



(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 I827552 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：107133092

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 20 日

(51) Int. Cl. : H01L33/50 (2010.01)

C09K11/68 (2006.01)

C09K11/77 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/28

歐洲專利局

17193745.1

(71) 申請人：荷蘭商露明控股公司 (荷蘭) LUMILEDS HOLDING B.V. (NL)

荷蘭

(72) 發明人：史密特 彼得 SCHMIDT, PETER (DE)；依格林 羅伯 賈各斯 保羅 ENGELEN, ROB JACQUES PAUL (NL)；迪德瑞奇 湯瑪士 DIEDERICH, THOMAS (DE)

(74) 代理人：林嘉興

(56) 參考文獻：

CN 1057664A

CN 102747423A

US 8323528B1

US 2012/0119143A1

US 2013/0181137A1

審查人員：陳俊宏

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：16 共 29 頁

(54) 名稱

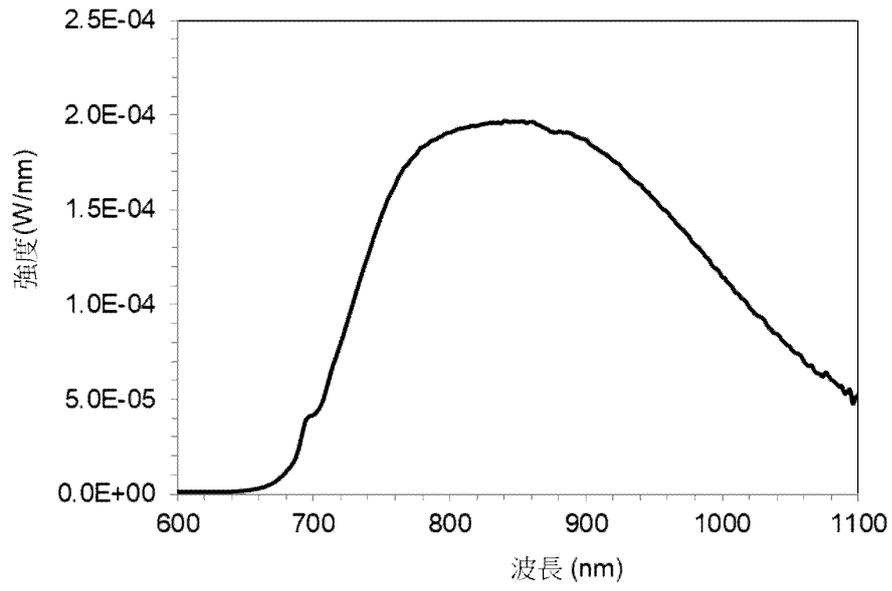
用於發光裝置的波長轉換材料

(57) 摘要

本發明之實施例包含一紅外線發射磷光體，其包括 $(La, Gd)_3Ga_{5-x-y}Al_xSiO_{14}:Cr_y$ ，其中 $0 < x < 1$ 且 $0.02 < y < 0.08$ 。在一些實施例中，該紅外線發射磷光體係一鈣鎳鍺材料。在一些實施例中，該紅外線發射磷光體與一第二紅外線發射磷光體一起使用。該第二紅外線發射磷光體係組合物 $Gd_{3-x_1}Sc_{2-x_2-y}Lu_{x_1+x_2}Ga_3O_{12}:Cr_y$ 之一或多個摻雜鉻之石榴石，其中 $0.02 < x_1 < 0.25$ 、 $0.05 < x_2 < 0.3$ 且 $0.04 < y < 0.12$ 。

Embodiments of the invention include an infrared-emitting phosphor comprising $(La, Gd)_3Ga_{5-x-y}Al_xSiO_{14}:Cr_y$, where $0 < x < 1$ and $0.02 < y < 0.08$. In some embodiments, the infrared-emitting phosphor is a calcium gallogermanate material. In some embodiments, the infrared-emitting phosphor is used with a second infrared-emitting phosphor. The second infrared-emitting phosphor is one or more chromium doped garnets of composition $Gd_{3-x_1}Sc_{2-x_2-y}Lu_{x_1+x_2}Ga_3O_{12}:Cr_y$, where $0.02 < x_1 < 0.25$, $0.05 < x_2 < 0.3$ and $0.04 < y < 0.12$.

指定代表圖：



【圖16】



I827552

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於發光裝置的波長轉換材料

【英文發明名稱】

WAVELENGTH CONVERTING MATERIAL FOR A LIGHT
EMITTING DEVICE

【中文】

本發明之實施例包含一紅外線發射磷光體，其包括 $(\text{La,Gd})_3\text{Ga}_{5-x-y}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0.02 \leq y \leq 0.08$ 。在一些實施例中，該紅外線發射磷光體係一鈣鎵鍍材料。在一些實施例中，該紅外線發射磷光體與一第二紅外線發射磷光體一起使用。該第二紅外線發射磷光體係組合物 $\text{Gd}_{3-x_1}\text{Sc}_{2-x_2-y}\text{Lu}_{x_1+x_2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_y$ 之一或多個摻雜鉻之石榴石，其中 $0.02 \leq x_1 \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq x_2 \leq 0.3$ 且 $0.04 \leq y \leq 0.12$ 。

【英文】

Embodiments of the invention include an infrared-emitting phosphor comprising $(\text{La,Gd})_3\text{Ga}_{5-x-y}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$, where $0 \leq x \leq 1$ and $0.02 \leq y \leq 0.08$. In some embodiments, the infrared-emitting phosphor is a calcium gallogermanate material. In some embodiments, the infrared-emitting phosphor is used with a second infrared-emitting phosphor. The second infrared-emitting phosphor is one or more chromium doped garnets of composition $\text{Gd}_{3-x_1}\text{Sc}_{2-x_2-y}\text{Lu}_{x_1+x_2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_y$, where $0.02 \leq x_1 \leq 0.25$, $0.05 \leq x_2 \leq 0.3$ and $0.04 \leq y \leq 0.12$.

【指定代表圖】

圖16

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於發光裝置的波長轉換材料

【英文發明名稱】

WAVELENGTH CONVERTING MATERIAL FOR A LIGHT
EMITTING DEVICE

【技術領域】

【0001】 本申請案係關於一種用於一發光裝置的波長轉換材料。

【先前技術】

【0002】 包含發光二極體(LED)、諧振腔發光二極體(RCLED)、垂直腔雷射二極體(VCSEL)及邊緣發射雷射之半導體發光裝置屬於當前可用之最有效光源。在能夠跨越可見光譜操作之高亮度發光裝置之製造中之當前所關注之材料系統包含亦稱作III族氮化物材料之III-V族半導體(尤其係鎵、鋁、銦及氮之二元、三元及四元合金)。通常，III族氮化物發光裝置係以金屬有機化學汽相沈積(MOCVD)、分子束磊晶(MBE)或其他磊晶技術藉由在一藍寶石、碳化矽、III族氮化物或其他適合基板上磊晶生長不同組合物及摻雜劑濃度之一半導體層堆疊來製造。堆疊通常包含形成於基板上方之摻雜(例如) Si之一或多個n型層、形成於n型層或若干n型層上方之一主動區域中之一或多個發光層及形成於主動區域上方之摻雜(例如) Mg之一或多個p型層。電接點形成於n型區域及p型區域上。

【0003】 諸如一LED之一發光裝置通常與諸如一磷光體之一波長轉換材料組合。此等裝置通常稱作磷光體轉換LED或PCLED。

【發明內容】

【0004】 本發明之實施例提供一種發冷光材料。該發冷光材料包括：一主晶格，其以一三方鈣鎵銻結構類型結晶；及摻雜劑，其等安置於該主晶格中。該等摻雜劑包括三價鉻及小於該發冷光材料中之所有鉻之一總濃度之1%之一濃度之四價鉻。

【0005】 本發明之實施例提供一種裝置。該裝置包括一光源、如上所述之該發冷光材料及以立方體石榴石結構類型結晶之一第二發冷光材料。

【圖式簡單說明】

【0006】

圖1繪示根據一些實施例之兩個近紅外線發射磷光體之發射光譜。

圖2係一LED之一截面圖。

圖3係具有與一LED直接接觸之一波長轉換結構之一裝置之一截面圖。

圖4係具有靠近一LED之一波長轉換結構之一裝置之一截面圖。

圖5係具有與一LED隔開之一波長轉換結構之一裝置之一截面圖。

圖6係合成 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之一X射線繞射(XRD)圖案。

圖7係合成 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.48}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之一XRD圖案。

圖8係合成 $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一XRD圖案。

圖9係合成 $\text{Gd}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Sc}_{1.5}\text{Lu}_{0.4}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一XRD圖案。

圖10及圖11繪示較長波長及較短波長近紅外線發射材料之混合物之發射光譜。

圖12及圖13繪示包含較長波長及較短波長近紅外線發射材料之混合物之磷光體轉換LED之發射光譜。

圖14係合成 $\text{La}_{2.89}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ 之一X射線繞射(XRD)圖案。

圖15係合成 $\text{Gd}_{2.85}\text{Sc}_{1.75}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一XRD圖案。

圖16繪示包含12重量% $\text{Gd}_{2.85}\text{Sc}_{1.75}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 及88重量% $\text{La}_{2.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ 之一混合物之一磷光體轉換LED之發射光譜。

【實施方式】

【0007】 本發明之實施例包含波長轉換材料或諸如發射近紅外線(NIR)輻射之磷光體之發冷光材料。為求語言之簡潔，紅外線輻射可在本文中稱作「光」。NIR磷光體可用於(例如)磷光體轉換LED中。

【0008】 NIR磷光體可發射具有在一些實施例中至少700 nm且在一些實施例中不大於1100 nm之一峰值波長之光。NIR磷光體可具有在700 nm至1100 nm範圍內之一分佈發射強度；例如，在一些實施例中，NIR磷光體可具有在一些實施例中至少 1700 cm^{-1} 且在一些實施例中不大於 4000 cm^{-1} 之一半波高全寬值(full width at half maximum)。

【0009】 NIR磷光體可由(例如)可見光譜範圍內之光激發，意謂NIR磷光體吸收可見光，且發射NIR光作為回應。NIR磷光體可為寬帶隙(band gap)材料。使用寬帶隙主晶格可歸因於光游離而限制高溫下之發光淬火。NIR磷光體之帶隙在一些實施例中可為至少4.8 eV、在一些實施例中大於5 eV及在一些實施例中小於7 eV。

【0010】 在一些實施例中，NIR磷光體係電絕緣材料。電絕緣材料之一益處可為較高帶隙，因為導電率與帶隙有關。帶隙越高，導電率越低。另外，半導體通常在較高溫度下展示增加之導電率，而諸如鑽石之一

絕緣體(帶隙~5.5 eV，可與根據一些實施例之NIR磷光體之帶隙相比較)甚至在增加之溫度下保持絕緣。

【0011】 諸如磷光體之波長轉換材料通常包含一主晶格及至少一摻雜劑種類。摻雜劑種類之原子充當發光中心。在一些實施例中，NIR磷光體包含諸如Cr(III) (Cr(III)相同於 Cr^{3+})之三價陽離子作為發射中心。在一些實施例中，除三價陽離子之外或替代三價陽離子，NIR磷光體包含四價陽離子作為發射中心。在一些實施例中，主晶格包含具有小於 Cr^{4+} 之有效離子半徑之38%之四倍配位之一有效離子半徑之諸如 Si^{4+} 之一四價陽離子。小四價主晶格陽離子大小可抑制不需要的Cr(IV)之形成，其可改良NIR磷光體之穩定性且可增加NIR磷光體在高溫下之發光轉換效率。在一些實施例中，NIR磷光體含有相對於NIR磷光體中之總鉻含量之小於10%之Cr(IV)以減少或消除自吸收損耗，其中發射光在磷光體材料中重新被吸收。自吸收損耗可由於Cr(III)發射帶與Cr(IV)吸收帶之重疊而發生。大多數發射能量轉移至熱，其可降低效率。例如，Cr(IV)小於(在一些實施例中)(總Cr含量之) 10%、(在一些實施例中)小於5%、(在一些實施例中)小於1%且(在一些實施例中)係0%。

【0012】 在一些實施例中，所需之Cr(IV)之低濃度無法在主晶格中不包含一小半徑四價陽離子之諸如 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}$ 之其他磷光體中輕易地達到，因為較大尺寸之 Ge^{4+} 陽離子具有相同於5%內之 Gr^{4+} 之大小，因此 Gr^{4+} 在結構中穩定。在此等磷光體中，需要諸如高壓下之還原燒成之昂貴變通方法來抑制(例如)鎂損耗。根據一些實施例之NIR磷光體包含 Si^{4+} ，其比 Ge^{4+} 及 Cr^{4+} 小很多。因此，不需要諸如上述還原燒成之技術來防止 Cr^{4+} 併入 Si^{4+} 部位上。

【0013】 另外，若使用紅光直接激發Cr(IV)，則使Cr(IV)包含於(例如) $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}$ 中亦導致明顯餘輝(afterglow)(在需要具有恆定光譜功率分佈之短光脈衝之應用中非所要之一低強度、持續發射)，且發射光譜朝向較長波長之一移位。餘輝現象可藉由使 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}:\text{Cr}$ 材料進一步摻雜二價陽離子(其可將Cr(IV)穩定於結構中)而增強。根據一些實施例之NIR磷光體不包含諸如(例如) Mg^{2+} 之二價陽離子作為摻雜劑。根據一些實施例之NIR磷光體在主晶格中不包含不期望地穩定Cr(IV)之諸如(例如) Ge^{4+} 之四價陽離子。

【0014】 在一些實施例中，NIR磷光體具有屬於在極性空間群組P321中結晶之鈣鎵鍺結構族群之一主晶格。主晶格可以一三角形鈣鎵鍺結構類型結晶。適合鈣鎵鍺材料可具有一成分範圍 $\text{RE}_3\text{Ga}_{5-x-y}\text{A}_x\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$ (RE = La、Nd、Gd、Yb、Tm；A = Al、Sc)，其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0.005 \leq y \leq 0.1$ 。

【0015】 在一些實施例中，NIR磷光體具有包含諸如Mg、Ca、Yb、Sr、Eu、Ba、Zn、Cd之一些二價微量金屬之鈣鎵鍺、石榴石或白蠟石晶體結構主晶格。二價微量金屬之濃度保持低，在一些實施例中小於400 ppm且在一些實施例中小於100 ppm。諸如Mg、Zn及Cd之小二價微量金屬可替代上述 $\text{RE}_3\text{Ga}_{5-x-y}\text{A}_x\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$ 材料中之鎵。

【0016】 在一些實施例中，NIR磷光體係亦稱為蘭克賽(Langasite)之 $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$ ，其展示5.1 eV處之一光學帶隙。在一些實施例中，NIR磷光體係組合物 $\text{RE}_3\text{Ga}_{5-x-y}\text{A}_x\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$ 之一或多個鎵鍺化合物，其展示大於4.6 eV之光學帶隙。在一些實施例中，一鎵鍺材料之光學帶隙可由Ga部分替換為Al及/或Sc及/或藉由將La之部分替換為小稀土元素Nd、Gd

及Yb而增加。將Ga替換為Al及/或Sc可進一步改良磷光體材料之效率，尤其在較高溫度下。Nd³⁺及Yb³⁺展示可有益於特定應用之950 nm至1070 nm波長範圍內之額外發射。

【0017】 在一些實施例中，NIR磷光體RE₃Ga_{5-x-y}A_xSiO₁₄:Cr_y (RE = La、Nd、Gd、Yb、Tm；A = Al、Sc)與諸如組合物Gd_{3-x}RE_xSc_{2-y-z}Ln_yGa_{3-w}Al_wO₁₂:Cr_z (Ln = Lu、Y、Yb、Tm；RE = La、Nd)(其中0 ≤ x ≤ 3；0 ≤ y ≤ 1.5；0 ≤ z ≤ 0.3；且0 ≤ w ≤ 2)之一或多個摻雜鉻之石榴石及/或組合物AAEM_{1-x}F₆:Cr_x (A = Li、Cu；AE = Sr、Ca；M = Al、Ga、Sc)(其中0.005 ≤ x ≤ 0.2)之一或多個摻雜鉻之白蠟石材料及/或組合物A_{2-x}(WO₄)₃:Cr_x (A = Al、Ga、Sc、Lu、Yb)(其中0.003 ≤ x ≤ 0.5)之一或多個摻雜鉻之鎢材料之一第二寬帶隙NIR磷光體材料組合。

【0018】 在一些實施例中，NIR磷光體可具有一成分範圍(La,Gd)₃Ga_{5-x-y}Al_xSiO₁₄:Cr_y，其中0 ≤ x ≤ 1且0.02 ≤ y ≤ 0.08。在一些實施例中，NIR磷光體(La,Gd)₃Ga_{5-x-y}Al_xSiO₁₄:Cr_y與諸如組合物Gd_{3-x1}Sc_{2-x2-y}Lu_{x1+x2}Ga₃O₁₂:Cr_y (其中0.02 ≤ x1 ≤ 0.25、0.05 ≤ x2 ≤ 0.3且0.04 ≤ y ≤ 0.12)之一或多個摻雜鉻之石榴石之一第二寬帶隙NIR磷光體材料組合。

【0019】 圖1繪示根據一些實施例之兩個NIR磷光體粉末之發射光譜。圖1中之材料係摻雜鉻之石榴石。當由440 nm光激發時，曲線A係Gd_{2.8}La_{0.2}Sc_{1.7}Lu_{0.2}Ga₃O₁₂:Cr_{0.1}之發射光譜。當由440 nm光激發時，曲線B係Gd_{2.4}La_{0.6}Sc_{1.5}Lu_{0.4}Ga₃O₁₂:Cr_{0.1}之發射光譜。下文在實例中描述此等材料之合成。

【0020】 根據一些實施例之NIR磷光體可具有諸如(例如)高溫(例如

在一些實施例中大於25 °C且不大於85 °C)下之較高吸收及增加量子效率之優於已知磷光體系統之優點，尤其在波長> 800 nm之範圍中。

【0021】 可以(例如)粉末形式、陶瓷形式或任何其他適合形式製造上述NIR磷光體材料。NIR磷光體材料可形成為與光源分開形成且可與光源分開處置之一結構(諸如一預製造玻璃或瓷磚)或可形成為與光源原位形成之一結構(諸如形成於光源上或上方之一保形或其他塗層)。

【0022】 在一些實施例中，上述NIR磷光體可為在(例如)一透明矩陣、一玻璃矩陣、一陶瓷矩陣或任何其他適合材料或基板中散佈之粉末。在一矩陣中散佈之NIR磷光體可為(例如)切割或以其他方式形成為安置於一光源上方之一磚片之一矩陣。玻璃矩陣可為(例如)具有低於1000 °C之一軟化點之一低熔融玻璃或任何其他適合玻璃或其他透明材料。在一些實施例中，低熔融玻璃屬於具有低於600 °C之一軟化點及大於1.75之一折射率之硼酸鈹鋅玻璃之族群。在一些實施例中，低熔融玻璃可進一步包括銀及/或鈉、低於500 °C之一軟化點及大於1.8之一折射率。陶瓷矩陣材料可為(例如)諸如CaF₂之一氟鹽或任何其他適合材料。

【0023】 上述NIR磷光體可(例如)藉由混合粉末狀磷光體與諸如聚矽氧之一透明材料及施配或以其他方式將混合物安置於來自光源之光之一路徑中而以粉末形式使用。以粉末形式，NIR磷光體之平均顆粒大小(例如顆粒直徑)在一些實施例中可為至少1 μm、在一些實施例中為不大於50 μm、在一些實施例中為至少5 μm及在一些實施例中為不大於20 μm。在一些實施例中，個別NIR磷光體顆粒或NIR粉末狀磷光體層可塗佈有諸如矽酸鹽、磷酸鹽及/或一或多種氧化物之一或多個材料以(例如)改良吸收及發光性質及/或增加材料之功能使用年限(lifetime)。

【0024】 上述NIR磷光體可用於(例如)包含一發光二極體(LED)之一光源中。由發光二極體發射之光由根據本發明之實施例之磷光體吸收且依一不同波長發射。圖2繪示一適合發光二極體，發射藍色光之一III族氮化物LED之一實例。

【0025】 儘管在以下實例中半導體發光裝置係發射藍色或UV光之一III族氮化物LED，但可使用除LED之外諸如雷射二極體之半導體發光裝置及由諸如其他III-V族材料、III族磷化物、III族砷化物、II-VI族材料、ZnO或基於Si之材料之其他材料系統製成之半導體發光裝置。特定言之，上述NIR磷光體可由(例如)諸如發射藍色(420 nm至470 nm)或紅色(600 nm至670 nm)波長範圍之LED之光源泵送。

【0026】 圖2繪示可用於本發明之實施例中之一III族氮化物LED 1。可使用任何適合半導體發光裝置且本發明之實施例不受限於圖2中所繪示之裝置。圖2之裝置藉由使一III族氮化物半導體結構生長於如本技術中所展示之一生長基板10上而形成。生長基板通常係藍寶石但可為諸如(例如) SiC、Si、GaN或一複合基板之任何適合基板。可在生長之前圖案化、粗糙化或紋理化III族氮化物半導體結構生長於其上之生長基板之一表面，其可改良自裝置之光提取。與生長表面(即，大多數光透過其以一覆晶(flip chip)組態提取之表面)相對之生長基板之一表面可在生長之前或之後圖案化、粗糙化或紋理化，其可改良自裝置之光提取。

【0027】 半導體結構包含夾置於n型區域與p型區域之間之一發光或主動區域。一n型區域16可首先生長且可包含多層不同成分及摻雜劑濃度，包含(例如)諸如緩衝層或成核層之製備層及/或經設計以促進生長基板之移除之層(其可為n型或無意摻雜)及經設計用於發光區域有效地發射光

而期望之特定光學、材料或電性質之n型或甚至p型裝置層。一發光或主動區域18生長於n型區域上方。適合發光區域之實例包含一單一厚或薄發光層或包含由阻障層分隔之多個薄或厚發光層之一多量子井發光區域。接著，一p型區域20可生長於發光區域上方。如同n型區域，p型區域可包含多層不同成分、厚度及摻雜劑濃度，包含無意摻雜之層或n型層。

【0028】 在生長之後，一p接點形成於p型區域之表面上。p接點21通常包含諸如一反射金屬及可防止或減少反射金屬之電遷移之一防護金屬之多個導電層。反射金屬通常係銀但可使用任何適合材料或若干適合材料。在形成p接點21之後，移除p接點21、p型區域20及主動區域18之一部分以曝露一n接點22形成於其上之n型區域16之一部分。n接點22及p接點21由可填充諸如矽之氧化物或任何其他適合材料之一介電質之一間隙25彼此電隔離。可形成多個n接點通路；n接點22及p接點21不受限於圖2中所繪示之配置。n接點及p接點可重新分佈以形成具有一介電/金屬堆疊之焊墊，如本技術中所展示。

【0029】 為形成至LED 1之電連接，一或多個互連件26及28形成於n接點22及p接點21上或電連接至n接點22及p接點21。互連件26電連接至圖5中之n接點22。互連件28電連接至p接點21。互連件26及28與n接點22及p接點21電隔離及由介電層24及間隙27彼此電隔離。互連件26及28可為(例如)焊料、凸塊、金屬或任何其他適合結構。

【0030】 基板10可經薄化或完全移除。在一些實施例中，圖案化、紋理化或粗糙化藉由薄化而曝露之基板10之結構以改良光提取。

【0031】 任何適合發光裝置可用於根據本發明之實施例之光源中。本發明不受限於圖2中所繪示之特定LED。諸如(例如)圖2中所繪示之LED

之光源由區塊1繪示於下圖中。

【0032】 圖3、圖4及圖5繪示組合一LED 1及一波長轉換結構30之裝置。根據上述實施例及實例，波長轉換結構30可包含一或多個NIR磷光體。

【0033】 在圖3中，波長轉換結構30直接連接至LED 1。例如，波長轉換結構可直接連接至圖2中所繪示之基板10或半導體結構(若移除基板10)。

【0034】 在圖4中，波長轉換結構30安置為靠近LED 1，但不直接連接至LED 1。例如，波長轉換結構30可由一黏著層32、一小氣隙或任何其他適合結構與LED 1分離。在一些實施例中，LED 1與波長轉換結構30之間的時間隔可為(例如)小於500 μm 。

【0035】 在圖5中，波長轉換結構30與LED 1隔開。在一些實施例中，LED 1與波長轉換結構30之間的時間隔可為(例如)約數毫米。此一裝置可稱作一「遠端磷光體」裝置。

【0036】 波長轉換結構30可為方形、矩形、多邊形、六邊形、圓形或任何其他適合形狀。波長轉換結構可為相同於LED 1之大小、大於LED 1或小於LED 1。

【0037】 多個波長轉換材料及多個波長轉換結構可用於一單一裝置中。波長轉換結構之實例包含發冷光瓷磚；安置於諸如聚矽氧或輥壓、鑄造或以其他方式形成一片接著切割成個別波長轉換結構之玻璃之透明材料中之粉末狀磷光體；諸如安置於諸如形成一撓性片(其可層壓或以其他方式安置於一LED 1上方)之聚矽氧之一透明材料中之粉末狀磷光體之波長轉換材料、諸如與諸如聚矽氧之一透明材料組合且施配、網版印刷、模板

印刷、模製或以其他方式安置於LED 1上方之粉末狀磷光體之波長轉換材料；及由電泳、汽相或任何其他適合類型之沈積塗佈於LED 1或另一結構上之波長轉換材料。

【0038】一裝置亦可包含除上述NIR磷光體之外之其他波長轉換材料，諸如(例如)習知磷光體、有機磷光體、量子點、有機半導體、II-VI族或III-V族半導體、II-VI族或III-V族半導體量子點或奈米晶體、染料、聚合物或發光之其他材料。

【0039】波長轉換材料吸收由LED發射之光且發射一或多個不同波長之光。儘管非必要，但由LED發射之未轉換光通常係自結構提取之光之最終光譜。發射不同波長之光之波長轉換材料可包含以視一特定應用之期望或需要調整自結構提取之光之光譜。

【0040】多個波長轉換材料可混合在一起或形成為單獨結構。

【0041】在一些實施例中，其他材料可添加至波長轉換結構或裝置，諸如(例如)改良光學效能之材料、促進散射之材料及/或改良熱效能之材料。

【0042】實例

1. $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之合成。

起始材料4.805 g 氧化鏷(Auer Remy, 4N)、4.589 g 氧化鎳(Alfa, 5N)、0.0149 g 氧化鉻(III族)(Alfa, 99%)、0.591 g 發煙二氧化矽(Evonik)及0.1 g 硼酸(Aldrich)在乙醇中混合、在100 °C下乾燥且在1300 °C下在一氧化碳下燒製達4小時。在球研磨之後，使用水洗滌粉末、乾燥粉末及篩分粉末。獲得單相 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 。圖6係以 $a_0 = 8.163 \text{ \AA}$ 且 $c_0 = 5.087 \text{ \AA}$ 之鈣鎳鎳結構結晶之合成 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之一X射線繞射

(XRD)圖案。

【0043】 2. $\text{La}_3\text{Ga}_{4.48}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之合成。

起始材料 9.8182 g 氧化釷 (Auer Remy, 4N)、8.4354 g 氧化鎳 (Molycorp, UHP級)、0.0314 g 氧化鉻(III族)(Alfa, 99%)、1.208 g 發煙二氧化矽(Evonik)、0.5136 g 氧化鋁(Baikowski)及0.2005 g 硼酸(Aldrich)在乙醇中混合、在100 °C下乾燥且在1320 °C下在一氧化碳下燒製4小時且另外在1000 °C之合成氣體下達4小時。在球研磨之後，使用水洗滌粉末、乾燥粉末及篩分粉末。圖7係以 $a_0 = 8.146 \text{ \AA}$ 且 $c_0 = 5.075 \text{ \AA}$ 之鈣鎳鍺結構結晶之合成 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.48}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之一XRD圖案。

【0044】 2.1. $\text{La}_{2.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ 之合成。

起始材料 59.262 g 氧化釷 (Auer Remy, 4N)、54.769 g 氧化鎳 (Molycorp, UHP級)、0.369 g 氧化鉻(III族)(Materion, 2N5)、7.6 g 發煙二氧化矽(Evonik)、1.24 g 氧化鋁(Baikowski, SP-DBM)及0.52 g 氟化鈦(Materion, >2N)在乙醇中藉由球研磨混合、在100 °C下乾燥且在1320 °C下在流動氮氣下燒製8小時。(加熱及冷卻：200 K/h)。在球研磨之後，使用水洗滌粉末、乾燥粉末及篩分粉末。圖14係以 $a_0 = 8.1595 \text{ \AA}$ 且 $c_0 = 5.0871 \text{ \AA}$ 之鈣鎳鍺結構結晶之合成 $\text{La}_{2.89}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ 之一X射線繞射(XRD)圖案。

【0045】 3. $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之合成。

起始材料5.148 g 氧化鈦(Rhodia, superamic級)、1.189 g 氧化鈦(Alfa Aesar, 4N)、0.404 g 氧化鎳(III族)(Rhodia)、2.852 g 氧化鎳(Alfa Aesar, 4N)、0.0771 g 氧化鉻(III族)(Alfa, 99%)、0.3305 g 氧化釷(Auer Remy, 4N)及0.2 g 氟化鈦(Alfa Aesar)混合且在1500 °C下於大氣環境下燒製4小

時。在壓碎及球研磨之後，在熱水中洗滌粉末、乾燥粉末及篩分粉末。圖8係以 $a_0 = 12.440 \text{ \AA}$ 之石榴石結構結晶之合成 $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一XRD圖案。

【0046】 4. $\text{Gd}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Sc}_{1.5}\text{Lu}_{0.4}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之合成。

起始材料4.330 g氧化釷(Rhodia, superamic級)、1.103 g氧化鈦(Alfa Aesar, 4N)、0.792 g氧化鑷(Rhodia)、2.799 g氧化鎳(Alfa Aesar, 4N)、0.0757 g氧化鉻(III族)(Alfa, 99%)、0.9730 g氧化釷(Auer Remy, 4N)及0.2 g氟化鋇(Alfa Aesar)混合且在1550 °C下於大氣環境下燒製4小時。在研磨之後，在1400 °C下於一氧化碳環境下再次燒製粉末達4小時。在壓碎及球研磨之後，在熱水中洗滌粉末、乾燥粉末及篩分粉末。圖9係以 $a_0 = 12.604 \text{ \AA}$ 之石榴石結構結晶之合成 $\text{Gd}_{2.4}\text{La}_{0.6}\text{Sc}_{1.5}\text{Lu}_{0.4}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一XRD圖案。

【0047】 4.1 $\text{Gd}_{2.85}\text{Sc}_{1.75}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之合成。

起始材料61.404 g氧化釷(Treibacher, > 3N8)、14.888 g氧化鈦(Treibacher, 4N)、7.291 g氧化鑷(Solvay, 4N)、34.638 g氧化鎳(Dowa, 4N)、0.925 g氧化鉻(III族)(Materion, >2N5)及1.956 g氟化釷(Materion, >2N)藉由球研磨混合且使用中間研磨在1550 °C及1520 °C下燒製8小時。在壓碎、研磨及使用水洗滌之後，乾燥及篩分粉末。圖15係以 $a_0 = 12.503 \text{ \AA}$ 之石榴石結構結晶之合成 $\text{Gd}_{2.85}\text{Sc}_{1.75}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一XRD圖案。

【0048】 5. $\text{SrLiAl}_{0.995}\text{F}_6:\text{Cr}_{0.005}$ 之合成。

起始材料 AlF_3 (99.99%, 無水)、 LiF (99.999%)、 SrF_2 (99.99%, 乾燥)及 CrF_3 (99.98%, 無水)在氬氣下混合且在一鉑坩堝中轉移。在600 °C下於氬氣環境下燒製4小時之後，在乙醇中研磨所得粉餅且乾燥粉餅。

【0049】 6.磷光體混合物。

就諸如NIR光譜之紅外線照明應用而言，通常較佳地具有一寬、連續發射強度分佈。因此，在一些實施例中，(例如)來自由(例如)實例1)、2)及2.1)繪示之摻雜Cr之鈣鎳銻類型磷光體之種類之一或多個較長波長發射材料與(例如)來自由(例如)實例3)、4)及4.1)繪示之摻雜Cr之石榴石之種類之一或多個較短波長發射材料及/或與來自由(例如)實例5)繪示之摻雜Cr之白蠟石材料之種類之材料組合。

【0050】 圖10及圖11展示當使用445 nm光激發時自此等磷光體混合物獲得之發射光譜之實例。在圖10中，曲線A係依5:1 (重量/重量)之一比率混合之 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 及 $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一混合物之發射光譜。曲線B係依2:1 (重量/重量)之一比率混合之 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 及 $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 之一混合物之發射光譜。圖11繪示依4:1 (重量/重量)之一比率混合之 $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 及 $\text{SrLiAl}_{0.995}\text{F}_6:\text{Cr}_{0.005}$ 之一混合物之發射光譜。與一單一磷光體系統光譜(尤其在高溫下)相比，至少兩個不同磷光體系統之組合可達成具有優異轉換效率之在700 nm至1100 nm範圍內之一寬合成發射光譜。

【0051】 7.LED評估。

具有 5.52 g/cm^3 之一密度之實例1)及具有 6.80 g/cm^3 之實例3)之磷光體粉末以90:10及95:5之重量比懸浮於聚矽氧(Dow Corning OE-7662)中。使用一針型分配器將懸浮物施配至配備發射450 nm藍色InGaN泵LED之一封裝中。在固化聚矽氧之後，在不同溫度下量測磷光體轉換LED，如圖12及圖13中所繪示。就(例如) 350 mA之一脈衝電流而言，獲得600 nm至1050 nm範圍之 $>50 \text{ mW}$ 之一總輻射通量。

【0052】 圖12繪示包含使用一450 nm藍色泵LED (其中 $I = 350\text{mA}$, 20 ms 脈衝長度) 施配於一封裝中之5重量% $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 及95重量% $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之一混合物之一磷光體轉換LED之發射光譜。曲線A係 25°C 下(LED板溫度)之發射光譜, 其中裝置發射600 nm至1050 nm範圍之53 mW之一總輻射通量。曲線B係 55°C 下之發射光譜, 其中裝置發射600 nm至1050 nm範圍之39 mW之一總輻射通量。曲線C係 85°C 下之發射光譜, 其中裝置發射600 nm至1050 nm範圍之28 mW之一總輻射通量。

【0053】 圖13繪示包含使用一450 nm藍色泵LED (其中 $I = 350\text{mA}$, 20 ms 脈衝長度) 施配於一封裝中之10重量% $\text{Gd}_{2.8}\text{La}_{0.2}\text{Sc}_{1.7}\text{Lu}_{0.2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 及90重量% $\text{La}_3\text{Ga}_{4.98}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.02}$ 之一混合物之一磷光體轉換LED之發射光譜。曲線A係 25°C 下(LED板溫度)之發射光譜, 其中裝置發射600 nm至1050 nm範圍之64 mW之一總輻射通量。曲線B係 55°C 下之發射光譜, 其中裝置發射600 nm至1050 nm範圍之49 mW之一總輻射通量。曲線C係 85°C 下之發射光譜, 其中裝置發射600 nm至1050 nm範圍之38 mW之一總輻射通量。

【0054】 具有 5.752 g/cm^3 之一密度之實例2.1)及具有 6.803 g/cm^3 之實例3)之磷光體粉末以88:12之一重量比懸浮於聚矽氧(24.7 體積%磷光體負載)中。使用一針型分配器將懸浮物施配至配備發射450 nm藍色InGaN 泵LED之一封裝中。在固化聚矽氧之後, 在室溫下量測磷光體轉換LED, 如圖16中所繪示。就(例如) 350 mA 之一脈衝電流而言, 獲得600 nm至1100 nm範圍之 $>50\text{ mW}$ 之一總輻射通量。

【0055】 圖16繪示包含使用一450 nm藍色泵LED (其中在 25°C 下

(LED板溫度) I = 350mA, 20 ms脈衝長度)施配於一封裝中之12重量% $\text{Gd}_{2.85}\text{Sc}_{1.75}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 及 88 重量 % $\text{La}_{2.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ 之一混合物之一磷光體轉換LED之發射光譜，其中裝置發射600 nm至1100 nm範圍之57 mW之一總輻射通量。

【0056】 已詳細描述本發明，熟習技術者應瞭解，鑑於本發明，可在不背離本文所描述之發明概念之精神之情況下對本發明進行修改。因此，不意欲本發明之範疇受限於所繪示及描述之特定實施例。

【符號說明】

【0057】

- 1 III族氮化物發光二極體(LED)
- 10 生長基板
- 16 n型區域
- 18 發光區域/主動區域
- 20 p型區域
- 21 p接點
- 22 n接點
- 24 介電層
- 25 間隙
- 26 互連件
- 27 間隙
- 28 互連件
- 30 波長轉換結構
- 32 黏著層

A 曲線

B 曲線

C 曲線

【發明申請專利範圍】**【第1項】**

一種發冷光材料，其包括：

一主晶格，其以一三方鈣鎵銻結構類型結晶；及

摻雜劑，其等安置於該主晶格中，該等摻雜劑包括：

三價鉻；及

小於該發冷光材料中之所有鉻之一總濃度之1%之一濃度之四價鉻，

其中該主晶格包括具有小於Cr(IV)之一有效離子半徑之至少10%之一有效原子半徑之一四價陽離子；及

其中該發冷光材料係 $RE_3Ga_{5-x-y}A_xSiO_{14}Cr_y$ (RE = La、Nd、Gd、Yb、Tm；A = Al、Sc)，其中 $0 < x \leq 1$ 且 $0.005 \leq y \leq 0.1$ 。

【第2項】

如請求項1之發冷光材料，其中該主晶格係 $La_3Ga_{5-x}SiO_{14}$ 。

【第3項】

如請求項1之發冷光材料，其中該發冷光材料發射一700 nm至1100 nm範圍內之光。

【第4項】

如請求項1之發冷光材料，其中該發冷光材料係 $(La,Gd)_3Ga_{5-x-y}Al_xSiO_{14}:Cr_y$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$ 且 $0.02 \leq y \leq 0.08$ 。

【第5項】

如請求項4之發冷光材料，其中該發冷光材料由藍色或紅色光激發。

【第6項】

如請求項1或4之發冷光材料，其中該發冷光材料具有介於 1700 cm^{-1} 與 4000 cm^{-1} 之間之一半波高全寬值。

【第7項】

如請求項1或4之發冷光材料，其中該發冷光材料之該帶隙係至少 4.8 eV 。

【第8項】

如請求項1或4之發冷光材料，其中該發冷光材料係 $\text{La}_{2.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ 。

【第9項】

一種發光裝置，其包括：

一光源；

如請求項1之發冷光材料；及

以立方體石榴石結構類型結晶之一第二發冷光材料。

【第10項】

如請求項9之裝置，其中該第二發冷光材料係：

$\text{Gd}_{3-x}\text{RE}_x\text{Sc}_{2-y-z}\text{Ln}_y\text{Ga}_{3-w}\text{Al}_w\text{O}_{12}:\text{Cr}_z$ ($\text{Ln} = \text{Lu}、\text{Y}、\text{Yb}、\text{Tm}$ ； $\text{RE} = \text{La}、\text{Nd}$)，其中 $0 \leq x \leq 3$ ； $0 \leq y \leq 1.5$ ； $0 \leq z \leq 0.3$ ；且 $0 \leq w \leq 2$ ；

$\text{AAEM}_{1-x}\text{F}_6:\text{Cr}_x$ ($\text{A} = \text{Li}、\text{Cu}$ ； $\text{AE} = \text{Sr}、\text{Ca}$ ； $\text{M} = \text{Al}、\text{Ga}、\text{Sc}$)，其中 $0.005 \leq x \leq 0.2$ ；或

$\text{A}_{2-x}(\text{WO}_4)_3:\text{Cr}_x$ ($\text{A} = \text{Al}、\text{Ga}、\text{Sc}、\text{Lu}、\text{Yb}$)，其中 $0.003 \leq x \leq 0.5$ 。

【第11項】

如請求項9之裝置，其中：

該第一發冷光材料係 $(\text{La}, \text{Gd})_3\text{Ga}_{5-x-y}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_y$ ，其中 $0 \leq x \leq 1$
且 $0.02 \leq y \leq 0.08$ ；且

該第二發冷光材料係 $\text{Gd}_{3-x_1}\text{Sc}_{2-x_2-y}\text{Lu}_{x_1+x_2}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_y$ ，其中 $0.02 \leq x_1 \leq 0.25$ ， $0.05 \leq x_2 \leq 0.3$ 且 $0.04 \leq y \leq 0.12$ 。

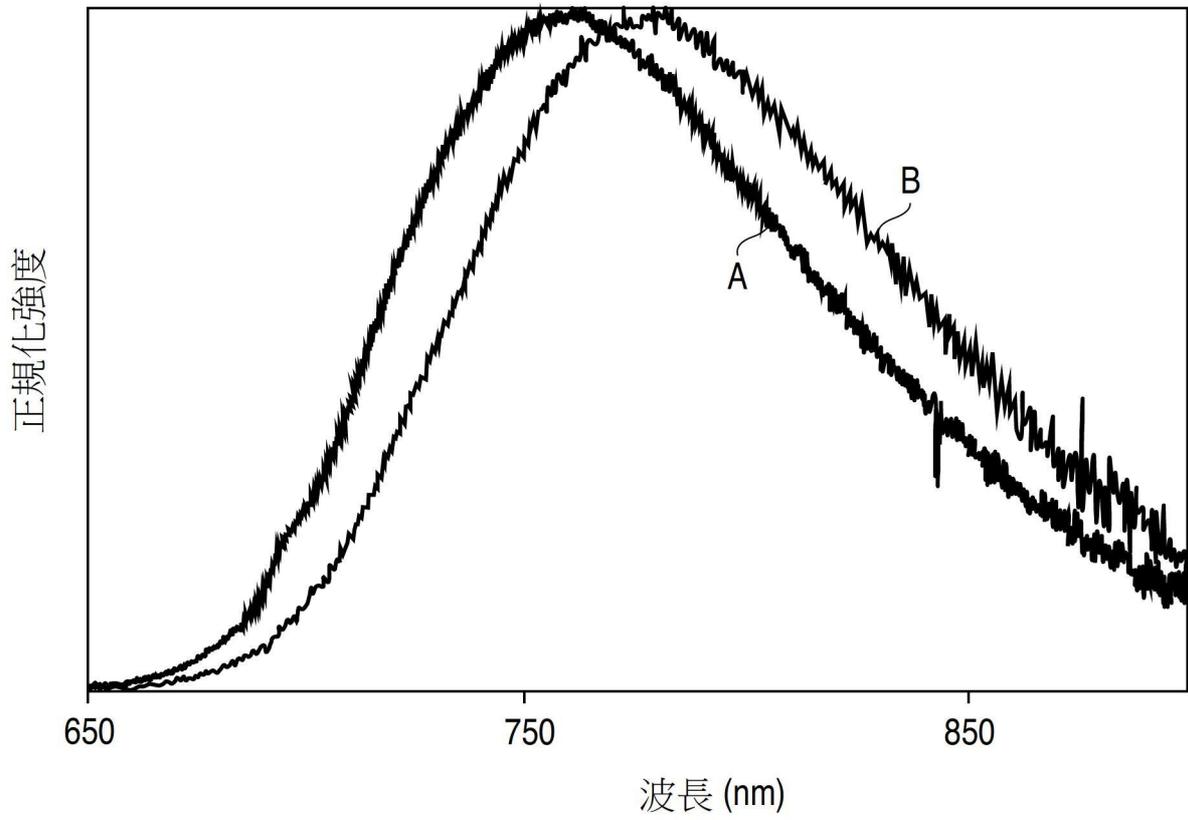
【第12項】

如請求項9之裝置，其中：

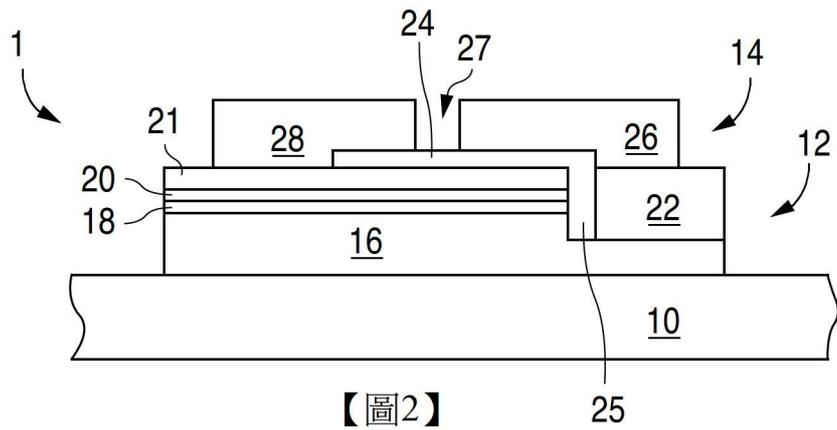
該第一發冷光材料係 $\text{La}_{2.98}\text{Gd}_{0.02}\text{Ga}_{4.76}\text{Al}_{0.2}\text{SiO}_{14}:\text{Cr}_{0.04}$ ；且

該第二發冷光材料係 $\text{Gd}_{2.85}\text{Sc}_{1.75}\text{Lu}_{0.3}\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}_{0.1}$ 。

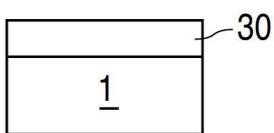
【發明圖式】



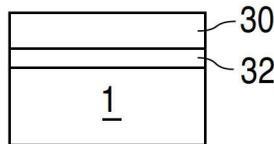
【圖1】



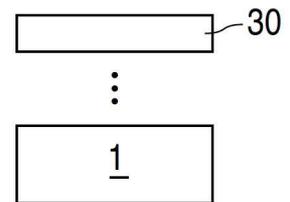
【圖2】



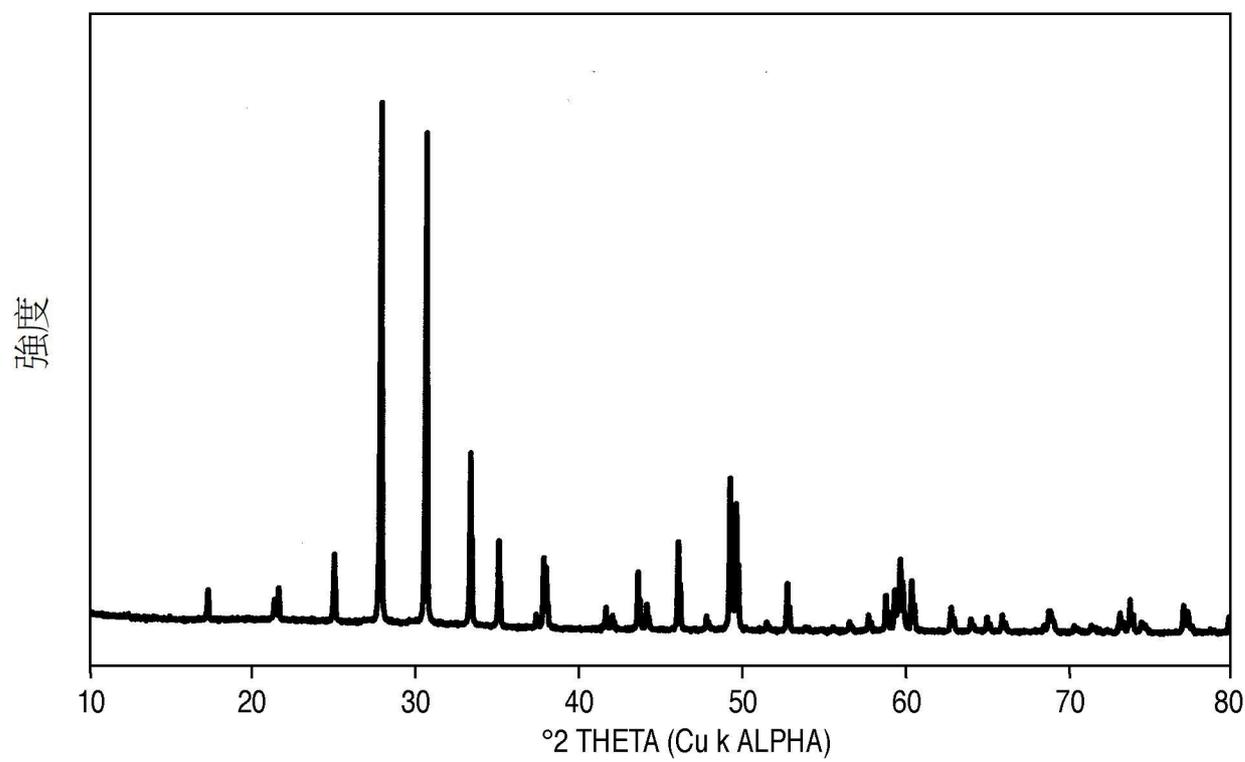
【圖3】



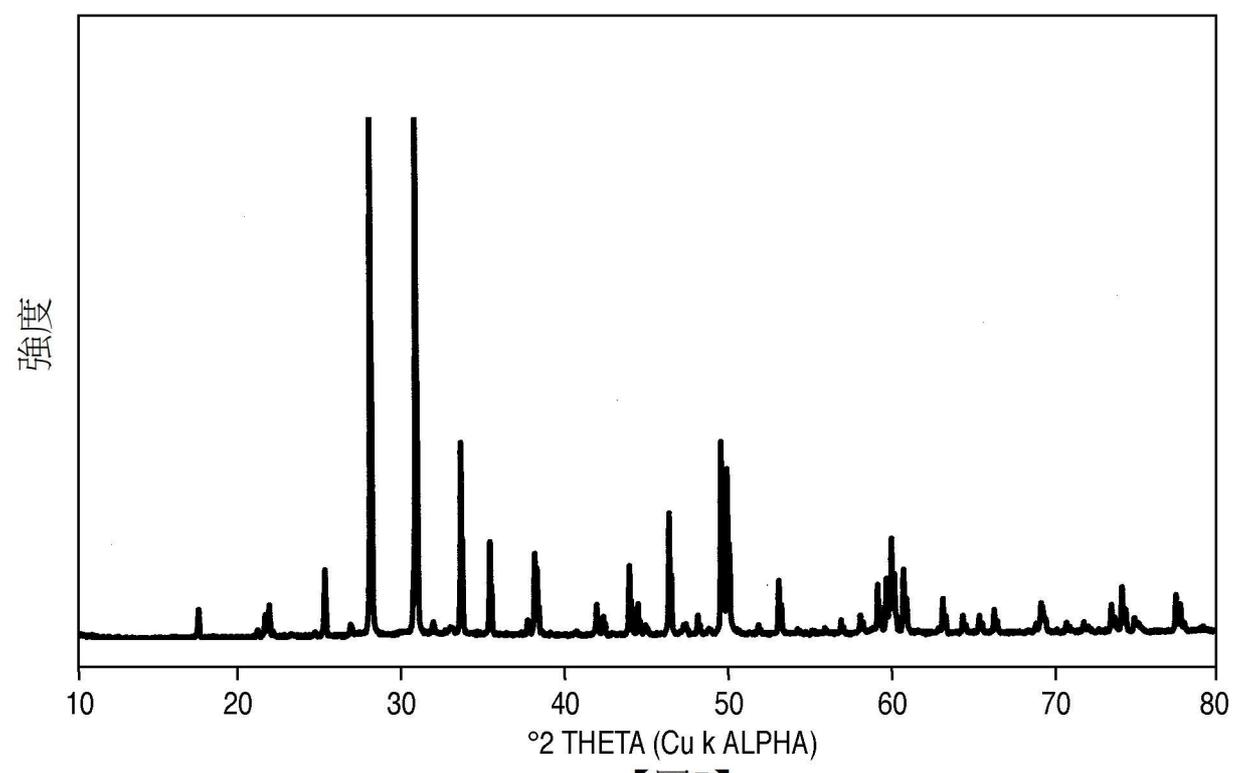
【圖4】



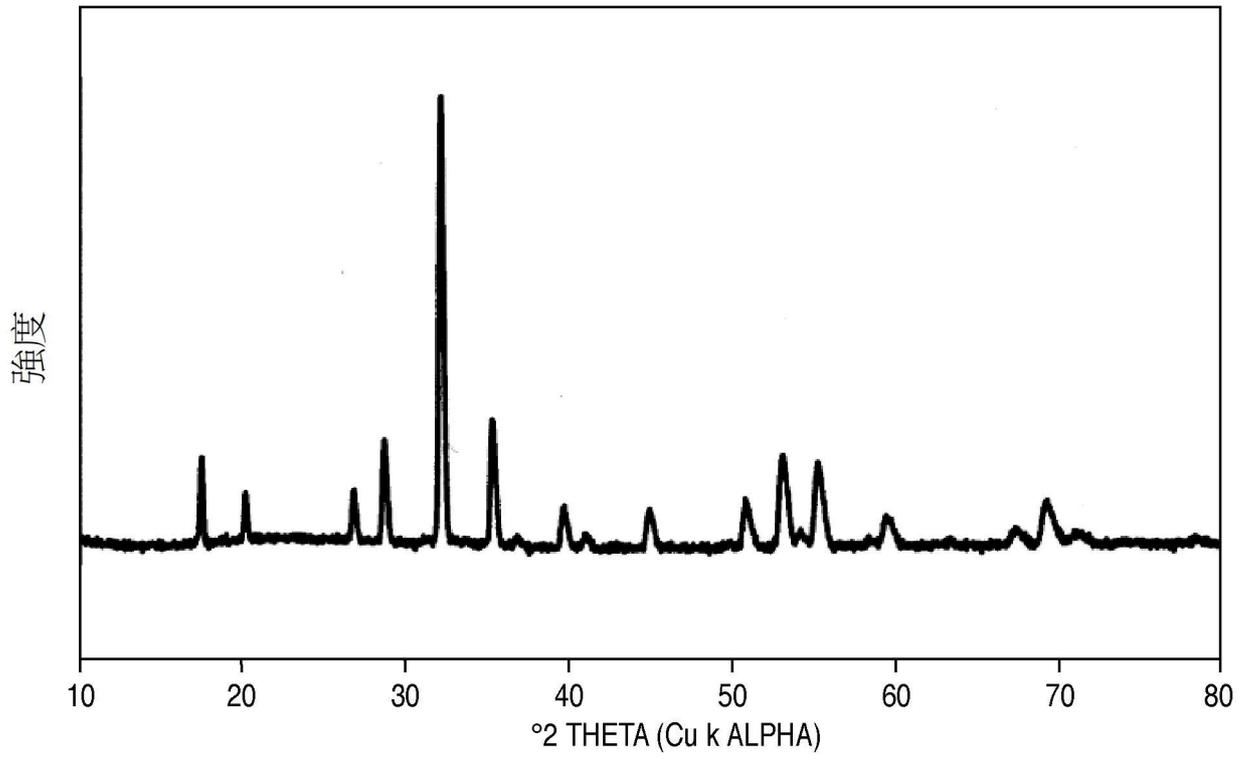
【圖5】



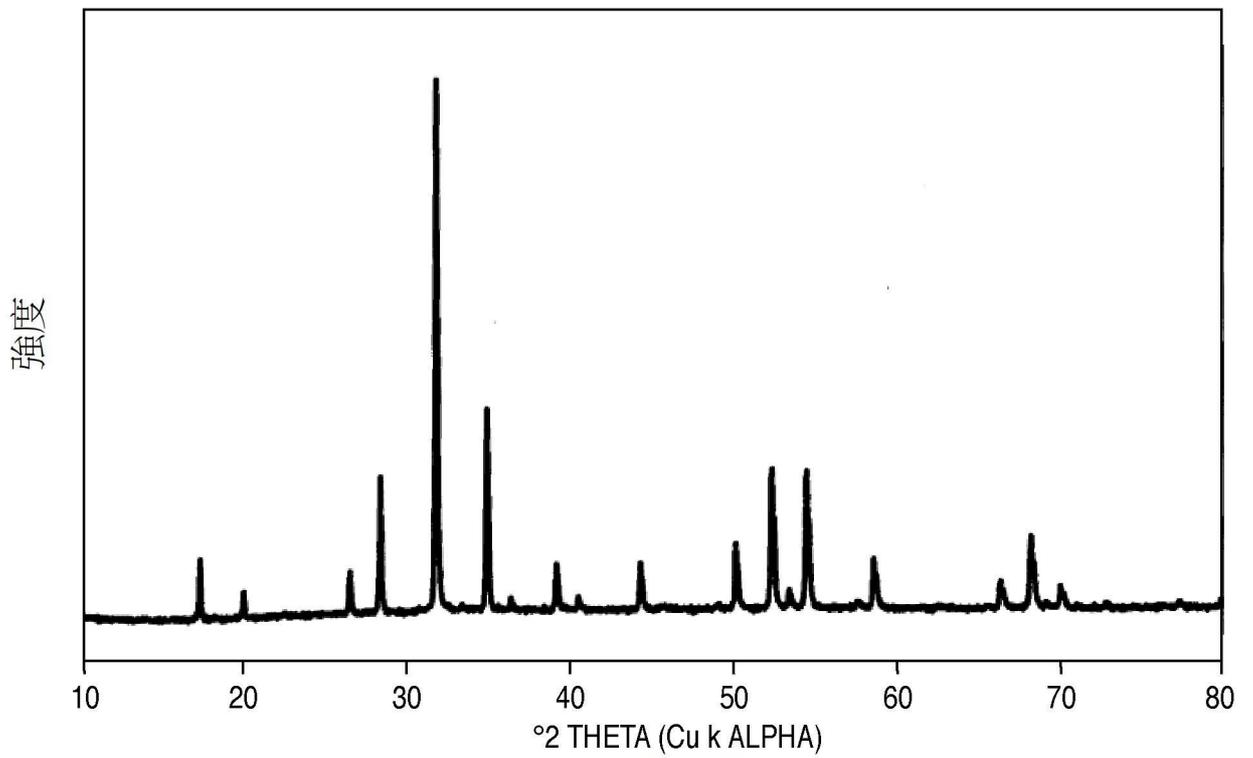
【圖6】



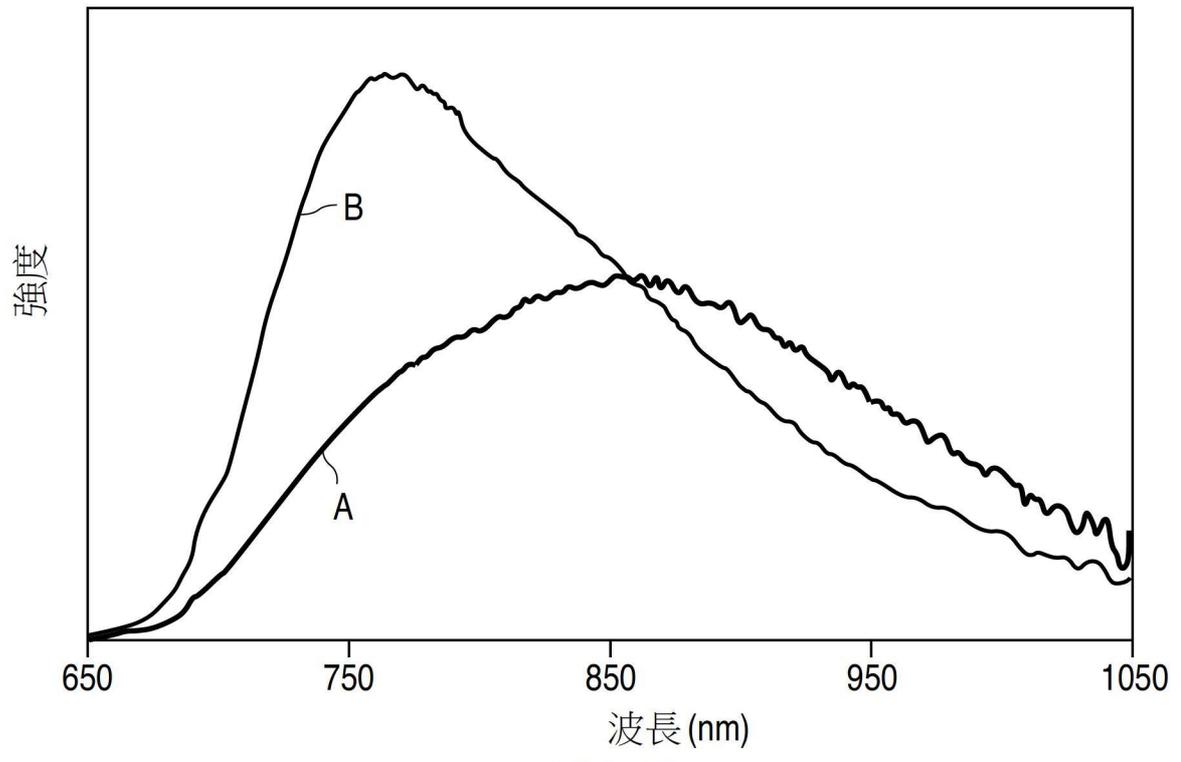
【圖7】



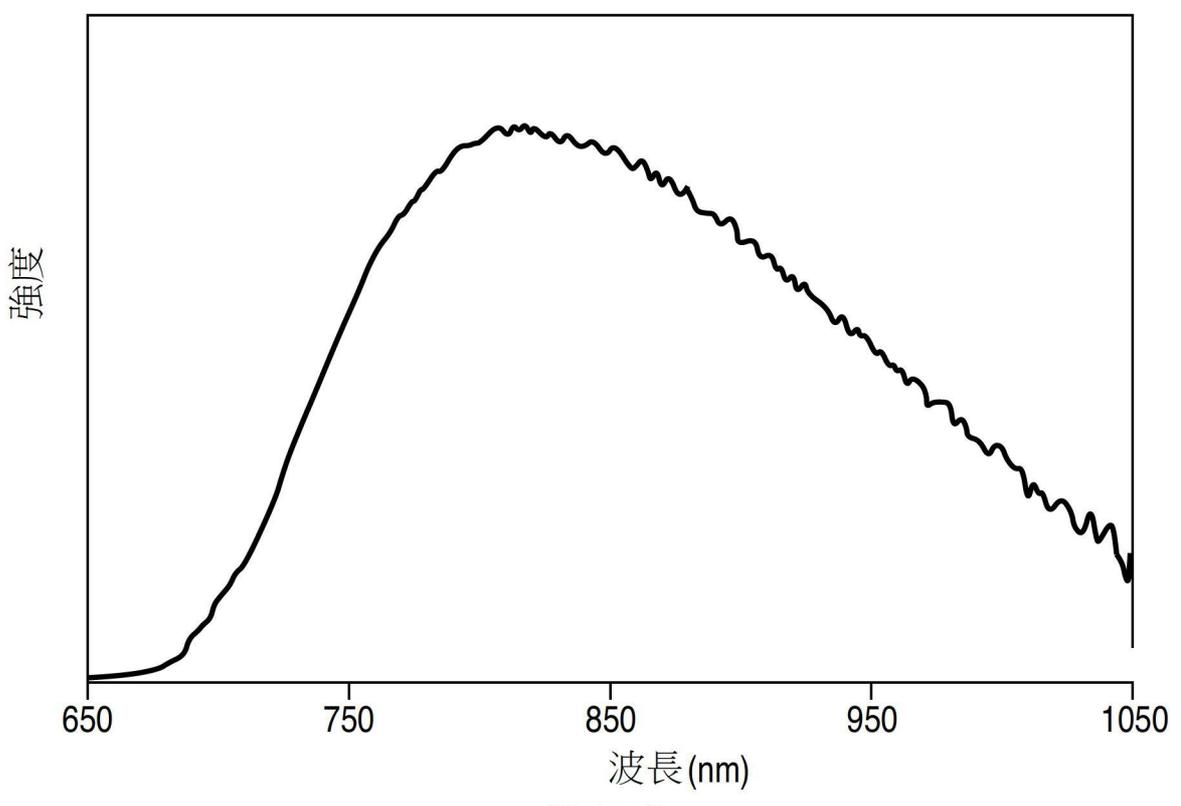
【圖8】



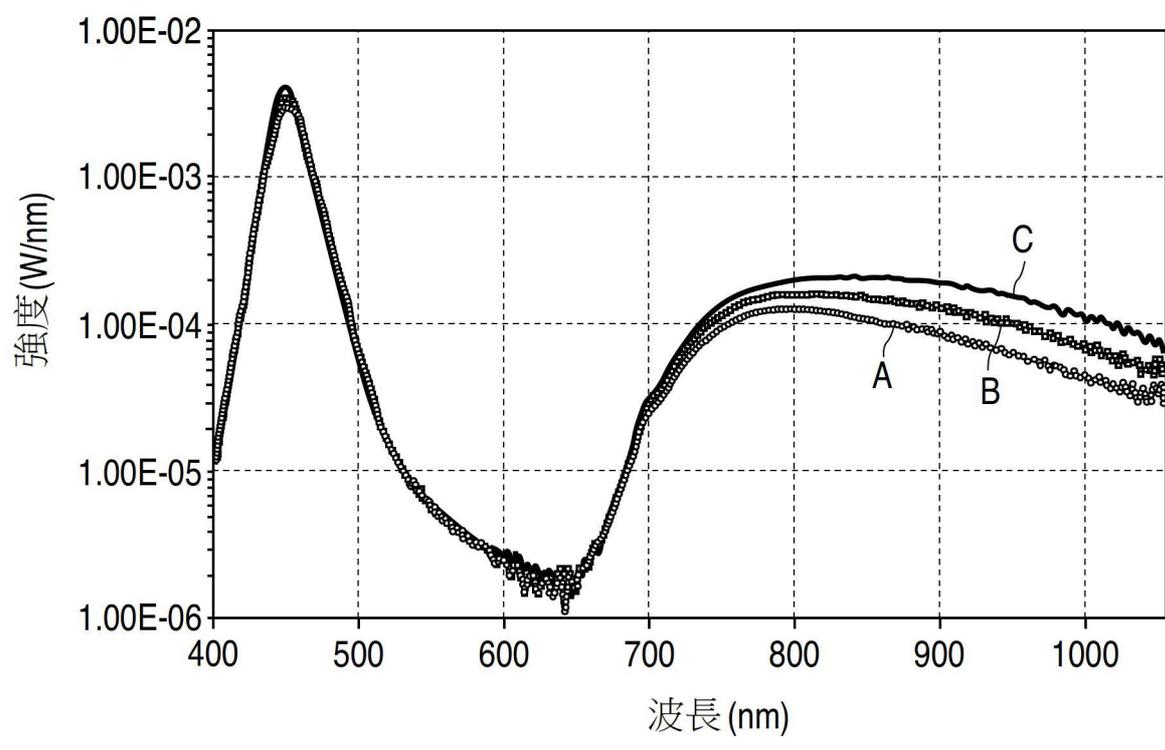
【圖9】



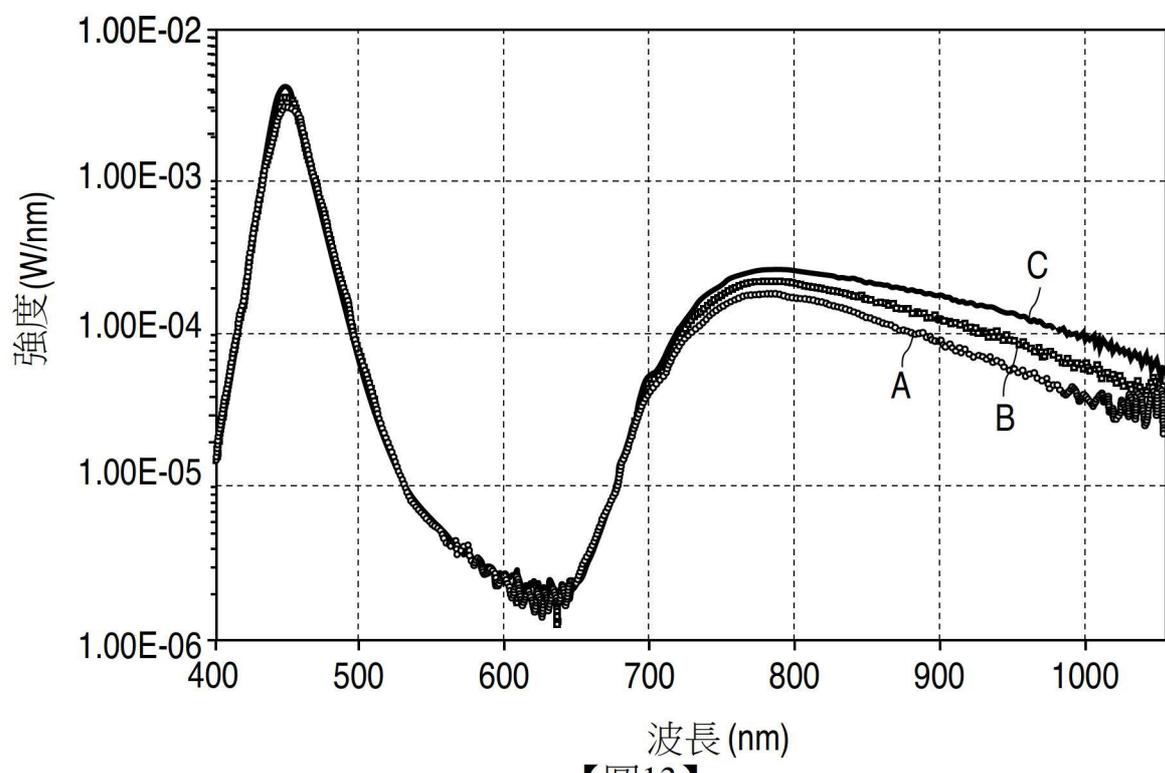
【圖10】



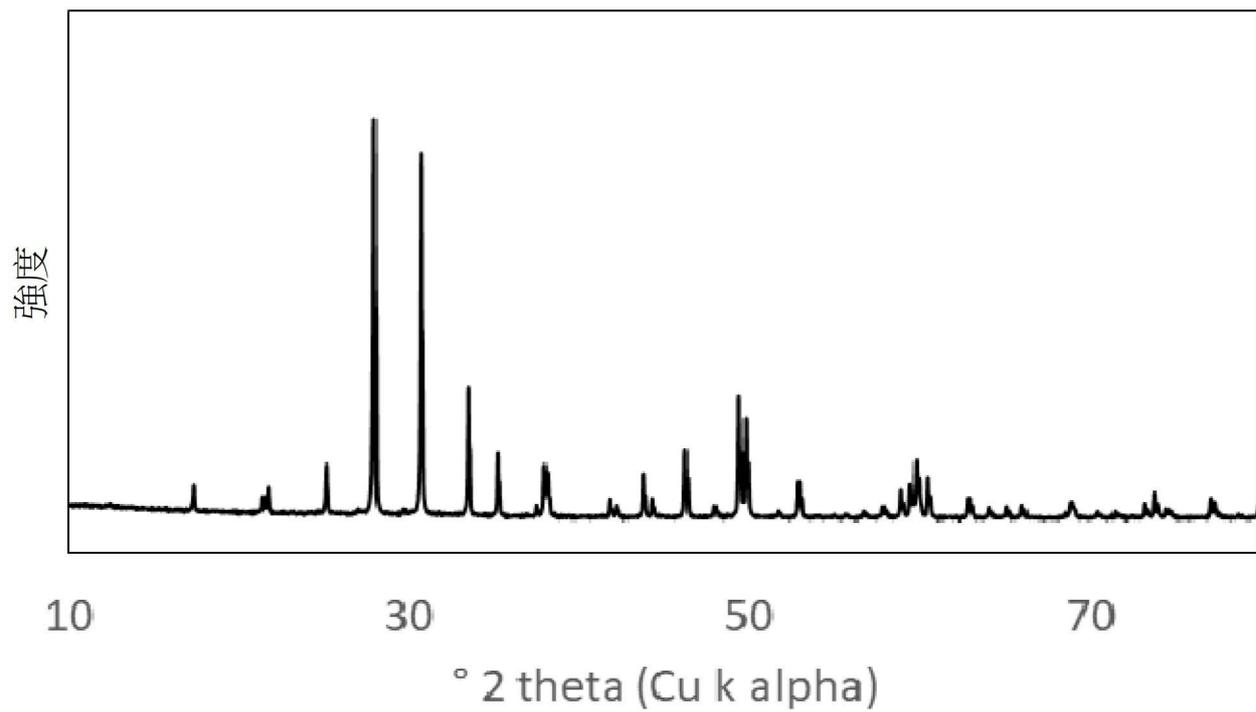
【圖11】



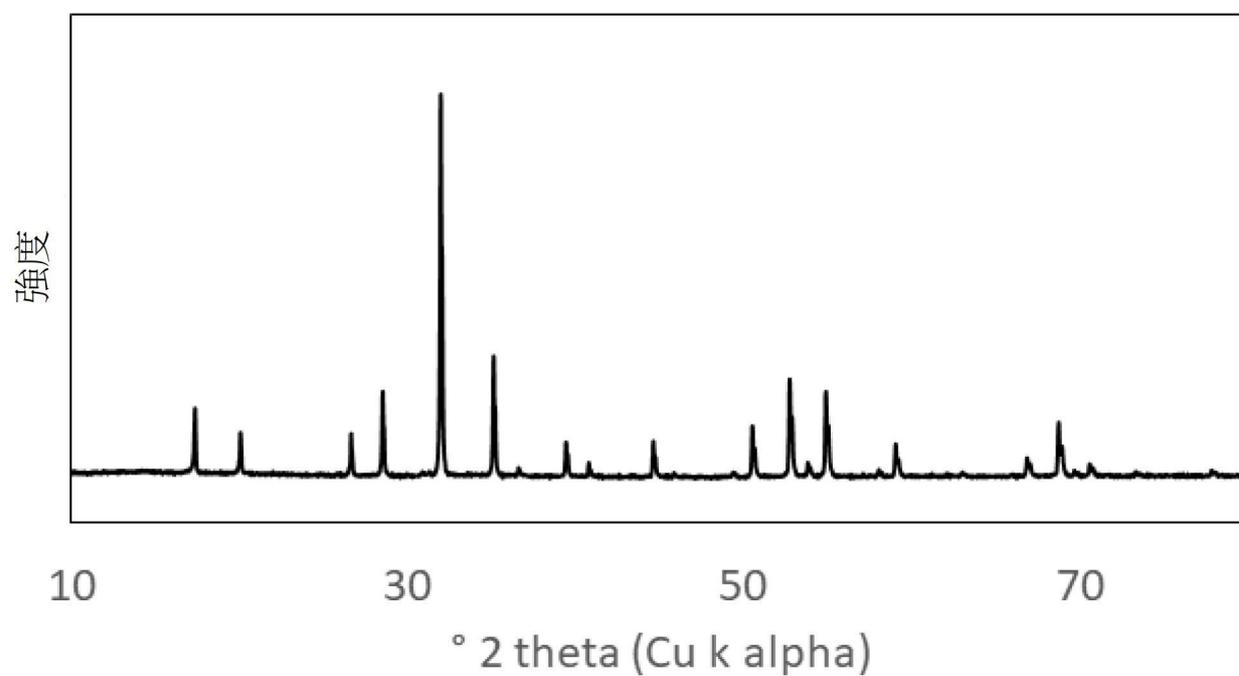
【圖12】



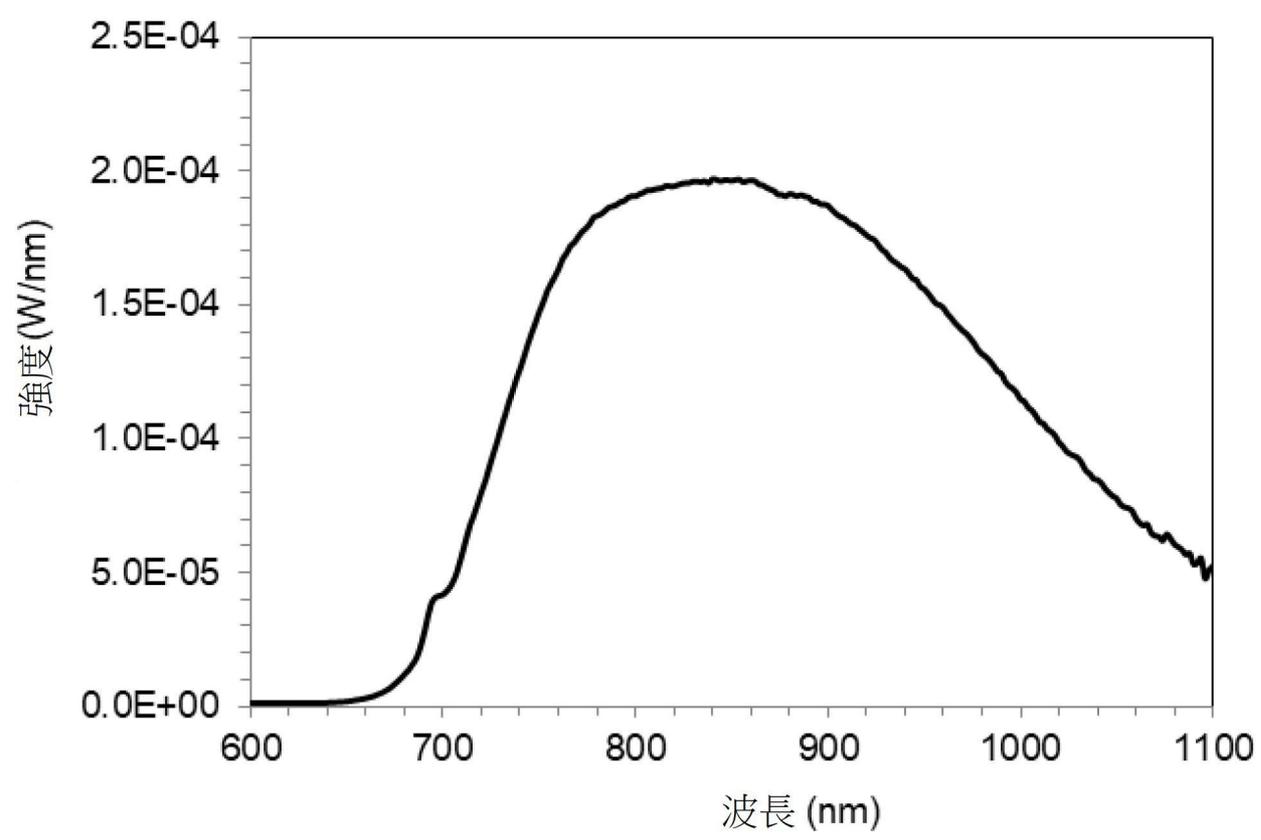
【圖13】



【圖14】



【圖15】



【圖16】