



(21) 申請案號：101138832

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 18 日

(51) Int. Cl. : **C09K11/64 (2006.01)**

(71) 申請人：晶元光電股份有限公司 (中華民國) EPICSTAR CORPORATION (TW)

新竹市科學工業園區力行五路 5 號

(72) 發明人：葉巧雯 YEH, CHIAO WEN (TW)；劉如熹 LIU, RU SHI (TW)

(56) 參考文獻：

US 2010/0244076A1

Ru-Shi Liu, "Enhanced luminescence of SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ phosphors by codoping with Ce³⁺, Mn²⁺, and Dy³⁺ ions", Appl. Phys. Lett., vol. 91, 9 Aug 2007, page 061119-1~3.

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 14 頁

(54) 名稱

螢光材料及其製備方法

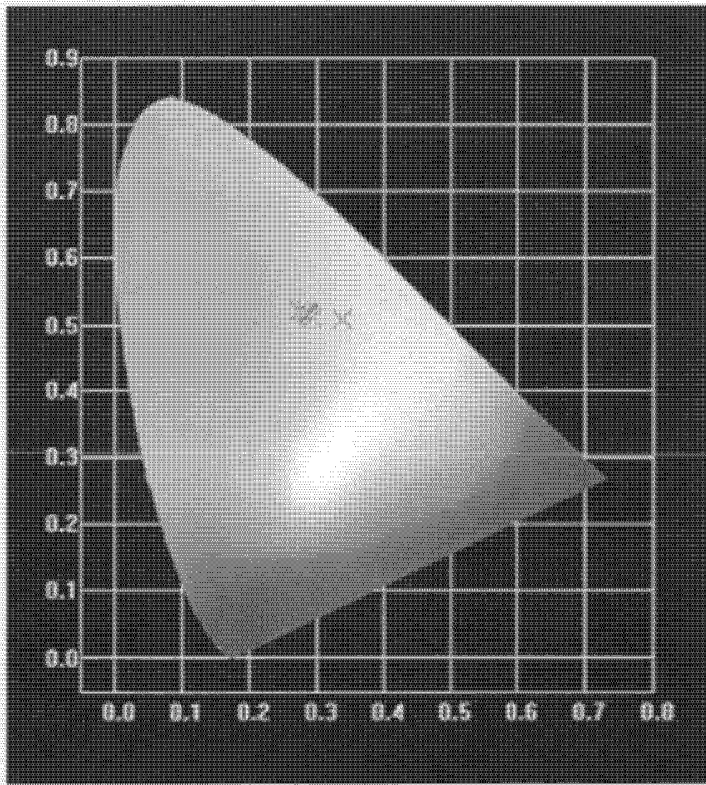
A COMPOUND OF PHOSPHOR AND THE MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57) 摘要

本發明係揭示一種金屬氮氧矽化物螢光材料及製備方法。此螢光材料為 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a} : Eu_z, Mn_b$ ；其中 M 為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。此螢光材料之組成 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ 為主體晶格，Eu 為第一活化中心，及 Mn 為第二活化中心。

The application discloses a metal oxonitridosilicate phosphor and the manufacturing method thereof. The general composition of the phosphor is $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a} : Eu_z, Mn_b$, wherein M is one or more Alkaline earth metals; $0 \leq x \leq 7$; $0 \leq a \leq 1$; $0 < z \leq 0.3$; $0 < b \leq 0.3$. In the phosphor composition, $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ is a host, Eu is a first activator, and Mn is a second activator.

指定代表圖：



圖四

特徵化學式：

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}Eu_zMn_b$ ，M為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq$

7 ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 螢光材料及其製備方法

【英文發明名稱】 A COMPOUND OF PHOSPHOR AND THE

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種螢光材料及製備方法，尤其係關於一種金屬氮氧矽化物螢光材料及製備方法。

【先前技術】

【0002】 白光發光二極體(white light emitting diodes; WLEDs)的製造方法有數種：第一種為藍色LED晶片上塗佈黃色螢光粉，第二種是在藍色LED晶片上塗佈綠色和紅色螢光粉，第三種是利用紅、綠、藍三色LED晶片混合形成白光，第四種是在紫外光LED晶片上塗佈紅、綠、藍三色或多種顏色的螢光粉。

【0003】 白光LED相較於傳統白熾燈泡，擁有壽命長、耗電量低、體積小、反應速度快、耐震性佳等優點，逐漸取代傳統照明設備；然而現階段白光LED在發展上仍需克服散熱、亮度不足以及價格偏高等問題。因此，目前白光LED在照明市場的應用仍以輔助照明為主，如手電筒、車內小燈或建築裝飾用燈等。預期未來白光LED將可望取代傳統照明產品，成為全球照明市場的新主流。

【0004】 除封裝技術之外，所選用之螢光粉也是影響光源發光效率之重要因素，因此如何改善螢光粉的成份以增加螢光轉換效率，也是世界各大光電半導體廠與照明大廠致力研究的方向之一。傳統單一藍光晶片激發黃色螢光粉所

形成之白光，其演色性不佳，導致被照射物色彩飽和度差，降低了商業照明的使用價值。經過多年的研究與發展，發現利用高效率的紫外光發光二極體(UV-LED)作為激發光源，是未來白光發光二極體成為照明裝置的另一選擇。由於UV-LED之技術已漸趨成熟，為配合其發光波長以製備高效率與高亮度之白光發光二極體，因此發展UV-LED激發光源之螢光材料漸趨重要。

【發明內容】

【0005】本發明揭示一種金屬氮氧矽化物螢光材料，其通式為 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ ；其中M為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。

【0006】本發明揭示一種金屬氮氧矽化物螢光材料，此螢光材料中組成 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ 為主體晶格，Eu為第一活化中心，及Mn為第二活化中心。

【0007】本發明揭示一種金屬氮氧矽化物螢光材料，其通式為 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ ；當M為鐳(strontium, Sr) $x=2$ ， $a=0$ ， $z=0.1$ ， $0.02 \leq b \leq 0.1$ 時，此螢光材料經300~460 nm波長之光源照射下，放出480~700 nm之螢光。

【0008】本發明揭示300~460 nm波長之光源來自發光二極體或電漿。

【圖式簡單說明】

【0009】圖一係本發明實施例一所製備之樣品(a)，實施例二所製備之(b)~(f)與標準 $Sr_5Al_5Si_{21}N_{35}O_2$ 化合物(standard)之X光粉末繞射圖譜比較。

第 2 頁，共 6 頁(發明說明書)

【0010】圖二係本發明實施例一所製備之樣品(a)，實施例二所製備之(b)~(f)本發明實施例一所製備之樣品(a)，實施例二所製備之(b)~(f)之激發光譜。

【0011】圖三係本發明實施例一所製備之樣品(a)，實施例二所製備之(b)~(f)於300~460nm激發下之放射光譜圖。

【0012】表一係本發明實施例一所製備之樣品(a)，實施例二所製備之(b)~(f)於之激發光譜所代表之放射光譜之色度座標。

【0013】圖四本發明實施例一所製備之樣品(a)，實施例二所製備之(b)~(f)於460 nm激發下放射光譜之色度座標。

【實施方式】

【0014】於本發明之實施例中，揭示一螢光材料為 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ ；其中M為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。此螢光材料中組成

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ 為主體晶格，Eu為第一活化中心，及Mn為第二活化中心。

【0015】1.實施例一

本實施例為一對照實施例，其中M為鋇(Sr)， $x=2$ ， $a=0$ ， $z=0.1$ ， $b=0$ ，即螢光材料為 $Sr_{4.9}Al_5Si_{21}N_{35}O_2:Eu_{0.1}$ ，並以高壓固態反應法合成，其製作方法如下：

【0016】一、首先依化學計量比分別取一含有的鋇第一反應物，如： Sr_3N_2 ；含有鋁的第二反應物，如： AlN ；含有矽之第三反應物，如： Si_3N_4 或 SiO_2 ；以及含有鎔之第四反應物，如： EuN ；使其形成配方為 $Sr_{4.9}Al_5Si_{21}N_{35}O_2:Eu_{0.1}$ 之混合反應物。

【0017】 二、以研鉢研磨混合反應物並充分混合後，將均勻混合物置於氮化硼坩鍋中，再將氮化硼坩鍋置入高溫反應燒結爐於1700~2300°C持溫3~8小時，進行燒結步驟。本實施例是在0.5~1.5 MPa氮氣氣氛環境下，以35°C/min之升溫速率加熱至所需反應溫度1700~2300°C後再持溫3~8小時，接著再以15°C/min之降溫速率冷卻至室溫。之後取出反應物並以研鉢研磨，使其成為顆粒均勻之粉末。

【0018】 上述之各反應物，可取自各元素之氧化物或氮化物。

【0019】 2.實施例二

本實施例其中M為鋇(Sr)， $x=2$ ， $a=0$ ， $z=0.1$ ， $b=0.02\sim 0.1$ ，即螢光材料為 $\text{Sr}_{4.9-b}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1},\text{Mn}_b$ ，並以高壓固態反應法合成，其製作方法如下：

【0020】 一、首先依化學計量比分別取一含有的鋇第一反應物，如： Sr_3N_2 ；含有鋁的第二反應物，如： AlN ；含有矽之第三反應物，如： Si_3N_4 或 SiO_2 ；含有銻之第四反應物，如： EuN ；以及含有錳之第五反應物，如： MnO_2 ；使其形成配方為 $\text{Sr}_{4.9-b}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1},\text{Mn}_b$ 之混合反應物。

【0021】 二、以研鉢研磨混合反應物並充分混合後，將均勻混合物置於氮化硼坩鍋中，再將氮化硼坩鍋置入高溫反應燒結爐於1700~2300°C持溫3~8小時，進行燒結步驟。本實施例是在0.5~1.5 MPa氮氣氣氛環境下，以35°C/min之升溫速率加熱至所需反應溫度1700~2300°C後再持溫3~8小時，接著再以15°C/min之降溫速率冷卻至室溫。之後取出反應物並以研鉢研磨，使其成為顆粒均勻之粉末。

【0022】 上述之各反應物，可取自各元素之氧化物或氮化物。

【0023】以X光粉末繞射儀鑑定本發明實施例樣品晶相純度，圖一分別根據本發明實施例一所製備之 $\text{Sr}_{4.9}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1}$ 樣品(a)，實施例二所製備之 $\text{Sr}_{4.9-b}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1},\text{Mn}_b$ 樣品((b)之 $b=0.02$,(c)之 $b=0.04$,(d)之 $b=0.06$,(e)之 $b=0.08$ 及(f)之 $b=0.1$)與標準 $\text{Sr}_5\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2$ 化合物(standard)之X光粉末繞射圖譜比較。結果如圖一所示，實施例樣品(a)~(f)為純相，且沒有雜相的生成。

【0024】參考圖二，分別為本發明實施例一所製備之 $\text{Sr}_{4.9}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1}$ 樣品(a)，實施例二所製備之 $\text{Sr}_{4.9-b}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1},\text{Mn}_b$ 樣品((b)之 $b=0.02$,(c)之 $b=0.04$,(d)之 $b=0.06$,(e)之 $b=0.08$ 及(f)之 $b=0.1$)之放射(excitation)光譜圖。於圖二可看出，此螢光材料適合被紫外光或藍光激發，其激發光源可為波長介於300~460 nm間之發光二極體或電漿，即本發明之螢光材料適合寬波長之激發。

【0025】參考圖三，分別為本發明實施例一所製備之 $\text{Sr}_{4.9}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1}$ 樣品(a)，實施例二所製備之 $\text{Sr}_{4.9-b}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1},\text{Mn}_b$ 樣品((b)之 $b=0.02$,(c)之 $b=0.04$,(d)之 $b=0.06$,(e)之 $b=0.08$ 及(f)之 $b=0.1$)之放射(emission)光譜圖。於圖三可看出，於300~460nm激發光源下，可得最佳之發光強度其波長約於480~700 nm，此乃為一綠色螢光材料。且當加入第二活化中心Mn時，其發光強度較只具有第一活化中心Eu之樣品a強；且隨著添加Mn含量增加其發光強度也隨之增加。

【0026】表一為本發明實施例一所製備之 $\text{Sr}_{4.9}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1}$ 樣品(a)，實施例二所製備之 $\text{Sr}_{4.9-b}\text{Al}_5\text{Si}_{21}\text{N}_{35}\text{O}_2:\text{Eu}_{0.1},\text{Mn}_b$ 樣品((b)之 $b=0.02$,(c)之 $b=0.04$,(d)之 $b=0.06$,(e)之 $b=0.08$ 及(f)之 $b=0.1$)所得放射光譜之數據，以1931年由國際照明委員會(Commission International de l'Éclairage, CIE)所制定之色度座標圖(Chromaticity diagram)之公式換算成各樣品所代表之色度座標，並標示樣品

(a)~(f)色度座標於圖四。由色度座標位置可知：本發明實施例所製備之螢光材料位於綠色的座標位置，其色純度非常高。

【0027】 以上提供之實施例係用以描述本發明不同之技術特徵，但根據本發明之概念，其可包括或運用於更廣泛之技術範圍。須注意的是，實施例僅用以揭示本發明製程、裝置、組成、製造和使用之特定方法，並不用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾。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。

【符號說明】

【0028】 無

【發明摘要】

【中文發明名稱】 螢光材料及其製備方法

【英文發明名稱】 A COMPOUND OF PHOSPHOR AND THE

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明係揭示一種金屬氮氧矽化物螢光材料及製備方法。此螢光材料為 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ ；其中M為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。此螢光材料之組成 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ 為主體晶格，Eu為第一活化中心，及Mn為第二活化中心。

【英文】

The application discloses a metal oxonitridosilicate phosphor and the manufacturing method thereof. The general composition of the phosphor is

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$, wherein M is one or more Alkaline earth metals； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$. In the phosphor composition,

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ is a host, Eu is a first activator, and Mn is a second activator.

【指定代表圖】 第4圖

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種金屬氮氧矽化物螢光材料，其通式為

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ ，其中M為一種或一種以上鹼土族金屬；
 $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ ，其中該螢光材料可放出一光線，該光線之色度座標中，CIE_x的範圍在0.2至0.3之間且CIE_y的範圍在0.5至0.6之間。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之金屬氮氧矽化物螢光材料，其中該 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ 為主體晶格，該Eu為第一活化中心及該Mn為第二活化中心。

【第3項】如申請專利範圍第1項所述之金屬氮氧矽化物螢光材料，其中該螢光材料經300~460 nm波長之光源激發時，放出480~700 nm之螢光。

【第4項】如申請專利範圍第3項所述之金屬氮氧矽化物螢光材料，其中該300~460 nm波長之光源來自發光二極體或電漿。

【第5項】如申請專利範圍第3項所述之金屬氮氧矽化物螢光材料，其中該螢光材料300~460 nm波長之光源激發時，放出綠色之螢光。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 螢光材料及其製備方法

【英文發明名稱】 A COMPOUND OF PHOSPHOR AND THE

MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明係揭示一種金屬氮氧矽化物螢光材料及製備方法。此螢光材料為 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$ ；其中M為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。此螢光材料之組成 $M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ 為主體晶格，Eu為第一活化中心，及Mn為第二活化中心。

【英文】

The application discloses a metal oxonitridosilicate phosphor and the manufacturing method thereof. The general composition of the phosphor is

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}:Eu_z,Mn_b$, wherein M is one or more Alkaline earth metals； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$. In the phosphor composition,

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}$ is a host, Eu is a first activator, and Mn is a second activator.

【指定代表圖】 第4圖

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

$M_{5-z-a-b}Al_{3+x}Si_{23-x}N_{37-x-2a}O_{x+2a}Eu_zMn_b$ ，M為一種或一種以上鹼土族金屬； $0 \leq x \leq 7$ ； $0 \leq a \leq 1$ ； $0 < z \leq 0.3$ ； $0 < b \leq 0.3$ 。