光譜寬度值  $1/10$  高度時它的短波和長波部分為  $130\text{nm}$  及  $150\text{nm}$ 。對於標準螢光粉參數值為  $L = 30384$  單位，這時本發明之螢光粉亮度參數值為  $L = 34051$  單位，增大  $12\%$ 。關於這些輻射材料-螢光粉主要參數實質性差異，很少在專利論述中出現。

更深入研究本發明所提出螢光粉和標準螢光粉的光譜特點，以及下列源於不同化合價替代模型。下面將補充指出本發明所提出石榴石基質中不同體積替代結果，晶格組成中加入更大尺寸的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$ ，特別是  $\text{N}^{-3}$ ，引起單位電荷體積變化。事實上，如果對於標準釔-釷石榴石基質螢光粉記錄為  $a_0 = 12.045\text{\AA}$ ，那麼對於一系列所提出樣品參數值為  $a_1 = 12.055\text{\AA}$ ， $a_2 = 12.058\text{\AA}$  及  $a_3 = 12.061\text{\AA}$ 。晶格參數值“ $a$ ”對於發明所提出螢光粉可以產生兩種作用。第一、可以增大主要銻離子平衡濃度，由螢光粉光譜特性和輻射強度決定。隨著  $[\text{Ce}^{+3}]$  平衡濃度增大，螢光粉發光亮度也增大。上述本發明之說明還指出一種機製，決定亮度增長並包括增大  $\text{Ce}^{+3}$  周遭氧-氮第一種配位範圍。螢光粉晶格體積增大以及電荷增長應當引起光譜曲線的形狀變化。然而正如本發明所提供的，晶格中不同體積離子的替代應當同樣引起螢光粉微晶中強烈機械應力現象。由於這個原因應當減小螢光粉粉末分散度

(這個問題本發明將在下面討論)。當微晶粉末生長時機械應力應當出現兩種形態的石榴石粉末。正如已知的，對於石榴石晶體兩種最簡單的形狀作為六邊十二面體和斜方十二面體。

本發明注意到，所觀察到的石榴石基質螢光粉粉末高發光強度值是第一次出現。事實上，在 50 年的歷史中鈮鋁石榴石 YAG 基質螢光粉不斷完善。這一期間，當螢光粉受到電子激發時，它的發光強度增長~25% (在陰極射線管螢屏中最初的發光效率為  $\eta \sim 6.8 \text{ cd/W} \div 21 \text{ lm/W}$ )。2006 年底這個參數為  $\eta = 26 \text{ lm/W}$ 。從 1962~1997 年 YAG 材料光致發光每年完善速度~0.1%，也就是說總計 3%。最近 10 年由於採用了  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  材料它的量子效率參數增大了 15%，也就是說從 1997 年的  $\eta = 80\%$  至 2007 年的  $\eta = 95\%$ 。所以應當認為所達到的效率增大水準為 +13% 是很好的，正如通常確定，甚至是突破性的。這一完美的性質本質上屬於本發明所提出的稀土元素石榴石基質高亮度螢光粉，其特徵在於，加入陽離子晶格中稀土元素比例為： $0.30 \leq \text{Y} / \sum \text{Ln} \leq 0.95$ ， $0.05 \leq \text{Gd} / \sum \text{Ln} \leq 0.70$ ， $0.005 \leq \text{Ce} / \sum \text{Ln} \leq 0.1$ ， $0.001 \leq \text{Dy} / \sum \text{Ln} \leq 0.01$  及  $0.001 \leq \text{Pr} / \sum \text{Ln} \leq 0.01$ 。

根據本發明所引用的研究，螢光粉主要屬性由組成發光材料陽離子晶格四種基質每種元素直接決定。第一、 $\text{Y}^{+3}$  是主要石榴石性質的載體。 $\text{Ce}^{+3}$  主要能級上部輻射伴隨著黃色-橙黃發射，輻射最大值為  $\lambda_{\text{max}} = 538 \text{ nm}$ 。陽離子晶格中加入比  $\text{Y}^{+3}$  離子半徑實質性大的  $\tau_{\text{Ce}} \div 1.13 \text{ \AA}$ ，在  $\text{Y}_2\text{O}_3$  粉末表面發生擴散，因而對於最佳濃度的達到  $0.005 \leq [\text{Ce}] \leq 0.05$ ，高溫製備或這些離子 ( $\text{Y}^{+3}$

及  $\text{Ce}^{+3}$ ) 專業共同沈澱技術，譬如源於氫氧化物或乙酸鹽，是必要的。

本發明所提出螢光粉陽離子晶格中大量存在  $\text{Gd}^{+3}$ ，其含量為 5~70% 原子分率，由於具有小的離子半徑，因而共同組成 Y-Gd-鋁石榴石固溶體。當溶液中  $\text{Gd}^{+3}$  的含量為 20%，石榴石晶格參數減小至  $a=12.004\text{\AA}$ 。由於晶體晶胞體積減小，內部晶場增大，並作用於激活離子  $\text{Ce}^{+3}$ 。當加入的  $\text{Gd}^{+3}$  最大濃度  $[\text{Gd}^{+3}] > 30\%$  原子， $\text{Ce}^{+3}$  輻射最大值正好位於  $\lambda=564\sim 566\text{nm}$  的區域。加入大濃度  $[\text{Gd}]$  的 Y-Gd 及形成物之間的固溶體產生分層，為兩種固溶體離子，即  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  中  $\text{Gd}^{+3}$  及  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  中  $\text{Y}^{+3}$ 。關於石榴石固溶體中分層效應沒有更準確的確定方法，然而大量加入  $\text{Gd}^{+3}$ ，石榴石發光亮度實質性降低的效應在工作過程中已記錄。向陽離子晶格中加入的第四種元素 -  $\text{Dy}^{+3}$  的量不大。本發明注意到 YAG 樣品，只有被  $\text{Dy}^{+3}$  激活，才能產生  $\lambda=560\text{nm}$  具有平均效率的黃色發光。可能，這種發光得到增強，也就是說，產生敏化作用。而且這種補充發光與  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  螢光粉主要輻射，產生發光亮度增大的良性效應。根據本發明的觀點，對於製備有效螢光粉，本發明所提出形式  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Pr})_3$  螢光粉陽離子晶格組成能創造非常好的條件。這確定了關於加入  $\text{Sm}^{+3}$ 、 $\text{Er}^{+3}$ 、 $\text{Ho}^{+3}$  的這些補充實驗，不會增大螢光粉亮度特性。這些添加到本發明所提出螢光粉基質中的離子，只是破壞它的特性。本發明所提出螢光粉在亮度方面具有很好的性質，其特徵在於，添加到陰離子晶格組成中的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$  數量大於 0.001 原子分率，小於 0.1 原子分率，在這種情況下，所加入  $\text{Li}^{+1}$  及  $\text{Mg}^{+2}$  位

於濃度範圍  $[Li^{+1}] = [Mg^{+2}] = 0.005$  原子分率。

本發明注意到，所添加鋰離子和鎂離子的濃度可以用不同方法記錄。最準確的是稱量法，準確確定所加入化合物中的鋰的稱量，主要以  $Li_2CO_3$  化合物或鎂的碳酸鹽化合物為主要形式。

正如上面已指出本發明所提出材料亮度特性的實質性增長。譬如，螢光粉輻射強度增大 6%~13%。石榴石材料組成中所添加的  $Li^{+1}$  及  $Mg^{+2}$  的增長。本發明根據電荷平衡原理可以確定，所加入的  $N^{-3}$  的補充濃度增大與添加的  $Li^{+1}$  及  $Mg^{+2}$  濃度成正比。本發明所提出稀土元素石榴石基質新型螢光粉這一不同尋常的性質，其特徵在於，螢光粉發射光譜最大值強度增大 5~13%，以及所添加的  $Li^{+1}$ 、 $Mg^{+2}$  及  $N^{-3}$  濃度增大，主要是它們總濃度的增長。同時，正如本發明所指出的，光輻射不僅包括人眼觀察的或專業校正儀器記錄的，而且還有螢光粉總能量輻射，包括螢光粉發射光譜 ( $\lambda > 720nm$ ) 較弱遠紅外線輻射區域。這種能量輻射甚至不是增長 13%，而是更多，為  $\Delta E = 20\%$ 。這種不同尋常的優點在本發明所提出稀土元素石榴石基質螢光粉中記錄，其特徵在於，它們的總能量輻射增長為 100-120% 也就是說，同時螢光粉組成中所添加的  $Li^{+1}$ 、 $Mg^{+2}$  及  $N^{-3}$  的質量增長。

最後，為了完成與本發明所提出的螢光粉的創造有關的所有光學現象論述，本發明指出，分光光度計（用於記錄本發明所提出螢光粉光學特性的儀器）記錄整體雙頻帶白光輻射的現象，色坐標為  $x \geq 0.36$ 、 $y \geq 0.45$ 。這種輻射根據當今與“太陽”白色分波段有關的國際協定。這種明亮太陽輻射與晴天時天穹被不致密的白雲覆

蓋有關。也就是說在明亮的日光中保存一定分率藍色光和反射的白色光。這種優點保證本發明所提出稀土元素石榴石基質螢光粉，其特徵在於，當它們被  $\lambda < 475\text{nm}$  的短波藍光激發產生白色發光，其色坐標為  $x > 0.36$ 、 $y > 0.45$ ，與太陽白光的分波段有關。在各種稀土元素石榴石基質螢光粉中，本發明所提出螢光粉所論述的不同尋常的光學特性不是唯一的。本發明所提出螢光粉不同尋常的分散性與微米-和平均-分散材料有關。首先，本發明透過它的製備方法指出螢光粉分散性。

本發明致力於提出稀土元素石榴石專業合成方法，包括最初配料的高溫處理，由  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  氧化物形式或  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  或  $\text{Al}(\text{OH})_3$  氫氧化物形式的納米尺寸原始配料，與週期系統 I、II、III 族元素氟化物形式的活性礦化劑混合。上述配料在高溫爐中進行四段式熱處理，在這種情況下，每段溫度的差別不大於  $\Delta T = 150^\circ\text{C}$ ，當溫度最大值為  $T = 1500^\circ \pm 10^\circ\text{C}$  時保持 6 小時。在所有這些時間段爐中保持弱還原氣氛，所產生的濃度約  $[\text{H}_2] \leq 5\%$ ，所透過的氣流為 1L/分氮氧。本發明所提出螢光粉合成特點很清楚地記錄，使用奈米尺寸（也就是說具有粉末小於 100nm）氧化物或氫氧化物碎塊，每段上升不超過 1/10 合成溫度極值，使用氟化物形式活性礦化劑（熔化形式的物質，具有最小表面張力）。

下面引用本發明所提出螢光粉合成的具體實例。將下列物質混合：0.75 M  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ，0.078M  $\text{CeO}_2$ ，0.002 M  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  及 3.30 M  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。作為添加的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，本發明所提出使用它們的  $\text{LiMgN}$  形式的二元化合物，源於這些元素碳酸鹽由碳熱還原法合成，在  $\text{N}_2$  氣氛，壓力為

1atm，溫度  $T=1000^{\circ}\text{C}$ 。配料裝入剛鋁石坩堝，借助於壓力機並安置於回應爐和氮-氫氣氛中。爐中升溫速度為  $2.5\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。當溫度  $T=1500^{\circ}\text{C}$ ，加熱過程結束並持續 2 小時，此後應當均勻降低溫度，速度為  $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 。冷卻至  $100^{\circ}\text{C}$ ，所製備產物在沸水中浸析鹼分，時間為 1 小時。產物製備最後階段為在它的表面形成奈米尺寸  $\text{ZnO}_x - \text{SiO}_{2x} - \text{PO}_5$  層。對於螢光粉參數測量使用“Sensing”公司的兩種分光光度計，微粒和粉末鐳射測量計和用於粉末顯微攝影的光學電視裝置。

根據上述方法所製備之具體產物的分析結果，從化學上我們記錄為

$\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.21}\text{Ce}_{0.039}\text{Dy}_{0.001}\text{Al}_{4.995}\text{Li}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_{11.99}\text{N}_{0.01}$ ，本發明所提出螢光粉發光亮度與一般鈮-鋁石榴石相比提升了 11%，具有非常窄頻帶光譜組成  $\lambda_{0.5}=112.5\text{nm}$  以及光譜最大值  $\lambda=549\text{nm}$ 。本發明所提出螢光粉樣品的顯微照片完全不同尋常。材料粉末具有立體形狀，在這種情況下，寬度和高度的最大尺寸非常接近。主要螢光粉粉末的形態特點為六邊十二面體。對於自然石榴石這種形態是天然的，但是只是兩種相等機率的形態之一。這個例子，證明了本發明的提議，螢光粉粉末內部機械應力表現下它的粉末形態的最佳化。這是本發明所提出稀土元素石榴石基質的不同尋常的性質，其特徵在於，上述材料為立方形態，主要形狀是六邊十二面體，具有中線直徑為  $d_{50}=2\sim 4\mu\text{m}$ ，平均直徑為  $d_{cp}=3.5\sim 6\mu\text{m}$ ，分散度為  $\delta \leq 4$  單位。

綜上所述，本發明之用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其使用稀土元素鈮-鋁石榴石，被鈣激

活，其組成中添加  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，隨著該螢光粉組成中添加的  $\text{Li}^{+1}$ 、 $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$  濃度增大，主要是總濃度的增長，該螢光粉光譜最大值強度增大 5~13% 等優點，因此，確可改善習知暖白光二極體之缺點。

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】

無。

【主要元件符號說明】

無。

## 五、中文發明摘要：

本發明提出一種用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其係以稀土元素石榴石為基質並被鈰所激活，其特徵在於，在上述螢光粉組成中添加週期系統第一，第二和第五族離子  $\text{Li}^{+1}$ ， $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，組成下列化學計量公式： $\Sigma(\text{Ln})_3\text{Al}_{5-x}\text{Li}_{(x+y)}\text{Mg}_{(x+y)}\text{O}_{12-3y}\text{N}_{3y}$ ，其中，原子分率為  $\Sigma \text{Ln} = \Sigma (\text{Y}+\text{Gd}+\text{Ce}+\text{Dy}+\text{Pr})=1$ ， $0.0001 \leq x \leq 0.15$ ， $0.0001 \leq y \leq 0.15$ ，當該螢光粉被一  $\text{InGaN}$  半導體接面所發出之短波光激發時，在  $\lambda = 538 \sim 569\text{nm}$  波長的可見光橙黃分波段輻射。

## 六、英文發明摘要：

公告本

(100年0月28日修 正本)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其係以稀土元素石榴石為基質並被鈰所激活，其特徵在於，在上述螢光粉組成中添加週期系統第一，第二和第五族離子  $\text{Li}^{+1}$ ， $\text{Mg}^{+2}$  及  $\text{N}^{-3}$ ，組成下列化學計量公式： $\Sigma(\text{Ln})_3\text{Al}_{5-x}\text{Li}_{(x+y)}\text{Mg}_{(x+y)}\text{O}_{12-3y}\text{N}_{3y}$ ，其中當該螢光粉被一  $\text{InGaN}$  半導體異質結所發出之短波光激發時，可分波段輻射出橙黃光，其中該螢光粉之原子分率為

$\Sigma \text{Ln} = \Sigma (\text{Y} + \text{Gd} + \text{Ce} + \text{Dy}) = 1$ ，該化學計量公式指標為  
 $0.0001 \leq x \leq 0.15$ ， $0.0001 \leq y \leq 0.15$ 。

2. 如申請專利範圍第1項所述之用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其中該螢光粉中所加入陽離子晶格的稀土元素比例為  $0.30 \leq \text{Y} / \Sigma \text{Ln} \leq 0.95$ ，  
 $0.05 \leq \text{Gd} / \Sigma \text{Ln} \leq 0.70$ ， $0.005 \leq \text{Ce} / \Sigma \text{Ln} \leq 0.1$ ，  
 $0.001 \leq \text{Dy} / \Sigma \text{Ln} \leq 0.01$  及  $0.001 \leq \text{Pr} / \Sigma \text{Ln} \leq 0.01$ 。

3. 如申請專利範圍第1項所述之用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其中該螢光粉添加到陰離子晶格組成中的離子數量為  $0.015 > \Sigma (\text{Li}, \text{Mg}, \text{N}) > 0.001$ ，在此情況下，最佳濃度為  $[\text{Li}] = [\text{Mg}] = 0.005$  原子分率。

4. 如申請專利範圍第1項所述之用於暖白光半導體之高亮度黃色-橙黃螢光粉，其中該螢光粉為立方形態粉末，主要是六邊十二面體，具有中線直徑  $d_{cp} = 3.5 \sim 6 \mu\text{m}$ ，分散度為  $\tau = 4$  單位。

十一、圖式：

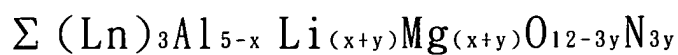
無。

# 七、指定代表圖：

(一)本發明指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

# 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：



其中，原子分率為  $\Sigma \text{Ln} = \Sigma (\text{Y} + \text{Gd} + \text{Ce} + \text{Dy} + \text{Pr}) = 1$ ，

$$0.0001 \leq x \leq 0.15, 0.0001 \leq y \leq 0.15$$