



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201231623 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：100102536

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/84 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

C04B35/64 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：陳登銘 CHEN, TENGMIN (TW)；吳昀錚 WU, YUNCHEN (TW)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：20 共 32 頁

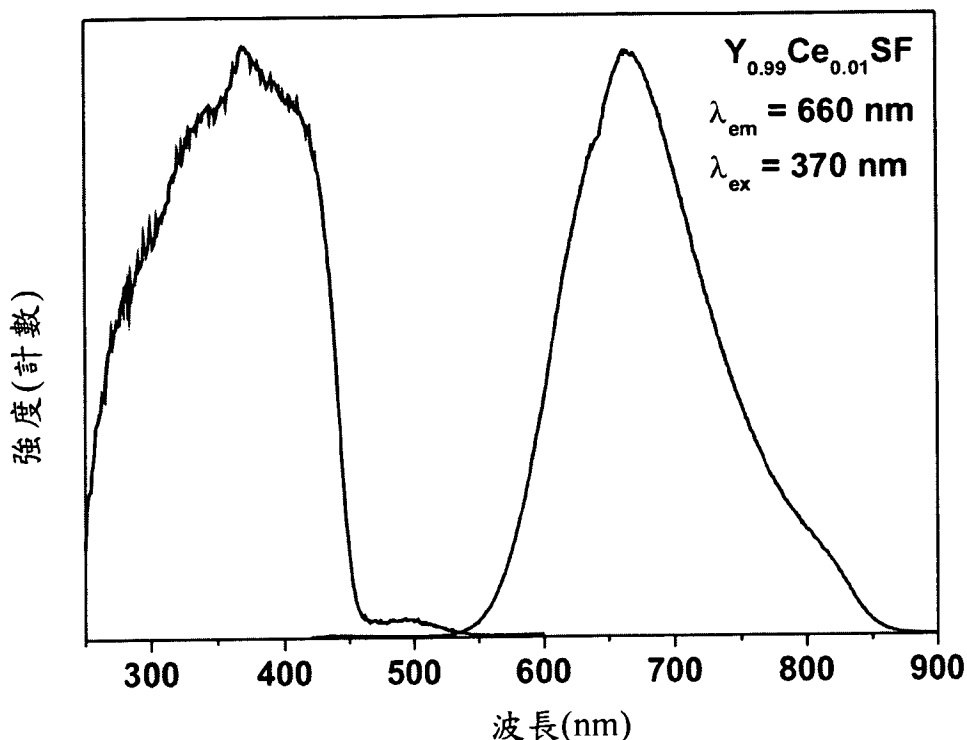
(54)名稱

紅光和綠光之氟硫化物螢光材料、製備方法與其白光發光二極體裝置

RED AND GREEN FLUOROSULFIDE PHOSPHORS, PREPARATION METHOD AND WHITE LIGHT EMITTING DIODES THEREOF

(57)摘要

本發明揭露一系列紅光與綠光之氟硫化物之螢光材料、製備方法與其白光發光二極體裝置。紅光與綠光之氟硫化物之螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 的化學通式，其中 A 與 B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.1$ 與 $0 \leq y \leq 1$ 。上述 A 為稀土金屬，B 為稀土金屬或第 13 族金屬。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100102936

COPK 11/8K (2006.01)

※申請日：100.1.24

※IPC 分類：H01L 33/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

COPB 35/6K (2006.01)

紅光和綠光之氟硫化物螢光材料、製備方法與其白光
發光二極體裝置

Red and Green Fluorosulfide Phosphors, Preparation
Method and White Light Emitting Diodes Thereof

二、中文發明摘要：

本發明揭露一系列紅光與綠光之氟硫化物之螢光材料、製備方法與其白光發光二極體裝置。紅光與綠光之氟硫化物之螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 的化學通式，其中 A 與 B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.1$ 與 $0 \leq y \leq 1$ 。上述 A 為稀土金屬，B 為稀土金屬或第 13 族金屬。

三、英文發明摘要：

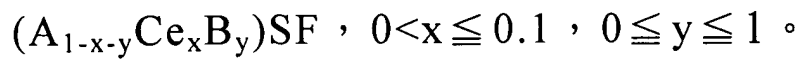
Red and green fluorosulfide phosphors, preparation method and white light emitting diodes (WLED) thereof are disclosed. The chemical formula of the red and green fluorosulfide phosphors is $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$, wherein A and B are both trivalent metal ions, $0 < x \leq 0.1$, and $0 \leq y \leq 1$. A is a rare earth metal, B is a rare earth metal or a group 13 metal.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (6) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中 A 與 B 為三價金屬離子，A 為稀土金屬，B 為稀土金屬或第 13 族金屬。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種螢光材料，且特別是有關於一種氟硫化物的螢光材料。

【先前技術】

發光二極體(light emitting diode; LED)為一種半導體元件，因發光二極體體積小、發光效率佳、壽命長、反應快且無毒等優勢，使其延伸應用至照明光源領域，因此業界對於白光 LED 之研究甚感興趣。在市面上所見的白光 LED 可分兩種，一種為以近紫外光、紫光或藍光 LED 封裝黃色螢光粉體以達到呈現白光的效果，然而其因缺少三原色中之紅光及綠光兩種光色，所得之白光演色性較差，色系較冷。另一種為以近紫外光、紫光或藍光 LED 封裝紅色與綠色的螢光粉，使其達到色溫較暖之白光，應用範圍更為廣泛。

目前應用於紫外光或近紫外光或藍光之市售紅光螢光粉多為摻雜 Eu^{3+} 之氧化物、摻雜 Mn^{4+} 之氟化物或摻雜 Eu^{2+} 之氮化物。摻雜 Eu^{3+} 之氧化物及 Mn^{4+} 之氟化物發光為線性橘紅光，但其紅光色飽和度不佳。 Eu^{2+} 摻雜之氮化物為寬帶發光，其在紫外光或藍光範圍具有相當高的光轉換效率，但其合成不易，且需高溫高壓製程因而提高其生產之成本。

此外，目前應用於紫外光或近紫外光或藍光之市售綠光螢光粉多為摻雜 Tb^{3+} 或 Eu^{2+} 之氧化物。摻雜 Tb^{3+} 之氧化物，其發光為線性黃綠光，但於藍光範圍之光轉換效率不 [5]

佳且其發光為線性黃綠光，造成綠光色飽和度不佳。另一種 Eu^{2+} 摻雜之氧化物發光為寬帶綠光，但因其具有吸濕潮解特性，使其保存不易，成本也較高。

【發明內容】

因此，本發明揭露一系列氟硫化物螢光材料與其製作方法，可做為與紫外到藍光 LED 進行封裝的螢光粉，以形成白光發光二極體。氟硫化物的螢光材料，其具有 $(\text{A}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{B}_y)\text{SF}$ 的化學通式，其中 A 與 B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.1$ 與 $0 \leq y \leq 1$ 。

根據本發明之一實施方式，上述 A 可為稀土金屬，其中稀土金屬可為 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。上述 B 可為稀土金屬或第 13 族金屬，其中稀土金屬可為 La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc 或 Y，第 13 族金屬可為 Al、Ga 或 In。

根據本發明之一實施方式，當上述之氟硫化物螢光材料為四方晶系的結構時，為一紅光螢光材料。

根據本發明又一實施方式，當上述之氟硫化物螢光材料為六方晶系的結構時，為一綠光螢光材料。

根據本發明之一實施方式，一種白光發光二極體包含有藍光螢光材料、綠光螢光材料以及上述之紅光螢光材料。

根據本發明之另一實施方式，一種白光發光二極體包含有藍光螢光材料、上述之綠光螢光材料以及紅光螢光材料。

本發明之又一態樣為提供前述螢光材料的製備方法， [S]

其包含下面各步驟：秤取計量化學比例之螢光材料所需元素的硫化物或氟化物原料，其中金屬硫化物及金屬氟化物的金屬為第 13 族金屬、稀土金屬或上述兩者皆有。接下來，混合秤取該些原料，再煅燒該原料，煅燒條件為環境在 10^{-2} torr 真空下，煅燒溫度 $900 - 1200^{\circ}\text{C}$ ，直至製得具有純晶相的產物。最後，再冷卻至室溫，以得到前述之螢光材料。

依據本發明之另一實施例，當其煅燒溫度為 900 至 950°C 時，可得四方晶系(tetragonal crystal system)之一紅光螢光粉體。

依據本發明之又一實施例，當其煅燒溫度為 1150 至 1200°C ，可得六方晶系(hexagonal crystal system)之一綠光螢光材料。

本發明之紅光螢光材料優點在於紫外光或藍光範圍具有良好的光轉換效率，為寬帶發光且紅光色飽和度佳。綠光螢光粉在於紫外光或藍光範圍具有良好的光轉換效率，其發光為寬帶且綠光色飽和度佳，且上述兩者合成容易不需高溫高壓製程而可有效降低其生產之成本。因此，可改善習知飽和度不佳與製備成本之問題，而得到較佳品質之白光效果。

上述發明內容旨在提供本揭示內容的簡化摘要，以使閱讀者對本揭示內容具備基本的理解。此發明內容並非本揭示內容的完整概述，且其用意並非在指出本發明實施例的重要/關鍵元件或界定本發明的範圍。在參閱下文實施方式後，本發明所屬技術領域中具有通常知識者當可輕易瞭解本發明之基本精神及其他發明目的，以及本發明所採用

[S]

之技術手段與實施態樣。

【實施方式】

下面將更詳細地討論本發明之實施方式。然而，此實施方式可為各種發明概念的應用，可被具體實行在各種不同特定的範圍內。特定的實施方式是僅以說明為目的，且不受限於揭露的範圍。

銻為鐳系元素，通常會形成三價的化合物。其發光範圍可因主體晶格(host lattice)結構、鍵結(bonding)及晶場強度(crystal field strength)不同，而有紫外至紅光發射波長的變化，因此已經被廣泛應用於發光二極體上。

在色料應用上，氟硫化物為一種主體(host)材料，氟硫化物常摻雜稀土金屬離子或鹼土金屬離子，使其具有黃色至紅色的粉體外觀顏色，常作為顏料之用途。且此類金屬氟硫化物之粉體外觀顏色可能因晶體結構不同，而有不同顏色之變化。

氟硫化物螢光材料

在此提供一種氟硫化物之螢光材料，其化學通式為 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 。其中 Ce 為三價氧化態，A 和 B 也為三價離子。A 可為鐳系元素，B 可為稀土金屬或第 13 族金屬，其中稀土金屬可為 Sc、Y 或鐳系元素，第 13 族金屬可為 Al、Ga 或 In。上述之鐳系元素例如可為 La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。在上面的化學式中。x 與 y 的數值範圍分別為 $0 < x \leq 0.1$ 與 $0 \leq y \leq 1$ 。 [5]

上述氟硫化物之螢光材料可能存在於四方(tetragonal)與六方(hexagonal)兩種晶系結構。因此，當氟硫化物晶體結構為四方時，化學式記為 $\alpha-(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ ，其為紅光螢光材料。當氟硫化物晶體結構為六方時，化學式記為 $\beta-(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ ，其為綠光螢光材料。此外，當上述化學式之 $y=0$ 時，其化學式可簡化為 $(A_{1-x}Ce_x)SF$ 。

氟硫化物螢光材料的製備方法

在第 1 圖之步驟 110 中，依據想要合成之上述螢光材料的化學式，分別秤取化學計量比例的原料。Ce、A 與 B 之金屬離子方面，可以選擇對應之金屬硫化物或金屬氟化物做為其來源，同時也做為硫及氟的來源。舉例來說，鈮離子就可以選擇氟化鈮或硫化鈮為其來源，鐳離子可以選擇氟化鐳或硫化鐳為其來源，以此類推。

然後在步驟 120 中，將所需原料混合均勻，混合方法例如可為研磨。在步驟 130 中，在 10^{-2} torr 低壓真空環境下，在溫度 $900-1200^{\circ}C$ 煅燒(calcine)混合好的原料，直至得到具有純晶相的產物為止。接下來，步驟 130 中，將所得之產物冷卻，即可得螢光材料。

根據一實施方式，上述製備方法之煅燒過程，若在溫度 900 至 $950^{\circ}C$ 之間，可得上述具有四方晶系結構之紅光螢光材料，其化學式記為 $\alpha-(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 。

此外，根據另一實施方式，上述製備方法之煅燒過程，若在溫度 1150 至 $1200^{\circ}C$ 之間，可得上述具有六方晶系結構之綠光螢光材料，其化學式記為 $\beta-(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 。

[S]

實施例一：在 α -YSF 摻入不同比例之 Ce^{3+}

首先，針對 α -YSF 摻雜不同比例的 Ce^{3+} ，探討摻雜比例對光激發與光致發光性質的影響。在此實施例中， $\alpha-(\text{A}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{B}_y)\text{SF}$ 中之 A^{3+} 為 Y^{3+} ，且 $y=0$ ，而 x 分別為 0、0.001、0.005、0.010、0.020、0.030、0.050、0.075、0.100 及 1。接下來，在經過上述第 1 圖之製備步驟，煅燒溫度 900 至 950 °C 之間，可製得紅光螢光材料。

第 2、4 與 5 圖分別為實驗例 1-8 的粉末 X 光繞射圖譜、光激發光譜與光致發光光譜，其中在第 2 圖中之記號 $\alpha\text{-YSF}:x\text{Ce}^{3+}$ 等同化學式 $\alpha-(\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SF}$ 之意。第 3 圖係本發明實驗例 9 之 XRD 粉末繞射圖譜。第 6 圖係實驗例 3 之光激發與光致發光光譜圖。在表一中列出實驗例 1-9 之相關光致發光特徵數據。

表一：在 α -YSF 中摻雜不同濃度 Ce^{3+} 所得之相關激發與發光特徵數據

實驗例		主要激發範圍 (nm)	激發峰值 (nm)	主要發光範圍 (nm)	發光峰值 (nm)	色度座標 (x, y)
1	$\alpha-(\text{Y}_{0.999}\text{Ce}_{0.001})\text{SF}$	250-560	373	504-897	667	0.65, 0.34
2	$\alpha-(\text{Y}_{0.995}\text{Ce}_{0.005})\text{SF}$	250-560	373	505-899	665	0.65, 0.34
3	$\alpha-(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{SF}$	250-560	369	506-900	667	0.65, 0.34
4	$\alpha-(\text{Y}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{SF}$	250-559	371	505-900	667	0.65, 0.34

[S1]

5	$\alpha\text{-(Y}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{)SF}$	250-560	371	505-900	667	0.65, 0.34
6	$\alpha\text{-(Y}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{)SF}$	250-560	373	504-900	667	0.65, 0.34
7	$\alpha\text{-(Y}_{0.925}\text{Ce}_{0.075}\text{)SF}$	250-560	377	503-899	668	0.66, 0.34
8	$\alpha\text{-(Y}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{)SF}$	250-560	379	501-898	668	0.66, 0.34
9	$\alpha\text{-CeSF}$	250-644	388, 513	×	×	×

由第 2 圖可知， Ce^{3+} 摻雜量直至 10 mol% 時，皆不會改變 $\alpha\text{-YSF}$ 的晶格結構。且由第 3 圖可知，實驗例 9 因 Y^{3+} 全部被 Ce^{3+} 取代，而具有與上述實驗例 1-8 之不同晶格結構。

綜合表一與第 4-5 圖的結果，可得知 Ce^{3+} 摻雜量對此紅光螢光材料之激發與發光光譜影響不大。此外，由第 4 圖與第 5 圖可觀察到，此類化合物主要光激發或吸收波長範圍為 250 至 560 nm，發光波長範圍為 501 至 900 nm，當 x 值為 0.01 (亦即 Ce^{3+} 摻雜比例為 1 mol% 之實驗例 3) 時有最大吸收值 (369 nm 之紫外光處) 及最高發光強度 (667 nm 之紅光處)，其激發與光致發光光譜顯示在第 6 圖上。

由表一可知，在 $y=1$ (實驗例 9，亦即 $\alpha\text{-CeSF}$) 的情況下，未觀測到有發光的情況，此表示 $\alpha\text{-CeSF}$ 不具有發光性質。因此，綜合以上所述，本發明之實驗例表現具有較寬的激發頻寬與光致發光光譜，且紅光色飽和度佳，可解決習知色彩飽和度在紅光區域演色性不足的問題。

實施例二：改變 A^{3+} 對 $\alpha\text{-(A}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{)SF}$ 的影響

首先，針對 $\alpha\text{-(A}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{SF}$ 中之 A^{3+} ，將實驗例 3 之 Y^{3+} 改成 La^{3+} ，探討兩者對光激發與光致發光性質的影響。在此實施例中， $y = 0$ ， $x = 0.1$ 。接下來，在經過上述第 1 圖之製備步驟，煅燒溫度 900 至 950 °C 之間，可製得紅光螢光材料。

第 2 圖以及第 7 圖分別表示實驗例 3 以及 10 之 X 光繞射圖譜。由第 2 圖以及第 7 圖可知，雖然兩者強度較弱的次要繞射峰繞射角值有些相對位移，但是兩者之主要繞射峰的相對位置近似，因此可確定兩者之晶格結構皆為四方晶系。但是由於 Y 與 La 的原子半徑不同，造成不同的晶格參數，因此也影響兩者之原子間鍵距，而進一步影響其發光波長範圍。在表二中，列出實驗例 3 與 10 之相關發光特徵數據。由表二可知，兩者之發光波長約在紅光範圍，但因兩者材料有不同之晶格參數，使兩者之光激發與光致發光之波長範圍不一樣。

表二： $\alpha\text{-(A}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{SF}$ 相關激發與發光特徵數據

實驗例		主要激發範圍 (nm)	激發峰值 (nm)	主要發光範圍 (nm)	發光峰值 (nm)	色度座標 (x, y)
3	$\alpha\text{-(Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{SF}$	250-560	379	501-898	668	0.66, 0.34
10	$\alpha\text{-(La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})\text{SF}$	250-543	365	519-842	644	0.63, 0.35

實施例三：改變 B^{3+} 對 $\alpha\text{-(Y}_{0.89}\text{Ce}_{0.01}\text{B}_{0.1})\text{SF}$ 的影響

在實施例三中，針對 $\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ ，改變不同的三價金屬(B)。在此實施例中， $x=0.01$ 且 $y=0.1$ ， A^{3+} 為 Y^{3+} ， B^{3+} 則分別為稀土金屬或第 13 族金屬，其中稀土金屬為 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} (實驗例 11-17)，第 13 族金屬為 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} (實驗例 18-20)。其製備方法同上所述，煅燒溫度 900 至 950 °C 之間，所得紅光螢光材料相關激發與發光特徵數據如表二所示。

第 8 圖顯示實驗例 15 之 X 光繞射圖譜，顯示其晶格結構與 $\alpha-YSF$ 相同。第 9-13 圖分別顯示實驗例 12、15 及 18-20 之光激發與光致發光的光譜。在表三中列出實驗例 11-20 之發光的相關數據。

表三： $\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 相關激發與發光特徵數據

實驗例		主要激發範圍 (nm)	激發峰值 (nm)	主要發光範圍 (nm)	發光峰值 (nm)	色度座標 (x, y)
11	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sc_{0.1})SF$	250-545	365	526-848	659	0.64, 0.34
12	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}La_{0.1})SF$	250-546	369	523-848	656	0.64, 0.35
13	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sm_{0.1})SF$	250-550	368	530-850	657	0.64, 0.36
14	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Eu_{0.1})SF$	250-551	369	532-850	656	0.64, 0.36
15	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Gd_{0.1})SF$	250-573	373	527-875	672	0.67, 0.32
16	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1})SF$	250-562	370	530-869	666	0.66, 0.31
17	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Dy_{0.1})SF$	250-571	371	528-851	667	0.67, 0.31
18	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Al_{0.1})SF$	250-540	368	518-830	663	0.61, 0.40

19	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Ga_{0.1})SF$	250-542	323	520-843	662	0.62, 0.39
20	$\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}In_{0.1})SF$	250-533	321	522-845	661	0.62, 0.40

由表三及第 9-13 圖可知，在 $\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 中改變不同 B^{3+} 摻雜，對其發光性質影響不大。 $\alpha-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 的光激發範圍約為 250-571 nm，發光範圍在 518-869 nm 之間。上述數據顯示這些紅光螢光材料具有較寬的光激發頻寬與光致發光光譜，且紅光色飽和度佳，可解決習知螢光材料在紅光區域演色性不足的問題。

實施例四：在 β -YSF 摻入不同比例之 Ce^{3+}

首先，針對 β -YSF 摻雜不同比例的 Ce^{3+} ，探討摻雜比例對光激發與光致發光性質的影響。在此實施例中， $\beta-(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 中之 A^{3+} 為 Y^{3+} ，且 $y=0$ ，而 x 分別為 0、0.001、0.005、0.010、0.020、0.030、0.050、0.075、0.100 及 1。接下來，在經過上述第 1 圖之製備步驟，煅燒溫度 1150 至 1200°C 之間，可得綠光螢光材料。

第 14-16 圖分別表示實驗例 21-28 之 X 光繞射圖譜、光激發光譜與光致發光光譜，其中在第 14 圖中之記號 β -YSF : xCe^{3+} 等同化學式 $\beta-(Y_{1-x}Ce_x)SF$ 之意。在表四中列出實驗例 21-29 之激發與發光特徵的相關數據。

表四：在 β -YSFF 中摻雜不同濃度 Ce^{3+} 所得之相關激發與發光特徵數據

實驗例		主要激發範圍 (nm)	激發峰值 (nm)	主要發光範圍 (nm)	發光峰值 (nm)	色度座標 (x, y)
21	β -(Y _{0.999} Ce _{0.001})SF	250-470	430	445-700	492	0.24, 0.47
22	β -(Y _{0.995} Ce _{0.005})SF	250-470	430	441-700	494	0.26, 0.48
23	β -(Y _{0.99} Ce _{0.01})SF	250-470	430	439-700	495	0.26, 0.49
24	β -(Y _{0.98} Ce _{0.02})SF	250-470	430	440-700	497	0.30, 0.50
25	β -(Y _{0.97} Ce _{0.03})SF	250-470	430	441-700	543	0.32, 0.50
26	β -(Y _{0.95} Ce _{0.05})SF	250-470	430	443-700	549	0.33, 0.51
27	β -(Y _{0.925} Ce _{0.075})SF	250-470	430	444-700	549	0.34 0.50
28	β -(Y _{0.9} Ce _{0.1})SF	250-470	430	446-700	550	0.35, 0.50
29	β -CeSF	250-562	450	×	×	×

由第 14 圖可知，Ce³⁺摻雜量直至 10 mol%時，皆不會改變 β -YSF 的晶體結構。

綜合表四與第 15-16 圖的結果，可知 Ce³⁺摻雜量對此綠光螢光材料之激發光譜影響不大，但其發光波長則由綠光漸漸轉變為黃綠光。由晶體結構解析結果得知，摻雜之 Ce³⁺在氟硫化物的晶格中可填佔兩個不同的格位，分別為六配位及八配位之晶格位置 (*Acta. Cryst.* 1973, B29, 1567)。隨著 Ce³⁺摻雜量之增加，Ce³⁺之主要所在格位漸漸由其中八配位格位轉移至六配位格位，使其最長的發光波長由 492 nm 漸漸紅位移至 550 nm 之黃綠光處。由第 15-16 圖可觀察到此類化合物主要光激發波長範圍為 250 至 470

nm，光致發光波長範圍為 441 至 700 nm，當 x 值為 0.01 (亦即 Ce^{3+} 摻雜比例為 1 mol%之實驗例 23)時有最大吸收值(430 nm 之藍光處)及最大的發光強度(492 nm 之綠光處)，其光激發與光致發光光譜顯示在第 17 圖中。

由表四可知，在 $y=1$ (實驗例 29，亦即 $\beta\text{-CeSF}$)的情況下，未觀測到有光致發光的情況，此表示 $\beta\text{-CeSF}$ 不具有發光性質。因此，綜合以上所述，本發明之實驗例表現具有較寬的光激發頻寬與光致發光光譜，且綠光色飽和度佳，可解決習知色彩飽和度在紅光區域的演色性不足的問題。

實驗例五：改變 A^{3+} 對 $\beta\text{-(A}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{SF}$ 發光特性的影響

首先，針對 $\beta\text{-(A}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{SF}$ 中之 A^{3+} ，將實驗例 23 之 Y^{3+} 改成 La^{3+} ，探討兩者對光激發與光致發光性質的影響。在此實驗例中， $y=0$ ， $x=0.01$ 。接下來，在經過上述第 1 圖之製備步驟，煅燒溫度 1150 至 1200°C 之間，可得綠光螢光材料。

在表五中，列出實施例 23 與 30 之相關激發與發光特徵數據。且由表五可知，兩者之發光光譜約在綠光波長，但兩者之主要光致發光峰值不太一樣。

表五： $\beta\text{-(A}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})\text{SF}$ 相關激發與發光特徵數據

實驗例	主要激發範圍 (nm)	激發峰值 (nm)	主要發光範圍 (nm)	發光峰值 (nm)	色度座標 (x, y)
-----	----------------	--------------	----------------	--------------	----------------

23	$\beta-(Y_{0.99}Ce_{0.01})SF$	250-470	430	439-700	495	0.26, 0.49
30	$\beta-(La_{0.99}Ce_{0.01})SF$	250-485	435	472-700	540	0.37, 0.52

**實施例六：改變 B^{3+} 對 $\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$
發光特性的影響**

在實施例六中，針對 $\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ ，改變不同的三價金屬(B)。在此實施例中， $x=0.01$ 且 $y=0.1$ ， A^{3+} 為 Y^{3+} ， B^{3+} 則分別為稀土金屬或第 13 族金屬，其中稀土金屬為 Sc^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} (實驗例 31-37)，第 13 族金屬為 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} (實驗例 38-40)。其製備方法同上所述，煅燒溫度 1150 至 1200°C 之間，所得綠光螢光材料結果如表六所示。

第 18-20 圖分別表示實驗例 32、35 與 40 之光激發與光致發光光譜。表六表示實驗例 31-40 之激發與發光特徵數據。

表六： $\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 相關激發與發光特徵數據

實驗例		主要激發範圍 (nm)	激發峰值 (nm)	主要發光範圍 (nm)	發光峰值 (nm)	色度座標 (x, y)
31	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sc_{0.1})SF$	250-468	429	449-700	493	0.23, 0.42
32	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}La_{0.1})SF$	250-480	435	468-700	521	0.38, 0.55
33	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sm_{0.1})SF$	250-479	433	465-700	518	0.37, 0.55

34	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Eu_{0.1})SF$	250-480	433	465-700	518	0.37, 0.55
35	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Gd_{0.1})SF$	250-479	433	465-700	517	0.37, 0.55
36	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1})SF$	250-481	433	467-700	518	0.38, 0.54
37	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Dy_{0.1})SF$	250-481	433	466-700	518	0.38, 0.54
38	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Al_{0.1})SF$	250-458	418	426-700	478	0.20, 0.39
39	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}Ga_{0.1})SF$	250-460	421	430-700	478	0.21, 0.40
40	$\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}In_{0.1})SF$	250-465	429	435-700	484	0.23, 0.42

由表六及第 18-20 圖可知，在 $\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 中改變不同 B^{3+} 摻雜，對其光致發光性質有些影響。當在 $\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 中摻雜 B^{3+} 為稀土金屬(實驗例 31-37)時，其主要光致發光波長在 493-518 nm 之間，而當摻雜 B^{3+} 為第 13 族金屬(實驗例 38-40)時，其主要發光峰值在 478-484 nm 之間。由此可知，因在 $\beta-(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})SF$ 中摻雜之金屬種類不同，而有不同的主要光致發光波長。此外，由第 18-20 圖可知，本發明之綠光螢光材料具有較寬的光激發頻寬與光致發光波長範圍，且綠光色飽和度佳。

根據上述，上述之紅光及綠光螢光材料在紫外光或藍光激發下具有良好的光轉換效率，且為寬帶發光，因此紅光及綠光色飽和度佳。且上述紅光及綠光螢光材料之合成方法容易，不需高溫高壓製程，可降低生產成本。因此，可改善習知紅光及綠光螢光材料之色彩飽和度不佳與製備成本之問題，而得到較佳品質之由紅綠藍三種螢光材料所組成之白光發光二極體。

雖然本發明已以實施方式揭露如上，並用以限定本發

明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，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。鑑於依附項所定義，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，各種的改變、取代或交替方式，皆不偏離本實施方式的精神與範圍。

【圖式簡單說明】

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、優點與實施例能更明顯易懂，所附圖式之說明如下：

第 1 圖係繪示具有氟硫化物結構之螢光材料的製備流程。

第 2 圖係繪示 α -YSF : $x\text{Ce}^{3+}$ 的 X 光繞射圖譜。

第 3 圖係繪示 α -CeSF 的 X 光繞射圖譜。

第 4-5 圖係分別繪示 α -($\text{Y}_{0.99}$)S : $x\text{Ce}^{3+}$ 的光激發光譜、光致發光光譜。

第 6 圖係繪示 $\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{SF}$ 之之光激發與光致發光光譜。

第 7 圖係繪示實驗例 10 之 α - $\text{La}_{0.99}\text{Ce}_{0.01}\text{SF}$ 的 X 光繞射圖譜。

第 8 圖係繪示實驗例 15 之 α - $\text{Y}_{0.89}\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.1}\text{SF}$ 的 X 光繞射圖譜。

第 9-13 圖係分別繪示實驗例 12、15 及 18-20 之光激發與光致發光光譜。

第 14 圖係繪示 β -YSF : $x\text{Ce}^{3+}$ 的 X 光繞射圖譜。

第 15-16 圖係分別繪示 β -($\text{Y}_{0.99}$)S : $x\text{Ce}^{3+}$ 的光激發光

[5]

譜、光致發光光譜。

第 17 圖係繪示實驗例 23 之 β -Y_{0.99}Ce_{0.01}SF 之光激發與光致發光光譜。

第 18-20 圖係分別繪示實驗例 32、35 與 40 之光激發與光致發光光譜。

【主要元件符號說明】

110、120、130 與 140：步驟

七、申請專利範圍：

1. 一種螢光材料，其具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)SF$ 的化學通式，其中 A 與 B 為三價金屬離子，且 $0 < x \leq 0.1$ 與 $0 \leq y \leq 1$ 。
2. 如請求項 1 所述之螢光材料，其中 A 為稀土金屬。
3. 如請求項 1 所述之螢光材料，其中 B 為稀土金屬或第 13 族金屬。
4. 如請求項 1-3 所述之螢光材料，其中該螢光材料為四方晶系的結構時，為一紅光螢光材料。
5. 如請求項 1-3 所述之螢光材料，其中該螢光材料為六方晶系的結構時，為一綠光螢光材料。
6. 一種白光二極體，包含：
一藍光螢光材料；
一綠光螢光材料；以及
如請求項 4 所述之紅光螢光材料。
7. 一種白光二極體，包含：
一藍光螢光材料；
一紅光螢光材料；以及
如請求項 5 所述之綠光螢光材料。

8. 一種如請求項 1 所述之螢光材料的製備方法，包含：

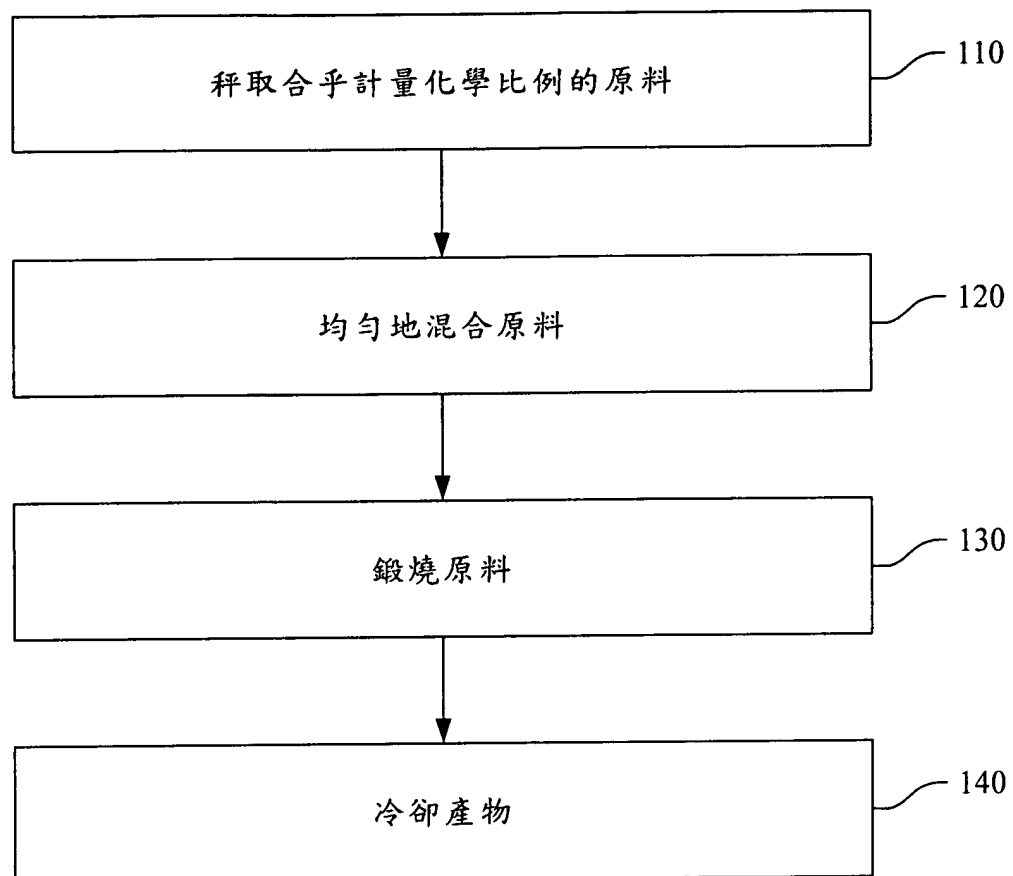
秤取化學計量比例之所需元素的原料，其中該螢光材料的原料為金屬硫化物及金屬氟化物，該金屬硫化物及該金屬氟化物的金屬為稀土金屬、第 13 族金屬或兩者之結合；

均勻地混合秤取之該些原料；

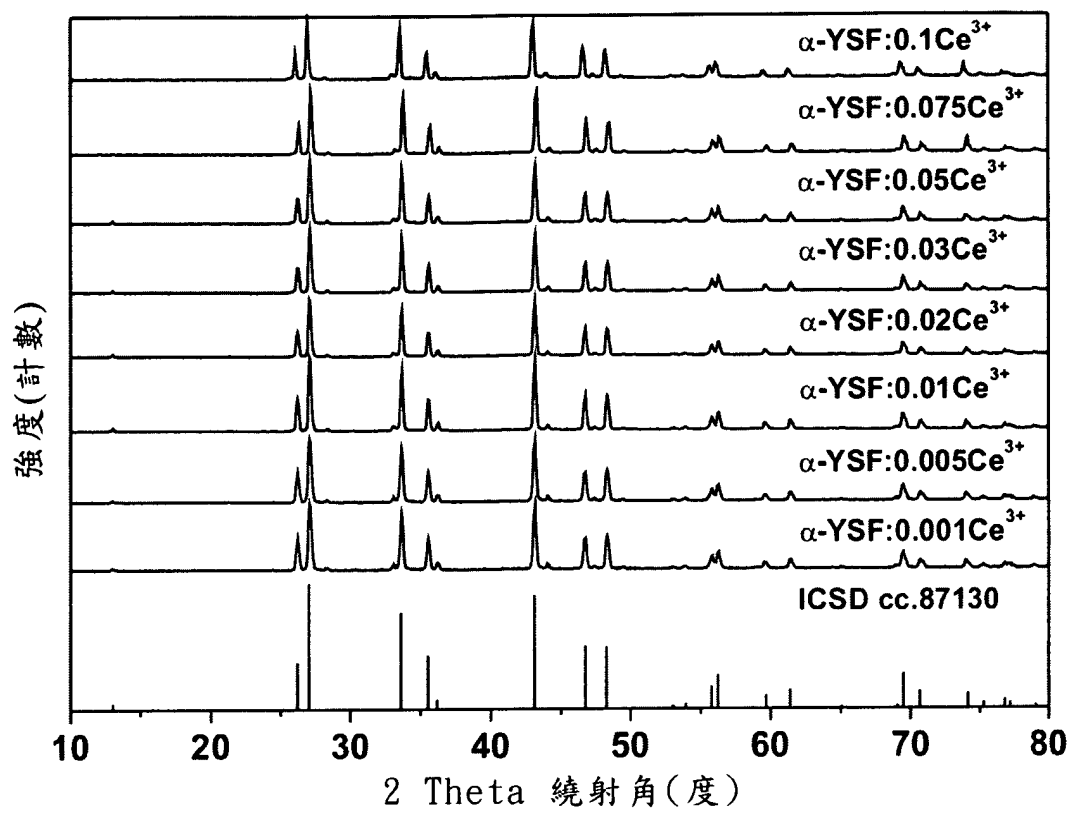
煅燒混合好該些原料，直至得到具有純晶相的產物，煅燒條件為 10^{-2} torr 壓力真空中，溫度 $900 - 1200^{\circ}\text{C}$ ；以及冷卻至室溫，得到如請求項 1 所述之該螢光材料。

9. 如請求項 8 所述之螢光材料的製備方法，其中當該煅燒溫度為 900 至 950°C 時，可得結構為四方晶系之一紅光螢光粉體。

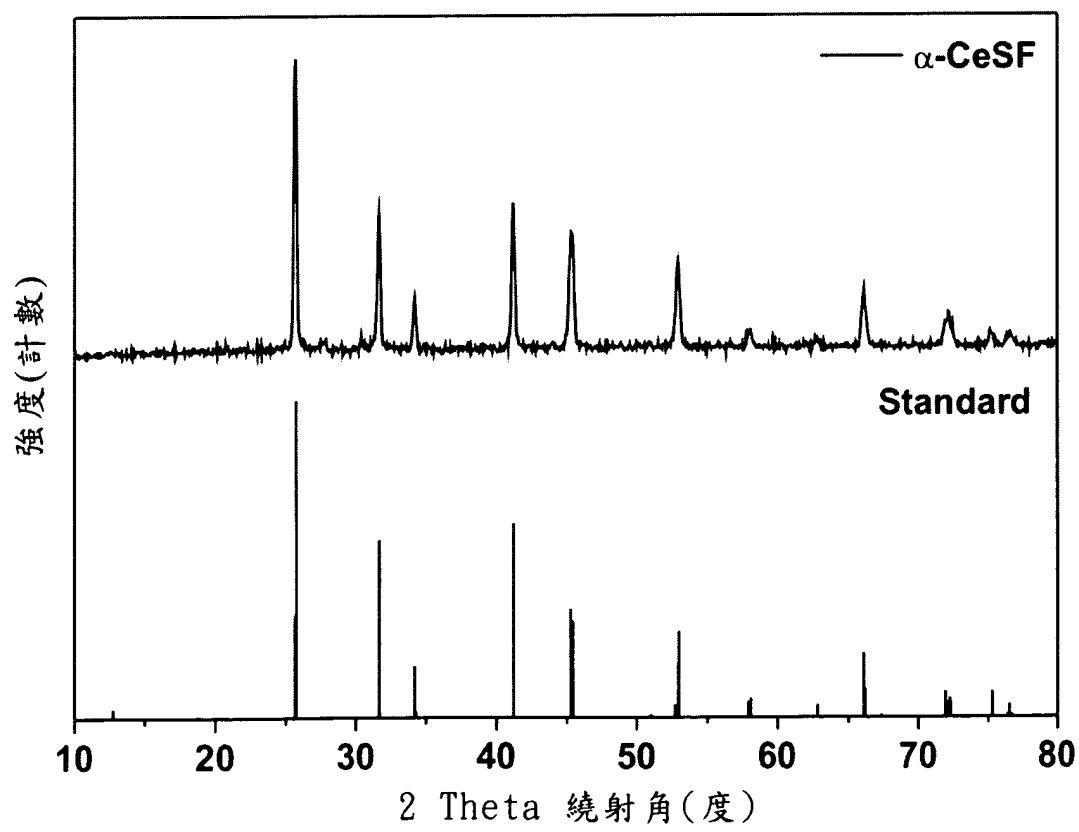
10. 如請求項 8 所述之螢光材料的製備方法，其中當該煅燒溫度為 1150 至 1200°C 時，可得結構為六方晶系之一綠光螢光材料。



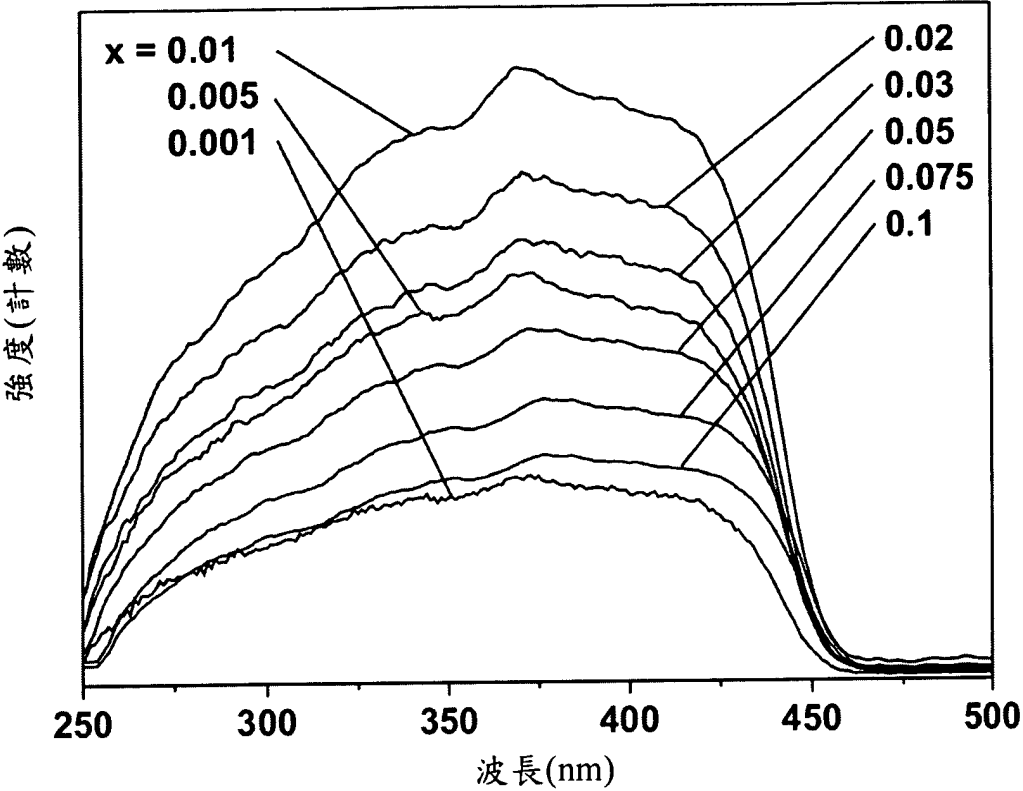
第 1 圖



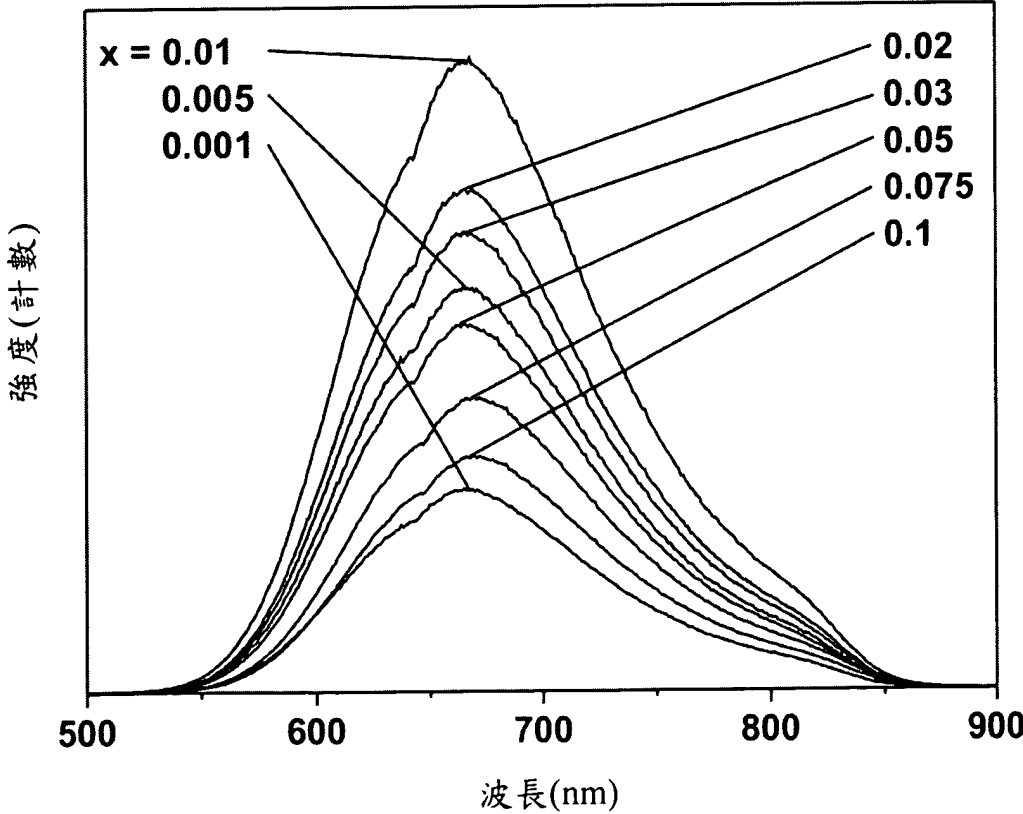
第 2 圖



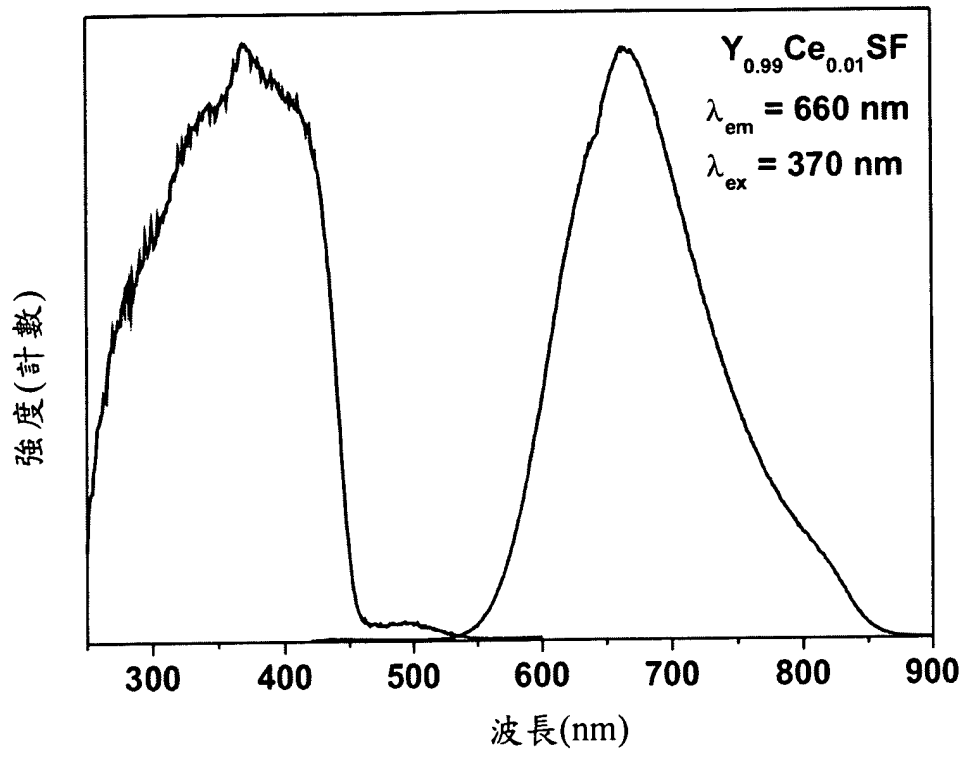
第 3 圖



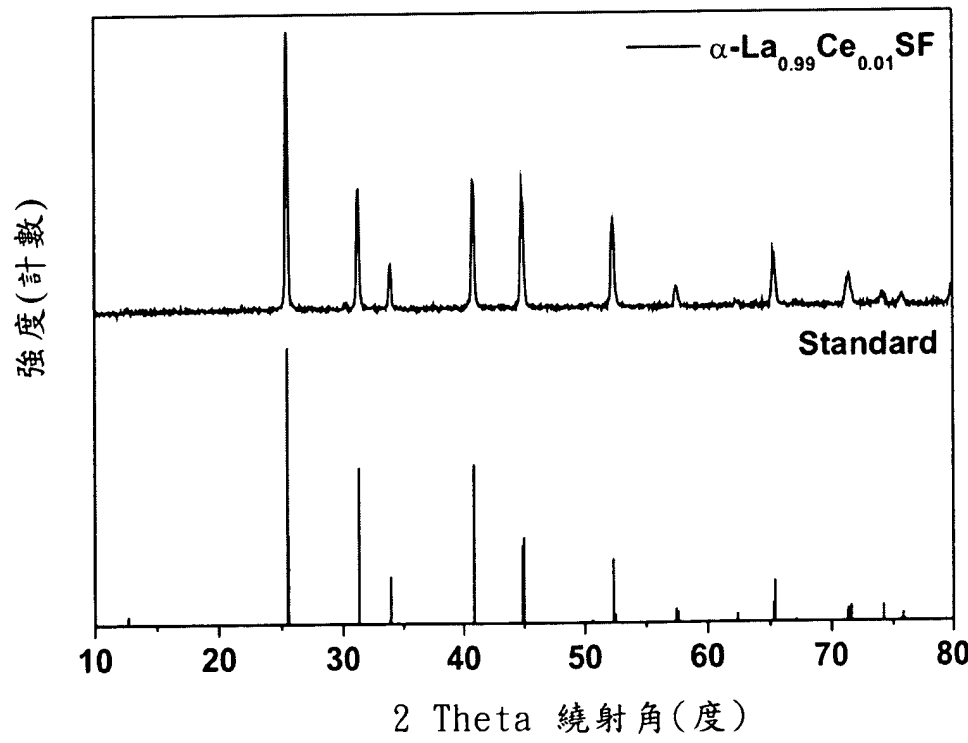
第 4 圖



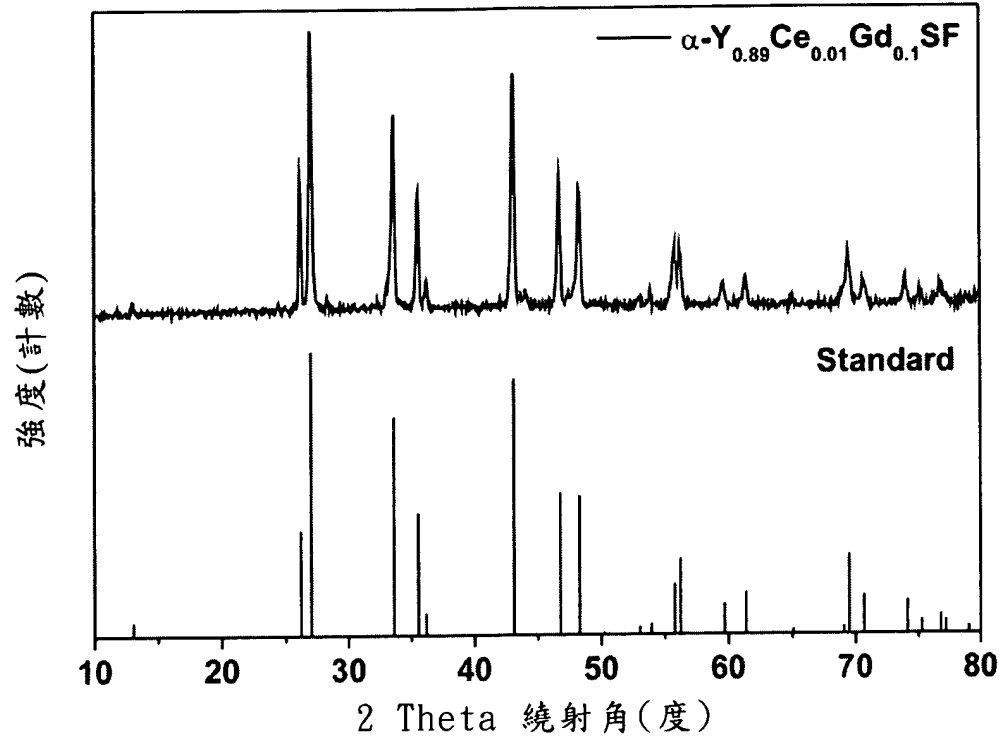
第 5 圖



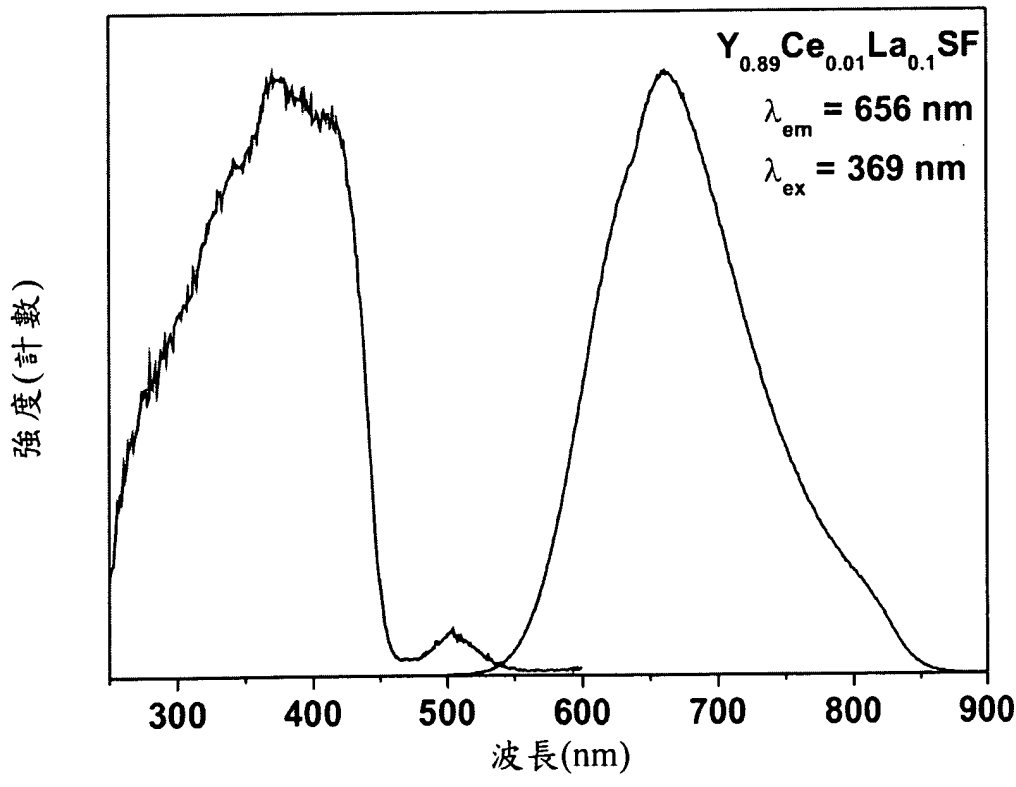
第 6 圖



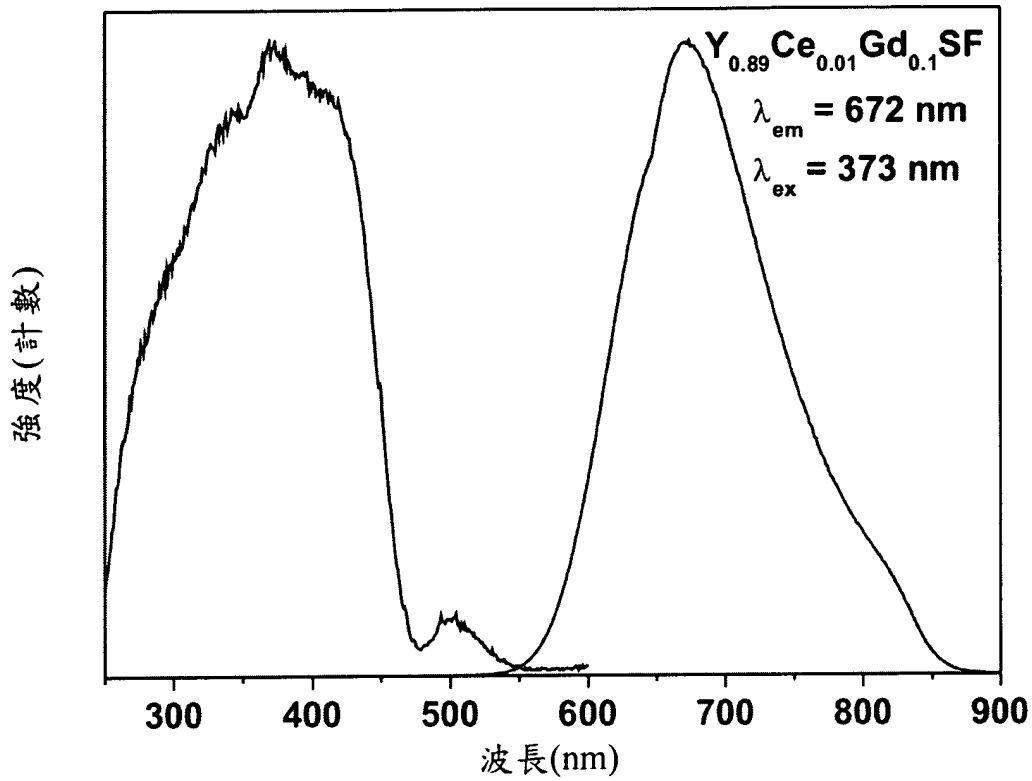
第 7 圖



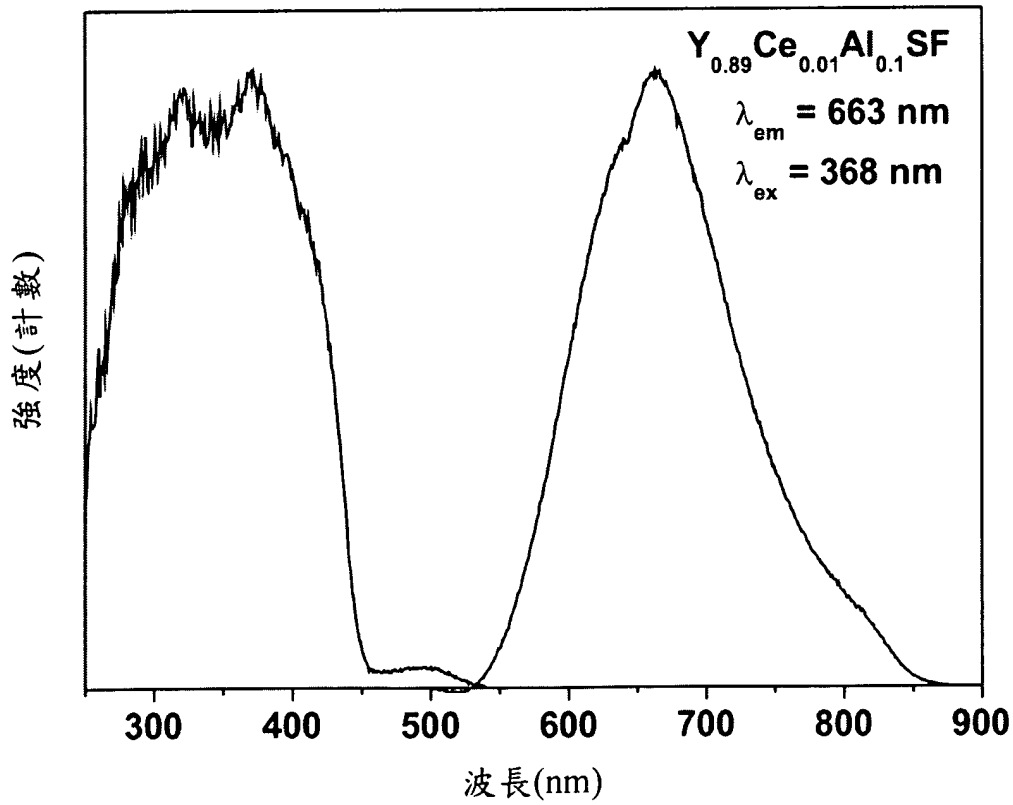
第 8 圖



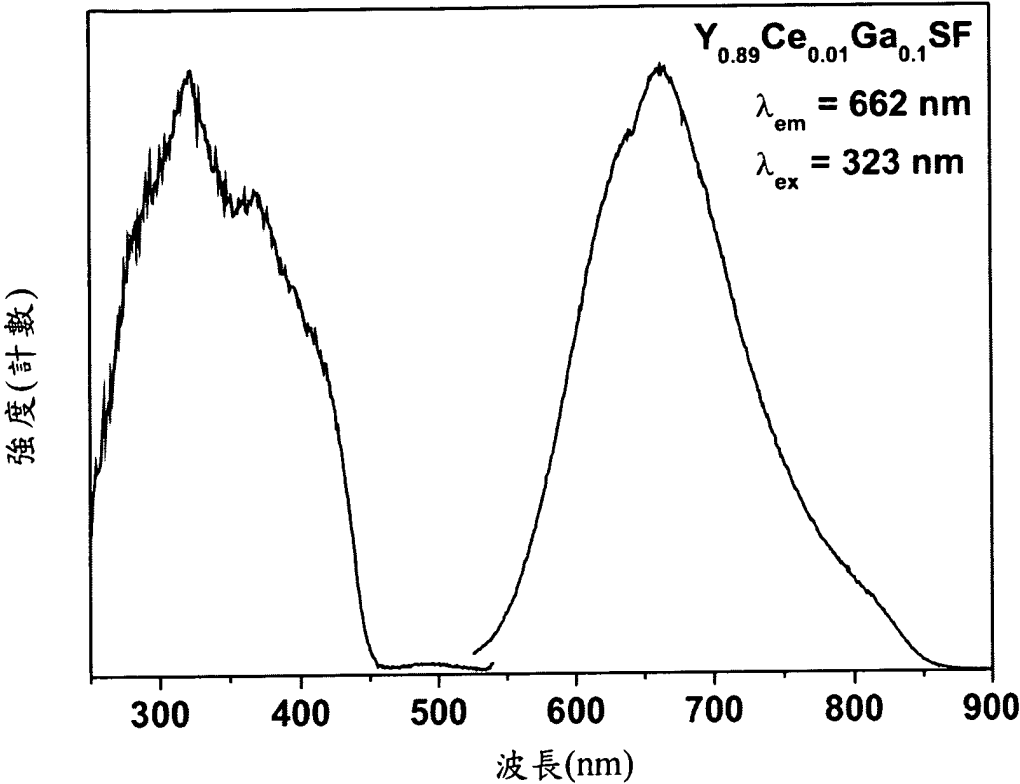
第 9 圖



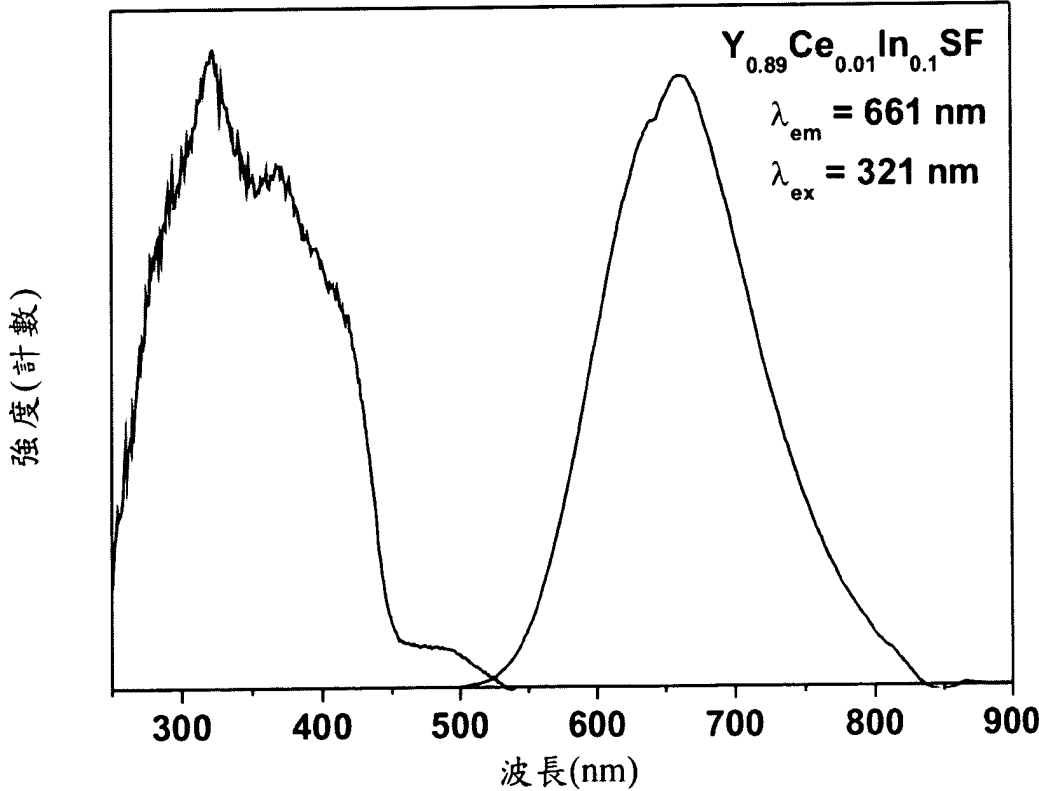
第 10 圖



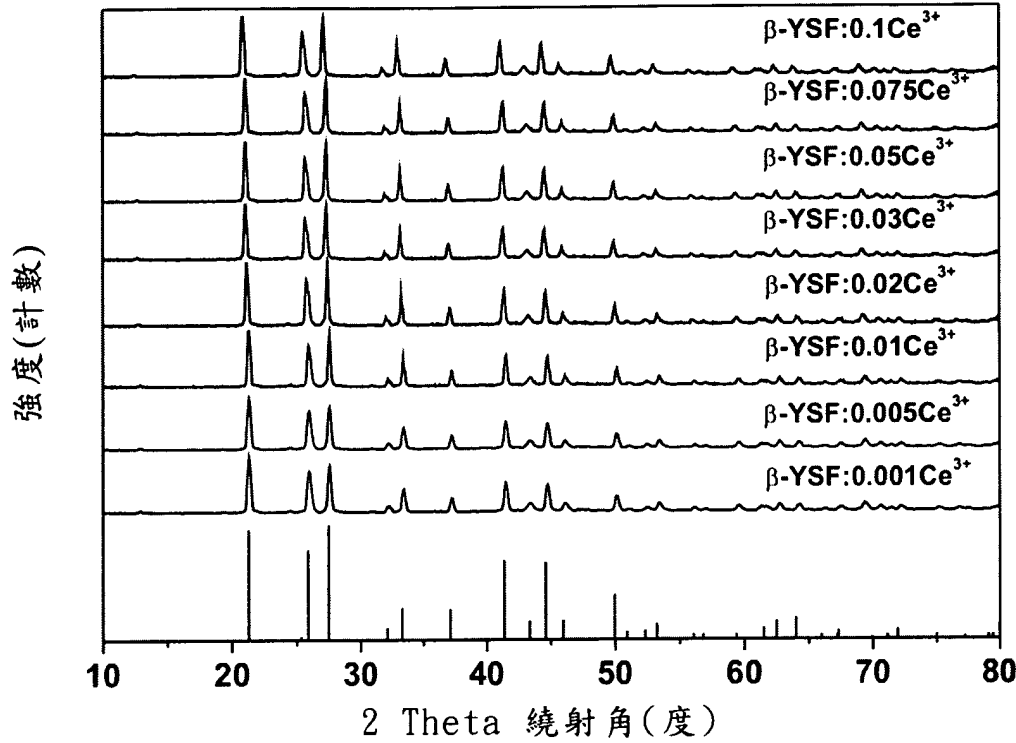
第 11 圖



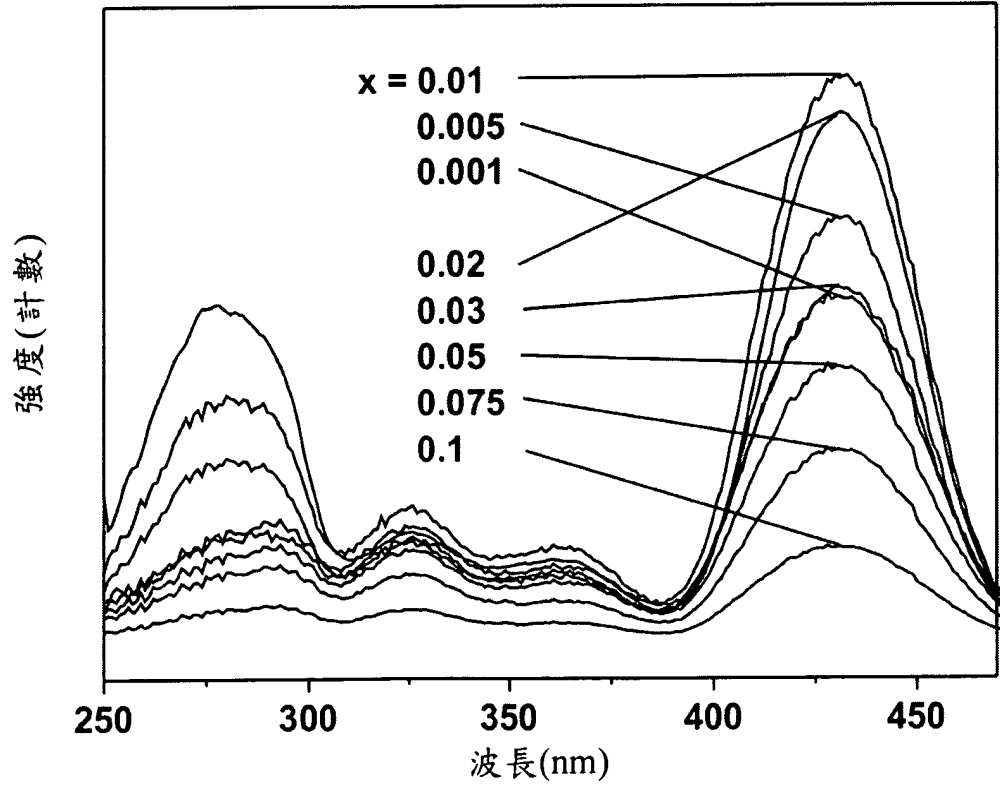
第 12 圖



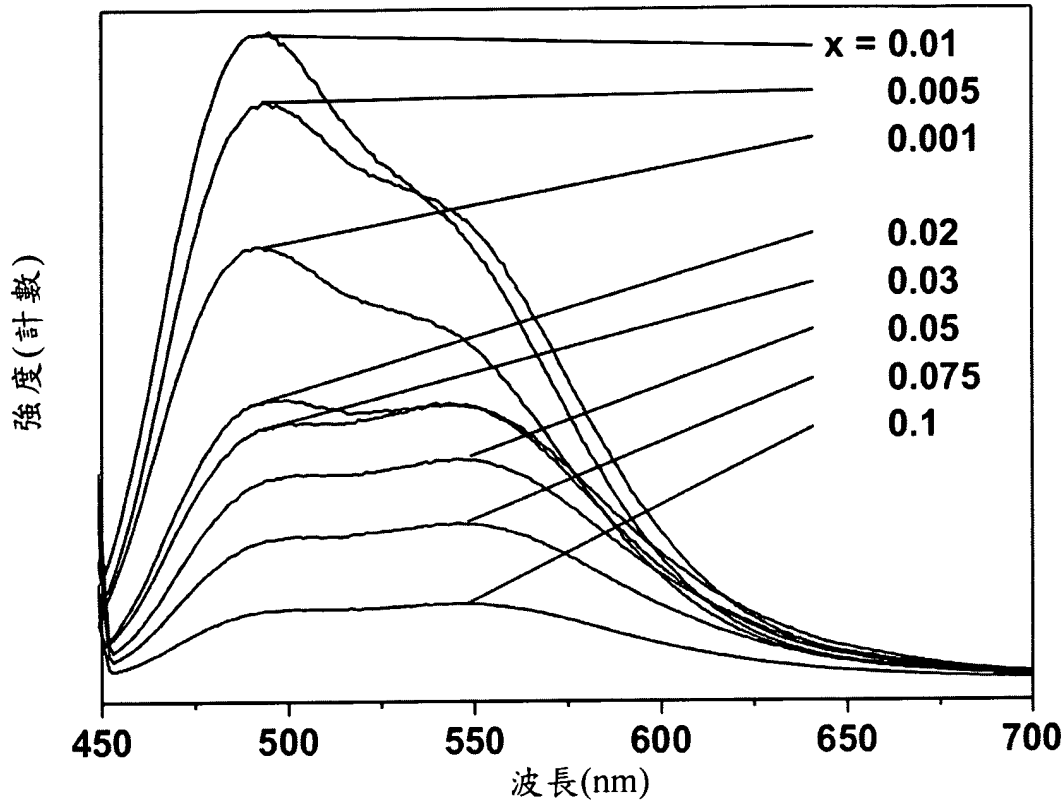
第 13 圖



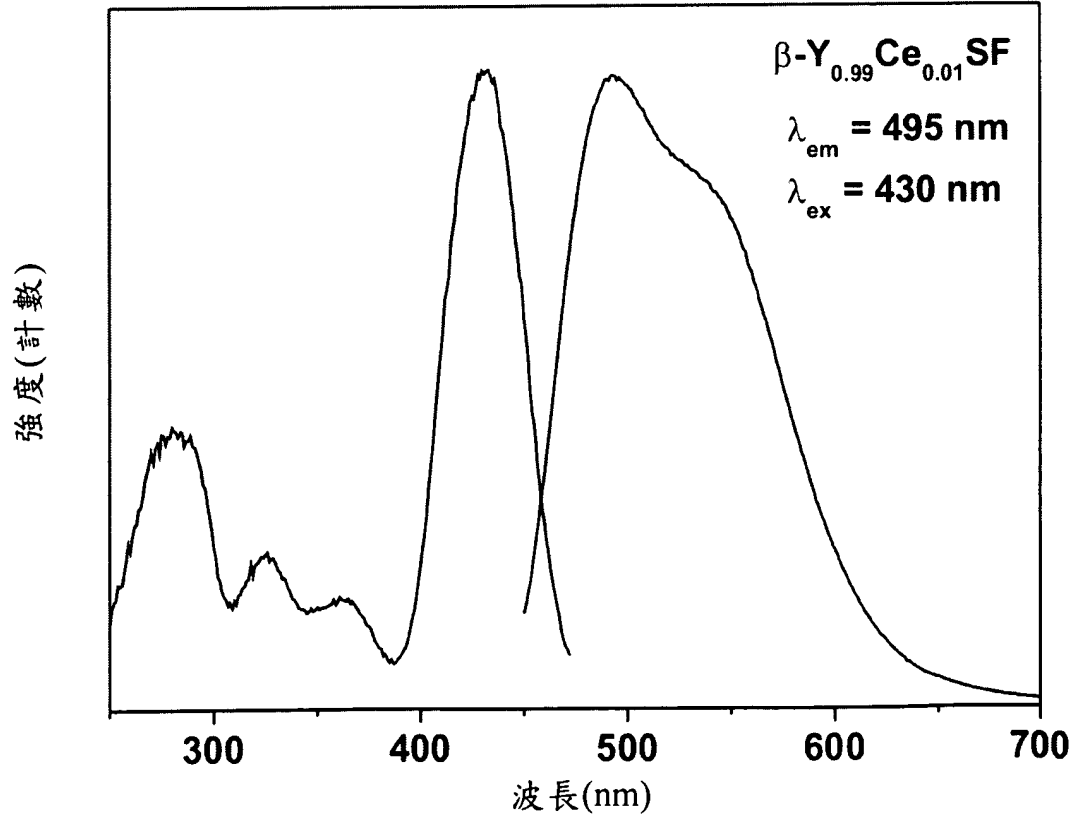
第 14 圖



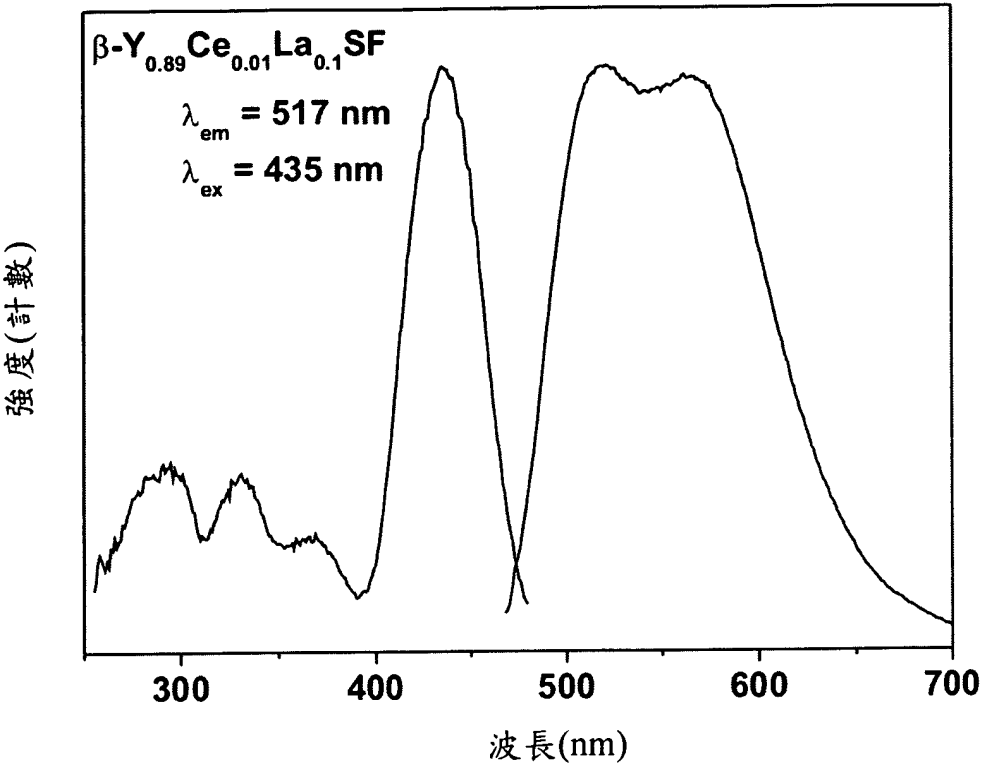
第 15 圖



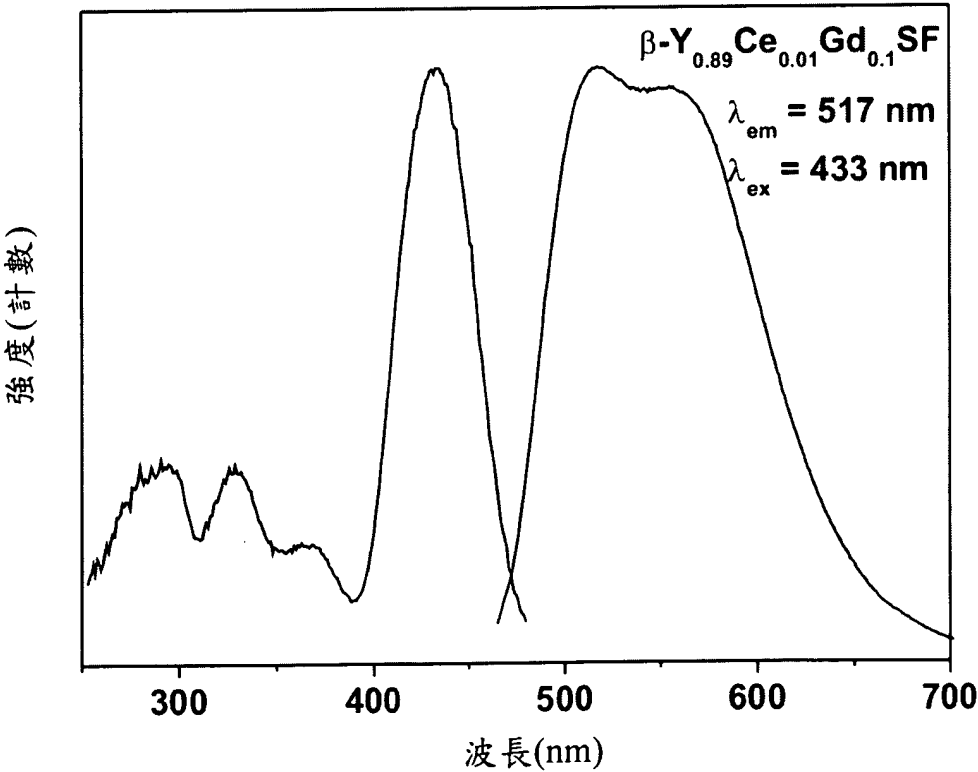
第 16 圖



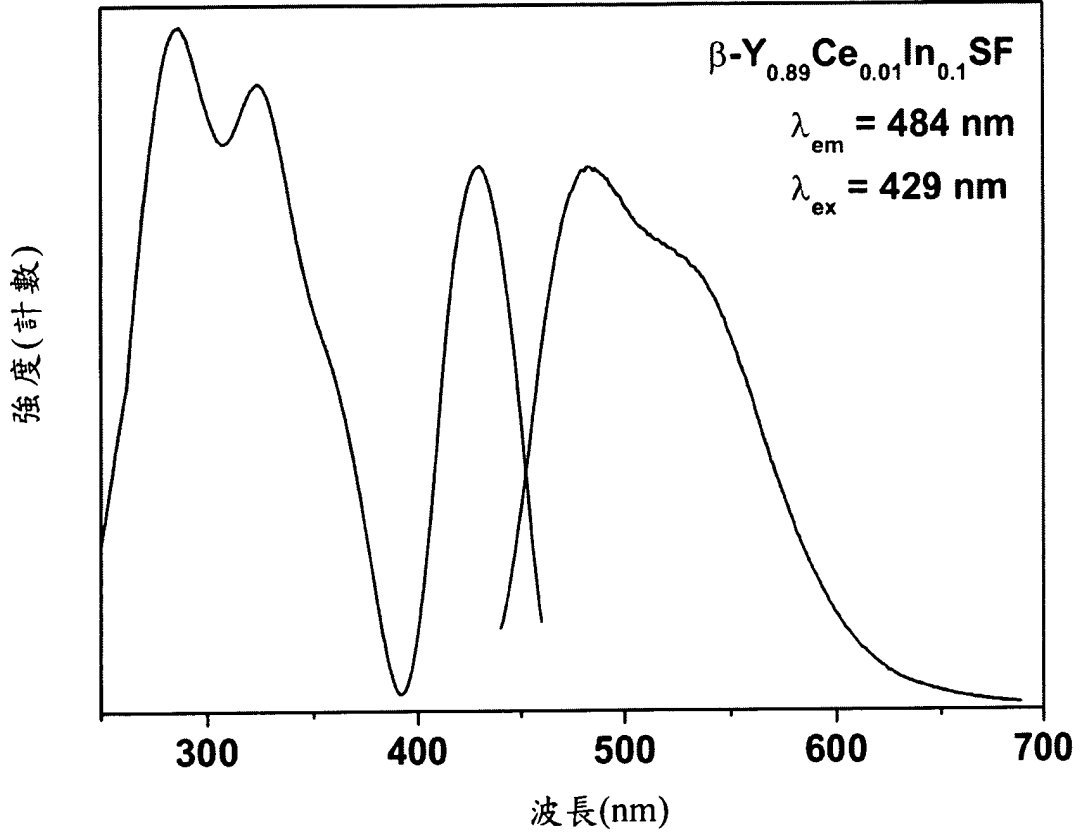
第 17 圖



第 18 圖



第 19 圖



第 20 圖