



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104904024 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 09

(21) 申请号 201480005094. X

代理人 孙之刚 景军平

(22) 申请日 2014. 01. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/753175 2013. 01. 16 US

61/831244 2013. 06. 05 US

H01L 33/00(2006. 01)

H01L 33/02(2006. 01)

H01L 33/50(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/058016 2014. 01. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/111822 EN 2014. 07. 24

(71) 申请人 皇家飞利浦有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

(72) 发明人 G. F. F. 德尼斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

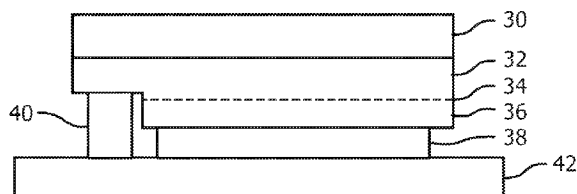
权利要求书1页 说明书10页 附图9页

(54) 发明名称

使用发光蓝宝石作为下转换器的 LED

(57) 摘要

LED 管芯包括附到 LED 半导体层的发光蓝宝石层。发光蓝宝石吸收初级光的一部分并且下转换初级光以发射次级光。可以添加磷光体层。发光蓝宝石可以包括结合剂中的发光蓝宝石颗粒, 其形成沉积在 LED 半导体层之上的混合物。可替换地, 发光蓝宝石包括附在 LED 半导体层之上的预形成的瓦片。可替换地, 发光蓝宝石包括发光蓝宝石生长衬底, 在其上外延生长 LED 半导体层。在形成 LED 管芯之后, 可以使用光学调整和/或退火来调节蓝宝石的发光特性以调谐管芯的总体发射。



1. 一种光发射器件,包括:
包括 N 型层、发射初级光的有源层以及 P 型层的发光二极管(LED) 半导体层;以及
附到半导体层的发光蓝宝石,LED 半导体层和发光蓝宝石是 LED 管芯的部分,
发光蓝宝石吸收初级光的一部分并且下转换初级光以发射次级光,使得来自 LED 管芯
的发射包括至少初级光和次级光的组合。
2. 权利要求 1 的器件,其中发光蓝宝石包括与结合剂组合以形成混合物的发光蓝宝石
颗粒,其中混合物定位成覆盖 LED 半导体层的光发射表面。
3. 权利要求 2 的器件,其中混合物层压在半导体层之上。
4. 权利要求 2 的器件,其中混合物模制在半导体层之上。
5. 权利要求 2 的器件,其中混合物喷射在半导体层之上。
6. 权利要求 2 的器件,其中混合物直接位于一个 LED 半导体层上。
7. 权利要求 1 的器件,其中发光蓝宝石包括附在 LED 半导体层的光发射表面之上的预
形成的瓦片。
8. 权利要求 7 的器件,其中瓦片包括发光蓝宝石的单晶。
9. 权利要求 7 的器件,其中瓦片包括结合剂中的发光蓝宝石颗粒。
10. 权利要求 7 的器件,其中瓦片利用粘合层直接附到一个 LED 半导体层。
11. 权利要求 1 的器件,其中发光蓝宝石包括发光蓝宝石生长衬底,在其上外延生长 N
型层、有源层和 P 型层。
12. 权利要求 1 的器件,还包括作为 LED 管芯的部分覆盖 LED 半导体层的磷光体层,使
得 LED 管芯的光发射包括初级光、来自发光蓝宝石的次级光以及来自磷光体层的光。
13. 权利要求 12 的器件,其中初级光是蓝光,次级光包括绿光成分,并且来自磷光体层
的光包括红光成分。
14. 权利要求 1 的器件,其中初级光是蓝光并且次级光包括绿光成分。
15. 一种方法,包括:
提供发光二极管(LED) 管芯,包括生成初级光的 LED 半导体层以及将一些初级光下转
换成次级光的发光蓝宝石层,使得由 LED 管芯发射的光包括至少初级光和次级光的组合;
以及
使用激光器调整 LED 管芯中的发光蓝宝石层以调节次级光的特性。
16. 权利要求 15 的方法,还包括通过对发光蓝宝石退火激活 LED 管芯中的发光蓝宝石
以在形成 LED 管芯之后增加其发光性质。
17. 权利要求 16 的方法,其中发光蓝宝石包括发光蓝宝石生长衬底,在其上外延生长
LED 半导体层。
18. 权利要求 15 的方法,其中发光蓝宝石包括形成混合物的结合剂中的发光蓝宝石颗
粒,其中混合物定位成覆盖 LED 半导体层的光发射表面。
19. 权利要求 15 的方法,其中发光蓝宝石包括附在 LED 半导体层的光发射表面之上的
预形成的瓦片。
20. 权利要求 15 的方法,其中初级光是蓝光并且次级光包括绿光成分。

使用发光蓝宝石作为下转换器的 LED

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请涉及本发明人于 2013 年 1 月 16 日提交并且转让给本受让人的通过引用并入本文的美国临时申请序列号 61/753, 175 并且要求该美国临时申请的优先权。

技术领域

[0002] 本发明涉及发光二极管(LED)的波长转换,并且具体地涉及使用发光蓝宝石作为集成到 LED 管芯中的波长转换材料。

背景技术

[0003] 磷光体转换 LED (pcLED) 当前使用在范围广泛的应用中,诸如用于白光 LED、琥珀色 LED 等。磷光体转换 LED 包括有源初级 LED 光源(典型地为发射蓝光的 III-氮化物 p-n 结)以及吸收初级光的部分并将其下转换成较低能量的次级光的无源次级光源(磷光体)。通过磷光体层泄漏的蓝光与次级光的组合可以产生范围广泛的颜色。多个磷光体可以用于贡献不同波长。次级光源不一定是磷光体,而是可以例如为量子点层,因此我们可以更一般地将这样的 LED 描述为下转换 LED (dcLED)。

[0004] 第一白色 LED 包括具有绿色发射磷光体涂层($Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG))的蓝色初级光源(InGaN/GaN 结 LED 管芯)。YAG 磷光体的 Ce 激活剂吸收蓝色初级光的部分并且发射以绿色为中心的宽发射。LED 的所得发射频谱因此是蓝光和绿光的组合,其看起来是白色的。现有技术 LED 现在采用具有范围广泛的发射可能性的多个磷光体的组合。典型的暖白色 LED 包含至少一个绿色和一个红色发射磷光体。

[0005] 磷光体层可以以多种方式形成,诸如在透明结合剂(例如硅树脂、玻璃、环氧树脂)中混合磷光体粉末并且将混合物沉积在蓝色 LED 管芯的顶部上,或者利用透明粘合剂(例如硅树脂)将预形成的磷光体瓦片附连到 LED 管芯,或者使用电泳将磷光体沉积在 LED 管芯之上。预形成的磷光体瓦片典型地通过在压力之下烧结磷光体粉末而制得。

[0006] 还已知的是将磷光体嵌入到固体透明基质(例如玻璃)中以创建发光衬底,然后将种子层沉积在衬底之上,并且然后将 LED 层外延生长在种子层之上。

[0007] 以上提到的 pcLED 的一些缺陷包括以下。

[0008] 盖覆蓝色 LED 管芯的磷光体层引发初级光的散射并且从而降低转换效率。

[0009] 用于创建磷光体混合物的透明结合剂以及用于将磷光体瓦片附连到 LED 管芯的粘合剂具有主要缺点,诸如具有比 III-氮化物和磷光体低的折射率,这降低转换效率,并且其热导率是低的,这降低 LED 效力和可靠性。

[0010] 注入有磷光体的衬底由于晶格失配和不同的热膨胀系数(CTE)而是用于 III-氮化物结的外延生长的不适当的衬底。在这些衬底上生长要求种子层的沉积,其可能降低结质量和性能并且是昂贵的。CTE 失配仍旧存在。

[0011] 一旦集成到 LED 中,以上提到的次级光源的强度和波长就不能被调谐。这可以引起所产生的 LED 内的颜色中的大扩展。不满足目标颜色准则的 LED 导致较低的生产产量以

及总体 LED 成本的增加。

发明内容

[0012] 依照本发明,发光蓝宝石材料被用作用于 LED 初级光的仅有下转换器或者与诸如磷光体或量子点之类的其它下转换材料结合使用。发光蓝宝石可以是以粉末形式并且沉积在 LED 管芯之上,或者可以形成用于 LED 外延层的生长衬底。

[0013] 发光蓝宝石是纯透明的并且不散射穿过的光。用发光蓝宝石部分地或总体地替换磷光体因此可以改进 LED 性能。

[0014] 蓝宝石也是用于 III-氮化物蓝色 LED 的常见生长衬底材料。高度高效的 p-n 结因此可以使用发光蓝宝石生长衬底来生长而没有外延生长过程中的大的改变。在一个实施例中,因为外延生长的高温破坏蓝宝石的期望发光性质,所以以较低温度的后续退火步骤被用于再激活蓝宝石中的发光中心。

[0015] 使 p-n 结直接生长在发光蓝宝石上消除了对于常规用于将磷光体层提供在 LED 管芯的顶部之上的任何结合剂或粘合剂的需要。这可以引起 LED 的降低的成本、较高的转换效率以及较高的可靠性。

[0016] 在一个实施例中,LED 是生成初级蓝光的倒装芯片,并且发光蓝宝石生长衬底生成绿色次级光。未被衬底转换成绿光的蓝光穿过透明衬底。

[0017] 包含发光蓝宝石的 LED 的总体颜色可以被调谐,甚至在将发光蓝宝石集成到 LED 管芯中之后。这可以通过使用激光器和 / 或热量修改蓝宝石的光学性质来完成,使得最终的 LED 满足所要求的颜色准则。

附图说明

[0018] 图 1 是示出了发光蓝宝石中的各种可能的 F- 中心中的一些连同其吸收波长(以 nm 为单位)及其发射波长一起的表格。

[0019] 图 2 是示出了在 600℃ 之上的退火期间发光蓝宝石中的某个 F- 中心的荧光如何降低的图。

[0020] 图 3 是示出了在 500℃ 处的退火期间发光蓝宝石中的某些 F- 中心的吸收(和创建)随时间如何增加的图。

[0021] 图 4 是示出了在一系列波长之上的发光蓝宝石中的各种 F- 中心的吸收的图,其中针对 300-700nm 之间的波长放大该图。

[0022] 图 5 是依照本发明的第一实施例的用于形成具有发光蓝宝石的 dcLED 的各种步骤的流程图。

[0023] 图 6 是依照本发明的第一实施例的具有 LED 管芯顶部之上的发光蓝宝石混合物的涂层的倒装芯片 LED 管芯的截面视图。

[0024] 图 7 图示了图 6 中的发光蓝宝石的光学性质在与 LED 集成之后可以如何改变以将 LED 的发射色移到目标颜色区中。

[0025] 图 8 是依照本发明的第二实施例的具有附在 LED 管芯顶部之上的预形成的发光蓝宝石瓦片的倒装芯片 LED 管芯的截面视图。

[0026] 图 9 是依照本发明的第二实施例的用于形成具有发光蓝宝石的 dcLED 的各种步骤

的流程图。

[0027] 图 10 是依照本发明的第三实施例的具有生长在发光蓝宝石生长衬底之上的其外延层的倒装芯片 LED 管芯的截面视图。

[0028] 图 11 是依照本发明的第三实施例的用于形成具有发光蓝宝石的 dcLED 的各种步骤的流程图。

[0029] 相同或类似的元件利用相同标号标记。

具体实施方式

[0030] 发光蓝宝石的描述

蓝宝石在本文中是指以单晶形式的氧化铝刚玉。主要化学组成是 Al_2O_3 。蓝宝石可以包含作为掺杂物和杂质的其它元素,但是仍被视为是蓝宝石。蓝宝石的单晶典型地使用 Czochralski 过程的变型来生长。

[0031] 如本文所使用的,术语发光蓝宝石是指以下描述的展现出对应于至少其 F_2^- 状中心的发光的蓝宝石。

[0032] F^- 状中心是发光蓝宝石的颜色中心。 F^- 状中心在本文中被定义为蓝宝石晶格内部的氧的单个空位的不同化学变型。这样的氧空位典型地通过在蓝宝石晶体生长或后续的退火期间使用高度还原性气氛来创建。包含高浓度的 F^- 状中心的蓝宝石通常被称为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 或 TCR 蓝宝石(经热化学还原的)。

[0033] F^- 状中心的最常见变型为以下:

- F 中心是俘获两个电子的氧空位。

[0034] • F^+ 中心是俘获一个电子的氧空位。

[0035] • $\text{F}(\text{Mg})$ 中心是存在围绕其的一个或若干 Mg 阳离子的 F 中心。

[0036] • $\text{F}^+(\text{Mg})$ 中心是存在围绕其的一个或若干 Mg 阳离子的 F^+ 中心。

[0037] • 围绕 F^- 状中心的 Mg 阳离子的存在导致吸收和发射的偏移。

[0038] 以上所标识的中心主要由如图 1 的表格中所报道的其光学吸收和发光发射带标识。图 1 标识发光蓝宝石中的已知 F^- 状和 F_2^- 状中心的光学特征标(signature)。

[0039] 我们将 F_2^- 状中心定义为两个聚集的 F^- 状中心的不同组合。 F_2^- 状中心的良好报道的变型为以下:

- F_2 中心是两个 F 中心的群集。

[0040] • F_2^+ 中心是一个 F^+ 中心和一个 F 中心的群集。

[0041] • $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ 中心是存在围绕其的两个 Mg 阳离子的一个 F_2^+ 中心的群集。

[0042] • F_2^{2+} 中心是两个 F^+ 中心的群集。

[0043] • $\text{F}_2^{2+}(2\text{Mg})$ 中心是存在围绕其的两个 Mg 阳离子的一个 F_2^{2+} 中心的群集。

[0044] 一些 F_2^- 状中心在可见频谱(包括绿色)中发光(发射),因此与本发明最相关。

[0045] 氧空位关于彼此的定位由图 1 中示出的光学吸收带的各向异性标识。围绕 F_2^- 状中心的 Mg 阳离子的存在导致吸收和发射的偏移。此外,各种 F_2^- 状中心的不同组合可以存在于蓝宝石中并且将创建蓝宝石的略微不同的光学特征。

[0046] 蓝宝石的热处理被用于创建发光蓝宝石。该热处理被称为蓝宝石激活。该处理创建 F^- 状中心的聚集以形成 F_2^- 状中心,以因此创建在本发明中使用的发光蓝宝石。

[0047] 光学处理被用于调谐发光蓝宝石的发射。这被称为蓝宝石调整(conditioning)。该处理修改不同 F_2^- 状中心的浓度。

[0048] 因此,以下描述的使用发光蓝宝石的 dcLED 的各种实施例可以被调谐以通过适合的蓝宝石激活和调整发射各种各样的颜色。

[0049] 热激活蓝宝石中的 F_2^- 状中心的创建和破坏。图 2 是在 650nm 激光刺激(初级光)之下的发光蓝宝石的 750nm 发射(次级光)的温度稳定性的图。图 2 示出了在 750nm 处发射的 F_2^- 状中心(参见图 1,其中 $F_2^+(2Mg)$ 中心具有 750nm 的发射)的荧光(发光强度)在大约 600℃ 以上的退火之后快速下降。尽管图 2 中的特定荧光波长和刺激波长一般不在 LED 实施例中使用,但是图 2 示出了多高的温度一般影响发光蓝宝石的光学性质。

[0050] 图 3 是 2.87eV 和 4.8eV 带的吸收系数与 773K (500℃)处的等温退火时间的关系的图。2.87eV 和 4.8eV 带二者都是比 LED 中典型使用的更短的波长。图 3 示出了 F_2^- 状中心的浓度在 500℃ 处的退火期间的增加,其与 F_2^{2+} 吸收系数的所图示的增加相关。图 3 还示出了 F^+ 吸收系数随退火时间的同时减小。

[0051] 如图 2 和 3 所示出的, F_2^- 状中心的破坏在大致 600℃ 处开始,而其填入(population)可以通过蓝宝石在 500℃ 处的延长退火而增加。在 500℃ 处的退火期间, F^+ 中心聚集以形成 F_2^{2+} 中心。随着退火时间的增加, F_2^{2+} 中心的吸收系数增加,而 F^+ 中心的吸收系数减小。吸收系数与相关联的中心的填入相关。这样的聚集步骤(使用热量)在本文中被称为蓝宝石激活。

[0052] 图 2 和 3 从以下论文获得:Ramirez, R. 等人的 Photochromism of vacancy-related defects in thermochemically reduced $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$ single crystals, Applied Physics Letters, AIP, 2005, 86, 081914;以及 Ramirez, R. 等人的 Optical properties of vacancies in thermochemically reduced Mg-doped sapphire single crystals, Journal of Applied Physics, AIP, 2007, 101, 123520,这二者通过引用并入本文。

[0053] 报道了 Mg 的作用是帮助 F_2^- 状中心的聚集。这样的蓝宝石还被称为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C, Mg}$ 。蓝宝石可以使用已知的方法生长以具有 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C, Mg}$ 组成。

[0054] 蓝宝石中的 F_2^- 状中心的所报道的性质之一是在充足的光子辐射通量之下的光致变色转换。据报道,通过 440nm 波长处的高峰值功率激光器对发光蓝宝石的激发可以减小蓝色吸收/绿色发射 $F_2^{2+}(2Mg)$ 中心的浓度并且增加 $F_2^+(2Mg)$ 中心(以下方程 1)。这是蓝宝石的光学处理,其进一步调谐其荧光性质。其它中心的浓度同时改变,使得电荷平衡保持避免干扰。同样据报道, $F_2^{2+}(2Mg)$ 中心的浓度可以通过利用 330nm 波长处的高峰值功率激光器激发发光蓝宝石来增加(方程 2)。

[0055] F_2^- 状中心浓度通过光学处理的这样的调谐在本文中被定义为蓝宝石调整。

[0056] $F_2^{2+}(2Mg) + h\nu_{440} \longrightarrow F_2^+(2Mg) + \text{其它中心}$ (eq. 1)

$F_2^+(2Mg) + h\nu_{330} \longrightarrow F_2^{2+}(2Mg) + \text{其它中心}$ (eq. 2)。

[0057] 蓝宝石的光致变色性质不限于 440nm 和 330nm 激发。可以采用优选地处于 F_2^- 状中心的吸收带处的其它波长。控制光致变色性质的底层“2-光子吸收过程”在文献中被良好地描述并且不需要在本文中描述。

[0058] 在一个实施例中,蓝宝石经受激活(热学)和调整(光学)以吸收由 LED 的 pn 结生成的一些蓝色初级光并且发射绿色次级光。精确的激活和调整取决于初级光的峰值波长、蓝宝石的厚度/密度、目标颜色点以及其它因素。实现目标颜色所要求的激活和调整可以凭经验针对特定应用来确定。然后将红色磷光体添加在 LED 的顶部上以创建白光。

[0059] 图 4 是针对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ 的用于 F, F^+ 和 $\text{F}_2^+(2\text{Mg})$ 中心的吸收与波长的关系的图。插图是针对波长 300–700nm 的放大视图。曲线 20 是针对利用 435nm 激光“漂白”的蓝宝石(蓝宝石调整),并且曲线 22 是针对“如所生长的”或退火的蓝宝石。图 4 取自以下论文:Akselrod, M. S. 等人的 New aluminum oxide single crystals for volumetric optical data storage, Optical Data Storage 2003, Optical data storage, SPIE, 2003, 5069, 244–251; 以及 Akselrod, M. S. 等人的 Fluorescent aluminum oxide crystals for volumetric optical data storage and imaging applications, J. Fluoresc., 2003, 13, 503–511, 这二者通过引用并入本文。

[0060] 特别感兴趣的是大约 450–650nm 的波长范围,其一般包括蓝色到红色范围。

[0061] 尽管发光蓝宝石的性质、创建和调节是众所周知的,但是发明人未注意到发光蓝宝石在 LED 管芯中用于下转换的任何集成。

[0062] 转换效率(CE)是每初级源光量的 LED 所发射的光通量(lm)(包括下转换光)。CE 是次级源(发光材料)的效率及其在 LED 中的集成的良好标尺。在以下实施例中,使用发光蓝宝石作为下转换器,相比于 pcLED 的 CE,所得 LED 的 CE 得以改进。

[0063] 实施例 1

在第一实施例中,以粉末形式使用发光蓝宝石而不是或者附加于使用磷光体粉末。该第一实施例的示例由图 5 和 6 表示。

[0064] 作为初步事项,使用常规技术生长块状发光蓝宝石($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}, \text{Mg}$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, 这取决于感兴趣的波长),并且激活和调整蓝宝石,如上文所描述的并且依照已知的技术,以具有用于特定应用(例如 LED 管芯和目标颜色)的期望光吸收和发射性质。可以执行经验测试以实现目标吸收和发射性质。目标吸收波长将是所使用的实际 LED pn 结(有源层)的峰值波长发射,并且将典型地处于波长的可见蓝色范围中。在一个实施例中,发光蓝宝石的发射在利用蓝色 LED 光激励(energize)时是绿色的。因此,添加红色磷光体层将创建暖白光。

[0065] 在图 5 的步骤 24 中,发光蓝宝石晶体经受研磨过程并且被筛选到颗粒大小的期望范围。颗粒大小分布 D50 的可接受的范围是 10 到 50 μm 。颗粒大小分布 D50 还已知为颗粒大小分布的中值直径,并且是累积分布中的 50% 处的颗粒直径的值。

[0066] 在步骤 26 中,将发光蓝宝石粉末注入到具有适当且常规的添加剂的透明基质(诸如硅树脂)中,并且被均匀混合。所选添加剂取决于应用并且可以包括磷光体粉末、分散剂等。

[0067] 在步骤 28 中,混合物被集成到 LED 中以便使其可以吸收初级光并将其下转换成期望的次级光。例如,混合物可以通过层压(例如形成预形成的片或瓦片并将其附在 LED 晶片或管芯之上)、二次成型(例如将安装在晶片上的 LED 管芯放置于填充有混合物的单独模具凹陷中并且然后使混合物固化)或将混合物喷涂在 LED 管芯的至少顶表面之上而集成。结果是由某个颜色点表征的 dcLED。dcLED 可以或者可以不包括混合物中的或作为分离的层的磷光体。

[0068] 图 6 是具有作为发光蓝宝石层 30 沉积在 LED 的半导体表面之上并且被固化的发光蓝宝石混合物的一种类型的 LED (倒装芯片) 的截面视图。可以使用其它类型的 LED, 诸如垂直 LED、横向 LED 等。在示例中, 将 N 型层 32 外延生长在蓝宝石生长衬底 (其通过激光剥离而移除) 之上, 将有源层 34 外延生长在 N 型层 32 之上, 并且将 P 型层 36 外延生长在有源层 34 之上。层 34 和 36 被蚀刻以暴露 N 型层 32, 并且沉积金属接触件 38 和 40 以分别电气接触 P 型层 36 和 N 型层 32。LED 管芯然后安装在基板 42 或其它衬底上。基板 42 具有直接键合到金属接触件 38 和 40 的金属垫, 并且该垫最终电气连接到电源。

[0069] N 型层 32 的所暴露的表面可以被粗糙化以在沉积发光蓝宝石层 30 之前改进光提取。

[0070] 在仅使用磷光体以用于下转换的现有技术 LED 中, 如果目标颜色点未实现, 则 LED 被拒绝或者降级到较低质量的 LED。这增加 LED 生产的总体成本。

[0071] 然而, 通过使用覆盖 N 型层 32 的发光蓝宝石层 30, 可以在 dcLED 被激励和测试之后调节 dcLED 的颜色点而同时键合到基板 42 或同时以晶片形式并且被探查。测试还可以使用外部激励光源来执行。颜色点调节可以通过蓝宝石调整 (步骤 46), 其中使用高峰值功率激光器调节发光蓝宝石层 30 的光致变色性质以创建色移。以下提供附加细节。这种后集成调节增加 dcLED 的生产产量 (并且因此减小生产成本) 并且改进颜色点控制。

[0072] 最后, 可以将诸如透明圆顶透镜 (未示出) 之类的其它附加光学器件放置或模制在 dcLED 之上以便改进 dcLED 的光提取。

[0073] 如果在晶片级上执行了上述过程, 则 LED 管芯 / 基板然后被单个化。

[0074] 可以存在 LED 半导体层与发光蓝宝石层 30 之间的一个或多个其它层。

[0075] 实施例 1 的实际示例

具有丰富的蓝色吸收 / 绿色发射 F_2^{2+} (2Mg) 中心的发光蓝宝石被研磨并筛选到 20 至 40 μm 范围中的颗粒大小。粉末以导致所得 dcLED 颜色点为暖白色 3000K 色温的这种比例与硅树脂和红色磷光体混合。所采用的硅树脂是透明的并且优选地具有大于 1.50 的折射率。所使用的红色磷光体例如为磷光体族 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 或磷光体族 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 的成员。浆状硅树脂 + 发光蓝宝石粉末 + 红色磷光体均匀地混合以形成下转换器混合物 (图 6 中的层 30)。为了创建期望的暖白色 pcLED, 混合物与初级蓝色源集成: 例如发射 440 至 460nm 之间的峰值波长的蓝色发射基于 GaN 的 LED 管芯。这些管芯可以基于薄膜倒装芯片技术并且具有 InGaN/GaN p-n 结。可以使用其它类型的 LED。

[0076] 使用正常用于分配磷光体混合物的任何常规沉积过程来将良好受控体积的混合物分配在管芯上方。混合物然后通过热量或 UV 固化。在该阶段, 一些 LED 的颜色点可以处于用于 3000K LED 的目标区之外。

[0077] 在图 7 的示例中, 圆 50 表示最终 dcLED 应当展现出的颜色点的可接受范围 (目标区)。u' 和 v' 轴表示 CIE 1976 颜色系统中的坐标。点 52 表示在图 5 中的步骤 28 之后的测试之后所测量的 (多个) LED 的颜色点。然后在图 5 中的调整步骤 46 期间使用高功率脉冲激光器将颜色点偏移到圆 50 内的点 54。可以凭经验确定适合的调整。测试和调整可以通过使用将所测量的颜色点交叉引用到用于将颜色发射偏移到目标区圆 50 内的所要求的调整的查询表来自动执行。然后确定所要求的激光器功率和 / 或持续时间 (同样通过查询表), 并且执行调整。可以以增量方式执行调整, 其中在每一个增量步骤之后进行测试以确

保不存在过补偿。

[0078] 如果存在由发光蓝宝石生成的过多次级光,则所要求的调节可以通过减小发光蓝宝石的下转换功率而获得。这可以通过在调整步骤期间降低发光蓝宝石中的 F_2^{2+} (2Mg) 中心的浓度来执行。为此,发光蓝宝石可以在凭经验确定的时间段内暴露于 440nm 波长处的高峰值功率激光器。参见上文的方程 1 和 2。

[0079] 可以使用其它调节以创建精确的颜色发射,使得 LED 不需要被“扔掉(binned)”。

[0080] 实施例 2

在图 8 和 9 中所示的第二实施例中,发光蓝宝石作为附连到初级光源的顶表面的预形成的单晶瓦片集成。

[0081] 在图 8 中,初级光源 LED 类似于图 6 的那个,其中 N 型层 32 外延生长在蓝宝石生长衬底之上,有源层 34 外延生长在 N 型层 32 之上,并且 P 型层 36 外延生长在有源层 34 之上。层 34 和 36 被蚀刻以暴露 N 型层 32,并且沉积金属接触件 38 和 40 以分别电气接触 P 型层 36 和 N 型层 32。蓝宝石生长衬底通过激光剥离而移除并且 N 型层 32 的所暴露的表面然后可以被粗糙化。LED 管芯然后安装在基板 42 或其它衬底上。基板 42 具有直接键合到金属接触件 38 和 40 的金属垫,并且该垫最终电气连接到电源。

[0082] 诸如硅树脂之类的粘合层 58 沉积在所暴露的 N 型层 32 之上。发光蓝宝石瓦片 60 然后被定位和按压在粘合层 58 上。可选的光学特征层 62 然后可以定位或模制在瓦片 60 之上,诸如滤波器层或有纹理的层以用于改进光提取。可选的磷光体层 64 (例如硅树脂结合剂中的红色磷光体)然后可以被沉积以用于另外的颜色点调节。用于调整瓦片 60 的激光暴露步骤可以在沉积层 62 和 64 之前执行。激光暴露步骤可以在将瓦片 60 附到 LED 之前或之后在瓦片 60 上执行。所有步骤可以在晶片级上在填入有 LED 管芯阵列的基板晶片上执行。

[0083] 在另一实施例中,发光蓝宝石瓦片 60 包括经固化的结合剂中的发光蓝宝石颗粒。

[0084] 图 9 标识用于制造图 8 的器件的各种步骤。

[0085] 首先形成平坦的发光蓝宝石晶体晶片(步骤 68)并且然后将其切割成具有一般对应于初级源 LED 的大小(例如 1mm^2)的瓦片(步骤 70)。然后使用激光器调整(步骤 72)瓦片 60(典型地在单个化之前),使得其呈现期望的 F_2 - 状颜色中心的目标浓度(参见上文的方程 1 和 2)。

[0086] 然后使用粘合层将瓦片 60 附连到 LED 管芯(步骤 74)。

[0087] 在该阶段,可以实行不同选项:

a. 不将其它磷光体添加到器件,由此所有下转换发射通过发光蓝宝石瓦片 60 执行。调整步骤可以进一步用于校正颜色点,如果必要的话。在一个示例中,通过增加 F_2^{2+} (2Mg) 中心的填入来增加绿色发射。

b. 诸如二向色滤波器之类的光学特征层 62 可以沉积(步骤 76)在瓦片 60 之上以便控制发射(角度和频谱)。

c. 可以将一个或多个磷光体分配在瓦片 60 之上(步骤 78)以形成图 8 中的磷光体层 64。诸如二向色滤波器之类的光学特征层 62 可以可选地沉积在磷光体层 64 和瓦片 60 之间。调整步骤 80 可以可选地用于校正 LED 颜色点而同时考虑到磷光体贡献。例如,具有 3000K 色温的暖白色 LED 可以通过将红色发射磷光体层 64 集成在瓦片 60 之上来制造。

d. 与版本 c 相同,但是首先将磷光体层集成在 LED 管芯之上并且然后将发光蓝宝石瓦片 60 粘合在磷光体层之上。可以在器件的封装之前还应用光学特征层和 / 或调整步骤。

[0088] 实施例 3

在第三实施例中,发光蓝宝石被用作生长衬底,在其上外延生长 LED 半导体层,如图 10 和 11 中所图示的。

[0089] 首先,如图 11 中所示,选择蓝宝石单晶使得其包含期望的 F^- 状中心(步骤 84)。通过切割和抛光而将蓝宝石单晶制备为生长衬底 86 (图 10) 以允许其上的外延生长。

[0090] 在步骤 88 中,将 III-氮化物 p-n 结(层 32, 34, 36) 生长在蓝宝石衬底 86 的一侧上。在该步骤期间,生长反应器内部的温度在若干小时内降低的气氛之下维持在 700 和 1100°C 之间。在这样的温度和时间处,蓝宝石的发光 F_2^- 状中心被破坏(参见图 2)。因此,使用发光蓝宝石作为生长衬底是无意义的,除非中心可以被再激活。

[0091] 在外延生长之后,从反应器移除晶片。然后在若干分钟内执行 500 到 600°C 范围中的退火以便激活 III-氮化物结的 P 型层 36 中的 P 掺杂物(步骤 90)。该退火在包含氧的气氛中执行。

[0092] 另外,在过程的该阶段处,包含 F^- 状中心的蓝宝石衬底 86 被激活(步骤 92) 以创建发光蓝宝石。物理上,蓝宝石激活创建 F^- 状中心的聚集以形成 F_2^- 状中心。蓝宝石衬底 86 可以通过 300-700°C 范围内的温度(在外延生长温度以下) 处的退火或若干次退火来激活。例如,蓝宝石衬底 86 可以通过在若干小时内 500°C 的温度处对晶片退火来激活,如文献中所发表的那样。 F_2^- 状中心的浓度可以通过调节退火时间和温度来控制。此外,蓝宝石衬底 86 激活引起许多类型的 F_2^- 状中心的创建。如果仅一种特定种类的 F_2^- 状中心对于下转换而言是所感兴趣的,则期望的 F_2^- 状中心浓度可以通过将调整(激光)步骤 94 应用到蓝宝石衬底 86 而获得。例如,蓝色吸收 / 绿色发射 $F_2^{2+}(2Mg)$ 中心的浓度可以通过利用 330nm 波长处的高峰值功率激光器激发蓝宝石衬底 86 来增加。这样的调整的质量可以通过例如测量由发光蓝宝石的 $F_2^{2+}(2Mg)$ 中心在 450nm 处的激发(例如通过外部源或通过激励 LED) 之下所生成的荧光强度来控制。

[0093] 一旦获得期望的 F_2^- 状中心的目标浓度,则晶片可以返回到用于 LED 的正常制造过程,从常规晶片制造步骤(成组到步骤 96 中) 进行到管芯制造步骤(成组到步骤 98 中) 到磷光体集成(步骤 100)。在这些后续的步骤期间,温度保持在 600°C 以下并且因此蓝宝石衬底 86 的激活被保留。

[0094] 可选地,可以在过程期间添加更多的调整步骤 102 和 104 以便利用发光蓝宝石的光致变色性质。调整步骤 102 可以在将单个化的管芯附连到基板晶片之后执行以便针对实际初级光源效率和波长调节期望 F_2^- 状中心的浓度并且降低所产生的 LED 填入的 v' 分散。另一调整步骤 104 可以在磷光体集成步骤 100 之后进行以便调谐颜色点,如实施例 1 中所描述的那样。

[0095] 还可以将可选特征(步骤 106) 添加到 LED 管芯。

[0096] 图 10 示出了光学特征层 108 和磷光体层 110,诸如二向色滤波器层和红色磷光体层以用于创建白光。滤波器层可以反射来自磷光体层 110 的红光,但是允许较短波长的光穿过以避免 LED 对红光的吸收。

[0097] 附加于以上描述的各种益处,通过由发光蓝宝石执行所有下转换并且不使用磷光

体,LED 可以在苛刻的环境中使用许多年,诸如在机动车头灯中。磷光体对潮湿非常敏感并且可能最终在头灯环境中降级。

[0098] 以下参考文献标识发光蓝宝石方面的现有技术状态并且例示了本领域技术人员所注意到的内容。这样的参考文献说明了本领域技术人员在阅读了本公开之后能够制作发光蓝宝石并且执行所要求的激活和调整以实现 dcLED 的目标颜色点。这样的参考文献通过引用并入本文。

[0099] 1. Akselrod, M. S. 等人的 New aluminum oxide single crystals for volumetric optical data storage, *Optical Data Storage 2003, Optical data storage, SPIE*, 2003, 5069, 244-251

2. Akselrod, M. S. 等人的 Fluorescent aluminum oxide crystals for volumetric optical data storage and imaging applications, *J. Fluoresc.*, 2003, 13, 503-511

3. Akselrod, M. S. 和 Akselrod, A. E 的 New $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$ crystals for radiophotoluminescent dosimetry and optical imaging, *Radiat. Prot. Dosimetry*, 2006, 119, 218-221

4. Ramirez, R. 等人的 Electroluminescence in magnesium-doped Al_2O_3 crystals, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2001, 154, 295-299

5. Ramirez, R. 等人的 Photochromism of vacancy-related defects in thermochemically reduced $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Mg}$ single crystals, *Applied Physics Letters, AIP*, 2005, 86, 081914

6. Ramirez, R. 等人的 Optical properties of vacancies in thermochemically reduced Mg-doped sapphire single crystals, *Journal of Applied Physics, AIP*, 2007, 101, 123520

7. Sykora, G. 等人的 Novel $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$ fluorescent nuclear track detectors for passive neutron dosimetry, *Radiation Protection Dosimetry*, 2007, 126, 1-4

8. Sykora, G. 等人的 Spectroscopic properties of novel fluorescent nuclear track detectors for high and low LET charged particles, *Radiation Measurements*, 2008, 43, 422 - 426

9. Sykora, G. 等人的 Properties of novel fluorescent nuclear track detectors for use in passive neutron dosimetry, *Radiation Measurements*, 2008, 43, 1017 - 1023

10. Sykora, G. J. 和 Akselrod, M. S. 的 Photoluminescence study of photochromically and radiochromically transformed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C,Mg}$ crystals used for fluorescent nuclear track detectors, *Radiation Measurements*, 2010, 45, 631 - 634

11. Tardio, M. 等人的 High temperature semiconducting characteristics of magnesium-doped $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single crystals, *Applied Physics Letters, AIP*, 2001, 79, 206-208

12. Tardio, M. 等人的 Electrical conductivity in magnesium-doped Al_2O_3 crystals at moderate temperatures, *Radiation Effects and Defects in Solids*,

2001, 155, 409-413

13. Tardio, M. 等人的 Photochromic effect in magnesium-doped α -Al₂O₃ single crystals, *Applied Physics Letters*, AIP, 2003, 83, 881-883

14. Tardio, M. 等人的 Enhancement of electrical conductivity in α -Al[sub 2]O[sub 3] crystals doped with magnesium, *Journal of Applied Physics*, AIP, 2001, 90, 3942-3951

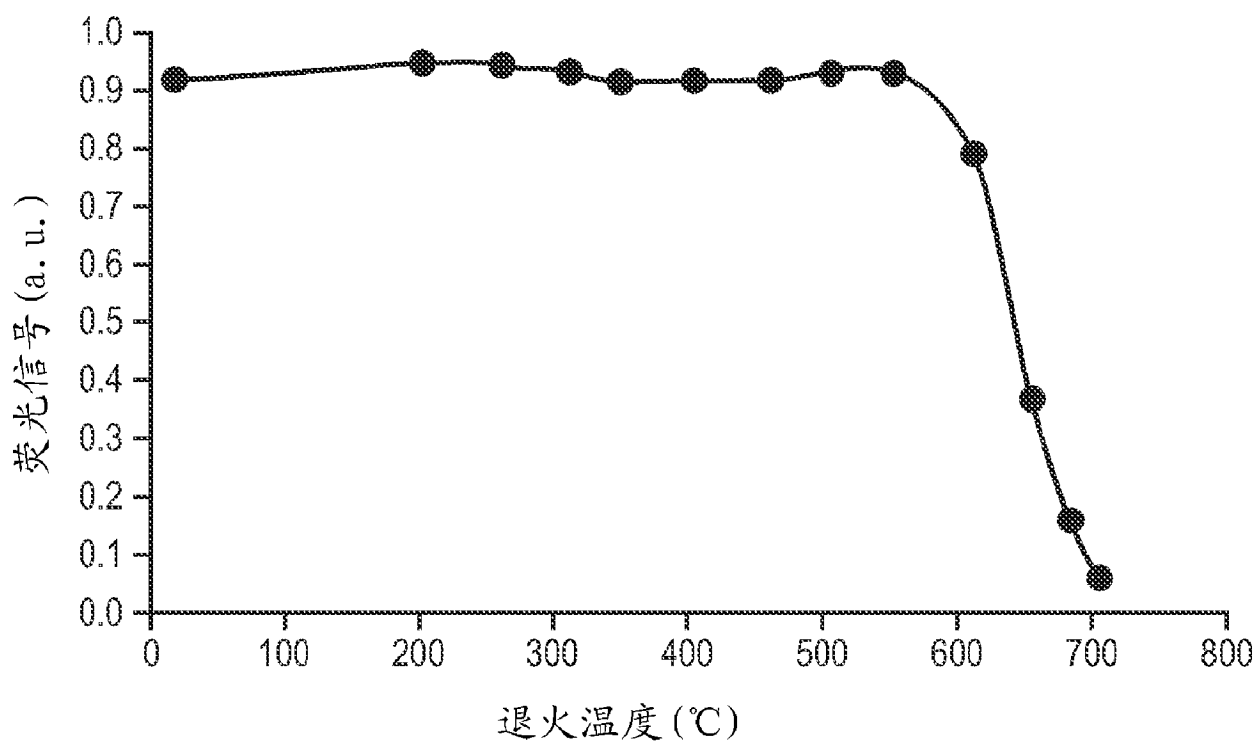
15. Tardio, M. 等人的 Electrical conductivity in undoped α -Al₂O₃ crystals implanted with Mg ions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2008, 266, 2932 - 2935。

[0100] 虽然已经示出和描述了本发明的具体实施例,但是对本领域技术人员将显而易见的是,可以做出改动和修改而不脱离其较宽方面中的本发明,并且因此所附权利要求在其范围内涵盖如落入本发明的真实精神和范围内的所有这样的改动和修改。

中心	吸收	发射	各向异性
F	205	420	
F(Mg)			
F ⁺	230 / 255	330	
F ⁺ (Mg)			
F ₂	358	380	
F ₂ ⁺	302	515	
F ₂ ⁺ (2Mg)	260 / 335 / 620	750	2.4
F ₂ ²⁺			(3.3)
F ₂ ²⁺ (2Mg)	435	520	3.4

(现有技术)

图 1



(现有技术)

图 2

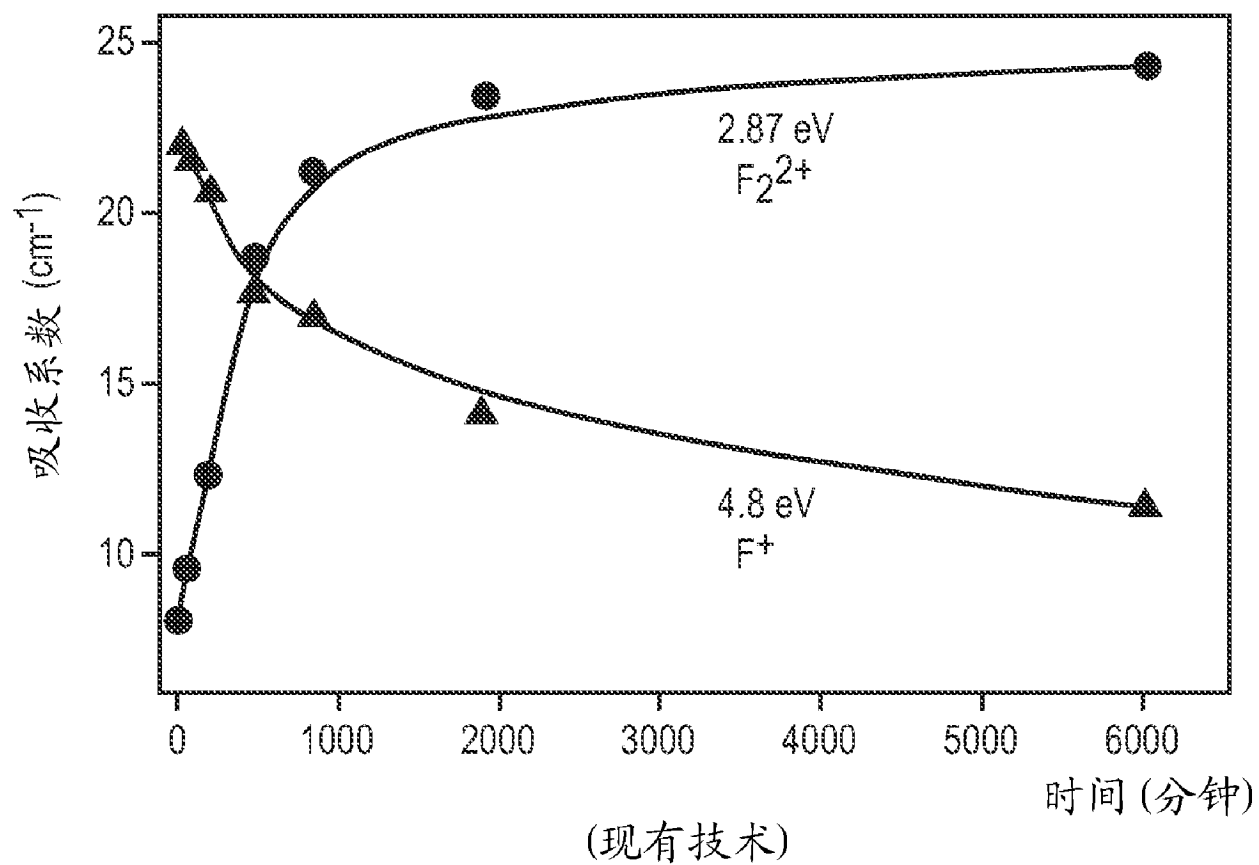


图 3

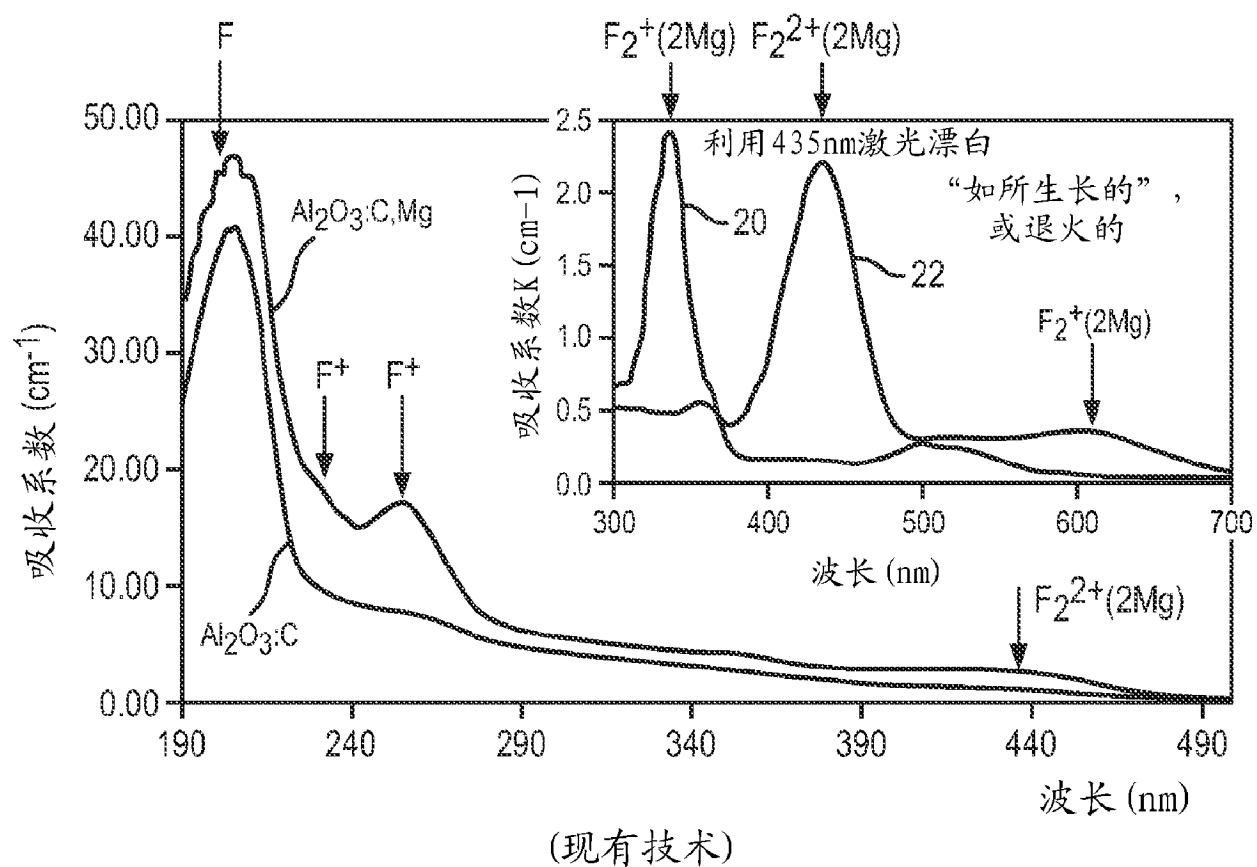


图 4

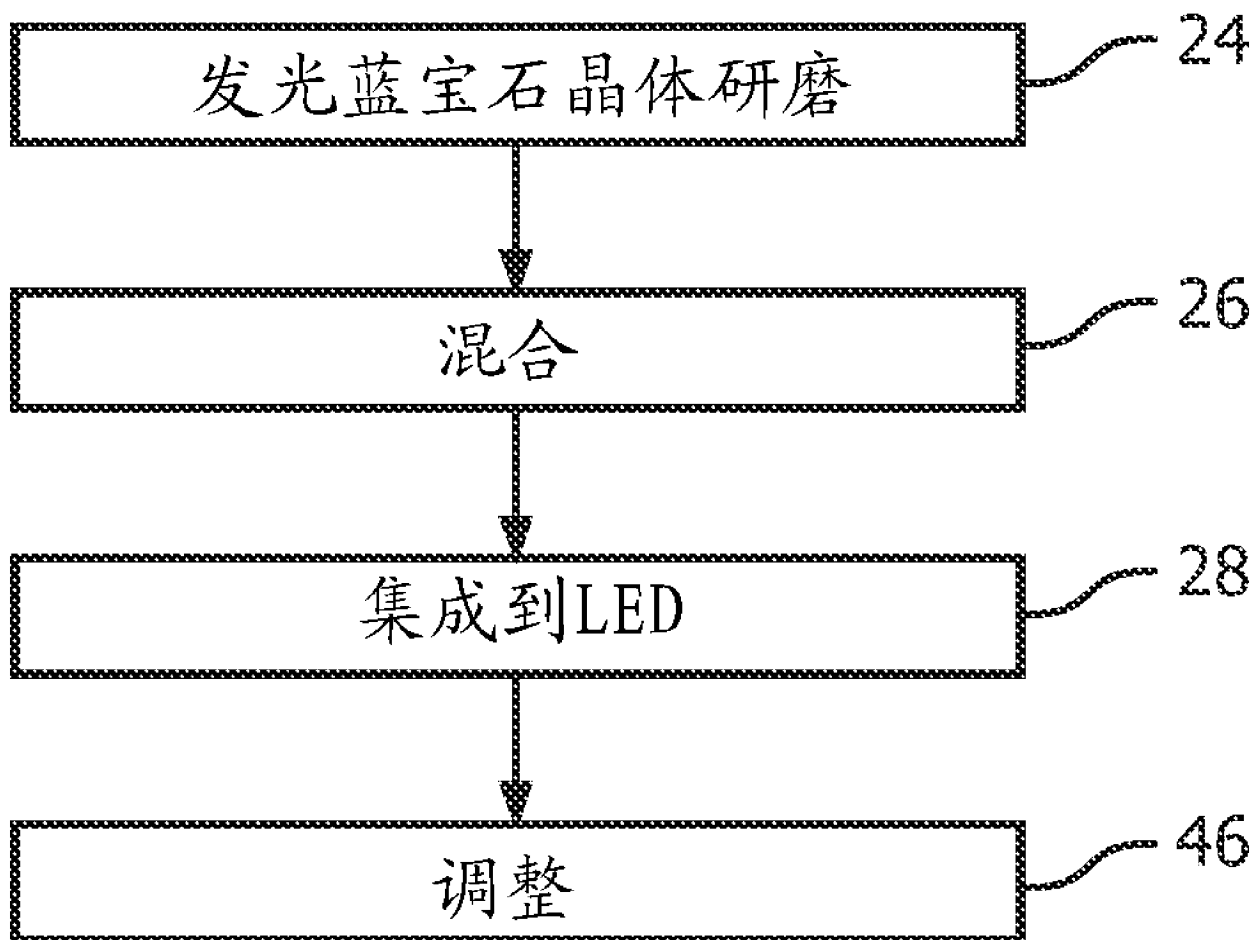


图 5

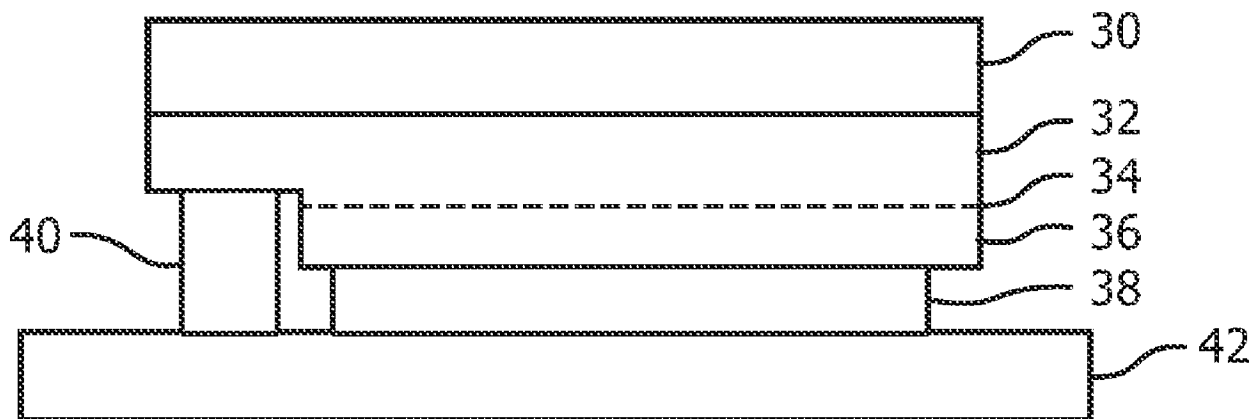


图 6

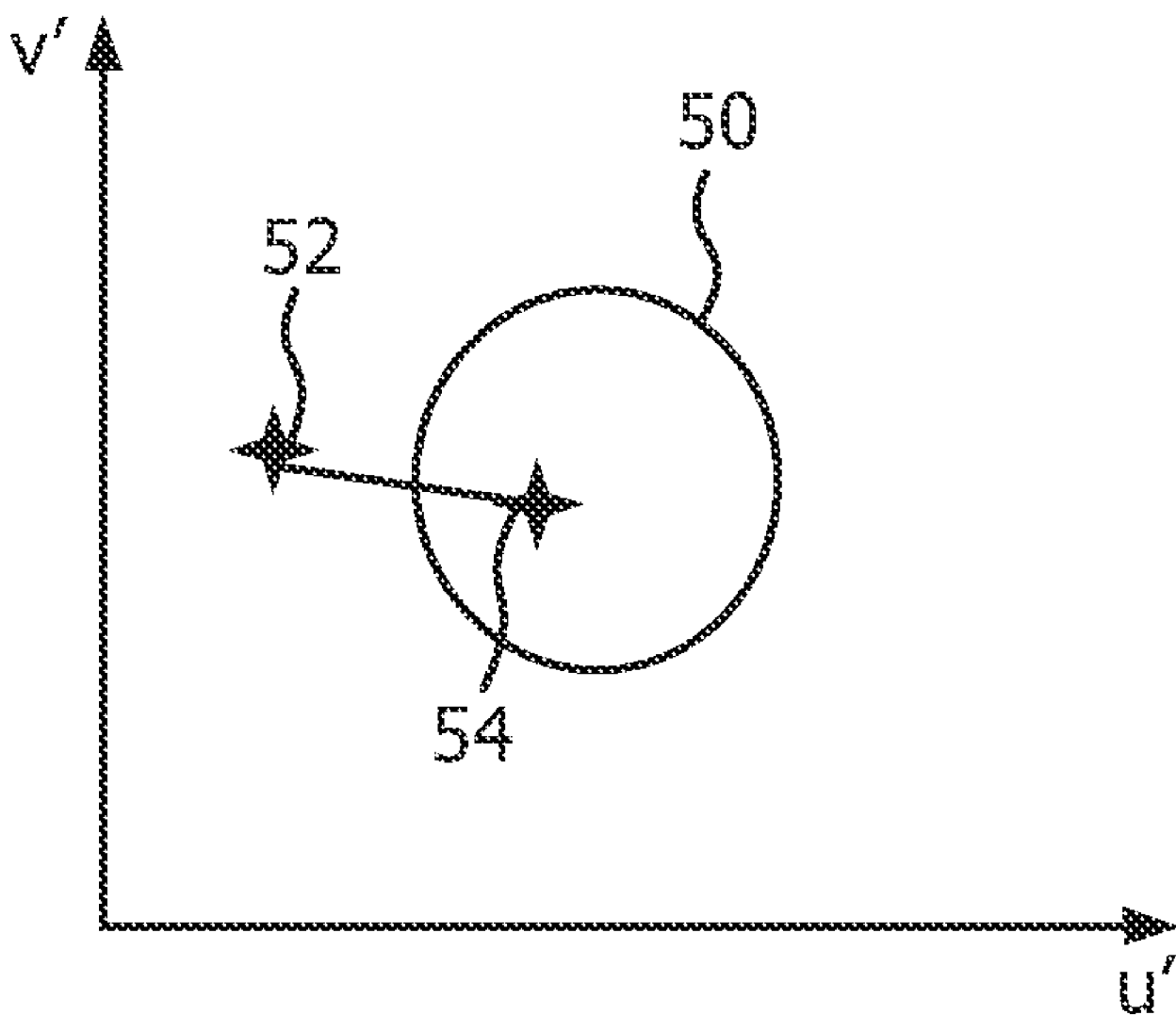


图 7

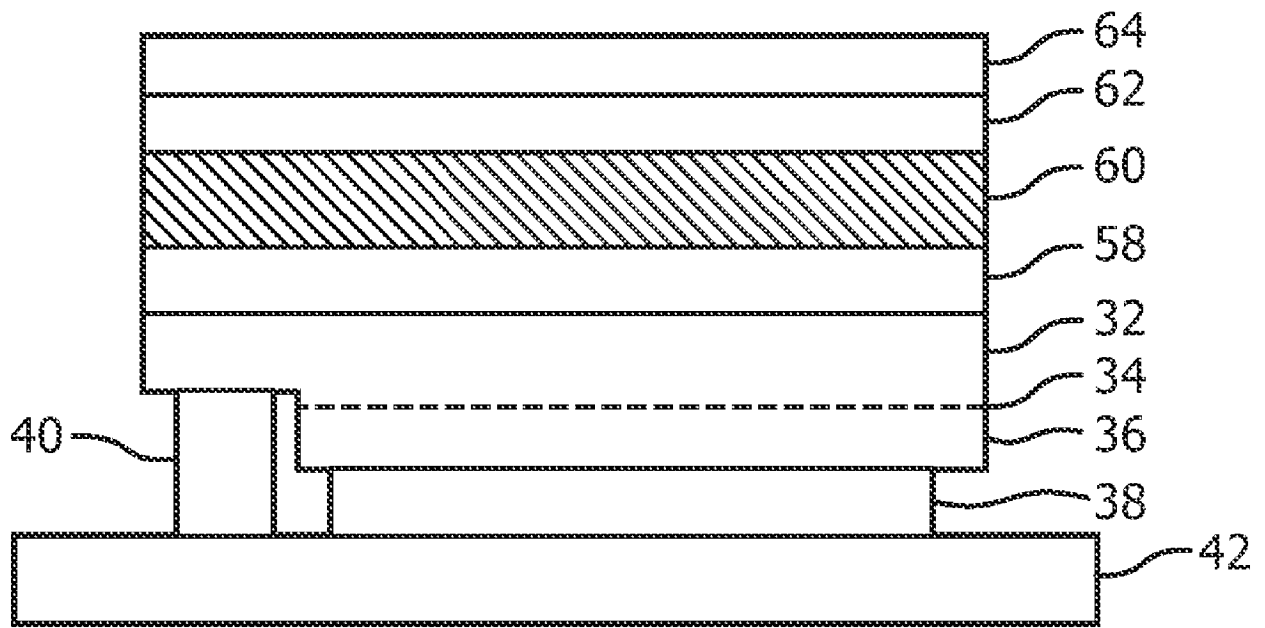


图 8

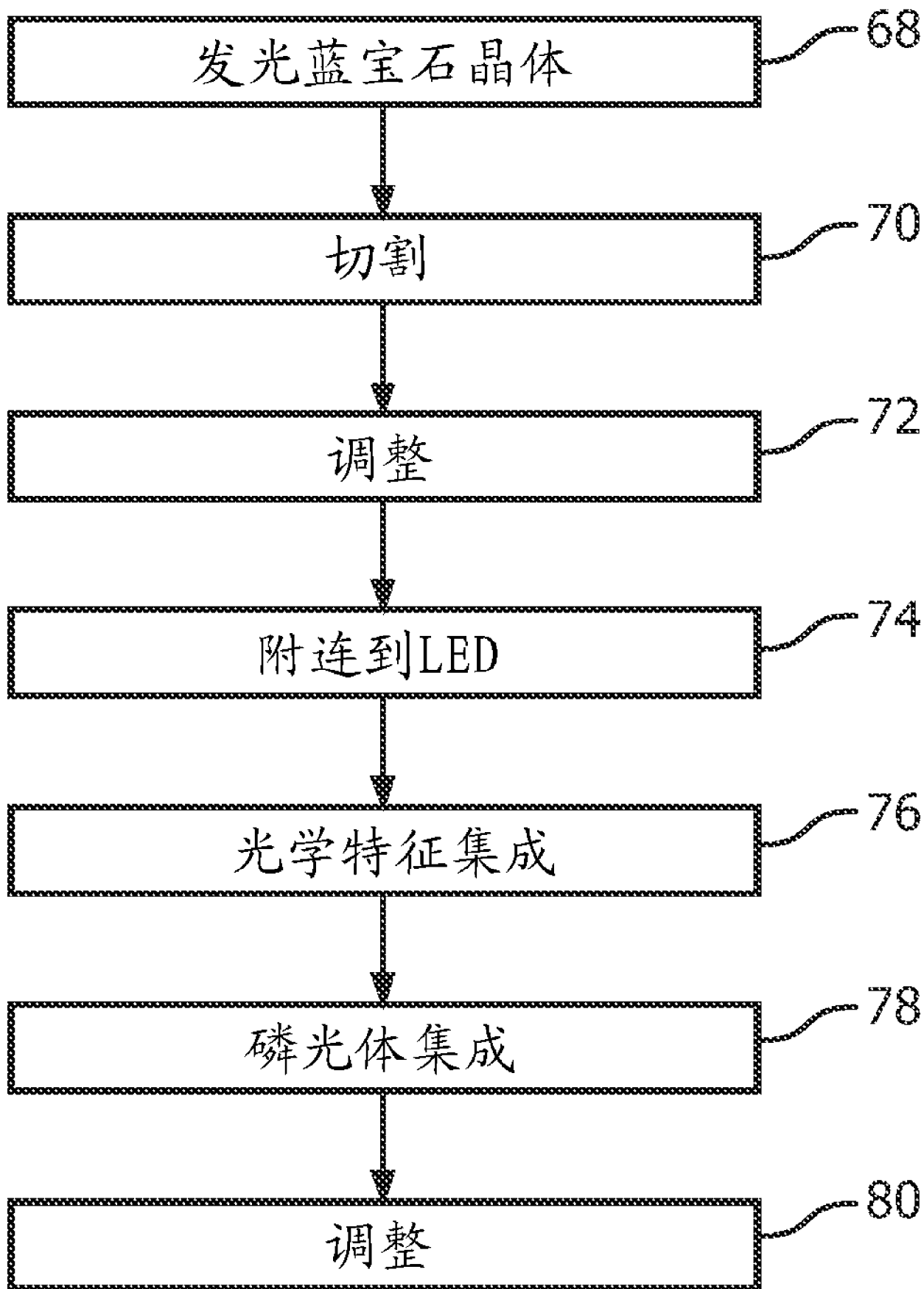


图 9

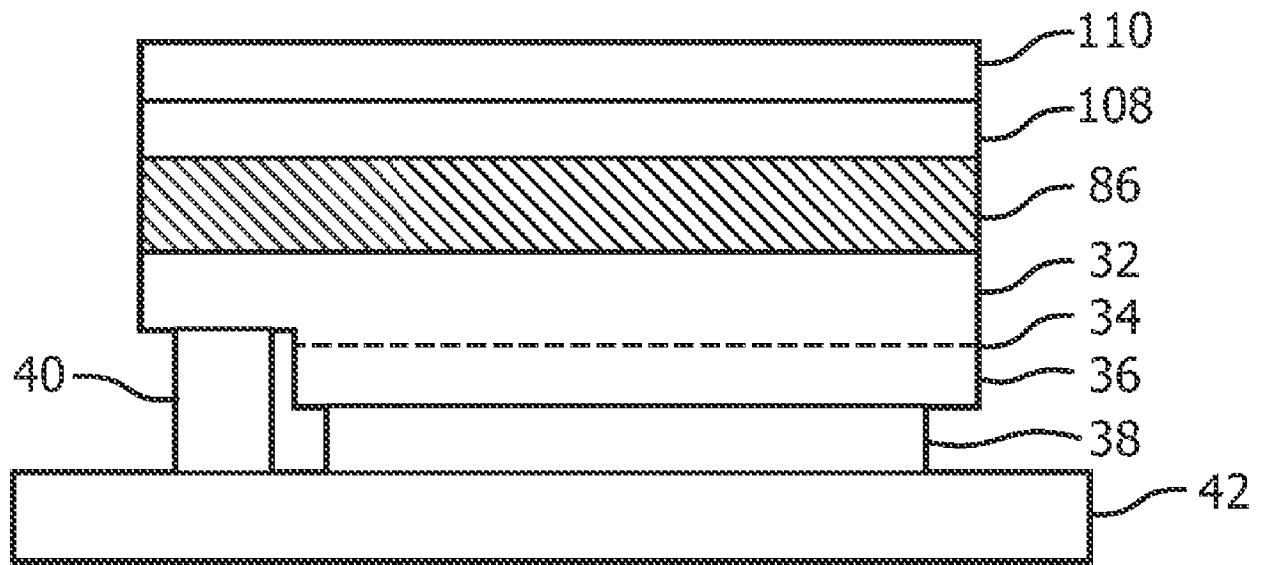


图 10

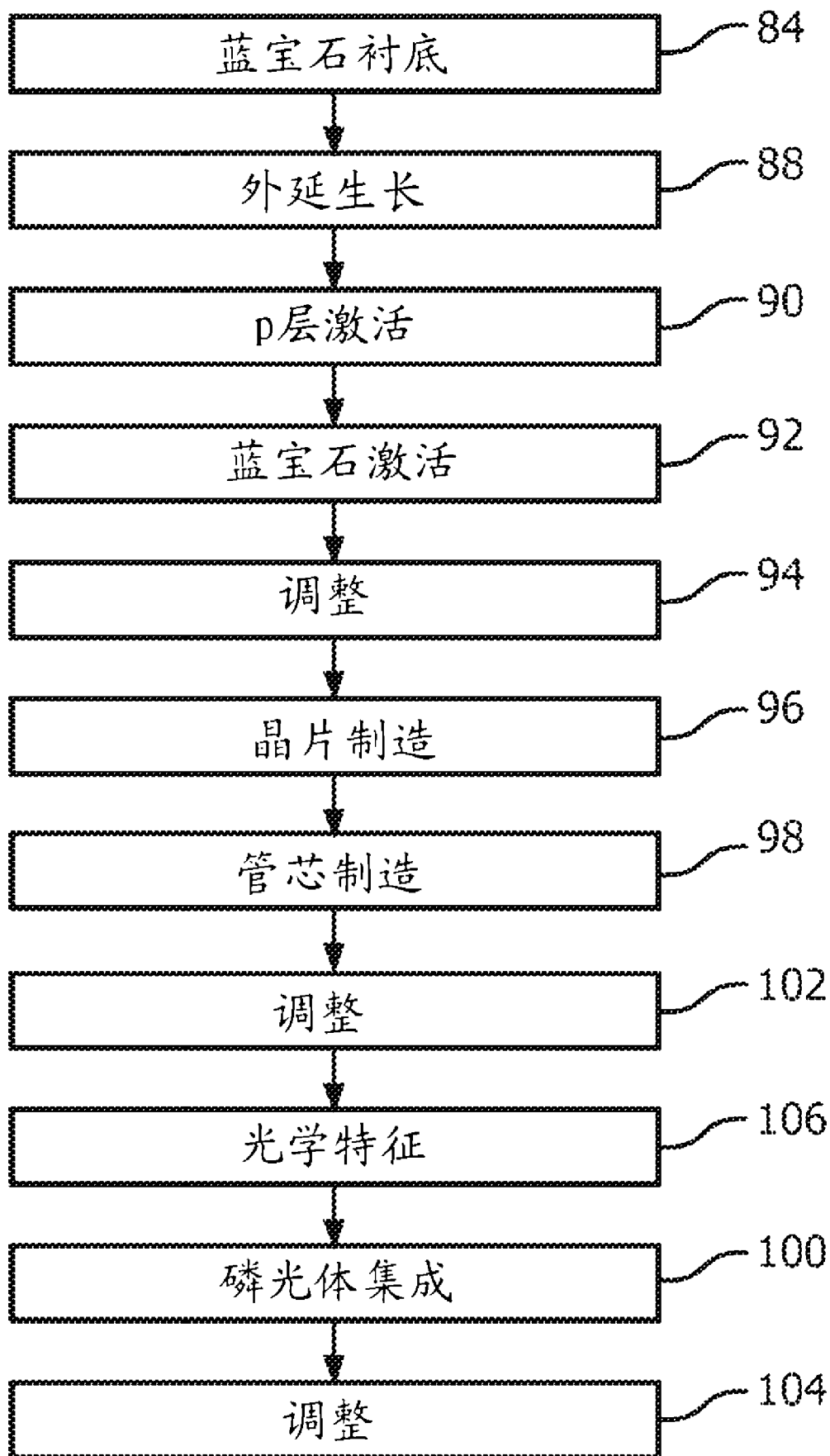


图 11