

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 96147524

co9k 11/80, (2006.01)

※申請日期： 96.12.12

※IPC 分類：

11/08, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L33/00 (2006.01)

暖白光半導體及其具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉

二、申請人：(共2人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 羅維鴻

2. 徐甄培

代表人：(中文/英文)

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 10582 台北市松山區三民路 95 巷 10 號 4 樓

2. 臺北縣三重市忠孝路三段 50 巷 41 弄 5 號 3 樓

國 籍：(中文/英文) 1.-2. 中華民國

三、發明人：(共3人)

姓 名：(中文/英文)

1. 納姆. 索辛/ Soshchin Naum

2. 羅維鴻

3. 蔡綺睿

國 籍：(中文/英文) 1. 俄羅斯/RU 2.-3. 中華民國

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☐ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種材料學領域有關，所論及之螢光粉應用於暖白色照明發光二極體的生產中。這種發光二極體中使用了發光轉換層，該發光二極體之暖白色發光由三個光譜帶組成，分別為 $\lambda^{\text{I}}_{\text{max}}=450\pm 25\text{nm}$ ， $\lambda^{\text{II}}_{\text{max}}=560\pm 20\text{nm}$ 及 $\lambda^{\text{III}}_{\text{max}}=610\pm 3\text{nm}$ ，其中最明亮的紅色帶與三激活劑螢光粉中的 Pr^{+3} 有關。

【先前技術】

如全世界半導體電子學發展了 60 多年，那固態光源只實現了 10 年；儘管有關發光二極體(LED)的著作從上個世紀 60 年代就開始為人所知，但是關於固態光源的研究是以 S. Nakamura 的著作[“Blue laser” Springer Verlag, 1997]的問世為標誌(請參照 S. Nakamura and. Blue laser. Springer Verl. Berlin 1997)。

最初的發光二極體是作為信號和指示標誌，在「發光二極體」一書中以詳盡論述(請參照 V. Abramov et. USSR 1977)。發光二極體第一個發展階段的確立是出現了面積小的輻射器，這時發光二極體光技術參數不高，其特徵為：1. 對於半值角 $2\theta=30^\circ$ ，軸向光強度小，為 100~500mcd(毫坎德拉)；2. 光通量不高，為 0.1~0.2lm；3. 平均壽命為 10^4 小時等。

由於具有量子尺寸構件的元件得以創造，發光二極體參數得到了實質性提升。其特徵被提升至：1. 對於 $2\theta=30^\circ$ 軸向光強度為 100cd；2. 晶片面積為 $100\times 200\mu\text{m}^2$ ，光強度提升到 5~10lm，晶片面積為 $1\times 1.5\text{mm}^2$ 時為 200~300lm；3. 壽命延長至 10^5 小時；4. 發光效率為

80~100lm/W。

儘管半導體照明元件的技術參數出現了實質性的增長，但是仍存在一些問題，這些問題需要我們仔細研究並認真討論。第一、關於高品質的光，透過顯色指數 ($Ra \geq 95$) 來確定。在印刷業、紡織業和珠寶生產，以及博物館、畫廊的陳列室和繪畫作品的保存場所中，這個問題非常重要。第二、與人眼在進化過程中所習慣的照明環境有關，使其在工作中再現高溫白熱物體：譬如蠟燭油芯、篝火中的碳、愛狄生光源中燒紅的鎢絲。所有這些物體的發光溫度為 $T \leq 4000K$ 。

如果第一個有關色傳輸問題的解決透過應用具有 GaInN 基礎異質結 (P-N 接面) 的發光二極體，其中發光二極體發射近紫外線光，同時使用三原色 RGB 螢光粉；那麼第二個問題的解決，則有賴於許多專利之奧援。這些問題之一是 S. Schimisu 所提出的二元發光組成的發光二極體架構 (請參照核發給 S. Schimisu 等人之美國專利第 US 5,988,925 號 7.12.1999)，其中異質結發射 450~475nm 的藍光並激發 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3Al_5O_{12}$ 組成無機螢光粉強烈的黃色光致發光。藍色 (源於異質結) 和黃色 (源於螢光粉) 兩種明亮的光譜帶的混合符合於牛頓互補色原理，並獲得白光。

這些最初的發光二極體構造 (請參照核發給 S. Schimisu 等人之美國專利第 US 5,988,925 號 7.12.1999) 保證所謂的“冷白光”，其色溫為 $T > 10000K$ 。本案將這些已知元件作為參照對象加以採用，它們仍具有一些實質性的缺陷，其主要原因包括 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3Al_5O_{12}$ 標準螢光粉的輻射組成中完全缺乏紅色。透過大量實

驗，增大了螢光粉輻射中的紅色組成，並在本案之發明人所提出之美國專利第 US 2005/0088077 A1 號專利申請案(請參照 N. Soschin 等人所提出之美國專利第 US 2005/0088077 A1 號專利申請案)中詳盡論述，該專利申請案提出了關於石榴石螢光粉的新型雙激活劑配方，包括了與傳統激活劑 Ce^{+3} 並列的第二種添加激活劑 Pr^{+3} ，此外主要陽離子晶格元素-釷及釷具有精確比例。在該專利申請案中所論述的高品質螢光粉能降低校正色溫至 $T \geq 5500K$ ，並使發光二極體色座標達到 $0.32 \leq x \leq 0.36$ ， $0.32 \leq y \leq 0.37$ 。由於這些發光二極體具有穩定的生產工藝和高光技術參數，因而它們獲得了廣泛的應用。

儘管已知發光二極體具有已論述優點，它們卻仍具有一些缺陷。第一、在發光二極體中高色溫 $T \geq 5500K$ 下，眼睛容易產生疲勞，視覺靈敏度被延緩等。第二、與花、水果和菜蔬等日常物體中的顏色傳輸情況下相比，傳統熾熱源色度容易發生畸變。這些實質性的缺陷要求我們盡快解決，然而在解決這些問題過程中所採用的配方往往是臨時性的並且質量不高。譬如，用填充有紅色輻射的 $(Ca, Sr)S:Eu$ 螢光粉的雙組分混合料代替 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3Al_5O_{12}$ 單組分螢光粉。這種複合物耐久性不高，只能使發光二極體在幾千小時不間斷工作中獲得必要的暖白發光。在當今工業上出產具有暖白發光的發光二極體中，總是具有一些這樣或那樣已提出的不很成功的性能，甚至沒有任何一個世界級的光技術公司能夠完全克服。

正如已知的，當源於異質結的藍色和源於發光二極體的黃色或橙黃色之間的平衡發生變化時，發光效率有

時達到最小值，這個值正好位於 $T \approx 6000\text{K}$ 的校正溫度區域。在當今如果對於 $T \approx 6000\text{K}$ ，已知發光效率為 $\eta = 90 \sim 150 \text{ lm/W}$ ，那麼對於標準暖白發光必須創造出發光效率 $\eta > 80 \sim 85 \text{ lm/W}$ 的發光二極體。

【發明內容】

為解決上述習知技術之缺點，本發明之主要目的係提供一種暖白光半導體及其具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，其具有光技術意義的暖白輻射發光二極體，其色溫為 $T \leq 4000\text{K}$ 。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一種暖白光半導體及其具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，其輻射具有清晰的橙黃-紅色色調，能表現出相適宜的輻射色座標。

為解決上述習知技術之缺點，本發明之另一目的係提供一種暖白光半導體及其具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，其具有足夠高的發光效率。

為達上述之目的，本發明提供一種暖白光半導體，其具有一半導體異質結與一發光轉換層，該半導體異質結與該發光轉換層接觸，其特徵在於：該暖白色發光係由三種光譜帶組成，其與該發光轉換層之無機螢光粉中之激活劑 Ce、Pr 及 Dy 的輻射有關，該螢光粉化學計量公式為



為達上述之目的，本發明提供一種具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，係用於暖白光半導體，其化學計量公式為 $(\text{Y}_{2-x-y-z-p}\text{Gd}_x\text{Ce}_y\text{Pr}_z\text{Dy}_p\text{O}_3)_{1.5 \pm \alpha} (\text{Al}_2\text{O}_3)_{2.5 \pm \beta}。$

【實施方式】

首先，本發明之目的在於消除上述螢光粉及暖白色發光二極體的缺點。請參照圖 1，其繪示本發明之具有紅色光譜標記的暖白色發光二極體之結構示意圖。如圖所示，本發明之具有紅色光譜標記的暖白色發光二極體包括：一半導體異質結 1；導線 2、3；一導熱底座 4；一圓錐反射器 5 及一發光轉換層 6。其中，該半導體異質結 1 係安置在該導熱底座 4 上；該導熱底座 4 則例如但不限於為源於 Al_2O_3 藍寶石之導熱底座上，且該底座 5 則位於該圓錐反射器 5 上。

其中，該半導體異質結 1 與該發光轉換層 6 接觸，其特徵在於：該暖白色發光係由三種光譜帶組成，其與該發光轉換層 6 之無機螢光粉 7 中之激活劑 Ce、Pr 及 Dy 的輻射有關，該螢光粉化學計量公式為



其中，該螢光粉 7 化學計量公式之化學計量指標為 $0.001 \leq x \leq 0.4$, $0.01 \leq y \leq 0.2$, $0.0001 \leq z \leq 0.1$, $0.0001 \leq p \leq 0.1$, $0.01 \leq \alpha \leq 0.1$ 及 $0.01 \leq \beta \leq 0.1$ 。

其中，該三種光譜帶分別為 $\lambda^{\text{I}}_{\text{max}}=450\pm 25\text{nm}$ ， $\lambda^{\text{II}}_{\text{max}}=560\pm 20\text{nm}$ 及 $\lambda^{\text{III}}_{\text{max}}=610\pm 3\text{nm}$ 。

其中，該無機螢光粉 7 具有化學計量公式 $\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.32}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{Dy}_{0.005}\text{Al}_{5.02}\text{O}_{12.06}$ ，且該無機螢光粉 7 中原子分率比 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Dy}) \geq 0.75$ ， Pr^{+3} 形成第三種發射光譜帶，並適合於 'D2-' C4 內部躍遷。

其中，該無機螢光粉 7 主要激活離子 Ce^{+3} 輻射的長波方向上的光譜紅色標記，與 Pr^{+3} 中 'D2-' C4 內部躍遷輻射有關， Pr^{+3} 濃度為 Ce^{+3} 的 3~25%。

其中，該發光二極體之色座標為 $0.405 \leq x \leq 0.515$ ，

$0.355 \leq y \leq 0.550$ ，校正色溫 $T \leq 4000\text{K}$ ，顯色指數 $R \geq 80$ ，主波長 $\lambda \geq 565\text{nm}$ 。

在後續的發明敘述中將論述用於白色發光二極體的高品質螢光粉 7 的必要合成條件。第一，從架構上而言本發明指出用於白色發光二極體的已知的當今六種基本-化學螢光粉族：1. ZnS-ZnSeCu 類型的 $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ 化合物；2. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 類型的 $\text{A}^{\text{II}}(\text{Me}^{\text{III}})_2(\text{B}^{\text{VI}})_4$ 化合物；3. 合成石榴石 $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ；4. 具有 $\text{Me}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 自然礦物石榴石化學計量公式的螢光粉；5. $\text{Me}(\Sigma \text{Ln})\text{Al}_7\text{O}_{16}$ 類型的聚鋁酸鹽類；6. 金屬矽酸鹽；7. N^{-3} 或 N^{-3}_4 聚陰離子聚合物。

對於一些矽酸鹽、硫化物和石榴石，它們具有很高的輻射流明-當量值，具體表現為，發光二極體中三種上述螢光粉族顯出最小效率，中間位置由 N^{-3} 或 N^{-3}_4 基礎上的聚合材料佔據，這時大的斯托克斯位移會降低總效率值。考慮到現實元件中硫化物螢光粉總是不具有高耐久性，工業中大量採用具有石榴石構造的螢光粉和各種矽酸鹽及聚矽酸鹽的變化類型，這些螢光粉族的量子效率具有實質性特點，對於矽酸鹽特徵為 $\eta = 70 \sim 75\%$ ，對於石榴石螢光粉之 $\eta = 95\%$ 。

在本發明中，作為主要無機螢光粉 7，其提出了合成石榴石 $(\Sigma \text{Lu})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 基質材料，其中 $\Sigma \text{Ln} = \text{Y}、\text{Gd}、\text{Ce}、\text{Pr}$ 及 Dy ，這種材料還在 G. Blasse 所提出之「Luminescent material」一書（請參照 G Blasse et al. Luminescent material. Springer Verlag. Berlin 1994）中詳盡論述並作為用於電子射線儀的非常有效的輻射體。這種儀器主要的優點包括非常大的訊息區處理速度（暗棕色，應用於衛星照片）50MHz。自然輻射體中 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 螢

光粉能保證這種高速訊息處理速度，其光譜最大值為 $\lambda = 538\text{nm}$ ，餘輝持續時間為 $\tau_e \leq 120\text{ns}$ 。為了增大螢光粉 7 之色彩飽和需添加 Gd^{+3} ，其發射光譜向黃色光譜區域位移， Lu^{+3} 及 / 或 Tb^{+3} 發射光譜向短波藍色-綠色光譜區域位移。工業中在日本發光二極體研究者 S. Schimisu 先生之前就已經出現了好的已知研究材料，因而這些白色發光二極體製造者所強調的唯一的優先權及其同時合成石榴石的“發現”看來絕對無法律根據。

在此同時指出，對於螢光粉 7 能採用兩種不同化學計量公式的石榴石：1. 本發明所提出的第一種化合物 $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ；以及 2. 自然礦物石榴石公式 $\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Me}^{\text{III}}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 。本發明將指出兩種化合物性質的區別，同時在表 1 中援引這些數據。

表 1

參數	$(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Me}^{\text{III}}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$
公式中原子數量	20	20
單位晶胞數量	5	5
陽離子氧化度	+3	+2, +3
陰離子氧化度	+3	+4
晶格類型	立方	立方
空間組	Ia3d	Ia3d
晶格參數	$a \leq 12\text{\AA}$	$a \geq 12\text{\AA}$
激活劑:Ce, Eu 離子同晶容積	低於 10^{20} 原子	10^{21} 原子
形態	六方-十二面體	六方-十二面體

正如透過上述比較指出，兩種相同架構不同公式的

石榴石的晶體化學特點很相似。在這裡陽離子特點為，對於“自然”公式在分子中能加入Ⅱ_A族元素，譬如 Mg、Ca、Sr，這時對於合成分子只加入氧化度+3 的元素。類似的陰離子晶格也不同，在晶格中對於自然公式 Si^{+4} 更佔優勢，對於合成公式 Al^{+3} (Ga^{+3} 較少見) 更重要。對於自然石榴石，晶格參數特點同晶容積的降低並與激活離子 (通常是 Ce^{+3} 或 Eu^{+2}) 的濃度成比例。這一缺陷在輻射中會有所體現，因為通常隨著激活劑濃度的降低，螢光粉 7 輻射強度也隨之降低。

基於以上原因對於本發明所提出暖白光半導體，例如但不限於為暖白輻射發光二極體 (以下稱發光二極體)，於選擇材料時優先使用源於合成介質的螢光粉 7，這些螢光粉 7 可以列入多激活劑釷-釷-鋁石榴石族。合成時本發明所使用之圖式為：從小到大或從奈米到微米。

以下將闡釋這些圖式以及傳統所採用的圖式，在這些圖式中源於微米尺寸的試劑由幾十種微米材料粉末合成，並粉碎至微米尺寸。適合於本發明的合成圖式，最初的試劑使用奈米尺寸形式 ($d \approx 50 \sim 100 \text{ nm}$)，隨後熱處理過程中透過專業介質將它們加工至 $d = 1 \sim 2 \mu \text{ m}$ 尺寸。本發明所提出之奈米→微米轉化圖式實質性優點在於缺少以前圖式中必要的粉碎工序。其優點不僅表現下這方面。正如本發明所指出的螢光粉 7 粉末獲得了立體形態，主要是六方-十二面體。此外，本發明之螢光粉 7 粉末為單晶，即微晶定向架構。由於本發明之螢光粉 7 粉末微單晶性，因而具有高光學透光性，在附件二中可以看到，在這裡援引了本發明所提出螢光粉 7 粉末係源於顯示螢

幕的放大 600 倍照片。由於高光學透光性半導體異質結 1 深藍色激發光進入螢光粉 7 粉末，並在粉末中與發光中心發生積極相互作用並引起它們強烈的光致發光。粉末高光學透光性決定了高輻射量子效率，為 $\eta = 0.95$ 。

本發明還指出其所使用螢光粉 7 組成的一個特性，該發光轉換層 6 中它能夠應用實際上在沒有限制的濃度部分（按質量算為 5~45%），對於世界上大部分已知產品認為濃度為 12~16%。螢光粉 7 粉碎粉末濃度大時不能獲得白光，並且輻射所獲得的黃光變暗，失去光澤。這是組成發光二極體轉換層 6 的本發明所提出螢光粉重要的工藝特點，其特徵在於：上述螢光粉 7，以立體形態透光粉末的形式存在，具有六方-十二面體形狀，平均尺寸為 $1.5 \leq d_{cp} \leq 2.5 \mu m$ ，比面為 $S_{yd} \geq 36 \cdot 10^3 cm^2/cm^3$ ，如此保證在本發明所提出發光二極管中產生暖白輻射時該發光轉換層 6 中螢光粉 7 質量濃度為 5~65%。因而，本發明所提出暖白光源的顯著特點不僅在於發光二極體架構-參數的特點，還包括螢光粉 7 粉末之立體形態，它們具有很大的光學透光度，同時聚合-螢光粉 7 複合物的濃度的具有寬的範圍，它們組成發光轉換層 6 的基體，並與 InGaN 短波輻射異質結 1 相互作用。

以下將詳細論述加入本發明提出發光二極體中的螢光粉 7 組成。正如以上所指出，該螢光粉 7 係以稀土元素以及鋁的含氧石榴石化合物為基質（已知氟化物石榴石沒有使用），同時在所使用的稀土元素組成中包括

“輕”族 Ce、Pr；還有“重”族 Gd、Y、Dy。本發明所使用石榴石螢光粉 7 實質性的區別標誌在於，該螢光粉 7 合成時具有可控制的化學計量程度，也就是說氧化物

分子數量的比，即組成 $\Sigma(\text{Lu}_2\text{O}_3)$ 陽離子晶格與組成陰離子晶格的 Al_2O_3 分子數量的比。如果對於傳統石榴石比值 $\Sigma \text{Lu}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{Al}_2\text{O}_3$ 為 3:5，那麼適合於本發明所提出的化合物，第一、這個值不具有整數值；第二、能發生變化，如陽離子氧化物分率增大方向，同樣還有 Al_2O_3 陰離子氧化物分率增大方向，還包括本發明的“控制化學計量”。

另一方面，為了增大本發明所提出螢光粉 7 之量子效率，陰離子氧化物分率應當超過 5.0 單位。本發明指出，化學計量配料 $\Sigma \text{Lu}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5 = 0.6$ 時，所製備螢光粉 7 量子效率通常不超過 $\eta \leq 0.89$ 。導致這種現象的原因很多，本發明不準備一一列舉。如果將化學計量指數 β 增大 0.01 分率，那麼螢光粉 7 輻射量子效率增大 ~1%，保持常數值時，化學計量指數值 $\alpha = 0$ 。另一方面，本發明指出，化學計量指數 α 減小表現下螢光粉 7 輻射的光譜半波寬值。如果化學計量組成具有半波寬 $\lambda_{0.5} = 118\text{nm}$ ，那麼隨著陽離子摩爾分率減小 $\alpha = 0.005$ ，輻射光譜半波寬減小 0.5~0.8nm。在本發明中關於發射光譜帶半波寬最小縮減至 $\lambda_{0.5} = 115\text{nm}$ 。然而這時觀察到本發明所提出螢光粉 7 發光亮度部分損耗為 $\Delta L = 2\sim 4\%$ 。因而作為最佳方案本發明採用穩定的化學計量指數值 α ，為 $\alpha \geq 0.01$ 。這個確定的結果能準確計算第二個指數 β 值，其增大不超過 0.03 摩爾分率。對於本發明所提出螢光粉 7 具體化學計量公式中所得出的石榴石螢光粉 7 數量公式為 $\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.32}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{Dy}_{0.005}\text{Al}_{5.02}\text{O}_{12.06}$ 。純淨 $(\text{Y}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物具有光譜最大值波長 $\lambda = 538\text{nm}$ 。本發明指出，在組成中添加釷離子能將光譜最大值位移至 $\lambda = 558\text{nm}$ 。濃度值 $[\text{Ce}] = 0.03$ 原子分率能將光譜最大值

位移 2nm 至 $\lambda = 560\text{nm}$ 。同時增大了被激活螢光粉 7 粉末對於半導體異質結 1 輻射第一級能量的吸收。正如本發明指出的，在陽離子晶格中過剩 Al_2O_3 能提升發光亮度並一定程度增寬 Ce^{+3} 輻射半波寬。

必須指出本發明所添加 Dy^{+3} 的作用，它能增寬 Ce^{+3} 發射光譜並一定程度增大其亮度(+2~4%)。然而，正如本發明所指出， Dy^{+3} 主要作用不僅包括對於 Ce^{+3} 的敏化作用，而且增大所加入的第二種激活劑離子- Pr^{+3} 的輻射效率。在前面本發明已指出，組成中加入 Ce^{+3} 及 Pr^{+3} 產生了好的效果，並成為本發明之解決方案。然而 Pr^{+3} 輻射在已知組合中並沒有增大能帶強度，這與 Pr^{+3} 中內部躍遷'D2-C4 有關。 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石中在 Ce^{+3} 發射光譜長波翼上可以觀察到 Pr^{+3} 相關峰值不大。本發明首次指出 Pr^{+3} 輻射強度可以增大至具有最大的信號幅度程度。由於這個原因產生了異乎尋常的結果，包括本發明所提出釷-釷-鋁組成螢光粉 7 光譜最大值位於 $\lambda = 609.7\text{nm}$ 波長。在本發明之前這種光譜圖還沒有人觀察到(請參照附件三)。由於 Pr^{+3} 的發光強度， $\lambda = 575\text{nm}$ 螢光粉 7 發射光譜發生了實質性“重心”位移。之前這種高的“顯性”值在石榴石輻射中同樣沒有人觀察到。 Pr^{+3} 在 Ce^{+3} 及 Dy^{+3} 組合中所增大的紅色輻射分率及其獲得的結果，使得在本發明中指出的校正色溫值減小至 $T \leq 4000\text{K}$ 。

本發明中這些優越性在具有石榴石結晶架構的螢光粉 7 中得以實現，其特徵在於，上述材料適合於化學計量公式 $\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.32}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{Dy}_{0.005}\text{Al}_{5.02}\text{O}_{12.06}$ ，主要激活劑的原子分率比為 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Dy}) > 0.75$ ，同時 Pr^{+3} 輻射

形成的強烈的適合於其內部電子躍遷的第三光譜帶。正如本發明所指出的，本發明所觀察到的光譜圖不同尋常並且在上述專利及科技文獻中從未論述過。 Pr^{+3} 光譜最大值得到提升，正如一系列原素相互作用的結果中指出，譬如具有過剩 Al_2O_3 陰離子組成的螢光粉 7 晶格的化學計量，添加 Dy^{+3} ，敏化 Ce^{+3} 和 Pr^{+3} ，同時螢光粉 7 主要發射光譜的變窄。在本發明所提出螢光粉 7 所有這些原素相互影響的過程中，獲得了明亮的光譜紅色標記，同時這些材料透過光學分析法容易區分(請參照附件三)。

具有石榴石架構的本發明所提出螢光粉 7 的這些顯著優點，其特徵在於：明亮的光譜標記在主要 Ce^{+3} 長波輻射方向上與 Pr^{+3} 中內部躍遷' $\text{D}2-\text{C}4$ '的內部軌道電子輻射相聯繫，其中 Pr^{+3} 濃度為 Ce^{+3} 濃度的 3~25%。這樣，由於本發明所提出發光二極體及其發光轉換層 6 的優點，重要的科學-技術問題得以解決，在工藝上能創造穩定而高效的暖白色發光二極體，其光技術參數為亮度和光通量均很高。

綜上所述，本發明之具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉之暖白色發光二極體，其具有光技術意義，其色溫為 $T \leq 4000\text{K}$ 、其輻射具有清晰的橙黃-紅色色調，能表現出相適宜的輻射色座標以及具有足夠高的發光效率等優點，因此，確可改善習知暖白光二極體之缺點。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作少許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

請參照圖 1，其繪示本發明之具有紅色光譜石榴石結構螢光粉之暖白色發光二極體之結構示意圖。

【主要元件符號說明】

半導體異質結 1

導線 2、3

導熱底座上 4

圓錐反射器 5

發光轉換層 6

螢光粉 7

光學鏡蓋 8

透光介質轉換層 9

發光二極體電極 10

五、中文發明摘要：

本發明提出一種暖白光半導體及其具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，其至少具有一半導體異質結與一發光轉換層，該半導體異質結與該發光轉換層接觸，其特徵在於：該暖白色發光係由三種光譜帶組成，其與該發光轉換層之無機螢光粉中之激活劑 Ce、Pr 及 Dy 的輻射有關，該螢光粉化學計量公式為 $(Y_{2-x-y-z-p}Gd_xCe_yPr_zDy_pO_3)_{1.5\pm\alpha}(Al_2O_3)_{2.5\pm\beta}$ 。本發明之發光二極體之色座標為 $0.405 \leq x \leq 0.515$ ， $0.355 \leq y \leq 0.550$ ，校正色溫 $T \leq 4000K$ ，顯色指數 $R \geq 80$ ，主波長 $\lambda \geq 565nm$ 。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種暖白光半導體，其至少具有一半導體異質結與一發光轉換層，該半導體異質結與該發光轉換層接觸，其特徵在於：該暖白色發光係由三種光譜帶組成，其與該發光轉換層之無機螢光粉中之激活劑 Ce、Pr 及 Dy 的輻射有關，該螢光粉化學計量公式為



2. 如申請專利範圍第 1 項所述之暖白光半導體，其中該螢光粉可為具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，其化學計量公式之化學計量指標為 $0.001 \leq x \leq 0.4$ ， $0.01 \leq y \leq 0.2$ ， $0.0001 \leq z \leq 0.1$ ， $0.0001 \leq p \leq 0.1$ ， $0.01 \leq \alpha \leq 0.1$ 及 $0.01 \leq \beta \leq 0.1$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之暖白光半導體，其中該三種光譜帶分為 $\lambda^I_{\max}=450\pm 25\text{nm}$ ， $\lambda^{II}_{\max}=560\pm 20\text{nm}$ 及 $\lambda^{III}_{\max}=610\pm 3\text{nm}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之暖白光半導體，其中該無機螢光粉具有化學計量公式

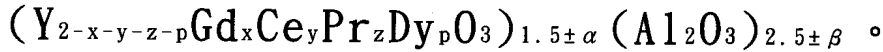
$Y_{2.66}Gd_{0.32}Ce_{0.03}Pr_{0.005}Dy_{0.005}Al_{5.02}O_{12.06}$ ，且該無機螢光粉中原子分率比 $Ce/(Ce+Pr+Dy) \geq 0.75$ ， Pr^{+3} 形成第三種發射光譜帶，並適合於 'D2-' C4 內部躍遷。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之暖白光半導體，其中該無機螢光粉主要激活離子 Ce^{+3} 輻射的長波方向上的光譜紅色標記，與 Pr^{+3} 中 'D2-' C4 內部躍遷輻射有關， Pr^{+3} 濃度為 Ce^{+3} 的 3~25%。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之暖白光半導體，其中該發光二極體之色座標為 $0.405 \leq x \leq 0.515$ ， $0.355 \leq y \leq 0.550$ ，校正色溫 $T \leq 4000\text{K}$ ，顯色指數 $R \geq 80$ ，主波長

$\lambda \geq 565\text{nm}$ 。

7. 一種具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉，係用於暖白光半導體中，其化學計量公式為



8. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光粉，其中該螢光粉化學計量公式之化學計量指標為 $0.001 \leq x \leq 0.4$ ， $0.01 \leq y \leq 0.2$ ， $0.0001 \leq z \leq 0.1$ ， $0.0001 \leq p \leq 0.1$ ， $0.01 \leq \alpha \leq 0.1$ 及 $0.01 \leq \beta \leq 0.1$ 。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光粉，其中該三種光譜帶分為 $\lambda^{\text{I}}_{\text{max}}=450\pm 25\text{nm}$ ， $\lambda^{\text{II}}_{\text{max}}=560\pm 20\text{nm}$ 及 $\lambda^{\text{III}}_{\text{max}}=610\pm 3\text{nm}$ 。

10. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光粉，其中該無機螢光粉具有化學計量公式

$\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.32}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{Dy}_{0.005}\text{Al}_{5.02}\text{O}_{12.06}$ ，且該螢光粉中原子分率比 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Dy}) \geq 0.75$ ， Pr^{+3} 形成第三種發射光譜帶，並適合於 'D2-' C4 內部躍遷。

11. 如申請專利範圍第 7 項所述之螢光粉，其中該螢光粉主要激活離子 Ce^{+3} 輻射的長波方向上的光譜紅色標記，與 Pr^{+3} 中 'D2-' C4 內部躍遷輻射有關， Pr^{+3} 濃度為 Ce^{+3} 的 3~25%。

200925251

十一、圖式：

如附。

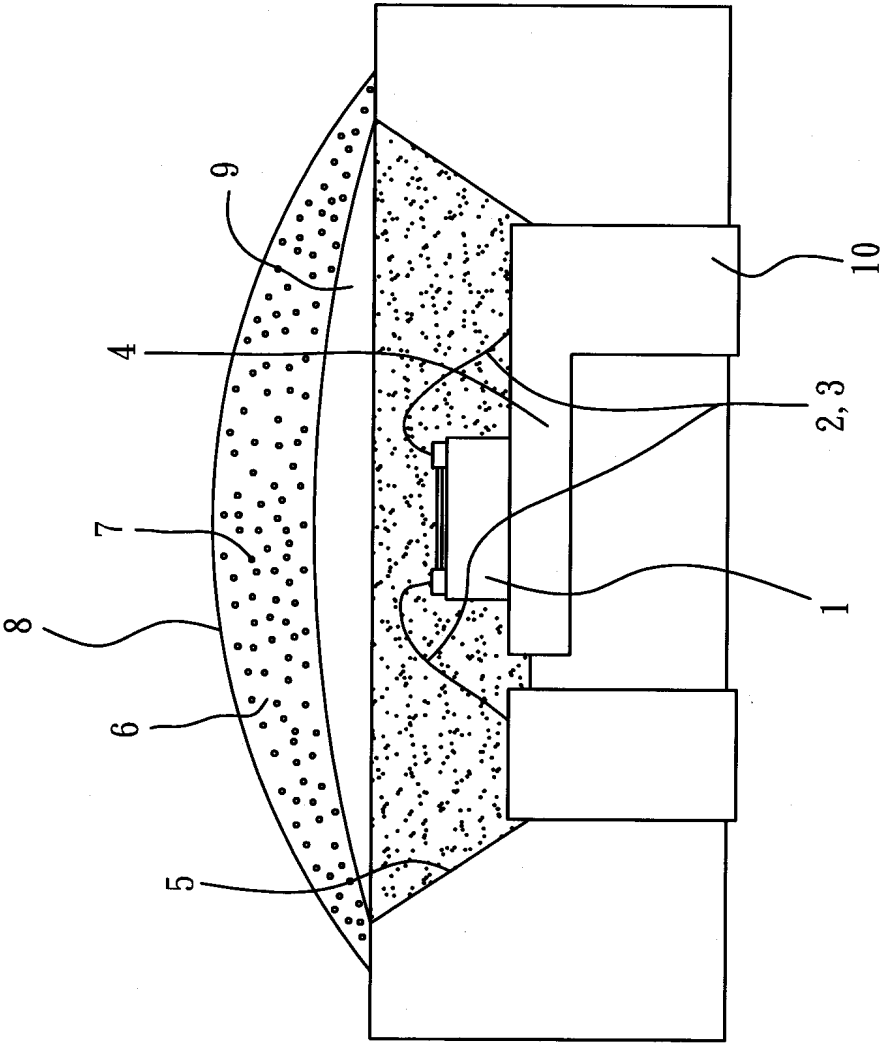


圖 1

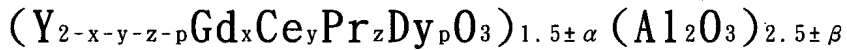
七、指定代表圖：

(一)本發明指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

半導體異質結 1	導線 2、3
導熱底座上 4	圓錐反射器 5
發光轉換層 6	螢光粉 7
光學鏡蓋 8	透光介質轉換層 9
發光二極體電極 10	

八、本發明若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中 $0.001 \leq x \leq 0.4$ ， $0.01 \leq y \leq 0.2$ ， $0.0001 \leq z \leq 0.1$ ，
 $0.0001 \leq p \leq 0.1$ ， $0.01 \leq \alpha \leq 0.1$ 及 $0.01 \leq \beta \leq 0.1$

$0.355 \leq y \leq 0.550$ ，校正色溫 $T \leq 4000\text{K}$ ，顯色指數 $R \geq 80$ ，主波長 $\lambda \geq 565\text{nm}$ 。

本發明之白色發光二極體電極提供電壓 $U=3.2\sim 3.4\text{V}$ ，電流 $I=20\text{ mA}$ 時，In-Ga-N 異質結 1 產生明亮的電致發光。這種現象的光技術參數在附件一上提供。同時所有數據在“Sensing”分光輻射度計上獲得。在 $380\sim 800\text{nm}$ 的區域透過掃描獲得實驗器件的光譜圖像。圖像由兩組頻譜帶組成，其中一個具有光譜最大值 $\lambda=465\text{nm}$ 並與 In-Ga-N 異質結 1 輻射相聯繫，另一個為寬頻帶，與異質結表面和側面接觸的發光轉換層輻射有關。

在後續的發明敘述中將論述用於白色發光二極體的高品質螢光粉 7 的必要合成條件。第一，從架構上而言本發明指出用於白色發光二極體的已知的當今六種基本-化學螢光粉族：1. ZnS-ZnSeCu 類型的 $A^{II}B^{VI}$ 化合物；2. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 類型的 $A^{II}(\text{Me}^{III})_2(B^{VI})_4$ 化合物；3. 合成石榴石 $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ；4. 具有 $\text{Me}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 自然礦物石榴石化學計量公式的螢光粉；5. $\text{Me}(\Sigma \text{Ln})\text{Al}_7\text{O}_{16}$ 類型的聚鋁酸鹽類；6. 金屬矽酸鹽；7. N^{-3} 或 N^{-3}_4 聚陰離子聚合物。

對於一些矽酸鹽、硫化物和石榴石，它們具有很高的輻射流明-當量值，具體表現為，發光二極體中三種上述螢光粉族顯出最小效率，中間位置由 N^{-3} 或 N^{-3}_4 基礎上的聚合材料佔據，這時大的斯托克斯位移會降低總效率值。考慮到現實元件中硫化物螢光粉總是不具有高耐久性，工業中大量採用具有石榴石構造的螢光粉和各種矽酸鹽及聚矽酸鹽的變化類型，這些螢光粉族的量子效率具有實質性特點，對於矽酸鹽特徵為 $\eta=70\sim 75\%$ ，對於石

榴石螢光粉之 $\eta = 95\%$ 。

在本發明中，作為主要無機螢光粉 7，其提出了合成石榴石 $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 基質材料，其中 $\Sigma \text{Ln} = \text{Y}、\text{Gd}、\text{Ce}、\text{Pr}$ 及 Dy ，這種材料還在 G. Blasse 所提出之「Luminescent material」一書（請參照 G. Blasse et al., Luminescent material. Springer Verlag, Berlin 1994）中詳盡論述並作為用於電子射線儀的非常有效的輻射體。這種儀器主要的優點包括非常大的訊息區處理速度（暗棕色，應用於衛星照片）50MHz。自然輻射體中 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 螢光粉能保證這種高速訊息處理速度，其光譜最大值為 $\lambda = 538\text{nm}$ ，餘輝持續時間為 $\tau_e \leq 120\text{ns}$ 。為了增大螢光粉 7 之色彩飽和需添加 Gd^{+3} ，其發射光譜向黃色光譜區域位移， Lu^{+3} 及 / 或 Tb^{+3} 發射光譜向短波藍色-綠色光譜區域位移。工業中在日本發光二極體研究者 S. Schimisu 先生之前就已經出現了好的已知研究材料，因而這些白色發光二極體製造者所強調的唯一的優先權及其同時合成石榴石的“發現”看來絕對無法律根據。

在此同時指出，對於螢光粉 7 能採用兩種不同化學計量公式的石榴石：1. 本發明所提出的第一種化合物 $(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ；以及 2. 自然礦物石榴石公式 $\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Me}^{\text{III}}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 。本發明將指出兩種化合物性質的區別，同時在表 1 中援引這些數據。

表 1

參數	$(\Sigma \text{Ln})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{Me}^{\text{II}}_3\text{Me}^{\text{III}}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$
公式中原子數量	20	20
單位晶胞數量	5	5
陽離子氧化度	+3	+2, +3
陰離子氧化度	+3	+4
晶格類型	立方	立方
空間組	Ia3d	Ia3d
晶格參數	$a \leq 12\text{\AA}$	$a \geq 12\text{\AA}$
激活劑:Ce, Eu 離子同 晶容積	低於 10^{20} 原子	10^{21} 原子
形態	六方-十二面體	六方-十二面體

正如透過上述比較指出，兩種相同架構不同公式的石榴石的晶體化學特點很相似。在這裡陽離子特點為，對於“自然”公式在分子中能加入 II_A 族元素，譬如 Mg、Ca、Sr，這時對於合成分子只加入氧化度 +3 的元素。類似的陰離子晶格也不同，在晶格中對於自然公式 Si^{+4} 更佔優勢，對於合成公式 Al^{+3} (Ga^{+3} 較少見) 更重要。對於自然石榴石，晶格參數特點同晶容積的降低並與激活離子（通常是 Ce^{+3} 或 Eu^{+2} ）的濃度成比例。這一缺陷在輻射中會有所體現，因為通常隨著激活劑濃度的降低，螢光粉 7 輻射強度也隨之降低。

基於以上原因對於本發明所提出暖白光半導體，例如但不限於為暖白輻射發光二極體（以下稱發光二極體），於選擇材料時優先使用源於合成介質的螢光粉 7，這些螢光粉 7 可以列入多激活劑鈮-釷-鋁石榴石族。合

成時本發明所使用之圖式為：從小到大或從奈米到微米。

以下將闡釋這些圖式以及傳統所採用的圖式，在這些圖式中源於微米尺寸的試劑由幾十種微米材料粉末合成，並粉碎至微米尺寸。適合於本發明的合成圖式，最初的試劑使用奈米尺寸形式($d \approx 50 \sim 100 \text{ nm}$)，隨後熱處理過程中透過專業介質將它們加工至 $d = 1 \sim 2 \mu \text{ m}$ 尺寸。本發明所提出之奈米→微米轉化圖式實質性優點在於缺少以前圖式中必要的粉碎工序。其優點不僅表現下這方面。正如本發明所指出的螢光粉 7 粉末獲得了立體形態，主要是六方-十二面體。此外，本發明之螢光粉 7 粉末為單晶，即微晶定向架構。由於本發明之螢光粉 7 粉末微單晶性，因而具有高光學透光性，在附件二中可以看到，在這裡援引了本發明所提出螢光粉 7 粉末係源於顯示螢幕的放大 600 倍照片。由於高光學透光性半導體異質結 1 深藍色激發光進入螢光粉 7 粉末，並在粉末中與發光中心發生積極相互作用並引起它們強烈的光致發光。粉末高光學透光性決定了高輻射量子效率，為 $\eta = 0.95$ 。

本發明還指出其所使用螢光粉 7 組成的一個特性，該發光轉換層 6 中它能夠應用實際上在沒有限制的濃度部分（按質量算為 5~45%），對於世界上大部分已知產品認為濃度為 12~16%。螢光粉 7 粉碎粉末濃度大時不能獲得白光，並且輻射所獲得的黃光變暗，失去光澤。這是組成發光二極體轉換層 6 的本發明所提出螢光粉重要的工藝特點，其特徵在於：上述螢光粉 7，以立體形態透光粉末的形式存在，具有六方-十二面體形狀，平均尺寸為 $1.5 \leq d_{cp} \leq 2.5 \mu \text{ m}$ ，比面為 $S_{yd} \geq 36 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ ，如此

保證在本發明所提出發光二極管中產生暖白輻射時該發光轉換層 6 中螢光粉 7 質量濃度為 5~65%。因而，本發明所提出暖白光源的顯著特點不僅在於發光二極體架構-參數的特點，還包括螢光粉 7 粉末之立體形態，它們具有很大的光學透光度，同時聚合-螢光粉 7 複合物的濃度的具有寬的範圍，它們組成發光轉換層 6 的基體，並與 InGaN 短波輻射異質結 1 相互作用。

以下將詳細論述加入本發明提出發光二極體中的螢光粉 7 組成。正如以上所指出，該螢光粉 7 係以稀土元素以及鋁的含氧石榴石化合物為基質（已知氟化物石榴石沒有使用），同時在所使用的稀土元素組成中包括

“輕”族 Ce、Pr；還有“重”族 Gd、Y、Dy。本發明所使用石榴石螢光粉 7 實質性的區別標誌在於，該螢光粉 7 合成時具有可控制的化學計量程度，也就是說氧化物分子數量的比，即組成 $\Sigma(\text{Lu}_2\text{O}_3)$ 陽離子晶格與組成陰離子晶格的 Al_2O_3 分子數量的比。如果對於傳統石榴石比值 $\Sigma \text{Lu}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{Al}_2\text{O}_3$ 為 3:5，那麼適合於本發明所提出的化合物，第一、這個值不具有整數值；第二、能發生變化，如陽離子氧化物分率增大方向，同樣還有 Al_2O_3 陰離子氧化物分率增大方向，還包括本發明的“控制化學計量”。

另一方面，為了增大本發明所提出螢光粉 7 之量子效率，陰離子氧化物分率應當超過 5.0 單位。本發明指出，化學計量配料 $\Sigma \text{Lu}_2\text{O}_3 / \Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 = 3:5 = 0.6$ 時，所製備螢光粉 7 量子效率通常不超過 $\eta \leq 0.89$ 。導致這種現象的原因很多，本發明不準備一一列舉。如果將化學計量指數 β 增大 0.01 分率，那麼螢光粉 7 輻射量子效率增大 ~1%，保持常數值時，化學計量指數值 $\alpha = 0$ 。另一方面，

本發明指出，化學計量指數 α 減小表現下螢光粉 7 輻射的光譜半波寬值。如果化學計量組成具有半波寬 $\lambda_{0.5}=118\text{nm}$ ，那麼隨著陽離子摩爾分率減小 $\alpha=0.005$ ，輻射光譜半波寬減小 $0.5\sim 0.8\text{nm}$ 。在本發明中關於發射光譜帶半波寬最小縮減至 $\lambda_{0.5}=115\text{nm}$ 。然而這時觀察到本發明所提出螢光粉 7 發光亮度部分損耗為 $\Delta L=2\sim 4\%$ 。因而作為最佳方案本發明採用穩定的化學計量指數值 α ，為 $\alpha \geq 0.01$ 。這個確定的結果能準確計算第二個指數 β 值，其增大不超過 0.03 摩爾分率。對於本發明所提出螢光粉 7 具體化學計量公式中所得出的石榴石螢光粉 7 數量公式為 $\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.32}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{Dy}_{0.005}\text{Al}_{5.02}\text{O}_{12.06}$ 。純淨 $(\text{Y}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 化合物具有光譜最大值波長 $\lambda=538\text{nm}$ 。本發明指出，在組成中添加釷離子能將光譜最大值位移至 $\lambda=558\text{nm}$ 。濃度值 $[\text{Ce}]=0.03$ 原子分率能將光譜最大值位移 2nm 至 $\lambda=560\text{nm}$ 。同時增大了被激活螢光粉 7 粉末對於半導體異質結 1 輻射第一級能量的吸收。正如本發明指出的，在陽離子晶格中過剩 Al_2O_3 能提升發光亮度並一定程度增寬 Ce^{+3} 輻射半波寬。

必須指出本發明所添加 Dy^{+3} 的作用，它能增寬 Ce^{+3} 發射光譜並一定程度增大其亮度 ($+2\sim 4\%$)。然而，正如本發明所指出， Dy^{+3} 主要作用不僅包括對於 Ce^{+3} 的敏化作用，而且增大所加入的第二種激活劑離子 - Pr^{+3} 的輻射效率。在前面本發明已指出，組成中加入 Ce^{+3} 及 Pr^{+3} 產生了好的效果，並成為本發明之解決方案。然而 Pr^{+3} 輻射在已知組合中並沒有增大能帶強度，這與 Pr^{+3} 中內部躍遷 D2-C4 有關。 $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Ce})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 石榴石中在 Ce^{+3} 發射光譜長波翼上可以觀察到 Pr^{+3} 相關峰值不大。本發明

首次指出 Pr^{+3} 輻射強度可以增大至具有最大的信號幅度程度。由於這個原因產生了異乎尋常的結果，包括本發明所提出釷-釷-鋁組成螢光粉 7 光譜最大值位於 $\lambda = 609.7\text{nm}$ 波長。在本發明之前這種光譜圖還沒有人觀察到(請參照附件三)。由於 Pr^{+3} 的發光強度， $\lambda = 575\text{nm}$ 螢光粉 7 發射光譜發生了實質性“重心”位移。之前這種高的“顯性”值在石榴石輻射中同樣沒有人觀察到。 Pr^{+3} 在 Ce^{+3} 及 Dy^{+3} 組合中所增大的紅色輻射分率及其獲得的結果，使得在本發明中指出的校正色溫值減小至 $T \leq 4000\text{K}$ 。

本發明中這些優越性在具有石榴石結晶架構的螢光粉 7 中得以實現，其特徵在於，上述材料適合於化學計量公式 $\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.32}\text{Ce}_{0.03}\text{Pr}_{0.005}\text{Dy}_{0.005}\text{Al}_{5.02}\text{O}_{12.06}$ ，主要激活劑的原子分率比為 $\text{Ce}/(\text{Ce}+\text{Pr}+\text{Dy}) > 0.75$ ，同時 Pr^{+3} 輻射形成的強烈的適合於其內部電子躍遷的第三光譜帶。正如本發明所指出的，本發明所觀察到的光譜圖不同尋常並且在上述專利及科技文獻中從未論述過。 Pr^{+3} 光譜最大值得到提升，正如一系列原素相互作用的結果中指出，譬如具有過剩 Al_2O_3 陰離子組成的螢光粉 7 晶格的化學計量，添加 Dy^{+3} ，敏化 Ce^{+3} 和 Pr^{+3} ，同時螢光粉 7 主要發射光譜的變窄。在本發明所提出螢光粉 7 所有這些原素相互影響的過程中，獲得了明亮的光譜紅色標記，同時這些材料透過光學分析法容易區分(請參照附件三)。

具有石榴石架構的本發明所提出螢光粉 7 的這些顯著優點，其特徵在於：明亮的光譜標記在主要 Ce^{+3} 長波輻射方向上與 Pr^{+3} 中內部躍遷' D_2 -' C_4 的內部軌道電子

輻射相聯繫，其中 Pr^{+3} 濃度為 Ce^{+3} 濃度的 3~25%。這樣，由於本發明所提出發光二極體及其發光轉換層 6 的優點，重要的科學-技術問題得以解決，在工藝上能創造穩定而高效的暖白色發光二極體，其光技術參數為亮度和光通量均很高。

綜上所述，本發明之具有紅色光譜石榴石結構之螢光粉之暖白色發光二極體，其具有光技術意義，其色溫為 $T \leq 4000\text{K}$ 、其輻射具有清晰的橙黃-紅色色調，能表現出相適宜的輻射色座標以及具有足夠高的發光效率等優點，因此，確可改善習知暖白光二極體之缺點。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作少許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

請參照圖 1，其繪示本發明之具有紅色光譜石榴石結構螢光粉之暖白色發光二極體之結構示意圖。

【主要元件符號說明】

半導體異質結 1	導線 2、3
導熱底座上 4	圓錐反射器 5
發光轉換層 6	螢光粉 7
光學鏡蓋 8	透光介質轉換層 9
發光二極體電極 10	