

新穎氮化技術提升YAG:Ce螢光粉提升發光強度應用於高功率環保LED之研究與特性分析

林品均 (Pin-Chun Lin)
中原大學化學工程學系

劉偉仁* (Wei-Ren Liu)
中原大學化學工程學系

摘要

全球化石能源日益枯竭，為減輕全球溫室氣體的排放，節約地球有限的能源，能同時符合「節能」與「環保」雙重特性的白光LED，其在照明與顯示裝置的應用潛力，近年來的確受到高度的矚目及重視。白光LED壽命長、小型輕量、節省電力、熱損耗低等優點，且不含有像螢光燈那樣所含水銀等有害物質，本研究藉由固態合成法將YAG:Ce³⁺將YAG螢光粉氮化來提升發光強度，在將YAG螢光粉封裝為白光LED，以含氮化合物C₆H₁₂N₄(HMT)與螢光粉混合並在1450°C下燒結八個小時，在燒結時會產生氮氣之鹽類，可使氮進入YAG主晶格中，在進行XRD、PL、SEM、EDS、XPS，經由氮化之後，摻雜50wt.% HMT的YAG螢光粉發光強度提升了9%，再摻雜50wt.% HMT的YAG將螢光粉進行LED封裝測試，其封裝後的發光效率為78.4 lm/W，比未摻雜的提升了40%，經由氮化的技術，不管是螢光粉的發光強度或是LED的發光效率，都有明顯的提升，所以藉由氮化螢光粉是一個很好提升螢光粉強度的方法。

關鍵詞：螢光粉、摻雜、發光二極體、氮化。

A study of novel nitridation technology to enhance the luminescent intensity of high power environmental YAG:Ce³⁺ phosphor

Abstract

In this study, YAG:Ce³⁺ phosphor was synthesized by nitrogen doping with varying content of hexamethylenetetramine (HMT) by solid state reaction to improve its luminescent intensity. The optimal content is by introducing 50 wt.% HMT under annealing at 1450 °C for 8 hours. After treatment, the photoluminescent intensity of and luminous efficacy of as-synthesized YAG:Ce phosphor and YAG + Blue chip was dramatically enhanced by 9.87% and 40%, respectively. The structure and characterization of these samples were carried out by using XRD, PL, SEM, as well as EDS and XPS. Moreover, the surface morphologies of the doped samples were smoother and globular than the

un-doped which indicated the increase in luminous intensity of the phosphor. Using the doped samples, the white LED luminous efficiency obtained 78.4 lm/W and was successfully obtained with the combination of blue LED chip, thus improving the performance of the LED. Therefore, nitride doping phosphor is a good method to enhance the luminous intensity of the phosphors.

Keywords : Phosphor, doping, Light-emitting diodes, nitrogen

一、前言

全球化石能源日益枯竭，為減輕全球溫室氣體的排放，節約地球有限的能源，能同時符合「節能」與「環保」雙重特性的白光 LED，其在照明與顯示裝置的應用潛力，近年來的確受到高度的矚目及重視。發光二極體 (light emitting diode, LED) 是近幾年迅速崛起的半導體固態發光元件，作為可取代白熾燈泡、螢光燈、高壓放電燈等的高新技術和新興產品，因為它具有照明壽命長，小型輕量，節省電力，熱損耗低等優點，且不含有像螢光燈那樣所含水銀等有害物質[1]。此外，LED 可藉由材料成分與組合方式之設計，使其發出特定波段之光亦即光色較純，故常被應用於許多特殊用途，如軍事上之紅外線夜間照明、雷射印表機與掃描器之光源、手電筒、閃光燈、液晶顯示器與攜帶式電子產品等[2]。

近幾年對於改善 YAG:Ce³⁺發光強度的研究文獻也不少，藉用摻雜助熔劑、取代、篩析等方法去增強發光強度，A. Lakshmanan 將各類的螢光粉相做比較，此篇文獻提到由固態反應法加入適當的助熔劑得到的 YAG:Ce³⁺具有高穩定性及高的發光強度[3]，而 Lin et al. 在螢光粉中加入硼酸和氟化鋇當作助熔劑，其發光強度提升了 22.7%[4]。Shiqing et al. 探討添加不同的助熔劑其發光強度的關係[5]。Wo et al. 同樣也藉由摻雜助熔劑來提升螢光粉發光強度[6]。除了加入助熔劑可增強發光強度，也有其他方法可以使強度增強，如 Huan et al. 在 2009 年探討了粒徑對發光強度的影響[7]。在 2011 年 Liu et al. 也探討了 YAG:Ce³⁺螢光粉其粒徑大小對光學性能的影響，得知藉由篩析可使螢光粉均勻度增加，篩去小粒徑的螢光粉可增強發光強度[8]。

從前面幾篇文獻可得到提升螢光粉的發光強度有許多方法，可藉由摻雜助熔劑、升高反應溫度、取代、洗滌或篩析等方法，找出發光強度更強、晶體結構更完整的螢光粉，目前尚未有文獻以螢光粉進行氮化處理，因此本研究首次以添加各種不同的氮化合物進行鍛燒使螢光粉氮化的方式，結果顯示可使螢光粉的發光強度提升 9%，發光效率提升至少 40%。

二、實驗

1.1 分析儀器

XRD (Philips, X'pert PRO) 以 Cu 為靶材(1.5418Å)，工作電壓與電流分別為 45kV 和 40mA，掃描速率為 5°/min，掃描範圍 2θ 從 20°到 80°；PL 分析

係使用 F-4500 FL Spectrophotometer 光譜儀，激發光為 460 nm 的藍光，光電倍增管的電壓為 400V，狹縫間距為 5 nm，掃描速度為每分鐘 1200 nm；電子顯微鏡 SEM (JEOL, JSM-7600F)；EDS (Oxford, Xmax80 1.)。

2.2 實驗步驟

本研究所使用的先驅物是 Y_2O_3 (純度99.9%, Aldrich)、 Al_2O_3 (純度99.9%, Aldrich)、 CeO_2 (純度99.998%, Strem)、 H_3BO_3 (純度99.9995%, Strem) 和 BaF_2 (純度99.9%, Aldrich)，再摻雜不同的含氮化合物， $C_6H_{12}N_4$ (純度9.99%, Aldrich)。依照化學計量秤取後，均以研鉢均勻研磨，之後放入 Al_2O_3 船型坩堝內，氣氛為 15% H_2 / 85% N_2 ，以 1450°C 燒結 8 小時，自然冷卻至室溫後將粉體研磨，即可得到 $Y_3Al_5O_{12-x}N_x:Ce^{3+}$ 螢光粉體。

三、結果與討論

藉由摻雜不同的含氮化合物使螢光粉氮化，提升螢光粉發光強度，HMT 其熔點在 280°C，在經加熱時會分解產生氮氣，藉此摻雜在螢光粉中使 N 進入 YAG 主晶格中，使強度增強。圖 1 為 YAG:Ce 螢光粉摻雜不同 wt.% HMT 之 XRD 圖譜，藉由 XRD 晶相分析觀察晶體結構得晶體結構無變化，表示摻雜不同濃度 HMT 之螢光粉皆為純相的 YAG:Ce 螢光粉，圖 2 為 XRD 在 2θ 等於 33 度位置局部放大之圖譜，發現摻雜越多的 HMT，YAG 繞射峰往低角度偏移，由布拉格定理計算晶格常數 a 如圖 3，可以看到摻雜越多的 HMT，晶格常數 a 越大，表示 YAG 晶體膨脹，C 及 N 可能進入 YAG 晶格中。

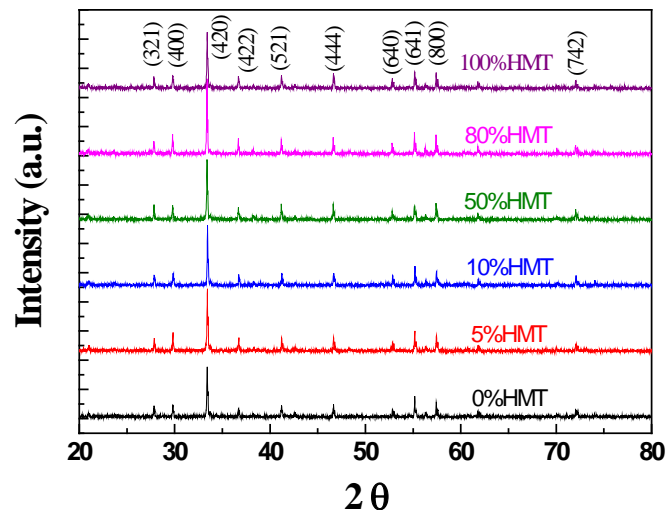


圖 1 YAG:Ce³⁺ 螢光粉摻雜不同 wt.% HMT 之 XRD 圖譜。

Fig. 1. XRD patterns of YAG:Ce phosphors with different weight percent of HMT after sintering at 1450°C.

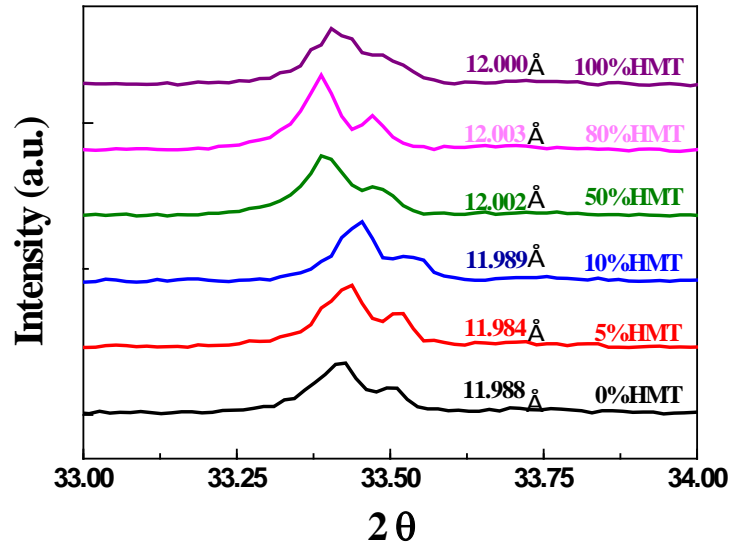


圖 2 YAG:Ce³⁺ 螢光粉摻雜不同 wt.% HMT 的局部放大之 XRD 圖譜。

Fig. 2. XRD magnified part patterns of YAG:Ce phosphors with different content of HMT.

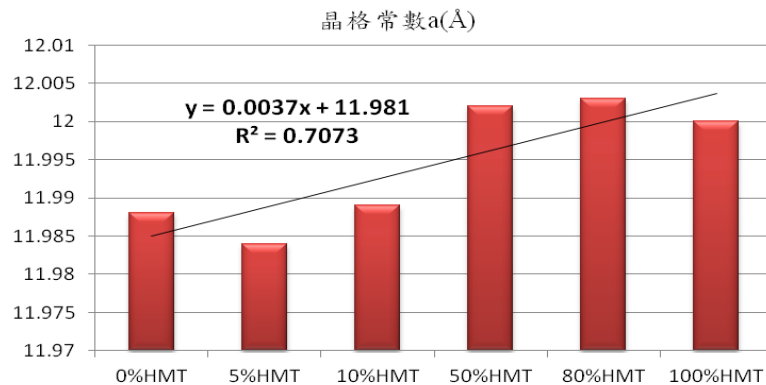


圖 3 摻雜不同 wt.% HMT 之 YAG:Ce³⁺ 螢光粉的晶格參數圖。

Fig. 3. Lattice constant of different content of HMT of YAG:Ce phosphor.

圖4 YAG:Ce³⁺ 分別摻雜不同wt %的HMT以1450°C下鍛燒PL發光強度，可以得到摻雜50wt.%HMT的發光強度提升9.87%，將摻雜不同濃度對發光強度畫圖如圖5，在YAG:Ce³⁺ 螢光粉中摻雜50wt.% HMT其發光強度最強，當摻雜濃度高餘50wt.%時，發光強度漸減，稱為濃度淬滅。

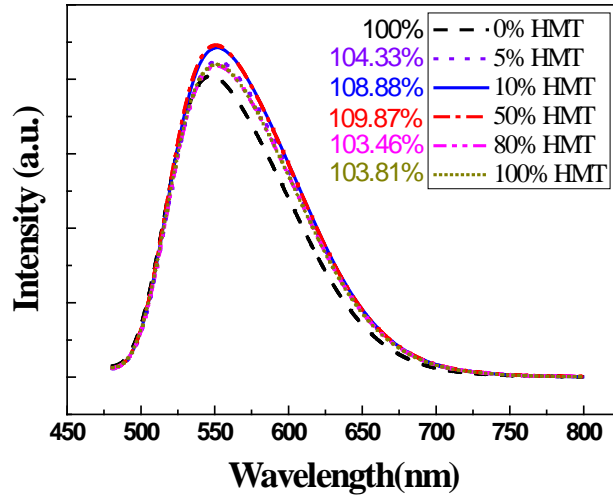


圖 4 YAG:Ce³⁺ 分別摻雜不同 wt % 的 HMT 以 1450°C 下鍛燒 PL 發光強度。

Fig. 4. PL Emission spectra of YAG:Ce phosphors under excitation of 460 nm with different content of HMT at 1450°C.

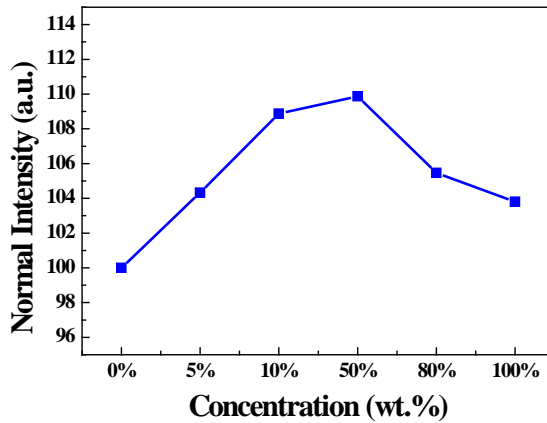


圖 5 YAG:Ce³⁺ 螢光粉分別摻雜不同 wt % 的 HMT 以 1450°C 鍛燒之發光強度。

Fig. 5. Normalized photoluminescence intensity with different content of YAG:Ce.

螢光粉的發光強度取決於他的結晶性、顆粒大小、形狀、表面平滑等，而使 YAG:Ce³⁺ 螢光粉發光強度的提升的原因如 6，(a)和(b)為自己合成的 YAG:Ce³⁺，(c)和(d)為商品，可以看到摻雜 HMT 的顆粒表面都較未摻雜的平滑且圓潤，使晶體表面更漂亮，提升螢光粉發光強度增強原因之一。圖 7 是摻雜 80wt.% HMT 之 YAG:Ce³⁺ 螢光粉 EDS 分析圖，由表 1 可以看到其區塊含氮量為 3.61wt.%，換算之後其分子式為 Y₃Al₅O₁₀N₂:6%Ce，由此證明氮有進入 YAG:Ce³⁺ 的主晶格中，這也是使螢光粉發光強度增強的原因。

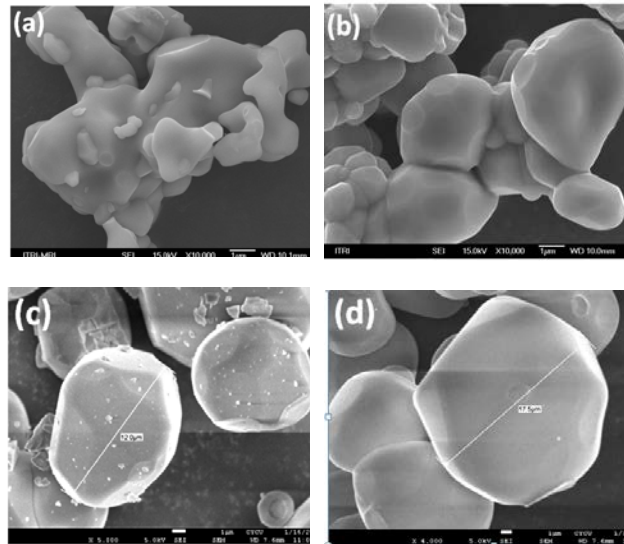


圖6 (a)YAG:Ce³⁺未摻雜HMT(b)YAG:Ce³⁺摻雜80 wt.% HMT(c)商品(億光)YAG:Ce³⁺未摻雜HMT(d) 商品(億光)YAG:Ce³⁺摻雜10wt.% HMT之SEM圖。
 Fig. 6. SEM images of (a) YAG:Ce, (b) YAG:Ce with 80 wt.% HMT, (c) YAG:Ce (commercial), (d) YAG:Ce (commodity) with 10 wt.% HMT.

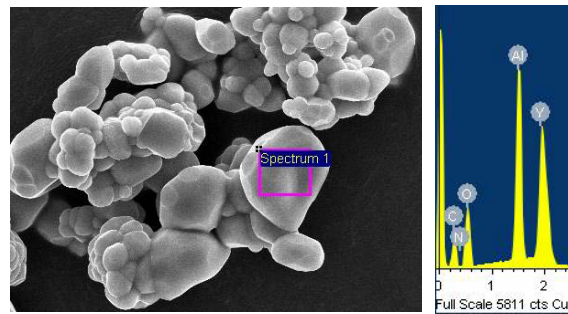


圖 7 YAG:Ce³⁺摻雜 80 wt.%HMT 之 EDS 圖。

Fig. 7. SEM and EDS analyses of YAG:Ce phosphor with 80 wt. % HMT.

表 1 YAG 摻雜 80 wt.%HMT 之 EDS 元素分析。

Table. 1. EDS analysis of YAG:Ce with 80 wt.% HMT.

Element	Weight%	Atomic%
C K	24.63	42.91
N K	3.61	5.39
O K	25.10	32.83
Al K	14.61	11.33
Y L	32.04	7.54
Totals	100.00	

將摻雜含氮化合物發光較強的螢光粉與未摻雜的做熱穩定性的分析如圖8，我們先看自己所合成的螢光粉，在同樣300°C時，摻雜HMT的發光強度只剩下原來的53.3%，而未摻雜的發光強度還有原本的60.7%，商品YAG:Ce³⁺(ZYP550)未摻雜比摻雜HMT的發光強度在300°C時略高一些，由此可知氮進入YAG:Ce³⁺的主晶格中並不會增加螢光粉的熱穩定性，但由圖得到在溫度低於100°C時發光強度維持原來的90%以上，所以我們可以將溫度控制低於100°C。

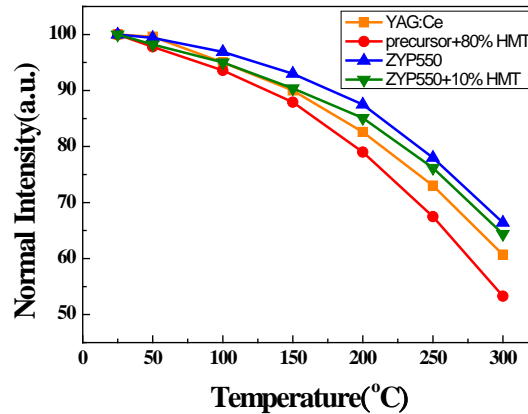


圖 8.比較YAG:Ce³⁺螢光粉其摻雜HMT與未摻雜的熱穩定性。

Fig. 8. Comparison of the thermal stability of YAG:Ce and N-doped YAG:Ce phosphor.

圖9和圖10分別為摻雜與未摻雜之XPS細掃N及Ce之圖譜，藉由XPS可以探討螢光粉發光強度是否與N或Ce有關，由文獻得知氮的訊號為400eV[9]，但由圖9觀察在400eV的位置並無明顯的peak，而XPS所偵測的是樣品的表面，所以由此可證明樣品表面沒有氮的存在；Ce⁴⁺可以的含量增加，代表發光強度增加，由文獻得知Ce⁴⁺的訊號為898.3eV與916.9eV的位置[10]，但由圖10觀察在這兩位置並無明顯的peak，所以可證明螢光粉發光強度的增強與Ce無關。

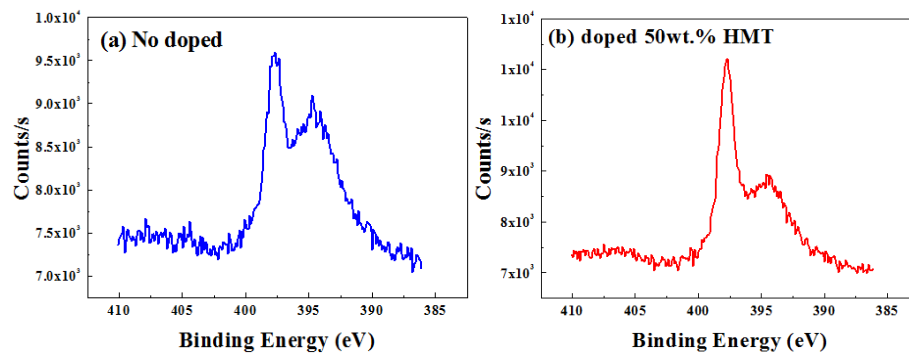


圖 9.(a)YAG:Ce³⁺未摻雜HMT，(b) YAG:Ce³⁺摻雜50wt.% HMT細掃N之XPS。

Fig. 9. XPS of detailed screening of nitrogen and Ce in (a) YAG:Ce and (b)YAG:Ce with 50 wt.% HMT.

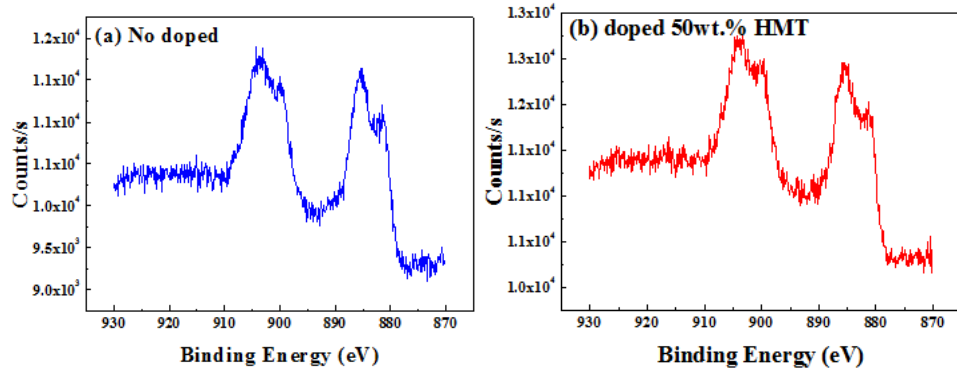


圖 10.(a)YAG:Ce³⁺未摻雜HMT, (b) YAG:Ce³⁺摻雜50wt.% HMT細掃Ce之XPS。
 Fig. 10. XPS of detailed screening Ce of (a) YAG:Ce and (b)YAG:Ce with 50 wt.% HMT.

我們將每種發光強度較強的螢光粉進行後續的LED封裝如圖11, 可以看到摻雜HMT的LED燈較未摻雜的還要亮許多, 再進行螢光粉之LED封裝的發光效率測試如表2, 摻雜HMT螢光粉所封裝的LED燈其發光效率都較未摻雜的高上至少40%, 也就是說藉由摻雜HMT可使LED的發光效率提升, 由此得知藉由摻雜HMT將YAG:Ce³⁺螢光粉氮化此方法, 不僅可以增加發光強度, 也可以使在封裝後的發光效率提升。

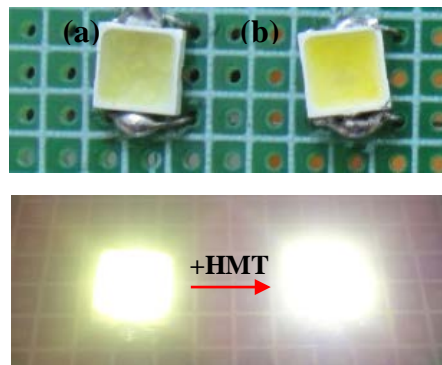


圖 11.(a)YAG:Ce³⁺未摻雜 HMT(b)YAG:Ce³⁺摻雜 50wt.% HMT之LED封裝外觀圖。

Fig. 11 Package appearance of (a) YAG:Ce and (b) YAG:Ce with 50 wt.% HMT.

表 2 螢光粉封裝 LED 後其發光效率。

Table. 2 Luminous efficacy of LED.

樣品	PL 強度	發光效率
YAG:Ce	100	54.3
Precursor+50HMT	100.87	78.4

四、結論

藉由摻雜含氮化合物將YAG:Ce³⁺螢光粉氮化，化合物HMT、(NH₄)₂CO₃、HN₄NO₃和HCO₂NH₄皆是在燒結時會產生氮氣之鹽類固體，可提升螢光粉的發光強度至多109%，藉由SEM及EDS得到使螢光粉發光強度的原因為氮有進入YAG主體晶格中，且使螢光粉表面更平滑且圓潤，除此之外，我們還將將氮化的螢光粉進行LED封裝，測其發光效率，氮化之螢光粉其封裝發光效率也都較未摻雜的高，所以藉由氮化螢光粉是一個很好提升螢光粉強度的方法。

五、參考資料

1. 田民波，呂輝宗，溫坤禮，「白光LED照明技術(White Light-emitting Diode for Lighting Technologies)」，五南圖書出版公司，台北，2011。
2. 劉如熹，王健源，「白光發光二極體製作技術」，全華科技圖書股份有限公司，台北，2005。
3. A. Lakshmanan, R. S. Kumar, V. Sivakmar, P. C. Thomas, and M. T. Jose, "Synthesis, photoluminescence and thermal quenching of YAG:Ce phosphor for white light emitting diodes," *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, pp. 303-307, 2011.
4. Y. S. Lin, and R. S. Liu, "Chemical substitution effects of Tb³⁺ in YAG: Ce phosphors and enhancement of their emission intensity using flux combination." *Journal of Luminescence*, pp. 122-123, 2007.
5. X. U. Shiqing, S. N. Liuzheng, Z. Ying, J. U. Haidong, Z. A. Shilong, D. G. Degang, H. P. Wang, and B. L. Wang, "Effect of fluxes on structure and luminescence properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors," *Journal of Rare Earths*, pp. 327, 2009.
6. C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won, J. H. Lee, and K. H. Lee, "Efficient solid-state route for the preparation of spherical YAG:Ce phosphor particles," *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 2621–2626, 2011.
7. S. C. Huang, J. K. Wu, W. J. Hsu, S. C. Huang, J. K. Wu, W. J. Hsu, H. Y. Su, N. Bagkar, W. C. Ke, H. T. Kuo, and R. S. Liu, "Particle Size Effect on the Packaging Performance of YAG:Ce Phosphors in White LEDs," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, pp. 465–469, 2009.
8. Z. Y. Liu, C. Le, B. H. Yu, Y. H. Wang, S. Liu, and H. B. Niu, "Effects of YAG: Ce Phosphor Particle Size on Optical Performance of White LEDs," *Journal of Display Technology*, pp. 329-335, 2011.
9. S. J. Xiao, M. Textor, N. D. Spencer, M. Wieland, B. Keller, and H. Sigrüst, "Immobilization of the cell-adhesive peptide Arg-Gly-Asp-Cys (RGDC) on titanium surfaces by covalent chemical attachment," *Journal of Materials in*

Medicine, pp. 8867-872 ,1997.

10. E. Beche, P. Charvin, D. Perarnau, St. Abanades and G. Flamant, “*Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (CexTiyOz)* ,” *Surface and Interface Analysis* , pp. 264-267, 2008.