

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2013-301

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C30B 29/28 (2006.01)
C30B 29/24 (2006.01)
C09K 11/01 (2006.01)
C09K 11/64 (2006.01)
F21K 2/06 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

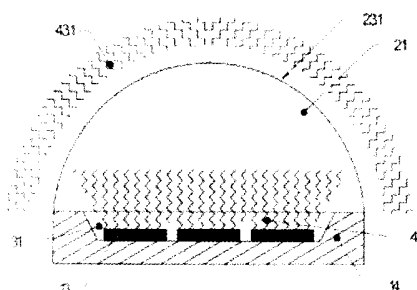
(22) Přihlášeno: **22.04.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.07.2014**
(Věstník č. 29/2014)

(71) Přihlašovatel:
CRYTUR spol. s r. o., Turnov, CZ

(72) Původce:
Ing. RNDr. Jan Kubát, Ph.D., Praha 9, CZ
Dr. Jindřich Houžvička, Turnov, CZ
Ing. Jan Polák, Ph.D., Turnov, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Květoslava Kubíčková, Doubravčická 2201,
100 00 Praha 10



(54) Název přihlášky vynálezu:
**Dioda emitující bílé světlo s
monokrystalickým luminoforem a způsob
výroby**

(57) Anotace:
Dioda s monokrystalickým luminoforem umístěným nad
čipem vybraným ze skupiny InGaN, GaN nebo AlGaN,
spočívá v tom, že monokrystalický luminofor (21) je
vytvořen z monokrystalického ingotu (51), na bázi matric
LuYAG a/nebo YAP a/nebo GGAG dotovaných atomy
vybranými ze skupiny Ce^{3+} , Ti^{3+} , Xr^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , B^{3+} ,
 C , Gd^{3+} nebo Ga^{3+} vypěstovaných z taveniny metodou
Czochralski, HEM, Bardgasarov, Kyropoulos, nebo EFG,
přičemž atomy Lu^{3+} , Y^{3+} a Al^{3+} mohou být v matici
nahrazeny až do výše 99,9 % hmotn. atomy B^{3+} , Gd^{3+}
nebo Ga^{3+} . Složení a způsob výroby luminoforu (21),
úprava a tvar jeho povrchu a konstrukce celé diody
zajišťují výstup konvertovaného záření ve směru od
vlastního InGaN čipu (13) diody směrem k osvětlenému
předmětu a omezují efekt totálního odrazu na rozhraní
monokrystalický luminofor (21) a enkapsulant (31), nebo
monokrystalický luminofor (21) a vnější prostředí (44).

Dioda emitující bílé světlo s monokrystalickým luminoforem a způsob výroby

Oblast techniky

Vynález se týká výkonných diod emitujících bílé světlo s příkonem nad 0,5 W a světelným tokem nad 40 lm při využití technologie luminoforů ke konverzi záření. Vynález se dále týká optimalizace monokrystalického luminoforu, jeho složení a tvaru, technologie jeho výroby a konstrukčního uspořádání diody.

Dosavadní stav techniky

Konstrukce standardních diod emitujících bílé světlo (také jen „W-LED“), nedovoluje přímo emitovat bílé světlo, ale je založena na skládání modré (maximum 450 až 470 nm) a žluté (maximum 550 nm), případně červené složky barevného spektra (patent EP0936682 a US6600175). V nejběžnějším uspořádání se jedná o strukturu s InGaN čipem s kvantovými jamami, emitující modré světlo s emisním maximem mezi 455 až 470 nm, kvantová účinnost čipu přitom klesá k delším vlnovým délkám a rostoucím podílem InN v čipu. Žlutá komponenta je získána částečnou downkonverzí modrého světla emitovaného čipem pomocí fluorescenčního materiálu, tzv. „luminoforu“. Vzhledem ke svým mimořádným vlastnostem je jako luminoforu ve většině aplikací užíváno $(Y_{1-a}Gd_a)_3(Al_{1-b}Ga_b)_5O_{12}:Ce^{3+}$, kde $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, - yttrito-hlinitý granát dopovaný cerem, případně i galiem nebo gadoliniem, (dále jen YAG:Ce). Fotony modrého světla absorbované v tomto materiálu jsou až se 100% účinností konvertovány díky Stokesovu posuvu na fotony s nižší energií a emisním peakem u 550 nm (patent EP0936682). Množství konvertovaných modrých fotonů je přímo úměrné koncentraci atomů Ce^{3+} v materiálu.

Všechny tyto luminofony jsou nad diodou aplikovány ve formě vrstvy prášku nebo polykrystalické keramiky o zrnitosti stovek nanometrů až desítek mikrometrů (US/8133461, WO/2008/051486A1). Luminofor může být umístěn buď v tenké vrstvě přímo nad InGaN čipem, nebo být rozptýlen v epoxidové či silikonové optice nad čipem. Klíčové je zde rovnoměrné rozmístění luminoforu v závislosti na vyzařovacím úhlu modrého světla z čipu, aby byla zachována barevná homogenita výsledného světla.

Při depozici světlo-konvertujícího luminoforu je klíčové udržet homogenní rozložení luminoforu tak, aby barevná teplota záření nebyla závislá na úhlu vyzařování. Běžně

používaný práškový luminofor ovšem ve všech uvedených případech trpí množstvím nedostatků, jako je backscattering, teplotního zhášení, tepelná degradace.

Backscattering, neboli jev zpětného rozptylu záření na zrnech luminoforu o velikosti nad 500nm, způsobuje významný pokles intenzity záření v žádoucím směru. V důsledku Rayleighova rozptylu záření na zrnech luminoforu o velikosti menší, než je vlnová délka záření, dochází k odklonu fotonů do různých směrů a to i zpět v nežádoucím směru k čipu. Pokud je množství těchto rozptylových center velké, je intenzita zpětně odraženého záření již nezanedbatelná a může se pohybovat v desítkách procent celkové intenzity. Zpětně odražené záření se následně absorbuje v jednotlivých částech diody a přispívá tak k jejímu dalšímu zahřívání. Tento jev lze omezit zmenšením velikosti zrn na velikost menší, než je vlnová délka záření, čímž se pro jednotlivé fotony stávají neviditelnými a světlo jimi může snáze prostupovat. Se zmenšujícím rozměrem prášků ovšem dochází ke snížení konverzní účinnosti luminoforu vlivem rostoucího vlivu defektů na povrchu jednotlivých zrn.

Významným problémem standardních diod je zahřívání čipu a luminoforu v průběhu provozu. Teplo generuje jednak vlastní InGaN čip, jehož účinnost je okolo 30%, jednak vzniká v luminoforu při konverzi záření k delším vlnovým délkám při Stokesovu posuvu. Luminofor může být lokálně vystaven teplotě až 200°C, v důsledku čehož dochází ke snížení luminiscenční účinnosti luminoforu (poměr absorbovaných modrých a emitovaných žlutých fotonů), tzv. tepelné zhášení luminoforu. Zhášení se projevuje nejvíce u luminoforu s nejmenšími velikostmi zrn. Vnitřní část zrn je monokrystalická, ale na jejich povrchu se vyskytuje množství defektů a souvisejících povrchových poruch mřížkové struktury, pocházejících jak z opracování, tak z přirozené povahy materiálu. Tyto poruchy působí jako nezářivá rekombinační centra, která výrazně snižují konverzní účinnost luminoforu. Zhášení luminoforu se projevuje u koncentrace více než 0,5 at% Ce^{3+} v matici YAG. Vyšší koncentrace Ce^{3+} se přitom užívají ke snížení objemu práškového luminoforu a omezení vlivu backscatteringu.

Zároveň zvýšená teplota znatelně zvyšuje tepelnou degradaci jednotlivých částí diody. Nejběžněji používané materiály enkapsulantů a čoček výkonných W-LED silikonové polymery jsou poměrně stabilní. Přesto postupně vlivem tepla dochází k rozpadu materiálu enkapsulantu a tvorbě opticky aktivních defektů na hranici

mikrokrystalického zrna luminoforu a enkapsulantu. Tyto defekty ve výsledku přispívají ke snížení celkového vyzářeného výkonu a dalšímu zahřívání diody.

Jedním z řešení problémů s generací tepla je takzvaný „remote phosphor“ (WO/2010/143086A1; EP2202444; WO/2012/092175A1; WO/2009/134433A3), kdy je konvertující materiál prášku luminoforu rozptýlen na větší ploše a umístěn mimo přímý kontakt s InGaN čipem. Například je v tenké vrstvě deponován na opticky propustnou destičku umístěnou ve svazku modrého světla emitovaného čipem nebo umístěn na vnitřní stěny vnějšího obalu žárovky tak, že alespoň část modrého záření je konvertována k delším vlnovým délkám.

Řešením hlavních nedostatků práškových a polykrystalických keramických materiálů je užití transparentního monokrystalického luminoforu. Monokrystalická vrstva také výrazně snižuje rozptyl záření v porovnání s polykrystalickým luminoforem a zároveň zcela odpadá vliv nežádoucího backscatteringu. V patentech (WO2009/126272) firmy CREE je popsáno použití monokrystalických vrstev luminoforu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Tb}_{3-x}\text{RE}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ nebo $\text{Sr}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Ca}_y\text{SiO}_4:\text{Eu}$, připravených epitaxními metodami nebo metodou vytahování rotujícího krystalu z taveniny, a to jak přímo na InGaN čipu, tak na substrátu z něhož je následně nad InGaN čip přenesen. V případě patentu (WO2009/126272) je monokrystalický luminofor vždy pevně spojen s čipem, tak aby se dosáhlo lepšího vyvážení generovaného záření z čipu s indexem lomu více než 2,4. V případě přechodu záření přímo do monokrystalického luminoforu s indexem lomu minimálně 1,7 lze z čipu získat více záření, než při běžně používanému enkapsulantu, který má index lomu 1,4 až 1,6.

Tloušťka epitaxní vrstvy, připravené metodami Liquid Phase Epitaxy (LPE) je ovšem limitována několika desítkami mikrometrů a pro dostatečnou absorpci záření z čipu musí být vrstva silně dopována Ce^{3+} , vzhledem velikosti atomu ceru, je ovšem vysoká koncentrace dopantu provázena zvýšeným růstem defektů, snižujících luminiscenční účinnost výsledné vrstvy. Patent (WO2009/126272) popisuje také možnost dopace luminoforu několika různými dopanty v několika regionech nad vlastním InGaN čipem, tak aby bylo dosaženo lepšího barevného podání výsledné bílé diody díky emisi širšího barevného spektra.

V patentu (WO 2009/126272) je specifikováno užití kruhových monokrystalických destiček o tloušťce 0,5 až 1 mm a o průměr 6 mm jako luminoforu. Povrch

luminoforu může být broušen, texturován nebo planarizován. Pro dosažení prostorově homogennějšího barevného podání, jsou dle patentu WO2009/126272 do vlastního luminoforu nebo enkapsulujícího materiálu přidány cizí částice, sloužící jako rozptylová centra, typ použitelného materiálu není ovšem ani v jednom případě specifikován. Monokrystalický luminofor přitom vždy alespoň částečně překrývá čip a část záření je přes něj konvertována.

Dále je v tomto patentu (WO 2009/126272) zmíněno použití monokrystalu na bázi YAG:Ce³⁺ jako samonosného substrátu pro přípravu polovodičových struktur na bázi InGaN, které by ve výsledku mohlo snížit vliv totální interní reflexe ve vlastním polovodičovém čipu s indexem lomu 2,5, což je ale vzhledem k rozdílné mřížkové konstantě obou materiálů v praxi nerealizovatelné. Rozdíl v mřížkové konstantě materiálů, 12,01Å u monokrystalického YAG a 5,185Å pro GaN až 5,69 Å pro InN, povede k masivní tvorbě vnitřních defektů a dislokací v InGaN čipu a výraznému zhoršení provozních vlastností a stability.

V patentu US2008/0283864 se snaží řešit aplikaci světlo-konvertujících struktur na bázi monokrystalického luminoforu, který vykazuje lepší vlastnosti než jeho práškové varianty a řeší uspořádání osazení čipu luminoforem.

V uvedeném patentu (US2008/0283864) je monokrystalický luminofor z materiálů na bázi Y₃Al₅O₁₂, Ca_xSr_yMg_{1-x-y}AlSiN₃, Sr_{2-x}Ba_xSiO₄SiAlON, Y₂O₂S nebo La₂O₂S, vyrobených z taveniny metodou Czochralski nebo Bridgeman, použit ve formě světlo konvertujících struktur s rovinnými plochami, která je na čip připevněna pomocí silikonové adhezivní vrstvy. Monokrystalický luminofor o tloušťce 10 nm až 200 μm podle tohoto patentu obsahuje dopaci ceru v rozsahu 0,1 až 20 % nebo 0,5 až 20 % europia.

Proto navrhuje tvar a velikost luminoforu upravit tak, aby čip mohl být prostorově osazen luminoforem, povrch luminoforu může být z důvodu snížení jevu totální reflexe texturován, zdrsňen nebo jinak tvarován. Monokrystalický luminofor také může být doplněn dalším optickým prvkem k lepšímu vyvázání záření z materiálu.

Leštěný monokrystalický luminofor i podle tohoto patentu může být použit jako substrát pro výrobu polovodičového čipu. Zahrnuje i přípravu monokrystalické vrstvy

luminoforu na vlastním polovodičovém čipu pomocí technik přípravy tenkých vrstev a opačný postup, kdy je polovodičový čip připraven růstem pomocí klasických metod na leštěné vrstvě monokrystalického luminoforu. Nicméně v obou uvedených příkladech je problémem rozdílná hodnota mřížkové konstanty materiálů vedoucí během procesu růstu vrstev k tvorbě vnitřních defektů, např. dislokací.

Podstata vynálezu

Dioda emitující bílé světlo s monokrystalickým luminoforem umístěným nad čipem vybraným ze skupiny InGaN, GaN nebo AlGaIn, podle vynálezu spočívá v tom, že monokrystalický luminofor je vytvořen z monokrystalického ingotu (51) na bázi matric chemického složení $\text{LuYAG} / (\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} /$ nebo $\text{YAP} / \text{YAlO}_3 /$ a/nebo $\text{GGAG} / \text{Gd}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} /$ dotovaných atomy vybranými ze skupiny Ce^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , B^{3+} , C , Gd^{3+} nebo Ga^{3+} vypěstovaných z taveniny metodou vybranou ze skupiny Czochralski, HEM, Bardgasarov, Kyropoulos, nebo EFG.

Monokrystalický luminofor obsahuje matrice na bázi $(\text{Lu}_x, \text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, kde x je 0,01 až 0,99 nebo YAlO_3 , dopované Ce^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , B^{3+} , přičemž atomy Lu^{3+} , Y^{3+} a Al^{3+} mohou být v matici nahrazeny atomy B^{3+} , Gd^{3+} nebo Ga^{3+} v množství 0,01 až 99,9% hmotn.

V monokrystalickém luminoforu se koncentrace Ce^{3+} pohybuje v rozmezí 0,02 až 0,5% hmotnosti, a/nebo koncentrace Sm^{2+} se pohybuje v rozmezí 0,01 až 3% hmotnosti, a/nebo koncentrace Eu^{2+} se pohybuje v rozmezí 0,001 až 1%, a/nebo koncentrace Ti^{3+} se pohybuje v rozmezí 0,05 až 5% hmotnosti a/nebo koncentrace Cr^{3+} se pohybuje v rozmezí 0,01 až 2% hmotnosti.

S výhodou monokrystalický luminofor obsahuje indukovaná barevná centra na kyslíkových vakancích s emisními maximy u 410 nm a 615 nm.

S výhodou je monokrystalický luminofor opatřen minimálně jednou další vrstvou doplňkového luminoforu na bázi aluminátů, ze skupiny $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 nebo Al_2O_3 , dopovaných vzácnými zeminami.

S výhodou je monokrystalický luminofor tvořen nejméně jednou vrstvou o složení $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ o koncentraci Ce^{3+} 0,01 až 0,5 % hmotn. a nejméně jednou další vrstvou o složení $\text{YAlO}_3:\text{Ti}^{3+}$ o koncentraci Ti^{3+} 0,1 až 5 % hmotn.

Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺

Povrch luminoforu odvrácený od čipu zajišťuje výstup konvertovaného záření ve směru od vlastního InGaN čipu diody směrem k osvětlovanému předmětu a proto je snahou omezit efekt totálního odrazu na rozhraní monokrystalický luminofor a enkapsulant nebo monokrystalický luminofor a vnější prostředí. K tomu též přispívá následující způsob úpravy luminoforu a konečná konstrukce diody emitující bílé světlo.

Způsob výroby monokrystalického luminoforu diody podle vynálezu dále spočívá v tom, že se monokrystalický ingot rozřeže pomocí diamantové pily na monokrystalické desky o tloušťce 0,2 až 2 mm a následně se pomocí pily s diamantovým kotoučem nebo pomocí pulzního laseru, vodního paprsku s abrazivem nebo jejich kombinací rozřezou na samostatné destičky monokrystalického luminoforu o vnějších stranách 1 až 5 mm a opatří se drážkami nebo výřezy v místech elektrického kontaktování čipů zlatým nebo stříbrným drátkem.

Monokrystalický ingot lze též rozřezat na monokrystalické krychle o stranách 1,5 až 10 mm, monokrystalické krychle jsou následně opracovány do tvaru kulových vrchlíků o poloměru 0,5 až 5 mm, které se následně umístí alespoň částečně nad polovodičovým čipem.

Povrch desek nebo kulových vrchlíků monokrystalického luminoforu odvrácený od čipu se zdrsňuje vrypky orientovaným pískováním Al_2O_3 , SiC, diamantem o zrnitosti 0,1 až 5 mikrometrů, nebo se brousí v rozmezí $R_a = 0,8$ až 5 μm , nebo se chemicko-mechanicky ošetří kyselinami HF, H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ nebo $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, nebo se oleptá v tavenině NaOH, KOH, KHSO_4 nebo boraxu, nebo se plazmově leptá s využitím fluoridů nebo bromidů,

Do monokrystalické desky se laserem, vodním paprskem s abrazivem nebo mechanickým mikro-vrtáním ^{vytvorou} rozptylová centra ve tvaru děr o průměru 20 až 40 μm , jejichž střední vzdálenost se pohybuje mezi 50 až 300 μm a slouží jako rozptylová centra pro konvertované záření.

Povrch monokrystalického luminoforu ve tvaru destičky nebo kulového vrchlíku odvrácený od čipu se leští a poté se opatří antireflexní vrstvou na straně ve směru vystupujícího záření.

Na povrch monokrystalického luminoforu ve tvaru destičky nebo kulového vrchlíku odvrácený od čipu je s výhodou nanесena vrstva rozdrčeného monokrystalického ingotu v silikonovém enkapsulantu nebo plásmovou depozicí.

Boční hrany destičky monokrystalického luminoforu jsou s výhodou zkoseny pod úhlem 45° a slouží jako reflexní plochy pro záření spontánně emitované do stran.

Vnitřní plocha monokrystalického luminoforu ve tvaru destičky nebo kulového vrchlíku blíže čipu se s výhodou vyleští opracováním Al_2O_3 nebo diamantem a opatří se reflexní vrstvou pro vlnové délky větší než 500 nm a povrch odvrácený od čipu monokrystalického luminoforu v případě, že je ve tvaru destičky, se zdrsní a /nebo se opatří rozptylovými centry.

Světlo emitující dioda, v níž má monokrystalický luminofor vpředu uvedené složení a je vyroben a upraven podle vpředu uvedených postupů a je ve tvaru destičky nebo kulového vrchlíku, je k čipu připevněn pomocí transparentního silikonu.

S výhodou je monokrystalický luminofor fyzicky oddělen od čipu a mezi čipem a monokrystalickým luminoforem je světlovodná vrstva silikonu o indexu lomu minimálně 1,5 a monokrystalický luminofor je fyzicky spojen s chladičem, aby byl optimalizován odvod generovaného tepla mimo vlastní luminofor.

Dioda s výhodou obsahuje nejméně jeden čip a nejméně jeden monokrystalický luminofor, přičemž čipy a monokrystalický luminofor jsou stejné nebo různé.

Dioda může též obsahovat nejméně 2 čipy a jeden monokrystalický luminofor.

Dioda může obsahovat nejméně 2 čipy, přičemž minimálně jeden čip je osazen monokrystalickým luminoforem podle vynálezu a minimálně jeden čip emituje záření s maximem mezi 600 až 700 nm.

Monokrystalický luminofor na bázi $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (LuYAG:Ce) má posunutý hlavní absorpční peak až k 445 nm, oproti materiálu YAG:Ce u 460 nm, v závislosti na poměru atomů Y a Lu, a lépe se hodí na InGaN čipy emitující v této oblasti, obrázek A-1. Zároveň umožňuje v závislosti na poměru atomů Lu a Y měnit emisní maximum luminoforu v oblasti 535 až 555 nm, tak aby se maximalizovala hodnota CRI. Konverzní účinnost luminoforu se přitom nijak nemění.

Využití luminoforu na bázi LuYAG:Ce, emitující zelené záření, oproti materiálu YAG:Ce patentovaného ve stávajících patentech vede k lepšímu pokrytí celého

viditelného spektra a při kombinaci s dalším luminoforem pro červené záření nebo jiným zdrojem červeného záření v oblasti nad 600 k hodnotám indexu podání barev vyšším než 95. Materiál také vykazuje vysokou tepelnou stabilitu luminiscence, odolnost vůči teplotnímu zhášení, až do teplot 700 K,

Monokrystalický luminofor na bázi $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (GGAG:Ce) má posunuté hlavní absorpční maximum až do oblasti okolo 440 nm, díky čemuž ho lze kombinovat s odpovídajícími InGaN čipy s emisním maximem pod 450 nm, pro něž materiál YAG:Ce již nemá dostatečnou absorpci. Takovéto InGaN čipy jsou zároveň stabilnější v širším rozsahu protékajícího proudu než čipy emitující na 460 nm a vykazují vyšší kvantovou účinnost. Spektrum záření emitované monokrystalickým luminoforem na bázi $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ je shodné s luminoforem na bázi YAG:Ce. V kombinaci s červeným doplňkovým fosforem nebo diodou emitující v červené oblasti lze získat záření s indexem podání barev CRI lepším než 90. Monokrystal na bázi GGAG, oproti materiálu YAG, také poskytuje výhodu snadnějšího opracování, neboť tvrdost GGAG je 7,5 v Mohsově stupnici tvrdosti a v případě monokrystalického YAG je to 8,5.

Monokrystalický luminofor na bázi matrice YAlO_3 (YAP) umožňuje získat zcela nové druhy luminoforů, které nelze efektivně vyrobit ani v práškové podobě, neboť perovskitová fáze je oproti fázi granátové výrazně méně preferovaná a příprava čisté perovskitové fáze v práškové podobě je prakticky nemožná. V případě přípravy materiálu z taveniny lze ovšem nastavit podmínky růstu tak, aby výsledný monokrystal byl složen pouze z perovskitové fáze. Luminofovy na bázi YAP přitom nabízejí účinnosti srovnatelné s fluorescenčními materiály na bázi YAG, s tím, že posunuté parametry mřížky YAP oproti YAG posouvají absorpci a emisi většiny dopantů i o několik stovek nm, například YAP:Ce emituje záření s maximem na 370 nm oproti 555 nm v případě YAG:Ce. Materiál YAP:Ti emituje v oranžové oblasti barevného spektra s maximem emise u 580 nm a absorpcí v oblasti 410 až 500 nm.

Výrazně menší poměr mezi objemem a povrchem luminoforu, oproti práškovým verzím monokrystalických luminoforů, také přispívá k výrazně vyšší odolnosti vůči degradaci rozhraní luminofor a enkapsulant.

Způsob výroby monokrystalického luminoforu podle vynálezu zvyšuje celkovou výstupní intenzitu záření vystupujícího z luminoforu. Čehož je dosaženo omezením vlivu totální reflexe na rozhraní monokrystalického luminoforu a optiky ze silikonového polymeru/epoxidu nebo vnějšího prostředí.

Omezení vlivu totální reflexe a zvýšení výstupní intenzity v žádoucím směru lze docílit několika způsoby. Jednou z možností je úprava povrchu monokrystalického luminoforu odvráceného od čipu tak, aby obsahoval povrchové nerovnosti o velikosti odpovídající minimálně vlnové délce vystupujícího záření. Defekty o velikosti výrazně menší než vlnová délka žlutého záření zůstávají vlivem vlnového charakteru záření pro toto záření téměř neviditelné, dochází pouze tzv. k Rayleighově rozptylu.

Další možností je v materiálu indukovat rozptylová centra ve formě definované absence monokrystalického materiálu, měnící náhodně směr procházejících paprsků, čímž se výrazně sníží množství totálních odrazů uvnitř monokrystalického luminoforu. Jako rozptylová centra (22), mohou v takovém případě sloužit bublinky nebo jiné definované materiálové struktury uvnitř materiálu, připravené během procesu růstu monokrystalu například metodou EFG nebo během opracování monokrystalu.

Monokrystalický luminofor zároveň může fungovat jako vlastní optika nad jedním nebo několika polovodičovými čipy. Například obrázek A - 2 , kdy nad luminoforem již nemusí být další silikonová, epoxidová nebo zrcadlová optika (31) pro homogenizaci záření. Toho je dosaženo tím, že strana luminoforu odvrácená od čipu (23.1), je ve tvaru kulového vrchlíku, aby transformované záření dopadalo na rozhraní luminoforu a okolního prostředí co nejbližší ke kolmici a zvýšilo celkový výstupní výkon na úkor záření uvězněného v luminoforu vlivem totálního odrazu (43.2).

V porovnání s dosavadními patentovanými postupy je využito jako monokrystalického luminoforu materiálu umožňujícího efektivní využití InGaN čipů s maximem emise i pod 460 nm, takto lze získat diodu s až o 5% vyšší luminiscenční účinností (lm/W)

oproti standardním diodám a pokrývá i oblast viditelného záření pod 450 nm. Luminoforu je také užito jako vlastní optiky výkonné bílé světlo emitující diody, čímž se zjednodušuje konstrukce celého zařízení. Monokrystalický luminofor s optimalizovaným vnějším povrchem luminoforu odvráceného od čipu zároveň poskytuje výrazně vyšší externí luminiscenční účinnost, vyšší poměr vystupujícího záření z luminoforu a absorbovaného záření luminoforem, oproti všem dosud použitým řešením. Významně se také snižuje zpětný odraz záření způsobující zahřívání čipu, a luminoforu, čímž se prodlužuje reálná doba životnosti diody, neboť nedochází k tak intenzivní teplotní degradaci vlastního materiálu luminoforu ani degradaci rozhraní luminofor a silikonová čočka.

Přehled obrázků

- A-1 Normalizovaná absorpční spektra materiálů YAG:Ce, LuAG:Ce a GGAG:Ce
- A-2 Světlo-emitující dioda s monokrystalickým luminoforem
- B-1 Postup výroby kulových vrchlíků monokrystalického luminoforu
- B-2 Světlo-emitující dioda s monokrystalickým luminoforem ve tvaru kulového vrchlíku s otvory pro kontakty
- B-3a Postup výroby destiček monokrystalického luminoforu
- B-3b Destičky monokrystalického luminoforu s otvory pro kontaktování čipu
- B-3c Rozložení destiček monokrystalického luminoforu na nosné folii
- B-3d Rozložení destiček monokrystalického luminoforu na nosné folii
- B-3e Rozložení destiček monokrystalického luminoforu na nosné folii
- B-3f Světlo-emitující dioda s monokrystalickým luminoforem ve formě destičky
- B-7a Monokrystalický luminofor s rozptylovými centry ve formě děr
- B-7b Světlo-emitující dioda s monokrystalickým luminoforem s indukovanými rozptylovými centry ve formě děr
- B-8a Světlo-emitující dioda s odděleným a chlazeným monokrystalickým luminoforem a antireflexní vrstvou
- B-8b Světlo-emitující dioda s více čipy a odděleným a chlazeným monokrystalickým luminoforem a antireflexní vrstvou
- B-9 Světlo-emitující dioda s více čipy a odděleným monokrystalickým luminoforem ve formě kulového vrchlíku

B-10 Světlo-emitující dioda s odděleným monokrystalickým luminoforem ve formě kulového vrchlíku

B-12a Světlo-emitující dioda s kombinací více luminoforů ve formě kulových vrchlíků

B-12b Světlo-emitující dioda s kombinací více luminoforů ve formě destiček

B-13 Světlo-emitující dioda s monokrystalickým luminoforem ve formě destičky nad více čipy

B-14 Světlo-emitující dioda s monokrystalickým luminoforem a skládajícím se z více vrstev

Seznam vztahových značek

- 10 Bílá světlo-emitující dioda
- 11 Nosná podložka
- 12 Odrážné zrcadlo
- 13 Čip
- 14 Chladič
- 15 Teplovodivá pasta
- 16 Katoda
- 17 Anoda
- 18 Drátek
- 19 Kovová vodivá vrstva
- 20 Práškový luminofor
- 21 Monokrystalický luminofor
- 21.1 Destička
- 21.2 Kulový vrchlík
- 22 Rozptylové centrum
- 23.1 Emitující povrch luminoforu (odvrácený od čipu)
- 23.2 Neaktivní povrch luminoforu (směrem k čipu)
- 24 Doplnkový luminofor
- 31 Silikonový polymer
- 32 Antireflexní vrstva
- 33 Reflexní vrstva
- 41 Záření z čipu
- 42 Luminiscenční centrum
- 43.1 Záření z luminoforu (v žádoucím směru)
- 43.2 Ztracené záření
- 51 Monokrystalický ingot
- 52 Monokrystalická deska
- 53 Monokrystalické krychle
- 54 Nosná folie

Příklady provedení vynálezu:

Příklad 1 – výroba půlkuliček (schema B-1)

Tavenina pro přípravu monokrystalického ingotu 51 pro výrobu monokrystalického luminoforu 21 byla ve stechiometrickém složení výsledného monokrystalického ingotu 51 $(\text{Lu}_{0,6}\text{Y}_{0,4})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, s 1 % hmotn. oxidu ceričitého CeO_2 . Z pohledu koncentrace CeO_2 v tavenině a vznikajícím monokrystalickým ingotu 51 je rozdělovací koeficient 10 ku 1. Koncentrace dopantu Ce^{3+} je tedy jen 10% aktuální koncentrace Ce^{3+} v tavenině. Tento jev se projevuje rostoucí koncentrací Ce^{3+} směrem ke konci monokrystalického ingotu 51, kde může být v případě klasické metody Czochralski i dvojnásobná oproti jeho začátku, zároveň ke konci krystalu koncentrace mikroskopických i makroskopických defektů. Pro zachování barevného podání výsledné diody by se tedy musel upravovat i výsledný tvar nebo velikost monokrystalického luminoforu. V případě monokrystalického ingotu 51 připraveného metodou dle WO2012/110009 byl připraven ingot v orientaci (111) o hmotnosti 4,7 kg z taveniny o počáteční hmotnosti 18 kg, přičemž variance koncentrace Ce^{3+} byla v tomto případě v monokrystalického ingotu 51 zanedbatelná.

Monokrystalický ingot 51, byl následně pomocí pily s diamantovým kotoučem rozřezán na monokrystalické krychle 53 o hranách 3 mm. Ty byly následně v mlecích mlýnech pro opracování drahých kamenů postupně obrušovány do kulového tvaru o průměru 1,7 mm. Emitující povrch 23.1 kulových vrchlíků 21.2 byl během výroby opracován na drsnost $R_a = 1 \mu\text{m}$. Tím je dosaženo homogenního výstupu záření ve všech směrech. Kuličky o průměru 1,7 mm byly hromadně pomocí vosku natmeleny na držák pro opracování. Následně byly z jedné strany odbušovány, až byla odebrána polovina materiálu. Neaktivní povrch 23.2 kulových vrchlíků 21.2 byl leštěn pomocí suspenze s diamantem. Držák s leštěnými kulovými vrchlíky 21.2 byl přenesen do napařovací aparatury a neaktivní povrch 23.2 kulových vrchlíků 21.2 byl následně opatřen reflexní optickou vrstvou 33 skládající se z 6 tenkých vrstev SiO_2 - TiO_2 o celkové tloušťce 4 mikrometry. Jednotlivé kulové vrchlíky 21.2 byly následně v teplotní lázni odtmeleny od držáku. Postup výroby byl v souladu s procesem na obrázek B - 1.

Příklad 2 – aplikace půlkuliček (obrázek B-2)

Monokrystalický luminofor 21, o složení $\text{Gd}_3(\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, vyrobený z monokrystalického ingotu 51 připraveného Kyropoulovou metodou, byl pomocí technologií opracování krystalů v souladu s příkladem 1, mechanicky opracován do tvaru kulového vrchlíku 21.2 o průměru 1,4 mm. Emitující povrch 23.1 monokrystalického luminoforu 21 ve tvaru kulového vrchlíku 21.2 byl opracovaný se střední hodnotou drsnosti $R_a=0,7 \mu\text{m}$. Monokrystalický luminofor 21 byl k InGaN čipu 13 fixován transparentním silikonovým polymerem 31 s indexem lomu minimálně 1,5 pro zvýšení optického vyvázání záření z čipu 13 směrem k monokrystalickému luminoforu 21 a tak, aby překrýval celou plochu čipu 13 (obrázek B - 2). V místech kontaktování katody 16 a anody 17 InGaN čipu 13 byly laserem do kulového vrchlíku 21.2 vytvořeny zářezy. Neaktivní povrch luminoforu 23.2 byl leštěný a opatřený reflexní vrstvou 33 na bázi $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pro vlnové délky větší než 500 nm. Záření z luminoforu 43.1 vystupující z monokrystalického luminoforu 21 bylo rovnoměrně směrově omezeno na úhel 180° ve směru od vlastního čipu 13. Celá výše popsaná sestava bílé světlo-emitující diody 10 byla umístěna na hliníkovém chladiči 14. Bílé světlo emitující dioda 10 s monokrystalickým luminoforem 21 ve tvaru kulového vrchlíku 21.1 vykazovala výbornou barevnou homogenitu výsledného záření nezávisící na vyzařovacím úhlu. Výsledná dioda budila dojem bílé barvy s hodnotou $\text{CRI} = 80,5$ a barevné teploty $\text{CT} = 6\,230 \text{ K}$.

Příklad 3 – výroba destiček (obrázek B-3a)

Pomocí metody dle WO2012110009 a v souladu s příkladem 1 byly připraveny monokrystalické ingoty 51 s matricí $(\text{Lu}_{0,5}\text{Y}_{0,5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a dopací Ce^{3+} o koncentraci 0,1% hmotn. Jako základní suroviny byly použity Al_2O_3 a Lu_2O_3 a Y_2O_3 ve stechiometrickém poměru a v čistotě minimálně 99.995%, dopace byla vnášena pomocí oxidu ceričitého CeO_2 o v objemu 1% hmotn. a čistotě 99.999%. Připravený monokrystalický ingot 51 z materiálu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ byl pomocí diamantové pily zbaven začátku a konce krystalu. Následně byl po obvodu zkulacen na jednotný průměr 110 mm. Zkulacený monokrystalický ingot 51 byl pomocí epoxidu připevněn na podložku a umístěn do prostoru drátové pily. Pomocí drátové pily s drátem

s diamantovými zrnky byl rozřezán na desky o tloušťce 0,15 mm. Jednotlivé desky byly následně vyvařeny ve směsi kyselin HNO_3 a HCl , aby byly odstraněny zbytky tmelu, chladicí kapaliny a brusiv.

Monokrystalické desky 52 byly inspekčně zkontrolovány ve zkřížených polarizátorech a pod UV výbojkou na přítomnost vnitřních defektů. Obsah dopantu byl kontrolován měřením emisních spekter v náhodně vybraných deskách. Do monokrystalických desek 52 byly pulsním laserem vrtány otvory o rozměrech $B1=150\ \mu\text{m}$ a $B2=200\ \mu\text{m}$ v souladu s obrázkem B – 7a tak, aby po umístění luminoforu mohl být vlastní InGaN čip 13 kontaktován z vrchu pomocí zlatého drátku 18. Monokrystalická deska 52 byla následně umístěna na nosnou folii 54 s UV-citlivým lepidlem, jež byla napnuta v rámečku zajišťující umístění v podavači „pick-and-place“ automatu. Následně byly desky 52 pomocí Nd:YAG laseru rozřezány na destičky o stranách definovanými velikostmi čipu ($A1=1,1\ \text{mm}$ a $A2=1,1\ \text{mm}$) (obrázek B - 3b). Rozměry otvorů a destiček 21.1 mohou být různé, jen rozložení destiček 21.1 na nosné folii 54 závisí na velikosti čipu 13 a způsobu jeho kontaktování. Rozložení bylo v souladu s obrázkem B – 3c v případě čipů 13 kontaktovaných v rohu, nebo v souladu s obrázkem B – 3d nebo B - 3e v případě čipů 13 kontaktovaných v jiném místě čipu 13. Libovolná kombinace a počet těchto výřezů, stejně tak natočení jednotlivých destiček 21.1 je technologicky ekvivalentní. Jednotlivé destičky 21.1 zůstávaly pevně uchyceny na nosné folii 54 až do ozáření ultrafialovým zářením, které způsobilo degradaci lepidla. Rámeček s destičkami 21.1 byl poté umístěn do držáku s vakuovým nebo mechanickým manipulátorem a jednotlivé destičky 21.1 byly následně pomocí „pick-and-place“ manipulačního automatu umístěny do přesně definované polohy nad InGaN čip 13 tak, aby zářezy v monokrystalických destičkách 21.1 byly v pozicích kontaktování čipu 13 zlatými drátky 18. Destičky 21.1 byly k čipu 13 a monokrystalické nosné podložce 11 zajištěny pomocí adhezního silikonového polymeru 31 (obrázek B – 3f). Umístění destičky 21.1 nad InGaN čipem 13 a kovovou vrstvou 19 na nosné podložce 11 bylo finalizováno vytvrzením silikonového polymeru 31 při definované teplotě nad 70°C . Bílé světlo-emitující dioda 10 vyrobená výše uvedeným postupem vykazovala výbornou dlouhodobou stabilitu světelného toku testovanou po dobu 500 hodin a se světelným tokem 60 lm, což byla i

hodnota obdobné bílé světlo-emitující diody s práškovým luminoforem, pokles výkonu nebyl pozorován v žádném z případů.

Příklad 3.2 – výroba destiček metodou EFG

Monokrystalická deska 52 připravená metodou EFG měla rozměry 0,5 x 40 x 500 mm a byla připravena z taveniny oxidů Lu_2O_3 , Y_2O_3 a Al_2O_3 ve stechiometrickém poměru $(\text{Lu}_{0,2}, \text{Y}_{0,8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ s dotací CeO_2 . Tavenina v molybdenovém kelímku vzlínala pomocí sytidla směrem k tvarovací raznici s definovanými rozměry 0,5 x 40 mm. Na okraji a uvnitř raznice byly v pravidelných rozestupech drážky, přes které byly do monokrystalu rovnoměrně vnášeny bublinky o velikosti 10 až 50 μm . Monokrystalická deska byla následně pomocí Nd:YAG laseru rozřezána na jednotlivé monokrystalické luminofoxy 21 ve tvaru destiček 21.1 o rozměrech 1 x 1 x 0,5 mm. Bublinky v monokrystalickém luminofoxu 21 přitom fungují jako efektivní rozptylová centra snižující účinnost luminofoxu a zvyšující výstup záření z monokrystalického luminofoxu 21, jinak omezené jevem totálního odrazu na rozhraní monokrystal a jeho okolí.

Příklad 4 – pískování monokrystalických desek

Monokrystalický ingot 51, připravený v souladu s příkladem 3, byl pomocí pily s diamantovým kotoučem rozřezán na monokrystalické desky 52 o tloušťce 0.35 mm. Monokrystalické desky 52 byly následně pomocí vosku nalepeny na kovovou podložku a umístěny do pískovací komory. Pod úhlem 10° dopadalo na desku z trysky brusivo na bázi B_4C o zrnitosti 0,2 až 5 mikrometrů pod tlakem 5 bar. Dopadající zrna orientovaně vytvořila vrypy na povrchu desky luminofoxu, s drážkami o šířce dané velikostí zrn a hloubce přibližně 1/2 jejich šířky a délce od jednotek do stovek mikrometrů. Každá monokrystalická deska 52 byla po odtmelení od podložky přilepena na nosnou folii 54 lepidlem citlivým na UV záření.

Monokrystalická deska 52 nalepená na nosné folii 54 byla následně rozřezána diamantovou přímočarou pilou na destičky 21.1 o stranách 1,1 x 1,1 mm. Nosič s monokrystalickými destičkami 21.1 byl skrze nosnou folii 54 ozářen ultrafialovým zářením způsobujícím degradaci lepidla na nosné folii 54 a byla tak umožněna finální manipulace s jednotlivými destičkami luminofoxu 21.1.

Příklad 5 – leptání desek

Emitující povrch 23.1 monokrystalického luminoforu 21 byl chemicky ošetřen tak, aby byla rozrušena povrchová vrstva do hloubky jednotek mikrometrů. Vstupem byla monokrystalická deska 52 o průměru 60 mm a tloušťce 0.3 mm. Monokrystalická deska 52 byla zahřáta na teplotu 110°C a následně zapuštěna do vosku rozprostřeném v tenké vrstvě na teflonové nosné folii 54. Druhá strana desek, tedy strana s povrchem luminoforu 23.1 odvráceným od čipu 13, byla opatřena silikonovou šablonou ve tvaru paralelních linek s odstupem $100\text{ }\mu\text{m}$, připravenou sítotiskem. Teflonová nosná folie 54 byla následně umístěna do roztoku koncentrované kyseliny fluorovodíkové a zahřáta na teplotu 60°C po dobu 1 hodiny. V místech, která přišla do styku s kyselinou, vznikly v monokrystalické desce 52 povrchové defekty o hloubce až $30\text{ }\mu\text{m}$ umožňující vyšší vyvázání záření z materiálu.

Příklad 6 – leptání bromovodíkem

Na povrch monokrystalických desek 52, připravených v souladu s příkladem 3, bylo přes selektivní masku ve síti aplikováno plazmové leptání povrchu pomocí bromovodíku a získány defekty o hloubce až $10\text{ }\mu\text{m}$ a definované tvarem masky. Získané povrchové struktury zvýšily výstup záření v definovaných částech luminoforu.

Příklad 7 – vyvrtání děr (obrázek B - 7a a B – 7b)

Destička 21.1 monokrystalického luminoforu 21 o rozměrech $0,2 \times 1,5 \times 1,5\text{ mm}$ s povrchem o střední hodnotě drsnosti $R_a = 0,45\text{ }\mu\text{m}$ byla opatřena definovanými otvory o průměru 20 až $25\text{ }\mu\text{m}$, připravenými vrtáním laserovým svazkem (obrázek B – 7a). Tyto otvory pak působí jako rozptylová centra 22 ve tvaru děr. Monokrystalická deska 52 byla umístěna do držáku s lineárními pohony pod hlavou laseru. Pulsní Nd:YAG laser ozařoval monokrystalickou desku 52, zatímco lineární motory pohybovaly s monokrystalickou deskou 52 rychlostí 600 mm/min v ose X. Vždy po dosažení okraje monokrystalické desky 52 došlo k posuvu desky v ose Y o $70\text{ }\mu\text{m}$ a protisměrnému pohybu v ose X. Tento proces se opakoval, dokud nebyla celá monokrystalická deska 52 opatřena definovanými dírami o průměru 20 až $25\text{ }\mu\text{m}$. Rozložení rozptylových center 22 ve formě děr je takové, aby se maximalizovala

pravděpodobnost rozptýlení záření při průchodu luminoforem. Destička 21.1 byla umístěna nad InGaN čip 13 a nosnou podložku 11 a fixována pomocí transparentního silikonového polymeru 31. Záření 41 vycházející z InGaN čipu 13 bylo částečně konvertováno pomocí monokrystalického luminoforu 21 při absorpci na luminiscenčním centru 42 a částečně jím procházelo záření z čipu 41. Záření generované luminiscenčními centry 42 v monokrystalickém luminoforu 21 bylo rovnoměrně vyzařováno do všech stran. Ztracené záření 43.2, které by bylo vlivem totální reflexe uvězněno v monokrystalickém luminoforu, nebo by bylo emitováno do stran, se na rozptylových centrech 22 odkloní a s vyšší pravděpodobností vystoupí záření z luminoforu 43.1 v žádoucím směru z emitujícího povrchu luminoforu 23.1 (obrázek B – 7b).

Příklad 8 – destička s antireflexní vrstvou + zkosení (obrázek B - 8a a B – 8b)

Monokrystalické desky 52 o tloušťce 0,5 mm byly pomocí mechanického (příklad 7) nebo chemicko-mechanického (příklad 6) opracování upraveny na emitujícím povrchu luminoforu 23.1 tak, aby se docílilo zvýšení výstupu záření z luminoforu 43.1 z monokrystalického luminoforu 21. Následně byla tato plocha leštěna leštivem s volným diamantem tak, aby kvalita povrchu scratch/dig (dle normy MIL-0-13830A) dosahovala hodnoty minimálně 40/20. Na leštěný povrch desek 52 byla následně napařováním nanесena antireflexní vrstva 32 na bázi MgF_2 pro vlnové délky 500 až 700 nm, což vedlo ke zvýšení výstupu žluté a červené složky viditelného světla. Na druhé straně monokrystalické desky 52, neaktivního povrchu luminoforu 23.2 pomocí brusných materiálů opracovány tak, aby střední hodnota drsnosti byla $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ a opatřeny reflexní vrstvou 33 pro vlnové délky vyšší než 500 nm. Destička 21.1 monokrystalického luminoforu 21 byla následně vyrobena tak, že její hrany byly zkoseny facetami v úhlu 45° . Toho bylo dosaženo řezáním monokrystalické desky 52 pomocí pily s diamantovým kotoučem se zkosením 45° . V aplikaci byla destička 21.1 umístěna do chladiče 14 (jako „remote phosphor“) a s ním tepelně spojena pomocí teplovodivé pasty 15 nad jedním (obrázek B – 8a), případně nad více samostatně řízenými čipy 13 (obrázek B – 8b). Facety zároveň sloužily jako odrazné plochy pro ztracené záření 43.2, které by se jinak šířilo do stran. Prostor mezi čipem 13, chladičem 14 a destičkou 21.1, kterým procházelo záření z čipu 41, byl vyplněn transparentním silikonovým polymerem 31 s indexem lomu 1,5.

Příklad 9 – půlkulička remote nad více čipy (obrázek B – 9)

Monokrystalický materiál fosforu 21 byl opracován do kulového vrchlíku 21.2 o poloměru 5 mm, v souladu s příkladem 1. Monokrystalický fosfor 21 byl následně osazen do hliníkového chladiče 14 nad čtyřmi InGaN čipy 13 emitujícími modré světlo. Záření z čipu 41 je při průchodu monokrystalickým fosforem 21 na lumiscenčních centrech 42 konvertováno pomocí Stokesova posuvu. Emitující povrch fosforu 23.1 byl leštěn do kvality $Ra < 0.1 \mu m$. Monokrystalický fosfor 21 byl s hliníkovým chladičem 14 spojen pomocí teplovodivé pasty 15. Mezi kulovým vrchlíkem 21.2 a jednotlivými čipy 13 byl jako světlovodná vrstva použit transparentní silikonový polymer 31 o indexu lomu minimálně 1,5. Přes 50% konverovaného záření z fosforu 43.1 bylo v tomto uspořádání vyzářeno v žádoucím směru emitujícím povrchem 23 směrem od čipu 13.

Příklad 10 – kulový vrchlík a reflexní vrstva (obrázek B – 10)

Monokrystalický fosfor 21 ve tvaru kulového vrchlíku 21.2, připravený v souladu s příkladem 1, byl umístěn nad čipem 13 a oddělen (tzv. „remote fosfor“) pomocí silikonového polymeru 31, který sloužil jako světlovodná vrstva pro záření generované čipem 41. Monokrystalický fosfor 21 byl umístěn do takové polohy, aby byl ve fyzickém kontaktu s chladičem 14. Ke zlepšení přenosu tepla generovaného monokrystalickým fosforem 21 byl spojen s tepelným chladičem 14 pomocí teplovodivé pasty 15. Takto lze udržet reálnou teplotu monokrystalického fosforu 21 na teplotě okolo 90 °C. Pro zvýšení výstupu záření z fosforu 43.1 byl neaktivní povrch fosforu 23.2 opatřen reflexní vrstvou 33 na bázi vrstev SiO_2-TiO_2 optimalizovanou pro vlnové délky 500 až 700 nm.

Příklad 11 – destička remote fosfor

Destička 21.1 monokrystalického fosforu 21 kruhového tvaru o průměru 2 mm a o tloušťce 250 mikrometrů, vyrobená z monokrystalické desky 52 vyřezáním Nd:YAG laserem, byla umístěna do hliníkového držáku 14 nad InGaN čipem 13. Držák zároveň sloužil jako teplotní chladič 14 pro odvod tepla generovaného monokrystalickým fosforem 21 při konverzi záření. Monokrystalický fosfor 21 byl

s chladičem 14 spojen teplovodnou pastou 15. Prostor mezi monokrystalickým fosforem 21 a InGaN čipem 13 byl vyplněn světlovodnou vrstvou opticky transparentního silikonového polymeru 31 o indexu lomu minimálně 1.5.

Příklad 12 – kombinace více fosforů a více čipů (obrázek B - 12a a obrázek B - 12b)

V případě diody s více InGaN čipy 13 bylo použito několik monokrystalických fosforů 21 ($(\text{Lu}_{0,3}, \text{Y}_{0,7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ s maximem luminiscence u 545nm) a doplňkových fosforů 24 ($\text{YAlO}_3:\text{Ti}^{3+}$ s maximem luminiscence u 580 nm). Kulové vrchlíky 21.2 z monokrystalického fosforu 21 a doplňkového fosforu 24 byly umístěny přímo na polovodičový InGaN čip 13 (obrázek B – 12a) s emisním maximem u 450 nm. Takto bylo získáno světlo obsahující modrou, žlutou i červenou složku viditelného spektra, čímž došlo k výraznému zlepšení v podání barev. Jednotlivé monokrystalické fosfory 21 a doplňkové fosfory 24 byly fixovány v pozicích nad čipy 13 na chladiči 14 pomocí transparentního silikonového polymeru 31. Více než 50% konvertovaného záření z fosforů 43.1 je v tomto případě vyzářeno v žádoucím směru. Ekvivalentní řešení může zahrnovat i kombinaci několika InGaN čipů s nebo jenom s AlGaIn čipy 13 emitujícími v ultrafialové oblasti nebo čipy emitujícími s maximem emise v červené oblasti nad 600 nm. Ekvivalentní řešení zahrnuje i nahrazení kulových vrchlíků 23.2 monokrystalickými destičkami 23.1 (obrázek B – 12b). Bílá světlo-emitující dioda 10 ve výše uvedeném uspořádání poskytovala výbornou barevnou homogenitu záření a hodnotu indexu podání barev (CRI) rovnou 85.

Příklad 13 – destička nad více čipy (obrázek B-13)

Monokrystalická destička 21.1 monokrystalického fosforu 21 o průměru 5 mm a tloušťce 250 μm byla umístěna nad čtyřmi InGaN čipy 13 tak, že překrývala všechny tyto čipy. Modré záření z čipu 41 procházelo monokrystalickým fosforem 21 a bylo částečně konvertováno tak, aby bylo dosaženo výsledného bílého světla o teplotě 5500K. Destička 21.1 byla k InGaN čipům 13 a hliníkovému chladiči 14 fixována pomocí opticky transparentního silikonového polymeru 31.

Příklad 14 – sandwich (obrázek B–14)

Monokrystalické desky 52 na bázi $(\text{Lu}_{0,7}, \text{Y}_{0,3})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ byly použity jako podložky pro další funkční vrstvu $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$. Tato vrchní vrstva červeného doplňkového

luminoforu 24 byla připravená metodou kapalné epitaxe „LPE“. Tato vrstva sloužila jako efektivní vrstva pro vyvázání záření z monokrystalického luminoforu 21 a zároveň obsahovala konverzní luminofor s emisním maximem na 580 nm. Zároveň byl takto oddělen žlutý monokrystalický luminofor 21 a červený doplňkový monokrystalický luminofor 24, aby nedocházelo ke vzájemnému nežádoucímu míšení dopantů, což by vedlo ke snížení celkové konverzní účinnosti materiálů.

Stejného výsledku bylo dosaženo i v případě, kdy druhá vrstva doplňkového luminoforu 24 na monokrystalické podložce na bázi $Y_3Al_5O_{12}$ byla polykrystalická a připravená technologií plasmového naprašování („plasma spraying“). Záření z čipu 41 a záření z luminoforu 43.1 přecházelo bez reflexe přímo do materiálu s podobným indexem lomu a díky nahodilé orientaci zrn tohoto materiálu se snadněji vyvázalo ven z luminoforu. K fixaci kombinovaného monokrystalického luminoforu 21 a doplňkového luminoforu 24 nad InGaN čipem 13 a hliníkovým chladičem 14 bylo použito silikonového polymeru 31, který zároveň slouží jako světlo homogenizující optika a ochranná vrstva.

Příklad 15 – sandwich – červený luminofor v silikonu

Monokrystalická deska 52 z materiálu $(Lu_{0,2},Y_{0,8})_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ o průměru 120 mm a tloušťce 0,3 mm byla z jedné strany opatřena vrstvou $YAlO_3:Ti^{3+}$ z rozdrčeného monokrystalického ingotu 51 v opticky transparentním silikonovém polymeru 31 o tloušťce 0,2 mm. Po vytvrzení vrchní vrstvy silikonu byla deska rozřezána na jednotlivé luminofory. K fixaci kombinovaného monokrystalického luminoforu 21 a doplňkového luminoforu 24 nad InGaN čipem 13 a hliníkovým chladičem 14 bylo použito silikonového polymeru 31, který zároveň slouží jako světlo homogenizující optika a ochranná vrstva.

Příklad 16 – UV luminofor s indukovanými barevnými centry

Monokrystalický luminofor 21 na bázi materiálu $((Lu_{0,1},Y_{0,9})_3Al_5O_{12})$ s indukovanými barevnými centry na místech kyslíkových vakancí má intenzivní absorpci u 370 nm. Při jeho kombinaci s AlGaN čipem emitoval monokrystalický luminofor 21 záření v celé oblasti viditelného se dvěma hlavními maximy u 410 a 615 nm. Výsledné záření budilo dojem bílé barvy s barevnou teplotou $CT = 3280$ K a hodnotou indexu

podání barev CRI = 90. V případě dopace materiálu cerem dosahovalo emitované záření barevnou teplotou CT = 3750 K a hodnotou indexu podání barev CRI = 94. Nedotovaný materiál LuAG ve formě monokrystalického luminofozu při excitaci ultrafialovým zářením s emisním maximem 370 nm emitoval oranžové záření v oblasti 500 až 700 nm s emisním maximem u 580 nm.

Průmyslová využitelnost:

Výkonná bílé světlo emitující dioda (W-LED) s monokrystalickým luminofozem může být využita ve všech aplikacích vyžadujících intenzivní osvětlení, jako je osvětlení průmyslových hal, stadionů, pouliční osvětlení, ve světlometech pro dopravní prostředky, výkonných osobních svítilnách nebo projektorech.

Patentové nároky

1. Dioda emitující bílé světlo s monokrystalickým luminoforem umístěným nad čipem vybraným ze skupiny InGaN, GaN nebo AlGaIn, vyznačující se tím, že monokrystalický luminofor (21) je vytvořen z monokrystalického ingotu (51) na bázi matric LuYAG a/nebo YAP a/nebo GGAG dotovaných atomy vybranými ze skupiny Ce^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , B^{3+} , C, Gd^{3+} nebo Ga^{3+} vypěstovaných z taveniny metodou vybranou ze skupiny Czochralski, HEM, Bardgasarov, Kyropoulos, nebo EFG.
2. Dioda podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že monokrystalický luminofor (21) na bázi matric odpovídajících chemickému vzorci $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, kde X je 0,01 až 0,99 nebo YAlO_3 , dopovaných Ce^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Eu^{2+} , Sm^{2+} , B^{3+} , přičemž atomy Lu^{3+} , Y^{3+} a Al^{3+} jsou v matici nahrazeny atomy B^{3+} , Gd^{3+} nebo Ga^{3+} v množství 0,1 až 99,9 % hmotn.
3. Dioda podle nároku 1 a 2, **vyznačující se tím**, že se v monokrystalickém luminoforu (21) koncentrace Ce^{3+} pohybuje v rozmezí 0,02 až 0,5% hmotnosti, a/nebo koncentrace Sm^{2+} se pohybuje v rozmezí 0,01 až 3% hmotnosti, a/nebo koncentrace Eu^{2+} se pohybuje v rozmezí 0,001 až 1%, a/nebo koncentrace Ti^{3+} se pohybuje v rozmezí 0,05 až 5% hmotnosti a/nebo koncentrace Cr^{3+} se pohybuje v rozmezí 0,01 až 2% hmotnosti.
4. Dioda podle nároku 1 až 3, **vyznačující se tím**, že monokrystalický luminofor (21) obsahuje indukovaná barevná centra na kyslíkových vakancích s emisními maximy u 410 nm a 615 nm.
5. Dioda podle nároku 1 až 3, **vyznačující se tím**, že monokrystalický luminofor (21) je opatřen minimálně jednou další vrstvou doplňkového luminoforu (24) na bázi aluminátů, ze skupiny $(\text{Lu},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 nebo Al_2O_3 , dopovaných vzácnými zeminami.
6. Dioda podle nároku 1 a 2, **vyznačující se tím**, že monokrystalický luminofor (21) je tvořen nejméně jednou vrstvou o složení $(\text{Lu},\text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ o koncentraci Ce^{3+} 0,01 až 0,5 % hmotn. a nejméně jednou další vrstvou o složení $\text{YAlO}_3:\text{Ti}^{3+}$ o koncentraci Ti^{3+} 0,1 až 5 % hmotn.
7. Způsob výroby monokrystalického luminoforu diody podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že monokrystalický ingot (51) se rozřeže pomocí diamantové

- pily na monokrystalické desky (52) o tloušťce 0,2 až 2 mm a následně se pomocí pily s diamantovým kotoučem nebo pomocí pulzního laseru, vodního paprsku s abrazivem nebo jejich kombinací rozřežou na samostatné destičky (21.1) monokrystalického luminoforu (21) o vnějších stranách 1 až 5 mm a opatří se drážkami nebo výřezy v místech elektrického kontaktování čipů zlatým nebo stříbrným drátkem (18).
8. Způsob výroby monokrystalického luminoforu diody podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že monokrystalický ingot (51) se rozřeže na monokrystalické krychle (53) o stranách 1,5 až 10 mm, monokrystalické krychle jsou následně opracovány do tvaru kulových vrchlíků (21.2) o poloměru 0,5 až 5 mm a umístí se alespoň částečně nad polovodičovým čipem (13).
 9. Způsob výroby monokrystalického luminoforu podle nároku 7 a 8, **vyznačující se tím**, že povrch desek (52) nebo kulových vrchlíků (21.2) monokrystalického luminoforu (21) odvrácený od čipu (13) se zdrsňuje vrypem orientovaným pískováním Al_2O_3 , SiC, diamantem o zrnitosti 0,1 až 5 mikrometrů, nebo se brousí v rozmezí $R_a = 0,8$ až 5 μm , nebo se chemicko-mechanicky ošetří kyselinami HF, H_3PO_4 , $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ nebo $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, nebo se oleptá v tavenině NaOH, KOH, KHSO_4 nebo boraxu, nebo se plazmově leptá s využitím fluoridů nebo bromidů,
 10. Způsob výroby monokrystalického luminoforu diody podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že monokrystalický ingot (51) se rozřeže pomocí diamantové pily na monokrystalické desky (52) o tloušťce 0,2 až 2 mm, do kterých se laserem, vodním paprskem s abrazivem nebo mechanickým mikro-vrtáním vytvoří rozptylová centra (22) ve tvaru děr o průměru 10 až 40 μm , jejichž střední vzdálenost je minimálně 40 μm .
 11. Způsob výroby monokrystalického luminoforu podle nároku 7 až 8, **vyznačující se tím**, že se povrch (23) monokrystalického luminoforu (21) ve tvaru destičky (21.1) nebo kulového vrchlíku (21.2) odvrácený od čipu (13) leští a poté se opatří antireflexní vrstvou (32) na straně ve směru vystupujícího záření.
 12. Způsob výroby monokrystalického luminoforu podle nároku 7 a 8, **vyznačující se tím**, že na povrch (23) monokrystalického luminoforu (21) ve tvaru destičky (21.1) nebo kulového vrchlíku (21.2) odvrácený od čipu (13) je nanесena vrstva

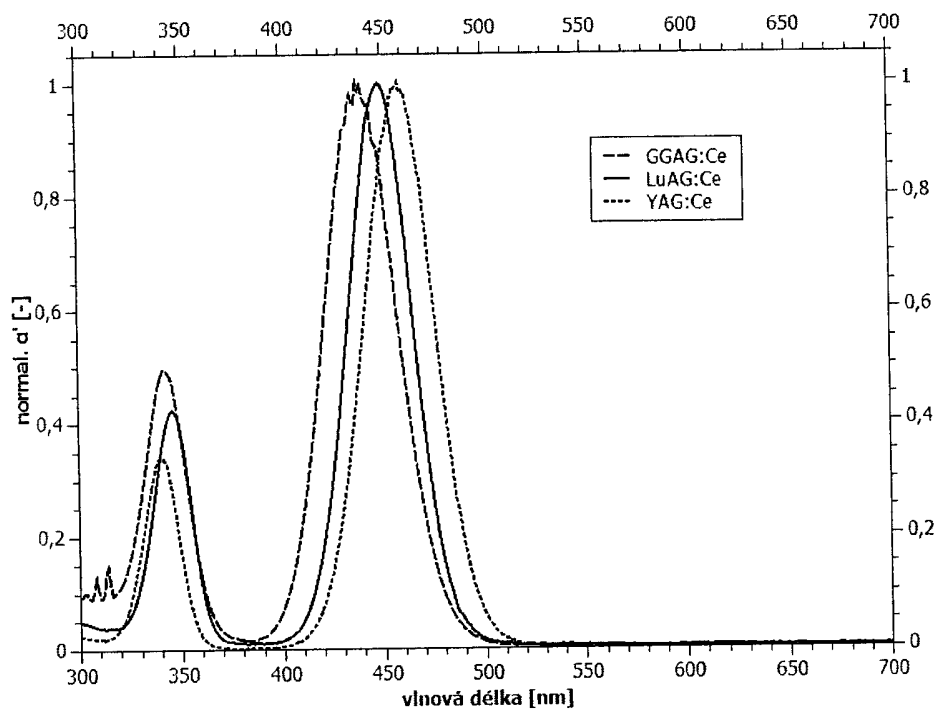
rozdrceného monokrystalického ingotu v silikonovém enkapsulantu nebo plasmovou depozicí.

13. Způsob výroby monokrystalického luminoforu podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že boční hrany destičky (21.1) monokrystalického luminoforu (21) jsou zkoseny pod úhlem 45° a slouží jako reflexní plochy pro záření spontánně emitované do stran
14. Způsob výroby monokrystalického luminoforu diody podle nároku 7 a 8, **vyznačující se tím**, že se vnitřní plocha (23.1) monokrystalického luminoforu (21) ve tvaru destičky (21.1) nebo kulového vrchlíku (21.2) blíže čipu (13) vyleští opracováním Al_2O_3 nebo diamantem a opatří se reflexní vrstvou (33) pro vlnové délky větší než 500 nm a povrch (23) odvrácený od čipu (13) monokrystalického luminoforu (21) v případě, že je ve tvaru destičky (21.1) se zdrsňuje a /nebo se opatří rozptylovými centry (22).
15. Světlo emitující dioda podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že monokrystalický luminofor (21) ve tvaru destičky (21.1) nebo kulového vrchlíku (21.2) je k čipu (13) připevněn pomocí transparentního silikonu (31).
16. Světlo emitující dioda podle nároku 1 a 6, **vyznačující se tím**, že monokrystalický luminofor (21) je fyzicky oddělen od čipu (13), a mezi čipem (13) a monokrystalickým luminoforem (21) je světlovodná vrstva silikonu (31) o indexu lomu minimálně 1,5 a monokrystalický luminofor (21) je fyzicky spojen s chladičem (14).
17. Světlo emitující dioda podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje nejméně jeden čip (13) a nejméně jeden monokrystalický luminofor (21), přičemž čipy (13) a monokrystalický luminofor (21) jsou stejné nebo různé.
18. Světlo emitující dioda podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje nejméně 2 čipy (13) a jeden monokrystalický luminofor (21).
19. Světlo emitující dioda podle nároku 1 až 6, **vyznačující se tím**, že obsahuje nejméně 2 čipy (13) přičemž minimálně jeden čip je osazen monokrystalickým luminoforem (21) a minimálně jeden čip emituje záření s maximem mezi 600 až 700 nm.

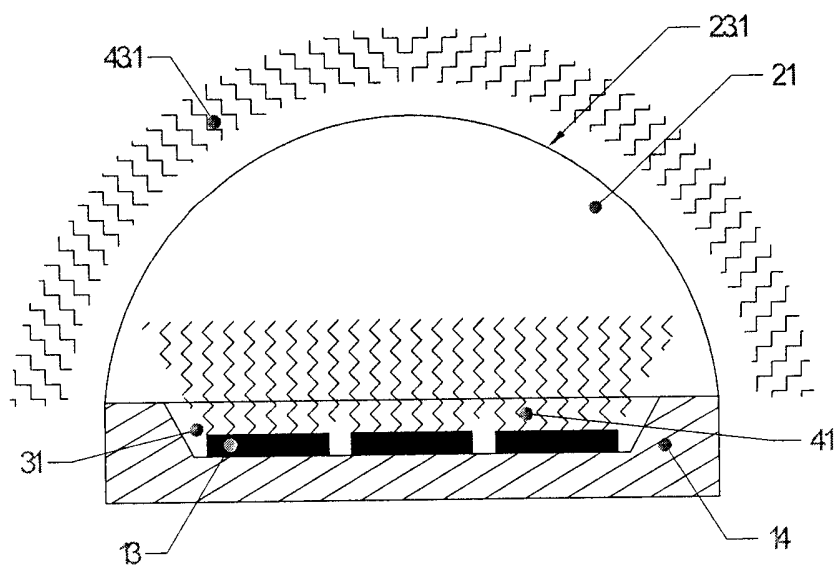
118

26

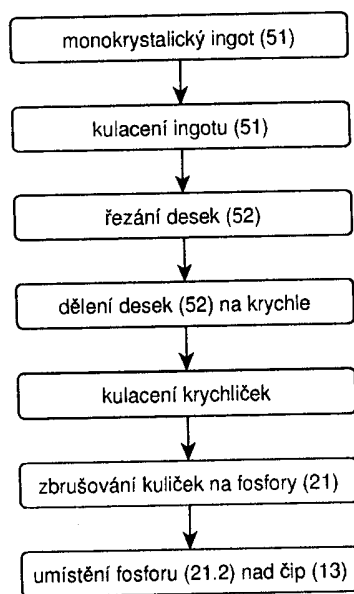
PV 301-2013



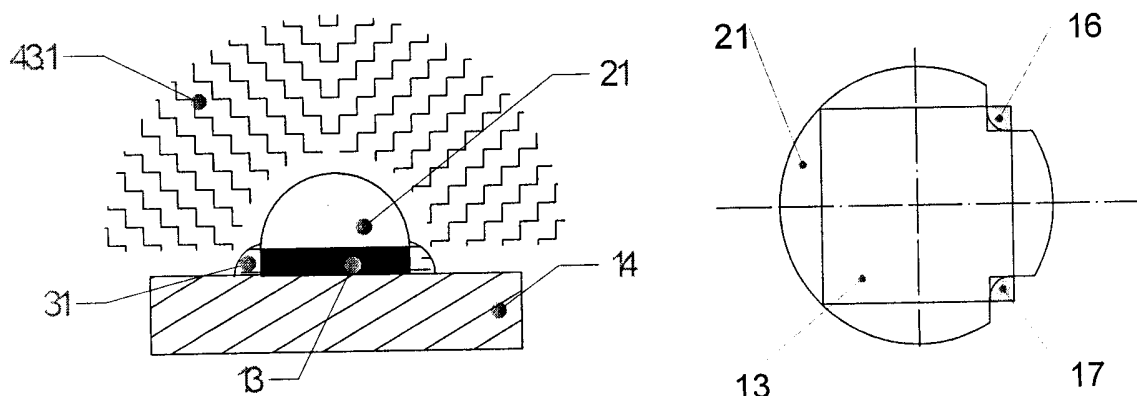
Obrázek A-1



Obrázek A-2



Obrázek B - 1



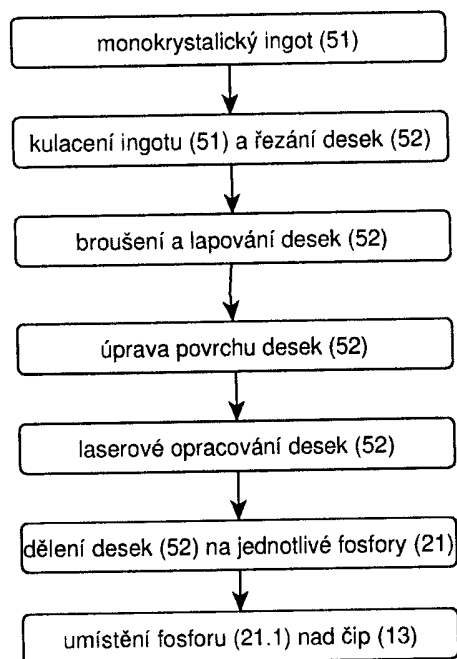
Obrázek B - 2

3/8

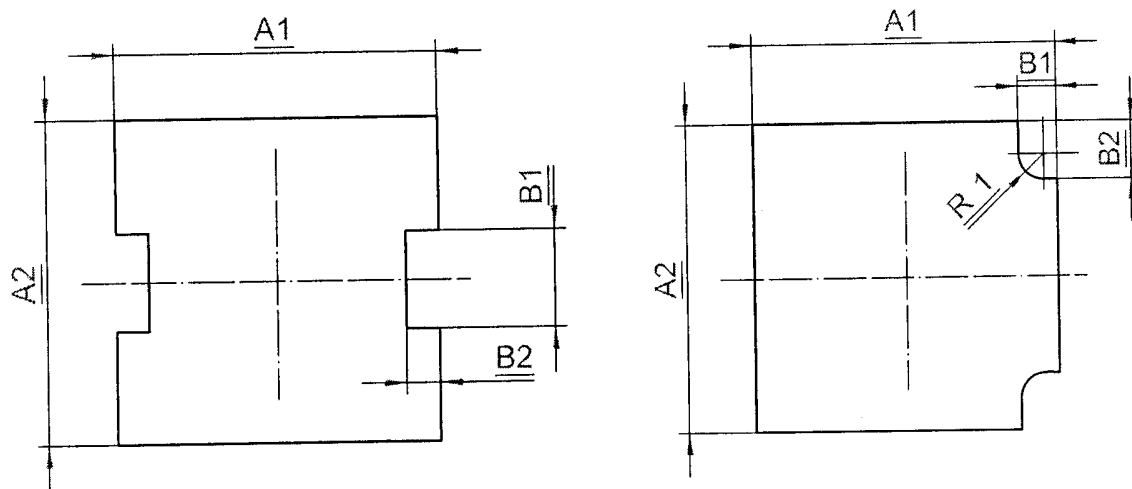
28

PV 2013-301

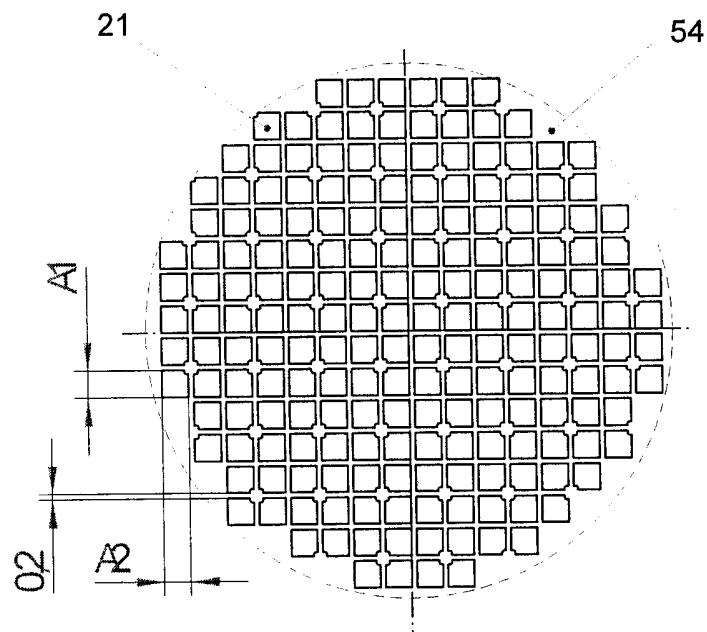
PV 2013-301



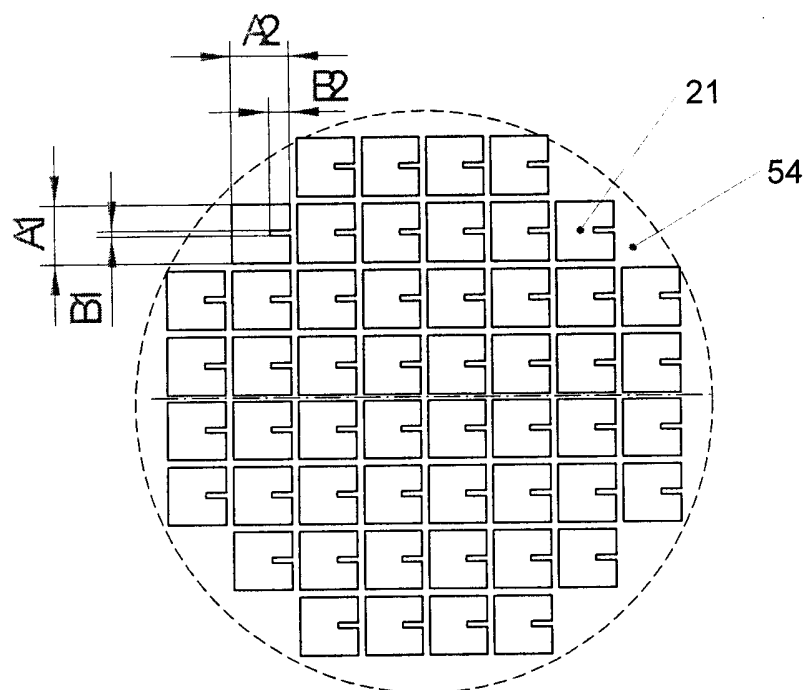
Obrázek B - 3a



Obrázek B - 3b



Obrázek B - 3c

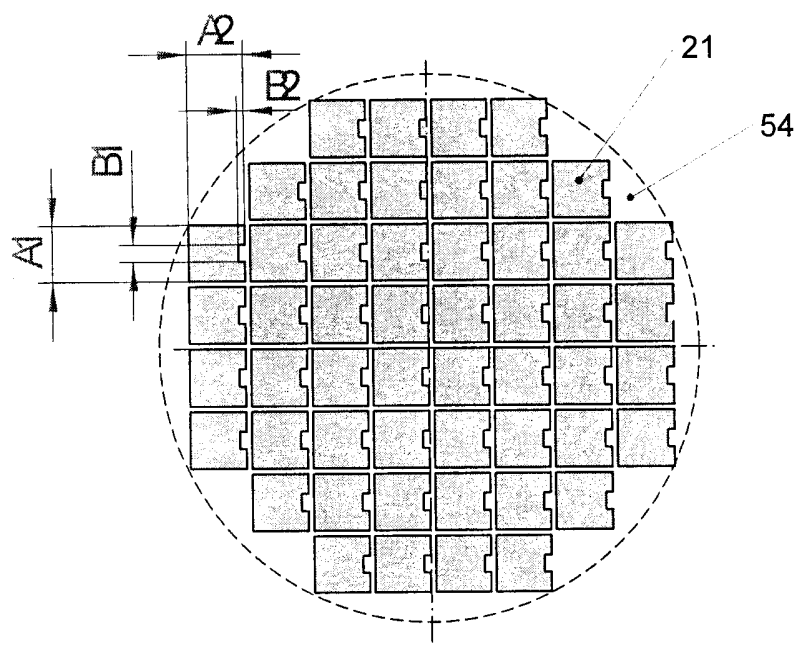


Obrázek B - 3d

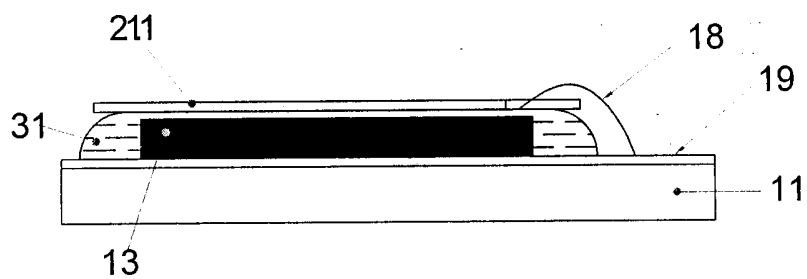
5/8

~~38~~

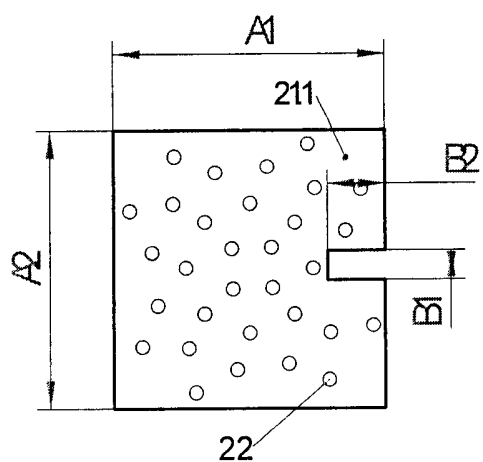
PV 2013-301



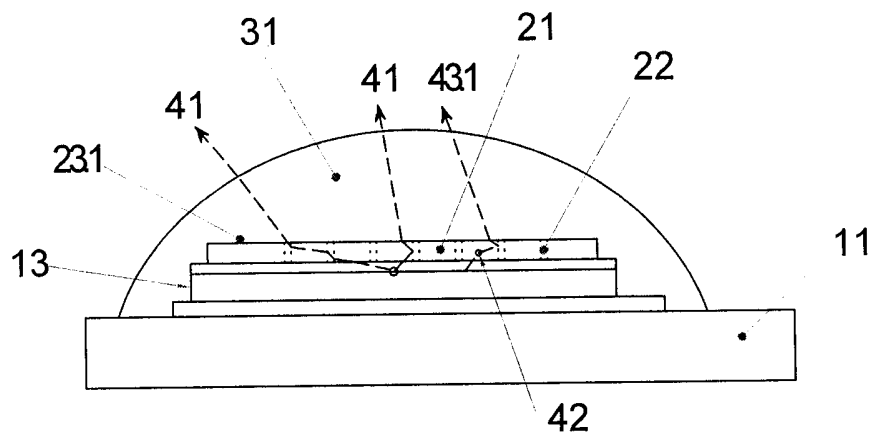
Obrázek B - 3e



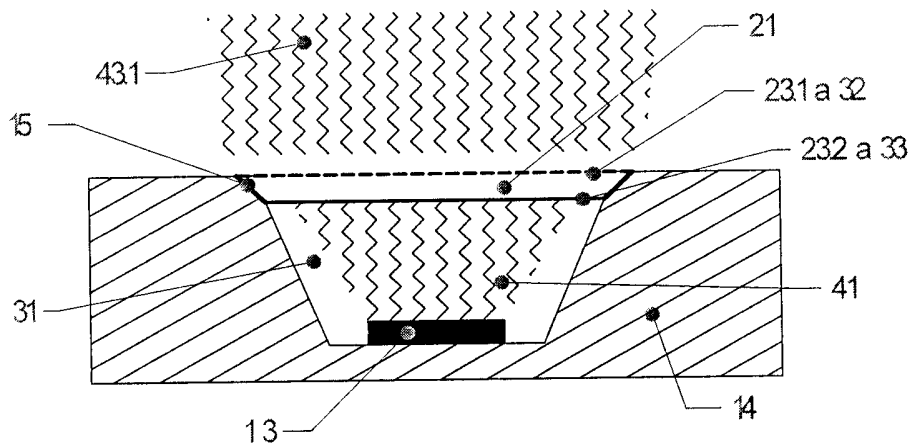
Obrázek B - 3f



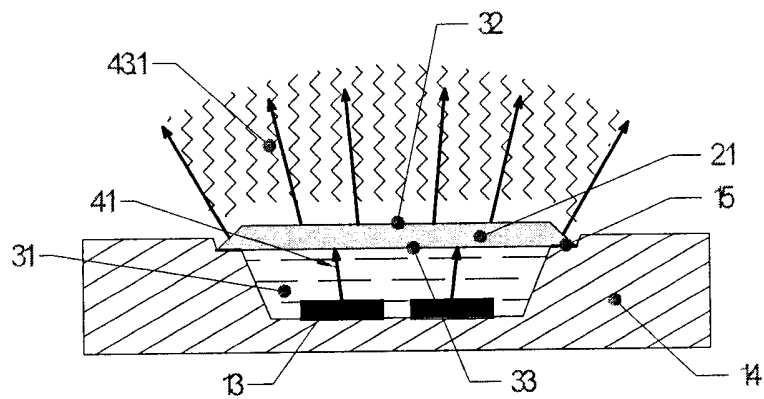
Obrázek B - 7a



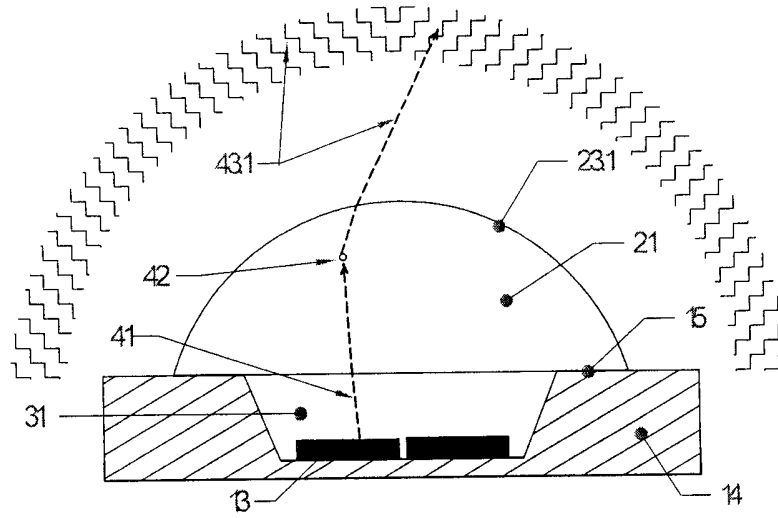
Obrázek B - 7b



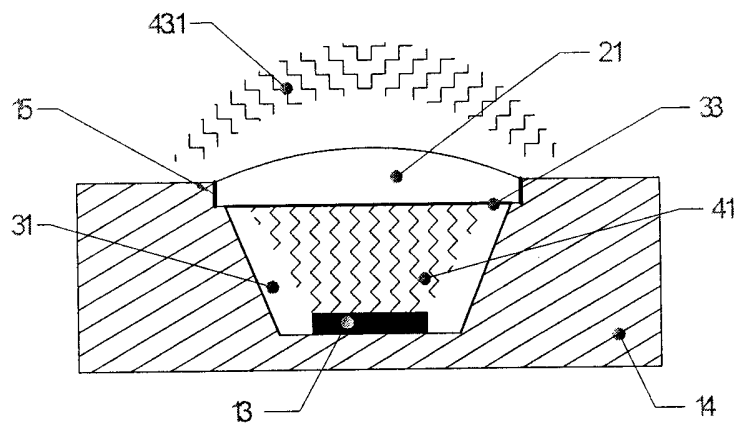
Obrázek B - 8a



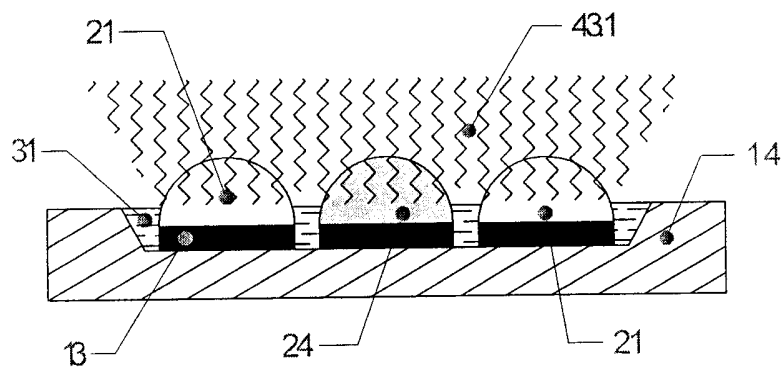
Obrázek B - 8b



Obrázek B - 9



Obrázek B - 10

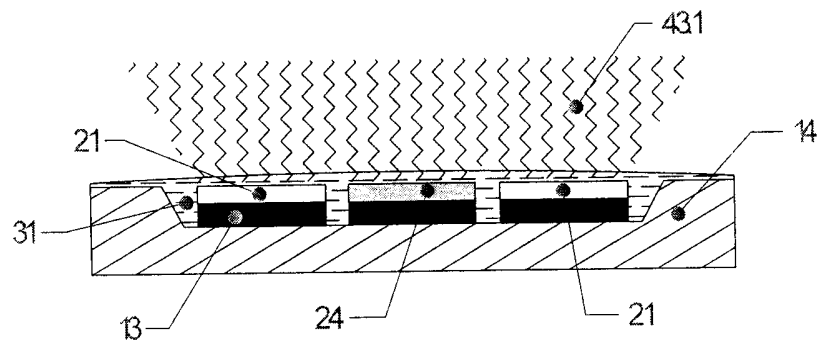


Obrázek B - 12a

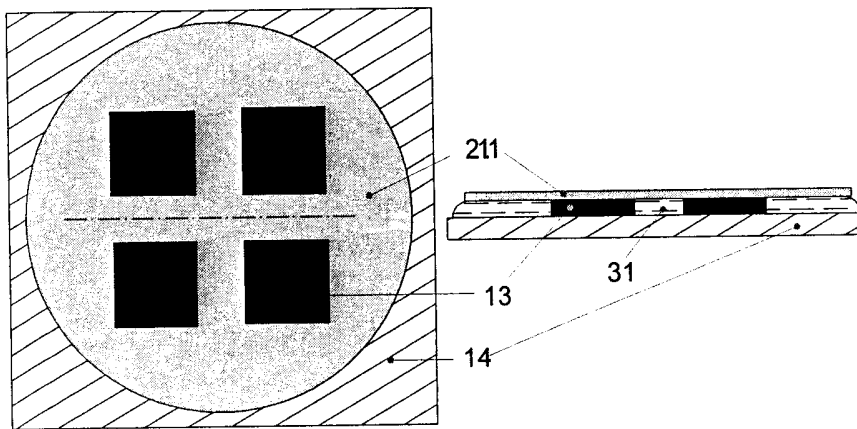
0/0

33

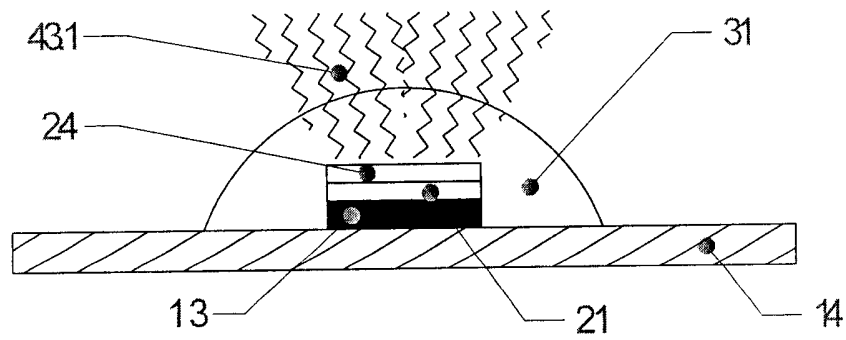
PV 2013-301



Obrázek B – 12b



Obrázek B – 13



obrázek B – 14