



三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 豪格 溫克勒  
WINKLER, HOLGER
2. 拉夫 派翠  
PETRY, RALF
3. 雷霍德 魯閣  
RUEGER, REINHOLD
4. 提姆 瓦斯格尼  
VOSGROENE, TIM

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 德國 GERMANY
3. 德國 GERMANY
4. 德國 GERMANY

#### 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. 德國；2007年11月08日；102007053285.9

2.

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：

本發明係關於包括發光微粒及一較佳為實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層之經塗覆的磷光體微粒，且本發明係關於一種用於生產該等磷光體微粒之方法。

## 六、英文發明摘要：

The invention relates to coated phosphor particles comprising luminescent particles and a, preferably substantially transparent, metal, transition-metal or semimetal oxide coating, and to a process for the production thereof.

**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 經預煅燒的YAG磷光體微粒
- 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 塗層

**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】

本發明係關於經塗覆的磷光體微粒及一種用於其生產之方法。

### 【先前技術】

磷光體之製備通常需要下游的高溫製程。在此操作中，存在於磷光體基體中的結晶缺陷係特別經修復以便最大化該基體之結晶品質，其對磷光體性能為重要。然而，若此高溫製程係在該磷光體之熔點的至少2/3的溫度下實施，則此製程不可避免地會造成該磷光體微粒之燒結。該燒結導致磷光體粉末之不利的微粒形態及粒度分佈，其必須在隨後的製程步驟中藉由能量輸入(研磨)而轉變回原始微粒。該能量輸入會導致表面結晶損壞，舉例而言，例如色心，其會削弱磷光體之效率。

令人驚訝地，高溫製程期間該等磷光體微粒之燒結可藉由利用濕式化學法將該磷光體表面塗覆小微粒而避免，該等小微粒作為該等微粒間の間隔物且以此方式作為燒結製程的擴散阻障。根據本發明之解決方案之優點在於磷光體微粒之粒度分佈不會因高溫製程而改變，且不需要會損壞磷光體微粒的複雜的下游研磨製程。當使用根據本發明之解決方案時，可極容易地將在高溫製程中形成的任何黏聚物去黏聚，而無需高能量輸入。

EP-1560 274揭示一種用於磷光體之金屬氧化物、金屬氮化物或金屬氧氮化物塗層，其中該塗層係藉由CVD方法

施加至該等磷光體。

EP-1121 397 B1揭示一種用於磷光體之基本上透明的金屬氧氮化物塗層，其中該塗層係藉由CVD方法施加至該等磷光體，且該等磷光體微粒係意欲以此方式受保護免受潮濕之害。

EP-0 455 401 B2描述經囊封的電致發光磷光體微粒，其中每個微粒具有一基於硫化鋅的磷光體，其經一實質上透明的黏合金屬氧化物塗層完全囊封。此處，該塗布亦係藉由CVD方法進行，並形成完全黏合的塗層。

CVD方法在技術性及設備方面極其複雜：整個製程中需要極高純度的(惰性)氣體，且必須以可發生個別氣流至待塗覆材料之均勻饋送的方式設計流動。

### 【發明內容】

本發明係關於經塗覆的磷光體微粒，其包括發光微粒及一金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層，其可藉由利用濕式化學法將至少兩起始材料與至少一摻雜物混合及隨後煅燒而得磷光體前驅物，並利用濕式化學法塗覆金屬、過渡金屬或半金屬氧化物及隨後煅燒而獲得。該金屬、過渡金屬或半金屬塗層較佳為大體上呈透明，即其必須確保對激發光譜且對所使用的各自轉換磷光體之發射光譜兩者呈90%至100%的透明度。另一方面，根據本發明之塗層之透明度亦可對不相應於該激發波長及該發射波長之所有波長呈小於90%至100%的透明度。

舉例而言，YAG:Ce磷光體的製備需要至少兩連續煅燒

步驟：

1. 在還空氣中於  $T_1 > 150^\circ\text{C}$  之溫度下煅燒
2. 在一原大氣中於  $T_2 > 800^\circ\text{C}$ ，較佳介於  $800^\circ\text{C}$  與  $1750^\circ\text{C}$  間的溫度下煅燒。

在第一煅燒期間，僅發生原始微粒之微弱黏聚。因此，可僅藉由極低的能量輸入在此步驟之後進行研磨並分級成為所需粒度分佈(目標部分)。

將該等經預煅燒磷光體微粒之此目標部分在濕式化學製程中在一攪動反應器中藉由添加相應非揮發性鹽及/或有機金屬化合物之水性或非水性溶液而經塗覆一大致透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物(例如氧化鋁)。此較佳係藉由在該等磷光體微粒上沈積金屬、過渡金屬或半金屬氧化物微粒之小型島狀物而實施(見圖1)。

因此，該等經塗覆的磷光體微粒之表面較佳地成為多孔，而對燒結製程產生阻障作用。與如先前技術中提及的黏合塗層比較，多孔塗層具有其僅能形成間隔物的優點。後者在高溫製程期間藉由防止複數個磷光體微粒間的磷光體表面之直接接觸而防止燒結。因此該等磷光體表面之燒結被排除。僅該等磷光體微粒之該等多孔塗層之表面能彼此燒結。然而，由於該接觸面積極小，因此此等聚集體僅鬆散地彼此連接。因此，此等聚集體可十分容易地被分離而不會影響磷光體性質。

該金屬、過渡金屬或半金屬氧化物之另一優點在於若經適當選擇的話，其不會與磷光體形成混合晶體，而可提高

該製程中該擴散阻障之穩定性。用於該塗層之實質上透明的氧化物較佳為氧化鋁、氧化鋅、二氧化鈦、氧化鋯或氧化矽或其等之組合。使用氧化鋁尤其較佳。

舉例而言，在將氧化鋁用作塗層材料時，在還原高溫處理期間可能會由於形成Al次氧化物而在該等氧化鋁微粒之表面上產生暗著色。在該高溫製程之後接著可藉由在一蒸汽氛圍中在600至800°C下處理粉末而將Al次氧化物選擇性氧化成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

術語"多孔性或多孔"係意指一材料之表面上的平均孔隙開口。根據本發明之經塗覆的磷光體表面較佳為中孔或大孔性，其中"中孔性"係描述介於2與50 nm間的孔隙開口且"大孔性"係描述 $>50$  nm之孔隙大小。

此等多孔塗層另提供進一步減小單一層之折射率的可能性。

根據本發明之該等磷光體之粒度係介於50 nm與30  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於1  $\mu\text{m}$ 與20  $\mu\text{m}$ 之間。

根據本發明之該金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層之厚度係介於10 nm與150 nm之間。該金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層之該等原始微粒的粒度係介於5 nm與100 nm之間。

以下化合物尤其適用作用於根據本發明之磷光體微粒之材料： $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Th}, \text{Ir}, \text{Sb}, \text{Bi})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 \text{O}_{12} : \text{Ce}$  (有或無Pr)、 $\text{YSiO}_2 \text{N} : \text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2 \text{Si}_3 \text{O}_3 \text{N}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{Gd}_2 \text{Si}_3 \text{O}_3 \text{N}_4 : \text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3 \text{Al}_{5-x} \text{Si}_x \text{O}_{12-x} \text{N}_x : \text{Ce}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10} \text{O}_{17} : \text{Eu}$  (有或無

Mn)、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})\text{SiN}_2:\text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、鉬酸鹽、鎢酸鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物，在每個情況下個別地或其等與一或多個活化劑離子(例如Ce、Eu、Mn、Cr、Tb及/或Bi)之混合物。

本發明更進一步係關於一種製造具有實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物之經塗覆磷光體微粒的方法，其特徵在於以下步驟：

- a. 藉由利用濕式化學法混合至少兩起始材料及至少一摻雜物並在 $T_1 > 150^\circ\text{C}$ 的溫度下熱處理該混合物而製備一經預煅燒的磷光體前驅物懸浮液。
- b. 在濕式化學法中在提高的溫度下將該經預煅燒的磷光體前驅物懸浮液塗覆一實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物及隨後在 $T_2 > 800^\circ\text{C}$ 的溫度下煅燒。
- c. 視情況在 $T_3 < 800^\circ\text{C}$ 的溫度下將次氧化物額外地選擇性氧化得對應的金屬或半金屬氧化物。

如上提及，用於製備該磷光體之起始材料係由基礎材料(舉例而言，鋁、鈮及鈾之鹽溶液)及至少一摻雜物(較佳為鎔或鈾)，及視情況另外的含Gd、Lu、Sc、Sm、Tb、Pr及/或含Ga材料所組成。適當的起始材料係無機及/或有機物質，例如金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土金屬之硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、羧酸鹽、醇化物、醋酸鹽、草酸鹽、鹵化物、硫酸鹽、有機金屬化合物、氮氧化

物及/或氧化物，其等係溶解及/或懸浮在無機及/或有機液體中。較佳為使用混合硝酸鹽溶液、氯化物或氫氧化物溶液，其包括必需化學計量比值之對應元素。

濕式化學製備大體上優於習知的固態擴散(混合與燒製)方法，其中所得材料在用於製備根據本發明之磷光體之該等微粒的化學計量組成、粒度及形態方面具有更大的均勻性。

關於舉例而言，由硝酸鈮、硝酸鋁及硝酸銻溶液之混合物所組成的該等磷光體之水性前驅物(=磷光體前驅物)之濕式化學預處理，以下已知的方法為較佳：

- 與 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液共沉澱(舉例而言，見Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg. Chem. [Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem.] 2002)
- 利用檸檬酸及乙二醇之溶液的Pecchini方法(舉例而言，見Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281-331)
- 利用尿素的燃燒方法
- 噴霧乾燥水性或有機鹽溶液(起始材料)
- 噴霧熱解水性或有機鹽溶液(起始材料)

在以上提及的根據本發明為特佳的共沉澱中，舉例而言，將 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液添加至對應的磷光體起始材料之硝酸鹽溶液中，導致形成該磷光體前驅物。

在Pecchini方法中，舉例而言，在室溫下將由檸檬酸及乙二醇所組成的沉澱試劑添加至以上提及的對應磷光體起

始材料之硝酸鹽溶液中，且隨後加熱該混合物。提高黏度導致磷光體前驅物形成。

在已知的燃燒方法中，舉例而言，將以上提及的對應磷光體起始材料之硝酸鹽溶液溶解在水中，接著在回流下沸騰並用尿素處理，導致緩慢形成該磷光體前驅物。

噴霧熱解係一種氣溶膠方法，其特徵在於將溶液、懸浮液或分散液噴霧至一以各種方式加熱的反應空間(反應器)中，及形成並沈積固態微粒。與利用 $<200^{\circ}\text{C}$ 的熱氣溫度之噴霧乾燥對比，在作為高溫製程之噴霧熱解中，除了溶劑之蒸發外，另發生所使用的起始材料(例如鹽)之熱分解及物質(例如氧化物、混合氧化物)之再形成。

以上提及的五種方法變體詳細說明於WO 2007/004488 (Merck)中，將該案以全文範圍引用的方式併入本申請案之上下文中。

根據本發明之磷光體可藉由各種濕式化學方法製備，藉由：

- 1) 使成分均勻地沉澱，接著分離溶劑，隨後進行單一或多步驟熱後處理，其中此等步驟之一可在一還原大氣中進行；
- 2) 舉例而言，借助於噴霧製程精細分割該混合物，並移除該溶劑，隨後進行單一或多步驟熱後處理，其中此等步驟之一可在一還原大氣中進行；或
- 3) 舉例而言，借助於噴霧製程精細分割該混合物，並結合熱解移除該溶劑，隨後進行單一或多步驟熱後處

理，其中此等步驟之一可在一還原大氣中進行；

4) 隨後借助於濕式化學法1-3塗覆該等所得磷光體。

磷光體之濕式化學製備較佳係藉由沉澱及/或溶膠凝膠法實施。

在以上提及的熱後處理中，較佳至少部分地在還原條件下進行該煅燒(舉例而言，利用一氧化碳、合成氣體、純氫或至少一真空或缺氧大氣)。

一般言之，亦可藉由固態擴散方法製備根據本發明之磷光體，但這會導致已提及的該等缺點。

以上提及的製程可製得磷光體微粒之任何所需外形，例如球形微粒、薄片或結構化材料及陶瓷。

此外，根據本發明之磷光體可在自大約250 nm至560 nm，較佳為430 nm至約500 nm之寬範圍內被激發。因此，此等磷光體適於藉由UV或諸如LED的發藍光一次光源或習知的放電燈(例如基於Hg)激發。

本發明更進一步係關於一種照明單元，其具有至少一一次光源，其之一或多個發射最大值係在380 nm至530 nm，較佳430 nm至約500 nm之範圍內，尤其較佳係在介於440 nm與480 nm之間之範圍內，其中該一次輻射之一部分或全部經根據本發明之該等經塗覆的磷光體轉換成較長波長輻射。此照明單元較佳發射白光或發射具有一特定色點的光(按需色彩(colour-on-demand)原理)。

在根據本發明之照明單元之一較佳實施例中，該光源係發光氮化銦鋁鎵，尤其係式 $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ 者，其中 $0 \leq i$ 、

$0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ ，且  $i+j+k=1$ 。熟習此項技術者已知此類光源之可能的形式。其可為具有各種結構的發光LED晶片。

在根據本發明之照明單元之另一較佳實施例中，該光源係一基於ZnO、TCO(透明傳導氧化物)、ZnSe或SiC之發光配置或一基於一有機發光層(OLED)之配置。

在根據本發明之照明單元之另一較佳實施例中，該光源係一呈現電致發光及/或光致發光的源。此外，該光源亦可為一電漿或放電源。

根據本發明之磷光體可分散於一樹脂(例如環氧樹脂或聚矽氧樹脂)中，或設若具有適當的大小比，則可直接配置在該一次光源上，或取決於應用而遠離其配置(後一配置亦包含"遠端磷光體技術")。熟習此項技術者已知遠端磷光體技術之優點，且其例如，揭示在以下刊物中：  
Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005), L649-L651。

在另一實施例中，該經塗覆的磷光體與該一次光源間的該照明單元之光學耦合較佳係藉由一光導配置實現。

這使得該一次光源能被安裝在一中心位置並藉由舉例而言，諸如光導纖維的光導裝置而光學耦合至該磷光體。以此方式，可實現符合該等照明期望並僅由可經配置以形成一光螢幕的一或不同磷光體及一耦合至該一次光源之光導體所組成的燈。以此方式，可將一強一次光源定位在一有利於電安裝的位置處，並可安裝包括在任何所需位置耦合至該等光導體之磷光體的燈而無需進一步的電纜，而僅藉

由設置光導體。

本發明更進一步係關於根據本發明之磷光體用於部分或完全轉換來自一發光二極體之藍光或近UV發射之用途。

根據本發明之磷光體更進一步較佳用於將藍光或近UV發射轉換成為可見白光輻射。根據本發明之磷光體更進一步較佳用於藉由"按需色彩"概念將該一次輻射轉換成為一特定色點。

本發明更進一步係關於根據本發明之磷光體在舉例而言，諸如電致發光薄膜(亦稱為發光薄膜或光膜)的電致發光材料中的用途，舉例而言，其中使用硫化鋅或摻雜 $Mn^{2+}$ 、 $Cu^{+}$ 或 $Ag^{+}$ 的硫化鋅作為發射體，其在黃-綠區域中發射。舉例而言，電致發光薄膜之應用範圍有廣告、液晶顯示螢幕(LC顯示器)及薄膜電晶體(TFT)顯示器中的顯示器背光、自照明的車輛牌照、地板製圖(與一抗壓及防滑層壓物結合)，在顯示及/或控制元件中，舉例而言，在汽車、火車、船及飛機，亦或家用器具、花園設備、測量儀器或運動及休閒設備中。

### 【實施方式】

以下實例意為說明本發明。然而，其等決不應被視為限制性。可用於該等組成物中的全部化合物或成分係為已知並可於市面購得或可藉由已知的方法合成。該等實例中指明的溫度始終係以 $^{\circ}C$ 給出。此外，無庸贅言，在本說明書以及在該等實例中，組成物中添加的成分量始終係經添加至總計達100%。示出的百分比資料始終應以給定的關連

認定。然而，其等通常始終與表明的份數量或總量之重量相關。

### 實例

#### 實例 1：經氧化鋁塗覆的 YAG:Ce 之製備

將 410.423 克六水合氯化鋁 (1.70 莫耳)、300.140 克六水合氯化鈮 (0.98 莫耳) 及 10.850 克六水合氯化銻 (0.03 莫耳) 溶解在 800 毫升去離子水中。將此溶液經 1½ 小時的攪動過程逐滴添加至新製備的 1075.2 克碳酸氫銨於 2 公升去離子水中的溶液中。隨後將此混合物再多攪動 30 分鐘。將沉澱物過濾出並在 120°C 下乾燥。接著將該材料在 1000°C 下在空氣中預煅燒 4 小時的時間。

將 50 克經預煅燒的 YAG:Ce 懸浮在一具有加熱罩之玻璃反應器中的 950 克去離子水中。將 600 克每千克溶液含 98.7 克  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的水溶液在 80°C 下經 2½ 小時的攪動過程計量至該懸浮液中。在此添加期間，藉由計量添加氫氧化鈉溶液而使 pH 保持恒定為 6.5。當完成該計量添加時，將該混合物在 80°C 下再多攪動 1 小時，接著冷卻至室溫，且將該磷光體過濾出，用水清洗並乾燥。最終，將該乾燥的磷光體在 750°C 下煅燒 30 分鐘且最終經 50  $\mu$  的篩網篩分。

接著將該產品轉移至進一步的處理，亦即在 1700°C 下在含 20%  $\text{H}_2$  之大氣中高溫煅燒。

接著若獲得的該材料呈現灰色 (形成次氧化鋁，見上述)，則將其介於 600°C 與 800°C 之間的溫度下在烘箱中的不飽和蒸汽氛圍中處理 2 小時的時間。

**實例 2：經二氧化鋯塗覆的 YAG:Ce 之製備**

將 410.423 克六水合氯化鋁 (1.70 莫耳)、300.140 克六水合氯化鈮 (0.98 莫耳) 及 10.850 克六水合氯化銻 (0.03 莫耳) 溶解在 800 毫升去離子水中。將此溶液在 1½ 小時的攪動過程中逐滴添加至新製備的 1075.2 克碳酸氫銨於 2 公升去離子水中之溶液中。隨後將該混合物再多攪動 30 分鐘。將該沉澱物過濾出並在 120°C 下乾燥。接著將該材料在 1000°C 下在空氣中預煅燒 4 小時的時間。

將 100 克經預煅燒的 YAG:Ce 磷光體懸浮於 2 公升去離子水中，且將該懸浮液在 1000 rpm 下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至 75°C 的溫度。接著將 10 重量% 的氯氧化鋯溶液 (ZrOCl<sub>2</sub> 溶液) 以 2 毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之 pH 藉由用 30% 氫氧化鈉溶液反滴定而保持恆定為 pH=3.5。當完成該添加時，將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽。最終，將該乾燥的磷光體在 750°C 下煅燒 30 分鐘且經一 20 μm 的篩網篩分。

接著將該產品轉移至進一步的處理，該第二高溫煅燒步驟。

**實例 3：經二氧化鈦塗覆的 YAG:Ce 之製備**

將 410.423 克六水合氯化鋁 (1.70 莫耳)、300.140 克六水合氯化鈮 (0.98 莫耳) 及 10.850 克六水合氯化銻 (0.03 莫耳) 溶解在 800 毫升去離子水中。將此溶液在 1½ 小時的攪動過程中逐滴地添加至新製備的 1075.2 克碳酸氫銨於 2 公升去離子

水中的溶液中。隨後將該混合物再多攪動30分鐘。將該沉澱物過濾出並在120°C下乾燥。接著將該材料在1000°C下在空氣中預煅燒4小時的時間。

將100克目前的YAG:Ce懸浮於2公升去離子水中，且將該懸浮液在1000 rpm下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至75°C的溫度。接著將30重量%之氯氧化鈦溶液(TiOCl<sub>2</sub>溶液)以2毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之pH藉由用30%氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定為pH=2.2。當完成該添加時，將該懸浮液調節至pH=5.0，且將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽。最終，將該乾燥的磷光體在800°C下煅燒30分鐘且經一20 μm的篩網篩分。

接著將該產品轉移至進一步的處理，亦即在一氧化或保護氣體氛圍中高溫煅燒。在該高溫煅燒之後有灰著色(次氧化鈦形成)之情況下，將該材料在提高的溫度(600°C-800°C)下在蒸汽中處理2小時，導致該灰著色消失及形成二氧化鈦。

#### **實例4：經氧化鋅塗覆的YAG:Ce之製備**

將410.423克六水合氯化鋁(1.70莫耳)、300.140克六水合氯化鈮(0.98莫耳)及10.850克六水合氯化鈾(0.03莫耳)溶解在800毫升去離子水中。將此溶液在1½小時的攪動過程中逐滴添加至新製備的1075.2克碳酸氫銨於2公升去離子水的溶液中。隨後將該混合物再多攪動30分鐘。將該沉澱物過濾出並在120°C下乾燥。接著將該材料在1000°C下在空

氣中預煅燒4小時的時間。

將100克目前的YAG:Ce磷光體懸浮於2公升去離子水中，且將該懸浮液在1000 rpm下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至75°C的溫度。接著將一氯化鋅溶液(ZnCl<sub>2</sub>溶液)(將22.7克氯化鋅連同1.0克六水合氯化鋁一起溶解在400克去離子水)以5毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之pH藉由用15%氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定為pH=8.0。當完成該添加時，該懸浮液藉由添加10% HCl溶液而調節至pH=5。接著將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽且隨後乾燥。接著將該材料在500°C下煅燒且經一20 μm的篩網篩分。

接著將該產品轉移至進一步的處理，亦即在1700°C下在含20% H<sub>2</sub>之大氣中高溫煅燒。

#### 實例5：經氧化鋁塗覆的(Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu之製備

將50克(Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu懸浮在一具有加熱罩之玻璃反應器中的950克去離子水中。將600克每千克溶液含98.7克AlCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O之水溶液在80°C下經2½小時的攪動過程計量至該懸浮液中。在此添加期間，藉由計量添加氫氧化鈉溶液而將pH保持恒定於6.5。當完成該計量添加時，將該混合物在80°C下再多攪動1小時，接著冷卻至室溫，且將該磷光體過濾出、用水清洗並乾燥。最終，將該乾燥的磷光體在750°C下煅燒30分鐘且最終經一50 μ的篩網篩分。

#### 實例6：經氧化鋁塗覆的(Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu之製備

將 50 克 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 懸浮在一具有加熱罩之玻璃反應器中的 950 克去離子水中。將 600 克每千克溶液含 98.7 克 AlCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O 的水溶液在 80°C 下經 2½ 小時的攪動過程計量至該懸浮液中。在此添加期間，藉由計量添加氫氧化鈉溶液而將 pH 保持恒定於 6.5。當完成該計量添加時，將該混合物在 80°C 下再多攪動 1 小時，接著冷卻至室溫，且將該磷光體過濾出、用水清洗並乾燥。最終，將該乾燥的磷光體在 750°C 下煅燒 30 分鐘且最終經一 50 μ 的篩網篩分。

#### 實例 7：經氧化鋯塗覆的 (Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu 之製備

將 100 克 (Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu 懸浮於 2 公升去離子水中，且將該懸浮液在 1000 rpm 下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至 75°C 的溫度。接著將 10 重量%之氯氧化鋯溶液 (ZrOCl<sub>2</sub> 溶液) 以 2 毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之 pH 藉由用 30% 氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定為 pH=3.5。當完成該添加時，將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽。最終，將該乾燥的磷光體在 750°C 下煅燒 30 分鐘且經一 20 μm 的篩網篩分。

#### 實例 8：經氧化鋯塗覆的 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 之製備

將 100 克 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 懸浮於 2 公升去離子水中，且將該懸浮液於 1000 rpm 下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至 75°C 的溫度。接著將 10 重量%之氯氧化鋯溶液 (ZrOCl<sub>2</sub> 溶液) 以 2 毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之 pH 藉由用 30% 氫氧

化鈉溶液反滴定而保持恒定為pH=3.5。當完成該添加時，將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽。最終，將該乾燥的磷光體在750°C下煅燒30分鐘且經一20 μm的篩網篩分。

#### 實例9：經二氧化鈦塗覆的(Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu之製備

將100克(Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu懸浮於2公升去離子水中，且將該懸浮液於1000 rpm下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至75°C的溫度。接著將30重量%之氯氧化鈦溶液(TiOCl<sub>2</sub>溶液)以2毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之pH藉由用30%氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定於pH=2.2。當完成該添加時，將該懸浮液調節至pH=5.0，且將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽。最終，將該乾燥的磷光體在800°C下煅燒30分鐘且經一20 μm的篩網篩分。

#### 實例10：經二氧化鈦塗覆的(Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu之製備

將100克(Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu懸浮於2公升去離子水中，且將該懸浮液於1000 rpm下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至75°C的溫度。接著將30重量%之氯氧化鈦溶液(TiOCl<sub>2</sub>溶液)以2毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之pH藉由用30%氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定為pH=2.2。當完成該添加時，將該懸浮液調節至pH=5.0，且將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽。最終，將該乾燥的磷光體在800°C下煅燒30分鐘且經一20 μm的篩網篩分。

**實例 11：經氧化鋅塗覆的 (Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu 之製備**

將 100 克 (Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu 懸浮於 2 公升去離子水中，且將該懸浮液於 1000 rpm 下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至 75°C 的溫度。接著將一氯化鋅溶液 (ZnCl<sub>2</sub> 溶液) (將 22.7 克氯化鋅與 1.0 克六水合氯化鋁一起溶解在 400 克去離子水) 以 5 毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之 pH 藉由用 15% 氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定為 pH=8.0。當完成該添加時，藉由添加 10% HCl 溶液而將該懸浮液調節至 pH=5。接著將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽且隨後乾燥。接著將該材料在 500°C 下煅燒且經一 20 μm 的篩網篩分。

**實例 12：經氧化鋅塗覆的 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 之製備**

將 100 克 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 懸浮於 2 公升去離子水中，且將該懸浮液於 1000 rpm 下攪動。該懸浮液隨後藉由一自動調溫器調至 75°C 的溫度。接著將一氯化鋅溶液 (ZnCl<sub>2</sub> 溶液) (將 22.7 克氯化鋅與 1.0 克六水合氯化鋁一起溶解在 400 克去離子水中) 以 5 毫升/分鐘之計量速率計量至最初引入的懸浮液中。在此操作期間，該懸浮液之 pH 藉由用 15% 氫氧化鈉溶液反滴定而保持恒定為 pH=8.0。當完成該添加時，藉由添加 10% HCl 溶液而將該懸浮液調節至 pH=5。接著將該經塗覆的磷光體過濾出並用去離子水清洗至不含鹽且隨後乾燥。接著將該材料在 500°C 下煅燒且經一 20 μm 的篩網篩分。

**實例 13：經 SiO<sub>2</sub> 塗覆的 (Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu 之製備**

將 50 克 (Ca,Sr,Ba)SiN<sub>2</sub>:Eu 懸浮在一具有磨砂玻璃蓋、加熱罩及回流冷凝器之 2 公升反應器中的 1 公升乙醇中。添加 17 克氨水 (25 重量%的 NH<sub>3</sub>) 於 170 克水中的溶液。在 65°C 在攪動下緩慢地逐滴添加 (大約 1 毫升/分鐘) 48 克原矽酸四乙酯 (TEOS) 於 48 克無水乙醇中的溶液。當完成該添加時，使該懸浮液再多攪動 2 小時，使其達到室溫並經過濾。將殘渣用乙醇清洗、乾燥、隨後經煅燒並篩分。

#### 實例 14：經 SiO<sub>2</sub> 塗覆的 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 之製備

將 50 克 (Ca,Sr,Ba)Si<sub>2</sub>N<sub>5</sub>:Eu 懸浮在一具有磨砂玻璃蓋、加熱罩及回流冷凝器之 2 公升反應器中的 1 公升乙醇中。添加 17 克氨水 (25 重量%的 NH<sub>3</sub>) 於 170 克水中的溶液。在 65°C 在攪動下緩慢地逐滴添加 (大約 1 毫升/分鐘) 48 克原矽酸四乙酯 (TEOS) 於 48 克無水乙醇中的溶液。當完成該添加時，將該懸浮液再多攪動 2 小時，使其達到室溫並經過濾。將殘渣用乙醇清洗、乾燥、隨後經煅燒並篩分。

#### 【圖式簡單說明】

本發明已參照工作實例更詳細說明於上。

圖 1 顯示 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面塗層之間隔物作用

- 1 顯示一經預煅燒的 YAG 磷光體微粒
- 2 顯示該 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 塗層。

圖 2 顯示經 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 間隔物塗覆的微粒之 SEM 相片。

#### 【主要元件符號說明】

- 1 經預煅燒的 YAG 磷光體微粒
- 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 塗層

## 十、申請專利範圍：

P.1-4

1. 一種經塗覆之磷光體微粒，其包括發光微粒及一金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層，其可藉由利用濕式化學法將至少兩種起始材料與至少一種摻雜物混合及隨後煅燒而得磷光體前驅物，並利用濕式化學法塗覆金屬、過渡金屬或半金屬氧化物及隨後煅燒而獲得，其中該等經塗覆之磷光體微粒之表面為多孔狀。
2. 如請求項1之經塗覆的磷光體微粒，其中該等經塗覆的微粒各包括一發光微粒，其係由選自以下群組的至少一種發光化合物所組成： $(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ (有或無Pr)、 $YSiO_2N:Ce$ 、 $Y_2Si_3O_3N_4:Ce$ 、 $Gd_2Si_3O_3N_4:Ce$ 、 $(Y, Gd, Tb, Lu)_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}N_x:Ce$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ (有或無Mn)、 $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si_2N_2O_2:Eu$ 、 $SrSiAl_2O_3N_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$ 、 $CaAlSiN_3:Eu$ 、鉬酸鹽、鎢酸鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物，在每個情況下個別地或其與選自於Ce、Eu、Mn、Cr、Tb及/或Bi之至少一種活化劑離子之混合物。
3. 如請求項1之經塗覆的磷光體微粒，其特徵在於該金屬、過渡金屬或半金屬氧化物塗層實質上為透明的。
4. 一種利用實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物製造經塗覆的磷光體微粒之方法，其特徵在於以下步驟：
  - a. 藉由利用濕式化學法混合至少兩種起始材料及至少一

種摻雜物並在  $T_1 > 150^\circ\text{C}$  的溫度下熱處理該混合物而製備一經預煅燒的磷光體前驅物懸浮液；

b. 在濕式化學法中在提高的溫度下將該經預煅燒的磷光體前驅物懸浮液塗覆一實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物，及隨後在  $T_2 > 800^\circ\text{C}$  的溫度下煅燒；及

c. 視情況在  $T_3 < 800^\circ\text{C}$  的溫度下額外地將次氧化物選擇性氧化得對應的金屬或半金屬氧化物。

5. 如請求項4之方法，其特徵在於該所使用的實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物係氧化鋁、氧化鋯、氧化鋅、氧化鈦、氧化矽或其組合的奈米微粒。

6. 如請求項4或5之方法，其特徵在於該所使用的實質上透明的金屬、過渡金屬或半金屬氧化物係氧化鋁之奈米微粒。

7. 如請求項4或5之方法，其特徵在於該磷光體前驅物係藉由濕式化學法經由溶膠凝膠製程及/或沉澱製程自有機及/或無機金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土金屬鹽製備得。

8. 如請求項4或5之方法，其特徵在於該等磷光體前驅物之該濕式化學製備係選自以下5種方法之一者：

- 與  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  溶液共沉澱；
- 利用檸檬酸及乙二醇之溶液的 Pecchini 方法；
- 利用尿素的燃燒方法；
- 噴霧乾燥該等經分散之起始材料；

- 噴霧熱解該等經分散之起始材料。

9. 如請求項8之方法，其特徵在於該等磷光體前驅物之該濕式化學製備係藉由與 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液共沉澱而實施。
10. 如請求項4或5之方法，其特徵在於該塗覆係藉由添加非揮發性鹽及/或有機金屬化合物之水性或非水性溶液而利用至少一金屬、過渡金屬或半金屬氧化物實施。
11. 如請求項4或5之方法，其特徵在於該等起始材料及該摻雜物係選自於以下之無機及/或有機物質：該等金屬、半金屬、過渡金屬及/或稀土金屬之硝酸鹽、碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、羧酸鹽、醇化物、醋酸鹽、草酸鹽、鹵化物、硫酸鹽、有機金屬化合物、氫氧化物及/或氧化物，其等係溶解及/或懸浮在無機及/或有機液體中。
12. 如請求項4或5之方法，其特徵在於該等磷光體微粒係由以下磷光體材料之至少一者所組成：  
 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Th}, \text{Ir}, \text{Sb}, \text{Bi})_3 (\text{Al}, \text{Ga})_5 \text{O}_{12} : \text{Ce}$  (有或無Pr)、 $\text{YSiO}_2 \text{N} : \text{Ce}$ 、 $\text{Y}_2 \text{Si}_3 \text{O}_3 \text{N}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{Gd}_2 \text{Si}_3 \text{O}_3 \text{N}_4 : \text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu})_3 \text{Al}_{5-x} \text{Si}_x \text{O}_{12-x} \text{N}_x : \text{Ce}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10} \text{O}_{17} : \text{Eu}$  (有或無Mn)、 $\text{SrAl}_2 \text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_4 \text{Al}_{14} \text{O}_{25} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{Si}_2 \text{N}_2 \text{O}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrSiAl}_2 \text{O}_3 \text{N}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2 \text{Si}_5 \text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}) \text{SiN}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ 、鉬酸鹽、鎢酸鹽、釩酸鹽、III族氮化物、氧化物，在每個情況下個別地或其與選自於Ce、Eu、Mn、Cr、Tb及/或Bi之至少一種活化劑離子之混合物。
13. 一種照明單元，其具有至少一個發射最大值係在380 nm

至 530 nm 之範圍內的一次光源，其中該輻射之一部分或全部經如請求項 1 或 2 中任一項之經塗覆的磷光體微粒轉換成為較長波長輻射。

14. 如請求項 13 之照明單元，其特徵在於該光源係發光氮化銦鋁鎵，尤其係符合於式  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$ ，其中  $0 \leq i$ 、 $0 \leq j$ 、 $0 \leq k$ ，且  $i+j+k=1$ 。
15. 如請求項 13 之照明單元，其特徵在於該光源係基於 ZnO、TCO(透明傳導氧化物)、ZnSe 或 SiC 之發光化合物。
16. 如請求項 13 之照明單元，其特徵在於該光源係基於有機發光層之材料。
17. 如請求項 13 之照明單元，其特徵在於該光源係呈現電致發光及/或光致發光的源。
18. 如請求項 13 之照明單元，其特徵在於該光源係電漿或放電源。
19. 一種如請求項 1 至 3 中任一項之經塗覆的磷光體微粒用於部分或完全轉換來自一發光二極體之藍光或近 UV 發射的用途。

十一、圖式：

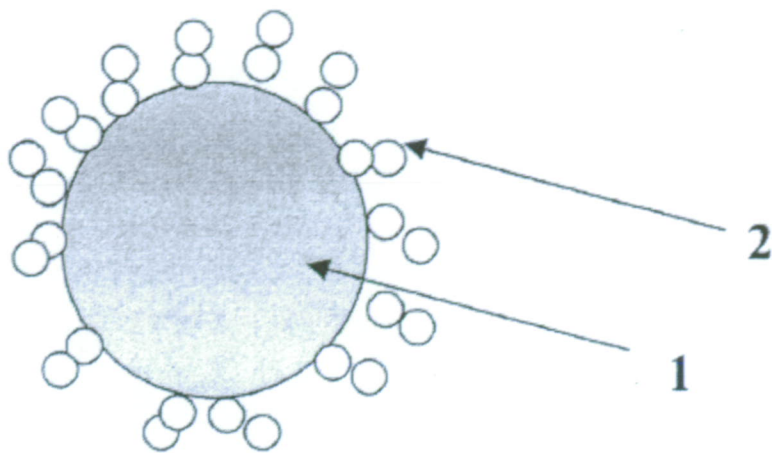


圖 1

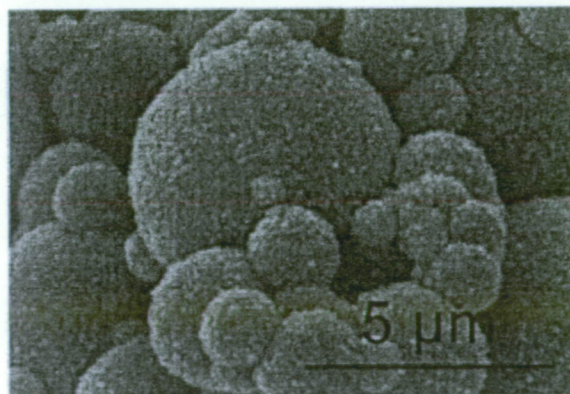


圖 2