

量子點之於白光LED之產業應用

陳學仕 研究員

量子點前瞻計畫主持人

工業技術研究院 化學工業研究所

前言

半導體固態光源體積小、重量輕、效率高、堅固且壽命長，目前被看好是下一世代的照明光源。半導體固態元件為一種可發光之二極體，故稱為發光二極體 (Light Emitting Diode, LED)，工作原理為電洞與電子在P型半導體與N型半導體界面 (P-N Junction) 復合後產生光，因產生光之機制與鎢絲燈因熱輻射之原理不同，故又稱為冷光，但實際上半導體在磊晶過程可能產生一些晶體缺陷，使得部分的能量經由熱振動釋放，仍會產生些微熱量，發光二極體產生光之波長則由半導體材料組成及結構決定，一般為單色光。

白光光譜為連續光譜，需至少兩種顏色 (波長) 以上的光混合後，才能形成肉眼所見之白光，如三原色「紅光+綠光+藍光」混合後即為白光，或是利用互補色，如「藍光 (Blue) + 黃光 (Yellow)」亦可形成白光。根據白光形成的原理，一般將白光LED分為兩種，第一種為三原色型白光LED (RGB White LEDs, RGB白光LED)，係利用紅、綠、藍色三種半導體晶片組合而成，亦稱為多晶片型白光LED (Multi-chip White LED) 或稱為三波長型白光LED (Triple wavelength White LED or Three-band White LED)。另一種為互補色型白光LED，因僅用單一晶片，故又稱為單晶片型白光LED (Single-chip White LED)。

日商日亞化學公司在白光LED發展扮演極重要的角色。1990年代以前，藍光LED之亮度始終落後於紅光、綠光LED，曾經被認為技術已無法再突破。而在約1993年時，日亞公司終於成功發表了高亮度的藍光氮化銦鎘LED，因此，組合紅光、綠光及藍光三種晶片的多晶片型白光LED，也跟著迅速的發展。多晶片型白

光LED之演色性較佳，不過因為使用多個晶片，各晶片在不同溫度或電流下的發光效率及顏色會有些微的差異，且因長時間使用下之光衰減速率亦不相同，使得白光之色度座標及演色性會有偏移，所以必須利用較複雜的電路設計補償，生產成本高，除了部份高演色性之需求外，一般認為可能會被單晶片型白光LED取代。

單晶片白光LED (Single-chip White LED)，係1996年時日亞公司所發明。日亞公司將黃光鈮鋁石榴石 (Yttrium Aluminum Garnet, YAG) 螢光粉搭配了藍光氮化銦鎵晶片，利用藍光與黃光互補色原理，發表了第一個單晶片氮化銦鎵白光LED。此型態白光LED僅使用單一藍光晶片及少量之螢光粉，製程簡單、生產成本低，故目前主流市場以單晶片白光LED為主，幾乎成為白光LED之代名詞。另外，因單晶片白光LED之工作原理，為利用螢光粉轉換激發光波長而產生白光，所以又稱為螢光粉轉換型白光LED (Phosphor-converted White LED, pc-White LED)。

因日亞公司對其「藍光氮化銦鎵/黃光鈮鋁石榴石」白光LED之專利頗為強勢，另外，由互補色產生之白光之演色係數較低，故一般認為未來白光LED會朝向單晶片型「紫外光氮化銦鎵晶片+紅/綠/藍三色螢光粉」白光LED發展。紫外光白光LED之發光原理類似日光燈管，係利用氮化銦鎵晶片產生之近紫外光激發三色螢光粉，因日光燈為昔知技術，所以較無侵權問題，但仍有已部分廠商申請相關專利。另外，雖然日光燈使用之螢光粉技術已相當成熟，然而其激發波長約在254 nm (即氣體汞之輻射波長)，因此以紫外光氮化銦鎵晶片 (波長約360~410 nm) 激發之發光效率極低，所以目前近紫外光螢光粉，仍仰賴研究人員開發。

近年來白光LED隨著彩色照相手機普及，需求迅速成長，但一般預估2006年後之白光LED市場，將以汽車照明及液晶顯示器背光源為主，2008年之後，則將逐漸應用至室內照明，圖.1顯示了白光LED可能發展的趨勢。表.1為幾個常見光源與白光LED之比較。



圖.1 白光LED市場應用與規模發展趨勢預測

表.1 常見白光光源之功率、發光效率與使用壽命比較表

光源種類	功率 (W)	發光效率 (lm/W)	壽命 (hrs)
白熾燈	15	8	1,000
白熾燈	100	15	1,000
長壽命型白熾燈	135	12	5,000
鹵素燈	20	12	3,000
鹵素燈	300	24	3,000
精緻型鹵素燈	50	12	2,500
精緻型螢光燈(省電燈泡)	11	50	10,000
螢光燈	30	80	20,000
白光LED (2000年)	-	20	100,000
白光LED (2002年)	-	30	100,000
白光LED (2005年)	-	40	100,000
白光LED (2010年)	-	50	100,000

白光LED效率及壽命依據LED接面溫度85°C下得之，資料來源 ITIS, 2003年4月

發光量子點

近十年來奈米科技發展迅速，其中最具代表性的是奈米晶體之成長技術。奈米晶體在約小於10 nm時，會表現出明顯的量子效應，材料性質迥異於一般大尺寸材料（塊材），並可藉由尺寸控制性質。以直接能隙半導體晶體為例，當晶體

尺寸降低到數奈米後，材料將可由尺寸控制吸/放光波長，另外，因量子侷限效應，材料之載子複合機率大幅增加，發光效率理論上可達100%。

到目前為止，製備較成功、研究最廣泛的半導體量子點為硒化鎘量子點。硒化鎘塊材之能隙約1.72 eV，發光波長約在720 nm，根據量子點侷限效應理論，硒化鎘量子點之發光波長會隨尺寸向短波長移動，藍移至可見光，並可由尺寸控制其能隙及發光顏色。目前工研院具量子點之製備技術，硒化鎘量子點可藉由精確的尺寸控制，調整其發光波長在藍光~紅光（460 nm~650 nm），發光尖峰半高寬介於24~35 nm。除了硒化鎘量子點，較高能隙的硒化鋅塊材（能隙~2.70 eV，發光波長~460 nm），亦可經由粒徑控制，使發光波長介於近紫外光~藍光（370 nm~440 nm），其發光尖峰半高寬小於26 nm。另外，比較特別的是，藉由形狀控制，我們可以使量子點產生白光，發光帶半高寬超過200 nm。量子點之光激發光譜如圖. 2所示。表. 2為世界上各主要研究單位在量子點之研究狀況。

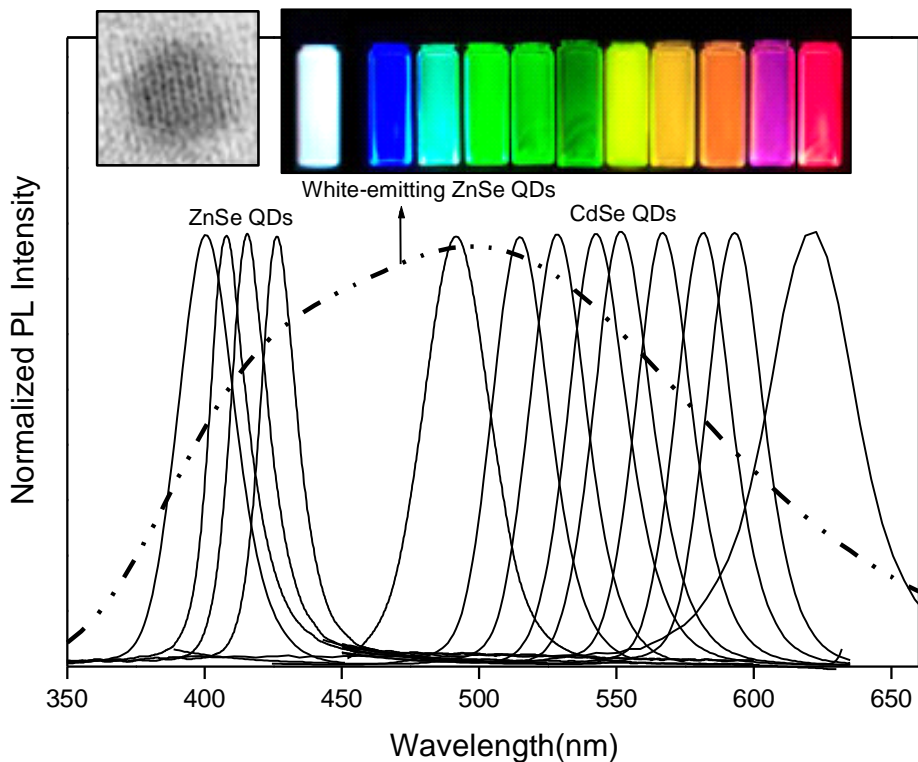


圖. 2 不同粒徑之硒化鎘、硒化鋅（實線）及白光硒化鋅量子點（虛線）之光激發光譜。左上插圖為量子點之穿透式電子顯微鏡圖片，中間上方插圖為量子點溶於甲苯後在385 nm之UV光下之照片。^{1-3, 5}

表. 2 世界上各主要研究單位在量子點之研究概況

	UC Berkeley	MIT	U. Arkansas	U. Chicago		
量子點	CdSe	CdSe	CdSe	ZnSe	CdS, CdSe	ZnSe, CdSe
合成方法	有機金屬	有機金屬	氧化物	有機金屬	-	氧化物
發光波長 (nm)	可見光	可見光	可見光	紫外光	可見光	可見光/紫外光
形狀控制技術	球狀, 柱狀, 四足狀, 箭狀	無	球狀, 柱狀, 四足狀, 箭狀	無	無	球狀, 柱狀, 線狀, 四足狀
應用技術	生物標籤	EL元件	生物標籤	-	白光LED	發光元件/太陽能

量子點白光LED

硒化鎘量子點在精確的粒徑控制下，可發出藍、綠、黃、橘及紅光，並可由藍光或紫外光激發（激發波長: 320~500 nm），故結合目前成熟之藍光氮化鎵鎵晶片與「黃光硒化鎘量子點」或「綠光+紅光硒化鎘量子點」，即可得單晶片之藍/黃光互補型或紅/綠/藍三波長型白光LED，圖. 3為以量子點作為螢光粉之白光LED之示意圖。

圖. 4為雙波長型藍/黃光氮化鎵鎵/量子點白光LED之光譜。但是，如同目前YAG型的白光LED一樣，此互補色白光LED之演色性較低。圖. 5單晶片型三波長型之白光LED，利用了綠光與紅光硒化鎘量子點，並以藍光晶片作為激發光源。白光LED色度座標為（0.32, 0.33），發光效率介於5~10流明/瓦，光源演色係數Ra值為91，因此LED在500 nm位置之發光強度較低，經藍綠光量子點補足此區後，可得到Ra值95之白光。

單晶片型三波長量子點白光LED，目前主要的問題是有穩定度與環境污染問題。在實際測試中，未封裝的白光LED發光衰減速度較快，推斷可能為量子點氧化問題，目前我們正藉由表面鈍化技術及封裝技術來改善其穩定性。另外，如同一些家用電視之鎘化物螢光粉一樣，使用硒化鎘量子點作為白光LED螢光粉，也可能有重金屬環境污染之虞。然而，白光LED外部為塑膠，機械強度高，並不易

破裂，即使外部塑膠被破壞，已被封入樹脂之量子點除非經高溫鍛燒，否則量子點難較從樹脂逸出。從另一個觀點來看，白光LED之塑膠部份亦無法經由環境自然分解，即使用氧化物螢光粉，仍會對環境造成衝擊，所以未來廢棄的LED可能需要資源回收。

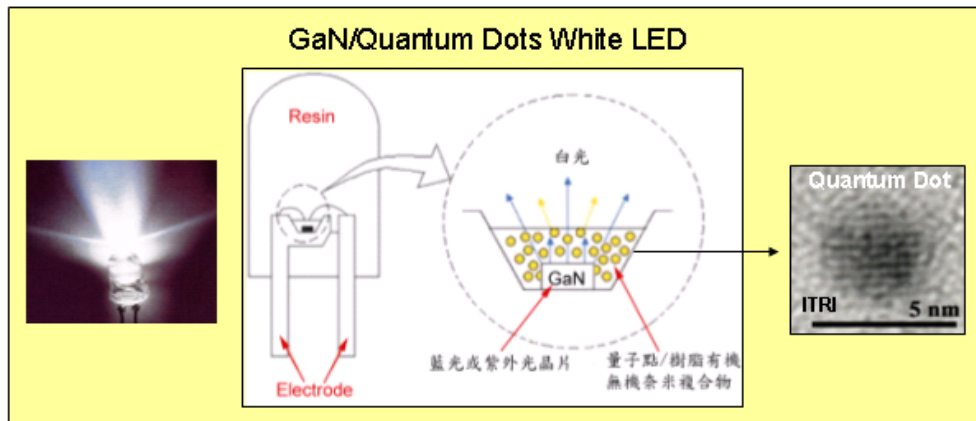


圖. 3 半導體晶片/量子點之白光LED示意圖

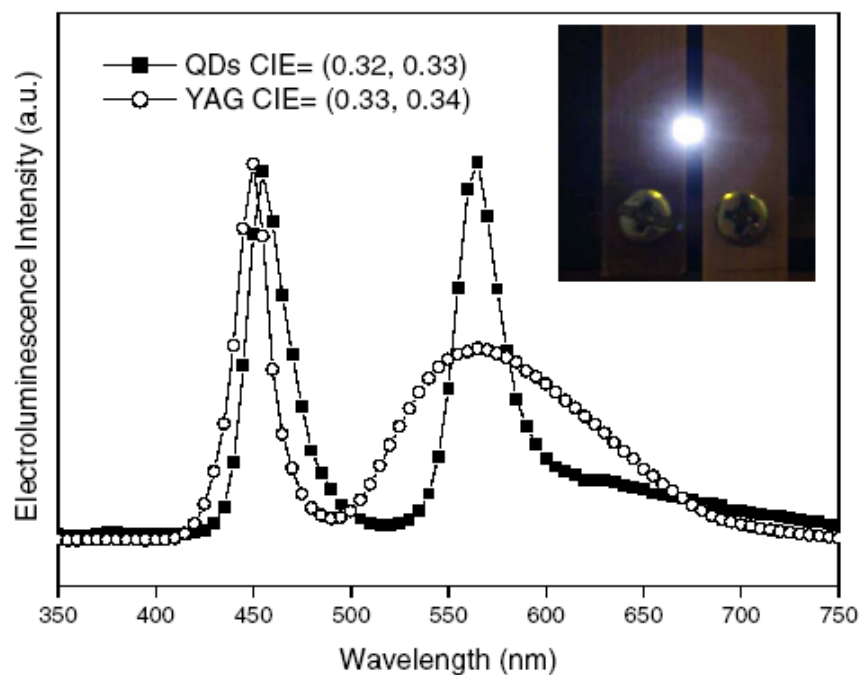


圖. 4 雙波長氮化銦鎵/硒化鎘量子點白光LED發光光譜圖形，右上角插圖為白光LED在3.0 V/20 mA下之照片。

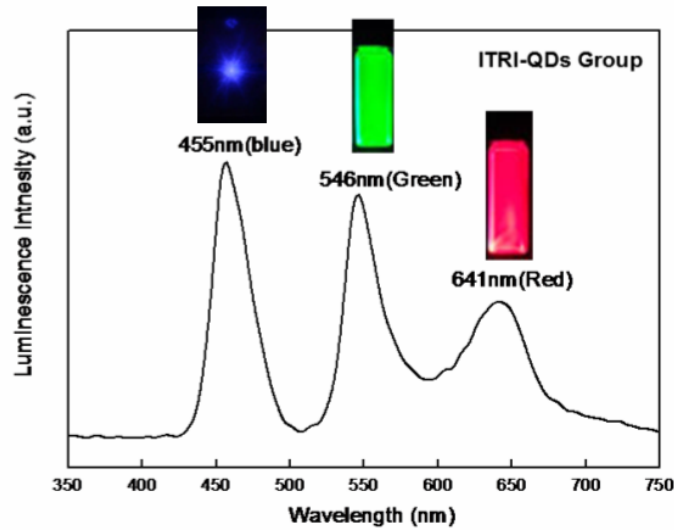


圖. 5 三波長氮化銦鎵/硒化鎘量子點白光LED之光譜，使用了一藍光氮化銦鎵晶片及紅光、綠光硒化鎘量子點。⁴

圖. 6為使用白光硒化鋅量子點作為螢光粉，並以紫外光氮化銦鎵晶片激發之白光LED光譜及結構示意圖，白光量子點為工研院原創技術，已申請相關專利中。目前因紫外光晶片之功率較低，且白光量子點之製程如分散問題尚未克服，所以此白光LED之效率仍不佳，但若能提高晶片功率並最佳化LED製程參數，此新型白光LED在未來具有相當大的潛力。表. 3為目前世界各主要研究單位在白光LED之研究狀況。

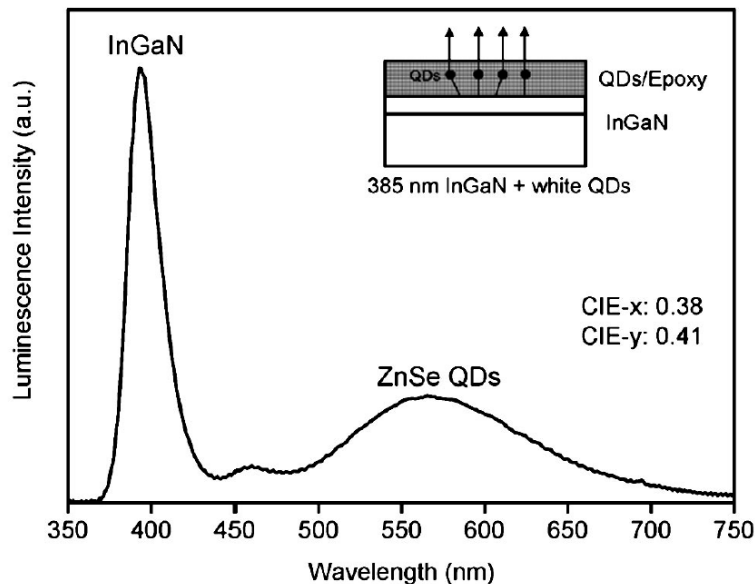


圖. 6 紫外光氮化銦鎵/白光硒化鋅量子點白光LED之光譜，*n*-UV氮化銦鎵晶片波長為385 nm。⁵⁻⁶

表.3 世界主要研究單位在量子點白光LED之研究概況

	目前技術	 Sandia National Laboratories	 evident TECHNOLOGIES	 工業技術研究院 Industrial Technology Research Institute	 工業技術研究院 Industrial Technology Research Institute
螢光粉	YAG:Ce	CdS量子點	CdSe量子點	CdSe量子點	ZnSe量子點
激發波長	Blue InGaN (460nm)	Violet InGaN (400nm)	Blue InGaN (460nm)	Blue InGaN (460 nm)	UV InGaN (385nm)
白光光譜	藍/黃互補白光	三波長光譜	藍/黃互補白光	三波長光譜	超寬白光光譜
優點	目前產品	高演色性	-	高演色性	單一材料白光高演色性
缺點	低演色性	毒化物	毒化物	毒化物	-
目前瓶頸	演色性低 專利限制	穩定度及分散問題	-	穩定度問題	分散問題
			-		

結論

目前白光LED在手機、液晶顯示器及特殊照明..等，已成為主流，成為照明產品，應只是時間上的問題。然而，目前台灣大多數的白光LED廠商是以日亞公司的「藍光氮化銦鎵+黃光YAG」為架構生產白光LED，有侵權之虞。台灣廠商在世界上被公認具有優異的技術能力，可惜大部分都缺乏原創技術及關鍵性專利。幸運的話，可以藉由支付大筆的權利金，以取得國外大廠之技術授權，但這樣也並非完全不會侵犯到其他公司的專利，另一方面，也有其他公司如日亞，堅持不對外技術授權。當年日亞投入的白光LED之研發經費龐大，約佔其年營業額十分之一，但現在來看，當年的投入的經費只是今日營收的零頭。所以台灣廠商應要具有永續經營的理念，除了生產營利，還需投入較多的研發能量，開創自己的技術及產品，不能一味跟隨別人的腳步。另外，各公司間之不良競爭，無形中也會消耗了與國外大廠的競爭力，因此，台灣廠商應積極整合，除了產業界，也應與學研單位建立良好的互動關係，共同放眼未來。

參考文獻

- ¹ H. S. Chen et al., *J. Phy. Chem. B* 108, 17119–17123 (2004).
- ² H. S. Chen et al., *Materials Congress 2004*, Poster, London, UK.
- ³ H. Y. Horng et al., 2004年材料年會, Hsinchu, Taiwan.
- ⁴ H. S. Chen et al, *IEEE Photo. Tech. Lett.*, in revision.
- ⁵ H. S. Chen et al., *Appl. Phys. Lett.* 86, 131905 (2005).
- ⁶ H. S. Chen et al., *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology* 11, 13, April 4 (2005).