



磷酸鹽系螢光粉於次世代白光固態照明之應用

楊茹媛¹、彭昱銘²

¹ 國立屏東科技大學 材料工程研究所 副教授

¹ 分機：7555 ryyang@mail.npust.edu.tw

² 國立成功大學 微電子工程研究所 博士生

一、白光發光二極體

白光LED(White Light Emitting Diode, WLED)具有體積小、發熱量低、耗電量低、壽命長、反應速度佳、環保與可平面封裝且易開發成輕薄短小產品等優點。同時，白光LED亦沒有白熾燈泡高耗電、易碎及日光燈廢棄物含汞污染等缺點，因此白光LED係被業界看好在未來成為替代傳統照明器具的一大潛力商品。上列眾多優點的白光LED與傳統照明設備的特性詳細比較如表1所示[1]。事實上，所謂的LED即是一施以順向偏壓時可發光的P/N二極體，係由半導體材料製成的發光元件。其中，材料的選用上大多選用III-V族化學元素，如早期的磷化鎵、砷化鎵等，乃至目前高亮度LED的磷化鋁鎵銦(GaP)、氮化鎵銦(InGaN)。LED的發光原理是對化合物半導體施加電流，透過電子與電洞的結合，部分的能量以光的形式釋出，達到發光效果。如圖1所示[2]。目前最受到矚目的白光LED，即是利用上述之LED晶片再搭配螢光粉之混光方式進行發光。

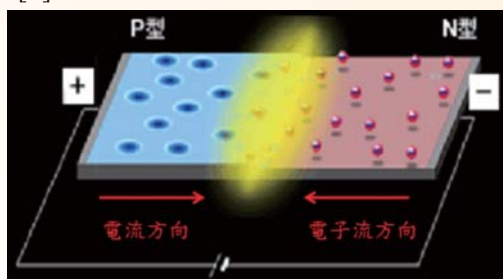


圖1 LED發光原理示意圖[2]

	白光LED	日光燈	白熾燈泡
反應時間	<1秒	<60秒	<150秒
發光現象	晶粒冷發光	汞氣體發光	加熱發光
發光方向	可依需要設計	發散	發散
壽命	約>10,000小時	約<6,000小時	約1,000小時
耗電量	10%	50%	100%
耐震動性	強(固體)	弱(氣體加液體)	弱(易碎)
缺點	價格高、亮度不足、技術未成熟	汞汙染、易碎	高耗電、壽命短、易碎

表1 白光LED與傳統照明設備之比較[1]

二、螢光粉 (Phosphor) 轉換發光二極體

1996 年日亞化學 Nakamura 等人成功成長藍光 LED 晶片，並搭配黃色摻銻之鉍鋁石榴石 (cerium doped yttrium aluminum garnet, YAG:Ce)，成功發展白光 LED，更進一步開啟了螢光粉 (Phosphor) 轉換發光二極體為市場主流的年代。其中，螢光體主要係由主體晶格 (Host lattice) 與活化劑 (Activator) 兩者所構成之，有時也可摻雜微量之增感劑 (Sensitizer)。其中，活化劑與增感劑因取代主體晶格中特定離子位置，稱為摻雜劑 (Dopant)。通常，螢光粉之主體晶格在激發過程中僅扮演能量傳遞者的角色，一般不會吸收輻射能量，而活化劑則是扮演活化主體且主導發光之角色。應用於白光 LED 用之螢光粉需具備以下特殊之要求 [3]：(a) 於藍光或紫外光區段具良好吸收率，藉螢光粉產生可見光放射，其光能轉換率高且流明效率高；(b) 具優良的熱穩定性；(c) 物性或化性穩定且抗潮，不易與封裝材料發生作用；(d) 於紫外光長期照射下性能保持穩定；以及 (e) 適中的粉體粒徑大小。

目前，市場上白光 LED 照明主流為藍光 LED 晶片搭配黃色 YAG，進而混色成白光。然而，雖然藍光晶片搭配黃色 YAG 發光效率佳，但仍有藍光轉換效率不佳以及其白光演色性不高之問題。除此之外，隨著高功率白光 LED 的發展，驅動電流亦愈來愈大，所產生之問題即為熱管理。若無法有效處理熱問題，發光效率將有莫大影響。為改善上述之缺點，極需提出一種同時可提升轉換效率以及改善熱穩定之方法。其中，近年內使用紫外光激發紅、綠、藍三色螢光粉之 LED 相關研究備受注意，其發光示意圖如圖 2 所示。此類之白光 LED 可利用 UV LED 晶片激發可吸收 UV 波段之紅、綠、藍螢光粉，接著混合此三種成分適量的螢光粉，則其混合光便為白光。此種製作方式之轉換效率佳、成本低、量產容易、光色均勻且不具偏色現象，係未來最被看好的一種製作方式 [4]。另一方面，有關於熱的問題，由於氧化物中的磷酸鹽 ($ABPO_4$, $A=Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, $B=Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) 為主體晶格之螢光粉係為一具有共價性質之三維剛性結構，極適合載子之傳輸，亦即，磷酸鹽系列之螢光粉之熱穩定相當優異。這也就是說，以磷酸鹽為主體晶格之螢光粉材料為一解決高功率白光 LED 熱問題之一可行且有效之方式。且，磷酸鹽系列之螢光粉亦具有演色性佳、色偏小、成本低且專利侷限較輕之優點，因此極具未來發展潛力。圖 3 所示為磷酸鹽材料之結構示意圖 [5]。

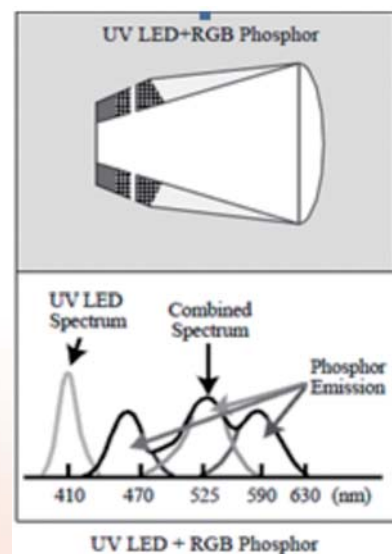
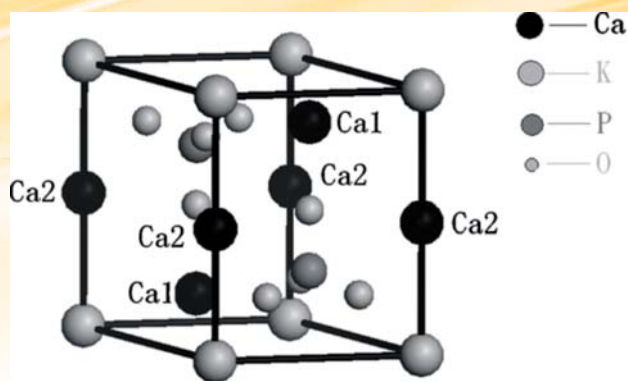
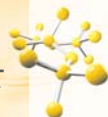


圖2 UV LED+RGB 三色螢光粉之發光示意圖[4]

圖3 磷酸鹽之 KCaPO_4 之主體材料示意圖[5]

近幾年來，本團隊係使用微波加熱法來降低螢光粉之粒徑大小。事實上，微波加熱法為近幾年來新興之無機螢光體製程。其中，微波可迅速加溫與降溫，並可在不同深度同時加熱，且加熱均勻、裝置構造簡單、成本低廉以及熱轉換效率高。此外，能在短時間、低溫下合成純度高、粒徑小、成分分佈均勻之螢光粉體，且加熱不受樣品粒徑影響，可減小過程中產生的熱應力。圖4所示為傳統燒結與微波燒結材料作用示意圖[5, 6]。

本團隊的研究中提到利用微波燒結法在最加摻雜濃度下，可得到最佳 $2\mu\text{m}$ 之粉末顆粒大小，有別於目前市售螢光粉之 $5\sim 15\mu\text{m}$ 之粉末顆粒大小，如圖5所示。此外，我們亦利用微波燒結法可在相同的溫度下(1250°C)但較短的時間內製備 $\text{YInGe}_2\text{O}_7:50\text{ mol\% Eu}$ 螢光粉，其結晶性與傳統固態燒結法製備之螢光粉相同，而粉末顆粒大小卻大大降低($5\mu\text{m} \rightarrow 1\mu\text{m}$)，如圖6所示[7, 8]。

另一方面，為了驗證磷酸鹽系列之螢光粉之熱穩定，本團隊亦利用變溫PL對磷酸鹽材料 $\text{KSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.06$)從室溫加熱至 200°C ，而後觀察其光致發光圖譜之變化。由圖7可發現其發射峰僅下降約7%，且由插圖更可發現溫度升至 200°C 時發射峰還未下降至50%處(T50)，而商用YAG螢光粉卻至 150°C 即已達到200%，亦即 $\text{KSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Tb}^{3+}$ 螢光粉之熱穩定的確相當優異，非常適合高功率之白光LED發展。

綜上所述，筆者認為有效控制粒徑大小及分佈為白光LED用之螢光粉之關鍵技術，此外，搭配具備熱穩定佳之磷酸鹽系列螢光粉材料之注入，並與封裝膠作一有效之結合，將可使得高功率白光LED之發展取得最佳優勢。

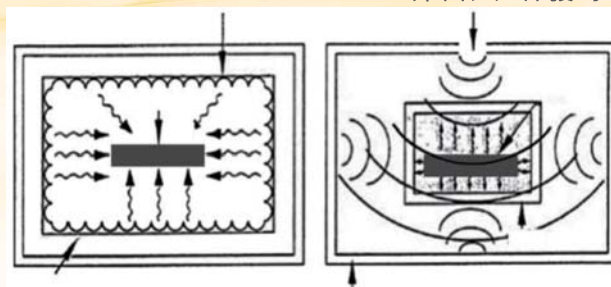
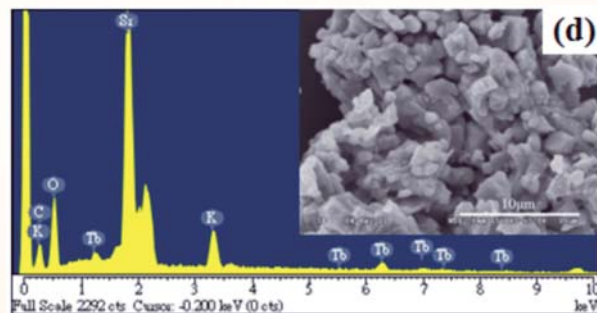
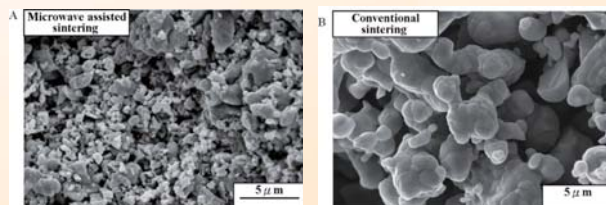
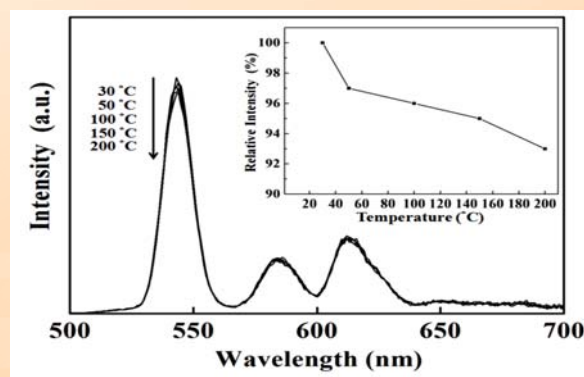


圖4 傳統燒結與微波燒結材料作用示意圖[5, 6]

圖5 微波燒結法製備之 $\text{KSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Tb}^{3+}$ 螢光粉[7]圖6 (a)微波燒結法及(b)傳統固態燒結法製備之 $\text{YInGe}_2\text{O}_7:50\text{ mol\% Eu}$ 螢光粉[8]圖7 $\text{KSr}_{1-x}\text{PO}_4:x\text{Tb}^{3+}$ ($x=0.06$)之變溫PL量測

【致謝】

作者感謝國科會 NSC99-2622-E-020-008-CC2 對此研究的經費的支持和國家奈米元件實驗室對此研究設備上的支持。

參考文獻

1. 高逸峰，中鼎月刊331期，11-12頁，2006。
2. <http://www.led-shop.com.tw/page38.htm>.
3. 楊茹媛、彭昱銘、蘇炎坤，白光LED用之螢光粉材料之基本原理與技術發展，電子月刊，197期，第140-157頁，2011。
4. C. Feldmann, T. Jstel, C. R. Ronda, P. Schmidt, J. Adv. Funct. Mater. 13 (2003), 7.
5. L. Guan, C. Liu, X. Li, G. Jia, Q. Guo, Z. Yang, Mat. Res. Bull. 46 (2011)1496-1499.
6. 鄭景太，高功率LED封裝技術之實務解析-Luxeon like 產品，材料世界網www.materialsnet.com.tw。
7. M. H. Weng, R. Y. Yang, Y. M. Peng, J. L. Chen, Ceram. Int. 38 (2012)1319-1323.
8. R. Y. Yang, H. Y. Chen, C. M. Hsiung, S. J. Chang, Ceram. Int. 37 (2011)749-752.