



(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 I424048 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：100109946

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : C09K11/84 (2006.01)

H01L33/50 (2010.01)

(30)優先權：2010/12/27 美國

12/978,761

(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

(56)參考文獻：

TW 201028459A

JP 2003-500328A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 0 頁

(54)名稱

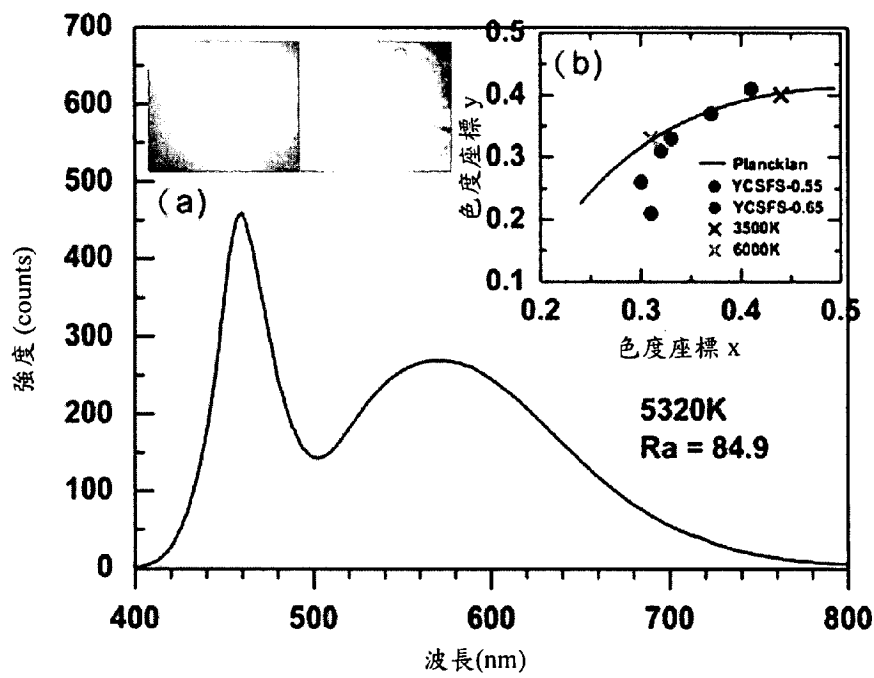
氟硫化物黃光螢光材料、製備方法及其白光發光二極體

YELLOW FLUOROSULFIDE PHOSPHORS, PREPARATION METHOD AND WHITE-LIGHT
 EMITTING DIODE THEREOF

(57)摘要

本發明揭露一種新穎的氟硫化物黃光螢光材料，其具有 $(A_{1-x-y} Ce_x B_y)_2 Ca_{1-z} Sr_z F_4 S_2$ 化學通式及四方晶系結構。其中的 A 及 B 可為除了 Ce 之外之相異的稀土金屬，且 x、y、z 的數值範圍分別為 $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。另揭露上述螢光材料之製備方法及其白光發光二極體之應用。

A novel yellow phosphor of a fluorosulfide having a chemical formula of $(A_{1-x-y} Ce_x B_y)_2 Ca_{1-z} Sr_z F_4 S_2$ and a tetragonal crystal phase is disclosed, wherein A and B are different rare earth metals other than Ce, the values of x, y, z are $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, and $0 \leq z \leq 1$, respectively. A preparation method of the fluorosulfide and white-light emitting diode application thereof are also disclosed.



第 5 圖

YCSFS-0.55 . . .
(Y_{0.99} Ce_{0.01})₂ Ca_{0.65}
Sr_{0.55} F₄ S₂
YCSFS-0.65 . . .
(Y_{0.99} Ce_{0.01})₂ Ca_{0.55}
Sr_{0.65} F₄ S₂

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：100109946

※申請日：100. 3. 23

※IPC 分類：C09K11/82 (2006.01)
H01L33/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氟硫化物黃光螢光材料、製備方法及其白光發光二極體

Yellow Fluorosulfide Phosphors, Preparation Method
and White-Light Emitting Diode Thereof

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種新穎的氟硫化物黃光螢光材料，其具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 化學通式及四方晶系結構。其中的 A 及 B 可為除了 Ce 之外之相異的稀土金屬，且 x、y、z 的數值範圍分別為 $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。另揭露上述螢光材料之製備方法及其白光發光二極體之應用。

三、英文發明摘要：

A novel yellow phosphor of a fluorosulfide having a chemical formula of $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ and a tetragonal crystal phase is disclosed, wherein A and B are different rare earth metals other than Ce, the values of x, y, z are $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, and $0 \leq z \leq 1$, respectively. A preparation method of the fluorosulfide and white-light emitting diode application thereof are also disclosed.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(5)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

YCSFS-0.55： $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{0.65}Sr_{0.55}F_4S_2$

YCSFS-0.65： $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{0.55}Sr_{0.65}F_4S_2$

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種黃光螢光材料，且特別是有關於一種氟硫化物之黃光螢光材料。

【先前技術】

自從在 20 世紀初期發明以 InGaN 為基礎之發光二極體晶片後，商業應用上之白光發光二極體 (white light-emitting diodes; WLEDs) 已經有了長足的進展。藉由結合 InGaN 晶片所發出的藍光與以 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) 為主之材料所發出的黃光，其所產生白光之發光效率、演色性與色溫調控已經超越了白熱燈泡，甚至可與傳統螢光燈相比較。與傳統光源比起來，白光發光二極體為一種節能、長壽又環保的光源。但是，白光發光二極體的光色品質在白光色調調整 (white hue tunability)、色溫及演色 (color rendering) 性仍待改進，而且這些性質皆與日常的照明有關。

目前白光發光二極體所使用之大部分螢光材料，大多無法達到最適白光之要求，而且在紅光區域的演色性相當不足。因此，需要為白光發光二極體找到新材料以來滿足對高演色性白光品質的要求。

【發明內容】

因此，本發明之一態樣是在提供一種具有氟硫化物之黃光螢光材料，其具有 $(\text{A}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{B}_y)_2\text{Ca}_{1-z}\text{Sr}_z\text{F}_4\text{S}_2$ 的化學通

式及四方晶系結構。其中的 A 及 B 可為除了 Ce 之外之相異的稀土金屬，且 x 、 y 、 z 的數值範圍分別為 $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。

依據本發明一實施例，前述之稀土金屬可為 Sc、Y 或鑷系金屬。前述之鑷系金屬可為 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。

依據本發明另一實施例，當 $y=0$ 時，上述之黃光螢光材料具有 $(A_{1-x}Ce_x)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的化學通式。

依據本發明又一實施例，當 $y=z=0$ 時，該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。

依據本發明再一實施例，當 $y=0$ 且 $z=1$ 時，該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x}Ce_x)_2SrF_4S_2$ 的化學通式。

依據本發明再一實施例，當 $z=0$ 時，上述之黃光螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。

依據本發明再一實施例，當 $z=1$ 時，上述之黃光螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2SrF_4S_2$ 的化學通式。

本發明之另一態樣為提供一種白光發光二極體，其包含一種藍光光源或一種藍光螢光材料，以及前述之任一種氟硫化物的黃光螢光材料。

上述摻雜 Ce^{3+} 之氟硫化物之黃光螢光材料，應用於白光發光二極體上，可使之產生色系較暖之白光。

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。

對於大部分摻雜有 Ce^{3+} 的螢光材料，因其具有宇稱選擇律 (parity selection rule) 所允許之 4f-5d 躍遷發光，發光範圍為紫外光至紅光，而其發光波長範圍則與主體晶格 (host lattice) 結構及 Ce^{3+} 所處格位之大小、對稱性及配位數有關。事實上， Ce^{3+} 的發光顏色可藉由改變其晶場強度 (crystal field strength) 來控制發光波長範圍。舉例來說，摻雜 Ce^{3+} 的 $\text{Ca}(\text{Si}, \text{Al})\text{N}_2:\text{Ce}^{3+}$ 可放射紅光， $(\text{La}, \text{Gd})\text{Sr}_2\text{AlO}_5:\text{Ce}^{3+}$ 可放射黃光， $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Sc}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ 則可放射綠光。

近幾年來，雖有研究指出摻雜 Ce^{3+} 之氟氧化物可應用於白光發光二極體上，但卻沒有氟硫化物發光學的相關研究。而氟硫化物中的 $\text{Y}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 結構與 $\text{Sm}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 結構相同， $\text{Sm}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 為第一個被提出的新穎氟硫化合物色料。因在氟硫化物晶格中，稀土金屬離子周圍存在配位的氟及硫原子，可結合兩者的鍵結特性而具有特殊的發光性質及化學性質。

具有氟硫化物之黃光螢光材料

在此提供一種氟硫化物黃光螢光材料，其具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的化學通式，以適當波長激發可放出黃光，其色度座標值為 $(0.30 - 0.60, 0.30 - 0.60)$ 。上述 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的晶格結構類似 $Y_2CaF_4S_2$ ，是一種四方(tetragonal)晶系結構(空間群第 139 號 $I4/mmm$)，其中的 A^{3+} 、 Ce^{3+} 與 B^{3+} 為 $Y_2CaF_4S_2$ 中 Y^{3+} 的等價取代，同時 Sr^{2+} 為 $Y_2CaF_4S_2$ 中 Ca^{2+} 之等價取代。因 Ce^{3+} 負責放射黃光，故其 x 值範圍為 $0 < x \leq 1$ ，而 y 與 z 值範圍為 $0-1$ 。上述之 A 及 B 可為除了 Ce 之外相異的三價稀土金屬離子，其元素例如可為 Sc 、 Y 或鑷系金屬。前述之鑷系金屬則例如可為 La 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 或 Lu 。

當 y 與 z 分別等於 0 或等於 1 時，可得到不同 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的化學通式。舉例來說，當 $y=0$ 時，為 $(A_{1-x}Ce_x)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的化學通式。當 $z=0$ 時，為 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。當 $z=1$ 時，上述之黃光螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2SrF_4S_2$ 的化學通式。當 $y=z=0$ 時，為 $(A_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。當 $y=0$ 且 $z=1$ 時，為 $(A_{1-x}Ce_x)_2SrF_4S_2$ 的化學通式。

具有氟硫化物之黃光螢光材料的製備方法

在此亦提供上述 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 黃光螢光材

料的製備方法。首先，根據欲合成摻雜 Ce^{3+} 的氟硫化物黃光螢光材料之化學式，計算各元素的化學計量比例，秤取含有 Ce、除 Ce 外之稀土金屬、Ca 及 Sr 之至少一金屬氟化物及至少一金屬硫化物。舉例來說， Y^{3+} 可選擇 YF_3 或 Y_2S_3 為其來源， Ca^{2+} 可選擇 CaS 或 CaF_2 為其來源。根據本發明之一實施方式，產物 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的反應原料即為 YF_3 、 Y_2S_3 、 CaF_2 以及 CeF_3 。

然後將秤取的金屬硫化物及金屬氟化物研磨混合直至呈現均勻狀態。接下來，在低壓接近真空的環境下或在壓力 1 atm 之惰性氣體或氮氣環境下煅燒上述之混合物，其溫度為 900 – 1100 °C，直至得到具有純晶相的產物為止，並讓此產物進行粉末 X 光繞射圖譜檢測。

實施例一：使用不同的 A^{3+} 以合成 $(\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$

當 $y=z=0$ 時，可得 $(\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的化學通式。而下述實驗例中之 A 為 Y、La、Sm、Eu、Gd 或 Tb，且 x 為 0.01，並利用上述之製備方法製得。

第 1A 圖及第 1C 圖分別為實驗例 1-2 之粉末 X 光繞射圖譜。第 2A 圖為實驗例 1 之光激發光譜與光致發光光譜。表一為實驗例 1-6 之相關光激發與光致發光數據。

表一： $(\text{A}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的相關光激發與光致發光數據，其中 A 為 Y、La、Sm、Eu、Gd 或 Tb。

實驗例	9 配位之	激發範圍	發光範圍	色度
-----	-------	------	------	----

		原子半徑 (Å)	(激發處) (nm)	(發光處) (nm)	座標 (x, y)
1	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	1.075	250-547 (300, 337, 470)	500-800 (590)	(0.53, 0.46)
2	$(La_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	1.216	250-542 (338, 468)	500-800 (588)	(0.50, 0.48)
3	$(Sm_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	1.132	250-542 (341, 470)	500-800 (589)	(0.53, 0.45)
4	$(Eu_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	1.12	250-545 (335, 471)	503-800 (591, 623)	(0.53, 0.45)
5	$(Gd_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	1.107	250-545 (335, 472)	512-800 (595)	(0.54, 0.47)
6	$(Tb_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	1.095	250-545 (335, 471)	503-800 (548, 591)	(0.53, 0.45)

比較第 1A 圖及第 1C 圖，僅有 A^{3+} 不同，其中第 1A 圖為 Y^{3+} ，第 1C 圖為 La^{3+} 。替換不同大小的 A^{3+} ，可用以改變 Ce^{3+} 的結構環境，進而改變 Ce^{3+} 之 5d 能階的晶場分裂。因 Y^{3+} 與 La^{3+} 皆與氟硫化物之主體晶格相容，此取代可能使材料具有不同的發光效率及演色性。

在表一中，可發現僅 1 mol% 的 Ce^{3+} 即具有極寬的激發區域與發光區域，故一系列摻雜 Ce^{3+} 的氟硫化物可搭配 UV-藍光的激發光源，進一步應用於螢光粉轉換白光發光二極體(phosphor converted light emitting diode; pc-LED)。

再者，在 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$ 之光激發、光致發光之波長範圍及色度座標中，其波長僅稍微偏藍位移或偏紅位移。一般來說，若三價金屬離子的取代(例如 La^{3+} 的取代)使 Ce-S 鍵結變長，會導致發光波長減少而造成藍位移的現

象。相反地，若離子取代後造成 Ce-S 鍵結縮短，則會導致發光波長增加而造成紅位移的現象。所以， Ce^{3+} 所感受的晶場強度會受到不同三價稀土金屬離子取代的影響，導致發光波長藍位移或紅位移。

然而，不同的 A^{3+} 對其光激發、光致發光之波長範圍及色度座標之影響極小，由此可知不同的 A^{3+} 僅稍微影響氟硫化物的晶格大小及四方晶系的高寬比(aspect ratio)。

實施例二：以 Sr^{2+} 來逐步取代
 $(\text{A}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 中之 Ca^{2+}

當 $y=z=0$ 時，可得 $(\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 的化學通式，當 $y=0$ 且 $z=1$ 時，即以 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} ，可得 $(\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 的化學通式。而本系列實驗例之化學通式為 $(\text{A}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Ca}_{1-z}\text{Sr}_z\text{F}_4\text{S}_2$ ，其中 A 為 Y 或 La，x 為 0.01，z 為 0、0.1、0.5 及 1，並利用上述之製備方法製得。

第 1A-1D 圖分別為實驗例 1、9、2 與 10 之 XRD 粉末繞射光譜。第 2A-2C 圖分別為實驗例 1、8 與 9 之光激發與光致發光光譜。表二為相關實驗例之光激發與光致發光數據。

表二： $(\text{A}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{Ca}_{1-z}\text{Sr}_z\text{F}_4\text{S}_2$ 的相關光激發與光致發光數據

實驗例	激發範圍 (激發處)	發光範圍 (發光處)	色度 座標
-----	---------------	---------------	----------

		(nm)	(nm)	(x, y)
1	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	250-547 (300, 337, 470)	500-800 (590)	(0.53, 0.46)
7	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-545 (300, 335, 467)	503-800 (585)	(0.52, 0.46)
8	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{0.5}Sr_{0.5}F_4S_2$	250-540 (331, 461)	500-800 (576)	(0.45, 0.47)
9	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$	250-543 (299, 335, 441)	480-800 (553)	(0.42, 0.53)
2	$(La_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$	250-542 (338, 468)	500-800 (588)	(0.50, 0.48)
10	$(La_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$	250-539 (289, 330, 439)	475-800 (550)	(0.40, 0.49)

在第 1A-1D 圖中，即 Y 系列(實驗例 1 與 9)及 La 系列(實驗例 2 與 10)中，可知 $(A_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 之晶相並未因 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 而改變，且此系列實驗例之晶相皆與 $Y_2CaF_4S_2$ 相同，為四方晶系結構。然而， Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 後，XRD 繞射峰會往低角度偏移，是因為 Ca^{2+} 與 Sr^{2+} 之八配位的原子半徑分別為 1.12 Å 與 1.26 Å，即 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 後會增加晶格體積所致。

在第 2A-2C 圖中，可知其光激發與光致發光光譜皆有藍位移的現象。其藍位移現象也可從表二中 Y 系列(實驗例 1、7-9)與 La 系列(實驗例 2 與 10)得知。造成藍位移的原因，是因為用 Sr^{2+} 取代 Ca^{2+} 會增加晶格體積。在這些實例中， Ce^{3+} 會因為晶格變大而具有較弱的晶場分裂，因而提升其最低能量的 5d 能階。因此觀察到激發與發光光譜之藍位移現象是十分合理的。

在表二中，當 $(A_{1-x}Ce_x)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 中之 z 值變大時，因其發光顏色由橘色變為黃綠色，使色度座標中之 x 值減少， y 值增加。

實施例三：以 B^{3+} 部分取代 $(A_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 中之 A^{3+}

當 $y=z=0$ 時，可得 $(A_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。而本系列實驗例是以 10 mol% 之第二種稀土金屬離子 B^{3+} 取代第一種稀土金屬離子 A^{3+} ，其化學通式為 $(A_{0.9-x}Ce_xB_{0.1})_2CaF_4S_2$ 。其中第一種稀土金屬離子 A 為 Y ，第二種稀土金屬離子 B 為 Sc 、 La 、 Sm 、 Eu 、 Gd 或 Tb ， x 為 0.01。本系列實驗例係利用上述之製備方法製得。表三為相關實驗例之光激發與光致發光數據。

表三： $(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})_2CaF_4S_2$ 的相關光激發與光致發光數據

實驗例		激發範圍 (激發處) (nm)	發光範圍 (發光處) (nm)	色度 座標 (x, y)
11	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sc_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-537 (333, 466)	520-800 (588)	(0.50, 0.48)
12	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}La_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-538 (335, 467)	520-800 (588)	(0.51, 0.48)
13	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sm_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-540 (349, 467)	510-800 (589)	(0.52, 0.48)
14	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Eu_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-539	514-800	(0.52,

		(357, 468)	(589, 624)	0.45)
15	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Gd_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-545 (358, 468)	511-800 (594)	(0.53, 0.47)
16	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-539 (356, 468)	520-800 (548, 589)	(0.52, 0.46)

表三中之實施例的光激發、光致發光區域及色度座標類似於實施例一(上述表一)的結果，表示以第二種稀土金屬離子 B^{3+} 部分取代第一種稀土金屬離子 A^{3+} ，對其光致發光性質影響極小。

實施例四：以 Sr^{2+} 取代 $(A_{1-x}Ce_xB_y)_2CaF_4S_2$ 中之 Ca^{2+}

上述實施例三(實驗例 11-16)之 $(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})_2CaF_4S_2$ ，再以 Sr^{2+} 取代其中之 Ca^{2+} 來探討晶格變大對發光的影響，其結果如表四所示。第 3A-3C 圖分別為實驗例 12、18 與 23 之光激發與光致發光光譜。

表四： $(Y_{0.89}Ce_{0.01}B_{0.1})_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的相關光激發與光致發光數據

實驗例		激發範圍 (激發處) (nm)	發光範圍 (發光處) (nm)	色度 座標 (x, y)
11	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sc_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-537 (333, 466)	520-800 (588)	(0.50, 0.48)
17	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sc_{0.1})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-545 (300, 334, 465)	503-800 (585)	(0.52, 0.46)

12	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}La_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-538 (335, 467)	520-800 (588)	(0.51, 0.48)
18	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}La_{0.1})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-546 (298, 331, 467)	505-800 (585)	(0.52, 0.45)
23	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}La_{0.1})_2SrF_4S_2$	250-538 (365, 473)	520-800 (594)	(0.52, 0.48)
13	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sm_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-540 (349, 467)	510-800 (589)	(0.52, 0.48)
19	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Sm_{0.1})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-546 (300, 335, 468)	501-800 (587)	(0.53, 0.45)
14	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Eu_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-539 (357, 468)	514-800 (589, 624)	(0.52, 0.45)
20	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Eu_{0.1})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-546 (299, 332, 466)	509-800 (586, 623)	(0.51, 0.44)
15	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Gd_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-545 (358, 468)	511-800 (594)	(0.53, 0.47)
21	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Gd_{0.1})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-527 (275, 327, 467)	506-800 (587)	(0.50, 0.49)
16	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1})_2CaF_4S_2$	250-539 (356, 468)	520-800 (548, 589)	(0.52, 0.46)
22	$(Y_{0.89}Ce_{0.01}Tb_{0.1})_2Ca_{0.9}Sr_{0.1}F_4S_2$	250-527 (283, 331, 463)	507-800 (547, 588)	(0.51, 0.48)

在表四及第 3A-3C 圖中，可知其光激發與光致發光光譜中發光波長之藍位移現象並不明顯，且其色度座標也幾乎相同，而此結果與上述實施例二不同。比較實施例一與二，可知對於氟硫化物的晶格及其發光能量(emission energy)而言，二價陽離子的影響效應較三價陽離子還大。然而，實施例四顯示其發光能量非單純僅靠晶場影響，還

可能有其他因素會影響發光能量，例如 Ce-S 鍵結之共價-離子特性的百分比。

實施例五： $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$ 與 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$ 光致發光強度的溫度影響

在實施例五中，探討不同溫度對 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$ 與 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$ 的光致發光強度 (photoluminescence intensity; PL intensity) 之影響。第 4 圖顯示商用 $CaS:Ce^{3+}$ 、 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$ 與 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$ 在 25-225°C 溫度範圍之光致發光強度。

在第 4 圖中，發現所有實驗例之光致發光強度會隨溫度升高而下降，可能是因為當熱能增加時，會激發電子到導帶的最低能階而使之離子化。令人驚奇地，相較於二元硫化物 $CaS:Ce^{3+}$ ，三元氟硫化物的熱穩定性較佳。顯示導入氟原子至硫化物的主體晶格中，其較軟聲子模式可減少熱消滅效應。

在第 4 圖中， $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$ 與 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$ 之 ΔE 值估算分別為 0.3741 及 0.3829 eV。上述 ΔE 代表 Ce^{3+} 的電子被激發至 5d 能階所需的活化能。而相較於 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2CaF_4S_2$ ， $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$ 具有較高的活化能，此為 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2SrF_4S_2$ 中之 Ce^{3+} 感受的晶場強度較低之故。

實施例六： $(A_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 之 pc-WLED 應用

在此實施例中，將 $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 之螢光材料應用於製造 pc-WLED 上，其中 z 分別為 0.55 與 0.65，並搭配可發出 460 nm 藍光之 InGaN 藍光發光二極體晶片。第 5(a)圖為 WLED 之典型可見光波長範圍之發光光譜。第 5(b)圖為含有不同比例螢光材料之 WLED 色度座標變化圖。在第 5 圖中， $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{0.65}Sr_{0.55}F_4S_2$ 標記為 YCSFS-0.55， $(Y_{0.99}Ce_{0.01})_2Ca_{0.55}Sr_{0.65}F_4S_2$ 標記為 YCSFS-0.65。第 5 圖中的全可見光光譜為藍光晶片激發螢光材料後而得之，而此 pc-WLED 之演色性指數(color rendering index; CRI)之 Ra 值為 74-85。

表五為 YCSFS-0.55 與 YCSFS-0.65 應用於 pc-WLED 的色度座標、色溫(correlating color temperature; CCT)、演色性指數及發光效率(Luminous)的相關實驗數據。使用 YAG:Ce³⁺螢光材料之習知 pc-WLED，其演色性指數(Ra)為 70-75，色溫為 6900 K。與習知 pc-WLED 相較，本材料具有較高的演色性及較低的色溫，其色度特性表現較傳統螢光材料更好。

表五：替代傳統螢光粉層之 YCSFS-0.55 與 YCSFS-0.65 應用於 pc-LED 後，所測得光學及色度相關特性

螢光粉	厚度	色度座標	色溫	演色係	發光效率
-----	----	------	----	-----	------

	(mm)	(x, y)	(K)	數 (Ra)	(lm/W)
YCSFS-0.55	1	(0.31, 0.21)	6,962	83.5	19.8
	2	(0.33, 0.33)	5,320	84.9	16.7
	3	(0.37, 0.37)	4,201	81.6	14.2
YCSFS-0.65	1	(0.30, 0.26)	8,772	83.9	29.18
	2	(0.32, 0.31)	5,812	85	27
	3	(0.41, 0.41)	3,511	74	17.43

雖然本發明已以實施方式揭露如上，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。

【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 1A-1D 圖分別為實驗例 1、9、2 與 10 之粉末 X 光繞射圖譜。

第 2A-2C 圖分別為實驗例 1、8 與 9 之光激發與光致發光光譜。

第 3A-3C 圖分別為實驗例 12、18 與 23 之光激發與光致發光光譜。

第 4 圖為 $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ 、 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{CaF}_4\text{S}_2$ 與 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{SrF}_4\text{S}_2$ 之發光強度與溫度關係圖。

第 5(a) 圖為使用厚度 0.1 mm 之 $(\text{Y}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})_2\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.55}\text{F}_4\text{S}_2$ 之黃光螢光材料搭配可發出 460 nm 藍光之 InGaN 藍光發光二極體晶片，產生白光所測得之發光光譜。

第 5(b)圖為不同比例之螢光材料之色度座標圖。

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種具有氟硫化物之黃光螢光材料，其具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的化學通式及四方晶系結構，其中 A 與 B 為除 Ce 外之相異的稀土金屬，且 $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ 與 $0 \leq z \leq 1$ 。

2. 如請求項 1 所述之黃光螢光材料，其中該稀土金屬為 Sc、Y 或鑷系元素。

3. 如請求項 2 所述之黃光螢光材料，其中該鑷系元素為 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。

4. 如請求項 1 所述之黃光螢光材料，其中當 $y=0$ 時，該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x}Ce_x)_2Ca_{1-z}Sr_zF_4S_2$ 的化學通式。

5. 如請求項 4 所述之黃光螢光材料，其中當 $z=0$ 時，該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x}Ce_x)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。

6. 如請求項 4 所述之黃光螢光材料，其中當 $z=1$ 時，該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x}Ce_x)_2SrF_4S_2$ 的化學通式。

7. 如請求項 1 所述之黃光螢光材料，其中當 $z=0$ 時，

該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2CaF_4S_2$ 的化學通式。

8. 如請求項 1 所述之黃光螢光材料，其中當 $z=1$ 時，該黃光螢光材料具有 $(A_{1-x-y}Ce_xB_y)_2SrF_4S_2$ 的化學通式。

9. 一種白光發光二極體，包含：

一種藍光光源或一種藍光螢光材料；以及

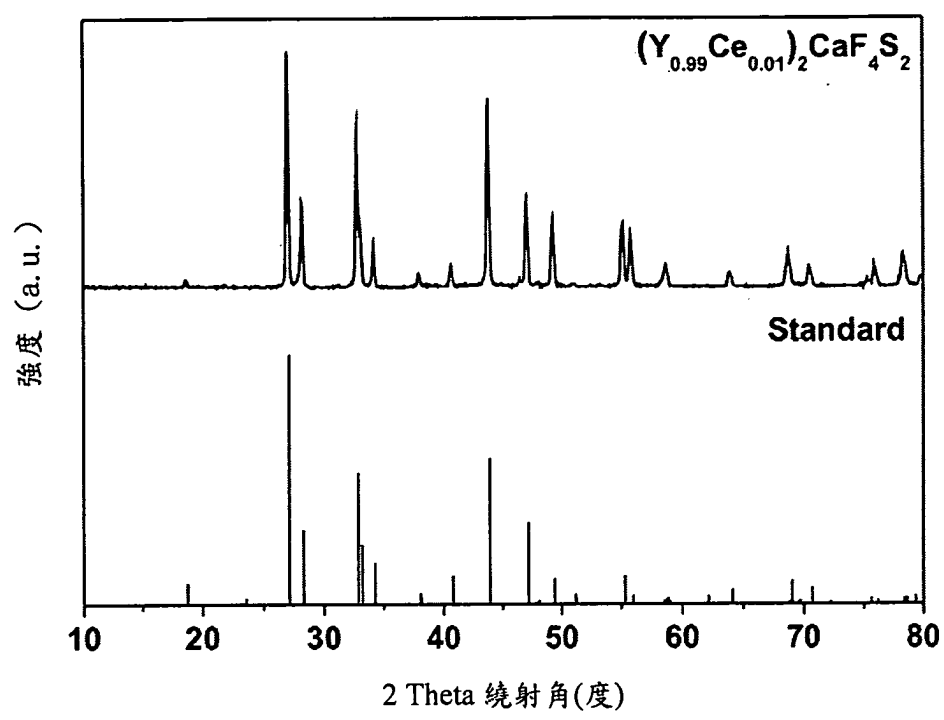
一如請求項 1-8 任一項所述之黃光螢光材料。

10. 一種黃光螢光材料的製備方法，包含：

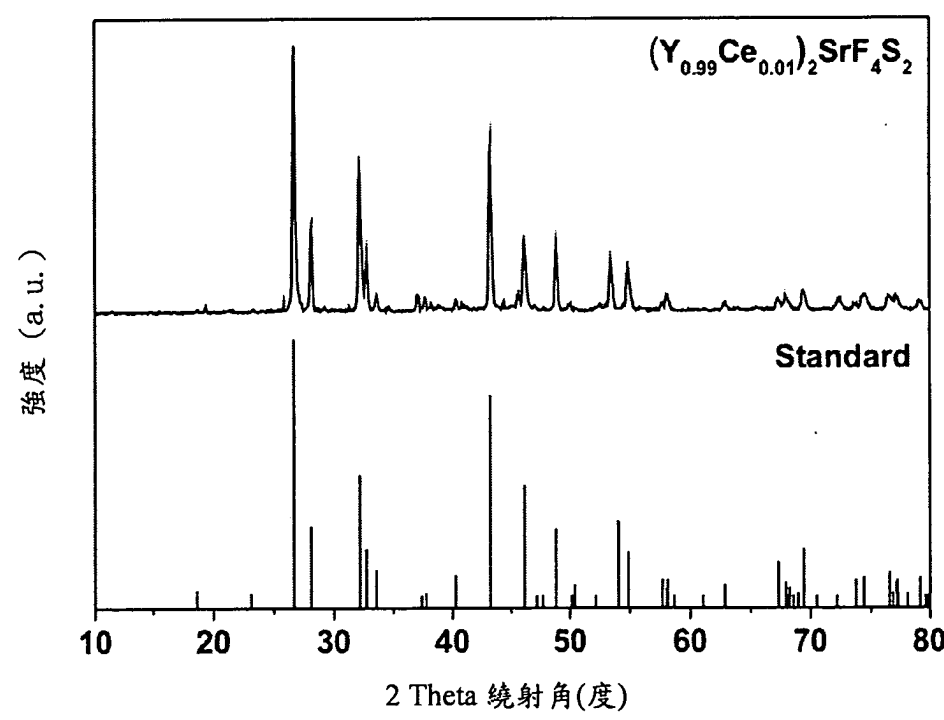
秤取符合如請求項 1-8 任一項所述之黃光螢光材料化學通式所定義的化學計量比例之所需各種金屬元素的金屬氟化物或金屬硫化物，且需秤取至少一金屬硫化物與至少一金屬氟化物；

均勻地研磨上述之金屬硫化物與金屬氟化物以形成一混合物；以及

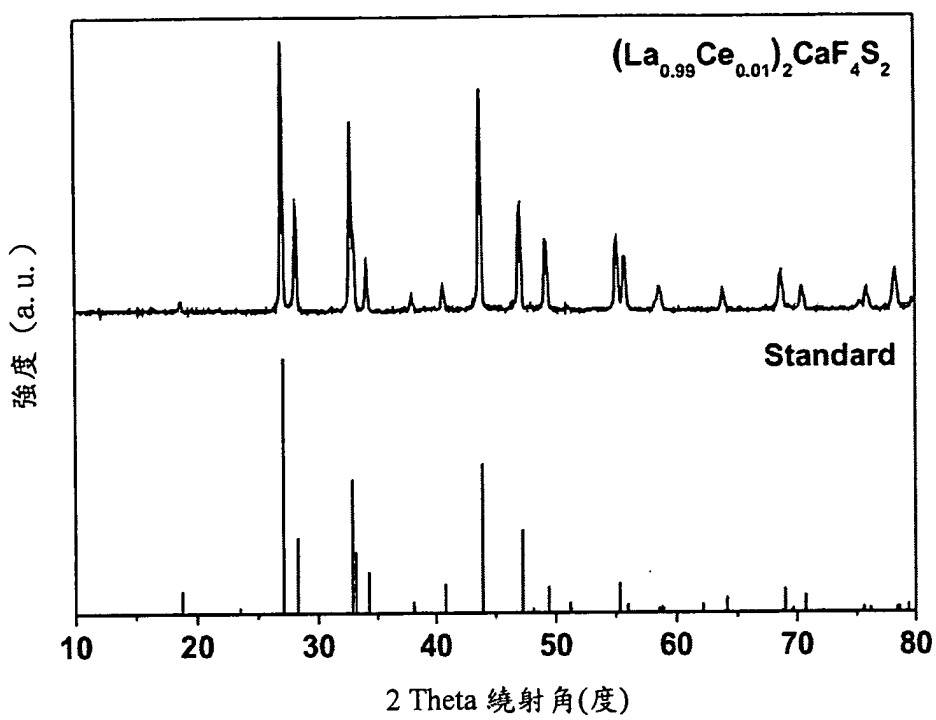
在低壓接近真空的環境中及 $900-1100^{\circ}C$ 下煅燒該混合物，直至得到具有純晶相的產物，以得到如請求項 1-8 任一項所述之黃光螢光材料。



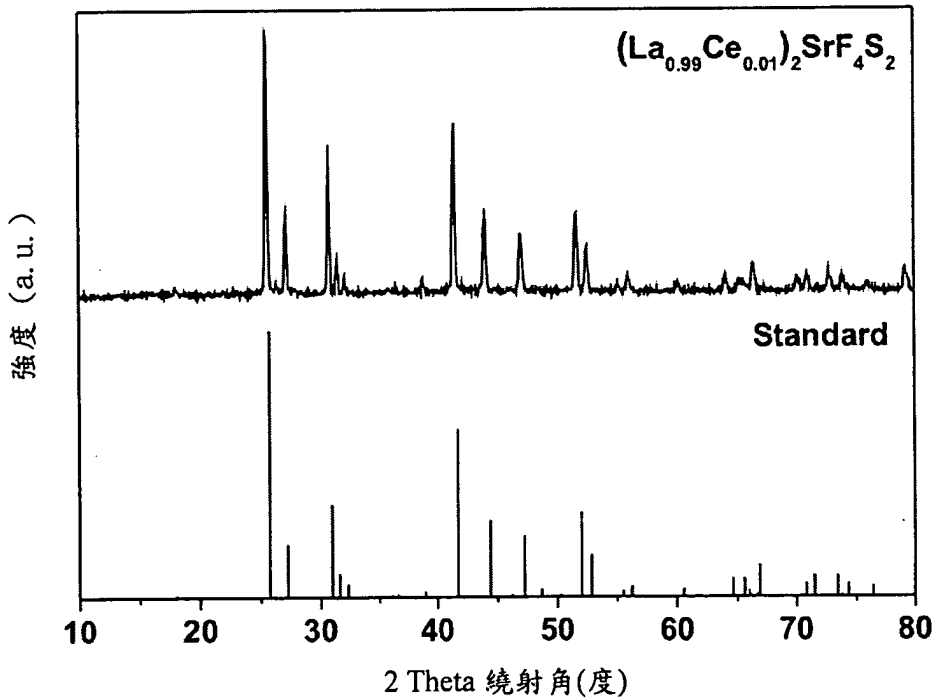
第 1A 圖



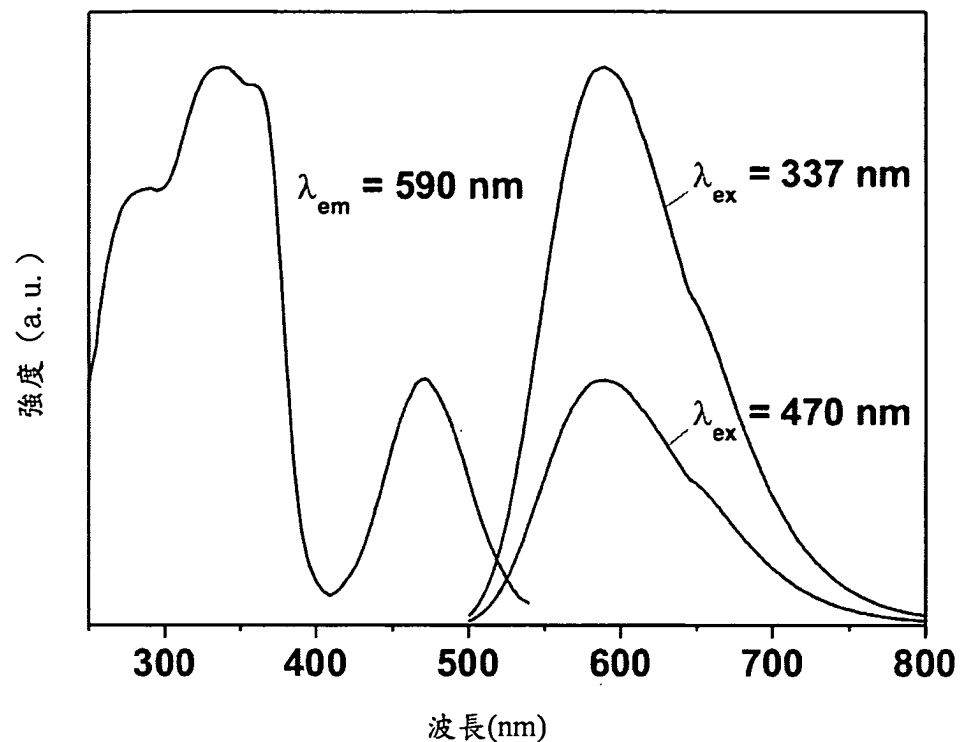
第 1B 圖



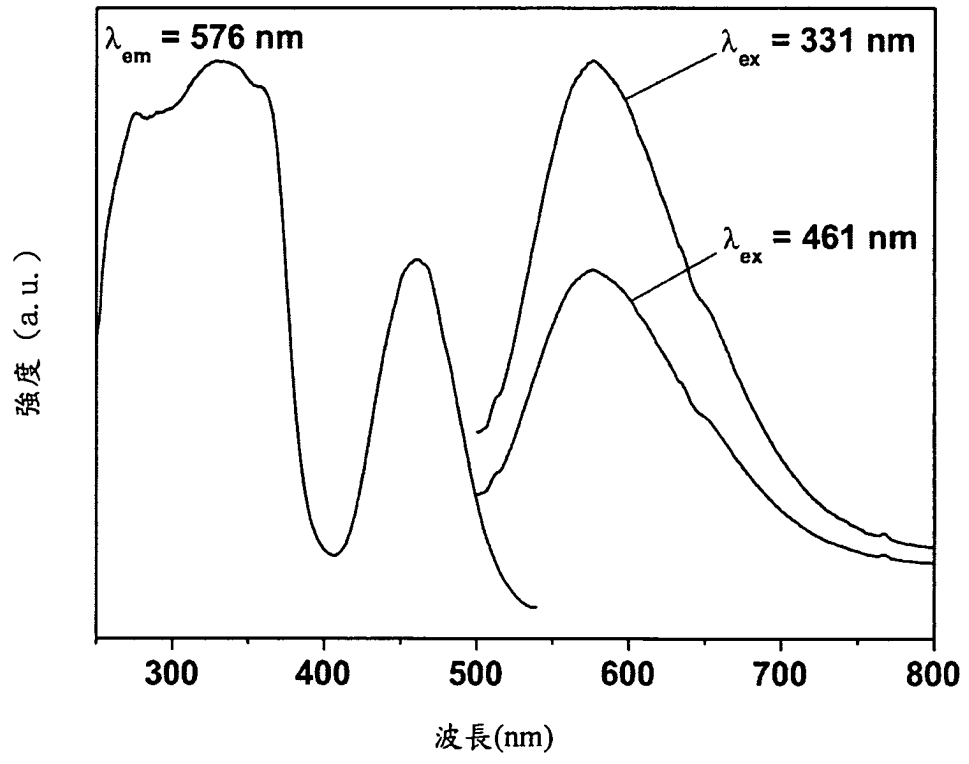
第 1C 圖



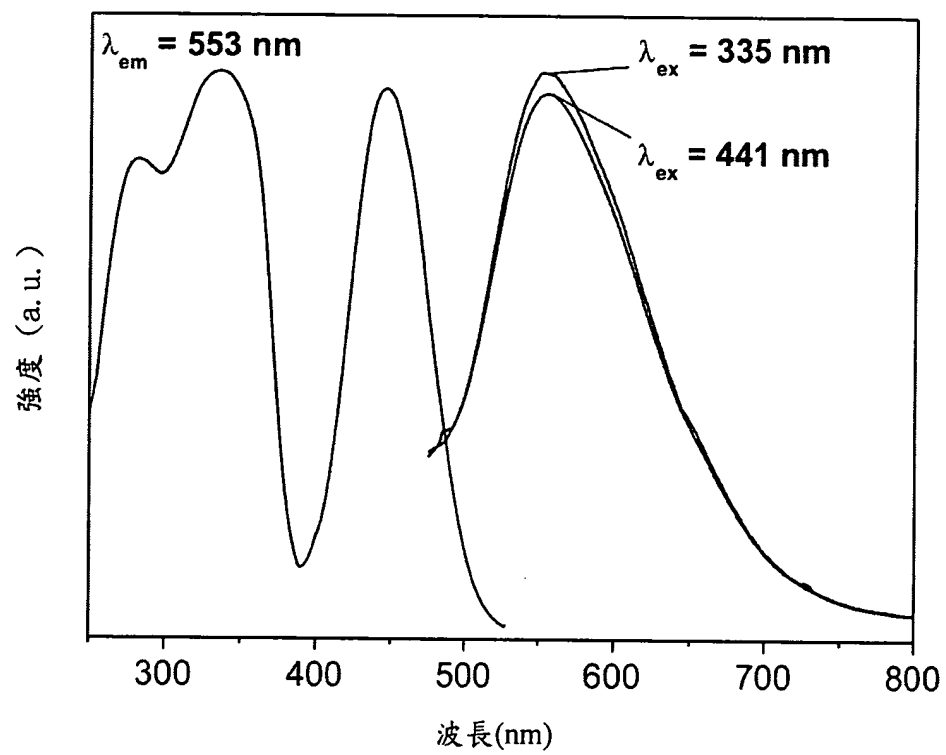
第 1D 圖



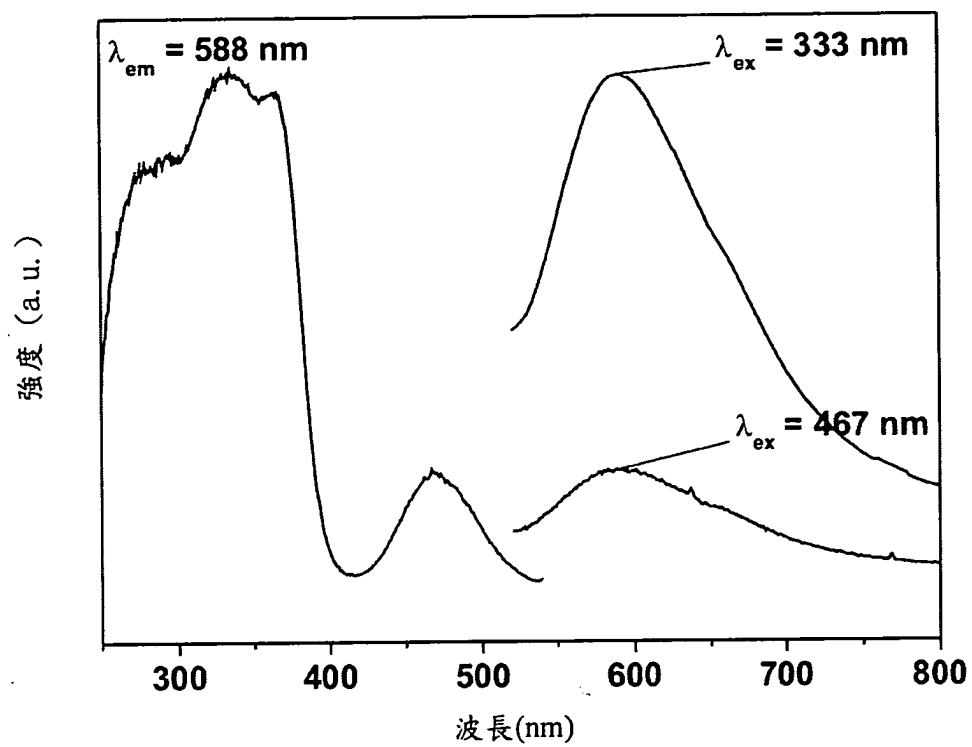
第 2A 圖



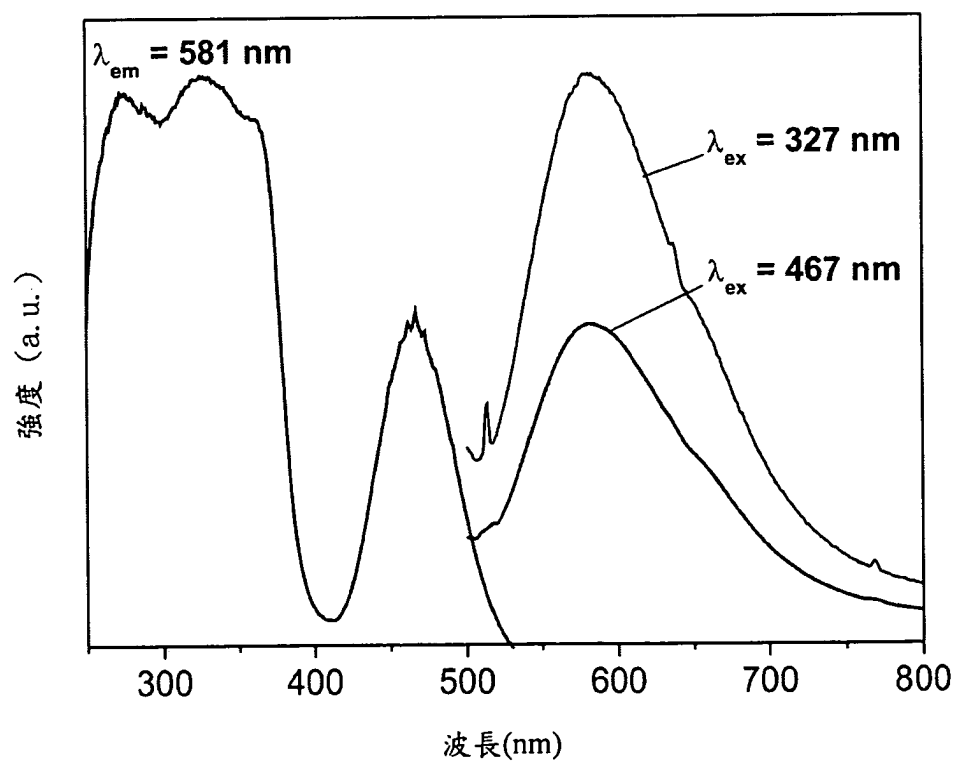
第 2B 圖



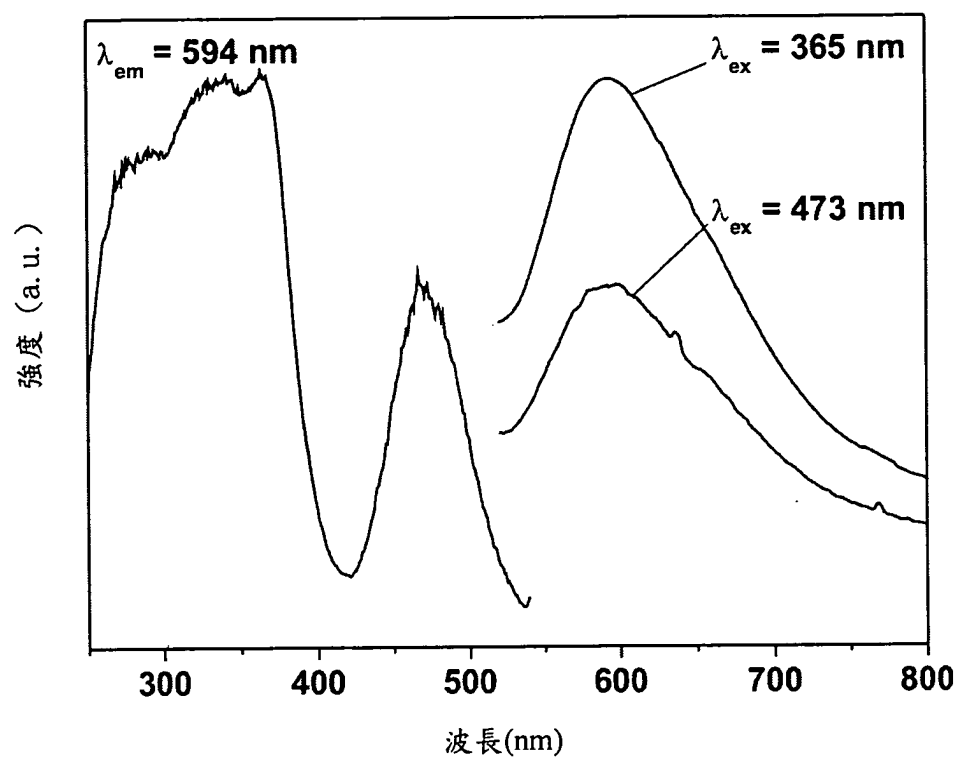
第 2C 圖



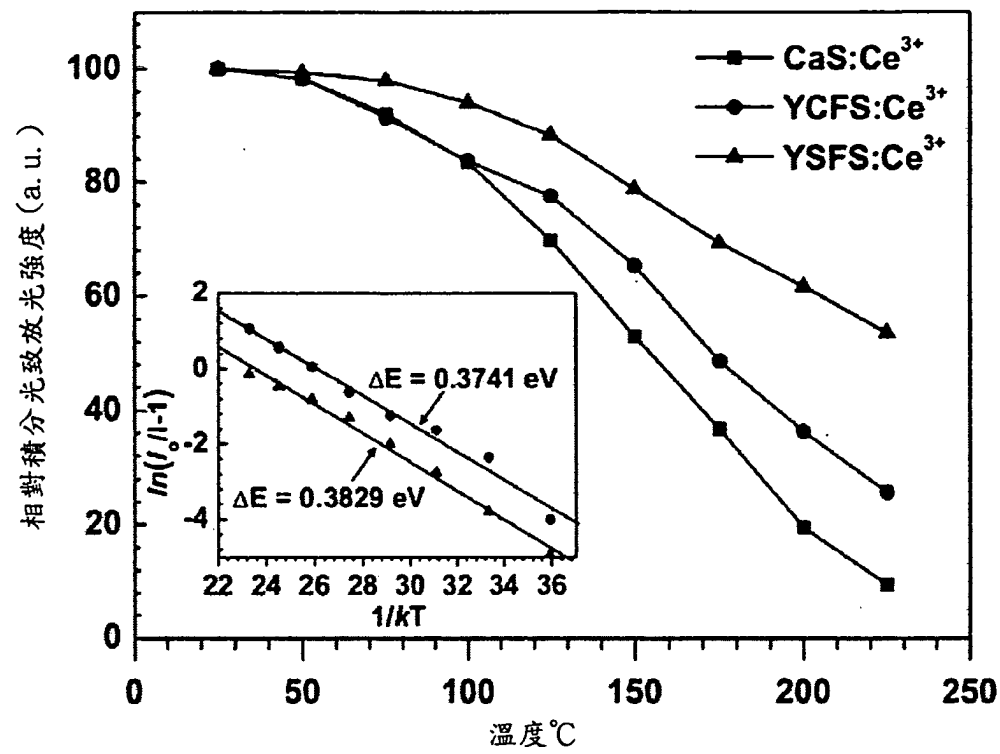
第 3A 圖



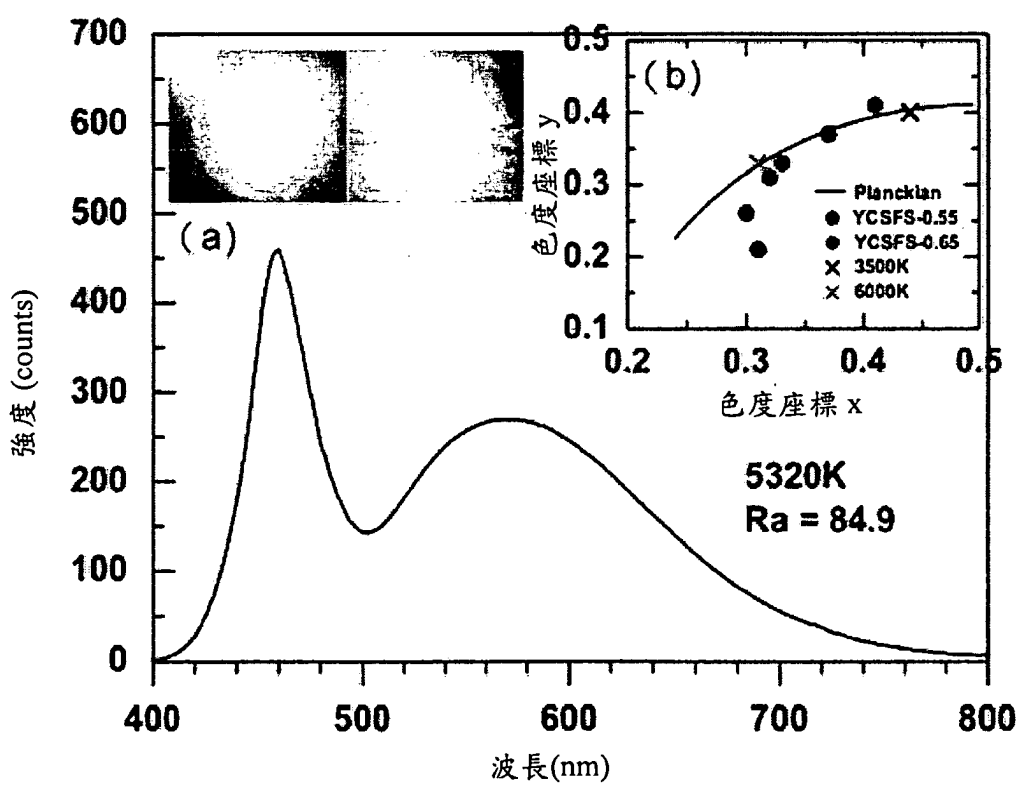
第 3B 圖



第 3C 圖



第 4 圖



第 5 圖