PTO/SB/80 (01-06)
Approved for use through 12/31/2008. OMB 0651-0035
U.S. Patent and Trademark Office: U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

POWER OF ATTORNEY TO PROSECUTE APPLICATIONS BEFORE THE USPTO

I hereby revoke all previous powers of attorney given in the application identified in the attached statement under 37 CFR 3.73(b).

I hereby appoint:

[X] Practitioners associated with the Customer Number: 58027

OR

[ ] Practitioner(s) named below (if more than ten patent practitioners are to be named, then a customer number must be used):

Name	Registration Number	Name	Registration Number

as attorney(s) or agent(s) to represent the undersigned before the United States Patent and Trademark Office (USPTO) in connection with any and all patent applications assigned only to the undersigned according to the USPTO assignment records or assignment documents attached to this form in accordance with 37 CFR 3.73(b).

Please change the correspondence address for the application identified in the attached statement under 37 CFR 3.73(b) to:

[X] The address associated with Customer Number: 58027

OR

[ ] Firm or Individual Name

Address			
City		State	Zip
Country			
Telephone		Email	

Assignee Name and Address

Seoul Semiconductor Co. Ltd,
148-29 Gasan-dong, Geumcheon gu,
Seoul, Republic of Korea

A copy of this form, together with a statement under 37 CFR 3.73(b) (Form PTO/SB/96 or equivalent) is required to be filed in each application in which this form is used. The statement under 37 CFR 3.73(b) may be completed by one of the practitioners appointed in this form if the appointed practitioner is authorized to act on behalf of the assignee, and must identify the application in which this Power of Attorney is to be filed.

SIGNATURE of Assignee of Record

The individual whose signature and title is supplied below is authorized to act on behalf of the assignee

Signature	YCM YEASIN	Date	Aug 12, 2008
Name	YEASIN, YCM	Telephone	+82-10-4178-2184
Title	Director of IP & Legal Group		

This collection of information is required by 37 CFR 1.31, 1.32 and 1.33. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 3 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

PTO/SB/96 (07-09)
Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

STATEMENT UNDER 37 CFR 3.73(b)

Applicant/Patent Owner: Seung Ryeol RYU, et al.

Application No./Patent No.: To be assigned Filed/Issue Date: October 14, 2010

Titled: BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

Seoul Semiconductor Co., LTD. , a Korean Corporation

(Name of Assignee) (Type of Assignee, e.g., corporation, partnership, university, government agency, etc.

states that it is:

1. ☒ the assignee of the entire right, title, and interest in;

2. ☐ an assignee of less than the entire right, title, and interest in
(The extent (by percentage) of its ownership interest is _____ %); or

3. ☐ the assignee of an undivided interest in the entirety of (a complete assignment from one of the joint inventors was made)

the patent application/patent identified above, by virtue of either:

A. ☒ An assignment from the inventor(s) of the patent application/patent identified above. The assignment was recorded in the United States Patent and Trademark Office at Reel 019876, Frame 0049, or for which a copy therefore is attached.

OR

B. ☐ A chain of title from the inventor(s), of the patent application/patent identified above, to the current assignee as follows:

1. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

2. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

3. From: _____ To: _____

The document was recorded in the United States Patent and Trademark Office at

Reel _____, Frame _____, or for which a copy thereof is attached.

☐ Additional documents in the chain of title are listed on a supplemental sheet(s).

☒ As required by 37 CFR 3.73(b)(1)(i), the documentary evidence of the chain of title from the original owner to the assignee was, or concurrently is being, submitted for recordation pursuant to 37 CFR 3.11.

[NOTE: A separate copy (*i.e.*, a true copy of the original assignment document(s)) must be submitted to Assignment Division in accordance with 37 CFR Part 3, to record the assignment in the records of the USPTO. See MPEP 302.08]

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the assignee.

/hae-chan park/ October 14, 2010

Signature Date

Hae-Chan Park Attorney

Printed or Typed Name Title

This collection of information is required by 37 CFR 3.73(b). The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.11 and 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

Privacy Act Statement

The **Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579)** requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (*i.e.*, GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

PTO/SB/14 (11-08)
Approved for use through 09/30/2010. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	P2630USC1
	Application Number	
Title of Invention	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Applicant Information:

Applicant 1 Remove

Applicant Authority ◉ Inventor ○ Legal Representative under 35 U.S.C. 117 ○ Party of Interest under 35 U.S.C. 118

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Seung Ryeol		RYU	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Bucheon-si	Country Of Residence[i]	KR
Citizenship under 37 CFR 1.41(b)[i]	KR		

Mailing Address of Applicant:

Address 1	A-402 Jeonghwa APT., 34-2, Sosa-dong, Wonmi-gu		
Address 2	Gyeonggi-do		
City	Bucheon-si	State/Province	
Postal Code	420-050	Country[i]	KR

Applicant 2 Remove

Applicant Authority ◉ Inventor ○ Legal Representative under 35 U.S.C. 117 ○ Party of Interest under 35 U.S.C. 118

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Seok Jin		KANG	

Residence Information (Select One) ○ US Residency ◉ Non US Residency ○ Active US Military Service

City	Gwangmyeong-si	Country Of Residence[i]	KR
Citizenship under 37 CFR 1.41(b)[i]	KR		

Mailing Address of Applicant:

Address 1	101, Daewang home Land, 12-162, Gwangmyeong 1-dong		
Address 2	Gyeonggi-do		
City	Gwangmyeong-si	State/Province	
Postal Code	423-800	Country[i]	KR

All Inventors Must Be Listed - Additional Inventor Information blocks may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

PTO/SB/14 (11-08)
Approved for use through 09/30/2010. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	P2630USC1
	Application Number	
Title of Invention	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR	

Customer Number	58027		
Email Address		Add Email	Remove Email

Application Information:

Title of the Invention	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR		
Attorney Docket Number	P2630USC1	**Small Entity Status Claimed**	☐
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Suggested Class (if any)		**Sub Class (if any)**	
Suggested Technology Center (if any)			
Total Number of Drawing Sheets (if any)	2	**Suggested Figure for Publication (if any)**	

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S. C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32).
Enter either Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the Customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	◉ Customer Number	○ US Patent Practitioner	○ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	58027		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78(a)(2) or CFR 1.78(a)(4), and need not otherwise be made part of the specification.

Prior Application Status	Pending		Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
	Continuation of	11/909700	2007-09-25
Prior Application Status			Remove
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
11909700	a 371 of international	PCT/KR2006/000885	2006-03-13

PTO/SB/14 (11-08)
Approved for use through 09/30/2010. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	P2630USC1
	Application Number	
Title of Invention	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR	

Additional Domestic Benefit/National Stage Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Foreign Priority Information:

This section allows for the applicant to claim benefit of foreign priority and to identify any prior foreign application for which priority is not claimed. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55(a).

Remove

Application Number	Country [i]	Parent Filing Date (YYYY-MM-DD)	Priority Claimed
10-2005-0027133	KR	2005-03-31	(•) Yes ( ) No

Additional Foreign Priority Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Assignee Information:

Providing this information in the application data sheet does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of the CFR to have an assignment recorded in the Office.

Assignee 1 Remove

If the Assignee is an Organization check here. [X]

Organization Name	SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD		
Mailing Address Information:			
Address 1	148-29, Gasan-dong, Geumcheon-gu		
Address 2			
City	Seoul	**State/Province**	
Country [i]	KR	Postal Code	158-801
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Additional Assignee Data may be generated within this form by selecting the **Add** button. Add

Signature:

A signature of the applicant or representative is required in accordance with 37 CFR 1.33 and 10.18. Please see 37 CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/hae-chan park/			Date (YYYY-MM-DD)	2010-10-14
First Name	Hae-Chan	Last Name	Park	Registration Number	50114

PTO/SB/14 (11-08)
Approved for use through 09/30/2010. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	P2630USC1
	Application Number	
Title of Invention	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR	

This collection of information is required by 37 CFR 1.76. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 23 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application data sheet form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these records.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

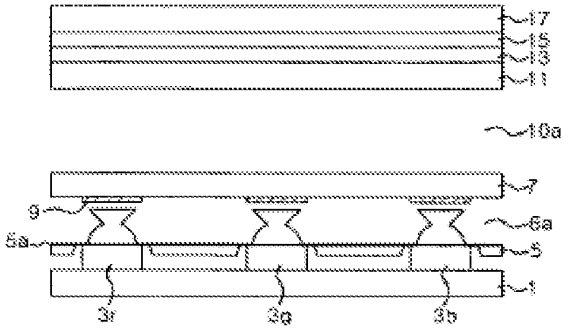
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

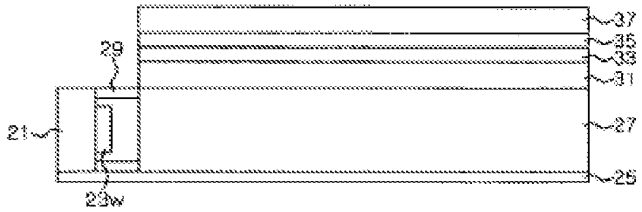
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

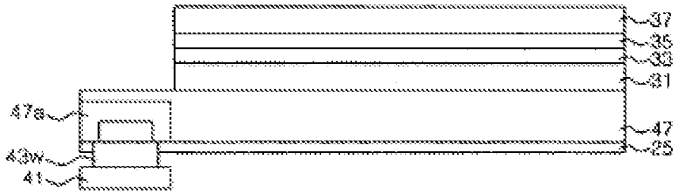
[Fig. 1]



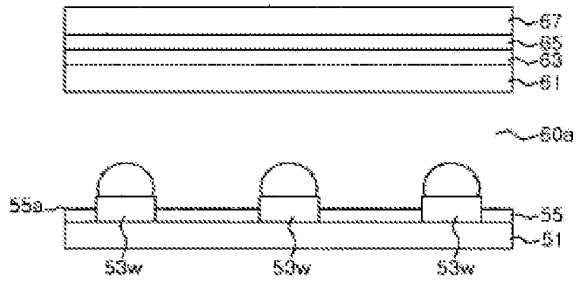
[Fig. 2]



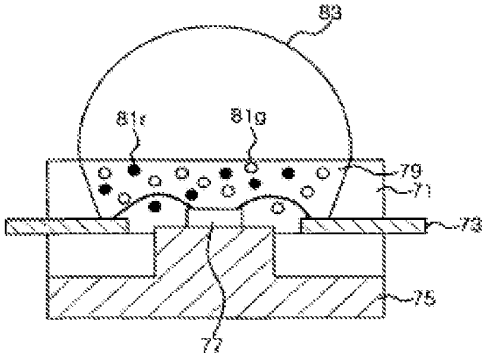
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



Attorney's Do. No. 1226-021
Client Ref: P06-5004/US

COMBINED DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY
FILED WITH U.S. DESIGNATED OFFICE UNDER 35 U.S.C. 371(c)(4)

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, post office address and citizenship are as stated below next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled **BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR**, described and claimed in international application number PCT/KR2006/000885, filed 13 March 2006, which I have reviewed and for which I solicit a United States patent.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claims, as amended by any amendment specifically referred to above.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to the patentability of this application in accordance with Title 37, Code of Federal Regulations, Sec. 1.56.

I hereby claim foreign priority benefits under Title 35, United States Code, Sec. 119(a)-(d) or Sec. 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate or Sec. 365(a) of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or of any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed:

Prior Foreign Application(s)			Priority Claimed	
10-2005-0027133	Korea	31 March 2005	☒	☐
(Number)	(Country)	(Day/Month/Year Filed)	Yes	No

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Sec. 119(e) of any United States provisional application listed below: **NONE.**

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, Sec. 120 or §365 (c) of any PCT international application designating the United States of America listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, Sec. 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, Sec. 1.56 which occurred between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of this application:

PCT/KR2006/000885	13 March 2006	pending
(Applic. Serial No.)	(Filing Date)	(Status) (patented, pending, abandoned)

I hereby appoint the attorneys or agents associated with **Customer No. 20575** to represent the undersigned before the United States Patent and Trademark Office (USPTO) in connection with the above application.

Direct all telephone calls to Hosoon Lee at (503) 222-3613 and send all correspondence to the following address associated with **Customer No. 20575**:

MARGER JOHNSON & McCOLLOM, P.C.
210 S.W. Morrison Street, Suite 400
Portland, Oregon 97204

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of first or sole inventor: Seung Ryeol RYU

Inventor's signature _____ 07. 09. 06
(Date)

Residence: Bucheon-si, Republic of Korea

Citizenship: Republic of Korea

Post Office address: A-402, Jeonghwa APT., 34-2, Sosa-dong, Wonmi-gu, Bucheon-si, Gyeonggi-do, 420-050 Republic of Korea

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Full name of second co-inventor: Seok Jin KANG

Inventor's signature _____ 09.09.06
(Date)

Residence: Gwangmyeong-si, Republic of Korea

Citizenship: Republic of Korea

Post Office address: 101, Daewang Home Land, 12-162, Gwangmyeong 1-dong, Gwangmyeong-si, Gyeonggi-do, 423-800 Republic of Korea

PTO/SB/08a (01-10)
Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99**)		
	Application Number	
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	
	Examiner Name	
	Attorney Docket Number	P2630USC1

U.S.PATENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	20050254258		2005-11-17	Lee, Jong-Seo	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	98/05078	WO		1998-02-05	NICHIA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA		☐
	2	10-2001-0097147	KR		2001-11-08	LS TECH CO., LTD.		☐
	3	2004-296830	JP		2004-10-21	SOLIDLITE CORP.		☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	
	Examiner Name	
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	4	2004-119743	JP		2004-04-15	CITIZEN ELECTRONICS		☐
	5	1584703	CN		2005-02-23	LG PHILIPS LCD CO., LTD.		☐
	6	10-2004-0000004	KR		2004-01-03	LG ELECTRONICS INC.		☐

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]
	1	Chinese Office Action issued on August 29, 2008, corresponding to U.S Patent Application No. 11/909,700.	☐
	2	Non-Final Office Action of U.S. Patent Application No. 11/909,700 issued on June 3, 2010.	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	
	Examiner Name	
	Attorney Docket Number	P2630USC1

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☐ See attached certification statement.

☐ Fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ None

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/hae-chan park/	Date (YYYY-MM-DD)	2010-10-14
Name/Print	Hae-Chan Park	Registration Number	50,114

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application is a continuation of U.S. Patent Application No. 11/909,700, filed on September 25, 2007, which is the National Stage of International Application No. PCT/KR2006/000885, filed on March 13, 2006, and claims priority from and the benefit of Korean Patent Application No. 10-2005-0027133, filed on March 31, 2005, which are both hereby incorporated by reference for all purposes as if fully set forth herein.

TECHNICAL FIELD

[0002] The present invention relates to a backlight panel for backlighting a display panel, and more particularly, to a backlight panel employing a white light emitting diode with red and green phosphors as a light source to enhance color reproducibility and luminance.

BACKGROUND ART

[0003] A passive display device such as a liquid crystal display (LCD) reflects or absorbs ambient sunlight or indoor light to display images on an LCD panel. Thus, the ambient sunlight or indoor light is required for a user to view the displayed image. However, in a case where intensity of the ambient sunlight or indoor light is not sufficient to illuminate a display panel, there is a problem in that the user cannot view the displayed image. As an alternative to such a problem, a backlight panel for backlighting a display panel is generally employed.

[0004] A backlight panel includes a light source such as an incandescent lamp,

fluorescent lamp or light emitting diode (LED). Light emitted from the light source illuminates the LCD panel, and thus, images are implemented. Meanwhile, since the LED has superior reproducibility, it has been frequently used as a backlight source. In addition, since the LED is environmentally friendly, it is expected that its use will be further increased in the future.

[0005] FIG. 1 is a partial sectional view illustrating a conventional backlight panel for backlighting an LCD panel 17 using light emitting diodes (LEDs).

[0006] Referring to FIG. 1, an LED array is arranged on a printed circuit board 1. The LED array is an array in which red, green and blue LEDs 3r, 3g and 3b are arranged at a predetermined interval. The LEDs are arranged on the printed circuit board 1 in a regular order and constructed into an LED module, and a plurality of LED modules are used to backlight the LCD panel 17.

[0007] Each of the LEDs employs a lens designed for side-luminescence such that major light can be radiated almost in a side direction.

A reflection sheet 5 is positioned below light exit surfaces of the LEDs. The reflection sheet may be formed with a reflection layer 5a on the top thereof. The reflection sheet reflects light emitted from the LEDs in an upward direction.

[0008] Furthermore, a light transmission layer 7 is positioned above the LEDs. The light transmission layer is a layer through which light emitted from the LED can be transmitted. The light transmission layer is generally made of a transparent resin such as PMMA (poly methyl methacrylate). The light transmission layer 7 is provided with light shielding patterns 9 at positions corresponding to the LEDs. The light shielding patterns function to prevent light emitted upward from the LEDs from penetrating the light transmission layer and then traveling toward the LCD panel 17. The light shielding patterns may be formed through an ESR

(eletroslag remelting) process.

[0009] The light transmission layer 7 and the reflection sheet 5 are spaced apart at a predetermined interval to define a first gap 6a which is an air layer. The first gap is a region where red, green and blue light emitted respectively from the LEDs 3r, 3g and 3b are mixed with one another.

[0010] A diffusion plate 11 is positioned above and spaced apart from the light transmission layer 7. The diffusion plate 11 diffuses light incident thereon to make the light uniform. The diffusion plate and the light transmission layer 7 are spaced apart from each other by a predetermined interval to define a second gap 10a which is an air layer. Thus, the light transmitted through the light transmission layer 7 is again mixed within the second gap 10a and the mixed light is then incident onto the diffusion plate 11.

[0011] A brightness enhancement film (BEF) 13 such as a prism sheet is positioned on a top surface of the diffusion plate 11. The BEF may be composed of two sheets which have upward prisms formed in longitudinal and transverse directions, respectively. In addition, a dual brightness enhancement film (DBEF) 15 such as a dual brightness enhancement film-embossed (DBEF-E) is positioned on a top surface of the BEF 13. The BEFs 13 and 15 refract light emitted at a large showing angle from the diffusion plate 11 into light with a small showing angle such that the light can be incident onto the LCD panel 17. Accordingly, the luminance of the LCD panel is increased.

[0012] Since the red, green and blue LEDs are used as light sources according to a prior art, the color reproducibility can be enhanced. However, it is necessary to mix light emitted from the LEDs in order to obtain the uniform light. Accordingly, it is necessary to prevent light emitted from the LEDs from transmitting directly through the light transmission layer 7 and

traveling toward the diffusion plate 11 by using the light shielding pattern 9. Further, air layers such as the first and second gaps 6a and 10a are required. These result in an increase in thickness of a backlight panel.

[0013] Further, while light emitted from the LEDs is mixed, light loss is generated. Thus, such light loss should be compensated by increasing an amount of current supplied to the LEDs, by using a larger number of LEDs or by using the BEF 13, the DBEF 15 and the like. However, in a case where the amount of current is increased or a large number of LEDs are used, power consumption is increased. In particular, the increase in the amount of current leads to an increase of heat generated from the LEDs, and the light shielding layer may be deteriorated. In addition, the use of the BEFs causes the total thickness of the backlight panel to be further increased and the manufacturing costs of the backlight panel to be increased.

TECHNICAL PROBLEM

[0014] An object of the present invention is to provide a backlight panel which has smaller thickness and reduced manufacturing costs as compared with a conventional backlight panel.

[0015] Another object of the present invention is to provide a backlight panel capable of enhancing its luminance as compared with a conventional backlight panel.

TECHNICAL SOLUTION

[0016] In order to achieve the above objects of the present invention, there is provided a backlight panel employing a white light emitting diode with red and green phosphors. A backlight panel according to an aspect of the present invention comprises a light guide plate for

emitting light incident from a side direction. The light guide plate emits light through a top surface thereof. The white light emitting diodes are arranged at a side of the light guide plate to emit white light into the light guide plate. Each of the white light emitting diodes includes a blue light emitting diode chip and red and green phosphors positioned over the blue light emitting diode chip. Furthermore, a diffusion plate is positioned over the top surface of the light guide plate. Therefore, the color reproducibility of a liquid crystal display can be ensured and the thickness of the backlight panel can also be reduced, by employing the white light emitting diode with three red, green and blue wavelengths.

[0017] Further, a brightness enhancement film and/or a dual brightness enhancement film may be positioned over the diffusion plate. The brightness enhancement films can enhance the luminance of the backlight panel.

[0018] A backlight panel according to another aspect of the present invention comprises a diffusion plate having a top surface and a bottom surface. White light emitting diodes are arranged below the bottom surface of the diffusion plate at a predetermined interval from the diffusion plate. Each of the white light emitting diodes includes a blue light emitting diode chip and red and green phosphors positioned over the blue light emitting diode chip. Furthermore, a reflection sheet is positioned below light exit surfaces of the white light emitting diodes and also allows light traveling in a direction opposite to the diffusion plate to be reflected toward the diffusion plate. Therefore, the color reproducibility of a liquid crystal display can be ensured and spaces or gaps where light is mixed can also be reduced, so that the thickness of the backlight panel can be reduced. Further, since the luminance can be enhanced with the use of a light source for upward emitting light, brightness enhancement films can be omitted.

[0019] In addition, a brightness enhancement film and/or a dual brightness enhancement

film may be positioned over the diffusion plate to further increase the luminance of the backlight panel.

[0020] Preferably, the red phosphor of the present invention is a phosphor that is excited by blue light emitted from the blue light emitting diode chip to radiate red light. The red phosphor may be an alkali earth metal sulfide-based red phosphor expressed as general formula, $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, where A is at least one element selected from the group consisting of Ca and Sr; z=x+2; x is set within a range of about 2 to about 5; and a/x is set within a range of about 0.0005 to about 0.02.

[0021] Preferably, the green phosphor of the present invention is a phosphor that is excited by blue light emitted from the blue light emitting diode chip to radiate green light. The green phosphor may be a thiogallate-based green phosphor expressed as general formula, $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, where 0<x, y, x+y<1; A is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca; B is at least one element selected from the group consisting of Al, Ga and In; x is set within a range of about 0.01 to about 0.1; M^I is at least one element selected from the group consisting of Li, Na and K; M^{III} is at least one element selected from the group consisting of Sc, Y, Lu, Gd and La; and y is set within a range of about 0.2 to about 0.8.

ADVANTAGEOUS EFFECTS

[0022] According to the embodiments of the present invention, there is provided a backlight panel which has smaller thickness and reduced manufacturing costs as compared with the conventional backlight panel. Further, there is provided a backlight panel having enhanced luminance as compared with the conventional backlight panel.

[0023] Meanwhile, in a case where the red, green and blue LEDs are used as described in

the prior art, the life spans and degrees of deterioration of the LEDs are different from one another. Thus, a color sensor should be installed on the LCD panel to detect the deterioration of the LEDs and to perform a compensation work. However, since the white LEDs of the same kinds are used in the embodiments of the present invention, the life spans and deterioration of the LEDs are generally similar to one another. Therefore, it is less necessary to use the color sensor and perform the compensation work. Accordingly, an operation circuit of the LCD panel can be further simplified.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[0024] FIG. 1 is a sectional view illustrating a conventional backlight panel.

[0025] FIG. 2 is a sectional view illustrating a backlight panel according to an aspect of the present invention.

[0026] FIG. 3 is a sectional view illustrating another embodiment of the backlight panel according to the aspect of the present invention.

[0027] FIG. 4 is a sectional view illustrating a backlight panel according to another aspect of the present invention.

[0028] FIG. 5 is a sectional view illustrating a white light emitting diode of the present invention.

MODE FOR INVENTION

[0029] Hereinafter, preferred embodiments of the present invention will be described in detail with reference to the accompanying drawings. The following embodiments are provided only for illustrative purposes so that those skilled in the art can fully understand the spirit of the

present invention. Therefore, the present invention is not limited to the following embodiments but may be implemented in other fowls. In the drawings, the widths, lengths, thicknesses and the like of components may be exaggerated for convenience of illustration. Like reference numerals indicate like elements throughout the specification and drawings.

[0030] FIG. 2 is a sectional view illustrating a backlight panel for backlighting a liquid crystal display panel 37 (hereinafter, referred to as "LCD panel") according to an aspect of the present invention.

[0031] Referring to FIG. 2, a light guide plate 27 is positioned below the LCD panel 37. The light guide plate converts light emitted from a light source 23w into surface light and then emits the surface light upward toward the LCD panel. The light guide plate 27 may be made of glass, a transparent resin such as a transparent acryl resin or a polycarbonate or epoxy resin, or the like. Both surfaces of the light guide plate may be machined with a variety of patterns such as V-shaped grooves, lens shapes, prism shapes or hologram patterns, if necessary. Further, a reflection sheet 25 may be positioned on a bottom surface of the light guide plate.

[0032] White light emitting diodes (hereinafter, referred to as "LEDs") are positioned adjacent to a side of the light guide plate. Each of the white LEDs emits white light toward the side of the light guide plate 27. The white LED may be mounted on a printed circuit board 21, and a plurality LEDs may be mounted on the printed circuit board 21 as an LED module. The LEDs 23w mounted on the printed circuit board 21 may be simultaneously driven through a circuit printed on the printed circuit board. Meanwhile, the LEDs may be positioned at both sides of the light guide plate 27. Accordingly, the luminance of the LCD panel 37 can be further enhanced.

[0033] The white LED 23w includes a blue LED chip, and green and red phosphors

which are positioned over the blue LED chip to convert a portion of blue light into green and red light, respectively. The white LED 23w will be described in detail later with reference to FIG. 5.

[0034] Meanwhile, light shielding walls 29 are positioned above and below the white LED 23w, respectively. The light shielding walls prevent light emitted from the white LED 23w from traveling toward regions other than the side of the light guide plate 27. A reflection layer is coated on an inner wall of the light shielding wall 29 to enable light incident onto the light shielding wall to be reflected. Such a reflection layer may be also formed on a top surface of the printed circuit board 21.

[0035] A diffusion plate 31 is positioned over top surface of the light guide plate 27. The diffusion plate 31 may be a thin sheet. The diffusion plate 31 diffuses light incident from the light guide plate 27 into uniform light. Moreover, a brightness enhancement film (BEF) 33 and/or a dual brightness enhancement film (DBEF) 35 may be interposed between the diffusion plate 31 and the LCD panel 37. The BEFs 33 and 35 collect light emitted from the light guide plate 27 within a certain showing angle to increase the luminance of light.

[0036] Since the backlight panel according to the aspect of the present invention is mounted with the white LED to enable uniform white light to be emitted from the LED, an air layer used for mixing the red, green and blue light with one another is not necessary, as compared with the prior art. Thus, the thickness of the backlight panel can be decreased. Further, since light emitted from the white LED is incident directly onto the light guide plate 27, the light emitting luminance can be enhanced. Thus, the BEFs 33 and 35 may be omitted. Furthermore, in a case where the BEFs are used, the luminance can be further enhanced. Thus, the number of LEDs used can also be reduced.

[0037] FIG. 3 is a sectional view illustrating another embodiment of the backlight panel

according to the aspect of the present invention.

[0038] Referring to FIG. 3, the diffusion plate 31, the BEFs 33 and 35, and the LCD panel 37 are provided in the same manner as described with reference to FIG. 2. Hereinafter, only differences between the backlight panels of FIGS. 2 and 3 will be described in detail.

[0039] A light guide plate 47 is positioned below the diffusion plate 31. The light guide plate 47 is formed with a receiving groove 47a at a side thereof to accommodate LEDs in the receiving groove. As described with reference to FIG. 2, the light guide plate 47 may be made of glass, a transparent resin such as a transparent acryl resin or a polycarbonate or epoxy resin, or the like. Further, both surfaces of the light guide plate may be machined with a variety of patterns such as V-shaped grooves, lens shapes, prism shapes or hologram patterns, if necessary. Furthermore, the reflection sheet 25 can be positioned on a bottom surface of the light guide plate. The reflection sheet 25 may be attached to the bottom surface of the light guide plate 47 to extend to the side thereof and have a through-hole through which the LEDs can be received in the receiving groove 47a of the light guide plate 47.

[0040] A white LED 43w is accommodated in the receiving groove 47a. The white LED is a side-view LED which emits light almost in parallel with top and bottom surfaces of the light guide plate 47, i.e. perpendicular to the side surfaces thereof. The side-view LED can adjust a showing angle of emitted light to be smaller than that of an LED emitting light upward, so that the thickness of the light guide plate 47 can be reduced.

[0041] The white LED may be mounted on a printed circuit board 41, and a plurality LEDs may also be mounted on the printed circuit board 41 as an LED module. The LEDs 43w mounted on the printed circuit board 41 may be simultaneously driven through a circuit printed on the printed circuit board. Meanwhile, the LEDs may be positioned at both sides of the light

guide plate 47. Accordingly, the luminance of the LCD panel 37 can be further enhanced.

[0042] According to this embodiment, the side-view LED capable of adjusting a showing angle to be smaller is mounted such that the thickness of the light guide plate can be reduced.

[0043] FIG. 4 is a sectional view illustrating a backlight panel according to another aspect of the present invention.

[0044] Referring to FIG. 4, a diffusion plate 61 is positioned below an LCD panel 67. The diffusion plate has a top surface and a bottom surface. BEF 63 and/or DBEF 65 may be interposed between the diffusion plate and the LCD panel 67.

[0045] Meanwhile, white LEDs 53w are arranged below the bottom surface of the diffusion plate 61 at a certain interval from the diffusion plate 61. Each of the white LEDs 53w includes a blue LED chip, and green and red phosphors positioned over the blue LED chip. The white LEDs 53w will be described in detail later with reference to FIG. 5.

[0046] Each of the white LEDs 53w emits white light toward the diffusion plate 61. The white LED may be mounted on a printed circuit board 51, and a plurality LEDs may be mounted on the printed circuit board 51 as an LED module. The LEDs 53w mounted on the printed circuit board 51 may be simultaneously driven through a circuit printed on the printed circuit board. A plurality of LED modules may be arranged below the diffusion plate 61 to uniformly backlight the LCD panel 67.

[0047] Furthermore, a reflection sheet 55 is positioned below light exit surfaces of the white LEDs 53w. The reflection sheet 55 may be formed with a reflection layer 55a thereon. The reflection sheet may be made of an aluminum sheet and coated with the reflection layer 55a thereon. Further, the reflection sheet 55 may be attached onto the printed circuit board 51 as shown in this figure.

[0048] The reflection sheet 55 and the diffusion plate 61 are spaced apart from each other by a predetermined interval to define a gap 60a corresponding to an air layer. White light emitted from the white LEDs 53w are mixed with one another in the gap 60a and then incident onto the diffusion plate 61.

[0049] The backlight panel according to this aspect does not use an additional light guide plate. Thus, the diffusion plate 61 may be thicker than the diffusion plate 31 of FIG. 2 or 3 such that light emitted from the white LEDs 53w can be uniform.

[0050] In the meantime, since the backlight panel according to this aspect employs top-view white LEDs contrary to the prior art, the light transmission layer 7 (FIG. 1) formed with the light shielding pattern 9 (FIG. 1) may be omitted. Further, since light emitted from the white LEDs 53w is incident directly onto the diffusion plate 61, the light loss can be reduced so that the luminance of the LCD panel 67 can be enhanced. Accordingly, since the BEF 63 and the DBEF 65 can be omitted, the thickness of the backlight panel can also be reduced.

FIG. 5 is a sectional view illustrating the white LED 23w, 43w or 53w used in the embodiments of the present invention.

[0051] Referring to FIG. 5, the white LED includes a package body 71. The package body may be formed using an injection molding, pressing or machining technique, and particularly injection-molded using a plastic resin. The package body is formed with a cavity which exposes lead terminals 73. Further, a sidewall of the cavity may be an inclined surface inclined at a certain angle.

[0052] The lead terminals 73 extend outward to protrude out of the package body 71. The lead terminals 73 protruding to the outside are connected to a printed circuit board and electrically connected to an external power source. The lead terminals 73 may be bent from the

outside such that they can be surface mounted.

[0053] Meanwhile, a heat sink 75 may be attached to the bottom of the package body 71. The heat sink is provided to easily dissipate heat generated from an LED chip 77 to the outside. The heat sink 75 may be formed with a base and a projection protruding upward from a center portion of the base. The projection is inserted into the package body and then exposed to the cavity. After the package body 71 has been formed with a through-hole, the heat sink can be inserted into the through-hole of the package body and mounted to the package body. Alternatively, the heat sink 75 can be attached to the package body 71 by positioning the lead terminals 73 and the heat sink 75 and then forming the package body using an insert-molding technique. The heat sink 75 may be electrically isolated from the lead terminals 75, or electrically connected to any one of the lead terminals.

[0054] A blue LED chip 77 for emitting blue light is mounted on the heat sink 75. The LED chip 77 is a GaN, InGaN or AlGaInN-based light emitting diode and radiates blue light with a wavelength of about 420 to about 480 nm. The LED chip 77 has two electrodes for the connection with an external source. The electrodes may be positioned on the same side or opposite sides of the LED 77. The electrodes may be electrically connected to the lead terminals through an adhesive or bonding wires as shown in this figure. In a case where the electrodes are formed on the same side of the LED chip, the LED chip 77 and the lead terminals are connected through the two bonding wires, respectively, so that they can be electrically connected as shown in this figure. On the other hand, in a case where the electrodes are positioned on the opposite sides, one of the electrodes is connected to the heat sink 75 using a conductive adhesive and one of the lead terminals is connected to the heat sink 75 through the bonding wire, so that the lead terminals and the LED chip 77 can be electrically connected with each other.

[0055] Over the blue LED chip 77 is positioned red and green phosphors 81r and 81g which are excited by blue light to radiate red and green light, respectively, such that the radiated light is mixed with a portion of blue light emitted from the LED chip 77 to become white light. The red and green phosphors may be either coated on the LED chip 77 or positioned in a molding member 79 in a state where they are contained therein as shown in this figure. The molding member 79 may be made of an epoxy or silicone resin and formed into a single layer or multiple layers.

[0056] For example, the red phosphor 81r may be an alkali earth metal sulfide-based red phosphor, while the green phosphor 81g may be a thiogallate-based green phosphor. More specifically, the alkali earth metal sulfide-based red phosphor is expressed as general formula $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, where A is Ca and/or Sr, z=x+2, x is set within a range of 2 to 5, and a/x is set within a range of about 0.0005 to about 0.02.

[0057] Further, the thiogallate-based green phosphor is expressed as general formula $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, where A is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca, B is at least one element selected from the group consisting of Al, Ga and In, and $0<x, y, x+y<1$. Preferably, x is set within a range of about 0.01 to about 0.1. Meanwhile, M^{I} is at least one element selected from the group consisting of Li, Na and K, and M^{III} is at least one element selected from the group consisting of Sc, Y, Lu, Gd and La. Preferably, y is set within a range of about 0.2 to about 0.8.

[0058] Such red and green phosphors 81r and 81g are obtained in the following manners. That is, phosphor raw materials and an activator raw material are weighted to have a predetermined mixing ratio in accordance with a desired composition and sufficiently mixed into a uniform mixture by using a ball milling or a mixer such as agate mortar within an alcohol

solvent for effective mixing. Then, the mixture is dried in an oven at a temperature of about 100 to about 150℃ for about 1 to 2 hours. The dried mixture is heat-treated in a high-purity alumina boat at a temperature of about 800 to about 1300℃ under the atmosphere of H_2S using an electric furnace to synthesize phosphor powder and then sufficiently pulverize the synthesized phosphor powder.

[0059] According to the results of measuring photoluminescence (PL) of the powder, the thiogallate-based green phosphor of a typical composition expressed as $Sr_{0.36}Eu_{0.04}Y_{0.3}Li_{0.3}Ga_2S_4$ exhibits strong photoluminescence spectrum throughout a region of 470 to 630 nm while the alkali earth metal sulfide-based red phosphor expressed as $Sr_{2.185}Eu_{0.015}Ca_{0.8}GeS_5$ exhibits strong photoluminescence spectrum throughout a region of 520 to 780 nm. Accordingly, white light with distinct red, green and blue wavelengths can be radiated using the blue LED chip 77 and the phosphors, and thus, the color reproducibility of the LCD panel can be enhanced.

[0060] Meanwhile, the LED chip 77 and the phosphors 81r and 81g are covered with a lens 83. The lens may be formed into a variety of shapes. For example, to implement a top-view LED according to the aspects of the present invention, the lens may take the shape of a convex lens as shown in this figure. At this time, the curvature of the lens is determined depending on a desired showing angle. Meanwhile, to implement a side-view LED shown in FIG. 2, the lens is designed to emit light from the LED chip 77 in a side direction. An example of such a side-view LED is shown in FIG. 1, and the other side-view LEDs can be implemented into a variety of lens shapes.

What is claimed is:

1. A backlight panel, comprising:

a diffusion plate comprising a top surface and a bottom surface;

a plurality of white light emitting diodes arranged below the bottom surface of the diffusion plate, the white light emitting diodes to emit light directly onto the bottom surface of the diffusion plate; and

a reflection sheet arranged below light exit surfaces of the white light emitting diodes, the reflection sheet to reflect light toward the diffusion plate,

wherein each white light emitting diode comprises a blue light emitting diode chip and a red phosphor and a green phosphor arranged on the blue light emitting diode chip.

2. The backlight panel of claim 1, further comprising a brightness enhancement film and/or a dual brightness enhancement film arranged on the top surface of the diffusion plate.

3. The backlight panel of claim 1, wherein the red phosphor comprises an alkaline earth metal sulfide-based phosphor expressed by the general formula: $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, where A is at least one element selected from the group consisting of Ca and Sr; $z=x+2$; $2\leq x\leq 5$; and $0.0005\leq(a/x)\leq 0.02$.

4. The backlight panel of claim 1, further comprising an air gap arranged between the bottom surface of the diffusion plate and the reflection sheet.

EX1014, Page 33

5. The backlight panel of claim 4, wherein light emitted from the white light emitting diodes is mixed together in the air gap before being emitted directly onto the bottom surface of the diffusion plate.

6. The backlight panel of claim 1, wherein the green phosphor comprises a thiogallate-based phosphor expressed by the general formula: $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, where $0<x, y, x+y<1$; A is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca; B is at least one element selected from the group consisting of Al, Ga and In; $0.01\leq x\leq 0.1$; M^{I} is at least one element selected from the group consisting of Li, Na and K; M^{III} is at least one element selected from the group consisting of Sc, Y, Lu, Gd and La; and $0.2\leq y\leq 0.8$.

7. The backlight panel of claim 6, wherein the red phosphor comprises an alkaline earth metal sulfide-based phosphor expressed by the general formula: $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, where A is at least one element selected from the group consisting of Ca and Sr; $z=x+2$; $2\leq x\leq 5$; and $0.0005\leq(a/x)\leq 0.02$.

8. The backlight panel of claim 3, wherein the green phosphor comprises a thiogallate-based phosphor expressed by the general formula: $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, where $0<x, y, x+y<1$; A is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca; B is at least one element selected from the group consisting of Al, Ga and In; $0.01\leq x\leq 0.1$; M^{I} is at least one element selected from the group consisting of Li, Na and K; M^{III} is at least one element selected from the group consisting of Sc, Y, Lu, Gd and La; and $0.2\leq y\leq 0.8$.

ABSTRACT

Disclosed is a backlight panel employing a white light emitting diode. The white light emitting diode includes a blue light emitting diode chip and red and green phosphors positioned over the blue light emitting diode chip. Accordingly, since the backlighting can be performed using white light with distinct red, green and blue wavelengths, the color reproducibility can be enhanced. Further, since the white light can be implemented with a single light emitting diode, the manufacturing costs and thickness of the backlight panel can also be reduced.

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	
Filing Date:	
Title of Invention:	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR
First Named Inventor/Applicant Name:	Seung Ryeol RYU
Filer:	Hae-Chan Park/eun jo
Attorney Docket Number:	P2630USC1

Filed as Large Entity

Utility under 35 USC 111(a) Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Utility application filing	1011	1	330	330
Utility Search Fee	1111	1	540	540
Utility Examination Fee	1311	1	220	220
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**1090**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	8616248
Application Number:	12904219
International Application Number:	
Confirmation Number:	5461
Title of Invention:	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR
First Named Inventor/Applicant Name:	Seung Ryeol RYU
Customer Number:	58027
Filer:	Hae-Chan Park/Richard Schachner
Filer Authorized By:	Hae-Chan Park
Attorney Docket Number:	P2630USC1
Receipt Date:	14-OCT-2010
Filing Date:	
Time Stamp:	10:24:47
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$1090
RAM confirmation Number	7433
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)

1	Power of Attorney	P2630USC1_POA.pdf	205703 6777d6404f34c443ed04703794983932b928142d	no	3
Warnings:					
Information:					
2	Application Data Sheet	P2630USC1_ADS.pdf	1341494 46f70f38ab551b9fab5b3f7163f485f813d4e695	no	5
Warnings:					
Information:					
3	Drawings-only black and white line drawings	P2630USC1_drawings.pdf	44761 b2b93500de99b1364f5b50b264807d2f80a5a79f	no	2
Warnings:					
Information:					
4	Oath or Declaration filed	P2630USC1_Declaration.pdf	180925 78b1198f0c2a91b974f6829ad1db1b229bc8132c	no	3
Warnings:					
Information:					
5	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)	P2630USC1_IDS.pdf	818411 436e3dd4c9673fce3d2bad939eb365c0b028dce7	no	4
Warnings:					
Information:					
6	NPL Documents	P2630USC1_IDS_OAdated06032010.pdf	185149 5aff388f585783fde222161fc936be288af926d0	no	6
Warnings:					
Information:					
7		P2630USC1_Specification.pdf	82404 5937f5f48d6bf94fa6aa3e7475656baa7fd9ef6c	yes	18

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Specification	1	15
Claims	16	17
Abstract	18	18

Warnings:	
Information:	

8	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	33253 cc61f4ffc505a2f05e082ebd7a8d80bea642179a	no	2

Warnings:	
Information:	
Total Files Size (in bytes):	2892100

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PTO/SB/06 (12-04)

Date: 10/14/10

Approved for use through 7/31/2006. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 12/904,219

APPLICATION AS FILED – PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE ($)	SMALL ENTITY FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE ($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	330
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	540
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	220
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	8 minus 20 =		x$26		OR	x$52	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	1 minus 3 =	*	x$110			x$220	
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $270 ($135 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR						
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))			195			390	
			TOTAL			TOTAL	1090

* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.

APPLICATION AS AMENDED – PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE ($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))					N/A		OR	N/A	
						TOTAL ADD'T FEE		OR	TOTAL ADD'T FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE ($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))					N/A		OR	N/A	
						TOTAL ADD'T FEE		OR	TOTAL ADD'T FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
12/904,219	10/14/2010	2871	1090	P2630USC1	8	1

CONFIRMATION NO. 5461

58027
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

FILING RECEIPT

OC000000044165790

Date Mailed: 10/26/2010

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Applicant(s)

Seung Ryeol RYU, Bucheon-si, KOREA, REPUBLIC OF;
Seok Jin KANG, Gwangmyeong-si, KOREA, REPUBLIC OF;

Assignment For Published Patent Application

SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD, Seoul, KOREA, REPUBLIC OF

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 58027

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a CON of 11/909,700 09/25/2007
which is a 371 of PCT/KR2006/000885 03/13/2006

Foreign Applications

REPUBLIC OF KOREA 10-2005-0027133 03/31/2005

Request to Retrieve - This application either claims priority to one or more applications filed in an intellectual property Office that participates in the Priority Document Exchange (PDX) program or contains a proper **Request to Retrieve Electronic Priority Application(s)** (PTO/SB/38 or its equivalent). Consequently, the USPTO will attempt to electronically retrieve these priority documents.

If Required, Foreign Filing License Granted: 10/22/2010

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 12/904,219**

Projected Publication Date: 02/03/2011

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

Preliminary Class

349

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4158).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where

the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
12/904,219	10/14/2010	Seung Ryeol RYU	P2630USC1

CONFIRMATION NO. 5461

58027
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

POA ACCEPTANCE LETTER

OC000000044162958

Date Mailed: 10/26/2010

NOTICE OF ACCEPTANCE OF POWER OF ATTORNEY

This is in response to the Power of Attorney filed 10/14/2010.

The Power of Attorney in this application is accepted. Correspondence in this application will be mailed to the above address as provided by 37 CFR 1.33.

/hkquach/

Office of Data Management, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

대 한 민 국 특 허 청
KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office

출 원 번 호 : 10-2005-0027133
Application Number

출 원 년 월 일 : 2005년 03월 31일
Filling Date MAR. 31, 2005

출 원 인 : 서울반도체 주식회사
Applicant(s) SEOUL SEMICONDUCTOR CO.,LTD

2010년 10월 27일

특 허 청
COMMISSIONER

【서지사항】

【서류명】 특허출원서

【권리구분】 특허

【수신처】 특허청장

【참조번호】 0134

【제출일자】 2005.03.31

【발명의 국문명칭】 적색 형광체 및 녹색 형광체를 갖는 백색 발광다이오드를 채택한 백라이트 패널

【발명의 영문명칭】 BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

【출원인】

【명칭】 서울반도체 주식회사

【출원인코드】 1-1998-099837-1

【대리인】

【성명】 이수완

【대리인코드】 9-1998-000352-8

【포괄위임등록번호】 2003-055257-1

【대리인】

【성명】 조진태

【대리인코드】 9-2003-000088-1

【포괄위임등록번호】 2003-055260-8

【대리인】

【성명】 윤종섭

【대리인코드】 9-2003-000089-8

【포괄위임등록번호】 2003-055261-5

【대리인】

【성명】 이성규

【대리인코드】 9-2003-000083-0

【포괄위임등록번호】 2003-055259-5

【발명자】

【성명】 류승렬

【성명의 영문표기】 RYU, Seung Ryeol

【주민등록번호】 770715-1XXXXXX

【우편번호】 420-050

【주소】 경기 부천시 원미구 소사동 34-2번지 정화빌라 A동 402호

【국적】 KR

【발명자】

【성명】 강석진

【성명의 영문표기】 KANG, Seok Jin

【주민등록번호】 750819-1XXXXXX

【우편번호】 423-800

【주소】 경기 광명시 광명1동 12-162 대왕흠랜드 101호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인 이수완 (인)

대리인 조진태 (인)

대리인 윤종섭 (인)

대리인 이성규 (인)

【수수료】

【기본출원료】 0 면 38,000 원

【가산출원료】 22 면 0 원

【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	0 항	0 원
【합계】	38,000 원	
【감면사유】	중소기업	
【감면후 수수료】	19,000 원	
【첨부서류】	1.중소기업기본법시행령 제2조에의한 중소기업에 해당함을 증명하는 서류_1통	

【요약서】

【요약】

백색 발광다이오드를 채택한 백라이트 패널이 개시된다. 이 백색 발광다이오드는 청색 발광다이오드 칩 및 청색 발광다이오드 칩 상부에 위치하는 적색 형광체와 녹색 형광체를 갖는다. 이에 따라, 적색, 녹색 및 청색의 선명한 파장을 갖는 백색광으로 백라이팅함으로써 색재현성이 양호하며, 단일의 발광다이오드로 백색을 구현할 수 있어 백라이트 패널의 제조비용 및 두께를 감소시킬 수 있다.

【대표도】

도 4

【색인어】

백라이트 패널, 발광다이오드, 형광체

【명세서】

【발명의 명칭】

적색 형광체 및 녹색 형광체를 갖는 백색 발광다이오드를 채택한 백라이트 패널{BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR}

【도면의 간단한 설명】

<1> 도 1은 종래의 백라이트 패널을 설명하기 위한 단면도이다.

<2> 도 2는 본 발명의 일 태양에 따른 백라이트 패널을 설명하기 위한 단면도이다.

<3> 도 3은 본 발명의 일 태양에 따른 백라이트 패널의 다른 실시예를 설명하기 위한 단면도이다.

<4> 도 4는 본 발명의 다른 태양에 따른 백라이트 패널을 설명하기 위한 단면도이다.

<5> 도 5는 본 발명의 백색 발광다이오드를 설명하기 위한 단면도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<6> 본 발명은 디스플레이 패널을 백라이팅하기 위한 백라이트 패널에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 적색 형광체 및 녹색 형광체를 갖는 백색 발광다이오드를

EX1014, Page 51

광원으로 채택하여 디스플레이 패널의 색재현성 및 휘도를 향상시킨 백라이트 패널에 관한 것이다.

<7> 액정 디스플레이(liquid crystal display)와 같은 수동 디스플레이 장치는 주위의 태양광 또는 실내 광을 반사하거나 흡수하여 이미지를 구현할 수 있다. 따라서, 디스플레이되는 이미지를 보기 위해, 주위의 태양광 또는 실내 광이 요구된다. 그러나, 주위의 태양광 또는 실내 광의 강도가 디스플레이 패널을 조명하기에 충분하지 않을 경우 디스플레이되는 이미지를 볼 수 없는 문제점이 있다. 이러한 문제점에 대한 대안으로 디스플레이 패널을 백라이팅하기 위한 백라이트 패널이 일반적으로 채택된다.

<8> 백라이트 패널은 백열 램프, 형광 램프 또는 발광 다이오드(LED)와 같은 광원을 포함한다. 광원에서 방출된 광이 상기 LCD 패널을 조명함으로써 이미지가 구현된다. 한편, LED는 색재현성이 우수하여 백라이트 광원으로 종종 사용되며, 환경친화적이어서 앞으로 그 사용이 더욱 증가할 것으로 기대된다.

<9> 도 1은 발광 다이오드를 채택하여 LCD 패널(17)을 백라이팅하는 종래의 백라이트 패널을 설명하기 위한 부분 단면도이다.

<10> 도 1을 참조하면, 인쇄회로기판(1) 상에 LED 어레이가 위치한다. 상기 LED 어레이는 적색(3r), 녹색(3g) 및 청색(3b) LED들이 소정간격으로 배열된 어레이이다. 이들 LED 들은 인쇄회로기판(1) 상에 규칙적으로 배열되어 LED 모듈을 구성하며, 복수개의 LED 모듈이 상기 LCD 패널(17)을 백라이팅하기 위해 사용된다.

EX1014, Page 52

<11> 상기 LED들은 측면 발광이 되도록 설계된 렌즈를 채택하여 주광을 거의 측면 방향으로 방출한다.

<12> 상기 LED들의 광 출사면 하부에 반사시트(5)가 위치한다. 상기 반사시트는 그 상부에 반사층(5a)을 가질 수 있다. 상기 반사시트는 LED들에서 방출된 광을 상부 측으로 반사시킨다.

<13> 한편, 상기 LED들 상부에 투광층(7)이 위치한다. 상기 투광층은 LED들에서 출사된 광이 투과할 수 있는 층으로, PMMA(poly methyl methacrylate)와 같은 투명 수지로 제조된다. 상기 투광층(7)은 LED들에 대응하는 위치에 차광패턴들(9)을 갖는다. 상기 차광패턴들은 LED들에서 상부방향으로 출사된 광이 투광층을 투과하여 LCD(17)로 향하는 것을 방지하기 위한 것으로, ESR(eletroslag remelting)로 형성된다.

<14> 상기 투광층(7)과 반사시트(5)는 소정 간격 이격되어 공기층으로 된 제1 간격(6a)을 형성한다. 상기 제1 간격은 LED들(3r, 3g, 3b)에서 방출된 적색, 녹색 및 청색의 빛이 서로 혼합되는 영역이다.

<15> 투광층(7) 상부에 상기 투광층(7)과 이격되어 확산판(11)이 위치한다. 상기 확산판(11)은 입사된 광들을 확산시키어 광을 균일하게 만든다. 상기 확산판과 투광층(7)은 소정 간격 이격되어 공기층으로 된 제2 간격(10a)을 형성한다. 따라서, 투광층(7)을 투과한 광들이 상기 제2 간격(10a) 내에서 다시 혼합되어 상기 확산판(11)으로 입사된다.

<16> 상기 확산판(11) 상부에 프리즘 시트와 같은 밝기강화필름(brightness enhancement film; BEF, 13)이 위치한다. 상기 BEF는 두개의 시트로 구성될 수 있으며, 두개의 시트는 각각 종방향 및 횡방향으로 형성된 상향 프리즘을 갖는다. 이에 더하여, 상기 BEF(13) 상부에 엠보싱 처리된 이중 밝기 강화 필름(dual brightness enhancement-embossed; DBEF-E)과 같은 이중 밝기 강화 필름(DBEF, 15)이 위치할 수 있다. 이들 BEF 필름들(13, 15)은 확산판(11)에서 큰 지향각으로 출사된 광을 좁은 지향각으로 굴절시키어 LCD 패널(17)로 입사시킨다. 이에 따라, LCD 패널의 휘도를 증가시킨다.

<17> 종래기술에 따르면, 적색, 녹색 및 청색 LED들을 광원으로 사용하므로 색재현성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 적색, 녹색 및 청색 LED들을 사용함에 따라, 균일한 광을 얻기 위해 LED들에서 방출된 광을 혼합할 필요가 있다. 이에 따라, 차광패턴(7)을 사용하여 LED들에서 출사된 광이 직접 투광층(7)을 투과하여 확산판(11)으로 향하는 것을 방지할 필요가 있으며, 제1 간격(6a) 및 제2 간격(10a)과 같은 공기층이 요구된다. 이는 백라이트 패널의 두께증가로 이어진다.

<18> 또한, LED들에서 방출된 광을 혼합하는 동안, 광손실이 발생한다. 따라서, LED들에 공급되는 전류량을 증가시키거나, 보다 많은 수의 LED들을 사용하거나, BEF(13) 및 DBEF(15)등을 사용하여 이러한 광손실을 보상한다. 그러나, 전류량의 증가 또는 다수의 LED들을 사용할 경우, 전력소모가 증가된다. 특히, 전류량의 증가는 LED들에 발생되는 열의 증가로 이어지며, 차광층을 열화시킬 수 있다. 또한, BEF 필름들의 사용은 백라이트 패널 전체의 두께를 더욱 증가시키며, 백라이트 패

EX1014, Page 54

널의 제조비용을 상승시킨다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 종래기술에 비해 제조비용을 절감할 수 있으며, 더 얇은 두께를 갖는 백라이트 패널을 제공하는 데 있다.

<20> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는, 종래기술에 비해 휘도를 향상시킬 수 있는 백라이트 패널을 제공하는 데 있다.

【발명의 구성】

<21> 상기 기술적 과제들을 달성하기 위하여, 본 발명은 적색 형광체 및 녹색 형광체를 갖는 백색 발광다이오드를 채택한 백라이트 패널을 제공한다. 본 발명의 일 태양에 따른 상기 백라이트 패널은 측면 방향에서 입사된 광을 상부로 출사시키는 도광판을 포함한다. 백색 발광다이오드들이 상기 도광판의 측면 측에 위치하여 상기 도광판 내부로 백색광을 출사한다. 상기 백색 발광다이오드들 각각은 청색 발광다이오드 칩 및 상기 청색 발광다이오드 칩 상부에 위치하는 적색 형광체와 녹색 형광체를 갖는다. 한편, 상기 도광판 상부에 확산판이 위치한다. 본 발명의 일 태양에 따르면, 적색, 녹색 및 청색의 3파장을 갖는 백색 발광다이오드를 채택하여 액정표시화면의 색재현성을 보장하면서, 백라이트 패널의 두께를 감소시킬 수 있다.

<22> 한편, 상기 확산판 상부에 밝기 강화 필름 및/또는 이중 밝기 강화 필름이 위치할 수 있다. 이들 밝기 강화 필름은 백라이트 패널의 휘도를 향상시킨다.

EX1014, Page 55

<23> 본 발명의 다른 태양에 따른 백라이트 패널은 하부면 및 상부면을 갖는 확산판을 포함한다. 백색 발광다이오드들이 상기 확산판과 이격되어 상기 하부면 아래에 배열된다. 상기 백색 발광다이오드들 각각은 청색 발광다이오드 칩 및 상기 청색 발광다이오드 칩 상부에 위치하는 적색 형광체와 녹색 형광체를 갖는다. 한편, 반사시트가 상기 백색 발광다이오드들의 출사면 아래에 위치한다. 상기 반사시트는 상기 확산판에 대향하는 방향으로 진행하는 광을 확산판으로 반사시킨다. 이에 따라, 액정표시화면의 색재현성을 보장하면서, 광을 혼합하기 위한 간격들을 줄일 수 있어 백라이트 패널의 두께를 감소시킬 수 있다. 또한, 상향으로 출사하는 광원을 사용하여 휘도를 향상시킬 수 있어, 밝기 강화 필름들을 생략할 수 있다.

<24> 한편, 상기 확산판 상부에 밝기 강화 필름 및/또는 이중 밝기 강화 필름을 배치하여 휘도를 더욱 증가시킬 수 있다.

<25> 본 발명의 태양들에 따른 적색 형광체는 청색 발광다이오드 칩에서 방출된 청색광에 의해 여기되어 적색을 방출하는 형광체이다. 상기 적색 형광체는 일반식이 $A_{x-a}Eu_aGeS_z$ 이고, 여기에서, A는 Ca, Sr 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, z=x+2이고, x는 2에서 5 범위 내로 설정되고, a/x는 0.0005에서 0.02 범위 내로 설정되는 알칼리 토금속 황화물계 적색 형광체일 수 있다.

<26> 본 발명의 태양들에 따른 녹색 형광체는 청색 발광다이오드 칩에서 방출된 청색광에 의해 여기되어 녹색을 방출하는 형광체이다. 상기 녹색 형광체는 일반식 $(A_{1-x-y}Eu_x\ (M^{I}_{0.5}\ M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$; $0 < x, y, x+y < 1$이고, 여기에서 A는 Ba, Sr, Ca 으

로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, x는 0.01에서 0.1 범위 내로 설정되고, M^{I}은 Li, Na, K으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, M^{III}는 Sc, Y, Lu, Gd, La으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, y는 0.2에서 0.8 범위내로 설정되는 티오갈레이트계 녹색 형광체일 수 있다.

<27> 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되어지는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 설명되어지는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 그리고, 도면들에 있어서, 구성요소의 폭, 길이, 두께 등은 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

<28> 도 2는 본 발명의 일 태양에 따른 액정표시 패널(37, 이하 LCD 패널)을 백라이팅하기 위한 백라이트 패널을 설명하기 위한 단면도이다.

<29> 도 2를 참조하면, 상기 LCD 패널(37)의 하부에 도광판(27)이 위치한다. 상기 도광판은 광원(23w)에서 방출된 광을 면광으로 변환하여 상부 방향으로 방출한다. 상기 도광판(27)은 투명 아크릴 수지, 폴리카보네이트 또는 에폭시 수지 등의 투명 수지나 유리 등으로 제조할 수 있다. 상기 도광판의 양면은 필요에 따라 V형 그루브(groove)들, 렌즈 형상, 프리즘 형상 또는 홀로그램 패턴 등 다양한 패턴들로 가

EX1014, Page 57

공될 수 있다. 또한, 상기 도광판의 하부에 반사시트(25)가 배치될 수도 있다.

<30> 상기 도광판의 측면에 인접하여 백색 발광다이오드(이하, LED)들이 설치된다. 상기 백색 LED는 상기 도광판(27)의 측면을 향해 백색광을 출사시킨다. 상기 백색 LED는 인쇄회로기판(21) 상에 탑재될 수 있으며, 복수개의 LED들이 하나의 인쇄회로기판(21) 상에 탑재되어 LED 모듈을 구성할 수 있다. 인쇄회로기판(21) 상에 탑재된 LED들(23w)은 인쇄회로기판에 인쇄된 회로를 통해 동시에 구동될 수 있다. 한편, 상기 LED들은 도광판(27)의 양쪽 측면에 배치될 수 있다. 이에 따라, LCD 패널(37)의 휘도를 더욱 향상시킬 수 있다.

<31> 상기 백색 LED(23w)는 청색 LED칩을 가지며, 상기 청색 LED칩 상부에 위치하여 청색광의 일부를 녹색광으로 파장변환시키는 녹색 형광체 및 적색광으로 파장변환시키는 적색 형광체를 갖는다. 상기 백색 LED(23w)에 대해서는 도 5를 참조하여 뒤에서 상세히 설명한다.

<32> 한편, 상기 백색 LED(23w)의 상부 및 하부에 차광벽(29)이 위치한다. 상기 차광벽은 백색 LED(23w)에서 방출된 광이 도광판(27)의 측면 이외의 영역으로 출사되는 것을 방지한다. 상기 차광벽(27)의 내벽에는 반사층이 코팅되어, 차광벽으로 입사된 광을 반사시킬 수 있다. 이러한, 반사층은 상기 인쇄회로기판(21) 상부면에도 형성될 수 있다.

<33> 상기 도광판(27) 상부에 확산판(31)이 위치한다. 상기 확산판(31)은 얇은 시트일 수 있다. 확산판(31)은 도광판(27)에서 입사된 광을 확산시키어 균일한 광으로 만든다. 이에 더하여, 상기 확산판(31)과 LCD 패널(37) 사이에 밝기 강화 필름

EX1014, Page 58

(33) 및/또는 이중 밝기 강화 필름(35)이 더 개재될 수 있다. 상기 BEF들(33, 35)은 도광판(27)에서 출사된 광을 일정한 지향각 내로 집광시키어 휘도를 증가시킨다.

<34> 본 발명의 일 태양에 따른 상기 백라이트 패널은 백색 LED를 탑재하여 LED에서 균일한 백색광을 방출하므로, 종래기술과 대비하여, 적색, 녹색 및 청색광을 혼합하기 위한 공기층이 별도로 필요하지 않아 백라이트 패널의 두께를 감소시킬 수 있다. 또한, 백색 LED에서 방출된 광을 직접 도광판(27)에 입사시키므로, 발광 휘도를 향상시킬 수 있어, BEF들(33, 35)을 생략할 수 있다. 또한, BEF들을 사용할 경우, 휘도를 더욱 향상시킬 수 있어, 사용 LED 수를 감소시킬 수 있다.

<35> 도 3은 본 발명의 일 태양에 따른 백라이트 패널의 다른 실시예를 설명하기 위한 단면도이다.

<36> 도 3을 참조하면, 도 2를 참조하여 설명한 바와 같이, 확산판(31), BEF들(33, 35) 및 LCD 패널(37)이 위치한다. 이하, 도 2의 백라이트 패널과 다른 점에 대해 상세히 설명한다.

<37> 도광판(47)이 상기 확산판(31) 하부에 위치한다. 상기 도광판(47)은 그 측면측에 LED들을 수용하기 위한 수용홈(47a)을 갖는다. 상기 도광판(47)은, 도 2를 참조하여 설명한 바와 같이, 투명 아크릴 수지, 폴리카보네이트 또는 에폭시 수지 등의 투명 수지나 유리 등으로 제조할 수 있으며, 도광판의 양면은 필요에 따라 V형 그루브(groove)들, 렌즈 형상, 프리즘 형상 또는 홀로그램 패턴 등 다양한 패턴들로 가공될 수 있다. 또한, 상기 도광판의 하부에 반사시트(25)가 배치될 수도

EX1014, Page 59

있다. 상기 반사시트(25)는 도광판(47)의 하부면에 부착되어, 도광판의 측면까지 연장될 수 있으며, LED들을 상기 도광판(47)에 수용할 수 있도록 관통홀을 가질 수 있다.

<38> 상기 수용홈(47a) 내에 백색 LED(43w)가 수용된다. 상기 백색 LED는 도광판(47)의 면을 따라 거의 평행한 광, 즉 측면에 수직인 광을 방출하는 측면발광 LED이다. 측면발광 LED는 상부로 발광하는 LED에 비해 출사되는 광의 지향각을 더 좁게 조절할 수 있어, 도광판(47)의 두께를 감소시킬 수 있다.

<39> 상기 백색 LED는 인쇄회로기판(41) 상에 탑재될 수 있으며, 복수개의 LED들이 하나의 인쇄회로기판(41) 상에 탑재되어 LED 모듈을 구성할 수 있다. 인쇄회로기판(41) 상에 탑재된 LED들(43w)은 인쇄회로기판에 인쇄된 회로를 통해 동시에 구동될 수 있다. 한편, 상기 LED들은 도광판(47)의 양쪽 측면 측에 배치될 수 있다. 이에 따라, LCD 패널(37)의 휘도를 더욱 향상시킬 수 있다.

<40> 본 실시예에 따르면, 지향각을 좁게 조절할 수 있는 측면발광 LED를 탑재하여 도광판의 두께를 감소시킬 수 있다.

<41> 도 4는 본 발명의 다른 태양에 따른 백라이트 패널을 설명하기 위한 단면도이다.

<42> 도 4를 참조하면, LCD 패널(67) 하부에 확산판(61)이 위치한다. 상기 확산판은 상부면 및 하부면을 갖는다. 상기 확산판과 LCD 패널(67) 사이에 BEF(63) 및/또는 DBEF(65)가 개재될 수 있다.

EX1014, Page 60

<43> 한편, 백색 LED들(53w)이 상기 확산판(61)과 이격되어 상기 확산판의 하부면 아래에 배열된다. 상기 백색 LED들(53w) 각각은 청색 LED칩 및 상기 청색 LED칩 상부에 위치하는 적색 형광체와 녹색 형광체를 갖는다. 상기 백색 LED들(53w)에 대해서는 도 5를 참조하여 뒤에서 상세히 설명한다.

<44> 상기 백색 LED들(53w)은 확산판(61)을 향해 백색광을 출사시킨다. 상기 백색 LED는 인쇄회로기판(51) 상에 탑재될 수 있으며, 복수개의 LED들이 하나의 인쇄회로기판(51) 상에 탑재되어 LED 모듈을 구성할 수 있다. 인쇄회로기판(51) 상에 탑재된 LED들(53w)은 인쇄회로기판(51)에 인쇄된 회로를 통해 동시에 구동될 수 있다. 상기 확산판(61) 하부에는 균일한 백라이팅을 위해 복수개의 LED 모듈이 배치될 수 있다.

<45> 한편, 상기 백색 LED들(53w)의 출사면 아래에 반사시트(55)가 위치한다. 상기 반사시트(55)는 상부에 반사층(55a)을 가질 수 있다. 상기 반사시트는 알루미늄 시트로 형성될 수 있으며, 그 위에 반사층(55a)이 코팅될 수 있다. 또한, 상기 반사시트(55)는, 도시한 바와 같이, 인쇄회로기판(51) 상에 부착될 수 있다.

<46> 상기 반사시트(55)와 확산판(61)은 소정 간격 이격되어 공기층으로 구성된 간격(60a)을 형성한다. 상기 백색 LED(53w)에서 출사된 백색광은 상기 간격(60a) 내에서 서로 혼합되어 확산판(61)으로 입사된다.

<47> 본 태양에 따른 백라이트 패널은 별도의 도광판을 사용하지 않는다. 따라서, 백색 LED(53w)에서 방출된 광을 균일하게 하기 위해 확산판(61)이 도 2 또는 도 3

EX1014, Page 61

의 확산판(31)에 비해 더 두꺼울 수 있다.

<48> 한편 본 태양에 따른 백라이트 패널은, 종래기술과 달리, 상부발광 백색 LED들을 채택하므로, 차광패턴(도 1의 9)을 갖는 투광층(도 1의 7)을 생략할 수 있다. 또한, 백색 LED들(53w)에서 방출된 광을 직접 확산판(61)으로 입사시키므로, 광손실을 감소시킬 수 있어, LCD 패널(67)의 휘도를 증가시킬 수 있다. 따라서, BEF(63) 및 DBEF(65)를 생략할 수 있어, 백라이트 패널의 두께를 감소시킬 수 있다.

<49> 도 5는 본 발명의 실시예들에서 사용되는 백색 LED(23w, 43w 또는 53w)를 설명하기 위한 단면도이다.

<50> 도 5를 참조하면, 상기 백색 LED는 패키지 본체(71)를 갖는다. 상기 패키지 본체는 사출, 프레싱 또는 가공기술을 사용하여 형성될 수 있으며, 특히 플라스틱 수지를 사용하여 사출 성형될 수 있다. 상기 패키지 본체는 요홈부를 갖도록 형성되며, 상기 요홈부에 리드 단자들(73)이 노출된다. 또한, 상기 요홈부의 측벽은 일정한 각도로 경사진 경사면으로 이루어진다.

<51> 상기 리드 단자들(73)은 외부로 연장되어 패키지 본체(71) 밖으로 돌출된다. 외부로 돌출된 리드단자들(73)이 인쇄회로기판에 접속되어 외부전원에 전기적으로 연결된다. 상기 리드 단자들(73)은 표면실장이 가능하도록 외부에서 절곡될 수 있다.

<52> 한편, 상기 패키지 본체(71)의 하부에 히트싱크(75)가 장착될 수 있다. 상기 히트싱크는 LED칩(77)에서 발생된 열을 외부로 쉽게 방출하기 위해 장착된다. 상기 히

EX1014, Page 62

트싱크(75)는 기저부 및 기저부의 중앙부분에서 상향 돌출된 돌출부를 가질 수 있다. 상기 돌출부는 패키지 본체에 삽입되어 요홈부에 노출된다. 상기 히트싱크는 관통홀을 갖는 패키지 본체(71)를 형성한 후, 패키지 본체의 관통홀에 삽입되어 장착될 수 있다. 이와 달리, 리드단자들(73)과 히트싱크(75)를 위치시킨 후 인서트 몰딩 기술을 사용하여 패키지 본체를 형성함으로써 상기 히트싱크(75)를 패키지 본체(71)에 장착할 수 있다. 상기 히트싱크(75)는 상기 리드단자들(73)과 전기적으로 절연될 수 있으나, 상기 리드단자들 중 하나와 전기적으로 연결될 수도 있다.

<53> 상기 히트싱크(75) 상에 청색광을 방출하는 청색 LED칩(77)이 탑재된다. 상기 LED칩(77)은 GaN, InGaN, AlGaN 또는 AlGaInN 계열의 발광 다이오드로서, 420 내지 480 nm 범위의 청색 광을 방출한다. 상기 LED칩(77)은 외부전원에 연결되기 위해 두 개의 전극들을 구비한다. 상기 전극들은 LED칩(77)의 동일 측면(side) 또는 서로 반대 측면 상에 위치할 수 있다. 상기 전극들은 접착제를 통해 리드단자에 전기적으로 연결되거나, 도시한 바와 같이, 본딩와이어를 통해 리드단자에 연결될 수 있다. 동일측면에 전극들이 형성된 LED칩의 경우, 도시한 바와 같이, 두개의 본딩와이어로 LED칩(77)과 리드단자들을 각각 연결하여 전기적으로 연결할 수 있다. 이와 달리, 서로 반대측면 상에 전극들이 위치하는 경우, 하나의 전극은 상기 히트싱크(75)에 전도성 접착제를 이용하여 연결하고, 본딩와이어로 하나의 리드단자와 히트싱크(75)를 연결하여, 리드단자들과 LED칩(77)을 전기적으로 연결할 수 있다.

<54> 상기 청색 LED칩(77)의 상부에는 상기 LED칩(77)에서 방출된 광의 일부와 혼색되어 백색광을 방출시키도록 청색광에 의해 여기되어 적색광을 방출하는 적색형광체

(81r)와 청색광에 의해 여기되어 녹색광을 방출하는 녹색 형광체(81g)가 위치한다. 상기 적색 및 녹색 형광체들은 상기 LED칩(77) 상에 코팅되거나, 도시한 바와 같이, 몰딩부재(79) 내에 함유되어 위치할 수 있다. 상기 몰딩부재(79)는 에폭시 수지 또는 실리콘 수지로 형성될 수 있으며, 단일층 또는 다중층으로 형성될 수 있다.

<55> 상기 적색 형광체(81r)는 예컨대, 알칼리 토금속 황화물계 적색 형광체일 수 있으며, 녹색 형광체(81g)는 티오갈레이트 녹색 형광체일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 알칼리 토금속 황화물계 적색 형광체는 일반식 $A_{x-a}Eu_aGeS_z$ 로 표현된다. 여기서, A는 Ca 및/또는 Sr이고, z=x+2이고, x는 2에서 5 범위 내로 설정되고, a/x는 0.0005에서 0.02 범위 내로 설정된다.

<56> 또한, 상기 티오갈레이트 녹색 형광체는 일반식 $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}\ M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$ 로 표현된다. 여기서, A는 Ba, Sr, Ca 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, $0< x, y, x+y < 1$ 이다. 바람직하게는, x는 0.01에서 0.1 범위 내로 설정된다. 한편, M^{I}은 Li, Na, K으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, M^{III}는 Sc, Y, Lu, Gd, La으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이다. y는 0.2에서 0.8 범위내로 설정되는 것이 바람직하다.

<57> 이러한 적색 및 녹색 형광체(81r, 81g)는 형광체 원료물질과 활성제를 원하는 조성

에 따른 각각의 소정비가 되도록 평량하고 보다 효과적인 혼합을 위해 알코올 용매하에서, 볼밀링(ball milling) 또는 마노유발 같은 혼합기를 이용하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합한다.

<58> 그 후, 이 혼합물을 오븐에 넣고, 100 내지 150℃ 에서 1 ~ 2시간 동안 건조한다. 건조한 혼합물을 고순도 알루미나 보트에 넣고 전기로를 사용하여 800 ~ 1300℃ 사이의 온도에서 H_2S 대기중에 열처리하여 형광체 분말을 합성한 후 충분히 분쇄한다.

<59> 이들 분말에 대하여 빛 발광강도(Photoluminescence, PL)를 측정한 결과 $Sr_{0.36}Eu_{0.04}Y_{0.3}Li_{0.3}Ga_2S_4$로 표현되는 대표적인 조성의 티오갈레이트계 녹색 형광체는 470 ~ 630nm의 영역에 걸쳐서 강한 발광 스펙트럼을 나타내고, $Sr_{2.185}Eu_{0.015}Ca_{0.8}GeS_5$ 알칼리 토금속 황화물계 적색 형광체는 520 ~ 780nm의 영역에 걸쳐서 강한 발광 스펙트럼을 나타내었다. 따라서, 청색 LED칩(77)과 상기 형광체들을 사용하여 적색, 녹색 및 청색의 뚜렷한 파장을 갖는 백색광을 방출할 수 있으며, 이에 따라 LCD 패널의 색재현성을 향상시킬 수 있다.

<60> 한편, 렌즈(83)가 상기 LED칩(77) 및 형광체들(81r, 81g)을 덮는다. 상기 렌즈는 다양한 형상을 가질 수 있다. 예컨대, 본 발명의 태양들에 따른 상부발광 LED를 구현하기 위해, 상기 렌즈는 도시한 바와 같이, 볼록렌즈의 형상을 가질 수 있다. 이때, 렌즈의 곡률은 요구되는 지향각에 따라 결정된다. 한편, 도 2와 같은 측면발광 LED를 구현하기 위해 상기 렌즈는 LED칩(77)에서 방출된 광을 측면으로 출사시키도록 설계된다. 이러한, 측면발광 LED의 예가 도 1에 도시된 LED들이며, 이외에 다양

한 렌즈형상들로 측면발광 LED를 구현할 수 있다.

【발명의 효과】

<61> 본 발명의 실시예들에 따르면, 종래기술에 비해 제조비용을 절감할 수 있으며, 더 얇은 두께를 갖는 백라이트 패널을 제공할 수 있다. 또한, 종래기술에 비해 휘도가 향상된 백라이트 패널을 제공할 수 있다.

<62> 한편, 종래기술과 같이, 적색, 녹색 및 청색 LED들을 사용할 경우, 상기 LED들의 수명 및 열화정도가 서로 다르다. 따라서, LCD 패널 상부에 컬러센서를 부착하여 이들의 열화를 감지한 후, 보상작업을 할 필요가 있다. 그러나, 본 발명의 실시예들에 따르면, 동일한 종류의 백색 LED들을 사용하므로, 수명 및 열화가 대체로 비슷하여 컬러센서 및 보상작업의 필요성이 적다. 따라서, LCD 패널의 동작회로를 보다 단순화할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

측면 방향에서 입사된 광을 상부로 출사시키는 도광판;

상기 도광판의 측면 측에 위치하여 상기 도광판 내부로 백색광을 출사하되, 각각 청색 발광다이오드 칩 및 상기 청색 발광다이오드 칩 상부에 위치하는 적색 형광체와 녹색 형광체를 갖는 백색 발광다이오드들; 및

상기 도광판 상부에 위치하는 확산판을 포함하는 백라이트 패널.

【청구항 2】

청구항 1에 있어서,

상기 확산판 상부에 밝기 강화 필름 및/또는 이중 밝기 강화 필름을 더 포함하는 백라이트 패널.

【청구항 3】

하부면 및 상부면을 갖는 확산판;

상기 확산판과 이격되어 상기 하부면 아래에 배열되고, 각각 청색 발광다이오드 칩 및 상기 청색 발광다이오드 칩 상부에 위치하는 적색 형광체와 녹색 형광체를 갖는 백색 발광다이오드들; 및

상기 백색 발광다이오드들의 출사면 아래에 위치하여 상기 확산판에 대향하는 방향으로 진행하는 광을 확산판으로 반사시키는 반사시트를 포함하는 백라이트 패널.

【청구항 4】

청구항 3에 있어서,

상기 확산판 상부면 상에 밝기 강화 필름 및/또는 이중 밝기 강화 필름을 더 포함하는 백라이트 패널.

【청구항 5】

청구항 1 내지 4의 어느 한 항에 있어서,

상기 적색 형광체는 일반식이 $A_{x-a}Eu_aGeS_z$ 이고, 여기에서, A는 Ca, Sr 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, z=x+2이고, x는 2에서 5 범위 내로 설정되고, a/x는 0.0005에서 0.02 범위 내로 설정되는 알칼리 토금속 황화물계 적색 형광체인 것을 특징으로 하는 백라이트 패널.

【청구항 6】

청구항 1 내지 4의 어느 한 항에 있어서,

상기 녹색 형광체는 일반식이 $(A_{1-x-y}Eu_x\ (M^{I}_{0.5}\ M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$; $0 < x, y, x+y < 1$이고, 여기에서 A는 Ba, Sr, Ca 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, x는 0.01에서 0.1 범위 내로 설정되고, M^{I}은 Li, Na, K으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, M^{III}는 Sc, Y, Lu, Gd, La으로 이루어진

그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, y는 0.2에서 0.8 범위내로 설정되는 티오갈레이트계 녹색 형광체인 것을 특징으로 하는 백라이트 패널.

【청구항 7】

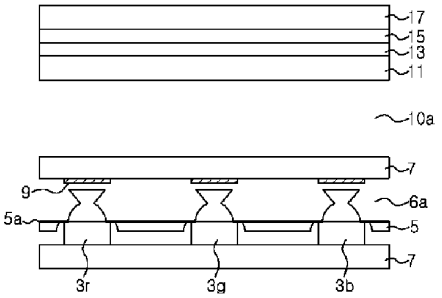
청구항 1 내지 4의 어느 한 항에 있어서,

상기 적색 형광체는 일반식이 $A_{x-a}Eu_aGeS_z$ 이고, 여기에서, A는 Ca, Sr 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, z=x+2이고, x는 2에서 5 범위 내로 설정되고, a/x는 0.0005에서 0.02 범위 내로 설정되는 알칼리 토금속 황화물계 적색 형광체이고,

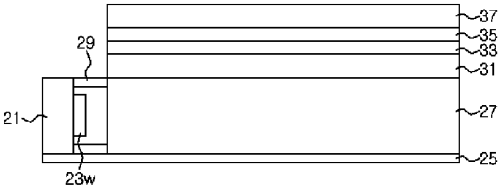
상기 녹색 형광체는 일반식이 $(A_{1-x-y}Eu_x\ (M^{I}_{0.5}\ M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$; $0 < x, y, x+y < 1$이고, 여기에서 A는 Ba, Sr, Ca 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, x는 0.01에서 0.1 범위 내로 설정되고, M^{I}은 Li, Na, K으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이며, M^{III}는 Sc, Y, Lu, Gd, La으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소이고, y는 0.2에서 0.8 범위내로 설정되는 티오갈레이트계 녹색 형광체인 것을 특징으로 하는 백라이트 패널.

【도면】

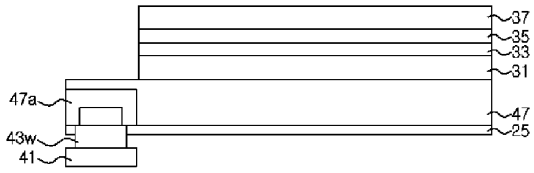
【도 1】


17
15
13
11
10a
7
9
6a
5a
5
7
3r
3g
3b

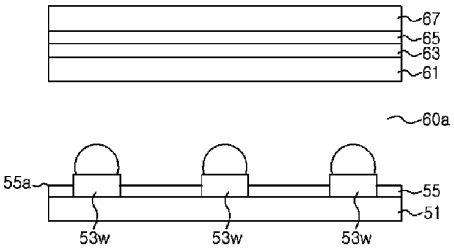
【도 2】


37
35
33
31
29
21
27
25
23w

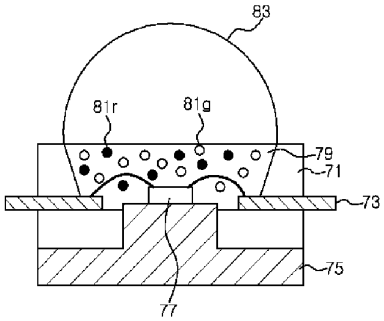
【도 3】


37
35
33
31
47a
47
43w
25
41

【도 4】



【도 5】



PTO/SB/08a (01-10)
Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	-
	Attorney Docket Number	P2630USC1

U.S.PATENTS						
Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					
If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button.						

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS						
Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					
If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button.						

FOREIGN PATENT DOCUMENTS								
Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] ¡	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1							☐
If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button								

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS			
Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	-
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	1	Notice of Allowance of November 30, 2010 in U.S. Patent Application No. 11/909,700	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	-
	Attorney Docket Number	P2630USC1

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☐ See attached certification statement.

☐ Fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ None

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/hae-chan park/	Date (YYYY-MM-DD)	2010-12-01
Name/Print	Hae-Chan Park	Registration Number	50114

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	8940740
Application Number:	12904219
International Application Number:	
Confirmation Number:	5461
Title of Invention:	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR
First Named Inventor/Applicant Name:	Seung Ryeol RYU
Customer Number:	58027
Filer:	Hae-Chan Park/Richard Schachner
Filer Authorized By:	Hae-Chan Park
Attorney Docket Number:	P2630USC1
Receipt Date:	01-DEC-2010
Filing Date:	14-OCT-2010
Time Stamp:	14:50:05
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		P2630USC1_IDS_Transmittal.pdf	772022 369c547c678fdca2b3e19fde135ed8911a2bbf91	yes	4

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)	1	2
	Transmittal Letter	3	4

Warnings:					
Information:					
2	NPL Documents	P2630US00_NOA.pdf	297964 f0c3d8505d4505572d341181fdebc8923544e79b	no	6
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	1069986	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
12/904,219	10/14/2010	Seung Ryeol RYU	P2630USC1

CONFIRMATION NO. 5461

58027
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

PUBLICATION NOTICE



Title:BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

Publication No.US-2011-0026242-A1
Publication Date:02/03/2011

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Office of Public Records. The Office of Public Records can be reached by telephone at (703) 308-9726 or (800) 972-6382, by facsimile at (703) 305-8759, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Office of Public Records, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently http://pair.uspto.gov/. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

PTO/SB/08a (01-10)
Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

U.S.PATENTS						
Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					
If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button.						

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS						
Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1					
If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button.						

FOREIGN PATENT DOCUMENTS								
Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] ¡	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	2004-119375	JP		2004-04-15	AGILENT TECHNOL INC		☐
	2	2002-156531	JP		2002-05-31	YUKA DENSHI CO LTD MITSUBISHI CHEMICALS CORP		☐
	3	2003-315796	JP		2003-11-06	FUJI PHOTO FILM CO LTD		☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	4	2004-094031	JP		2004-03-25	SUMITOMO RUBBER IND LTD		☐
	5	2003-203504	JP		2003-07-18	PATENT TREUHAND GES ELEKTR GLUEHLAMP MBH		☐
	6	2000-171796	JP		2000-06-23	HOWA BUSSAN KK		☐

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T[5]
	1		☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☐ See attached certification statement.

☐ The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/hae-chan park/	Date (YYYY-MM-DD)	2011-02-21
Name/Print	Hae-Chan Park	Registration Number	50114

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-119375
(43)Date of publication of application : 15.04.2004

(51)Int.Cl. F21V 8/00
G02B 6/00
H01L 33/00
H01S 5/02
// F21Y101:02

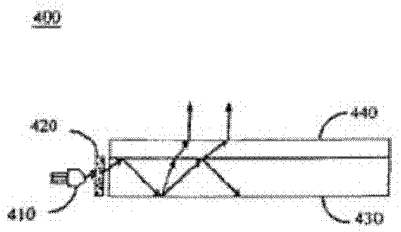
(21)Application number : 2003-323951
(22)Date of filing : 17.09.2003

(71)Applicant : AGILENT TECHNOL INC
(72)Inventor : NG KEE YEAN
OU WEN YA

(30)Priority
Priority number : 2002 255208 Priority date : 26.09.2002 Priority country : US

(54) BACKLIGHT STRUCTURE USING LUMINESCENT MATERIAL, AND METHOD AND SYSTEM FOR PROVIDING THE SAME

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a backlight device capable of satisfying various kinds of requests for colors and having a relatively simple configuration, and to provide its realization method.
SOLUTION: This backlight device has a light source 410 providing first radiation and a phosphor, and has a filter layer 420 containing a optically coupled to the light source 410. The filter layer 420 is designed so as to absorb at least partially the first radiation, and to emit only one second radiation or a combined radiation of the first and second radiations. A light guide 430 designed so as to receive emitted light and reflect at least a part thereof is optically coupled to the filter layer 420. A display layer 440 is further optically coupled to the light guide 430.



(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-119375
(P2004-119375A)
(43)公開日　平成16年4月15日(2004.4.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
F21V 8/00	F21V	8/00	601E	2H038
G02B 6/00	F21V	8/00	601D	5F041
H01L 33/00	G02B	6/00	331	5F073
H01S 5/02	H01L	33/00	M	
// F21Y 101:02	H01S	5/02		

審査請求 未請求　請求項の数 20　OL　（全 12 頁）　最終頁に続く

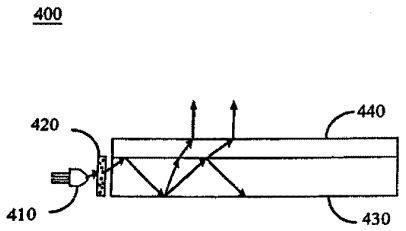
(21)出願番号　特願2003-323951(P2003-323951)
(22)出願日　平成15年9月17日(2003.9.17)
(31)優先権主張番号　255208
(32)優先日　平成14年9月26日(2002.9.26)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　399117121
アジレント・テクノロジーズ・インク
AGILENT TECHNOLOGIES, INC.
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ページ・ミル・ロード 395
395 Page Mill Road Palo Alto, California U.S.A.
(74)代理人　100105913
弁理士　加藤　公久
(72)発明者　エヌ・ジー・キー・ヤーン
マレイシア　ペナン　プライ　タマン・インデラワシ　ハラマン・キキック6

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ルミネセンス材料を利用したバックライト構造、その提供方法及びシステム

(57)【要約】
【課題】種々の色要求を満たすことのできる比較的単純な構成のバックライト装置及びその実現方法を提供する。
【解決手段】バックライト装置は、第１の放射光を提供する光源（４１０）と、蛍光体を含み、光源（４１０）に光学的に結合されるフィルタ層（４２０）を有する。フィルタ層（４２０）は、第１の放射光を少なくとも部分的に吸収し、且つ１つの第２の放射光又は第１及び第２の合成放射光を放出するように設計される。フィルタ層（４２０）には、放出された光を受け、その少なくとも一部を反射するように設計された光ガイド（４３０）が光学的に結合される。光ガイド（４３０）には、更にディスプレイ層（４４０）が光学的に結合される。
【選択図】図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１の放射光を提供する放射光源と、
該放射光源に光学的に結合され、ルミネセンス材料を含むフィルタ層であって、前記第１の放射光を全体的又は部分的に吸収し、且つ前記第１の放射光とは異なる一つの放射光又は合成放射光を放出するように設計された前記フィルタ層と、
該フィルタ層に光学的に結合された光ガイドであって、放出された前記放射光又は合成放射光を受け、前記放出された放射光又は合成放射光の少なくとも一部を反射するように設計された前記光ガイドと、
前記光ガイドに光学的に結合されたディスプレイ層であって、反射された前記放射光又は合成放射光を受けるように設計された前記ディスプレイ層と
を有することを特徴とする、バックライト装置。
【請求項２】
前記放射光源が、カラー発光ダイオード、カラーレーザダイオード、白色発光ダイオード、白色レーザダイオード、紫外線発光ダイオード、及び紫外線レーザダイオードからなる群から選択されていることを特徴とする、請求項１に記載のバックライト装置。
【請求項３】
前記放射光源が、スルーホールパッケージとして構成されていることを特徴とする、請求項１に記載のバックライト装置。
【請求項４】
前記放射光源が、表面実装可能なパッケージとして構成されていることを特徴とする、請求項１に記載のバックライト装置。
【請求項５】
前記フィルタ層が、放出される前記放射光又は合成放射光を少なくとも１つのユーザが決める方向に向けることができるように形成されていることを特徴とする、請求項１に記載のバックライト装置。
【請求項６】
前記ルミネセンス材料が、１つ又は複数の蛍光体の配合を含むことを特徴とする、請求項１に記載のバックライト装置。
【請求項７】
前記フィルタ層が、光学的に透明な物質、及び該光学的に透明な物質内に含まれた前記ルミネセンス材料を有することを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項８】
前記光学的に透明な物質が、光学的に透明なポリマーを含むことを特徴とする、請求項７に記載の装置。
【請求項９】
前記フィルタ層が、更に光学的に透明な物質、前記光学的に透明な物質の頂部に層形成されたルミネセンス材料を有することを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項１０】
前記光学的に透明な物質が、光学的に透明なポリマーを含むことを特徴とする、請求項９に記載の装置。
【請求項１１】
前記光学的に透明なポリマーの頂部に層形成された前記ルミネセンス材料が、光学的に透明なポリカーボネート、光学的に透明なポリスチレン、光学的に透明なアクリル、光学的に透明なガラス、及び光学的に透明なポリプロピレンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項１０に記載の装置。
【請求項１２】
前記光ガイドが、光学的に透明なポリマーを有し、前記光学的に透明なポリマーが、光透過、反射及び拡散能力を有することを特徴とする、請求項１に記載の装置。
【請求項１３】

前記放射光源、前記フィルタ層及び前記光ガイドが、少なくとも１つの表面整合プロファイル及び光学的に透明な接着剤を利用して、光学的に結合されていることを特徴とする、請求項１に記載の装置。

【請求項１４】

第１の放射光を提供する工程と、

全体的に又は部分的に前記第１の放射光を吸収する工程と、

前記吸収された第１の放射光に基づいて放射光又は合成放射光を放出する工程と、

前記放出された放射光又は前記合成放射光を受ける工程と、

前記放出された放射光又は前記合成放射光の少なくとも一部を反射する工程と、

ディスプレイ層において前記放出され反射された放射光又は前記反射された合成放射光を受ける工程とを有することを特徴とするバックライトを提供する方法。

【請求項１５】

前記第１の放射光の提供が、放射光放出装置を利用するものであることを特徴とする、請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】

前記放射光放出装置が、カラー発光ダイオード、カラーレーザダイオード、白色発光ダイオード、白色レーザダイオード、紫外線発光ダイオード、及び紫外線レーザダイオードからなる群から選択されることを特徴とする、請求項１５に記載の方法。

【請求項１７】

前記第１の放射光の吸収の工程は、

フィルタ層内への前記第１の放射光を受け、前記フィルタ層内のルミネセンス材料により第１の放射光に反応する工程であることを特徴とする、請求項１４に記載の方法。

【請求項１８】

前記１つ又は複数の放射光の放出の工程は、

フィルタ層内のルミネセンス材料に基づく前記第１の放射光のフィルタ処理工程、

前記フィルタ層内の前記ルミネセンス材料が前記第１の放射光を完全にフィルタ処理したときにおける前記放出される放射光の放出工程、及び

前記フィルタ層内の前記ルミネセンス材料が前記第１の放射光を部分的にフィルタ処理したときにおける前記合成放射光の放出の工程を有することを特徴とする、請求項１４に記載の方法。

【請求項１９】

前記放出される放射光又は前記合成放射光の反射の工程は、

所望の放出される放射光又は所望の合成放射光の強さを提供するために均一な範囲を有する反射性表面を利用する光ガイドを利用することを特徴とする、請求項１４に記載の方法。

【請求項２０】

第１の放射光を提供する手段、

前記第１の放射光を全体的に又は部分的に吸収する手段、

前記吸収された第１の放射光に基づいて該第1の放射光とは異なる放射光又は合成放射光を放出する手段、

前記放出された放射光又は合成放射光を受ける手段、

前記放出された放射光又は合成放射光を反射する手段、及び

前記放出され反射された放射光又は合成放射光を受ける手段を有することを特徴とする、バックライトを提供するシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、一般に光放出源の色出力の変換に関する。更に特定すれば、本発明は、ルミネセンス材料を利用してバックライト又は背面照明を提供する構造、方法及びそのシステ

ムに関する。
【背景技術】
【０００２】
発光ダイオード（ＬＥＤ）は、例えば光ガイド又は光パイプと関連するようなバックライト（背面照明）用途のための光源としてますます利用されている。図１は、現在この分野で利用されている既存のバックライト装置１００を詳細に示している。図１において、ＬＥＤとして実現された光源１１０は、光パイプとして実現されかつそのように称する光ガイド１２０の頂面に均一な照明を提供し、その際、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）として実現されかつそのように称するレジェンド（ｌｅｇｅｎｄ）１３０は、光ガイド１２０の上に配置されており、それによりレジェンド１３０又はＬＣＤを読取り可能にする。
【０００３】
光ガイド１２０は、光源１１０に光学的に結合されており、その全長に沿って光に通路を形成するために使われ、かつ上方向に放出する矢印によって示されるように上及び外に光を反射するように設計されている。バックライトの色は、ＬＥＤを変更し光源１１０を変更することによって、異なった色に変えることができる。青い照明が必要な場合、光源１１０のために青色ＬＥＤが利用される。同様に光源１１０のために赤い照明が必要な場合、赤色ＬＥＤが利用される。
【０００４】
バックライトにますます利用されるＬＥＤのタイプは、白色ＬＥＤ装置である。名前が示すように、白色ＬＥＤ装置は、観察者に白色に見える放射光を放出する。１つの例において、このことは、青い光を放出するＬＥＤとセリウム活性化されたイットリウムアルミニウムガーネット（$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$）のような蛍光体とを組合せることによって達成される。青色ＬＥＤは、典型的に４６０乃至４８０ナノメートル（ｎｍ）のピーク波長を有する第１の放射光を放出する。蛍光体は、青い放射光を部分的に吸収し、かつ５６０乃至５８０ｎｍのピーク波長を有する第２の光帯域放射光を再放出する。吸収されなかった第１の放射と一緒になって合成放射とも称する第２の黄色い放射光の組合せは、観察者に白色の発光として観察される。
【０００５】
図２は、現在産業において利用されかつＬＥＤランプと称するスルーホールパッケージアセンブリ２００の典型的な構成を詳細に示している。青色ＬＥＤ２１０は、反射器カップのような容器２２０の内側に配置されており、この容器は、電気素子２３０の一部を形成している。ボンディング線材２４０は、ＬＥＤ２１０と電気素子２５０との間に作られている。蛍光体層２６０は、ＬＥＤ２１０を囲むように配置されるが、この構成はポッティングの手法により実現される。パッケージアセンブリ２００は、保護を提供する透明なエポキシ２７０内にカプセル封入されている。例えば、日亜化学工業は、この種のランプを提案し製造している。（特許文献１中、図１に関する説明参照）
【０００６】
図３は、前記の図２のパッケージアセンブリ２００のような白色ＬＥＤランプを利用するバックライト装置３００を詳細に示している。バックライト装置３００の構成は、図１のバックライト装置１００の構成と同様である。しかしながら、図３の光源３１０は、今度は白色ＬＥＤランプとして実現されている。白色ＬＥＤランプが光源３１０として利用されているので、光ガイドの頂面は白色発光にして照らされる。（特許文献１中図７に関する説明参照）
【特許文献１】特開平１０－２４２５１３号
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
現在の量産技術は、利用可能なバックライト装置を製造するために、未解決のいくつかの問題を有する。第１に、現在の典型的な装置によれば、バックライトの色を変更するために、異なったＬＥＤ装置を使用する必要がある。このことは、利用されるＬＥＤのタイ

プ及び蛍光体のタイプに依存するＬＥＤ装置によって放出される色のためである。例えば青色ＬＥＤ装置は青色光を発生し、緑色ＬＥＤ装置は緑色光を発生し、白色ＬＥＤ装置は白色光を発生する。

【０００８】

残念ながらこのことは、バックライト製造業者が、顧客による種々の色要求を満たすために、在庫品としてＬＥＤ装置の多くの異なった色タイプを購入しかつ保持していなければならないということを意味する。これらのＬＥＤ装置の例を図２に詳細に説明した蛍光体を組込んだＬＥＤ装置は、それらの更に複雑化された製造プロセスのために、本来高価であり、それ故にこれらの装置を貯蔵する在庫品のコストは高価である。

【０００９】

第２に、再度図２によれば、ＬＥＤ２１０の近くにおける蛍光体層２６０のポッティングは、ＬＥＤ２１０が通常動作の間に加熱されるので、蛍光体層２６０も加熱する。蛍光体層２６０のこの加熱は、蛍光体層２６０の量子収量の減少を引起こし、それにより光出力を低下する。

【００１０】

第３に、ＬＥＤから放出される光の色は、順方向駆動電流の関数として変化する。窒化ガリウムの組成に基づく青、シアン及び緑色ＬＥＤが、５ミリアンペア（ｍＡ）及び２０ｍＡにおいて駆動されるＬＥＤに基づいて放出される色出力と比較した場合、色の変化を生じることは、当該技術分野において周知である。当該技術分野において、ＬＥＤ装置は、典型的に２０ｍＡのテスト電流において輝度及び色によってテストされかつ分類される。それ故にＬＥＤのユーザは、異なった駆動電流を利用することを望む場合、色シフトを考慮しなければならない。

【００１１】

第４に、ユーザは、あらゆるＬＥＤ装置において入手することができない所定の特殊な色を望むことがある。現在、前記のように、ユーザは、背面光色供給能力に対して入手可能な製造在庫品に頼らなければならない。それ故にこれら及びその他の欠点を克服する方法及びシステムを提供することが望まれる。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明は、所定の部材に含まれるように配置されたルミネセンス材料を利用してバックライト（背面照明）を提供するシステム及び方法に関する。本発明は、ユーザが、バックライト装置において放射入力光又は放射入力の光源の種類に関係することなく、所定の色の光としてのユーザ所望の放射出力を決め且つ実現することを可能にする。

【００１３】

本発明の１つの態様では、第１の放射光を提供する放射光源を有するバックライト装置を提供する。装置は、放射光源に光学的に結合されたフィルタ層を有する。フィルタ層は、ルミネセンス材料を含み、第１の放射光を全体的又は部分的に吸収し、且つ１つの放射光又は合成放射光を放出するように設計される。更に、装置は、フィルタ層に光学的に結合され、放出された放射光又は合成放射光を受け、その少なくとも一部を反射するように設計された光ガイドを有し得る。加えて、装置は、光ガイドに光学的に結合されて反射された放射光又は合成放射光を受けて背面放射光を提供するように設計されたディスプレイ層を有し得る。

【００１４】

本発明の他の態様では、第１の放射光を提供し、かつ全体的に又は部分的に第１の放射光を吸収することによって、バックライトを提供する方法を提供する。この方法は、吸収された第１の放射光に基づいて放射光又は合成放射光を放出することを提供する。追加的にこの方法は、放出された放射光又は合成放射光を受け、放出された放射光又は合成放射光の少なくとも一部を反射することを提供する。更に、この方法は、ディスプレイ層において放出され反射された放射光又は反射された合成放射光を受けるようにしても良い。

【００１５】

本発明の他の態様では、バックライトシステムを提供するシステムが提供される。システムは、第１の放射光を提供する手段を有する。更に、システムは、全体的に又は部分的に第１の放射光を吸収する手段を有する。吸収された第１の放射光に基いて放射光又は合成放射光を放出する手段が設けられる。ここで、放射光は、１つ又は複数の放射光を意味する。更に、放出された放射光又は合成放射光を受ける手段、及び放出された放射光又は合成放射光を反射する手段も設けられている。追加的にシステムは、放出され反射された放射光又は合成放射光を受ける手段を有する。

【００１６】

即ち、本発明は、第１の放射光を提供する放射光源と、該放射光源に光学的に結合されたフィルタ層であって、ルミネセンス材料を含み、全体的又は部分的に前記第１の放射光を吸収し、且つ１つの（第２の）放射光又は合成放射光を放出するように設計された前記フィルタ層と、該フィルタ層に光学的に結合された光ガイドであって、放出された前記放射光又は合成放射光を受け、前記放出された放射光又は合成放射光の少なくとも一部を反射するように設計された前記光ガイドと、前記光ガイドに光学的に結合されたディスプレイ層であって、反射された前記放射光又は合成放射光を受けるように設計された前記ディスプレイ層とを有することを特徴とする、バックライト装置を提供する。

【００１７】

好ましくは、前記放射光源は、カラー発光ダイオード、カラーレーザダイオード、白色発光ダイオード、白色レーザダイオード、紫外線発光ダイオード、及び紫外線レーザダイオードからなる群から選択される。

【００１８】

好ましくは、前記放射光源は、スルーホールパッケージとして構成される。

【００１９】

好ましくは、前記放射光源は、表面実装可能なパッケージとして構成される。

【００２０】

好ましくは、前記フィルタ層は、前記放出される放射光又は合成放射光を少なくとも１つのユーザが決める方向に向けることができるように形成されていることを特徴とする、請求項１に記載のバックライト装置。

【００２１】

好ましくは、前記ルミネセンス材料は、１つ又は複数の蛍光体の配合を含む。

【００２２】

好ましくは、前記フィルタ層は、光学的に透明な物質、前記光学的に透明な物質内に含まれた前記ルミネセンス材料を有する。

【００２３】

好ましくは、前記光学的に透明な物質は、光学的に透明なポリマーを含む。

【００２４】

好ましくは、前記フィルタ層は、更に光学的に透明な物質、前記光学的に透明な物質の頂部に層形成されたルミネセンス材料を有する。

【００２５】

好ましくは、前記光学的に透明な物質は、光学的に透明なポリマーを含む。

【００２６】

好ましくは、前記光学的に透明なポリマーの頂部に層形成された前記ルミネセンス材料は、光学的に透明なポリカーボネート、光学的に透明なポリスチレン、光学的に透明なアクリル、光学的に透明なガラス及び光学的に透明なポリプロピレンからなる群から選択される。

【００２７】

好ましくは、前記光ガイドは、光学的に透明なポリマーを有し、前記光学的に透明なポリマーが、光透過、反射及び拡散能力を有する。

【００２８】

好ましくは、前記放射光源、前記フィルタ層及び前記光ガイドは、少なくとも１つの表

面整合プロファイル及び光学的に透明な接着剤を利用して、光学的に結合される。

【００２９】

更に本発明は、第１の放射光を提供し、全体的に又は部分的に前記第１の放射光を吸収し、前記吸収された第１の放射光に基づいて放射光又は合成放射光を放出し、前記放出された放射光又は前記合成放射光を受け、前記放出された放射光又は前記合成放射光の少なくとも一部を反射し、更にディスプレイ層において前記放出され反射された放射光又は前記反射された合成放射光を受けることを有する、バックライトを提供する方法を提供する。

【００３０】

好ましくは、前記第１の放射光の提供が、放射放出装置を利用するものとされる。

【００３１】

好ましくは、前記放射放出装置は、カラー発光ダイオード、カラーレーザダイオード、白色発光ダイオード、白色レーザダイオード、紫外線発光ダイオード、及び紫外線レーザダイオードからなる群から選択される。

【００３２】

好ましくは、前記第１の放射光の吸収は、フィルタ層内への前記第１の放射光を受け、前記フィルタ層内のルミネセンス材料により第１の放射光に反応する工程とされる。

【００３３】

好ましくは、１つ又は複数の放射光の放出は、フィルタ層内のルミネセンス材料に基づく前記第１の放射光のフィルタ処理、前記フィルタ層内の前記ルミネセンス材料が前記第１の放射光を完全にフィルタ処理したときにおける前記放出される放射光の放出、及び

前記フィルタ層内の前記ルミネセンス材料が前記第１の放射光を部分的にフィルタ処理したときにおける前記合成放射光の放出の工程を有する。

【００３４】

好ましくは、前記放出される放射光又は前記合成放射光の反射は、光ガイドを利用し、該光ガイドが所望の放出される放射光又は所望の合成放射光の強さを提供するために均一な範囲を有する反射性表面を有する。

【００３５】

更に、本発明は、第１の放射光を提供する手段、全体的に又は部分的に前記第１の放射光を吸収する手段、前記吸収された第１の放射光に基づき放射光又は合成放射光を放出する手段、前記放出された放射光又は合成放射光を受ける手段、前記放出された放射光又は合成放射光を反射する手段、及び前記放出され反射された放射光又は合成放射光を受ける手段を有することを特徴とする、バックライトを提供するシステムを提供する。

【発明の効果】

【００３６】

本発明は、現在の量産技術よりも優れている多くの利点を提供する。多種類の色を製品に必要とするユーザは、蛍光体を含む層構造の装置を利用することによって、このような設計の融通性による利点を得る。１つの実施形態において、ユーザは、青色のＬＥＤしか必要としない。青色ＬＥＤ装置は、ここに組込まれた蛍光体によって作られたものよりずっと安価である。すなわち装置内に組込まれた光変換蛍光体層を有する種々のタイプのＬＥＤ装置を購入する必要は存在しない。適当な蛍光体を含む層構造の装置によって、合成色を容易に得ることができる。

【００３７】

更に、装置の動作の間に加熱されるＬＥＤから離れて蛍光体層を配置する結果、蛍光体は、熱硬化のために劣化を受けない。それ故に光出力は一層安定である。

【００３８】

更に、内側に組込まれた蛍光体によって作られたＬＥＤ装置は、前述のように駆動電流によって色の変化を示す。このような装置は、代表的に２０ｍＡにおいて「テスト」される。しかしながら、「使用」駆動電流は、２０ｍＡである必要はない。ＬＥＤ製造業者が経済的な理由のためにこれを嫌う場合、装置を「使用」駆動電流までテストすることは、

常にできるとは限らない。それ故に「テスト」及び「使用」電流が異なる場合、予期しない色が得られることがある。

【００３９】

本発明は、必要な色を生じるために、適当な蛍光体を含む層構造の装置を、異なった駆動電流において光源に整合できることを考慮している。従ってこのような装置のユーザは、「使用」駆動電流まで装置をテストするために、ＬＥＤ製造業者に依存する必要はない。

【００４０】

最後に、製造業者は、所望の色に整合させることのできる適当な蛍光体を利用することによって、製品に適当な色を創作することができる。最終製品の色は、ＬＥＤ装置のみによっては量産して供給し、或いはそれを保証することができない。

【発明を実施するための最良の形態】

【００４１】

本発明の前述の及びその他の特徴及び利点は、添付の図面を参照して、以下の詳細な説明から更に明らかになるであろう。詳細な説明及び図面は、制限ではなく、本発明の単なる例示であり、本発明の権利範囲は、特許請求の範囲及びその均等物によって定義されるものである。

【００４２】

明細書を通して且つ特許請求の範囲において、用語「接続される」は、どのような中間装置も含まずに接続されるものの間の直接の物理的又は光学的な接続を意味する。用語「結合される」は、接続されるものの間の直接の物理的又は光学的な接続、或いは１つ又は複数の受動的又は能動的な中間装置を通した間接的な接続のいずれかを意味する。

【００４３】

本発明は、光放出源の色出力の変換に関し、且つ更に特定すれば、所定の部材に含まれるように置かれたルミネセンス材料を利用してバックライトを提供することに関する。本発明によれば、ユーザは、光源及び発光フィルタを提供することによって決定されたバックライトの色を実現することが可能となり、その結果、後に考慮されるように利用すると、ユーザに決定されるバックライトの色が生じる。

【００４４】

図４は、本発明の第１の実施形態によるバックライト装置４００を示す概略的な線図である。図４は、本発明により決定されたバックライト放射光を発生するためのシステムの一例を詳細に示している。バックライトシステム４００は、光源４１０、蛍光体を含ませた層４２０、光ガイド４３０及びレジェンド４４０を有する。

【００４５】

一例において、発光ダイオード（ＬＥＤ）装置とされる光源４１０は、先に図２で詳細に説明したようなスルーホールパッケージを利用する手段とされ得る。本実施形態によれば、光源４１０は、光パイプとも称する光ガイド４３０の一方の端部に配置されている。光源４１０は、光色を有する第１の放射光を放出する。蛍光体を含む層４２０は、光源４１０と光ガイド４３０の間に位置する。蛍光体を含む層４２０は、それが光源４１０から放出される第１の放射光のほとんどすべてを受取るように、光源４１０に光学的に結合される。蛍光体を含む層４２０は、光ガイド４３０にも同様に光学的に結合されている。

【００４６】

その動作によれば、ある種の放射光は、蛍光体を含む層４２０内における蛍光体によって吸収され第２の放射光に変換される。一例において、第２の放射光及び第１の放射光の吸収されない部分の両方は組合わされて、合成色となる合成放射光を形成する。続いて合成放射光は、光ガイド４３０内に向けられる。後述の他例では、第１の放射光は、完全に吸収される。この例では、第２の放射光は、光ガイド４３０内に向けられる。

【００４７】

更に他の例において、光源４１０は、複数のＬＥＤとされる。この例では、第１の放射光は、複数のＬＥＤから放出される放射光の総和を表わす。他の例において、蛍光体を含

む層４２０は、例えば凹状の構造、凸状の構造、及び放射光の目標の調節を可能にするあらゆるその他の構造のように、ユーザが、放射光の放出の方向を調節可能にした構造とされ得る。

【００４８】

他の例では、蛍光体を含む層４２０は、光学的に透明な材料の上にある蛍光体材料の層として実現されている。この例において、第１の放射光の吸収、及び第２の放射光又は合成放射光の放出は、前述のように機能する。

【００４９】

図４に矢印で示すような合成／第２の放射光の均一な照明は、光ガイド４３０内における後続の反射及び屈折を通して得られる。一例において、光ガイド４３０は、ユーザに決定される強さに整合する放射反射の均一な面積を提供するために配置される反射器を含む。一例において、光ガイド４３０は、レジェンド４４０に必要な光の強さを提供するように配置されたドットパターンを有する反射器を含みかつポリカーボネートから製造された光パイプとして実現される。

【００５０】

合成／第２の放射光は、設計により上方向に頂面に向かって放出し、且つレジェンド４４０のためにバックライトとして利用することができる。一例において、レジェンド４４０は、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）として実現される。

【００５１】

蛍光体を含むフィルタを製造するために適当な材料は、光学的に透明なシリコーンである。適当な量の蛍光体は、液体シリコーン内に容易に混合することができる。混合物は、分配することができ、又は均一な厚さの薄い層にスピンすることができ、且つその後硬化させることができる。蛍光体を含む層は、その後分配又はスピンプロセスの間に、所定の寸法又は必要な寸法に切断することができる。シリコーンに加えて、蛍光体は、アクリル、ポリカーボネート、エポキシベースの材料、及び類似の特性を有するその他のあらゆる材料のような光学的に透明なプラスチック材料内に含む又は含浸することもできる。加えて蛍光体は、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエステル、及び類似の特性を有するその他のあらゆる材料のようなプラスチックを利用して、薄膜又は積層体内に製造することもできる。これらのフィルムは、可撓性を有し、所望の形状に加工することもできる。

【００５２】

本発明において、蛍光体が、ＬＥＤ４１０からの第１の放射光によって活性化され、その後第２の放射光を提供するように発光する構成である限り、あらゆる数のＬＥＤ及び蛍光体の組合せを利用することができる。

【００５３】

１つの例において、白色光が望まれる場合、４５０～４８０ｎｍのピーク波長を有する青色ＬＥＤ、及びセリウム活性化されたイットリウムアルミニウムガーネット蛍光体（$Y_2Al_5O_{12}:Ce^{3+}$）を含むフィルタを利用して、適当な組合せを得ることができる。より優れた例において、蛍光体の組成の変形は、いわば第２の放射光を微同調して、異なった第２の放射光を達成することができる。例えばイットリウムの一部の代わりにガドリニウムを添加すれば、赤スペクトルの方向にわずかにピーク放出をシフトする。このような組成は、$(Y_{1-x},Gd_x)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$として示され、ここで０＜ｘ＜１である。追加的に共活性体、プラセオジウムを加えることによって、第２の放射光は、２つのピークを有し、一方はほぼ５７０～５８０ｎｍ及び他方は６１０～６２０ｎｍにある。この蛍光体は、$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Pr^{3+}$と表わされる。

【００５４】

更に、有機ルミネセンス材料も、同様にして利用することができる。他の例において、白色光が望まれる場合、４５０～４８０ｎｍのピーク波長を有する青色ＬＥＤ、及び化学的に$C_{19}H_{17}N_3$として表わされるＤＣＭ（４－ジシアンメチレン－２－メチル－６－（ｐ－ジメチルアミノスチリル）－４Ｈ－ピラン）によって含まれたフィルタを利用し

て、適当な組合せを得ることができる。このような有機材料は、米国フロリダ州Fort Lauderdale のLambda Physik USA 社によって製造されている。

【００５５】

適当な蛍光体を選択することによって、種々の色を得ることができる。１つの例において、ユーロピウム活性化されたストロンチウム　チオガレート（Ｔｈｉｏｇａｌｌａｔｅ）蛍光体（$SrGa_2S_4:Eu^{2+}$）は、５１０乃至５３０ｎｍのピーク放出を提供する。このような蛍光体を含むフィルタを青色ＬＥＤとともに利用すれば、緑の放射光が得られる。

【００５６】

他の例において、ストロンチウム　サルファイド（$SrS:Eu^{2+}$）又はカルシウム　ストロンチウム　サルファイド［（ＣａＳｒ）Ｓ：Eu^{2+}］のようなユーロピウム活性化されて蛍光体は、蛍光体を含む層４２０において利用される。このような蛍光体を青色ＬＥＤとともに利用すると、６１０～６３０ｎｍにピークを有する赤い放射光が得られる。

【００５７】

追加的に蛍光体の組合せを利用することができる。例えばユーロピウム活性化されたストロンチウム　チオガレート蛍光体（$SrGa_2S_4:Eu^{2+}$）は、ストロンチウム　サルファイド（$SrS;Eu^{2+}$）又はカルシウム　ストロンチウム　サルファイド［（ＣａＳｒ）Ｓ：Eu^{2+}］蛍光体と組合せることができる。これらの蛍光体組合せの結果、青色ＬＥＤとともに利用すれば、白色放射光が生じる。第１の青い放射光は、第２の緑の放射及び第３の赤い放射とともに、合成放射光を決定する。蛍光体の間において種々の重量混合比を利用することによって、種々の色を得ることができる。

【００５８】

更に他の実施例で前述のように、第２の放射光は、蛍光体を含む層４２０から放出するように望まれる唯一の放射光とされることができる。この例では、蛍光体を含む層４２０は、第１の放射光のすべてを吸収し、且つ続いて第２の放射光だけを放出するように製造することができる。一例において、紫外線（ＵＶ）波長を放出するＬＥＤは、合成放射内にＵＶ放射光を含むことが望ましくないような構成を利用する。この例において、光源４１０は、紫外線（ＵＶ）発光ダイオード（ＬＥＤ）、紫外線（ＵＶ）レーザダイオード、又はその他の類似の発光装置として実現される。

【００５９】

図５は、本発明の他の実施形態によるバックライト装置５００を例示する略図である。図５は、本発明により決められたバックライト放射光を発生するシステムの実施形態を詳細に示している。バックライト装置５００は、光源５１０、蛍光体を含む層５２０、空洞５３０、光ガイド４３０及びレジェンド４４０を有する。図４に示すものと類似の部品は、同じ参照符号を有し、同様に作用する。

【００６０】

図５において、光源５１０、蛍光体を含む層５２０及び光ガイド４３０は、放射光の伝達を増強するように物理的に結合されている。一例において、蛍光体を含む層５２０は、前述のような可撓性を有する柔軟な材料から製造されている。一例において、蛍光体を含む層５２０は、ＬＥＤのような光源５１０の形に適合して製造されている。この例では、スロットとも称する空洞５３０は、光ガイド４３０の放射光受け端に形成され、その中に、蛍光体を含む層５２０及び光源５１０両方がエポキシのような適当な接着剤によって確実に固定されるように構成される。その結果、この時潜在的に放射光が透過する割合が一層高められ、それによりレジェンド４４０に、即ち全体としてバックライト装置５００に追加的な（より照度の高い）照明を提供する。

【００６１】

所定部材に含まれたルミネセンス材料を利用してバックライトを提供する前述の方法及びその実現により、実用的な方法及び構成が実現される。これらの方法及び構成は、含まれるルミネセンス材料を利用してバックライトを提供するための１つの可能なアプローチ

を例示している。本発明に対して種々のその他の実現及び変形が、当業者にとって考えられることができ、これらの実現及び変形は、特許請求の範囲に述べるような本発明の権利範囲内に含まれるものである。

【００６２】

本発明は、その精神又は基本的な特性から外れることなく、その他の特定の形において実施することができる。記載された実施例は、あらゆる点において例示として考えるだけのものであり、かつ限定と考えるものではない。

【図面の簡単な説明】

【００６３】

【図１】従来のバックライト装置を示す略図である。

【図２】従来のスルーホールパッケージアセンブリを示す略図である。

【図３】従来の他のバックライト装置を示す略図である。

【図４】本発明の一つの実施形態によるバックライト装置を示す略図である。

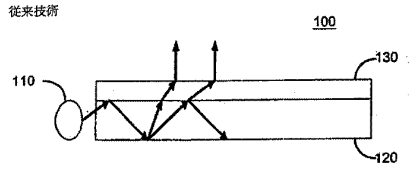
【図５】本発明の他の実施形態によるバックライト装置を示す略図である。

【符号の説明】

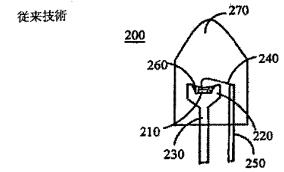
【００６４】

４００　バックライト装置
４１０、５１０　光源
４２０、５２０　蛍光体を含む層
４３０　光ガイド
４４０　レジェンド
５００　バックライト装置
５３０　空洞

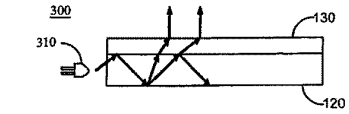
【図１】



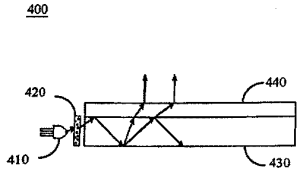
【図２】



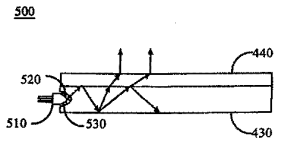
【図３】



【図４】



【図５】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
	Ｆ２１Ｙ 101:02	

(72)発明者　ウェン・ヤー・オー
マレイシア　ペナン　タンジャング・トコン　フラット・ウダ　エフ－０－１１

Ｆターム(参考) 2H038 AA54 BA07 BA10
5F041 AA09 AA12 AA44 EE25
5F073 BA09 EA04 EA15 EA28

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-156531
(43)Date of publication of application : 31.05.2002

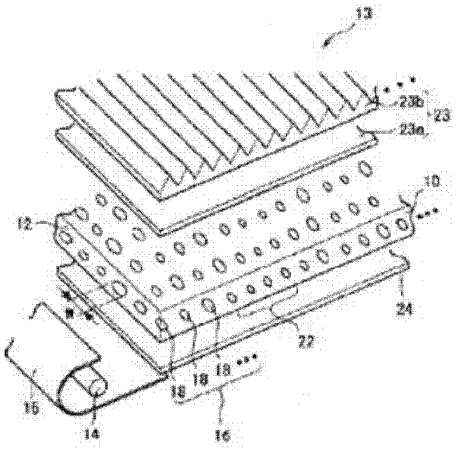
(51)Int.Cl. G02B 6/00
F21V 8/00
G02F 1/13357
G09F 9/00
// F21Y103:00

(21)Application number : 2000-355901
(22)Date of filing : 22.11.2000

(71)Applicant : YUKA DENSHI CO LTD
MITSUBISHI CHEMICALS CORP
(72)Inventor : SUGA YOSHINORI

(54) LIGHT TRANSMISSION BODY AND SURFACE LIGHT SOURCE DEVICE USING THE SAME AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To solve problems of uneven brightness and deteriorated appearance hindering practical application with respect to a light transmission body technique without printing which is completely imperfect as a means for a backlight light source of a large-sized liquid crystal display(LCD) device although the technique is essentially effective in brightness heightening and further is immeasurably effective in simplifying a manufacturing process, to provide the light transmission body with practical optical characteristics, a surface light source device using the same and the LCD device.
SOLUTION: In the light transmission body 10 used by making a surface a light emission surface 11, by providing a light extraction mechanism 16 composed of a pattern formed with recessing or projecting parts with nearly identical depths and further by arranging a light source 14 on a side end part 12, a curve expressing a relation between a distance from the side end part 12 with the arranged light source 14 and an area occupied with the pattern per unit region at each distance is characterized by being expressed with a curve having the minimum value in 0.15L-0.6L range when a length of a line segment extending from the side end part with the arranged light source to an opposite side end part in a direction vertical to the plane is expressed as L.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号
特開2002－156531
（P2002－156531A）
(43)公開日　平成14年５月31日(2002.5.31)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード(参考)
Ｇ０２Ｂ　6/00	３３１	Ｇ０２Ｂ　6/00	３３１	２Ｈ０３８
Ｆ２１Ｖ　8/00	６０１	Ｆ２１Ｖ　8/00	６０１Ｃ	２Ｈ０９１
Ｇ０２Ｆ　1/13357		Ｇ０９Ｆ　9/00	３３６Ｊ	５Ｇ４３５
Ｇ０９Ｆ　9/00	３３６	Ｆ２１Ｙ 103:00		
// Ｆ２１Ｙ 103:00		Ｇ０２Ｆ　1/1335	５３０	

審査請求　未請求　請求項の数７　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2000－355901(P2000－355901)

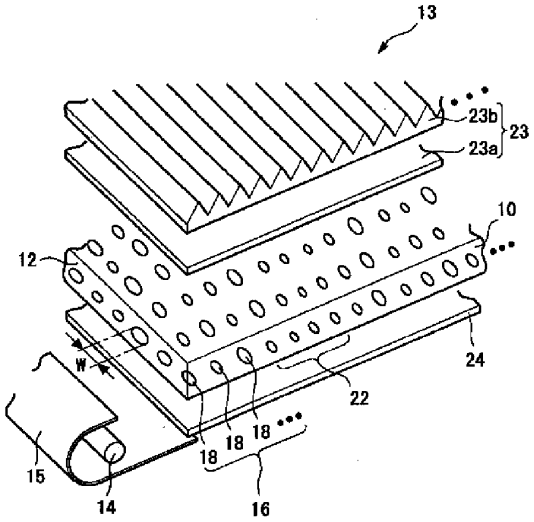
(22)出願日　平成12年11月22日(2000.11.22)

(71)出願人　393032125
油化電子株式会社
東京都港区芝五丁目31番19号
(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目５番２号
(72)発明者　菅　義訓
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社四日市事業所内
(74)代理人　100089244
弁理士　遠山　勉　（外２名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　導光体及びこれを用いた面光源装置と液晶ディスプレイ装置

(57)【要約】
【課題】　本質的には高輝度化に有効であり、且つ製造工程の簡略化に絶大な効果が得られる技術でありながら、大型液晶ディスプレイ装置のバックライト光源手段としてはまったく未完成であった、印刷レス導光体技術に関し、実用化の妨げとなっていた輝度ムラや外観の悪化を解決し、実用的な光学特性を有する導光体及びこれを用いた面光源装置と液晶ディスプレイ装置を提供すること。
【解決手段】　一表面を光出射面１１とし、ほぼ同一深度の凹状部又は凸状部で形成されたパターンからなる光取り出し機構１６が設けられ且つ一側端部１２に光源１４を配設して使用される導光体１０において、光源１４が配設された一側端部１２からの距離と各距離におけるパターンの単位領域当たりに占める面積の関係とを表す曲線は、光源が配設される一側端部からその面に垂直な方向に相対する側端部まで伸長する線分の長さをＬとした時に、０．１５Ｌ～０．６Ｌの間に極小値を有する曲線で表されることを特徴とする。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　一表面を光出射面とし、多数のほぼ同一深さの凹状部又は凸状部で形成される光取り出し機構が設けられ且つ一側端部に光源を配設して使用される導光体において、

前記光源が配設された前記一側端部からの距離と各距離における前記凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積との関係を表す曲線は、前記光源が配設される前記一側端部からその面に相対する側端部まで伸長する線分の長さをＬとした時に、０．１５Ｌ～０．６Ｌの間に極小値を有する曲線であることを特徴とする導光体。

【請求項２】　前記線分の長さの中点をＭとし、前記光源が配設される前記一側端部に相対する側端部と前記線分との交点をＫとした時に、

前記光源が配設された前記一側端部からの距離と、各距離における前記凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積の関係は、点Ｍ～Ｋまでの区間は最小自乗法によって下式から得られた曲線にほぼ沿った曲線として表され、

【式１】

$$D(x)=\frac{1}{[c(L-x)]^{1/\beta}+1/DK}$$

Ｄ（ｘ）：位置ｘでのドット配置密度、

ＤＫ：位置Ｋでのドット配置密度

ｃ：定数、β：指数

且つ、前記曲線の前記光源が配設された前記一側端部の近傍において前記凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積が外挿入値（計算値）を上回っていることを特徴とする請求項１に記載の導光体。

【請求項３】　前記導光体は線分に沿った縦断面形状において、ほぼ楔形であり、前記光源が配設された前記一側端部からの距離が大きくなるに従って徐々に厚みが薄くなる形状とされ、

且つ前記指数βは０．３～０．８の範囲とされていることを特徴とする請求項２に記載の導光体。

【請求項４】　前記光源が配設された前記一側端部の近傍における前記凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積は、前記計算された曲線の前記一側端部近傍における外挿値の１５０％以上とされていることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の導光体。

【請求項５】　前記パターンは突起量２００μｍ以下のほぼ同一形状の突起部とされ且つ該突起部の縦断面形状はテーパー状とされていることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の導光体。

【請求項６】　請求項１～５のいずれかに記載の導光体を用い、前記光源には冷陰極管が用いられ、且つ前記導光体上には少なくとも一枚以上の調光シートが配設されていることを特徴とする面光源装置。

【請求項７】　請求項６に記載の面光源装置をバックライト光源手段とすることを特徴とする液晶ディスプレイ

2

装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は導光体及びこれを用いた面光源装置と液晶ディスプレイ装置に関し、更に詳細には導光体を主たる構成要素とする面光源装置の輝度分布特性や外観等の光学特性を向上させる技術であり、更にこの面光源装置をバックライト光学系として好適に用いた液晶ディスプレイ装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】近時、パーソナルコンピュータ向けモニターや薄型ＴＶ等の表示装置として透過型の液晶表示（ディスプレイ）装置が多用されており、このような液晶表示装置では、通常、液晶素子の背面に面状の照明装置即ちバックライトが配設されている。このバックライトは、冷陰極放電管等の線状光源を面状の光に変換する機構とされている。

【０００３】具体的には、液晶素子の背面直下に光源を配設する方法や、側面に光源を設置し、アクリル板等の透光性の導光体を用いて面状に光を変換して面光源を得る方法（サイドライト方式）が代表的であり、光出射面にはプリズムアレー等からなる光学素子を配設して所望の光学特性を得る機構とされている。

【０００４】このサイドライト方式については、例えば特開昭６１－９９１８７号公報や特開昭６３－６２１０４号公報に開示されている。特に、軽量、薄型という液晶表示装置の一般的特徴をより有効に引き出すためには、バックライトを薄くすることができるサイドライト方式の利用が好適であり、携帯用パーソナルコンピュータ等の液晶表示装置にはサイドライト方式のバックライトが多く使用されている。

【０００５】これらサイドライト方式のバックライトにおいては、特開平３－９３０４号公報に開示されているように、チタニヤやシリカを含有した光拡散性のインキをスクリーン印刷し、光源からの距離に応じて占有面積を徐々に密度が高まるようにパターニングすることによって輝度ムラを調整して大面積液晶ディスプレイ装置においても表示面内で輝度ムラが小さくなるように補正し、実用に供されてきた。

【０００６】更に、近年、光利用効率の向上やインキ印刷工程の簡略化の目的で、アクリル樹脂等からなる導光体の表面に凹凸加工や粗面加工等を施して直接光取り出し機構を形成し、インキ印刷工程を省略する、いわゆる印刷レス型導光体が主流になりつつある。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらバックライトに要求される性能は、近似、益々高度化する方向にあるが、特に、ノート型パソコンや据え置き型のパーソナルコンピューター用モニター表示装置、及び大画面薄型ＴＶでは、一般的には透過型フルカラー液晶

ディバイスが用いられている。

【０００８】こうした用途に用いられる液晶パネルでは、画像品質に極めて高いものが要求されるが、この様な大型且つ高品質が要求されるバックライトに前述の印刷レス型導光体を適用しようとすると、従来方式の印刷型導光体に比べて輝度ムラの修正が極めて困難になり、実用的ではなかった。

【０００９】すなわち、大画面液晶パネルに用いられるサイドライト方式バックライトではドット形状等のパターニングからなる表面形状を精密に制御することによって光の出射効率をコントロールする方策が一般的であるが、従来用いられていた印刷型導光体と同一のパターニング設計を用いていたのでは、まったく実用的な輝度ムラを得ることはできず、印刷レス型導光体技術の大型化に妨げとなっていた。

【００１０】本発明の目的は、かかる従来の問題点を解決するためになされたもので、本質的には高輝度化に有効であり、且つ製造工程の簡略化に絶大な効果が得られる技術でありながら、大型液晶ディスプレイ装置のバックライト光源手段としてはまったく未完成であった、印刷レス導光体技術に関し、実用化の妨げとなっていた輝度ムラや外観の悪化を解決し、実用的な光学特性を有する導光体及びこれを用いた面光源装置と液晶ディスプレイ装置を提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】本発明は導光体であり、前述した技術的課題を解決するために以下のように構成されている。すなわち、本発明は、一表面を光出射面とし、多数のほぼ同一深さの凹状部又は凸状部で形成される光取り出し機構が設けられ且つ一側端部に光源を配設して使用される導光体において、光源が配設された一側端部からの距離と各距離におけるパターンの単位領域当たりに占める面積との関係を表す曲線は、光源が配設される一側端部からその面に相対する側端部まで伸長する線分の長さをＬとした時に、０．１５Ｌ～０．６Ｌの間に極小値を有する曲線であることを特徴とする。

【００１２】〈本発明における具体的構成〉本発明の導光体は、前述した必須の構成要素からなるが、その構成要素が具体的に以下のような場合であっても成立する。その具体的構成要素とは、線分の長さの中点をＭとし、光源が配設される一側端部に相対する側端部と線分との交点をＫとした時に、光源が配設された一側端部からの距離と、各距離におけるパターンの単位領域当たりに占める面積の関係は、点Ｍ～Ｋまでの区間は最小自乗法によって下式から得られた曲線にほぼ沿った曲線として表され、

【式２】

$$D(x)=\frac{1}{[c(L-x)]^{1/\beta}+1/DK}$$

Ｄ（ｘ）：位置ｘでのドット配置密度、

ＤＫ：位置Ｋでのドット配置密度

ｃ：定数、β：指数

且つ、曲線の光源が配設された一側端部の近傍において凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積が外挿入値（計算値）を上回っていることを特徴とする。光源が配設された側端部近傍における外挿入値とは、上記式により得られた曲線の光源近くの計算値を意味する。

【００１３】このような特徴を備える本発明の導光体において、この導光体の形状を、光源が配設された一側端部からの距離が大きくなるに従って徐々に厚みが薄くなる楔形状とすることが好ましく、その際に指数βは０．３～０．８の範囲とされることが好ましい。

【００１４】また、本発明の導光体では、光源が配設された一側端部近傍における凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積として、計算された曲線の一側端部近傍における外挿値の１５０％以上とされていることが好ましい。

【００１５】更に、本発明の導光体では、パターンが突起量２００μｍ以下のほぼ同一形状の突起部で形成され且つこの突起部の縦断面形状がテーパー状とされていることが好ましい。

【００１６】更にまた、本発明は、前述した特徴を備える導光体を光学系中に用いて構成される面光源装置である。この面光源装置は、前述した導光体を用い、光源には冷陰極管が用いられ、且つ導光体上には少なくとも一枚以上の調光シートが配設されていることを特徴とする。本発明は、前述した特徴を備える面光源装置をバックライト光源手段として用いることで従来の技術的課題を解決した液晶ディスプレイ装置でもある。

【００１７】

【発明の実施の形態】以下、本発明の導光体及びこれを用いた面光源装置と液晶ディスプレイ装置を図に示される実施形態について更に詳細に説明する。図１は本発明の一実施形態に係る導光体１０を用いた面光源装置１３の主要部を概略的に示している。

【００１８】この実施形態に係る導光体１０は、平板状をした透光性の基板から形成され、この導光体１０の一表面は光出射面１１とされ、また一側端部１２は光入射面とされている。この導光体１０を用いた面光源装置１３は、導光体１０の光入射である一側端部１２に沿って線状光源１４が配設されている。

【００１９】この線状光源１４は、一般的には小型化の容易な冷陰極管が用いられるが、本発明ではこれに限定されるものではなく、熱陰極管、ＬＥＤ、ＥＬ素子等の光源も用いることが可能である。また、本発明の面光源

装置では、導光体１０の光入射面１２に沿って１灯以上の光源を配設することもできる。

【００２０】この線状光源１４の周囲にはリフレクタ１５が配設され、線状光源１４から出射した光線をできるだけ無駄なく導光体１０の光入射面１２に入射させる機構とされている。このリフレクタ１５の材質としては光線反射率の高いものであれば特に限定はされないが、例えば、Ａｇ蒸着層を有する金属板、白色のプラスチックフィルム等が好適に用いられる。

【００２１】導光体１０には多数の凹状部又は凸状部で形成された光取り出し機構１６（図７参照）が設けられている。ここで、多数の凹状部又は凸状部は、その単位領域における密度（設置個数）や面積を変えることにより光の取り出し効率を調整する。例えば、光源から離れるに連れ、単位領域当たりの凹状部や凸状部の個数を増加させ、光出射効率を上げ、光出射光量の減衰を補正するようなことが行われる。

【００２２】このような凹状部や凸状部の密度や面積を調整する設計をパターン設計と云い、作られたパターンを設計パターンとか、単にパターンと云う。また、光取り出し機構１６とは、図２に示されるように、導光体１０内を伝搬する光線１７が該光取り出し機構（パターン）に入射した際に、スネルの全反射条件に基づく伝搬条件をもはや満足しなくなり、光線１７を導光体１０の外に取り出す作用をするものである。

【００２３】このような光取り出し機構１６を構成する凹状部又は凸状部からなる光取り出し機構として代表的なものは、上方から見た形状が円形、楕円形、四辺形、三角形等をした多数の凹状又は凸状のドット１８で形成されるもの（パターン）、或いは直線状又は曲線状をした凹状又は凸状の線状部１９で形成されるパターンを挙げることができる。

【００２４】図２（ａ）はパターンを形成する凸状のドット１８又は線状部１９の一部の縦断面形状を示し、この凸状ドット１８又は凸状の線状部１９の外周壁面又は外側壁面２０にはテーパーが付けられている。また、図２（ｂ）はパターンを形成する凹状のドット１８又は線状部１９の一部の縦断面形状を示し、この凹状ドット１８又は凹状の線状部１９の外周壁面又は外側壁面２１にはテーパーが付けられている。これら凹状部又は凸状部からなるパターンの形状を微妙に調整することにより、表示面内での輝度ムラを修正するのであるが、このパターニング設計について理論的に考察する。

【００２５】ドットパターン分布関数について、導光体１０内を伝搬する光束を一次元的な流れ場として捉え、全光束量の保存側と輝度分布が一定となる条件から、光源１４からの距離に対して一般的にドットパターン分布が満足すべき条件を求めると、

ある単位領域ｎが導光体内を伝搬する光線を出射する比率：σn

全投入光量：Ａ

差分化した単位領域の数：１ｎ

とすれば、（単位領域ｎにおいて出射する光量）＝σn １ｎで与えられる。ここで、１ｎは、

【式３】

$$I_n = (1-\sigma_{n-1})I_{n-1} = \ldots = \prod_{k=1}^{n-1}(1-\sigma_k)A \cdots (1)$$

であるから、全光束量の保存条件から

【式４】

$$\sum_{n=1}^{N}\sigma_n I_n = \sum_{n=1}^{N}\sigma_n \prod_{k=1}^{n-1}(1-\sigma_k)A = A$$

$$\therefore \sum_{n=1}^{N}\sigma_n \prod_{k=1}^{n-1}(1-\sigma_k) = 1 \cdots (2)$$

と与えられる。

【００２６】すなわち、（２）式は出射比率σｎで表した全光束量の保存条件である。単位領域ｎにおいてパターニングの占める面積をζｎとすると、

【式５】

$$\sigma_n = c \cdot \zeta_n^{\beta} = c \cdot s_n \cdots (3)$$

【００２７】ｃは導光体の厚みや、円形、四辺形といったドットパターンの形状等によって定まる定数、βはドットパターン面積に対する出射光量の応答指数である。ここで、従来の白色インキ等を多数のドット状にしてパターン化して印刷する印刷型導光体であれば、同一の流入光量で比較した場合に導光体外に取り出される出射光量はほぼ印刷パターン（ドット）の占める面積に比例することになるため指数βの値はほぼ１．０とされる。

【００２８】（３）式を（２）式に代入して、

【式６】

$$c\sum_{n=1}^{N}s_n \prod_{k=1}^{n-1}(1-cs_k) = 1 \cdots (4)$$

が得られる。

【００２９】次に、各単位領域での輝度分布、すなわち出射光量が一定である条件から、

【式７】

$$\sigma_1 I_1 = \sigma_2 I_2 = \ldots = \sigma_N I_N \cdots (5)$$

（１）式及び（３）式から、

【式８】

$$cs_1A = cs_2(1-cs_1)A = \ldots = cs_N\prod_{k=1}^{N-1}(1-\sigma_k)A$$

$$\therefore s_1 = s_2(1-cs_1) = \ldots = s_n\prod_{k=1}^{n-1}(1-cs_k) = \ldots = s_N\prod_{k=1}^{N-1}(1-cs_k)\cdots(6)$$

【００３０】すなわち、（６）式は各単位領域でのドットパターンの占める面積で表した輝度分布一定条件である。ここで、

【式９】

$$s_2 = \frac{s_1}{1-cs_1}$$

$$s_3 = \frac{s_2}{1-cs_2} = \frac{\frac{s_1}{1-cs_1}}{1-c\frac{s_1}{1-cs_1}} = \frac{s_1}{1-2cs_1}\cdots$$

$$s_n = \frac{s_1}{1-(n-1)cs_1}$$

＊の関係から、

【式１０】

$$1-cs_k = 1-c\frac{s_1}{1-(k-1)cs_1} = \frac{1-kcs_1}{1-(k-1)cs_1}$$

より、

【式１１】

$$\prod_{k=1}^{n-1}(1-cs_k) = (1-cs_1)\cdot\frac{1-2cs_1}{1-cs_1}\cdot\frac{1-3cs_1}{1-2cs_1}\cdots\frac{1-(n-1)cs_1}{1-(n-2)cs_1} = 1-(n-1)cs_1\cdots(7)$$

（７）式を（４）式に代入して、

※ ※【式１２】

$$c\sum_{n=1}^{N}s_n\prod_{k=1}^{n-1}(1-cs_k) = c\sum_{n=1}^{N}s_n[1-(n-1)cs_1] = c(1+cs_1)\sum_{n=1}^{N}s_n - c^2s_1\sum_{n=1}^{N}ns_n = 1\cdots(8)$$

ここで、

★ ★【式１３】

$$\sum_{n=1}^{N}s_n = \sum_{n=1}^{N}\frac{s_1}{1-(n-1)cs_1} = -\frac{1}{c}\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{n-(\frac{1}{cs_1}+1)} = -\frac{1}{c}I$$

$$\sum_{n=1}^{N}ns_n = \sum_{n=1}^{N}\frac{ns_1}{1-(n-1)cs_1} = -\frac{1}{c}\sum_{n=1}^{N}\left[\frac{\frac{1}{cs_1}+1}{n-(\frac{1}{cs_1}+1)}+1\right] = -\frac{N}{c}-\frac{1}{c}(\frac{1}{cs_1}+1)I$$

ただし、

☆であるから（８）式は

【式１４】

$$\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{n-(\frac{1}{cs_1}+1)} = I$$

【式１５】

☆

$$c\sum_{n=1}^{N}s_n\prod_{k=1}^{n-1}(1-cs_k) = c(1+cs_1)(-\frac{I}{c})-c^2s_1\left[-\frac{N}{c}-\frac{1}{c}(\frac{1}{cs_1}+1)I\right] = cs_1N = 1\cdots(9)$$

従って

【式１６】

$$s_1 = \frac{1}{cN}$$

$$s_2 = \frac{s_1}{1-cs_1} = \frac{1}{c(N-1)} \cdots$$

$$s_n = \frac{s_1}{1-(n-1)cs_1} = \frac{1}{c(N-n)} \cdots (10)$$

より

【式１７】

$$\zeta_n = \frac{1}{[c(N-n)]^{1/\beta}} \cdots (11)$$

すなわち、境界条件からドット配置密度は、

【式１８】

$$D(x) = \frac{1}{[c(L-x)]^{1/\beta} + 1/DK} \cdots (12)$$

Ｄ（ｘ）：位置ｘでのドット配置密度、
ＤＫ：位置Ｋでのドット配置密度
ｃ：定数、β：指数
と表されることが解る。

【００３１】実際に式（１２）は図５のグラフに示されるように従来用いられていた印刷型導光体に印刷されるパターン変化を極めて良く再現するものであり、前述の通りβ＝１．０として、定数ｃを適当に定めることでパターン設計することが可能であった。なお、従来用いられていた印刷型導光体に印刷されるパターン変化の態様を示す図５のグラフでは、定数ｃは０．０１４２であり、ｘ＝０の値Ａ、Ｂを基準として、（値Ｂ／値Ａ）×１００．０から、光源が配設された導光体の一側端部のパターン構成要素の面積は１０４％ほど大きな値とされている。

【００３２】しかしながら、本発明に見られるほぼ同一深度の凹状部又は凸状部からなるパターンを光取り出し機構１６とする導光体１０では、状況がまったく異なるのであり、指数βは１．０よりも小さな値をとる必要が生じる。これは、ほぼ同一深度の凹状部又は凸状部からなるパターンの場合には、図２に示されるように、凸状部の外周壁面又は外側壁面２０又は凹状部の内周壁面又は内側壁面２１から取り出される光線がかなりの割合を占めるからであり、このモードで出射する光線の取り出し効率は、概略、凹状部又は凸状部からなるパターンの面積ではなく、該パターンの光入射面１２に平行な方向の長さ（例えば、図１にＷで示す長さ）が大きくなれば光出射光量が多くなるからである。

【００３３】すなわち、指数βを１．０よりも小さな値としてパターニング分布関数を決定することが、本発明に見られる凹状部又は凸状部からなるパターンを光取り出し機構１６とする導光体１０において、高い精度の輝度ムラを実現するために極めて重要な役割を果たすのである。より具体的には、βは０．３～０．８の範囲、より好ましくは０．３５～０．７５の範囲、更に好ましくは０．４～０．７の範囲から選択される。

【００３４】ここで、微細な凹形状又は凸形状を実現するため、レジストマスキングによるエッチング加工やサンドブラスト加工等を用いた場合には、一般にパターニング開口部の大小によって僅かに深度差が生じる場合があるが、これらに由来する深度差は本発明においては除外して考え、ほぼ同一深度の凹状部又は凸状部として扱うこととする。

【００３５】また、本発明の凹状部又は凸状部で形成されるパターンからなる光取り出し機構１６を有する導光体１０は、表面に凹加工又は凸加工を施した金型を用いた射出成型法によって得るのが、生産性や品質の点から最も好適であるが、このような凹状部又は凸状部からなるパターンの転写性の問題を考慮してパターニングを調整する必要がある。

【００３６】すなわち、従来型の印刷導光体とは異なり、光源１４が配設された一側端部１２からの距離と凹状部又は凸状部からなるパターンの占める面積との関係は、一側端部１２から離れるに従って緩やかに、一旦、漸減する変化を与える必要があり、光源１４が配設される一側端部１２からその面に垂直な方向に相対する側端部まで伸長する線分（図３及び図４を参照）の長さをＬとした時に、０．１５～０．６Ｌ、より好ましくは０．２Ｌ～０．５Ｌの範囲、更に好ましくは０．２５Ｌ～０．４５Ｌの範囲に凹状部又は凸状部の占める割合の極小値（図１でこの極小域を符号２２で示す）を有するようにパターンの分布関数を定める必要があるのである。

【００３７】より具体的には、式（１２）を用いて、長さＬなる線分の中点をＭとし、この線分と光源１４が配設される一側端部１２に相対する側端部との交点をＫ（図４を参照）とした時に、光源１４が配設された一側端部１２からの距離と、各距離における凹状部又は凸状部からなるパターンの単位領域あたりに占める面積との関係は、点Ｍ～Ｋまでの区間は最小自乗法によって式（１２）から得られた曲線にほぼ沿った曲線として表され、且つ図６のグラフに示されるように、該曲線の光源１４が配設された一側端部１２近傍における外挿値（Ｍ～Ｋまでを式（１２）にあてはめた曲線のｘ＝０での値）は、実際の凹状部又は凸状部の単位領域当たりに占める面積より上回っているように曲線形状を定める必要があるのである。

【００３８】さらに具体的には、光源１４が配設された一側端部１２の近傍での凹状部又は凸状部からなるパターンの単位領域あたりに占める凹状部又は凸状部の面積は、Ｍ～Ｋまでのパターン変化を式（１２）にあてはめた（フィッティングした）曲線のｘ＝０での値を基準として１５０％以上、好ましくは１７０％以上、更に好ま

しくは２００％以上とされるのである。

【００３９】特に、製造容易性や光学特性の制御性で優れているのは凸状部からなる光取り出し機構１６であり、これら多数の凸状のドット１８が図７（ａ）～図７（ｄ）に示される形状のようにパターニングされている態様が好ましい。すなわち、図７（ａ）～図７（ｄ）はそれぞれ各ドット１８が平面的に見て楕円形、四辺形、菱形、三角形の微細な凸状部からなるパターンを示している。

【００４０】この他にも図７（ｅ）及び図７（ｆ）にそれぞれ示されるように平面的に見て格子状或いはストライプ状のパターンを凸状の線状部１９により形成したもの等も実施可能である。突起量は好ましくは１～２００μｍ以下、より好ましくは２～１００μｍ以下とされる。また、突起部の縦断面形状は形離れ性の観点から、図２に示されるようにテーパー状となっていることが好ましい。

【００４１】本発明の好ましい態様においては、導光体１０上には拡散シート２３ａやプリズムシート２３ｂに代表される調光シート２３が配設されて面光源装置１３が構成される。これらは、いずれも樹脂材料によって得られ、特にアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、又は環状ポリオレフィン系樹脂が好適に用いられ、プリズムアレー等の光学素子群はアクリル系樹脂に代表される公知の熱硬化性、若しくは光硬化性樹脂によって形成される。

【００４２】また、本発明の面光源装置を透過型液晶表示パネルの背面に配設することで、液晶ディスプレイ装置が得られる。ここで、液晶パネルとは液晶分子の電気光学効果、すなわち光学異方性（屈折率異方性）、配向性等を利用し、任意の表示単位に電界印加或いは通電して液晶の配向状態を変化させ、光線透過率や反射率を変えることで駆動する、光シャッタの配列体である液晶セルを用いて表示を行うものをいう。

【００４３】具体的には、透過型単純マトリクス駆動スーパーツイステッドネマッチクモード、透過型アクティブマトリクス駆動ツイステッドネマッチクモード、透過型アクティブマトリクス駆動インプレーンスイッチングモード、透過型アクティブマトリクス駆動マルチドメインヴァーチルカルアラインモード等の液晶素子が挙げられる。

【００４４】本発明により、印刷レス導光体を用いた液晶ディスプレイ装置について、実用化の妨げとなっていた輝度ムラや外観の悪化を解決し、実用上差し支えない光学特性を実現することができるようになるのであり、高輝度、且つ製造工程の簡略化された液晶ディスプレイ装置を提供することが可能となるのである。

【００４５】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。（実施例）図１に示した構造の面光源装置１３を製造した。導光体１０として２８９．０×２１７．５ｍｍ、厚みが厚肉部２．４ｍｍ、薄肉部０．８ｍｍなる短辺方向に厚みが変化する楔形のアクリル樹脂板を使用し、厚肉側の長辺部分に管径２．２ｍｍなる冷陰極管からなる線状光源１４を配設し、該冷陰極管の周囲をリフレクタ１５にて覆った。

【００４６】導光体１０には、開口部が円形の凸状部からなる光取り出し機構１６が、ピッチ０．４ｍｍ、平均深度２５μｍとして設けられた。該凸状部の形成には定法のフォトエッチングによって得られたステンレス製スタンパが用いられている。

【００４７】冷陰極管からなる線状光源１４が配設された一側端部１２からの距離と、各距離における凹状部又は凸状部からなるパターンの面積の関係を、図６の特性図に示す如く、光源から遠い領域においては式（１２）に曲線形状がフィットした変化とし（ｃ＝０．０２８７、β＝０．５９）、更に光源に近い領域については凸状部の転写性の低下を考慮して、式（１２）から上方に外れる変化を与えて輝度ムラを均一化した。式（１２）の光源が配設された一側端部での値（ｘ＝０での値Ａ、Ｂ）を基準として、（値Ｂ／値Ａ）×１００．０から、線状光源１４が配設された一側端部１２の凸状部の面積は３２９％ほど大きな値とされている。

【００４８】図１に示されるように導光体１０の光出射面１１とは反対側には反射シート２４を配置し、この反射シート２４にはポリエステル製白色反射シート（東レ製、ルミラーＥ６０Ｌ）を用い、導光体１０の上面（光出射面側）には拡散シート２３ａ（ツジデン製、Ｄ１２４）、プリズムシート２３ｂ（３Ｍ製、ＢＥＦＩＩ及びＢＥＦＩＩＩ）を配設して面光源装置１３を構成した。

【００４９】管電流が一定となるようにして、専用インバータユニットを用いて冷陰極管を点灯し、該面光源装置１３上に透過型液晶パネル（図示せず）を配設して固定し液晶ディスプレイ装置とした。表示面内での暗部は認められず、極めて輝度ムラに優れた表示画像を得ることが可能となった。また、等間隔にサンプリングした面内２５点で輝度ムラを輝度計（トプコム製ＢＭ－７）を用いて測定した結果、平均輝度１６３ｎｉｔ、輝度ムラ（最小値／最大値×１００．０％）７４％が得られ、実用上問題のない特性であった。

【００５０】（比較例）前述した実施例記載の導光体を用い、各距離における凹状部又は凸状部からなるパターンの面積の関係をβ＝１．０として式（１２）にフィットし、光源に近い領域についても凸状部の転写性の低下を考慮せず、式（１２）にフィットした変化としたことの他は実施例と同様にして輝度ムラを均一化した。

【００５１】表示面内には外周部に暗部が認められ、ムラの目立つ表示画像であった。また、等間隔にサンプリングした面内２５点での輝度ムラを輝度計（トプコム製

ＢＭ－７）を用いて測定した結果、平均輝度１５９ｎｉｔ、輝度ムラ（最小値／最大値×１００．０％）５８％となり、輝度ムラの値が低すぎるため、実用上問題であった。

【００５２】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、本質的には高輝度化に有効であり、且つ製造工程の簡略化に絶大な効果が得られる技術でありながら、大型液晶ディスプレイ装置のバックライト光源手段としてはまったく未完成であった、印刷レス導光体技術に関し、実用化の妨げとなっていた輝度ムラや外観の悪化を解決し、実用的な光学特性を有する導光体及びこれを用いた面光源装置と液晶ディスプレイ装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の一実施形態に係る面光源装置の主要部を概略的に示す部分的な斜視図である。

【図２】図１に示される導光体の表面に形成される光取り出し機構を構成するパターンの構成要素である凸状部及び凹状部を示す部分的な縦断面図である。

【図３】図１に示される本発明の一実施形態に係る面光源装置で用いられる導光体の断面を模式的に示す構成説明図である。

【図４】本発明の面光源装置において光源が配設される側端部に垂直な方向に伸長する線分が相対向する側端部に交わる点Ｋとこの線分の中点Ｍとの位置をそれぞれ示＊す導光体を上方から見た概略的な平面図である。

【図５】印刷型導光体に見られるパターン変化の態様を示す特性図である。

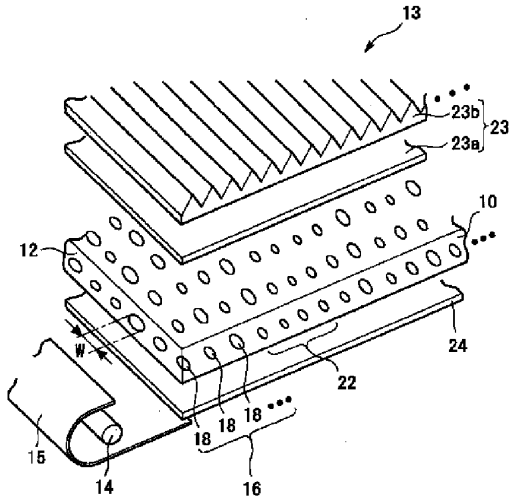
【図６】本発明の面光源装置で用いる印刷レス型導光体に見られるパターン変化の態様を示す特性図である。

【図７】本発明の面光源装置において導光体に設けられるひ光取り出し機構を構成する凸状又は凹状のドット或いは線状部で形成されるパターンを示す平面図である。

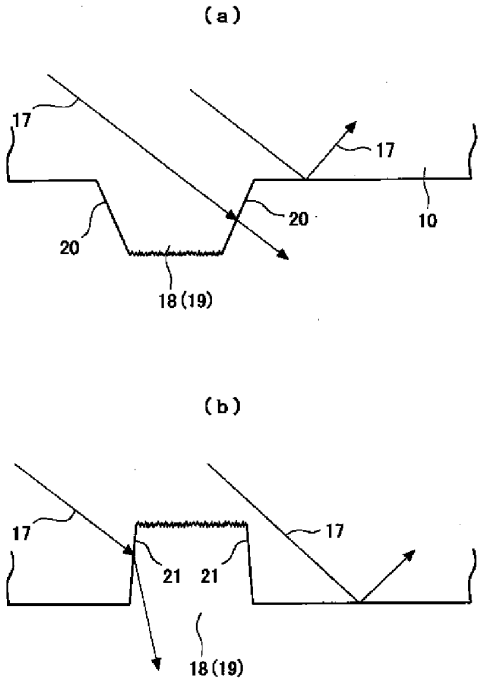
【符号の説明】

１０　導光体
１１　光出射面
１２　側端部
１３　面光源装置
１４　線状光源
１５　リフレクタ
１６　光取り出し機構
１７　光線
１８　凸状又は凹状のドット
１９　凸状又は凹状の線状部
２０　凸状部の外周壁面又は外側壁面
２１　凹状部の内周壁面又は外側壁面
２２　極小域
２３　調光シート
２３ａ　拡散シート
２３ｂ　プリズムシート
２４　反射シート

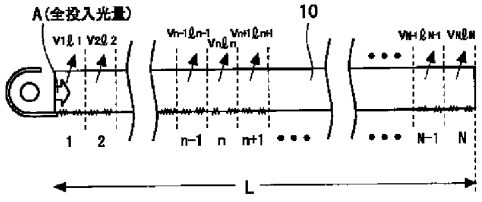
【図１】



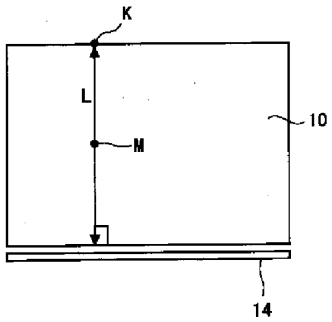
【図２】



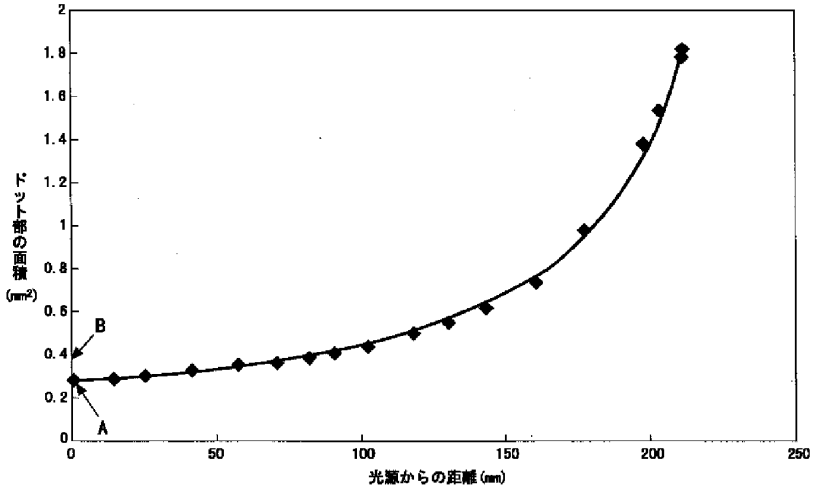
【図３】


A(全投入光量)
10
1
2
n−1
n
n+1
N−1
N
L

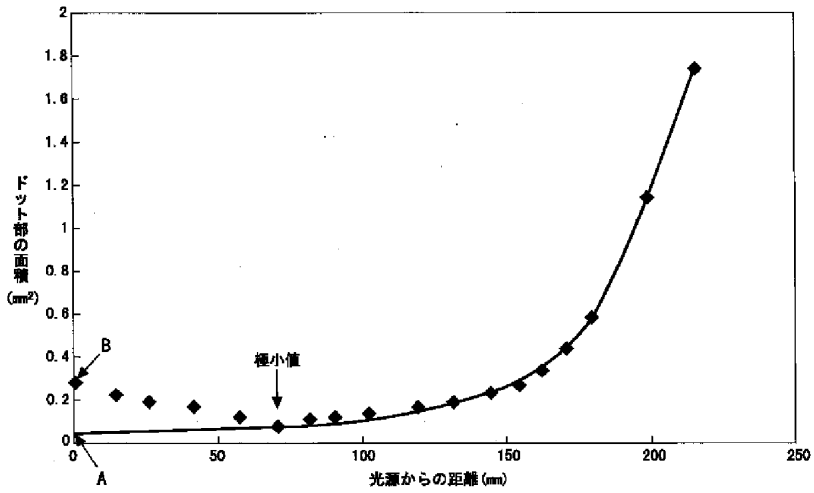
【図４】


K
L
M
10
14

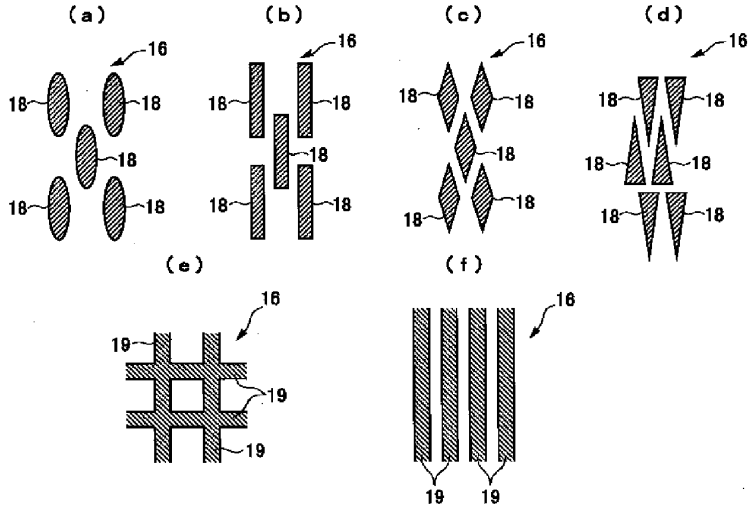
【図５】


2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
(nm²)
B
A
0
50
100
150
200
250
光源からの距離(mm)

【図６】



【図７】



フロントページの続き

Ｆターム(参考)　2H038 AA55 BA06
2H091 FA14Z FA23Z FA32Z FA41Z
FB02 FC25 FD04 GA01 HA07
HA10 KA10 LA18
5G435 AA17 BB12 BB15 EE27 FF06
FF08 GG24 HH04

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-315796
(43)Date of publication of application : 06.11.2003

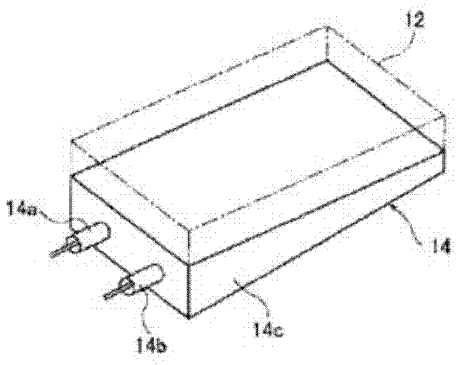
(51)Int.Cl. G02F 1/13357
F21S 2/00
F21V 8/00
// F21Y101:02

(21)Application number : 2002-126005
(22)Date of filing : 26.04.2002

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : YAMAGUCHI AKIRA

(54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY AND MEDICAL IMAGE DISPLAY DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an LCD which can displays a tinge of red with a natural color tinge even when an image having a large tinge of red like an image photographed by an endoscope apparatus is displayed.
SOLUTION: The medical image display device which uses an LCD with a back light uses a red-reinforced back light. Here, as the red-reinforced back light, a back light which guides light from a light source composed of a white light source and a red light source to the liquid crystal panel of the LCD by a light guide plate, a back light provided with a light source configured by uniformly arranging a white light source and a red light source across a diffusion plate right below the liquid crystal panel of the LCD, or a back light which has a white light source arranged across a diffusion plate right below the liquid crystal panel of the LCD and guides the light from a red light source to the diffusion plate through the light guide plate in parallel thereto is suitably used.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号
特開2003－315796
（P2003－315796A）
(43)公開日　平成15年11月６日(2003.11.6)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード(参考)
Ｇ０２Ｆ　1/13357		Ｇ０２Ｆ　1/13357		２Ｈ０９１
Ｆ２１Ｓ　2/00		Ｆ２１Ｖ　8/00	６０１Ｄ	
Ｆ２１Ｖ　8/00	６０１	Ｆ２１Ｙ 101:02		
// Ｆ２１Ｙ 101:02		Ｆ２１Ｓ　1/00	Ｅ	

審査請求　未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全　４　頁）

(21)出願番号　特願2002－126005(P2002－126005)

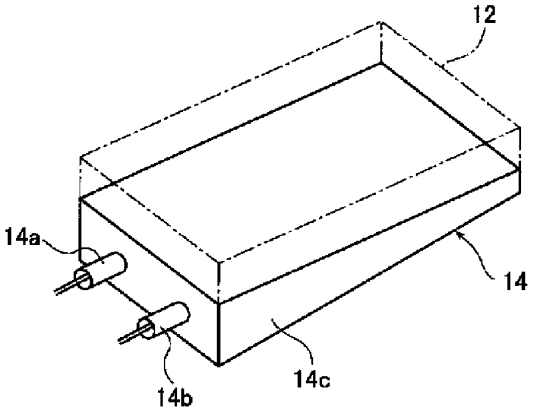
(22)出願日　平成14年４月26日(2002.4.26)

(71)出願人　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者　山口　晃
神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地　富士写真フイルム株式会社内
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔　（外２名）

Ｆターム(参考)　2H091 FA23Z FA31Z FA45Z LA16 LA18

(54)【発明の名称】　液晶表示装置およびこれを用いる医用画像表示装置

(57)【要約】
【課題】内視鏡装置による撮影画像のような、赤みの多い画像を表示する場合にも、この赤味を自然な色味で表示することが可能なＬＣＤおよびこれを用いる医用画像表示装置を提供すること。
【解決手段】バックライト付きＬＣＤを用いる医用画像表示装置において、前記バックライトとして、赤色を補強したものを用いることを特徴とする。ここで、前記赤色を補強したバックライトとしては、白色光源と赤色光源とからなる光源からの光を導光板で前記ＬＣＤの液晶パネルに導くもの，前記ＬＣＤの液晶パネル直下に、拡散板を介して、白色光源と赤色光源とを均一に配置してなる光源を設けたもの，前記ＬＣＤの液晶パネル直下に、拡散板を介して白色光源を配置するとともに、さらに、これと並列に導光板を介して赤色光源からの光を前記拡散板に導くように構成したものが好適に用い得る。



1

【特許請求の範囲】
【請求項１】バックライト付き液晶表示装置（ＬＣＤ）であって、
前記バックライトの主光源として白色光源および補助光源として赤色光源を用い、赤色を補強することを特徴とするＬＣＤ。
【請求項２】バックライト付きＬＣＤを用いる医用画像表示装置であって、
前記バックライトとして、主光源として白色光源および補助光源として赤色光源を用い、赤色を補強したものを用いることを特徴とする医用画像表示装置。
【請求項３】前記バックライトは、白色光源と赤色光源とからなる光源からの光を、導光板で前記ＬＣＤの液晶パネルに導くものであることを特徴とする請求項２に記載の医用画像表示装置。
【請求項４】前記バックライトは、前記ＬＣＤの液晶パネル直下に、拡散板を介して白色光源と赤色光源とを均一に配置し、かつ、前記白色光源の配置密度を、前記赤色光源の配置密度より大きくした光源を設けたものであることを特徴とする請求項２に記載の医用画像表示装置。
【請求項５】前記バックライトは、前記ＬＣＤの液晶パネル直下に、拡散板を介して白色光源を配置するとともに、さらに、これと並列に導光板を介して赤色光源からの光を前記拡散板に導くように構成したことを特徴とする請求項２に記載の医用画像表示装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明はＬＣＤ（液晶表示装置）およびこれを用いる医用画像表示装置に関し、より具体的には、例えば内視鏡撮影装置の画像のような、幾分赤味がかった画像を忠実に再現する際に好適に用い得る医用画像表示装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】近年、省スペース，省エネルギー等の点で、ＣＲＴディスプレイに代わって使用されるようになったＬＣＤ（液晶ディスプレイ）では、さらに薄型化，回路基板の小型化等により、バックライト光源として白色ＬＥＤ（発光ダイオード）を用いるようになってきている。
【０００３】ここで、ＬＣＤのバックライト光源として用いられる白色ＬＥＤというのは、周知のように、図６に示すように、青色ＬＥＤ２０の上に黄色発光する蛍光体２２を被せたものであり、黄色蛍光体２２の厚みを調整することにより、青色ＬＥＤ２０の本来の発光である青色と黄色蛍光体２２の発光である黄色との割合を調整して、白色を得るように構成されているものである。
【０００４】これについて、図を用いて詳細に説明する。図７は、一般的なＧａＮ系白色ＬＥＤの発光スペクトルを示すものである。青色ＬＥＤ２０の本来の発光である青色のピークは約４４０ｎｍ、黄色蛍光体２２の発光である黄色のピークは約５５０ｎｍである。赤色に相当する６５０ｎｍ辺り（図中の点線の円の部分）の発光強度は極めて低い。

2

【０００５】このようなバックライトの色調は、カラー画像、特に内視鏡装置による撮影画像のような赤みの多い画像を表示する場合には、その演色性に問題がある。
【０００６】すなわち、上述の内視鏡装置による撮影画像のような、赤みの多い画像を表示する場合には、この赤味がくすんだ赤色になってしまい、診断に影響する可能性も出てくるという問題である。図７に示す発光スペクトルのような特性を有する白色ＬＥＤを用いる限りは、この問題は解決しない。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、従来の技術における問題を解消し、バックライトの色味を赤味がかったものとしたＬＣＤ、およびこれを用いて、内視鏡装置による撮影画像のような赤みの多い画像を表示する場合にも、この赤味を自然な色味で表示することが可能な医用画像表示装置を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係るＬＣＤは、バックライト付きＬＣＤであって、前記バックライトの主光源として白色光源および補助光源として赤色光源を用い、赤色を補強することを特徴とする。
【０００９】また、本発明に係る医用画像表示装置は、バックライト付きＬＣＤを用いる医用画像表示装置であって、前記バックライトとして、主光源として白色光源および補助光源として赤色光源を用い、赤色を補強したものを用いることを特徴とする。
【００１０】ここで、前記バックライトとしては、白色光源と赤色光源とからなる光源からの光を、導光板で前記ＬＣＤの液晶パネルに導くものが好適に用い得る。
【００１１】また、前記バックライトとしては、前記ＬＣＤの液晶パネル直下に、拡散板を介して、白色光源と赤色光源とを均一に配置し、かつ、前記白色光源の配置密度を、前記赤色光源の配置密度より大きくした光源を設けたものが好適に用い得る。
【００１２】また、前記バックライトとしては、前記ＬＣＤの液晶パネル直下に、拡散板を介して白色光源を配置するとともに、さらに、これと並列に導光板を介して赤色光源からの光を前記拡散板に導くように構成したものが好適に用い得る。
【００１３】さらに、前記バックライトの白色光源として白色ＬＥＤ，赤色光源として赤色ＬＥＤを用いることが好ましい。
【００１４】
【発明の実施の形態】以下、添付の図面に基づいて、本

発明の実施の形態を詳細に説明する。

【００１５】図１は、本発明の一実施形態に係る医用画像表示装置を構成するＬＣＤ１０の概略構成を示す図であり、液晶により画像を表示する液晶パネル１２と、バックライト部１４と、液晶パネル１２のドライバ１６と、インタフェイス（Ｉ／Ｆ）１８から構成される。

【００１６】上述のように構成される、本実施例に係るＬＣＤ１０においては、インタフェイス１８を介して、診断画像の供給源となるＸ線診断装置，ＭＲＩ診断装置，各種ＣＴ装置などの医療用診断装置の画像取得部が接続され、ここから画像データＲが供給される。

【００１７】本実施例に係るＬＣＤ１０において、液晶パネル１２には特に制限はなく、各種のＬＣＤに用いられる公知の液晶パネルが全て利用可能である。また、その動作モードも、ＴＮ（TwistedNematic）モード，ＳＴＮ（SuperTwistedNematic）モード，ＭＶＡ（Multi-domain Vertical Alignment）モードなどの各種の動作モードが使用可能である。

【００１８】また、バックライト部１４は、液晶パネル１２に表示した画像を観察するための、バックライトを射出するものであり、前述のように、赤色を補強したものとなっている、本実施形態の特徴部分である。以下、このバックライト部１４の具体的構成例を説明する。

【００１９】図２は、バックライト部１４の第１の実施例を示すものである。ここでは、光源として、先に説明した白色ＬＥＤに加えて赤色ＬＥＤを用い、これらのＬＥＤからの発光光を、導光板内で十分に拡散させ、均一化して、液晶パネル１２に供給するように構成したものである。

【００２０】すなわち、図２において、１４ａは主光源である白色ＬＥＤであり、１４ｂは前述の赤色を補強するための赤色ＬＥＤを示している。また、１４ｃは光源側から離れるに従って厚みが減少している形状を有する導光板であり、これ自体は、従来公知のものをそのまま用いているものである。

【００２１】本実施例に係るバックライト部１４によれば、白色ＬＥＤ１４ａおよび赤色ＬＥＤ１４ｂからの発光光は、導光板１４ｃ内で十分に拡散され、また、均一化されて、やや赤味を含んだ均一な白色光として、液晶パネル１２に供給され、画像の表示に供される。

【００２２】上記実施例に係るバックライト部１４によれば、簡単な構成で、内視鏡装置による撮影画像のような、赤みの多い画像を表示する場合にも、この赤味を自然な色味で表示することが可能な医用画像表示装置用のＬＣＤを実現することができるという効果が得られる。

【００２３】図３は、バックライト部１４の第２の実施例を示すものである。ここでも、光源として、白色ＬＥＤに加えて赤色ＬＥＤを用い（図３（ａ）参照）、また、その配置については、図３（ｂ）に示すように、同サイズの正六角形を隙間なく並べた状態の各頂点に白色ＬＥＤ１４ａを、上記正六角形の中心に赤色ＬＥＤ１４ｂを、それぞれ配置したものである。

【００２４】そして、上記各白色ＬＥＤ１４ａと赤色ＬＥＤ１４ｂからの発光光を、その上方に設けた拡散板１４ｄを介して十分に拡散させ、均一化して、やや赤味を含んだ均一な白色光として、拡散板１４ｄの上方に位置する液晶パネル１２に供給するというものである。

【００２５】本実施例によっても、簡単な構成で、内視鏡装置による撮影画像のような、赤みの多い画像を表示する場合にも、この赤味を自然な色味で表示することが可能な医用画像表示装置用のＬＣＤを実現することができるという効果が得られる。なお、上述の例に示した白色ＬＥＤ１４ａと赤色ＬＥＤ１４ｂの配置は一例であり、均一な拡散光が得られる範囲内であれば、他の配置を採用してもよいことはいうまでもない。

【００２６】図４は、バックライト部１４の第３の実施例を示すものである。ここでも、光源として、白色ＬＥＤに加えて赤色ＬＥＤを用いているが、それらの配置については、上記２つの実施例の折衷型となっている。すなわち、ここでは、白色ＬＥＤ１４ａについては導光板１４ｃを介さず、赤色ＬＥＤ１４ｂについては導光板１４ｃを介するような配置を採用しているものである。

【００２７】図４の示すところは、赤色ＬＥＤ１４ｂについては、図２に示した例と同様の導光板１４ｃを介する形とし、白色ＬＥＤ１４ａについては上述の導光板１４ｃの上方に適宜分散させて配置するようにすることで、全体として、液晶パネル１２に、やや赤味を含んだ均一な白色光を供給するというものである。

【００２８】上記各実施例において、用いる白色ＬＥＤ１４ａおよび赤色ＬＥＤ１４ｂについては特に限定されることはなく、種々のものが用い得る。図５に、赤色ＬＥＤの具体例として、日亜化学工業（株）の赤色ＬＥＤであるＮＳＰＲの発光スペクトルを示した。なお、導光板１４ｃおよび拡散板１４ｄについても、特に限定はない。

【００２９】なお、上記各実施形態はいずれも本発明の一例を示したものであり、本発明はこれらに限定されるべきものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において適宜の変更または改良を行ってもよいことはいうまでもない。

【００３０】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、バックライトの色味を赤味がかったものとしたＬＣＤ、およびこれを用いて、内視鏡装置による撮影画像のような赤みの多い画像を表示する場合にも、この赤味を自然な色味で表示することが可能な医用画像表示装置を実現できるという効果が得られる。

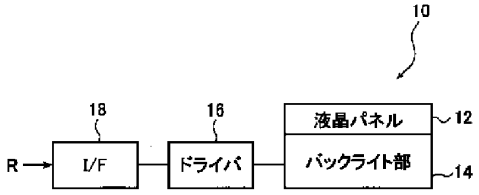
【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の一実施形態に係る医用画像表示装置を構成するＬＣＤの概略構成を示す図である。

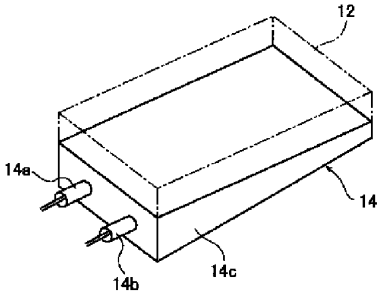
【図２】　第１の実施例を示す斜視図である。
【図３】　第２の実施例を示す断面図（ａ）および平面図（ｂ）である。
【図４】　第３の実施例を示す断面図である。
【図５】　具体的な赤色ＬＥＤの発光スペクトル例を示すグラフである。
【図６】　一般的な白色ＬＥＤの構成を示す図である。
【図７】　同、発光スペクトル例を示す図である。
【符号の説明】

＊１０　ＬＣＤ
１２　液晶パネル
１４　バックライト部
１４ａ　白色ＬＥＤ
１４ｂ　赤色ＬＥＤ
１４ｃ　導光板
１４ｄ　拡散板
１６　液晶パネルのドライバ
＊　１８　インタフェイス（Ｉ／Ｆ）

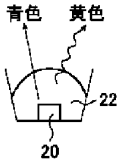
【図１】



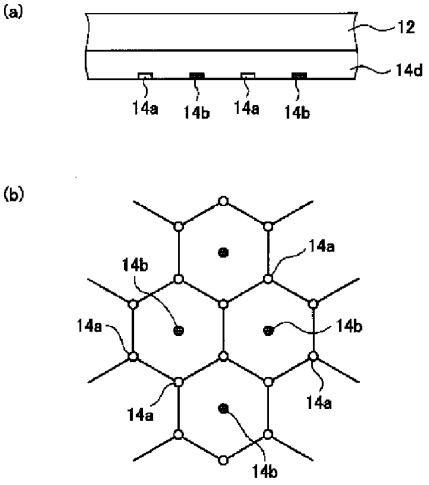
【図２】



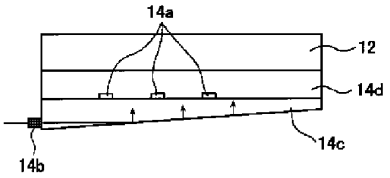
【図６】



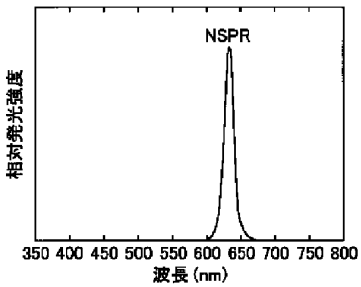
【図３】



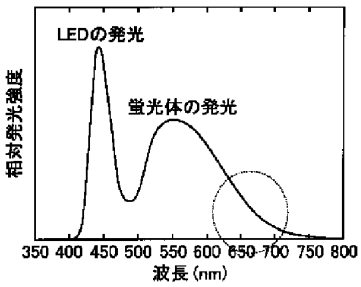
【図４】



【図５】



【図７】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-094031
(43)Date of publication of application : 25.03.2004

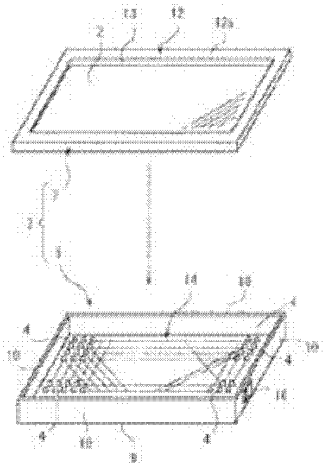
(51)Int.Cl. G02B 27/02
F21S 2/00
F21S 8/04
// F21Y101:02

(21)Application number : 2002-256748
(22)Date of filing : 02.09.2002

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD
(72)Inventor : HANIYU ATSUSHI

(54) FILM MONITOR

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film monitor which has a long service life, simple constitution and no flickering of light and by which exact film observation can be performed.
SOLUTION: The film monitor 1 emits light which passes through a film to be observed and is provided with a casing 3 equipped with a film supporting section 13, a lighting plate 2 provided on at least one surface of the casing 3, a reflecting surface 14a provided inside the casing 3 so as to face the lighting plate 2 and a large number of light emitting diodes 4 arranged on the reflecting surface 14a in the shape of dissemination.



(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-94031
(P2004-94031A)
(43)公開日　平成16年3月25日(2004.3.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
G02B 27/02	G02B 27/02	B	
F21S 2/00	F21S 1/00	E	
F21S 8/04	F21S 1/02	G	
// F21Y 101:02	F21Y 101:02		

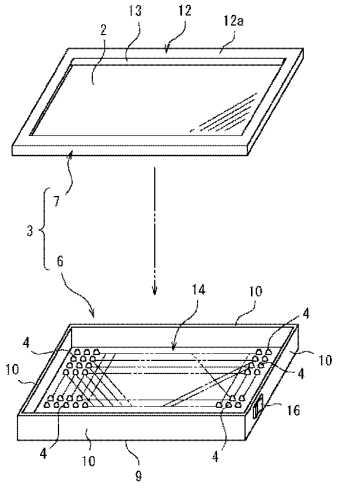
審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 10 頁）

(21)出願番号　特願2002-256748(P2002-256748)
(22)出願日　平成14年9月2日(2002.9.2)

(71)出願人　000183233
住友ゴム工業株式会社
兵庫県神戸市中央区脇浜町３丁目６番９号
(74)代理人　100092705
弁理士　渡邊　隆文
(74)代理人　100104455
弁理士　喜多　秀樹
(74)代理人　100111567
弁理士　坂本　寛
(72)発明者　羽生　篤史
大阪府泉大津市河原町９番１号　オーツタイヤ株式会社内

(54)【発明の名称】フィルム観察装置

(57)【要約】
【課題】長寿命であって簡単な構成で光のちらつきがなく、正確なフィルム観察を行うことができるフィルム観察装置を提供する。
【解決手段】観察対象のフィルムを透過する光を発するフィルム観察装置１であって、フィルム支持部１３を備えたケーシング３と、前記ケーシング３の少なくとも一面に設けられた照光板２と、前記ケーシング３の内部で前記照光板２と対向するよう設けられた反射面１４ａと、当該反射面１４ａ上に散点状に多数配置された発光ダイオード４と、を備えている。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
観察対象のフィルムを透過する光を発するフィルム観察装置であって、
フィルム支持部を備えたケーシングと、
前記ケーシングの少なくとも一面に設けられた照光板と、
前記ケーシングの内部で前記照光板と対向するよう設けられた反射面と、
当該反射面上に散点状に多数配置された発光ダイオードと、
を備えていることを特徴とするフィルム観察装置。
【請求項２】
前記フィルム支持部の近くに配置された発光ダイオードを点灯させた状態で、少なくとも前記フィルム支持部から離れて配置された発光ダイオードを消灯可能であることを特徴とする請求項１記載のフィルム観察装置。
【請求項３】
点灯している発光ダイオードの数を増減させることで輝度を調整可能とされているとともに、一部の発光ダイオードを消灯して輝度を低下させても点灯している発光ダイオードがほぼ均等分布となっていることを特徴とする請求項１又は２記載のフィルム観察装置。
【請求項４】
多数の発光ダイオードの点灯・消灯操作を行う点灯消灯スイッチと、当該点灯消灯スイッチで点灯される発光ダイオードのうちのいくつかを消灯させる部分消灯スイッチと、を備えていることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のフィルム観察装置。
【請求項５】
前記照光板は、ヘーズ値が９０～１００％、光透過率が１５～５０％である高ヘーズ低透過率の拡散板であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のフィルム観察装置。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、Ｘ線写真フィルムなどを観察するための観察装置に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
Ｘ線写真フィルムを観察する観察装置としては、前面に白色透光板を備え、内部に蛍光灯を内蔵したものがある（例えば、特許文献１参照）。
【０００３】
【特許文献１】
特開昭５５－１６４８７８号公報
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、蛍光灯は、寿命が一般に６０００Ｈ～８０００Ｈ以下であって、短い。また、蛍光灯が寿命に至らなくとも、蛍光灯の黄変化や電極部における暗黒化が進むことで、Ｘ線写真が鮮明に観察できなくなることがある。このため、従来の観察装置では、頻繁に蛍光灯を取り替える必要があった。
しかも、蛍光灯は、交流電源によって点灯するため、点滅点灯を繰り返しており、商用電源のような低周波でそのまま点灯すると、光にちらつきがあり、観察者の目がつかれて観察を阻害するという問題がある。一方、ちらつきをなくすために蛍光灯を高周波点灯しようとするとインバータが必要となり装置の複雑化・大型化を招く。
【０００５】
さらに、従来の観察装置では、観察対象であるフィルムが小さい場合には、フィルムを透過する光だけでなく、フィルムの周囲から出る光が観察者の目に入り、まぶしくなってフィルムの観察を妨げるという問題があるが、特許文献１の技術では、かかる問題に対して考慮がなされていなかった。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、長寿命であって簡単な構成で光のちらつきがなく、正確なフィルム観察を行うことができるフィルム観察装置を提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、観察対象のフィルムを透過する光を発するフィルム観察装置であって、フィルム支持部を備えたケーシングと、前記ケーシングの少なくとも一面に設けられた照光板と、前記ケーシングの内部で前記照光板と対向するよう設けられた反射面と、当該反射面上に散点状に多数配置された発光ダイオードと、

を備えていることを特徴とする。

【０００７】

本発明では、光源として発光ダイオードを備えており、この発光ダイオードは、蛍光灯に比べて長寿命であるため交換が殆ど不要である。また発光ダイオードは直流電源によって点灯するため、蛍光灯のような光のちらつきがない。

しかも、発光ダイオードは、点状の光源であるが、反射面上に散点状に多数配置されているため、照光板上では、輝度ムラの少ないほぼ均一な照光面が得られ、正確なフィルム観察を行うことができる。また、発光ダイオードは比較的安価であるため、多数設けてもコスト高を防止できる。

【０００８】

また、本発明では、前記フィルム支持部の近くに配置された発光ダイオードを点灯させた状態で、少なくとも前記フィルム支持部から離れて配置された発光ダイオードを消灯可能であるのが好ましい。小さいフィルムをフィルム支持部に支持させたとき、フィルム支持部から離れて配置された発光ダイオードの光はフィルムを透過せずに、フィルム周囲から漏れる余分な光となるが、多数の発光ダイオードのうち、少なくともフィルム支持部から離れた配置された発光ダイオードを消灯させることで、余分な光を低減することができる。

【０００９】

さらに、本発明では、点灯している発光ダイオードの数を増減させることで輝度を調整可能とされているとともに、一部の発光ダイオードを消灯して輝度を低下させても、点灯している発光ダイオードがほぼ均等分布となっているのが好ましい。点灯する発光ダイオードの数を増減させて、照光板上における輝度を観察しやすい輝度にすることで、フィルム観察が容易になる。しかも、輝度調整が点灯する発光ダイオードの数を変化させるものであるので、各発光ダイオードの点灯と消灯の切換をおこなうだけで、輝度を調整でき、構成が簡単になる。

【００１０】

しかも、一部の発光ダイオードを消灯しても、点灯している発光ダイオードがほぼ均等分布となっているため、点灯している発光ダイオードの数にかかわらず、照光板における輝度分布がほぼ均一となる。

【００１１】

そして、本発明では、多数の発光ダイオードの点灯・消灯操作を行う点灯消灯スイッチと、当該点灯消灯スイッチで点灯される発光ダイオードのうちのいくつかを消灯させる部分消灯スイッチと、を備えているのが好ましい。この場合、点灯消灯スイッチによって点灯させた発光ダイオードのうち、いくつか発光ダイオードを部分消灯スイッチによって消灯させることができる。これにより、例えば不必要な範囲にある発光ダイオードを部分的に消灯させることができる。

【００１２】

さらにまた、本発明では、照光板は、ヘーズ値が９０～１００％、光透過率が１５～５０％である高ヘーズ低透過率の拡散板であるのが好ましい。発光ダイオードの光は点状であることから、発光ダイオードの数が少ないと、照光板上における輝度ムラ（照光板の発光ダイオード直上位置は明るく、発光ダイオード間は暗い）が生じやすい構造となっている

が、本発明者の知見により高ヘーズ低透過率の拡散板を用いることで、効果的に輝度ムラを抑制できた。しかも、高ヘーズ低透過率の拡散板によって輝度ムラを抑制できるため、各発光ダイオード間の距離を大きくとって発光ダイオードの数を少なくすることが可能となる。

【００１３】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態を図面に基づいて説明する。図１及び図２は、第１実施形態に係るＸ線写真フィルム用のフィルム観察装置（シャウカステン）１を示している。この観察装置１は、Ｘ線写真フィルムの裏面から光を当ててＸ線写真を明瞭に観察するためのものである。

観察装置１は、外部へ光が照射される照光面を形成する照光板２を有するケーシング３と、このケーシング３の内部に備わった光源としての白色発光ダイオード（ＬＥＤ）４とを備えている。

【００１４】

ケーシング３は、内部が中空の薄型箱状に構成されており、下ケーシング６に上ケーシング７を取り付けて全体が構成されている。なお、下ケーシング６と上ケーシング７とはネジなどにより固定される。

下ケーシング６は、矩形状の底面９と、底面９の四辺から立設した側面１０とを備えて、上面が開口している。上ケーシング７は、矩形枠状に形成され下ケーシング６の上部に装着されるフレーム部１２を備え、このフレーム部１２に前記照光板２が支持されている。

【００１５】

照光板２は、乳半であり、具体的には乳半の拡散樹脂板（アクリル、ポリカーボネート等）又は拡散ガラス板が用いられている。拡散ガラス板としては、例えば、透明ガラスに拡散材を塗布したものや、ガラス内部に拡散材を練り込んだもの、磨りガラスにしたもの、表面又は全体の形状を微細な凹凸にしたものを採用できる。なお、拡散板（照光板）２の厚みは１～３ｍｍ程度が好適である。

拡散板２の光拡散機能により、ＬＥＤ４からの光が拡散されて均一な照光面が得られる。本実施形態では、点状の光源であるＬＥＤ４を使用しても確実に均一な照光面を得るために、高ヘーズ低透過率の拡散板２が用いられている。具体的には、ヘーズ値が９０～１００％であり、透過率が１５～５０％である。高ヘーズ低透過率の拡散板２を用いることで、ＬＥＤ４による散点状の光が輝度ムラの少ない面状の光に変換され、ＬＥＤ４を光源として用いても発光品位を良好に保つことができる。

【００１６】

また、フレーム部１２の一辺部１２ａには、拡散板２に臨むようにフィルム支持部１３が設けられている。このフィルム支持部１３は、フレーム一辺部１２ａと略同等の長さを有している。フィルム支持部１３にＸ線写真フィルムを差し込むことで、Ｘ線写真フィルムは、その背後に拡散板２が位置した状態でシャウカステンに固定される。

【００１７】

拡散板２は、横長矩形状に形成されており、具体的には、半切サイズ（３５６×４３２ｍｍ）のＸ線写真フィルムを縦長にして横方向に３枚（複数枚）並べたときの大きさに略対応する大きさに形成されている。したがって、フィルム支持部１３には３枚のＸ線写真フィルムを並べて装着させ、３枚のＸ線写真フィルムを観察することができる。

【００１８】

ケーシング３内には、ＬＥＤ４の取付基板（電気回路基板）１４が配置されている。この取付基板１４は、照光板２と対向するように、下ケーシング６の底面９に配置されており、実質的にケーシング３の底面となっている。取付基板１４の上面１４ａは、白色に塗装されるか又は白色シート材等などを取り付けてなる白色表面層１４ａを備えており、この白色表面層１４ａがＬＥＤ４からの光を照光板２側に反射する反射面を形成している。すなわち、ＬＥＤの取付基板１４が反射材としても機能している。なお、下ケーシング６の側面１０の内側も白色の反射面とされている。

【００１９】
ＬＥＤ４は、ケーシング３の底面となる取付基板１４から拡散板２側へ向けて突出するように前記取付基板１４に取り付けられている。ＬＥＤ４は、取付基板１４上に散点状に多数配置されている。具体的には、図１に示すように、縦横に所定間隔をおいて規則的に配列されている。照光面２において輝度ムラが生じないように、各ＬＥＤ４間の間隔（横方向間隔及び縦方向間隔）はすべて一定に設定されている。ＬＥＤ４は、照光面２の全体が均一に発光するように、照光面２に対応する背後範囲全体にわたって設けられている。
【００２０】
観察装置１は、ケーシング３に設けられた図示しない電源装置を備えており、電源装置は、商用交流電源から供給される交流電力を５Ｖ程度の直流電力に変換する。それぞれのＬＥＤ４は、電源装置から供給される電力によって点灯する。図１に示すものでは、ＬＥＤ４の点灯・消灯は電源スイッチ１６のＯＮ／ＯＦＦ操作によって行われ、電源スイッチ１６をＯＮすると電源装置から全てのＬＥＤに電力供給が行われて全ＬＥＤ４が点灯し照光面２全体が発光する。また、電源スイッチ１６をＯＦＦすると電源装置からの電力供給が停止して全ＬＥＤ４が消灯し、照光面２全体が発光しなくなる。
【００２１】
図３及び図４は、第２実施形態に係る観察装置１を示している。第２実施形態において特に説明しない点は、第１実施形態と同様であるが、この第２実施形態では、照光面２を部分的に点灯させることができる点が第１実施形態との主要な相違点である。すなわち、照光面２には、３枚（複数枚）のＸ線写真フィルム（半切サイズ）を並べることができることに対応して、照光面２は、照光面２を長手方向（横方向）に３つ（複数）に分割した分割領域２１，２２，２３ごとに点灯・消灯可能になっている。各分割領域２１，２２，２３の点灯・消灯は、各分割領域２１，２２，２３に対応する点灯消灯スイッチ１６１，１６２，１６３によって行われる。第１点灯消灯スイッチ１６１は、第１分割領域２１の背後にあって第１分割領域２１を発光させるＬＥＤ群の点灯消灯が行えるように設けられており、同様に第２点灯消灯スイッチ１６２は第２分割領域２２の、第３点灯消灯スイッチ１６２は第３分割領域２３の背後にあるＬＥＤ群の点灯消灯が行えるように設けられている。
【００２２】
点灯消灯スイッチ１６１，１６２，１６３を操作して、Ｘ線写真フィルムのある分割領域だけを点灯させることで、Ｘ線写真フィルムのない分割領域からの光が観察者の目に入って眩しくなり読影阻害が起こるのを防止できる。また、必要に応じて部分的に消灯できるので省電力にもなる。なお、点灯消灯スイッチ１６１，１６２，１６３は、ケーシング３（のフレーム部１２）の前面に配置されており、各分割領域２１，２２，２３に対応した位置に配されている。
【００２３】
さらに、第２実施形態の観察装置１には、各分割領域２１，２２，２３の一部を消灯するための部分消灯スイッチ１８を備えている。この部分消灯スイッチ１８は、照光面２のフィルム支持部１３側を上にした場合において、照光面２の下部領域２５（図４の網掛範囲；フィルム支持部１３から離れた領域）が点灯しないようにするためのものである。この部分消灯スイッチ１８は、下部領域２５の背後にあるＬＥＤ群が点灯消灯スイッチ１６１，１６２，１６３の状態にかかわらず点灯しないように設けられている。したがって、部分消灯スイッチ１８を操作すると、点灯消灯スイッチ１６１，１６２，１６３によって点灯している上部領域２６（フィルム支持部１３に近い領域）が点灯したまま、下部領域２５が消灯する。
【００２４】
図３に示すように、大陸サイズ（２７９×３５６ｍｍ）などの半切サイズよりも小さいＸ線写真フィルムＦを支持部１３に支持させた場合、照光面２の下部領域２５が余り、この領域２５が発光していると光が目に入って眩しく読影を阻害するが、部分消灯スイッチ１８を操作して下部領域２５を消灯しておくことで、フィルム左右外方からの光が残るもの

の眩しさをかなり低減できる。なお、半切サイズよりも小さいサイズとしては大角サイズ（３５６×３５６ｍｍ）があり、大角サイズの場合、下部領域２５を消灯しておくことでフィルム左右外方向からの光もほとんどなく眩しさを大きく低減できる。
このように、図３及び図４の観察装置１では、異なるサイズのＸ線写真フィルム（半切、大陸、大角）を適切に観察することができる。

【００２５】

なお、図３及び図４では、一つの部分消灯スイッチ１８によって複数の分割領域２１，２２，２３のそれぞれの下部領域２５を一括して消灯するように構成されているが、部分消灯スイッチ１８を各分割領域２１，２２，２３に対応して設けて、それぞれの分割領域２１，２２，２３ごとに下部領域２５を消灯できるようにしてもよい。

【００２６】

図５は、第３実施形態に係る観察装置１を示している。この第３実施形態において特に説明しない点は、第１及び第２実施形態と同様であるが、この第２実施形態では、部分消灯スイッチ１８によって消灯される領域に下部領域２５だけでなく、各分割領域２１，２２，２３の左右側部領域２７，２８も含まれている（図５の網掛範囲）。第３実施形態の観察装置１によると、大陸サイズのＸ線写真フィルムの場合でもフィルム左右からの余分な光が少ないため、第２実施形態に比べて、大陸サイズのＸ線写真フィルムをより適切に観察することができる。

【００２７】

図６は、第４実施形態に係る観察装置１を示している。この第４実施形態において特に説明しない点は、第１及び第２実施形態と同様であるが、この第４実施形態では、消灯する範囲の異なる複数の部分消灯スイッチ１８１，１８２，１８３を備えている。第１部分消灯スイッチ１８１を操作すると、図７（ａ）の網掛範囲３１が消灯し大陸サイズに対応する。また、第２部分消灯スイッチ１８２を操作すると図７（ｂ）の網掛範囲３２が消灯し大角サイズに対応する。さらにまた、第３部分消灯スイッチ１８３を操作すると図７（ｃ）の網掛範囲３３が消灯し四切サイズ（２５２×３０３ｍｍサイズ）に対応する。したがって、第４実施形態では、異なる大きさのＸ線写真フィルムを適切に観察することができる。

【００２８】

図８及び図９は、第５実施形態に係る観察装置１を示している。この第５実施形態において特に説明しない点は、第１実施形態と同様である。第５実施形態では、照光面２における輝度が調整可能になっている。輝度調整はＬＥＤ４に供給される電流の値を可変することでも行えるが、多数のＬＥＤ４を備えている点を利用して、この第５実施形態では、点灯するＬＥＤ４の数を変えることで輝度を調整している。

【００２９】

図８及び図９は輝度調整の際のＬＥＤの点灯の仕方を示している。ここでは、図９に示すように、９個（複数個）のＬＥＤ４を一つのグループ（グループＡ又はグループＢ）として取り扱い、図８に示すように、観察装置１全体では、グループ（グループＡ又はグループＢ）が升目状に集合した状態となるように多数のＬＥＤ４が配置されている。ここで、グループＡとグループＢとは縦方向及び横方向にそれぞれ交互に配置されている。

【００３０】

輝度を大きくするには、点灯しているＬＥＤ４を多くし、輝度を小さくするには、点灯しているＬＥＤ４を少なくする。例えば、点灯しているＬＥＤを半分にするには、図９（ａ）に示すようにグループＡに属するＬＥＤのうち、白丸で示す５個のＬＥＤを点灯させ、図９（ｂ）に示すようにグループＢに属するＬＥＤのうち、白丸で示す４個のＬＥＤを点灯させることで、全体では点灯しているＬＥＤ４の数が半分になる。

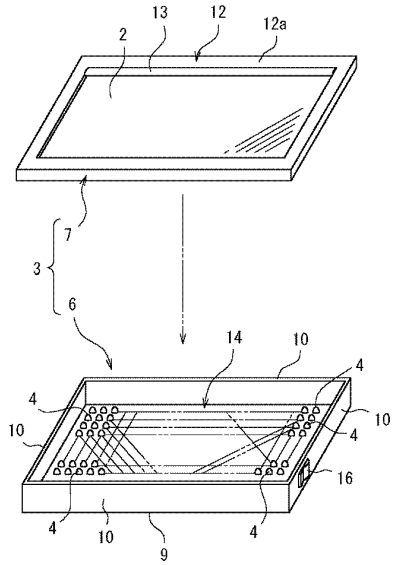
【００３１】

また、点灯しているＬＥＤを１／３にするには、図９（ｃ）（ｄ）に示すようにグループＡ又はグループＢに属するＬＥＤのうち、白丸で示す３個のＬＥＤを点灯させることで、全体では点灯しているＬＥＤ４の数が１／３になる。

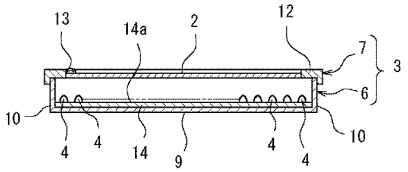
【００３２】
点灯しているＬＥＤ４の数を少なくする際には、グループＡとグループＢとでは、点灯するＬＥＤの位置が異なっており、グループＡとグループＢとが交互に配置されていることと相まって、全体では、点灯しているＬＥＤ４の分布がほぼ均等となっている。したがって、照光面２における発光ムラが少ない。
輝度の調整には、図示しないスイッチ（輝度調整スイッチ；部分消灯スイッチ）を操作することにより行える。例えば、図９（ａ）（ｂ）のパターンや、図９（ｃ）（ｄ）のパターンでＬＥＤ４を点灯・消灯させることで、輝度を段階的に調整できる。しかも、ＬＥＤ４への電流調整と組合せることが可能であり、組合せることにより電流調整だけの輝度調整よりも広範囲で輝度調整が行えるようになる。
【００３３】
図１０は、第６実施形態に係る観察装置１を示している。この第３実施形態において特に説明しない点は、第１実施形態と同様である。この第６実施形態では、発光色の異なる複数のＬＥＤ４ｒ，４ｇ，４ｂが近接配置されて一つのＬＥＤ群４０を構成しており、ＬＥＤ群４０が散点状に多数配置されている。ＬＥＤ群４０は、縦横に所定間隔をおいて規則的に配列されている。また、各ＬＥＤ群４０間の間隔（横方向間隔及び縦方向間隔）はすべて一定に設定されているＬＥＤ群４０を構成するＬＥＤは、赤色ＬＥＤ４ｒ、緑色ＬＥＤ４ｇ、青色ＬＥＤ４ｇであり、３つのＬＥＤの合成によって白色光が得られる。各ＬＥＤ４ｒ，４ｇ，４ｂに流れる電流は、色調整ボリューム４１によって調整可能となっており、各ＬＥＤ４ｒ，４ｇ，４ｂの発光バランスを変化させて、色を変化させることができる。したがって、青みがかった白色や赤みがかかった白色などの観察者の好みに応じた色の光が得られる。なお、ＬＥＤ群４０を構成するＬＥＤ数は２つでもよく、例えば青と白、橙と青の組合せなどが採用できる。また、ＬＥＤ群４０を構成するＬＥＤ数は４つ以上でもよい。
【００３４】
各実施形態に示すように、一つ一つが小さい点状であるＬＥＤ４を多数散点配置して、観察装置１の光源としたため、照光面２における発光範囲を自由に変化させてフィルムの大きさに柔軟に対応したり、光の輝度や色を自在に変化することが容易となっている。
【００３５】
【発明の効果】
本発明によると、フィルム観察装置を長寿命にでき、しかも簡単な構成で光のちらつきがなく、正確なフィルム観察を行うことができるようになる。
また、フィルム支持部の近くに配置された発光ダイオードを点灯させたまま、少なくとも前記フィルム支持部から離れて配置された発光ダイオードを消灯可能とした場合には、小さいフィルムの周囲から漏れる余分な光を低減することができる。
さらに、点灯する発光ダイオードの数を増減させることで輝度を調整可能とされているとともに、一部の発光ダイオードを消灯して輝度を低下させても、点灯している発光ダイオードがほぼ均等分布となっている場合には、輝度ムラを生じることなく簡単に輝度を調整することができる。
【００３６】
そして、多数の発光ダイオード全体の点灯・消灯操作を行える全点灯消灯スイッチと、当該全点灯消灯スイッチで点灯される発光ダイオードのうちのいくつかを消灯させる部分消灯スイッチと、を備えている場合には、全点灯消灯スイッチによって点灯させた発光ダイオードのうち、いくつか発光ダイオードを部分消灯スイッチによって消灯させることができる。
さらにまた、照光板が、ヘーズ値が９０～１００％、光透過率が１５～５０％である高ヘーズ低透過率の拡散板である場合には、効果的に輝度ムラを抑制できる。
【図面の簡単な説明】
【図１】第１実施形態に係る観察装置の分解斜視図である。
【図２】第１実施形態に係る観察装置の断面図である。

【図３】第２実施形態に係る観察装置の平面図である。
【図４】第２実施形態に係る観察装置における照光面発光状態の概念図である。
【図５】第３実施形態に係る観察装置における照光面発光状態の概念図である。
【図６】第４実施形態に係る観察装置の平面図である。
【図７】第４実施形態に係る観察装置における照光面発光状態の概念図である。
【図８】第５実施形態に係る観察装置におけるＬＥＤのグループの配置を示す図である。
【図９】グループＡ及びグループＢの発光の仕方を示す図である。
【図１０】第６実施形態に係る観察装置の内部平面図である。
【符号の説明】
１　フィルム観察装置（シャウカステン）
２　照光板（拡散板）
３　ケーシング
４　発光ダイオード
１３　フィルム支持部
１４　取付基板
１４ａ　反射面
１８　部分消灯スイッチ
１６１　点灯消灯スイッチ
１６２　点灯消灯スイッチ
１６３　点灯消灯スイッチ

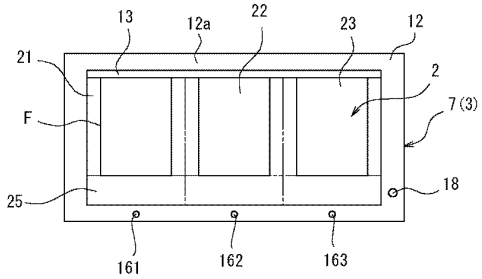
【図１】



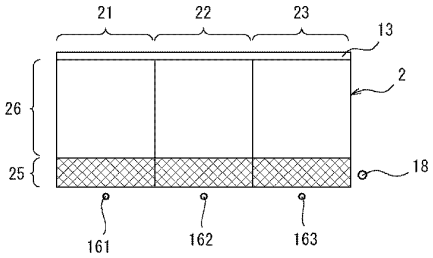
【図２】



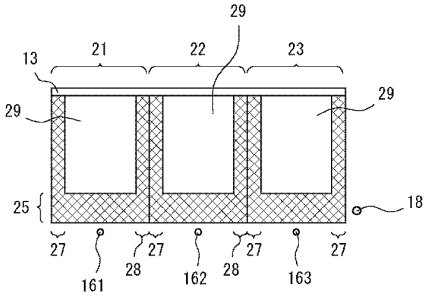
【図３】


13
12a
22
23
12
21
2
F
7(3)
18
25
161
162
163

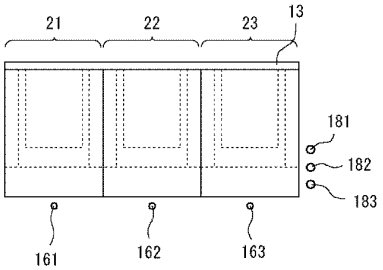
【図４】


21
22
23
13
2
26
25
18
161
162
163

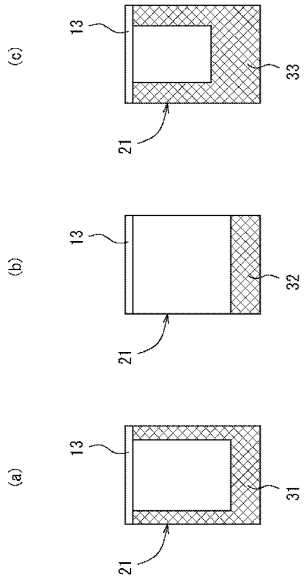
【図５】


29
13
21
22
23
29
29
25
18
27
161
28
27
162
28
27
163
27

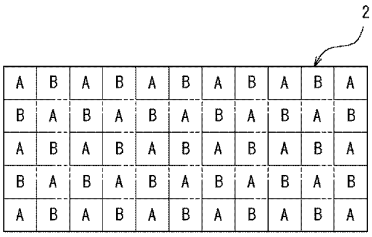
【図６】


21
22
23
13
181
182
183
161
162
163

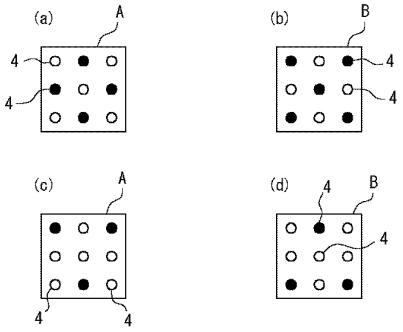
【図７】


(c)
13
33
21
(b)
13
32
21
(a)
13
31
21

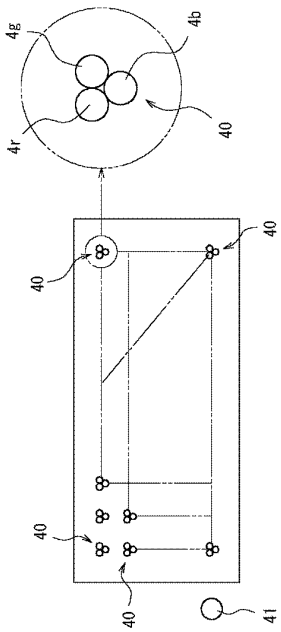
【図８】


2
A B A B A B A B A B A
B A B A B A B A B A B
A B A B A B A B A B A
B A B A B A B A B A B
A B A B A B A B A B A

【図９】


(a)
A
4
4
(b)
B
4
4
(c)
A
4
4
(d)
4
B
4

【図１０】


4g
4b
4r
40
40
40
40
40
41

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-203504
(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl. F21S 2/00
C09K 11/64
F21S 8/04
H01L 33/00
// F21Y101:02

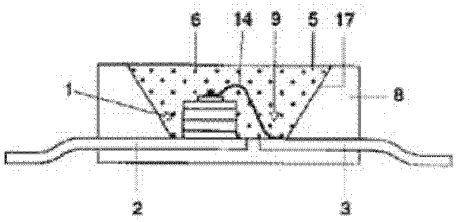
(21)Application number : 2002-273458
(22)Date of filing : 19.09.2002

(71)Applicant : PATENT TREUHAND GES ELEKTR GLUEHLAMP MBH
(72)Inventor : ELLENS ANDRIES
HUBER GUENTHER DIPL ING

(30)Priority
Priority number : 2001 10146719 Priority date : 20.09.2001 Priority country : DE

(54) ILLUMINATION UNIT HAVING AT LEAST ONE LED AS LIGHT SOURCE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an illumination unit which exhibits a high level of constancy at fluctuating operating temperature, emits white light and has a particularly good color reproduction and a high efficiency.
SOLUTION: The illumination unit has at least one LED as a light source, the LED emitting primary radiation in the range of 300 to 430 nm. This radiation is completely converted into longer-wave radiation by phosphors which are exposed to the primary radiation of the LED. The conversion is performed at least by using a phosphor which emits green having a peak emission wavelength of 495 to 540 nm and originates from the class of the Ce-activated sialons, the sialons being represented by formula, Mp/2Si12-p-qAlp+qOqN16-q: Ce3+, where M is Ca alone or combined with Sr; q is 0 to 2.5; and p is 1.5 to 3.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号
特開2003－203504
（P2003－203504A）
(43)公開日　平成15年７月18日(2003.7.18)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｆ２１Ｓ　2/00		Ｃ０９Ｋ　11/64	ＣＱＤ	４Ｈ００１
Ｃ０９Ｋ　11/64	ＣＱＤ	Ｈ０１Ｌ　33/00	Ｃ	５Ｆ０４１
Ｆ２１Ｓ　8/04			Ｌ	
Ｈ０１Ｌ　33/00			Ｎ	
		Ｆ２１Ｙ 101:02		

審査請求　未請求　請求項の数13　ＯＬ　（全　７　頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002－273458(P2002－273458)

(22)出願日　平成14年９月19日(2002.9.19)

(31)優先権主張番号　１０１４６７１９．２

(32)優先日　平成13年９月20日(2001.9.20)

(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）

(71)出願人　390009472
パテント－トロイハント－ゲゼルシヤフト　フユール　エレクトリツシエ　グリユーラムペン　ミツト　ベシユレンクテル　ハフツング
ドイツ連邦共和国　ミユンヘン　ヘラブルンネル　ストラーセ　1

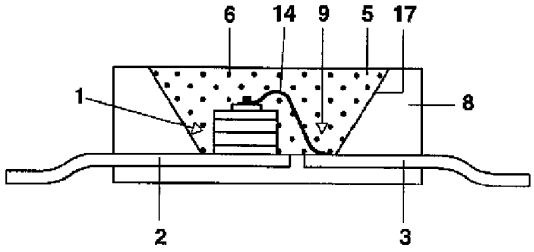
(72)発明者　アンドリース　エレンス
オランダ国　デン　ハーグ　マリオッテストラート　77

(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄　（外４名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　光源として少なくとも１つのＬＥＤを備えた照明ユニット

(57)【要約】
【課題】　運転温度が変化する場合でも高い不変性を示し、白色に発光しかつ特に高い色再現及び高い効率を有する照明ユニットの提供
【解決手段】　光源として少なくとも１つのＬＥＤを備え、このＬＥＤが３００～４３０ｎｍの領域内での一次放射を発光し、このＬＥＤの一次放射にさらされる蛍光体によって、この放射は完全により長波長の放射に変換され、この変換が少なくとも、４９５～５４０ｎｍのピーク発光の波長を有する緑を発光しかつＣｅ－活性化されたサイアロンの種類から由来する蛍光体を用いて行われ、前記のサイアロンは式$M_{p/2}$　$Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}$：$Ce^{3+}$　で表され、式中、ＭはＣａ単独又はＳｒと組み合わせたＣａを表し、ｑは０～２．５であり、ｐは１．５～３である照明ユニット



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　光源として少なくとも１つのＬＥＤを備え、このＬＥＤが３００～４３０ｎｍ、特に３８０～４２０ｎｍの領域内での一次放射を発光し、このＬＥＤの一次放射にさらされる蛍光体によって、この放射は完全により長波長の放射に変換される照明ユニットにおいて、この変換が少なくとも、４９５～５４０ｎｍのピーク発光の波長を有する緑を発光しかつＣｅ－活性化されたサイアロンの種類から由来する蛍光体を用いて行われ、その際、前記のサイアロンは式$M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$で表され、前記式中、ＭはＣａ単独又はＳｒと組み合わせたＣａを表し、ｑは０～２．５であり、ｐは１．５～３であることを特徴とする、照明ユニット。

【請求項２】　Ｃａが部分的（３０モル％まで）Ｓｒに置き換えられている、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項３】　ｑ＜１、特にｑ≦０．８及び／又はｐ＝２．５～３が選択される、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項４】　緑色蛍光体の平均粒度が０．５～５μｍである、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項５】　白色光を発生させるために一次発光される放射が３７０～４２０ｎｍの波長領域にあり、この一次発光される放射は、変換のために青（４３０～４７０ｎｍ）、緑（４９５～５４０ｎｍ）及び赤（特に５４０～６２０ｎｍ）に最大発光を示す少なくとも３種の蛍光体にさらされる、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項６】　他の赤色蛍光体がＥｕドーピングサイアロンである、請求項５記載の照明ユニット。

【請求項７】　有色光を発生させるために、一次発光される放射は３７０～４２０ｎｍのＵＶ波長領域にあり、この一次発光される放射は、請求項１から４までのいずれか１つに記載された緑（４９５～５４０ｎｍ）に最大発光を示す１種の蛍光体にさらされる、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項８】　緑色蛍光体の混合割合が約０．５～１５％である、請求項５記載の照明ユニット。

【請求項９】　一次放射源として、短波長で放射する発光ダイオード、特にＧａ（Ｉｎ）Ｎをベースとする発光ダイオードを使用する、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項１０】　照明ユニットが発光変換－ＬＥＤであり、この場合、蛍光体はチップと直接又は間接的に接触している、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項１１】　照明ユニットがＬＥＤのフィールド（アレイ）である、請求項１記載の照明ユニット。

【請求項１２】　少なくとも１種の蛍光体がＬＥＤフィールドの前に取り付けられた光学装置上に設けられている、請求項１１記載の照明ユニット。

【請求項１３】　Ｃｅドーピングサイアロンの種類からの蛍光体において、Ｃｅドーピングサイアロンが式M

2

$_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$に従い、前記式中、ＭはＣａ単独又はＳｒと組み合わせたＣａを表し、ｑは０～０．８であり、ｐは１．５～３であることを特徴とする、Ｃｅドーピングサイアロンの種類からの蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は請求項１の上位概念に記載された光源として少なくとも１つのＬＥＤを備えた照明ユニットに関する。特に、ＵＶを一次発光するＬＥＤをベースとする可視又は白色領域で発光するＬＥＤに関する。

【０００２】

【従来の技術】例えば白色光を放射する光源として少なくとも１つのＬＥＤを備えた照明ユニットは、現在では主に約４６０ｎｍで青色に発光するＧａ（Ｉｎ）Ｎ－ＬＥＤと、黄色に発光するＹＡＧ：Ce^{3+}蛍光体との組み合わせによって実現されている（ＵＳ　５９９８９２５及びＥＰ　８６２７９４）。この場合、良好な色再現のためにＷＯ－Ａ　０１／０８４５３に記載されたような２種の異なる黄色－蛍光体が使用される。この場合、双方の蛍光体は、その構造が類似している場合であっても、しばしば異なる温度特性を示すことが問題である。公知の例は、黄色に発光するＣｅ－ドープされたＹ－ガーネット（ＹＡＧ：Ｃｅ）及びそれと比べてより長波長で発光する（Ｙ，Ｇｄ）－ガーネットである。これは、運転温度が異なる場合に色座標の変動及び色再現の変化を引き起こす。

【０００３】刊行物（”On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials” van Krevel著,TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, 第11章）からは、その構造の省略形でサイアロン（α－サイアロン）として表される、Ｃｅ、Ｅｕ又はＴｂでドープされていてもよい蛍光体材料の種類は公知である。Ｃｅでドープする場合には、３６５ｎｍ又は２５４ｎｍでの励起の際に５１５～５４０ｎｍの領域での放射が達成される。

【０００４】

【特許文献１】US 5 998 925

【特許文献２】EP 862 794

【特許文献３】WO-A 01/08453

【非特許文献１】van Krevel著, ”On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials” TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4, 第11章

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、運転温度が変化する場合でも高い不変性を特徴とする、請求項１の上位概念に記載の光源として少なくとも１つのＬＥＤを備えた照明ユニットを提供することである。もう一つの課題は、白色に発光しかつ特に高い色再現及び高い効率を有する照明ユニットを提供することである。

【０００６】

【課題を解決するための手段】前記課題は、請求項１の特徴部により解決される。特に有利な実施態様は、引用形式請求項に記載されている。

【０００７】本発明の場合に、ＬＥＤベースの照明ユニット用の蛍光体としてサイアロンが使用され、このサイアロンは緑色に発光しかつＣｅ活性化サイアロンの種類から由来し、この場合、サイアロンは式$M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$に従い、前記式中、Ｍはｃａ単独又はＳｒと組み合わせたＣａを表し、ｑは０～２．５であり、ｐは１．５～３である。有利に、ｐについて比較的高い値、つまりｐ＝２．５～３が選択され、ｑについて比較的低い値、つまりｑ＝０～１、特に０．８が選択される。有利に、ＣａはカチオンＭに対して単独で使用される。

【０００８】カチオンＭの一部が置き換えられるＣｅ割合は、Ｍ－カチオンの０．５～１５％、有利に１～１０％、特に２～６％にあるのが好ましく、それにより発光波長の特に正確な選択を行うことができ、かつ発光効率を最適化することもできる。Ｃｅ含有量が増加すると、一般にピーク発光がより長波長にずれることになる。

【０００９】ＬＥＤ－ベースの照明ユニットとの関係においてこの蛍光体の特別な利点は、特に少なくとも１つの他の蛍光体と組み合わせた場合に、高い効率、優れた温度安定性（運転温度の変化に対する不感受性）及び発光の意外に高い消去温度並びにそれにより達成可能な高い色再現である。消去温度、つまり供給された熱により発光が破壊される温度は、予め選択された測定領域（最大１４０℃）の外にあるほど高い。

【００１０】この種の蛍光体のもう一つの利点は、出発材料（特にSi_3N_4）がすでに微細に分散した形で存在することである。従って、この蛍光体はもはや粉砕する必要はなく、それにより作業工程を節約しかつ有効性を失うことはない。蛍光体の一般的な平均粒度は、０．５～５μｍである。それに対して、慣用の蛍光体、例えばＹＡＧ：Ｃｅは、注入樹脂中で分散を維持しかつ底部に沈殿しないようにするために粉砕しなければならない。この粉砕工程は頻繁に効率を損なってしまう。本発明による蛍光体は、出発材料が微細な粒度であるにもかかわらず、良好な吸収を示す。

【００１１】ＬＥＤのＵＶ線を用いた励起により有色の光源を発生させる他に、特にこの蛍光体を用いて白色光が生じることは有利である。このことは、少なくとも３種の蛍光体を使用して、一次光源としてＵＶ放射するＬＥＤの場合に生じる。

【００１２】良好な色再現を示す白色光は、特にＵＶ－ＬＥＤ（たとえば３００～４３０ｎｍ、有利に３８０～４２０ｎｍでの一次発光）、本発明による緑色蛍光体（４９５～５４０ｎｍの間の発光）及び青色に発光する蛍光体（発光：４４０～４８０ｎｍ）並びに赤色に発光する蛍光体（発光：５６０～６２０ｎｍ）の組み合わせにより生じる。

【００１３】緑色蛍光体として$M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$が使用される。この場合、Ｃａ単独又はＳｒと組み合わせたＣａを表し、Ｓｒ割合は３０モル％より低いのが有利である。この緑色蛍光体は優れた熱安定性を有し、かつＬＥＤにとって典型的であるように高温で優れた発光特性を示す：この蛍光体は８０℃まで測定精度の範囲内で発光の減少を示さない。これに比べて、従来のガーネット蛍光体は８０℃で発光の明らかに測定可能な減少を示す：この減少は、$(Y,Gd,Lu)_3(Al,Ga)_5O_{12}$系において選択されたカチオンの組成に依存して５～３０％にまでなることがある。

【００１４】Ｃｅサイアロンの著しい利点は、熱い酸、アルカリに対する優れた安定性並びに熱的及び機械的安定性である。意想外に、このサイアロンはこの関連でアクチベーターイオンの発光の優れた温度－消光挙動を示す従って、この化合物は、しばしば室温でより明るくかつ／又はより効率よく発光するが、その適用において温度消光によって発光の損失を示すような蛍光体に対して強力な競争相手になる。たとえば青緑色に発光する$Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$は室温での約８５％の量子効率を有する。しかしながら１００℃ではこの効率は約６０％に低下する。Eu^{2+}でドープされたチオガレートは、そのカチオン組成（$MGa_2S_4:Eu^{2+}$）に依存して、全緑色領域で発光することができ、同様に２０％～３０％を損失する。黄色に発光するCe^{3+}ドープされたガーネットは、Ｇｄ：Ｙ及びＡｌ：Ｇａに依存して比較的高い温度で、室温での効率の約１０～３０％を損失する。

【００１５】白色混合は、ＵＶ発光ＬＥＤをベースとし、このＣｅ－ドープされたサイアロンを青色蛍光体、例えば$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$（ＢＡＭ）、$Ba_5SiO_4(Cl,Br)_6:Eu^{2+}$、$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$又は$(Ca,Sr,Ba)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$（ＳＣＡＰ）と一緒に用いることにより製造することもできる。他の成分は赤色蛍光体、たとえば$(Y,La,Gd,Lu)_2O_2S:Eu^{3+}$、$SrS:Eu^{2+}$又は$Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$である。

【００１６】この色再現は必要な場合に、シフトされた発光最大値を有する他の緑色蛍光体（たとえばＥｕ－ドープされたチオガレート又はＳｒ－アルミネート）の添加によりなお改善できる。他の実施態様は、Ｃｅドープされたサイアロンを、有色発光ＬＥＤの達成のために唯一の蛍光体として使用することである。

【００１７】Ce^{3+}含有量に依存して、この材料の固有色は、特に僅かな酸素含有量の場合に、ほとんど白色から青緑を経由して深緑である。優れた温度安定性及び

機械的安定性のために、このＣｅ－サイアロンは、環境に優しい緑色顔料又は蛍光体として多様な用途のために特に適している。これは特に、Ｍが５～１０％Ｃｅに置き換えられている場合に該当する。

【００１８】一般に、この量子効率は高ければそれだけ、ｑはより小さく、ｐはより大きく選択されている。特に、Ｍ＝Ｃａ、ｐ＝３及びｑ＝０の蛍光体が有利である。

【００１９】本発明による蛍光体がＵＶ光の元で発光する光は、ｘ～０．２２／ｙ～０．４１の色座標を有する著しく不飽和の緑である。しかしながらこの発光はCe^{3+}含有量に依存する：この発光はCe^{3+}含有量が増加する場合に長波長へシフトする。

【００２０】意想外に、この光学特性は、少なくとも僅かな酸素含有量（酸素含有量５ｍｏｌ％未満、有利に２ｍｏｌ％未満）及び高いカチオン含有量（ｐ＝１．５～３）の場合には文献に記載されたサイアロンとは異なっている。この試料は、しばしば白色～緑色がかった白色であり、これは従って青色領域で吸光せず、かつ文献に記載されていたものよりも明らかに短波長で発光する。このことは、本発明による蛍光体が、ＵＶ－ＬＥＤ（又は場合によりＵＶ－適用）のために特に適しており、かつこの蛍光体は特に青色光の競合する吸光を示さないため、比較的長波長のＵＶ－一次発光（３８０～４２０ｎｍ）を選択できることを意味する。ＵＶ－発光がより長波長で選択できればそれだけ、より低エネルギーになり、かつこの発光がＬＥＤを損傷することがより少なくなり、寿命が延長する。この有利な特性は、特に、式$M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$（式中、Ｍはカ単独又はＳｒと組み合わせたＣａを表し、特にｑは０～０．７であり、ｐは２．５～３である）による酸素含有量を有していないか又は僅かに有する、つまり窒素に対して高くても５モル％まで含有する特別な蛍光体が示す。

【００２１】

【実施例】次に、本発明を複数の実施例を用いて詳細に説明する。

【００２２】ＧａＩｎＮ－チップを一緒に備えた白色ＬＥＤでの使用のために、例えば米国特許第５９９８９２５号明細書に記載されたと同様の構造を使用する。この種の白色光のための光源の構造を図１に例示的に示した。この光源は、第１及び第２の電気接続部２，３を備えた、ピーク発光波長４００ｎｍを有するＩｎＧａＮタイプの半導体デバイス（チップ１）であり、これは光透過性基体容器８中で凹設部９の範囲内に埋め込まれている。接続部３の一方は、ボンディングワイヤ１４を介してチップ１と接続されている。この凹設部は壁部１７を有し、この壁部１７はチップ１の一次放射線用のリフレクタとして用いられる。この凹設部９は注入材料５で充填されており、この注入材料５は主成分としてエポキシ注入樹脂（８０～９０質量％）及び蛍光体顔料６（１５質量％未満）を含有する。他のわずかな成分は、特にメチルエーテル又はエアロジル（Aerosil）である。この蛍光体顔料はＢＡＭ、ＳｒＳ及びサイアロン－顔料からなる混合物である。

【００２３】図２では、照明ユニットとしての平板型照明２０部分図を示す。この照明ユニットは、長方体の外部ケーシング２２を接着した共通の支持体２１からなる。その上側は共通のカバー２３が設けられている。この長方体のケーシングは空所を有し、その空所内に個々の半導体デバイス２４が取り付けられている。このデバイスは典型的な３６０ｎｍのピーク発光を有するＵＶ－放射する発光ダイオードである。白色光への変換は、図１に記載されたと同様に個々のＬＥＤの注入樹脂内に直接置かれた変換層を用いて又はＵＶ放射線の全てが当たる面に設置されている層２５によって行われる。これには、ケーシングの壁部の内部にある表面、カバー及び底部が挙げられる。変換層２５は３種の蛍光体からなり、この蛍光体は、本発明による蛍光体を利用して赤色、緑色及び青色のスペクトル領域で発光する。

【００２４】サイアロンタイプのいくつかの蛍光体を表１にまとめた。これは$Ca_{1.5}Si_9Al_3N_{16}$のタイプのＣａ－サイアロンであり、その際、２～８ｍｏｌ％のカチオンＣａの割合は、Ｃｅに置き換えられている。この蛍光体の典型的な量子効率は、５０～７０％であり、この場合、わずかなＣｅ－ドーピングの場合での４９７ｎｍのピーク発光（ｍａｘ．Ｅｍ．）が、より高いＣｅ－ドーピングの場合に約５０８ｎｍにシフトした。酸素不含のサイアロンのこのような特性は、冒頭で引用した文献において明らかにより長波長のピーク発光を示していたために特に意想外である。恐らく、この場合酸素含有量は著しい影響を有している。従って、本発明の場合には、Ｃｅ－サイアロン－タイプの酸素不含の顔料が特許請求の範囲に記載されており、この顔料は４９５～５１０ｎｍの範囲内のピーク発光を形成する。

【００２５】図３～５は、波長の関数としての多様なサイアロンの発光及び反射特性を表す。

【００２６】詳細には、図３ａは４００ｎｍによる励起の際のサイアロン$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Ce^{3+}$（カチオンＣａに関するＣｅの割合２．７ｍｏｌ％）（試験番号ＨＵ１８Ａ／０１）の発光スペクトルを示す。この最大値は４９９ｎｍであり、平均波長は５１７ｎｍである。特別な試料の量子効率ＱＥは、調製物の詳細に依存して、６１～７１％であった。反射率（図３ｂ）は４００ｎｍで約Ｒ４００＝６６％であり、３６０ｎｍで約Ｒ３６０＝５７％である。このデータも表１に記載されている。

【００２７】サイアロンＨＵ１８Ａ／０１の合成を次に例示的に詳細に説明する。

【００２８】蛍光体粉末を高温－固体反応により製造す

る。このために、高純度の出発材料Ca_3N_2、ＡｌＮ及びSi_3N_4をモル比１．４４：３：９で混合した。Si_3N_4の粒度はd_{50}＝１．６μｍ、d_{10}＝０．４μｍ及びd_{90}＝３．９μｍである。少量のCe_2O_3（又はたとえばＣｅニトリド）を、ドーピングの目的で添加し、この場合相応するモル量のCa_3N_2を添加した。これは、Ｃｅ２．７モル％の割合で実験式（$Ca_{1.46}Ce_{0.04}$）$Al_3Si_9N_{16}$に相当した。Ｃｅと一緒にＣｅ－酸化物として酸素が添加されることにより、正確な実験式は（$Ca_{1.46}Ce_{0.04}$）$Al_3Si_9O_{0.045}N_{15.9\ 7}$である。

【００２９】個々の成分を良好に混合させた後、この粉末を約１７００℃で約２ｈ還元性の雰囲気（N_2／H_2）中で加熱し、かつ反応させて上記の化合物にした。

【００３０】図４は４００ｎｍによる励起の際のサイアロン$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}$：Ce^{3+}（５％）（試験番号ＨＵ３１／０１）の発光スペクトルを示す。この最大値は４９８ｎｍであり、平均波長は５２０ｎｍである。量子効率ＱＥは５３％である。反射率（図４ｂ）は４００ｎｍで約Ｒ４００＝５５％であり、３６０ｎｍで約Ｒ３６０＝４８％である。

【００３１】図５は４００ｎｍによる励起の際のサイアロン$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}$：Ce^{3+}（８％）（試験番号ＨＵ３２／０１）の発光スペクトル（図５＊ａ）を示す。この最大値は５０８ｎｍであり、平均波長は５２３ｎｍである。量子効率ＱＥは４５％である。反射率（図５ｂ）は４００ｎｍで約Ｒ４００＝４８％であり、３６０ｎｍで約Ｒ３６０＝４０％である。

【００３２】図６中では、量子効率を多様な蛍光体についての温度の関数として示した。緑色に発光する公知のチオガレート$SrGa_2S_4$：Ｅｕ（三角により表示した曲線）は、典型的なサイアロン（菱形により表示した曲線：この場合表１からのＨＵ１８Ａ／０１）と同等の量子効率（室温で１００％に対して基準化して）を有する。１００％の値は、それぞれ絶対的に約６６％の量子効率に相当する。意外にも、チオガレートの量子効率は、８０℃～１００℃の一般的な温度負荷のもとでＬＥＤの運転時に明らかに悪化するが、Ｃｅドープされたサイアロン－蛍光体はその量子効率をほとんど一定に維持していた。つまりＣｅ－ドープしたサイアロン蛍光体は、一見して、室温では平均的な結果を提供するように見えるが、これの発光変換ＬＥＤ（Lukoled）及び他の温度負荷された照明ユニットについての特性は、それどころか標準として使用されるＹＡＧ：Ｃｅに匹敵する。

【００３３】これは、発光変換ＬＥＤに、この場合、他の温度安定性蛍光体、たとえばＳｒＳと一緒の蛍光体－混合物に使用するために、Ｃｅドープされたサイアロンが特に適していることを示す。

【００３４】

【表１】

化合物	省略形	QE	R360	R400	Max. Em.	x	y
$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Ce^{3+}$ (2,7%)	HU18A/01	66	57	66	499	0,220	0,396
$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Ce^{3+}$ (5%)	HU31/01	53	48	55	498	0,237	0,422
$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Ce^{3+}$ (8%)	HU32/01	45	40	48	508	0,247	0,435
$Ca_{1.5}Al_3Si_9N_{16}:Ce^{3+}$ (2,7%)	HU18/01	61	55	67	497	0,225	0,397

【図面の簡単な説明】

【図１】白色光用の光源（ＬＥＤ）として用いる半導体デバイスを表す

【図２】本発明による蛍光体を備えた照明ユニットを表す

【図３】図３ａは本発明によるサイアロン－蛍光体の発光スペクトルのグラフ、図３ｂはサイアロン－蛍光体の反射スペクトルのグラフを表す

【図４】図４ａは本発明によるサイアロン－蛍光体の発光スペクトルのグラフ、図４ｂはサイアロン－蛍光体の反射スペクトルのグラフを表す

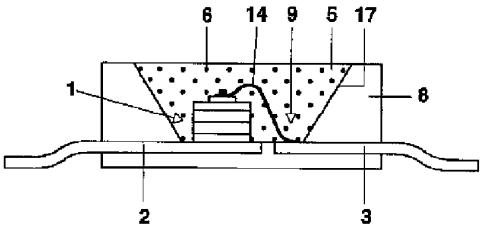
【図５】図５ａは本発明によるサイアロン－蛍光体の発光スペクトルのグラフ、図５ｂはサイアロン－蛍光体の反射スペクトルのグラフを表す

【図６】サイアロンＨＵ１８Ａ／０１の温度特性並びにチオガレート－蛍光体の温度特性を比較するグラフを表す

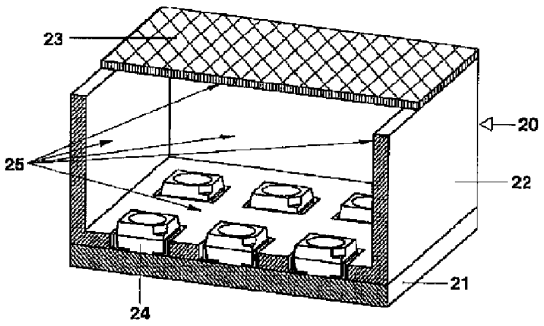
【符号の説明】

１　半導体デバイス、　２，３　電気接続部、　５　注入材料、　６　蛍光体、　８　基体容器、　９　凹設部、　１４　ボンディングワイヤ、　１７　壁部

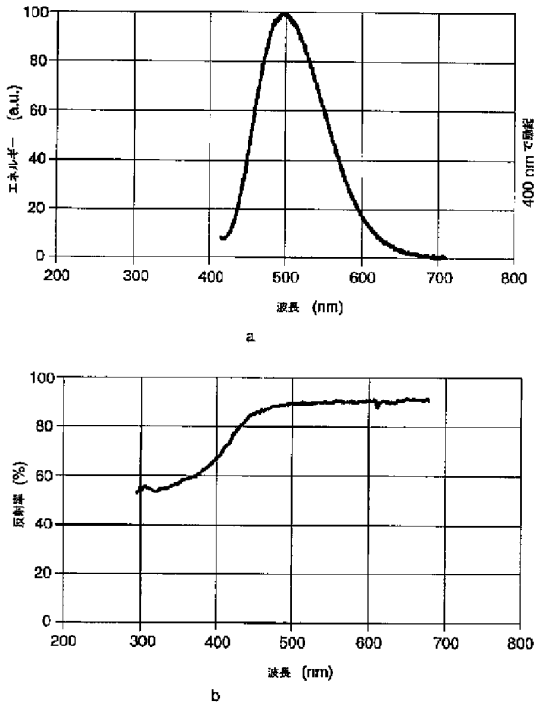
【図１】


6
14
9
5
17
1
8
2
3

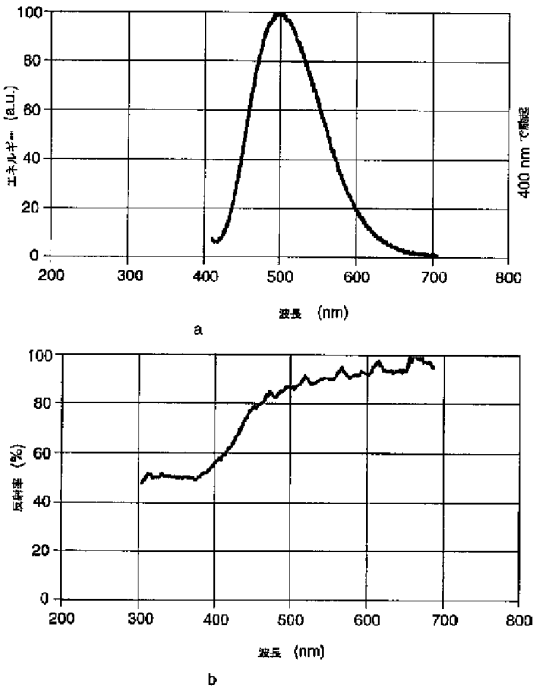
【図２】


23
20
25
22
21
24

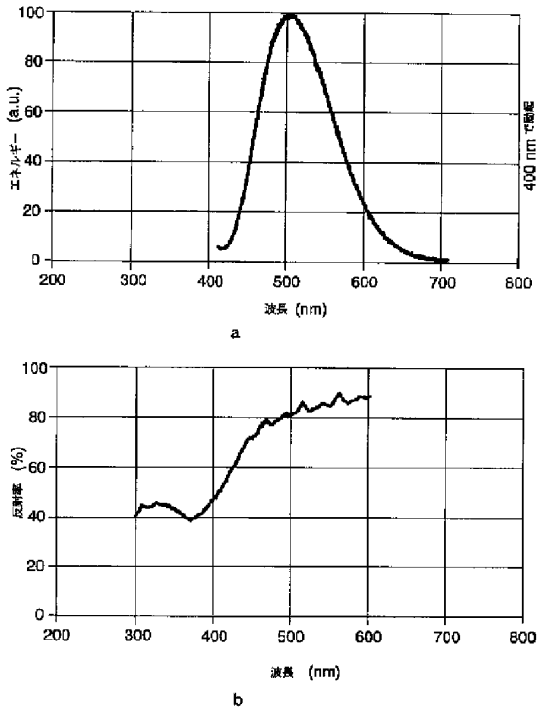
【図３】


100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)
a
100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)
b

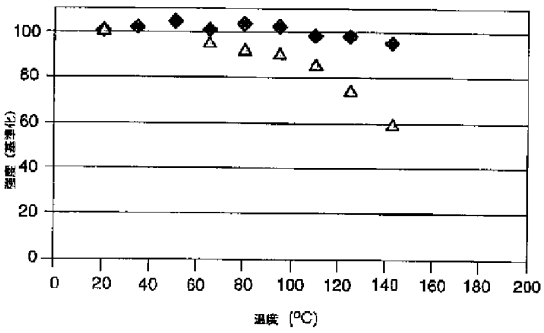
【図４】


100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)
a
100
80
60
40
20
0
200
300
400
500
600
700
800
波長 (nm)
b

【図５】



【図６】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	Ｆ Ｉ		ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｈ０１Ｌ　33/00		Ｆ２１Ｓ　1/00		Ｅ
// Ｆ２１Ｙ 101:02			1/02	Ｇ

(72)発明者　ギュンター　フーバー
ドイツ連邦共和国　シュローベンハウゼン
ライフアイゼンシュトラーセ　1

Ｆターム(参考)　4H001 CA02 XA07 XA08 XA13 XA14
XA20 XA38 YA58 YA63
5F041 AA11 CA34 CA40 DA19 DA46
DC07 DC22 EE25 FF11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-171796
(43)Date of publication of application : 23.06.2000

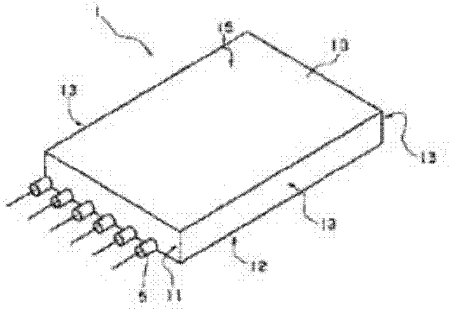
(51)Int.Cl. G02F 1/1335
F21V 8/00
G02B 6/00

(21)Application number : 10-343027
(22)Date of filing : 02.12.1998

(71)Applicant : HOWA BUSSAN KK
(72)Inventor : SEKI KAZUO

(54) SURFACE LIGHT SOURCE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To make the light emitting intensity of a side light type surface light source, which is used for a liquid crystal display back light, uniform and to manufacture the light source inexpensively.
SOLUTION: The surface light source is provided with a light transmission plate 10 which emits the light beams, that are made incident from a side end incident surface 11, from a light emitting surface 15 formed in a planar manner and a light source which makes light beams incident on the surface 11 of the plate 10. The light source has light emitting diodes 5. The surface 11 of the plate 10, on which the light beams from the diodes 5 are made incident, is integrally constituted with plural lens shaped protrusions having fluorescent material that converts the wavelength of the light beams made incident from the diodes 5. The light beams, which are made incident into the surface 11, are diffused by the protrusions, collide with the fluorescent material in the diffusion process and outputted from an output surface in an arbitrary emitting color.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報（Ａ）**　(11)特許出願公開番号
特開2000－171796
（P2000－171796A）
(43)公開日　平成12年６月23日(2000.6.23)

(51)Int.Cl.[7]		識別記号	Ｆ Ｉ			テーマコード（参考）
Ｇ０２Ｆ	1/1335	５３０	Ｇ０２Ｆ	1/1335	５３０	２Ｈ０３８
Ｆ２１Ｖ	8/00	６０１	Ｆ２１Ｖ	8/00	６０１Ｅ	２Ｈ０９１
					６０１Ｄ	
Ｇ０２Ｂ	6/00	３３１	Ｇ０２Ｂ	6/00	３３１	

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全 ６ 頁）

(21)出願番号　特願平10－343027

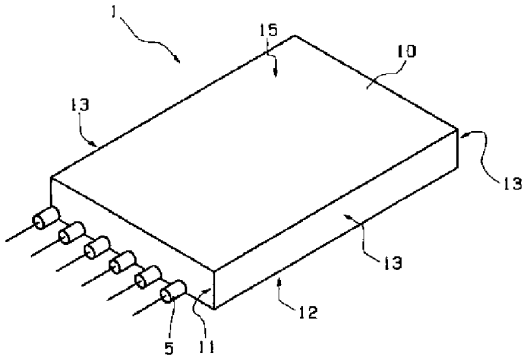
(22)出願日　平成10年12月２日(1998.12.2)

(71)出願人　598166065
豊和物産株式会社
東京都中央区新川２丁目12番11号
(72)発明者　關　和男
東京都中央区新川２丁目12番11号　豊和物産株式会社内
(74)代理人　100092897
弁理士　大西　正悟

Ｆターム(参考)　2H038 AA55 BA06
2H091 FA14Z FA23Z FA26Z FA31Z
FA37Z FA45Z FA50Z FB02
FC02 FD02 FD14 LA18

(54)【発明の名称】　面状光源

(57)【要約】
【課題】　液晶ディスプレイ用バックライト等に用いられるサイドライト式面状光源の発光強度を均一化させ、かつ安価に製作する。
【解決手段】　側端入射面１１から入射した光を平面状に形成された出光面１５から放射する導光板１０と、この導光板１０の側端入射面１１に光を入射させる光源とを備える面状光源において、前記導光板１０に光を入射させる光源は発光ダイオード５を有し、この発光ダイオード５からの光を入射させる導光板１０の側端入射面１１には発光ダイオード５から入射する光の波長を変換する蛍光物質を含有した複数のレンズ状突起を導光板と一体的に形成して面状光源１を構成する。側端入射面１１に入射する光は、レンズ状突起により拡散するとともに、この拡散過程で蛍光物質と衝突して任意の発光色で出光面から出力される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　薄板状に形成されて、側端入射面から入射した光を平面状に形成された出光面から放射する導光板と、

前記導光板の前記側端入射面に光を入射させる光源とを備える面状光源において、

前記光源は発光ダイオードを有し、

前記側端入射面は複数のレンズ状突起を有し、

前記レンズ状突起は前記発光ダイオードから入射する光の波長を変換する蛍光物質を含有して前記導光板と一体的に形成されることを特徴とする面状光源。

【請求項２】　前記導光板の出光面に対峙する面及び前記側端入射面以外の他の側端面は、複数の凸面状もくは凹面状の突起を有して形成することを特徴とする請求項１に記載の面状光源。

【請求項３】　前記出光面に対峙する面の前記凸面状もしくは凹面状の突起は、前記対峙する面の中央部よりも周辺部の方が密度が高くなるように形成することを特徴とする請求項２に記載の面状光源。

【請求項４】　前記出光面に対峙する面あるいは前記側端入射面以外の側端面に設けられた凸面状もしくは凹面状の突起は、導光板内部の光を反射する反射手段が形成されてなることを特徴とする請求項２または請求項３に記載の面状光源。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶ディスプレイのバックライトに関し、特に導光板側面から発光ダイオードを用いて照明するサイドライト式面状光源に関する。

【０００２】

【従来の技術】液晶ディスプレイのバックライトは、液晶パネルの背後に配設されてパネル背面から液晶パネルを照明し、液晶パネルに表示される文字や図形等を明瞭化させる機能を持つ。このうち、パソコンやテレビ等に用いられるバックライトは、蛍光ランプ等の光源を液晶の背後に直接置き、拡散板等を用いて光を拡散させることによって面状光源とする直下式と、導光板を用い導光板の側端面から光を供給し、導光板内部で光を反射拡散して面状光源とするサイドライト式との２つの照明方式が主に用いられている。

【０００３】これら両方式は、照明すべき液晶パネルの大きさや液晶ディスプレイユニットとしての許容外形寸法、目標価格等によって適宜選択されまた併用されるが、薄型化の要求されるノートブック型パソコンよりさらに小型化の要求の強い携帯電話やＰＨＳ用のバックライトではサイドライト式が用いられており、この光源としては低消費電力の発光ダイオード（ＬＥＤ）が用いられている。

【０００４】この発光ダイオードを用いたバックライトには三原色の発光ダイオードを光源に用い、これらの光

2

を合成して白色光を得る方式のものや、単色の発光ダイオードを光源として用い、この光を蛍光物質に照射してその蛍光現象によって波長変換して白色光を得る方式のもの等が提案されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば三原色の発光ダイオードを用いる方式では、たとえ各色のダイオードをバックライト中央領域において幾何学的に等価となるように配設したとしても、導光板の入射側端部に近い領域では各ダイオードからの光を近接した位置で観測することとなるため色相バランスが崩れる現象が発生し、バックライト全面で均一な色相を持つ光源を得ることが困難であった。

【０００６】また、単色光の発光ダイオードを光源として用いる方式は、三原色中もっとも波長の短い青色を発光する青色発光ダイオードを光源として用い、この光を蛍光により緑色に波長変換する蛍光物質と赤色に波長変換する蛍光物質とを有する波長変換層に照射して、波長変換により得られた光とこの波長変換層を透過した光とを合成することによって白色光を得るものである。

【０００７】この単色発光ダイオードを光源として用いる方式は、励起光が照射されて蛍光を発生する蛍光物質点各点がミクロ的な点光源となり、蛍光物質層はこれら点光源の集合体となる。従って、前記発光ダイオードによって照射される蛍光物質層はマクロ的には一定の面積を持つ白色光源として作用することとなり、前記三原色の発光ダイオードを用いる方式に比べて比較的容易に色相バランスの良い白色光を得ることができる。

【０００８】しかし、一方では従来なかった蛍光物質層を新たに設ける必要があり、例えば導光板の出光面に新たに蛍光物質を具備したフィルムを設けたり、導光板の入射側面端部に蛍光物質を塗布・乾燥させて蛍光物質層を形成し、あるいは入射側面端部に蛍光物質を含む樹脂層を接着固定する等、部品点数の増加やこれに伴う新たな付加工数を発生し、生産性の悪化を招く原因となっていた。

【０００９】また、例えば前記導光板の出光面に蛍光物質を具備したフィルムを設ける方法では、発光ダイオードを点灯させない状態で蛍光物質層の色が液晶パネルを透過して見えるため、製品として視覚的な印象が悪いという問題があった。また前記蛍光物質を塗布・乾燥させて蛍光物質層を形成する方法では、塗布層の蛍光物質濃度や膜厚のばらつき、液流れや剥離等の問題があり、蛍光物質を含む樹脂層を接着固定する方法では蛍光物質層自身については均一化するが、一方で接着剤の液流れや気泡の混入等の問題があるなど、製品の品質安定化の面でも問題があった。

【００１０】さらに、上記蛍光物質を用いた各方法では、白色光の色相バランスの点では良好な特性を得られるが、面状光源として求められるバックライト全面にわ

たっての発光強度の均一性という点ではさらなる改善が必要とされていた。すなわち、バックライト中央部での輝度が高く、発光ダイオード近傍領域及び遠方領域の輝度が相対的に低くなるという問題である。

【００１１】本発明は、上記の様な課題に鑑みてなされたものであり、生産性の悪化を招くことなく、また、安定した品質を備えた均一発光強度の面状光源を供給することを目的とする。

【００１２】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明では、薄板状に形成されて、側端入射面から入射した光を平面状に形成された出光面から放射する導光板と、この導光板の側端入射面に光を入射させる光源とを備える面状光源において、前記導光板に光を入射させる光源は発光ダイオードを有し、この発光ダイオードからの光を入射させる導光板の側端入射面には発光ダイオードから入射する光の波長を変換する蛍光物質を含有した複数のレンズ状微小突起が導光板と一体的に形成されて面状光源を構成する。

【００１３】この様に、本発明では蛍光物質を含有するレンズ状微小突起を導光板と一体的に形成する。従って蛍光物質を導光板の成形後に塗布・乾燥させて蛍光体被膜を形成し、あるいは導光板の形成後に別の工程で製作された蛍光物質層を接着して構成する場合、などに問題となる部品点数の増加や新たな付加工数の発生による生産性の悪化を招くことが無く、また生産品質のばらつきを抑制することができる。

【００１４】また、発光ダイオードからの光が入射する側端入射面は、蛍光物質を含有する複数のレンズ状微小突起を有して形成される。このため、発光ダイオードから入射した光はこの複数のレンズ状突起で多方向に屈折して均一に拡散されるとともに、内部に含まれる蛍光物質を励起し波長変換をおこなう。従って、このレンズ状突起によって側端入射面内で任意の発光色に変換され、かつ均一拡散されるため側端入射面近傍領域でも十分な輝度を有する面状光源を得ることができる。

【００１５】なお、上記導光板の出光面に対峙する面及び導光板の側端入射面以外の他の側端面は、複数の凸面状もくは凹面状の突起を有して形成することが望ましく、この凸面状もしくは凹面状の突起は、前記対峙する面の中央部よりも周辺部の方が密度が高くなるように形成することが好ましい。また、この様な突起部はその表面に導光板内部を伝達する光を反射する反射手段が形成されることが好ましい。

【００１６】この様な凹凸状の突起を導光板に一体的に設けることにより、導光板内部を進行する光を導光板内部で反射拡散させて導光板の出光面から出力させることができる。このため、例えば白色の拡散板等を設ける場合よりも吸収損失を低くすることができ、またプリズムシート等を出光面に設ける必要がない。従って部品点数や付加工数を低減することができる。またこの凹凸面の分布及び配設密度を変化させることにより、従来不足しがちな導光板周辺部の発光輝度を高めることができるため、面状光源全体の輝度分布を均一化させることができる。さらにこの凹凸面の表面に反射手段を形成することによって入射光に対する出光効率をさらに高めることができる。

【００１７】

【発明の実施の形態】以降、本発明の好ましい実施の形態について、図面を参照しながら説明する。まず、本発明に係る面状光源１の全体を示す鳥瞰図を図１に、この面状光源１を発光ダイオード５の光軸方面に切断した代表断面を側面からみた側断面図を図２に示している。

【００１８】本発明に係る面状光源１は、複数の発光ダイオード５と、側端入射面１１から入射した発光ダイオード５からの光を波長変換し、出光面１５から均一光強度で出射する薄板平板状に形成された導光板１０とから構成され、ともに図示せぬ固定手段により相互位置が一定となるように固定されている。

【００１９】発光ダイオード５及び後述する蛍光物質とは導光板１０の出光面１５から出力させようとする光の波長によって任意の組み合わせを選択することができるが、例えばこの出光面から白色光を出光させようとするときには、発光波長が450㎚近傍の高輝度青色発光ダイオードを用いることが好適である。また、発光ダイオード５と導光板１０の側端入射面１１との間隔、及び複数の発光ダイオード５の相互間隔（配設ピッチ）は、用いる発光ダイオードの発光強度や光の発散角、パワー密度分布等から定める。

【００２０】導光板１０は、アクリル樹脂（メタクリル樹脂）ポリカーボネート等の可視光に対して透過性の高い材料を用い、射出成形やトランスファー成形等の成形手段を用いて薄板平板状に一体的に形成される。この導光板の出光面１５は平滑な平面上に形成され、必要に応じて化成処理やスクリーン印刷、蒸着等により出光面の内外面反射を防止する反射防止膜や部分反射膜、出光規制枠等が形成される。

【００２１】発光ダイオード５からの光が入射する側端入射面１１は、例えば図３あるいは図４に示すように、蛍光物質を内部に均一分散して含有し、凸面あるいは凹面のレンズ状に形成されたレンズ状突起部１１ｂを有して、いわゆる二色成形等の成形手法によって導光部と一体的に形成される。

【００２２】発光ダイオードから入射した光は、例えば図３（あるいは図４）中に３種類の点線で例示したように、レンズ状突起部１１ｂに設けられた複数のレンズ状突起１１ｐ（あるいは１１ｎ）で多方向に屈折して均一に拡散されるとともに、この拡散過程において内部に含まれる蛍光物質と衝突してこれを励起し波長変換を行う。

【００２３】このレンズ状突起部１１ｂに含有される蛍光物質は、前述のように導光板の出光面１５から出力させようとする光の波長によって種々の選択が可能であるが、白色光を出力させようとするときには、光源である発光ダイオードの青色光を赤色光に波長変換する赤色蛍光物質を含有するペレットと、青色光を緑色光に波長変換する緑色蛍光物質を含有するペレットとを用い、これらを等量混合して前記二色成形の手法により導光板と一体成形してこの突起部内部に均一分散させる。なお、あらかじめ赤色蛍光物質と緑色蛍光物質とを等量ずつ含有するペレットを製作し、これを用いて二色成形することも可能である。

【００２４】以上のようにして形成されたレンズ状突起部１１ｂに入射する青色光は、レンズ状突起１１ｐあるいは１１ｎによって多方向に均一拡散するとともに、拡散過程においてその光の一部は赤色蛍光物質と衝突して赤色光に波長変換され、また他の一部は緑色蛍光物質と衝突して緑色光に波長変換され、残りの一部はこれら蛍光物質と衝突せずそのまま通過する。その結果、側端入射面のレンズ状突起部１１ｂ内ではこれら３原色が混合されて白色光となりかつ均一拡散されて透明導光部に入射する。また白色光はレンズ状突起１１ｐ，１１ｎにより均一拡散されているため側端入射面近傍領域でも十分な輝度を有する面状光源を得ることができる。

【００２５】なお、上記のようにレンズ状突起部１１ｂに蛍光物質を均一分散させて波長変換部を設ける方法の他、例えばレンズ状突起部１１ｂを導光板の透光部と同様の透明材質とし、レンズ状突起部１１ｂと透明導光板との境界層の部分に前記のような蛍光物質を含有する蛍光物質層を一層設け、これら三者を一体的に成形するものであっても同様の効果を得ることができる。また、この様な蛍光物質層はレンズ状突起１１ｐや１１ｎの表面に層状に設けるものであっても良い。

【００２６】次に、本発明に係る面状光源１の導光板の出光面１５に対峙する面（以降単に出光背面という）１２、及び前記側端入射面１１以外の他の側端面１３の構成について説明する。これらの面１２，１３は複数の凸面状もしくは凹面状の突起を有して射出成形等の手段により一体的に構成され、さらに出光背面１２には蒸着等の手段により反射膜が形成されている。そしてこの凸面状もしくは凹面状の突起は、例えば図２あるいは図６，図８等に示すように、その突起の分布密度を変化させて構成している。以降このように構成された各面の作用について出光背面１２を例にとって説明する。

【００２７】まず、図５及び図６は、導光板１０の出光背面１２に形成された凹面状の突起（透光板全体から見て凹面、透光板内部からみると凸面状反射面）１２ｎに、導光板内を伝達する光が当たったときの反射の様子を模式的に示しており、このうち図５はこの一つの凹状突起に平行光束が当たったときの光の拡散状況を、図６には複数の凹面状突起の分布による出光面への反射光分布を示している。

【００２８】これらに示したように、個々の凹面状の突起１２ｎは入射する光を反射拡散し、各々の凹面状突起１２ｎ各々が点光源であるかのように作用する。また、この様な突起部の分布密度を変化させることにより、各点光源の分布密度を変化させることができ、例えば図６に同一方向への反射光の密度を示したように出光面への光の分布密度を適宜に変更し光量分布を調整することができる。従って従来不足しがちな導光板周辺部の出光背面に、この様な突起部を中央部より多く設けることにより発光輝度を高めることができ、従って面状光源全体の輝度分布を均一化させることができる。

【００２９】図７及び図８は、図５及び図６とは逆に導光板１０の出光背面１２に凸面状の突起（前記同様透光板内部から見ると凹面状の反射面）１２ｐを形成した場合の光の拡散反射状態を模式的に示したものである。これら両図から、前記凹面状の突起１２ｎを設けたときと、同一入射角に対する光の反射角が異なるものの、個別的には凹面状の突起１２ｎを設けたときと同様に各々の突起が光を拡散して点光源として作用し、またこの突起１２ｐの分布密度を変化させることによって出光面１５への光の分布密度を調整することが可能であることが理解される。従って面状光源全体の輝度分布を均一化させることができる。

【００３０】このように、出光背面１２及び側端入射面以外の側端面１３に凹面状あるいは凸面状の突起部を設けることにより、導光板１０の内部を伝達する光を拡散反射させて出光面の発光輝度を向上させることができ、また、この様な凹面もしくは凸面またはこれら両者の分布密度を適宜調整することにより、白色化された出力光を均一な輝度分布、均一な放射角度分布で出力する面状光源を得ることができる。

【００３１】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、薄板状に形成されて導光板の側端入射面から入射した光を出光面から放射する導光板と、この導光板の側端入射面に光を入射させる光源とを備える面状光源において、導光板に光を入射させる光源は発光ダイオードを有し、この発光ダイオードからの光を入射させる導光板の側端入射面には発光ダイオードから入射する光の波長を変換する蛍光物質を含有した複数のレンズ状突起を例えば二色成形等の手段により導光板と一体的に形成して面状光源を構成する。

【００３２】従って蛍光物質を導光板の成形後に塗布・乾燥させて蛍光体被膜を形成し、あるいは導光板の形成後に別の工程で製作された蛍光物質層を接着して構成する場合などに問題となる部品点数の増加や新たな付加工数の発生による生産性の悪化を招くことが無く、また生産品質のばらつきを抑制することができる。

【００３３】また、発光ダイオードからの光が入射する側端入射面は、蛍光物質を含有する複数のレンズ状突起を有して形成される。このため、発光ダイオードから入射した光はこの複数のレンズ状突起で多方向に屈折して均一に拡散されるとともに、この拡散過程において内部に含まれる蛍光物質と衝突してこれをを励起し波長変換をおこなう。従って、入射光はこのレンズ状突起部内で任意の発光色に波長変換され、かつ均一拡散されるため、側端入射面近傍の出光面でも十分な輝度を有する面状光源を得ることができる。

【００３４】なお、上記導光板の出光面に対峙する面及び導光板の側端入射面以外の他の側端面は、複数の凸面状もくは凹面状の突起を有して形成することが望ましく、この凸面状もしくは凹面状の突起は、前記出光面に対峙する面の中央部よりも周辺部の方が密度が高くなるように形成することが好ましい。また、この様な突起部はその表面に導光板内部を伝達する光を反射する反射手段が形成されることが好ましい。

【００３５】上記のように凹凸状の突起を導光板に一体的に設けることにより、導光板内部を進行する光は導光板内部で反射拡散されて導光板の出光面から出力される。このため、例えば白色の拡散板等を設ける場合よりも吸収損失を低くすることができ、またプリズムシート等を出光面に設ける必要がない。このため部品点数や付加工数を低減することができる。また、この凹凸面の分布及び配設密度を出光面で観測される輝度に応じて適宜変化させることにより、従来不足しがちな導光板周辺部の発光輝度を高め、面状光源全体の輝度分布及び放射角度分布を均一化させることができる。さらにこの凹凸面の表面に反射手段を形成することによって入射光に対する出光効率をさらに高めることができる。

＊【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係る面状光源の構成を示す鳥瞰図である。

【図２】前記面状光源の側断面図である。

【図３】前記面状光源の側端入射面に設けられた凸面状のレンズ状突起部での入射光の拡散状態を表す説明図である。

【図４】前記面状光源の側端入射面に設けられた凹面状のレンズ状突起部での入射光の拡散状態を表す説明図である。

【図５】前記面状光源の出光面に対峙する面あるいは側端入射面以外の他の側端面に設けられた凹面状突起部での光の拡散状態を表す説明図である。

【図６】前記凹面状突起部の分布を変化させたときの反射光の分布密度を表す説明図である。

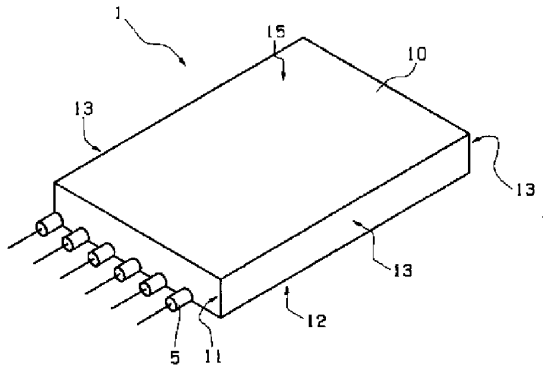
【図７】前記面状光源の出光面に対峙する面あるいは側端入射面以外の他の側端面に設けられた凸面状突起部での光の拡散状態を表す説明図である。

【図８】前記凸面状突起部の分布を変化させたときの反射光の分布密度を表す説明図である。

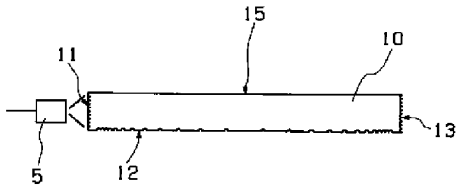
【符号の説明】

１　面状光源
５　発光ダイオード
１０　導光板
１１　側端入射面
１１ｐ，１１ｎレンズ状突起
１２　出光面に対峙する面（出光背面）
１３　側端入射面以外の他の側端面
１５　出光面
１２ｐ凸面状の突起
１２ｎ凹面状の突起

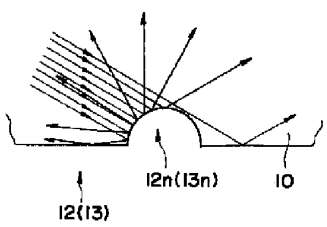
【図１】



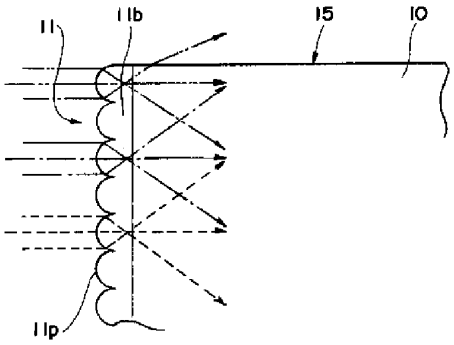
【図２】



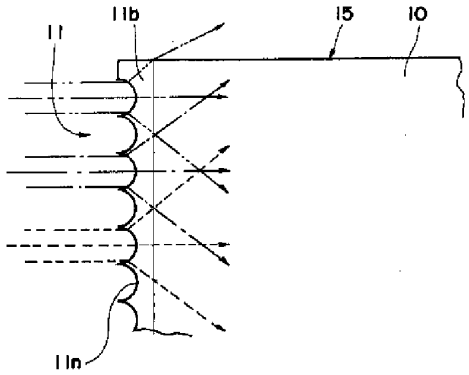
【図５】



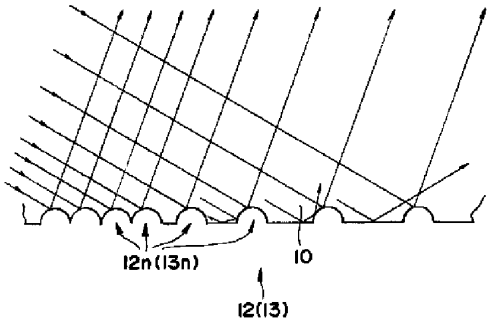
【図３】


11
11b
15
10
11p

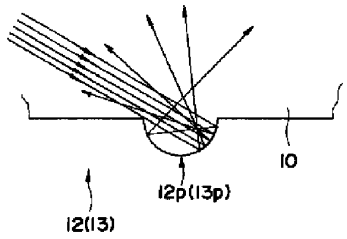
【図４】


11
11b
15
10
11n

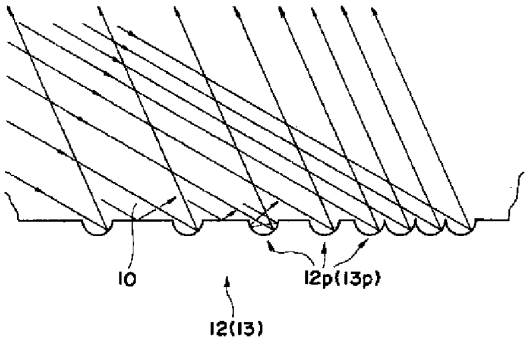
【図６】


12n(13n)
10
12(13)

【図７】


10
12p(13p)
12(13)

【図８】


10
12p(13p)
12(13)

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	9484947
Application Number:	12904219
International Application Number:	
Confirmation Number:	5461
Title of Invention:	BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR
First Named Inventor/Applicant Name:	Seung Ryeol RYU
Customer Number:	58027
Filer:	Hae-Chan Park/Charles Greene
Filer Authorized By:	Hae-Chan Park
Attorney Docket Number:	P2630USC1
Receipt Date:	21-FEB-2011
Filing Date:	14-OCT-2010
Time Stamp:	16:13:49
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		P2630USC1_IDS_Transmittal.pdf	1047751 77390a32b7d9d6f1e458ad010e0998ec6b6ae28d	yes	4

	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		Start	End	
	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)		1	2	
	Transmittal Letter		3	4	
Warnings:					
Information:					
2	Foreign Reference	P2630USC1_JP2004-119375.pdf	753648 58890439a94263dfa347a828c7ae20476cf5844e	no	13
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	P2630USC1_JP2002-156531.pdf	729370 51279a60234b4f8cda8041b9e307a6e52659ec97	no	11
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	P2630USC1_JP2003-315796.pdf	326905 e043a3774e26e139c2dcd1b474b37b488a03a06e	no	5
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	P2630USC1_JP2004-094031.pdf	615874 0f80831b92169fb4e73234fde61049242a62d80e	no	11
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	P2630USC1_JP2003-203504.pdf	509287 d195b5abbfd1e763498ed2dbab2cedf82563f818	no	8
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	P2630USC1_JP2000-171796.pdf	521939 b8a9c18a98c585a7ec12b2f58beb7d3476599425	no	7
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	4504774		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PTO/SB/08a (01-10)
Approved for use through 07/31/2012. OMB 0651-0031
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it contains a valid OMB control number.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

U.S.PATENTS						Remove
Examiner Initial*	Cite No	Patent Number	Kind Code[1]	Issue Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear
	1	6252254		2001-06-26	Soules et al.	
	2	4303913		1981-12-01	Tohda et al.	
	3	4563297		1986-01-07	Kukimoto et al.	
	4	5208462		1993-05-04	James M. O'Connor	
	5	5598059		1997-01-28	Sey-Shing Sun	
	6	6762551		2004-07-13	Shiiki et al.	
	7	3639254		1972-02-01	Peters	
	8	6617782		2003-09-09	Cheong, et al.	

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	9	6695982		2004-02-24	Ellens et al.	
	10	6417019		2002-07-09	Mueller et al.	
	11	5834053		1998-11-10	Dye et al.	
	12	6501102		2002-12-31	Mueller-Mach et al.	
	13	6521915		2003-02-18	Odaki et al.	
	14	6680569		2004-01-20	Mueller-Mach et al.	
	15	6686691		2004-02-03	Mueller et al.	
	16	6783700		2004-08-31	Tian et al.	
	17	4065688		1977-12-27	Thomton	

If you wish to add additional U.S. Patent citation information please click the Add button. Add

U.S.PATENT APPLICATION PUBLICATIONS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Publication Number	Kind Code[1]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	1	20030228412		2003-12-11	Chen	
	2	20060082296		2006-04-20	Chua et al.	
	3	20040124758		2004-07-01	Danielson, et al.	
	4	20050236958		2005-10-27	Wang et al.	
	5	20050224828		2005-10-13	Oon et al.	
	6	20040104391		2004-06-03	Maeda et al.	
	7	20050046334		2005-03-03	Shinsuke Fujiwara	
	8	20050123243		2005-06-09	Steckl et al.	

If you wish to add additional U.S. Published Application citation information please click the Add button. Add

FOREIGN PATENT DOCUMENTS Remove

Examiner Initial*	Cite No	Foreign Document Number[3]	Country Code[2] i	Kind Code[4]	Publication Date	Name of Patentee or Applicant of cited Document	Pages,Columns,Lines where Relevant Passages or Relevant Figures Appear	T[5]
	1	01/24229	WO		2001-04-05	Lumileds Lighting US. LLC.		☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	2	10-2006-0028932	KR		2006-04-04	Seoul Semiconductor Co., Ltd.		☐
	3	10-0601200	KR		2006-07-13	Seoul Semiconductor Co., Ltd.		☐
	4	563261	TW		2003-11-21	Solidlite Corp.		☐
	5	03/081957	WO		2003-10-02	IFIRE TECHNOLOGY INC.		☐
	6	10028266	DE		2001-12-13	Patent-Treuhand-Gesellschaft... et al.		☐
	7	2005/026285	WO		2005-03-24	Sarnoff Corp.		☐
	8	02/098180	WO		2002-12-05	IFIRE TECHNOLOGY INC.		☐
	9	10-2001-0089508	KR		2001-10-06	Philips Lumileds Lighting Co., Ltd.		☐
	10	10-2002-0027538	KR		2002-04-13	Patent-Treuhand-Gesellschaft...		☐
	11	10-2004-0088418	KR		2004-10-16	Jae Ik PARK		☐
	12	2927279	JP		1999-05-14	Nichia Kagaku Kogyo KK		☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	13	2003/107441	WO		2003-12-24	Cree Inc.		☐
	14	02-11173	WO		2002-02-07	Osram Opto Semiconductors GMBH & Co., OHG et al.		☐
	15	10-2002-0067818	KR		2002-08-24	Eastwell Co., Ltd., et al.		☐
	16	03/080763	WO		2003-10-02	Koninklijke Philips Electronics N.V,		☐
	17	03/021691	WO		2003-03-13	Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.		☐
	18	10-0700231	KR		2007-03-26	Hintzen et al.		☐
	19	2004-161807	JP		2004-06-10	Nichia Kagaku Kogyo KK		☐
	20	2004-327492	JP		2004-11-18	Sharp KK		☐
	21	2005-019997	JP		2005-01-20	Agilent Technologies Inc.		☐
	22	10-2001-0101761	KR		2001-11-14	OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO. OHG		☐
	23	10-2006-0063586	KR		2006-06-12	Electronics and Telecom, Res. Inst., et al.		☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	24	10-2007-0002385	KR		2007-01-05	Seoul Semiconductor Co., Ltd.		☐
	25	04-007636	WO		2004-01-22	Futaba Corp., et al.		☐
	26	06-126817	WO		2006-11-30	Seoul Semiconductor Co., Ltd.		☐
	27	57-128772	JP		1982-08-10	Hitachi Ltd.		☐
	28	2005-079500	JP		2005-03-24	Lite On Technology Corp.		☐
	29	10-2005-0117165	KR		2005-12-14	Seoul Semiconductor Co., Ltd.		☐

If you wish to add additional Foreign Patent Document citation information please click the Add button Add

NON-PATENT LITERATURE DOCUMENTS Remove

Examiner Initials*	Cite No	Include name of the author (in CAPITAL LETTERS), title of the article (when appropriate), title of the item (book, magazine, journal, serial, symposium, catalog, etc), date, pages(s), volume-issue number(s), publisher, city and/or country where published.	T5
	1	"TW Preliminary Notice of First Office Action Dated Oct. 2, 2009, corresponding to US Patent Application No. 11/912,383."	☐
	2	"Communication with Supplementary European Search Report dated Aug. 4, 2010, corresponding to US Patent Application No. 11/912,383."	☐
	3	"International Search Report of PCT/KR2006/001921 dated Aug. 31, 2006, corresponding to US Patent Application No. 11/912,383."	☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	4	"Non-Final Office Action of US Patent Application No. 11/912,383 issued on June 29, 2010, corresponding to US Patent Application No. 11/912,383."	☐
	5	"Non-Final Office Action of US Patent Application No. 11/912,383 issued on Nov. 10, 2010, corresponding to US Patent Application No. 11/912,383."	☐
	6	Extended European Search Report dated Feb. 16, 2009.	☐
	7	International Search Report of PCT/KR2006/000961 dated Dec. 11, 2006.	☐
	8	Chinese Office Action dated Feb. 5, 2010 in Chinese Patent App. No. 200680018490.1, corresponding to US Patent Application No.11/912,384	☐
	9	International Search Report of PCT/KR2006/001923 dated on Aug. 31, 2006, corresponding to US Patent Application No.11/912,384	☐
	10	Non-Final Office Action of US Patent Application No. 11/912,384 issued on Sept. 9, 2010, corresponding to US Patent Application No.11/912,384	☐
	11	Notice of Allowance of US Patent Application No. 11/912,384 issued on Feb. 2, 2011, corresponding to US Patent Application No.11/912,384	☐
	12	E. Philippot et al., "Relation Between properties and structural evolution of some Si, Ge Sn Ternary chalogenides", (1997), React, Solids [Proc. Int. Symp.]. 8th, Meeting date 1976, pp 535-539, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	13	Baur et al. " White Light Emitting Diodes", (1998), Adv. Solid State Phys., Vol.67, pp67-78, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	14	International Search Report of PCT/KR2006/002330 dated on Oct. 9, 2006, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

	15	Non-Final Office Action of US Patent Application No. 11/913,538 issued on Nov. 25, 2008, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	16	Final Office Action of US Patent Application No. 11/913,538 issued on April 17, 2009, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	17	Non-Final Office Action of US Patent Application No. 11/913,538 issued on July 31, 2009, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	18	Final Office Action of US Patent Application No. 11/913,538 issued on March 25, 2010, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	19	Notice of Allowance of US Patent Application No. 11/913,538 issued on Oct. 25, 2010, corresponding to US Application No. 11/913,538.	☐
	20	Notice of Allowance of US Patent Application No. 11/912,383 issued on February 23, 2011, corresponding to US Application No. 11/912,383.	☐
	21	International Search Report of PCT/KR2006/000885 dated on June 21, 2006, corresponding to US Patent Application No.11/909,700.	☐
	22	Written Opinion of PCT/KR2006/000885 dated on June 21, 2006, corresponding to US Patent Application No.11/909,700.	☐

If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button Add

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature		Date Considered	

*EXAMINER: Initial if reference considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609. Draw line through a citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

[1] See Kind Codes of USPTO Patent Documents at www.USPTO.GOV or MPEP 901.04. [2] Enter office that issued the document, by the two-letter code (WIPO Standard ST.3). [3] For Japanese patent documents, the indication of the year of the reign of the Emperor must precede the serial number of the patent document. [4] Kind of document by the appropriate symbols as indicated on the document under WIPO Standard ST.16 if possible. [5] Applicant is to place a check mark here if English language translation is attached.

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)		
	Application Number	12904219
	Filing Date	2010-10-14
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630USC1

CERTIFICATION STATEMENT

Please see 37 CFR 1.97 and 1.98 to make the appropriate selection(s):

☐ That each item of information contained in the information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(1).

OR

☐ That no item of information contained in the information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application, and, to the knowledge of the person signing the certification after making reasonable inquiry, no item of information contained in the information disclosure statement was known to any individual designated in 37 CFR 1.56(c) more than three months prior to the filing of the information disclosure statement. See 37 CFR 1.97(e)(2).

☐ See attached certification statement.

☐ The fee set forth in 37 CFR 1.17 (p) has been submitted herewith.

☒ A certification statement is not submitted herewith.

SIGNATURE

A signature of the applicant or representative is required in accordance with CFR 1.33, 10.18. Please see CFR 1.4(d) for the form of the signature.

Signature	/hae-chan park/	Date (YYYY-MM-DD)	2011-02-28
Name/Print	Hae-Chan Park	Registration Number	50114

This collection of information is required by 37 CFR 1.97 and 1.98. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 1 hour to complete, including gathering, preparing and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C. 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether the Freedom of Information Act requires disclosure of these record s.

2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.

3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.

4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).

5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.

6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).

7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.

8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspections or an issued patent.

9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
5 April 2001 (05.04.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/24229 A2

(51) International Patent Classification[7]: H01L

(21) International Application Number: PCT/US00/26377

(22) International Filing Date:
25 September 2000 (25.09.2000)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/405,947 27 September 1999 (27.09.1999) US

(71) Applicant: LUMILEDS LIGHTING, U.S., LLC [US/US]; 370 W. Trimble Road, MS 91 UK, San Jose, CA 95131 (US).

(72) Inventors: MUELLER, Gerd, O.; 3491 Sweigert Road, San Jose, CA 95132 (US). MUELLER-MACH, Regina, B.; 3491 Sweigert Road, San Jose, CA 95132 (US). LOWERY, Christopher, H.; 40570 La Purissima Way, Fremont, CA 94539 (US).

(74) Agents: OGONOWSKY, Brian, D. et al.; Skjerven Morrill MacPherson LLP, Suite 700, 25 Metro Drive, San Jose, CA 95110 (US).

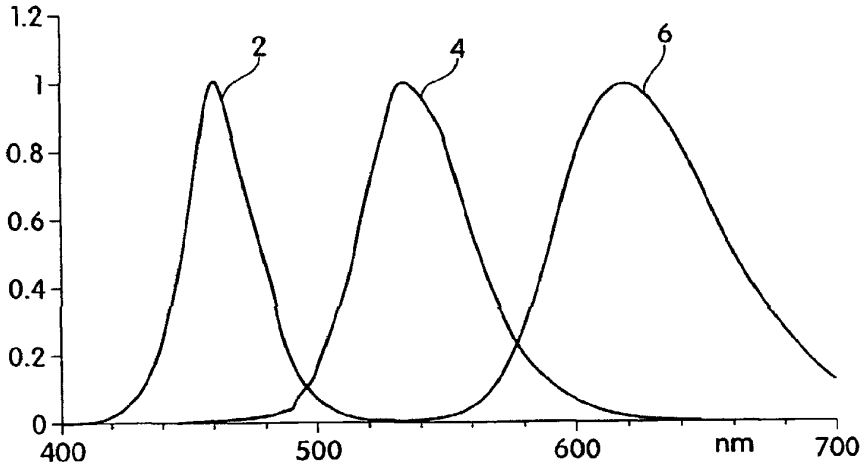
(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *Without international search report and to be republished upon receipt of that report.*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: TRI-COLOR, WHITE LIGHT LED LAMPS



(57) Abstract: The present invention relates to a tri-color lamp for generating white light. In particular, the invention relates to a phosphor mixture comprising two phosphors having host sulfide materials that can absorb radiation emitted by a light emitting diode, particularly a blue LED. This arrangement provides a mixing of three light sources - light emitted from the two phosphors and unabsorbed light emitted from the LED. The phosphors can contain the same dopant, such as a rare earth ion, to allow matching of the phosphors in relation to the LED emitted radiation. Power fractions of each of the light sources can be varied to achieve good color rendering. The present invention also relates to an alternative to a green LED comprising a single green phosphor that absorbs radiation from a blue LED. A resulting device provides green light of high absorption efficiency and high luminous equivalent values.

WO 01/24229 A2

TRI-COLOR, WHITE LIGHT LED LAMPS

FIELD OF INVENTION

The present invention relates to a tri-color lamp. The lamp comprises a mixture of two phosphors and a light emitting diode for an excitation energy source. In particular, the lamp employs a blue LED and a mixture of red and green phosphors for the production of white light.

BACKGROUND OF THE INVENTION

There is an ongoing need to generate new phosphor compositions to improve efficiency and color quality in luminescent devices, particularly in the production of white light. Phosphors are luminescent materials that can absorb an excitation energy (usually radiation energy) and store this energy for a period of time. The stored energy is then emitted as radiation of a different energy than the initial excitation energy. For example, "down-conversion" refers to a situation where the emitted radiation has less quantum energy than the initial excitation radiation. Thus, the energy wavelength effectively increases, and this increase is termed a "Stokes shift." "Up-conversion" refers to a situation where the emitted radiation has greater quantum energy than the excitation radiation ("Anti-Stokes shift").

Improvements in efficiency and color quality in phosphor-based devices are constantly being developed. "Efficiency" relates to a fraction of photons emitted with respect to a number of photons initially provided as excitation energy. Inefficient conversion results when at least a portion of the energy is consumed by non-radiative processes. Color "quality" can be measured by a number of different rating systems. "Chromaticity" defines color by hue and saturation. "CIE" is a chromaticity coordinate system developed by Commission Internationale de l'Eclairage (international commission on illumination). The CIE Chromaticity Coordinates are coordinates that define a color in "1931 CIE" color space. These coordinates are defined as x, y, z and are ratios of the three standard primary colors, X, Y, Z (tristimulus values), in relation to the sum of the three tristimulus values. A CIE chart contains a plot of the x, y and z ratios of the tristimulus values versus their sum. In the situation where the reduced coordinates x, y, z add to 1, typically, a two-dimensional CIE (x, y) plot is used.

White-like colors can be described by a "correlated color temperature" (CCT). For example, when a metal is heated, a resulting light is emitted which initially glows as a red color. As the metal is heated to increasingly higher temperatures, the emitted light shifts to higher quantum energies, beginning with reddish light and shifting to white light and ultimately to a bluish-white light. A system was developed to determine these color changes on a standard object known as a blackbody radiator. Depending on the temperature, the blackbody radiator will emit white-like radiation. The color of this white-like radiation can then be described in the CIE chromaticity chart. Thus, the correlated color temperature of a light source to be evaluated is the temperature at which the blackbody radiator produces the chromaticity most similar to that of the light source. Color temperature and CCT are expressed in degrees Kelvin.

A "color rendering index" (CRI) is established by a visual experiment. The correlated color temperature of a light source to be evaluated is determined. Then eight standard color samples are illuminated first by the light source and then by a light from a blackbody having the same color temperature. If a standard color sample does not change color, then the light source has a theoretically perfect special CRI value of 100. A general color rendering index is termed "Ra", which is an average of the CRIs of all eight standard color samples.

Older white lamps involved emission of light over a broad wavelength range. It was then discovered that a white-like color can be simulated by a mixture of two or three different light colors, where each emission comprised a relatively narrow wavelength range. These lamps afforded more control to manipulate the white color because emissive properties (emission energy and intensity) of the individual red, green and blue light sources can be individually tailored. This method thus provided the possibility of achieving improved color rendering properties.

An example of a two-color lamp comprises one phosphor and an excitation energy source. Light emitted by the phosphor combines with unabsorbed light from the excitation source to produce a white-like color. Further improvements in fluorescent lamps involved three different light colors (i.e. a tri-color lamp) resulting in white light at higher efficiencies. One example of a tri-color lamp involved blue, red and green light-emitting phosphors. Other previous tri-color lamps comprised a combination of light from two phosphors (a green and red phosphor) and unabsorbed light from a mercury plasma excitation source.

Previous tri-color lamps involving a mercury plasma excitation source, however, suffer many disadvantages including: (1) a need for high voltages which can result in gaseous discharge with energetic ions; (2) emission of high energy UV quanta; and (3) correspondingly low lifetimes. Thus, there is an ongoing need for devices that overcome these deficiencies.

Finally there remains a continued challenge to uncover phosphor compositions and mixtures of these compositions to provide improved properties, including improved efficiency, color rendering (e.g. as measured by high color rendering indices) and luminance (intensity), particularly in a tri-color, white lamp.

SUMMARY OF THE INVENTION

One aspect of the present invention provides a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. Each phosphor comprises a host sulfide material and a rare earth dopant and each phosphor is capable of being excited by a common light emitting diode.

Another aspect of the present invention provides a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. Each phosphor comprises a host material and a rare earth dopant. The first phosphor is capable of being excited by a light emitting diode and the second phosphor is capable of being excited by an emission of the first phosphor.

Another aspect of the present invention provides a device comprising a light emitting diode, for emitting a pattern of light. The device further comprises a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. Each phosphor comprises a host sulfide material and a rare earth dopant and the composition is positioned in the light pattern.

Another aspect of the present invention provides a device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor.

Other advantages, novel features, and objects of the invention will become apparent from the following detailed description of the invention when considered in conjunction with the accompanying drawings, which are schematic and which are not intended to be drawn to scale. In the figures, each identical or nearly identical component that is illustrated in various figures is represented by a single numeral. For purposes of clarity, not every component is labeled in every figure, nor is every

component of each embodiment of the invention shown where illustration is not necessary to allow those of ordinary skill in the art to understand the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 shows an overlay of normalized spectra of $SrGa_2S_4$:Eu and SrS:Eu upon excitation by a blue LED at 460 nm;

FIG. 2 shows a simulation of spectra of a mixture of $SrGa_2S_4$:Eu and SrS:Eu upon excitation by a blue LED at 460 nm at different color temperatures; and

FIG. 3 shows a schematic of a tri-color lamp comprising a two-phosphor mixture positioned in a pathway of light emitted by an LED.

DETAILED DESCRIPTION

The invention relates, in part, to the discovery that a tri-color lamp employing specific red and green phosphors excitable by a common light emitting diode (LED) can achieve white light at higher efficiencies with superior color rendering over previous fluorescent lamps.

One aspect of the present invention provides a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor capable of being excited by a common light emitting diode, i.e. only one light emitting diode is used to excite both phosphors, as opposed to each phosphor requiring a separate energy source.

An advantageous feature of the present invention involves the use of an LED as an excitation source. An LED has a p-n junction between doped semiconductor regions. Upon application of a current, there can exist sufficient energy to allow electrons and holes to cross the p-n junction such that a resulting recombination of electrons and holes cause emission of radiation. Advantages of LEDs over other excitation energy sources include small size, low power consumption, long lifetimes and low amounts of thermal energy emitted. In addition, LEDs have small dimensions that allow miniaturization of devices.

In one embodiment, the common LED is a blue LED. The use of blue light as an excitation radiation over other light sources has been found to be particularly advantageous in that conversion efficiency to visible light is higher. In one embodiment, each phosphor is capable of being excited by a common LED which emits radiation at a wavelength from about 450 nm to about 480 nm. It has been found that color rendering can decrease at excitation energies below 450 nm whereas absorption by the phosphors

decreases at excitation energies greater than 480 nm. An example of a blue LED that emits radiation in the above-mentioned energy ranges is a (In,Ga)N diode.

A blue light source can provide inherent advantages over UV excitation sources in that power efficiency is increased for red and green phosphors excited by blue light. The present phosphor materials generally require lesser Stokes shifts than phosphors of the previous devices. For example, certain tri-color prior art fluorescent lamps incorporate mercury plasmas which provide a UV emission centered at approximately 4.9 eV. This UV light excites blue, red and green phosphors such that resulting emission spectra show maximum intensities at energies of approximately 2.8 eV (unabsorbed light), 2.3 eV (green) and 2.0 eV (red) respectively. Significant Stokes shifts are obviously involved in this situation. Power efficiency, however, is limited by quantum deficit, which is the difference of the quantum energies of exciting and emitted quanta. Thus, for the example described above, power efficiency of the green light is, on average, (4.9 eV-2.3 eV)/4.9 eV = 53%. In contrast, green (2.3 eV) and red (2.0) phosphors excited by a blue LED with an emission of about 2.7 eV (~ 460 nm) exhibit smaller Stokes shifts and quantum deficits, and accordingly power efficiency is greater.

Phosphors comprise host materials and dopant ions. Typically, the host material has an inorganic, ionic lattice structure (a "host lattice") in which the dopant ion replaces a lattice ion. The dopant is capable of emitting light upon absorbing excitation radiation. Ideal dopants strongly absorb excitation radiation and efficiently convert this energy into emitted radiation. In one embodiment, the dopant is a rare earth ion. Rare earth ions absorb and emit radiation via 4f-4f transitions, i.e. electronic transitions involving f-orbital energy levels. While f-f transitions are quantum-mechanically forbidden, resulting in weak emission intensities, it is known that certain rare earth ions, such as Eu^{2+} or Ce^{3+}, strongly absorb radiation through allowed 4f-5df transitions (via d-orbital/f-orbital mixing) and consequently produce high emission intensities.

The emissions of certain dopants can be shifted in energy depending on the host lattice in which the dopant ion resides. Thus, this aspect of the invention lies, in part, in the discovery that certain rare earth dopants efficiently convert blue light to visible light when incorporated into an appropriate host material. In one embodiment, the first and second phosphors comprise a host sulfide material, i.e. a lattice which includes sulfide ions. Preferred host sulfide materials include CaS, SrS and a thiogallates such as $SrGa_2S_4$.

Another advantageous feature of the present invention is to provide a phosphor mixture excitable by one common blue energy source of a relatively narrow linewidth, to emit light at two different energy ranges (e.g. red and green). Strategies to provide appropriate phosphors are disclosed here. In one embodiment, the dopant is the same in the first and second phosphor. The red and green emissions of the two phosphors can be tuned by selecting an appropriate host material. In one embodiment, the green phosphor is $SrGa_2S_4$:Eu. In another embodiment, the red phosphor is selected from the group consisting of SrS:Eu and CaS:Eu.

FIG. 1 is an overlay of emission spectra from two different phosphors having the same dopant capable of being excited by one common (In,Ga)N LED at 460 nm. The phosphors are provided as a mixture in an encapsulant. The spectra have been normalized to an intensity of 1. Spectrum 2 corresponds to an emission of the blue LED with a maximum intensity at ~ 460 nm, spectrum 4 corresponds to an emission from a green phosphor material, $SrGa_2S_4$:Eu with a maximum intensity at ~ 520 nm, and spectrum 6 corresponds to an emission from a red phosphor material, SrS:Eu with a maximum intensity at ~ 620 nm.

Alternatively, the first and second phosphors can have different dopants. The same host material can be used, or the first and second phosphors can have different host materials. One of ordinary skill in the art can screen potential phosphor candidates by selecting phosphors that can be excited by radiation between about 450 nm and about 480, and observing whether they emit red or green light.

In one embodiment, the amount of dopant present in the host lattice is from about 0.1 mol% to about 8 mol%. Preferred amounts of dopant may depend on the type of host lattice. For example, a dopant concentration in $SrGa_2S_4$ is preferably from about 2 mol% to about 4 mol%, whereas a dopant concentration in SrS is preferably from about 0.3 mol% to about 0.8 mol%.

The present invention also relates to another tri-color system, in which a first phosphor is excited by an LED source, and the emission of the first phosphor is capable of exciting a second phosphor. Thus, another aspect of the present invention provides a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host material and a rare earth dopant. The first phosphor is capable of being excited by a light emitting diode and the second phosphor is capable of being excited by an emission of the first phosphor. In one embodiment, the LED is a blue LED. The first phosphor can be a green phosphor with an emission capable of exciting a red phosphor (second phosphor).

This aspect allows the use of only one LED source in the event that only one phosphor is capable of being excited by the LED.

Another aspect of the present invention provides a device comprising a phosphor mixture, as described previously, and a light emitting diode. The LED emits a local light pattern, the pattern defining either a volume or an area of light. A composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor is positioned in the light pattern. Each phosphor comprises a host sulfide material and a rare earth dopant, having compositions and concentrations as described previously. This arrangement allows light emitted from the LED to: (1) be absorbed by the composition; and (2) mix effectively with light emitted from the phosphor mixture such that good homogeneity of color rendering is achieved. This arrangement eliminates unwanted "demixing" of the various light sources. Demixing occurs when separate fractions of radiation are emitted from the device due to the LED and the phosphor mixture, i.e. there is minimal mixing of the different light components.

In one embodiment, the device is a lamp. In one embodiment, the lamp emits white light. In this embodiment, the first phosphor is a green phosphor and the second phosphor is a red phosphor, where the white color is achieved by effectively mixing the green and red light with unabsorbed blue light provided by the LED. In one embodiment, the lamp containing the phosphor mixture comprises a 5 mm LED lamp design of Hewlett-Packard.

The white light lamp of the present invention is particularly advantageous in that the color rendering properties are far superior than those of any previous white lamps. In one embodiment, the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 60 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K, preferably an Ra of at least about 70, more preferably an Ra of at least about 80 and even more preferably an Ra of at least about 90. In a preferred embodiment, the lamp generates a CRI, Ra of greater than 70 for CCT values of less than 6000 K.

FIG. 2 shows a simulation of emission spectra of a tri-color lamp comprising a mixture of $SrGa_2S_4$:Eu and SrS:Eu phosphors excited by a blue (In,Ga)N LED at 460 nm. Emission intensity or radiance is indicated in the ordinate axis. This system exhibits superior color rendering properties over a wide range of color temperatures. Spectrum 10 (3000 K), spectrum 12 (3800 K) and spectrum 14 (4400 K) each correspond to an Ra of 94 whereas spectrum 16 (4900 K) corresponds to an Ra of 92. Ra values of greater than 90 for white LEDs have not been previously observed. It is a feature of the present

invention to mix respective amounts of the phosphors and to illuminate these phosphors with a blue LED to closely match these desired simulated spectra.

By varying optical properties of each source of light in the device, the device can be designed to have desired characteristics depending on a particular application. For example, certain devices may be required to generate light of high intensity and only adequate color rendering is needed, whereas other applications may require high color rendering properties, at the expense of efficiency. Alternatively, color rendering can be sacrificed for higher efficiency. For example, a 50% increase in efficiency can be achieved by decreasing Ra down to about 60. Such properties can be varied by changing relative power fractions of each light source. A "power fraction" is the fraction of light from each source that provides the final light color. Power fractions can be varied by, for example, changing a relative amount of phosphor material present in the device, varying dopant concentration or changing the host lattice or dopant.

It is understood that the phosphor mixture can comprise more than two phosphors, so long as optimal color rendering properties are achieved.

In one embodiment, the device further comprises a polymer for encapsulating the phosphor composition. In this embodiment, the phosphor mixture should exhibit high stability properties in the encapsulant. Preferably, the polymer is optically clear to prevent significant light scattering. In one embodiment, the polymer is selected from the group consisting of epoxy and silicone. A variety of polymers are known in the LED industry for making 5 mm LED lamps. Encapsulation can be performed by adding the phosphor mixture to a liquid that is a polymer precursor. For example, the phosphor mixture can be a powder. Introducing phosphor particles into a polymer precursor liquid results in formation of a slurry (i.e. a suspension of particles). Upon polymerization, the phosphor mixture is fixed rigidly in place by the encapsulation. In one embodiment, both the composition and the LED are encapsulated in the polymer.

Although the role of phosphor grain size (mean diameter of phosphor particles) is not completely understood, weight fractions may change depending on a particular grain size. Preferably, grain sizes are less than about 15μm, and more preferably, less than about 12 μm, to avoid clogging of devices which dispose the phosphors. In one embodiment, the grain size of each phosphor type varies. In certain specific embodiments, the grain size of $SrGa_2S_4$:Eu is less than about 10 μm and the grain size of

SrS:Eu is less than about 12 μm. Other devices, however, can be prepared with larger grain sizes.

Although unabsorbed light emitted from the LED contributes to color rendering, unabsorbed light can sometimes escape without mixing with light emitted from the phosphors, resulting in a reduced overall efficiency of the device. Thus, in one embodiment, the LED and composition are positioned within a reflector cup. A reflector cup can be any depression or recess prepared from a reflecting material. By positioning the LED and phosphor particles in a reflector cup, unabsorbed/unmixed LED-emitted light can be reflected either back to the phosphor particles to eventually be absorbed, or mixed with light emitted from the phosphors.

FIG. 3 shows a schematic of the device of the present invention. Lamp 20 comprises LED 22. LED 22 is positioned in a reflector cup 28. LED 22 emits light in a pattern indicated by lines 26. A phosphor mixture 24 is positioned in the pattern 26. It can be seen that some unabsorbed light emitted by LED 22 can reflect from walls of reflector cup 28 and back to phosphor mixture 24. In this example, reflector cup 28 can modify light pattern 26 if light is reflected into a space not previously covered by the initial light pattern (e.g. in the case of a parabolic reflector). It is understood that one of ordinary skill in the art can provide reflector cup 28 in any shape that optimizes reflection of light back to mixture 24, or optimizes positioning of LED 22 to provide a light pattern for efficient conversion. For example, the walls of reflector cup 28 can be parabolic.

Another aspect of the present invention provides an alternative design to a green LED. Green LEDs have been developed only recently. Current green LEDs, however, are notoriously more inefficient than blue LEDs. In addition, emitted radiation from green LEDs exhibits wavelength shifts with an increase in temperature, which is an undesired characteristic.

Thus, this aspect of the present invention provides a device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor. By taking advantage of down-conversion, the blue light can be converted to green light via the green phosphor. This device is comparable to a green LED yet eliminates the disadvantages of green LEDs, such as providing comparable efficiencies to blue LEDs and minimizing radiation energy shifts with increasing temperature. In one embodiment, the green phosphor is $SrGa_2S_4$:Eu. High luminous equivalents values of ~ 575 lm/W can be achieved with this phosphor at a maximum wavelength of about 535 nm, which is far superior to any other green LED or alternative. High absorption of

excitation radiation is preferred to eliminate a significant amount of blue LED radiation which may spoil efficiency and/or color saturation.

The function and advantage of these and other embodiments of the present invention will be more fully understood from the examples below. The following examples are intended to illustrate the benefits of the present invention, but do not exemplify the full scope of the invention.

Example 1: Preparation of $SrGa_2S_4$:Eu and SrS:Eu Phosphor Mixture

$SrGa_2S_4$:Eu was produced by the method of P. Benalloul, et al., J.Alloys Compounds 227 (1998), 709, and references cited therein.

The powders of the two phosphors are stirred in weighted amounts, which correspond to the desired power fractions of the three colors, into a liquid polymer precursor. A preferred polymer precursor is a standard precursor for 5 mm LED lamps, 'Hysol ST'.

Example 2: Adjusting power fractions

This example illustrates a method for adjusting power fractions at desired correlated different color temperatures, and these power fractions are listed in Table 1. Starting from known or measured spectra of a (In,Ga)N LED, the green ($SrGa_2S_4$:Eu) and the red (SrS:Eu) emitting phosphor, a first approximation is made about respective power fractions of each color to obtain a desired spectrum that will result in optimal CCT/CRI values. This is achieved typically by performing a best estimate of the respective weights of the two phosphors. The mixture is then prepared and the mixture is illuminated with the LED. In this example, the wavelength of radiation is 460 nm. A trial spectrum is then obtained.

If the first trial spectrum does not achieve the CCT/CRI values of the desired spectrum, small amounts of the appropriate phosphors can be added and a new trial spectrum can be obtained. This step is repeated until the trial spectrum closely matches the desired spectrum.

Table 1 is generated by adding spectra of the three components: the LED, $SrGa_2S_4$:Eu, and SrS:Eu, with respective coefficients which correspond tot he power fractions. A composite spectrum is then obtained. The composite spectrum is evaluated using CIE recommended software (e.g. CIE 13.3-1995) for calculating CCT and CRI values. By this procedure, the desired CCT/CRI is converted into a desired spectrum. If CCT and Ra do not agree with the expectation within acceptable tolerances, a second iteration is performed to modify the power fractions in a systematical way. Subsequent

iterations can be accomplished by numerical optimization, e.g. Simplex or Variable Metric Method can be used for automating the procedure.

Table 1 shows example power fractions for the phosphor mixture of Example 1.

Table 1

Color Temperature (K)	$SrGa_2S_4$:Eu (green)	SrS:Eu (red)	LED (blue)
2700	28	61	11
3000	32	55	13
4000	34	45	21
5000	35	39	26
6400	37	31	32
8000	34	29	37

The luminous equivalent of the resulting emitted light is about 310 (±4) lm/W.

Example 3: 5 mm LED LAMP

An example of a lamp of the present invention is described here. An Hysol ST slurry comprising a phosphor mixture of 7.6 wt% of $SrGa_2S_4$:Eu and 10.4 wt% SrS:Eu was positioned in a reflector cup in a 5 mm lamp design of Hewlett-Packard. The average particle size of $SrGa_2S_4$:Eu was about 9 μm and the average particle size of SrS:Eu was about 11.5 μm. Using a blue (In,Ga)N LED with an excitation radiation of 460 nm, a CCT of 4000K and a CRI of 91 was achieved.

Those skilled in the art would readily appreciate that all parameters listed herein are meant to be examples and that actual parameters will depend upon the specific application for which the methods and apparatus of the present invention are used. It is, therefore, to be understood that the foregoing embodiments are presented by way of example only and that, within the scope of the appended claims and equivalents thereto, the invention may be practiced otherwise than as specifically described.

CLAIMS

What is claimed:

1. A composition comprising:

a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host sulfide material and a rare earth dopant and each phosphor capable of being excited by a common light emitting diode.

2. The composition of claim 1, wherein the dopant is selected from the group consisting of Eu^{2+} and Ce^{3+}.

3. The composition of claim 2, wherein the dopant is the same in the first and second phosphor.

4. The composition of claim 3, wherein the dopant is Eu^{2+}.

5. The composition of claim 3, wherein the dopant is Ce^{3+}.

6. The composition of claim 1, wherein the sulfide is selected from the group consisting of CaS, SrS and a thiogallate.

7. The composition of claim 6, wherein the thiogallate is $SrGa_2S_4$.

8. The composition of claim 1, wherein the first phosphor is a green phosphor and the second phosphor is a red phosphor.

9. The composition of claim 8, wherein the first phosphor is $SrGa_2S_4$:Eu.

10. The composition of claim 8, wherein the second phosphor is selected from the group consisting of SrS:Eu and CaS:Eu.

11. The composition of claim 3, wherein the dopant is present in a concentration from about 0.1 mol% to about 8 mol%.

12. The composition of claim 11, wherein the first phosphor comprises a $SrGa_2S_4$ host material and the dopant is present in a concentration from about 2 mol% to about 4 mol%.

13. The composition of claim 12, wherein the second phosphor comprises a SrS host material and the dopant is present in a concentration from about 0.3 mol% to about 0.8 mol%.

14. The composition of claim 1, wherein the common light emitting diode is a blue light emitting diode.

15. The composition of claim 14, wherein each phosphor is capable of being excited by radiation at a wavelength from about 450 nm to about 480 nm.

16. The composition of claim 1, wherein the composition is particulate.

17. A lamp comprising the phosphor of claim 1.

18. A composition comprising:

a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host material and a rare earth dopant, the first phosphor capable of being excited by a light emitting diode and the second phosphor capable of being excited by an emission of the first phosphor.

19. The composition of claim 18, wherein each phosphor is capable of being excited by a blue light emitting diode.

20. The composition of claim 19, wherein the first phosphor is a green phosphor and the second phosphor is a red phosphor.

21. A device comprising:

a light emitting diode, for emitting a pattern of light; and

a composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor, each phosphor comprising a host sulfide material and a rare earth dopant, the composition being positioned in the light pattern.

22. The device of claim 21, wherein the light emitting diode has an emission at a wavelength from about 450 nm to about 480 nm.

23. The device of claim 22, wherein the device is a lamp.

24. The device of claim 23, wherein the lamp is a white light lamp.

25. The device of claim 24, wherein the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 70 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K.

26. The device of claim 24, wherein the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 80 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K.

27. The device of claim 24, wherein the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 90 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K.

28. A device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor.

29. The device of claim 28, wherein the green phosphor is $SrGa_2S_4$.

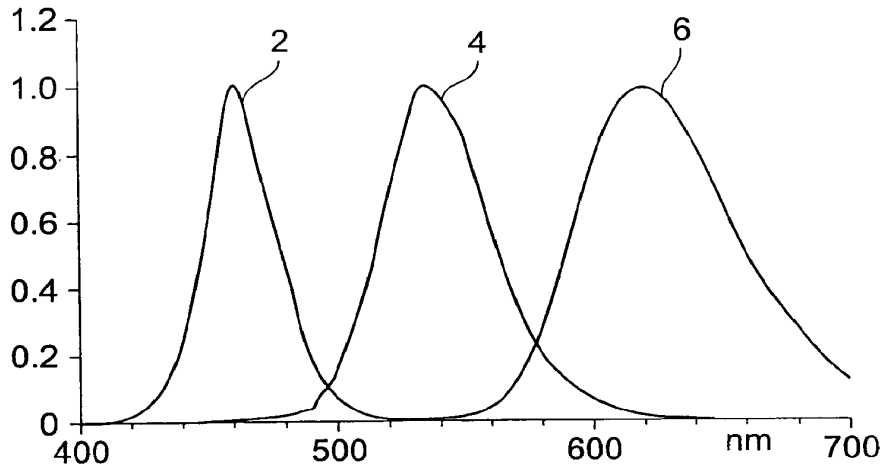

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
500
600
700
nm
2
4
6

Fig. 1

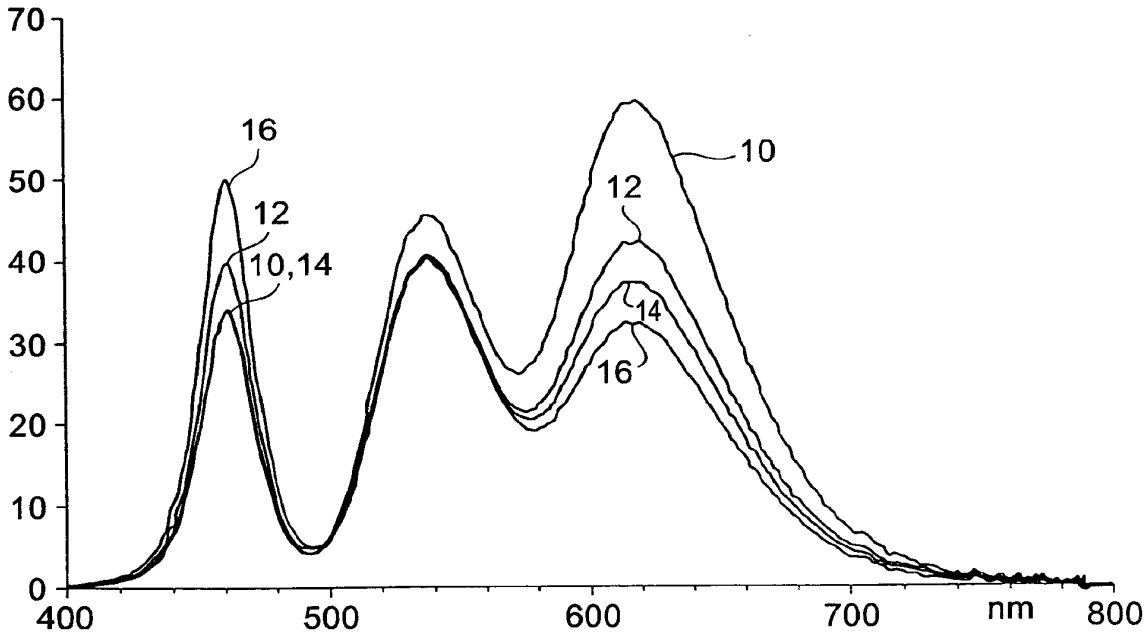

70
60
50
40
30
20
10
0
400
500
600
700
800
nm
16
12
10,14
10
12
14
16

Fig. 2

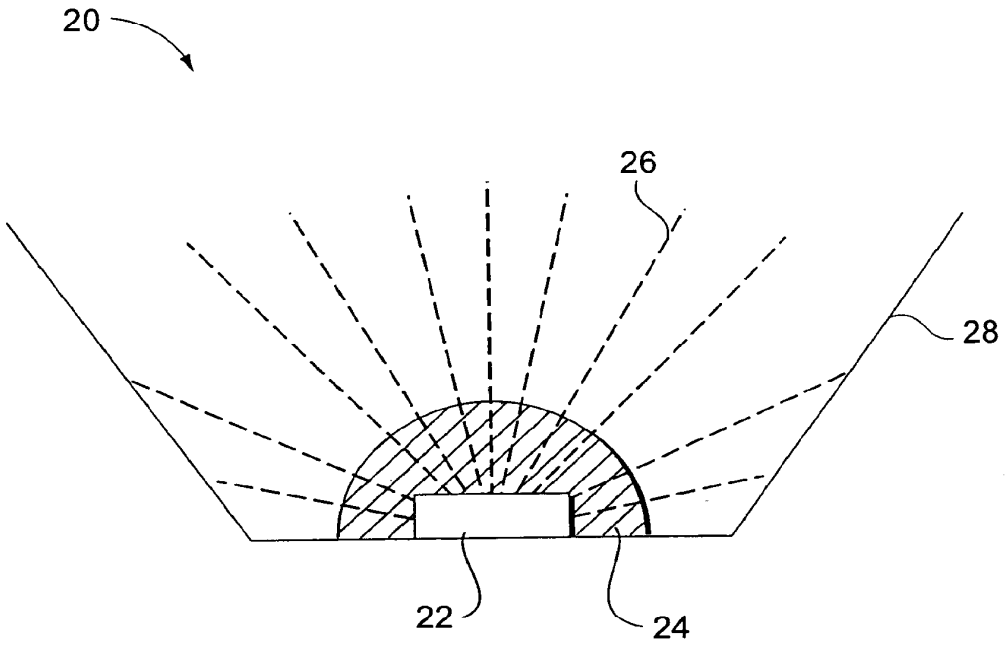


Fig. 3

Please Click here to view the drawing

Korean FullDoc. English Fulltext

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020060028932 A
(43)Date of publication of application: 04.04.2006

(21)Application number: 1020040077848
(22)Date of filing: 30.09.2004

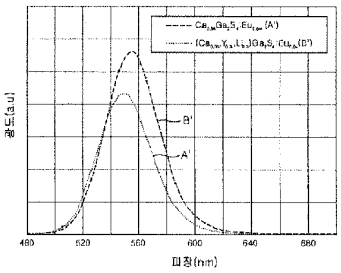
(71)Applicant: SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.
(72)Inventor: KIM, KYUNG NAM
MATSUOKA TOMIZO
PARK, SANG MI

(51)Int. Cl H01L 33/00

(54) PHOSPHOR AND LIGHT EMITTING DIODE USING PHOSPHOR WITH IMPROVED OPTICAL EFFICIENCY

(57) Abstract:

PURPOSE: A phosphor and a light emitting diode using the phosphor are provided to improve optical efficiency by using a synthesized phosphor of a thiogallate group having a chemical formula of (A1-x-yEux(M^I0.5M^III0.5)y)B2S4. CONSTITUTION: A phosphor of a thiogallate group has a chemical formula of (A1-x-yEux(M^I0.5M^III0.5)y)B2S4, wherein A is selected from a group consisting of Ba, Sr, and Ca, B is selected from a group consisting of Al, Ga, and In, M^I is selected from a group consisting of Li, Na, and K, and M^III is selected from a group consisting of Sc, Y, Lu, Gd, and La.



copyright KIPO 2006

Legal Status
Date of request for an examination (20040930)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20060922)
Patent registration number (1006343040000)
Date of registration (20061009)
Number of opposition against the grant of a patent ( )
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
H01L 33/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0028932
(43) 공개일자 2006년04월04일

(21) 출원번호 10-2004-0077848
(22) 출원일자 2004년09월30일

(71) 출원인 서울반도체 주식회사
서울 금천구 가산동 148-29

(72) 발명자 김경남
서울특별시 은평구 응암3동 123-21
마츠오카
서울시 금천구 가산동 152-52
박상미
서울특별시 용산구 갈월동 6-32

(74) 대리인 남승희

심사청구 : 있음

(54) 형광체 및 이를 이용한 발광 다이오드

요약

본 발명은 형광체 조성에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발광소자(LED)의 광을 흡수하여 백색광 구현에 적합한 광을 방출하는 여기발광특성을 갖는 $(A_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$ 형광체에 관한 것이다.

상기 형광체의 일반식에서 A와 B는 반드시 동시에 포함되며, M^{I}는 Li,Na,K 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되고, M^{III}는 Sc,Y,La,Gd,Lu의 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택된다. 상기 일반식에서 M^{I},M^{III}는 전자가의 균형을 만족하기 위해 항상 동일한 양이 포함되며, M^{I},M^{III} 의 범위인 y는 $0 \leq y \leq 0.995$ 이고, 활성중심원소인 Eu의 농도는 $0.005 \leq x \leq 0.9$ 의 범위를 만족하며 $x + y \leq 1$ 이다.

또한 본 발명은 백색 발광 다이오드에 관한 것이며, 보다 우수한 광효율을 가지는 백색 발광 다이오드를 제조함에 그 목적이 있다.

대표도

도 4

색인어

발광 다이오드, 형광체, 광도, 광량, 백색 발광, 광효율

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu, $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce 또는 $CaGa_2S_4$:Eu 의 여기 스펙트럼.

도 2 는 460㎚ 파장에 의해 여기된 $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu, $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce 또는 $CaGa_2S_4$:Eu 형광체의 발광 스펙트럼.

도 3 은 종래의 $CaGa_2S_4$:Eu 티오갈레이트와 본 발명에 의해 합성된 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 또는 $(Ca_{0.36}Sc_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 의 여기 스펙트럼.

도 4 는 종래의 $CaGa_2S_4$:Eu 티오갈레이트와 본 발명에 의해 합성된 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 의 발광 스펙트럼.

도 5 는 청색광 LED와 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 에 의해 제조된 백색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 형광체와 이를 이용한 발광 다이오드에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 발광소자(light emitting diode; 이하 'LED'라 약칭함) 칩의 광을 흡수하여 백색광 구현에 적합한 광을 방출하는 여기발광특성을 갖는 형광체로 이루어진 발광 다이오드에 관한 것이다.

일반적으로 백색 발광 다이오드는 화합물 반도체의 PN 접합 다이오드로 전압을 인가하여 빛을 발광하는 발광소자로서, 단일 칩 또는 멀티 칩을 사용하여 백색광을 구현할 수 있다.

멀티칩을 사용하여 백색광을 구현하는 경우는 적, 녹, 청색의 발광원으로 각각의 발광 다이오드를 사용함으로서 색의 연색성은 매우 뛰어나지만, 적, 녹, 청색의 휘도차에 따른 색혼합이 용이하지 않고, 각각의 칩마다 동작전압이 불균일하며, 주변 온도에 따라 각각 칩의 출력이 변하여 색 좌표가 달라지게 되는 문제점이 발생한다.

한편, 단일 칩의 경우, 화합물 반도체의 LED 칩과 형광체를 결합하여 백색광을 구현한다. 이를 위해 청색으로 발광하는 LED 칩 위에 그 광의 일부를 여기원으로서 황록색 또는 황색 발광하는 형광체를 부착시켜 LED 칩의 청색 발광과 형광체의 황록색 또는 황색 발광에 의해 백색을 얻는 것이다. 현재 실용화되고 있는 형광체는 일본국 특허 번호 제2927279호에 표시되어 있는 이트륨 알루미늄 가넷계 형광체 또는 칼라 TV용에 사용되고 있는 녹색 및 적색 형광체를 혼합한 것이다.

즉, 백색 발광 다이오드는 430 내지 480㎚ 파장범위 내의 GaN 반도체 성분으로 이루어진 청색광 LED 칩과 청색광을 여기원으로 하여 황색광을 발생시킬 수 있는 형광체의 조합으로 이루어진다. 이런 구조의 백색 발광 다이오드는 가격이 싸고, 원리적 및 구조적으로 매우 간단하기 때문에 일반적으로 널리 이용되고 있다.

상기 백색 발광 다이오드에 이용되는 형광체로는 대표적으로 청색광에 의한 여기 능력이 우수한 이트륨 알루미늄 가넷계(YAG:Ce), Sr_2SiO_4:Eu로 대표되는 화학구조식을 가진 오소실리케이트(orthosolicate)와 $CaGa_2S_4$:Eu로 대표되는 티오갈레이트(thiogallate)가 주로 사용되고 있다.

하지만 상기 이트륨 알루미늄 가넷계 및 오소실리케이트의 두 그룹의 형광체의 합성에는 높은 온도의 열처리 조건과 매우 정교한 순도 조절 그리고 엄격한 화학정량이 요구되어 진다. 또한 발광 다이오드를 일반 조명용으로 사용하기 위해서는 보다 높은 광효율과 발광강도를 가지는 형광체의 출현이 필요하다. 현재 전 세계적으로 상기 문제점을 보완하고 보다 경제적인 합성방법을 개발하기 위한 연구와 더불어 이트륨 알루미늄 가넷계와 오소실리케이트를 대체할 수 있는 형광체 개발이 활발하게 진행되고 있다.

상기의 문제점을 보완하기 위해 사용되는 티오갈레이트(thiogallate) 형광체는 일반식 AB_2S_4:Eu로 표현되며 A는 Ca,Sr,Ba 그룹으로부터, B는 Al,Ga,In 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택된다. 특히 $SrGa_2S_4$:Eu와 $CaGa_2S_4$:Eu 형광체는 각각 비교적 강한 녹색광과 황색광을 방출한다.

티오갈레이트 형광체는 이트륨 알루미늄 가넷계나 오소실리케이트 그룹의 형광체와 마찬가지로 기지내의 원소와 활성중심원소의 종류 및 농도 조절에 의해 다양한 발광색을 나타내는 장점을 가지고 있다.

티오갈레이트 형광체에 관한 종래 기술로 미국특허공보 제3639254호에는 유러퓸(europium, Eu), 납(lead, Pb), 세륨(cerium, Ce)이 활성중심원소인 티오갈레이트 형광체와 이의 제조방법이 개시되어 있다. 여기에서는 활성중심원소의 종류와 농도에 따라 넓은 범위의 발광색을 제공하는 여러 조성의 실시예를 보이고 있다. 또한 미국특허공보 제5834053호에는 결정질의 미세구조(crystalline micro-structure)를 갖는 청색 발광 티오갈레이트 형광체와 화학기상증착(chemical vapor deposition;CVD)에 의한 형광체의 제조방법이 개시되어 있다. 특히, 종래 고온의 어닐링(annealing) 단계를 제거함으로서 유리-세라믹의 특수 기판이 아닌 일반 유리 기판을 사용할 수 있는 저온 공정을 제공하여 박막의 적층 구조를 갖는 전계발광 디바이스(electroluminescent devices)를 제조할 수 있는 방법이 설명되어 있다.

이처럼 상기 상술한 미국특허공보 제3639254호 및 제5834053호는 이미 티오갈레이트를 게시하고 있으며, 이것의 발광 스펙트럼은 청색 또는 녹색 스펙트럼 영역에 존재한다. 이들 형광체는 AGa_2S_4에 따르며, 여기에서 A는 알칼리 토금속, 특히 Ca, Ba, Sr 또는 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함한다. 활성중심원소는 유러퓸(Eu), 납(Pb) 또는 세륨(Ce)이다.

그러나 고효율 광을 요구하는 응용분야(예를 들어, 조명 공학)에 대하여, 상기 형광체의 발광 효율은 매우 낮다.

또다른 종래기술로서 미국특허공보 제6695982호에서는 상기의 낮은 발광 효율의 문제점을 해결하기 위해 티오갈레이트를 사용한 고효율의 형광체와 그의 제조방법이 개시되어 있다. 이 발명에서는 티오갈레이트 형광체의 일반식 AB_2S_4에 기초하여 수행한 3가 이온(B)에 대한 2가 이온(A)의 비가 비율 A:B=1:2와 상이하도록 선택하여 높은 발광 효율을 갖고 상이한 발광 파장 및 색 위치를 달성하도록 하였다.

그러나 상기 특허에서는 진하 균형만을 고려하여 A자리에 Zn, Mg와 같이 Ca보다 이온 크기가 현저하게 작은 이온을, 또 B자리에 Y과 같이 Ga보다 월등히 큰 사이즈의 치환을 언급하고 있다. 이와 같은 이온 크기의 불일치는 결정이 뒤틀리고 왜곡되는 원인이 되며 이에 따라 발광특성은 급격하게 감소하게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명에서는 상기의 문제점을 해결하기 위하여 정교하게 의도된 이온 치환방법에 의해 오소실리케이트 그룹, 이트륨 알루미늄 가넷계 또는 기존의 티오갈레이트 그룹의 형광체와 비교하여 보다 형광특성이 우수한 $(A_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$의 새로운 조성을 갖는 티오갈레이트 그룹의 형광체를 합성하여 광효율과 발광강도가 우수한 발광다이오드의 제조를 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 하기 <화학식 1>로 표시되는 형광체를 제공한다.

<화학식 1>

$$(A_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$$

[상기 식에서,

상기 A는 Ba, Sr, Ca 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 M^{I} 은 Li, Na, K 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 M^{III}는 Sc, Y, Lu, Gd, La 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 x와 y는 $x+y \leq 1$ 이다.]

여기서, 상기 A와 B는 동시에 포함하며, 상기 M^{I} 와 M^{III}는 동일한 양으로 동시에 포함한다.

상기 형광체의 <화학식 1> 에서 상기 x는 $0.005 \leq x \leq 0.9$ 이며, 상기 y는 $0 \leq y \leq 0.995$ 의 범위를 갖는다.

상기 <화학식 1>은 <화학식 2> $(Ca_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)Ga_2S_4$ 로 표현된다.

또한, 상기 <화학식 2>은 하기 <화학식 3> 내지 <화학식 6>중 어느 하나로 표현된다.

<화학식 3>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Y_{0.5}Li_{0.5})_y)Ga_2S_4$

<화학식 4>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Sc_{0.5}Li_{0.5})_y)Ga_2S_4$

<화학식 5>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Sc_{0.5}Na_{0.5})_y)Ga_2S_4$

<화학식 6>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Y_{0.5}Na_{0.5})_y)Ga_2S_4$

상기 <화학식 3> 은 <화학식 7> $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 이고 상기 <화학식 4> 는 <화학식 8> $(Ca_{0.36}Sc_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 로 표현되는 형광체를 제공한다.

또한 본 발명은 LED 칩의 광을 흡수하여 백색광 구현에 적합한 광을 방출하는 여기발광특성을 갖는 형광체를 포함하는 발광 다이오드에 있어서, 상기 상술한 형광체를 포함하는 발광 다이오드를 제공한다. 상기 LED 칩은 420 내지 480㎚의 피크 파장을 갖는다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

형광체는 임자결정(Host Lattice)과 적절한 위치에 불순물이 혼입된 활성이온으로 구성되는데, 활성이온들의 역할은 발광과정에 관여하는 에너지 준위를 결정함으로써 발광색을 결정하며, 그 발광색은 결정구조 내에서 활성이온이 갖는 기저상태와 여기 상태의 에너지 차(Energy Gap)에 의해 결정된다. 즉, 활성이온을 갖는 형광체가 갖는 발광 중심색은 궁극적으로 활성이온들의 전자상태 즉, 에너지 준위에 의해 결정된다. 예를 들어, Tb^{3+} 이온의 경우 임자 결정 내에서 5d →7f 천이가 가장 용이하여 녹황색 발광형상을 나타낸다.

이러한 에너지 차를 이용한 형광체는 그 종류가 매우 다양하고, 이를 이용하여 다양한 발광 색을 갖는 발광 다이오드를 제조할 수 있으며, 특히, 백색 발광 다이오드를 제조할 수 있다.

이트륨 알루미늄 가넷계 형광체는 400 내지 500nm의 발광소자를 여기원으로 하여 특성이 우수한 백색 발광 다이오드의 제조가 가능하다. 또한, Sr_2SiO_4:Eu로 대표되는 오소실리케이트 그룹의 형광체는 자외선 파장부터 청색 가시광까지 여기원으로 사용할 수 있으며, Sr 원소자리에 Ba 원소를 치환하여 녹색 형광체의 합성이 가능하고, Sr 원소자리에 Ca 원소를 치환함으로서 황색 형광체를 합성할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.

또한, AB_2S_4의 일반식을 가지는 기존의 티오갈레이트(thiogallate)의 경우 우수한 형광특성과 더불어 오소실리케이트와 마찬가지로 A 원소 자리에 Ba, Sr, Ca을, B 원소자리에 Al, Ga, In의 적절한 조성비율에 따라 청색부터 적색에 이르는 형광체의 합성이 가능한 장점을 가지고 있다. 특히 기지의 종류와 농도 뿐 아니라 Eu와 같은 활성 중심원소의 종류와 농도에 의해 결정된다.

Eu^{2+} 발광은 $4f^65d^1$ 여기상태에서 $4f^7$ 바닥상태로의 전이를 통해 나타나는데, 발광색을 결정하는 $4f^65d^1$ 여기상태의 위치는 기지내에서 Eu 이온의 주위 환경과 결정 필드(crystal field)에 의해 좌우된다. LED 시장에서 상대적으로 중요성이 높은 황색발광은 $CaGa_2S_4$:Eu 조성에서 나타난다. 또한 380-500nm의 자외선에서 청색 가시광 영역의 발광소자를 여기원으로 사용하여 특성이 우수한 백색 발광 다이오드의 구현이 가능하다.

도 1 및 도 2 에서 A는 $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu로 표현되는 오소실리케이트 그룹의 형광체이며, B는 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce로 표현되는 이트륨 알루미늄 가넷계의 형광체이며, C는 $CaGa_2S_4$:Eu로 표현되는 티오갈레이트 그룹의 형광체이다.

도 1 에서는 $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu, $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce 또는 $CaGa_2S_4$:Eu 의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 즉, 오소실리케이트 그룹, 이트륨 알루미늄 가넷계와 티오갈레이트 그룹의 형광체의 여기 스펙트럼을 비교한 것이며, $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu 와 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce 와 유사하게 $CaGa_2S_4$:Eu 도 청색 여기부분(420 내지 470㎚)에서 우수한 여기특성을 가지고 있음을 알 수 있다..

도 2 에서는 460㎚ 파장에 의해 여기된 $(Sr,Ba)_2SiO_4$:Eu, $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}$:Ce 또는 $CaGa_2S_4$:Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 보여준다. 460㎚의 청색광 파장에 의해 여기된 에너지가 황색 발광으로 전환되었음을 확인할 수 있으며, 오소실리케이트 그룹, 이트륨 알루미늄 가넷계와 티오갈레이트 그룹의 형광체는 모두 높은 발광특성을 나타낸다. 특히, 티오갈레이트 그룹의 형광체는 상기 다른 두 그룹의 형광체에 비교하여 더욱 높은 발광 강도를 나타냄을 볼 수 있다.

상기 기존의 티오갈레이트 일반식에서 언급된 A 자리에 Sr,Ba 원소를, 또는 B 자리에 Al,In 원소의 치환에 의해 발광색과 발광강도가 크게 변화하는 것과 달리, 본 발명에서 사용된 새로운 이온의 치환 및 치환방법은 기존의 발광색을 그대로 유지한 채 우수한 발광강도를 나타낸다.

본 발명의 기술적인 관점은 2가 전자가가 요구되는 A자리에 먼저 이온크기가 비슷하지만 3가의 전자가를 가진 이온을 치환하고, 이를 보상하기 위해 A자리에 마찬가지로 크기가 비슷한 1가의 이온을 3가의 양과 동일하게 치환하여 2가의 전자가가 필요한 A자리에 전체 전하균형을 유지하면서 우수한 발광특성을 갖는 형광체를 합성하는 방법이다.

즉, 본 발명의 이온 치환은 전기음성도와 전하균형 그리고 이온 크기의 고려에 의해서 이루어졌다. 기존 티오갈레이트 형광체의 특허 중에는 전하균형만을 고려하여 A자리에 Zn, Mg와 같이 Ca보다 이온 크기가 현저하게 작은 이온을, 또 B 자리에 Y과 같이 Ga보다 월등히 큰 사이즈의 치환을 언급하고 있다. 하지만 이와 같은 이온 크기의 불일치는 결정이 뒤틀리고 왜곡되는 원인이 되며 이에 따라 발광특성은 급격하게 감소하게 된다. 왜냐하면 Zn, Mg과 같은 이온은 A 자리의 8배위수를 형성하기에 너무 작고, Y와 같은 과잉크기의 이온은 B 자리의 4배위수를 형성하기 어렵기 때문이다.

따라서 본 발명의 형광체는 하기 <화학식 1>과 같은 구조를 갖는다.

화학식 1

$$(A_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$$

상기 식에서, A는 Ba, Sr, Ca 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택된다. 또한 상기 식에서, M^{I}은 Li,Na,K 그룹으로부터, M^{III}는 Sc,Y,Lu,Gd,La 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되며, M^{I}와 M^{III}가 동일한 양으로 동시에 치환된다. 즉, 기존의 티오갈레이트 형광체의 일반식 AB_2S_4에서, 2가 전자가가 요구되는 A자리에 먼저 이온크기가 비슷하지만 3가의 전자가를 가진 M^{III}을 치환하고, 이를 보상하기 위해 A자리에 마찬가지로 크기가 비슷한 1가의 M^{I}을 3가의 양과 동일하게 치환하여 2가의 전자가가 필요한 A자리에 전체 전하균형을 유지하면서 우수한 발광특성을 갖는 형광체를 합성한다.

결과적으로 이러한 이중치환은 동일한 크기의 이온의 치환을 고려하였기 때문에 결정격자의 왜곡을 야기시키지 않으면서도 기존의 티오갈레이트와 동일한 전하균형을 유지하게 된다. 따라서 전체 전하균형을 유지하면서 우수한 광효율과 발광강도를 갖는 형광체를 합성할 수 있다.

또한 상기 <화학식 1> 에서 상기 x는 $0.005 \leq x \leq 0.9$ 이며, 상기 y는 $0 \leq y \leq 0.995$ 의 범위를 갖는다. 더욱 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.1$ 이며, 상기 y는 $0.2 \leq y \leq 0.8$ 의 범위를 갖는 것이 효과적이다.

상기 형광체의 <화학식 1>은 하기 <화학식 2>로 표현될 수 있다. 즉, 상기 <화학식 1> 에서 A의 자리에 Ca 원소를, B의 자리에 Ga 원소를 선택하였다.

화학식 2

$$(Ca_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)Ga_2S_4$$

상기 <화학식 2> 에서, M^{I}은 Li,Na,K 그룹으로부터, M^{III}는 Sc,Y,Lu,Gd,La 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택할 수 있으며, 하기 <화학식 3> 내지 <화학식 6> 으로 표현된다.

화학식 3

$$(Ca_{1-x-y}Eu_x(Y_{0.5}Li_{0.5})_y)Ga_2S_4$$

화학식 4

$$(Ca_{1-x-y}Eu_x(Sc_{0.5}Li_{0.5})_y)Ga_2S_4$$

화학식 5

$$(Ca_{1-x-y}Eu_x(Sc_{0.5}Na_{0.5})_y)Ga_2S_4$$

화학식 6

$$(Ca_{1-x-y}Eu_x(Y_{0.5}Na_{0.5})_y)Ga_2S_4$$

본 발명에서는 상기 <화학식 3> 및 <화학식 4> 에서 M^{I}, M^{III} 의 범위인 y는 0.6이고, 활성중심원소인 Eu의 농도는 0.04인 하기 <화학식 7> 및 <화학식 8>로 표현되는 형광체를 제공한다.

화학식 7

$$(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$$

화학식 8

$$(Ca_{0.36}Sc_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$$

상기 형광체 합성에는 Eu 산화물, 황화물, Sc 산화물, Ni, Y 산화물, 희토류 산화물, Ga 산화물, 황화물 또는 리튬 탄산염 등이 이용되었다. 원하는 조성과 일치되게 원료를 혼합한 후 H_2S가 포함된 가스분위기 하에 800 내지 1000℃ 온도로 열처리 하였다. 일차 열처리를 마친 형광체는 경우에 따라 특성향상을 위해 분쇄와 재혼합을 마치고 이차 열처리를 하였다.

이하, 도 3 및 도 4 에서 기존의 티오갈레이트 그룹의 형광체(A')와 본 발명에 의해 합성된 새로운 조성의 티오갈레이트 그룹의 형광체(B',C')의 여기 스펙트럼 및 발광 스펙트럼을 비교하였다. A'은 $CaGa_2S_4$:Eu로 표현되는 기존의 티오갈레이트 그룹의 형광체이며, B'은 본 발명에 의해 합성된 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 이며, C'은 본 발명에 의해 합성된 $(Ca_{0.36}Sc_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 이다.

도 3 에는 기존의 $CaGa_2S_4$:Eu 티오갈레이트와 본 발명에 의해 합성된 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 또는 $(Ca_{0.36}Sc_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$의 여기 스펙트럼을 나타내었다. 본 발명에 의해 합성된 형광체는 UV대역에서부터 청색광에 이르기까지 종래의 티오갈레이트보다 상당히 우수한 여기특성을 보유하고 있어, 청색광을 이용한 백색 발광 다이오드 뿐 아니라 UV광을 이용한 백색 발광 다이오드 제조에서도 우수한 광원으로 이용될 수 있다.

도 4 에서는 기존의 $CaGa_2S_4$:Eu 티오갈레이트와 본 발명에 의해 합성된 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$의 발광 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 종래의 티오갈레이트인 $CaGa_2S_4$:Eu 와 비교하여 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 은 460㎚에서의 여기에 의해 높은 발광 특성을 나타냄을 알 수 있다.

이하, 상술한 형광체를 포함하는 발광 다이오드에 대하여 설명한다.

발광 다이오드는 전기적 신호를 입력받는 전극이 형성된 인쇄 회로 기판상에 LED 칩을 실장하고 LED 칩상에 형광체를 코팅한 다음, LED 칩을 봉지하는 몰딩부를 형성하여 제조한다. 청색 발광하는 LED 칩상에 그 광의 일부를 여기원으로서 황록색 또는 황색 발광하는 <화학식 1> $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$로 표현되는 형광체를 코팅하여 LED 칩의 청색 발광과 형광체의 황록색 또는 황색 발광에 의해 백색을 얻을 수 있다. 즉, 백색 발광 다이오드는 420 내지 480㎚의 피크파장 범위를 갖는 청색광 LED 칩과 청색광을 여기원으로 하여 황색광을 발생시킬 수 있는 형광체의 조합으로 이루어진다.

도 5 에서는 본 발명에 의한 발광 다이오드의 발광 스펙트럼을 나타내었다. 즉, 청색 LED와 $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 에 의해 제조된 백색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼으로서, 우수한 발광 강도를 나타냄을 볼 수 있다.

상술한 바와 같은 본 발명의 형광체가 포함된 발광 다이오드는 광도가 향상되고, 광도의 향상을 통해 발광 다이오드 백라이트가 내장된 LCD 디스플레이(Display) 밝기를 향상시켜 보다 밝은 화면을 보장할 수 있으며 에너지 절감도 가능하다. 뿐만 아니라, 보다 높은 광효율과 발광강도를 가지는 형광체의 향상된 특성으로 휴대폰, LCD, TV의 백라이트 뿐만 아니라 진광판, 응급지시판, 장식용, 도로용, 점포용, 주거용, 공장용 등에 사용되는 일반조명에 응용될 수 있다. 또한, 일반조명에 사용함에 있어 광도가 향상된 발광 다이오드 광원은 형광등을 대처할 수 있는 가능성을 포진하게 된다. 본 발명은 가까운 미래에 형광등을 대체하여 주거용, 점포용 공장용등의 일반 조명에 사용될 발광 다이오드의 광 특성 및 광량 개선에 기여할 것으로 생각되며 보다 높은 광유량을 요구하는 응용에도 고려될 수 있을 것이다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명은 이온의 치환방법에 의한 새로운 조성을 사용하여 백색 발광 다이오드를 제작할 수 있고, 발광 다이오드의 광효율을 향상시킬 수 있다.

또한, 본 발명에 의해 합성된 형광체는 UV 대역에서부터 청색광에 이르기까지 종래의 티오갈레이트보다 상당히 우수한 여기특성을 보유하고 있어, 청색광을 이용한 백색 발광 다이오드 뿐 아니라 UV광을 이용한 백색 발광 다이오드 제조에서도 우수한 광원으로 이용될 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 발광 다이오드를 사용하면 종래의 발광 다이오드에 비하여 광도를 증가시킬 수 있으므로, 발광 다이오드를 보다 많은 분야에 적용시킬 수 있다는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 <화학식 1>로 표시되는 형광체.

<화학식 1>

$(A_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$

[상기 식에서,

상기 A는 Ba, Sr, Ca 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 B는 Al, Ga, In 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 M^{I}은 Li, Na, K 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 M^{III}는 Sc, Y, Lu, Gd, La 으로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소를 선택하고;

상기 x와 y는 $x+y \leq 1$ 이다.]

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 A와 B는 동시에 포함되는 형광체.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 x는 $0.005 \leq x \leq 0.9$ 이며, 상기 y는 $0 \leq y \leq 0.995$ 의 범위를 갖는 형광체.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 <화학식 1>은 <화학식 2> $(Ca_{1-x-y}Eu_X(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)Ga_2S_4$ 인 형광체.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 <화학식 2>이 하기 <화학식 3> 내지 <화학식 6>중 어느 하나로 표시되는 형광체.

<화학식 3>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Y_{0.5}Li_{0.5})_y)Ga_2S_4$

<화학식 4>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Sc_{0.5}Li_{0.5})_y)Ga_2S_4$

<화학식 5>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Sc_{0.5}Na_{0.5})_y)Ga_2S_4$

<화학식 6>

$(Ca_{1-x-y}Eu_X(Y_{0.5}Na_{0.5})_y)Ga_2S_4$

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 <화학식 3> 은 <화학식 7> $(Ca_{0.36}Y_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 이고 상기 <화학식 4> 는 <화학식 8> $(Ca_{0.36}Sc_{0.3}Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ 인 형광체.

청구항 7.

LED 칩과 형광체를 포함하는 발광 다이오드에 있어서,

제 1 항 내지 제 6 항의 어느 하나의 형광체를 포함하는 발광 다이오드.

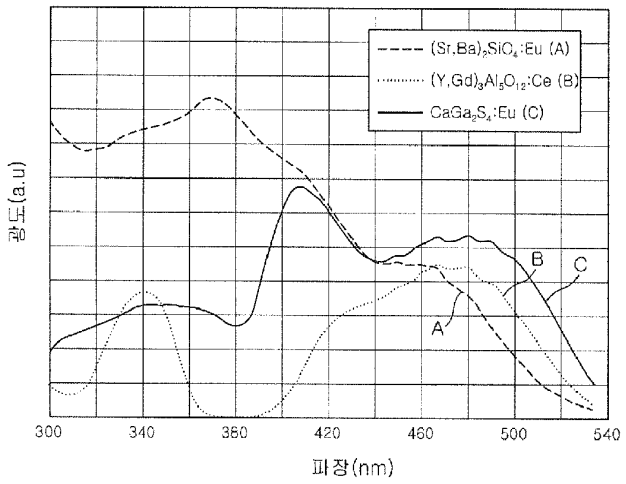
청구항 8.

제 7 항에 있어서,

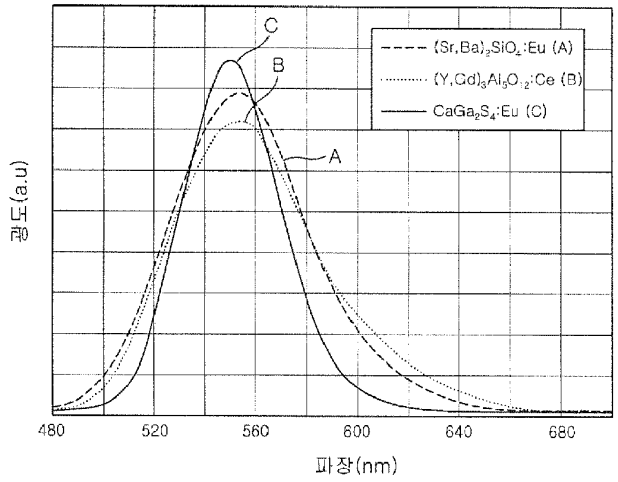
상기 LED 칩은 420 내지 480㎚의 피크 파장을 갖는 발광 다이오드.

도면

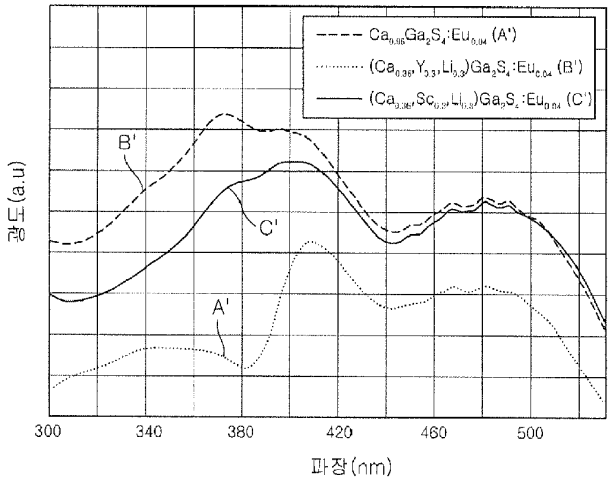
도면1


(Sr,Ba)2SiO4:Eu (A)
(Y,Gd)3Al5O12:Ce (B)
CaGa2S4:Eu (C)
광도(a.u)
A
B
C
300
340
380
420
460
500
540
파장(nm)

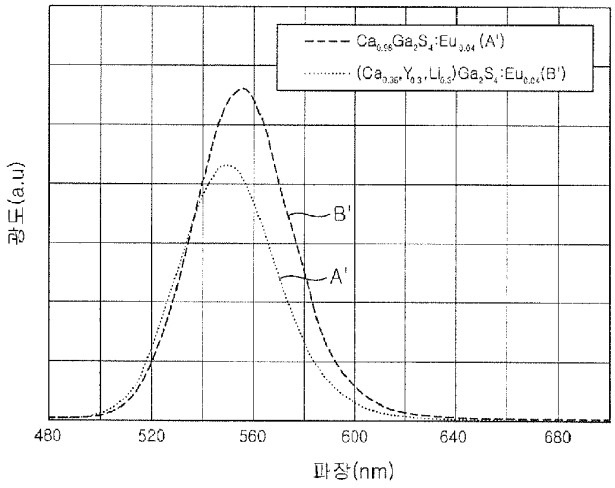
도면2


(Sr,Ba)2SiO4:Eu (A)
(Y,Gd)3Al5O12:Ce (B)
CaGa2S4:Eu (C)
광도(a.u)
A
B
C
480
520
560
600
640
680
파장(nm)

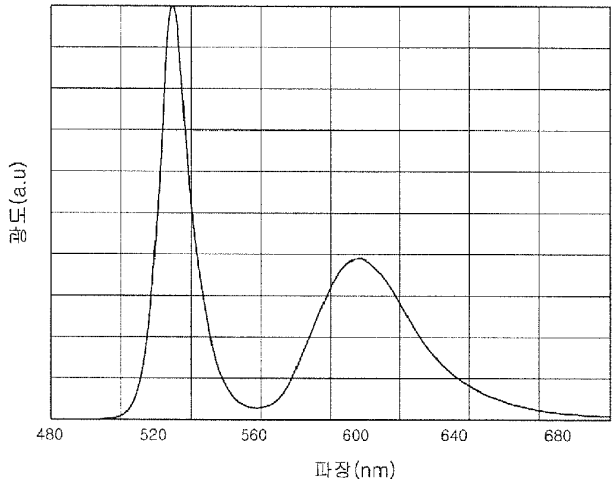
도면3


Ca0.96Ga2S4:Eu0.04 (A')
(Ca0.36,Y0.33,Li0.3)Ga2S4:Eu0.04 (B')
(Ca0.36,Sc0.3,Li0.3)Ga2S4:Eu0.04 (C')
광도(a.u)
A'
B'
C'
300
340
380
420
460
500
파장(nm)

도면4


$Ca_{0.96}Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ (A')
$(Ca_{0.36}Y_{0.3},Li_{0.3})Ga_2S_4:Eu_{0.04}$ (B')
B'
A'
광도(a.u)
480
520
560
600
640
680
파장(nm)

도면5


광도(a.u)
480
520
560
600
640
680
파장(nm)

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(21) Application No. : 10-2005-0052524

(22) Date of Filing : 17. 06. 2005.

(73) Patentee: SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.

(72) Inventor: PARK, SANG MI
KIM, KYUNG NAM
MATSUOKA, TOMIZO

(54) **RED FLUORESCENT SUBSTANCE AND LIGHT-EMITTING DIODEUSING THE SAME**

ABSTRACT

The present invention relates to the fluorescent substance and the light emitting diode using the same. Fluorescent substance of the present invention is the fluorescent substance absorbing a part of the light-emitted light from the light source and can emit the light of the different wave length and the absorbed light. The fluorescent substance contains the fluorescent material of the alkaline earth metal - germanium metal - sulfur including SR, and one or more element and GE selected from CA and is activated to EU. Fluorescent substance increases the color rendering of the general for llghting white light emitting diode. The light emitting diode using this fluorescent substance has the advantage of being suitable for the antique look reproducibility replacing the athode fluorescent lamp as to the medium-to large-sized LCD TV and the white light emitting diode backlight system for display device having the high white uniformity.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
H01L 33/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년07월13일
(11) 등록번호 10-0601200
(24) 등록일자 2006년07월07일

(21) 출원번호 10-2005-0052524
(22) 출원일자 2005년06월17일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 서울반도체 주식회사
서울 금천구 가산동 148-29

(72) 발명자 박상미
경기 군포시 대야미동 27블록 3롯트 301호

김경남
서울특별시 은평구 응암3동 123-21

마츠오카 토미조
서울시 금천구 가산동 152-52

(74) 대리인 남승희

(56) 선행기술조사문헌
JP2004161807 A
JP2005019997 A
JP2004327492 A
KR1020010101761 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 이진홍

(54) 적색 형광체와 이를 이용한 발광 다이오드

요약

본 발명은 형광체와 이를 이용한 발광 다이오드에 관한 것이다. 본 발명의 형광체는 광원으로 부터 발광된 광의 일부를 흡수하여 흡수된 광과 상이한 파장의 광을 방출할 수 있는 형광체로서, 상기 형광체는 Sr, Ca로부터 선택된 적어도 하나의 원소와 Ge를 포함하고 Eu으로 활성화된 알카리토금속 - 저마늄금속 - 황의 형광물질을 함유한다. 본 발명에 따른 형광체는 일반조명용 백색광 발광 다이오드의 연색성(CRI, Color rendering index for white light LED)을 증가시키고, 이러한 형광체를 사용한 발광 다이오드는 중대형 LCD TV에 있어서 냉음극 형광램프(CCFL, Cold Cathode Fluorescent Lamp)을 대체할 고 색 재현성과 높은 백색 균일도를 갖는 백색광 발광 다이오드 배면 조명장치에 적합한 장점을 가진다.

대표도

도 6

색인어

형광체, 발광소자, 알카리토금속, 지마늄금속, 자외선

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 Sr/Ge의 비율이 2 ~ 5의 값일 때의 Sr_3GeS_5:Eu 형광체의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프.

도 2는 Sr/Ge 비율에 따른 발광강도를 나타내는 그래프.

도 3은 (Sr,Ca)S:Eu과, (Sr,Ca)S:Eu 내에 원하는 양의 Ge 도입이 이루어진 형광체의 발광을 비교한 스펙트럼을 나타내는 그래프.

도 4는 동일한 발광 피크를 갖는 종래기술에 따른 적색 형광체와 본 발명에 따른 적색 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프.

도 5는 동일한 발광 피크를 갖는 종래기술 및 본 발명에 따른 적색 형광체를 에폭시와 함께 도포한 발광 다이오드 패키지의 색 변화에 대한 신뢰성의 결과값에 대한 색좌표를 나타내는 그래프.

도 6은 본 발명에 따른 백색광 발광 다이오드의 일실시예에 대한 단면도.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10: 기판 20, 25: 전극

30: 접착제 40: InGaN계 청색 발광 다이오드 칩

50: 와이어 60a: (Sr,Ca)-Ge-S:Eu 그룹의 적색 형광체

70: 에폭시 수지

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 형광체와 이를 이용한 발광 다이오드에 관한 것으로서, 특히 백색광 발광 다이오드 구현에 적합하고 뛰어난 효율을 갖는 특정 조성의 적색광 형광체와 이를 이용한 백색광 발광 다이오드에 관한 것이다.

일반적으로 백색광 발광 다이오드를 구현하는 방법은 청색광 발광 다이오드 칩과 청색광으로부터 여기가 가능한 황색광 형광체의 조합으로 이루어지거나, 청색광으로부터 여기가 가능한 녹색, 적색광 형광체의 조합으로 이루어진다. 전자의 경우에는 연색성 구현에 한계가 있으며, 후자의 경우에는 85 이상의 높은 연색성 구현이 가능하다.

상기 백색광 발광 다이오드의 구조를 살펴보면, GaInN 반도체 구조로서 430㎚ ~ 470㎚의 최대 발광파장을 갖는 청색광 발광 다이오드 칩과 청색광의 일부분에 의해 여기 되어 황색광으로 변환이 가능한 형광체, 또는 청색광의 일부분에 의해 여기 되어 녹색과 적색광으로 변환이 가능한 형광체의 조합으로 이루어진다. 녹색광 형광체의 조성은 청색광에 의해 여기 되어 녹색부터 황색광까지 발광할 수 있는 티오갈라이트 그룹이 사용된다. 대표적인 티오 갈라이트그룹의 조성은 $(Ca,Sr,Ba)(Al,Ga,In)_2S_4$:Eu(or Ce)으로 표현된다. 이 중에서 $SrGa_2S_4$:Eu 형광체는 높은 발광강도를 갖는 녹색광 형광체이다. 한편, 적색광 형광체는 SrS:Eu, (Sr,Ca)S:Eu, CaS:Eu 등이 청색광을 여기원으로 한 적색 스펙트럼의 발광원으로 이용된다.

하지만, (Sr,Ca)S:Eu 적색광 형광체는 발광강도가 충분히 높지 않은 점과 수분에 대한 화학적 안정성이 떨어지는 심각한 문제점을 갖고 있으며, LCD 배면 백색 조명장치에 적용할 경우 스펙트럼의 반치폭이 넓어서 녹색광 스펙트럼과 겹치게 되고 결과적으로 색필터 여과 후에 NTSC(National Television Standard Committee)에 규정되어 있는 녹색 및 적색 색좌표 구현에 어려움이 있다. 적색광 형광체와 이를 사용한 발광 다이오드가 개시되어 있는 미국 특허 번호 6,252,254, 6,521,915, 6,501,102, 6,680,569, 6,686,691, 6,783,700 등에서도 이러한 이유로 화학적 안정성과 고효율을 크게 기대할 수 없으며, 그에 따라 일반조명과 LCD 배면 조명장치에 적용할 수 없다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 상기의 문제점을 해결하고자 제안된 것으로서, 알카리토금속-저마늄금속-황의 구조를 갖는 새로운 적색 형광체의 개발을 통해 일반조명용 백색광 발광 다이오드의 연색성을 증가시킬 수 있는 형광체와 이를 이용한 발광 다이오드를 제공하는 데 있다.

본 발명의 다른 목적은 중대형 LCD TV에 있어서 냉음극 형광램프(CCFL, Cold Cathode Fluorescent Lamp)을 대체할 수 있는 높은 색 재현성과 백색 균일도를 갖는 백색광 발광 다이오드 배면 조명장치에 적용할 수 있는 발광 다이오드를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 형광체는, 광원으로 부터 발광된 광의 일부를 흡수하여 흡수된 광과 상이한 파장의 광을 방출할 수 있는 형광체로서, 상기 형광체는 Sr, Ca로부터 선택된 적어도 하나의 원소와 Ge를 포함하고 Eu으로 활성화된 알카리토금속 - 저마늄금속 - 황의 형광물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 형광체이다.

또한, 본 발명의 형광체는 일반식이 $A_{(x-a)}Eu_{(a)}GeS_{(z)}$로 표시되고, 상기 식에서 A는 Sr 및 Ca 중 선택된 적어도 하나의 원소이고, 상기 x는 $2 \leq x \leq 5$이고, 상기 a는 $0.0005 \leq a/x \leq 0.02$이고, 상기 z는 $z=x+2$ 이다.

상기 형광체 합성에 있어서 $2.5 \leq x \leq 4$ 와 $0.001 \leq a/x \leq 0.01$ 이 바람직하고, 보다 바람직한 조성범위는 $2.5 \leq x \leq 3.5$ 와 $0.003 \leq a/x \leq 0.007$이다.

본 발명의 발광 다이오드는 발광 다이오드 칩과, 상기 전술된 형태의 형광체를 포함한다.

상기 발광 다이오드 칩은 자외선 또는 청색광을 방출할 수 있다. 이때, 상기 발광 다이오드의 형광체는 $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu 또는 $SrGa_2S_4$:Eu를 더 포함할 수 있다.

전술한 바와 같이 (Sr,Ca)S:Eu 적색광 형광체는 청색광 발광 다이오드의 여기에 의해 백색광을 방출할 수 있는 적색광 방출 성분으로 널리 사용되고 있다. 그러나 상기 형광체는 수분과 쉽게 반응하여 화학적 구조가 이황화 수소와 알카리 토금속 황산화물로 변형된다. 그 결과 발광다이오드 소자 내에 봉지제와 함께 사용된 (Sr,Ca)S:Eu 적색광 형광체는 화학반응으로 인해 적색광의 스펙트럼이 점차 소멸되며, 부산물로 생긴 이황화수소는 발광다이오드 소자 내의 금속성분을 부식시키는 등 광특성이 급격하게 열화되는 현상이 나타난다.

화합물의 반응성에 대한 이해는 이온장력에 관한 이론으로 설명될 수 있으며 이온장력이란 다음과 같이 표현된다.

이온장력 (Ionic Field Strength) = m/b^2

여기서 m은 전자가이며 b는 금속과 음이온간의 거리이다.

주기율표에서 일반적으로 전자가 높은 원소일수록 이온장력이 커지게 되며, 비슷한 값을 가지는 물질 간에는 고용체가 형성되고 이온장력의 차이가 큰 물질 간의 조합에서는 화합물이 형성되는 경향이 나타난다. SrS:Eu 형광체에서 Sr 일부가 Ca으로 치환된 (Sr,Ca)S:Eu는 이온크기 차이에 의한 결정장력의 변화에 의해 발광색이 장파장으로 이동하지만 결정구조는 동일하기 때문에 물질의 화학적 특성 차이를 야기시키지 않는다.

본 발명에서는 이온장력이론을 바탕으로 SrS:Eu에 Sr과 비교하여 이온장력의 차이가 비교적 큰 물질인 Ge을 도입하여 결정구조가 변화된(Sr,Ca)-Ge-S:Eu 그룹의 형광체를 합성하여 (Sr,Ca)에 Ge 원소의 도입을 통해 기존의 (Sr,Ca)S:Eu보다 발광효율과 수분에 대한 화학적 안정성이 우수한 새로운 조성의 형광체를 합성하였다.

본 발명을 통해 새롭게 합성된 형광체는 $A_{x-a}Eu_aGeS_z$로 표시되고, A는 Sr, Ca또는 이들의 조합이고, x는 $2 \leq x \leq 5$이고, a는 $0.0005 \leq a/x \leq 0.02$이고, z는 z=x+2 이다. 소량의 Eu은 f-d 여기준위에서 f 바닥상태로 전자의 에너지 전이를 통해 발광을 일으키는 발광중심원소이다. 상기 형광체의 조성에서 Sr/Ca와 (Sr 또는 Ca)/Ge 등의 비율은 발광피크의 변화를 가능하게 하며, 600㎚ ~ 660㎚까지 파장이 변환되며 대표적인 형광체 조성은 $Sr_{2.985}Eu_{0.015}GeS_5$, $Sr_{2.185}Ca_{0.8}Eu_{0.015}GeS_5$, $Ca_{2.98}Eu_{0.02}GeS_5$ 등이다.

본 발명에서 우수한 결과가 나타난 형광체의 합성방법의 출발물질로는 $SrCO_3$, $CaCO_3$, Eu_2O_3, GeO_2 등이 사용된다. 먼저, 원하는 조성의 몰비를 바탕으로 알카리 토금속인 $SrCO_3$와 $CaCO_3$ 그리고 활성제인 Eu_2O_3를 질산이나 염산에 완전하게 녹인 후, 과량의 $(NH_4)_2CO_3$ 혹은 $(NH_4)_2C_2O_4$ 등을 첨가하여 각각의 출발물질의 분산이 이상적인 상태에서 함께 침전시킨다. 침전물을 완전하게 건조시킨 후 원하는 조성에 해당하는 GeO_2를 혼합한다. 혼합물은 일반 산화분위기하에 섭씨 1000 ~ 1200도 사이의 온도에서 2시간 ~ 5시간 정도의 열처리를 통해 탄소를 제거함과 동시에 산화물 형태의 화합물을 만든다. 상기 산화물은 이산화황 분위기하에 섭씨 900 ~ 1250도 사이의 온도에서 1시간 ~ 5시간 정도의 열처리 과정의 반복을 통해 산화물에서 황화물로의 전환을 마치게 된다. 대부분의 경우에서는 이산화황 분위기하에 섭씨 900 ~ 1250도 사이에서 열처리가 된 형광체에서 2 ~ 10㎛의 입자 분포를 가지면서 높은 적색광 발광강도를 나타낸다.

본 발명에서 가장 우수한 특성을 나타낸 형광체의 조성은 Sr과 Ge비율에 대한 최적화를 진행한 후, 가장 적합한 Eu 농도를 선정한다. 마지막으로 Ca 원소를 Sr 자리에 일부 치환시켜 원하는 발광피크를 갖는 적색광 형광체를 합성하고, 광특성은 (Sr,Ca)S:Eu 형광체와 비교하여 발광강도 및 발광피크를 통해 평가된다.

Eu의 농도를 Sr 대비 1 원자백분율(atomic %)로 고정시키고 Sr/Ge의 비율이 변화된 형광체 합성 실험에서, Sr/Ge의 비율은 2 ~ 5라는 값을 가질 때, 발광강도가 뛰어난 형광체가 합성되고, 도 1에서는 이러한 범위 내에서 청색광에 대한 여기능이 가장 우수한 특성을 나타낸 Sr_3GeS_5:Eu 형광체의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 Sr/Ge 비율에 따른 발광강도의 변화를 나타낸다.

Sr/Ge 값이 1 이하인 영역은 발광특성이 급격하게 소멸되고, 5 이상인 영역에서는 발광색이 균일하지 못하고 발광특성도 현저하게 떨어지는 결과가 나타난다.

도 3은 (Sr,Ca)S:Eu과, (Sr,Ca)S:Eu 내에 원하는 양의 Ge의 도입이 이루어진 형광체의 발광을 비교한 스펙트럼이고, 발광피크를 비교했을 때, 후자의 경우에서 Ge 도입에 의해 결정구조가 변화되고 이러한 결정구조의 변화가 Eu 발광중심원소에 영향을 미쳐 발광피크가 장파장 쪽으로 이동되는 현상이 발생된다.

Eu 농도를 고려할 때, Sr_3GeS_5 조성을 기본으로 하여 다양한 조성의 Eu 농도를 갖는 형광체를 합성한다. Sr의 일부를 치환하는 방식으로 Eu을 첨가하고, Sr 대비 0.05%의 Eu 농도에서는 Eu이온의 결핍으로 발광이 충분히 이루어지지 못하고, 반대로 2% 이상의 Eu농도에서도 발광강도의 저하가 나타난다. 바람직한 Eu 조성범위는 0.1% ~ 1.0%이고, 보다 바람직한 조성범위는 0.3% ~ 0.7%이다.

이러한 Eu의 최적범위는 Sr/Ge 비율이 다르거나 Sr/Ca 비율이 다른 여러 가지 형광체에서 일관된 결과로 나타나고, 가장 우수한 발광강도를 갖는 Eu 농도의 최적값은 Sr 대비 0.5 원자백분율로 나타난다.

Sr 이온을 치환할 수 있는 높은 가능성을 갖는 같은 족 원소인 Mg, Ba, Ca의 일부 치환을 고려한 경우, Mg과 Ba의 치환은 현저한 발광강도의 저하를 야기시키고, Ca이온의 치환만이 발광강도의 큰 변화없이 일반적인 현상과 마찬가지로 발광피크의 장파장 쪽으로의 변화를 성공적으로 이룰 수 있다.

도 4는 동일한 발광피크를 갖는 상용의 $Sr_{0.597}Ca_{0.4}Eu_{0.003}S$와 본 발명의 $Sr_{2.185}Ca_{0.8}Eu_{0.015}GeS_5$ 형광체의 발광스펙트럼이다.

Ge 도입에 의해 상대적으로 적은 양의 Ca에도 불구하고 동일한 발광피크를 가지며, 발광강도가 약 10% 정도 높은 것으로 나타난다. 또한, 도면을 통해 본 발명의 형광체가 (Sr,Ca)S:Eu 형광체의 반치폭보다 좁은 것을 확인할 수 있는데, 이러한 점은 반치폭이 좁아질수록 사람의 색감각과의 차이가 적어지기 때문에 필터링 이후에 색 재현성을 높이기 위한 LCD 배면 백색조명장치에 상당히 유리한 장점이 될 수 있다.

도 5는 (Sr,Ca)S:Eu와 Ge이 도입된 (Sr,Ca)S:Eu 두 형광체를 각각 발광 다이오드 패키지 내에 에폭시와 함께 도포한 후 색 변화에 대한 신뢰성 시험 진행 결과를 초기값 대비 색좌표 x값의 변화로 나타내었다. 색좌표 x값의 변화는 형광체의 조성이 수분과의 반응으로 인해 분해되면서 광특성이 상실됨에 따라 좌표가 청색광으로 이동되는 현상을 나타낸다. 60℃ 온도의 90% 수분을 갖는 외부환경하에서 신뢰성 시험을 진행한 결과 본 발명의 Ge이 도입된 형광체의 색좌표 x값 변화가 (Sr,Ca)S:Eu 형광체보다 상당히 적은 것을 알 수 있다.

도 6은 본 발명에 따른, 백색광 발광 다이오드에 대한 실시예의 종단면도이다.

본 발명의 백색광 발광다이오드는 기판(10)과, 기판(10)에 형성된 한 쌍의 전극(20, 25)과, 하나의 전극(20) 상에 도전성 접착제(30)를 통해서 실장된 청색 발광 다이오드 칩(40)과, 상기 칩(40)과 전극(20)을 서로 연결시키는 와이어(50)와, (Sr,Ca)-Ge-S:Eu 그룹의 적색 형광체(60a) 및 $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu 또는 $SrGa_2S_4$:Eu 녹색 형광체(60b)와 함께 몰딩된 에폭시 수지(70)로 구성된다. 상기 (Sr,Ca)-Ge-S:Eu 그룹의 형광체(60a) 및 $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu 또는 $SrGa_2S_4$:Eu 녹색 형광체(60b)가 청색 발광 다이오드 칩(40)에서 발산되는 청색광을 받아 백색광을 발산한다. 상기 청색광 발광 다이오드(40)는 InGaN계 발광 소자가 사용될 수 있다. 본 실시예에서는 칩온보드(Chip on board, COB) 타입으로 발광 다이오드를 설명하였으나, 본 발명의 발광 다이오드는 이에 한정되지 않고, 램프형 등 일 수도 있다. 상기 실시예에서는 백색광을 얻기 위하여 본 발명에 따른 적색 형광체를 녹색 형광체와 함께 청색 발광 다이오드에 적용하였으나, 백색이 아닌 다른 색의 광을 얻고자 할 때에는 다른 형광체와 다른 색의 발광 다이오드를 조합하여 사용할 수 있음은 물론이다. 예를 들어, 본 발명의 형광체는 상기 청색 발광 다이오드 칩에서 발산된 청색광의 일부를 적색광으로 변환하여 자주 또는 분홍 계열의 광을 방출 할 수 있다.

일반조명을 위한 백색광 발광 다이오드에서는 자연광과 얼마만큼 유사한가를 나타내는 척도인 연색성의 개선이 요구된다. 이를 위하여 청색광 발광 다이오드칩(40)을 기본으로 하여 본 발명의 (Sr,Ca)-Ge-S:Eu 그룹의 적색 형광체(60a)와 $SrGa_2S_4$:Eu 또는 $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu 녹색광 형광체(60b)를 에폭시 수지에 혼합하여 이를 발광 다이오드 칩 상에 몰딩할 수 있다. 이 경우, 일반적으로 85 이하의 연색성 값을 갖는 청색광 발광 다이오드 칩과 황색광 형광체인 YAG:Ce의 조합으로 이루어진 백색광 발광 다이오드보다 최대 10% 정도 증가한 90까지 얻을 수 있다. 이는 일반조명을 위한 적색 스펙트럼의 발광원으로 적합할 것으로 판단된다.

본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

발명의 효과

상기에서 설명한 바와 같이 본 발명은, 알카리토금속-지마늄금속-황의 구조를 갖는 새로운 적색 형광체의 개발을 통해 일반조명용 백색광 발광 다이오드의 연색성 증가에 큰 효과가 있으며, 중대형 LCD TV에 있어서 냉음극 형광램프를 대체할 고 색 재현성과 높은 백색 균일도를 갖는 백색광 발광 다이오드 배면 조명장치와 다양한 색상의 발광 다이오드 제조에 적합하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

광원으로 부터 발광된 광의 일부를 흡수하여 흡수된 광과 상이한 파장의 광을 방출할 수 있는 형광체로서, 상기 형광체는 Sr, Ca로부터 선택된 적어도 하나의 원소와 Ge를 포함하고 Eu으로 활성화된 알카리토금속 - 지마늄금속 - 황의 형광물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 2.

일반식이 $A_{(x-a)}Eu_{(a)}GeS_{(z)}$이고,

상기 식에서, A는 Sr 및 Ca 중 선택된 적어도 하나의 원소이고,

상기 x는 $2 \leq x \leq 5$이고,

상기 a는 $0.0005 \leq a/x \leq 0.02$이고,

상기 z는 $z=x+2$인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3.

청구항 2에 있어서,

상기 x는 $2.5 \leq x \leq 4$이고,

상기 a는 $0.001 \leq a/x \leq 0.01$인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4.

청구항 2에 있어서,

상기 x는 $2.5 \leq x \leq 3.5$이고,

상기 a는 $0.003 \leq a/x \leq 0.007$인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 5.

발광 다이오드에 있어서,

발광 다이오드 칩;및

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 따른 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 6.

청구항 5에 있어서, 상기 발광 다이오드 칩은 자외선 또는 청색광을 방출하는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 7.

청구항 5에 있어서, 상기 발광다이오드 칩은 청색광을 방출하고, 녹색광 형광체를 더 포함하는 백색 발광다이오드인 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 8.

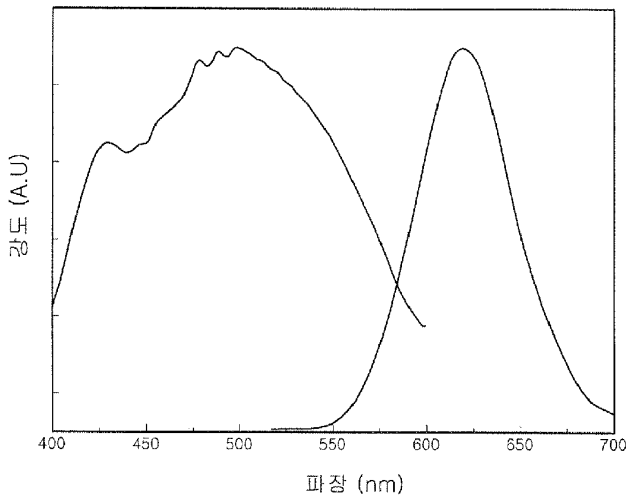
청구항 7에 있어서, 상기 녹색광 형광체는 $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 9.

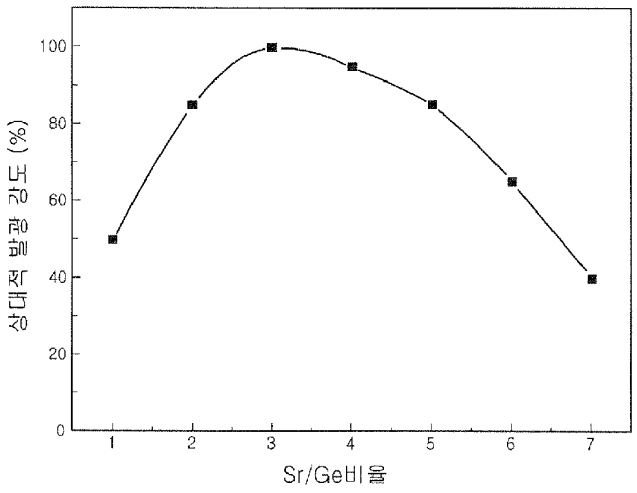
청구항 7에 있어서, 상기 녹색광 형광체는 $SrGa_2S_4$:Eu를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

도면

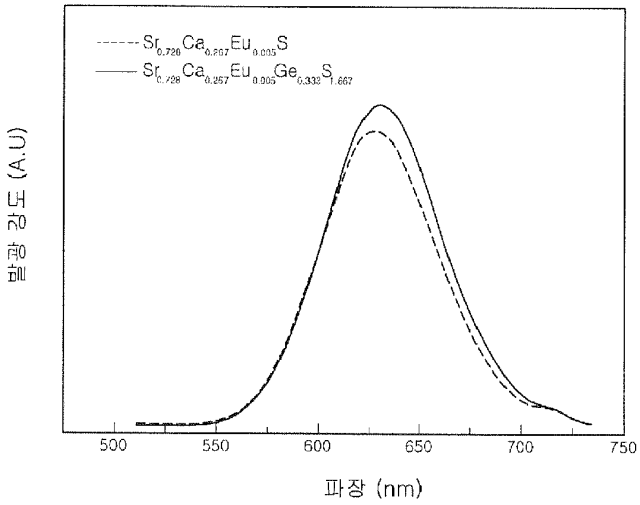
도면1



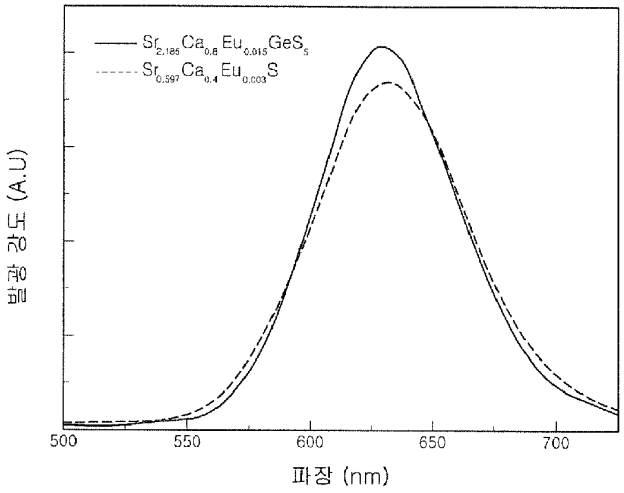
도면2



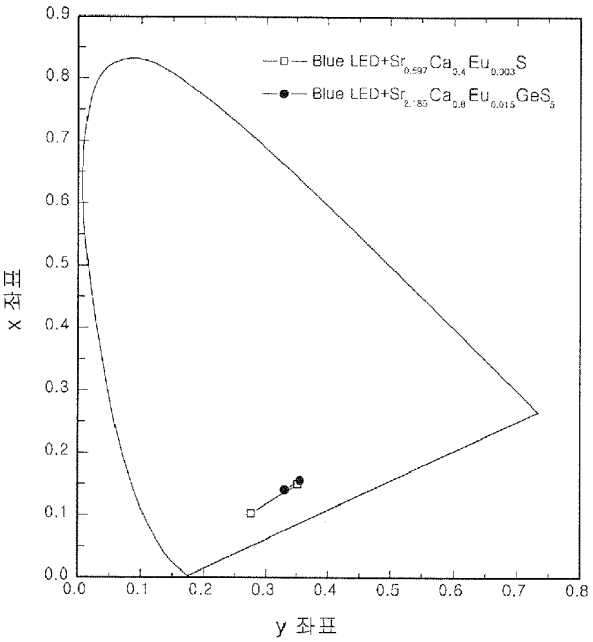
도면3


$Sr_{0.728}Ca_{0.267}Eu_{0.005}S$
$Sr_{0.728}Ca_{0.267}Eu_{0.005}Ge_{0.333}S_{1.667}$
발광 강도 (A.U)
500
550
600
650
700
750
파장 (nm)

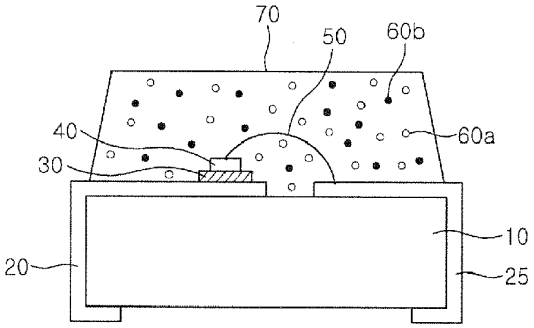
도면4


$Sr_{2.185}Ca_{0.8}Eu_{0.015}GeS_5$
$Sr_{0.597}Ca_{0.4}Eu_{0.003}S$
발광 강도 (A.U)
500
550
600
650
700
파장 (nm)

도면5


Blue LED+Sr0.597Ca0.4Eu0.003S
Blue LED+Sr2.185Ca0.8Eu0.015GeS5
x 좌표
y 좌표
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9

도면6


70
50
60b
40
60a
30
10
20
25

Patent/Publication No.	563261
Title	A method and of manufacture for tri-color white LED
Publication Date	2003/11/21
Application Date	2002/06/07
Application No.	091112585
Certification_Number	191805
IPC	***H01L-033/00***
Inventor	CHEN, HSING TW
Applicant	SOLIDLITE CORPORATION TW
Abstract	One of the manufacturing methods of white LED in the prior art is to add YAG yellow phosphor powder into blue LED die, there is only two wavelengths of white light, so it can only be applied in pointer and cannot be actually applied in illumination. The other one of the manufacturing methods is to use ultraviolet light to excite the tri-color phosphor powder to generate tri-color white light, since the decay time of ultraviolet LED die is very short, and there is no transparent resin solely for ultraviolet packaging, its lifetime and quality are quite depressed. The manufacturing method of tri-color white LED of the present invention is to choose a blue LED die with wavelength between 420nm and 475nm; coat red, green phosphor bodies on the die; excite red, green phosphor bodies by blue light to generate white light with three wavelengths of red, blue, green. It is the best choice to fabricate the white LED with a single die for generating high-luminance tri-wavelength.
Individual	Y

Patent Right Change

Application Number	091112585
Date of Update	20090520
Licensing	No
Mortgage	No
Transfer	No
Succession	No
Trust	No
Opposition	No
Invalidation	No

Cessation	
Revocation	
Issue date of patent right	20031121
Patent Grant date	20220606
Maintainance fee due	20091120
Years of maintenance paid	006

中華民國專利公報 [19] [12]

[11]公告編號：563261
[44]中華民國　92年 (2003)　11月21日
發明　　全10頁

[51] Int.Cl.[7] ： H01L33/00

[54]名　稱：三波長白光ＬＥＤ之製造方法

[21]申請案號：091112585　[22]申請日期：中華民國　91年 (2002)　06月07日

[72]發 明 人：
陳興　新竹市仁愛街八十三號五樓
[71]申 請 人：
詮興開發科技股份有限公司　新竹縣竹北市博愛街七一一巷四弄二十八號
[74]代 理 人：

1

2

[57]申請專利範圍：

1.一種三波長白光LED之製造方法，係包含一藍光LED晶粒及一可受此LED晶粒發光所能激發之包含紅色、綠色混合螢光體，該紅色、綠色混合螢光體係吸收上述藍光LED晶粒所發出藍光的一部分，激發出與原吸收光相異波長的紅色及綠色波長光，再與原來藍光LED晶粒所發出的藍光混合，即可產生三波長白光LED，上述紅色螢光體至少包含以下任一種的螢光物質：
Li_2TiO_3：Mn；
或$LiAlO_2$：Mn；
或$6MgO \cdot As_2O_5$：Mn^{4+}；
或$3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2$：$Mn^{4+}$；
綠色螢光體至少包含以下任一種的螢光物質：
$Y_3(Ga_xAl_{1-x})_5O_{12}$：Ce(0<x<1)；
或$La_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$：Mn；
或$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$：Eu，Mn。

2.如申請專利範圍第1項所述之三波長白光LED之製造方法，其中藍光LED晶粒波長為420~475nm。

3.如申請專利範圍第1項所述之三波長白光LED之製造方法，其中調配不同的紅色、綠色螢光體的比例，可調製成各種中間色系的LED，如粉紅、淡藍、淺綠、乳白等顏色。

4.如申請專利範圍第1項所述之三波長

EX1014, Page 192

白光 LED 之製造方法，其中可在藍光 LED 晶粒上添加單一色紅色螢光體而調配成藍、紅混合光。

5.如申請專利範圍第 1 項所述之三波長白光 LED 之製造方法，其中可在藍光 LED 晶粒上添加單一色綠色螢光體而調配成藍、綠混合光。

6.如申請專利範圍第 1 項所述之三波長白光 LED 之製造方法，其中封裝結構可為燈型(Lamp)LED 或表面黏著型(SMD)LED 。

7.如申請專利範圍第 1 項所述之三波長白光 LED 之製造方法，其中所述藍光 LED 晶粒為 InGaN 型或 SiC 型或 ZnSe 型。

圖式簡單說明：

第一圖為日本日亞化學公司以藍光激發 YAG 黃色螢光粉之兩波長白光 LED 發射光譜。

第二圖為白光燈型(Lamp)LED 封裝方法之結構圖。

第三圖為白光表面黏著型(SMD) LED 封裝方法之結構圖。

第四圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中La_2O_3 ‧ $11Al_2O_3$：Mn綠色螢光粉激發光譜與發射光譜圖。

第五圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中$Y_3(Ga_xAl_{1-x})_5O_{12}$：Ce(0<x<1)綠色螢光粉激發光譜圖。

第六圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中$Y_3(Ga_xAl_{1-x})_5O_{12}$：Ce(0<x<1)綠色螢光粉發射光譜圖。

第七圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$：Eu ，Mn 綠色螢光粉激發光譜圖。

第八圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2$：Eu ，Mn 綠色螢光粉發射光譜圖。

第九圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中Li_2TiO_3：Mn 紅色螢光粉激發光譜圖。

第十圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中Li_2TiO_3：Mn 紅色螢光粉發射光譜圖。

第十一圖為本發明三波長白光 LED之製造方法中$LiAlO_2$：Mn紅色螢光粉激發光譜圖。

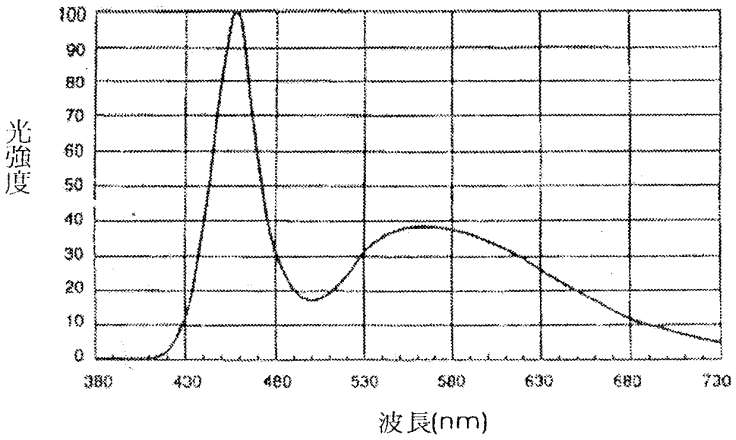
第十二圖為本發明三波長白光 LED之製造方法中$LiAlO_2$：Mn紅色螢光粉發射光譜圖。

第十三圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中 6MgO ‧ As_2O_5：Mn^{4+} 紅色螢光粉激發光譜與發射光譜圖。

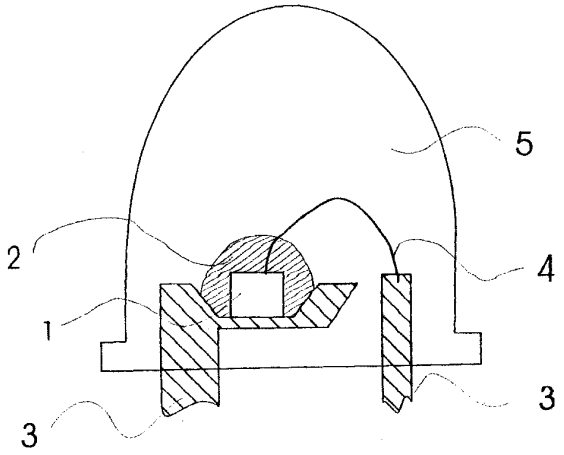
第十四圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法中 3.5MgO ‧ $0.5MgF_2$ ‧ GeO_2：Mn^{4+} 紅色螢光粉激發光譜與發射光譜圖。

第十五圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法實施例一之光譜圖。

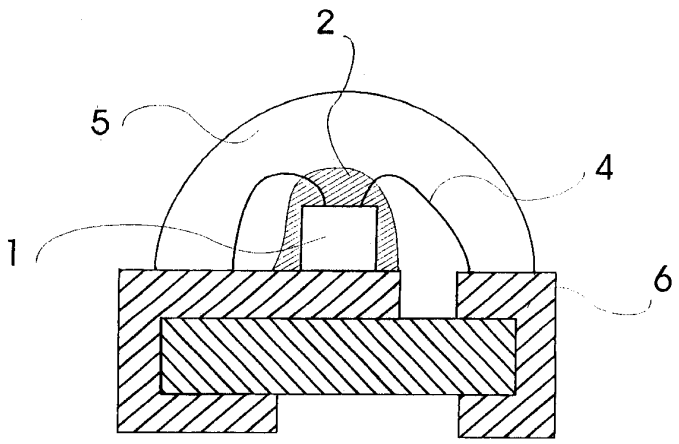
第十六圖為本發明三波長白光 LED 之製造方法另一實例光譜圖。


光強度
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730
波長(nm)

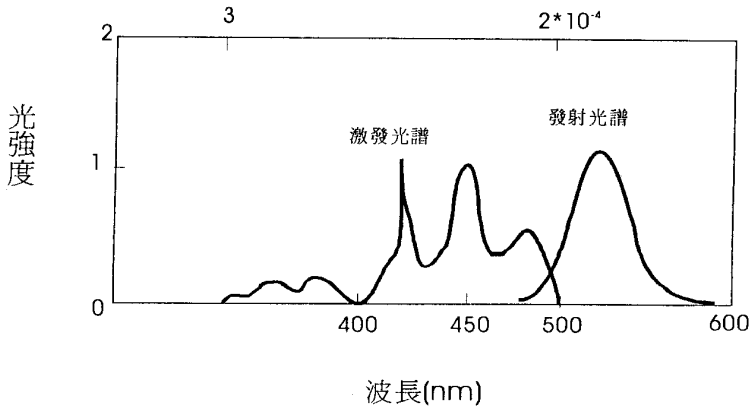
第一圖


5
2
4
1
3
3

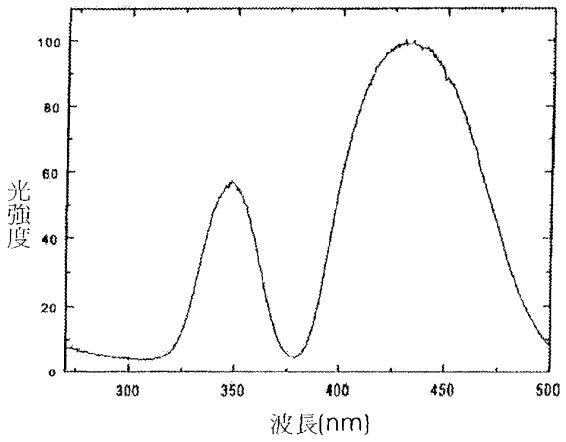
第二圖



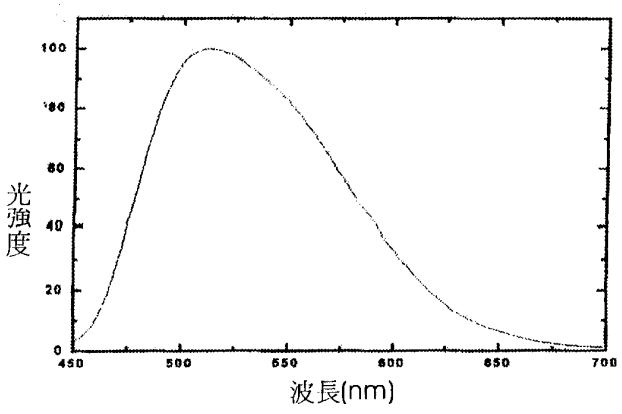
第三圖



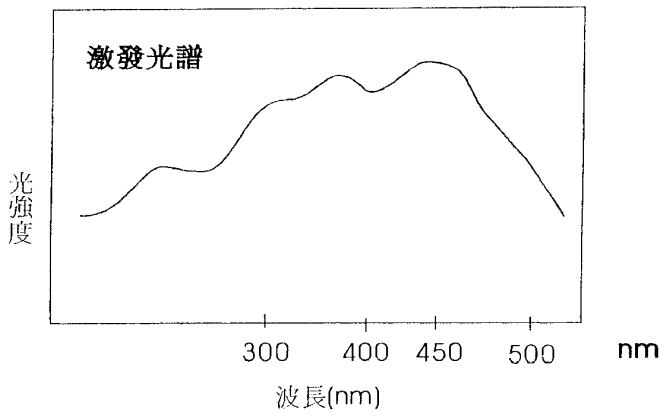
第四圖


光強度
100
80
60
40
20
0
300
350
400
450
500
波長(nm)

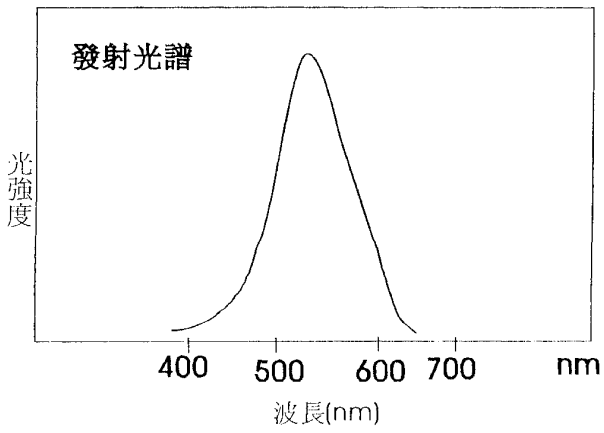
第五圖


光強度
100
80
60
40
20
0
450
500
550
600
650
700
波長(nm)

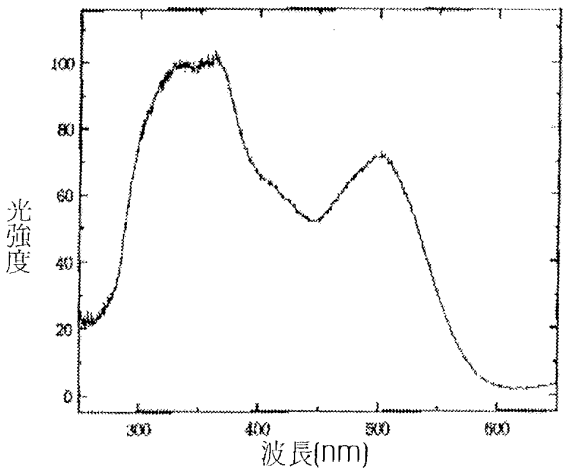
第六圖


激發光譜
光強度
300
400
450
500
nm
波長(nm)

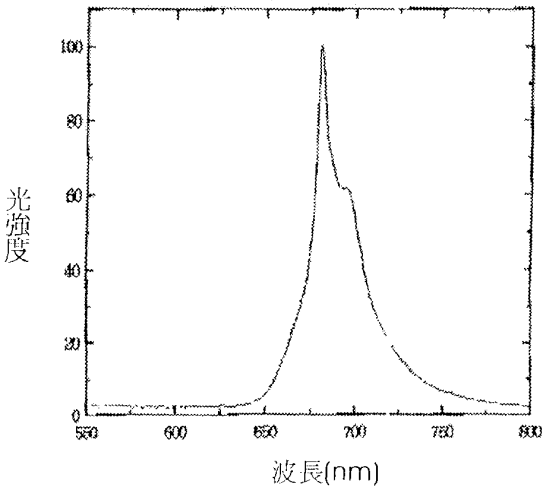
第七圖


發射光譜
光強度
400
500
600
700
nm
波長(nm)

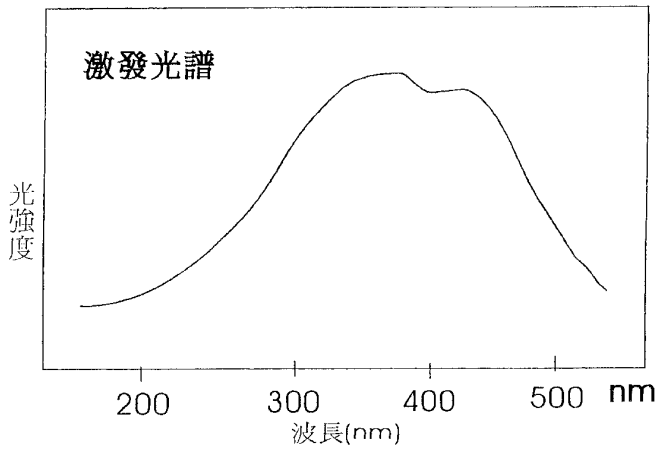
第八圖


光強度
100
80
60
40
20
0
300
400
500
600
波長(nm)

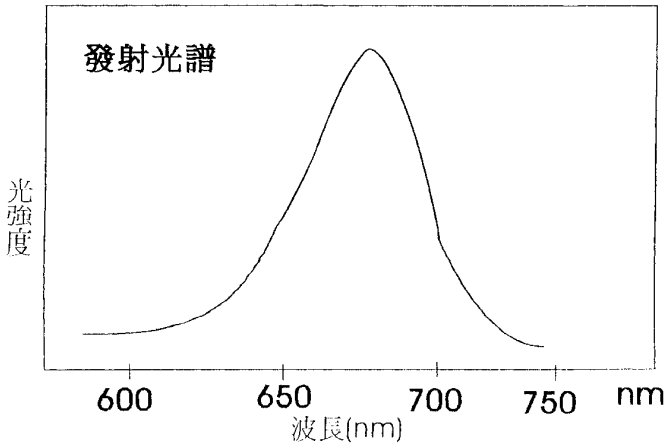
第九圖


光強度
100
80
60
40
20
0
550
600
650
700
750
800
波長(nm)

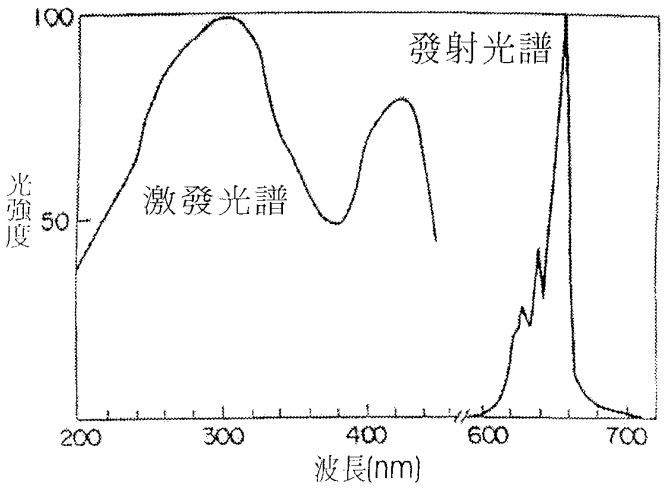
第十圖


激發光譜
光強度
200
300
400
500
nm
波長(nm)

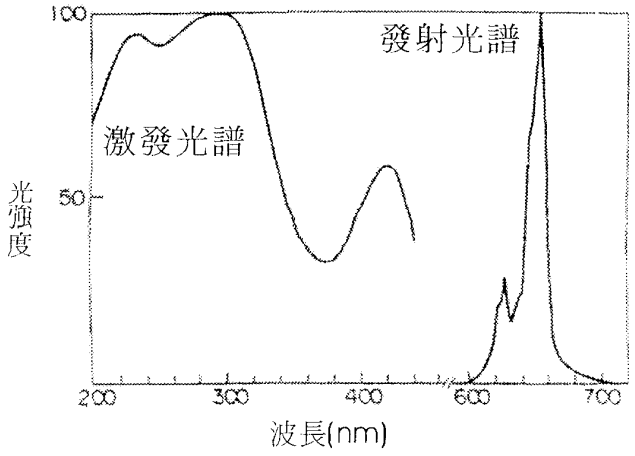
第十一圖


發射光譜
光強度
600
650
700
750
nm
波長(nm)

第十二圖

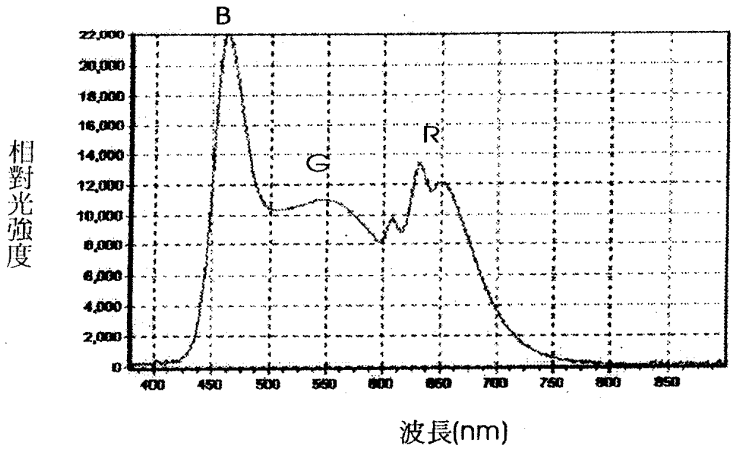


第十三圖

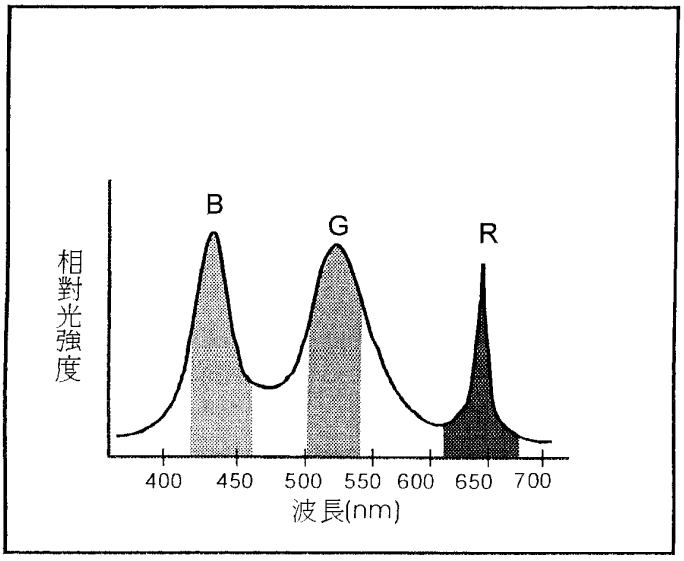


第十四圖

EX1014, Page 200



第十五圖



第十六圖

EX1014, Page 201

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
2 October 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/081957 A1

(51) International Patent Classification[7]: H05B 33/14, 33/22, 33/26, C09K 11/84

(21) International Application Number: PCT/CA03/00424

(22) International Filing Date: 24 March 2003 (24.03.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/367,510 27 March 2002 (27.03.2002) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **IFIRE TECHNOLOGY INC.** [CA/CA]; 10102-114 Street, Fort Saskatchewan, Alberta T8L 3W4 (CA).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **CHEONG, Dan, Daeweon** [CA/CA]; 806 Crawford Mill Avenue, Mississauga, Ontario L5W 1B5 (CA). **NAKUA, Abdul, M.** [CA/CA]; 4140 Bishopstoke Lane, Mississauga, Ontario L4Z 1M5 (CA).

(74) Agents: **BARTOSZEWICZ, Lola, A.** et al.; Sim & McBurney, 330 University Avenue, 6th Floor, Toronto, Ontario M5G 1R7 (CA).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/081957 A1

(54) Title: YTTRIUM SUBSTITUTED BARIUM THIOALUMINATE PHOSPHOR MATERIALS

(57) Abstract: A thin film phosphor for an electroluminescent device, the phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements. The phosphor being activated by a rare earth metal and containing a Group IIIB element as a partial substitute for a portion of aluminum, gallium or indium of said thiogallate, thioindate and thioaluminate. The phosphor provides improved luminance. An electroluminescent device comprising the thin film phosphor on a substrate is also described.

Yttrium Substituted Barium Thioaluminate Phosphor Materials

Field of the Invention

The present invention relates to phosphor materials which are used as thin films in electroluminescent displays. More specifically, the invention relates to yttrium substitution in such phosphor materials and in particular, yttrium substituted barium thioaluminate phosphor materials.

The invention also relates to improving the luminance of and optimizing the emission spectra of the phosphor materials when they are used for full color electroluminescent displays, particularly those employing thick film dielectric layers with a high dielectric constant.

Background to the Invention

Thick film dielectric structures provide for superior resistance to dielectric breakdown, as well as a reduced operating voltage, compared to thin film electroluminescent (TFEL) displays e.g. as exemplified by U.S. patent 5,432,015. The thick film dielectric structure when it is deposited on a ceramic substrate will withstand higher processing temperatures than TFEL devices, which are typically fabricated on glass substrates. This increased high temperature tolerance facilitates annealing of phosphor films at higher temperatures to improve their luminosity. With these advantages and with recent advances in blue-emitting phosphor materials, displays have approached the luminosity and color coordinates required to achieve the technical performance of traditional cathode ray tube (CRT) displays. Nevertheless, further improvement in blue phosphor performance is required to simplify display design, to improve display reliability by lowering operating voltages and to keep pace with a trend towards higher color temperature specifications for displays.

Cerium-activated strontium sulphide phosphor materials have traditionally been used in electroluminescent displays for blue colors while

manganese-activated zinc sulphide have been employed for red and green colors. The optical emission from these phosphor materials must be passed through an appropriate chromatic filter to achieve the necessary color coordinates for red, green and blue sub-pixels, resulting in a loss of luminance and energy efficiency. The manganese-activated zinc sulphide phosphor has a relatively high electrical to optical energy conversion efficiency of up to about 10 lumens per Watt of input power. Cerium-activated strontium sulphide phosphor has an energy conversion efficiency of 1 lumen per Watt, which is relatively high for blue emission. However, the spectral emission for these phosphors is quite wide, with spectral emission for the zinc sulphide-based phosphor material spanning the color spectrum from green to red and that for the strontium sulphide-based material spanning the range from blue to green. This necessitates the use of the optical filters. The spectral emission of the cerium-activated strontium sulphide phosphor can be shifted to some degree towards the blue by controlling the deposition conditions and activator concentration, but not to the extent required to eliminate the need for an optical filter.

Alternative blue phosphor materials having narrower emission spectra to provide the color coordinates required for a blue sub-pixel have also been developed. These phosphor materials include cerium-activated alkaline earth thiogallate compounds which provide good blue color coordinates, but exhibit relatively poor luminosity and stability. Higher luminosity and excellent color coordinates for blue pixels have been achieved with europium-activated barium thioaluminate phosphor materials.

More recently europium activated lanthanum thioaluminate has been shown to have utility as a blue light emitting electroluminescent phosphor. European Patent Application 1,148,111 discloses a thin film phosphor of this composition incorporated into a thick dielectric electroluminescent device for which a luminance of 300 candelas per m^2

was realized when a 1 kHz electric field was applied across the device. While this application suggests the use of yttrium as a possible choice of cation for thioaluminate based phosphor materials, it does not suggest a partial substitution of yttrium for any metallic species in the phosphor.

Yttrium has been used as a co-activator to enhance the luminosity of rare earth-activated sulphide phosphor materials in thin film electroluminescent devices. U.S. Patents 6,043,602 and 5,939,825 teach the use of yttrium as one of a series of co-activator species that may enhance the luminance of green and blue light-emitting calcium, strontium, barium or magnesium sulfide phosphor materials. These phosphors also include a metal dopant such as copper or lead, and in the case of U.S. 6,043,602, a halogen selected from fluorine, chlorine or iodine. U.S. Patent 5,662,831 teaches a method for the preparation of an europium activated yttrium oxy-sulfide material as a cathodoluminescent phosphor material. The phosphor is provided as a slurry further pulverized to attain small particle sizes. These aforementioned patents simply disclose yttrium as a dopant or co-dopant in a binary alkaline earth sulfide or alternatively, as the sole cation of the host material. These aforementioned patents do not teach or suggest the use of yttrium for controlled partial substitution of the metallic species of the phosphor.

There remains a need in the art for new phosphors having improved properties that have use as thin films in electroluminescent displays. The present invention fulfills this and other needs.

Summary of the Invention

In accordance with an aspect of the present invention there is provided a thin film phosphor for an electroluminescent device, said phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said

phosphor being activated by a rare earth metal and containing a Group IIIB element as a partial substitute for a portion of aluminum, gallium or indium of said thiogallate, thioindate and thioaluminate.

In accordance with another aspect of the present invention there is provided a thin film phosphor for an electroluminescent device, the phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and wherein a portion of the aluminum, gallium or indium of the thioaluminate, thiogallate or thioindate is replaced with yttrium.

According to another aspect of the present invention is a phosphor material having the formula:

$A_{1-w} D_w [Y_x Z_{1-x}]_y S_4$, wherein

A is a Group IIA or Group IIB cation;

D is a rare earth metal;

Z is selected from Al, Ga and In;

$0<x<0.2$;

$y= 2$; and

$0.005<w<0.1$.

The invention provides for a partial substitution of yttrium for the metal species selected from aluminum, gallium and indium where such substitution does not substantially alter the crystal lattice structure of the phosphor.

In a preferred embodiment of the present invention, the phosphor is a thioaluminate.

In another embodiment, said rare earth metal is selected from europium and/or cerium, most preferably europium.

In another preferred embodiment, the cation is barium.

In further embodiments, the phosphor contains europium in an amount in the range of 1-10 atomic percent of the Group IIA or IIB cation

present and yttrium in an amount in the range of about 0.1-20 atomic percent of the aluminum, gallium or indium. Preferably, the amount of europium is between about 2-7 atomic percent of the Group IIA or IIB cation present and yttrium replaces between about 1-7 atomic percent of the aluminum, gallium or indium content.

According to another aspect of the present invention is a phosphor material having the formula:

$A_{1-w} D_w [M_x Z_{1-x}]_y S_4$, wherein

A is a Group IIA or Group IIB cation;

D is a rare earth metal;

M is a Group IIIB metal selected from Y, Sc, La and Ac;

Z is selected from Al, Ga and In;

$0<x<0.2$;

$y= 2$; and

$0.005<w<0.1$.

According to a further aspect of the present invention is an electroluminescent device comprising a thin film phosphor as described herein on a substrate structure.

According to still another aspect of the present invention is a method for making a phosphor material selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and wherein a portion of the aluminum, gallium or indium is replaced with yttrium.

According to yet a further aspect of the present invention is a method for making a phosphor material having the formula:

$A_{1-w} D_w [Y_x Z_{1-x}]_y S_4$, wherein

A is a Group IIA or Group IIB cation;

D is a rare earth metal;

Z is selected from Al, Ga and In;

$0<x<0.2$;

$y= 2$; and

$0.005<w<0.1$.

Other features and advantages of the present invention will become apparent from the following detailed description. It should be understood, however, that the detailed description and the specific examples while indicating embodiments of the invention are given by way of illustration only, since various changes and modifications within the spirit and scope of the invention will become apparent to those skilled in the art from said detailed description.

Brief Description of the Drawings

The present invention will be described with reference to the embodiments shown in the drawings, in which:

Figure 1 is a schematic representation of a section of an electroluminescent element comprising a thick film dielectric layer and a phosphor composition typical of the present invention;

Figure 2 is a schematic representation of a plan view of a full color electroluminescent pixel and its constituent sub-pixels;

Figure 3 is a graphical representation of photoexcitation and photoluminescence spectra for several barium yttrium thioaluminate powders doped with europium;

Figure 4 is a graphical representation of x-ray diffraction patterns for several yttrium substituted barium thioaluminate phosphor materials;

Figure 5 is a graphical representation of luminosity as a function of applied voltage for similar electroluminescent devices having phosphor films with and without added yttrium;

Figure 6 is a graphical representation of the luminance and the phosphor efficiency of a electroluminescent device with a europium activated barium thioaluminate phosphor containing yttrium;

Figure 7 is a graphical representation of luminosity as a function of applied voltage for several electroluminescent devices with a barium yttrium thioaluminate phosphor; and

Figure 8 is a graphical representation of the luminosity of electroluminesacent devices as a function of the yttrium concentration in the phosphor material.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to the partial replacement of aluminum, gallium or indium in a rare earth metal activated thioaluminate, thiogallate or thioindate phosphor with a group IIIB element wherein such partial replacement does not substantially distort or affect the crystal lattice structure of the phosphor material.

In one embodiment, the present invention relates to yttrium as a partial replacement for aluminum in europium activated alkaline earth thioaluminate phosphors, and especially to the incorporation of yttrium in such phosphors when they are deposited as thin films in electroluminescent displays. Such partial replacement provides several advantages with respect to the phosphor material and the electroluminescent display incorporating such phosphor material. In one aspect, the yttrium functions to lower the maximum temperature required in a heat treatment process (annealing) to form a preferred crystal phase.

Furthermore, the luminescence of the phosphor composition is enhanced with the partial replacement or substitution of aluminum.

While it is desirable to partially replace aluminum with yttrium, it is within the scope of the present invention to partially replace aluminum, gallium or indium with yttrium or its related Group IIIB species which includes scandium, lanthanum and actinium so long as such substitution does not substantially distort or affect the crystal lattice structure of the phosphor in a manner that affects the function and properties of the phosphor.

In embodiments, and as exemplified herein, the electroluminance of europium-activated barium thioaluminate, a blue emitting phosphor, is increased by a factor of more than two when about three atomic percent of the aluminum is replaced with yttrium. There is a corresponding increase in the electrical to optical energy conversion efficiency of the device from less than 1 lumen per Watt without yttrium to 2 lumens per Watt with three atomic percent yttrium, a very high value for a blue emitting pixel. The optical emission spectrum is also shifted towards the blue with yttrium addition.

The present invention is particularly directed to use of a partially yttrium substituted and europium activated alkaline earth thioaluminate host material to form a phosphor. The invention is applicable to ternary, quaternary and higher thioaluminate, thiogallate and thioindate phosphors, and composites thereof synthesized with cation(s) for these compounds. Suitable cations are selected from Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements which are known to those of skill in the art. Examples of such cations include barium, calcium, strontium, magnesium and zinc.

A variety of rare earth activators known to those of skill in the art may be used in the phosphor material in conjunction with substitute species, for example cerium and europium. The preferred activator used in conjunction with yttrium is europium. In preferred embodiments of the

invention, are partially yttrium substituted barium thioaluminate ($BaAl_2S_4$) phosphors, which emit blue light.

The present invention is suited for use in an electroluminescent display or device shown in Figures 1 and 2. Figure 1 shows a cross-section of an electroluminescent device utilizing a phosphor of the present invention. Figure 2 shows a plan view of the electroluminescent device. The electroluminescent device, generally indicated by 10, has a base substrate 12 on which is located row electrode 14. Thick film dielectric 16 has thin film dielectric 18 thereon. Thin film dielectric 18 is shown with three pixel columns, referred to as 20, 22 and 24, located thereon. The pixel columns contain phosphors to provide the three basic colors viz. red, green and blue. Pixel column 20 has red phosphor 26 located in contact with thin film dielectric 18. Another thin film dielectric 28 is located on red phosphor 26, and column electrode 30 is located on thin film dielectric 28. Similarly, pixel column 22 has green phosphor 32 on thin film dielectric 18, with thin film dielectric 34 and column electrode 36 thereon. Pixel column 24 has blue phosphor 38 on thin film dielectric 18, with thin film dielectric 40 and column electrode 42 thereon.

The electroluminescent device of the present invention may incorporate a variety of substrate structures as will be understood by persons skilled in the art. In particular, the substrate structure comprises a thick film ceramic material having a base substrate which is a ceramic sheet having an electrically conductive film deposited thereon with a thick film layer deposited on the film. Examples of suitable base substrates are ceramic sheet materials that include but are not limited to alumina, metal ceramic composites, glass ceramic materials and high temperature glass materials. Suitable electrically conductive films are known to those of skill in the art such as, but not limited to, gold and silver alloy. The thick film layer comprises ferroelectric material. Suitable ferroelectric materials may be selected from lead magnesium niobate titanate, lead zirconate titanate, barium titanate and mixtures thereof. The thick film layer may also

comprise one or more thin film layers thereon.

The deposition of the composition may be carried out in an atmosphere of H_2S, sulphur or other volatile sulphur bearing compounds that will not contaminate the phosphor film as it is deposited if there is a tendency for the deposited compound to be deficient in sulphur. In one embodiment, the deposition is done in a hydrogen sulphide atmosphere so that deposited species in the film can react with sulphide derived from the hydrogen sulphide to adequately saturate the deposited film with sulphide and achieve the desired film composition. However, in some instances, it may be possible to operate the method in a low pressure inert gas atmosphere without H_2S Thus, a strict oxygen-free environment may not be necessary.

The deposition of the phosphor may be done using a variety of methods. For example, phosphor deposition can be done by electron beam evaporation, particularly dual source electron beam evaporation as exemplified in Applicant's co-pending U.S. patent application 09/747,315 filed December 22, 2000 (the entirety of which is incorporated herein by reference). Deposition may also be carried out by dual source rf magnetron sputtering wherein there is a facility for injecting and exhausting gases including hydrogen sulphide. In this sputtering process the deposition substrate has a heating means and aluminum sulphide or metallic aluminum is present in one of the sputtering targets, the latter as exemplified in Applicant's U.S. patent application 09/867,080 filed May 29, 2001 (the entirety of which is incorporated herein by reference). Alternatively deposition can be conducted using thermal evaporation. One of skill in the art would readily comprehend how to deposit the phosphor of the present invention using different methods.

Alkaline earth thioaluminates have been reported to have utility as electroluminescent phosphors, but with low luminosity. It has now been demonstrated that improved control of the stoichiometry of the host material facilitates an electroluminescent element with higher luminance.

It is presently demonstrated that the use of yttrium as a partial substitute for aluminum facilitates an electroluminescent element with still higher luminance than previously known phosphors.

The above disclosure generally describes the present invention. A more complete understanding can be obtained by reference to the following specific Examples. These Examples are described solely for purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention. Changes in form and substitution of equivalents are contemplated as circumstances may suggest or render expedient. Although specific terms have been employed herein, such terms are intended in a descriptive sense and not for purposes of limitation.

Examples

The examples are described for the purposes of illustration and are not intended to limit the scope of the invention.

Methods of chemistry, photochemistry and spectrometry referred to but not explicitly described in this disclosure and examples are reported in the scientific literature and are well known to those skilled in the art.

Example 1

A series of europium-doped magnesium barium yttrium thioaluminate powders were prepared by blending powders of barium sulphide, yttrium trisulphide, aluminum sulphide and europium sulphide in various ratios. The barium yttrium thioaluminate phosphor powders had the nominal composition $Ba_{0.97}Eu_{0.03}(Y_xAl_{1-x})_2S_4$. Samples were prepared with (i) x = 0.0, (ii) x = 0.05 and (iii) x = 0.10

The blended powders were pressed to form pellets with a diameter of 1.3 cm and a height of 0.75 cm. The pellets were heat treated by placing them in an alumina boat and passing them through a belt furnace in a nitrogen environment with a peak temperature of about 950°C for 10 minutes. The actual temperatures of the pellet may have been moderately lower due to the large thermal loading introduced by the alumina boat.

The photoluminescence and excitation spectra of the resultant phosphors were measured using a Model 814 photomultiplier detection system and an A-1010B Arc Lamp xenon flash lamp from Photon Technology International of London, Ontario, Canada. A monochromator was used to select the excitation wavelength.

The photoluminescence and excitation spectra are shown in Figure 3. The emission spectra have peaks near 480 nm, with a tendency for a shift to shorter wavelength at higher yttrium content. These spectra, especially the shorter wavelength ones, are capable of providing CIE coordinates suitable for full color displays with minimal filtering. The

excitation spectra for the sample with no yttrium has two peaks, one near 300 nm and the other near 350 nm. The samples containing yttrium had excitation spectra with the 300 nm peak reduced in magnitude, but with the 350 nm peak essentially unchanged as compared to that of the sample containing no yttrium.

Example II

A series of europium-doped magnesium barium yttrium thioaluminate powders were prepared by blending powders of barium sulphide, yttrium trisulphide, aluminum sulphide and europium sulphide in various ratios. The barium yttrium thioaluminate phosphor powders had the nominal composition $Ba_{0.97}Eu_{0.03}(Y_xAl_{1-x})_2S_4$. Samples were prepared with (i) x = 0.0, (ii) x = 0.02 (iii) x = 0.05, (iv) x = 0.10 and (v) x = 0.20. The samples were fired in a belt furnace as in Example 1, except that the maximum temperature was about 1000°C rather than about 950°C. Powder x-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were obtained that could be indexed to the XRD pattern for cubic $BaAl_2S_4$. These patterns are shown in Figure 4. The addition of yttrium caused the widths of the XRD peaks to become sharper, indicating a higher degree of crystallinity, a lower crystal defect density or a larger grain size for these materials. The angles for the peaks were unchanged, however, for the yttrium substituted materials, no substantial change in the crystal unit cell dimensions with yttrium substitution was indicated. For a yttrium content of x = 0.1 or higher, however, additional XRD peaks appeared that may be barium sulfide, yttrium trisulfide or aluminum yttrium sulfide phases.

Example III

Two thick dielectric electroluminescent devices incorporating thin film phosphor layers comprising yttrium substituted barium thioaluminate activated with europium were constructed. The thick film substrate was comprised of a 5 cm by 5 cm alumina substrate having a thickness of 0.1

cm. A gold electrode was deposited on the substrate, followed with a thick film high dielectric constant dielectric layer in accordance with the methods exemplified in Applicant's co-pending international application PCT CA00/00561 filed May 12, 2000. A thin film dielectric layer consisting of barium titanate, with a thickness of about 100-200 nanometers, was deposited on top of the thick film dielectric layer using the sol gel technique described in Applicant's co-pending U.S. Patent Application 09/761,971 filed January 17, 2001 (the entirety of which is incorporated herein by reference).

The phosphor film was electron beam evaporated on top of the barium titanate layer using dual source electron beam evaporation, according to the methods described in Applicant's co-pending U.S. Patent Application 09/747,315 filed December 22, 2000 (the entirety of which is incorporated herein by reference). The two evaporation sources were aluminum sulphide and a fused mixture of barium sulphide and europium sulphide. For one of the devices, yttrium trisulphide was also added to the fused mixture in a quantity corresponding to x = 0.05 in the formula $Ba_{0.97}Eu_{0.03}(Y_xAl_{1-x})_2S_4$. For both samples, each evaporation source was in the form of a pellet, which was prepared using the method outlined in Example I.

The phosphor deposition was carried out in a low pressure atmosphere of hydrogen sulphide at a pressure of about 8×10^{-5} to about 2×10^{-4} torr and with the substrate at a temperature in the range of about 350°C to 500°C. The deposition was carried out by electron beam evaporation using the dual sources. The deposition rate of the aluminum sulphide, as measured in the absence of the remaining constituents using a quartz crystal monitor, was in the range of 5 to 7 Angstroms per second and the deposition rate of the remaining constituents in the absence of aluminum sulphide, also as measured using a quartz crystal monitor, was

in the range of 3.5 to 5.5 Angstroms per second. The deposited phosphor film thickness was in the range 3000 to 4500 Angstroms.

Following deposition, the phosphor-coated substrates were annealed under a nitrogen atmosphere in a temperature of about 650°C to 700°C for about 2 minutes. A 50 nanometer thick alumina thin film and an indium tin oxide transparent conductor were deposited over the phosphor to provide a second electrode.

The resultant devices were tested using alternating polarity 32 microsecond wide square-wave pulses and a frequency of 120 Hz giving 240 light pulses per second. The pulse amplitude was varied in increments of 10 volts up to 260 volts and comparative data is shown in Figure 5 for the two devices. As can be seen from Figure 5, the luminance for the device with the phosphor containing yttrium is about twice that for the device not containing yttrium. The luminance increases linearly with the incremental voltage above the threshold voltage for the onset of luminance, and so the increased luminance with the yttrium additive can be realized without increasing the applied voltage. Figure 6 also shows the phosphor efficiency for the device having a phosphor containing yttrium. A peak efficiency of 2.4 lumens per Watt is realized, a new record for blue phosphor luminance in this wavelength range.

Example IV

Several thick dielectric devices with phosphors containing containing yttrium at a concentration corresponding to x = 0.05 were constructed and tested. Figure 7 shows the dependence of the realized luminance as a function of the applied voltage. As can be seen from Figure 7, the luminance performance of these devices were quite similar to one another, illustrating the repeatability of the device performance.

Example V

Five more thick dielectric electroluminescent devices were constructed according to the methods of Example III, except that the yttrium concentration in the phosphor was varied. The first of the devices had a phosphor film with a europium concentration of about 3 atomic percent with respect to barium and a yttrium concentration of zero atomic percent with respect to aluminum. The second device had a phosphor film with a europium concentration of about 3 atomic percent with respect to barium and a yttrium concentration of about one atomic percent with respect to aluminum. The third device had a phosphor film with a europium concentration of about 3 atomic percent with respect to barium and a yttrium concentration of about 3 atomic percent with respect to aluminum. The fourth device had a phosphor film with europium concentration of about 3 atomic percent with respect to barium and a yttrium concentration of about 5 atomic percent with respect to aluminum. The fifth device had a phosphor film with a europium concentration of about 3 atomic percent with respect to barium and a yttrium concentration of about 10 atomic percent with respect to aluminum. The measured luminance for these devices is shown in Figure 8 as a function of the yttrium concentration in the phosphor. The luminance is seen to increase as the value of x is increased.

Although preferred embodiments of the invention have been described herein in detail, it will be understood by those skilled in the art that variations may be made thereto without departing from the spirit of the invention.

CLAIMS:

1. A thin film phosphor for an electroluminescent device, said phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and containing a Group IIIB element as a partial substitute for a portion of aluminum, gallium or indium of said thiogallate, thioindate and thioaluminate.

2. The thin film phosphor of Claim 1, wherein said Group IIIB element is selected such that it does not substantially distort or affect the crystal lattice structure of said phosphor.

3. The thin film phosphor of Claim 2, wherein said Group IIIB element is selected from the group consisting of scandium, yttrium, lanthanum and actinium.

4. The thin film phosphor of Claim 3, wherein said element is yttrium.

5. The thin film phosphor of Claim 4, wherein said phosphor is a thioaluminate.

6. The thin film phosphor of Claim 4, wherein said phosphor is a thiogallate.

7. The thin film phosphor of Claim 4, wherein said phosphor is a thioindate.

8. The thin film phosphor of any one of Claims 1 to 7, wherein said rare earth metal is selected from the group consisting of europium and cerium.

9. The thin film phosphor of Claim 8, wherein said rare earth metal is europium.

10. The thin film phosphor of Claim 9, wherein said cation is barium.

11. The thin film phosphor of Claim 10, wherein said phosphor contains europium in an amount in the range of about 1-10 atomic percent of barium and yttrium is present in an amount in the range of about 0.1 - 20 atomic percent of aluminum.

12. The thin film phosphor of Claim 10, wherein said phosphor contains europium in an amount in the range of about 2 -7 atomic percent of barium and yttrium is present in an amount in the range of about 1-7 atomic percent of aluminum.

13. 13. The thin film phosphor of claim 11 or 12, wherein said phosphor is $Ba_{0.97}Eu_{0.03}(Y_xAl_{1-x})_2S_4$, wherein $0<x<1.0$.

14. An electroluminescent device comprising a thin film phosphor of claim 1 or 12 on a substrate structure.

15. The device of claim 14, wherein said substrate structure comprises a thick film ceramic material.

16. The device of claim 15, wherein said thick film ceramic material comprises a base substrate having an electrically conductive film

deposited thereon and a thick film layer deposited on said electrically conductive film.

17. The device of claim 16, wherein said base substrate comprises a ceramic material selected from the group consisting of a ceramic sheet, a metal ceramic composite, a glass ceramic and a high temperature glass.

18. The device of claim 17, wherein said ceramic sheet is alumina.

19. The device of claim 18, wherein said electrically conductive thin film is selected from the group consisting of gold and silver alloy.

20. The device of claim 19, wherein said thick film layer comprises ferroelectric material.

21. The device of claim 20, wherein said ferroelectric material is selected from the group consisting of lead magnesium niobate titanate, lead zirconate titanate, barium titanate and mixtures thereof.

22. The device of claim 20, wherein said substrate structure additionally comprises one or more thin film dielectric layers on the thick film layer.

23. The device of claim 22, wherein device additionally comprises a thin film dielectric layer on top of said thin-film phosphor.

24. A phosphor material having the formula:
$A_{1-w} D_w [Y_x Z_{1-x}]_y S_4$, wherein
A is a Group IIA or Group IIB cation;

D is a rare earth metal;
Z is selected from Al, Ga and In;
$0<x<0.2$;
$y= 2$; and
$0.005<w<0.1$

25. The phosphor of Claim 24, wherein Z is aluminum.

26. The phosphor of Claim 24 or 25, wherein D is selected from the group consisting of europium and cerium.

27. The phosphor of Claim 26, wherein said rare earth metal is europium.

28. The phosphor of Claim 27, wherein said cation is barium.

29. The phosphor of claim 28, wherein said phosphor is $Ba_{0.97}Eu_{0.03}(Y_xAl_{1-x})_2S_4$, wherein $0<x<0.1$

30. An electroluminescent device comprising a phosphor of claim 24 on a substrate structure.

31. The device of claim 30, wherein said substrate structure comprises a thick film ceramic material.

32. The device of claim 31, wherein said thick film ceramic material comprises a base substrate having an electrically conductive film deposited thereon and a thick film layer deposited on said electrically conductive film.

33. The device of claim 32, wherein said base substrate comprises a ceramic material selected from the group consisting of a ceramic sheet, a metal ceramic composite, a glass ceramic and a high temperature glass.

34. The device of claim 33, wherein said ceramic sheet is alumina.

35. The device of claim 34, wherein said electrically conductive thin film is selected from the group consisting of gold and silver alloy.

36. The device of claim 35, wherein said thick film layer comprises ferroelectric material.

37. The device of claim 36, wherein said ferroelectric material is selected from the group consisting of lead magnesium niobate titanate, lead zirconate titanate, barium titanate and mixtures thereof.

38. The device of claim 36, wherein said substrate structure additionally comprises one or more thin film dielectric layers on the thick film layer.

39. The device of claim 38, wherein device additionally comprises a thin film dielectric layer on top of said thin-film phosphor.

40. A phosphor material having the formula:
$A_{1-w} D_w [M_x Z_{1-x}]_y S_4$, wherein
A is a Group IIA or Group IIB cation;
D is a rare earth metal;
M is a Group IIIB metal selected from Y, Sc, La and Ac;
Z is selected from Al, Ga and In;

$0<x<0.2$;

$y= 2$; and

$0.005<w<0.1$

41. The phosphor of claim 40, wherein M is yttrium, A is barium, D is europium and Z is aluminum.

Figure 1

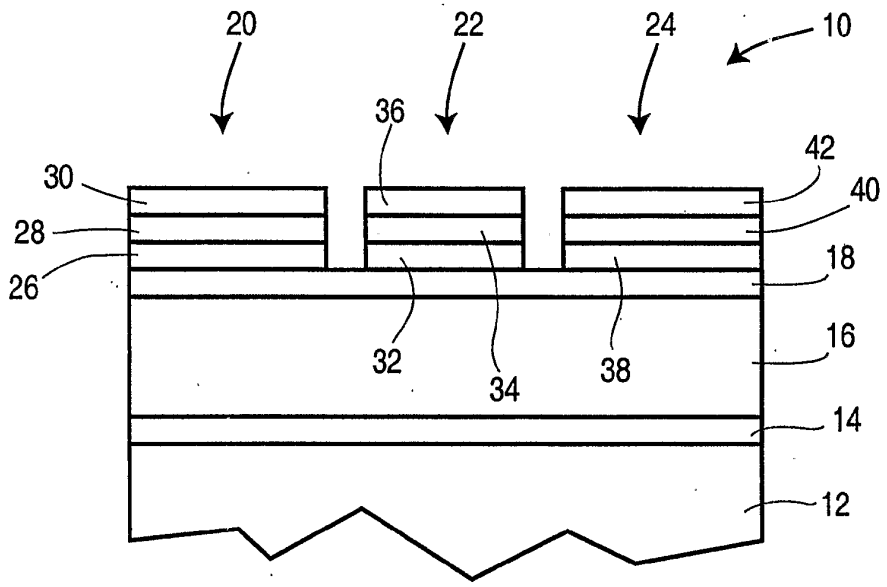


Figure 2

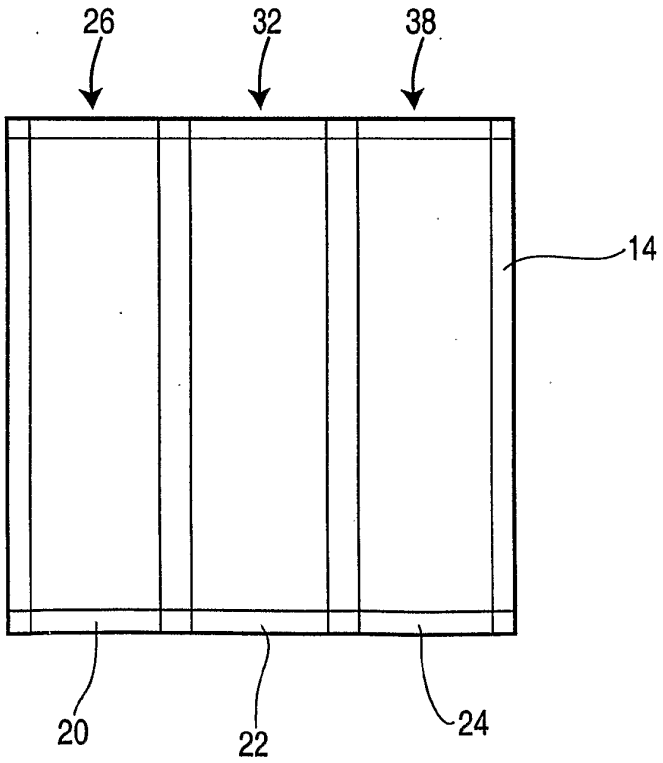


Figure 3

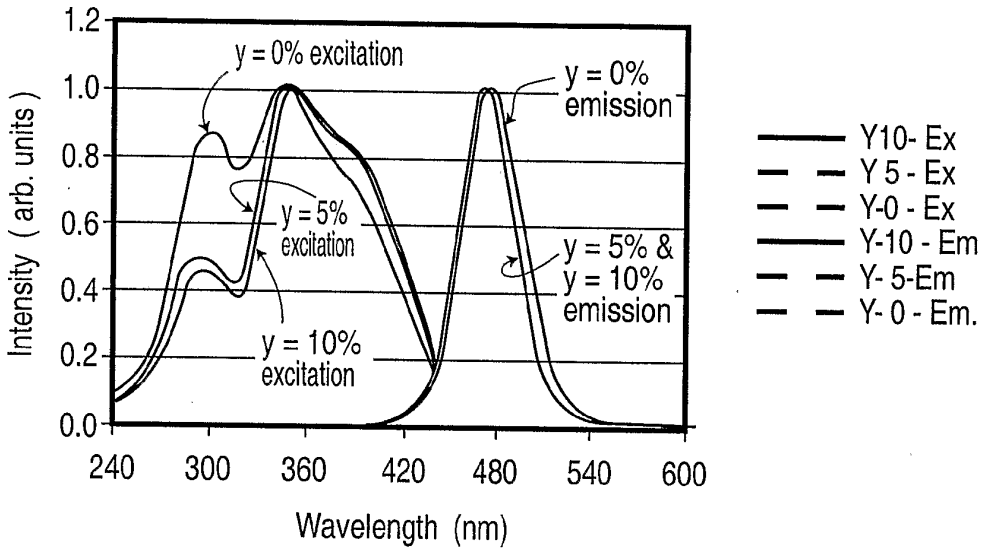


Figure 4

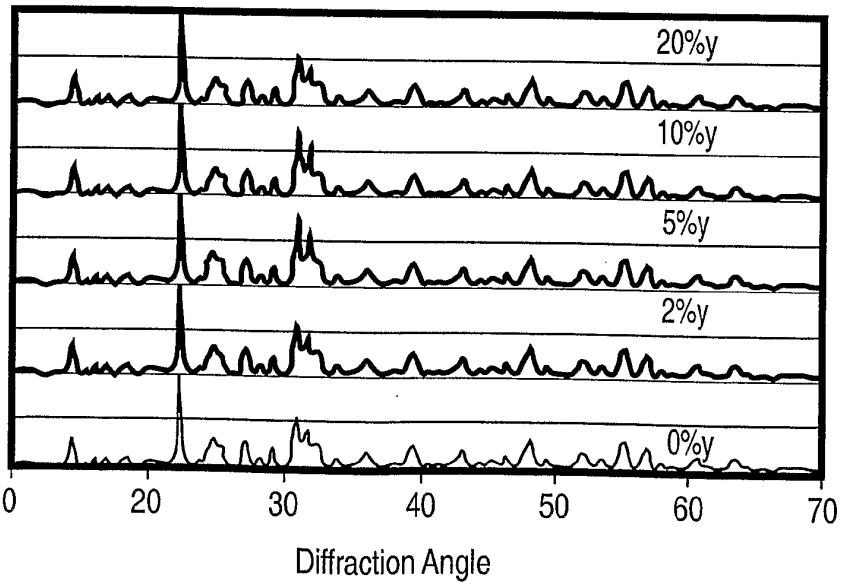


Figure 5

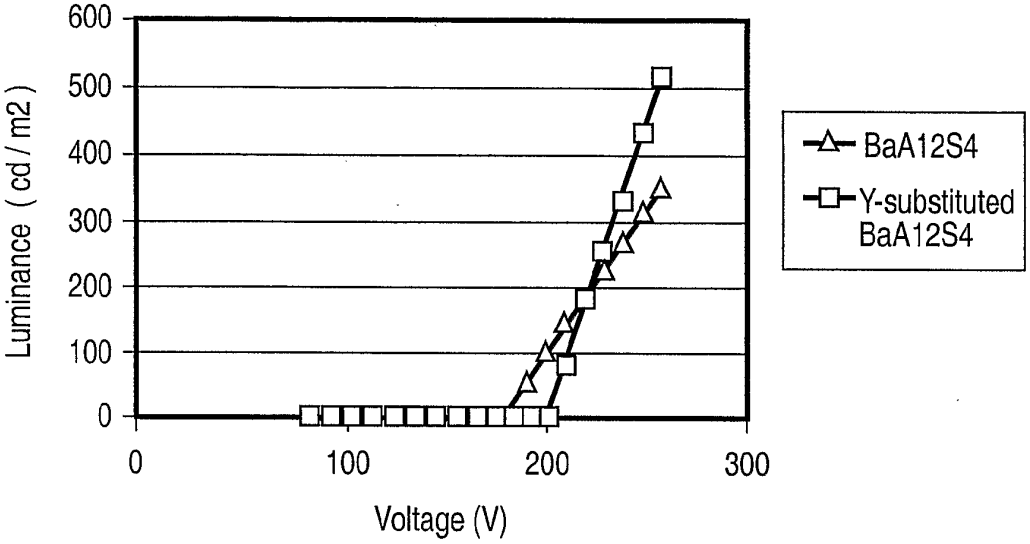


Figure 6

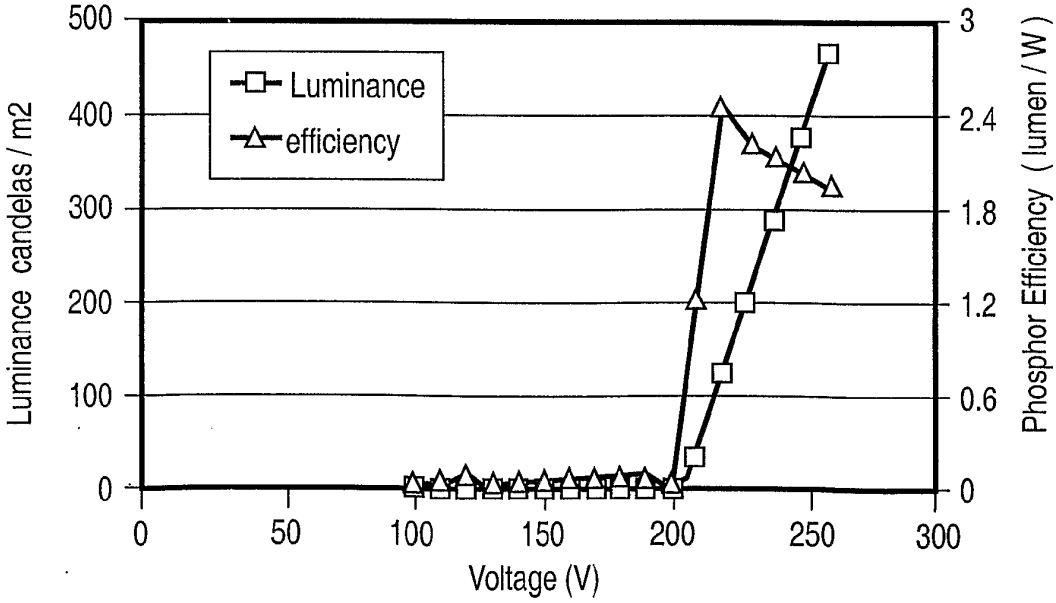


Figure 7

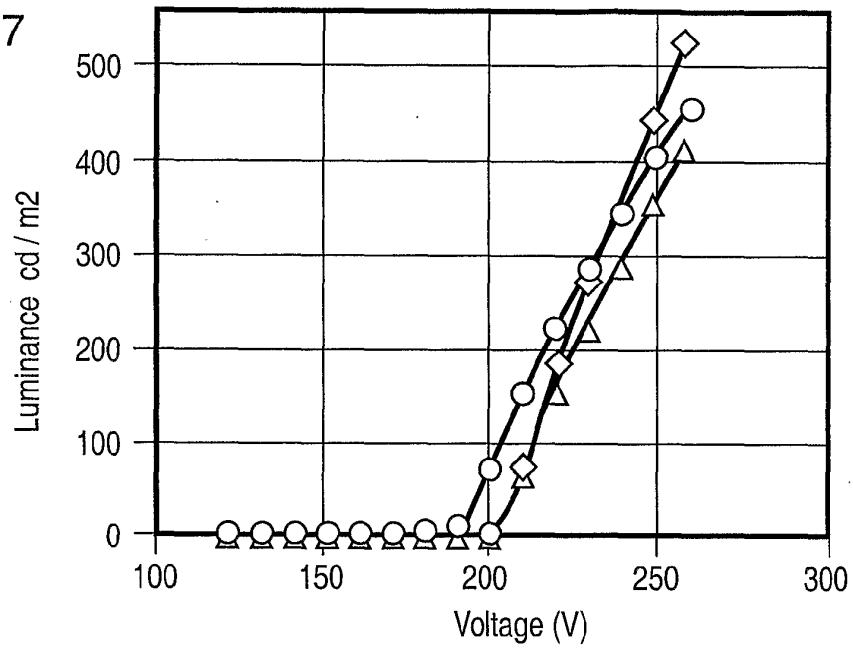
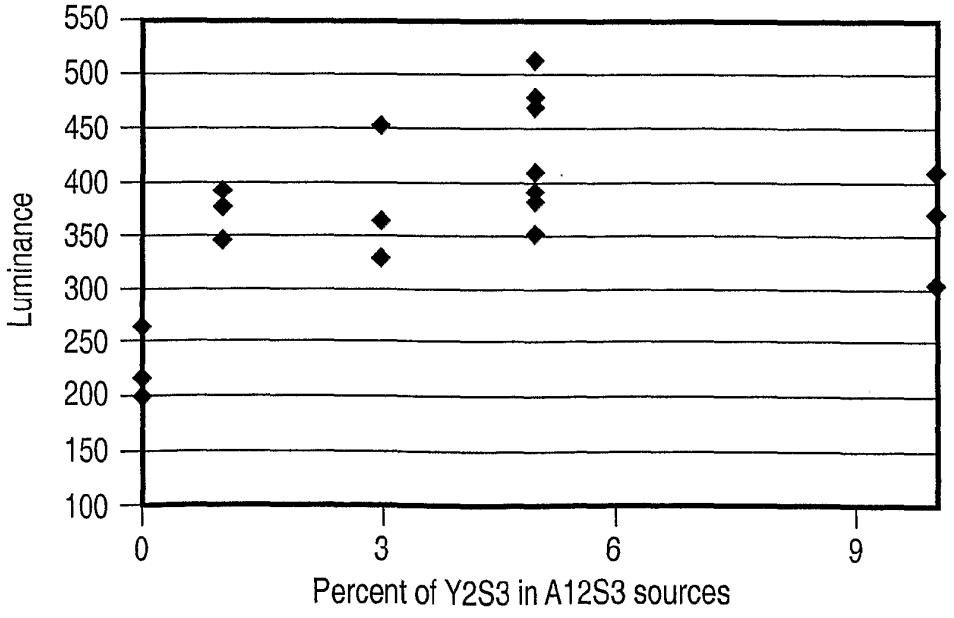


Figure 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna Application No
PCT/CA 03/00424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H05B33/14 H05B33/22 H05B33/26 C09K11/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	US 2002/180346 A1 (NAKUA M ABDUL ET AL) 5 December 2002 (2002-12-05) the whole document	1-41
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 01, 31 January 1996 (1996-01-31) & JP 07 242869 A (MITSUI MINING & SMELTING CO LTD;OTHERS: 01), 19 September 1995 (1995-09-19) abstract	1-41

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 June 2003	25/06/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Drouot-Onillon, M-C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002180346 A1	05-12-2002	WO 02098180 A1	05-12-2002
JP 07242869 A	19-09-1995	NONE	

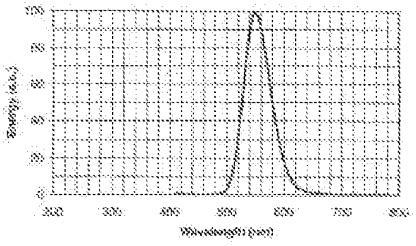
Luminescent material used for emitting green light is of the thiogallate class

Publication number: DE10028266 (A1)
Publication date: 2001-12-13
Inventor(s): ELLENS ANDRIES [DE]; KOBUSCH MANFRED [DE] +
Applicant(s): PATRA PATENT TREUHAND [DE]; OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH [DE] +
Classification:
- international: ***C09K11/08; C09K11/62; C09K11/64; C09K11/77; C09K11/80; C09K11/84; H01J11/02; H01L33/50***; **C09K11/08; C09K11/62; C09K11/64; C09K11/77; H01J11/02; H01L33/00**; (IPC1-7): C09K11/62; C09K11/64; C09K11/84
- European: C09K11/77M2D; C09K11/77N2D; C09K11/77T2D; H01L33/50
Application number: DE20001028266 20000609
Priority number(s): DE20001028266 20000609

Also published as:
CA2381443 (A1)
JP2003535964 (T)
CN1383582 (A)
CN1183606 (C)
TW554031 (B)
more >>

Abstract of **DE 10028266 (A1)**

Luminescent material of the thiogallate class has the formula (I) Luminescent material of the thiogallate class has the formula (I): A1-xGa2S4-y x = 0 <= x <= 0.3; y = 0 <= y <= 0.3.



Data supplied from the ***espacenet*** database — Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 100 28 266 A 1**

(51) Int. Cl.[7]:
C 09 K 11/62
C 09 K 11/64
C 09 K 11/84

(21) Aktenzeichen: 100 28 266.0
(22) Anmeldetag: 9. 6. 2000
(43) Offenlegungstag: 13. 12. 2001

(71) Anmelder:
Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH, 81543 München, DE; OSRAM Opto Semiconductors GmbH & Co. oHG, 93049 Regensburg, DE

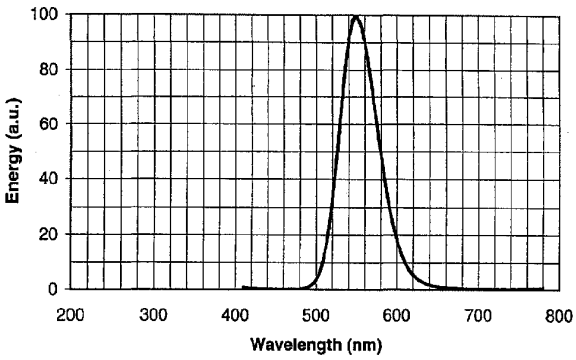
(74) Vertreter:
Pokorny, G., Rechtsanw., 81543 München

(72) Erfinder:
Ellens, Andries, Dr., 81735 München, DE; Kobusch, Manfred, 81739 München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Hocheffizienter Leuchtstoff

(57) Leuchtstoff aus der Klasse der Thiogallate, wobei das Thiogallat unterstöchiometrisch angesetzt ist, entsprechend der Formel $A_{1-x}Ga_2S_{4-y}$ mit $0 < x < 0,3$ und $0 < y < 0,3$.



DE 100 28 266 A 1

DE 100 28 266 A 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung geht aus von einem Leuchtstoff aus der Klasse der Thiogallate gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Es handelt sich dabei insbesondere um Thiogallate, die im Grünen leuchten.

Stand der Technik

[0002] Aus der US 3 639 254 und der US 5 834 053 sind bereits Thiogallate bekannt, die im Blauen oder Grünen leuchten. Diese Leuchtstoffe folgen der Formel AGa_2S_4, wobei A ein Alkali- oder Erdalkalimetall darstellt. Übliche Dotierungen sind Europium, Blei oder Cer. Nachteilig ist die relativ geringe Effizienz.

Darstellung der Erfindung

[0003] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Leuchtstoff gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, dessen Effizienz möglichst hoch ist.

[0004] Diese Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

[0005] Erfindungsgemäß wird die Zusammensetzung des Leuchtstoffs so gewählt, dass der Anteil an zweiwertigen Kationen kleiner ist als es der idealen Formel AGa_2S_4 entspricht. A ist dabei insbesondere als zweiwertig angenommen. Es handelt sich also um einen Leuchtstoff der Zusammensetzung $A_{1-x}Ga_2S_{4-y}$, wobei $0 < x < 0,3$ ist und $0 < y < 0,3$.

[0006] Insbesondere ist für x und y ein Mindestwert von 0,02 vorteilhaft. Bevorzugt ist x = y gewählt wegen der Ladungsträgerkompensation. Als Metalle A kommen vornehmlich Mg, Ca, Sr in Frage, einzeln oder in Kombination. Besonders bewährt hat sich der Einsatz aller drei. Als Dotierstoffe (der als Ersatz für A wirkt) kommen vornehmlich Europium und Cer, einzeln oder in Kombination in Frage. Die Dotierstoffe können mit Terbium und/oder Mangan kodotiert sein. Das Gallium kann teilweise (bis zu 50%) durch Aluminium ersetzt sein.

[0007] Besonders gute Ausbeute zeigt ein System basierend auf folgenden Komponenten:
$A_{1-x}Ga_2S_{4-x}$ wobei $A = Mg_aCa_bSr_cEu_d$ mit
$0,4 < a < 0,7$
$0,1 < b < 0,4$
$0 < c < 0,4$
$0,01 < d < 0,1$
wobei a+b+c+d = 1. Gallium kann durch Aluminium (bis 20%) ersetzt sein.

Figuren

[0008] Im folgenden soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden. Es zeigen:

[0009] **Fig.** 1 ein Emissionsspektrum eines nicht stöchiometrischen, genauer gesagt unterstöchiometrischen Thiogallates

[0010] **Fig.** 2 das Remissionsspektrum dieses Thiogallates

Beschreibung der Zeichnungen

[0011] Ein konkretes Beispiel für den unterstöchiometrischen Leuchtstoff der Thiogallat-Klasse ist $(Mg_{0,63}Ca_{0,21}Sr_{0,105}Eu_{0,055})_{0,9}Ga_2S_{3,9}$. In anderer Darstellung entspricht dies einer Zusammensetzung von etwa $Mg_{0,57}Ca_{0,185}Sr_{0,095}Euo_{0,049}Ga_2S_{3,9}$.

[0012] Die Herstellung erfolgt in der üblichen Weise, wobei jedoch die Ausgangsstoffe für Schwefel und Metall A entsprechend der später gewünschten unterstöchiometrischen Anteile zugesetzt werden.

[0013] **Fig.** 1 zeigt das Emissionsspektrum dieses Leuchtstoffs. Es liegt im Grünen zwischen etwa 500 und 620 nm. Das Maximum liegt bei 548 nm, die mittlere Wellenlänge bei 557 nm. Die Farbort ist x = 0,366; y = 0,618. Die Quanteneffizienz liegt bei 81% bei Anregung durch 400 nm. Der visuelle Nutzeffekt ist 0.874. Im Vergleich dazu liegt die Quanteneffizienz des gleichen stöchiometrischen Leuchtstoffs (entsprechend x = y = 0) bei weniger als 70%.

[0014] Dieser Leuchtstoff ist gut durch kurzwellige Strahlung zwischen 300 und 500 nm anregbar. Besonders gut ist er für den Einsatz bei LEDs zur Farbkonversion geeignet. Dabei wird eine UV-emittierende LED mittels eines oder mehrerer Leuchtstoffe in sichtbares Licht (hier grün oder blaugrün) oder weißes Licht (rot, grün und blau emittierender Leuchtstoff gleichzeitig) umgewandelt. Eine zweite Variante ist bei Verwendung einer blauen LED einen oder zwei Leuchtstoffe (gelb bzw. grün und rot) dazuzumischen, so dass auch hier weißes Licht entstehen kann.

Patentansprüche

1. Hocheffizienter Leuchtstoff aus der Klasse der Thiogallate, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Thiogallat unterstöchiometrisch angesetzt ist entsprechend der Formel $A_{1-x}Ga_2S_{4-y}$, wobei $0 < x < 0,3$ ist und $0 < y < 0,3$.
2. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass x = y.
3. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass $x > 0,02$ und $y > 0,02$.
4. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gallium teilweise durch Aluminium ersetzt ist.
5. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metall A Mg, Ca, Sr einzeln oder in Kombination gewählt ist.
6. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Dotierstoff (der als Ersatz für A wirkt) Europium und/oder Cer gewählt ist.
7. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ko-Dotierstoff Mangan und/oder Terbium gewählt ist.
8. Thiogallat-Leuchtstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Thiogallat $A_{1-x}Ga_2S_{4-x}$ gewählt ist, wobei $A = Mg_aCa_bSr_cEu_d$ mit
$0,4 < a < 0,7$,
$0,1 < b < 0,4$,
$0 < c < 0,4$,
$0,01 < d < 0,1$, wobei a+b+c+d = 1.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Nummer: DE 100 28 266 A1
Int. Cl.[7]: C 09 K 11/62
Offenlegungstag: 13. Dezember 2001

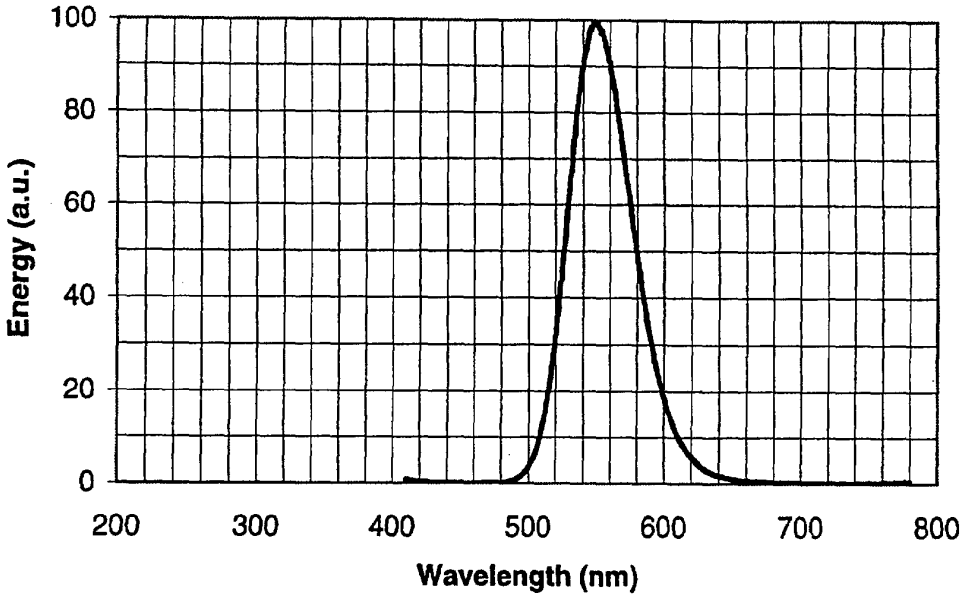


FIG. 1

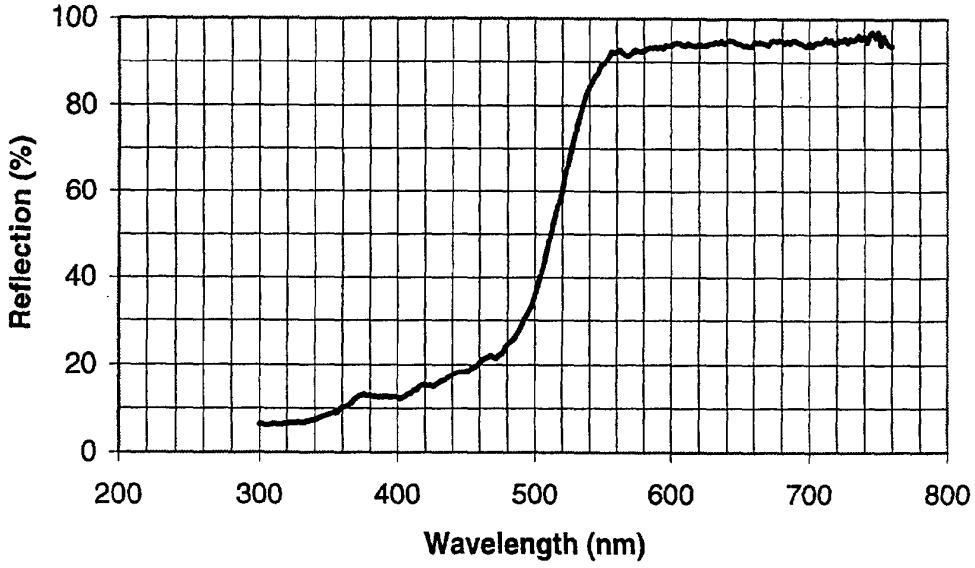


FIG. 2

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
24 March 2005 (24.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/026285 A2

(51) International Patent Classification[7]: C09K

(21) International Application Number:
PCT/US2004/011927

(22) International Filing Date: 15 April 2004 (15.04.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/463,883 15 April 2003 (15.04.2003) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **SARNOFF CORPORATION** [US/US]; 201 Washington Road, CN 5300, Princeton, NJ 08543-5300 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **TIAN, Yongchi** [CN/US]; 3 Heath Court, Princeton, NJ 08540 (US). **ZAREMBA, Diane** [US/US]; 244 Wyandotte Road, Fairless Hills, PA 19030 (US). **YOCOM, Perry, Niel** [US/US]; 83 Dispatch Drive, Washington Crossing, PA 18977 (US).

(74) Agents: **JACKSON, Arthur, E.** et al.; Sarnoff Corporation, 201 Washington Road, CN 5300, Princeton, NJ 07543-5300 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 2005/026285 A2

(54) Title: HIGH EFFICIENCY ALKALINE EARTH METAL THIOGALLATE-BASED PHOSPHORS

(57) Abstract: Provided, among other things, is a strontium calcium thiogallate phosphor doped with divalent europium, and having the following formula: $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}\bullet zGa_2S_3$, where x is 0.0001 to 1, y is a value defining sufficient Eu^{2+} to provide luminescent emission, and z is 0.0001 to 0.2 based on the mole amount of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}$.

High Efficiency Alkaline Earth Metal Thiogallate-Based Phosphors

[1] This application claims the priority of U.S. Provisional Application No. 60/463,883, filed April 21, 2003

[2] The present invention relates to green emitting phosphors for light emitting diode lighting applications.

[3] Phosphors, including alkaline earth metal thiogallate-based phosphors ($MGaS_4$) activated with divalent europium, divalent praseodymium, trivalent cerium, and the like are known. For example, Peters et al., J. Electrochem Soc. 119: 230 et seq., 1972 describes phosphors made by solid state reaction from alkaline earth sulfides, gallium sulfide and rare earth sulfides that emit in the green to yellow region of the spectrum. These phosphors have low emission efficiency. For use in color shifting for LED devices and the like, higher photoluminescence efficiency phosphors are desirable.

[4] U.S. Patent 6,544,438 discloses alkaline earth metal thiogallate phosphors having a small excess of gallium sulfide. These phosphors are made by mixing soluble alkaline earth salts with a gallium nitrate solution to produce an excess of gallium, precipitating the resulting sulfate salts, and firing these salts in hydrogen sulfide to form the thiogallate sulfide phosphors. The resulting green phosphors have improved efficiency, but emit at about 530 nm. However, for certain applications such as liquid crystal displays (LCDs) illuminated by backlighting, the green component should have a higher emission peak such as 535 nm to 560 nm.

Exemplary Embodiments

[5] The phosphors of the invention are strontium calcium thiogallate doped with divalent europium, and having the following formula I:

$$Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}\bullet zGa_2S_3, \quad (I)$$

Where x is 0.0001 to 1, y is a value defining sufficient Eu^{2+} to provide luminescent emission (or, for example, 0.001 to 0.1 based on the mole amount of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}$), and z is 0.0001 to 0.2 based on the mole amount of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4$.

[6] Without being limited to theory, it is believed that the zGa_2S_3 component resides in a distinct phase, i.e., distinct crystalline domains in the phosphor body host.

[7] Preferably, the phosphors of the present invention have an emission efficiency (i.e., quantum efficiency) of 50% or higher, or 65% or higher, or 75% or higher, or 85% or higher.

[8] In certain embodiments, the range of x is from one of the following lower endpoints (inclusive) or from one of the following upper endpoints (inclusive). The lower endpoints are 0.0001, 0.001, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, and 0.9. The upper endpoints are 0.001, 0.1, 0.2, 0.3; 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 and 1.0.

[9] In certain embodiments, the range of y is from one of the following lower endpoints (inclusive) or from one of the following upper endpoints (inclusive). The lower endpoints are 0.001, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08 and 0.09. The upper endpoints are 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 and 0.1. For example, the range can be 0.01 to 0.08 or 0.01 to 0.04.

[10] In certain embodiments, the range of z is from one of the following lower endpoints (inclusive) or from one of the following upper endpoints (inclusive). The lower endpoints are 0.0001, 0.001, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18 and 0.19. The upper endpoints are 0.001, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19 and 0.2. In certain embodiments, z is 0.0001 to 0.1, or 0.001 to 0.2, or 0.001 to 0.1.

[11] The emission peak is measured with the emission source being light at 440 nm ± 40 nm. In certain embodiments, the range is from one of the following lower endpoints (inclusive) or from one of the following upper endpoints (inclusive). The lower endpoints are 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558 or 559 nm. The upper endpoints are 560, 559, 558, 557, 556, 555, 554, 553, 552, 551, 550, 549, 548, 547, 546, 545, 544, 543, 542, 541, 540, 539, 538, 537 or 536 nm.

[12] In one embodiment, the invention relates to light emitting device comprising: a light output; a light source producing light including wavelengths of 530 nm or less; and a wavelength transformer located between the light source and the light output, comprising $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}\bullet zGa_2S_3$, where x is 0.0001 to 1, y is a value defining sufficient Eu^{2+} to provide luminescent emission, and z is 0.0001 to 0.2 based on the mole amount of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4$, the wavelength transformer effective to increase the light at the

light output having wavelength between 535 nm and 560 nm. In certain embodiments, the device is used with one or more of the compositions described in this application.

[13] In another embodiment, the invention relates to a method of making a strontium calcium thiogallate phosphor of formula $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}\bullet zGa_2S_3$, where x is 0.0001 to 1, y is a value defining sufficient Eu^{2+} to provide luminescent emission, and z is 0.0001 to 0.2 based on the mole amount of Srl xCaxGa2S4, the method comprising: forming a composition of sulfate salts of gallium, divalent europium, calcium and, if x is not 1, strontium; and firing the composition under hydrogen sulfide. In certain embodiments, the method is used to create one or more of the compositions described in this application.

Brief Description of the Drawings

[14] Figure 1 displays a spectrum of a phosphor of the invention.

[15] Figure 2 shows a xrd spectrum of a phosphor of the invention.

[16] Figure 3 shows spectra of two phosphors of the invention, and a strontium thiogallate phosphor.

[17] Figure 4A and 4B show micrographs of phosphors of the invention.

Detailed Description of the Invention

[18] In formula I, the component $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}$, or "component Ia", forms a first crystalline component in the formulation, while the zGa_2S_3 is believed to form a second crystalline component, or "component Ib". The precise nature of the physical relationship between the two forms in the composition is not known, but the relative amounts of the two forms can be determined from the X-ray diffraction data. The variable "y" is determined by composition.

[19] Where possible, z is determined by quantitative phase analysis of the X-ray diffraction using a Rietveld refinement procedure, which procedure is often called the *whole pattern fitting* procedure. Experience and a number of round robin comparisons published in the scientific literature have shown the method to be very accurate and is often quoted as the "gold standard" of quantitative analyses. The Rietveld method is based on a least-squares fit of a theoretical calculation of the whole diffraction pattern to an experimental pattern from the actual mixture of two or more phases ["Quantitative X-Ray Diffractometry" by Lev. S. Zevin and Giora Kimmel, Springer, New

York/Berlin/Heidelberg, 1995, ISBN 0-387-94541-5; "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials" by Vitalij K. Pecharsky and peter Y. Zavalij, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London , 2003, ISBN 1-4020-7365-8.]. To perform such a refinement, information on the structure of each phase is used. For example, the chemistry, the unit cell parameters, the atomic positions within the crystal structure, the magnitude of the thermal vibrations about the equilibrium position, and the site occupancy are used. In addition to the structural parameters, information about the shape of the diffraction profiles is used. Based upon these data and known scattering physics of X-rays, a diffraction pattern is computed from first principles. Once this has been done, a residual can be computed as the difference between the pattern and experimental patterns. The Rietveld method then consists of minimizing the residual error by refining the structural model and the weight fraction of each phase until a stable minimum of the residual is obtained. A number of databases exist that contain the required information for the structural model. The two most widely used are the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [*Inorganic Crystal Structure Database*, Fachinformationzentrum Energie Physik Mathematik, Karlsruhe, Germany, published annually] for inorganic materials and the Cambridge Structure Data base (CSD) [*Cambridge Structure Data Base*, Cambridge Crystallography Data Centre, Cambridge, England, published annually] for organic phases.

[20] In particular, the method used to determine z was (where possible):

1) Phase identification was accomplished by comparing the experimental data to the powder Diffraction File [*Powder Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, USA, published annually] to determine which phases were present;
2) Structural information was taken from the ICSD database once the phases were identified;
3) A Rietveld refinement was run using the Jade software v. 6.5 software package produced by Materials Data Inc. (Livermore, CA, USA). The structural parameters that were refined were the weight fraction, lattice parameters, and line profile shape functions, instrumental systematic errors, and isotropic thermal parameters. The other structural parameters such as atomic positions and site occupancies were not refined, since

experience has shown that these parameters should not be refined when the sample contains mixtures.

[21] One way to estimate the quality of the Rietveld refinement is to look at the weighted profile residual R_{wp}. Good quality fits are found when $R_{wp} < 10\%$, which is often considered the threshold for publication quality results. For samples prepared using the invention, R_{wp} values were in the range of 6% - 9%, indicating that the proper structural model was used.

[22] Generally, the emission peak inversely correlates with the value of parameter x. As x increases, the wavelength of the emission peak decreases.

[23] Preferably, the emission peak has a bandwidth of 50 nm or less under excitation with an emission source at 440 nm ± 40 nm. The emission peak ranges for example from 535 nm to 560 nm.

[24] One useful method of making the phosphors of the invention is as follows:

1.	Dissolving gallium metal in an acid solution to form a first aqueous solution of trivalent gallium, such as gallium nitrate, where the amount of gallium is tuned, for example, to the range of 0.1 to 7 % in excess of the stoichiometric amount of component Ia. Or, the amount can be tuned, for example to 1 to 7 % in excess of the stoichiometric amount of component Ia.
2a.	Dissolving a soluble salt of europium (such as europium nitrate) to form a second aqueous solution, and adding this second solution to the first solution to form a third aqueous solution. The amount of this dopant is tuned, for example, to the range of 1 to 4 % of the stoichiometric amount of component Ia.
2b.	Precipitating the metal salts with base (such as ammonium hydroxide) to create a gel-like solid. For example: $Ga(NO_3)_2 + Eu(NO_3)_2 \rightarrow Ga(OH)_3/Eu(OH)_3 \downarrow$
3a.	In a separate reactor, dissolving a soluble calcium salt (such as calcium nitrate) and, if anticipated according to formula I, a soluble strontium salt (such as strontium nitrate) in dilute nitric acid.
3b.	Precipitating the metal salts in crystalline form with sulfuric acid. For example: $Ca(NO_3)_2/Sr(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4/SrSO_4\downarrow$. Pre-made powders of $CaSO_4$ and $SrSO_4$ can be used instead.

4.	Mixing the solids from steps 2b and 3b, drying the solids, and pulverizing the solids. The solids can be mixed in suspension.
5.	Firing the mixed solids, for example at a temperature from 500 to 850 degrees C. under hydrogen sulfide, for example for five hours. Or, the temperature is 700 to 750 degrees C. or 650 to 750 degrees C., or 680 to 720 degrees C.
6.	A heating step is applied, typically in a distinct heating step, to improve the crystallization of the product of step 5, for example at a temperature 750 to 950 degrees C. or 750 to 850 degrees C., or 780 to 820 degrees C. The time period is typically shorter than in the first firing, such as two hours. The product of step 5 can be re-ground prior to the second firing.

[25] The fired product can be re-ground and sieved.

[26] Other methods can be used. For example, a soluble strontium or calcium salt, such as the nitrates, can be dissolved in dilute nitric acid. The desired amount of europium salt (e.g., 1 – 6 mol percent) is added as a soluble aqueous solution. The europium salt can be, for example, the nitrate. The resulting solution can be precipitated by adding base such as ammonium carbonate. Thus, for example:

$$Sr(NO_3)_2 + Ca(NO_3)_2 + Eu(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow Sr_xCa_{1-x}CO_3\downarrow + Eu(OH)_3\downarrow + NH_4OH$$

The co-precipitated carbonates can be fired with an excess of ammonium sulfate (e.g., 25% molar excess) at, for example, about 200 degrees C., followed for example by firing at a higher temperature, such as about 1100 degrees C., to convert the carbonates to their sulfates. An acidic solution of a gallium salt, such as the nitrate salt, can be added to a solution of the sulfates. The pH can be brought to neutral or further to basic (for example using ammonium hydroxide), causing fine particles to precipitate. The resulting powder can be dried, ground, placed in a refractory boat (e.g., of alumina), and fired in hydrogen sulfide, e.g., for five hours in a tube furnace at about 800 degrees C. The resultant product has the formula:

$$Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}\bullet zGa_2S_3, \qquad \text{(Ic)}$$

where z is, for example, 0.0001 to 0.1 (or 0.01 to 10 mol percent). To increase uniformity, the product can be, for example, ground to a powder and re-fired in hydrogen sulfide at about 900 degrees C. for about two hours.

[27] To avoid the difficulty of converting the gallium oxide to an oxide-free sulfide with hydrogen sulfide, the oxide is not recommended as a starting material.

[28] The phosphors prepared as above are typically fine yellow powders. The fluorescence spectra of a phosphor of the invention, measured in both excitation (ME) and emission (E) mode, is shown in Figure 1. The excitation spectrum was recorded by measuring emission intensity at 560 nm as a function of the excitation wavelength (350 nm to 520 nm). The main band in the excitation spectrum is centered at about 470 nm, and has a bandwidth (at half height) of about 75 nm. The emission spectrum was obtained by excitation at 460 nm. An emission maximum can be seen at 557±0.7 nm. The quantum efficiency was 55%.

[29] A phosphor of the invention provided the X-ray powder diffraction spectrum shown in Figure 2. The major diffractions were at 2 theta = 16.6, 24.5, 30.3, 31.6, 35.5 and 38.9, indicating that the primary crystal was of the orthorhombic class. The diffraction symmetry and systematic absence are consistent with a space group D_{2h}^{24}. This crystal is isomorphous to strontium thiogallate.

[30] Figure 3 shows the emission spectrum of strontium thiogallate ($SrGa_2S_4:Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$, solid lines), strontium calcium thiogallate (SCTG, $Sr_{0.6}Ca_{0.4}Ga_2S_4:Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$, dotted line) and calcium thiogallate ($CaGa_2S_4:Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$, dashed line). The value for z was 0.07.

[31] Scanning electron micrographs of a phosphor of the invention are shown in Figures 4A and 4B. The grains of the phosphor are largely agglomerates with a size of 3-40 microns. Irregularly shaped primary particles range in size from 2-4 microns, with interconnects between the primary particles. Figure 3A is shown in relation to a 100 micron solid bar, while Figure 3B is shown in relation to a 10 micron solid bar.

[32] Phosphors of the type here described are typically used in light producing devices in thin films, the manufacturing of which is well known in the art. Phosphors located between a phosphor of the invention and a more primary light source can serve to modify the light reaching the phosphors of the invention. Hence, in relation to the phosphors of the invention, the light modified in this way is the relevant source light. Devices can include mirrors, such as dielectric mirrors, to direct light produced by the phosphors to the light output rather than the interior of the device (such as the primary light source). Construction of relevant devices is described in, for example, US Patent Publication 2002/0030444 and US Patent 6,069,440.

[33] Temperatures described herein for processes involving a substantial gas phase are of the oven or other reaction vessel in question, not of the reactants per se.

[34] The following examples further illustrate the present invention, but of course, should not be construed as in any way limiting its scope.

Example

[35] A process for making the phosphors of the invention (SCTG phosphors) is outlined as follows:

[36] A solution of an acid-soluble gallium salt, such as the nitrate, is made. The amount of gallium used is of 3% in excess of the stoichiometric metal thiogallate formulation.

[37] A solution of europium nitrate is added to the above made aqueous nitrate. The dopant level is 4%. After combining the Eu solution with the Ga solution, the pH of the aqueous system was brought to a neutral regime with ammonium hydroxide. Consequently, a gel-like solid precipitates out. An organic solvent then is added to the precipitate to disperse the gel.

$$Ga(NO_3)_3 + Eu(NO_3)_3 + NH_4OH \rightarrow Ga(OH)_3/Eu(OH)_3\downarrow \text{ (gel-like)} \quad (1)$$

[38] A pre-made strontium sulfate powder is added to the $Ga(OH)_3/Eu(OH)_3$ suspension. The solid is then filtered out.

[39] A pre-made calcium sulfate powder is added to the filtered solid followed by a mixing step.

[40] The solid from the above two steps is oven dried and ground. It is then fired in hydrogen sulfide atmosphere for about five hours in a tube furnace. The temperature for the firings are ~700 °C for conversion and ~800 °C for crystallization, respectively. In the phosphor product, a minor crystalline phase of Ga_2S_3 exists in addition to the SCTG phase.

$$CaSO_4 + Ga(OH)_3/Eu(OH)_3 + H_2S \rightarrow CaGa_2S_4{:}Eu\bullet xGa_2S_3 \quad (3)$$

[41] The phosphor powders are refined and sieved.

[42] By selecting the strontium/calcium ratios, the following formulations are obtained:

No.	Sr/Ca Ratio	Formula	Emission Peak Wavelength, nm
1	6/4	$Sr_{0.6}Ca_{0.4}Ga_2S_4{:}Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$	546
2	5/5	$Sr_{0.5}Ca_{0.5}Ga_2S_4{:}Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$	547

3	4/6	$Sr_{0.4}Ca_{0.6}Ga_2S_4:Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$	549
4	3/7	$Sr_{0.3}Ca_{0.7}Ga_2S_4:Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$	550
5	2/8	$Sr_{0.2}Ca_{0.8}Ga_2S_4:Eu^{2+}\bullet zGa_2S_3$	551

[43] The value of z in the above formulations was 0.07.

[44] Publications and references, including but not limited to patents and patent applications, cited in this specification are herein incorporated by reference in their entirety in the entire portion cited as if each individual publication or reference were specifically and individually indicated to be incorporated by reference herein as being fully set forth. Any patent application to which this application claims priority is also incorporated by reference herein in the manner described above for publications and references.

[45] While this invention has been described with an emphasis upon preferred embodiments, it will be obvious to those of ordinary skill in the art that variations in the preferred devices and methods may be used and that it is intended that the invention may be practiced otherwise than as specifically described herein. Accordingly, this invention includes all modifications encompassed within the spirit and scope of the invention as defined by the claims that follow.

What is claimed:

1. A strontium calcium thiogallate phosphor doped with divalent europium, and having the following formula:

$$Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}\bullet zGa_2S_3,$$

where x is 0.0001 to 1, y is a value defining sufficient Eu^{2+} to provide luminescent emission, and z is 0.0001 to 0.2 based on the mole amount of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4:yEu^{2+}$.

2. The phosphor of claim 1, wherein z is 0.001 to 0.2.

3. The phosphor of claim 1, wherein z is 0.001 to 0.1.

4. The phosphor of claim 1, wherein y is 0.001 to 0.1 based on the mole amount of $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4$.

5. The phosphor of claim 4, wherein y is 0.01 to 0.08

6. The phosphor of claim 4, wherein y is 0.01 to 0.04.

7. The phosphor of claim 1, wherein the phosphor has an emission peak of 535 nm to 560 nm.

8. The phosphor of claim 7, wherein the emission peak has a bandwidth of 50 nm or less under excitation with an emission source at 440 nm ± 40 nm.

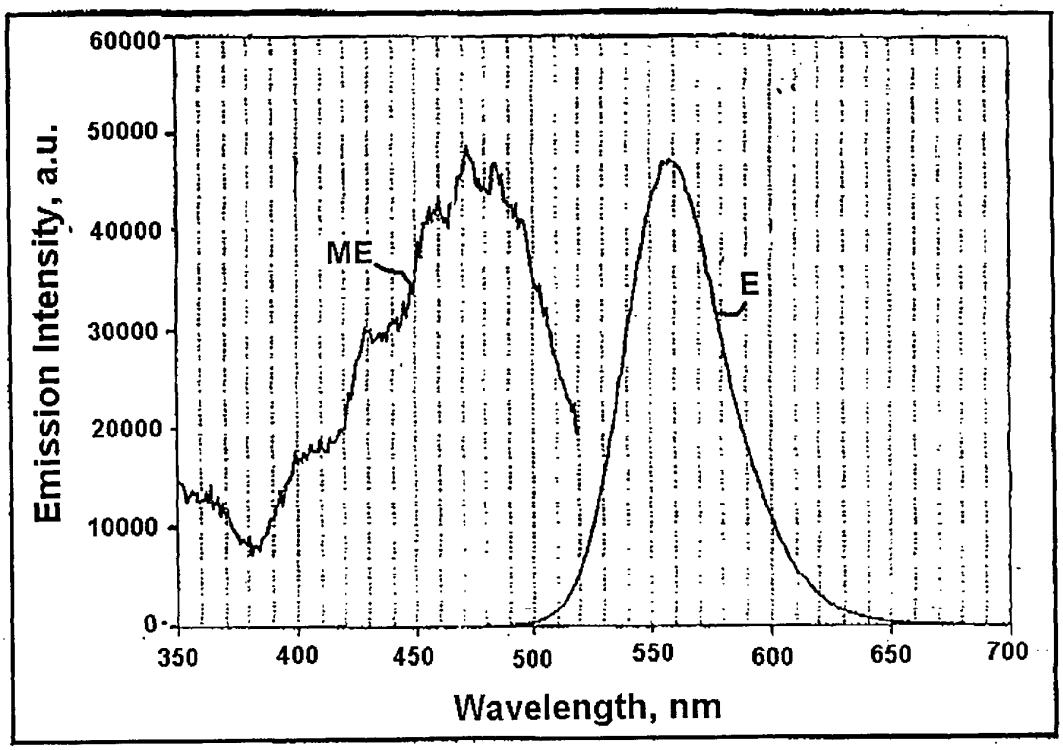

Emission Intensity, a.u.
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
ME
E
350
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength, nm

Fig. 1

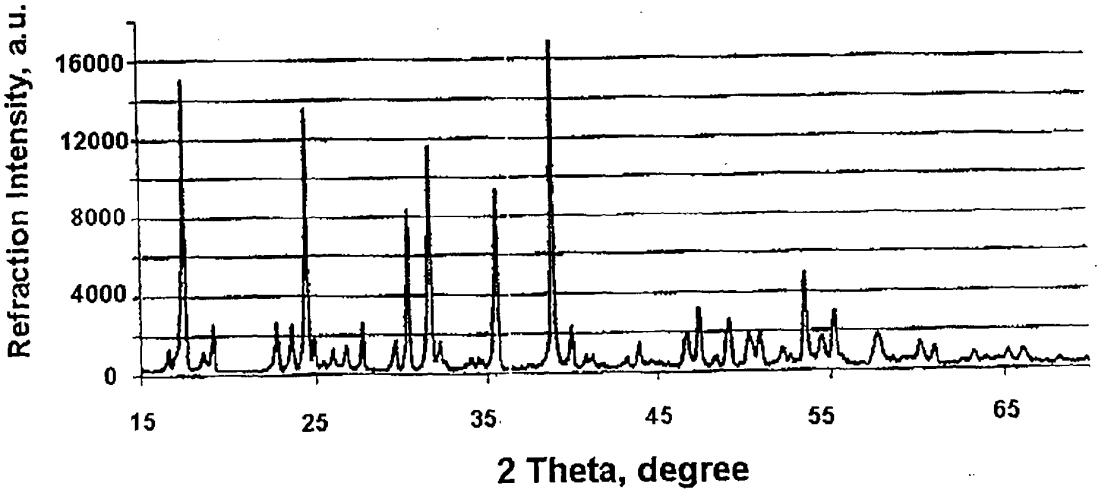

Refraction Intensity, a.u.
16000
12000
8000
4000
0
15
25
35
45
55
65
2 Theta, degree

Fig. 2

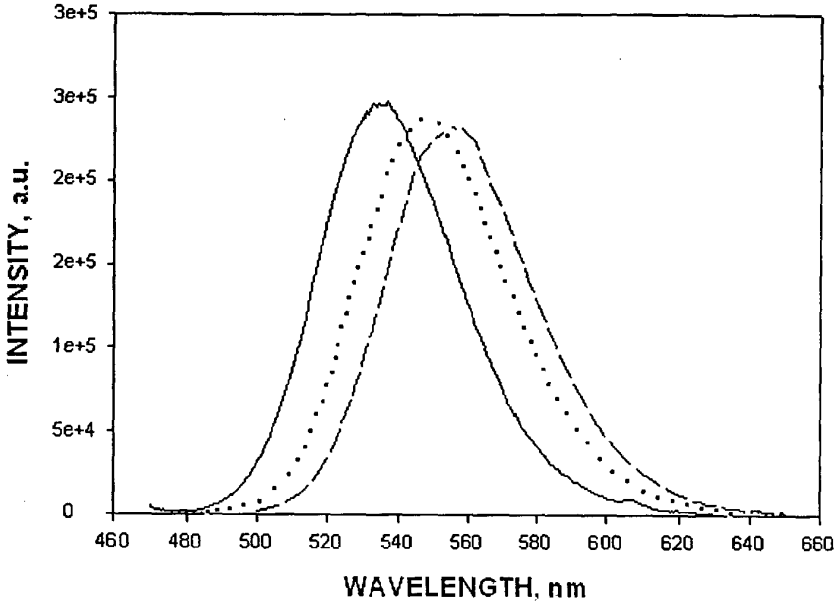

3e+5
3e+5
2e+5
2e+5
1e+5
5e+4
0
INTENSITY, a.u.
460
480
500
520
540
560
580
600
620
640
660
WAVELENGTH, nm

Fig. 3

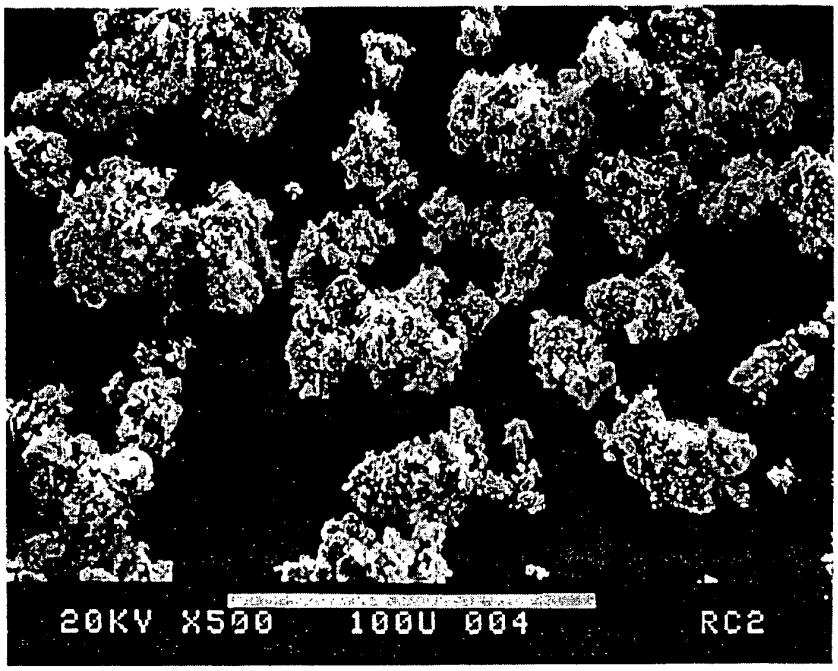


Fig. 4A

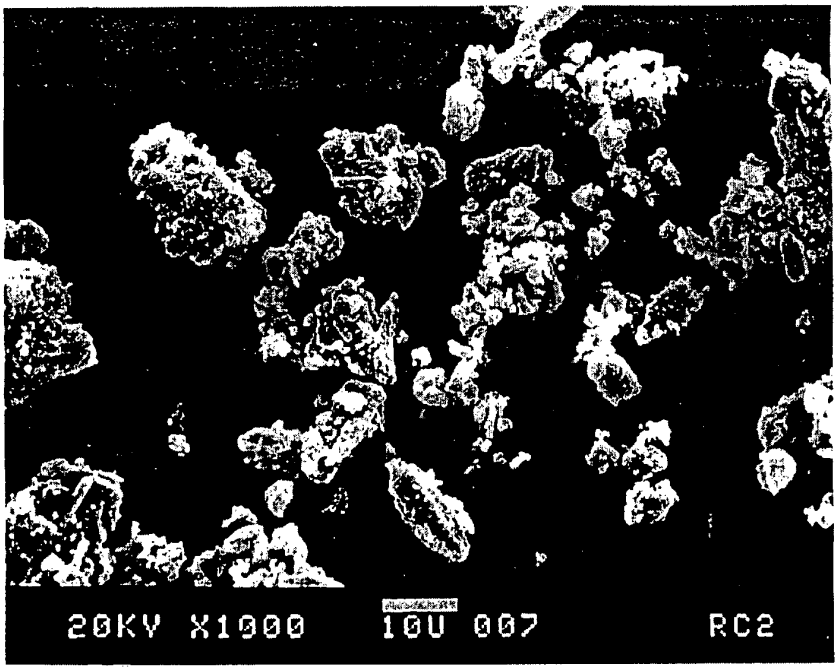


Fig. 4B

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
5 December 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/098180 A1

(51) International Patent Classification[7]: H05B 33/14, C09K 11/84

(21) International Application Number: PCT/CA02/00690

(22) International Filing Date: 7 May 2002 (07.05.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/867,806 30 May 2001 (30.05.2001) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **IFIRE TECHNOLOGY INC.** [CA/CA]; 10102-114 Street, Fort Saskatchewan, Alberta T8L 3W4 (CA).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **CHEONG, Dan, Daeweon** [CA/CA]; 806 Crawford Mill Avenue, Mississauga, Ontario L5W 1B5 (CA). **NAKUA, Abdul, M.** [CA/CA]; 4140 Bishopstoke Lane, Mississauga, Ontario L4Z 1M5 (CA).

(74) Agents: **BARTOSZEWICZ, Lola, A.** et al.; Sim & McBurney, 330 University Avenue, 6th Floor, Toronto, Ontario M5G 1R7 (CA).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/098180 A1

(54) Title: THIOALUMINATE PHOSPHOR MATERIAL WITH A GADOLINIUM CO-ACTIVATOR

(57) Abstract: A thin film phosphor for an electroluminescent device, in which the phosphor is selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements. The phosphor is activated by a rare earth metal and co-activated with gadolinium. The phosphor provides improved luminance. An electroluminescent device comprising the thin film phosphor on a substrate is also described. Further aspects provide an electroluminescent device in which the thin film phosphor is adjacent to a thin film of zinc sulphide, preferably sandwiched between thin films of zinc sulphide.

Title

Thioaluminate Phosphor Material with a Gadolinium Co-activator

Field of the Invention

The present invention relates to alkaline earth thioaluminate phosphor materials that contain gadolinium as a co-activator. In particular, the present invention relates to the use of gadolinium as co-activator for such phosphors when deposited as thin films in electroluminescent displays. The present invention also relates to improving the luminance of phosphor materials used for full colour ac electroluminescent displays, particularly those employing thick film dielectric layers with a high dielectric constant.

Background to the Invention

Thick film dielectric structures provide for superior resistance to dielectric breakdown, as well as a reduced operating voltage, compared to thin film electroluminescent (TFEL) displays e.g. as exemplified by U.S. patent 5,432,015. The thick film dielectric structure when it is deposited on a ceramic substrate will withstand higher processing temperatures than TFEL devices, which are typically fabricated on glass substrates. This increased high temperature tolerance facilitates annealing of phosphor films at higher temperatures to improve their luminosity. With these advantages and with recent advances in blue-emitting phosphor materials, displays have approached the luminosity and colour coordinates required to achieve the technical performance of traditional cathode ray tube (CRT) displays. Nevertheless, further improvement in green and blue phosphor performance is required to simplify display design, to improve display reliability by lowering operating voltages and to keep pace with a trend towards higher colour temperature specifications for displays.

Traditionally, the phosphor materials of choice for full colour electroluminescent displays have been cerium-activated strontium sulphide for blue and manganese-activated zinc sulphide for red and green colours.

The optical emission from these phosphor materials must be passed through an appropriate chromatic filter to achieve the necessary colour coordinates for red, green and blue sub-pixels, resulting in a loss of luminance and energy efficiency. The manganese-activated zinc sulphide phosphor has a relatively high electrical to optical energy conversion efficiency of up to about 10 lumens per watt of input power. Cerium-activated strontium sulphide phosphor has an energy conversion efficiency of 1 lumen per watt, which is relatively high for blue emission. However, the spectral emission for these phosphors is quite wide, with spectral emission for the zinc sulphide-based phosphor material spanning the colour spectrum from green to red and that for the strontium sulphide-based material spanning the range from blue to green. This necessitates the use of the optical filters. The spectral emission of the cerium-activated strontium sulphide phosphor can be shifted to some degree towards the blue by controlling the deposition conditions and activator concentration, but not to the extent required to eliminate the need for an optical filter.

Alternate blue phosphor materials that have narrower emission spectra tuned to provide the colour coordinates required for a blue sub-pixel have been evaluated. The materials include cerium-activated alkaline earth thiogallate compounds, which give good blue colour coordinates, but have relatively poor luminosity and stability. Higher luminosity and excellent colour coordinates for blue pixels have been achieved with europium-activated barium thioaluminate phosphor materials. Higher luminosity and excellent colour coordinates for green pixels have been achieved with europium-activated calcium thioaluminate phosphor materials.

The use of gadolinium as a co-activator to enhance the luminosity of rare earth-activated zinc sulphide phosphor materials in thin film electroluminescent devices is known. In particular, U.S. Patent 4,967,251 teaches the use of a red light emitting samarium-activated zinc sulphide phosphor layer in a thin film electroluminescent device. Co-doping of the phosphor material with less than 2 atomic percent of gadolinium resulted in the luminosity being increased by about two-fold. Use of a gadolinium co-

activated thulium-activated zinc sulphide phosphor for blue light emission was also described. However, even with the co-activator, the blue luminance was insufficient for use in commercial electroluminescent displays.

Gadolinium is known to function as an activator for the emission of ultraviolet light in a zinc magnesium sulphide phosphor material. For instance, U.S. Patent 5,670,839 teaches an electroluminescent device with a gadolinium-activated $Zn_{1-x}Mg_xS$ phosphor layer where $0.33 < x < 1$. The phosphor emits ultraviolet light with a wavelength of 310 nanometers. The zinc magnesium sulphide material is said to have a sufficiently large band gap that it does not absorb the ultraviolet light generated by the gadolinium activator. Use of such an ultraviolet emitting phosphor in conjunction with a second adjacent phosphor film that can be photostimulated by the ultraviolet light to emit visible light and thereby create a display is also disclosed. The visible light emitting activators were in a different material from the gadolinium activators.

Summary of the Invention

One aspect of the present invention provides a thin film phosphor for an electroluminescent device, said phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and co-activated with gadolinium.

In a preferred embodiment of the present invention, the phosphor is a thioaluminate.

In another embodiment, said rare earth metal is europium or cerium, especially europium.

In another preferred embodiment, the cation is calcium.

In further embodiments, the phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent. Preferably, the amount of europium is between

two and eight percent and the amount of gadolinium is between two and four atomic percent.

Aspects of the present invention also provide an electroluminescent device comprising a thin film phosphor as described herein on a substrate.

Further aspects of the present invention provide an electroluminescent device in which the thin film phosphor is adjacent to a thin film of zinc sulphide. Preferably, the thin film phosphor is sandwiched between thin films of zinc sulphide.

Brief Description of the Drawings

The present invention will be described with reference to the embodiments shown in the drawings, in which:

Fig. 1 is a schematic representation of a section of an electroluminescent element comprising a thick film dielectric layer and a phosphor composition typical of the present invention;

Fig. 2 is a schematic representation of a plan view of a full colour electroluminescent pixel and its constituent sub-pixels;

Fig. 3 is a graphical representation of photoluminescence spectra for several calcium magnesium thioaluminate powders doped with europium and co-doped with gadolinium;

Fig. 4 is a graphical representation of luminosity as a function of applied voltage for several electroluminescent devices with calcium thioaluminate phosphors having different europium activator and gadolinium co-activator concentrations;

Fig. 5 is a graphical representation of luminosity of similar electroluminescent devices where the phosphor layer is sandwiched between un-doped zinc sulphide films;

Fig. 6 is a graphical representation of luminosity of electroluminescent devices made with and made without gadolinium co-activator;

Fig. 7 is a graphical representation of energy efficiency of electroluminescent devices having different activator and co-activator concentrations;

Fig. 8 is a graphical representation of charge injection as a function of applied voltage across electroluminescent devices having different activator and co-activator concentrations; and

Fig. 9 is a graphical representation of the luminosity of electroluminescent devices having phosphors of different thickness.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to gadolinium as a co-activator in alkaline earth thioaluminate phosphors, and especially to the incorporation of gadolinium as a co-activator in such phosphors when they are deposited as thin films in electroluminescent displays. In embodiments, and as exemplified herein, the electroluminance of europium-activated calcium thioaluminate, a green emitting phosphor, is increased by a factor of about two when it is co-doped with about three atomic percent of gadolinium. The CIE colour coordinates of the phosphor are relatively unaffected by the addition of gadolinium as co-activator. Further aspects of the invention relate to the encapsulation of the gadolinium co-doped thin film phosphors between thin films of zinc sulphide to further improve performance. As exemplified, the zinc sulphide layers increase the slope of the luminescence versus voltage curve for electroluminescent devices as compared to similar devices having the same phosphor at the same thickness but without the zinc sulphide layers.

The present invention is particularly directed to use of gadolinium co-activator and a rare earth activator in an alkaline earth thioaluminate host material to form a phosphor. It is believed that the invention is applicable to ternary, quaternary and higher thioaluminate, thiogallate and thioindate phosphors, and composites thereof synthesized, with cation(s) for these compounds selected from Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements. Examples of such cations include barium, calcium, strontium, magnesium and zinc. A variety of rare earth activators may be used in conjunction with gadolinium in the phosphors, especially europium and

cerium. The preferred activator used in conjunction with gadolinium is europium. In preferred embodiments of the invention, gadolinium is used as co-activator of calcium thioaluminate ($CaAl_2S_4$) phosphors, which emit green light. In embodiments of the invention, the activator is europium in amounts of 1-10 atomic percent, preferably 2-8 atomic percent, and the amount of gadolinium used as co-activator is 1-5 atomic percent and preferably 2-4 atomic percent, especially with calcium thioaluminate as the phosphor.

The present invention is further illustrated by the embodiment shown in Figures 1 and 2. Figure 1 shows a cross-section of an electroluminescent device utilizing a phosphor of the present invention. Figure 2 shows a plan view of the electroluminescent device. The electroluminescent device, generally indicated by 10, has a substrate 12 on which is located row electrode 14. Thick film dielectric 16 has thin film dielectric 18 thereon. Thin film dielectric 18 is shown with three pixel columns, referred to as 20, 22 and 24, located thereon. The pixel columns contain phosphors to provide the three basic colours viz. red, green and blue. Pixel column 20 has red phosphor 26 located in contact with thin film dielectric 18. Another thin film dielectric 28 is located on red phosphor 26, and column electrode 30 is located on thin film dielectric 28. Similarly, pixel column 22 has green phosphor 32 on thin film dielectric 18, with thin film dielectric 34 and column electrode 36 thereon. Pixel column 24 has blue phosphor 38 on thin film dielectric 18, with thin film dielectric 40 and column electrode 42 thereon.

A variety of substrates may be used, as will be understood by persons skilled in the art. The preferred substrate is a substrate that is opaque in the visible and infrared regions of the electromagnetic spectrum. In particular, the substrate is a thick film dielectric layer on a ceramic substrate. Examples of such substrates include alumina, and metal ceramic composites.

The deposition of the composition may be carried out in an atmosphere of H_2S, sulphur or other volatile sulphur bearing compounds that will not contaminate the phosphor film as it is deposited if there is a tendency for the deposited compound to be deficient in sulphur. In particular, the deposition is done in a hydrogen sulphide atmosphere so that deposited species in the film

can react with sulphide derived from the hydrogen sulphide to adequately saturate the deposited film with sulphide and achieve the desired film composition. However, in some instances, it may be possible to operate the method in a low pressure inert gas atmosphere without H_2S.

The deposition can be done by electron beam evaporation, particularly dual source electron beam evaporation as exemplified by U.S. patent application 09/747,315 or by rf magnetron sputtering wherein there is a facility for injecting and exhausting gases including hydrogen sulphide and wherein the deposition substrate has a heating means.

Alkaline earth thioaluminates have been reported to have utility as electroluminescent phosphors, but with low luminosity. It has been found that improved control of the stoichiometry of the host material facilitates an electroluminescent element with higher luminance. It has now been found that the use of gadolinium as a co-activator facilitates an electroluminescent element with still higher luminance.

In further aspects of the invention, the gadolinium co-doped thin film phosphor is located adjacent to a thin film of zinc sulphide. In particularly preferred embodiments, the gadolinium co-doped thin film phosphor is encapsulated or sandwiched between thin films of zinc sulphide. As exemplified, the zinc sulphide layers increase the slope of the luminescence versus voltage curve for electroluminescent devices as compared to similar devices having the same phosphor at the same thickness but without the zinc sulphide layer

The present invention is illustrated by the following examples.

Example I

A series of europium-doped magnesium calcium thioaluminate powders were prepared by blending powders of calcium sulphide, magnesium sulphide, aluminum sulphide, europium sulphide and gadolinium fluoride in various ratios. The calcium magnesium thioaluminate phosphor powders had the nominal composition $Ca_{0.8}Mg_{0.2}Al_2S_4$:x Eu, y Gd. Samples were

prepared with (i) x = 0.03 and y = 0.01, (ii) x = 0.03 and y = 0.03, (iii) x = 0.07 and y = 0.01 and (iv) x = 0.07 and y = 0.03.

The blended powders were pressed to form pellets with a diameter of 1.3 cm and a height of 0.75 cm. The pellets were annealed in an alumina boat in a nitrogen environment at about 900°C for 10 minutes. However, the actual temperatures of the pellet may have been lower due to the large thermal loading introduced by the alumina boat.

The photoluminescence spectra of the resultant phosphors were measured using a Model 814 photomultiplier detection system and an A-1010B Arc Lamp xenon flash lamp from Photon Technology International of London, Ontario, Canada.

The photoluminescence spectra are shown in Fig. 3. The spectra have two peaks, one at about 520 nanometers i.e. a green emission, and the other at about 660 nanometers i.e. a red emission. For the two samples with y = 0.01 i.e. 1 atomic % gadolinium, the ratio of the height of the 520 nanometer peak to that of the 660 nanometer peak is about 1.5:1. For the samples with y = 0.03 i.e. 3 atomic % gadolinium, the ratio of these peaks is increased to about 9:1. Thus, it is evident that an increased gadolinium content causes a suppression of the red emission relative to the green emission. This is beneficial in two respects. First, the green luminosity is increased, thereby providing a more efficient green phosphor. Secondly, a filter would not be required to eliminate red emission, thereby potentially reducing the cost of a display and eliminating attenuation of the green emission by the filter.

Example II

Three europium-activated and gadolinium co-activated calcium thioaluminate phosphor films were formed on a thick film substrate. The thick film substrate was comprised of a 5 cm by 5 cm alumina substrate having a thickness of 0.1 cm. A gold electrode was deposited on the substrate, following which a thick film high dielectric constant dielectric layer was deposited in accordance with the methods exemplified by WO 00/70917 of Wu et al. A thin film dielectric consisting of barium titanate, with a thickness of

100-200 nanometers, was deposited on top of the thick film dielectric using the sol gel technique described in U.S. Patent Application 09/761,971.

The phosphor film was electron beam evaporated on top of the barium titanate layer using dual source electron beam evaporation according to the methods described in U.S. Patent Application 09/747,315. The two evaporation sources were aluminum sulphide and a fused mixture of calcium sulphide, europium sulphide and gadolinium fluoride. Both evaporation sources were in the form of pellets, which were prepared using the method outlined in Example I.

The phosphor deposition was carried out in a low pressure atmosphere of hydrogen sulphide at a pressure of 0.1 millitorr, and with the substrate at a temperature of 200°C. The deposition was carried out by electron beam evaporation using dual sources, one of aluminum sulphide, and the other containing the remaining constituents of the phosphor material. The deposition rate of the aluminum sulphide, as measured in the absence of the remaining constituents using a quartz crystal monitor, was 6 Angstroms per second and the deposition rate of the remaining constituents in the absence of aluminum sulphide, also as measured using a quartz crystal monitor, was 3 Angstroms per second. The deposited phosphor film thickness was 4000 Angstroms.

The first of the phosphor films had (Sample A) a europium concentration of seven atomic percent and a gadolinium concentration of zero atomic percent. The second phosphor film (Sample B) had a europium concentration of three atomic percent and a gadolinium concentration of three atomic percent. The third phosphor film (Sample C) had a europium concentration of 7 atomic percent and a gadolinium concentration of 3 atomic percent.

Following deposition, the phosphor-coated substrate was annealed under a nitrogen atmosphere at a temperature of 650°C for 5 minutes. A 50 nanometer thick alumina thin film and an indium tin oxide transparent conductor were deposited over the phosphor to provide a second electrode.

The resultant devices were tested using alternating polarity 32 microsecond wide square-wave pulses and a frequency of 240 Hz. The pulse amplitude was varied in increments of 10 volts up to 260 volts. The results are shown in Fig. 4.

The device with the phosphor film having seven atomic percent europium and no gadolinium showed a green emission with CIE colour coordinates of x = 0.185 and y = 0.634 and a maximum luminosity of about 1000 candelas per square meter. The device with the phosphor film having three atomic percent europium and three atomic percent gadolinium had similar CIE coordinates of x = 0.180 and y = 0.605, and a maximum luminosity of about 1400 candelas per square meter. The third substrate with a phosphor film having seven atomic percent of europium and three atomic percent of gadolinium again had similar CIE coordinates of x = 0.193 and y = 0.632. However, as seen in Fig .4, the highest maximum luminosity was 1700 candelas per square meter. All devices had an optical threshold voltage, above which light is emitted, of about 120 volts and a fairly gradual onset of luminosity above the threshold voltage.

In summary, the addition of 3 atomic percent of gadolinium to a phosphor activated with seven atomic percent of europium yielded an increase in luminosity of about 70 percent. Increasing the concentration of europium from three atomic percent to seven atomic percent in the presence of three atomic percent gadolinium gave rise to a luminosity increase of about 20 percent.

Example III

Four devices similar to those in Example II were fabricated and tested except that additional un-doped zinc sulphide layers were interposed between the phosphor film and the encapsulating dielectric layers. Two of these devices (Samples D and E) had phosphor films doped with three atomic percent europium and three atomic percent gadolinium and the remaining two devices (Samples F and G) had phosphor films doped with seven atomic percent europium and three atomic percent gadolinium. The lower zinc

sulphide layer, which was adjacent to the thick film layer, had a thickness of 1000 Angstroms thick. The other (upper) zinc sulphide layer was 500 Angstroms thick. Both were deposited at a rate of 10 Angstroms per second using electron beam evaporation. The thickness of the phosphor layer was 4000 Angstroms, as in Example II.

The resultant devices were tested using the procedure of Example II, and the results obtained are shown in Fig. 5. The two sets of nominally identical devices had very similar behaviour. The devices with the higher europium concentration had a luminance that was about 20 percent greater than the devices with the lower europium concentration. This is consistent with the proportional improvement noted for devices with similar phosphor compositions described in Example II.

It is to be particularly noted that the devices of Example III show an overall higher luminance than the devices in Example II. The latter devices did not have zinc sulphide layers sandwiching the phosphor layer.

Comparison of the results in Fig.s 4 and 5 reveals an increase in luminance at a specified voltage and phosphor composition of about 60 percent for devices that have the zinc sulphide layers. The devices with the zinc sulphide layers also show a sharper onset of luminance above the threshold voltage, thus facilitating easier gray scale control and reduced power consumption for the display panel. While not being bound by any theory, these improvements may be related to the zinc sulphide layers acting as acceleration layers to increase the density and energy of electrons injected into the phosphor layer, thereby minimizing the thickness of the dead layer in the phosphor that does not emit light due to an insufficient density of electrons with the energy required to cause light emission.

Example IV

In order to separate effects of performance variations caused by random or uncontrolled variation in process or fabrication conditions, luminance versus applied voltage curves for a large number of nominally

identical devices with and without gadolinium co-activation were reviewed. The measurement of luminance was as described herein.

The highest luminance performance observed for the devices with and without gadolinium as co-activator is shown graphically in Fig. 6.

The results show that gadolinium co-activation provides a significant increase in luminance for a specified operating voltage.

Example V

The efficiency, in lumens per watt of input electrical energy, was measured for devices similar to those in the previous examples.

Fig. 7 shows efficiency data for devices having phosphors with (i) seven atomic percent europium and no gadolinium (Sample H) (ii) three atomic percent europium and three atomic percent gadolinium (Sample I) and (iii) seven atomic percent europium and three atomic percent gadolinium (Sample J). The data shows that addition of three atomic percent gadolinium to devices with phosphors containing seven atomic percent europium resulted in a two fold increase in efficiency. The increase in efficiency is a reflection of the increase in luminance.

It will be noted that in this example the highest electroluminescent intensity is obtained for 7 atomic percent europium, whereas the highest photoluminescent intensity was obtained for 3 atomic percent europium. It is to be understood that the mechanisms for photoluminescence are different from those for electroluminescence. Photoluminescence likely depends significantly on the surface morphology of the samples, so this observed difference is not believed to be surprising and therefore should not be interpreted as being significant.

Fig. 8 shows the associated charge injection data for these devices. The injected charge was measured by applying a square-wave voltage signal having a 32 microsecond pulse width and a repetition rate of 240 Hz to the device, and measuring the resulting current using a Tektronix P6022 current probe in series with the device.

The data shows that the efficiency increase is due not only to an increase in luminance, but also to a reduction in the charge injected into the devices at a specified operating voltage.

An increase in efficiency was observed, which is a reflection of the observed increase in luminance for the samples in this example.

Example VI

In a comparative test, a device similar to that in Example II was constructed, except that (i) gadolinium was not added and (ii) three atomic percent europium was added in the form of europium fluoride rather than europium sulphide.

It was found that there was no increase in luminosity over that for a similar device where the europium was added as europium sulfide.

This example shows that the luminosity enhancement according to the present invention is due to co-activation with gadolinium, rather than the inclusion of fluoride in the phosphor.

Example VII

A device with a phosphor having seven atomic percent europium and three atomic percent gadolinium and similar to that in Example III was constructed, except that the thickness of the phosphor layer was 6000 Angstroms rather than 4000 Angstroms. The comparative test results for the devices with layers with thicknesses of 6000 Angstroms and 4000 Angstroms are shown in Figure 9.

The device with the thicker layer has a higher threshold voltage. However, the slope of the luminance against voltage curve for this device is more linear and substantially steeper, facilitating a higher ultimate luminance, compared to the device with the thinner layer. Both devices show the same luminance at about 225 volts, but the characteristics of the device with the thicker layer facilitates the use of a lower column voltage to operate a matrix addressed display. As explained in U.S. patent application 09/504,472, the use of lower column voltages increases the energy efficiency of matrix

addressed electroluminescent displays, while ensuring that the display exhibits a high contrast ratio.

CLAIMS:

1. A thin film phosphor for an electroluminescent device, said phosphor being selected from the group consisting of thioaluminates, thiogallates and thioindates having at least one cation selected from elements of Groups IIA and IIB of the Periodic Table of Elements, said phosphor being activated by a rare earth metal and co-activated with gadolinium.

2. The thin film phosphor of Claim 1 in which the phosphor is a thioaluminate.

3. The thin film phosphor of Claim 2 in which said rare earth metal is europium or cerium.

4. The thin film phosphor of Claim 3 in which the rare earth metal is europium.

5. The thin film phosphor of Claim 4 in which the cation is calcium.

6. The thin film phosphor of Claim 5 in which the phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent.

7. The thin film phosphor of Claim 6 in which the amount of europium is between 2 and 8 atomic percent and the amount of gadolinium is between 2 and 4 atomic percent.

8. An electroluminescent device comprising a thin film phosphor of Claim 1 on a substrate.

9. The electroluminescent device of Claim 8 in which the phosphor is a thioaluminate.

10. The electroluminescent device of Claim 9 in which said rare earth metal is europium or cerium.

11. The electroluminescent device of Claim 9 in which the rare earth metal is europium.

12. The electroluminescent device of Claim 11 in which the cation is calcium.

13. The electroluminescent device of Claim 12 in which phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent.

14. The electroluminescent device of Claim 13 in which the amount of europium is between 2 and 8 atomic percent and the amount of gadolinium is between 2 and 4 atomic percent.

15. The electroluminescent device of Claim 8 in which the thin film phosphor is adjacent to a thin film of zinc sulphide.

16. The electroluminescent device of Claim 13 in which the thin film phosphor is sandwiched between thin films of zinc sulphide.

17. The electroluminescent device of Claim 15 in which the phosphor is a thioaluminate.

18. The electroluminescent device of Claim 17 in which said rare earth metal is europium or cerium.

19. The electroluminescent device of Claim 18 in which the rare earth metal is europium.

20. The electroluminescent device of Claim 19 in which the cation is calcium.

21. The electroluminescent device of Claim 20 in which phosphor contains europium in an amount in the range of 1 to 10 atomic percent and gadolinium in an amount in the range of 1 to 5 atomic percent.

22. The electroluminescent device of Claim 21 in which the amount of europium is between 2 and 8 atomic percent and the amount of gadolinium is between 2 and 4 atomic percent.

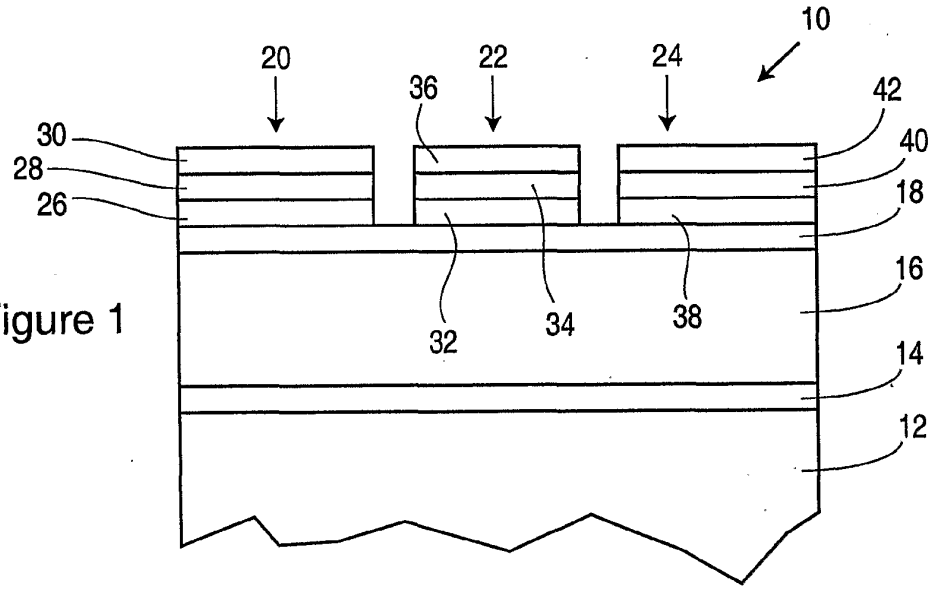


Figure 1

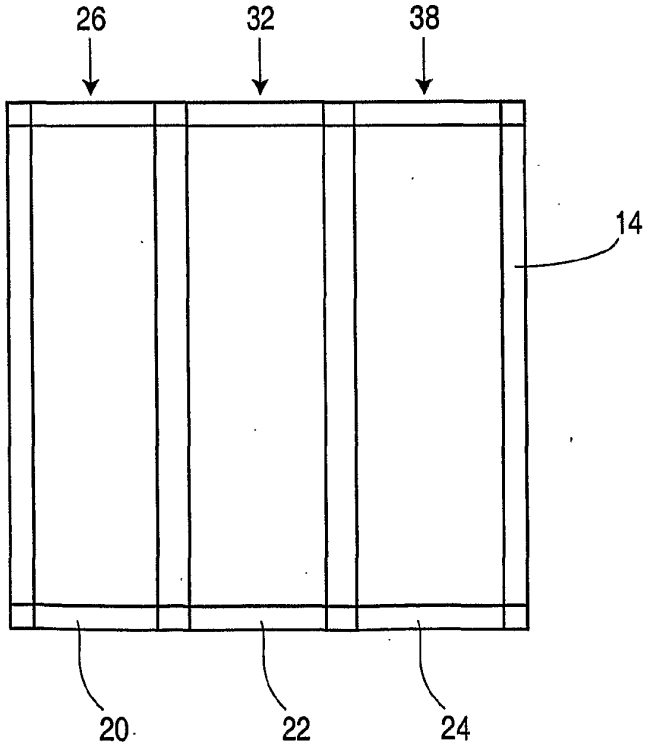


Figure 2

Figure 3

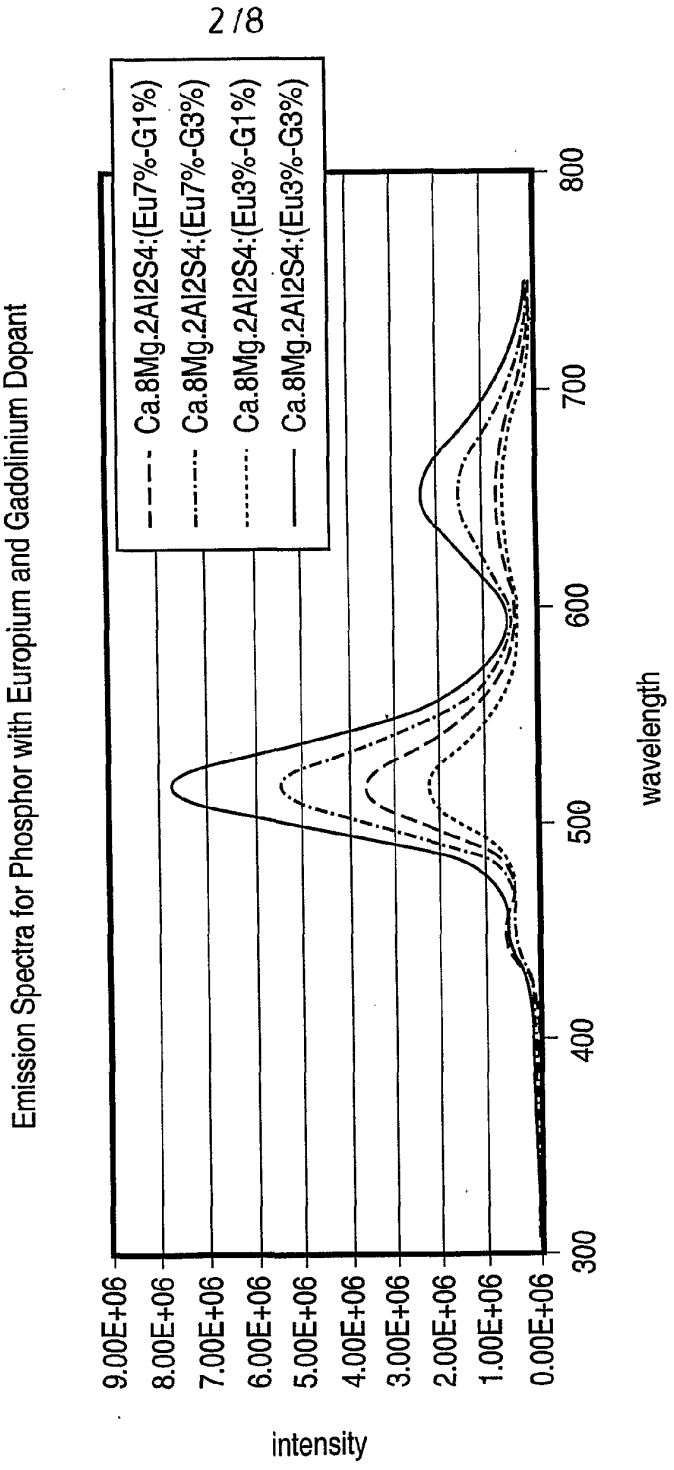
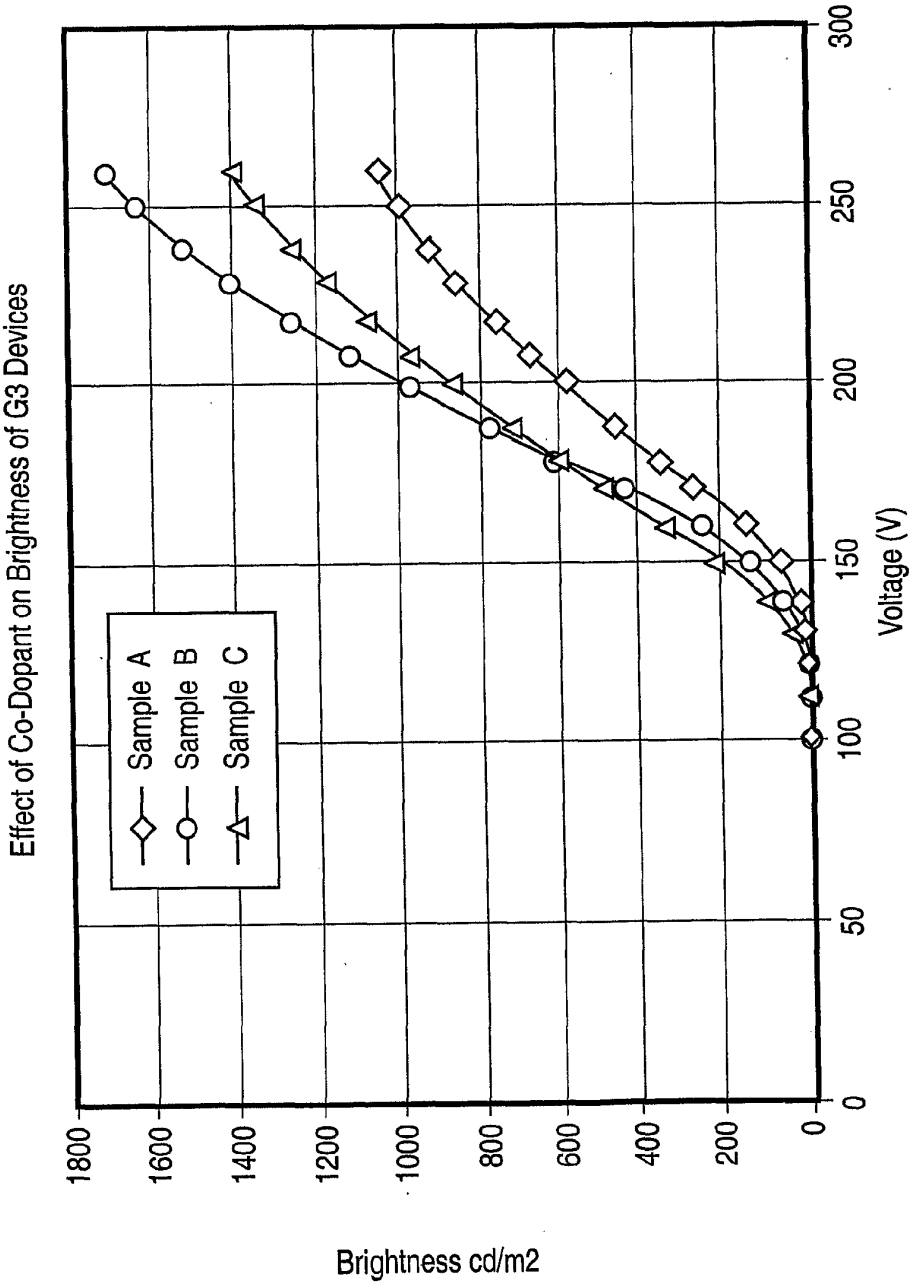

Emission Spectra for Phosphor with Europium and Gadolinium Dopant
Ca.8Mg.2Al2S4:(Eu7%-G1%)
Ca.8Mg.2Al2S4:(Eu7%-G3%)
Ca.8Mg.2Al2S4:(Eu3%-G1%)
Ca.8Mg.2Al2S4:(Eu3%-G3%)
intensity
9.00E+06
8.00E+06
7.00E+06
6.00E+06
5.00E+06
4.00E+06
3.00E+06
2.00E+06
1.00E+06
0.00E+06
300
400
500
600
700
800
wavelength

Figure 4


Effect of Co-Dopant on Brightness of G3 Devices
Sample A
Sample B
Sample C
Brightness cd/m2
Voltage (V)
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
300
250
200
150
100
50
0

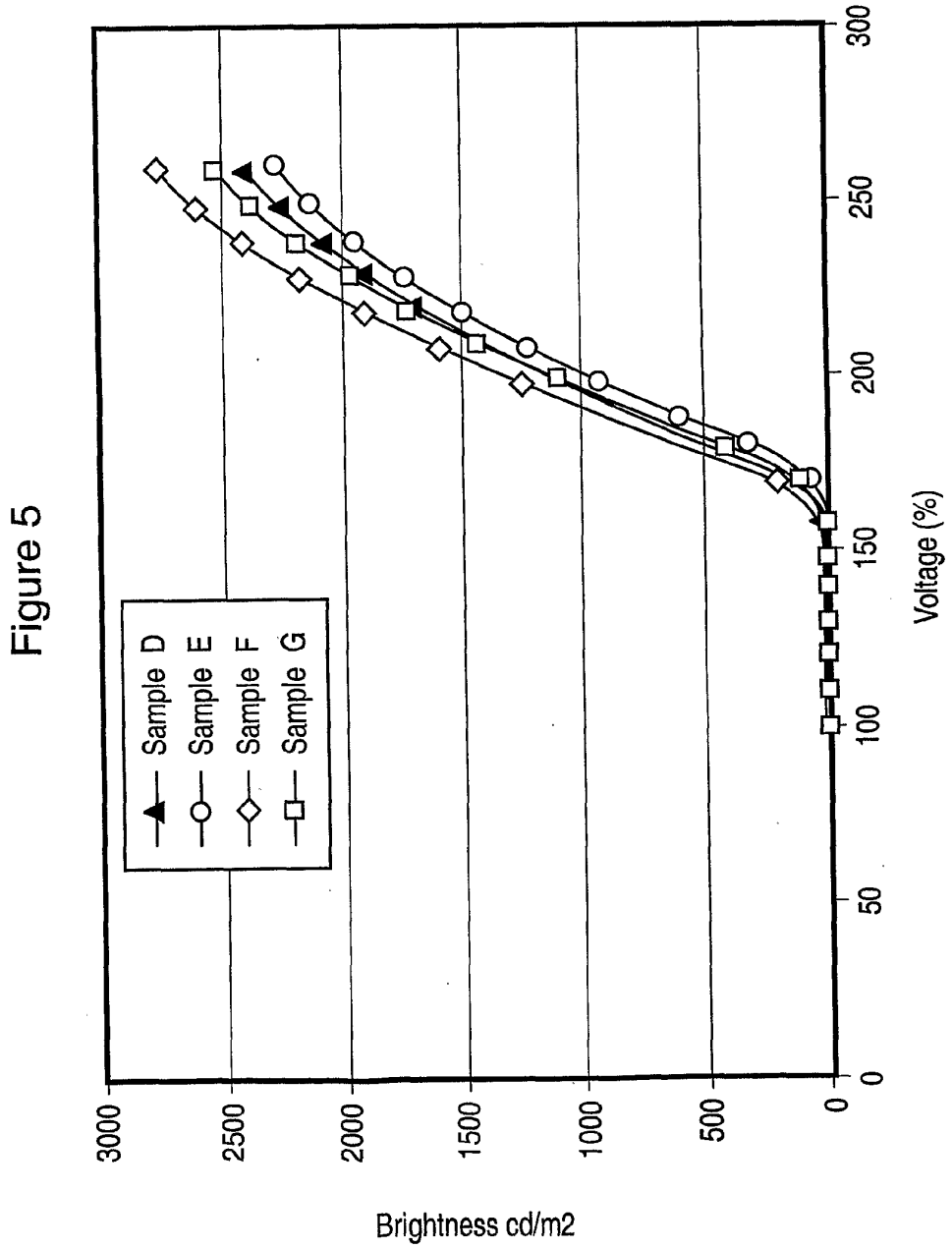
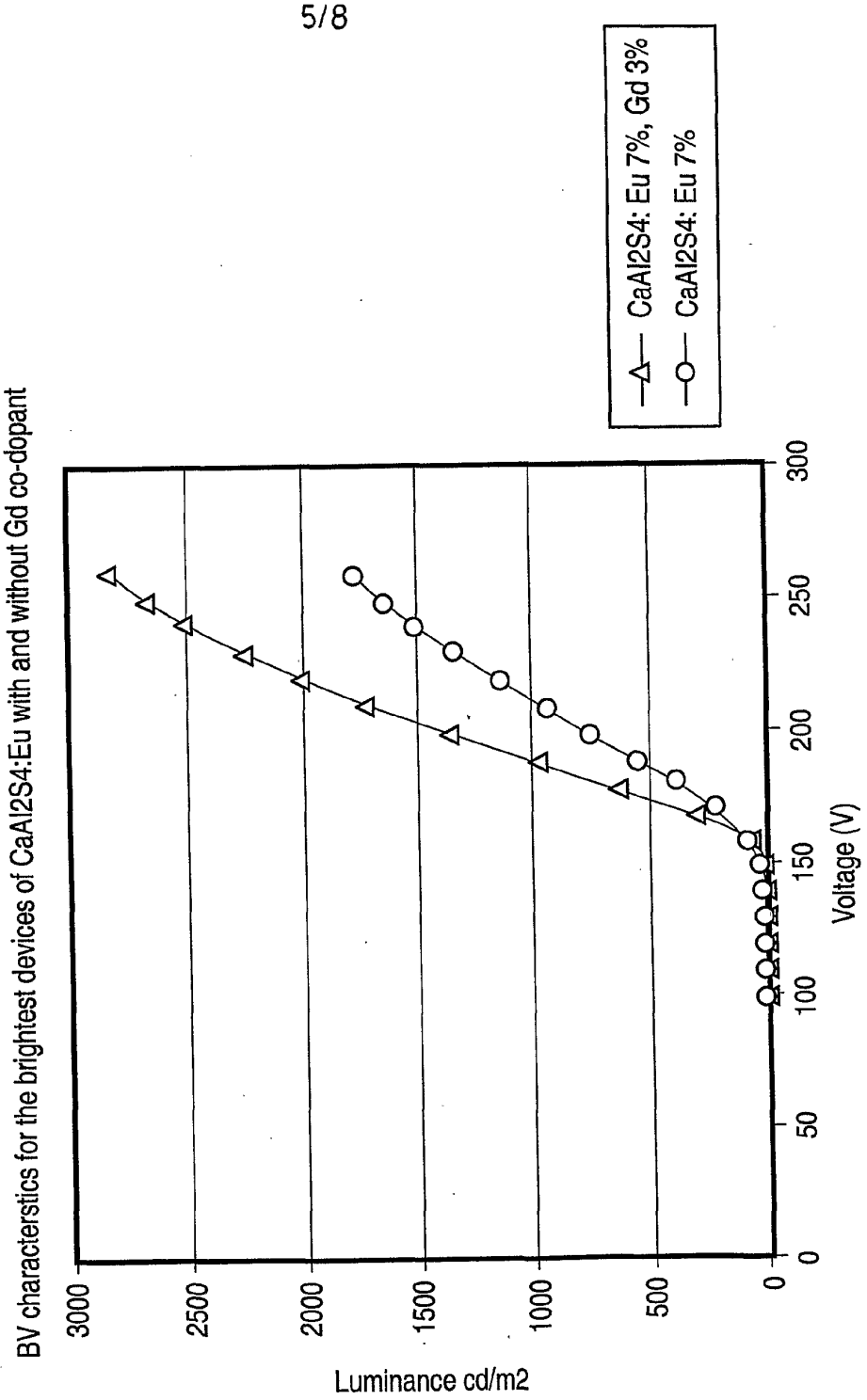

Sample D
Sample E
Sample F
Sample G
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Brightness cd/m2
300
250
200
150
100
50
0
Voltage (%)

Figure 5

Figure 6


BV characterstics for the brightest devices of CaAl2S4:Eu with and without Gd co-dopant
CaAl2S4: Eu 7%, Gd 3%
CaAl2S4: Eu 7%
Luminance cd/m2
Voltage (V)
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
0
50
100
150
200
250
300

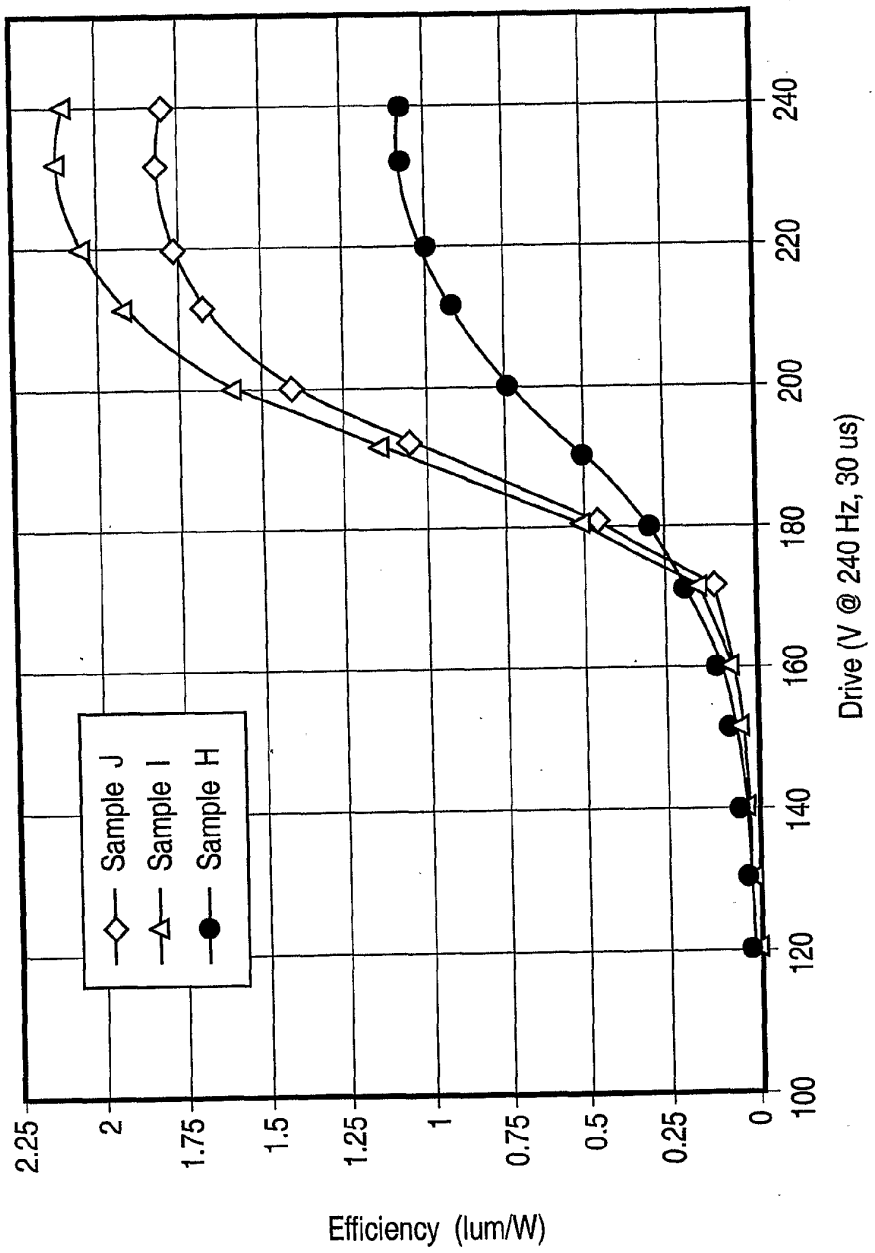

Sample J
Sample I
Sample H
2.25
2
1.75
1.5
1.25
1
0.75
0.5
0.25
0
100
120
140
160
180
200
220
240
Efficiency (lum/W)
Drive (V @ 240 Hz, 30 us)

Figure 7

Figure 8

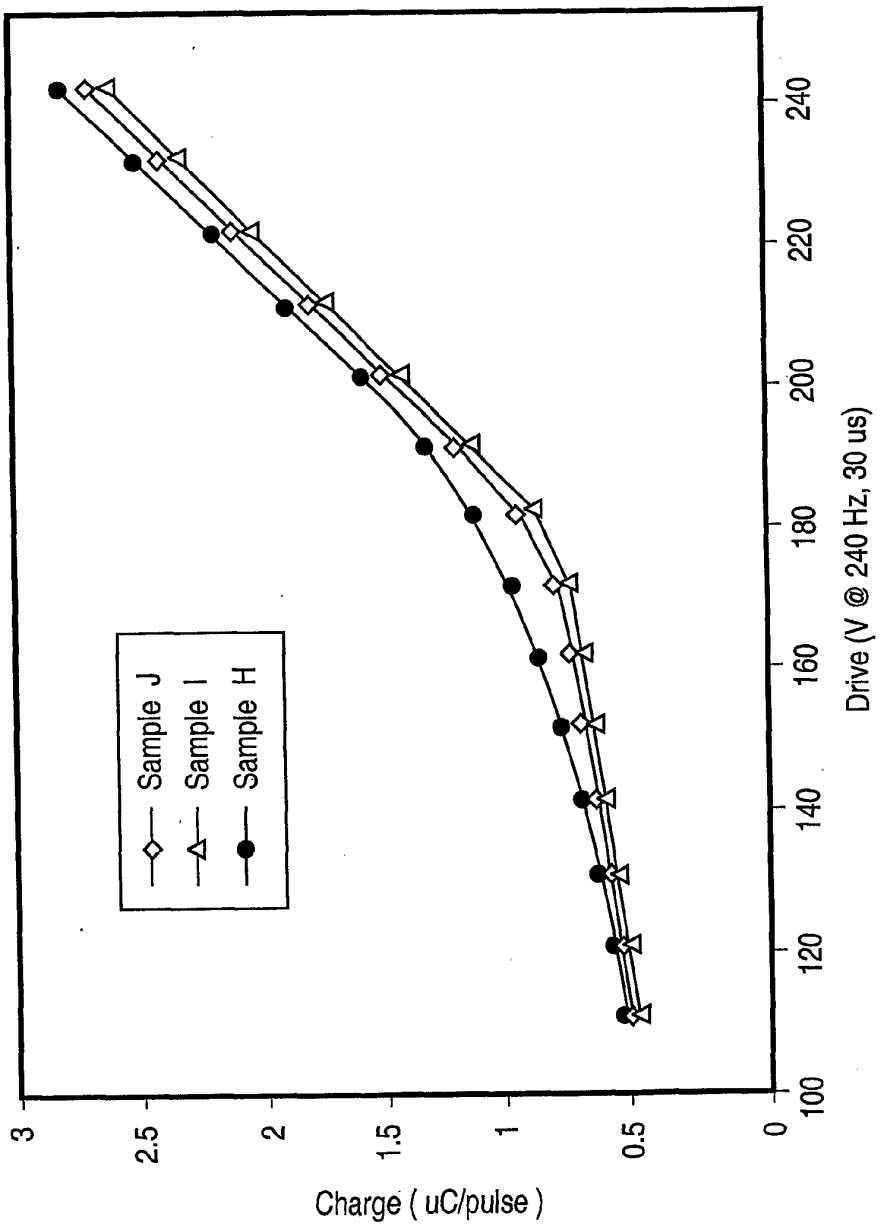
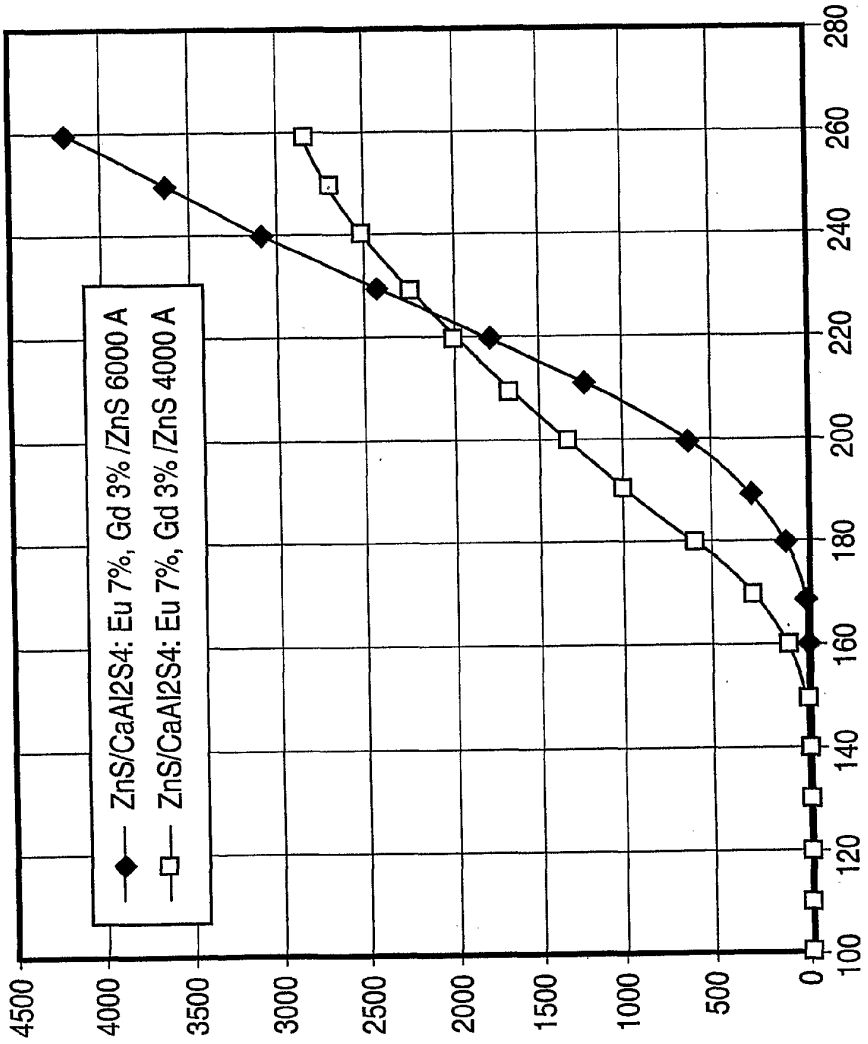

Sample J
Sample I
Sample H
Charge (uC/pulse)
Drive (V @ 240 Hz, 30 us)
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
100
120
140
160
180
200
220
240

Figure 9


ZnS/CaAl2S4: Eu 7%, Gd 3% /ZnS 6000 A
ZnS/CaAl2S4: Eu 7%, Gd 3% /ZnS 4000 A
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ional Application No
PCT/CA 02/00690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H05B33/14 C09K11/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A,P	WO 02 23957 A (WU XINGWEI ;CHEONG DAN DAEWEON (CA); IFIRE TECHNOLOGY INC (CA)) 21 March 2002 (2002-03-21) the whole document	1-14
A	US 6 025 677 A (MOSS III THOMAS S ET AL) 15 February 2000 (2000-02-15) the whole document	1,8,15
A,P	DE 100 28 266 A (PATRA PATENT TREUHAND ;OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH (DE)) 13 December 2001 (2001-12-13) the whole document	1,8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 August 2002	04/09/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Drouot-Onillon, M-C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ional Application No
PCT/CA 02/00690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0223957 A	21-03-2002	AU 8744201 A	26-03-2002
		WO 0223957 A1	21-03-2002
US 6025677 A	15-02-2000	NONE	
DE 10028266 A	13-12-2001	DE 10028266 A1	13-12-2001
		WO 0195400 A1	13-12-2001

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010089508 A
(43)Date of publication of application: 06.10.2001

(21)Application number: 1020017006591
(22)Date of filing: 25.05.2001
(30)Priority: 27.09.1999 US1999 405947

(51)Int. Cl C09K 11/78

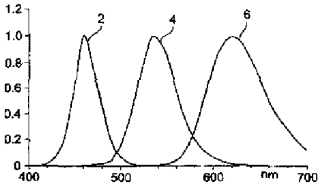
(71)Applicant: PHILIPS LUMILEDS LIGHTING COMPANY, LLC

(72)Inventor: MUELLER GERD O.
MUELLER MACH REGINA B.
LOWERY CHRISTOPHER H.

(54) **PHOSPHOR AND WHITE LIGHT LED LAMP USING THE PHOSPHOR**

(57) Abstract:

The present invention relates to a tri- color lamp for generating white light. In particular, the invention relates to a phosphor mixture comprising two phosphors having host sulfide materials that can absorb radiation emitted by a light emitting diode, particularly a blue LED. This arrangement provides a mixing of three light sources - light emitted from the two phosphors and unabsorbed light emitted from the LED. The phosphors can contain the same dopant, such as a rare earth ion, to allow matching of the phosphors in relation to the LED emitted radiation. Power fractions of each of the light sources can be varied to achieve good color rendering. The present invention also relates to an alternative to a green LED comprising a single green phosphor that absorbs radiation from a blue LED. A resulting device provides green light of high absorption efficiency and high luminous equivalent values.



copyright KIPO & WIPO 2007

Legal Status
Date of request for an examination (20050926)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20080513)
Patent registration number (1008533140000)
Date of registration (20080813)
Number of opposition against the grant of a patent ( )
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ( )
Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년08월20일
(11) 등록번호 10-0853314
(24) 등록일자 2008년08월13일

(51) Int. Cl.
C09K 11/78 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2001-7006591
(22) 출원일자 2001년05월25일
심사청구일자 2005년09월26일
번역문제출일자 2001년05월25일
(65) 공개번호 10-2001-0089508
(43) 공개일자 2001년10월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/026377
국제출원일자 2000년09월25일
(87) 국제공개번호 WO 2001/24229
국제공개일자 2001년04월05일
(30) 우선권주장
09/405,947 1999년09월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP08096958 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
필립스 루미리즈 라이팅 캄파니 엘엘씨
미국 캘리포니아주 95131-1008 산 호세 웨스트 트럼블 로드 370
(72) 발명자
뮬러거드오
미국캘리포니아주95132산호세스웨이거트로드3491
뮬러-마치레지나비
미국캘리포니아주95132산호세스웨이거트로드3491
로에리크리스토퍼에이치
미국캘리포니아주94539
프레몬트라푸리시마웨이40570
(74) 대리인
김창세, 장성구

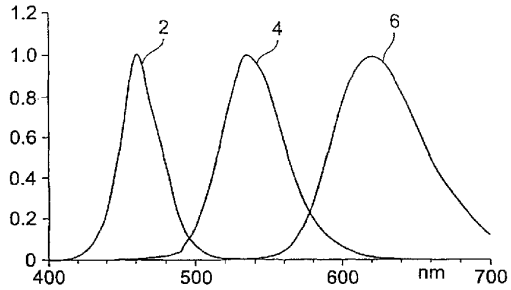
전체 청구항 수 : 총 21 항 심사관 : 이옥주

(54) 조성물 및 램프 장치

(57) 요 약

본 발명은 백색광을 발생하는 3색 램프에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 발광 다이오드, 특히 청색 LED에 의해 방출되는 복사선을 흡수할 수 있는 호스트 황화물 재료를 갖는 2개의 형광물질로 이루어진 형광물질 혼합물에 관한 것이다. 이러한 배치는 3개의 광원, 즉 상기 2개의 형광물질에서 방출된 광 및 상기 LED로부터 방출된 비흡수광의 혼합물을 제공한다. 상기 형광물질은 희토류 이온 등의 동일한 도펀트를 포함하여 상기 LED 방출 복사선에 관하여 상기 형광물질을 정합할 수 있다. 상기 각 광원의 전력 비율은 양호한 색 랜더링을 달성하기 위하여 변화될 수 있다. 본 발명은 청색 LED로부터 복사선을 흡수하는 녹색 형광물질을 포함하는 녹색 LED의 대안에 관한 것이다. 그 결과로 만들어진 장치는 높은 흡수 효율 및 고광도 값을 제공한다.

대표도



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탐, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터어키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 모잠비크

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탐, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물(24)을 포함하되,

상기 제 1 형광물질과 상기 제 2 형광물질 각각은 호스트 황화물 재료(host sulphide material) 및 희토류 도펀트(rare earth dopant)를 포함하고 공통 발광 다이오드(22)에 의해 여기될 수 있으며,

상기 제 1 형광물질은 Eu^{2+} 도핑된 디오갈레이트(thiogallate)인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 형광물질의 상기 희토류 도펀트는 Eu^{2+} 및 Ce^{3+}로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 형광물질의 호스트 황화물 재료는 CaS, SrS 및 디오갈레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 형광물질 및 상기 제 2 형광물질의 디오갈레이트는 $SrGa_2S_4$인 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 형광물질은 녹색 형광물질이고, 상기 제 2 형광물질은 적색 형광물질인 조성물.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 제 1 형광물질은 $SrGa_2S_4$:Eu인 조성물.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 제 2 형광물질은 SrS:Eu 및 CaS:Eu로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 형광물질 및 상기 제 2 형광물질의 상기 희토류 도펀트들은 0.1 몰% 내지 8 몰%의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 형광물질의 상기 희토류 도펀트는 2 몰% 내지 4 몰%의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 제 2 형광물질은 SrS 호스트 재료를 포함하고, 상기 제 2 형광물질의 상기 희토류 도펀트는 0.3 몰% 내지 0.8 몰%의 농도로 존재하는 조성물.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 공통 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드인 조성물.

청구항 15

삭제

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 15㎛ 미만의 알갱이 크기를 갖는 미립자인 조성물.

청구항 17

삭제

청구항 18

각각이 호스트 황화물 재료 및 희토류 도펀트를 포함하는 제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물(24)을 포함하되,

상기 제 1 형광물질은 발광 다이오드(22)에 의해 여기될 수 있고,

상기 제 2 형광물질은 상기 제 1 형광물질의 방출에 의해 여기될 수 있으며,

상기 제 1 형광물질은 Eu^{2+} 도핑된 디오갈레이트인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

제 14 항에 있어서,

상기 각각의 형광물질은 450㎚ 내지 480㎚의 파장에서 복사선에 의해 여기될 수 있는 조성물.

청구항 31

광 패턴(26)을 방출하는 발광 다이오드(20)와,

제 1 항, 제 2 항, 제 6 항 내지 제 14 항, 제 16 항, 제 18 항 또는 제 30 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하되,

상기 조성물은 상기 광 패턴(26)으로 배치되는 장치.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 발광 다이오드는 450㎚ 내지 480㎚의 파장으로 방출하는 장치.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 장치는 램프인 장치.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 램프는 백색 램프인 장치.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 램프는 2700K 내지 8000K의 색 온도에서 적어도 70의 색 랜더링 지수(Ra)를 갖는 복사선을 방출할 수 있는 장치.

청구항 36

제 35 항에 있어서,

상기 램프는 2700K 내지 8000K의 색 온도에서 적어도 80의 색 랜더링 지수(Ra)를 갖는 복사선을 방출할 수 있는 장치.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

상기 램프는 2700K 내지 8000K의 색 온도에서 적어도 90의 색 랜더링 지수(Ra)를 갖는 복사선을 방출할 수 있는 장치.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 2개의 형광물질의 혼합물 및 여기 에너지 소스용 발광 다이오드를 포함하는 3색 램프에 관한 것으로써, 특히 백색광을 발생하는 적색 형광물질 및 녹색 형광물질의 혼합물과 청색 LED를 채용한 램프에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 특히 백색광의 생성시에 형광 장치에서 효율 및 색 품질을 개선하기 위하여 새로운 형광물질 조성물을 생성할 지속적인 필요성이 있다. 형광물질은 여기 에너지(일반적으로 방사 에너지)를 흡수하여 일정 시간 동안 저장할 수 있는 형광 재료(luminescent materials)이다. 그 저장된 에너지는 초기 여기 에너지와는 다른 에너지의 복사선으로써 방출된다. 예컨대, "다운 변환(down-conversion)"은 그 방출된 복사선이 초기의 여기 복사선보다 양자 에너지를 적게 갖는 상황을 나타낸다. 따라서, 그 에너지 파장은 효율적으로 증가하고, 이러한 증가는 "스토키 쉬프트(Stokes shift)"라 한다. "업 변환(Up-conversion)"은 그 방출된 복사선이 상기 여기 복사선보다 큰 양자 에너지를 갖는 상황을 나타낸다("안티 스토키 쉬프트)(Anti-Stokes shift).

<3> 형광물질 기반 디바이스에서 효율 및 색상 품질의 개선은 지속적으로 이루어져 왔다. "효율"은 여기 에너지로써 초기에 제공된 복수의 광자와 방출된 광자간의 비율과 관련이 있다. 비효율적인 변환은 에너지의 적어도 일부분이 비 복사 공정에 의해 소비될 때 발생한다. 색 "품질"은 복수의 다른 등급 시스템에 의해 측정될 수 있다. "색도"는 색조 및 포화에 의한 색을 정의한다. "CIE"는 커미션 인터내셔날 델 이클레러지(국제 조명 위원회)에 의해 구현된 색도 좌표 시스템이다. 상기 CIE 색도 좌표는 "1931 CIE" 색상 공간내의 색을 정의하는 좌표이다. 이러한 좌표는 x, y, z축으로써 정의되고, 3개의 3자극값의 합에 대한 3개의 표준 원색[X, Y, Z(3자극값)]의 비율이다. CIE 표는 3자극값 대 그 합의 x, y, z 비율의 플롯을 포함한다. 축소된 좌표(x, y, z)가 1을 증가시키는 상황에서는, 통상적으로 2차원 CIE(x,y) 플롯이 이용된다.

<4> 백색 유형의 색은 상관된 색 온도(CCT)에 의해 설명될 수 있다. 예컨대, 금속이 가열되면, 그 결과 초기에 붉은 색을 발산하는 광이 방출된다. 상기 금속을 가열하여 온도가 상승함으로써, 그 방출된 광은 적색 광에서 시작하여 백색광으로 전이되고, 궁극적으로 푸른빛을 띤 백색광으로 전이되는 높은 양자 에너지로 전이된다. 흑체 라디에이터로서 알려진 표준 객체 상에서 이러한 색의 변경을 판정하기 위한 시스템이 개발되었다. 온도에 따라, 이러한 흑체 라디에이터는 백색 복사선을 방출할 것이다. 이러한 백색 복사선의 색깔은 CIE 색도표에서 설명될 수 있다. 따라서, 평가될 광원의 상관형 색 온도는 흑체 라디에이터가 광원의 색도와 가장 비슷한 색도를 발생하는 온도이다. 색 온도 및 CCT는 켈빈 온도로 표현된다.

<5> 색 랜더링 지수(color redering index)(CRI)는 가시적인 실험에 의해 설정된다. 평가되는 광원의 상관형 색 온도가 판정된다. 8개의 표준 색 샘플은, 우선, 광원에 의해 조사된 다음, 동일한 색 온도를 갖는 흑체로부터의 광에 의해서 조사된다. 표준 색 샘플이 색을 변경하지 못하면, 그 광원은 이론적으로 완전한 특정 CRI 값인 100을 갖는다. 일반적인 색 랜더링 지수를 "Ra"라 하며, 이것은 모든 8개의 표준 색 샘플의 CRI들의 평균이다.

<6> 보다 오래된 백색 램프는 광파장 범위에 걸쳐 광을 방출시키는 것을 포함하였다. 백색 유형의 색은 2개 또는 3

개의 다른 색과의 혼합에 의해 모의 실험될 수 있다는 것을 알았다. 여기서, 각각의 방출은 상대적으로 좁은 파장 범위를 포함한다. 이러한 램프들은 개별적인 적, 녹, 청 광원의 방출 특성(방출 에너지 및 세기)이 개별적으로 조정될 수 있기 때문에 백색을 조작하기 위해서 많은 제어를 해야할 여지가 있었다.

<7> 예를 들어, 2색 램프는 한 개의 형광물질 및 여기 에너지원을 포함한다. 형광물질에 의해 방출된 광은 여기원으로부터의 비흡수광과 결합하여 백색 유형의 색을 발생한다. 형광 램프의 다른 개선점은, 높은 효율의 백색광으로 되는 3개의 다른 광 색(즉, 3색 램프)을 포함한다. 예를 들어, 3색 램프는 청, 녹 및 적색 광 방출 형광물질을 포함한다. 다른 이전의 3색 램프는 2개의 형광물질(녹색 형광물질 및 적색 형광물질)로부터 발생된 광의 결합 및 수은 플라즈마 여기원으로부터 발생된 비흡수광을 포함한다.

<8> 그러나, 수은 플라즈마 여기원을 포함하는 이전의 3색 램프는 (1) 에너지 이온으로 가스 방전을 할 수 있는 고전압에 대한 필요성, (2) 고 에너지 UV 양자의 방출 및 (3) 짧은 수명과 같은 많은 단점을 제공한다. 따라서, 이러한 결함을 극복하는 장치가 지속적으로 필요하다.

<9> 최종적으로, 형광물질 조성물 및 이러한 조성물의 혼합물을 노출시켜, 특히 3색 백색 램프에서 개선된 효율, (예컨대, 높은 색 랜더링 지수에 의해 측정된) 색 랜더링 및 루미넌스(강도)를 포함하는 개선된 특성을 제공하기 위한 끊임없는 과제가 있다.

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명의 일 측면은 제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 각 형광물질은 호스트 황화물 재료 및 희토류 도펀트를 포함하고, 각 형광물질은 통상의 발광 다이오드에 의해 여기될 수 있다.

<11> 본 발명의 다른 측면은 제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 각 형광물질은 호스트 재료 및 희토류 도펀트를 포함한다. 상기 제 1 형광물질은 상기 발광 다이오드에 의해 여기될 수 있고, 제 2 형광물질은 상기 제 1 형광물질의 방출에 의해 여기될 수 있다.

<12> 본 발명의 또 다른 측면은 광의 패턴을 방출하는 발광 다이오드를 포함하는 장치를 제공한다. 그 장치는 제 1 및 제 2 형광물질의 혼합물을 포함하는 조성물을 포함한다. 각 형광물질은 호스트 황화물 재료와 희토류 도펀트를 포함하고, 그 조성물은 광 패턴으로 배치된다.

<13> 본 발명의 다른 측면은 형광물질에 여기 복사선을 제공하는 청색 발광 다이오드와 녹색 형광물질을 포함하는 장치를 제공한다.

<14> 본 발명의 다른 장점, 신규한 특성 및 목적은 축척으로 도시된 것은 아닌 첨부한 도면을 토대로 발명의 상세한 설명으로부터 이해할 수 있을 것이다. 도면에 있어서, 여러 도면에 도시된 각각의 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 단일 참조 번호로 표시된다. 명확성을 위해, 모든 도면에 모든 구성 요소가 라벨링되지는 않으며, 당업자가 본 발명을 이해하는데, 본 발명의 각 실시예의 모든 구성 요소에 대한 설명이 필요한 것은 아니다.

실 시 예

<18> 공통 발광 다이오드(LED)에 의해 여기할 수 있는 특정 적색 및 녹색 형광물질을 채용한 본 발명의 3색 램프는 이전의 형광 램프보다 우수한 색 랜더링을 가진 높은 효율의 백색 광을 이룰 수 있다.

<19> 본 발명의 일 측면은 제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물을 포함하는 조성물을 제공한다. 각각의 형광물질은 공통 발광 다이오드, 즉 하나의 발광 다이오드에 의해 여기될 수 있고, 개별적인 에너지원이 각각 필요한 형광물질과는 다르게, 두 형광물질을 여기하는데 이용된다.

<20> 본 발명의 장점은 여기원으로써 LED를 사용하는 것을 포함한다. LED는 도핑된 반도체 영역간에 p-n 접합을 가진다. 전류를 인가하면, 전자와 정공이 p-n 접합을 가로질러 흘러 전자와 정공의 재결합에 의해 복사에너지가 방출되기에 충분한 에너지가 존재할 수 있다. 다른 여기 에너지원에 비해 LED는 크기가 작고, 전력 소비가 작으며, 수명이 길고, 방출된 열에너지의 양이 작다는 장점이 있다. 또한, LED는 크기를 작게 하여 장치를 소형화할 수 있다.

<21> 일 실시예에 있어서, 상기 공통 LED는 청색 LED이다. 다른 광원보다도, 여기 복사선으로서 청색 광을 사용하면 가시광으로의 변환 효율이 높은 장점이 있다는 것을 알았다. 일 실시예에서, 각 형광물질은 약 450㎚ 내지 480㎚의 파장으로 복사선을 방출하는 공통 LED에 의해 여기될 수 있다. 색 랜더링이 450㎚ 이하의 여기 에너지에서

감소하는 반면, 형광물질에 의한 흡수는 480㎚ 이상의 여기 에너지에서 감소함을 알게 되었다. 전술한 에너지 범위에서 복사선을 방출하는 청색 LED는, 예를 들어, (In, Ga)N 다이오드이다.

<22> 청색 광원은, UV 여기원에 비해, 청색광에 의해 여기되는 적색 형광물질 및 녹색 형광물질에 대하여 전력 효율이 증가된다는 점에서 고유의 장점을 제공할 수 있다. 현재의 형광물질 재료는 이전 장치의 형광물질보다 낮은 스토크 쉬프트를 요구한다. 예컨대, 종래의 특정 3색 형광 램프는 약 4.9V에서 중심을 가진 UV 방출을 제공하는 수은 플라즈마를 포함한다. 이러한 UV광은 청색, 적색 및 녹색 형광물질을 여기시킴으로써 결과하는 방출 스펙트럼이 대략 2.8 eV(비흡수광), 2.3 eV(녹색) 및 2.0 eV(적색)의 에너지에서 최대의 강도를 나타내도록 한다. 이러한 상황에서는 큰 스토크 시프트가 수반된다. 그러나, 전력 효율은 여기 및 방출 양자들의 양자 에너지의 차이인 양자 결함에 의해 제한된다. 따라서, 상술한 예시의 경우, 녹색광의 전력 효율은 평균 (4.9 eV-2.3 eV)/4.9 eV = 53% 이다. 반대로, 대략 2.7 eV(~460㎚)로 방출하는 청색 LED에 의해 여기된 녹색(2.3 eV) 및 적색(2.0) 형광물질은 보다 작은 스토크 쉬프트 및 양자 결함을 발생하며 그에 따라 전력 효율이 커진다.

<23> 형광물질은 호스트 재료 및 도펀트 이온을 포함한다. 통상적으로, 호스트 재료는 도펀트 이온이 격자 이온을 대신하는 무기(inorganic)의 이온 격자 구조("호스트 격자")를 갖는다. 도펀트는 여기 복사선을 흡수할 때 광을 방출할 수 있다. 이상적인 도펀트는 여기 복사선을 강하게 흡수하여 이러한 에너지를 방출된 복사선으로 효율적으로 변환한다. 일 실시예에 있어서, 상기 도펀트는 희토류 이온이다. 희토류 이온은 4f-4f 천이, 즉 f 궤도 에너지 레벨을 수반하는 전자 천이를 통해 복사선을 흡수하고 방출한다. f-f 천이가 양자 기계적으로 방해를 받아 방출 강도가 약해지면, Eu^{2+} 또는 Ce^{3+} 등의 특정 희토류 이온이 허용된 4f-5d 천이를 통하여(d 궤도/f 궤도 혼합을 통해) 복사선을 강하게 흡수하고 결과적으로 높은 방출 세기를 발생함을 알게 된다.

<24> 특정 도펀트가 방출되면 도펀트 이온이 잔류하는 호스트 격자에 따라 에너지가 시프트될 수 있다. 따라서, 본 발명의 이러한 특징은 특정 희토류 도펀트가, 적합한 호스트 재료에 포함될 때, 청색광을 가시광으로 효율적으로 변환시킨다는 점에 있다. 일 실시예에서, 상기 제 1 및 제 2 형광물질은 호스트 황화물 재료, 즉 황화물 이온을 포함하는 격자를 포함한다. 바람직한 호스트 황화물 재료는 CaS, SrS 및 $SrGa_2S_4$ 등의 티오갈레이트(thiogallate)를 포함한다.

<25> 본 발명의 다른 장점은 상대적으로 협소한 선폭의 하나의 공통 청색 에너지원에 의해 여기할 수 있는 형광물질 혼합물을 제공함으로써, 2개의 다른 에너지 범위(예컨대, 적색 및 녹색)에서 광을 방출한다는 것이다. 적절한 형광물질을 제공하기 위한 방식이 본 명세서에 개시된다. 일 실시예에 있어서, 도펀트는 제 1 및 제 2 형광물질에서와 동일하다. 두 형광물질의 적색 및 녹색 방출은, 적절한 호스트 재료를 선택함으로써 튜닝될 수 있다. 일 실시예에서, 녹색 형광물질은 $SrGa_2S_4$: Eu 이다, 다른 실시예에 있어서, 적색 형광물질은 SrS:Eu 및 CaS:Eu로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

<26> 도 1은 460㎚ 하나의 공통 (In, Ga) LED에 의해 여기될 수 있는 동일한 도펀트를 갖는 2개의 다른 형광물질로부터의 방출 스펙트럼의 오버레이를 나타낸 도면이다. 형광물질은 밀봉재내의 혼합물로써 제공된다. 스펙트럼은 1의 강도로 정규화된다. 스펙트럼 2는 ~460 ㎚에서 최대의 강도를 갖는 청색 LED의 방출에 대응하고, 스펙트럼(4)은 ~520 ㎚에서 최대의 세기를 갖는 녹색 형광물질 재료, 즉 $SrGa_2S_4$: Eu에서의 방출에 대응하고, 스펙트럼(6)은 ~620 ㎚에서 최대의 강도를 갖는 적색 형광물질 재료, 즉 SrS:Eu 에 대응한다.

<27> 선택적으로, 제 1 및 제 2 형광물질은 다른 도펀트를 가질 수 있다. 동일한 호스트 재료가 이용될 수 있고, 또는 제 1 및 제 2 형광물질이 다른 호스트 재료를 가질 수 있다. 당업자라면 약 450㎚ 및 480㎚사이의 복사선에 의해 여기될 수 있는 형광물질을 선택하고, 그들이 적색 또는 녹색 광을 방출하는지 여부를 관찰함으로써 잠재적인 형광물질 후보를 스크린할 수 있을 것이다.

<28> 일 실시예에서, 상기 호스트 격자내에 존재하는 도펀트 양은 약 0.1 몰% 내지 8 몰% 이다. 도펀트의 바람직한 양은 호스트 격자의 유형에 의존할 수 있다. 예컨대, $SrGa_2S_4$ 의 도펀트 농도는 약 2 몰% 내지 4 몰%인 것이 바람직하지만, SrS의 도펀트 농도는 약 0.3 몰% 내지 0.8 몰% 인 것이 바람직하다.

<29> 또한, 본 발명은 제 1 형광물질이 LED원에 의해 여기되고, 상기 제 1 형광물질의 방출이 제 2 형광물질을 여기시킬 수 있는 다른 3색 시스템과 관련이 있다. 따라서, 본 발명의 다른 특징은 제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물을 제공하는 데, 각각의 형광물질은 호스트 재료 및 희토류 도펀트를 포함한다. 제 1 형광물질은 발광 다이오드에 의해 여기될 수 있고, 제 2 형광물질은 제 1 형광물질의 방출에 의해 여기될 수 있다. 일 실시예에 있어서, LED는 청색 LED이다. 제 1 형광물질은 적색 형광물질(제 2 형광물질)를 여기할 수 있게 방출하는 녹색

형광물질일 수 있다.

<30> 이러한 측면에 의해 단지 하나의 형광물질이 LED에 의해 여기될 수 있는 경우에 하나의 LED 소스만을 사용할 수 있게 된다.

<31> 본 발명의 다른 특징은 이전에 기술된 바와 같은 형광물질 혼합물 및 발광 다이오드를 포함하는 장치를 제공한다. LED는 국부적인 광 패턴을 방출하는데, 그 패턴은 광의 체적 또는 면적을 정의한다. 제 1 형광물질 및 제 2 형광물질의 혼합물을 포함하는 조성물은 상기 광 패턴으로 배치된다. 각 형광물질은 이전에 기술된 조성물 및 농도를 갖는 호스트 황화물 및 희토류 도펀트를 포함한다. 이러한 배치에 의해 LED로부터 방출된 광이 (1) 상기 조성물에 의해 흡수되고, (2) 색 랜더링의 양호한 균질성이 만들어지도록, 형광물질 혼합물로부터 방출된 광과 효율적으로 혼합된다. 이러한 배치는 여러 광원의 원하지 않는 "디믹싱(demixing)"을 제거한다. 디믹싱은 LED 및 형광물질 혼합물에 의해 장치로부터 복사선의 일부분이 방출될 때 발생한다. 즉, 다른 광 구성 요소의 최소의 혼합이 있다.

<32> 일 실시예에 있어서, 장치는 램프이다. 일 실시예에 있어서, 램프는 백색 광을 방출한다. 이러한 실시예에 있어서, 제 1 형광물질은 녹색 형광물질이고, 제 2 형광물질은 적색 형광물질인데, 그 백색은 녹색광 및 적색광을 LED에 의해 제공된 비흡수 청색광과 효율적으로 혼합함으로써 수행된다. 일 실시예에 있어서, 형광물질 혼합물을 함유하는 램프는 휴렛 패커드의 5㎜ LED 램프 고안을 포함한다.

<33> 본 발명의 백색광 램프는 색 랜더링 특성이 이전의 백색 램프의 랜더링 특성보다 훨씬 우수하다는 장점이 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 램프는 약 2700K 내지 8000K의 색 온도에서 적어도 약 60의 색 랜더링 지수(Ra), 바람직하게는 적어도 약 70의 Ra, 더욱 바람직하게는 적어도 약 80의 Ra 및 더더욱 바람직하게는 적어도 약 90의 Ra를 갖는 복사선을 방출할 수 있다.

<34> 도 2는 460㎚의 청색(In, Ga)N LED에 의해 여기된 $SrGa_2S_4$: Eu 및 SrS:Eu 의 혼합물을 구비한 3색 램프의 방출 스펙트럼의 모의 실험도이다. 방출 강도 또는 발산도는 세로 축에 표시된다. 이러한 시스템은 광범위한 색 온도의 우수한 색 랜더링 특성을 나타낸다. 스펙트럼(10)(3000K), 스펙트럼(12)(3800K) 및 스펙트럼(14)(4400K)은 94의 Ra에 대응하는 반면, 스펙트럼(16)(4900K)은 92의 Ra에 대응한다. 백색 LED에 대해 90보다 큰 Ra값은 이전에는 관찰되지 않았다. 본 발명의 특징은 형광물질의 각 분량을 혼합하고, 이러한 원하는 모의 실험된 스펙트럼을 근사하게 정합하기 위하여 청색 LED로 이러한 형광물질을 조사한다는 것이다.

<35> 장치의 각 광원의 광학 특성을 변경함으로써, 그 장치는 특정 애플리케이션에 따라 원하는 특성을 갖도록 설계될 수 있다. 예컨대, 특정 장치는 세기가 강한 광을 발생하는 데 필요하고, 적합한 색 랜더링만이 필요할 수 있는 반면, 다른 애플리케이션은 효율성 있는 비용으로 높은 색 랜더링 특성을 요구할 수 있다. 대안적으로, 색 랜더링은 효율을 보다 높이기 위하여 희생될 수 있다. 예컨대, 효율의 50% 증가는 Ra를 약 60으로 감소시킴으로써 성취될 수 있다. 그러한 특성은 각 광원의 상대적인 전원 비율을 변경함으로써 가변할 수 있다. "전원 비율"은 최종 광 색을 제공하는 각 광원으로부터의 광 비율이다. 광 비율은, 예를 들어, 장치내의 형광물질 재료의 상대적인 양을 변경하거나, 도펀트 농도를 변경하거나, 호스트 격자 또는 도펀트를 변경하는 것에 의해 가변할 수 있다.

<36> 최적의 색 랜더링 특성이 달성되는 한, 형광물질 혼합물이 2개 이상의 형광물질을 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

<37> 일 실시예에서, 장치는 형광물질 조성물을 밀봉하는 중합체를 포함한다. 이러한 실시예에서, 형광물질 혼합물은 밀봉시에 높은 안정 특성을 나타낸다. 바람직하게, 중합체는 큰 광 산란을 명확하게 광학적으로 방지한다. 중합체는 에폭시 및 실리콘으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 다양한 중합체는 5㎜ LED 램프를 만드는 LED 산업에 공지되어 있다. 밀봉은 중합체 선구 물체(precursor)인 액체에 형광물질 혼합물을 부가함으로써 실행될 수 있다. 예컨대, 형광물질 혼합물은 분말일 수 있다. 형광물질 입자를 중합체 선구 물체 액체에 도입하여 슬러리를 형성한다(즉, 입자의 부유). 중합화시, 형광물질 혼합물은 밀봉에 의해 적소에 확실하게 고정된다. 일 실시예에 있어서, 조성물 및 LED는 중합체내에 밀봉된다.

<38> 형광물질 알갱이 크기(형광물질 입자의 평균 직경)의 역활이 완전히 이해되지 않더라도, 중량 비율은 특정 알갱이의 크기에 따라 가변할 것이다. 바람직하게, 알갱이 크기는 15㎛미만이고, 더욱 바람직하게는 약 12㎛ 미만이되어, 형광물질을 배치하는 장치의 클로깅(clogging)을 피한다. 일 실시예에 있어서, 각 형광물질 유형의 알갱이 크기는 가변한다. 특정 실시예에 있어서, $SrGa_2S_4$: Eu의 알갱이 크기는 약 10㎛ 미만이고, SrS:Eu의 알갱이

크기는 약 12㎛ 미만이다. 그러나, 다른 장치에서는 알갱이가 큰 것이 마련될 수 있다.

<39> 상기 LED로부터 방출된 비흡수광이 색 랜더링에 기여하더라도, 비흡수광은 때때로 상기 형광물질로부터 방출된 광과 혼합 없이 벗어나서, 장치의 전체 효율을 줄인다. 따라서, 일 실시예에 있어서, 상기 LED 및 조성물은 반사기 컵 내에 위치된다. 반사기 컵은 반사 재료로부터 마련된 디프레션(depression) 또는 리세스(recess)일 수 있다. 반사기 컵에 LED 및 형광물질 입자를 위치시킴으로써, 비흡수/비혼합 LED 방출광은 형광물질 입자에 역반사되어 결국에는 흡수되거나 상기 형광물질로부터 방출된 광으로 혼합될 수 있다.

<40> 도 3은 본 발명의 장치의 개략도이다. 램프(20)는 LED(22)를 포함한다. LED(22)는 반사기 컵(28)내에 위치된다. LED(22)는 선(26)으로 표시된 패턴으로 광을 방출한다. 형광물질 혼합물(24)은 그 패턴(26)으로 배치된다. LED(22)에 의해 방출된 일부의 비흡수광이 반사기 컵(28)의 벽으로부터 반사되어 형광물질 혼합물(24)로 되돌아갈 수 있음을 알 수 있을 것이다. 이러한 예에서, 반사기 컵(28)은 초기 광 패턴에 의해 이전에 커버되지 않은 공간으로 광이 반사되는 경우(예를 들어, 파라볼릭 반사기의 경우) 광 패턴(26)을 수정할 수 있다. 당업자라면 혼합물(24)에 되돌아가는 광의 반사를 최적화하거나, LED(22)의 배치를 최적화하는 형상으로 반사기 컵(28)을 제공하여 광 패턴에 효율적인 변환을 제공할 수 있다. 예컨대, 반사기 컵(28)의 벽은 파라볼릭일 수 있다.

<41> 본 발명의 다른 특징은 녹색 LED에 대안적인 고안을 제공한다. 녹색 LEDs는 최근에 개발되었다. 그러나, 현재의 녹색 LED는 청색 LED보다 더욱 비효율적이다. 또한, 녹색 LED로부터 방출된 복사선은 온도의 증가에 따른 파장 시프트를 나타내는데 이것은 원하지 않는 특성이다.

<42> 따라서, 본 발명의 이러한 특성은 녹색 형광물질, 및 형광물질에 여기 복사선을 제공하는 청색 발광 다이오드를 포함하는 장치를 제공한다. 다운 변환의 장점을 취함으로써, 청색광은 녹색 형광물질을 통하여 녹색광으로 변환될 수 있다. 이러한 장치는 청색 LED에 상당한 효율을 제공하고 온도의 증가에 따라 복사선 시프트를 최소화하는 것과 같이 녹색 LED의 단점을 제거하면서, 녹색 LED에 필적한다. 일 실시예에 있어서, 녹색 형광물질은 $SrGa_2S_4$: Eu 이다. ~575 lm/W의 높은 발광 등가값은 약 535㎚의 최대 파장에서 이러한 형광물질을 이용하여 성취될 수 있는데, 이것은 다른 녹색 LED 또는 다른 것보다 훨씬 우수하다. 여기 복사선의 높은 흡수는 효율 및/또는 색 포화를 방해할 수 있는 청색 LED 복사선의 상당량을 제거하는 데 적합하다.

<43> 본 발명의 다른 실시예의 기능 및 장점은 아래의 예로부터 더욱 이해될 것이다. 다음과 같은 예는 본 발명의 장점을 도시하지만, 본 발명의 범위를 예시하는 것을 아니다.

<44> 예 1 : $SrGa_2S_4$: Eu 및 SrS:Eu 형광물질 혼합물의 준비

<45> $SrGa_2S_4$: Eu는 P.Benalloul, et al., J.Alloys compounds 227(1998)의 방법과 거기에 인용된 참조 문헌에 의해 생성되었다.

<46> 2개의 형광물질의 분말은 액체 중합체 선구 물체로 3색의 원하는 파워 비율에 대응하는 가중량으로 섞어진다. 바람직한 중합체 선구 물체는 5㎜ LED 램프, 즉 "Hysol ST"용 표준 선구 물체이다.

<47> 예 2 : 파워 비율을 조정

<48> 이러한 예는 소정의 상관된 다른 색 온도에서 파워 비율을 조정하는 방법을 나타낸 것으로, 이러한 파워 비율은 표 1에 목록된다. (In, Ga)N LED, 녹색 ($SrGa_2S_4$: Eu) 및 적색(SrS:Eu) 방출 형광물질의 공지되거나 측정된 스펙트럼으로부터 시작하면, 최적의 CCT/CRI 값을 도출하는 소정의 스펙트럼을 획득하기 위해 각 색의 파워 비율에 대해 제 1 근사가 이루어진다. 이것은 2개의 형광물질의 각 가중치의 최적의 평가를 실행함으로써 통상 성취된다. 혼합물이 준비된 다음, 그 혼합물은 LED에 의해 조사된다. 이러한 예로서, 복사선의 파장은 460㎚이다. 그 다음, 시행 스펙트럼이 얻어진다.

<49> 제 1 시행 스펙트럼이 원하는 스펙트럼의 CCT/CRI 값을 성취하지 못하면, 소량의 적절한 형광물질이 부가될 수 있고 새로운 시행 스펙트럼이 성취될 수 있다. 이러한 단계는 시행 스펙트럼이 원하는 스펙트럼에 근접하게 일치할 때 까지 반복된다.

<50> 표 1은 3개의 구성 요소, 즉, LED, $SrGa_2S_4$: Eu 및 SrS:Eu의 스펙트럼을 파워 비율에 대응하는 각 계수에 부가함으로써 생성된다. 합성 스펙트럼이 얻어진다. 합성 스펙트럼은 CCT 및 CRI 값을 계산하는 CIE 추천 소프트웨어(예컨대, CIE 13.3-1995)를 이용하여 평가된다, 이러한 절차에 의해서, 원하는 CCT/CRI가 소정의 스펙트럼으

로 변환된다. CCT 및 Ra가 허용 공차 내에서의 기대치와 일치하지 않으면, 제 2 반복이 수행되어 체계적인 방법으로 파워 비율을 수정한다. 후속하는 반복은 수치적 최적화에 의해 성취될 수 있고, 예컨대, Simplex or Variable Metric 방법은 상기 절차를 자동화하는데 이용될 수 있다.

<51> 표 1은 예1의 형광물질 혼합물에 대한 파워 비율을 도시한다.

표 1

<52>

색 온도(K)	$SrGa_2S_4$: Eu(녹색)	SrS:Eu(적색)	LED(청색)
2700	28	61	11
3000	32	55	13
4000	34	45	21
5000	35	39	26
6400	37	31	32
8000	34	29	37

<53> 상기 결과로 방출된 광의 발광 등가는 약 310(±4)Im/W이다.

<54> 예 3: 5㎜ LED 램프

<55> 본 발명의 램프에 대한 일예는 여기에 기술된다. $SrGa_2S_4$: Eu의 7.6 wt% 및 SrS:Eu의 10.4 wt%의 형광물질 혼합물을 포함하는 Hysol ST 슬러리는 휴렛 패커드의 5㎜ 램프 고안의 반사기 컵에 배치된다. $SrGa_2S_4$: Eu의 평균 입자 크기는 약 9㎛이고, SrS:Eu의 평균 입자 크기는 약 11.5㎛ 이다. 460㎚의 여기 복사선, 4000K의 CCT 및 91의 CRT를 갖는 청색(In, Ga)N LED를 이용하여 성취되었다.

<56> 당업자라면 본 명세서에 목록된 모든 파라메타가 예시적인 것이며, 실제 파라메타는 본 발명의 방법 및 장치가 이용되는 특정 응용에 좌우됨을 알 것이다. 따라서, 상술한 실시예가 예시적으로 나타내고, 첨부한 청구 범위 및 그의 등가물의 범주내에서, 본 발명이 특정적으로 기술된 것과 다른 방법으로 실시될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

도면의 간단한 설명

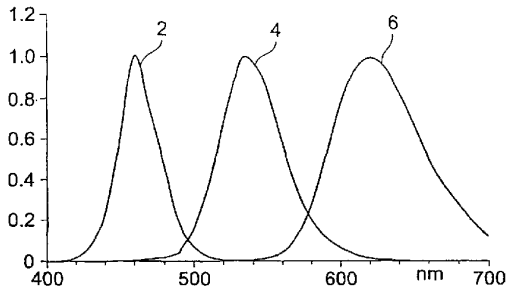
<15> 도 1은 460㎚의 청색 LED에 의해 여기될 시에 $SrGa_2S_4$: Eu 및 SrS:Eu의 정규화 스펙트럼의 오버레이를 도시한 도면.

<16> 도 2는 다른 색 온도에서 460㎚의 청색 LED에 의해 여기될 때 $SrGa_2S_4$: Eu 및 SrS:Eu의 혼합물의 스펙트럼의 모의 실험도.

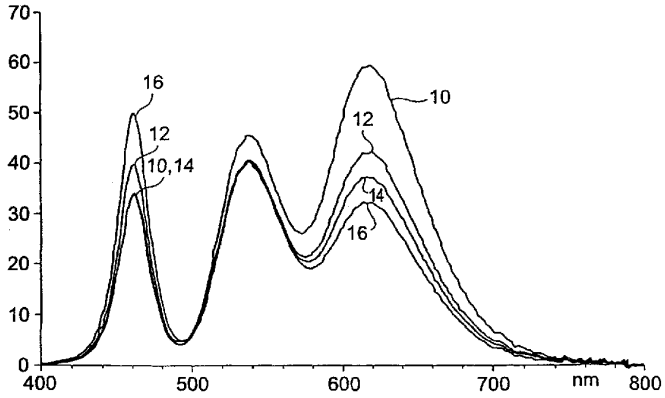
<17> 도 3은 LED에 의해 방출된 광 경로에 위치한 2 형광물질 혼합물을 포함하는 3색 램프의 개략도.

도면

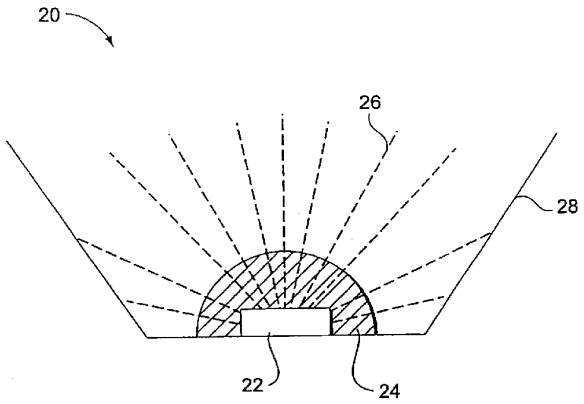
도면1



도면2


70
60
50
40
30
20
10
0
400
500
600
700
800
nm
16
12
10,14
10
12
14
16

도면3


20
26
28
22
24

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020027538 A
(43)Date of publication of application: 13.04.2002

(21)Application number: 1020027001784
(22)Date of filing: 08.02.2002
(30)Priority: 09.06.2000 DE2000 10028266

(71)Applicant: PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FUER ELEKTRISCHE GLUEHLAMPEN MBH
OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

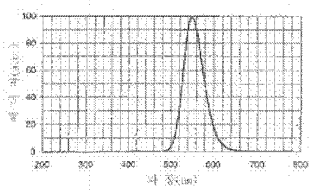
(72)Inventor: ELLENS ANDRIES
KOBUSCH MANFRED
ROSSNER WOLFGANG

(51)Int. Cl C09K 11/64

(54) HIGHLY EFFICIENT FLUORESCENT MATERIAL

(57) Abstract:

The invention relates to a fluorescent material from the class of thiometallates, preferably thiogallates. The thiometallate is composed according to the formula (AS)*w(B2S3), A being at least one divalent cation from the group Mg, Ca, Sr and B being at least one trivalent cation from the group Al, Ga, Y. The factor W can lie in the range 0.8 <= w <= 0.98 or in the range 1.02 <= w <= 1.2.



copyright KIPO & WIPO 2007

Legal Status
Date of request for an examination (00000000)
Notification date of refusal decision ( )
Final disposal of an application (withrawal)
Date of final disposal of an application (20060608)
Patent registration number ( )
Date of registration ( )
Number of opposition against the grant of a patent ( )
Date of opposition against the grant of a patent ( )
Number of trial against decision to refuse ( )
Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 11/64

(11) 공개번호 특2002-0027538
(43) 공개일자 2002년04월13일

(21) 출원번호 10-2002-7001784
(22) 출원일자 2002년02월08일
번역문 제출일자 2002년02월08일
(86) 국제출원번호 PCT/DE2001/02130
(86) 국제출원출원일자 2001년06월07일
(87) 국제공개번호 WO 2001/95400
(87) 국제공개일자 2001년12월13일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 10028266.0 2000년06월09일 독일(DE)

(71) 출원인 파텐트-트로이한트-게젤샤프트 퓌어 엘렉트리쉐 글뤼람펜 엠베하
타실로 다우너 ; 랄프 프레준 ; 요아힘 베르너
독일 데-81543 뮌헨 헬라브루너 슈트라쎄 1
오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하 운트 코. 오하게
추후보정
독일 데-93049 레겐스부르크 베르너베르크슈트라쎄 2

(72) 발명자 엘렌스,안드리스
독일81735뮌헨호팡어슈트라쎄133
코부쉬,만프레드
독일81739뮌헨루돌프-초른-슈트라쎄4
로스너,볼프강
독일83607홀쯔키르헨데칸-임밍어-슈트라쎄25

(74) 대리인 남상선

심사청구 : 없음

(54) 고효율 형광물질

요약

본 발명은 티오철산염류의 형광물질, 바람직하게는 티오갈산염류의 형광물질에 관한 것이다. 상기 티오철산염은 (AS)•w(B_2S_3)의 공식에 일치하도록 구성되는데, 상기 공식에서 A는 Mg, Ca 및 Sr 그룹에서 선택된 하나 이상의 2가의 양이온이며, 상기 B는 Al, Ga 및 Y 그룹에서 선택된 하나 이상의 3가의 양이온이며, 상기 인수 w는 $0.8 \leq w \leq 0.98$의 범위내에 있거나 또는 $1.02 \leq w \leq 1.2$의 범위내에 있을 수 있다.

대표도
도 1

명세서

기술분야

본 발명은, 청구항 제 1 항의 서문에 따른, 티오철산염류의 형광물질에 관한 것으로써, 상기 티오철산염은 일반식 $AB_2S_4:D^{2+}$ 에 근거하며,상기 일반식에서 A는 Mg, Ca 및 Sr로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 2가(二價)의 양이온이며, 상기 B는 Al, Ga 및 Y로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 3가의 양이온이며, 상기 도핑제/활성제 D는 유로퓸 및/또는 세륨이다. 2가의 양이온 A의 함량은 첨가되는 활성제 D의 함량 t만큼 감소한다. 특별히 여기서는 녹색의 스펙트럼영역에서 빛을 방사하는 티오갈산염이 해당된다. 이 경우에 상기 형광물질의 조성은, 2가의 이온 A 대 3가의 이온 B의 몰비가 일반 실험식 AB_2S_4와 정확하게는 일치하지 않도록, 즉 A:B = 1:2의 비율에 일치하지 않도록 구성된다.

배경기술

US 3 639 254호 및 US 5 834 053호에 이미 공지되어 있는 티오갈산염의 방사 스펙트럼은 청색의 스펙트럼영역 또는 녹색의 스펙트럼영역에 있다. 상기 형광물질은 AGa_2S_4 의 공식을 따르며, 상기 공식에서 A는 특히 Ca, Ba, Sr 또는 Zn인 알칼리토류금속으로된 하나 이상의 원소를 나타낸다. 활성제는 유로퓸, 납 또는 세륨이다. 그러나 높은 광 효율을 필요로 하는 적용예(예를 들면 조명공학)에 있어서는 상기 형광물질의 방사효율이 너무 낮다. 상기 방사효율은 소위 양자효율 QE(흡수된 들뜸 양자 수량에 대한 방사된 양자 수량의 비율)로 표시된다. 상기 형광물질에 대한 전형적인 양자효율 값은 60% 내지 70% 사이에 있다.

WO 98/18721호에는, Sr을 가지거나, 또는 Ga, Al 또는 In이 3가의 양이온 역할을 하는 가운데 2가의 양이온으로서 다른 알칼리토류금속을 가진 티오갈산염 그룹에서 선택된 전기발광 형광물질이 공지되어 있다. 특히 상기 간행물에서는 일정량의 잔여산소를 유지하는 가운데 이루어지는 제조 공정이 설명된다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 청구항 제 1 항의 서문에 따른, 설정된 방사 파장에 최대한 높은 양자효율을 가진 형광물질을 제공하는데 있다.

상기 목적은 청구항 제 1 항에 있는 특징에 의해서 달성된다. 특히 바람직한 구성은 종속항에서 찾을 수 있다.

본 발명에 따른 형광물질의 조성은, 일반 실험식 AB_2S_4를 기반으로 하여, 2가의 이온 A 대 3가의 이온 B의 함량 비율이 A:B = 1:2의 비율과는 상이하게 선택된다. 또한 본 발명에 따른 구상은, 본래의 실험식 AB_2S_4에 의한 티오철산염이 AS•B_2S_3의 형태로된 AS 성분 및 B_2S_3 성분의 곱으로서 표기된다면, 다른 표기 방식으로도 표현될 수 있다. B_2S_3 성분에 대한 AS 성분의 비율은 다음과 같이 인수 $w = B_2S_3/AS$로 표기된다. 종합적인 결과로서 상기 티오철산염은 (AS)•w(B_2S_3)로 표기된다. 바로 (AS)•w(B_2S_3)의 조성을 갖는 형광물질은 $0.8 \leq w \leq 0.98$의 범위뿐만 아니라 $1.02 \leq w \leq 1.2$의 범위내에서도 w = 1의 조성을 갖는 형광물질에 비해서 보다 향상된 양자효율을 제공하는 것으로 판명되었다.

A타입 및 B타입의 다양한 양이온의 조합에 의하여 상이한 방사 파장 및 색도 좌표가 달성되고, 개개의 적용에 적합하게 할 수가 있다. 또한 효율적인(" 밝은") 형광물질을 위해서는 들뜬 영역에서의 근소한 반사 및 높은 양자효율이 전제되어야 한다.

개별적으로 또는 바람직하게 조합된 Mg, Ca, Sr이 양이온 A로서 적합하다. 특히 이 3가지 금속을 함께 사용하는 것이 적절한 것으로 증명되었다. 부분적으로 A를 대체하는 활성제로서는 유로퓸 또는 세륨이 적합하다. 양이온 B로서는 Ga, 또는 Al 및 Y가 적합하다. 이 경우에 특히 갈륨은 부분적으로 (10 mol%까지) 알루미늄으로 대체될 수 있다. 도핑제 D(D = 유로퓸 및/또는 세륨)는 완벽하게 보조성분 AS에 가산되며, 전체 공식은 $A_{1-t}D_tS$로 나타낸다.

a+b+c+t = 1인 경우에 $A = Mg_aCa_bSr_cEu_t$인 가운데, (AS) ◀ $w(B_2S_3)$의 조성을 갖는 형광물질은 특히 하기의 범위에서 높은 양자효율을 나타낸다: $0.4 \leq a \leq 0.7$; $0.1 \leq b \leq 0.4$; $0 \leq c \leq 0.4$; $0.01 \leq t \leq 0.1$이며, x+y+z = 1인 경우에 $B = (Ga_xAl_yY_z)_2$이고 $0.9 \leq x \leq 1$ 및 $0 \leq y \leq 0.1$ 및 $0 \leq z \leq 0.1$ 및 $0.8 \leq w \leq 0.98$ 또는 $1.02 \leq w < 1.25$이며, 바람직하게 $w \leq 1.2$이다. 바람직하게 $c \geq 0.01$이다.

제조 공정은 하기의 단계를 적용한다:

a) 원하는 조성에 일치하는 질산염 현탁액 제조 단계;

b) 미세하게 분산된 질산염 혼합물을 제조하기 위하여, 잔여 수분 함량이 전 중량의 <1%가 될 때까지 T ≤ 300℃의 온도로 상기 현탁액을 건조시키는 단계;

c) 실온에서 10분 내지 60분 동안, 바람직하게는 15분 내지 25분 동안 상기 질산염 혼합물을 모르타르 분쇄기(mortar mill)로 분쇄하는 단계.

d) 원하는 조성을 갖는 미세하게 분산된 금속 산화물 혼합물을 생성하기 위하여, Ar- 또는 N_2 -분위기에서 500℃ 내지 700℃의 온도로, 바람직하게는 600℃의 온도로 상기 분쇄된 질산염 혼합물을 열분해하는 단계.

e) 유동하는 H_2S- 혹은 CS_2 - 분위기 또는 상기 물질의 조합물내에서 800℃ 내지 1000℃의 온도로, 바람직하게는 900℃ 내지 950℃의 온도로 1시간 내지 6시간 동안, 바람직하게는 4시간동안 상기 금속 산화물 혼합물을 제 1 반응시키는 단계.

f) 상기 반응 생성물을 c)단계에서와 같이 분쇄하는 단계;

g) 유동하는 H_2S- 혹은 CS_2 - 분위기 또는 상기 물질의 조합물내에서 800℃ 내지 1000℃의 온도로, 바람직하게는 900℃ 내지 950℃의 온도로 1시간 내지 6시간 동안, 바람직하게는 2시간 동안 제 2 반응시키는 단계.

상기 e) 및 g)단계에서 정량적인 유량(flow rate)은 50 내지 500 ml/min이며, 바람직하게는 120 ml/min에 달하며, 가스 분위기는 H_2S 또는 CS_2 및 Ar 또는 N_2로 구성되는데, 상기 기체는 10% 내지 50%의 H_2S 및 CS_2 및 혼합물을 갖는, 바람직하게는 30%의 H_2S 또는 CS_2 또는 혼합물을 갖는 운반 기체로서 작용한다.

상기 e) 및 g)단계에서는, 반응 온도에 이를 때까지 0.5 내지 20 K/min의 비율로, 바람직하게는 10 K/min의 비율로 점진적인 가열이 이루어진다.

또한 상기 e) 및 g)단계에서는, 반응후에는 5 내지 20 K/min의 비율로, 바람직하게는 10 K/min의 비율로 점진적인 냉각이 이루어진다.

본 발명에 따른 형광물질은 컬러 변환(color conversion)을 위해서 자외선을 방사하는 LED 또는 청색을 방사하는 L

ED에 사용하기에 적합하다. 본 발명에 따른 형광물질은 단독으로 이용될 수 있으며 또는 다른 형광물질과 조합하여, 특히 본 발명에 따른 다른 형광물질과 조합하여 이용될 수 있다. 또 다른 가능한 적용으로서 플라즈마 표시장치(plasma display)를 들 수 있다. 또한 이 경우에도, 단파 플라즈마 방전 광선을 가시 광선으로 변환시키기 위하여, 상기 형광물질은 단독으로 이용될 수 있거나 또는 다른 형광물질과 조합하여, 특히 본 발명에 따른 다른 형광물질과 조합하여 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 상세하게 설명된다.

도 1은 실시예에 기술된 방법에 따라 제조된 형광물질

$(Sr_{0.105}\ Ca_{0.210}\ Mg_{0.630}\ Eu_{0.055})S \cdot 1.1Ga_2S_3$에 대한 방사 스펙트럼이며,

도 2는 도 1의 형광물질에 대한 반사 스펙트럼이다.

실시예

$(Sr_{0.105}\ Ca_{0.210}\ Mg_{0.630}\ Eu_{0.055})S \cdot 1.1Ga_2S_3$의 조성을 갖는 형광물질을 제조하기 위하여 그 시발 재료로서 상기 공식에 부합하는 량의 고순도 산화물 및/또는 탄산염의 무게가 측정되며, 동질의 미세하게 분쇄된 산화물의 혼합물이 제조된다. 이 원료 혼합물은 약 30%의 질산과 동일한 몰량으로 혼합되고, 비등될 때까지 서서히 가열되어, 질산염으로 변환된다. 하기의 반응 방정식이 해당된다:

0.210 mol $CaCO_3$ + 0.105 mol $SrCO_3$ + 0.630 mol MgO + 0.0275 mol Eu_2O_3 + 1.100 mol Ga_2O_3 + 8.6 mol HNO_3 → 0.210 mol Ca2++ 0.105 mol Sr2++ 0.630 mol Mg2++ 0.055 mol Eu3++ 2.200 mol Ga3++ 8.6 mol NO3- + 4.3 mol H2O + 0.315 mol CO2↑

이제 침전된 질산염의 흰색 현탁액이 생성된다. 상기 현탁액은 고점성의 상태가 될 때까지 응축된다. 이렇게 얻어진 질산염 현탁액은 석영 보우트(quartz boat)로 옮겨지고, 300℃의 질소기체 흐름내에서 건조된다.

건조된 질산염 혼합물은 모르타르 분쇄기내에서 20분간 분쇄된 다음에, 다음과 같은 반응 방정식에 따라, 질소하에서 600℃의 온도로 4시간동안 열분해된다:

0.210 mol $Ca(NO_3)_2$ + 0.105 mol $Sr(NO_3)_2$ + 0.630 mol $Mg(NO_3)_2$ + 0.055 mol $Eu(NO_3)_3$ + 2.200 mol $Ga(NO_3)_3$

1 mol [0.210 CaO · 0.105 SrO · 0.630 MgO · 0.055 Eu_2O_3 · 1.100Ga_2O_3] + 8.6 mol NO_2 + 2.15 mol O_2.

이렇게 생성된 산화물 혼합물은 석영 보우트에 주입되고, 비활성 기체(아르곤)하에 관형로(tubular furnace)내에서 900℃까지 가열된다. 반응 온도에 도달하게 되면, 질소기체내에 30%의 H_2S가 사용되는 가운데, 120 ml/min의 황화수소가 도입되고, 상기 산화물 혼합물은 4시간 이내에, 다음과 같은 반응 방정식에 따라 티오갈산염으로 변환된다:

1 mol[0.210 CaO • 0.105 SrO • 0.630 MgO • 0.055 Eu_2O_3 • 1.100 Ga_2O_3] + 4.3275 mol H_2S → 1 mol[($Sr_{0.105}$ $Ca_{0.21}$ $Mg_{0.63}$ $Eu_{0.0275}$)S • 1.1Ga_2S_3] + 4.3275 mol H_2O + 0.0275 mol S.

870℃ 내지 930℃의 온도가 고효율 형광물질을 위한 최적의 반응 온도인 것으로 증명되었다.

상기 반응 생성물은 모르타르 분쇄기내에서 10분간 분쇄되고, 다시 3시간동안 900℃에서 20% 강도의 황화수소 기체 흐름내에서 반응한다.

상기 형광물질은, 공식 ($Sr_{0.105}$ $Ca_{0.210}$ $Mg_{0.630}$ $Eu_{0.055}$)S • 1.0Ga_2S_3 (w = 1)에 따른 형광물질에 비해서, 방사 스펙트럼이 변하지 않고 유지되는 가운데, 17%의 개선된 양자효율을 가지며, 최대 548㎚ ± 1㎚의 세기를 갖는다.

전술한 방법에 의해서 상기 조성에 따른 고효율 형광물질을 재생적으로 제조할 수 있다.

또 다른 실시예는 표 1에 기술된 형광물질에 대한 조성으로 나타난다. 본 표에서, 상기 실시예와 유사하게 제조된 형광물질의 양자효율 검출에 대한 결과가 A 양이온 혼합물 $Sr_{0.105}$ $Ca_{0.210}$ $Mg_{0.630}$ $Eu_{0.055}$ 로, 그러나 각각 별개의 비율 w = B_2S_3/AS로 요약된다. w가 1보다 낮거나 또는 높게 선택된 경우에, 방사 파장이 최대의 방사 세기 548㎚ 내지 549㎚에서 변동없이 유지되는 가운데, 양자효율은 분명하게 향상된다. w = 1.25일때 < 10 %의 분명히 낮은 양자효율이 확인되는데, 이것은 관련 형광물질 형성이 존재범위를 초과한 것을 가리킨다. 특히 615㎚의 대역을 뜻하는 방사 파장은, 활성제 Eu^{2+} 의 격자 형성이 더이상 원하는 방식으로 이루어지지 않는다는 것을 가리킨다. 상기 한계 값은 양이온 혼합물 A에 대한 정확한 조성에 따라 약간씩 변화된다.

본 실시예에서 명시된 형광물질 조성의 형성에 관련한 복합 반응 메카니즘(reaction mechanism) 및 이 조성내에서의 변화에 따른 원자 결정 구조 변동의 형성으로 인하여, 다수의 효과가 양이온 비율 A:B에 대한 관찰된 양자효율의 의존성에 기여한다는 사실을 추측하게 한다. 한편으로, A:B 비율을 바꾸는 것은 한층 개선된 반응 생성물의 변환에 기여할 수 있다. 이로 인하여 단점적인 2차 생성물, 그 밖의 전구체 생성물 및 중간 생성물이 회피된다. 다른 한편으로, 티오철산염 결정 격자를 보다 완벽하고 분열이 적게 구성한다는 관점에서, 활성제 Eu^{2+} 의 구성도 또한 유리할 수 있다. 또한 올바른 균형을 이루며, 코어-쉘(core shell) 형성 모델에 따라 국소적인 원자 양이온 조성에 보다 적합한 황 화학량론에 더 성공적으로 달성할 수 있다. 전체적으로, 변화된 형광물질 조성은 완벽한 형광물질의 생성을 향상시키며 또한 QE를 감소시키는 비방사성(non-radiating) 재조합 중심을 감소시킨다.

도 1은 상기 실시예(w = 1.1)에 있는 형광물질 ($Sr_{0.105}$ $Ca_{0.210}$ $Mg_{0.630}$ $Eu_{0.055}$)S • 1.1(Ga_2S_3)에 대한 방사 스펙트럼이 도시된다.비교에 있어서: 과거 방식으로 상기 형광물질은 대략 ($Mg_{0.63}$ $Ca_{0.21}$ $Sr_{0.105}$ $Eu_{0.055}$)$_{0.9}$ $Ga_2S_{3.9}$ 으로 표기된다. 방사 대역은 약 500㎚ 내지 620㎚사이의 녹색 스펙트럼영역내에 있다. 방사 최대는 548㎚에 있으며, 평균 파장은 557㎚에 있다. 색도 좌표 성분 x = 0.366; y = 0.618이다. 양자효율은 400㎚의 협소 밴드(narrow-band) 여기시에 81%에 이른다. 비교 해보면, w = 1.1 대신에 w = 1.1을 가진 화학량론적인 형광물질의 양자효율은 70% 보다 적다.

본 발명에 따른 형광물질은 300㎚ 내지 500㎚의 단파 광선에 의해서 우수하게 된다. 특히, 바람직하게는 컬러 변환용 LED, 소위 LED-컨버어터(LED converter)에서 사용하기에 적합하다. 이 경우에, 자외선을 방사하는 LED의 방사선 광선은 단일 또는 다수의 형광물질에 의해서 가시 광선으로 변환(이 경우에는 녹색 또는 청록색으로)되거나 또는 (적색, 녹색 및 청색을 방사하는 형광물질의 혼합인) 백색광으로 변환된다. 청색의 LED를 사용할 경우에는 제 2 변형예가 1개 또는 2개의 형광물질(예컨대 황색 또는 녹색 및 적색을 방사하는 형광물질)을 사용함으로써 이 경우에도 백색광이 나타난다. 이에 관한 기술적인 세부사항은 예컨대 US-A 5 998 925호에서 찾을 수 있다.

상기 형광물질을 LED-컨버어터로서의 적용은, 예컨대 에폭시 수지를 고형주입성형(solid casting)하는 가운데 성공적으로 이루어진다. 이를 위해서 형광물질 분말이 에폭시 수지에 분산되고, 방울 형태로 칩위에 놓이게 되고, 가황(加黃)된다. 여기서 중요한 점은, 상기 티오철산염이 습윤(濕潤)이 잘되는 비극성 수지의 것과 유사한 비극성 표면을 갖는 것이다. 그 밖의 장점으로는, YAG:Ce 또는 YAG:Ce에 기반을 둔 형광물질과 같은, 다른 형광물질과 혼합이 잘 이루어진다는 사실이며, 그 이유는 상기 양쪽 형광물질류의 비중량이 유사하기 때문에, 유사한 입자크기에서는 침강 효과에 의한 분리가 일어나지 않게된다. 일반적인 티오철산염의 상대 밀도는 약 4.4 내지 4.5 g/㎤에 달하며, 반면에 YAG:Ce에 기반을 둔 형광물질의 비중량은 일반적으로 4.6 내지 4.7 g/㎤에 달한다. 수지내에서의 침강은 < 5 ㎛의 평균 입자크기에 의해서, 특히 2 ± 1 ㎛만큼 극소화된다. 입자크기는 볼 분쇄기(ball mill)의 분쇄에 의하여 조정된다.

표 1:

A 양이온 혼합물 $Sr_{0.105}$ $Ca_{0.21}$ $Mg_{0.63}$ $Eu_{0.055}$ 및 변동 비율 w(w = B_2S_3/AS)를 갖는 형광물질에 대한 양자효율 검출 결과.

[표 1]

w	Sr몰비	Ca몰비	Mg몰비	Eu몰비	QE%	방사 파장nm
0.9	0.105	0.21	0.63	0.055	72	549
1	0.105	0.21	0.63	0.055	64	548
1.1	0.105	0.21	0.63	0.055	81	548
1.2	0.105	0.21	0.63	0.055	76	549
1.25	0.105	0.21	0.63	0.055	< 10	549-615

(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식 $AB_2S_4:D^{2+}$ 에 근거하며,상기 일반식에서 A는 Mg, Ca 및 Sr로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 2가의 양이온이며, 상기 B는 Al, Ga 및 Y로 구성된 그룹에서 선택된 하나 이상의 3가의 양이온이며, 상기 D는 활성제로서 유로퓸 및/또는 세륨이 선택되는, 티오철산염류의 고효율 형광물질에 있어서,

상기 형광물질의 조성은 일반식 (AS) • w(B_2S_3)에 일치하도록 구성되며, 상기 인수 w는 $0.8 \leq w \leq 0.98$의 범위내에 있거나 또는 $1.02 \leq w \leq 1.2$의 범위내에 있는 것을 특징으로 하는 고효율 형광물질.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 양이온 B로서는, 부분적으로 알루미늄으로 대체될 수 있는 갈륨이 선택되는 것을 특징으로 하는 티오철산염 형광물질.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 양이온 A로서는, Mg, Ca, Sr으로 구성된 그룹에서 선택된 하나의 금속이 개별적으로 또는 조합하여 선택되는 것을 특징으로 하는 티오철산염 형광물질.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 (A를 치환하는)활성제로서는 유로퓸이 선택되는 것을 특징으로 하는 티오철산염 형광물질.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

$1.05 \leq w \leq 1.15$이고 $a+b+c+t = 1$인 경우에 $A = Mg_{a}Ca_{b}Sr_{c}Eu_{t}$: $0.4 \leq a \leq 0.7$; $0.1 \leq b \leq 0.4$; $0 \leq c \leq 0.4$; $0.01 \leq t \leq 0.1$인 공식 (AS) ▮ $w(Ga_2S_3)$이 적용되는 것을 특징으로 하는 티오철산염 형광물질.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 상기 티오철산염류의 고효율 형광물질에 대한 제조 방법에 있어서,

a) 제 1 항 내지 제 5 항에 있어서, 원하는 조성에 일치하는 질산염 현탁액 제조 단계;

b) 미세하게 분산된 질산염 혼합물을 제조하기 위하여, 잔여 수분 함량이 전 중량의 <1%가 될 때까지 T ≤ 300℃의 온도로 상기 현탁액을 건조시키는 단계;

c) 실온에서 10분 내지 60분 동안, 바람직하게는 15분 내지 25분 동안 상기 질산염 혼합물을 모르타르 분쇄기로 분쇄하는 단계.

d) 원하는 조성을 갖는 미세하게 분산된 금속 산화물 혼합을 생성하기 위하여, Ar- 또는 N_2 -분위기에서 500℃ 내지 700℃의 온도로, 바람직하게는 600℃의 온도로 상기 분쇄된 질산염 혼합물을 열분해하는 단계.

e) 유동하는 H_2S- 또는 CS_2 -분위기 또는 상기 물질의 조합물내에서 800℃ 내지 1000℃의 온도로, 바람직하게는 900℃ 내지 950℃의 온도로 1시간 내지 6시간 동안, 바람직하게는 4시간동안 상기 금속 산화물 혼합물을 제 1 반응시키는 단계.

f) 상기 반응 생성물을 c)단계에서와 같이 분쇄하는 단계;

g) 유동하는 H_2S- 또는 CS_2 -분위기 또는 상기 물질의 조합물내에서 800℃ 내지 1000℃의 온도로, 바람직하게는 900℃ 내지 950℃의 온도로 1시간 내지 6시간 동안, 바람직하게는 2시간동안 제 2 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

상기 e) 및 g)단계에서 정량적인 유량은 50 내지 500 ml/min이며, 바람직하게는 120 ml/min에 달하며, 가스 분위기는 H_2S 또는 CS_2 및 Ar 또는 N_2로 구성되는데, 상기 기체는 10% 내지 50%의 H_2S 및 CS_2 및 혼합물을 갖는, 바람직하게는 30%의 H_2S 또는 CS_2 또는 혼합물을 갖는 운반 기체로서 작용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 6 항에 있어서,

상기 e) 및 g)단계에서 반응 온도에 이를 때까지의 가열은 0.5 내지 20 K/min, 바람직하게는 10 K/min에 달하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 6 항에 있어서,

상기 e) 및 g)단계에서 냉각은 5 내지 20 K/min, 바람직하게는 10 K/min에 달하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 5 항에 있어서,

자외선을 방사하는 LED 또는 청색을 방사하는 LED에서는 컬러 변환을 위하여, 단독으로 또는 다른 형광물질과 조합하여, 특히 제 1 항 내지 제 5 항에 따른 다른 형광물질과 조합하여 사용되는 상기 형광물질의 용도.

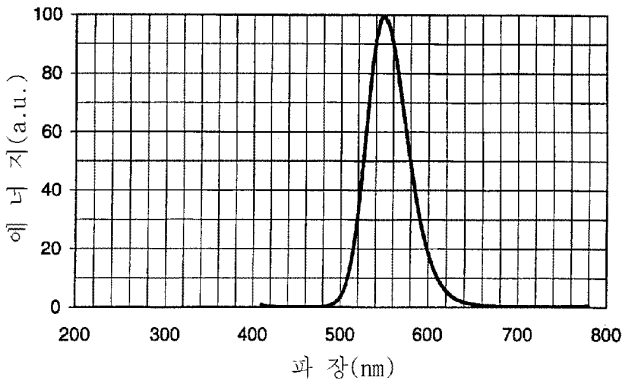
청구항 11.

제 1 항 내지 제 5 항에 있어서,

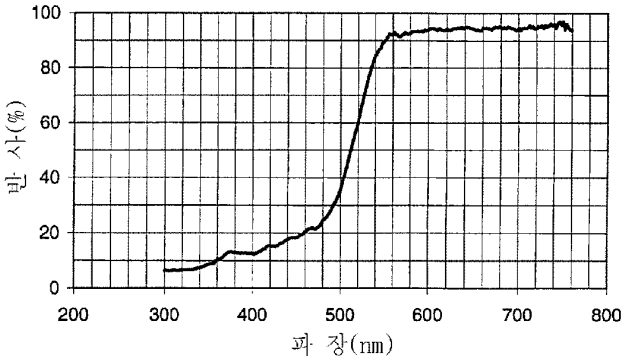
플라즈마 표시장치에서는 단파 플라즈마 방전 광선을 가시 광선으로 변환시키기 위하여, 단독으로 또는 다른 형광물질과 조합하여, 특히 제 1 항 내지 제 5 항에 따른 다른 형광물질과 조합하여 사용되는 상기 형광물질의 용도.

도면

도면 1



도면 2



(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020040088418 A
(43)Date of publication of application: 16.10.2004

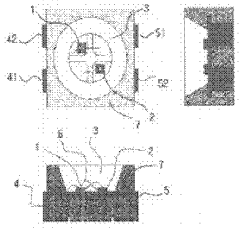
(21)Application number: 1020040073714
(22)Date of filing: 15.09.2004
(30)Priority: ..
(51)Int. Cl H01L 33/00

(71)Applicant: PARK, JAE IK
(72)Inventor: PARK, JAE IK

(54) THREE-WAVELENGTH WHITE LED TO IMPROVE LUMINANCE AND COLOR REPRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: A three-wavelength white LED is provided to improve luminance and color reproduction by generating three-wavelength light of blue light, green light, and red light. CONSTITUTION: A three-wavelength white LED includes a green phosphor and a phosphor coating layer including a transparent resin. The green phosphor is used for absorbing the light radiated by a red semiconductor LED(2) and an InGaN-based blue semiconductor LED(1) in order to radiate the light of the different wavelength from the wavelength of the absorbing light. The green phosphor is formed with (Sr1-x-y,Mx)Ga2S4:Euy.



copyright KIPO 2005

Legal Status
Date of request for an examination (20040915)
Notification date of refusal decision ( )
Final disposal of an application (rejection)
Date of final disposal of an application (20060922)
Patent registration number ( )
Date of registration ( )
Number of opposition against the grant of a patent ( )
Date of opposition against the grant of a patent ( )
Number of trial against decision to refuse ( )
Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01L 33/00

(11) 공개번호 10-2004-0088418
(43) 공개일자 2004년10월16일

(21) 출원번호 10-2004-0073714
(22) 출원일자 2004년09월15일

(71) 출원인 박재익
서울 중랑구 상봉 2동 120번지 53호 17통 1반 4층

(72) 발명자 박재익
서울 중랑구 상봉 2동 120번지 53호 17통 1반 4층

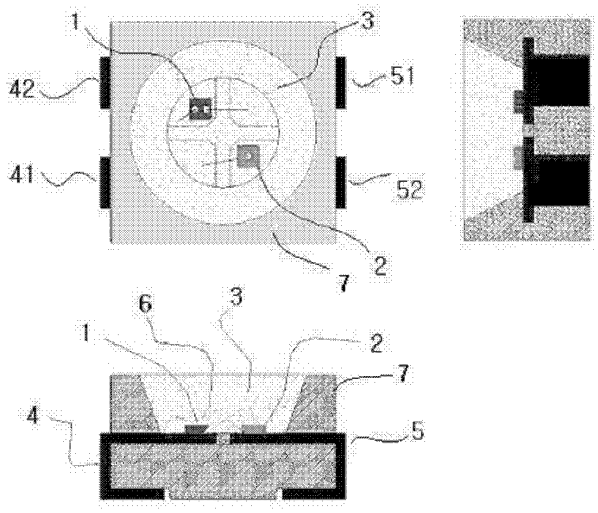
심사청구 : 있음

(54) 삼파장 백색 발광다이오드

요약

본 발명은 형광체를 이용한 삼파장 백색 반도체 발광장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 청색 및 적색의 발광 칩을 갖는 발광다이오드에 청색광의 일부는 투과하고, 청색의 일부를 흡수하여 녹색의 광을 발광하는 녹색형광체를 이용하여 청색, 녹색 및 적색 광의 혼색에 의한 백색을 구현하는 삼파장 백색 반도체 발광장치이다.

대표도



색인어

삼파장 백색발광다이오드, 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체의 흡수스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 2는 본 발명의 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체의 발광스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 3은 본 발명의 실시예로서 1개의 청색발광다이오드 와 1개의 적색발광다이오드에 녹색형광체가 코팅된 형태로 제작된 표면실장형 삼파장 백색 발광다이오드의 개략적인 구성도이고,

도 4는 본 발명의 또 다른 실시예로서 2개의 청색발광다이오드 와 1개의 적색발광다이오드에 녹색형광체가 코팅된 형태로 제작된 표면실장형 삼파장 백색 발광다이오드의 개략적인 구성도이고,

도 5는 본 발명의 또다른 실시예로서 1개의 청색발광다이오드 와 1개의 적색발광다이오드 가 직렬 연결된 구조로 녹색형광체가 코팅된 형태로서 제작된 표면실장형 삼파장 백색 발광다이오드의 개략적인 구성도이고,

도 6는 본 발명의 황화스트론튬계 녹색형광체, 적색 발광다이오드 및 청색 발광다이오드를 조합한 백색 발광다이오드의 발광스펙트럼을 나타낸 그래프이고,

도 7는 본 발명의 청색 발광다이오드, 녹색 형광체와 적색발광다이오드를 조합한 발광다이오드 소자에 의해 구현할 수 있는 색 재현 범위를 나타낸 색 좌표이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1, 11, 12 : 청색 발광다이오드 칩

2 : 적색 발광다이오드 칩

3 : 에폭시 + 녹색형광체 몰드 층

4, 41, 42, 43 : 애노드 리드

5, 51, 52 : 캐소드 리드

6 : 골드 와이어

7 : 플라스틱계열의 사출 프레임

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 형광체를 이용한 삼파장 백색 반도체 발광장치에 관한 것으로서, 사파이어기판위에 형성된 InGaN 계열의 청색발광다이오드, 또는 SiC 기판위에 형성된 InGaN 계열의 청색 발광다이오드의 활성층으로부터 방출된 청색광과, 방출된 청색광의 일부를 흡수하여 녹색의 광을 발광하는 형광체 및 GaAs, AlAs계열, 또는 AlInGaP계열의 적색 발광다이오드가 하나의 패키지에 구성되어 청색광, 녹색 광, 적색광의 혼색에 의한 삼파장 백색 반도체 발광장치에 관한 것이다.

반도체인 발광다이오드(Light Emitting Diode)는 기본적으로 PN 접합 다이오드이며, 전압을 가하면 전자와 정공의 결합으로 반도체의 밴드갭에 해당하는 에너지를 빛의 형태로 방출하는 광전자소자 이다. 실리콘 PN 접합이 전자정보혁명의 주역이었다면 Ⅲ-Ⅴ족 화합물 반도체의 PN 접합은 빛 혁명의 주역이다.

현재 InGaN 계열의 발광다이오드를 이용하여 백색을 구현하는 기술은 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있는데 그 방법은 크게 두 가지로 구분하여 요약할 수 있다. 그 예로 단일 칩 형태의 청색이나 혹은 UV 발광다이오드 칩 위에 형

EX1014, Page 303

광 물질을 결합하여 백색을 구현하는 기술과 멀티 칩 형태로 두 개나 혹은 세 개의 발광다이오드 칩을 서로 조합하여 백색을 얻는 방법으로 백색을 구현하는 기술이 주류를 이루고 있다.

하나의 칩에 형광체를 접목시키는 방법은 1990년대 후반에 들어 고휘도 청색 발광다이오드의 상용화가 이뤄짐에 따라 청색 발광다이오드를 기준 광원으로 사용하여 노란색의 YAG (Yttrium Aluminum Garnet)형광체에 투사되면 입사된 빛이 여기되어 발광되는 빛은 500nm에서부터 780nm 까지 발광하게 되며 이 빛들의 혼색에 의하여 백색 발광다이오드가 처음으로 등장하게 되었다. 백색 발광다이오드는 청색과 노란색의 파장 간격이 넓어서 색 분리로 인한 섬광효과를 일으키기 쉽다.

따라서 색 좌표가 동일한 백색 발광다이오드의 양산이 어려우며, 조명 광원에서 중요한 변수인 색온도와 연색성 평가지수(Color Rendering Index: CRI)의 조절도 어렵다. 또한 동작 환경 온도에 따라 색 변환 현상이 치명적인 단점으로 되어 있다. 이에 따라 적색을 내는 형광물질을 첨가하여 발광 스펙트럼을 넓혀서 이러한 단점을 보완하고자 하는 시도도 있다.

UV 발광다이오드가 여기 광원으로 개발됨에 따라 단일 칩 방법으로 조명용 백색 발광다이오드 구현에 있어서 새로운 전기를 맞이하게 되었다.

이와 같은 방법은 전극 방전에 의해 254㎚ 혹은 185㎚의 자외선으로 형광등 램프의 구현하는 방법과 매우 비슷한 것으로서 UV 발광다이오드 위에 청색, 녹색, 적색의 다층 형광물질을 도포하면, 백열전구와 같은 아주 넓은 파장 스펙트럼을 갖게 된다. 따라서 우수한 색 안정성을 확보할 수 있으며 색 온도와 연색성 평가지수를 어느 정도 마음대로 조절할 수 있어 조명용 발광다이오드 광원 구현을 위한 가장 우수한 방법으로 대두되고 있으나 휘도가 낮아 상용화되지 못하고 있다.

멀티 칩으로 백색 발광다이오드를 구현하는 방법으로 처음 시도된 것은 RGB의 3개 칩을 조합하여 제작하는 것이다. 그러나 각각 칩마다 동작 전압의 불균일성, 주변 온도에 따라 각각의 칩의 출력이 변해 색 좌표가 달라지는 현상 및 구동회로 추가 등의 문제점을 가지고 있다. 따라서 백색 발광다이오드의 구현보다는 회로 구성을 통해 각각의 발광다이오드 밝기를 조절하여 다양한 색상의 연출을 필요로 하는 특수 조명 목적에 적합한 것으로 판단된다. 색 좌표란 1931년 국제조명위원회(CIE)에서 정한 등색함수에 따른 3색을 표시한 좌표로서 색광 혼합량으로 시료의 색을 표시할 수 있으므로 산업계에 광범위하게 보급되어 색을 표시하는 기준으로 사용하고 있다. CIE에서 표시된 백색 영역은 때로 사용 목적에 따라 좁게 표시되는 경우가 있다. 한 예로 미국 자동차 엔지니어협회(SAE)에서는 규정서 J578에서 자동차에 쓰이는 백색의 범위를 좁게 정의하고 있다.

최근에는 보색 관계를 갖는 2개의 발광다이오드를 결합하여 만드는 BCW(Binary Complementary) 발광다이오드가 출현했다. 주황색과 청녹색을 4대 1의 비율로 섞으면 백색광이 되는데 주황색에서 적색까지의 발광색을 조절할 수 있는 InGaAlP 발광다이오드의 경우 성능 지수가 100㏐/W를 초과함에 따라 현재 조합된 백색 발광다이오드의 조명 효율이 형광등과 가까운 정도이다. 그러나 현재 발광다이오드의 적용분야가 연색성을 중요시하는 모니터등의 디스플레이 백라이트에 집중됨에 따라 상용화에는 어려움이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 과제는 반도체 제조 공정중 와이어 본딩이 완료된 적색 발광다이오드와 청색 발광다이오드에 가시광선 전영역에 걸쳐 투광성이 좋은 액상 에폭시 또는 실리콘 계열의 물질에 녹색의 형광체를 혼합하여 발광다이오드 위에 도포하여 몰드하므로서 동작시 백색을 구현하며, 주 발광피크가 인체시감에서 가장 감도가 좋은 녹색대역이 발광하므로 광도를 향상시킬 수 있고, 연색성을 향상시킬 수 있는 삼파장 백색 반도체 발광장치를 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 청색 발광다이오드 소자와 적색 발광다이오드에 하기 화학식 1로 표시되는 청색 발광다이오드용 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체를 도포하여 기준광인 청색, 적색과 청색발광다이오드의 빛을 흡수하여 발광되는 녹색의 삼색을 이용한 삼파장 백색 반도체 발광 장치를 제공 한다:

<패키지>

본 실시형태에 있어서, 패키지의 금속 베이스는 양극의 단자를 구성하는 금속 박판과 음극의 단자를 구성하는 금속 박판이 절연성 수지에 의해 접합되어 이루어지고, 각각 발광다이오드 칩의 정(+)전극과 부(-)전극에 와이어에 의해 접속된다.

여기서, 발광다이오드 칩은 한쪽의 금속 박판상에 다이 본딩용 접착제에 의해 다이본딩되어 있다. 그러나 본 발명에서는, 발광다이오드칩 은 다른쪽 금속 박판상에 다이본딩되어 있어도 되고, 금속 박판과 금속 박판에 걸쳐 다이본딩되어 있어도 된다.

< 발광다이오드 칩 >

본 실시형태의 청색 발광 다이오드는, 발광다이오드 칩에서의 광의 일부 또는 전부를 형광 물질에 의해 파장 변환하도록 구성하고 있기 때문에, 청색 발광다이오드 칩으로서는, 그 형광 물질을 여기 가능한 발광 파장의 광을 발광하는 것을 사용한다. 본 발명에 있어서는 형광 물질을 효율적으로 여기할 수 있는 단파장의 광이 발광 가능한 질화물 반도체(InAlGa)를 이용한 발광다이오드 칩을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 청색 발광다이오드 칩은 InGaN을 발광층으로 갖고 있고, 그 혼합결정 조성에 의해 발광 파장을 약 430nm에서 480nm까지 임의로 바꿀 수 있다. 발광다이오드 칩의 구조로서는 MIS 접합, PIN 접합이나 PN 접합 등을 갖는 호모 구조, 헤테로 구조 혹은 더블 헤테로 구성의 것을 들 수 있고, 본 발명에서는 어느 것이나 사용할 수 있으나, 보다 고휘도의 것을 얻을 수 있는 더블 헤테로 구조를 채용하는 것이 바람직하다. 또한, 발광층(활성층)을 구성하는 반도체의 조성이나 그 혼합 정도에 따라 발광 파장을 여러 가지 선택할 수 있다. 또한, 활성층을 양자 효과가 생기는 박막을 포함하여 구성한 단일 양자 우물 구조나 다중 양자 우물구조로 할 수도 있다.

질화물 반도체를 사용하는 발광다이오드칩의 경우, 기판에는 사파이어, 스핀넬, SIC, Si, ZnO 등의 재료를 사용할 수 있으나, 결정성이 좋은 질화물 반도체를 양산성 좋게 형성시키기 위해서는 사파이어 기판을 사용하는 것이 바람직하다.

적색발광용도의 발광다이오드칩의 경우 AlInGaP 의 4원소 화합물을 구성원소로 하는 고휘도 칩을 사용하는 것이 바람직하다.

<형광체>

상기 본 발명의 발광다이오드에 사용되는 형광체는 반도체 발광층에서 발광된 가시광 영역대의 에너지원에의해 여기되고, 여기된 광과 다른 파장을 발광하는 발광다이오드에 적용할 수 있는 화학식1의 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체 대해 더욱 상세하게 설명하면 아래와 같다.

화학식 1

$(Sr_{1-x-y},M_x)Ga_2S_4:Eu_y$

구체적으로 황화 스트론튬 갈륨계 녹색형광체는 일반적인 화학식 1로 표시되고, M는 Sr, Ca, Mg, K, Na, Ba에서 선택된 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x \leq 0.5$이고, $0 < y \leq 0.5$이다.

바람직하기로는 $0 < x+y \leq 1$이며, 더욱 바람직하기로는 $0 < x+y \leq 0.5$이다. 또한, $0.05 \leq x \leq 0.3$, $0.0005 \leq y \leq 0.1$인 것이 바람직하다.

상기 일반식에서, x와 y이 상기 수치범위인 경우에 바람직한 발광효율을 얻을 수 있다. 또한, y가 상기 수치 범위인 경우에, Eu이 활성제로서 적절한 기능을 발휘할 수 있으며, 그 상한선을 벗어나는 경우에는 농도소광효과(quenching effect)에 따른 휘도저하가 발생될 수 있다. 상기 녹색 형광체는 약 400 nm 내지 500 nm 범위에서 흡수피크를 나타내고, 약 500 nm 내지 600nm에서 발광피크를 나타낸다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 대해 설명한다.

도 1 및 도 2는 본 발명의 황화스트론튬갈륨계 녹색 형광체의 흡수 및 발광스펙트럼을 나타낸다.

본 발명에서 사용하고자하는 $SrGa_2S_4:Eu$ 형광체의 정확한 구조식의 표현은$Sr_{0.95}Ga_2S_4:Eu_{0.05}$ 이다. Eu^{2+} 이온이 Sr^{2+} 위치에 최환되므로 합성에는 스트론튬 황화물, 갈륨 질화물, 황 및 유로퓸 황화물을 양론비 만큼 사용한다.

도 1에 도시된 흡수스펙트럼에서 $SrGa_2S_4:Eu$은 청색 발광다이오드의 발광 영역인 440nm에서 470nm의 좋은 흡수특성을 가짐을 알 수 있다. 또, 도 2에 표시된 발광스펙트럼에서 $SrGa_2S_4:Eu$은 500nm에서 600nm의 좋은 발광특성을 보임을 알 수 있다.

도 3과 도 4, 그리고 도 5는 본 발명의 실시 예로서 청색 발광다이오드에 의해 발광된 일부 광은 투과하고 일부광은 흡수되어 녹색을 발광하는 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체를 투광성 몰드수지인 액상의 에폭시 또는 실리콘에 적량 혼합하여 발광다이오드의 칩 위에 도포하여 기준광원인 청색광과 제2여기광인 녹색광, 그리고 적색발광다이오드로 칩으로부터 발광되는 적색광이 혼색되어 백색 발광특성을 나타내는 삼파장 백색 발광다이오드의 개략적인 구성도를 나타낸 것이다.

도 6은 도 3과 도 4의 발명의 실시 예로서 제작된 삼파장 백색 발광다이오드의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시 예로서 청색 발광다이오드에 의해 발광된 일부 광을 흡수하여 녹색 및 적색의 발광을 하는 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체와 적색 발광다이오드를 조합한 삼파장 백색 발광다이오드의 색 재현 범위를 나타낸 색좌표이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 적색 발광다이오드 칩과 청색 발광다이오드 칩의 일부 광을 흡수하는 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체의 함유량을 조정함으로써, 선택되어진 영역의 색좌표 구현이 가능하다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명에서 청색 발광다이오드에 의해 발광된 청색광의 일부는 투과하여 청색을 나타내고, 일부 광은 황화스트론튬갈륨계 녹색형광체에 흡수하여 녹색의 광을 발광하며 적색발광다이오드에서 발광되는 적색의 세 가지 색의 혼색에 의한 삼파장 백색 발광다이오드는 휘도 및 색재현성이 우수하여 휴대폰을 비롯한 소형 LCD 백라이트용 광원뿐만 아니라 노트북 및 LCD TV 모니터등에 백라이트 광원으로 사용될 수 있다. 본 발명은 상술한 실시 예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 많은 변형이 가능함은 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
적색반도체 발광다이오드와 InGaN 계열의 청색 반도체 발광다이오드에 의해 방출된 광의 일부를 흡수하여 흡수한 광의 파장과는 다른 파장을 가진 광을 방출하는 녹색 형광체와 투명수지를 함유하는 형광체 코팅층을 포함하며,

상기 녹색 형광체는 2가의 유로퓸으로 활성화된 황화스트론튬갈륨계이고;

$(Sr_{1-x-y},M_x)Ga_2S_4:Eu_y$

구체적으로 황화 스트론튬 갈륨계 녹색형광체는 일반적인 화학식으로 표시되고, M는 Sr, Ca, Mg, K, Na, Ba에서 선택된 적어도 하나의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 삼파장 반도체 발광장치.

청구항 2.
제 1항에 있어서, 상기 녹색 형광체는 하기 일반식으로 표시되는 것임을 특징으로 하는 삼파장 백색 반도체 발광장치:

$(Sr_{1-x-y},M_x)Ga_2S_4:Eu_y$

식에서, M는 전형원소의 금속원소로서 Sr, Ca, Mg, K, Na, Ba에서 선택된 적어도 하나의 원소로서 $0 \leq x \leq 0.5$이고, $0 < y < 0.5$이고,

바람직하기로는 $0 < x+y < 1$이며, 더욱 바람직하기로는 $0 < x+y < 0.5$이다. 또한, $0.05 \leq x \leq 0.3$, $0.0005 \leq y \leq 0.1$인 것이 바람직하다.

청구항 3.
제 1항에 있어서, 상기 녹색 형광체가 약 420nm에서 480nm 범위 내에서 흡수피크를 나타내고, 약 500nm에서 600nm 내에서 발광피크를 나타내는 것을 특징으로 하는 삼파장 백색 반도체 발광장치.

청구항 4.
제 1항에 있어서, 상기 반도체 발광다이오드가 플라스틱사출물로 형성된 반사컵내에 위치한 캐소드패드와 캐소드패드에 위치하는 질화물계 반도체층, 상기 패드상에 2항의 형광체와 투명수지를 함유하는 형광체 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 반도체 발광장치.

청구항 5.
제 1항에 있어서, 상기 형광체 코팅층의 투명수지는 투명 에폭시 수지 또는 실리콘 수지인 것을 특징으로 하는 삼파장 백색 반도체 발광장치.

청구항 6.
제 2항과 3항에 있어서, 용적 분배의 평균 입자 크기(d_{50})가 1μm 내지 30μm인 것을 특징으로 하는 삼파장 백색 반도체 발광장치.

청구항 7.
적색 반도체 발광다이오드와 청색 반도체 발광다이오드에 의해 방출된 광의 일부를 흡수하여 흡수한 광의 파장과는 다른 파장을 가진 광을 방출하는 녹색 형광체와 투명수지를 함유하는 형광체 코팅층을 포함하며,

상기 녹색 형광체는 2가의 유로퓸으로 활성화된 황화스트론튬갈륨계이고;

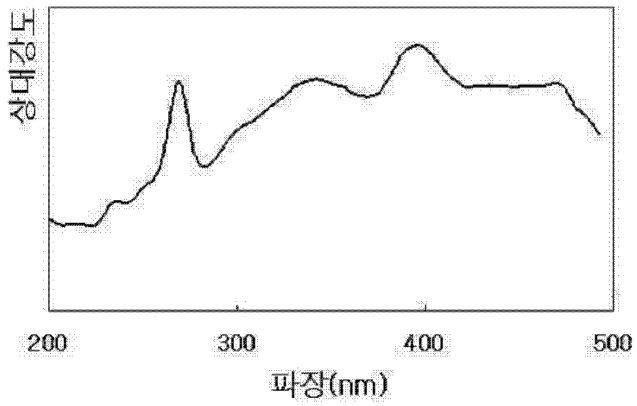
$(Sr_{1-x-y},M_x)Ga_2S_4:Eu_y$

구체적으로 황화 스트론튬 갈륨계 녹색형광체는 일반적인 화학식으로 표시되고, M는 Sr, Ca, Mg, K, Na, Ba에서 선택된 적어도 하나의 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 것임을 특징으로 하는 삼파장 반도체 발광장치.

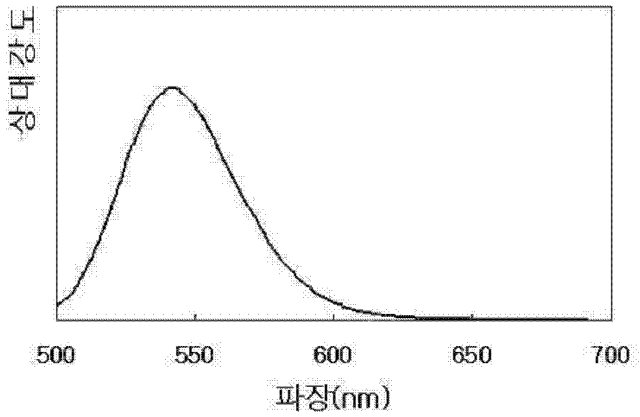
청구항 8.
제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 따른 삼파장 백색 반도체 발광장치를 배면광원으로 채용한 디스플레이 모듈 및 기구 장치.

도면

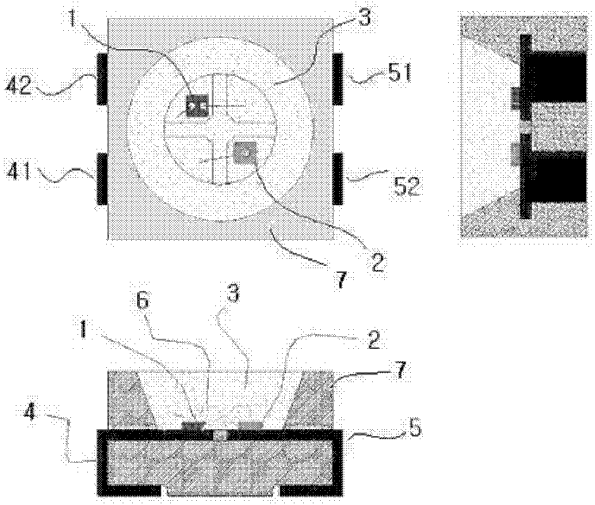
도면1



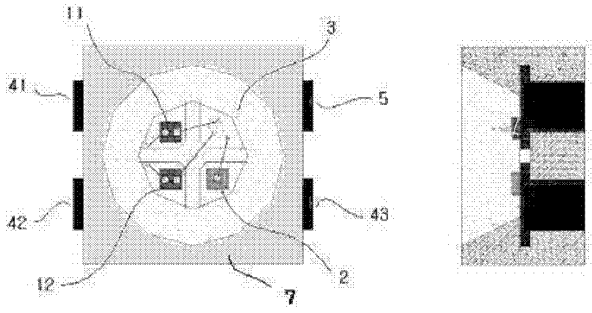
도면2


상대강도
500
550
600
650
700
파장(nm)

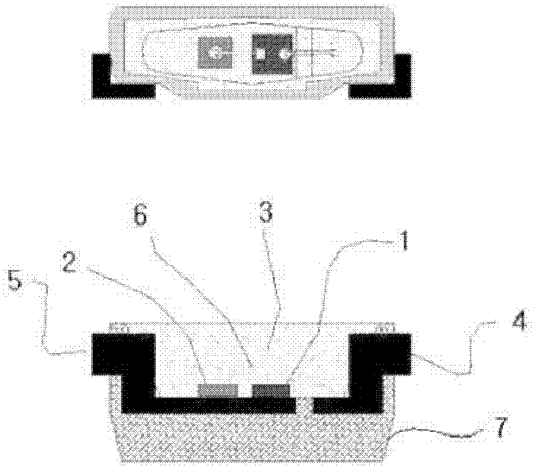
도면3


1
3
42
51
41
52
2
7
6
3
1
2
7
4
5

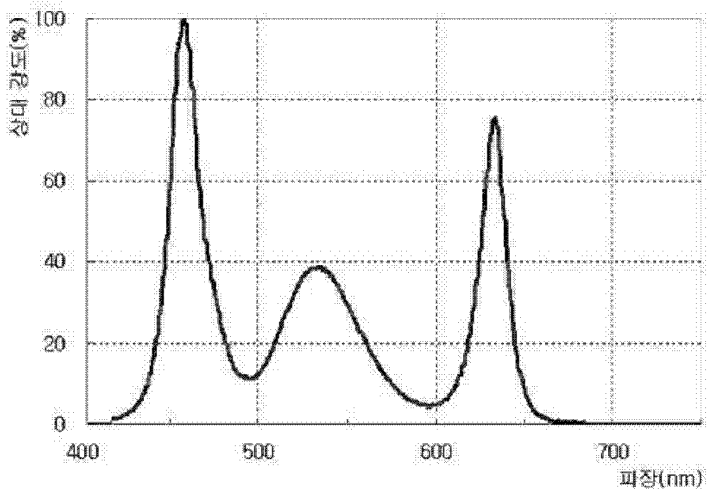
도면4


11
3
41
5
42
43
12
2
7

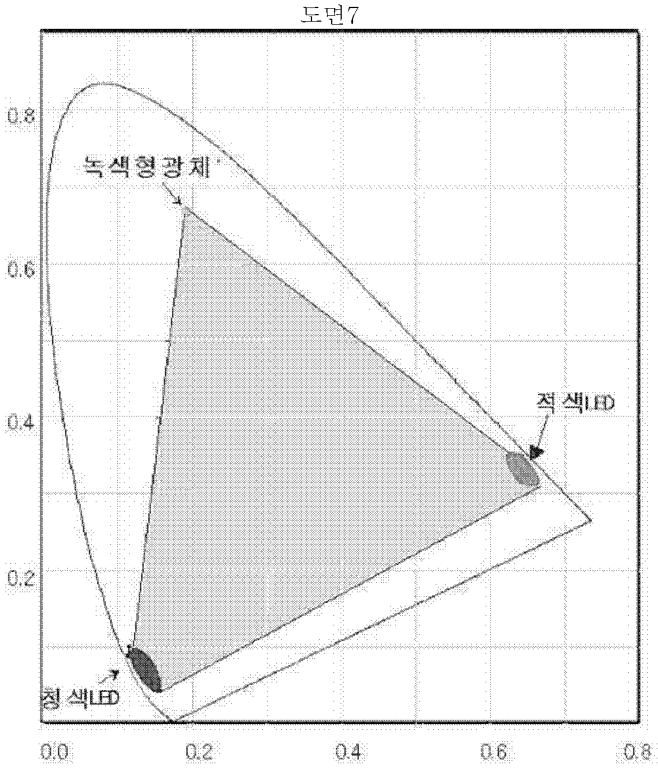
도면5



도면6



도면7



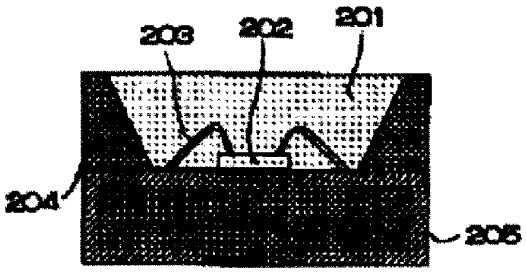
LIGHT EMITTING DIODE AND DISPLAY DEVICE USING THE SAME

Publication number: JP10242513
Publication date: 1998-09-11
Inventor(s): SHIMIZU YOSHINORI; SAKANO AKIMASA
Applicant(s): NICHIA KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- International: *H04N5/66; G09F9/00; H01L33/00;* H04N5/66; G09F9/00; H01L33/00; (IPC1-7): H01L33/00; G09F9/00; H04N5/66
- European:
Application number: JP19970218149 19970728
Priority number(s): JP19970218149 19970728; JP19960198585 19960729; JP19960245381 19960918; JP19960350004 19961227

Report a data error here

Abstract of **JP10242513**

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the luminous efficiency deterioration and color slurring of a light emitting diode even when the diode is used for a long time under a high-luminance condition, by respectively constituting the LED chip and photoluminescent phosphor of the diode of a nitride compound semiconductor and cerium-reactivated yttrium aluminum garnet phosphor. SOLUTION: An LED chip 202 using a gallium nitride semiconductor is fixed in an enclosure 204 of a chip type LED with an epoxy resin, etc. An epoxy resin in which a (RE1-x Smx)3 (Aly Ga1-y)5 O12 : Ce phosphor is scattered is uniformly cured as a molded member 201 which protects the LED chip 202, conductive wires, etc., from the external stresses. The cerium-reactivated yttrium aluminum garnet phosphor is scattered in the epoxy resin as a photoluminescent phosphor.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)特　許　公　報（Ｂ２）　(11)特許番号

第2927279号

(45)発行日　平成11年(1999)７月28日　(24)登録日　平成11年(1999)５月14日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	ＦＩ	
Ｈ０１Ｌ　33/00		Ｈ０１Ｌ　33/00	Ｃ
			Ｎ

請求項の数６(全 17 頁)

(21)出願番号　特願平9－218149

(22)出願日　平成９年(1997)７月28日

(65)公開番号　特開平10－242513

(43)公開日　平成10年(1998)９月11日

審査請求日　平成９年(1997)10月11日

(31)優先権主張番号　特願平8－198585

(32)優先日　平８(1996)７月29日

(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(31)優先権主張番号　特願平8－245381

(32)優先日　平８(1996)９月18日

(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(31)優先権主張番号　特願平8－359004

(32)優先日　平８(1996)12月27日

(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(73)特許権者　000226057
日亜化学工業株式会社
徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者　清水　義則
徳島県阿南市上中町岡491番地100　日亜化学工業株式会社内

(72)発明者　阪野　頭正
徳島県阿南市上中町岡491番地100　日亜化学工業株式会社内

(74)代理人　弁理士　豊栖　康弘

審査官　小原　博生

(56)参考文献　特開　昭50－43913（ＪＰ，Ａ）
特開　昭62－20237（ＪＰ，Ａ）
実開　昭50－79379（ＪＰ，Ｕ）
実開　平７－42152（ＪＰ，Ｕ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　発光ダイオード

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】　マウント・リードのカップ内に配置させた発光層が窒化ガリウム系化合物半導体であるＬＥＤチップと、該ＬＥＤチップと導電性ワイヤーを用いて電気的に接続させたインナー・リードと、前記ＬＥＤチップが発光した光によって励起され発光する蛍光体を含有する透明樹脂を前記カップ内に充填させたコーティング部材と、該コーティング部材、ＬＥＤチップ、導電性ワイヤー及びマウント・リードとインナーリードの先端を被覆するモールド部材とを有する発光ダイオードであって、前記ＬＥＤチップは、発光スペクトルが４００ｎｍから５３０ｎｍの単色性ピーク波長を発光し、前記蛍光体は（$RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}$：Ｃｅであり、且つＬＥＤチップからの光及び蛍光体からの光はモールド部材を透過することによって白色

系が発光可能なことを特徴とする発光ダイオード。ただし、０≦ｘ＜１、０≦ｙ≦１、ＲＥは、Ｙ、Ｇｄから選択される少なくとも１種である。

【請求項２】　前記モールド部材が、レンズ効果を有する形状であると共に拡散材を含有する請求項１に記載の発光ダイオード。

【請求項３】　前記透明樹脂が、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーンから選択される一種である請求項１に記載の発光ダイオード。

【請求項４】　前記モールド部材は、前記コーティング部材を構成する透明樹脂と同じ部材を用いている請求項１に記載の発光ダイオード。

【請求項５】　前記コーティング部の表面側からＬＥＤチップ側に蛍光体を徐々に多くする請求項１に記載の発光ダイオード。

3

【請求項６】　チップタイプＬＥＤの筐体内に配置させた発光層が窒化ガリウム系化合物半導体であるＬＥＤチップと、該ＬＥＤチップが発光した光によって励起されて発光する蛍光体を含有する透明樹脂を前記ＬＥＤチップが配設された筐体内に充填させたモールド部材とを有する発光ダイオードであって、前記ＬＥＤチップは、発光スペクトルが４００ｎｍから５３０ｎｍの単色性ピーク波長を発光し、前記蛍光体は（$RE_{1-x}Sm_x$）$_3$（Al_yGa_{1-y}）$_5O_{12}$：Ｃｅであり、且つＬＥＤチップからの光及び蛍光体からの光は、前記モールド部材を透過することによって白色系が発光可能なことを特徴とする発光ダイオード。ただし、$0 \leqq x < 1$、$0 \leqq y \leqq 1$、ＲＥは、Ｙ、Ｇｄから選択される少なくとも１種である。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本願発明は、ＬＥＤディスプレイ、バックライト光源、信号機、照光式スイッチ及び各種インジケータなどに利用される発光ダイオードに係わり、特に発光素子であるＬＥＤチップからの発光を変換して発光させるフォトルミネセンス蛍光体を有し使用環境によらず高輝度、高効率な発光装置である白色系が発光可能な発光ダイオードに関する。

【０００２】

【従来の技術】発光ダイオード（以下、ＬＥＤともいう）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。駆動特性が優れ、振動やON／OFF点灯の繰り返しに強いという特長を有する。そのため各種インジケータや種々の光源として利用されている。最近、超高輝度高効率な発光ダイオードとしてＲＧＢ（赤、緑、青色）などの発光ダイオードがそれぞれ開発された。これに伴いＲＧＢの三原色を利用したＬＥＤディスプレイが省電力、長寿命、軽量などの特長を生かして飛躍的に発展を遂げつつある。

【０００３】発光ダイオードは使用される発光層の半導体材料、形成条件などによって紫外から赤外まで種々の発光波長を放出させることが可能である。また、優れた単色性ピーク波長を有する。

【０００４】しかしながら、発光ダイオードは優れた単色性ピーク波長を有するが故に白色系発光光源などとさせるためには、ＲＧＢなどが発光可能な各ＬＥＤチップをそれぞれ近接して発光させ拡散混色させる必要がある。このような発光ダイオードは、種々の色を自由に発光させる発光装置としては有効であるが、白色系などの色のみを発光させる場合においても赤色系、緑色系及び青色系の発光ダイオード、あるいは青緑色系及び黄色系の発光ダイオードをそれぞれ使用せざるを得ない。ＬＥＤチップは、半導体であり色調や輝度のバラツキもまだ相当ある。また、半導体発光素子であるＬＥＤチップがそれぞれ異なる材料を用いて形成されている場合、各ＬＥＤチップの駆動電力などが異なり個々に電源を確保する必要がある。そのため、各半導体ごとに電流などを調節して白色系を発光させなければならない。同様に、半導体発光素子であるため個々の温度特性の差や経時変化が異なり、色調が種々変化してしまう。さらに、ＬＥＤチップからの発光を均一に混色させなければ色むらを生ずる場合がある。

4

【０００５】そこで、本出願人は先にＬＥＤチップの発光色を蛍光体で色変換させた発光ダイオードとして特開平５－１５２６０９号公報、特開平７－９９３４５号公報などに記載された発光ダイオードを開発した。これらの発光ダイオードによって、１種類のＬＥＤチップを用いて白色系など他の発光色を発光させることができる。

【０００６】具体的には、発光層のエネルギーバンドギャップが大きいＬＥＤチップをリードフレームの先端に設けられたカップ上などに配置する。ＬＥＤチップは、ＬＥＤチップが設けられたメタルステムやメタルポストとそれぞれ電気的に接続させる。そして、ＬＥＤチップを被覆する樹脂モールド部材中などにＬＥＤチップからの光を吸収し波長変換する蛍光体を含有させて形成させてある。

【０００７】ＬＥＤチップからの発光を波長変換した発光ダイオードとして、青色系の発光ダイオードの発光と、その発光を吸収し黄色系を発光する蛍光体からの発光との混色により白色系が発光可能な発光ダイオードなどとすることができる。これらの発光ダイオードは、白色系を発光する発光ダイオードとして利用した場合においても十分な輝度を発光する発光ダイオードとすることができる。

【０００８】

【発明が解決する課題】発光ダイオードによって励起される蛍光体は、蛍光染料、蛍光顔料さらには有機、無機化合物などから様々なものが挙げられる。また、蛍光体は、発光素子からの発光波長を波長の短いものから長い波長へと変換する、あるいは発光素子からの発光波長を波長の長いものから短い波長へと変換するものとがある。

【０００９】しかしながら、波長の長いものから短い波長へと変換する場合、変換効率が極めて悪く実用に向かない。また、ＬＥＤチップ周辺に近接して配置された蛍光体は、太陽光よりも約３０倍から４０倍にも及ぶ強照射強度の光線にさらされる。特に、発光素子であるＬＥＤチップを高エネルギーバンドギャップを有する半導体を用い蛍光体の変換効率向上や蛍光体の使用量を減らした場合においては、ＬＥＤチップから発光した光が可視光域にあるといっても光エネルギーが必然的に高くなる。この場合、発光強度を更に高め長期にわたって使用すると、蛍光体自体が劣化しやすい。蛍光体が劣化すると色調がずれる、あるいは蛍光体が黒ずみ光の外部取り

出し効率が低下する場合がある。同様にＬＥＤチップの近傍に設けられた蛍光体は、ＬＥＤチップの昇温や外部環境からの加熱など高温にもさらされる。さらに、発光ダイオードは、一般的に樹脂モールドに被覆されてはいるものの外部環境からの水分の進入などを完全に防ぐことや製造時に付着した水分を完全に除去することはできない。蛍光体によっては、このような水分が発光素子からの高エネルギー光や熱によって蛍光体物質の劣化を促進する場合もある。また、イオン性の有機染料に至ってはチップ近傍では直流電界により電気泳動を起こし、色調が変化する可能性がある。したがって、本願発明は上記課題を解決し、より高輝度、長時間の使用環境下においても発光光率の低下や色ずれの極めて少ない発光ダイオードを提供することを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】本願発明の請求項１の発光ダイオードは、マウント・リードのカップ内に配置させた発光層を窒化ガリウム系化合物半導体とするＬＥＤチップと、このＬＥＤチップに導電性ワイヤーを用いて電気的に接続されるインナー・リードと、ＬＥＤチップの発光によって励起されて発光する発光体を含有する透明樹脂であってカップ内に充填されているコーティング部材と、コーティング部材、ＬＥＤチップ、導電性ワイヤー及びマウント・リードとインナー・リードの少なくとも一部を被覆するモールド部材とを有する。ＬＥＤチップの発光スペクトルは、４００ｎｍから５３０ｎｍに発光ピークのある、単色性ピーク波長のものである。蛍光体は（$RE_{1-x}Sm_x$）$_3$（Al_yGa_{1-y}）$_5O_{12}$：Ｃｅである。ただし、０≦ｘ＜１、０≦ｙ≦１、ＲＥは、Ｙ、Ｇｄから選択される少なくとも１種である。ＬＥＤチップからの光及び蛍光体からの光は、モールド部材を透過して、白色系に発光可能な状態となっている。

【００１１】また、本発明の請求項２の発光ダイオードは、モールド部材に、レンズ効果のある形状のものを使用し、さらに、請求項３の発光ダイオードは、透明樹脂に、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーンから選択される一種のものを使用する。

【００１２】さらにまた、本願発明の請求項４に記載する発光ダイオードは、モールド部材に、コーティング部材を構成している透明樹脂と同じ部材を用いている。

【００１３】また、本発明の請求項５の発光ダイオードは、コーティング部に、表面側からＬＥＤチップ側に、蛍光体を徐々に多くしている。

【００１４】さらに、本発明の請求項６に記載する発光ダイオードは、ＬＥＤチップとモールド部材とを有する。ＬＥＤチップは、チップタイプＬＥＤの筐体内に配置させている発光層を窒化ガリウム系化合物半導体とする。モールド部材は、透明樹脂をＬＥＤチップを配設している筐体内に充填させたもので、ＬＥＤチップの発光

に励起されて発光する蛍光体を含有している。ＬＥＤチップの発光スペクトルは、４００ｎｍから５３０ｎｍに発光ピークのある単色性ピーク波長を示す。蛍光体は（$RE_{1-x}Sm_x$）$_3$（Al_yGa_{1-y}）$_5O_{12}$：Ｃｅである。ただし、０≦ｘ＜１、０≦ｙ≦１、ＲＥは、Ｙ、Ｇｄから選択される少なくとも１種である。ＬＥＤチップからの光及び蛍光体からの光は、モールド部材を透過して、白色系が発光可能である。

【００１５】

【発明の実施の形態】本願発明者は、種々の実験の結果、可視光域における光エネルギーが比較的高いＬＥＤチップからの発光光をフォトルミネセンス蛍光体によって色変換させる発光ダイオードにおいて、特定の半導体及び蛍光体を選択することにより高輝度、長時間の使用時における光効率低下や色ずれを防止できることを見出し本願発明を成すに至った。

【００１６】すなわち、発光ダイオードに用いられるＬＥＤチップとしては、

１．ＬＥＤチップの発光特性が長期間の使用に対して安定していること。

２．蛍光体を励起させ二次的な放出を行うのに十分な高輝度、高エネルギーの単色性ピーク波長を効率よく発光可能であることが求められる。また、発光ダイオードに用いられるフォトルミネセンス蛍光体としては、

１．耐光性に優れていることが要求される。特に、半導体発光素子などの微小領域から強放射されるために太陽光の約３０倍から４０倍にもおよぶ強照射強度にも十分耐える必要がある。

２．発光素子との混色を利用するため紫外線ではなく青色系発光で効率よく発光すること。

３．混色を考慮して緑色系から赤色系の光が発光可能なこと。

４．発光素子近傍に配置されるため温度特性が良好であること。

５．色調が組成比あるいは複数の蛍光体の混合比で連続的に変えられること。

６．発光ダイオードの利用環境に応じて耐候性があることなどの特長を有することが求められる。

【００１７】これらの条件を満たすものとして本願発明の発光ダイオードは、発光層に高エネルギーバンドギャップを有する窒化ガリウム系化合物半導体素子と、フォトルミネセンス蛍光体であるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体とを組み合わせる。これにより発光素子から放出された可視光域における高エネルギー光を長時間その近傍で高輝度に照射した場合であっても発光色の色ずれや発光輝度の低下が極めて少ない発光ダイオードとすることができるものである。特に、窒化物系化合物半導体としてＩｎＧａＮの青色発光と、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の吸収スペクトルとは

非常に良く一致している。また、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の発する蛍光とＩｎＧａＮの青色光の混色は、演色性の良い良質の白色を得るという点において他の組み合わせにはない極めて特異な性能を有する。

【００１８】具体的な発光ダイオードの一例を図１に示し、さらに、チップタイプＬＥＤのの断面図を図２に示す。チップタイプＬＥＤの筐体２０４内に窒化ガリウム系半導体を用いたＬＥＤチップ２０２をエポキシ樹脂などを用いて固定させてある。導電性ワイヤー２０３として金線をＬＥＤチップ２０２の各電極と筐体に設けられた各電極２０５とにそれぞれ電気的に接続させてある。（$RE_{1-x}Sm_x$）$_3$（Al_yGa_{1-y}）$_5O_{12}$：Ｃｅ蛍光体をエポキシ樹脂中に混合分散させたものをＬＥＤチップ、導電性ワイヤーなどを外部応力などから保護するモールド部材２０１として均一に硬化形成させる。このような発光ダイオードに電力を供給させることによってＬＥＤチップ２０２を発光させる。ＬＥＤチップ２０２からの発光と、その発光によって励起されたフォトルミネセンス蛍光体からの発光光との混色により白色系などが発光可能な発光ダイオードとすることができる。以下、本願発明の構成部材について詳述する。

【００１９】

（蛍光体）

本願発明の発光ダイオードに用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、半導体発光層から発光された可視光や紫外線で励起されて発光するフォトルミネセンス蛍光体である。フォトルミネセンス蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体である。

【００２０】本明細書においてイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Ｌｕ、Ｓｃ、Ｌａ、Ｇｄ及びＳｍからなる群から選ばれる少なくとも１つの元素に置換し、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体を、ＧａとＩｎの何れかまたは両方で置換する蛍光体を含む広い意味に使用する。

【００２１】更に詳しくは、（$RE_{1-x}Sm_x$）$_3$（Al_yGa_{1-y}）$_5O_{12}$：Ｃｅ（但し、$0 \leq x < 1$、$0 \leq y \leq 1$、ＲＥは、Ｙ、Ｇｄから選択される少なくとも一種）である。窒化ガリウム系化合物半導体を用いたＬＥＤチップから発光した光と、ボディーカラーが黄色であるフォトルミネセンス蛍光体から発光する光が補色関係にある場合、ＬＥＤチップからの発光と、フォトルミネセンス蛍光体からの発光とを混色表示させると、白色系の発光色表示を行うことができる。そのため発光ダイオード外部には、ＬＥＤチップからの発光とフォトルミネセンス蛍光体からの発光とがモールド部材を透過する必要がある。したがって、フォトルミネセンス蛍光体をスパッタリング法などにより形成させた蛍光体の層などにＬＥＤチップを閉じこめ、フォトルミネセンス蛍光体層にＬＥＤチップからの光が透過する開口部を１ないし２以上有する或いはＬＥＤチップからの光が透過可能な如き薄膜とした構成の発光ダイオードとしても良い。なお、スパッタリング法などにより形成させた蛍光体は、コーティング部のバインダーを省略することもできる。その膜厚で発光色を調整することもできる。また、フォトルミネセンス蛍光体の粉体を樹脂や硝子中に含有させＬＥＤチップからの光が透過する程度に薄く形成させても良い。同様に、フォトルミネセンス蛍光体の粉体を樹脂や硝子中に含有させＬＥＤチップからの光が透過する程度に薄く形成させても良い。フォトルミネセンス蛍光体と樹脂などとの比率や塗布、充填量を種々調整すること及び発光素子の発光波長を選択することにより白色を含め電球色など任意の色調を提供させることができる。

【００２２】さらに、フォトルミネセンス蛍光体の含有分布は、混色性や耐久性にも影響する。すなわち、フォトルミネセンス蛍光体が含有されたコーティング部やモールド部材の表面側からＬＥＤチップに向かってフォトルミネセンス蛍光体の分布濃度が高い場合は、外部環境からの水分などの影響をより受けにくく水分による劣化を抑制しやすい。他方、フォトルミネセンス蛍光体の含有分布をＬＥＤチップからモールド部材表面側に向かって分布濃度が高くなると外部環境からの水分の影響を受けやすいがＬＥＤチップからの発熱、照射強度などの影響がより少なくフォトルミネセンス蛍光体の劣化を抑制することができる。このような、フォトルミネセンス蛍光体の分布は、フォトルミネセンス蛍光体を含有する部材、形成温度、粘度やフォトルミネセンス蛍光体の形状、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光体の分布濃度を、種々選択することができる。

【００２３】本願発明の発光ダイオードのフォトルミネセンス蛍光体は、特にＬＥＤチップと接する、あるいは近接して配置され照射強度として（Ｅｅ）＝３Ｗ・ｃｍ$^{-2}$以上１０Ｗ・ｃｍ$^{-2}$以下においても高効率に十分な耐光性を有し、優れた発光特性の発光ダイオードとすることができる。

【００２４】本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、ガーネット構造のため、熱、光及び水分に強く、図４に示すように、励起スペクトルのピークを４５０ｎｍ付近にさせることができる。また、発光ピークも図４に示すように、５８０ｎｍ付近にあり７００ｎｍまで裾を引くブロードな発光スペクトルを持つ。

【００２５】また、本願発明の発光ダイオードのフォトルミネセンス蛍光体は、結晶中にＧｄ（ガドリニウム）を含有することにより、４６０ｎｍ以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Ｇｄの含有量の増

9　　10

加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Ｇｄの置換量を多くすることで達成できる。一方、Ｇｄが増加すると共に、青色光によるフォトルミネセンスの発光輝度は低下する傾向にある。

【００２６】しかも、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成の内、Ａｌの一部をＧａで置換することで発光波長が短波長側にシフトする。また、組成のＹの一部をＧｄで置換することで、発光波長が長波長側にシフトする。

【００２７】ＡｌをＧａに置換させる場合、発光効率と発光波長を考慮してＡｌ：Ｇａ＝６：４から１：１の間の比率に設定することが好ましい。同様に、Ｙの一部をＧｄで置換することはＹ：Ｇｄ＝９：１から１：９の範囲の比率に設定することが好ましく、４：１から２：３の範囲に設定することがより好ましい。Ｇｄへの置換が２割未満では、緑色成分が大きく赤色成分が少なくなる。また、Ｇｄへの置換が６割以上では、赤み成分が増えるものの輝度が急激に低下する傾向にある。特に、ＬＥＤチップの発光波長によるがイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成の内Ｙ：Ｇｄ＝４：１から２：３の範囲とすることにより１種類のイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を用いて黒体放射軌跡におおよそ沿って白色光が発光可能な発光ダイオードとすることができる。なお、Ｙ：Ｇｄ＝２：３より多く１：４では輝度は低くなるものの電球色が発光可能＊な発光ダイオードとすることができる。また、Ｃｅの含有（置換）は、０．００３から０．２含有させることにより相対発光輝度が７０％以上となる。（なお、相対発光輝度は、ｑ＝０．０３の蛍光体の発光輝度を１００％とした場合における発光輝度である。）０．００３未満では、Ｃｅによるフォトルミネセンスの励起発光中心の数が減少することで輝度が低下し、逆に、０．２より大きくなると濃度消光が生ずる。（濃度消光とは、蛍光体の輝度を高めるため付活材の濃度を増加していくと、ある最適値以上の濃度では発光強度が低下することをいう。）

【００２８】本願発明の発光ダイオードのフォトルミネセンス蛍光体は、このように組成を変化することで発光色を連続的に調節することが可能である。また、２５４ｎｍや３６５ｎｍなどのＨｇ輝線ではほとんど励起されず４５０ｎｍ付近などの青色系ＬＥＤチップからの光による励起効率が高い。したがって、長波長側の強度がＧｄの組成比で連続的に変えられるなど窒化物半導体の青色系発光を白色系発光に変換するための理想条件を備えている。

【００２９】表１は、本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体の組成と発光特性の一例を示す。（なお、測定条件は、４６０ｎｍの青色光で励起して観測してある。また、輝度と効率は、相対値で表してある。）

【００３０】

【表１】

フォトルミネッセンス蛍光体の組成	ＣＩＥ色度座標		輝度	エネルギー効率
	x	y	Y	ENG
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$	0.41	0.56	100	100
$Y_3(Al_{0.6}Ga_{0.4})_5O_{12}:Ce$	0.32	0.56	61	63
$Y_3(Al_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}:Ce$	0.29	0.54	55	67
$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$	0.45	0.53	102	108
$(Y_{0.6}Gd_{0.4})_3Al_5O_{12}:Ce$	0.47	0.52	102	113
$(Y_{0.4}Gd_{0.6})_3Al_5O_{12}:Ce$	0.49	0.51	97	113
$(Y_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}:Ce$	0.50	0.50	72	86

【００３１】また、窒化ガリウム系半導体を用いたＬＥＤチップと、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体（ＹＡＧ）に希土類元素のサマリウム（Ｓｍ）を含有させたフォトルミネセンス蛍光体と、を有する発光ダイオードとすることによりさらに光効率を向上させることができる。

【００３２】このようなフォトルミネセンス蛍光体は、Ｙ、Ｇｄ、Ｃｅ、Ｓｍ、Ａｌ及びＧａの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Ｙ、Ｇｄ、Ｃｅ、Ｓｍの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空気中１３５０～１４５０°Ｃの温度範囲で２～５時間焼成して焼成品を得、次に焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得る

ことができる。

【００３３】Ｓｍを含有する（$Y_{1-p-q-r}Gd_pCe_qSm_r)_3Al_5O_{12}$蛍光体は、Ｇｄの含有量の増加に関わらず温度特性の低下が少ない。このようにＳｍを含有させることにより、高温度におけるフォトルミネセンス蛍光体の発光輝度は大幅に改善される。その改善される程度はＧｄの含有量が高くなるほど大きくなる。すなわち、Ｇｄを増加してフォトルミネセンス蛍光体の発光色調に赤みを付与した組成ほどＳｍの含有による温度特性改善に効果的であることが分かった。（なお、ここでの温度特性とは、４５０ｎｍの青色光による常温（２５°Ｃ）における励起発光輝度に対する、同蛍光体の高温（２００°Ｃ）における発光輝度の相対値（％）で表している。）

【００３４】Ｓｍの含有量は０．０００３≦ｒ≦０．０８の範囲で温度特性が６０％以上となり好ましい。この範囲よりｒが小さいと、温度特性改良の効果が小さくなる。また、この範囲よりｒが大きくなると温度特性は逆に低下してくる。０．０００７≦ｒ≦０．０２の範囲では温度特性は８０％以上となり最も好ましい。

【００３５】本願発明の発光ダイオードにおいてこのようなフォトルミネセンス蛍光体は、２種類以上の$(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}$：Ceフォトルミネセンス蛍光体を混合させてもよい。すなわち、Ａｌ、Ｇａ、Ｙ及びＧｄやＳｍの含有量が異なる２種類以上の$(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}$：Ceフォトルミネセンス蛍光体を混合させてＲＧＢの波長成分を増やすことができる。これに、カラーフィルターを用いることによりフルカラー液晶表示装置用としても利用できる。

【００３６】

（ＬＥＤチップ１０２、２０２、７０２）

ＬＥＤチップは、図１に示すように、モールド部材１０４に埋設される。本願発明の発光ダイオードに用いられるＬＥＤチップとは、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体である。ここで、窒化物系化合物半導体（一般式$In_iGa_jAl_kN$、但し、０≦ｉ、０≦ｊ、０≦ｋ、ｉ＋ｊ＋ｋ＝１）としては、ＩｎＧａＮや各種不純物がドープされたＧａＮを始め、種々のものが含まれる。発光素子であるＬＥＤチップは、ＭＯＣＶＤ法等により基板上にＩｎＧａＮ等の半導体を発光層として形成させる。半導体の構造としては、ＭＩＳ接合、ＰＩＮ接合やＰＮ接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。特に、本願発明においては、ＬＥＤチップの活性層をＩｎＧａＮの単一量子井戸構造とすることにより、フォトルミネセンス蛍光体の劣化がなく、より高輝度に発光する発光ダイオードとして利用することができる。

【００３７】窒化ガリウム系化合物半導体を使用した場合、半導体基板にはサファイヤ、スピネル、ＳｉＣ、Ｓｉ、ＺｎＯ等の材料が用いられる。結晶性の良い窒化ガリウムを形成させるためにはサファイヤ基板を用いることが好ましい。このサファイヤ基板上にＧａＮ、ＡｌＮ等のバッファー層を形成しその上にＰＮ接合を有する窒化ガリウム半導体を形成させる。窒化ガリウム系半導体は、不純物をドープしない状態でＮ型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のＮ型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、Ｎ型ドーパントとしてＳｉ、Ｇｅ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｃ等を適宜導入することが好ましい。一方、Ｐ型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、Ｐ型ドーパンドであるＺｎ、Ｍｇ、Ｂｅ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ等をドープさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、Ｐ型ドーパントをドープしただけではＰ型化しにくいためＰ型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりＰ型化させることが好ましい。エッチングなどによりＰ型半導体及びＮ型半導体の露出面を形成させた後、半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などを用いて所望の形状の各電極を形成させる。

【００３８】次に、形成された半導体ウエハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウエハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウエハーに極めて細いスクライブライン（経線）を例えば碁盤目状に引いた後、外力によってウエハーを割り半導体ウエハーからチップ状にカットする。このようにして窒化ガリウム系化合物半導体であるＬＥＤチップを形成させることができる。

【００３９】本願発明の発光ダイオードにおいて白色系を発光させる場合は、フォトルミネセンス蛍光体との補色関係や樹脂劣化等を考慮して発光素子の発光波長は４００ｎｍ以上５３０ｎｍ以下が好ましく、４２０ｎｍ以上４９０ｎｍ以下がより好ましい。ＬＥＤチップとフォトルミネセンス蛍光体との効率をそれぞれより向上させるためには、４５０ｎｍ以上４７５ｎｍ以下がさらに好ましい。本願発明の白色系発光ダイオードの発光スペクトルを図３に示す。４５０ｎｍ付近にピークを持つ発光がＬＥＤチップからの発光であり、５７０ｎｍ付近にピークを持つ発光がＬＥＤチップによって励起されたフォトルミネセンスの発光である。なお、本願発明のＬＥＤチップに加えて、蛍光体を励起しないＬＥＤチップを一緒に用いることもできる。

【００４０】具体的には、フォトルミネセンス蛍光体が

励起可能な窒化物系化合物半導体であるＬＥＤチップに加えて、フォトルミネセンス蛍光体を実質的に励起しない発光層がガリウム燐、ガリウムアルミニウム砒素、ガリウム砒素燐やインジュウムガリウムアルミニウム燐などであるＬＥＤチップを配置させる。フォトルミネセンス蛍光体を励起しないＬＥＤチップからの光は、蛍光体自体に吸収されることなく外部に放出される。そのため、効率よく紅白が発光可能な発光ダイオードなどとすることができる。

【００４１】

（導電性ワイヤー１０３、２０３）

導電性ワイヤー１０３、２０３としては、ＬＥＤチップ１０２、２０２の電極とのオーミック性、機械的接続性、電気伝導性及び熱伝導性がよいものが求められる。熱伝導度としては０．０１ｃａｌ／（ｓ）（ｃｍ²）（℃／ｃｍ）以上が好ましく、より好ましくは０．５ｃａｌ／（ｓ）（ｃｍ²）（℃／ｃｍ）以上である。また、作業性などを考慮して導電性ワイヤーの直径は、好ましくは、Φ１０μｍ以上、Φ４５μｍ以下である。特に、蛍光体が含有されたコーティング部と蛍光体が含有されていないモールド部材との界面で導電性ワイヤーが断線しやすい。それぞれ同一材料を用いたとしても蛍光体が入ることにより実質的な熱膨張量が異なるため断線しやすいと考えられる。そのため、導電性ワイヤーの直径は、２５μｍ以上がより好ましく、発光面積や扱い易さの観点から３５μｍ以下がより好ましい。このような導電性ワイヤーとして具体的には、金、銅、白金、アルミニウム等の金属及びそれらの合金を用いた導電性ワイヤーが挙げられる。このような導電性ワイヤーは、各ＬＥＤチップの電極と、インナー・リード及びマウント・リードなどと、をワイヤーボンディング機器によって容易に接続させることができる。

【００４２】

（マウント・リード１０５）

マウント・リード１０５としては、ＬＥＤチップ１０２を配置させるものであり、ダイボンド機器などで積載するのに十分な大きさがあれば良い。また、ＬＥＤチップを複数設置しマウント・リードをＬＥＤチップの共通電極として利用する場合においては、十分な電気伝導性とボンディングワイヤー等との接続性が求められる。また、マウント・リード上のカップ内にＬＥＤチップを配置すると共に蛍光体を内部に充填させる場合は、近接して配置させた別の発光ダイオードからの光により疑似点灯することを防止することができる。

【００４３】ＬＥＤチップ１０２とマウント・リード１０５のカップとの接着は熱硬化性樹脂などによって行うことができる。具体的には、エポキシ樹脂、アクリル樹脂やイミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウンＬＥＤチップなどによりマウント・リードと接着させると共に電気的に接続させるためにはＡｇペースト、カーボンペースト、金属バンプ等を用いることができる。さらに、発光ダイオードの光利用効率を向上させるためにＬＥＤチップが配置されるマウント・リードの表面を鏡面状とし、表面に反射機能を持たせても良い。この場合の表面粗さは、０．１Ｓ以上０．８Ｓ以下が好ましい。また、マウント・リードの具体的な電気抵抗としては３００μΩ－ｃｍ以下が好ましく、より好ましくは、３μΩ－ｃｍ以下である。また、マウント・リード上に複数のＬＥＤチップを積置する場合は、ＬＥＤチップからの発熱量が多くなるため熱伝導度がよいことが求められる。具体的には、０．０１ｃａｌ／（ｓ）（ｃｍ²）（℃／ｃｍ）以上が好ましくより好ましくは ０．５ｃａｌ／（ｓ）（ｃｍ²）（℃／ｃｍ）以上である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、メタライズパターン付きセラミック等が挙げられる。

【００４４】

（インナー・リード１０６）

インナー・リード１０６としては、マウント・リード１０５上に配置されたＬＥＤチップ１０２と接続された導電性ワイヤー１０３との接続を図るものである。マウント・リード上に複数のＬＥＤチップを設けた場合は、各導電性ワイヤー同士が接触しないよう配置できる構成とする必要がある。具体的には、マウント・リードから離れるに従って、インナー・リードのワイヤーボンディングさせる端面の面積を大きくすることなどによってマウント・リードからより離れたインナー・リードと接続させる導電性ワイヤーの接触を防ぐことができる。導電性ワイヤーとの接続端面の粗さは、密着性を考慮して１．６Ｓ以上１０Ｓ以下が好ましい。インナー・リードの先端部を種々の形状に形成させるためには、あらかじめリードフレームの形状を型枠で決めて打ち抜き形成させてもよく、あるいは全てのインナー・リードを形成させた後にインナー・リード上部の一部を削ることによって形成させても良い。さらには、インナー・リードを打ち抜き形成後、端面方向から加圧することにより所望の端面の面積と端面高さを同時に形成させることもできる。

【００４５】インナー・リードは、導電性ワイヤーであるボンディングワイヤー等との接続性及び電気伝導性が良いことが求められる。具体的な電気抵抗としては、３００μΩ－ｃｍ以下が好ましく、より好ましくは３μΩ－ｃｍ以下である。これらの条件を満たす材料としては、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅及び銅、金、銀をメッキしたアルミニウム、鉄、銅等が挙げられる。

【００４６】

（コーティング部１０１）

本願発明に用いられるコーティング部１０１とは、モールド部材１０４とは別にマウント・リードのカップに設けられるものでありＬＥＤチップの発光を変換するフォトルミネセンス蛍光体が含有されるものである。コーテ

ィング部の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーンなどの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、フォトルミネセンス蛍光体と共に拡散剤を含有させても良い。具体的な拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。

【００４７】

（モールド部材１０４）

モールド部材１０４は、発光ダイオードの使用用途に応じてＬＥＤチップ１０２、導電性ワイヤー１０３、フォトルミネセンス蛍光体が含有されたコーティング部１０１などを外部から保護するために設けることができる。モールド部材は、一般には樹脂を用いて形成させることができる。また、フォトルミネセンス蛍光体を含有させることによって視野角を増やすことができるが、樹脂モールドに拡散剤を含有させることによってＬＥＤチップ１０２からの指向性を緩和させ視野角をさらに増やすことができる。更にまた、モールド部材１０４を所望の形状にすることによってＬＥＤチップからの発光を集束させたり拡散させたりするレンズ効果を持たせることができる。従って、モールド部材１０４は複数積層した構造でもよい。具体的には、凸レンズ形状、凹レンズ形状さらには、発光観測面から見て楕円形状やそれらを複数組み合わせた物である。モールド部材１０４の具体的材料としては、主としてエポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの耐候性に優れた透明樹脂や硝子などが好適に用いられる。また、拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素等が好適に用いられる。さらに、拡散剤に加えてモールド部材中にもフォトルミネセンス蛍光体を含有させることもできる。したがって、フォトルミネセンス蛍光体はモールド部材中に含有させてもそれ以外のコーティング部などに含有させて用いてもよい。また、コーティング部をフォトルミネセンス蛍光体が含有された樹脂、モールド部材を硝子などとした異なる部材を用いて形成させても良い。この場合、生産性良くより水分などの影響が少ない発光ダイオードとすることができる。また、屈折率を考慮してモールド部材とコーティング部とを同じ部材を用いて形成させても良い。本願発明においてモールド部材に拡散剤や着色剤を含有させることは、発光観測面側から見た蛍光体の着色を隠すことができる。なお、蛍光体の着色とは、本願発明のフォトルミネセンス蛍光体が強い外光からの光のうち、青色成分を吸収し発光する。そのため黄色に着色しているように見えることである。特に、凸レンズ形状などモールド部材の形状によっては、着色部が拡大されて見えることがある。このような着色は、意匠上など好ましくない場合がある。モールド部材に含有された拡散剤は、モールド部材を乳白色に着色剤は所望の色に着色することで着色を見えなくさせることができる。したがって、このような発光観測面側からフォトルミネセンス蛍光体の色が観測されることはない。また、ＬＥＤチップから放出される光の主発光波長が４３０ｎｍ以上では、光安定化剤である紫外線吸収剤をモールド部材中に含有させた方が耐候性上より好ましい。

【００４８】

（表示装置）

本願発明の発光ダイオードをＬＥＤ表示器に利用した場合、ＲＧＢをそれぞれ発光する発光ダイオードの組み合わせだけによるＬＥＤ表示器よりも、より高精細に白色系表示させることができる。従来の装置が、３個の発光ダイオードで白色表示するのに対して、本発明の発光ダイオードを使用する装置は１個の発光ダイオードで白色表示できるからである。すなわち、従来の表示装置は、発光ダイオードを組み合わせて白色系などを混色表示させるためには、ＲＧＢの各発光ダイオードをそれぞれ同時に発光せざるを得ない。そのため赤色系、緑色系、青色系のそれぞれ単色表示した場合に比べて、一画素あたりの表示領域が大きくなる。したがって、白色系の表示の場合においては、ＲＧＢ単色のモノクローム表示に比較して、高精細に表示させることができない。また、白色系の表示は各発光ダイオードの発光出力を調節して表示させるため、各半導体の温度特性などを考慮し種々調整しなければならない。さらに、混色による表示であるが故にＬＥＤ表示器の視認する方向や角度によって、ＲＧＢの発光ダイオードが部分的に遮光され表示色が変わる場合もある。本願発明の発光ダイオードをＲＧＢの発光ダイオードに代えて使用する表示装置は、より高精細化が可能となると共に、安定して白色系に発光でき、さらに、色むらを少なくできる特長がある。また、本発明の発光ダイオードは、ＲＧＢの各発光ダイオードとともに使用することもできる。この表示装置は、輝度を向上させることができる。

【００４９】また、本願発明の発光ダイオードを用いたＬＥＤ表示器を図５に示す。この図のＬＥＤ表示器は、本願発明の白色系発光ダイオードのみを用いて、白黒用のＬＥＤ表示装置に使用される。白黒用のＬＥＤ表示器は、本願発明の発光ダイオード５０１のみをマトリックス状などに配置している。この図のＬＥＤ表示器を備える表示装置は、ＲＧＢの発光ダイオードを備えない。このため、ＲＧＢ発光ダイオード用の複数の駆動回路を必要としない。複数の駆動回路に代わって、白色系発光ダイオード用の駆動回路で、ＬＥＤ表示器を駆動できる。

【００５０】ＬＥＤ表示器は、駆動回路である点灯回路などと電気的に接続させる。駆動回路からの出力パルスによって種々の画像が表示可能なデイスプレイ等とすることができる。駆動回路を図６に示す。駆動回路は、入力される表示データを一時的に記憶させる画像データー記憶手段であるＲＡＭ（Ｒａｎｄｏｍ、Ａｃｃｅｓｓ、Ｍｅｍｏｒｙ）６０３と、ＲＡＭ６０３に記憶されるデータから、ＬＥＤ表示器６０１のそれぞれの発光ダイオ

ードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路６０４と、階調制御回路６０４の出力信号でスイッチングされて、発光ダイオードを点灯させるドライバー６０２とを備える。階調制御回路６０４は、ＲＡＭ６０３に記憶されるデータからＬＥＤ表示器６０１の発光ダイオード点灯時間を演算して点滅させるパルス信号を出力する。

【００５１】したがって、白黒用のＬＥＤ表示器は、ＲＧＢのフルカラー表示器と異なり、回路構成を簡略化できると共に高精細化できる。そのため、安価にＲＧＢの発光ダイオードの特性に伴う色むらなどのないディスプレイとすることができるものである。また、従来の赤色、緑色のみを用いたＬＥＤ表示器に比べ人間の目に対する刺激が少なく長時間の使用に適している。

【００５２】本願発明の発光ダイオードは、白色発光ダイオード（Ｗ）として図９の如く、ＲＧＢにそれぞれ発光する発光ダイオードに加えて使用することもできる。図中９００は、ＬＥＤ表示器の一部を表し９００が一絵素を構成する。このＬＥＤ表示器は、駆動回路である点灯回路などと電気的に接続させる。駆動回路からの出力パルスによって種々の画像が表示可能なデイスプレイ等とすることができる。駆動回路は、モノクロームの表示装置と同じように、入力される表示データを一時的に記憶させる、画像データー記憶手段であるＲＡＭ（Ｒａｎｄｏｍ、Ａｃｃｅｓｓ、Ｍｅｍｏｒｙ）と、ＲＡＭに記憶されるデータから各発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路と、階調制御回路の出力信号でスイッチングされて、各発光ダイオードを点灯させるドライバーとを備える。ただし、この駆動回路は、ＲＧＢと白色系に発光する発光ダイオードに専用の回路を必要とする。階調制御回路は、ＲＡＭに記憶されるデータから、それぞれの発光ダイオードの点灯時間を演算して、点滅させるパルス信号を出力する。ここで、白色系の表示を行う場合は、ＲＧＢ各発光ダイオードを点灯するパルス信号のパルス幅を短く、あるいは、パルス信号のピーク値を低く、あるいは全くパルス信号を出力しない。他方、それを補償するように白色系発光ダイオードにパルス信号を出力する。これにより、ＬＥＤ表示器の白色を表示する。

【００５３】したがって、白色系発光ダイオードを所望の輝度で点灯させるためのパルス信号を演算する階調制御回路としてＣＰＵを別途備えることが好ましい。階調制御回路から出力されるパルス信号は、白色系発光ダイオードのドライバーに入力されてドライバーをスイッチングさせる。ドライバーがオンになると白色系発光ダイオードが点灯され、オフになると消灯される。

【００５４】

（信号機）

本願発明の発光ダイオードを表示装置の１種である信号機として利用した場合、長時間安定して発光させることが可能であると共に発光ダイオードの一部が消灯しても色むらなどが生じないという特長がある。本願発明の発光ダイオードを用いた信号機の概略構成として、導電性パターンが形成された基板上に白色系発光ダイオードを配置させる。このような発光ダイオードを直列又は直並列に接続された発光ダイオードの回路を発光ダイオード群として扱う。発光ダイオード群を２つ以上用いそれぞれ渦巻き状に発光ダイオードを配置させる。全ての発光ダイオードが配置されると円状に全面に配置される。各発光ダイオード及び基板から外部電力と接続させる電源コードをそれぞれ、ハンダにより接続させた後、鉄道用信号用の筐体内に固定させる。ＬＥＤ表示器は、遮光部材が付いたアルミダイキャストの筐体内に配置され表面にシリコーンゴムの充填材で封止されている。筐体の表示面は、白色レンズを設けてある。また、ＬＥＤ表示器の電気的配線は、筐体の裏面からゴムパッキンを通し筐体内を密閉する。これにより白色系信号機を形成することができる。本願発明の発光ダイオードを、複数の群に分け中心部から外側に向け輪を描く渦巻き状などに配置し、並列接続させることでより信頼性が高い信号機とさせることができる。中心部から外側に向け輪を描くとは連続的に輪を描くものも断続的に配置するものをも含む。したがって、ＬＥＤ表示器の表示面積などにより配置される発光ダイオードの数や発光ダイオード群の数を種々選択することができる。この信号機により、一方の発光ダイオード群や一部の発光ダイオードが何らかのトラブルにより消灯したとしても他方の発光ダイオード群や残った発光ダイオードにより信号機を円形状に均一に発光させることが可能となるものである。また、色ずれが生ずることもない。渦巻き状に配置してあることから中心部を密に配置することができ電球発光の信号と何ら違和感なく駆動させることができる。

【００５５】

（面状発光光源）

本願発明の発光ダイオードは、図７に示すように、面状発光光源とすることもできる。図に示す面状発光光源の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体をコーティング部や導光板上の散乱シート７０６に含有させる。あるいはバインダー樹脂と共に散乱シート７０６に塗布などさせシート状７０１に形成しモールド部材を省略しても良い。具体的には、絶縁層及び導電性パターンが形成されたコの字形状の金属基板７０３内にＬＥＤチップ７０２を固定する。ＬＥＤチップと導電性パターンとの電気的導通を取った後、フォトルミネセンス蛍光体をエポキシ樹脂と混合攪拌しＬＥＤチップ７０２が積載された金属基板７０３上に充填させる。こうして固定されたＬＥＤチップは、アクリル性導光板７０４の端面にエポキシ樹脂などで固定される。導光板７０４の一方の主面上には、蛍現象防止のため白色散乱剤が含有されたフィルム状の反射部材７０７を配置させてある。同様に、導

光板の裏面側全面やＬＥＤチップが配置されていない端面上にも反射部材７０５を設け発光効率を向上させてある。これにより、ＬＣＤのバックライトとして十分な明るさを得られる面状発光光源の発光ダイオードとすることができる。液晶表示装置として利用する場合は、導光板７０４の主面上に不示図の透光性導電性パターンが形成された硝子基板間に注入された液晶装置を介して配された偏光板により構成させることができる。以下、本願発明の実施例について説明するが、本願発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【００５６】

【実施例】

（実施例１）

発光素子として発光ピークが４５０ｎｍ、半値幅３０ｎｍのＩｎＧａＮ半導体を発光層に用いた。ＬＥＤチップは、洗浄させたサファイア基板上にＴＭＧ（トリメチルガリウム）ガス、ＴＭＩ（トリメチルインジュウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、ＭＯＣＶＤ法で窒化物系化合物半導体を成膜させることにより形成させた。成膜時に、ドーパントガスとしてＳｉH_4とＣp_2Ｍｇと、を切り換えることによってＮ型導電性やＰ型導電性を有する窒化ガリウム半導体を形成させる。半導体発光素子としては、Ｎ型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層と、Ｐ型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、Ｐ型導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層を形成させた。Ｎ型導電性を有するコンタクト層と、Ｐ型導電性を有するクラッド層との間に厚さ約３ｎｍであり、単一量子井戸構造とされるノンドープＩｎＧａＮの活性層を形成した。（なお、サファイア基板上には低温で窒化ガリウム半導体を形成させバッファ層としてある。また、Ｐ型半導体は、成膜後４００℃以上でアニールさせてある。）

【００５７】エッチングによりＰＮ各半導体表面を露出させた後、スパッタリングにより各電極をそれぞれ形成させた。こうして出来上がった半導体ウエハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてＬＥＤチップを形成させた。

【００５８】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リードにＬＥＤチップをエポキシ樹脂でダイボンディングした。ＬＥＤチップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードと、をそれぞれ直径が３０μｍの金線でワイヤーボンディングし電気的導通を取った。

【００５９】一方、フォトルミネセンス蛍光体は、Ｙ、Ｇｄ、Ｃｅの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを混合して坩堝に詰め、空気中１４００°Ｃの温度で３時間焼成して焼成品を得た。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させた。フォトルミネセンス蛍光体は、Ｙ（イットリウム）がＧｄ（ガドリニウム）で約２割置換されたイットリウム・アルミニウム酸化物として（$Y_{0.8}Gd_{0.2}$）$_3Al_5O_{12}$：Ｃｅが形成された。なお、Ｃｅの置換は、０．０３であった。

【００６０】形成された（$Y_{0.8}Gd_{0.2}$）$_3Al_5O_{12}$：Ｃｅ蛍光体８０重量部、エポキシ樹脂１００重量部をよく混合してスラリーとさせた。このスラリーをＬＥＤチップが配置されたマウント・リード上のカップ内に注入させた。注入後、フォトルミネセンス蛍光体が含有された樹脂を１３０℃１時間で硬化させた。こうしてＬＥＤチップ上に厚さ１２０μのフォトルミネセンス蛍光体が含有されたコーティング部が形成された。なお、コーティング部には、ＬＥＤチップに向かってフォトルミネセンス蛍光体が徐々に多くしてある。照射強度は、約３．５Ｗ／ｃm^2であった。その後、さらにＬＥＤチップやフォトルミネセンス蛍光体を外部応力、水分及び塵芥などから保護する目的でモールド部材として透光性エポキシ樹脂を形成させた。モールド部材は、砲弾型の型枠の中にフォトルミネセンス蛍光体のコーティング部が形成されたリードフレームを挿入し透光性エポシキ樹脂を混入後、１５０℃５時間にて硬化させた。こうして形成された発光ダイオードは、発光観測正面から視認するとフォトルミネセンス蛍光体のボディーカラーにより中央部が黄色っぽく着色していた。

【００６１】こうして得られた白色系が発光可能な発光ダイオードの色度点、色温度、演色性指数を測定した。それぞれ、色度点（ｘ＝０．３０２、ｙ＝０．２８０）、色温度８０８０Ｋ、Ｒａ（演色性指数）＝８７．５と三波長型蛍光灯に近い性能を示した。また、発光効率は９．５１ｍ／ｗと白色電球並であった。さらに寿命試験として温度２５℃６０ｍＡ通電、温度２５℃２０ｍＡ通電、温度６０℃９０％ＲＨ下で２０ｍＡ通電の各試験においても蛍光体に起因する変化は観測されず通常の青色発光ダイオードと寿命特性に差がないことが確認できた。

【００６２】

（比較例１）

フォトルミネセンス蛍光体を（$Y_{0.8}Gd_{0.2}$）$_3Al_5O_{12}$：Ｃｅから（ＺｎＣｄ）Ｓ：Ｃｕ、Ａｌとした以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードの形成及び寿命試験を行った。形成された発光ダイオードは通電直後、実施例１と同様白色系の発光が確認されたが輝度が低かった。また、寿命試験においては、約１００時間で出力がゼロになった。劣化原因を解析した結果、蛍光体が黒化していた。

【００６３】これは、発光素子の発光光と蛍光体に付着

していた水分あるいは外部環境から進入した水分により光分解し蛍光体結晶表面にコロイド状亜鉛金属を析出し外観が黒色に変色したものと考えられる。温度２５℃２０ｍＡ通電、温度６０℃９０％ＲＨ下で２０ｍＡ通電の寿命試験結果を実施例１と共に図８に示す。輝度は初期値を基準にしそれぞれの相対値を示す。また、実線が実施例１であり破線が比較例１を示す。

【００６４】

（実施例２）

ＬＥＤチップの窒化物系化合物半導体を実施例１よりもＩｎの含有量を増やし発光ピークを４６０ｎｍとした。同様にフォトルミネセンス蛍光体として実施例１よりもＧｄの含有量を増やし（$Y_{0.8}Gd_{0.4})_3Al_5O_{12}$：Ｃｅとした以外は実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成し寿命試験を行った。

【００６５】こうして得られた白色系が発光可能な発光ダイオードの色度点、色温度、演色性指数を測定した。それぞれ、色度点（ｘ＝０．３７５、ｙ＝０．３７０）、色温度４４００Ｋ、Ｒａ（演色性指数）＝８６．０であった。さらに寿命試験においては、形成させた発光ダイオード１００個平均で行った。寿命試験前の光度を１００％とし１０００時間経過後における平均光度を調べた。寿命試験後も９８．８％であり特性に差がないことが確認できた。この実施例のフォトルミネッセンス蛍光体と、ＬＥＤチップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、図１０（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）にそれぞれ示している。

【００６６】

（実施例３）

フォトルミネセンス蛍光体をＹ、Ｇｄ、Ｃｅの希土類元素に加えＳｍを含有させ（$Y_{0.39}Gd_{0.57}Ce_{0.03}Sm_{0.01})_3Al_5O_{12}$蛍光体とした以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成した。この発光ダイオードを１３０℃の高温下において点灯させても実施例１の発光ダイオードと比較して平均温度特性が８％ほど良好であった。

【００６７】

（実施例４）

本願発明の発光ダイオードを図５のごとくＬＥＤ表示器の１つであるディスプレイに利用した。実施例１と同様にして形成させた発光ダイオードを銅パターンを形成させたセラミックス基板上に、１６×１６のマトリックス状に配置させた。基板と発光ダイオードとは自動ハンダ実装装置を用いてハンダ付けを行った。次にフェノール樹脂によって形成された筐体５０４内部に配置し固定させた。遮光部材５０５は、筐体と一体成形させてある。発光ダイオードの先端部を除いて筐体、発光ダイオード、基板及び遮光部材の一部をピグメントにより黒色に着色したシリコンゴム４０６によって充填させた。その後、常温、７２時間でシリコンゴムを硬化させＬＥＤ表示器を形成させた。このＬＥＤ表示器と、入力される表示データを一時的に記憶させるＲＡＭ（Ｒａｎｄｏｍ、Ａｃｃｅｓｓ、Ｍｅｍｏｒｙ）及びＲＡＭに記憶されるデータから発光ダイオードを所定の明るさに点灯させるための階調信号を演算する階調制御回路と階調制御回路の出力信号でスイッチングされて発光ダイオードを点灯させるドライバーとを備えたＣＰＵの駆動手段と、を電気的に接続させてＬＥＤ表示装置を構成した。ＬＥＤ表示器を駆動させ白黒ＬＥＤ表示装置として駆動できることを確認した。

【００６８】

（実施例５）

実施例５の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体として一般式$(Y_{0.2}Gd_{0.8})_3Al_5O_{12}$：Ｃｅで表される蛍光体を用いた以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成させた。こうして得られた発光ダイオードの色度点（平均値）は（ｘ＝０．４５０、ｙ＝０．４２０）であり電球色を発光することができた。また、実施例５の発光ダイオードは、実施例１の発光ダイオードと比較して輝度が約４０％低くかった。しかし、寿命試験においては実施例１と同様に優れた耐候性を示していた。この実施例のフォトルミネッセンス蛍光体、ＬＥＤチップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、図１１（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）にそれぞれ示している。

【００６９】

（実施例６）

実施例６の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体として一般式$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅで表される蛍光体を用いた以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成させた。実施例６の発光ダイオードは、実施例１の発光ダイオードと比較してやや黄緑色がかった白色であった。しかし、寿命試験においては実施例１と同様に優れた耐候性を示していた。この実施例のフォトルミネッセンス蛍光体、ＬＥＤチップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、図１２（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）に示している。

【００７０】

（実施例７）

実施例７の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体として一般式$Y_3(Al_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$：Ｃｅで表される蛍光体を用いた以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成させた。実施例７の発光ダイオードは、緑色がかっており輝度が低かった。しかし、寿命試験においては実施例１と同様に優れた耐候性を示していた。この実施例のフォトルミネッセンス蛍光体、ＬＥＤチップ及び発光ダイオードの各発光スペクトルを、順番に図１３（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）に示している。

【００７１】

（実施例８）
実施例８の発光ダイオードは、フォトルミネセンス蛍光体として一般式$Gd_3(Al_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$：Ｃｅで表されるＹを含まない蛍光体を用いた以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成させた。実施例８の発光ダイオードは、輝度が低いが、寿命試験において実施例１と同様に優れた耐候性を示していた。

【００７２】
（実施例９）
実施例９の発光ダイオードは、フォトルミネッセンス蛍光体として一般式$Y_3In_3O_{12}$：Ｃｅで表されるＡｌを含まない蛍光体を用いた以外は、実施例１と同様にして発光ダイオードを１００個形成させた。実施例９の発光ダイオードは、輝度が低いが寿命試験において実施例１と同様に優れた耐候性を示していた。

【００７３】
【発明の効果】本願発明の発光ダイオードは、窒化ガリウム系化合物半導体の発光素子と、特定の蛍光体を組み合わせることにより長時間高輝度時の使用においても発光効率が高い発光ダイオードを実現する。さらに、本願発明の発光ダイオードは、信頼性や省電力化、小型化さらには色温度の可変性など車載や航空産業、一般電気機器に表示の他に照明として新たな用途を開くことができる。特に、本願発明に用いられるフォトルミネセンス蛍光体は、短残光であり１２０ｎsecという応答速度を有する光源などとして利用することもできる。また、発光色を白色にして、人間の目で長時間視認する場合には刺激が少なく目に優しい発光ダイオードとすることができる。さらに、ＬＥＤチップは単色性ピーク波長を有するといってもある程度のスペクトル幅を持つため演色性が高い。広く光源として使用する場合には欠かせない長所となる。即ち、発光ダイオードを用いてスペクトル幅の広いスキャナー用の光源などとすることもできる。

【００７４】特に、本願発明の発光ダイオードは、高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光効率の低下が極めて少ない白色系が発光可能な発光ダイオードとすることができる。また、樹脂劣化に伴う輝度の低下も抑制させることができる。

【００７５】本発明の発光ダイオードは、効率よく発光することができる。すなわち、一般に、蛍光体は短波長側から長波長側に変換させる方が効率がよい。また、発光ダイオードにおいては紫外光が樹脂（モールド部材やコーティング部材に樹脂を用いた場合）を劣化させるために可視光の方が好ましい。本願発明は、可視光のうち短波長側の青色光を利用し、フォトルミネセンス蛍光体によってそれよりも長波長側の光に効率よく変換させることができる。さらに、変換された光はＬＥＤチップから放出される光よりも長波長側（すなわち、蛍光体からの光エネルギーは、ＬＥＤチップのバンドギャプよりも小さい）になっている。そのため、フォトルミネセンス蛍光体などによって非発光観測面側であるマウント・リード側などに反射散乱されてもＬＥＤチップに吸収されにくい。そのためにフォトルミネセンス蛍光体により変換された光が、ＬＥＤチップ側に向かったとしてもＬＥＤチップに吸収されずマウント・リードのカップなどで反射され効率よく発光することが可能となる。

【００７６】本願発明の発光ダイオードは、高輝度、長時間の使用においても色ずれ、発光効率の低下が極めて少ない発光ダイオードなど種々の発光ダイオードとすることができることに加えて、発光ダイオードを複数近接して配置した場合においても他方の発光ダイオードからの光により蛍光体が励起され疑似点灯されることを防止させることができる。また、ＬＥＤチップ自体の発光むらを蛍光体により分散することができるためより均一な発光光を有する発光ダイオードとすることができる。通常、ＬＥＤチップから放出される光は、ＬＥＤに電力を供給する電極を介して光が放出される。放出された光は、ＬＥＤチップに形成された電極の陰となる。電極により一定の不要な発光パターンをとる。そのため全方位的に均等に光を放出することができない。本願発明は、フォトルミネセンス蛍光体によってＬＥＤチップからの光を散乱させるため発光ダイオードから均一な発光をさせることができ不要な発光パターンをとることはない。

【図面の簡単な説明】
【図１】図１は、本願発明の発光ダイオードの模式的断面図である。
【図２】図２は、本願発明の他の発光ダイオードの模式的断面図である。
【図３】図３は、本願発明の発光ダイオードの発光スペクトルの一例を示した図である。
【図４】図４（Ａ）は、本願発明に使用されるフォトルミネセンス蛍光体の吸収スペクトルの一例を示し、図４（Ｂ）は、本願発明に使用されるフォトルミネセンス蛍光体の発光スペクトルの一例を示した図である。
【図５】図５は、本願発明の発光ダイオードを用いたＬＥＤ表示装置の模式図である。
【図６】図６は、図５に用いられるＬＥＤ表示装置のブロック図である。
【図７】図７は、本願発明の発光ダイオードを用いた別のＬＥＤ表示装置の模式図である。
【図８】図８（Ａ）は、本願発明の実施例１と比較のために示した比較例１の発光ダイオードとの温度２５℃２０ｍＡ通電における寿命試験を示し、図８（Ｂ）は、本願発明の実施例１と比較のために示した比較例１の発光ダイオードとの温度６０℃９０％ＲＨ下で２０ｍＡ通電における寿命試験を示したグラフである。
【図９】図９は、本願発明の発光ダイオードに加えＲＧＢがそれぞれ発光可能な発光ダイオードを一絵素として配置させた表示装置の部分正面図である。

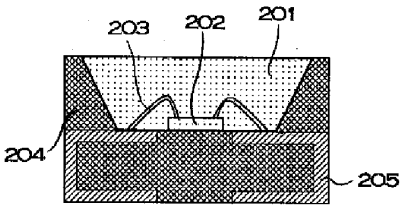
25

【図１０】
図１０（Ａ）は、（$Y_{0.8}Gd_{0.4}$）$_3Al_5O_{12}$：Ｃｅで表される実施例２のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。
図１０（Ｂ）は、主ピーク波長が４６０ｎｍを有する実施例２のＬＥＤチップの発光スペクトルを示す。
図１０（Ｃ）は、実施例２の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。
【図１１】
図１１（Ａ）は、（$Y_{0.2}Gd_{0.8}$）$_3Al_5O_{12}$：Ｃｅで表される実施例５のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。
図１１（Ｂ）は、主ピーク波長が４５０ｎｍを有する実施例５のＬＥＤチップの発光スペクトルを示す。
図１１（Ｃ）は、実施例５の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。
【図１２】
図１２（Ａ）は、$Y_3Al_5O_{12}$：Ｃｅで表される実施例６のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。
図１２（Ｂ）は、主ピーク波長が４５０ｎｍを有する実施例６のＬＥＤチップの発光スペクトルを示す。
図１２（Ｃ）は、実施例６の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。
【図１３】
図１３（Ａ）は、$Y_3(Al_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}$：Ｃｅで表される実施例７のフォトルミネッセンス蛍光体の発光スペクトルを示す。

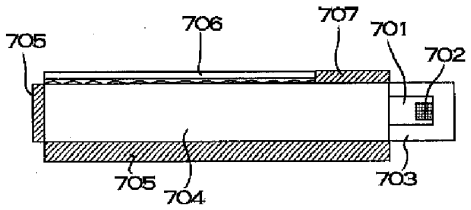
26

＊図１３（Ｂ）は、主ピーク波長が４５０ｎｍを有する実施例７のＬＥＤチップの発光スペクトルを示す。
図１３（Ｃ）は、実施例７の発光ダイオードの発光スペクトルを示す。
【符号の説明】
１０１、７０１・・・フォトルミネセンスが含有されたコーティング部
１０２、２０２、７０２・・・ＬＥＤチップ
１０３、２０３・・・導電性ワイヤー
１０４・・・モールド部材
１０５・・・マウント・リード
１０６・・・インナー・リード
２０１・・・フォトルミネセンスが含有されたモールド部材
２０４・・・筐体
２０５・・・筐体に設けられた電極
５０１・・・発光ダイオード
５０４・・・筐体
５０５・・・遮光部材
５０６・・・充填材
６０１・・・ＬＥＤ表示器
６０２・・・ドライバー
６０３・・・ＲＡＭ
６０４・・・階調制御手段
７０３・・・金属製基板
７０４・・・導光板
７０５、７０７・・・反射部材
７０６・・・散乱シート

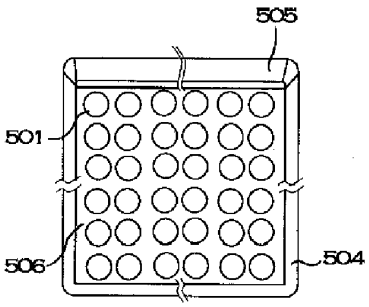
【図２】



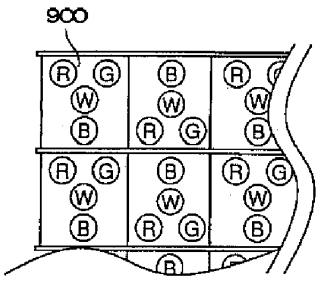
【図７】



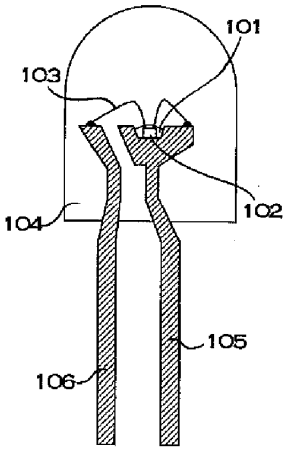
【図５】



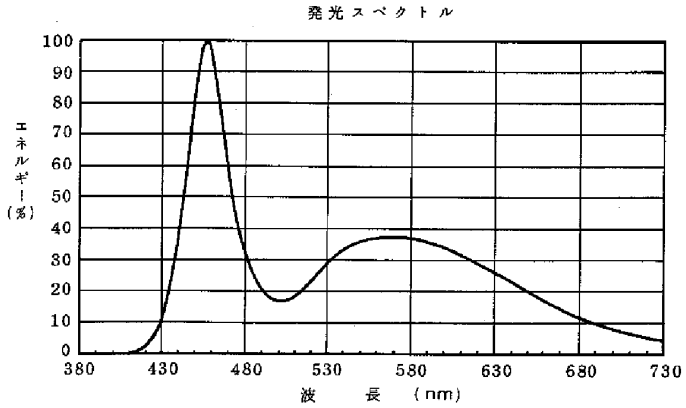
【図９】



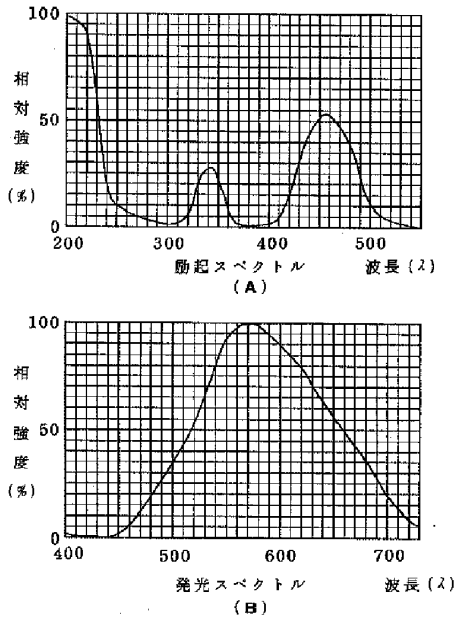
【図１】


101
103
102
104
105
106

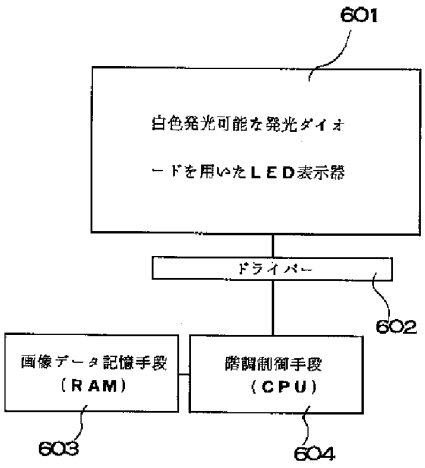
【図３】


発光スペクトル
エネルギー（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730
波　長（nm）

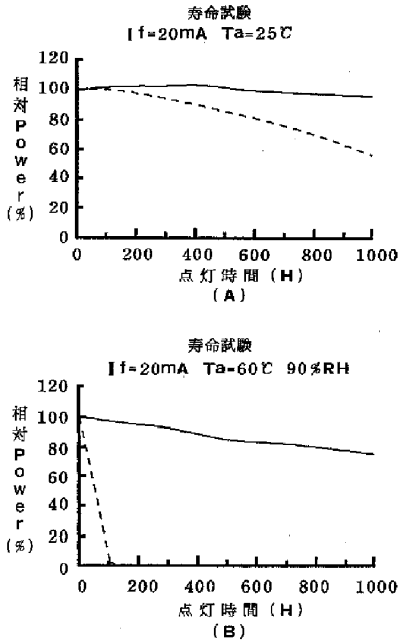
【図４】


100
相対強度（%）
50
0
200
300
400
500
励起スペクトル　波長（λ）
（A）
100
相対強度（%）
50
0
400
500
600
700
発光スペクトル　波長（λ）
（B）

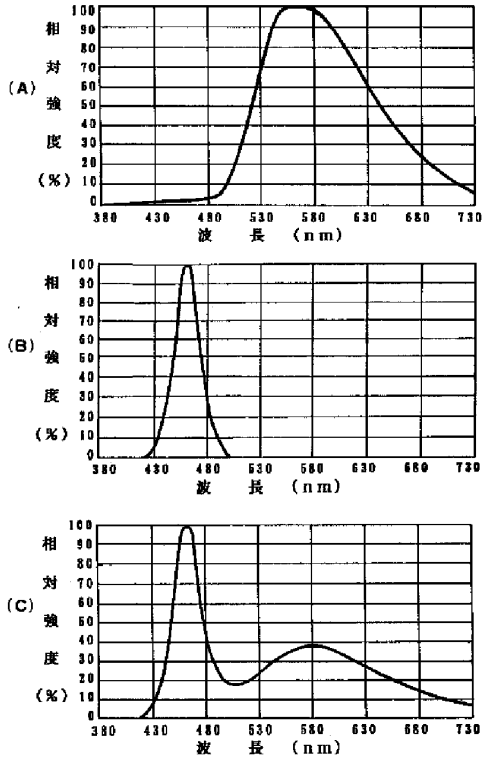
【図６】


601
白色発光可能な発光ダイオードを用いたＬＥＤ表示器
ドライバー
602
画像データ記憶手段（ＲＡＭ）
階調制御手段（ＣＰＵ）
603
604

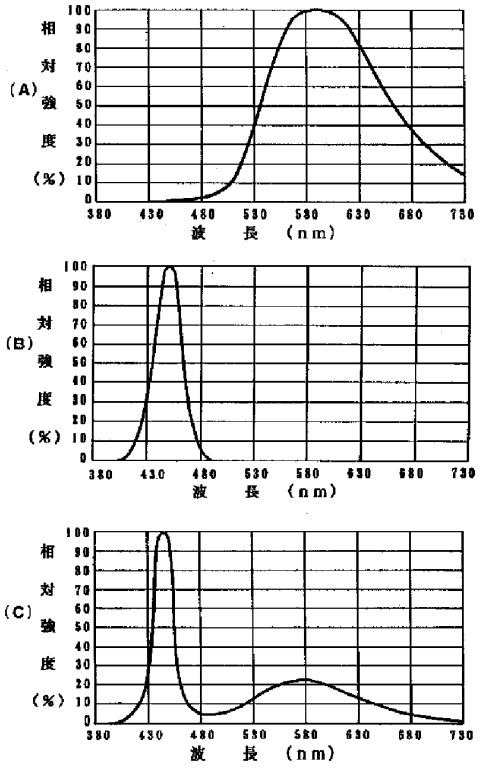
【図８】


寿命試験
If=20mA Ta=25℃
相対Power(%)
120
100
80
60
40
20
0
0 200 400 600 800 1000
点灯時間（H）
(A)
寿命試験
If=20mA Ta=60℃ 90%RH
相対Power(%)
120
100
80
60
40
20
0
0 200 400 600 800 1000
点灯時間（H）
(B)

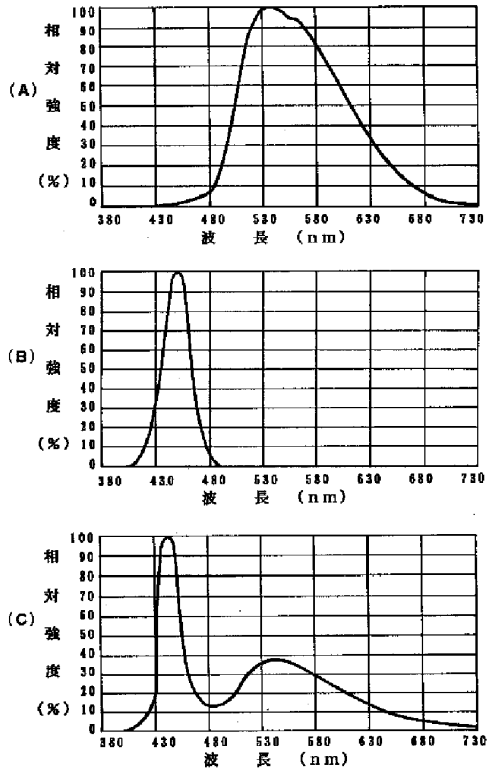
【図１０】


(A)
(B)
(C)
相対強度（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380 430 480 530 580 630 680 730
波長（nm）

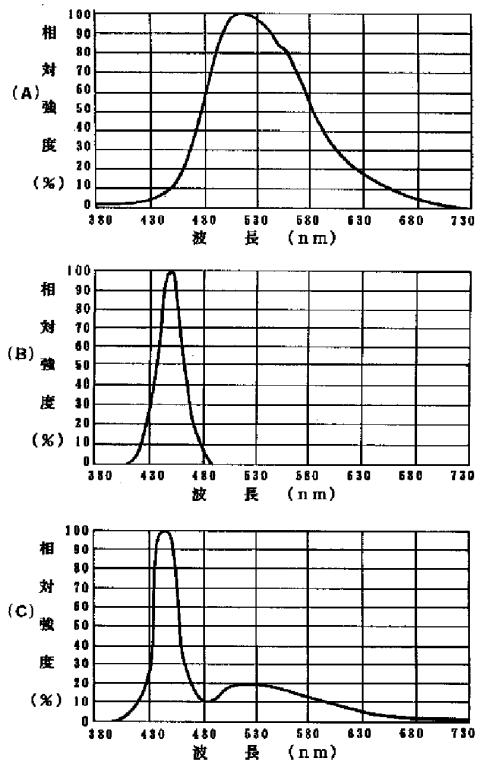
【図１１】


(A)
(B)
(C)
相対強度（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730
波長（nm）

【図１２】


(A)
(B)
(C)
相対強度（%）
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
380
430
480
530
580
630
680
730
波長（nm）

【図１３】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[6]，ＤＢ名)
H01L　33/00

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

CORRECTED VERSION

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
24 December 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2003/107441 A2

(51) International Patent Classification[7]: H01L 33/00

(21) International Application Number: PCT/US2003/019000

(22) International Filing Date: 12 June 2003 (12.06.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/388,327 13 June 2002 (13.06.2002) US

(71) Applicant: **CREE, INC.** [US/US]; 340 Storke Road, Goleta, CA 93117 (US).

(72) Inventors: **KELLER, Bernd**; 6174 Santa Marguerita Way, Goleta, CA 93117 (US). **FU, Yankun**; 5143 San Lazaro Way, Santa Barbara, CA 93111 (US). **SERUTO, James**; 7056 Madera Drive, Goleta, CA 93117 (US). **IBBETSON, James**; 910 Randolph Road, Santa Barbara, CA 93111 (US). **BHARATHAN, Jayesh**; 5075 Yaple Avenue, Santa Barbara, CA 93111 (US).

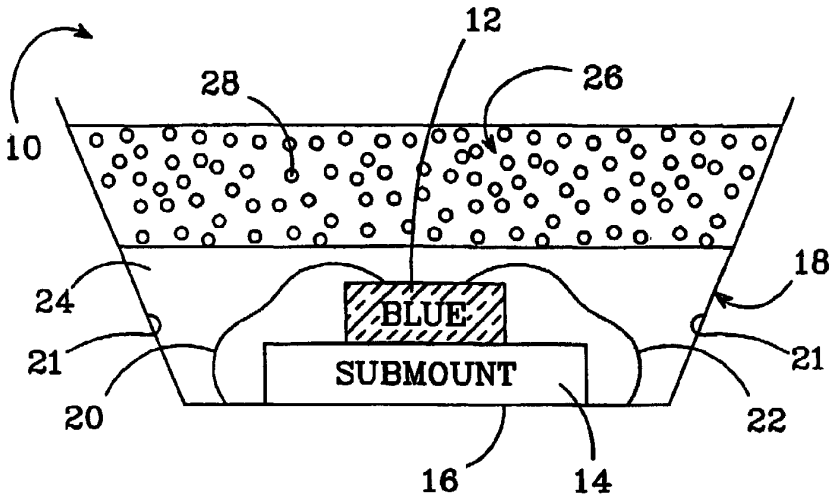
(74) Agents: **HEYBL, Jaye, G.** et al.; Koppel, Jacobs, Patrick & Heybl, 555 St. Charles Drive, Suite 107, Thousand Oaks, CA 91360 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: SATURATED PHOSPHOR SOLID STATE EMITTER



(57) Abstract: A high efficiency, high yield emitter package is disclosed exhibiting limited wavelength variations between batches and consistent wavelength and emission characteristics with operation. One embodiment of an emitter package according to the present invention comprises a semiconductor emitter and a conversion material. The conversion material is arranged to absorb substantially all of the light emitting from the semiconductor emitter and re-emit light at one or more different wavelength spectrums of light. The conversion material is also arranged so that there is not an excess of conversion material to block said re-emitted light as it emits from said emitter package, said emitter package emitting light at said one or more wavelength spectrums from said conversion material. The semiconductor emitter is preferably a light emitting diode (LED) or laser diode.

WO 2003/107441 A2

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

(48) Date of publication of this corrected version:
11 March 2004

(15) Information about Correction:
see PCT Gazette No. 11/2004 of 11 March 2004, Section II

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

P0254US-7 PATENT

SATURATED PHOSPHOR SOLID STATE EMITTER

This application claims the benefit of provisional application Serial Number 60/388,327 to Keller et al., which was filed on June 13, 2002.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Field of the Invention

This invention relates to solid state emitters and more particularly to light emitting diodes (LEDs) laser diodes whose wavelength of emitted light is converted by a conversion material.

Description of the Related Art

Light emitting diodes (LEDs) are solid-state devices that convert electric energy to light, and generally comprise an active layer of semiconductor material sandwiched between two oppositely doped semiconductor layers. When a bias is applied across the doped layers, holes and electrons are injected into the active layer where they recombine to generate light. Light is emitted omnidirectionally from the active layer and from all surfaces of the LED. Recent advances in LEDs (such as Group III nitride based LEDs) have resulted in highly efficient light sources that surpass the efficiency of filament-based light sources, providing light with equal or greater brightness in relation to input power.

Solid-state semiconductor laser diodes convert electrical energy to light in much the same way as LEDs.

They are structurally similar to LEDs but include mirrors on two opposing surfaces, one of which is partially transmissive. In the case of edge emitting lasers, the mirrors are on the side surfaces; the mirrors provide optical feedback so that stimulated emission can occur. This stimulated emission provides a highly collimated/coherent light source. A vertical cavity laser works much the same as an edge emitting laser but the mirrors are on the top and the bottom. It provides a similar collimated output from its top surface. Some types of solid-state lasers can be more efficient than LEDs at converting electrical current to light.

Green emitting LEDs can be fabricated from different material systems including the Group III nitride based material system. Conventional green emitting LEDs, however, are typically subject to low yield and are considered difficult to fabricate with uniform emission characteristics from batch to batch. The LEDs can also exhibit large wavelength variations across the wafer within a single batch, and can exhibit strong wavelength and emission variations with operation conditions such as drive current and temperature.

Phosphors, polymers and dyes have been used to surround LEDs to downconvert the LED's light to a different wavelength, thereby modifying the light emitted by the LED. For example, a single blue emitting LED has been surrounded with a yellow phosphor, polymer or dye, with a typical phosphor being cerium-doped yttrium aluminum garnet (Ce:YAG). [See Nichia Corp. white LED, Part No. NSPW300BS, NSPW312BS, etc.; See also U.S. Patent No. 5,959,316 to Lowery, "Multiple Encapsulation of Phosphor-LED Devices"]. The surrounding phosphor material "downconverts" the wavelength of some of the LED light and re-emits it as a

different wavelength such that the overall "LED package" emits two wavelengths of light. In the case of a blue emitting LED surrounded by a yellow phosphor, some of the blue light passes through the phosphor without being converted, while the remaining light is downconverted to yellow. The blue light passing through the phosphor plays a major role in the overall color of light emitted by the LED package, which emits both blue and yellow light that combine to provide a white light.

In these types of LED packages, it can be difficult to apply the downconverting material in such a way that the light source (LED) emits homogeneous light. Replicability and mass production also presents problems because even slight fluctuations in the layer thickness of the conversion material can change the color of emitted light. U.S. Patent No. 6,066,861 to Hohn et al. discloses a casting composition that surrounds an LED and contains conversion material in stable dispersion such that the light from the LED appears more homogeneous. In one embodiment, the conversion material (luminous substance) is a phosphor group of the general formula $A_3B_5X_{12}:M$ having particles sizes <20 μm and a mean grain diameter d_{50}<5 μm. Similar to the LED package having a yellow conversion material surrounding a blue LED, the casting composition is arranged so that a substantial portion of the LED light passes through, while the remaining LED light is downconverted.

Another disadvantage of the typical blue LED surrounded by a yellow downconverting material is that the resulting white light can have an unacceptable color temperature and poor color rendering such that the LED is not suitable for standard room lighting. U.S. Patent No. 6,252,254 to Soules et al. discloses a blue LED (or a laser

diode) covered with a green and red downconverting phosphor. Similar the blue LED surrounded by yellow downconverting material, the green/red phosphor absorbs some of the blue LED light and reemits red and green light, such that the LED and phosphor both emit light that combines as a white light. Soules et al. discloses that the resulting white light has an improved color temperature and improved color rendering.

Another disadvantage of a typical blue LED with yellow downconverting material is that the material can deteriorate, leading to color tone deviation and darkening of the fluorescent material. U.S. Patent No. 5,998,925 to Shimuzu et al. discloses a LED to address this disadvantage by providing a light emitting component (e.g. LED or laser diode) and a phosphor capable of absorbing part of the light emitted by the light emitting component and emitting light of a wavelength different from that of the absorbed light. The light emitting component comprises a nitride based semiconductor and the phosphor contains a particular garnet fluorescent material. Shimuzu et al. discloses that the phosphor has excellent resistance to light so that the fluorescent properties experience little deterioration when used over an extended period of time.

Light extraction is another recognized problem with conventional LEDs, which typically have an active layer and doped layers with a refractive index n of about 3.5. The LEDs are then encapsulated in an epoxy having a refractive index n of about 1.5. Application of Snell's law shows that only light emitted from the active region within an angle theta of about 0.443 radians to normal of the interface with the epoxy can exit from the top of the LED. For larger angles, the light is trapped within the LED by total internal reflection, such that only a fraction of the light

(approximately 9.6% in some cases) contributes to light emission. U.S. Patent No. 5,813,753 to Vriens et al. discloses a UV/blue LED phosphor device with enhanced conversion and extraction of light. The device utilizes most of the LED's edge emitted light by the appropriate positioning of reflectors and phosphor. The device also affects angular emission and color of the visible light emitted by the UV/blue LED-phosphor device by the use of one or more dielectric filters on the device. In one embodiment, a light emitting device is placed in a cup-shaped header with a reflector that is then filled with a transparent material having a homogeneously mixed phosphor. The device anticipates that not all of the light will be absorbed by the phosphor and includes a glass plate that is placed on the device that prevents UV/blue light which is not absorbed by the phosphor grains from exiting into air. In another embodiment a long wave pass filter (LPW) is added adjacent to the glass plate to reflect UV/blue light back to the phosphor and to transmit visible light emitted by the phosphor

All of the LED, packages described above have a common characteristic. Each relies on or contemplates that a portion of the light from the LED (or laser diode) passes through the conversion material without being absorbed and in most cases the light passing through plays an important role in the overall color emitted by the package.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention seeks to provide solid state emitter packages that are easy to manufacture and provide a high yield, while at the same time providing emitter packages exhibiting limited wavelength variations between batches of packages and exhibit consistent wavelength and

emission characteristics with operation over time. One embodiment of a saturated conversion material emitter package according to the present invention comprises a semiconductor emitter and a conversion material. The conversion material is arranged to absorb substantially all of the light emitting from the semiconductor emitter and re-emit light at one or more different wavelength spectrums of light. The conversion material is also arranged so that there is not an excess of conversion material to block the re-emitted light as it emits from the emitter package. The emitter package emits light at the one or more wavelength spectrums from the conversion material.

Another embodiment of a saturated conversion material emitter package according to the present invention comprises one or more semiconductor emitters, each of which emits light in response to a bias. A metal cup is included with the semiconductor emitters arranged at the base of the cup. A plurality of conductive paths are coupled to the semiconductor emitters for applying a bias to the emitters to cause them to emit light. A conversion material is arranged so that light from the emitters passes through the conversion material, with the conversion material absorbing substantially all light from the emitters and re-emitting light at one or more different wavelengths of light. The conversion material is also arranged so that it does not substantially block the re-emitted light as it emits from the emitter package. The emitter package emits light at the one or more wavelength spectrums from the conversion material.

In one embodiment of an emitter package according to the present invention, the semiconductor emitter comprises a blue of UV emitting LED, with the LED light passing through a green phosphor. The phosphor is saturated by the

light such that the package emits in the green portion of the spectrum. This arrangement offers a number of advantages over convention nitride-based green LEDs. Unlike green LEDs, the emission spectrum of green phosphor is essentially fixed by the specific material and is accordingly less subject to wavelength variation. Phosphors in general can also have a spectrally broader emission spectrum, which may be desirable in some applications.

The light from an LED passing through a saturated conversion material according to the present invention can be subject to losses due to non-unity conversion efficiency of the phosphor and the Stokes shift. This loss, however, is acceptable because the preferred embodiments of LED packages according to the present invention comprise high efficiency, high yield LEDs, such as UV and blue emitting Group III nitride-based LEDs, which compensate for the losses and result in a LED package with higher emission efficiency compared to typical LEDs.

This technology is well suited for manufacturing and the development of a wide variety of flexible products for solid-state lighting. The possible applications of LED packages according to the present invention include, but are not limited to, traffic lights, displays, specialty illumination, signals, etc. The invention also can be used in combination with blue and red emitters to fabricate a white light emitting LED package, which would be suited for nearly any application requiring high efficiency, high color rendering solid-state lighting. This includes indoor and outdoor commercial and residential architectural lighting, auto taillights, displays, flashbulbs and general lighting. This will result in cumulative energy saving and reduction of environmental impacts.

These and other further features and advantages of

the invention will be apparent to those skilled in the art from the following detailed description, taken together with the accompanying drawings, in which:

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a sectional view of one embodiment of a saturated conversion material LED package according to the present invention;

FIG. 2 is a graph showing the output intensity verses peak emission wavelength of a saturated conversion material LED according to the present invention;

FIG. 3 is a graph showing the wavelength spectrum of saturated conversion material LED according to the present invention;

FIG. 4 is a graph showing the output loss verses operating hours for saturated conversion material LEDs according to the present invention.

FIG. 5 is a sectional view of another embodiment of a saturated conversion material LED package according to the present invention;

FIG. 6 is a sectional view of one embodiment of a saturated conversion material semiconductor laser package according to the present invention;

FIG. 7 is a sectional view of an embodiment of a saturated conversion material emitter package according to the present invention having different concentration layers of conversion material; and

FIG. 8 is a sectional view of an embodiment of a saturated conversion material emitter package according to the present invention having homogeneous concentration of conversion material.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

FIG. 1 shows one embodiment of a saturated conversion material LED package 10 according to the present invention. It comprises an LED 12 (although more than one LED can be used) which generally includes an active layer sandwiched between two oppositely doped layers. The layers have standard thicknesses and the active layer emits light omnidirectionally when a bias is applied across the oppositely doped layers. The layers of the LED 12 can be made of many different semiconductor material systems and the LED 12 can emit many different colors of light. The LED 12 preferably emits blue light and can be formed of a semiconductor material from the Group III nitride based material system, which provides for high efficiency radiation of blue light. Group III nitrides refer to those semiconductor compounds formed between nitrogen and the elements in Group III of the periodic table, usually aluminum (Al), gallium (Ga), and indium (In). The term also refers to ternary and tertiary compounds such as AlGaN and AlInGaN.

The LED 12 can also comprise a substrate with the LED's active and oppositely doped layers formed in a stack on the substrate. The substrate can be formed of many different materials such as sapphire (Al_2O_3), silicon (Si) or silicon carbide (SiC), with the preferred substrate being a 4H polytype of SiC. Other SiC polytypes can also be used including 3C, 6H and 15R polytypes. A buffer layer can also be included between the substrate and other LED layers to provide an appropriate crystal structure transition. Silicon carbide has a much closer crystal lattice match to Group III nitrides than sapphire and results in Group III nitride films of higher quality. Silicon carbide also has a very high thermal conductivity so that the total output

power of Group III nitride devices on silicon carbide is not limited by the thermal dissipation of the substrate (as is the case with some devices formed on sapphire). The availability of silicon carbide substrates also provides the capacity for device isolation and reduced parasitic capacitance that make commercial devices possible. SiC substrates are available from Cree Research, Inc., of Durham, North Carolina and methods for producing them are set forth in the scientific literature as well as in a U.S. Pat. Nos. Re. 34,861; 4,946,547; and 5,200,022.

The LED's active layer and oppositely doped layers are formed on the substrate using known semiconductor fabrication processes, such as metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). Similarly, techniques for epitaxial growth of Group III nitrides have been reported in scientific literature, and in U.S. Pat. Nos. 5,210,051; 5,393,993; 5,523,589; and 5,292,501.

The LED 12 can also comprise first and second contacts, each of which are arranged in ohmic contact with a respective oppositely doped layer. A bias applied to the contacts is conducted to the oppositely doped layers, resulting in electrons and holes being injected into the LED's active region where they recombine to cause the active layer to emit light.

The LED 12 can also be mounted on a submount 14 for mechanical stability. The submount 14 can contain electrical circuitry for controlling the amount of current or power applied to the LED 12 or to otherwise modify the electric signal applied to the LED 12. The submount 14 can also contain components and circuitry to make the LED package 10 resistant to electrostatic shock. The submount 14 is mounted at the horizontal base 16 of "metal cup" 18 that typically has first and second conductive paths 20, 22

for applying a bias across the LED's contacts to cause the LED 12 to emit light. Alternatively, the bias can be applied to the LED (or its contacts) fully or partially through the submount 16 and its electronic circuitry. The cup 18 can have a reflective surface 20 that reflects light emitted from the LED 12 so that it contributes to the overall light emitted from the package 10.

The LED 12, submount 14 and conductive paths 20, 22 are encased in a protective layer 24 that is made of a radiation hard and transparent material such as a silicon, resin, or epoxy, with the preferred material being an epoxy. During manufacturing of the package 10 the epoxy is injected into and fills the bottom portion of the cup 18 such that the LED 12, the submount 16, and conductive paths 20, 22 are covered by the epoxy, and the epoxy is then cured.

The LED 12 further comprises a conversion material layer 26 on top of the transparent material 24, with the layer 26 also being made of a radiation hard and transparent material similar to layer 24, and also has a conversion material 28 distributed throughout. The material 28 can be one or more fluorescent or phosphorescent material such as a phosphor, fluorescent dye or photoluminescent semiconductor. The following list phosphors that can be used as the conversion material 28, grouped by the re-emitted color following excitation:

RED

$Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$
$YVO4:Eu3^{+},Bi^{3+}$
$SrS:Eu^{2+}$
$SrY_2S_4:Eu^{2+}$
$CaLa2S_4:Ce3^{+}$
$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$

$Y_2O_3:Eu^{3+},Bi^{3+}$
$Lu_2O_3:Eu^{3+}$
$(Sr_{2-x}La_x)(Ce_{1-x}Eu_x)O_4$
$Sr_2Ce_{1-x}Eu_xO_4$
$Sr_{2-x}Eu_xCeO_4$
Sr_2CeO_4
$SrTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$

ORANGE

$SrSiO_3:Eu,Bi$

YELLOW/GREEN

$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$
$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$
$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$
$ZnS:Cu^+,Al^{3+}$
$LaPO_4:Ce,Tb$
$Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+},Mn^{2+}$
$((Gd,Y,Lu,Se,La,Sm)_3(Al,Ga,In)5O_{12}:Ce3^+$
$((Gd,Y)_{1-x}Sm_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce^{3+}$
$(Y_{1-p-q-r}Gd_pCe_qSm_r)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$
$Y_3(Al_{1-s}Ga_s)_5O_{12}:Ce^{3+}$
$(Y,Ga,La)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$
$Gd_3In_5O_{12}:Ce^{3+}$
$(Gd,Y)_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Pr^{3+}$
$Ba_2(Mg,Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$
$(Y,Ca,Sr)_3(Al,Ga,Si)_5(O,S)_{12}$
$Gd_{0.46}Sr_{0.31}Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{2+0.06}$
$(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)SiO_4:Eu$
$Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$

BLUE

$ZnS:Ag,Al$

COMBINED YELLOW/RED

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+},Pr^{3+}$

WHITE

$SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^+$

From the list above, the following phosphors are most suitable for use as the conversion material 28 in LED

package 10 by having excitation in the blue and/or UV emission spectrum, providing a desirable peak emission, having efficient light conversion, and acceptable Stokes shift:

RED

$Lu_2O_3:Eu^{3+}$
$(Sr_{2-x}La_x)(Ce_{1-x}Eu_x)O_4$
$Sr_2Ce_{1-x}Eu_xO_4$
$Sr_{2-x}Eu_xCeO_4$
$SrTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$

YELLOW/GREEN

$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$
$Ba_2(Mg,Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$
$Gd_{0.46}Sr_{0.31}Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{2+}{}_{0.06}$
$(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)SiO_4:Eu$
$Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$

During manufacturing, the conversion material layer 26 is injected on top of the layer 24 to fill most, or all, of the cup 18, and is cured. The particles in material 28 absorb light emitted by the UV LED 12 and re-emit the absorbed light at one or more wavelength spectrums that are different from the absorbed wavelength. The conversion material 28 can comprise more than one type of material, each of which re-emits light at a different wavelength so that the conversion material layer 26 re-emits more than one wavelength of light. The conversion material 28 can also be in different concentrations throughout the conversion material layer 26.

The amount of LED light absorbed and re-emitted by the conversion material is generally proportional to the amount of conversion material that the LED light passes through. However, if the LED light passes through too much conversion material 28, part of the conversion material's

re-emitted light can be blocked from emitting from the LED package 10, by excess conversion material 28. This can reduce the overall light emitting efficiency of the package 10. The amount of conversion material that the LED light passes through can be varied by varying the concentration of conversion material 28 or varying the thickness of the layer 26, or both.

In LED package 10, light from the LED 12 passes through a sufficient amount of conversion material 28 so that substantially all of the LED light is absorbed and re-emitted at a different wavelength of light. At the same time, the re-emitted light does not pass through an excess conversion material 28 so that the re-emitted light is not blocked from emitting from the package 10. By providing a sufficient amount of conversion material 28 to provide full conversion without blocking, the conversion material 28 is in a "saturation" condition. The amount of conversion material for conversion material saturation depends on the size and luminous flux of the LED 12 (or laser). The greater the size and luminous flux, the greater the amount of conversion material 28 needed.

In conversion material saturation, the emitted light from the package 10 is composed primarily of photons produced by the conversion material 28. However, in some embodiments it may be desirable to allow a small portion of the LED light to be transmitted through the conversion material 28 without absorption for the purpose of modifying slightly the chromaticity of the resulting package radiation. For the LED 10, most embodiments of the package 10 emit less than 10% of the emission power of primary radiation in the absence of the conversion material 28; i.e. the conversion material 28 absorbs 90% or more of the light from the LED 12.

As described above, the LED 12 is blue emitting and a suitable conversion material is a green phosphor such as $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ (Sr:Thiogallate) or $Gd_{0.46}Sr_{0.31}Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{+2}{}_{0.06}$. Sr:Thiogallate has a peak excitation wavelength ranging from 400 to 450nm and the percent of blue light (or UV light) that is absorbed by Sr:Thiogallate and then re-emitted as green light is estimated to be 74% +/-5%, which makes this phosphor one of the more efficient for excitation in the blue (or UV) range. The use of a high efficiency blue emitter in combination with a phosphor that is efficient for excitation in the blue range, results in a saturation conversion material LED package that efficiently emits green.

FIGs. 2-4 show results of performance studies completed by applicants on LED packages 10 according to the present invention having a blue LED with green conversion material in, or near, saturation. FIG. 2 shows a graph 40 plotting the emission performance in Lumens of four different LED packages according to the present invention at their peak emission wavelength in nanometers (nm), with 350mA applied across the LED in each package. Using a green Sr:Thiogallate phosphor as the conversion material, the LED package emitted up to 58 Lumens at its peak wavelength of approximately 530nm, which is a significant improvement over the performance of typical green emitting LEDs.

FIG. 3 shows a graph 50 plotting the emission spectrum as Intensity in a.u. verses wavelength in nm, of the light re-emitted from green Sr:Thiogallate phosphor from the LED packages. Each package exhibited a similar spectrum having a peak (~70nm full width at half maximum (FWHM) centered at ~530-550nm, which is close to the peak of the general photopic human eye response curve. This results in an emission of green light having high efficacy. Applicants

also maintained the operation of each of the LED packages under test and each maintained this emission spectrum without change for approximately 168 hours, showing that the LED packages are stable over time.

FIG. 4 shows a graph 60 that plots the light output loss over operating hours for three of the four LED packages 10 under test. The graph 60 illustrates that for each, the light output loss is minimal over time. This also shows that the LED packages 10 are stable over time and this performance is consistent with the performance of standard green emitting LEDs.

FIG. 5 shows another embodiment of an LED package 70 according to the present invention, having many similar features as the package 10 in FIG. 1. It comprises an LED 72 mounted to a submount 74, which is then mounted to the horizontal base 76 of a metal cup 78. First and second conductors 80, 82 are provided to apply a bias across the LED 72, although a bias can be applied in other ways as described above. A protective layer 84 is included over the LED 72, submount 74 and conductive paths 80, 82, and a conversion material layer 86 is included on top of the protective layer 84 and includes a conversion material 88.

The LED 72 is UV emitting and can be made of many different material systems, with a preferred material system being the Group III nitride material system. The conversion material 88 can be any of the materials listed above, but is preferably a green phosphor such as Sr:Thiogallate. The thickness of layer 86 and the concentration of Sr:Thiogallate is such that the conversion material 88 is in saturation, i.e. all of the UV light is absorbed without an excess of conversion material 88 blocking emission of the re-emitted green light. Sr:Thiogallate is efficient at absorbing UV light and re-

emitting green light, and using this phosphor in combination with a high efficiency UV LED 72 results in a saturated conversion material LED package 70 that efficiently emits green light.

FIG. 6 shows an embodiment of laser diode package 90 according to the present invention having similar features to the packages 10, 70 described above, but instead of having a LED as a light source, the package 90 has a solid-state semiconductor laser diode 92. Mirrors 94, 96 are included on two opposing surfaces of the laser diode 92, with mirror 94 being partially transmissive. The mirrors 94, 96 provide optical feedback so that stimulated emission can occur, which provides a highly collimated/coherent light source. The laser diode 92 can be mounted to a submount 98 that is then mounted to the horizontal base 100 of a metal cup 102 having conductors paths 104, 106 to apply a bias to the laser diode 92. The laser diode 92, submount 98 and conductive paths 104, 106 are covered in a protective layer 108. A conversion layer 110 is included on the protective layer 108 and comprises a conversion material 112, which can be any of the conversion materials discussed above.

Different laser diodes emitting different colors of light can be used for diode 92 and the conversion material 112 is arranged so that the light from the laser diode 92 passes through it and the LED package 90 operates in saturation of the conversion material 112. All (or most) of the light from diode 92 is absorbed by the conversion material 112 and re-emitted as a different wavelength of light, while minimizing the amount of re-emitted light blocked by excess conversion material 112.

To improve the uniformity of light emitting from the package 90, it can be desirable to scatter the light as it

passes through the layers 108, 110, particularly in the case of collimated/coherent light from the laser diode 92. One way to scatter light is by using scattering particles 114 that randomly refract light. To effectively scatter light, the diameter of the particles 114 should be approximately one half of the wavelength of the light being scattered. In package 90 the scattering particles 114 are shown in layer 110, although they can also be included in layer 108 or formed in another layer arranged on the layer 110. Light from the diode 92 passes through the particles 114 and is refracted to mix and spread the light as it passes through the conversion material.

The scattering particles 114 are shown evenly distributed throughout layer 100 but they can also be distributed in varying concentrations throughout the layer 114 to most effectively scatter the light by matching the pattern of LED light passing through the layer 114. The preferred scattering particles would not substantially absorb laser diode light and would have a substantially different index of refraction than the material in which it is embedded (for example, epoxy). The scattering particles 114 should have as high of an index of refraction as possible. Suitable scattering particles can be made of titanium oxide (TiO_2) which has a high index of refraction (n=2.6 to 2.9) and is effective at scattering light. Since the primary requirement for the scattering "particles" is that they have a different index of refraction from their surrounding material and that they have a particular size range, other elements such as small voids or pores could also be used as "scattering particles".

FIG. 7 shows another embodiment of an emitter package 120 having a semiconductor emitter 122 that is either a LED or a laser diode. Like the packages 10, 70 and 90 above,

the package 120 has a submount 124, reflective cup 126, first and second conductors 128, 130, a protective layer 132 and a conversion material layer 134. However, in the package 120 the protective layer 132 contains a concentration of conversion particles 136 that is different from the concentration of conversion particles 138 in layer 134. The particles 136 can also be a different type from the particles 138, such that layer 132, 134 each re-emits a different color of light. In both embodiments, the package 120 is arranged to operate in conversion material saturation.

FIG. 8 shows another embodiment of an emitter package 150 according to the invention that is the same as the package 120 in FIG. 4, but instead of having a protective layer 132 and a conversion material layer 134 as shown in FIG. 4, the cup 152 in package 150 is filled with a single conversion layer 156 that serves to protect the packages emitter 158, submount 160, and conductive paths 162, 164 and contains a the conversion material 166 distributed throughout. The conversion material can be homogeneously distributed or distributed in different concentrations. Like above, the package 150 operates in conversion material saturation such that all (or most) of the light from the emitter 158 is absorbed and re-emitted without the conversion material 166 significantly blocking the re-emitted light.

Although the present invention has been described in considerable detail with reference to certain preferred configurations thereof, other versions are possible. Each of the LED package embodiments described above can have different components having different features. Each of the LED packages above can have emitters made of different material systems and each can include scattering particles.

Other conversion materials beyond those listed above can be used. Therefore, the spirit and scope of the invention should not be limited to the preferred versions of the invention described above.

WE CLAIM:

1. An emitter package, comprising:

a semiconductor emitter;

a conversion material arranged to absorb substantially all of the light emitting from said semiconductor emitter and re-emit light at one or more different wavelength spectrums of light, said conversion material also arranged so that there is not an excess of conversion material to block said re-emitted light as it emits from said emitter package, said emitter package emitting light primarily at said one or more wavelength spectrums from said conversion material.

2. The emitter package of claim 1, wherein said semiconductor emitter is made of semiconductor materials from the Group III nitride based material system.

3. The emitter package of claim 1, wherein said semiconductor emitter is a light emitting diode (LED) or a laser diode.

4. The emitter package of claim 1, wherein said conversion material is one or more materials from the group consisting of phosphors, fluorescent dyes and photoluminescent semiconductors.

5. The emitter package of claim 1, wherein said conversion material has peak excitation wavelength in the range if 400 to 450nm.

6. The emitter package of claim 1, wherein said semiconductor emitter is a blue light emitting and said conversion material is $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ or $Gd_{0.46}Sr_{0.31}Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{+2}_{0.06}$, said emitter package emitting green light from said conversion material.

7. The emitter package of claim 1, wherein said semiconductor emitter is a ultra violet (UV) light emitting and said conversion material is Sr:Thiogallate ($SrGa_2S_4:Eu$) or $(Gd_{0.46}Sr_{0.31})Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{+2}_{0.06}$, said emitter package emitting green light from said conversion material.

8. The emitter package of claim 1, wherein said conversion material absorbs at least 90% of light emitted from said semiconductor emitter.

9. The emitter package of claim 1, wherein said conversion material comprises a material from the group consisting of $Lu_2O_3:Eu^{3+}$, $(Sr_{2-x}La_x)(Ce_{1-x}Eu_x)O_4$, $Sr_2Ce_{1-x}Eu_xO_4$, $Sr_{2-x}Eu_xCeO_4$, $SrTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$, $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$, $Ba_2(Mg,Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$, $Gd_{0.46}Sr_{0.31}Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{2+}_{0.06}$, $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)SiO_4:Eu$, and $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$.

10. A saturated conversion material emitter package, comprising:

one or more semiconductor emitters, each of which emits light in response to a bias;

a metal cup, said semiconductor emitters arranged at the base of said cup;

a plurality of conductive paths coupled to said semiconductor emitters for applying a bias to said emitters; and

a conversion material arranged so that light from said

emitters passes through said conversion material, said conversion material absorbing substantially all light from said emitters and re-emitting light at one or more different wavelengths of light, said conversion material also arranged so that it does not substantially block said re-emitted light as it emits from said emitter package, said emitter package emitting light at said one or more wavelength spectrums from said conversion material.

11. The emitter package of claim 10, wherein said emitter is a light emitting diode (LED) or laser diode made of semiconductor materials from the Group III nitride based material system.

12. The emitter package of claim 10, wherein said conversion material is one or more materials from the group consisting of phosphors, fluorescent dyes and photoluminescent semiconductors.

13. The emitter package of claim 10, wherein said conversion material has peak excitation wavelength in the range if 400 to 450nm.

14. The emitter package of claim 10, wherein said semiconductor emitter is a blue light emitting and said conversion material is Sr:Thiogallate ($SrGa_2S_4$:Eu) or $(Gd_{0.46}Sr_{0.31})Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{+2}_{0.06}$, said emitter package emitting green light from said conversion material.

15. The emitter package of claim 10, wherein said semiconductor emitter is an ultra violet (UV) light emitting and said conversion material is Sr:Thiogallate ($SrGa_2S_4$:Eu) or $(Gd_{0.46}Sr_{0.31})Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{+2}_{0.06}$, said emitter

package emitting green light from said conversion material.

16. The emitter package of claim 10, further comprising a submount, said LED mounted to said submount and said submount being arranged between said LED and said base of said metal cup.

17. The emitter package of claim 10, further comprising a layer of protective material in said metal cup and covering said LED and conductive paths, said layer of protective material being radiation hard and transparent.

18. The emitter package of claim 17, further comprising a conversion material layer on said protective layer, said conversion material distributed throughout said conversion material layer.

19. The emitter package of claim 18, wherein said protective layer contains conversion material at a different concentration than said conversion material in said conversion material layer.

20. The emitter package of claim 10, further comprising a conversion layer filling said cup and covering said emitter and conductive paths, said conversion layer made of protective radiation hard and transparent material with a conversion material spread throughout.

21. The emitter package of claim 10, wherein said conversion material absorbs at least 90% of light emitted from said semiconductor emitter.

22. The emitter package of claim 10, further comprising

scattering particles to disperse light from said semiconductor emitters.

23. A saturated conversion material emitter package, comprising:

a semiconductor emitter;

a conversion material arranged to absorb all of the light emitting from semiconductor emitter and re-emit light at one or more different wavelength spectrums of light.

24. The emitter package of claim 23, wherein said conversion material is also arranged so that there is not an excess of conversion material to block said re-emitted light as it emits from said emitter package.

25. The emitter package of claim 23, wherein said semiconductor emitter is a light emitting diode (LED) or laser diode made of semiconductor materials from the Group III nitride based material system.

26. The emitter package of claim 23, wherein said conversion material is one or more materials from the group consisting of phosphors, fluorescent dyes and photoluminescent semiconductors.

27. The emitter package of claim 23, wherein said conversion material has peak excitation wavelength in the range if 400 to 450nm.

28. The emitter package of claim 23, wherein said conversion material is Sr:Thiogallate ($SrGa_2S_4$:Eu) or $(Gd_{0.46}Sr_{0.31})Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{+2}_{0.06}$, said emitter package emitting green light from said conversion material.

29. The emitter package of claim 23, wherein said conversion material comprises a material from the group consisting of $Lu_2O_3:Eu^{3+}$, $(Sr_{2-x}La_x)(Ce_{1-x}Eu_x)O_4$, $Sr_2Ce_{1-x}Eu_xO_4$, $Sr_{2-x}Eu_xCeO_4$, $SrTiO_3:Pr^{3+},Ga^{3+}$, $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$, $Ba_2(Mg,Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$, $Gd_{0.46}Sr_{0.31}Al_{1.23}O_xF_{1.38}:Eu^{2+}_{0.06}$, $(Ba_{1-x-y}Sr_xCa_y)SiO_4:Eu$, and $Ba_2SiO_4:Eu^{2+}$.

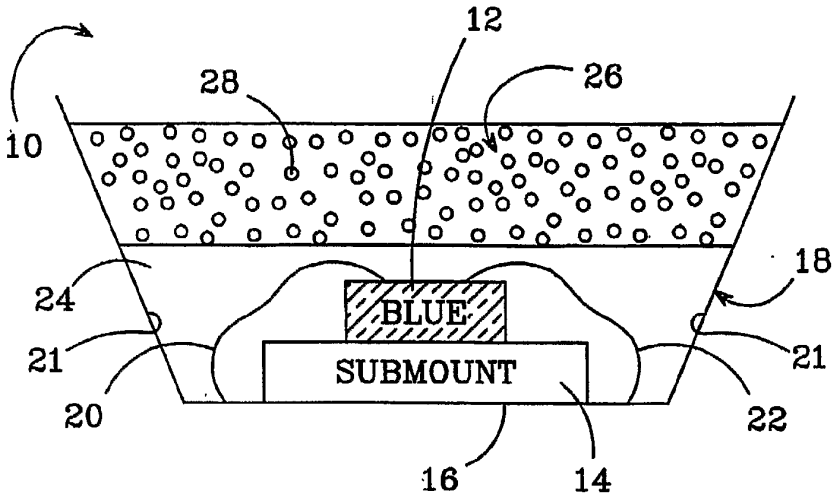

12
28
26
10
18
24
BLUE
21
SUBMOUNT
21
20
22
16
14

FIG.1

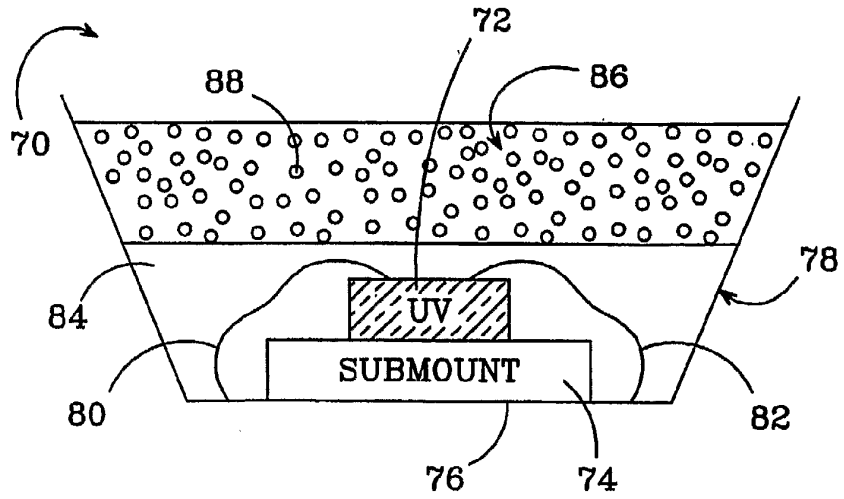

72
88
86
70
78
84
UV
SUBMOUNT
80
82
76
74

FIG.5

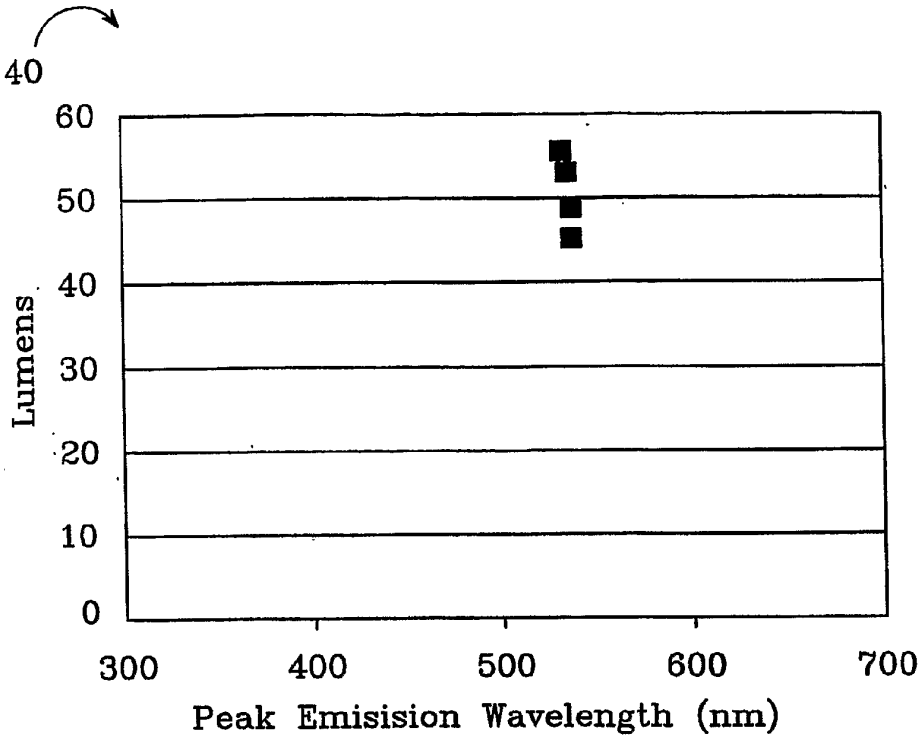

40
60
50
40
30
20
10
0
Lumens
300
400
500
600
700
Peak Emisision Wavelength (nm)

FIG.2

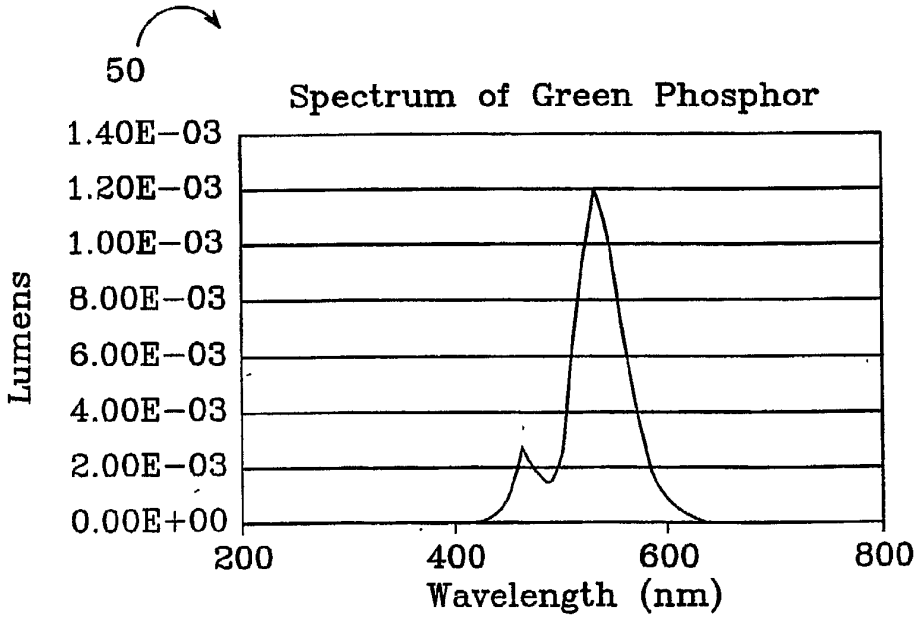

50
Spectrum of Green Phosphor
1.40E-03
1.20E-03
1.00E-03
8.00E-03
6.00E-03
4.00E-03
2.00E-03
0.00E+00
Lumens
200
400
600
800
Wavelength (nm)

FIG.3

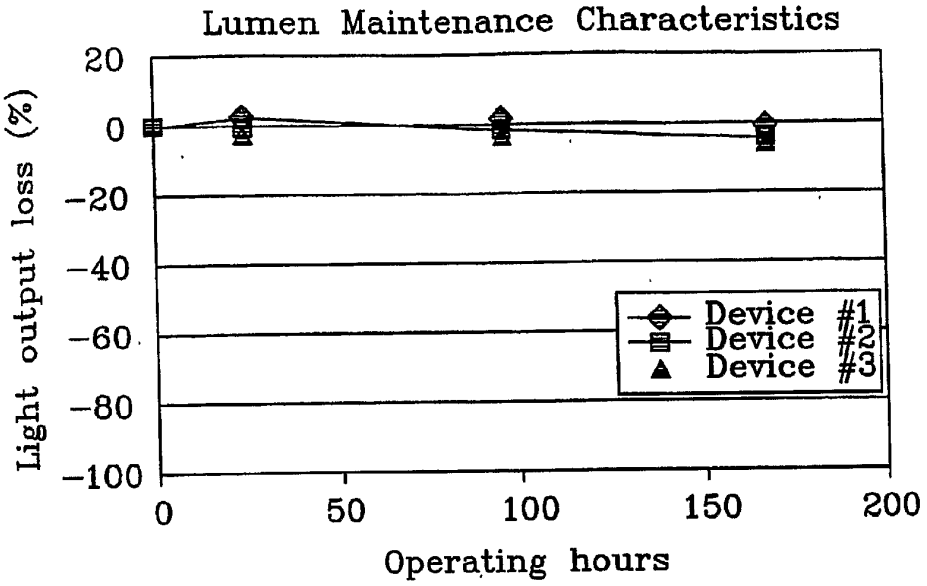

Lumen Maintenance Characteristics
Light output loss (%)
20
0
-20
-40
-60
-80
-100
0
50
100
150
200
Operating hours
Device #1
Device #2
Device #3

FIG.4

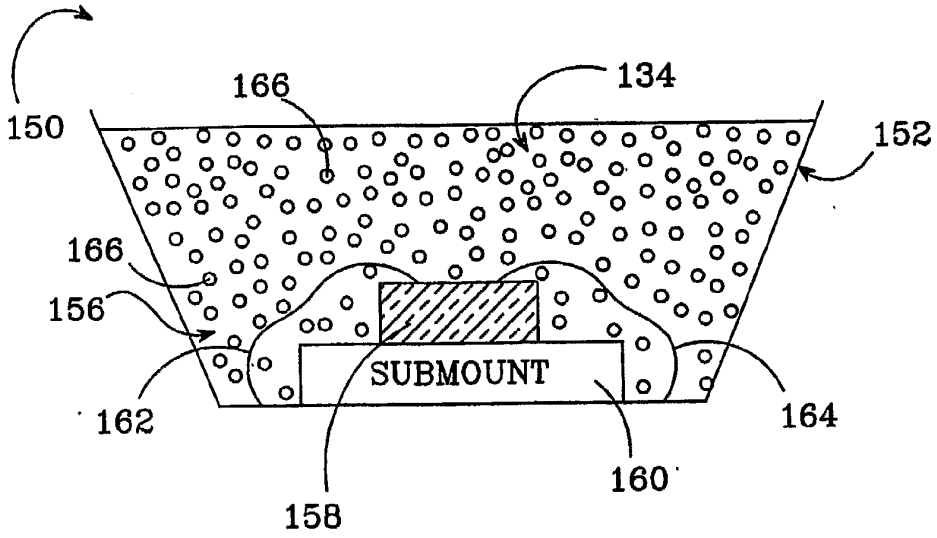

150
166
134
152
166
156
SUBMOUNT
162
164
160
158

FIG.8

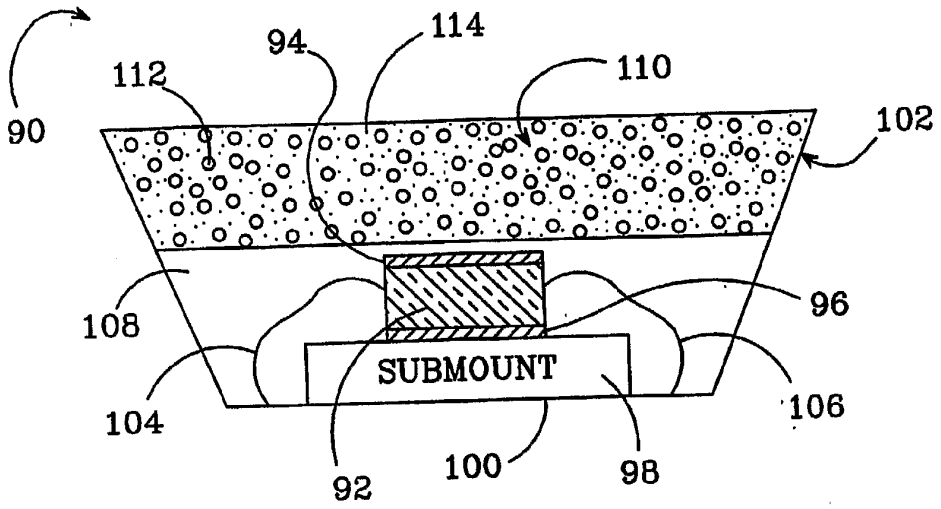

90
94
114
112
110
102
108
96
SUBMOUNT
104
106
92
100
98

FIG.6

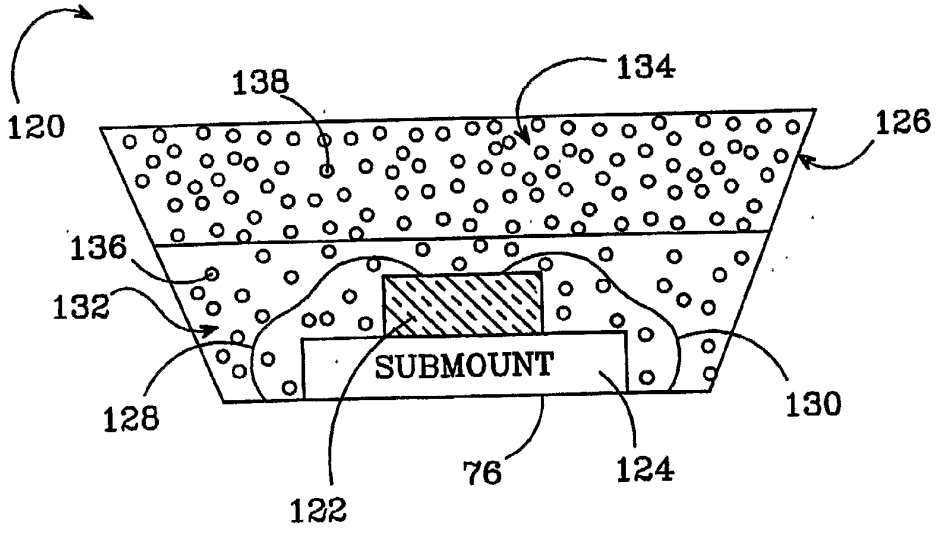

120
138
134
126
136
132
SUBMOUNT
128
130
76
124
122

FIG.7

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/11173 A1

(51) International Patent Classification[7]: H01J 33/00, 1/62

(21) International Application Number: PCT/US01/23665

(22) International Filing Date: 27 July 2001 (27.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/221,414 28 July 2000 (28.07.2000) US

(71) Applicants *(for all designated States except US)*: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO.OHG** [DE/DE]; Wernerwerkstrasse 2, 93049 Regensburg (DE). **SYMYX TECHNOLOGIES INC.** [US/US]; 3100 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051 (US).

(72) Inventors; and

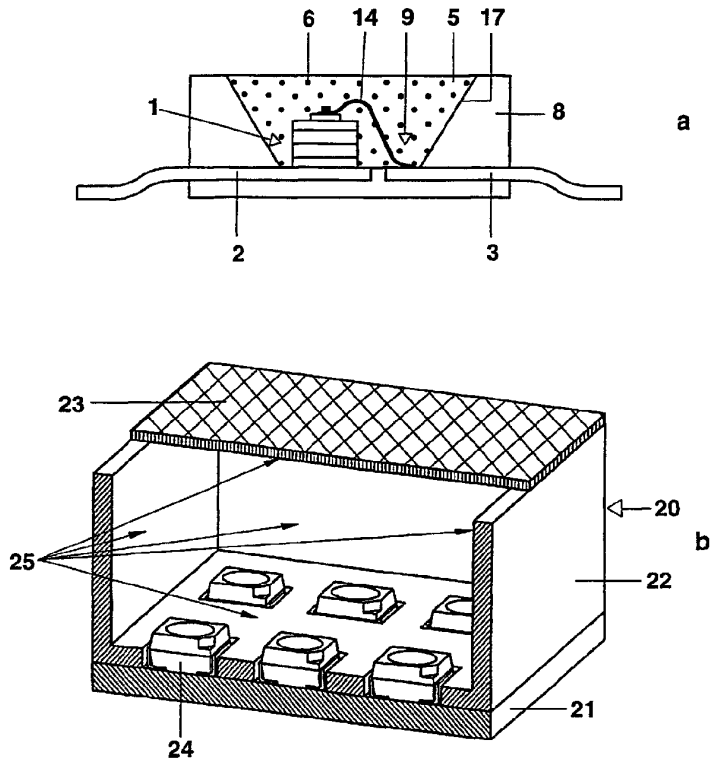
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **DANIELSON, Earl** [US/US]; 3840 Corina Way, Palo Alto, CA 94303 (US). **ELLENS, Andries** [NL/DE]; Hofangerstrasse 133, 81735 München (DE). **JERMANN, Frank** [DE/DE]; Rotkäppchenstrasse 98, 81739 München (DE). **ROSSNER, Wolfgang** [DE/DE]; Dekan-Imminger-Strasse 25, 83607 Holzkirchen (DE). **DEVENNEY, Martin** [US/US]; Apartment #3, 1957 California Street, Mountain View, CA 94040 (US). **GIAQUINTA, Daniel** [US/US]; Apartment #915, 395 Ano Nuevo Avenue, Sunnyvale, CA 94086 (US). **KOBUSCH, Manfred** [DE/DE]; Rudolf-Zorn-Strasse 4, 81739 München (DE).

(74) Agents: **HOLTZ, Leonard** et al.; Frishauf, Holtz, Goodman, Langer & Chick, P.C., 25th Floor, 767 Third Avenue, New York, NY 10017-2023 (US).

(81) Designated States *(national)*: JP, US.

[Continued on next page]

(54) Title: LUMINESCENCE CONVERSION BASED LIGHT EMITTING DIODE AND PHOSPHORS FOR WAVELENGTH CONVERSION



(57) Abstract: A device for the generation of specific colored light including white light by luminescent down conversion and additive color mixing based on a light-emitting diode "LED"(1) comprising a semiconductor light-emitting layer emitting near UV light about 370-420 nm or blue light about 420-480 nm and phosphors (6) which absorb completely or partly the light emitted by the light-emitting component and emit light of wavelengths longer than that of the absorbed primary light, wherein the light emitting layer of the light emitting component is preferably a Ga(In)N-based semiconductor; and at least one of the phosphors (6) contains a metal sulfide fluorescent material activated with europium containing at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr, Ca, Mg and Zn; and/or at least another phosphor (6) which contains a complex thiometalate fluorescent material activated with either europium, cerium or both europium and cerium containing at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr, Ca, Mg and Zn; and at least one element selected from the group consisting of Al, Ga, In, Y, La and Gd.

WO 02/11173 A1

(84) **Designated States** *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— *with international search report*
— *with amended claims*

Date of publication of the amended claims: 28 March 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

AMENDED CLAIMS

[received by the International Bureau on 18 January 2001 (18.01.02);
Claims 16 – 23, replaced by new claims 16 – 23; claims 1-15 and 24-29, unchanged
(1 page)]

16. A phosphor which absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum, the phosphor comprising:
a photoluminescent metal sulfide MS (Type I phosphor) of the formula $(Sr_{1-x-y} M_x Eu_y)S$ with M is at least one of Ba, Mg, Zn alone or in combination with Ca and $0< x \leq 0.5$ and $0< y \leq 0.10$,
or a photoluminescent phosphor comprising a complex metal thiometallate photoluminescent material $M^*N^*_2S_4$ (type II phosphor) comprising of at least one element selected from the group M* = Mg, Zn, alone or in combination with at least one of Ba, Sr, Ca, and at least one element selected from the group N* = Al, Ga, alone or in combination with In, Y, La, Gd, N* being activated with at least one of europium (Eu) and cerium (Ce).

17. A phosphor composition comprising at least one of the phosphors of type I and one of the phosphors of type II in accordance with claim 16.

18. A phosphor in accordance with claim 16 wherein M is one of Ba, Mg or Zn.

19. A phosphor in accordance with claim 16 wherein the phosphor is the type I according to $(Sr_{1-x-y} M_x Eu_y)S$ with M is at least one of Ba, Mg, Zn alone or in combination with Ca and $0< x \leq 0.5$ and $0< y \leq 0.10$.

20. A phosphor in accordance with claim 19 wherein the phosphor is according to $(Sr_{1-x-y}Ba_xEu_y)S$ with $x \leq 0.25$.

21. A phosphor in accordance with claim 19 wherein the phosphor is according to $(Sr_{1-x-z-y}Ca_xBa_zEu_y)S$ with $x+y+z \leq 0.35$.

22. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor composition is according to $M^*N^*_2S_4$:Eu,Ce (type II phosphor) with M* is at least one of M* = Mg, Zn alone or together with at least one of Ba, Sr, Ca, and N* is at least one of N* = Al, Ga, alone or together with small proportions (below 20%) of In, Y, La, Gd.

23. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor containing Mg as one of the host lattice elements

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 February 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/11173 A1

(51) International Patent Classification[7]: H01J 33/00, 1/62

(21) International Application Number: PCT/US01/23665

(22) International Filing Date: 27 July 2001 (27.07.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/221,414 28 July 2000 (28.07.2000) US

(71) Applicants *(for all designated States except US)*: **OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO.OHG** [DE/DE]; Wernerwerkstrasse 2, 93049 Regensburg (DE). **SYMYX TECHNOLOGIES INC.** [US/US]; 3100 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **DANIELSON, Earl** [US/US]; 3840 Corina Way, Palo Alto, CA 94303 (US). **ELLENS, Andries** [NL/DE]; Hofangerstrasse 133, 81735 München (DE). **JERMANN, Frank** [DE/DE]; Rotkäppchenstrasse 98, 81739 München (DE). **ROSSNER, Wolfgang** [DE/DE]; Dekan-Imminger-Strasse 25, 83607 Holzkirchen (DE). **DEVENNEY, Martin** [US/US]; Apartment #3, 1957 California Street, Mountain View, CA 94040 (US). **GIAQUINTA, Daniel** [US/US]; Apartment #915, 395 Ano Nuevo Avenue, Sunnyvale, CA 94086 (US). **KOBUSCH, Manfred** [DE/DE]; Rudolf-Zorn-Strasse 4, 81739 München (DE).

(74) Agents: **HOLTZ, Leonard** et al.; Frishauf, Holtz, Goodman, Langer & Chick, P.C., 25th Floor, 767 Third Avenue, New York, NY 10017-2023 (US).

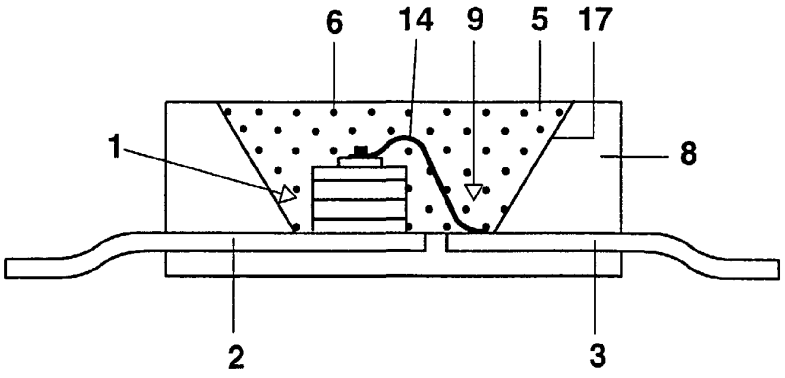
(81) Designated States *(national)*: JP, US.

(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— *with international search report*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: LUMINESCENCE CONVERSION BASED LIGHT EMITTING DIODE AND PHOSPHORS FOR WAVELENGTH CONVERSION



(57) Abstract: A device for the generation of specific colored light including white light by luminescent down conversion and additive color mixing based on a light-emitting diode "LED"(1) comprising a semiconductor light-emitting layer emitting near UV light about 370-420 nm or blue light about 420-480 nm and phosphors (6) which absorb completely or partly the light emitted by the light-emitting component and emit light of wavelengths longer than that of the absorbed primary light, wherein the light emitting layer of the light emitting component is preferably a Ga(In)N-based semiconductor; and at least one of the phosphors (6) contains a metal sulfide fluorescent material activated with europium containing at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr, Ca, Mg and Zn; and/or at least another phosphor (6) which contains a complex thiometalate fluorescent material activated with either europium, cerium or both europium and cerium containing at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr, Ca, Mg and Zn; and at least one element selected from the group consisting of Al, Ga, In, Y, La and Gd.

WO 02/11173 A1

Luminescence Conversion Based Light Emitting Diode and Phosphors for Wavelength Conversion

FIELD OF INVENTION

The invention relates to a light emitting device and phosphors for the generation of specific, colored light, including white light, by luminescent down conversion and additive color mixing based on a light-emitting diode (LED) comprising a light-emitting semiconductor component which emits a primary light in the range of 370 to 480 nm and especially in the UV spectral range from about 370 to 415 nm, or in the blue spectral range from about 420 to 480 nm. The chip or a plurality of chips in a lighting unit is covered directly or indirectly by a phosphor or a combination of various phosphors, described as phosphor blends, which absorb completely or partly the primary light emitted by the light-emitting semiconductor component and emit a secondary light of wavelengths higher than that one of the primary light. The light-emitting semiconductor component is preferably a Ga(In)N-based semiconductor. The phosphors comprise at least a metal sulfide photoluminescent material MS activated with europium containing at least one element selected from the group M = Ba, Sr, Ca, Mg, Zn , and/or a complex thiometalate photoluminescent material $M^*N^*_2S_4$ activated with either europium, cerium or both, europium and cerium, containing at least one element selected from the group M* = Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, and at least one element selected from the group N* = Al, Ga, In, Y, La, Gd.

In this disclosure, a phosphor blend is defined as any combination of two or more photoluminescent materials the output of which, in combination with the emission of the semiconductor, is capable of producing colored emission including white emission with a high color rendering index value or specific broad band or multi-band emission with defined color coordinates. Photophysical data regarding all of the above requirements have been investigated, and as a result a device may be fabricated in which the excitation/emission profiles of phosphors are optimally selected as required for a specific purpose.

DESCRIPTION OF RELATED ART

Solid state light sources based on light-emitting semiconductor components have been available for many years. Special interest is dedicated to light emitting diodes (LEDs) and to phosphors for converting primary light of a light emitting semiconductor component to longer wavelength, for example, for general purpose illumination as described, for example, in US 5 998 925, WO 00/33390 and WO 00/33389.

US 5 998 925 discloses a white light emitting LED device. It uses yttrium aluminum garnet doped with cerium, $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, to convert blue emission of an InGaN-diode into yellow to produce white light of suitable color temperature. Another approach (WO 00/33390) uses a combination of a blue emitting LED together with a green and red phosphor. The phosphors are at least one of a first phosphor , among others thiogallates $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$, and at least one of a second phosphor, among others metal sulfide $SrS:Eu^{2+}$, or $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$, or thiogallate $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$, to produce white light of distinct color temperature. The thiogallate $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$ can be used to generate specific colors together with light emitting elements such as blue LEDs, see WO 00/33389.

The above mentioned phosphors can be used to produce white light with various color temperatures and suitable index of color rendering by luminescent down conversion of primary LED emission, but they exhibit several drawbacks related to total conversion efficiency, absorption strength, emission wavelength tunability, thermal quenching characteristics and life time which are of high importance for using these phosphors in LEDs.

SUMMARY OF THE INVENTION

The object of the present invention is to provide a light emitting device having a light-emitting semiconductor component and a phosphor or a phosphor blend whereby the phosphors are capable of absorbing, with high efficiency, the primary light emitted by the light-emitting semiconductor component and emitting secondary light of wavelengths higher than that one of the primary light whereby secondary light emitted by the phosphors and primary light of the light-emitting semiconductor component may combine to generate light of any color, including white light.

Thus, the present invention provides a light-emitting device, comprising a light-emitting semiconductor component, emitting in the UV to blue spectral range between 370 and 480 nm, preferably between 370 and 415 nm or 420 to 480 nm, in combination with a phosphor or phosphor blend comprising at least one, preferably at least two, phosphors capable of absorbing at least a part of the primary light emitted by the light-emitting semiconductor component and emitting secondary light of wavelengths higher tan that one of the primary light. Said light-emitting semiconductor component comprises preferably a Ga(In,Al)N-based semiconductor. Said at least one phosphor comprises a photoluminescent metal sulfide MS (Type I phosphor) comprising at least one element selected from the group M = Ba, Mg, and Zn alone or in combination with at least one of Sr, Ca; the sulfide being activated with europium, or it comprises at least one phosphor comprising a complex metal thiometallate photoluminescent material $M^*N^*_2S_4$ (type II phosphor) comprised of at least one element selected from the group M* = Mg, Zn, alone or in combination with at least one of Ba, Sr, Ca, and at least one element selected from the group N* = Al, Ga, alone or in combination with In, Y, La, Gd, the thiogallate being activated with at least one of europium (Eu) and cerium (Ce).

Preferably at least one of type I and one of type II phosphor, possibly with addition of other well-known phosphors, can be combined to achieve a specific color (for example magenta) or even white light when irradiated by a LED emitting primary UV or blue light as specified above.

Beside the main characteristics, like spectral range of emission and absorption, and total conversion efficiency, additional important characteristics of the phosphors include 1) resistance to thermal quenching of luminescence at typical device operating temperatures (*e.g.* 80°C); 2) lack of interfering reactivity with the encapsulating resins used in the device fabrication; 3) suitable absorptive profiles to minimize dead absorption within the visible spectrum; 4) a temporally stable luminous output over the operating lifetime of the device and; 5) compositionally controlled tuning of the phosphors excitation and emission properties.

In addition, the chemical compositions of the phosphors play a decisive role due to the composition dependent crystal field dependence of absorption, emission and conversion behavior of the optical 4f-5d transition of the emitting centers, Eu^{2+} and Ce^{3+} applied herein.

The invention also relates to phosphor compositions according to MS:Eu (type I phosphor) with M is at least one of M = Ba, Mg, Zn alone or in combination with Sr, Ca. This type of phosphor emits in the red spectral range of the visible spectrum and thus provides the red component in LEDs emitting specific colors or even white light.

In particular, the invention relates to specific phosphor compositions (type I phosphor) according to $(Sr_{1-x-y}M_xEu_y)S$ with M is at least one of = Ba, Mg, Zn alone or in combination with Ca and $0< x \leq 0.5$ and $0< y \leq 0.10$. Preferred are the binary compositions according to $(Sr_{1-x-y}Ba_xEu_y)S$ with $x \leq 0.25$ and the ternary compositions according to $(Sr_{1-x-z-y}Ca_xBa_zEu_y)S$ with $x + y + z \leq 0.35$ which exhibit a high quantum efficiency of 65-80 %, high absorbance in the range from 370 nm to 470 nm of 60-80% and low loss, below 10%, of the luminescent lumen output from room temperature to 100 °C due to thermal quenching.

The invention also relates to phosphor compositions according to $M^*N^*_2S_4$:Eu,Ce (type II phosphor) with M* is at least one of M* = Mg, Zn alone or together with at least one of Ba, Sr, Ca, and N* is at least one of N* = Al, Ga, alone or together with small amounts (below 20%) of In, Y, La, Gd, which emits in the blue, green or green-yellow spectral range of the visible spectrum and thus can provide the blue, green or green-yellow component in LEDs emitting specific colors or even white light.

In particular, the invention relates to specific compositions (type II phosphor) containing Mg as one of the host lattice elements according to $(M^{**}_{1-u}Mg_u)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$:Ce with $u \leq 0.75$ and $v \leq 0.10$, and M** is at least one of M** = Ba, Sr, Ca, Zn.

In particular, the invention relates to specific compositions (type II phosphor) according to $(M^{**}_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with M** is at least one of = Mg, Zn alone or in combination with Sr, Ba, Ca, and N* = Al, In, Y, La, Gd and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$ with $v \leq 0.10$, which emit in green to green-yellow spectral range of the visible spectrum from 500 nm to 555 nm.

In particular, the invention relates to specific binary compositions (type II phosphor) according to $((Ba_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$ which emit in green spectral range of the visible spectrum from 500 nm to 540 nm and may exhibit a quantum efficiency above 75%, preferably above 80%, absorbance in the range from 320 nm to 460 nm of about 60%

and low loss of the luminescent lumen output from room temperature to 100 °C below 7% due to thermal quenching.

In particular, the invention relates to specific ternary compositions (type II phosphor) according $(((Ba_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$, which emit in green-yellow spectral range of the visible spectrum from 525 nm to 535 nm and preferably exhibit a quantum efficiency above 80%, absorbance in the range from 320 nm to 410 nm above 60%, and low loss of the luminescent lumen output from room temperature to 100 °C below 15% due to thermal quenching.

In particular, the invention relates to specific ternary compositions (type II phosphor) according $(((Ba_{1-r}Sr_r)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u< 0.75$ and $r \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$, which emit in green-yellow spectral range of the visible spectrum from 525 nm to 535 nm and preferably exhibit a quantum efficiency above 60 %, absorbance in the range from 320 nm to 410 nm above 60 % and low loss of the luminescent lumen output from room temperature to 100 °C below 15 % due to thermal quenching.

In particular, the invention relates to specific ternary compositions (type II phosphor) $(((Sr_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$ which emit in yellow-green spectral range of the visible spectrum from 535 nm to 555 nm and exhibit a quantum efficiency above 60 %, absorbance in the range from 320 nm to 410 nm above 60% and low loss of the luminescent lumen output from room temperature to 100 °C below 15 % due to thermal quenching.

In particular, the invention relates to specific ternary compositions (type II phosphor) $(((Sr_{1-p}Zn_p)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u < 0.75$ and $p \leq 0.35$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$, which emit in green spectral range of the visible spectrum from 525 nm to 540 nm and exhibit a quantum efficiency of at least 60 %, absorbance in the range from 370 nm to 420 nm above 60 % and low efficiency reduction from room temperature to 100 °C below 15 % due to thermal quenching.

The phosphors described and phosphor blends thereof which may comprise further additional phosphors well-known in the present state of the art can be used together with a light emitting semiconductor component, preferably a GaN-based

LED, to achieve white light when excited by UV radiation or blue light of the LED. The achievable color temperatures cover a broad range of from 3000 to 6000° K with a device luminous efficacy of up to 20 lumens per watt of input electrical powder and a color rendering index of typically more than 75, preferably more than 80.

The phosphors described and phosphor blends thereof which may comprise additional phosphors well-known in the present state of the art can be used together with a light emitting semiconductor component, preferably a GaN-based LED, are able to achieve colored light when excited by UV light or blue light covering a wide space of color coordinates ranging from x = 0.15 – 0.68 and y = 0.05 – 0.82.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Other features and advantages of the invention will be apparent from the following detailed description and the accompanying drawings.

Figure 1 discloses the photoluminescent emission spectrum of $(Sr_{0.80}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$ (Fig. 1a) and of $((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}Mg_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$(Fig. 1b);

Figure 2 discloses the reflection spectra of $(Sr_{0.82-x}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_x)S$ with various Eu content (Fig. 2a) and of $((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}Mg_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$ (Fig. 2b);

Figure 3 discloses the thermal quenching of the photoluminescence of $(Sr_{0.80}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$ and $Sr_{0.98}Eu_{0.02}S$ (Fig. 3a) and of $((Sr_{0.25}Ca_{0.75})_{0.45}Mg_{0.55}Eu_{0.05}Ga_2S_4$; $((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}Mg_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$ and $((Sr_{0.85}Zn_{0.15})_{0.65}Mg_{0.30}Eu_{0.05})Ga_2S_4$(Fig. 3b);

Figure 4 discloses a light emitting device using one of said phosphors, with a first embodiment (Fig. 4a) and a second embodiment (Fig. 4b);

Figure 5 to 10 discloses the emission and reflectance spectra of various further phosphors in accordance with the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

The detailed construction of luminescence conversion based light emitting devices are shown for example in the prior art discussed above. Those or similar constructions, see for example US 6 066 861, may be used. Emphasis is given in more detail to the phosphors and phosphor blends to be used in this invention.

The values of the quantum efficiency of luminescent down conversion are the ratio of the number of emitted photons to the number of absorbed photons. The quantum efficiency given in percent is determined by measuring the relative absorbance and the relative radiance compared to standard phosphors with known quantum efficiency. The used standard phosphors were $SrAl_2O_4$:Eu for 400 nm excitation and $Y_3Al_5O_{12}$:Ce for 460 nm excitation. The relative reflectance is measured in relation to a commercial $BaSO_4$-standard. The relative values given in percent for the optical absorbance of described phosphors corresponds directly to the mentioned values in percent for the optical reflectance, measured versus reflectance grade $BaSO_4$, by the relationship reflectance = 100 % – reflectance. The term high chromaticity used herein comprises features such as narrow lines and high color saturation. The content of the chemical elements in the described phosphor compositions are given in molar parts.

A first group of embodiments is directed to light emitting devices based on a light emitting semiconductor component which emits primary light in the near UV spectral range from 370-415 nm.

In this connection a preferred embodiment is related to a device for the generation of specific, colored light including white light by luminescent conversion and additive color mixing based on a light-emitting diode comprising a light-emitting component using a semiconductor as a light-emitting layer emitting a primary light in the range of 370 – 415 nm and phosphors which absorb at least a part of the primary light and emit light of longer wavelengths than the primary light, including red light, wherein the light-emitting layer of the light-emitting component is an Ga(In)N-based semiconductor and the red-emitting phosphor according to $(Sr_{1-x-y}M_xEu_y)S$ (type I phosphor) with M at least one of M = Ba, Mg, Zn alone or in combination with Ca, and $0< x \leq 0.5$ and $0< y \leq 0.10$ preferably the binary compositions according to $(Sr_{1-x-}$

$_yMg_xEu_y)S$ or $(Sr_{1-x-y}Ba_xEu_y)S$ with $x \leq 0.25$ and the ternary compositions according to $(Sr_{1-x-z-y}Ca_xBa_zEu_y)S$ with

$x + y + z \leq 0.35$. The red-emitting phosphor may be combined with a near UV (~400 nm) LED and a blue-emitting phosphor, a green emitting phosphor, both of the appropriate color, and when appropriate, a yellow-emitting phosphor for the production of specific colored light and more preferably for production of white light with a high color-rendering index of >80%.

Europium activated strontium sulfide, is a high chromaticity red phosphor excitable from the near UV (400 nm) to the blue-green (500 nm) with high quantum efficiency. For an optimized use of this phosphor for luminescent conversion of primary LED light it is necessary to modify the photophysical characteristics to achieve, for example, efficacy, color specifications and life time of related light emitting devices. The chromaticity and quantum efficiency of the europium activated strontium sulfide can be modified through the substitution of divalent metal ions for strontium from the list including Ba, Ca, Mg, and Zn.

The red emitting phosphor $(Sr_{1-x-y}\ M_x\ Eu_y\ )S$ is prepared by mixing stoichiometric amounts of SrO, $Ba(OH)_2x8H_2O$, CaO and Eu_2O_3. The mixture is then heated in an alumina crucible an nitrogen atmosphere up to 1000 - 1200 °C, preferably to1100 °C. When the maximum temperature is achieved the mixture is reacted in a H_2S flowing atmosphere for 1-4 hours, preferably for 2 hours. Another method for synthesis of $(Sr_{1-x-y}\ M_x\ Eu_y\ )S$ uses commercially available sulfide precursors such as SrS and EuS. Stoichiometric amounts of binary sulfide were well ground using an agate mortar and pestle under either an ambient atmosphere or in an argon-filled glove box. After grinding, the powders were transferred to graphite crucibles and placed into a tube furnace under flowing Ar. The furnace was then purged at room temperature in flowing Ar for 6-12 hours. When the tube was fully purged, the furnace was ramped at 10°/minute to 150 °C where the temperature remained stable for 2 hours to more fully purge the furnace of water and oxygen. After the two hours was completed, the furnace was ramped at 5°/minute to 1250 °C where the temperature remained stable for 6 hours. After six hours the furnace was turned off and allowed to cool. When the furnace had reached room temperature, the sample was removed and finely ground. The sample was then returned to the furnace where the general procedure was repeated with the only alterations being that the

sample was heated to 1300°C for 12 hours. Samples were annealed for a total of 30-42 hours. Photophysical measurements were performed at the completion of each annealing step to monitor the progress of the reaction.

The photophysical characteristics of substituted europium activated strontium sulfide synthesized as described above are listed in the following Table I together with unsubstituted europium activated strontium sulfide. The photoluminescent emission spectrum for $(Sr_{0.80}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$, excited at 400 nm, and reflectance spectra for $Sr_{0.82-x}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_x)S$ with various Eu content are shown in Fig 1a and Fig. 2a. SrS activated with 1% europium vs. 2% europium, for example, displays a dramatically different body color and consequently different absorption and reflectance characteristics. Loss in luminescent output due to thermal quenching is consistently less than 10% at temperatures of 100 °C and higher compared to room temperature, given arbitrarily as 100% (Fig. 3a). X-ray diffraction (Figure 4) displays the presence of only single phase materials crystallizing in the expected NaCl structure with the expected lattice parameter shifts for a given substitution. Loss in luminescent output due to thermal quenching is consistently less than 10% at temperatures of 100°C and higher compared to room temperature.

Table I: Photophysical characteristics for various $(Sr_{1-x-y-z}\ Ba_x\ Ca_z\ Eu_y)S$ phosphors excited at 400 nm			
Composition	Emission Wave-length (Peak) nm	Reflectance at 400 nm %	Quantum Efficiency %
$(Sr_{0.81}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.01})S$	630	50	59
$(Sr_{0.805}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.015})S$	632	44	72
$(Sr_{0.80}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$	632	45	71
$(Sr_{0.795}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.025})S$	632	37	67
$(Sr_{0.79}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.03})S$	632	35	62
$(Sr_{0.98}Eu_{0.02})S$	618	52	69

Referring to the use of near UV radiation as a primary light source a preferred embodiment is related to a device for the generation of specific, colored light including white light as described above using phosphors which absorb at least a part of the primary light and emit light of longer wavelengths than the primary light, including green and yellow light, wherein the green to green-yellow-emitting complex metal sulfide photoluminescent materials are according to $M^*N^*_2S_4$:Eu,Ce (type II phosphor) with M* = Mg, Zn alone or in combination with Ba, Sr, Ca, and N* = Al, Ga, alone or in combination with In, Y, La, Gd, preferably compositions according to $(M^*_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with N* = Al, In, Y, La, Gd and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$ with $v \leq 0.10$, preferably binary compositions according to $((Ba_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$ and ternary compositions according to $(((Sr_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$ as well as $(((Ba_{1-r}Sr_r)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u < 0.75$ and $r \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$ as well as $(((Sr_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$ as well as $(((Sr_{1-p}Zn_p)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u < 0.75$ and $p \leq 0.35$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$. These green to green-yellow-emitting phosphor may be combined with a near UV (~400 nm) LED and a blue-emitting phosphor, a red emitting phosphor, both of

the appropriate color for the production of specific colored light and more preferably for production of white light with a high color-rendering index of >80.

Europium and/or cerium activated, substituted strontium thiogallate, is a high chromaticity green to yellow phosphor excitable from the near UV(400 nm) to the blue-green (480 nm), preferably 420 to 480 nm, with high efficiency. For an optimized use of these phosphors for luminescent conversion of primary LED light it is necessary to modify the photophysical characteristics to meet, for example, efficacy, color specifications and life time of related light emitting devices. The chromaticity and quantum efficiency of the substituted strontium thiometalate may be modified through the substitution of divalent metal ions for strontium from the list including Ba, Ca, Mg, and Zn and/or the substitution of trivalent metal ions for gallium from the list including Al, In, Y, La, and Gd.

These green to green-yellow emitting phosphors are prepared by the following technique: High purity nitrates, oxalates and acetates were dissolved with stirring in 25-30 ml deionized water. The solutions are stirred with heating on a hot-plate until the water has evaporated resulting in a white or yellow paste, depending on composition. The solids are dried overnight (~12 hours) at 120 °C followed by 12 hours at 550°C. The resulting solid is finely ground and placed into a high purity alumina crucible. The crucibles are loaded into a tube furnace and purged with flowing Ar for several hours. The furnace parameters are 10 °C/min to 900 °C, followed by a 6 hour dwell at 900 °C after which the furnace is turned off and allowed to cool to room temperature. H_2S is introduced to the furnace only after the temperature has reached 800°C and is turned off when the furnace has cooled to 800 °C. The samples are once again finely ground before analysis. Additional time at temperature and in H_2S may be required after the initial reaction, however this is dependent on composition. Luminous output may be improved through an additional anneal at slightly lower temperatures in flowing argon.

Examples of the photophysical characteristics of substituted europium activated thiogallates are listed in Table II. The photoluminescent emission spectrum for $((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}MgO_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$, excited at 400 nm, and related reflectance spectrum are shown in Fig 1b and Fig. 2b. X-ray diffraction is consistent with the structure of $SrGa_2S_4$ with certain small deviations of position and intensity due to the substitution of smaller divalent metal ions for strontium. Loss in luminescent output

due to thermal quenching is consistently less than 15% at temperatures of 100 °C and higher compared to room temperature (Fig. 3a).

Table II: Photophysical characteristics for various $(M^*_{1-s}Eu_s)Ga_2S_4$ phosphors excited at 400 nm with M* = Ba, Mg, Sr, Ca, Zn

Composition	Emission Wave-length (Peak) nm	Reflectance at 400 nm %	Quantum Efficiency %
$(Ba_{0.80}Mg_{0.15}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	509	29	63
$(Ba_{0.38}Mg_{0.57}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	533	28	69
$((Sr_{0.25}Ca_{0.75})_{0.40}Mg_{0.55}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	533	20	80
$((Ba_{0.57}Ca_{0.43})_{0.40}Mg_{0.55}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	548	18	82
$((Sr_{0.25}Ba_{0.75})_{0.40}Mg_{0.55}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	536	23	72
$((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}Mg_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	538	27	73
$((Sr_{0.85}Zn_{0.15})_{0.65}Mg_{0.30}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	535	14	68
$((Sr_{0.05}Mg_{0.05}Ba_{0.90})_{0.98}Ce_{0.02})Ga_2S_4$	455	36	69

Referring to the use of near UV radiation as primary light source a preferred embodiment is related to a device for the generation of specific, colored light including white light as described above using phosphors which absorb at least a part of the primary light and emit light of longer wavelengths than the primary light, including blue light, wherein the blue-emitting complex metal sulfide photoluminescent materials are according to according to $((Ba_{1-r} Sr_r)_{1-u}Mg_u)_{1-t}Ce_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with $0 < t \leq 0.10$ and $u \leq 0.25$ and $r \leq 0.95$ and $v = 0.10$ This blue-emitting phosphor may be combined with a near UV (~400 nm) LED and green-emitting phosphor, yellow-emitting phosphor and a red-emitting phosphor of the appropriate color and if appropriate for the production of specific colored light and more preferably for production of white light with a high color-rendering index of >80%.

This blue emitting phosphor is synthesized following the techniques described for complex metal sulfide photoluminescent materials according to $M^*N^*_2S_4$:Eu,Ce (type II phosphor). An example for the photophysical characteristics is given in Table II.

Another embodiment with relation to the phosphors of the first group of embodiments is a light emitting device comprising the combination of a 400 nm emitting GaN-based LED together with a phosphor blend containing a blue emitting (MgSrBa)Ga_2S_4:Ce phosphor, a green emitting (CaSrBa)Ga_2S_4:Eu phosphor and a red emitting (CaBaSr)S:Eu phosphor with the corresponding spectral weight ratio blue:green:red =1.1:2.4:2.18 which emits white light with color coordinates x = 0.336 and y = 0.339 and index of color rendering of 83 and a lumen output of about 21 lumen/Watt.

A second group of embodiments is directed to light emitting devices based on a light emitting semiconductor component which emits primary light in the blue spectral range from 420 to 480 nm.

The preferred embodiments for the second group are the same as for the first group of embodiments in relation to the applied light emitting semiconductor component and phosphors except the blue emitting phosphor according to $((Ba_{1-r} Sr_r)_{1-u}Mg_u)_{1-t}Ce_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$. Due to the broad absorption band of the 4f-5d-transition of Eu^{2+} the described phosphors exhibit suitable absorption or low reflectance in the disclosed spectral range from 370 nm to 480 nm for the primary light emitted by the light emitting semiconductor component.

A preferred embodiment of the second group is a red-emitting phosphor according to $(Sr_{1-x-y} M_x Eu_y)S$ (type I phosphor) with M = Ba, Mg, Zn, alone or in combination with Ca, and $0 < x \leq 0.5$ and $0< y \leq 0.10$ preferably the binary compositions according to $(Sr_{1-x-y}Mg_xEu_y)S$ or $(Sr_{1-x-y},Ba_xEu_y)S$ with $x \leq 0.25$ and the ternary compositions according to $(Sr_{1-x-z-y}Ca_xBa_zEu_y)S$ with $x + y + z \leq 0.35$. The red-emitting phosphor may be combined with a blue 460 nm LED and at least a green emitting phosphor of the appropriate color, and when appropriate, a yellow-emitting phosphor for the production of specific colored light and more preferably for production of white light with a high color-rendering index of >80.

The synthesis of this red phosphor may follow the techniques as already described for the first group of embodiments and can be modified by similar compositional substitutions as described there for achieving optimized photophysical characteristics to meet the required device specifications.

Achieved values for the photophysical properties are listed in table III in relation to the conversion of primary light of 460 nm.

Table III: Photophysical characteristics for various $(Sr_{1-x-y-z}\ Ba_x\ Ca_z\ Eu_y\ )S$ phosphors excited at 460 nm

Composition	Emission Wave-length (Peak) nm	Reflectance at 460 nm %	Quantum Efficiency %
$(Sr_{0.81}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.01})S$	630	21	76
$(Sr_{0.805}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.015})S$	632	15	79
$(Sr_{0.80}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$	632	13	77
$(Sr_{0.795}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.025})S$	632	10	71
$(Sr_{0.79}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.03})S$	632	10	65
$(Sr_{0.98}Eu_{0.02})S$	618	21	75

Another preferred embodiment of the second group are green to green-yellow emitting phosphors according to $M^*N^*_2S_4$:Eu,Ce (type II phosphor) with M* = Mg, Zn alone or in combination with Ba, Sr, Ca, and N* = Al, Ga, In, Y, La, Gd, preferably compositions according to $(M^*_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with N*= Al, In, Y, La, Gd and $0 \leq s \leq 0.10$ and t:s < 0.2 with $v \leq 0.10$, preferably binary compositions according to $((Ba_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $v \leq 0.10$ and $0.1 \leq s \leq 0.10$ and t:s < 0.2 and ternary compositions according to $(((Sr_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and t:s < 0.2 as well as $(((Ba_{1-r}Sr_r)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with u< 0.75 and $r \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 \leq s \leq 0.10$ and t:s < 0.2 as well as $(((Sr_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and t:s < 0.2 as well as $(((Sr_{1-p}Zn_p)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N_v)_2S_4$ with $u < 0.75$ and $p \leq 0.35$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and t:s < 0.2. These green to green-yellow-emitting phosphor may be combined with a blue emitting (~460 nm) LED and at least a red emitting phosphor of the appropriate color for the production of specific colored light and more preferably for production of white light with a high color-rendering index of >80.

Table IV: Photophysical characteristics for various $(M^*_{1-s}Eu_s)Ga_2S_4$ phosphors excited at 460 nm with M* = Ba, Mg, Sr, Ca, Zn

Composition	Emission Wave-length (Peak) nm	Reflectance at 400 nm %	Quantum Efficiency %
$(Ba_{0.38}Mg_{0.57}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	509	40	75
$((Sr_{0.25}Ca_{0.75})_{0.40}Mg_{0.55}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	533	32	88
$((Ba_{0.57}Ca_{0.43})_{0.40}Mg_{0.55}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	548	31	76
$((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}Mg_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	538	32	72
$((Sr_{0.85}Zn_{0.15})_{0.65}Mg_{0.30}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	535	25	65

Another embodiment with relation to the phosphors of the second group of embodiments is a light emitting device comprising the combination of a 460 nm emitting GaN-based LED together with a phosphor blend containing a green emitting $(Y,Lu)_3Al_5O_{12}$:Ce phosphor and a red emitting (CaBaSr)S:Eu phosphor with the corresponding spectral weight ratio blue:green:red = 1.95:1.0:0.9 which emits white light with color coordinates x = 0.333 and y = 0.337 and index of color rendering of 80 and a lumen output of about 27 lumen/Watt. As a specific example Figure 4a shows a light emitting device with a chip 1 of InGaN-type, with a peak emission of 460 nm with a first and second electrical lead 2,3, and with a housing 8 having a cavity 9. One of the leads is connected to the chip via a bond wire 14. A wall 17 serves as a reflecting contour for the emitted radiation. The cavity is filled with a translucent resin 5, comprising epoxy and phosphor pigments 6. The phosphor is a blend as outlined above.

Another embodiment with relation to the phosphors of the second group of embodiments is a light emitting device comprising the combination of a 460 nm emitting GaN-based LED together with a phosphor blend containing a green emitting $(SrMgZn)Ga_2S_4$:Eu phosphor and a red emitting (CaBaSr)S:Eu phosphor with the corresponding spectral weight ratio blue:green:red = 1.0:0.4:0.35 which emits white light with color coordinates x = 0.333 and y = 0.336 and index of color rendering of 84 and a lumen output of about 25 lumen/Watt.

In particular further phosphors were investigated under excitation of a 400 nm LED, as summarized in Table V. By way of example, figure 4b shows a light source

20 having a common carrier 21. an essentially block-shaped housing is secured on it by an adhesive. The upper side of the housing 22 is formed with recesses, in which individual semiconductor elements 24 are located, preferably UV-LEDs based on InGaN with peak emission around 400 nm. Conversion into visible light, for example white light, is effected by light conversion layers 25, which are attached to all (or main part of) surfaces subject to UV-radiation from the LEDs. This includes the inner surfaces of the sidewalls of the housing 22, the bottom of the housing 22, and the cover 23. the individual LEDs may form individual pixels. Another example is a compact lamp utilizing LEDs.

The emission and reflection spectra, related to the phosphors of table V, in arbitrary units and in percent resp. as a function of the wavelength are shown in Figures 5 to 10.

Table V

Phosphor	Peak Emission wavelength	QE	Color coordinate x	Color coordinate y	Related figure
$(Mg_{0.57}Ba_{0.38}Eu_{0.05})(Ga_{1..95}Al_{0.05})S_4$	533 nm	60 %	0.263	0.650	5
$(Ba_{0.8}Mg_{0.15}Eu_{0.05})(Ga_{1.95}In_{0.05})S_4$	507 nm	57 %	0.317	0.558	6
$(Ba_{0.2}Mg_{0.6}Ca_{0.15}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	535 nm	62 %	0.297	0.638	7
$(Sr_{0.09}Mg_{0.57}Eu_{0..05}Ba_{0.29})\ (Ga_{1..95}Y_{0.05})S_4$	536 nm	63 %	0.280	0.679	8
$(Sr_{0.095}Mg_{0.57}Eu_{0.05}Ca_{0.285})Ga_2S_4$	548 nm	64 %	0.358	0.624	9
$(Sr_{0.57}Mg_{0.285}Zn_{0.095}Eu_{0.05})Ga_2S_4$	532 nm	56 %	0.274	0.682	10

Claims:

1. A light emitting device comprising at least one LED with primary emission (peak) from 370 to 480 nm covered directly or indirectly with a phosphor-containing covering, the phosphor–containing covering comprising at least one of the following phosphors: type I: a metal sulfide photoluminescent material activated with europium containing at least one element M selected from the group consisting of Ba, Mg, and Zn;

type II: a complex thiometalate photoluminescent material activated with at least one of europium and cerium, containing 1) at least one element M* selected from the group consisting of Mg, and Zn, and 2) at least one element N* selected from the group consisting of Al, Ga, In, Y, La, Gd.

2. A light emitting device according to claim 1 wherein the type I phosphor contains in addition at least one of Ca, Sr as part of the element M.

3. A light emitting device according to claim 1 wherein the type II phosphor contains in addition at least one of Ca, Sr, Ba as part of the element M*.

4. A light emitting device according to claim 1 wherein the emission peak of the LED is at 370 to 415 nm.

5. A light emitting device according to claim 1 wherein the emission peak of the LED is at 420 to 480 nm.

6. A light emitting device according to claim 1 wherein at least one phosphor of type I and II are combined.

7. A light emitting device according to claim 6 wherein one phosphor of type I and two phosphors of type II are combined to achieve white light.

8. A light emitting device comprising a blue emitting LED covered with a phosphor containing covering, the phosphor–containing covering containing at least one of the following phosphors:

type I: a metal sulfide photoluminescent material activated with europium containing at least one element M selected from the group consisting of Ba, Mg, and Zn;

type II: a complex thiometalate photoluminescent material activated with at least one of europium and cerium, containing 1) at least one element M* selected from the group consisting of Mg, and Zn, and 2) at least one element N* selected from the group consisting of Al, Ga, In, Y, La, Gd.

9. A light emitting device according to claim 8 wherein the emission peak of the LED is at 420 to 480 nm.

10. A light emitting device according to claim 8 wherein at least one phosphor of type I and II are combined.

11. A light emitting device according to claim 8 wherein one phosphor of type I and one phosphor of type II are combined to achieve white light.

12. A light emitting device comprising a UV emitting LED covered with a phosphor containing covering, the phosphor–containing covering containing at least one of the following phosphors: type I: a metal sulfide photoluminescent material activated with europium containing at least one element M selected from the group consisting of Ba, Mg, and Zn;

type II: a complex thiometalate photoluminescent material activated with at least one of europium and cerium, containing 1) at least one element M* selected from the group consisting of Mg, and Zn, and 2) at least one element N* selected from the group consisting of Al, Ga, In, Y, La, Gd.

13. A light emitting device according to claim 8 wherein the emission peak of the LED is at 370 to 415 nm.

14. A light emitting device according to claim 8 wherein at least one phosphor of type I and II are combined.

15. A light emitting device according to claim 8 wherein one phosphor of type I and one phosphor of type II are combined to achieve white light.

16. A phosphor which absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum, the phosphor comprising: a photoluminescent metal sulfide MS (Type I phosphor) comprising at least one element selected from the group M = Ba, Mg, and Zn alone or in combination with at least one of Sr, Ca; M being activated with europium, or a photoluminescent phosphor comprising a complex metal thiometallate photoluminescent material $M^*N^*_2S_4$ (type II phosphor) comprising of at least one element selected from the group M* = Mg, Zn, alone or in combination with at least one of Ba, Sr, Ca, and at least one element selected from the group N* = Al, Ga, alone or in combination with In, Y, La, Gd, N* being activated with at least one of europium (Eu) and cerium (Ce).

17. A phosphor composition comprising at least one of the phosphors of type I and one of the phosphor of type II.

18. A phosphor in accordance with claim 16 wherein the phosphor is according to MS:Eu (type I phosphor) with M is at least one of M = Ba, Mg, Zn alone or in combination with Sr, Ca.

19. A phosphor in accordance with claim 16 wherein the phosphor of type I is according to $(Sr_{1-x-y} M_x Eu_y)S$ with M is at least one of = Ba, Mg, Zn alone or in combination with Ca and $0< x \leq 0.5$ and $0< y \leq 0.10$.

20. A phosphor in accordance with claim 19 wherein the phosphor is according to $(Sr_{1-x-y}Ba_xEu_y)S$ with $x \leq 0.25$.

21. A phosphor in accordance with claim 19 wherein the phosphor is according to $(Sr_{1-x-z-y}Ca_xBa_zEu_y)S$ with $x + y + z \leq 0.35$.

22. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor composition is according to $M^*N^*_2S_4$:Eu,Ce (type II phosphor) with M* is at least one of M* = Mg, Zn alone or together with at least one of Ba, Sr, Ca, and N* is at least one of N* = Al, Ga, alone or together with small proportions (below 20%) of In, Y, La, Gd.

23. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor containing Mg as one of the host lattice elements

according to $(M^{**}_{1-u}M_{gu})(Ga_{1-v}N^*_v)2S4:Ce$ with $u \leq 0.75$ and $v \leq 0.10$, and M** is at least one of M** = Ba, Sr, Ca, Zn.

24. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor according to $(M^{**}_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with M** is at least one of = Mg, Zn alone or in combination with Sr, Ba, Ca, and N* = Al, In, Y, La, Gd and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$ with $v \leq 0.10$.

25. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor according to $((Ba_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$.

26. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor according to $(((Ba_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$.

27. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor according to $(((Ba_{1-r}Sr_r)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u< 0.75$ and $r \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \leq t:s < 0.2$.

28. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor according to $(((Sr_{1-w}Ca_w)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u \leq 0.75$ and $w \geq 0.10$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $t:s < 0.2$.

29. A phosphor in accordance with claim 16, wherein the phosphor is of type II phosphor according to $(((Sr_{1-p}Zn_p)_{1-u}Mg_u)_{1-s-t}Eu_sCe_t)(Ga_{1-v}N^*_v)_2S_4$ with $u < 0.75$ and $p \leq 0.35$ and $v \leq 0.10$ and $0 < s \leq 0.10$ and $0 \geq t:s < 0.2$.

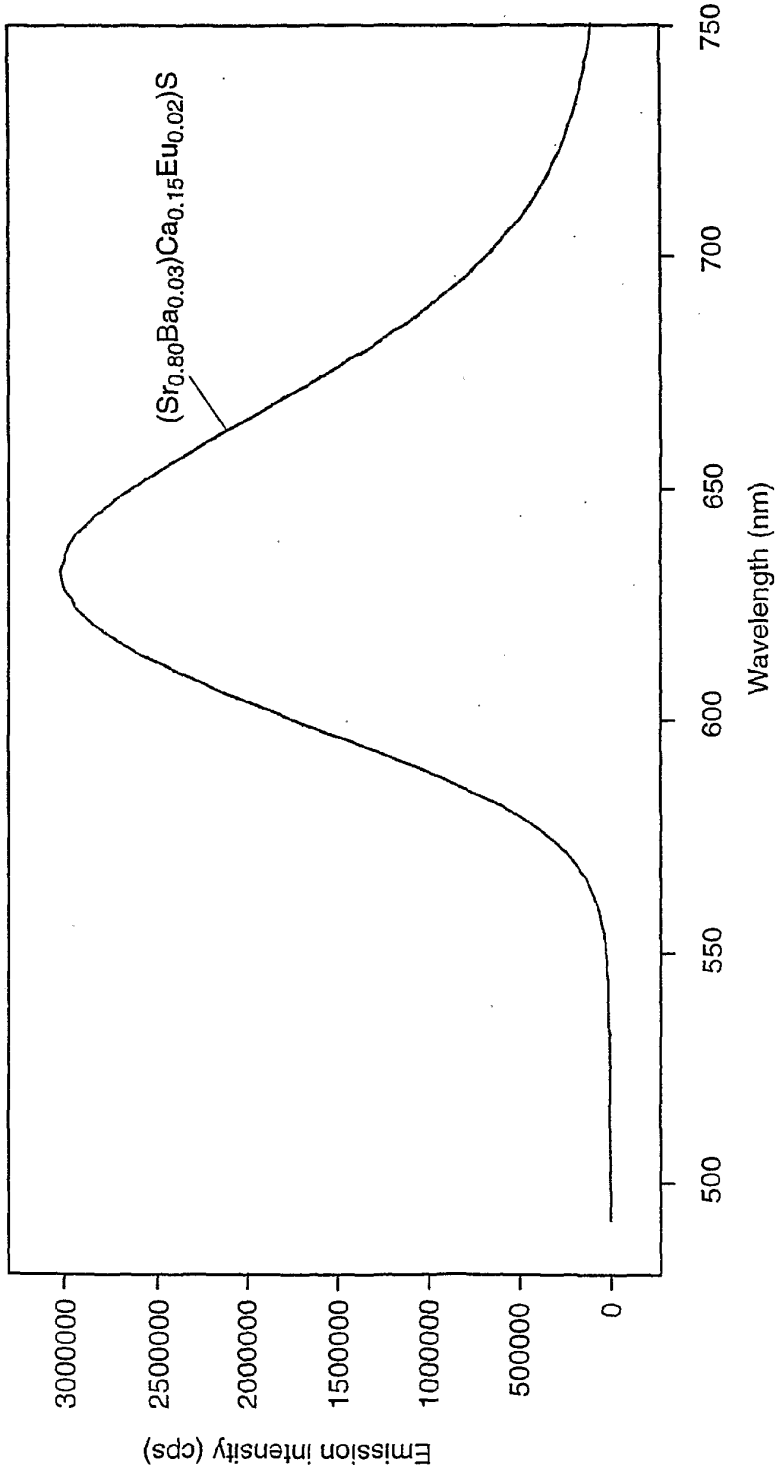

$(Sr_{0.80}Ba_{0.03})Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$
Emission intensity (cps)
0
500000
1000000
1500000
2000000
2500000
3000000
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

FIG. 1a

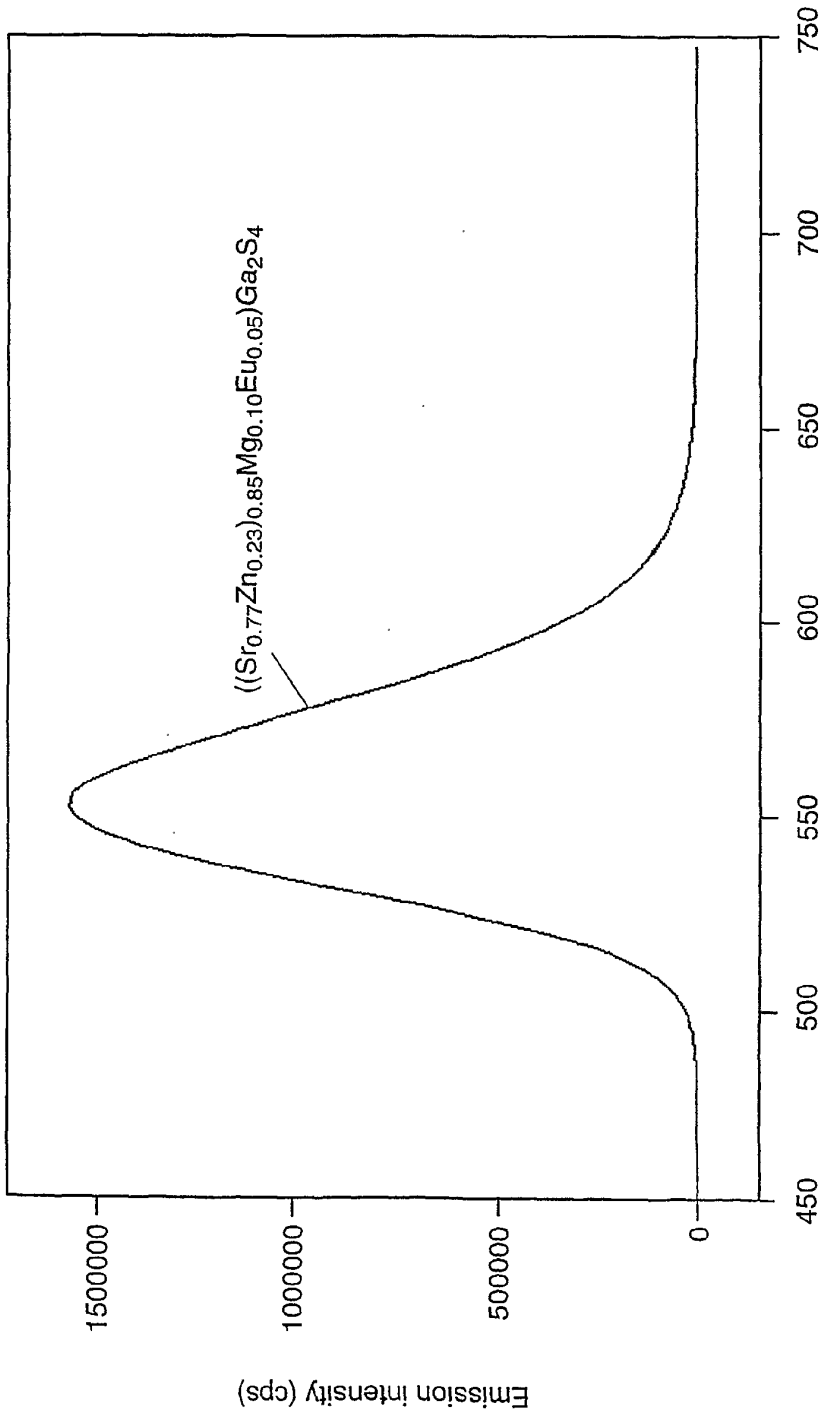

Emission intensity (cps)
1500000
1000000
500000
0
450
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)
$((Sr_{0.77}Zn_{0.23})_{0.85}Mg_{0.10}Eu_{0.05})Ga_2S_4$

FIG. 1b

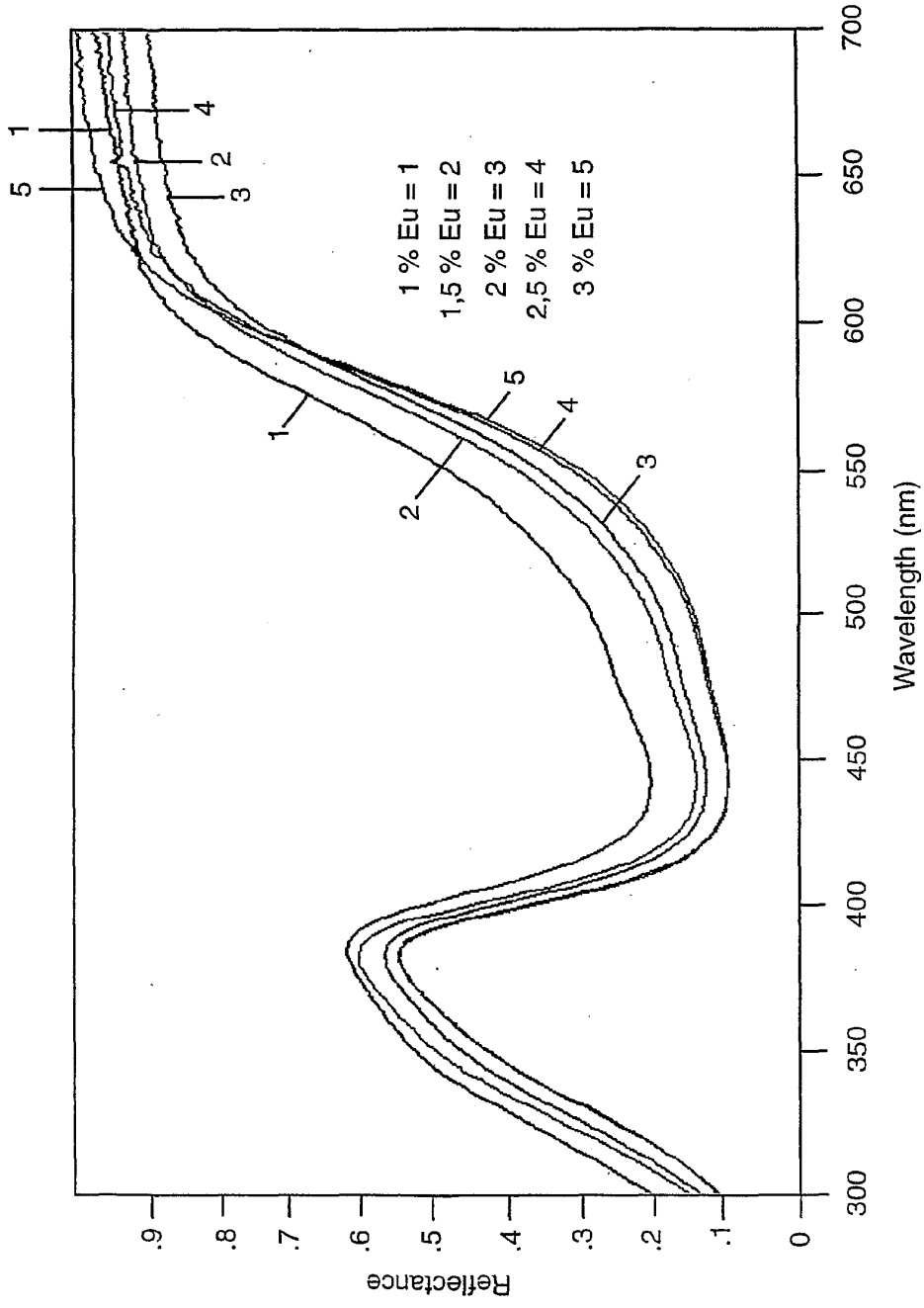

1 % Eu = 1
1,5 % Eu = 2
2 % Eu = 3
2,5 % Eu = 4
3 % Eu = 5
Reflectance
Wavelength (nm)
0
.1
.2
.3
.4
.5
.6
.7
.8
.9
300
350
400
450
500
550
600
650
700

FIG. 2a


Reflectance
0
.2
.4
.6
.8
300
350
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength (nm)

FIG. 2b

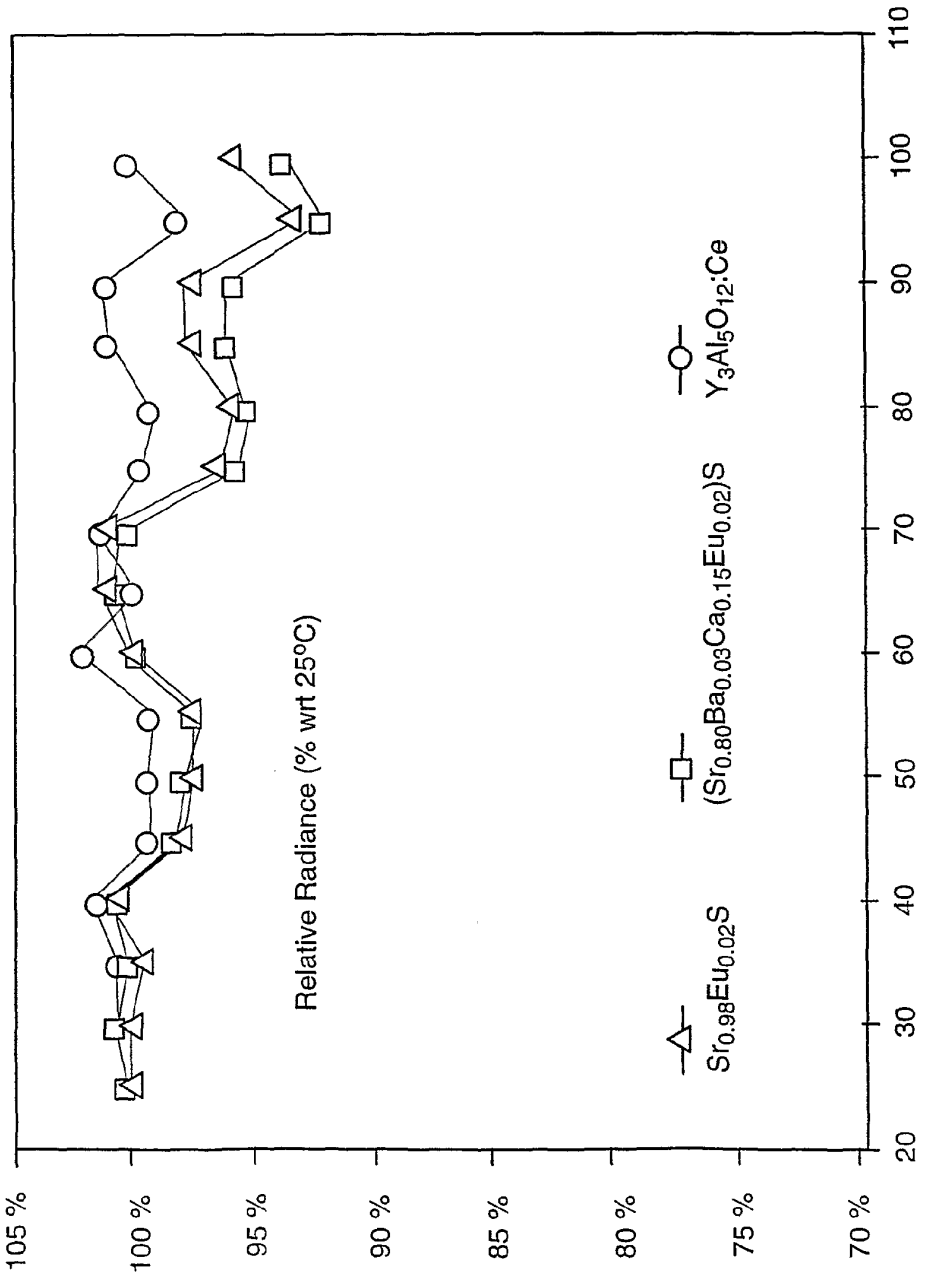

105 %
100 %
95 %
90 %
85 %
80 %
75 %
70 %
Relative Radiance (% wrt 25°C)
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
Temperature (°C)
$Sr_{0.98}Eu_{0.02}S$
$(Sr_{0.80}Ba_{0.03}Ca_{0.15}Eu_{0.02})S$
$Y_3Al_5O_{12}:Ce$

FIG. 3a

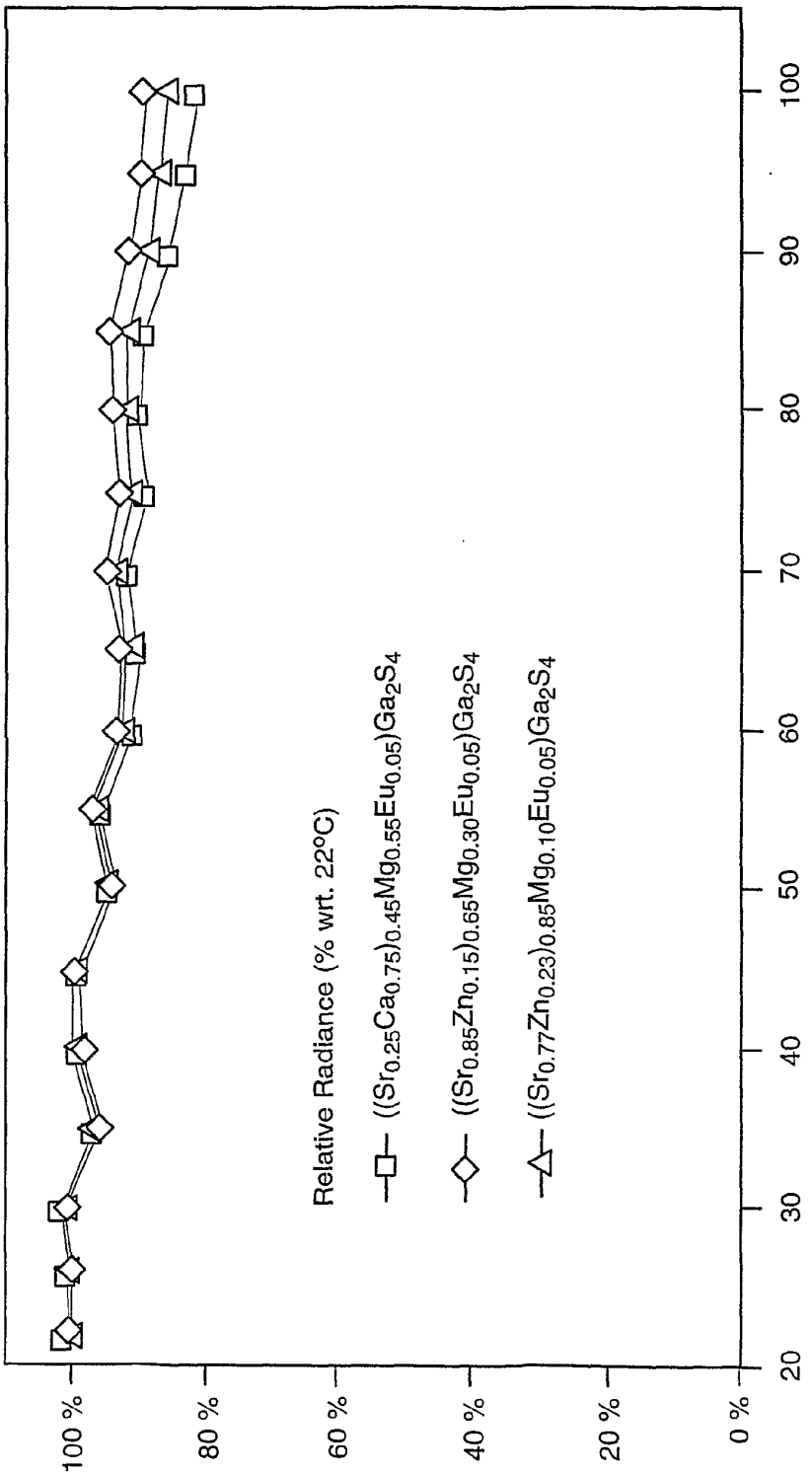

100 %
80 %
60 %
40 %
20 %
0 %
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Relative Radiance (% wrt. 22°C)
((Sr0.25Ca0.75)0.45Mg0.55Eu0.05)Ga2S4
((Sr0.85Zn0.15)0.65Mg0.30Eu0.05)Ga2S4
((Sr0.77Zn0.23)0.85Mg0.10Eu0.05)Ga2S4
Temperature (°C)

FIG. 3b

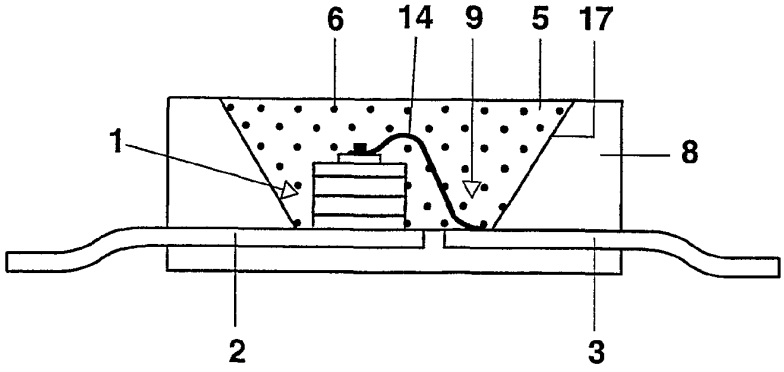


FIG. 4a

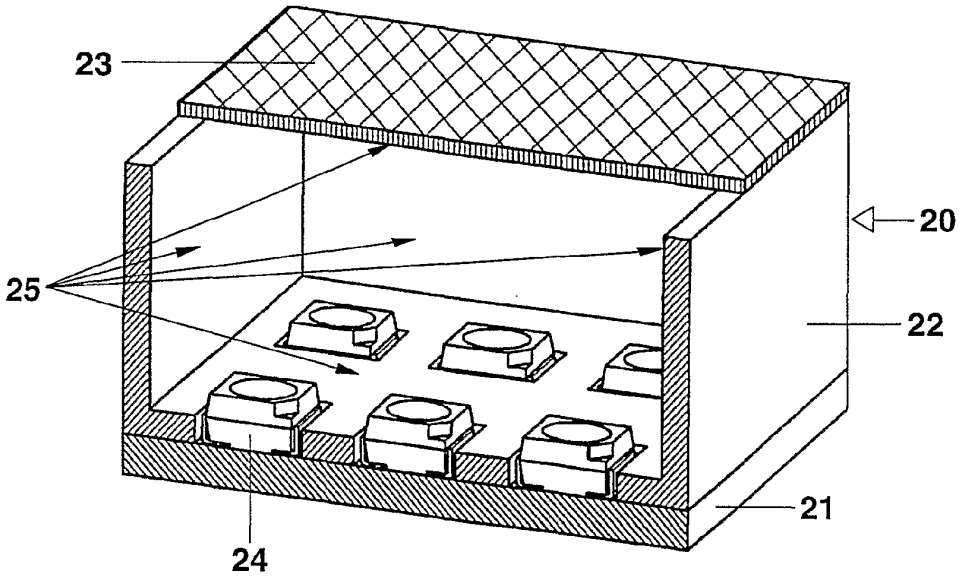


FIG. 4b

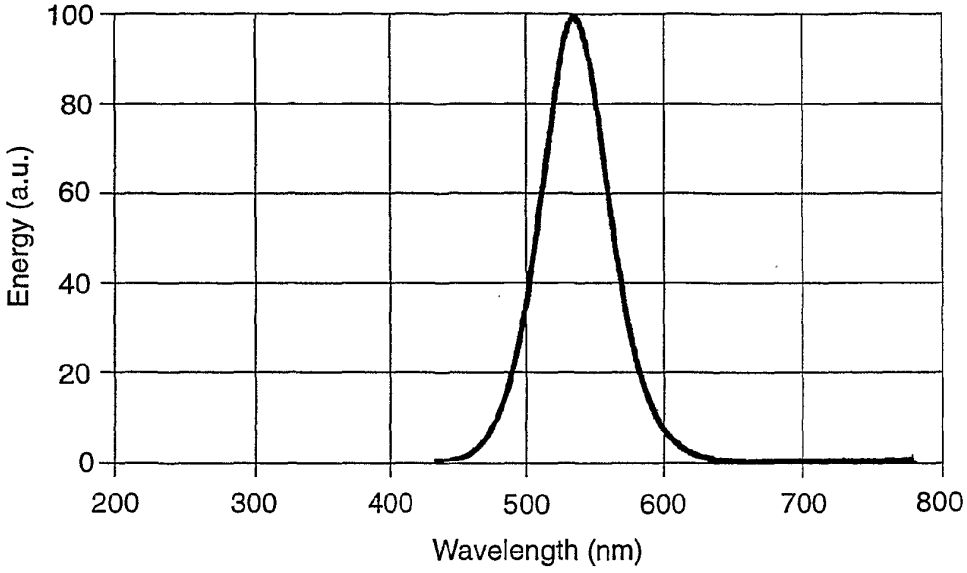

100
80
60
40
20
0
Energy (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 5a

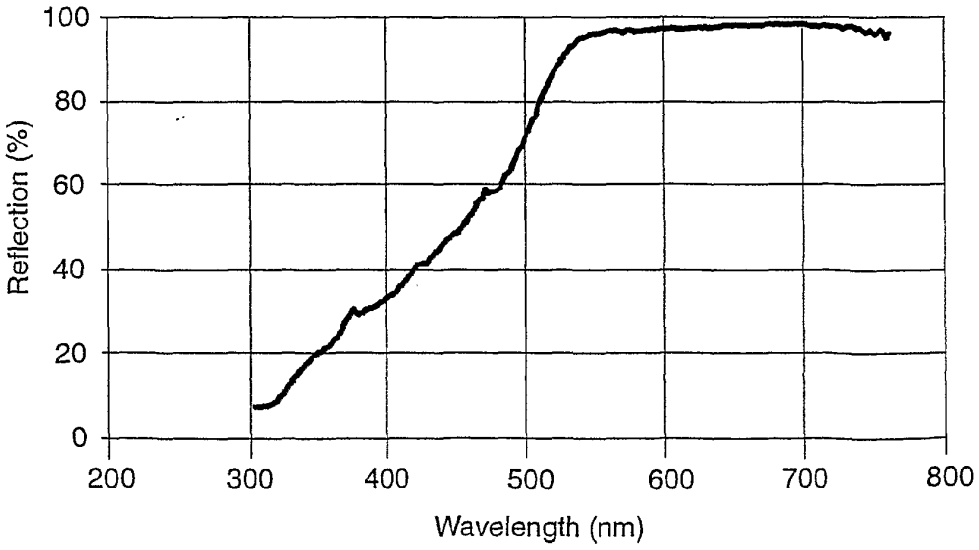

100
80
60
40
20
0
Reflection (%)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 5b

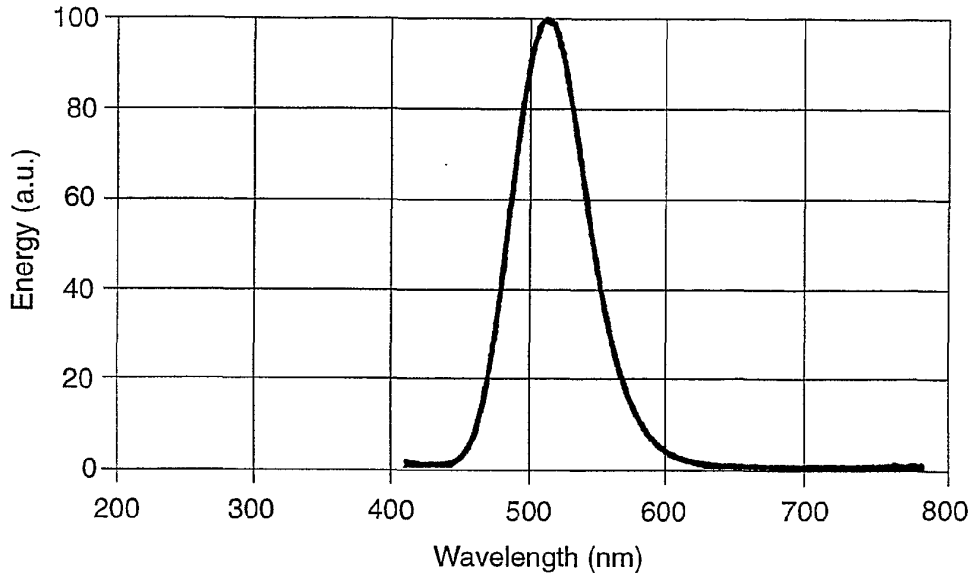

100
80
60
40
20
0
Energy (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 6a

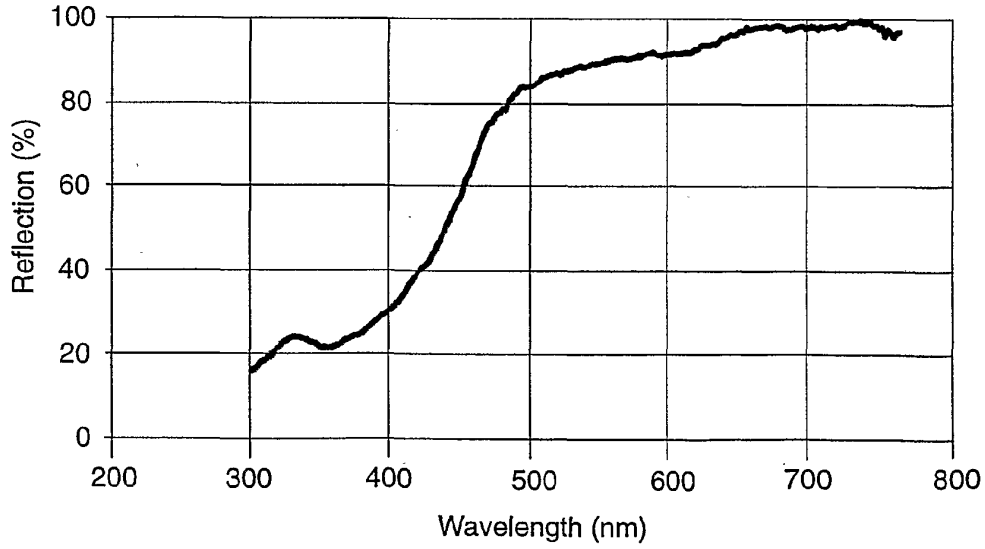

100
80
60
40
20
0
Reflection (%)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 6b

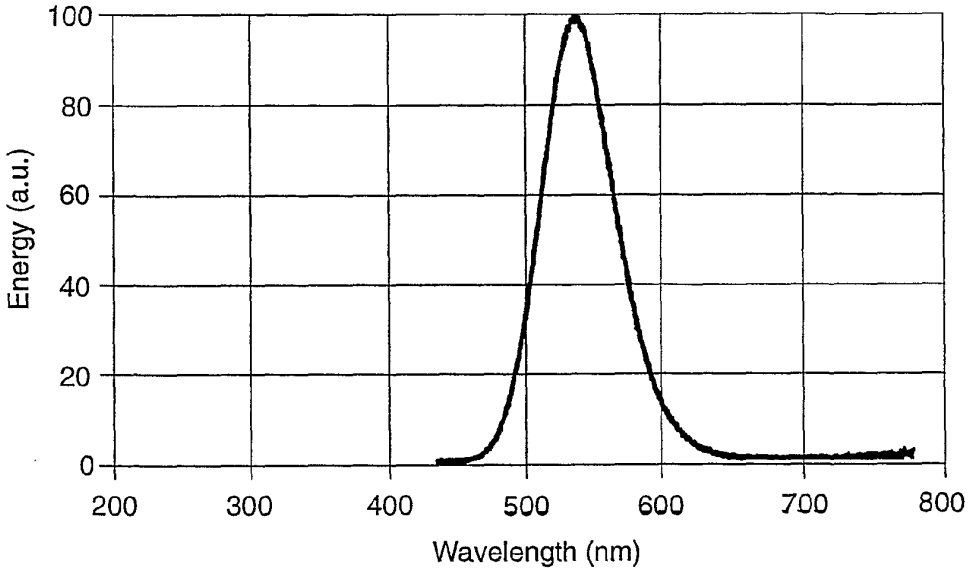

100
80
60
40
20
0
Energy (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 7a

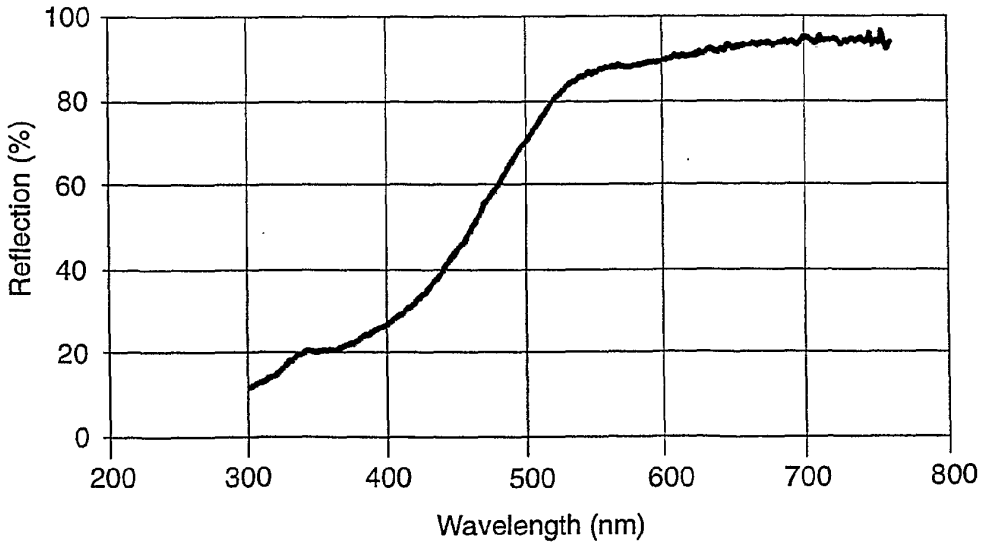

100
80
60
40
20
0
Reflection (%)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 7b

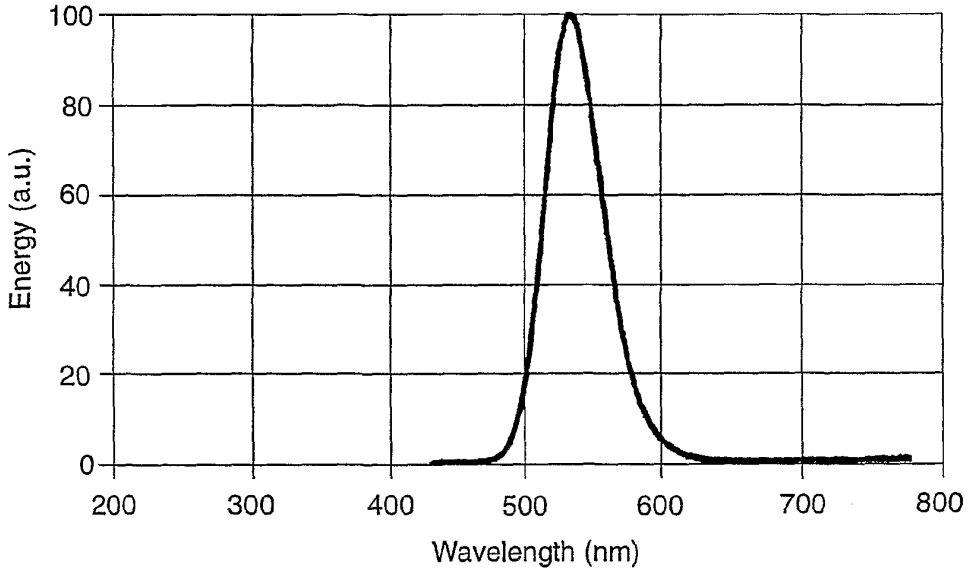

100
80
60
40
20
0
Energy (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 8a

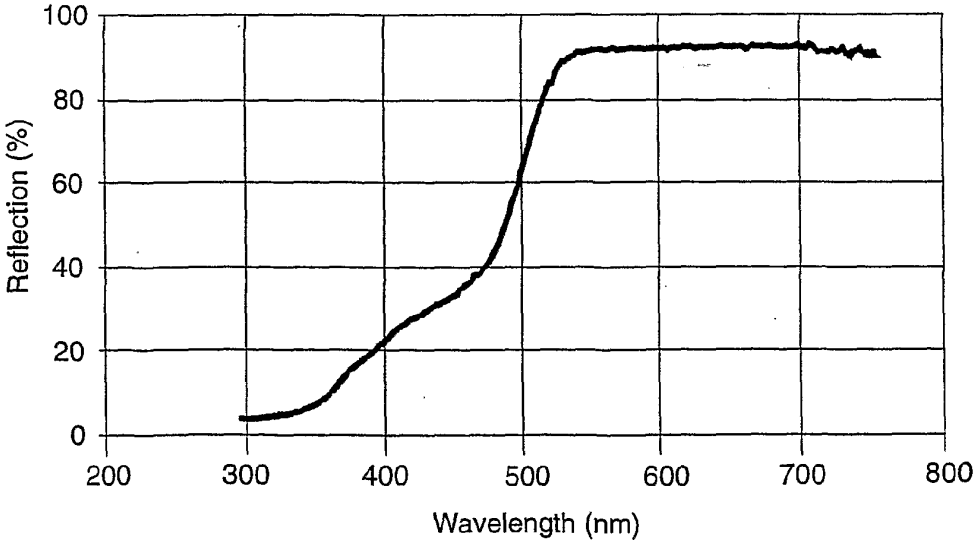

100
80
60
40
20
0
Reflection (%)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 8b

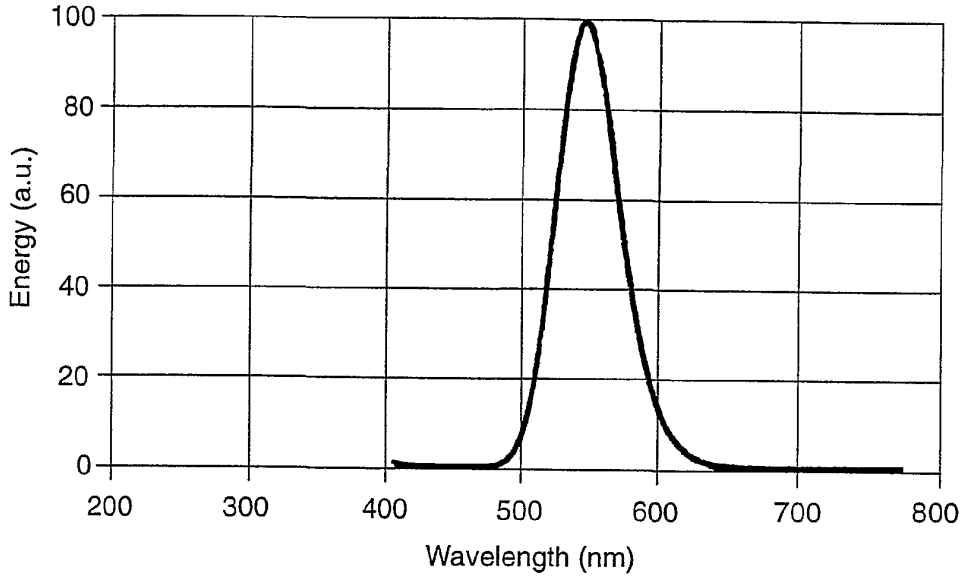

100
80
60
40
20
0
Energy (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 9a

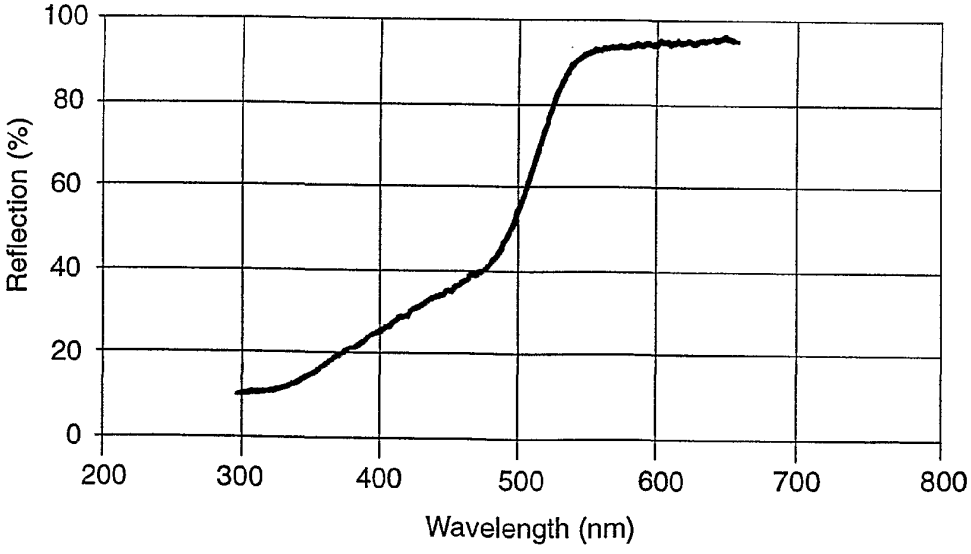

100
80
60
40
20
0
Reflection (%)
200
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

FIG. 9b

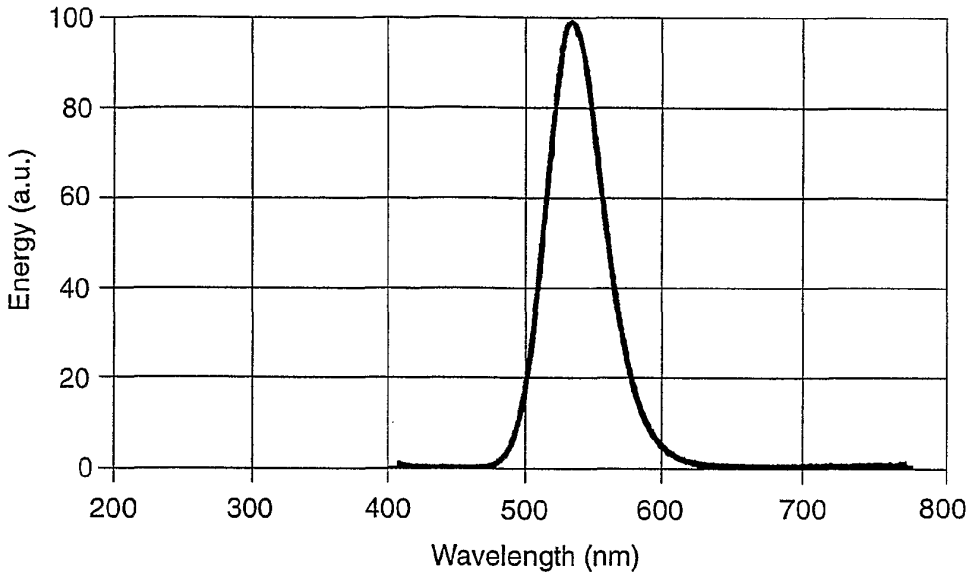


FIG. 10a

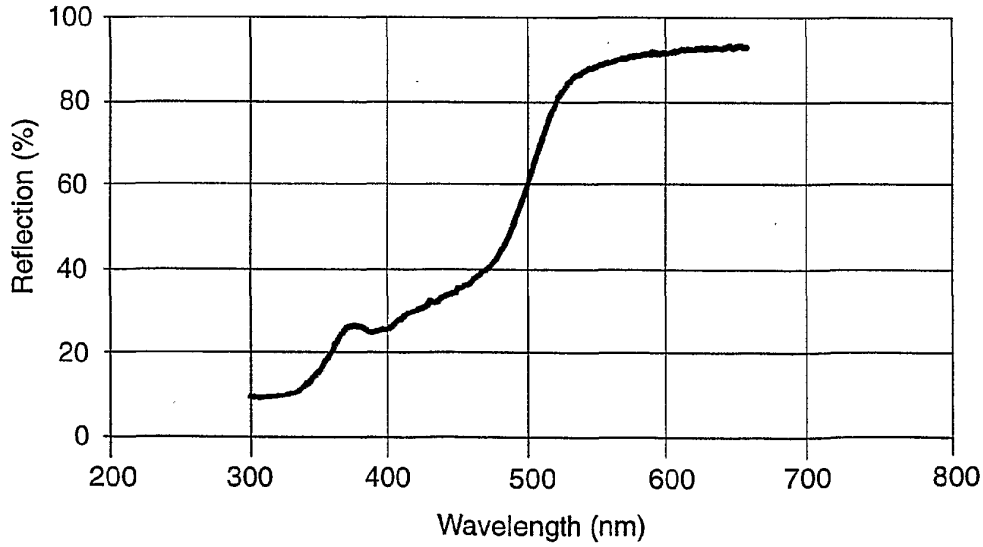


FIG. 10b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/23665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : H01J 33/00, 1/62
US CL : 313/503, 512; 252/301.4R, 301.6S, 301.4S

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 313/503, 512; 252/301.4R, 301.6S, 301.4S

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
NONE

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
NONE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X --- Y	US 6,090,200 A (GRAY et al) 18 July 2000 (18.07.2000), column 5, line 26.	16, 18 --- 1, 12
Y	US 5,813,752 A (SINGER et al) 29 September 1998 (29.09.1998), column 1, lines 57-61.	1, 8, 12
X --- Y	US 5,641,582 A (NIRE et al) 24 June 1997 (24.06.1997), column 3, lines 31-35.	16, 18 --- 1
Y	US 5,847,507 A (BUTTERWORTH et al) 08 December 1998 (08.12.1998), column 2, line 55 - column 3, line 64.	1, 4, 5, 8, 9, 13
Y,P	US 6,155,699 A (MILLER et al) 05 December 2000 (05.12.2000), abstract.	1, 8
A,P	US 6,252,254 B1 (SOULES et al) 26 June 2001 (26.06.2001), see entire document.	1-29
A,P	US 6,153,123 A (HAMPDEN-SMITH et al) 28 November 2000 (28.11.2000), see entire document.	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 OCTOBER 2001	19 NOV 2001
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Nimeshkumar D. Patel Telephone No. (703) 308-0956

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020067818 A
(43)Date of publication of application: 24.08.2002

(21)Application number: 1020010008168
(22)Date of filing: 19.02.2001
(30)Priority: ..

(51)Int. Cl C09K 11/84

(71)Applicant: EASTWELL CO., LTD.
HU, YOUNG DEUK

(72)Inventor: HU, YOUNG DEUK
KIM, DONG GIL

(54) PREPARATION METHOD OF GREEN LIGHT EMITTING STRONTIUM·EUROPIUM· THIOGALIUM FLUORESCENT SUBSTANCE

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for preparing a green light emitting strontium·europium·thiogalium fluorescent substance is provided, to obtain the green light emitting strontium·europium· thiogalium fluorescent substance massively by not using toxic H2S gas. CONSTITUTION: The fluorescent substance is represented by Sr(1-x) EuxGa2S4, wherein x is 0.01-0.2. The method comprises the steps of mixing SrS, Ga[(CH3)2NCS2]3, [(CH3)4N]{Eu[(CH3)2NCS2]4} and S; and sintering the mixture in a dual furnace-type box furnace at a temperature of 600-1,200 deg.C. Preferably the mixture is inserted into the inner furnace and active carbon for preventing the oxidation of active materials is inserted into the outer furnace. A melting agent for the growth of crystal is added to the mixture to 1.0-30.0 wt%, which is at least one selected from the group consisting of sodium chloride, sodium fluoride, calcium fluoride, aluminum fluoride and barium fluoride. The content of S is 1.0-50.0 wt%.

copyright KIPO 2003

Legal Status
Date of request for an examination (20010219)
Notification date of refusal decision ( )
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20031028)
Patent registration number (1004075120000)
Date of registration (20031117)
Number of opposition against the grant of a patent ( )
Date of opposition against the grant of a patent ( )
Number of trial against decision to refuse ( )
Date of requesting trial against decision to refuse ( )

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09K 11/84

(45) 공고일자 2003년12월01일
(11) 등록번호 10-0407512
(24) 등록일자 2003년11월17일

(21) 출원번호 10-2001-0008168
(22) 출원일자 2001년02월19일
(65) 공개번호 특2002-0067818
(43) 공개일자 2002년08월24일

(73) 특허권자 주식회사 이스트웰
경기 시흥시 정왕1동 1355-7 시화공단 1마 315

허영덕
서울 용산구 한남1동 산8번지 단국대학교 이과대학 화학과

(72) 발명자 허영덕
서울 용산구 한남1동 산8번지 단국대학교 이과대학 화학과

김동길
서울특별시강서구등촌동366-47

(74) 대리인 박희섭

심사관 : 최성근

(54) 녹색발광 스트론튬 · 유로피움 · 티오갈륨 형광체의제조방법

요약

본 발명은 녹색 발광 형광체의 제조방법에 관한 것으로, 하기의 화학식 1을 가지는 녹색 발광 형광체를 제조함에 있어서, 형광체 합성에 사용되는 물질로 SrS, $Ga[(CH_3)_2NCS_2]_3$, $[(CH_3)_4N]\{Eu[(CH_3)_2NCS_2]_4\}$ 및 여분의 황(S)을 사용하고, 이중도가니의 박스형 노에서 600-1200℃의 온도로 소성하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 의하여 독성가스인 H_2S를 사용하지 않으므로 안전하게 대량으로 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 제조할 수 있다.

화학식 1

$Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$

(상기 식에서 x는 0.01에서 0.2의 범위 이내의 값을 가진다.)

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 녹색발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체 제조에 사용되는 시료와 이중 도가니의 구조를 나타낸 단면도이다.
도 2는 본 발명에 의하여 제조된 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 발광 스펙트럼이다.
도 3은 본 발명에 의하여 제조된 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 여기 스펙트럼이다.

*도면의 주요부분에 대한 부호의 설명
1 : 외부 도가니 2 : 활성탄
3 : 내부 도가니 4 : SrS
5 : $Ga[(CH_3)_2NCS_2]_3$ 6 : $[(CH_3)_4N]\{Eu[(CH_3)_2NCS_2]_4\}$
7 : 황

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 녹색발광 형광체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 독성가스인 H_2S의 사용이 생략된 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 대량생산 방법에 관한 것이다.
형광체는 발광 휘도가 높으므로, 이들 형광체는 고휘도의 발광용 전자 소재에 자주 사용되어진다. 따라서 청색· 적색 · 녹색 발광 형광체의 제조는 전자 소재 산업에서 필수적이다. 특히 발광 성능이 좋은 형광체의 제조하는 것은 매우 중요하다.
기존의 ZnS:Cu,Al과 Y_2O_3:Tb와 같은 기존의 녹색 발광 형광체에 비해서 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 광 특성이 우수한 녹색발광 형광체로 확인되고 있다. 따라서 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 전계발광(EL : electroluminescent), 음극선 발광(cathodoluminescence), 발광 다이오드 (LED : Light Emitting Diode) 분야 등에 널리 적용 가능하다.
현재까지 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 의 합성은 전형적인 고체상 반응으로 진행되어왔다. 예를 들어 $SrCO_3$, Ga_2O_3, Eu_2O_3와 Na_2CO_3(용융제)를 초기 물질로 사용하고 약 1300℃에서 약 8시간 소성한다. 이때 H_2S gas를 계속 흘려준다. 또한 700℃ 이하의 온도에서는 Ar gas를 흘려주어서 화합물이 산화되는 것을 방지시킨다. 따라서 합성을 하는 과정이 번거로울 뿐만 아니라 독성가스인 H_2S gas를 사용해야 하므로, H_2S gas 처리에 많은 노력을 기울려야만 한다. 소량으로 사용되는 연구용 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 위에서 언급한 방법으로 합성을 하고 있다.
전자 소재로 사용될 경우는 대량의 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 제조해야만 한다. 그러나 고체상 반응으로 대량의 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 제조하려면 엄청난 양의 H_2S 가스를 사용해야 하므로 현실적으로 불가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 해결하기 위한 것으로, 종래의 문제점인 독성가스인 H_2S 를 사용하지 않고 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 본 발명의 다른 목적은 종래의 방법은 튜브 노(tube furnace)를 사용해야 하나, 본 발명에서는 박스 노(box furnace)를 사용하여 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 안정적으로 대량으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

녹색발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 하기의 화학식 1로 표시된다.
화학식 1
$Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$
(상기 식에서 x는 0.01에서 0.2의 범위 이내의 값을 가진다.)
본 발명의 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 제조과정은 도 1과 같이 이중도가니를 사용하며, 내부의 도가니에는 합성에 필요한 시료를 넣고, 외부의 도가니에는 산화를 방지하기 위해서 활성탄을 넣는다.
$Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 제조는 형광체의 조성비에 따른 SrS, $Ga[(CH_3)_3NCS_2]_3$, $[(CH_3)_4N]\{Eu[(CH_3)_2NCS_2]_4\}$를 섞은 후, 그리고 여분의 S의 양을 1.0에서 50.0 중량% 범위에서 첨가한 다음, 600~1200℃의 온도에서 소결하여 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 얻는다.
$Ga[(CH_3)_2NCS_2]_3$은 $Ga(NO)_3\cdot xH_2O$와 $(CH_3)_2NCS_2Na\cdot xH_2O$를 공침하여 합성한다. 또한 $[(CH_3)_4N]\{Eu[(CH_3)_2NCS_2]_4\}$는 $(CH_3)_4NCl$, $Eu(NO)_3\cdot 6H_2O$, $(CH_3)_2NCS_2Na\cdot xH_2O$를 공침하여 얻는다.
본 발명에 따른 형광체를 구성하는 모결정의 소결시에 녹는점을 낮춰주어 결정성장을 용이하게 해주는 용융제로서 염화나트륨, 불화나트륨, 불화칼슘, 불화알루미늄, 그리고 불화바륨 등이 사용될 수 있다. 용융제의 첨가량은 1.0 에서 30.0 중량%의 범위가 적절하다. 이 범위를 초과하면 형광체의 결정구조가 변화하기 시작한다.
본 발명에 따른 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 자외선에서부터 청색을 흡수하여 녹색을 발광을 하게 되는 것은 활성제인 유로피움의 역할에 크게 영향을 받는다. 따라서 모결정인 $Sr_{1-x}Ga_2S_4$ 의 조성 및 결정성에 따라서 활성

제 원자의 d 궤도함수의 에너지 준위가 변화되어, 형광체의 발광의 세기 및 발광의 영역과 같은 광학적 성질이 크게 영향을 받는다. 따라서 적절한 조성의 모결정 선택이 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 성능을 크게 좌우하게 된다. 뿐만 아니라, 활성제인 유로피움의 산화상태에 따라서 형광체의 광학적 성질이 크게 영향을 받는다. 따라서 외부의 도가니에 산화를 방지하기 위해서 넣는 적절한 종류의 활성탄은 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 성능에 매우 중요한 역할을 한다.

이하, 본 발명을 구체적인 실시 예를 참조하여 상세히 설명한다. 이하의 실시 예들은 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명을 국한시키는 것으로 이해되어져서는 안될 것이다.

<제조실시예 1 ~8 및 비교제조예 1,2>

아래의 표 1에 나타난 바와 같은 조성으로 각 화합물들을 혼합하고, 고온에서 소결시켜 본 발명에 따른 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 수득하였다.

[표 1]

녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 제조를 위하여 요구되는 화합물의 함량 및

소성온도에 관한 표 (단위 : mol)

	SrS	Ga	Eu	S	용융제	소성온도(℃)
제조실시예 1	0.96	2.0	0.04	10.0	KBr	900
제조실시예 2	0.90	2.0	0.10	10.0	KBr	900
제조실시예 3	0.86	2.0	0.14	10.0	KBr	900
제조실시예 4	0.96	2.0	0.04	5.0	KBr	900
제조실시예 5	0.96	2.0	0.04	15.0	KBr	900
제조실시예 6	0.96	2.0	0.04	10.0	KBr	700
제조실시예 7	0.96	2.0	0.04	10.0	NaCl	900
제조실시예 8	0.96	2.0	0.04	10.0	BaF_2	900
비교제조예 1	0.96	2.0	0.04			700
비교제조예 2	0.96	2.0	0.04			900

Ga : $Ga[(CH_3)_2NCS_2]_3$

Eu : $[(CH_3)_4N]\{Eu[(CH_3)_2NCS_2]_4\}$

상기 표 1에서 제조실시예 1, 2, 3은 활성제의 양을 변화시키면서 형광체를 합성하였다. 제조실시예 1, 4, 5는 여분의 황의 양을 변화시키면서 형광체를 합성하였다. 제조실시예 1, 6은 소성 온도를 변화시킨 것이다. 제조실시예 1, 7, 8은 용융제의 종류를 변화시키면서 형광체를 합성하였다.

<실시예 1~8 및 비교예 1,2>

제조실시예 1~8 및 비교제조예 1,2에 의하여 얻어진 형광체의 발광 스펙트럼은 도 2와 같았다. 발광 스펙트럼을 얻기 위해서 여기 파장은 450nm으로 고정하였다. 도 2에 따르면 제조 실시 예 1, 2, 3의 경우 활성제인 유로피움의 양이 0.04 mol 일 때 최대 발광 세기를 얻는 것으로 나타내었다. 제조실시예 1, 4, 5처럼 여분의 황의 양에 따라서 발광세기가 변함을 확인하였다. 그리고 제조실시예 1, 6처럼 소성온도에 따라서 발광세기가 변함을 알 수 있다. 뿐만 아니라 제조실시예 1, 7, 8처럼 용융제의 종류가 변화됨에 따라서 형광체의 발광 효율 역시 변함을 확인하였다. 특히, 여분의 황을 첨가하지 아니 할 경우에는 발광 세기가 급격하게 감소함이 확인되었다.

따라서 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 발광 특성은 활성제의 양, 용융제의 종류, 소성 온도, 그리고 여분의 황의 양 등 여러 조건에 따라서 크게 영향을 받는다. 그러므로 녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 제조 할 때는 활성제의 양, 용융제의 종류, 소성 온도, 그리고 여분의 황의 양 등을 적절하게 선택해야만 한다.

녹색 발광 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체중 제조실시예 1의 여기 스펙트럼은 도 3과 같았다. 이때 측정파장은 536nm으로 고정하고 여기 스펙트럼을 얻었다. 도 3에서 확인되는 바와 같이, $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체의 여기 가능 영역은 320~480nm 이었다. 따라서 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 자외선의 일부분과 청색 영역을 흡수하여 녹색을 발광한다.

발명의 효과

본 발명은 독성가스인 H_2S를 사용하여 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 합성하는 종래의 방법에 비해서, H_2S를 사용하지 않으므로 안전하게 대량으로 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 제조과정에서 형광체의 산화방지를 위하여 불활성기체를 계속 흘러 주어야 하는 번거로움에서 벗어 날 수 있다. 이에 따라 본 발명에 의하여 $Sr_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ 형광체는 안전하게 대량생산이 가능하므로 전계발광(EL : electroluminescent), 음극선 발광(cathodoluminescence), 발광 다이오드 (LED : Light Emitting Diode) 분야 등에 널리 적용 가능하다.

EX1014, Page 402

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기의 화학식 1을 가지는 녹색 발광 형광체를 제조함에 있어서, 이중도가니의 내부 도가니에 형광체 합성에 사용되는 물질로 SrS, $Ga[(CH_3)_2NCS_2]_3$, $[(CH_3)_4N]\{EU[(CH_3)_2NCS_2]_4\}$ 및 여분의 황(S)을 넣고, 외부 도가니에는 활성제의 산화를 방지하기 위해서 활성탄을 넣은 후 600-1200℃의 온도로 소성하는 것을 특징으로 하는 녹색발광 스트론튬· 유로피움· 티오갈륨($Sr_{1-X}EU_XGa_2S_4$) 형광체의 제조방법.

화학식 1

$Sr_{1-X}EU_XGa_2S_4$

(상기 식에서 x는 0.01에서 0.2의 범위 이내의 값을 가진다.)

청구항 2.

제 1항에 있어서, 모결정에 결정성장을 위한 용융제로서 염화나트륨, 불화나트륨, 불화칼슘, 불화알루미늄, 그리고 불화바륨 중에서 선택된 1종 이상을 0.1에서 30.0 중량%의 범위에서 첨가하는 것을 특징으로 하는 녹색발광 스트론튬· 유로피움· 티오갈륨($Sr_{1-X}EU_XGa_2S_4$) 형광체의 제조방법.

청구항 3.

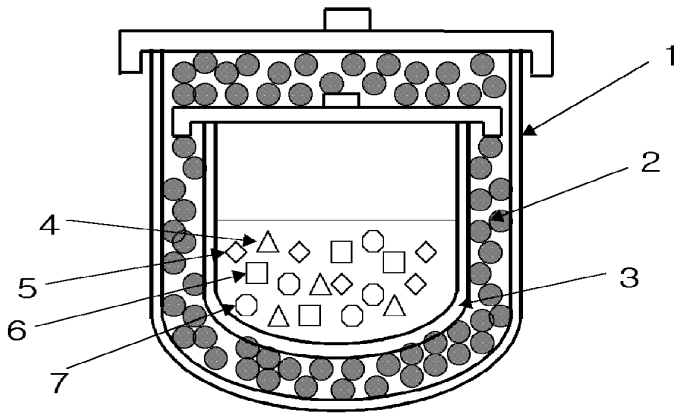
제 1항에 있어서, 여분의 황(S)의 투입량은 1.0에서 50.0 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 녹색발광 스트론튬· 유로피움· 티오갈륨($Sr_{1-X}EU_XGa_2S_4$) 형광체의 제조방법.

청구항 4.

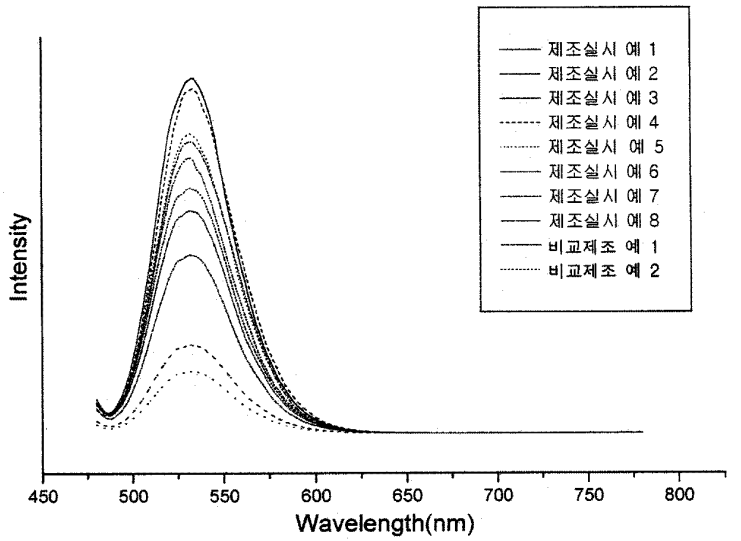
삭제

도면

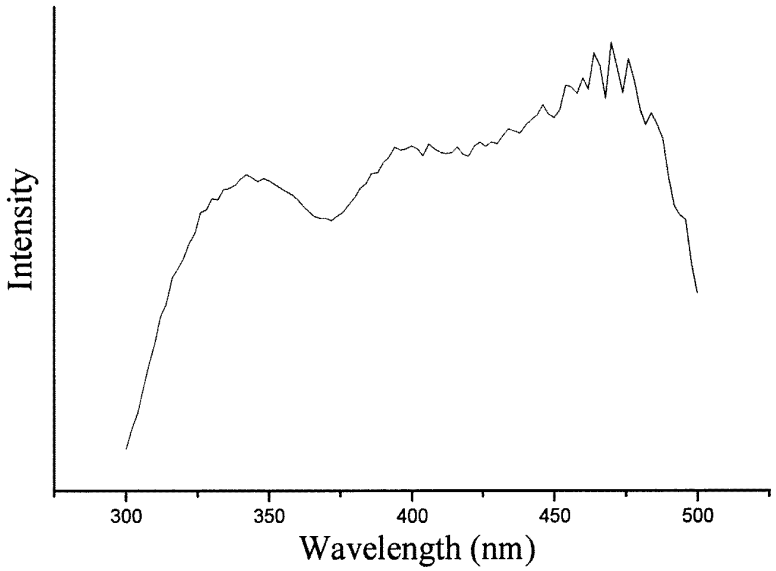
도면1



도면2


제조실시 예 1
제조실시 예 2
제조실시 예 3
제조실시 예 4
제조실시 예 5
제조실시 예 6
제조실시 예 7
제조실시 예 8
비교제조 예 1
비교제조 예 2
Intensity
450
500
550
600
650
700
750
800
Wavelength(nm)

도면3


Intensity
300
350
400
450
500
Wavelength (nm)

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
2 October 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/080763 A1

(51) International Patent Classification[7]: C09K 11/08, 11/46

(21) International Application Number: PCT/IB03/01042

(22) International Filing Date: 21 March 2003 (21.03.2003)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
02006776.5 25 March 2002 (25.03.2002) EP

(71) Applicant *(for DE only)*: **PHILIPS INTELLECTUAL PROPERTY & STANDARDS GMBH** [DE/DE]; Steindamm 94, 20099 Hamburg (DE).

(71) Applicant *(for all designated States except DE, US)*: **KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.** [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).

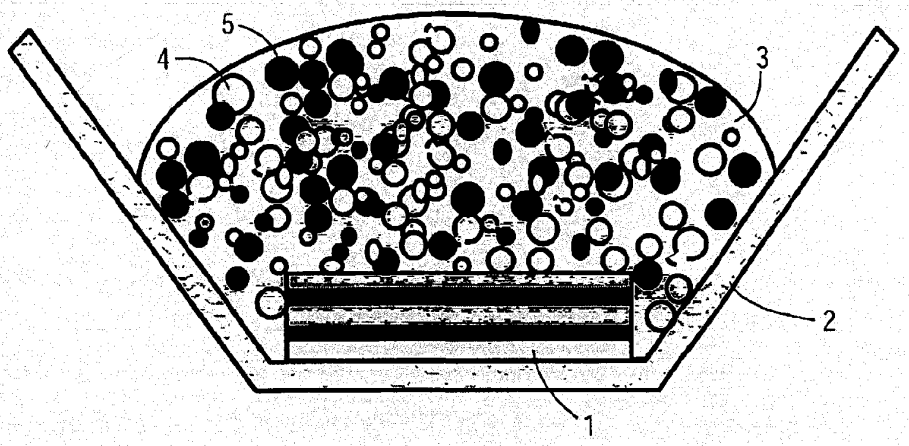
(71) Applicant *(for AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BE, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CY, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, FR, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HR, HU, ID, IE, IL, IN, IS, IT, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MC, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SZ, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW only)*: **LUMILEDS LIGHTING** [US/US]; 370 W. Trimble Road, MS 91 UK, San Jose, CA 95131 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **JUESTEL, Thomas** [DE/DE]; Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Weisshausstrasse 2, 52066 Aachen (DE). **MAYR, Walter** [DE/DE]; Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Weisshausstrasse 2, 52066 Aachen (DE). **SCHMIDT, Peter, J.** [DE/DE]; Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Weisshausstrasse 2, 52066 Aachen (DE). **MÜLLER, Gerd, O.** [DE/DE]; Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Weisshausstrasse 2, 52066 Aachen (DE). **MÜLLER-MACH, Regina, B.** [DE/DE]; Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Weisshausstrasse 2, 52066 Aachen (DE).

[Continued on next page]

(54) Title: TRI-COLOR WHITE LIGHT LED LAMP



(57) Abstract: The invention relates to a tri-color lamp for generating white light comprising a phosphor composition comprising a phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$. The phosphor composition may also comprise a red phosphor. The two phosphors can absorb radiation emitted by a light emitting diode, particularly a blue LED. This arrangement provides a mixing of three light sources -light emitted from the two phosphors and unabsorbed light from the LED. The invention also relates to an alternative to a green LED comprising a single green phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$, that absorbs radiation from a blue LED. A resulting device provides green light of high absorption efficiency and high luminous equivalent values.

WO 03/080763 A1

515 1456

(74) **Agent: VOLMER, Georg**; Philips Intellectual Property & Standards GmbH, Weisshausstrasse 2, 52066 Aachen (DE).

(81) **Designated States** *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Designated States** *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *with international search report*

— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

Tri-color white light LED lamp

FIELD OF INVENTION

The present invention relates to a tri-color lamp. The lamp comprises a phosphor composition and a light emitting diode for an excitation energy source. In particular, the lamp employs a blue LED and a mixture of red and green phosphors for the production of white light.

BACKGROUND OF THE INVENTION

There is an ongoing need to generate new phosphor compositions to improve efficiency and color quality in luminescent devices, particularly in the production of white light. Phosphors are luminescent materials that can absorb an excitation energy (usually radiation energy) and store this energy for a period of time. The stored energy is then emitted as radiation of a different energy than the initial excitation energy. For example, "down-conversion" refers to a situation where the emitted radiation has less quantum energy than the initial excitation radiation. Thus, the energy wavelength effectively increases, and this increase is termed a "Stokes shift". "Up-conversion" refers to a situation where the emitted radiation has greater quantum energy than the excitation radiation (" Anti-Stokes shift").

Improvements in efficiency and color quality in phosphor-based devices are constantly being developed. "Efficiency" relates to the fraction of photons emitted with respect to a number of photons initially provided as excitation energy. Inefficient conversion results when at least a portion of the energy is consumed by non-radiative processes. Color "quality" can be measured by a number of different rating systems. "Chromaticity" defines color by hue and saturation. "CIE" is a chromaticity coordinate system developed by Commission Internationale de l'Eclairage (International commission on illumination). The CIE Chromaticity Coordinates are coordinates that define a color in "1931 CIE" color space. These coordinates are defined as x, y, z and are ratios of the three standard primary colors, X, Y, Z (tristimulus values), in relation to the sum of the three tristimulus values. A CIE chart contains a plot of the x, y and z ratios of the tristimulus values versus their sum. In the situation where the reduced coordinates x, y, z add to 1, typically, a two-dimensional CIE (x, y) plot is used.

White-like colors can be described by a "correlated color temperature" (CCT). For example, when a metal is heated, a resulting light is emitted which initially glows as a red color. As the metal is heated to increasingly higher temperatures, the emitted light shifts to higher quantum energies, beginning with reddish light and shifting to white light and ultimately to a bluish-white light. A system was developed to determine these color changes on a standard object known as a blackbody radiator. Depending on the temperature, the blackbody radiator will emit white-like radiation. The color of this white-like radiation can then be described in the CIE chromaticity chart. Thus, the correlated color temperature of a light source to be evaluated is the temperature at which the blackbody radiator produces the chromaticity most similar to that of the light source. Color temperature and CCT are expressed in degrees Kelvin.

A "color rendering index" (CRI) is established by a visual experiment. The correlated color temperature of a light source to be evaluated is determined. Then eight standard color samples are illuminated first by the light source and then by a light from a blackbody having the same color temperature. If a standard color sample does not change color, then the light source has a theoretically perfect special CRI value of 100. A general color rendering index is termed "Ra", which is an average of the CRIs of all eight standard color samples.

Older white lamps involved emission of light over a broad wavelength range. It was then discovered that a white-like color can be simulated by a mixture of two or three different light colors, where each emission comprised a relatively narrow wavelength range. These lamps afforded more control to manipulate the white color because emissive properties (emission energy and intensity) of the individual red, green and blue light sources can be individually tailored. This method thus provided the possibility of achieving improved color rendering properties.

An example of a two-color lamp comprises one phosphor and an excitation - energy source. Light emitted by the phosphor combines with unabsorbed light from the excitation source to produce a white-like color. Further improvements in fluorescent lamps involved three different light colors (i.e. a tri-color lamp) resulting in white light at higher efficiencies. One example of a tri-color lamp involved blue, red and green light-emitting phosphors. Other previous tri-color lamps comprised a combination of light from two phosphors (a green and red phosphor) and unabsorbed light from a mercury plasma excitation source.

Previous tri-color lamps involving a mercury plasma excitation source, however, suffer many disadvantages including: (1) a need for high voltages which can result in gaseous discharge with energetic ions; (2) emission of high energy UV quanta; and (3) correspondingly low lifetimes. Thus, there is an ongoing need for devices that overcome these deficiencies.

WO 01/24229 discloses to a tri-color lamp for generating white light. In particular, WO 01/24229 relates to a phosphor mixture comprising two phosphors having host sulfide materials that can absorb radiation emitted by a light emitting diode, particularly a blue LED. This arrangement provides a mixing of three light sources -light emitted from the two rare earth ion, to allow matching of the phosphors in relation to the LED emitted radiation. Power fractions of each of the light sources can be varied to achieve good color rendering. WO 01/24229 also relates to an alternative to a green LED comprising a single green phosphor that absorbs radiation from a blue LED. A resulting device provides green light of high absorption efficiency and high luminous equivalent values.

There remains a continued challenge to uncover phosphor compositions and mixtures of these compositions to provide improved properties, including improved efficiency, color rendering (e.g. as measured by high color rendering indices) and luminance (intensity), particularly in a tri-color, white lamp.

It has been observed that photoluminescent phosphor compounds have characteristic ranges of luminescent quenching temperatures. That is, when the phosphor is excited into luminescence as for example by subjecting the same to radiation from a source of ultraviolet light, the intensity of the luminescence will gradually decrease as the temperature of the phosphor is raised through a specified range of temperatures. For example, the compound Zn.80 Cd.20 S : AgCl will gradually quench from bright green, to dull green, to green gray, to gray, to black, as the temperature is increased from 95 °C to 105 °C. The temperature ranges of the compounds provided by the afore described basic phosphor system are found to be determined by the composition of their anionic component. Phosphor compounds may be therefore made to have different quenching temperature ranges as well as different color characteristics. The thermal quenching at higher temperatures reduces the LED efficiency, in particular at high chip temperatures. Therefore it is desirable to replace sulfide phosphors by non –sulfide phosphors with a higher thermal quenching temperature.

SUMMARY OF THE INVENTION

One aspect of the present invention provides a device comprising a light emitting diode, for emitting a pattern of light. The device further comprises a phosphor composition comprising a phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$.

The phosphor comprises as a host an alkaline earth silicate lattice and divalent Europium as a dopant and the composition is positioned in the light pattern.

Such a device shows high efficiency, particularly at chip temperature above 150°C, because of the high quenching temperature of such a phosphor.

Especially, when the phosphor is comprised in a thin film layer the high quenching temperature of the phosphor is of advantage.

Another aspect of the present invention provides a light emitting device comprising a LED for emitting a pattern of light and a phosphor composition comprising a mixture of a first phosphor and a second phosphor. The first phosphor has the general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$ and comprises a host alkaline earth silicate lattice and divalent Europium as a dopant and is capable of being excited by a light emitting diode. The second phosphor is a red-emitting phosphor.

Another aspect of the present invention provides a light emitting device wherein the phosphor composition comprises a green phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$, and a red phosphor, wherein the red phosphor is selected from the group of $(Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)S:Eu$ wherein:

$0 \leq x < 1$ and $0 \leq y < 1$;

CaS:Ce,Cl; $Li_2Sr\ SiO_4:Eu$; $(Sr_{1-x}Ca_x)SiO_4:Eu$ wherein $0 \leq x < 1$;

$(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce$ wherein $0 \leq x < 1$ and $0 \leq y < 1$ and

$(Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)_2Si_5N_8:Eu$ wherein $0 \leq x < 1$ and $0 \leq y < 1$. The emission spectrum of such a phosphor composition has the appropriate wavelengths to obtain together with the blue light of the LED a high quality white light with good color rendering at the required color temperature.

Another aspect of the present invention provides a phosphor composition comprising a phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$ and comprising a host alkaline earth silicate lattice and divalent Europium as a dopant. A phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$ absorbs photons efficiently, especially photons of a

blue LED operating at 450 nm and shows high quantum efficiency upon excitation of such wavelength. Such phosphor shows high quenching temperature of TQ 50 % at 230°C.

Other advantages, novel features, and objects of the invention will become apparent from the following detailed description of the invention when considered in conjunction with the accompanying drawings, which are schematic and which are not intended to be drawn to scale. In the figures, each identical or nearly identical component that is illustrated in various figures is represented by a single numeral. For the purposes of clarity, not every component is labeled in every figure, nor is every component of each embodiment of the invention shown where illustration is not necessary to allow those of ordinary skill in the art to understand the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 shows a schematic of a tri-color lamp comprising a two-phosphor mixture of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and $Sr_2Si_5N_8$:Eu positioned in a pathway of light emitted by an LED.

Fig. 2 shows an overlay of emission and excitation spectrum of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ upon excitation by a blue LED at 460 nm;

Fig. 3 shows a simulation of spectra of a mixture of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and $Sr_2Si_5N_8$:Eu upon excitation by a blue LED at 450 nm at different color temperatures; and

Fig. 4 shows spectra of LEDs comprising a mixture of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and SrS:Eu and a blue LED emitting at 450 nm at different color temperatures;

Fig. 5 shows the reflection spectra of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ without an SiO_2 coating and with an SiO_2 coating.

DETAILED DESCRIPTION

The invention relates, in part to the discovery that a tri-color lamp employing specific green and red phosphors excitable by a common light emitting diode (LED) can achieve white light at higher efficiencies with superior color rendering over previous fluorescent lamps and are not apt to substantial quenching at chip temperature above 150 °C and up to 230°C.

An advantageous feature of the present invention involves the use of an LED as an excitation source. An LED has a p-n junction between doped semiconductor regions.

Upon application of a current, there can exist sufficient energy to allow electrons and holes to cross the p-n junction such that a resulting recombination of electrons and holes causes emission of radiation. Advantages of LEDs over other excitation energy sources include small size, low power consumption, long lifetimes and low amounts of thermal energy emitted. In addition, LEDs have small dimensions that allow miniaturization of devices.

In one embodiment, the common LED is a blue LED. The use of blue light as an excitation radiation over other light sources has been found to be particularly advantageous in that conversion efficiency to visible light is higher. In one embodiment each phosphor is capable of being excited by a common LED which emits radiation at a wavelength from about 450 nm to about 480 nm. It has been found that color rendering can decrease at excitation energies below 450 nm whereas absorption by the phosphors decreases at excitation energies greater than 480 nm. An example of a blue LED that emits radiation in the above-mentioned energy ranges is a (In,Ga)N diode.

A blue light source can provide inherent advantages over UV excitation sources in that power efficiency is increased for red and green phosphors excited by blue light. The present phosphor materials generally require lesser Stokes shifts than phosphors of the previous devices. For example, certain tri-color prior art fluorescent lamps incorporate mercury plasmas which provide a UV emission centered at approximately 4.9 eV. This UV light excites blue, red and green phosphors such that resulting emission spectra show maximum intensities at energies of approximately 2.8 eV (unabsorbed light), 2.3 eV (green) and 2.0 eV (red) respectively. Significant Stokes shifts are obviously involved in this situation. Power efficiency, however, is limited by quantum deficit, which is the difference of the quantum energies of exciting and emitted quanta. Thus, for the example described above, power efficiency of the green light is, on average, (4.9 eV-2.3 eV)/4.9 eV = 53%. In contrast, green (2.3 eV) and red {2.0 eV) phosphors excited by a blue LED with an emission of about 2.7 e V (~460 nm) exhibit smaller Stokes shifts and quantum deficits, and accordingly power efficiency is greater .

Phosphors comprise a host lattice and dopant ions. Typically, the host material has an inorganic, ionic lattice structure (a "host lattice") in which the dopant ion replaces a lattice ion. The dopant is capable of emitting light upon absorbing excitation radiation. Ideal dopants strongly absorb excitation radiation and efficiently convert this energy into emitted radiation. If the dopant is a rare earth ion, its absorb and emits radiation via 4f-4f transitions, i.e. electronic transitions involving f-orbital energy levels. While f-f transitions are quantum-mechanically forbidden resulting in weak emission intensities, it is known that certain rare

earth ions, such as divalent Europium strongly absorb radiation through allowed 4f-5df transitions (via d- orbital/f-orbital mixing) and consequently produce high emission intensities.

The emissions of rare earth dopants, such as divalent Europium can be shifted in energy depending on the host lattice in which the dopant ion resides. Thus, this aspect of the invention lies, in part, in the discovery that certain rare earth dopants efficiently convert blue light to visible light when incorporated into an appropriate host material. The phosphor according to the invention comprises a host lattice, which is a earth alkaline silicate, i.e. a lattice which includes silicate and earth alkaline metal ions.

Another advantageous feature of the present invention is to provide a phosphor mixture excitable by one common blue energy source of a relatively narrow linewidth emit light at two different energy ranges (e.g. red and green). Strategies to provide appropriate phosphors are disclosed here. In one embodiment, the dopant is the same in the first and second phosphor. The red and green emissions of the two phosphors can be tuned by selecting an appropriate host material.. The red phosphor is selected from the group consisting of $(Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)S:Eu$ wherein $0\leq x<1$ and $0\leq y<1$; CaS:Ce,Cl; $Li_2Sr\ SiO_4:Eu$; $(Sr_{1-x}Ca_x)SiO_4:Eu$ wherein $0\leq x<1$; $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce$ wherein $0\leq x<1$ and $0\leq y<1$ and $(Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)_2Si_5N_8:Eu$ wherein $0\leq x<1$ and $0\leq y<1$.

Fig. 2 is an overlay of emission spectra from two different phosphors i.e. $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and $Sr_2Si_5N_8:Eu$ being excited by one common {In,Ga)N LED at 450 nm. The phosphors are provided as a mixture in an encapsulant. The spectra have been normalized to an intensity of unity.

Fig. 3 is an overlay of emission spectra from two different phosphors i.e. $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and SrS:Eu being excited by one common {In,Ga)N LED at 450 nm. The phosphors are provided as a mixture in an encapsulant. The spectra have been normalized to an intensity of unity.

Preferably the amount of dopant present in the host lattice is from 0.01 mol% to 8 mol%.

In the operation of the embodiment of the present invention radiation of ultraviolet rays from the LED chip onto the phosphor layer excites the phosphors and produces a bright and uniform luminescence over the entire surface off the layer.

In one embodiment, the device is a lamp. In one embodiment, the lamp emits white light. In this embodiment, the first phosphor is a green phosphor of general formula $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and the second phosphor is a red phosphor of general formula

$Sr_2Si_5N_8$:E, where the white color is achieved by effectively mixing the green and red light with unabsorbed blue light provided by the LED.

The white light lamp of the present invention is particularly advantageous in that the color rendering properties are far superior to those of any previous white lamps. In one embodiment, the lamp is capable of emitting radiation having a color rendering index, Ra of at least about 60 at a color temperature from about 2700 K to about 8000 K, preferably an Ra of at least about 70, more preferably an Ra of at least about 80 and even more preferably an Ra of at least about 90. In a preferred embodiment, the lamp generates a CRI, Ra of greater than 70 for CCT values of less than 6000 K.

Fig. 2 shows a simulation of emission spectra of a tri-color lamp comprising a mixture of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4$:$Eu_{0.02}$ and $Sr_2Si_5N_8$:Eu excited by a blue (In,Ga)N LED at 460 nm. Emission intensity or radiance is indicated in the ordinate axis. This system exhibits superior color rendering properties over a wide range of color temperatures. It is a feature of the present invention to mix respective amounts of the phosphors and to illuminate these phosphors with a blue LED to closely match these desired simulated spectra.

By varying optical properties of each source of light in the device, the device can be designed to have desired characteristics depending on a particular application. For example, certain devices may be required to generate light of high intensity and only adequate color rendering is needed, whereas other applications may require high color rendering properties, at the expense of efficiency. Alternatively, color rendering can be sacrificed for higher efficiency. For example, a 50% increase in efficiency can be achieved by decreasing Ra down to about 60. Such properties can be varied by changing relative power fractions of each light source. A "power fraction" is the fraction of light from each source that provides the final light color. Power fractions can be varied by, for example, changing a relative amount of phosphor material present in the device or varying dopant concentration.

It is understood that the phosphor composition can comprise more than two phosphors so long as optimal color rendering properties are achieved.

In one embodiment, the device further comprises a polymer for encapsulating the phosphor composition. In this embodiment, the phosphor mixture should exhibit high stability properties in the encapsulant. Preferably, the polymer is optically clear to prevent significant light scattering. In one embodiment, the polymer is selected from the group consisting of epoxy and silicone resins. A variety of polymers are known in the LED industry for making 5 mm LED lamps. Encapsulation can be performed by adding the phosphor

mixture to a liquid that is a polymer precursor. For example, the phosphor mixture can be a powder. Introducing phosphor particles into a polymer precursor liquid results in formation of a slurry (i.e. a suspension of particles). Upon polymerization, the phosphor mixture is fixed rigidly in place by the encapsulation. In one embodiment, both the composition and the LED are encapsulated in the polymer.

The use of phosphors with general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$ is especially advantageous if the phosphor composition is applied as a thin film or in a small volume, because they are not sensitive to higher temperatures, which result in thin layers due to heat generated by the Stokes shift together with strong absorption and consequently very small light penetration depth.

The phosphor comprising composition may be fabricated by eventually dry blending phosphors in a suitable blender and then assign to a liquid suspension medium or the individual phosphor or phosphors may be added to a liquid suspension, such as the nitrocellulose/butylacetate binder and solvent solution used in commercial lacquers. Many other liquids including water with a suitable dispersant and thickener or binder such as polyethylene oxide can be used. The phosphor containing composition is painted or coated or otherwise applied on the LED and dried.

Otherwise the phosphor or phosphors can be combined with a suitable polymer system, such as polypropylene, polycarbonate, or polytetrafluoroethylene, to a phosphor composition, which is then coated or applied to the LED and dried, solidifies, hardeners, or cured. The liquid polymer system may optionally be UV cured or room temperature cured to minimize any heat damage to the LED.

Otherwise a clear polymer lens made of suitable plastic such as polycarbonate or other rigid transparent plastic is molded over the LED. Lens may be further coated with anti-reflective layers to facilitate light to escape the device.

Although the role of phosphor grain size (mean diameter of phosphor particles) is not completely understood, weight fractions may change depending on a particular grain size. Preferably, grain sizes are less than 15 μm, and more preferably, less than 12 μm, to avoid clogging of devices which dispose the phosphors. In one embodiment, the grain size of each phosphor type varies. In certain specific embodiments, the grain size of $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$ is less than about 10μm. Other devices, however, can be prepared with larger grain sizes.

Athough unabsorbed light emitted from the LED contributes to color rendering, unabsorbed light can sometimes escape without mixing with light emitted from the

phosphors, resulting in a reduced overall efficiency of the device. Thus, in one embodiment, the LED and composition are positioned within a reflector cup. A reflector cup can be any depression or recess prepared from a reflecting material. By positioning the LED and phosphor particles in a reflector cup, unabsorbed/unmixed LED-emitted light can be reflected either back to the phosphor particles to eventually be absorbed, or mixed with light emitted from the phosphors.

Fig. 5 shows a schematic view of the device of the present invention. The device comprises LED 1. LED 1 is positioned in a reflector cup 2. LED 1 emits light in a pattern. A phosphor composition 4,5, is positioned in the pattern. The phosphor composition is embedded in a resin 3. In this example, reflector cup 2 can modify light pattern if light is reflected into a space not previously covered by the initial light pattern (e.g. in the case of a parabolic reflector). It is understood that one of ordinary skill in the art can provide reflector cup 2 in any shape that optimizes reflection of light back to phosphor composition 4,5, or optimizes positioning of LED 1 to provide a light pattern for efficient conversion. For example, the walls of reflector cup 2 can be parabolic.

Another aspect of the present invention provides an alternative design to a green LED. Green LEDs have been developed only recently. Current green LEDs, however, are notoriously more inefficient than blue LEDs. In addition, emitted radiation from green LEDs exhibits wavelength shifts with an increase in temperature, which is an undesired characteristic.

Thus, this aspect of the present invention provides a device comprising a green phosphor and a blue light emitting diode, for providing an excitation radiation to the phosphor. By taking advantage of down-conversion, the blue light can be converted to green light via the green phosphor. This device is comparable to a green LED yet eliminates the disadvantages of green LEDs, such as providing comparable efficiencies to blue LEDs and minimizing radiation energy shifts with increasing temperature. In one embodiment, the green phosphor is $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$.

High luminous equivalents values of 575 lm/W can be achieved with this phosphor at a maximum wavelength of about 535 nm, which is far superior to any other green LED or alternative. High absorption of the excitation radiation is preferred to eliminate a significant amount of blue radiation which may spoil efficiency and/or color saturation.

The function and advantage of these and other embodiments of the present invention will be more fully understood from the examples below. The following examples

are intended to illustrate the benefits of the present invention, but do not exemplify the full scope of the invention.

Example 1:

Preparation of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$

15.00 9 (76.01 mmol) BaCO3, 11.22 (76.01 mmol) SrCO3, 0.546 (1.55 mmol) EU203, and 4.80 9 (79.90 mmol) SiO2 are suspended in ethanol. The solvent is slowly evaporated under stirring and NH4Cl is subsequently added to the dried powder. After the material has been thoroughly ground in an agate mortar, the material is filled into alumina crucibles and fired at 600°C for 0.5 h. The powder is ground again and the obtained powder is annealed at 1100 to 1200°C for 4 h under N2/H2. Cooling down to room temperature occurs under N2/H2. Finally, the powder is milled and sieved through a 36 µm sieve.

The spectroscopic properties of $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$,prepared this way, are : QE_{460nm} of 70%, Abs_{460nm} of 80%, LE of 483 [lm/W] and colour point x = 0.24, y = 0.65.

Example 2:

White LED comprising $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and $Sr_2Si_5N_8:Eu$.

A phosphor blend comprising $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and $Sr_2Si_5N_8:Eu$ is suspended in silicone monomer oil and a droplet of the suspension is deposited onto an InGaN die. A catalyst is added to the silicone monomer to start the polymerization process, resulting in hardening of the silicone. Finally, the LED is sealed with a plastic cap.

Example 3:

White LED comprising $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and SrS:Eu

A phosphor blend comprising $(Ba_{0.49}Sr_{0.49})_2SiO_4:Eu_{0.02}$ and SrS:Eu is suspended in silicone monomer oil and a droplet of the suspension is deposited onto an InGaN die. A catalyst is added to the silicone monomer to start the polymerization process, resulting in hardening of the silicone. Finally, the LED is sealed with a plastic cap.

CLAIMS:

1. A light emitting device comprising a LED for emitting a pattern of light and a phosphor composition comprising a phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$.

2. The light emitting device according to claim 1, wherein the light emitting device has an emission at a wavelength from 450 nm to 480 nm.

3. The light emitting device according to claim, wherein the phosphor composition is comprised in a thin film layer.

4. The light emitting device according to claim 1, wherein the LED is a blue-emitting LED.

5. The light emitting device according to claim 1, wherein the phosphor composition comprises a green phosphor of general formula $(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ and $0 < z < 1$ and a red phosphor.

6. The light emitting device according to claim 5, wherein the red phosphor is selected from the group of $(Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)S:Eu$ wherein $0 \leq x < 1$ and $0 \leq y < 1$; CaS:Ce,Cl; $Li_2Sr\ SiO_4:Eu$; $(Sr_{1-x}Ca_x)SiO_4:Eu$ wherein $0 \leq x < 1$; $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce$ wherein $0 \leq x < 1$ and $0 \leq y < 1$ and $(Sr_{1-x-y}Ba_xCa_y)_2Si_5N_8:Eu$ wherein $0 \leq x < 1$ and $0 \leq y < 1$.

7. The light emitting device according to claim 1, wherein the device is a lamp.

8. The light emitting device according to claim 1, wherein the device is a traffic sign.

9. A phosphor composition comprising a phosphor of general formula

$(Ba_{1-x-y-z}Sr_xCa_y)_2SiO_4:Eu_z$, wherein 0 x 1, 0 y 1 and $0 < z < 1$.

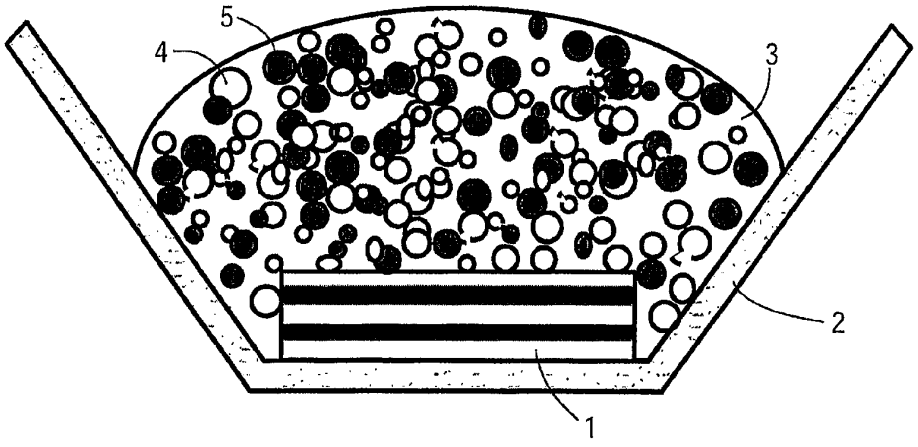


FIG.1

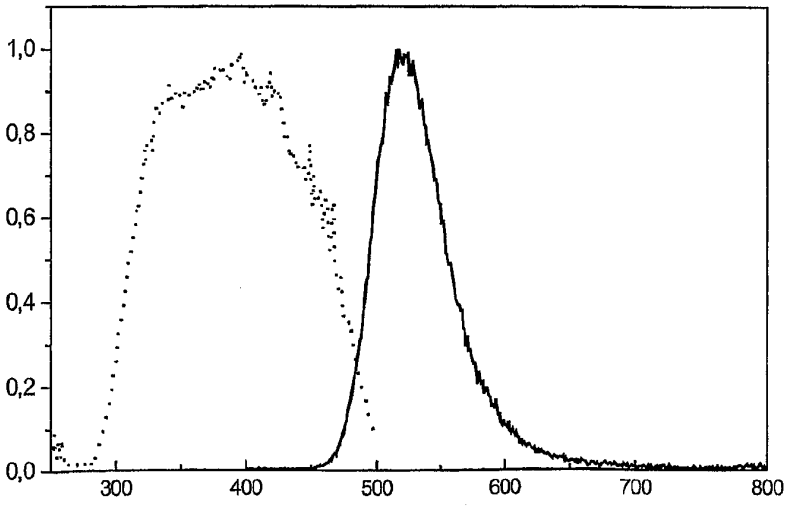


FIG.2

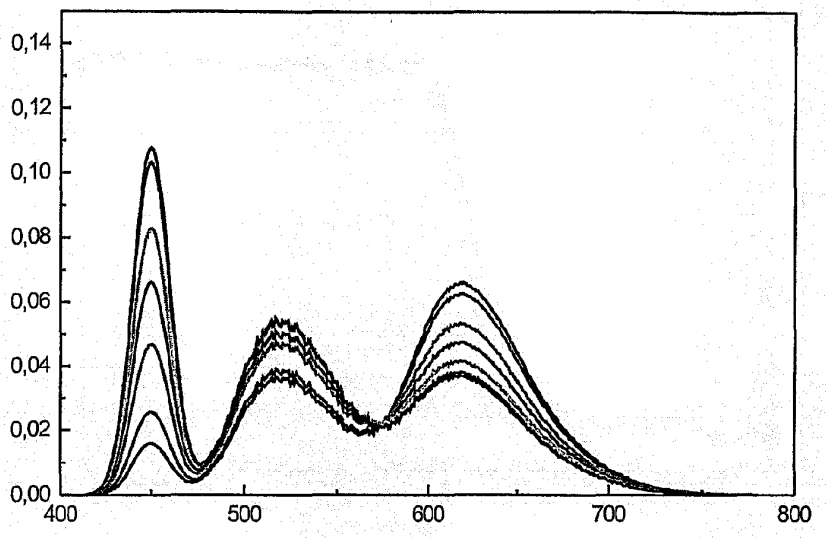

0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
400
500
600
700
800

FIG.3

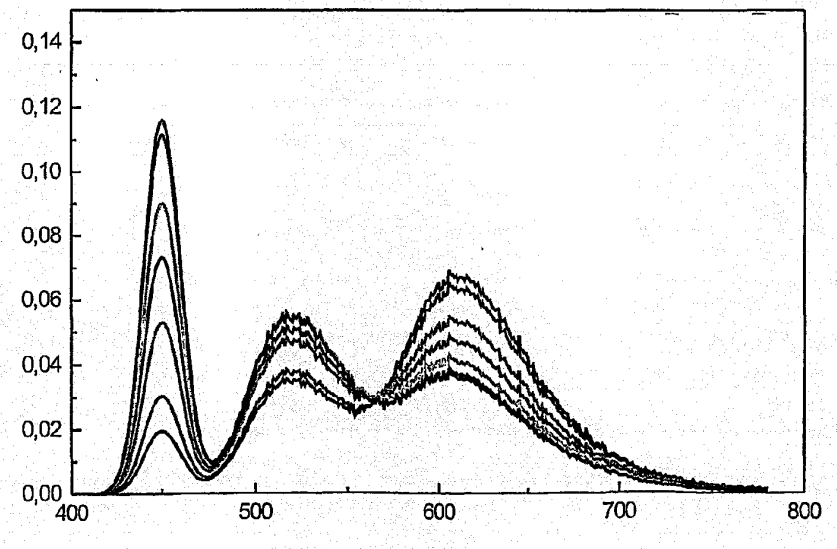

0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
400
500
600
700
800

FIG.4

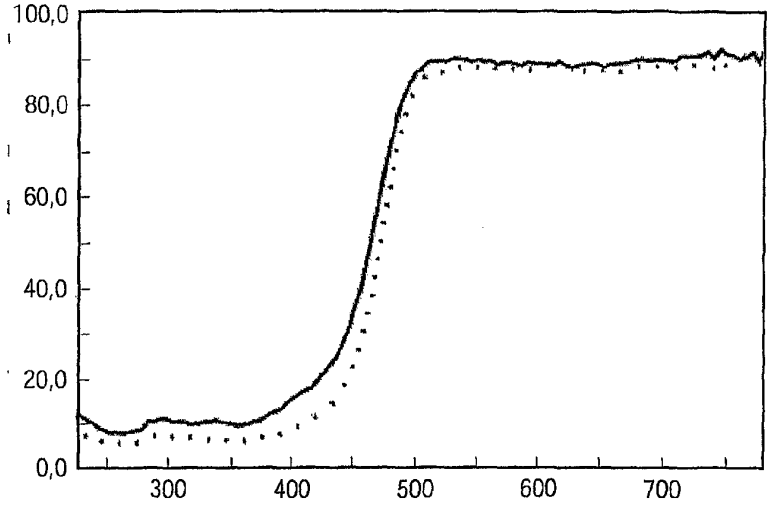


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr ~~~ l Application No
PCT/IB 03/01042

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K11/08 C09K11/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 180 029 B1 (KODAS TOIVO T ET AL) 30 January 2001 (2001-01-30) table 1 claims 119-123	1-4,7-9
Y		5,6
Y	EP 1 104 799 A (PATRA PATENT TREUHAND) 6 June 2001 (2001-06-06) figures examples	5,6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 July 2003	30/07/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Doslik, N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna[illegible]l Application No
PCT/IB 03/01042

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PARK N ET AL: "PHOTOLUMINESCENCE AND PHASE STUDIES ON CA8-XSRXMG(SIO4)4CL2;EU2+ PHOSPHOR" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, CHAPMAN AND HALL LTD. LONDON, GB, vol. 13, no. 17, September 1994 (1994-09), pages 1252-1253, XP001016080 ISSN: 0261-8028 the whole document	1-9
A	EP 0 522 619 A (AGFA GEVAERT NV) 13 January 1993 (1993-01-13) the whole document	1-9

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern[illegible] Application No
PCT/IB 03/01042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6180029 B1	30-01-2001	US 6193908 B1	27-02-2001
		US 6197218 B1	06-03-2001
		US 6168731 B1	02-01-2001
		US 2001042853 A1	22-11-2001
		AU 6536398 A	09-09-1998
		AU 6665598 A	09-09-1998
		EP 0985007 A1	15-03-2000
		JP 2001513828 T	04-09-2001
		US 6153123 A	28-11-2000
		WO 9837166 A1	27-08-1998
		WO 9837165 A1	27-08-1998
		US 6210604 B1	03-04-2001
		AU 6438398 A	09-09-1998
		AU 6439098 A	09-09-1998
		EP 1007308 A1	14-06-2000
		JP 2001513697 T	04-09-2001
		US 6165247 A	26-12-2000
		US 6277169 B1	21-08-2001
		US 6316100 B1	13-11-2001
		US 6338809 B1	15-01-2002
		WO 9836887 A1	27-08-1998
		US 2002003225 A1	10-01-2002
EP 1104799 A	06-06-2001	EP 1104799 A1	06-06-2001
		CA 2359896 A1	07-06-2001
		CA 2360330 A1	07-06-2001
		CN 1337988 T	27-02-2002
		CN 1337989 T	27-02-2002
		WO 0140403 A1	07-06-2001
		WO 0139574 A1	07-06-2001
		EP 1238041 A1	11-09-2002
		EP 1153101 A1	14-11-2001
		HU 0105080 A2	29-04-2002
		HU 0200436 A2	29-06-2002
		JP 2003515655 T	07-05-2003
		JP 2003515665 T	07-05-2003
		US 2003024438 A1	06-02-2003
		US 2003020101 A1	30-01-2003
EP 0522619 A	13-01-1993	DE 69204923 D1	26-10-1995
		DE 69204923 T2	23-05-1996
		EP 0522619 A1	13-01-1993
		JP 5230451 A	07-09-1993
		US 5358668 A	25-10-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

WO03021691

Publication Title:

SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE, LIGHT EMITTING APPARATUS AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

Abstract:

A chip-type light-emitting semiconductor device includes: a substrate 4; a blue LED 1 mounted on the substrate 4; and a luminescent layer 3 made of a mixture of yellow/yellowish phosphor particles 2 and a base material 13 (translucent resin). The yellow/yellowish phosphor particles 2 is a silicate phosphor which absorbs blue light emitted by the blue LED 1 to emit a fluorescence having a main emission peak in the wavelength range from 550 nm to 600 nm, inclusive, and which contains, as a main component, a compound expressed by the chemical formula: (Sr1-a1-b1-xBaa1Cab1Eux)2SiO4 (0</=a1</=0.3, 0</=b</=0.8 and 0<x<1). The silicate phosphor particles disperse substantially evenly in the resin easily. As a result, excellent white light is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - http://ep.espacenet.com

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年3 月13 日 (13.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/021691 A1

(51) 国際特許分類[7]: H01L 33/00, C09K 11/59

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08959

(22) 国際出願日: 2002 年9 月3 日 (03.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-265540 2001 年9 月3 日 (03.09.2001) JP
特願 2001-381368
2001 年12 月14 日 (14.12.2001) JP
特願 2001-381369
2001 年12 月14 日 (14.12.2001) JP
特願 2001-381370
2001 年12 月14 日 (14.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 俊秀 (MAEDA,Toshihide) [JP/JP]; 〒891-1204 鹿児島県 鹿児島市 花野光が丘２−５２−８ Kagoshima (JP). 大塩 祥三 (OSHIO,Shozo) [JP/JP]; 〒573-1106 大阪府 枚方市 町楠葉１−１３−２０−４０１ Osaka (JP). 岩間 克昭 (IWAMA,Katsuaki) [JP/JP]; 〒565-0851 大阪府 吹田市 千里山西４−３９−Ｅ６０４ Osaka (JP). 北原 博実 (KITAHARA,Hiromi) [JP/JP]; 〒899-2501 鹿児島県 日置郡伊集院町 下谷口６２３ Kagoshima (JP). 池田 忠昭 (IKEDA,Tadaaki) [JP/JP]; 〒899-2503 鹿児島県 日置郡伊集院町 妙円寺１−７３−１６ Kagoshima (JP). 亀井 英徳 (KAMEI,Hidenori) [JP/JP]; 〒819-0013 福岡県 福岡市 西区愛宕浜２−３−４−５０１ Fukuoka (JP). 花田 康行 (HANADA,Yasuyuki) [JP/JP]; 〒814-0001 福岡県 福岡市 早良区百道浜４−３１−１０−９０３ Fukuoka (JP). 坂上 恵 (SAKANOUE,Kei) [JP/JP]; 〒812-8531 福岡県 福岡市 博多区美野島４−１−６２ Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 前田 弘, 外 (MAEDA,Hiroshi et al.); 〒550-0004 大阪府 大阪市 西区靭本町１丁目４番８号 太平ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

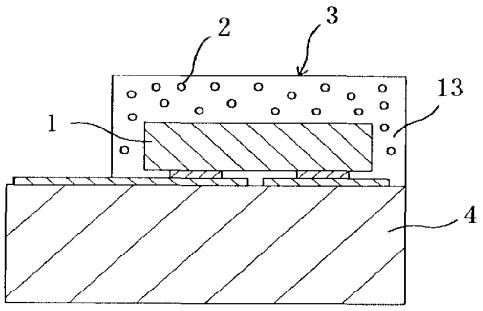
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE, LIGHT EMITTING APPARATUS AND PRODUCTION METHOD FOR SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体発光デバイス，発光装置及び半導体発光デバイスの製造方法



(57) Abstract: A semiconductor light emitting device which is a chip type semiconductor light emitting device comprising a substrate (4), a blue LED (1) mounted on the substrate (4), and a phosphor layer (3) encapsulating the blue LED (1) and consisting of a mixture of yellow phosphor particles (2) and a base material (13) (translucent resin). Yellow phosphor particle (2), which absorb a blue light emitted from the blue LED (1) and emit fluorescence having an emission peak in a wavelength region of at least 550 nm and up to 600 nm, are silicate phosphors each mainly consisting of a compound represented by a chemical formula $(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$ ($0 \leqq a1 \leqq 0.3$, $0 \leqq b1 \leqq 0.8$, $0 < x < 1$). Being easy to disperse into resin almost uniformly, the silicate phosphor particles produce a satisfactory white light.

[続葉有]

WO 03/021691 A1

(57) 要約:

半導体発光デバイスは、基板４と、基板４の上に搭載された青色ＬＥＤ１と、青色ＬＥＤ１の周囲を封止する，黄色系蛍光体粒子２及び母材１３（透光性樹脂）の混合体からなる蛍光体層３とを備えたチップ型の半導体発光デバイスである。黄色系蛍光体粒子２は、青色ＬＥＤ１が放つ青色光を吸収して５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つものであって、化学式（$Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$　（０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８、０＜ｘ＜１）で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体である。この珪酸塩蛍光体の粒子は、樹脂中にほぼ均一に分散しやすいので、良好な白色光が得られる。

明細書

半導体発光デバイス，発光装置及び半導体発光デバイスの製造方法

技術分野

本発明は、青色発光ダイオード（以後、青色ＬＥＤという）と黄色系蛍光体を組み合わせて白色光を放つ半導体発光デバイス、半導体発光デバイスを用いた発光装置及び半導体発光デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

従来より、波長４００ｎｍ以上で５３０ｎｍ以下の青色の波長領域に主発光ピークを有する青色ＬＥＤ（厳密には青色ＬＥＤチップ）と、この青色ＬＥＤが放つ青色光を吸収して、緑色から黄色に至る可視波長範囲内（ほぼ５３０ｎｍから５８０ｎｍまでの範囲）に発光ピークを有する蛍光を放つ無機蛍光体（以下、単に「蛍光体」という）を含む蛍光体層とを組み合わせてなる半導体発光デバイスが知られている。以下、この明細書においては、蛍光体を励起するＬＥＤの光を「励起光」といい、そのスペクトルを「励起光スペクトル」といい、その強度のピークを「励起光ピーク」という。

このような半導体発光デバイスとしては、例えば、特許第２９２７２７９号公報、特開平１０－１６３５３５号公報、特開２０００－２０８２２２号公報、特開２０００－２４４０２１号公報などに開示される半導体発光デバイスがある。

特許第２９２７２７９号公報には、窒化ガリウム系化合物半導体を発光層とし、４００ｎｍ以上で５３０ｎｍ以下の波長範囲に発光ピークを有する青色ＬＥＤと、$(RE_{1-x}Sm_x)_3(Al_yGa_{1-y})_5O_{12}$：Ｃｅ蛍光体（ただし、０≦ｘ＜１、０≦ｙ≦１、ＲＥはＹ，Ｇｄから選択される少なくとも１つの希土類元素）（以下、「ＹＡＧ系蛍光体」という）とを組み合わせてなる半導体発光デバイスが開示されている。

上記ＹＡＧ系蛍光体は、青色ＬＥＤが放つ青色光（励起光）の下で５８０ｎｍ付近にピークを有する高効率の発光（黄色光）を放つため、上記特許公報では、青色ＬＥＤが放つ青色光とＹＡＧ系蛍光体が放つ発光の加色によって、半導体発

光デバイスが白色光を放つ白色半導体発光デバイスになることが記載されている。

また、特開平１０－１６３５３５号公報には、青色又は青紫色のＬＥＤと、このＬＥＤの発光を吸収して可視域に発光する一種または二種以上の蛍光体とを組み合わせた白色半導体発光デバイスが開示されている。蛍光体としては、（Ｚｎ，Ｃｄ）Ｓを蛍光体母体とする、青色、緑色、黄色、橙色、赤色蛍光体および（Ｙ，Ｇｄ）$_3$（Ａｌ，Ｇａ）$_5$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ，Ｅｕ蛍光体が開示されている。なお、上記（Ｙ，Ｇｄ）$_3$（Ａｌ，Ｇａ）$_5$Ｏ$_{12}$：Ｃｅ，Ｅｕ蛍光体も、学術的にはＹＡＧ系蛍光体と見なされる蛍光体である。

また、特開平１０－１６３５３５号公報には、青色ＬＥＤとＹＡＧ系蛍光体の加色によって、発光色のＣＩＥ色度図における発光色度点（ｘ，ｙ）が、０．２１≦ｘ≦０．４８、０．１９≦ｙ≦０．４５の範囲内となるようにした白色半導体発光デバイスが開示されている。

さらに、特開２０００－２０８８２２号公報、特開２０００－２４４０２１号公報にも、青色ＬＥＤとＹＡＧ系蛍光体とを組み合わせた白色半導体発光デバイスが開示されている。特開２０００－２４４０２１号公報では、白色半導体発光デバイスが放つ白色光のうちの赤色領域の光束不足を補償するために、ＹＡＧ系蛍光体だけでなく、ユーロピウムで活性化された硫化ストロンチウム（ＳｒＳ：Ｅｕ）赤色蛍光体も用いた半導体発光デバイスが開示されている。

なお、従来のＹＡＧ系蛍光体では、組成、特にＹＡＧ系蛍光体を構成するＹ（イットリウム）原子に対するＧｄ（ガドリウム）原子の置換量や発光中心となるCe^{3+}の添加量、周囲温度によって、主発光ピーク波長が、５３０ｎｍ～５９０ｎｍ程度の間で変化することが知られ、Ｇｄ置換量や発光中心となるCe^{3+}の添加量の増加、あるいは、周囲温度の上昇とともに、発光ピーク波長が長波長側にシフトすることが知られている（例えば、蛍光体ハンドブック：オーム社や、文献（R.Mach et and G.O.Mueller :Proceedings of SPIE Vol.3938(2000)pp.30-41）参照）。ただし、Ｇｄ原子はＹ原子よりも重いため、Ｇｄ原子の置換量が増すにつれて、ＹＡＧ系蛍光体の真比重は増加する。

なお、Ｇｄ原子を全く含まない$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$蛍光体（Ｙに対するＣ

ｅ置換量：０．１～２％）の真比重は４．１５～４．５５であることが知られ、その室温における発光ピーク波長は、５３０ｎｍ（真比重が４．１５の蛍光体）から５５７ｎｍ（真比重が４．５５の蛍光体）までの間の波長範囲付近（緑色～黄色系の波長領域）にあることも知られている（Phosphor Index（日亜化学工業（株））、および、Philips 社カタログ抜粋）。

ここで、半導体発光デバイスが放つ光、特に白色系光の光色の制御に関して簡単に説明すると、これまで、主に以下の３通りの方法で光色の制御がなされていた。

① 青色ＬＥＤが放つ青色光とＹＡＧ系蛍光体が放つ黄色系光の出力割合を変えることによって所望の光色を得る方法。

② 青色ＬＥＤが放つ青色光の色調を変えることによって、所望の光色を得る方法。

③ 蛍光体の組成やCe^{3+}発光中心添加量を変え、ＹＡＧ系蛍光体が放つ黄色系光の色調を変えることによって、所望の光色を得る方法。

このように、青色ＬＥＤと蛍光体とを組み合わせ、青色ＬＥＤが放つ青色光と蛍光体が放つ発光の混色光を得る従来の殆ど全ての半導体発光デバイスは、蛍光体としてＹＡＧ系蛍光体が用いられている。

なお、上記の特許公報，公開特許公報では、マウント・リードに設けたカップ部に青色ＬＥＤを導通搭載するとともに、上記カップ内にＹＡＧ系蛍光体を内在させた樹脂からなる蛍光体層を設けた構造の半導体発光デバイスや、筐体内に青色ＬＥＤを配置するとともに、上記筐体内にＹＡＧ系蛍光体を内在させた樹脂からなる蛍光体層を設けた構造の半導体発光デバイスや、サブマウント素子の上にフリップチップ型の青色ＬＥＤを導通搭載するとともに、ＹＡＧ系蛍光体を内在させる蛍光体層を兼ねる樹脂のパッケージによってフリップチップ型の青色ＬＥＤを封止した構造の半導体発光デバイスなどが記載されている。

このような半導体発光デバイスは、照明装置や表示装置などの発光装置用として需要の多い、白色発光を得ることのできる半導体発光デバイスとして知られるものである。

一方、ＹＡＧ系蛍光体以外の無機化合物の蛍光体をＬＥＤと組み合わせた半導

体発光デバイスも、従来から一部知られている。例えば、特開２００１－１４３８６９号公報には、Ba_2SiO_4：Eu^{2+}蛍光体，Sr_2SiO_4：Eu^{2+}蛍光体、Mg_2SiO_4：Eu^{2+}蛍光体、$(BaSr)_2SiO_4$：Eu^{2+}蛍光体、$(BaMg)_2SiO_4$：Eu^{2+}蛍光体などの珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光デバイスが記載されている。

また、この特開２００１－１４３８６９号公報では、ＬＥＤの発光の好ましい波長領域は４３０ｎｍ以下、特に４００～４３０ｎｍの範囲が好ましいとされている。また、同公報に記載の実施例においても、３４３～４０５ｎｍの波長領域の発光を放つＬＥＤを用いた半導体発光デバイスが記載されている。さらに、同公報では、いずれの珪酸塩蛍光体に関し緑色蛍光体としての応用例だけでなく、無機化合物からなる無機ＬＥＤよりも有機ＬＥＤを用いることが発光効率の点から好ましいと記載されている。

すなわち、上記特開２００１－１４３８６９号公報に記載の発明は、近紫外光を放つＬＥＤと、赤，緑，青の発光を放つ無機化合物の蛍光体とを組み合わせてなる半導体発光デバイスに関する発明といえるものである。

ここで、珪酸塩蛍光体について説明すると、従来、$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$（ただし、ａ３，ｂ３，ｘは、各々、０≦ａ３≦１，０≦ｂ３≦１，０＜ｘ＜１を満足する数値）の化学式で表される珪酸塩蛍光体が知られている。この珪酸塩蛍光体は、蛍光ランプ用の蛍光体として検討がなされた蛍光体であり、Ｂａ－Ｓｒ－Ｃａの組成を変えることによって、発光のピーク波長が５０５ｎｍ以上５９８ｎｍ以下程度の範囲内で変化する蛍光体であることが知られている。さらに、珪酸塩蛍光体は、１７０～３５０ｎｍの範囲内の光照射のもとで比較的高効率の発光を示す蛍光体であることも、文献（J.Electrochemical Soc.Vol.115, No.11(1968)pp.1181-1184）、または文献（Fluorescent Lamp Phosphors, Kith H. Butler, The Pennsylvania State University Press (1980) pp.270-279）などに開示されている。

しかしながら、上記珪酸塩蛍光体に関する文献には、珪酸塩蛍光体が３５０ｎｍよりも長い波長領域、特に、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の青色の波長領域でさえ高効率の発光を示すことに関する記載は全くない。このため、珪酸塩蛍

光体が上記の青色の波長領域、とりわけ４５０～４７０ｎｍ付近の色純度の良い青色光による励起によって５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の黄緑色から橙色の波長領域、とりわけＹＡＧ系蛍光体と同様の黄色の発光を放つ蛍光体としても機能しうることは、これまで知られていなかった。

以下、青色ＬＥＤとＹＡＧ系蛍光体とを組み合わせてなる半導体発光デバイスについて再び説明する。上記特許第２９２７２７９号公報，特開平１０－１６３５３５号公報，特開２０００－２０８８２２号公報，特開２０００－２４４０２１号公報などでは、半導体発光デバイスにおける蛍光体層の厚みや製造方法に関する事項も開示されている。

例えば、特許第２９２７２７９号公報をはじめとする同一出願人の公開特許公報においては、蛍光体層の母材として用いるエポキシ樹脂中にＹＡＧ系蛍光体を混合分散させたものを、ＬＥＤチップが搭載されたマウント・リードに設けられたカップ部や樹脂製筐体の収納部に流し込み、エポキシ樹脂を硬化させる手法（注入法）により、ＬＥＤチップ上にＹＡＧ系蛍光体を含むコーティング部を形成することが記載されている。そして、これらの公報には、ＹＡＧ系蛍光体を含有するコーティング部の厚みを１００～４００μｍにする旨の記載がある。

また、特開２０００－２０８８２２号公報をはじめとする同一出願人の公開特許公報では、ＹＡＧ系蛍光体をエポキシ樹脂中に混合分散してなる蛍光体ペーストをＬＥＤチップの実装面を除く周囲に塗布し、ペーストを硬化させてなる蛍光体層を、ＬＥＤを被覆するパッケージとして形成する手法が開示されている。これらの公報には、ＹＡＧ系蛍光体を含有するパッケージ、すなわち蛍光体層の厚みを２０～１１０μｍにする旨の記載がある。このとき、蛍光体ペーストをＬＥＤチップの実装面を除く周囲に塗布する方法として、フォトリソグラフィー法、スクリーン印刷法、転写法が用いられている。

図７は、従来の注入法により形成されたチップタイプの半導体発光デバイスの一例を示す断面図である。同図に示すように、この従来の半導体発光デバイスは、筐体８と、筐体８内に配置された青色ＬＥＤ１と、筐体８内における青色ＬＥＤ１の周囲を覆い黄色系蛍光体粒子と樹脂との混練物からなるＹＡＧ系蛍光体層３と、筐体８内におけるＹＡＧ系蛍光体層３を覆う上部コーティング部１０とを

備えている。

図９は、図７に示した状態の半導体発光デバイスのコーティング部１０の断面構造を示す電子顕微鏡写真図である。図１０は、筐体８近傍の拡大図を示す電子顕微鏡写真図である。本発明者らの実験の限りでは、上述の注入法によって蛍光体層を形成した場合には、図７，図９及び図１０の電子顕微鏡写真に示すように、コーティング部を形成している間に、コーティング部は、おおむねＹＡＧ系蛍光体を高密度に含む蛍光体層３と、ＹＡＧ系蛍光体をほとんど含まない上部コーティング層１０とに分かれる。その主な原因は、ＹＡＧ系蛍光体と樹脂との比重差に起因して、ＹＡＧ系蛍光体粒子９が重力によってコーティング部の底部に沈積することにある。つまり、得られる実質的な蛍光体層３は、ＹＡＧ系蛍光体粒子９がエポキシ樹脂（母材）の全体に亘って散在した構造のものではなく、ＹＡＧ系蛍光体粒子９同士が接触して母材中に偏在し、コーティング部の底部に沈積して内在するものとなる。ここで、散在した状態とは、蛍光体粒子が蛍光体層中に万遍なく均一に分散している状態をいう。蛍光体層３の実質厚みは、上部コーティング部１０の厚みよりも薄く、１０～７０μｍとなる。

なお、コーティング部中のＹＡＧ系蛍光体粒子の分布については、例えば再公表特許ＷＯ９８／０５０７８号に、「フォトルミネッセンス蛍光体の分布は、フォトルミネッセンス蛍光体を含有する部材、形成温度、粘度やフォトルミネッセンス蛍光体の形状、粒度分布などを調整することによって種々の分布を実現でき・・・」の記載があり、母材中にＹＡＧ系蛍光体粒子が均一に散点した構造を有する蛍光体層の形成の可能性も示唆されているが、実際にＹＡＧ系蛍光体と開示の樹脂類（エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコーン）を用いた上記注入法でのこの実現は、本発明者らの追試実験では不可能であった。念のために、特許第２９２７２７９号公報の出願人により製品化されている半導体発光デバイスを入手し、蛍光体層の断面構造を評価したが、蛍光体層は、ＹＡＧ系蛍光体粒子が母材中の全体に亘って均一に散在した構造のものではなく、図９に示されているような蛍光体層、すなわち、ＹＡＧ系蛍光体粒子同士が接触して母材中に偏在し、蛍光体層がコーティング部の底部に沈積して形成されたものとなっていた。また、蛍光体層の実質厚みは図９の電子顕微鏡写真を示すように、約７０μｍであった。

また、前述のフォトリソグラフィー法や転写法を用いて蛍光体層を塗布し、パッケージとしての蛍光体層を形成する方法においても、蛍光体層形成中に重力によってＹＡＧ系蛍光体粒子がコーティング部の底部に沈積する。したがって、得られる実質的な蛍光体層は、ＹＡＧ系蛍光体粒子が母材中の全体に亘って散在する状態ではなくなり、パッケージ中での蛍光体粒子の分布には分布むらが生じる。また、スクリーン印刷法を用いて、パッケージとしての蛍光体層を形成すると、ＹＡＧ系蛍光体粒子の沈積は緩和されて母材中の全体に亘って散在する構造に近い状態になるものの、蛍光体粒子の分布むらは依然として認められる。また、形成された蛍光体層は発光性能が低いものとなる。

このように、従来の半導体発光デバイスには、蛍光体層中でＹＡＧ系蛍光体粒子同士が接触して母材中に偏在したものが多く、蛍光体層中に蛍光体粒子の分布むらが認められる傾向にあった。以上説明した、従来の半導体発光デバイスの蛍光体層に関してまとめると、用いる蛍光体はＹＡＧ系蛍光体であり、その実質厚みは１０～７０μｍ、多くは１０～３０μｍであった。また、蛍光体層は、母体として用いる樹脂中にＹＡＧ系蛍光体を混合分散したもの（蛍光体ペースト）を硬化して形成されていた。

次に、上述の半導体発光デバイスの蛍光体層の構造と色むらとの関係及び従来の色むら抑制方法について説明する。

青色ＬＥＤと蛍光体とを組み合わせてなる半導体発光デバイスにおいて、従来から発光色の色むらが問題視され、これを抑制するための各種取り組みがなされている。その大半は、ＹＡＧ系蛍光体粒子の形状、粒子サイズ、粒度分布の最適化、蛍光体を内在させる母材の選択、蛍光体ペーストの粘度の調整や乾燥条件の最適化など、製造ノウハウによるものである。

一方、製造ノウハウではなく、蛍光体層などの構造を根本的に改善するための具体的な提案もなされている。例えば、特開平１１－３１８４５号公報には、ＬＥＤチップの上にエポキシ樹脂を接着剤として塗布した後、この接着剤上にＹＡＧ系蛍光体粒子を付着させ、さらに、ガス吹きつけによって過剰に付着したＹＡＧ系蛍光体粒子を吹き飛ばす手法によって、ＹＡＧ系蛍光体層の厚みを均一化し、半導体発光デバイスの発光の色むらを抑制する方法が記載されている。また、

特開２０００－２０８８２２号公報には、青色ＬＥＤの実装面を除く周囲に、蛍光体層（光透過性の波長変換層）を、青色ＬＥＤを被覆するパッケージとして形成し、青色ＬＥＤの外側輪郭面からのパッケージの厚さが発光方向の全方位でほぼ等しくなるようにして、蛍光体層の厚みを均一化して色むらを抑制する方法が記載されている。また、特開２００１－１７７１５８号公報には、蛍光体層の表面を、主光取出し面と平行になるように研磨創成する方法も記載されている。

解決課題

既に説明したように、従来の半導体発光デバイスにあっては、黄色系蛍光体としてＹＡＧ系蛍光体を用いることに起因して、蛍光体層形成中にＹＡＧ系の蛍光体粒子が重力によってコーティング部の底部に沈積するので、コーティング層は、蛍光体粒子同士が接触して母材中に偏在する蛍光体層と、ＹＡＧ系蛍光体をほとんど含まない上部コーティング層とに分かれる。また、ＹＡＧ系蛍光体粒子同士が接触するほどでなくとも、母材中で蛍光体粒子の分布むらが大きな蛍光体層となる。この原因は必ずしも明確ではないが、少なくとも、蛍光体と母材との比重差が一因となって生じるものである。

なお、蛍光体の組成によって若干異なるものの、先に説明したように、Ｇｄ原子を全く含まない$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$蛍光体（Ｙに対するＣｅ置換量：０．１～２％、室温における主発光ピーク波長：５３０～５５７ｎｍ）の真比重は４．１５～４．５５であるものの、発明者らの評価によれば、良好な黄色系光を得るために、Ｙの一部がＧｄによって置換された、少なくとも$(Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$蛍光体（主発光ピーク波長：５６５ｎｍ）の真比重の測定結果は４．９８であり、$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$蛍光体の一部がＧｄによって置換された蛍光体は、いずれも、４．６５を超える重いものであった（図４８参照）。

なお、上記（Ｚｎ，Ｃｄ）Ｓを蛍光体母体とする硫化物蛍光体は、Ｃｄを含むことによって５６０ｎｍ程度以上の波長域に主発光ピークを有する黄色系光を放ち得る蛍光体であり（例えば、蛍光体ハンドブック、蛍光体同学会編、オーム社、２４８頁参照）、真比重は４．１３程度と軽いことが知られている（Phosphor

Index（日亜化学工業（株））参照）。但し、青色光（励起光）の照射による発光効率が低いだけでなく、有害なＣｄを含むために、製造・取り扱い・保管などが極めて困難である。

このように、従来の半導体発光デバイスは、蛍光体層中において蛍光体粒子の分布むらがあるために、発光にむらが生じ、製品歩留まりが低いという不具合があった。この発光むらの不具合は、ＹＡＧ系蛍光体を用いて構成された従来の半導体発光デバイスに共通して存在しており、赤色光の不足を補償するために赤色蛍光体をさらに用いた半導体発光デバイスや、視感度を高めるために緑色蛍光体をさらに用いた半導体発光デバイスにおいても存在している。

また、従来の半導体発光デバイスには、別の視点からみた不具合もあった。従来の半導体発光デバイスのうち、蛍光体粒子同士が接触して偏在する蛍光体層を有するものでは、蛍光体層が青色ＬＥＤの青色光を吸収して減衰させやすく、その結果、ＬＥＤの青色光とＹＡＧ系蛍光体の黄色系光との加色により得られる白色系光の光束が不足するという不具合があった。

また、ＹＡＧ系蛍光体は、青色ＬＥＤが放つ４１０ｎｍ以上で５３０ｎｍ以下の範囲にある青色光の照射を受けて、青色光を高い変換効率で５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲にある黄色系の光に変換する青色光励起蛍光体（青色光で励起される蛍光体）である。このために、このようなＹＡＧ系蛍光体を用いて構成された従来の白色半導体発光デバイスにあっては、変換効率の高いＹＡＧ系蛍光体の使用量が少なくて済むために、蛍光体層の実質厚みは１０～７０μｍ、実用的な半導体発光デバイスの多くでは１０～３０μｍと薄い蛍光体層となっている。ＹＡＧ系蛍光体粒子の大きさ（中心粒径）がおおよそ５～２０μｍであり、蛍光体層の実質厚みが薄い場合には、たかだか数個～十数個の粒子によって蛍光体層の厚みが実質的に確保されているために、蛍光体層の表面に生じるわずかな表面凹凸による影響が大きく、発光むらが大きくなる。これに対し、ＹＡＧ系蛍光体の蛍光体濃度（蛍光体重量／（蛍光体重量＋樹脂重量））を通常の５～１０重量％よりも下げ、５重量％未満にして蛍光体層の実質厚みを厚くしようとすると、半導体発光デバイスの配光特性が悪くなる。

このような色むらの抑制に関して、従来様々な考案がなされてきたが、未だ十

分な解決策は見出されておらず、半導体発光デバイスの製品歩留まりが低いという問題を抱えたままでいるのが実状である。また、色むらの問題だけでなく、ＹＡＧ系蛍光体の黄色系光の発光ピーク波長が、約５５０ｎｍ以上で５９０ｎｍ以下の範囲内に限定されるために、上記半導体発光デバイス、特に白色系光を放つ半導体発光デバイスの光の色表現範囲が狭いという、色制御上の困難性もあった。これは、半導体発光デバイスの放つ光の色が、青色ＬＥＤが放つ青色光と、ＹＡＧ系蛍光体が放つ黄色系光との加色によって決定されることによる。

また、このような従来の半導体発光デバイスを用いた発光装置にあっては、発光装置においても色むらが発生しやすいという問題や、これに起因して発光装置の製品歩留まりが低いという問題があった。また、半導体発光デバイスの製品歩留まりが低いことから、発光装置の製造コストが高くなるという問題があった。

発明の開示

本発明の目的は、青色発光素子と蛍光体とを組み合わせてなる半導体発光デバイスの色むらを抑制し、色むらが少ない半導体発光デバイスや半導体発光装置、特に従来のＹＡＧ系蛍光体と青色発光素子とを組み合わせた白色半導体発光デバイスと同等以上の高い光束を示す白色半導体発光デバイスおよび色むらが少なく高光束の発光装置を提供することにある。

本発明の半導体発光デバイスは、光取り出し面を有し、該光取り出し面から青色光を放つ少なくとも１つの青色発光素子と、上記青色発光素子の少なくとも上記光取り出し部を覆うように設けられ、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ，黄色系蛍光体を含む蛍光体層とを備えている半導体発光デバイスであって、上記黄色系蛍光体は、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８、０＜ｘ＜１）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体である。

ここで、上記青色発光素子は、良好な白色光を放つ半導体発光デバイスを得ることができる観点から、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下、好ましくは４４０ｎ

ｍ以上４９０ｎｍ以下、さらに好ましくは４５０ｎｍ以上４８０ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つ青色発光素子であることが望ましい。また、上記黄色系蛍光体は、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下、好ましくは５６０ｎｍ以上５９０ｎｍ以下、さらに好ましくは５６５ｎｍ以上５８５ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体であることが望ましい。

また、上記化学式における$a1$、$b1$、xの数値は、蛍光体の熱に対する結晶の安定性、発光特性の耐熱性、黄色系発光の発光強度、および光色の観点から好ましくは、各々、$0<a1\leqq0.2$、$0<b1\leqq0.7$、$0.005<x<0.1$であり、さらに好ましくは、各々、$0<a1\leqq0.15$、$0<b1\leqq0.6$、$0.01<x<0.05$であり、最も好ましくは、各々、$0.01\leqq a1\leqq0.1$、$0.001\leqq b1\leqq0.05$、$0.01<x\leqq0.02$である。

図８は、珪酸塩蛍光体及びＹＡＧ系蛍光体の励起光スペクトルと発光スペクトルを示す図である。図８に示すように、珪酸塩蛍光体は、２５０～３００ｎｍ付近に励起光ピークを有し、１００～５００ｎｍの広い波長範囲内の光を吸収して、５５０～６００ｎｍの黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体であるので、上記青色発光素子と組み合わせると、青色発光素子の青色光と黄色系蛍光体の蛍光の加色による光を放つ半導体発光デバイスになる。

ここで、上記珪酸塩蛍光体の組成範囲と結晶構造および発光色との関係、黄色系発光を放つ上記珪酸塩蛍光体の特性などについてさらに詳しく説明すると、以下の通りである。第１に、上記珪酸塩蛍光体の化学式における$a1$と$b1$の数値が、いずれも０に近い場合には、単斜晶系の珪酸塩蛍光体、あるいは、斜方晶系と単斜晶系が混在した珪酸塩蛍光体になりやすくなる。第２に、$a1$の数値が上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれ、$b1$の数値が０に近い場合にはEu^{2+}イオンの周囲の結晶場（Crystal Field ）が弱くなる。第３に、$a1$の数値が０に近く$b1$の数値が上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれた場合には単斜晶系の結晶構造を有する珪酸塩蛍光体になりやすい。第４に、$a1$の数値と$b1$の数値が共に上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれて、$1-a1-b1-x$の数値が０に近い場合には六方晶系（Hexagonal ）の結晶構造を有する珪酸

塩蛍光体になりやすくなる。また、上記第１～第４のいずれの場合でも、緑味を帯びた蛍光体になって黄色の色純度が悪い発光になる場合がある。また、ｘの数値が上記最も好ましい範囲から小さい側にはずれた場合には、Eu^{2+}発光中心濃度が低いために珪酸塩蛍光体の発光強度が弱くなり、ｘの数値が上記最も好ましい範囲から大きい側にはずれた場合には、Eu^{2+}イオンによる濃度消光や自己吸収によって発光強度が弱くなるだけでなく、珪酸塩蛍光体の周囲温度の上昇とともに発光強度が低下するという温度消光が発生するおそれがある。

また、上記珪酸塩蛍光体は、図８に一例として示すＹＡＧ系蛍光体の励起光スペクトルと比較してわかるように、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長範囲内の青色光の励起下で、発光効率の低い（例えば４７０ｎｍ励起ではＹＡＧ系蛍光体の半分の発光強度）蛍光体であるので、例えば、青色発光素子の青色光と黄色系蛍光体の黄色光の加色による白色光を放つ白色半導体発光デバイスにおいて同一の光色を得ようとした場合、ＹＡＧ系蛍光体を用いる場合よりも、珪酸塩蛍光体を用いる場合の方が蛍光体の使用量が多くなるので、蛍光体層の厚みが相対的に厚くなる。この結果、蛍光体層の表面に生じる凹凸による影響が少ない蛍光体層になり、蛍光体層の厚み変動が実質的に少なくなって、発光の色むらの少ない半導体発光デバイスになる。

上記青色発光素子は、青色発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、共鳴共振器発光ダイオード（Resonant cavity light emitting diode）、無機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれた素子であるが、半導体発光素子の高出力化や長寿命化の面からみると、発光ダイオード、レーザーダイオード、面発光レーザーダイオード、共鳴共振器ダイオードなどが優れている。

上記黄色系蛍光体のＣａ組成比ｂ１は、０≦ｂ２≦０．６の範囲にある組成比ｂ２であることがより好ましい。

ここで、ｂ２の数値は、蛍光体の熱に対する結晶の安定性、発光特性の耐熱性、黄色系発光の発光強度、および光色の観点から、好ましくは０＜ｂ２≦０．４であり、さらに好ましくは０＜ｂ２≦０．３であり、最も好ましくは、０．００１≦ｂ２≦０．０５である。

斜方晶系の結晶構造を有する上記組成範囲内の珪酸塩蛍光体は、上記青色光励起下で、高効率かつ黄色純度の良好な黄色系光を放つので、半導体発光デバイスの放つ光が、高光束になるだけでなく、白色純度の良好な白色系光となる。

また、半導体発光デバイスにおいて、青色発光素子を、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体のいずれかの青色無機発光素子としてもよい。このような青色無機発光素子、特に窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する青色発光素子は高い発光効率を示すので、このような青色無機発光素子、特に窒化ガリウム系化合物半導体で構成した発光層を有する青色発光素子と上記珪酸塩蛍光体とを組み合わせると、高光束の光を放つ半導体発光デバイスが得られる。

また、半導体発光デバイスにおいて、半導体発光デバイスが放つ発光の発光色のＣＩＥ色度図における発光色度点（ｘ，ｙ）を、０．２１≦ｘ≦０．４８、０．１９≦ｙ≦０．４５の範囲としてもよい。

この色度範囲は白色を広く含むので、上記半導体発光デバイスが放つ光色をこの色度範囲にすると、需要の多い白色半導体発光デバイスが得られる。

また、波長６００ｎｍを超え６６０ｎｍの赤色系領域に発光ピークを有する赤色系蛍光体をさらに備えていてもよい。

このようにすると、黄色系蛍光体だけでは補うことができない赤色発光成分を、赤色系蛍光体が補償するので、半導体発光デバイスが放つ光が赤色発光成分を多く含むようになる。

また、さらに、波長５００ｎｍ以上５５０ｎｍ未満の緑色系領域に発光ピークを有する緑色系蛍光体を備えていてもよい。

このようにすると、黄色系蛍光体だけでは補うことができない、視感度の高い緑色発光成分を、緑色系蛍光体が補償するので、半導体発光デバイスが放つ光が緑色発光成分を多く含むようになり、半導体発光デバイスが放つ光、特に白色光が視感度の高い白色光になる。黄色系蛍光体に対して、赤色系蛍光体および緑色系蛍光体を組み合わせてもよい。

また、上記緑色系蛍光体が、下記化学式

$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ３≦１、０≦ｂ３≦１、０＜ｘ＜１）

で表される化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることが好ましい。このようにすると、上記緑色系蛍光体の組成や結晶構造が、黄色系発光を放つ上記珪酸塩蛍光体と似通ったものになるため、緑色系蛍光体を含む半導体発光デバイスにおける色むらが比較的少ないものとなるだけでなく、半導体発光デバイスの製造工程などにおいても、新たな技術を取り入れる必要がなく、簡略な工程で製造できるものとなる。

また、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に発光ピークを有する黄色系光を放つ、複数の、組成が異なる上記珪酸塩蛍光体を、蛍光体層中に含むようにしてもよい。このようにすると、青色発光素子が放つ青色光と、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光との加色によって得られる白色光の光色を制御できるようになる。

上記蛍光体層は、透光性を有する樹脂を母材として有しており、上記黄色系蛍光体は、上記母材中で粒子状に分散して存在している構造とすることが好ましい。

このような蛍光体層にすると、蛍光体層が光吸収因子や光散乱因子を実質的に含まないので、蛍光体層の光透過性が良好になる。したがって、青色発光素子の青色光が吸収されて減衰することがほとんどなく、蛍光体層を透過し、あるいは、蛍光体の励起に寄与するようになる。また、蛍光体粒子の表面のより広い部分を青色光が照射し得る状態の蛍光体層になるので、蛍光体粒子の励起断面積も実質的に増え、蛍光体層中の蛍光体粒子が効率良く発光することになる。

また、蛍光体粒子が分散している構造を有する蛍光体層では、蛍光体層の実質厚みが増すので、蛍光体層の厚み変動に対する影響は少なくなり、蛍光体層の厚み変動によって生じる発光むらも少なくなる。なお、上記透光性を有する母材としては、樹脂または類似の材料を用いることができる。樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂を用いることができ、特に好ましいのはエポキシ樹脂またはシリコーン樹脂である。

ただし、上記蛍光体層は、上記珪酸塩蛍光体を成形して（焼結して）構成され

ていてもよい。

上記青色発光素子が放つ青色光が上記蛍光体層を通過することによって、上記青色光と上記蛍光体が放つ蛍光とを加色させて白色光を放つように構成されていることが好ましい。

本発明の半導体発光デバイスは、以下のような部材を備えた構造を採ることができる。

第１の構造は、基板をさらに備え、上記青色発光素子は、上記基板の上にフリップチップ状態で搭載されており、上記蛍光体層は、上記青色発光素子を封止する封止樹脂として機能している構造である。

その場合、上記基板は、ツェナーダイオードを有していることが好ましい。

第２の構造は、カップ部を有するマウント・リードをさらに備え、上記青色発光素子は、上記カップ部に搭載されており、上記蛍光体層は、上記カップ内に設けられていてもよい。

第３の構造は、青色発光素子を配置するための筐体をさらに備えており、上記蛍光体層は上記筐体内に設けられていてもよい。

このような半導体発光デバイスにすることにより、高光束の白色光を放つ半導体発光デバイスが得られ、比較的単純な工程で製造もできるので、製品歩留まりも高くなる。

また、上記半導体発光デバイスのなかでも、第１の構造を有する半導体発光デバイスは、他の第２，第３の構造を有する半導体発光デバイスよりも本来色むらが少ない特性を有するので、第１の構造を有する半導体発光デバイスによって、半導体発光デバイスの色むらがさらに少なくなり、製品歩留まりがより向上するので好ましい。

上記蛍光体層の，上記青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが５０μｍ以上で１０００μｍ以下の範囲にあることが好ましい。

蛍光体層の実質厚みを５０μｍ以上で１０００μｍ以下の範囲、より好ましくは１００μｍ以上で７００μｍ以下の範囲とすることによって、珪酸塩蛍光体の青色光による励起断面積が従来のＹＡＧ蛍光体の場合よりもさらに増えるので、珪酸塩蛍光体が放つ黄色光の発光強度が増大し、青色発光素子が放つ青色光との

加色によって、半導体発光デバイスが良好な色調の白色光を放つようになる。また、前述したように、蛍光体層が光の吸収減衰因子を実質的に含まず、青色発光素子の青色光が吸収減衰することなく蛍光体層を透過し、あるいは、蛍光体の励起に寄与しながら、珪酸塩蛍光体が放つ黄色光の発光強度が増えるので、最適な蛍光体濃度（樹脂と蛍光体の重量割合：蛍光体重量／（蛍光体重量＋樹脂重量））を設定することで、ＹＡＧ系蛍光体を用いた従来の半導体発光デバイスを凌ぐ高い光束の白色光を放つようになる。

さらに、ＹＡＧ系蛍光体を用いた従来の半導体発光デバイスと比較すると、実質的な蛍光体層の厚みが大幅に厚くなるので、実質的な蛍光体層の表面凹凸が多少大きくとも、蛍光体層全体の厚みに対する表面凹凸の影響は少なく、見かけ上の厚み変動が少なくなるので、蛍光体層の厚み変動によって生じる発光むらが少なくなる。

蛍光体層の実質厚みが上記好ましい厚み範囲よりも薄いと、珪酸塩蛍光体の青色光による励起断面積が小さくなり、蛍光体の実質的な発光効率が低くなるので、青色発光素子による発光が優勢な青色味の強い発光色となり、色調の良好な白色光が得られない場合がある。また、高い光束が得られない場合もある。一方、実質厚みが上記の厚み範囲よりも厚いと、珪酸塩蛍光体の青色光による励起断面積が大きくなり、蛍光体の実質的な発光効率が高くなるものの、青色光の大半が蛍光体に吸収されて黄色系光に変換されるので、珪酸塩蛍光体による黄色系発光が優勢な黄色味の強い発光色となり、色調の良好な白色光が得られない場合がある。また、蛍光体粒子同士の接触が部分的に生じて、青色発光素子の青色光が吸収減衰しやすくなるので、高い光束が得られない場合もある。

なお、従来のＹＡＧ系蛍光体を用いた半導体発光デバイスにおいて、本発明の半導体発光デバイスのような厚い蛍光体層にすると、一般的な珪酸塩蛍光体を有する蛍光体層の蛍光体濃度条件（１０～８０重量％）のもとでは、ＹＡＧ系蛍光体の青色光照射下での発光効率が極めて高いために、ＹＡＧ系蛍光体による発光が優勢な黄色味の強い発光色しか得られなくなるし、光束も下がる。また、蛍光体濃度を少なくして所望の光色を確保し、このような厚い蛍光体層にしようとすると、ＹＡＧ系蛍光体粒子が、蛍光体層の母材（樹脂）中で偏在しやすくなり、

これに起因して発光の色度や輝度のばらつきが大きく、また配光特性が悪くなり易く、製品価値が低い半導体発光デバイスしか得られなくなる。

なお、本明細書では、図９および１０に示す電子顕微鏡写真を用いて、蛍光体粒子が該母材中に偏って存在している場合を明示するように、倍率５０～１０００倍の電子顕微鏡による半導体発光デバイスの断面観察によって、母材中の蛍光体粒子の存在を明確に目視観察できる平均厚みを、「蛍光体層の実質厚み」と定義している。

上記蛍光体層の，少なくとも青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の上面は、平坦で、かつ、上記光取り出し面に対してほぼ平行であることが好ましい。

青色発光素子は、その製造の簡便性から、光取り出し面（特に主光取り出し面）は平坦に製作されているものが大半である。したがって、蛍光体層の表面を、光取り出し面（特に主光取り出し面）に対して平行に形成すると、光取り出し面の外郭面から蛍光体層の外郭面までの距離、すなわち、蛍光体層の厚みが、光取り出し面上の蛍光体層全体に亘ってほぼ一定になり、蛍光体層の厚み変動がいっそう少なくなり、半導体発光デバイスの発光むらが少なくなる。

上記少なくとも青色発光素子が複数個設けられており、上記蛍光体層が、上記複数の青色発光素子の各光取り出し面を覆うように設けられていてもよい。

本発明の発光装置は、青色光を放つ少なくとも１つの青色発光素子と、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ，黄色系蛍光体を含む少なくとも１つの蛍光体層と、上記青色発光素子及び蛍光体層を支持するための支持部材とを備えた発光装置であって、上記黄色系蛍光体は、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体である。

本発明の青色発光素子と蛍光体層とを含む半導体発光デバイスは色むらが少なく、結果として製品歩留まりが高く、安価になる。したがって、これらの半導体発光デバイスを用いて発光装置を構成することによって、半導体発光装置の色む

らが少なくなるだけでなく、製造コストの低い半導体発光装置になる。また、このような半導体発光デバイスは、従来のＹＡＧ系蛍光体を用いた半導体発光デバイスを凌ぐ光束を放つので、発光装置の光束も上がる。

上記少なくとも１つの青色発光素子は複数個設けられており、上記蛍光体層が、複数の青色発光素子の光取り出し面を覆うように設けられていてもよい。

なお、本明細書では、半導体発光デバイスを用いた各種表示装置（例えばＬＥＤ情報表示端末、ＬＥＤ交通信号灯、自動車のＬＥＤストップランプやＬＥＤ方向指示灯など）や各種照明装置（ＬＥＤ屋内外照明灯、車内ＬＥＤ灯、ＬＥＤ非常灯、ＬＥＤ面発光源など）を広く発光装置と定義している。

本発明の半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法は、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つ青色発光素子と、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体を含む蛍光体層とを備えた半導体発光デバイスの製造方法であって、真比重が３．０以上４．６５以下の範囲内にあり、かつ、室温下における発光の主発光ピーク波長が５６０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の範囲内にある上記黄色系蛍光体と、真比重が０．８以上で上記黄色系蛍光体の真比重以下の範囲内にある樹脂とを含む蛍光体ペーストにより、少なくとも上記青色発光素子の光取り出し面を覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを硬化することにより、上記蛍光体層を形成する工程（ｂ）とを含み、上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ，Ｓｃ，Ｙ，ランタノイド，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｈｆ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｚｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ，Ｓｉ，Ｇｅ，Ｓｎ，Ｐの中から選ばれる少なくとも一つの元素と、Ｏ，Ｓ，Ｓｅ，Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒの中から選ばれる少なくとも一つの元素とによって構成される化合物を母体とする蛍光体を用いる方法である。これらの化合物は、Ｃｄなどの比重の大きい元素を含んでいない。

このように、黄色系蛍光体と樹脂とを含む蛍光体ペーストを硬化して蛍光体層を形成する蛍光体層の製造方法において、ＹＡＧ系蛍光体よりも真比重が小さな黄色系蛍光体を用いると、樹脂（特殊な場合を除くと、通常は蛍光体よりも小さな真比重を有する）と蛍光体との比重差が小さくなるので、蛍光体ペーストの硬

化前あるいは蛍光体ペーストの硬化中に、蛍光体ペースト中で蛍光体が重力によって沈降しにくくなり、形成される蛍光体層の構造は、蛍光体粒子が樹脂中の全体に亘ってほぼ均一に分散した構造を有するもの、あるいは、これに近いものになる。また、有害なＣｄを含まない蛍光体、好ましくは酸化物の蛍光体を用いるので、製造・取り扱い・保管・管理などが容易である。

上記工程（ａ）では、中心粒径が０．５μｍ以上３０μｍ以下の範囲内にある黄色系蛍光体を用いるようにしてもよい。

このようにすると、発光強度が強く、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層を得ることができるようになる。

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることができる。

ただし、ａ１，ｂ１，ｘは、好ましくは、各々、$0 < a1 \leqq 0.2$、$0 \leqq b1 \leqq 0.7$、$0.005 < x < 0.1$を満足する数値である。上記好ましい範囲内にある組成を有し、かつ、５６０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ珪酸塩蛍光体は、真比重が概してＹＡＧ系蛍光体よりも小さく、３．０以上で４．６５以下の範囲内にあり、しかも、青色光励起下で、黄色系発光を放つ黄色系蛍光体であるので、真比重が０．８以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲内にある樹脂（例えば、エポキシ樹脂）とともに用いて蛍光体層を形成すると、実工程において、発光強度が強く、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層を実現できるようになる。なお、ａ１の数値が上記好ましい範囲よりも大きい場合には、その数値が大きいほど、珪酸塩蛍光体の真比重が大きくなり、蛍光体ペースト中で蛍光体粒子が沈降しやすくなって、蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層が得られない場合もある。この作用は、Ｓｒ原子と比較するとＢａ原子の方が重いことに起因する。

ここで、簡単にＹＡＧ系蛍光体の組成と、真比重および主発光ピーク波長の関係について説明すると、ＹＡＧ系蛍光体の真比重は、組成、特にＹに対するＧｄ

置換量によって大きく変動するが、室温下で５６０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有するＹＡＧ系蛍光体は、概してＧｄ置換量が多く、このことに起因して、その真比重は４．５５を超え、４．６０、４．６５、さらには４．７をも超える範囲内にあり、重いものである。

また、蛍光体ペースト中に、さらに、一次粒子の平均径が１ｎｍ以上で１００ｎｍ以下の範囲内にある超微粒子を含め、該蛍光体ペーストを硬化して形成してもよい。上記超微粒子の樹脂中における沈降速度は極めて遅くほとんど０（ゼロ）であるので、このようにすると、樹脂中に浮遊する超微粒子が、黄色系蛍光体の沈降を阻害するように働き、結果として、黄色系蛍光体の沈降速度が遅くなって、蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層が得られやすくなる。

また、青色発光ダイオードが放つ青色光が上記蛍光体層を通過することによって、青色光と蛍光体が放つ蛍光とを加色させて白色光を放つようにすればよい。これにより、青色光と蛍光体が放つ蛍光（黄色系、赤色系、緑色系）とを確実に加色させて白色光を得ることができるようになる。

さらに、蛍光体ペーストの硬化中などにおいて、蛍光体粒子の沈降を抑制するための方法として、以下の方法がある。

第１は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを振動を与えながら硬化させる工程（ｂ）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

第２は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを反転させながら硬化させる工程（ｂ）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

第３は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（ｂ）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法である。

第４は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなり、粘度が１Ｐａ・Ｓ以上で１００Ｐａ・Ｓ以下の範囲にある蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（ｂ）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法である。

第５は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを、紫外線照射により硬化させる工程（ｂ）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

第６は、青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記蛍光体ペーストを攪拌しながら硬化させる工程（ｂ）とを含む半導体発光デバイスの製造方法である。

また、青色発光素子にできるだけ多くの蛍光体粒子を近接させた構造を有する半導体発光デバイスを得るための方法として、以下の方法がある。

第１は、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、透光性を有する樹脂からなる母材と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子とを有する第１の蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記工程（ａ）の後で、上記第１の蛍光体ペーストを、少なくとも透光性を有する樹脂を有し上記第１の蛍光体ペーストよりも上記黄色系蛍光体の濃度が薄い第２の蛍光体ペーストによって覆う工程（ｂ）と、上記第１及び第２の蛍光体ペーストを硬化する工程（ｃ）とを含み、上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いる方法である。

第２は、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面に、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子を付着させる工程（ａ）と、上記工程（ａ）の後で、透光性を有する樹脂により上記青色発光素子の少なくとも光取り出し面を覆う工程（ｃ）と、上記樹脂を硬化する工程（ｄ）とを含み、上記工程（ｂ）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いる方法である。

その場合、上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体粒子を上記青色発光素子に降りかける方法もあるし、上記工程（ａ）では、青色発光素子を、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子と揮発性溶媒とを含む懸濁液中に浸漬した後、上記溶媒を揮発させる方法もある。

第３は、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、黄色系蛍光体を含む，正に帯電した物質が表面に付着している蛍光体粒子と、透光性樹脂とを有する蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、上記工程（ａ）の後で、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（ｃ）とを含み、上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いる方法である。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の第１の実施形態における第１例の半導体発光デバイスの縦断面図である。

図２は、本発明の第１の実施形態における第２例の半導体発光デバイスの縦断面図である。

図３は、本発明の第１の実施形態における第３例の半導体発光デバイスの縦断面図である。

図４は、本発明の第２の実施形態における第１例の発光装置であるスタンド型の照明装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図５は、本発明の第２の実施形態における第２例の発光装置である画像表示装

置の構成を概略的に示す斜視図である。

図６は、本発明の第２の実施形態における第３例の発光装置であるパターン表示装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図７は、従来の注入法により形成されたチップタイプの半導体発光デバイスの一例を示す断面図である。

図８は、珪酸塩蛍光体及びＹＡＧ系蛍光体の励起光スペクトルと発光スペクトルを示す図である。

図９は、図７に示した状態の半導体発光デバイスのコーティング部の断面構造を示す電子顕微鏡写真図である。

図１０は、筐体近傍の拡大図を示す電子顕微鏡写真図である。

図１１は、珪酸塩蛍光体の一次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）及び二次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）を一次焼成温度の関数として示す図である。

図１２（ａ）～（ｄ）は、第１の具体例における半導体発光デバイスの製造工程を示す断面図である。

図１３（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、第１の具体例の製造工程によって形成された半導体発光デバイスの上面図及び断面図である。

図１４（ａ）～（ｃ）は、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。

図１５（ａ），（ｂ）は、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち後半部分を示す断面図である。

図１６（ａ）～（ｃ）は、第３の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。

図１７（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの製造方法の第１の具体例における超音波振動を加える２つの方法をそれぞれ示す平面図である。

図１８（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの製造方法の第１の具体例における超音波振動を加える２つの方法をそれぞれ示す平面図である。

図１９（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの製造方法の第１の具体例（トランスファー工法）における型を上下反転させる方法を示す平面図である。

図２０（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの第２の具体例に係る製造工程中の図１５（ａ）に示す工程で、型を上下反転させる際の状態を示している。

図２１（ａ）～（ｄ）は、従来の蛍光体が沈降していた白色発光デバイスと、蛍光体が樹脂に均一に分散した白色発光デバイスとを比較するための断面図である。

図２２は、蛍光体ペースト吐出装置の好ましい具体例を示す断面図である。

図２３は、珪酸塩蛍光体に対して行なったＸ線回折解析の結果を示し、回折角とＸ線回折強度との関係を示すＸ線回折パターン図である。

図２４は、粒度分布測定器による珪酸塩蛍光体の粒度分布を示す図である。

図２５は、珪酸塩蛍光体の発光について、積分球を用いて積分し評価した結果を示す図である。

図２６（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＣａとＢａを全く含まない（$Sr_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の単斜晶系Sr_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

図２７（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、Ｃａを全く含まずＢａを置換量にして５原子％含む（$Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系Sr_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

図２８（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＣａとＳｒを全く含まない（$Ba_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系Ba_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

図２９（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＣａとＢａを各々３８原子％，６０原子％含む（$Ca_{0.38}Ba_{0.60}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の六方晶系$Ba_{0.3}Ca_{0.7}SiO_4$化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

図３０（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＳｒとＢａを全く含まない（$Ca_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の単斜晶系Ca_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

図３１（ａ），（ｂ）は、Ｓｉの一部がＧｅで置換された（$Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02}$）$_2$（$Si_{0.8}Ge_{0.2}$）$O_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系Sr_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

図３２は、Ｂａ置換量（ａ３）の異なる（$Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図３３は、置換量にして５原子％のＢａを含みＣａ置換量（ｂ３）の異なる（$Ca_{b3}Sr_{0.93-b3}Ba_{0.05}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図３４は、Ｃａ置換量（ｂ３）の異なる（$Ca_{b3}Ba_{0.98-b3}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図３５は、Ｃａ置換量（ｂ３）が１９原子％，Ｂａ置換量（ａ３）が２４原子％の（$Ca_{0.19}Sr_{0.55}Ba_{0.24}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトル図である。

図３６は、（$Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のＢａ置換量（ａ３）依存性を示す図である。

図３７は、（$Ca_{b3}Sr_{0.93-b3}Ba_{0.05}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のＣａ置換量（ｂ３）依存性を示す図である。

図３８は、（$Ca_{b3}Ba_{0.98-b3}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のＣａ置換量（ｂ３）依存性を示す図である。

図３９は、Ｓｉの一部がＧｅで置換された（$Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02}$）$_2$（$Si_{0.8}Ge_{0.2}$）$O_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。

図４０は、Ｅｕ濃度（ｘ）が種々の異なる（$Sr_{1-x}Eu_x$）$_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。

図４１は、（$Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x$）$_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。

図４２は、（$Sr_{1-x}Eu_x$）$_2SiO_4$ 蛍光体と、（$Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x$）$_2SiO_4$ 蛍光体との主発光ピーク波長とＥｕ濃度依存性を示す図である。

図４３は、蛍光体の発光特性と発光中心濃度との関係の例を示す図である。

図４４は、蛍光体重量％と輝度との関係を示す図である。

図４５は、蛍光体濃度と全光束との関係を示す図である。

図４６は、蛍光体濃度と全放射束との関係を示す図である。

図４７は蛍光体濃度と色度（ｘ値）との関係を示す図である。

図４８は、ＹＡＧ系蛍光体と珪酸塩蛍光体との真比重と主発光ピーク波長との関係を示す図である。

図４９は、青色ＬＥＤを各々のツェナーダイオードに接続する際の，ツェナーダイオードを複数有するウエハの状態を示す平面図である。

図５０（ａ）～（ｃ）は、第３の実施形態の製造方法の第１の例における製造工程を示す断面図である。

図５１（ａ）～（ｃ）は、第３の実施形態の製造方法の第２の例における製造工程を示す断面図である。

図５２（ａ）～（ｄ）は、第３の実施形態の製造方法の第３の例における製造工程を示す断面図である。

図５３は、参考のために珪酸塩蛍光体の代表的な組成と特性とを表にして示す図である。

図５４は、ＹＡＧ蛍光体を用いた半導体発光デバイスと、珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光デバイスとの輝度特性について行った実験データを表にして示す図である。

図５５は、半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体に超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素をチキソトロピー付与剤として挿入したサンプルの各種特性を表にして示す図である。

図５６は、複数の青色ＬＥＤを備えた半導体発光デバイスの構造を示す断面図である。

図５７は、多数の青色ＬＥＤと単一の蛍光体層とを備えた発光装置の構造を示す断面図である。

最良の実施形態

－第１の実施形態－

以下、本発明の半導体発光デバイスおよび半導体発光デバイスの色むら抑制方法に関する第１の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

図１は、本実施形態における比較的代表的な例である第１例の半導体発光デバイスの縦断面図である。同図に示すように、第１例の半導体発光デバイスは、ツェナーダイオードとして機能する基板４（サブマウント素子）と、基板４の上に基板内のツェナーダイオードと電気的に導通している状態で搭載されたフリップチップ型の青色ＬＥＤ１と、青色ＬＥＤ１の周囲を封止する，黄色系蛍光体粒子２及び母材１３（透光性樹脂）の混合体からなる蛍光体層３とを備えたチップ型の半導体発光デバイスである。青色ＬＥＤ１の主光取り出し面は、同図に示す状態で上方に向いており、蛍光体層３は主光取り出し面から出光される青色光が通過する位置に設けられている。

図２は、本実施形態における第２例の半導体発光デバイスの縦断面図である。同図に示すように、第２例の半導体発光デバイスは、リードフレーム５と、リードフレーム５のマウント・リードに設けられたカップ６と、ボンディングワイヤによってリードフレーム５と電気的に導通した状態でカップ６の凹部内に搭載された青色ＬＥＤ１と、カップ６内に形成され、黄色系蛍光体粒子２及び母材１３（樹脂）の混合体である蛍光体層３と、リードフレーム５，蛍光体層３及びボンディングワイヤを封止する封止樹脂７とを備えた砲弾型の半導体発光デバイスである。なお、カップ６の凹部の側壁は、光を反射する反射板として機能する。青色ＬＥＤ１の主光取り出し面は、同図に示す状態で上方に向いており、蛍光体層３は主光取り出し面から出光される青色光が通過する位置に設けられている。

図３は、本実施形態における第３例の半導体発光デバイスの縦断面図である。同図に示すように、第３例の半導体発光デバイスは、凹部を有し一体成形された樹脂製の筐体８と、筐体８の凹部内に配置された青色ＬＥＤ１と、凹部の底面上から筐体８の側部を貫通して外部に取り出されている外部接続端子５１，５２と、外部接続端子５１，５２と青色ＬＥＤ１のパッド電極とを互いに接続するボンディングワイヤと、筐体８内に形成され、黄色系蛍光体粒子２及び樹脂の混合体からなる蛍光体層３とを備えたチップタイプの半導体発光デバイスである。なお、筐体８の凹部の側壁は、光を反射する反射板として機能する。青色ＬＥＤ１の主光取り出し面は、同図に示す状態で上方に向いており、蛍光体層３は主光取り出し面から出光される青色光が通過する位置に設けられている。

図１～図３にそれぞれ示す第１例～第３例の半導体発光デバイスにおいて、青色ＬＥＤ１は、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つＬＥＤであり、黄色系蛍光体粒子２は青色ＬＥＤ１が放つ青色光を吸収して、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ蛍光体であり、蛍光体層３は黄色系蛍光体粒子２を含む蛍光体層である。

本発明における青色発光素子は、本実施形態における青色ＬＥＤ（青色発光ダイオード）の他、レーザーダイオード，面発光レーザダイオード，無機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれた素子であるが、半導体発光素子の高出力化や長寿命化の面からみると、発光ダイオード，レーザーダイオード，面発光レーザーダイオードなどが優れている。

本発明における半導体発光デバイスは、青色ＬＥＤ１と、この青色ＬＥＤ１が放つ青色光を吸収して５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体粒子２を含む蛍光体層３とを組み合わせてなる半導体発光デバイスであって、青色ＬＥＤ１から発光された光の一部が蛍光体層３に含まれた黄色系蛍光体粒子２を励起して青色ＬＥＤ光とは異なる波長の蛍光を発生させて、黄色系蛍光体が発生する蛍光と、黄色系蛍光体の励起に寄与することなく出力される青色ＬＥＤ光とが混色されて白色系の発光が可能となる。

ここで、黄色系蛍光体粒子２は、以下の化学式（１）

$$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4 \qquad (1)$$

で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体である。ただし、化学式（１）において、ａ１、ｂ１、ｘは、各々、０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８、０＜ｘ＜１の範囲にある数値である。

この珪酸塩蛍光体は、後に実験データを用いて詳しく説明するように、結晶構造として斜方晶系と単斜晶系と六方晶系とを取り得るが、本発明における半導体発光デバイスでは、青色ＬＥＤ１が放つ青色光を吸収して５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体であればよく、珪酸塩蛍光体の結晶構造は、斜方晶系と単斜晶系と六方晶系とのいずれであっても構わない。

なお、発明者らの実験の限りにおいては、このような黄色系蛍光体としては、斜方晶系の結晶構造を有する、以下の化学式（２）

$$(Sr_{1-a1-b2-x}Ba_{a1}Ca_{b2}Eu_x)_2SiO_4 \quad (2)$$

で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体に限定される。ただし、化学式（２）において、ａ１，ｂ２，ｘは、それぞれ、０≦ａ１≦０．３，０≦ｂ２≦０．６，０＜ｘ＜１を満足する数値である。ａ１，ｂ２，ｘは、それぞれ、０＜ａ１≦０．２，０＜ｂ２≦０．４，０．００５＜ｘ＜０．１を満足する数値であることが好ましい。ａ１，ｂ２，ｘは、それぞれ、０＜ａ１≦０．１５，０＜ｂ２≦０．３，０．０１＜ｘ＜０．０５を満足する数値であることがさらに好ましい。ａ１，ｂ２，ｘは、それぞれ、０．０１≦ａ１≦０．１，０．００１≦ｂ２≦０．０５，０．０１＜ｘ≦０．０２を満足する数値であることがもっとも好ましい。

上述のように、化学式（２）中のａ１，ｂ２が上記範囲内よりも小さい数値の組成では、珪酸塩蛍光体の結晶構造が不安定になり、単斜晶系の結晶構造を含みやすく、動作温度によって発光特性が変化する。一方、範囲内よりも大きい数値の組成では、たとえ結晶構造が斜方晶系であっても、発光が緑味がかり、良好な黄色系蛍光体にはならず、緑色系蛍光体となるために、青色ＬＥＤと組み合わせても、光色が良好な白色半導体発光デバイスにはならない。また、Ｅｕ添加量ｘが上記範囲内よりも小さい数値の組成では発光強度が弱く、大きい数値の組成では、Eu^{2+}イオンによる濃度消光や自己吸収によって発光強度が弱いだけでなく、周囲温度の上昇とともに発光強度が低下する温度消光の問題が顕著に生じる。本発明において用いる黄色系蛍光体は、上記のように、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光の色純度が優れ、光色の良い白色光を放つ半導体発光デバイスを提供できる理由で、斜方晶系の結晶構造を有する珪酸塩蛍光体が好ましい。また、珪酸塩蛍光体の結晶構造を安定化したり、発光強度を高める目的で、Ｓｒ，Ｂａ，Ｃａの一部をＭｇやＺｎで置き換えることもできる。

さらに、珪酸塩蛍光体の発光色を制御する目的で、Ｓｉの一部をＧｅで置き換えることもできる。すなわち、本発明の半導体発光デバイスは、用いる黄色系蛍光体が、以下の化学式（３）

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_z Si_{1-z}Ge_zO_4$ （３）

で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体である半導体発光デバイスであってもよい。ただし、ａ１，ｂ１，ｘ，ｚは、それぞれ、０≦ａ１≦０．３，０≦ｂ１≦０．８，０＜ｘ＜１，０≦ｚ＜１（好ましくは０≦ｚ≦０．２）を満足する数値である。Ｓｉの一部をＧｅで置換すると、発光強度が大きく下がる傾向が認められるものの、少なくとも、Ｇｅ置換量が２０原子％以上では、主発光ピークが短波長側にシフトし、緑味がかった発光を得ることができるようになる。但し、発光強度保持の観点から、Ｇｅ置換量ｚは少ないほどよく、ｚの数値は０．２を越えない範囲に留めることが好ましい。

また、半導体発光デバイスの発光の赤色成分を補う目的で、例えば青色ＬＥＤの青色光や珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光を吸収して、波長６００ｎｍを超え６６０ｎｍ以下の赤色領域に主発光ピークを有する赤色蛍光体を、さらに用いてもよいし、光束を高める目的で、例えば青色ＬＥＤの青色光を吸収して、波長５００ｎｍ以上で５５０ｎｍ未満の、視感度の高い緑色領域に主発光ピークを有する緑色蛍光体を、さらに用いてもよい。

このような赤色蛍光体や緑色蛍光体の材料についても、本実施形態において用いた材料に特に限定されるものではなく、無機化合物からなる蛍光体であってもよいし、有機化合物で構成される蛍光体であってもよい。

また、このような赤色蛍光体や緑色蛍光体の用い方についても特に本実施形態の方法に限定されるものではなく、これらの蛍光体（蛍光物質）をさらに有する半導体発光デバイスになっていればよい。これら蛍光体は、蛍光体層中に含めてもよいし、蛍光体層とは別に配置していてもよい。上記青色光を吸収して赤色または緑色の発光を放つようになっていればよく、青色光が少なくとも蛍光体層を通過するようにすればよい。

なお、上記赤色蛍光体としては、例えば、カソードルミネッセンス材料あるいはエレクトロルミネッセンス材料として知られる、ＣａＳ：Eu^{2+}蛍光体やＳｒＳ：Eu^{2+}蛍光体などや、例えば特開平１１－２４６５１０号公報や特開２０００－６３６８２号公報で開示されている希土類錯体や該希土類錯体を含む樹脂構成物などや、例えば特開２００１－２６７６３２号公報で開示されているＬｉＥ

uW_2O_8 蛍光体などがある。

このような赤色蛍光体を用いると、上記半導体発光デバイス、特に白色系光を放つ半導体発光デバイスの赤色発光成分強度が強まり、結果として、照明の分野で、赤色の忠実性を表す特殊演色評価数として知られ、ＪＩＳ Ｚ ８７２６－１９９０に記載のＲ９や、上記ＪＩＳ Ｚ ８７２６－１９９０に参考として記載の色域面積比Ｇａを高めることができ、これらの指数が大きな光色を放つ半導体発光デバイスを提供できるようになる。

また、上記緑色蛍光体としては、例えば、カソードルミネッセンス材料あるいはエレクトロルミネッセンス材料として知られる$SrGa_2S_4:Eu^{2+}$蛍光体や、５００ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に発光ピークを有する蛍光を放つ、以下の化学式（４）

$$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4 \qquad (4)$$

で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体がある。

ただし、ａ３、ｂ３、ｘは、各々、$0 \leqq a3 \leqq 1$、$0 \leqq b3 \leqq 1$、$0 < x < 1$を満足する数値である。

なお、上記$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$珪酸塩蛍光体は、黄色系発光を放つ上記の珪酸塩蛍光体において、組成や結晶構造が異なるだけの蛍光体である。このため、黄色系発光の珪酸塩蛍光体の各種物性と似通う物性を有している。したがって、該緑色発光珪酸塩蛍光体を上記黄色発光珪酸塩蛍光体と組み合わせて用いることは、半導体発光デバイスの特性面だけでなく製造面などにおいてもより好ましいものとなる。

また、所望の光色を放つ半導体発光デバイスを提供するために、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に発光ピークを有する黄色系光を放つ、組成が互いに異なる複数の上記珪酸塩蛍光体を、蛍光体層中に含むようにすることもできる。該珪酸塩蛍光体は、組成を変えることによって、上記黄色系の波長域を広くカバーする発光を放ち得る蛍光体であるので、該珪酸塩蛍光体を複種類組み合わて用いることによって、青色ＬＥＤが放つ青色光と、該珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光の加色によって決定される上記半導体発光デバイス、特に白色系光を放つ半導体発光デバイスの光の色表現範囲を広めることが可能である。

また、半導体発光デバイスが放つ光の光色、特に白色系光の光色制御という観点では、上記化学式（４）で表される化合物を主体にしてなり、かつ、黄色系蛍光体とは組成の面で異なる、少なくとも一種類の珪酸塩蛍光体を、蛍光体層中に、さらに含めることが有効である。この珪酸塩蛍光体は、上記ａ３およびｂ３の、すべての数値範囲の組成において、青色光励起下で発光する蛍光体であり、しかも、蛍光体の組成を変えることによって、５０５～５９８ｎｍ程度の広い波長範囲内で発光ピーク波長を変えることが可能な蛍光体である。このような蛍光体を蛍光体層中にさらに含めと、半導体発光デバイスが放つ光の光色は、青色ＬＥＤが放つ青色光と、黄色系発光を放つ珪酸塩蛍光体の黄色系光と、$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$ 珪酸塩蛍光体が放つ青緑色、緑色、黄色、橙色のうち少なくとも一つの光との加色、つまり、少なくとも３色を加色してなる光色になるので、半導体発光デバイスが放つ光の光色の制御範囲を広くすることが可能である。

また、半導体発光デバイスの発光の赤色成分を補うために、図１～図３のいずれかに記載の半導体発光デバイスにおいて、Ｃｒが含有された基板と青色ＬＥＤとを組み合わせてもよい。青色ＬＥＤから発光された青色光を利用して、より長波長に変換可能なＣｒ含有基板から赤色光を発光させることができる。これにより、青色ＬＥＤからの青色光、珪酸塩蛍光体からの黄色光及びＣｒ含有基板からの赤色光の混色光によって、演色性の高い白色光を発光させることができるようになる。つまり、本発明は、フリップチップ型、砲弾型またはチップタイプ型のいかなるタイプの半導体発光デバイスにも適用可能であることは言うまでもない。

珪酸塩蛍光体は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器（例えばＬＭＳ－３０：株式会社セイシン企業）による粒度分布評価で、中心粒径が０．１μｍ以上１００μｍ以下のものであれば足りるが、蛍光体の合成の容易さ、入手の容易さ、蛍光体層の形成の容易さなどの理由で、０．５μｍ以上３０μｍ以下、とくに１μｍ以上２０μｍ以下が好ましく、２μｍ以上１０μｍ以下がさらに好ましい。粒度分布については、０．０１μｍ未満および１０００μｍを超える粒子を含まなければよいが、中心粒径と同じ理由で、好ましくは、１μｍ以上５０μｍ以下

の範囲内で正規分布に近似した分布を有する珪酸塩蛍光体が好ましい。

このような珪酸塩蛍光体は、例えば、前述の文献（J.Electrochemical Soc.Vo l.115, No.11(1968)pp.1181-1184）に記載の合成方法によって製造することができる。本実施形態の半導体発光デバイスにおける珪酸塩蛍光体の製造方法については後述するものとし、以下、珪酸塩蛍光体の特性をさらに詳しく説明する。

図８は、本実施形態において用いた斜方晶の珪酸塩蛍光体の励起光スペクトル（珪酸塩蛍光体が励起される光のスペクトルをいう）および発光スペクトルの一例を示す図である。図８には、比較のためにＹＡＧ系蛍光体の励起光スペクトルおよび発光スペクトルの一例もまとめて示されている。

図８からわかるように、ＹＡＧ系蛍光体が、１００ｎｍ～３００ｎｍ付近、３００ｎｍ～３７０ｎｍ付近、３７０ｎｍ～５５０ｎｍ付近の三カ所に励起光ピークを有し、これら各々の狭い波長範囲内の光を吸収して、５５０～５８０ｎｍの黄緑～黄の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ蛍光体であるのに対して、珪酸塩蛍光体は、２５０～３００ｎｍ付近に励起光ピークを有し、１００～５００ｎｍの広い波長範囲内の光を吸収して、５５０～６００ｎｍ（図８では一例を記載）の黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体である。また、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の青色光（励起光）の照射下における珪酸塩蛍光体の発光強度は概して低く、ＹＡＧ系蛍光体の１００～３０％であり、具体的な数値を記載すると、励起光の波長４７０ｎｍではＹＡＧ系蛍光体の発光強度の半分（５０％）であることもわかる。

なお、前述の式（１）又は（２）中のａ１，ｂ１，ｂ２，ｘが所定の数値範囲内である組成を有する珪酸塩蛍光体であれば、励起および発光スペクトルは、図８に示したスペクトルに類似したものとなる。

つぎに、珪酸塩蛍光体を用いた蛍光体層の特徴を説明する。

珪酸塩蛍光体は、図８にその励起光スペクトルと発光スペクトルの一例を示したように、２５０～３００ｎｍ付近に励起光ピークを有し、１００～５００ｎｍの広い波長範囲内の光を吸収して、５５０～６００ｎｍの黄緑～黄～橙の波長領域に発光ピークを有する黄色系の蛍光を放つ黄色系蛍光体であるので、青色ＬＥＤと組み合わせると、青色ＬＥＤの青色光と黄色系蛍光体の蛍光の加色による光

を放つ半導体発光デバイスになる。

また、珪酸塩蛍光体は、図８に一例として示す珪酸塩蛍光体とＹＡＧ系蛍光体の励起光スペクトルを比較してわかるように、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長範囲内の青色光（励起光）の照射下で、内部量子効率は比較的高いものの青色励起光の反射率が高いために外部量子効率が低く、いわゆる発光効率（外部量子効率）の低い蛍光体である。例えば励起光４７０ｎｍによってはＹＡＧ系蛍光体の半分の強度の蛍光しか放たない。したがって、例えば、青色ＬＥＤの青色光と黄色系蛍光体の黄色光の加色による白色光を放つ白色半導体発光デバイスにおいて同一の光色を得ようとした場合、ＹＡＧ系蛍光体を用いるよりも、珪酸塩蛍光体を用いる方が、蛍光体の使用量が多くなるので、蛍光体層の厚みが、相対的に厚くなる。この結果、蛍光体層の表面に生じる凹凸による影響が少ない蛍光体層になり、蛍光体層の厚み変動が実質的に少なくなるので、発光の色むらの少ない半導体発光デバイスが得られる。

さらに、上記珪酸塩蛍光体と樹脂を用いて蛍光体層を形成した場合、従来のＹＡＧ系蛍光体を用いた蛍光体層の場合よりも、蛍光体層中の蛍光体粒子の分布むらが少なくなる。なお、ＹＡＧ系蛍光体を用いて半導体発光デバイスを構成した場合には、蛍光体粒子同士が接触する蛍光体層になり、先に説明したように、結果として白色系光の強度が低いものになるという不具合が生じる。このような原因によって強度が低くなる不具合は、ＹＡＧ系蛍光体を用いた場合に限って生じる不具合ではなく、蛍光体粒子同士が接触する蛍光体層を有する半導体発光デバイスに共通して認められる不具合である。

それに対し、本実施形態の半導体発光デバイスのごとく蛍光体層の形成条件を選択すると、蛍光体粒子が比較的均一に分散した蛍光体層が形成されるので、発光の色むらが少ない半導体発光デバイスを得ることができる。なお、本実施形態に係る珪酸塩蛍光体を用いた場合に、蛍光体層中の蛍光体粒子の分布むらが少なくなる理由については、現在精査中であるものの、完全には解明されていない。ただし、少なくとも蛍光体と樹脂の比重差がＹＡＧ系蛍光体と樹脂との比重差よりも小さくなっていることが関係していることは確かである。

以下、本実施形態の半導体発光デバイス中の蛍光体層が、蛍光体粒子が母材中

の全体に亘って比較的均一に分散した構造（散点構造）を有している点について、図１～図３を参照しながら説明する。

図１～図３に示す蛍光体層３において、黄色系蛍光体粒子２は、すでに説明したように、青色ＬＥＤが放つ青色光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光体であり、かつ、珪酸塩蛍光体である。また、母材１３は、透光性を有する樹脂、例えば、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、シリコーン樹脂などの樹脂である。

なお、本発明の半導体発光デバイスは、蛍光体層３中に、さらに黄色系蛍光体以外の蛍光体を含めていてもよいし、蛍光体以外の物質を含めていても良い。また、複種類の上記黄色系蛍光体を含んでいてもよい。

本実施形態の半導体発光デバイスにおいて、蛍光体層３が図１～図３に示すような黄色系蛍光体粒子２が母材１３中に分散した構造になっていれば、蛍光体層３における黄色系蛍光体粒子２の大きさや形状については、特に限定されるものではない。蛍光体層中の蛍光体粒子として珪酸塩蛍光体粒子を用いる場合、中心粒径が０．５μｍ以上で３０μｍ以下である蛍光体粒子を用いると、蛍光体層が図１～図３に示すような蛍光体粒子が分散している構造になることが実証されている。

なお、黄色系蛍光体粒子２のサイズが小さければ小さいほど、蛍光体層３が分散した構造になりやすい。しかし、小さな蛍光体粒子は比表面積が大きいので、蛍光体粒子の体積に対して、格子欠陥が多く存在する粒子表面の占める割合が多くなるので、蛍光体層３の発光強度が低下する。一方、蛍光体粒子のサイズが大きい場合には、蛍光体層３の形成中に黄色系蛍光体粒子２が重力によって沈降しやすく、蛍光体層３は蛍光体粒子が分散した構造になりにくくなる。こうした観点から、黄色系蛍光体の中心粒径は上記範囲（中心粒径が０．５μｍ以上で３０μｍ以下の範囲）内がよく、好ましくは１μｍ以上で２５μｍ以下の範囲、より好ましくは３μｍ以上で２０μｍ以下の範囲である。

また、母材１３の材料についても、蛍光体層３が図１～図３に示すような蛍光体粒子が分散した構造になっていれば、本実施形態で説明した材料に限定されるものではなく、透光性を有する材料であれば樹脂以外の材料であっても構わない

。また、母材１３を樹脂とした場合も、樹脂の種類や真比重などについては、基本的には特に本実施形態に限定されるものではない。

なお、母材１３を樹脂とする場合、樹脂の真比重が上記黄色系蛍光体粒子２の真比重に近ければ近いほど、蛍光体層３は蛍光体粒子が分散した構造になりやすいものである。なお、後記のように、概して樹脂の真比重は、上記した黄色系蛍光体粒子２の真比重よりも小さいため、樹脂の真比重は、上記黄色系蛍光体粒子２の真比重を超えない範囲内で大きければ大きいほどよい。

樹脂の真比重が小さな場合は、蛍光体層３の形成中に黄色系蛍光体粒子２が重力によって沈降しやすく、蛍光体層３は蛍光体粒子が分散した構造になりにくくなる。こうした観点から、樹脂の真比重は０．８以上で蛍光体粒子の真比重以下の範囲内にするのがよく、好ましくは１．０以上で蛍光体粒子の真比重以下の範囲、より好ましくは１．５以上で蛍光体粒子の真比重以下の範囲である。

なお、プラスチックデータハンドブック（伊藤公正編、工業調査会）や非金属材料データブック（日本規格協会）などによると、エポキシ樹脂の真比重は１．０以上２．１以下、アクリル樹脂の真比重は１．０以上で１．４以下、ポリイミド樹脂の真比重は１．３以上で１．５以下、ユリア樹脂の真比重は約１．５、シリコーン樹脂の真比重は１．７以上で２．０以下である。

なお、図１～図３に示す半導体発光デバイスの例では、蛍光体層３は蛍光体粒子と樹脂（母材）との混合体を用いているが、これに代えて、蛍光体材料を成形して（焼結して）蛍光体層を形成してもよい。

－一般的な製造方法－

本発明の半導体発光デバイスの具体的な製造方法の例については、後に詳しく説明するが、まず、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層３の製造方法の概略や、好ましい実施形態について説明する。

蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層３は、所定の範囲内にある真比重を有する母材１３中に、所定の範囲内にある真比重を有する黄色系蛍光体粒子２を分散させた蛍光体ペーストを、半導体発光デバイスの所定の位置に、注入あるいは塗布などの方法によって配置し、該蛍光体ペーストを硬化することによって製造することができる。

蛍光体ペーストは、例えば、所定の蛍光体濃度となるように秤量した、黄色系蛍光体粒子２と樹脂などの母材１３を混練することによって作製することができる。両者の混練には様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、乳鉢を用いた混練、攪拌機を用いた混練、ローラーを用いた混練などがある。

なお、両者の混練の際、黄色系蛍光体粒子２の母材１３に対する好ましい重量割合（蛍光体濃度）は、１０重量％以上で８０重量％以下の範囲、より好ましくは２０重量％以上で６０重量％以下の範囲である。この範囲よりも蛍光体濃度が低い場合では、黄色系蛍光体の発光が弱い蛍光体層３になって、該蛍光体層３を用いて構成した半導体発光デバイスが、青味の強い光を放つようになり、色調の良好な白色光を得ることが困難になる。一方、この範囲よりも蛍光体濃度が高い場合では、黄色系蛍光体の発光が強い蛍光体層３になって、該蛍光体層３を用いて構成した半導体発光デバイスが、黄味の強い光を放つようになり、色調の良好な白色光を得ることが困難になる。

本発明の蛍光体層の製造方法にあっては、蛍光体ペーストの硬化方式は特定の方法に限定されるものではない。母材１３として、二液混合によって硬化する材料を用いて蛍光体ペースト中で二液混合硬化が起こるようにして硬化してもよいし、熱硬化材料を用いて蛍光体ペーストを加熱することによって硬化してもよいし、光硬化材料を用いて光照射することによって硬化してもよい。いずれの蛍光体ペーストの硬化方法によっても、蛍光体層３を得ることができる。

蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層３を形成するには、母材１３の中における黄色系蛍光体粒子２の粒子の沈降速度を抑制することが好ましい。

以下、参考のため、溶媒中を沈降する蛍光体粒子の沈降速度について簡単に説明する。ストークス（Ｓｔｏｋｅｓ）の法則によれば、密度ρ_1 粘性率η（＝粘度、単位：Ｐａ・ｓまたは Ｐ（ポアズ））の流体中を沈降する、半径ｒ（単位：ｍ）密度ρ_2 の球状物体の沈降速度ｕ（ｍ／ｓ）は、下記式（５）

$$u = \{2 \times r^2 \times (\rho_2 - \rho_1) \times g\} / (9 \times \eta) \qquad (5)$$

で表される。但し、式（５）において、ｇは重力加速度（単位：ｍ・ｓ$^{-2}$）である。

したがって、溶媒としての樹脂中を沈降する蛍光体粒子の沈降速度は、定性的

には、蛍光体粒子の中心粒径が小さいほど遅く、蛍光体粒子と樹脂の比重差が小さければ小さいほど遅く、樹脂の粘度が高ければ高いほど遅くなる。

上述のストークスの法則から、以下の手段１．～４．によって、黄色系蛍光体３の樹脂中における沈降速度を遅くすることが可能となる。

１．真比重の小さな、軽い蛍光体粒子を用いる。

２．真比重の大きな樹脂を用いる。

３．中心粒径の小さな蛍光体粒子を用いる。

４．粘度の高い樹脂を用いる。

但し、上記の方法１．～４には、それぞれ、製造工程からみた制約、コストからみた制約、蛍光体層の発光性能からみた制約など、種々の制約がある。

本発明の蛍光体層の製造方法では、発光の主ピーク波長範囲と含まれる元素を限定した黄色系蛍光体粒子２の真比重と樹脂の真比重との両者を所定の範囲内に限定し、好ましい形態として、さらに黄色系蛍光体の中心粒径を所定の範囲内に限定し、さらに好ましい形態として、黄色系蛍光体の種類と組成を限定する。

まず、黄色系蛍光体粒子２として、Ｃｄ（カドミウム）を含まず、室温下における発光の主発光ピーク波長が５６０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲、好ましくは５６０ｎｍを越え６００ｎｍ以下の範囲、より好ましくは５６５ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲内にある蛍光体とする。次に、黄色系蛍光体粒子２の真比重を、３．０以上で４．６５以下の範囲、好ましくは３．０以上で４．６０以下の範囲、より好ましくは３．０以上で４．５５未満の範囲に限定するとともに、樹脂の真比重を０．８以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲、好ましくは１．０以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲、より好ましくは１．５以上で黄色系蛍光体の真比重以下の範囲に限定する。

式（５）に示すストークスの法則から分かるように、このようにすると、黄色系蛍光体粒子２と樹脂の比重差が少なくなって、樹脂中における蛍光体粒子の沈降速度が遅くなり、結果として、上記蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層の製造が容易となる。

特に、Ｃｄを含まない黄色系蛍光体としては、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ，Ｓｃ，Ｙ，ランタノイド，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｈｆ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｚｎ，Ｂ

，Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ，Ｓｉ，Ｇｅ，Ｓｎ，Ｐの中から選ばれる少なくとも一つの元素と、Ｏ，Ｓ，Ｓｅ，Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒの中から選ばれる少なくとも一つの元素とによって構成される化合物を母体とする蛍光体がある。なお、これらの元素は、有害性も比較的少ない。

なお、黄色系蛍光体粒子２の主ピーク波長を５６０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲に限定する理由は、好ましい色調の白色光を得るためである。また、樹脂の真比重を上記範囲内に限定する理由、および、Ｃｄを含まない蛍光体に限定する理由についてはすでに記載した通りである。

本発明に係る半導体発光デバイスの発光層の製造方法では、基本的には黄色系蛍光体粒子２の種類については特に限定されるものではなく、Ｃｄを含まず、室温下における発光の主発光ピーク波長が５６０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲内にあり、かつ、真比重が３．０以上で４．６５以下の範囲内にある黄色系蛍光体粒子２であればよい。黄色系蛍光体粒子２は、先に説明した珪酸塩蛍光体粒子であってもよいし、そうでなくてもよい。

一方、従来の半導体発光デバイスにおいては、蛍光体粒子として、有害物質を含まず、かつ、青色光励起下で黄色系の光を放ち、かつ、本実施形態で説明したこのような真比重の範囲内にある軽い黄色系蛍光体粒子２は用いられておらず、真比重の大きな、黄色発光ＹＡＧ系蛍光体を用いて上記蛍光体層を製造せざるを得なかった。黄色発光ＹＡＧ系蛍光体粒子の真比重は、４．６５を超え４．９８程度以下の範囲であり、黄色系ＹＡＧ系蛍光体粒子は、真比重が大きくなるにつれて発光スペクトルが長波長側にシフトするために、従来の発光デバイスでは、本実施形態の発光デバイスのような優れた特性を得ることは困難である。

本発明に係る好ましい形態では、黄色系蛍光体粒子２の中心粒径を、０．５μｍ以上で３０μｍ以下の範囲、好ましくは１μｍ以上で２５μｍ以下の範囲、より好ましくは３μｍ以上で２０μｍ以下の範囲に限定する。なお、好ましい形態として、黄色系蛍光体粒子２の中心粒径を限定する理由についてはすでに説明した通りである。

さらに好ましい形態では、黄色系蛍光体粒子２として、先に説明した化学式（１）で表される化合物，つまり（$Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO$

$_4$ で表される化合物を主体として構成される珪酸塩蛍光体を用いる。該珪酸塩蛍光体は、組成によって真比重が若干変動するものの、真比重が３．０以上で４．６５以下の範囲内の黄色系蛍光体粒子２とすることが容易であるので、蛍光体粒子が分散した構造の蛍光体層を容易に製造することが可能である。なお、化学式（１）で表される化合物を主体として構成される珪酸塩蛍光体の比重は、Ｂａ置換量が多いほど大きく、Ｃａ置換量が多いほど小さくなる。

ここで、蛍光体の真比重について補足説明する。マイクロメリテックス社製のマルチボリウム密度計１３０５を用い、Ｈｅガス置換法による定容量膨張法による蛍光体の真密度測定では、ＹＡＧ系蛍光体（（$Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02}$）$_3$ Al_5O_{12}：主発光ピーク波長５６５ｎｍ）、珪酸塩蛍光体（（$Ba_{0.05}Sr_{0.93}Eu_{0.02}$）$_2$ SiO_4：主発光ピーク波長５７５ｎｍ）、組成の面でこれとは異なるＳｒの少ない珪酸塩蛍光体（$Ba_{0.24}Sr_{0.74}Eu_{0.02}$）$_2$ SiO_4：主発光ピーク波長５５９ｎｍ）の真比重は、各々、４．９８、４．５３、４．６７（測定精度±１％）である。一例として、５６５ｎｍ付近に主発光ピークを有する発光を放つ蛍光体について記述すると、珪酸塩蛍光体の真比重はＹＡＧ系蛍光体よりも約１０％小さいことがわかった。

図４８は、ＹＡＧ系蛍光体と珪酸塩蛍光休との真比重と主発光ピーク波長との関係を示す図である。図４８からわかるように、５６０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域、特に５６５ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する黄色系光を放ち、かつ、真比重が４．６５以下の蛍光体は、ＹＡＧ系蛍光体では得ることができないか、または、仮に得ることができたとしても得ることが困難である。これに対して、化学式（１）で表される化合物，つまり（$Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x$）$_2$ SiO_4 で表される化合物を主体として構成される珪酸塩蛍光体では、５６０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域、特に５６５ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する黄色系光を放ち、かつ、真比重が４．６５以下の蛍光体を容易に得ることができる。

次に、樹脂や蛍光体ペーストの粘度について説明する。本発明に係る半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法は、特に後述するような製造方法に限定されるものではない。しかし、上述のように、樹脂や蛍光体ペーストの粘度が低すぎる

と蛍光体粒子が重力によって沈降し、蛍光体粒子が樹脂中に分散した構造が得られなくなり、反面、樹脂の粘度があまりにも高い場合には、半導体発光デバイスの製造工程での取り扱いが面倒になるという不利益を招く。このような諸点を考慮すると、樹脂や蛍光体の粘度は、０．０１Ｐａ・ｓ以上で１０Ｐａ・ｓ以下の範囲、好ましくは０．０３Ｐａ・ｓ以上で３Ｐａ・ｓ以下の範囲、より好ましくは、０．１Ｐａ・ｓ以上で１Ｐａ・ｓ以下の範囲である。ただし、樹脂や蛍光体ペーストなどの液状流体の粘度は温度と圧力によって変動し、温度が高ければ小さくなり、圧力が増すと大きくなるので、単純に規定することは困難であり、製造時において、圧力，温度をも含めた条件の調整により、樹脂や蛍光体ペーストの粘度を上述の範囲に調整することができればよい。

また、本発明に係る半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法においては、蛍光体ペースト中に、さらに、一次粒子の平均径が１ｎｍ以上で１００ｎｍ以下の範囲内、好ましくは３ｎｍ以上で５０ｎｍ以下の範囲内にある超微粒子を含めた状態で、蛍光体ペーストを硬化して形成してもよい。

上記式（５）からわかるように、粒子の半径が極めて小さい超微粒子の蛍光体ペースト中での沈降速度は極めて遅い。したがって、このような超微粒子を蛍光体ペースト中に含めると、極めて遅く沈降する超微粒子が、黄色系蛍光体粒子２の粒子の沈降を阻害するように作用する。その結果、超微粒子を蛍光体ペーストに添加することにより、蛍光体ペースト中における黄色系蛍光体粒子２の沈降速度が遅くなり、樹脂中に蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層３が得られやすくなる。

このような超微粒子としては、例えば、アエロジル（デグサ社：独）の商品名で知られる二酸化珪素粉末がある。但し、蛍光体ペーストに添加しうる超微粒子の材料は、二酸化珪素に限定されるものではなく、一次粒子の平均径が１ｎｍ以上で１００ｎｍ以下の範囲にある超微粒子材料であればよい。二酸化珪素以外の超微粒子材料として、例えば酸化アルミニウムなどもある。

なお、粒径が約５ｎｍ以下の超微粒子は、先に説明したような、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器での測定は不可能である。したがって、電子顕微鏡観察によって得られる観察像をもとに各超微粒子の粒子径（直径）を実測し、その平

均値を一次粒子の平均径と定義するものとする。

以上説明したように、上記半導体発光デバイスの蛍光体層の製造方法を用いることによって、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層３を形成することができ、蛍光体粒子が分散した構造を有する蛍光体層を有する半導体発光デバイスにより、以下のような作用を奏し、顕著な効果を発揮することができる。

すなわち、このような蛍光体層は、光吸収因子や光散乱因子を実質的に含まないので、例えば、従来の蛍光体粒子同士が触接した蛍光体層と比較すると、蛍光体粒子同士が接触する確率が小さくなり、かつ、接触するとしても接触面積が大幅に小さくなり、蛍光体層中の光の吸収減衰因子を実質的に含まなくなる。このため、蛍光体層の光透過性が良好になり、青色ＬＥＤの青色光が吸収減衰することなく、蛍光体層を透過、あるいは、蛍光体の励起に寄与するようになる。また、蛍光体粒子の全表面を青色光が照射し得る様態の蛍光体層になるので、蛍光体粒子の励起断面積も実質的に増え、蛍光体層中の蛍光体粒子が効率よく発光することになる。なお、蛍光体粒子を照射するものの蛍光体の励起に寄与しない青色光は、蛍光体粒子表面で反射して蛍光体層の外部に青色光として放たれる。同じ種類の青色ＬＥＤを用いた場合、青色ＬＥＤが放つ青色光の出力は一定なので、青色ＬＥＤの青色光と黄色系蛍光体の黄色光の加色によって白色光を得る白色半導体発光デバイスでは、蛍光体層中の光の吸収減衰因子が少なければ、青色光の励起下で発光効率（外部量子効率）が低い蛍光体材料を用いた蛍光体層であっても、内部量子効率が高い蛍光体であれば、高い光束を放つことが可能になる。

また、半導体発光デバイスの蛍光体層の表面積（図１～図３に示す半導体発光デバイスにおける蛍光体層３の最上面の面積）が同じ場合、本実施形態の半導体発光デバイスと同じ体積量の蛍光体粒子を使用した，多くの蛍光体粒子同士が互いに接触している従来の蛍光体層（図７における蛍光体層３参照）と比較すると、本実施形態のように樹脂中に蛍光体粒子が分散している構造の蛍光体層（たとえば図２に示す蛍光体層３参照）では、蛍光体層の実質厚みも増大する。したがって、本実施形態の半導体発光デバイスにおいては、蛍光体層３の表面凹凸が多少大きくなった場合でも、蛍光体層３の表面の凹凸が蛍光体層３の厚み変動に寄与する割合は小さくなり、蛍光体層３の厚み変動によって生じる発光むらも少な

くなる。

－第２の実施形態－

次に、本発明の発光装置の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

なお、本明細書では、半導体発光デバイスを用いた各種表示装置（例えばＬＥＤ情報表示端末、ＬＥＤ交通信号灯、自動車のＬＥＤストップランプやＬＥＤ方向指示灯など）や各種照明装置（ＬＥＤ屋内外照明灯、車内ＬＥＤ灯、ＬＥＤ非常灯、ＬＥＤ面発光源など）を広く発光装置と定義している。

図４～図６は本発明の第２の実施形態に係る発光装置の例を示す斜視図である。図４は、本発明の第１例の発光装置であるスタンド型の照明装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図４に示すように、第１例の発光装置は、第１の実施形態で説明したような本発明の半導体発光デバイス１１を多数並べた照明部や、半導体発光デバイス１１を点灯させるためのスイッチ１２を備えており、スイッチ１２をＯＮすると、半導体発光デバイス１１が通電されて発光（図示せず）を放つようになる。

なお、図４に示す照明装置は発光装置の好ましい一例として示したものにすぎず、本発明に係る発光装置は、この例に限定されるものではない。本発明の発光装置は、たとえば第１の実施形態に開示したような本発明の半導体発光デバイス１１を用いて構成されていることが好ましい。ただし、本発明の発光装置は、第１の実施形態における白色系半導体発光デバイスと、例えば、青、緑、黄、赤などの光を放つＬＥＤとを組み合わせたものであってもよい。また、半導体発光デバイス１１が発光する光の色、大きさ、数、発光部分の形状なども、特に特定のものに限定されるものではない。さらに、半導体発光デバイスからの光を収束させてレーザを放出する半導体レーザ放出タイプの照明装置であってもよい。これにより、照明装置としての視野性に優れるだけでなく、その光の強度も向上させることができる。

また、この第１例の照明装置において、好ましい色温度は２０００Ｋ以上で１２０００Ｋ以下の範囲、好ましくは３０００Ｋ以上で１００００Ｋ以下の範囲、さらに好ましくは３５００Ｋ以上で８０００Ｋ以下の範囲であるが、本発明に係る発光装置としての照明装置は、この範囲の色温度に限定されるものではない。

図５は、本発明の第２例の発光装置である画像表示装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図５に示すように、第２例の画像表示装置は、第１の実施形態で説明したような本発明の半導体発光デバイス１１を多数マトリクス状に並べた表示部を備えている。そして、画像表示装置全体の寸法は任意に製作することができるが、幅が１ｃｍ以上で１０ｍ以下の範囲、高さが１ｃｍ以上で１０ｍ以下の範囲、奥行きが５ｍｍ以上で５ｍ以下の範囲であることが好ましい。また、半導体発光デバイス１１の個数は、画像表示装置の寸法に応じて選ぶことができる。

発光装置の一例であるこの画像表示装置は、第１例の照明装置と同様に、第１の実施形態で説明した半導体発光デバイス１１を用いて構成されていることが好ましい。ただし、本発明の半導体発光デバイスの他に、例えば、青、緑、黄、赤などの光を放つＬＥＤと蛍光体層とを組み合わせたものであってもよい。また、半導体発光デバイス１１が発光する光の色、大きさ、数、発光部分の形状や、半導体発光デバイス１１の配置形状なども、特に特定のものに限定されるものではない。さらに、外観形状も特に限定されるものではない。

図６は、本発明の第３例の発光装置であるパターン表示装置の構成を概略的に示す斜視図である。

図６に示すように、第３例のパターン表示装置は、第１の実施形態で説明したような本発明の半導体発光デバイス１１が、各画素の発光，非発光に応じて０－９までの任意の数字を表示しうるように並べられた表示部を備えている。

ただし、パターン表示装置が表示するパターンは、図６に示す数字に限定されるものではなく、漢字、カタカナ、アルファベット、ギリシア文字などを表示するものであってもよい。また、パターン表示装置が数字を表示するものである場合でも、半導体発光デバイス１１の大きさ、数、画素の形状などは、図６に示す構造に限定されるものではない。

発光装置の一例であるこのパターン表示装置は、第１例の照明装置と同様に、第１の実施形態で説明した半導体発光デバイス１１を用いて構成されていることが好ましい。ただし、本発明の半導体発光デバイスの他に、例えば、青、緑、黄、赤などの光を放つＬＥＤと蛍光体層とを組み合わせたものであってもよい。ま

た、半導体発光デバイス１１が発光する光の色、大きさ、数、発光部分の形状や、半導体発光デバイス１１の配置形状なども、特に特定のものに限定されるものではない。さらに、外観形状も特に限定されるものではない。

なお、図４～図６に示したような発光装置にあっては、一種類のＬＥＤチップだけを用いた複数個の半導体発光デバイス１１を用いて構成した発光装置にすると、全く同じ駆動電圧や注入電流での各半導体発光デバイスの動作が可能になるという利点がある。また、その場合には、周囲温度などの外部要因による発光デバイスの特性変動もほぼ同一にできるようになり、電圧変化や温度変化に対する発光デバイスの発光強度や色調の変化率を少なくできるとともに、発光装置の回路構成をシンプルにできるという利点も得ることができる。

また、画素面がほぼ平坦な半導体発光デバイスを用いて発光装置を構成すると、表示面が平坦な表示装置や面発光する照明装置など、発光面全体がほぼ平坦な発光装置が得られるので、良好な画質を有する画像表示装置や、デザイン性に優れる照明装置を提供することができる。

本発明に係る発光装置は、例えば照明装置や表示装置である場合に、第１の実施形態のような構造を有する半導体発光デバイスを用いることによって、色むらを抑制した発光装置とすることができる。第１の実施形態の半導体発光デバイスは色むらが少なく、その結果として製品歩留まりが高く、安価になる。したがって、第１の実施形態の半導体発光デバイスを用いて発光装置を構成することによって、発光装置としての色むらが少なくなるだけでなく、製造コストの安価な発光装置を得ることができる。また、第１の実施形態の半導体発光デバイスは、従来のＹＡＧ系蛍光体を用いた半導体発光デバイスを凌ぐ光束を放つので、発光装置全体の光束も向上する。

なお、本明細書では、半導体発光デバイスを用いた各種表示装置（例えばＬＥＤ情報表示端末、ＬＥＤ交通信号灯、自動車のＬＥＤストップランプやＬＥＤ方向指示灯など）や各種照明装置（ＬＥＤ屋内外照明灯、車内ＬＥＤ灯、ＬＥＤ非常灯、ＬＥＤ面発光源など）を広く発光装置と定義している。

－半導体発光デバイスの製造方法に関する実施形態－

珪酸塩蛍光体の製造方法

本発明の半導体発光デバイスに用いる珪酸塩蛍光体の製造方法は、以下に説明する製造方法に限定されるものではないが、珪酸塩蛍光体は、例えば以下の方法によって製造することができる。

珪酸塩蛍光体は、例えば、

第１の処理：蛍光体原料の秤量・調合

第２の処理：蛍光体原料の混合

第３の処理：混合蛍光体原料の焼成

第４の処理：焼成物の後処理（解砕、分級、洗浄、乾燥など）

の各処理を経て得ることができる。以下、各処理の内容についてさらに詳しく説明する。

第１の処理：蛍光体原料の秤量・調合

まず、蛍光体原料を秤量・調合する。蛍光体原料としては、各種の、アルカリ土類金属化合物、珪素化合物、ユーロピウム化合物などの各種粉末を用いることができる。なお、上記アルカリ土類金属化合物の一例は、アルカリ土類金属の、炭酸塩（炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム）、硝酸塩（硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸カルシウム）、水酸化物（水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム）、酸化物（酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化カルシウム）、硫酸塩（硫酸ストロンチウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム）、蓚酸塩（蓚酸ストロンチウム、蓚酸バリウム、蓚酸カルシウム）などである。また、ハロゲン化物（塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、弗化ストロンチウム、弗化バリウム、弗化カルシウム、臭化ストロンチウム、臭化バリウム、臭化カルシウムなど）も使用可能である。また、上記珪素化合物の一例は、二酸化珪素や一酸化珪素などの酸化物であるが、窒化珪素などの非酸化物も条件によっては使用し得る。なお、蛍光体原料同士の反応性を高める目的には、“アエロジル”の商品名で知られるデグサ社（独）製の、超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素を用いることが好ましい。また、上記ユーロピウム化合物の一例は、酸化ユーロピウム、弗化ユーロピウム、塩化ユーロピウムなどである。なお、先に触れたゲルマニウムを含む蛍光体に関するゲルマニウム原料としては酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム化合物を用いること

ができる。

そして、この第１の処理においては、アルカリ土類金属元素、珪素、ユーロピウム元素などが、蛍光体中で所望の元素割合になるように、これらアルカリ土類金属化合物、珪素化合物、ユーロピウム化合物を、秤量・調合する。

なお、蛍光体原料同士の反応性を高める目的で、蛍光体原料、あるいは、蛍光体原料の仮焼成物や一次焼成物に、フラックス（融剤）を混合して用いてもよい。上記フラックスとしては、各種の、ハロゲン化物や硼素化合物を用いることができる。上記ハロゲン化物としては、弗化ストロンチウム、弗化バリウム、弗化カルシウム、弗化ユーロピウム、弗化アンモニウム、弗化リチウム、弗化ナトリウム、弗化カリウム、塩化ストロンチウム、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化ユーロピウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどがあり、硼素化合物としては、硼酸、酸化硼素、硼酸ストロンチウム、硼酸バリウム、硼酸カルシウムなどがある。なお、フラックスとして用いる化合物の、蛍光体１モルに対するモル数は、０．０００１モル以上で１モル以下の範囲、通常は０．００１モル以上で０．３モル以下の範囲にある。

第２の処理：蛍光体原料の混合

次に、上記第１の処理において秤量・調合した、所定のモル割合または重量割合の蛍光体原料を混合し、混合蛍光体原料を得る。蛍光体原料の混合には様々な手法を用いることができる。一例を上げると、乳鉢による混合、ボールミルによる混合、Ｖ字型混合機による混合、クロスローターリーミキサーによる混合、ジェットミルによる混合、攪拌機による混合などがあり、これらの混合方法は周知の技術である。また、混合方式としては、溶媒を全く用いず蛍光体原料だけを混合する乾式混合、あるいは、水や有機溶媒などの溶媒中に蛍光体原料を投入し、上記溶媒中でこれを分散させて混合する湿式混合などを用いることができる。上記有機溶媒としては、エタノール、メタノールなどを使用することができる。なお、上記湿式混合を実施した場合、一般には、蛍光体原料と溶媒からなる懸濁液から、例えばブフナー濾過器などを用いて混合蛍光体原料を濾過し、その後、乾燥機などを用いて、濾過後の混合蛍光体原料を、６０～２００℃程度の温度で数時間～数十時間乾燥して混合蛍光体原料を得る。

第３の処理：混合蛍光体原料の焼成

次に、以下の手順により、混合蛍光体原料を焼成する。焼成には電気炉やガス炉などの加熱装置を用いる。加熱装置の種類は特に限定されるものではなく、混合蛍光体原料を所望温度の所望雰囲気中で所望時間、焼成し得るものであれば使用し得る。加熱装置として電気炉を用いる場合の一例を上げると、管状雰囲気炉、雰囲気制御箱形炉、ベルトコンベア炉、ローラーハース炉、トレイプッシャ連続炉などを用いることができる。また、一般には、混合蛍光体原料を、るつぼやボートなどの焼成容器に入れ、場合によっては焼成容器に蓋をし、焼成容器と共に加熱するが、焼成容器を用いずに混合蛍光体原料だけを焼成してもよい。なお、焼成容器としては、材質が、白金、石英、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、シリコンカーバイト、窒化珪素、磁器、カーボンなどからなるものが使用可能であり、場合によってはこれらを複合して用いる。

焼成温度は８００℃以上で１６００℃以下の範囲であれば、上記珪酸塩蛍光体を製造し得る。この温度範囲よりも焼成温度が高い場合には、蛍光体粒子同士が焼結あるいは融解するので粉末状の珪酸塩蛍光体を得ることが困難になり、一方、この温度範囲よりも焼成温度が低い場合には、蛍光体から高い発光を得ることが困難になる。但し、より高い発光効率を示す粉末状の珪酸塩蛍光体を得るためには、焼成温度は、１０００℃以上で１５００℃以下の範囲が好ましく、より好ましくは１１００℃以上で１４５０℃以下の範囲、更に好ましくは１２００℃以上で１４００℃以下の範囲である。

また、焼成時間は１０分以上で１０００時間以下の範囲であれば足りるが、製造の効率向上や蛍光体の品質向上などの観点から、好ましい焼成時間は、３０分以上で５００時間以下の範囲、より好ましくは１時間以上で１００時間以下の範囲である。焼成回数については特に制限されるものではないが、蛍光体の製造効率を高める観点から、少ない回数が望ましく、１回で済ませるに越したことはない。

焼成雰囲気は、大気中、減圧雰囲気、真空雰囲気、不活性ガス雰囲気、窒素雰囲気、酸化雰囲気、還元雰囲気などのうちから任意に選択することができる。但し、発光中心としてEu^{2+}イオンを蛍光体中に形成させる必要があるために、焼

成の最終的段階または最終に近い段階では、少なくともＥｕ$^{2+}$イオンを蛍光体中に形成させうる雰囲気中で焼成する必要が有る。この雰囲気としては、装置が簡便で安価に済む理由や、ガスや材料の取り扱いが容易な理由から、窒素・水素の混合ガスや一酸化炭素による還元雰囲気、特に、窒素・水素の混合ガス雰囲気を用いることが好ましい。なお、窒素・水素混合ガス雰囲気に限定して説明すると、最小限の還元力の確保とガスの安全性確保の両観点から、水素濃度は０．１％以上で１０％以下の範囲、特に、１％以上で５％以下の範囲が良い。なお、混合蛍光体同士の反応を高める目的で、あらかじめ４００℃～１４００℃の大気中などで仮焼成をしておくこともよい。

第４の処理：焼成物の後処理

最後に、上記焼成によって得られた焼成物（蛍光体）に後処理を施して珪酸塩蛍光体を得る。後処理は、主に、解砕工程（ほぐして粉末状にする工程をいう）、分級工程、洗浄工程、乾燥工程を含んでいる。

粉砕工程では、上記焼成によって得られた焼成直後の蛍光体（粒子の凝集体）を粒子状に砕く。なお、焼成物の解砕には様々な手法を用いることができる。一例を上げると、乳鉢による解砕、ボールミルによる解砕、Ｖ字型混合機を利用した解砕、クロスロータリーミキサーを利用した解砕、ジェットミルによる解砕、クラッシャー、モーターグラインダー、振動カップミル、ディスクミル、ロータースピードミル、カッティングミル、ハンマーミルによる解砕などがある。また、解砕方式としては、溶媒を全く用いず焼成物を解砕する乾式解砕、あるいは、水や有機溶媒などの溶媒中に焼成物を投入し、上記溶媒中でこれを解砕する湿式解砕を用いることができる。上記有機溶媒としては、エタノール、メタノールなどが使用できる。

分級工程では、上記解砕によって得られた蛍光体粒子の集合体を、所定の粒度分布を持つ粒子集合体にする。分級には様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、篩いによる分級や、水あるいはアルコールなどの溶媒中における蛍光体粒子の沈降現象を利用した分級手法などがある。なお、篩による分級では、５０～１０００メッシュ程度の篩を用いて分級すると半導体発光デバイスへの適用に適する上記範囲（第１の実施形態で説明した範囲）内の中心粒径を有する

珪酸塩蛍光体を得ることができる。また、分級方式としても、溶媒を全く用いない乾式分級、あるいは、水や有機溶媒などの溶媒中に解砕物を投入し、上記溶媒とともにこれを分級する湿式分級を用いることができる。シャープな粒度分布を得る目的で、これら複数の分級手法を用いる場合もある。

洗浄工程では、主に、上記焼成後に焼成物中に含まれる残留フラックス成分や、解砕あるいは分級工程中に製造物中に混入した微粒子を除去する。洗浄にも様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、酸による洗浄、アルカリによる洗浄、蒸留水や純水などの水による洗浄、エタノールやメタノールなどの有機溶媒による洗浄などがあり、解砕あるいは分級後の蛍光体粒子を、蛍光体材料の種類や組成に応じて適宜選択した溶媒を用いて洗浄する。なお、解砕あるいは分級工程を湿式にして、これらの工程が洗浄工程を兼ねるようにしてもよい。また、製造する蛍光体の種類によっては、洗浄工程を省略することもあり得る。

乾燥工程では、解砕工程、分級工程、洗浄工程を経て得られる蛍光体粒子の集合体を加熱し、これに多量または少量含まれる水や有機溶媒などの溶媒を蒸発、乾燥させて、最終製品または最終製品に近い蛍光体粒子の集合体を得る。乾燥にも様々な手法を用いることができるが、一例を上げると、恒温乾燥機や真空乾燥機による乾燥である。なお、恒温乾燥機を用いる場合では、６０～３００℃程度の範囲内の温度で、３０分～１００時間程度乾燥させる。また、製造する蛍光体の種類によっては、洗浄工程と共に乾燥工程を省略することもあり得る。

なお、上記の解砕工程、分級工程、洗浄工程及び乾燥工程の組み合わせ方や、順序、回数などは、蛍光体の種類や目的に応じて、臨機応変に決定することができる。

－珪酸塩蛍光体の製造方法の具体例－

以下、珪酸塩蛍光体の製造方法の具体例を、フラックスの効果を交え、実験データを用いて説明する。

図１１は、珪酸塩蛍光体の一次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）及び二次焼成後の発光強度（主発光ピーク強度）を一次焼成温度の関数として示す図である。同図に示す一次焼成後の発光強度は、$(Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ の蛍光体組成となるように調合した蛍光体原料を、室温から１４００℃の

還元雰囲気（窒素水素混合ガス）中で２時間焼成（一次焼成）して得られた一次焼成物のデータである。また、同図に示す二次焼成後の発光強度は、フラックスとしての塩化バリウム（$BaCl_2$）を、上記一次焼成物に、$(Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 珪酸塩蛍光体：$BaCl_2$＝１ｍｏｌ：０．１ｍｏｌとなる割合に秤量して添加し、十分混合した後、１４００℃の還元雰囲気中で２時間焼成（二次焼成）して得られた二次焼成物のデータである。同図に示す一次焼成物の発光強度は、参考のために示したものである。この珪酸塩蛍光体は、このように、一次焼成（但し、省略することもできる）、フラックス添加・混合、二次焼成の焼成手順を経て製造することが可能である。

なお、一次焼成物のＸ線回折パターンから、少なくとも８００℃以上の一次焼成温度で焼成した一次焼成物中には、斜方晶系の結晶構造を有する $(Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 珪酸塩蛍光体が存在することが確認されている。また、１０００℃、１２００℃、１４００℃の一次焼成温度での焼成によって得られた一次焼成物は、斜方晶系の結晶構造を有し、ほぼ単一結晶相である珪酸塩蛍光体であることも確認している。

また、二次焼成物のＸ線回折パターンから、一次焼成温度に関係なく、全ての二次焼成物が、斜方晶系の結晶構造を有する $(Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 珪酸塩蛍光体であることを確認している。すなわち、図１１は、フラックスを用いなくとも、８００～１４００℃の一次焼成によって、珪酸塩蛍光体を得ることができ、室温（一次焼成なし）～１４００℃の温度で焼成した一次焼成物にフラックスを添加混合して再焼成（二次焼成）すると、さらに発光強度の強い（フラックスを用いない場合の約１．４～１．６倍）珪酸塩蛍光体を得ることができることを示している。

－半導体発光デバイスの製造方法の第１の具体例－

次に、本発明の半導体発光デバイスの製造方法の具体例について図面を参照しながら説明する。第１の具体例として、トランスファー工法による白色発光の半導体発光デバイスの製造方法及び製造装置について説明する。図１２（ａ）～（ｄ）は、第１の具体例における半導体発光デバイスの製造工程を示す断面図である。

まず、図１２（ａ）に示す青色ＬＥＤである青色発光半導体チップ１０１を準備する。この青色発光半導体チップ１０１は、例えば、ＧａＮなどを用いた４５０ｎｍ～５６０ｎｍの範囲に発光スペクトルのピークを有する青色ＬＥＤであり、主面上にアノード１０１ａとカソード１０１ｂとを有している。

そして、図１２（ｂ）に示す工程で、青色発光半導体チップ１０１をツェナーダイオード１０２上にフリップチップ接続法により搭載し固定する。この際、青色発光半導体素子１０１とツェナーダイオード１０２とを互いに電気的に接続する。具体的には、青色発光半導体チップ１０１のアノード１０１ａとツェナーダイオードのカソード１０２ｂとを互いに電気的に接続し、青色発光半導体チップ１０１のカソード１０１ｂとツェナーダイオード１０２のアノード１０２ａとを互いに電気的に接続する。

つぎに、図１２（ｃ）に示す工程で、青色発光半導体チップ１０１が固定されたツェナーダイオード１０２を基板１０３上に搭載し固定する。この際、基板１０３上へ銀ペーストなどの接着材料を用いてツェナーダイオード１０２を基板１０３上に固定する。なお、この際の接着材料としてはハンダなどの他の接着材料でもよい。

その後、ツェナーダイオード１０２のアノード１０２ａを基板１０３に設けられた所定の電極端子１０４に接続する。本実施形態においては、この接続には金ワイヤー１０５を用いてアノード１０２ａを電極端子１０４に接続している。これにより、青色発光半導体チップ１０１のカソード１０１ｂが基板１０３の電極端子１０４に電気的に接続される。なお、ツェナーダイオード１０２のカソード１０２ｂを基板１０３に設けられた電極端子１０４に接続してもよいし、ツェナーダイオード１０２のアノード１０２ａ及びカソード１０２ｂを基板１０３に設けられた個別の電極端子１０４に接続してもよい。

つぎに、図１２（ｄ）に示す工程で、青色発光半導体チップ１０１（青色ＬＥＤ）から発する光が通過するように、蛍光体粒子を有する樹脂を形成する。具体的には、基板１０３を所定の型１０７内に配置し、封止樹脂をこの型１０７に流し込む。一般には、多数の型１０７を有する封止装置を用いて、白色の光を放つ多数の半導体発光デバイスを一度に形成する。ここで、封止樹脂としては、エポ

キシ樹脂１０６の中に蛍光体粒子１０８を分散させたものを用いる。この後、白色の光を放つ半導体発光デバイスを型１０７から分離する。エポキシ樹脂は日東電工社製ＮＴＴ８５０６のエポキシ樹脂を使用した。この後、エポキシ樹脂を硬化させる。

図１３（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、第１の具体例の製造工程によって形成された半導体発光デバイスの上面図及び断面図である。ただし、図１３（ａ）においては、エポキシ樹脂１０６及び蛍光体粒子１０８を透明体として扱っている。図１３（ａ），（ｂ）に示すように、基板１０３上に、ツェナーダイオード１０２を介して搭載された青色発光半導体チップ（青色ＬＥＤ１０１）と、エポキシ樹脂１０６中に蛍光体粒子（黄色蛍光体粒子）１０８が比較的均一に分散して存在している蛍光体層１０９を有する半導体発光デバイスが得られる。

以上、トランスファー工法による白色発光半導体デバイスの製造方法としては、青色発光素子である青色ＬＥＤ１０１をツェナーダイオード１０２（基板）に接続する工程と、青色ＬＥＤ１０１から発する光が通過するように蛍光体粒子１０８と樹脂１０６とを設ける工程とを有している。

さらに、詳細には、図４９に示すように、ツェナーダイオード１０２を複数有するウエハ１０９上に青色発光素子である青色ＬＥＤを各々のツェナーダイオードに接続する工程と、青色ＬＥＤから発する光が通過するように蛍光体を有する樹脂を設ける工程と、ツェナーダイオードを各々分離する工程とをしている。

このような製造方法により、青色ＬＥＤと、青色ＬＥＤに電気的に接続されるツェナーダイオード（基板）と、青色ＬＥＤから発する光が通過するよう設けられた蛍光体粒子が樹脂中に分散された蛍光体層とを有する白色発光の半導体発光デバイスを製造することができる。

なお、ツェナーダイオードがなく、青色ＬＥＤと、青色ＬＥＤから発する光が通過するように蛍光体粒子を樹脂中に分散してなる蛍光体層とを有する白色発光の半導体発光デバイスを製造することもできる。

なお、本具体例における青色ＬＥＤを構成する材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体がある。蛍光体材料としては上述した第１の実施形態において述べた蛍光体を用いることができ、特に、珪

酸塩蛍光体を選択することが望ましい。

－半導体発光デバイスの製造方法の第２の具体例－

第２の具体例として、砲弾型の白色発光の半導体発光デバイスの製造方法及び製造装置について説明する。図１４（ａ）～（ｃ）は、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。図１５（ａ），（ｂ）は、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち後半部分を示す断面図である。

まず、図１４（ａ）に示す工程で、青色ＬＥＤ１０１を台１１０（リードフレーム）上に搭載し固定する。この台１１０は青色発光半導体素子１０１を配置するための凹部１１１と凹部１１１に接続された端子１１２と、凹部１１１に接続されない端子１１３とを有する。実際には、端子１１２と端子１１３とはこれら端子が離れるのを防止するために端子と同じ金属で凹部１１１の反対側で接続されているが、後の工程でこの接続は切断される。また、端子１１２は凹部１１１に接続されていなくてもよい。ここで、図１４(ａ)に示すように、青色ＬＥＤ１０１は凹部１１１の底面上に配置され、銀ペーストなどの接着材料を用いて端子１１２に固定される。なお、この際の接着材料としてはハンダなどの他の接着材料でもよい。

この後、図１４（ｂ）に示す工程で、青色ＬＥＤ１０１のアノード及びカソードと端子１１２ｃ，１１３とをそれぞれ金ワイヤー１１４により電気的に接続する。

つぎに、図１４（ｃ）に示す工程で、凹部１１１に、蛍光体粒子１１６と樹脂１１５との混合体を台１１０の凹部１１１内に流し込む。ここで、樹脂１１５にはエポキシ樹脂を用い、このエポキシ樹脂中に蛍光体粒子１１６が分散している。そして、このエポキシ樹脂を加熱温度１１５℃，加熱時間１２時間の条件、又は加熱温度１２０℃，加熱時間５時間の条件で硬化する。これにより、蛍光体粒子１１６が樹脂１１５中に分散した蛍光体層１１９を形成する。この第２の具体例では、エポキシ樹脂としてファインポリマーズ社製のエポキシ樹脂を使用した。なお、凹部１１１内に流し込まれる樹脂１１５として、熱による硬化を要しない樹脂材料、例えば紫外線照射により硬化するエポキシ樹脂（油化セル社製ＹＬ

６６６３）や、硬化剤により硬化する樹脂材料を用いると、加熱の際における樹脂１１５の軟化を抑制することができる。したがって、樹脂１１５の硬化の前に樹脂１１５が軟化することに起因する，蛍光体粒子１１６の沈降の促進という現象を妨げることができる。従って、熱による硬化を要しない樹脂材料を用いることにより、樹脂１１５中の蛍光体１１６の分散性をより均一にすることができる。

この後、　図１５（ａ）に示す工程で、この台１１０を所定の型１１７に反転させて配置し、封止のための樹脂１１８をこの型１１７に流し込む。ここで、封止のための樹脂１１８にはエポキシ樹脂をもちいた。なお、この封止のための樹脂１１８は、白色発光デバイスの信頼性の観点から熱により硬化するエポキシ樹脂を用いるのが望ましい。しかしながら、熱により硬化しない樹脂を用いることも可能である。

この後、樹脂を硬化させることにより、図１５（ｂ）に示すような砲弾型の白色発光の半導体発光デバイスが得られる。すなわち、蛍光体粒子１１６が樹脂１１５中で分散した蛍光体層１１９を有し、第１の実施形態で説明したような色調の良好な白色光を放つ砲弾型半導体発光デバイスが得られる。

ここで、青色ＬＥＤ１０１を設置する台１１０は断面が凹形状であればよい。したがって、台１１０は、青色ＬＥＤを接地するための設置部１１２ａ（ここでは凹部の底面）と、設置部１１２ａを囲む側部１１２ｂと、端子１１２ｃ，１１３とを備え、設置部１１２ａと側部１１２ｂとで構成された空間（凹部１１１）に蛍光体層を設けることが可能な構造を有している。凹部１１１の形状は、一方の底面が開放された円柱、多角柱や、底面が開放された円錐、多角錐や、更に、上面又は下面が開放された円錐台、多角錐台のいずれでもよい。

このように、側部１１２ｂが、設置部１１２ａ（底面）に設置された青色ＬＥＤ１０１が発する光を反射する構成とすることにより、半導体発光デバイス全体の外部光取出効率を向上することができる。

また、蛍光体粒子１１６が分散された樹脂１１５を、凹部１１１の側部の高さより低い位置まで充填すること、つまり蛍光体層１１９が凹部１１１の上端に達していないことが望ましい。これは、凹部１１１の形状が、円柱、多角柱、円錐

、多角錐、円錐台、多角錐台のいずれの場合にも、共通することである。これにより、白色発光の半導体発光デバイスを複数個設け、各々の半導体発光デバイスからの発光を利用する場合、ある半導体発光デバイスと、それに隣接する半導体発光デバイスとの間において、一方が発した青色光が他方の半導体発光デバイスの樹脂中の蛍光体粒子を励起し、クロストークを起すという不具合を解消することができる。特に、この青色発光半導体素子の青色光とこの青色光によって励起された蛍光体の黄色光により白色光を発する素子においては、青色光が外部にも放たれる構造となっているので、このようなクロストークの問題は重大となるが、蛍光体層１１９が、凹部１１１の側部１１２ｂの高さより低いことにより、このようなクロストークを解消できる。

以上のように、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造方法は、青色ＬＥＤ１０１を設置部１１２ａに接地する工程(又は手段)と、青色ＬＥＤから発する光が通過するように、蛍光体粒子１１６と樹脂１１５との混合体からなる蛍光体層１１９を形成する工程（又は手段）とを有する製造方法（又は製造装置）である。

さらに詳細には、上記樹脂を設ける工程（又は手段）は、設置部１１２ａと側部１１２ｂとの間に形成される凹部１１１に、

設ける工程（又は手段）とを有する製造方法（又は製造装置）である。更に詳細には、上記青色発光ダイオードを設置部に設ける工程(又は手段)と、上記青色発光ダイオードから発する光が通過するように蛍光体を有する第１の樹脂を設ける工程（又は手段）と、上記青色発光ダイオードから発する光が通過するように蛍光体を有さない第２の樹脂を設ける工程（又は手段）とを有する製造方法（又は製造装置）である。ここで、第１の樹脂には熱により硬化しない樹脂を、第２の樹脂には熱により硬化する樹脂を選択することが望ましい。

なお、青色ＬＥＤを構成する材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体を用いることができる。蛍光体材料としては、第１の実施形態で説明した材料を用いることができ、特に、珪酸塩蛍光体を選択することが望ましい。

本具体例では、樹脂１２５としてエポキシ樹脂を用いたが、シリコン樹脂など他の樹脂を用いてもよい。

また、青色ＬＥＤのアノード及びカソードと各端子との間の電気的接続は、金ワイヤーにより行なったが、ワイヤーとしては電気的接続ができる材料であれば良く。例えば、アルミワイヤーなどを用いてもよい。

－半導体発光デバイスの製造方法の第３の具体例－

第３の具体例として、サイドビュー型の白色発光の半導体発光デバイスの製造方法及び製造装置について説明する。図１６（ａ）～（ｃ）は、第３の具体例における半導体発光デバイスの製造工程のうち前半部分を示す断面図である。

まず、図１６（ａ）に示す工程で、青色ＬＥＤ１０１を筐体１２０上に搭載し固定する。この筐体１２０は、青色ＬＥＤ１０１を配置するための基部１２０と、側部１２１と、凹部１２８の底面上から筐体１２０の側部１２１を貫通して外方に取り出された外部接続端子１２２，１２３とを有する。ここで、図１６（ａ）に示すように、青色ＬＥＤ１０１は凹部１２８の底面に設置され銀ペーストなどの接着材料を用いて固定される。なお、この際の接着材料としてはハンダなどの他の接着材料でもよい。

この後、図１６（ｂ）に示す工程で、青色ＬＥＤ１０１のアノード及びカソードと、端子１２２，１２３とを、それぞれ金ワイヤー１２４により電気的に接続する。

つぎに、図１６（ｃ）に示す工程で、樹脂１２５及び蛍光体粒子１２６の混合体を筐体１２０の凹部１２８内に流し込む。この具体例では、樹脂１２５としてエポキシ樹脂を用い、このエポキシ樹脂の中に蛍光体粒子１２６を分散させている。そして、このエポキシ樹脂を加熱温度１１５℃，加熱時間１２時間の条件、又は加熱温度１２０℃，加熱時間５時間の条件で硬化する。これにより、蛍光体粒子１１６が樹脂１１５中に分散した蛍光体層１１９を形成する。この第２の具体例では、エポキシ樹脂としてファインポリマーズ社製のエポキシ樹脂を使用した。なお、凹部１２８内に流し込まれる樹脂１２５として、熱による硬化を要しない樹脂材料、例えば紫外線照射により硬化するエポキシ樹脂（油化セル社製ＹＬ６６６３）や、硬化剤により硬化する樹脂材料を用いると、加熱の際における

樹脂１２５の軟化を抑制することができる。したがって、樹脂１２５の硬化の前に樹脂１２５が軟化することに起因する，蛍光体粒子１２６の沈降の促進という現象を妨げることができる。従って、熱による硬化を要しない樹脂材料を用いることにより、樹脂１２５中の蛍光体１２６の分散性をより均一にすることができる。

この後、樹脂を硬化させることにより、図１６（ｃ）に示すようなサイドビュー型の白色発光の半導体発光デバイスが得られる。すなわち、蛍光体粒子１２６が樹脂１２５中で分散した蛍光体層１２９を有し、第１の実施形態で説明したような色調の良好な白色光を放つ砲弾型半導体発光デバイスが得られる。

ここで、青色ＬＥＤ１０１を設置する筐体１２０は断面が凹形状であればよい。したがって、筐体１２０は、青色ＬＥＤを接地するための基部１２０と、基部１２０上で凹部１２８を囲む側部１２１と、外部接続端子１２２，１２３とを備え、基部１２０と側部１２１とで構成された空間（凹部１２８）に蛍光体層を設けることが可能な構造を有している。凹部１２８の形状は、一方の底面が開放された円柱、多角柱や、底面が開放された円錐、多角錐や、更に、上面又は下面が開放された円錐台、多角錐台のいずれでもよい。

このように、側部１２１が、基部１２０に設置された青色ＬＥＤ１０１が発する光を反射する反射板として機能する構成とすることにより、半導体発光デバイス全体の外部光取出効率を向上することができる。

また、蛍光体粒子１２６が分散された樹脂１２５を、側部１２１（凹部の側壁）の高さより低い位置まで充填すること、つまり蛍光体層１２９が凹部１１１の上端に達していないことが望ましい。これは、凹部１２８の形状が、円柱、多角柱、円錐、多角錐、円錐台、多角錐台などのいずれの場合にも共通することである。これにより、白色発光の半導体発光デバイスを複数個設け、各々の半導体発光デバイスからの発光を利用する場合、ある半導体発光デバイスと、それに隣接する半導体発光デバイスとの間において、一方が発した青色光が他方の半導体発光デバイスの樹脂中の蛍光体粒子を励起し、クロストークを起すという不具合を解消することができる。特に、この青色発光半導体素子の青色光とこの青色光によって励起された蛍光体の黄色光により白色光を発する素子においては、青色光

が外部にも放たれる構造となっているので、このようなクロストークの問題は重大となるが、蛍光体層１２９が、側部１２１の高さより低いことにより、このようなクロストークを解消できる。

以上のように、第２の具体例における半導体発光デバイスの製造方法は、青色ＬＥＤ１０１（青色発光素子）を基部１２０に設置する工程と、青色ＬＥＤから発する光が通過するように、蛍光体粒子１１６と樹脂１１５との混合体からなる蛍光体層１１９を形成する工程とを有する製造方法である。

さらに、詳細には、青色発光素子を基部に設置する工程と、青色発光素子から発する光が通過するように、蛍光体層を設ける工程と、上記青色発光ダイオードから発する光が通過するように蛍光体を有していない透過性樹脂を設ける工程とを有する製造方法である。ここで、蛍光体層を構成する樹脂には熱により硬化しない樹脂を、蛍光体を有していない樹脂には熱により硬化する樹脂を選択することが望ましい。

なお、青色ＬＥＤを構成する材料としては、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体、酸化亜鉛半導体を用いることができる。蛍光体材料としては、第１の実施形態で説明した材料を用いることができ、特に、珪酸塩蛍光体を選択することが望ましい。

本具体例では、樹脂１２５としてエポキシ樹脂を用いたが、シリコン樹脂など他の樹脂を用いてもよい。

また、青色ＬＥＤのアノード及びカソードと各端子との間の電気的接続は、金ワイヤーにより行なったが、ワイヤーとしては電気的接続ができる材料であれば良く。例えば、アルミワイヤーなどを用いてもよい。

ここで、上記各具体例に係る半導体発光装置の製造工程において、蛍光体粒子は樹脂中でできるだけ均一に分散していることが望ましい。そこで、半導体発光デバイスの製造工程において、蛍光体粒子を樹脂中で均一に分散させるための具体例について、以下に説明する。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第１の具体例－

第１の具体例では、樹脂の硬化中に振動を加える方法及び装置について説明する。図１７（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの製造工程で超音波振動を加

える２つの方法をそれぞれ示す平面図である。すなわち、図１７（ａ）に示すように、超音波振動層１３０（ＫＡＩＪＯＤＥＮＮＫＩ社製）中に型１０７を設置して、樹脂１０６を硬化させている間、型１０７全体に振動を加えることにより樹脂１０６中に蛍光体粒子１０８を均一に分散させることができる。また、図１７（ｂ）に示すように、振動付加手段１３１（超音波ホーンなど）により型１０７に直接振動を加えてもよい。例えば樹脂１０６と蛍光体粒子１０８との比重差が大きいために、図２１（ｂ）に示すごとく、蛍光体層１０９中で樹脂１０６の底部に蛍光体粒子１０８が沈降していたとしても、図１７（ａ），（ｂ）に示すように、型１０７を振動させることにより、蛍光体粒子１０８及び樹脂１０６が振動して図２１（ｄ）に示すように、樹脂１０６中に蛍光体粒子１０８が均一に分散するようになる。

図１８（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの製造方法の第１の具体例（砲弾型半導体発光デバイスの製造方法）における超音波振動を加える２つの方法をそれぞれ示す平面図であって、図１５（ｂ）に示す工程で、超音波振動を加える際の状態を示している。すなわち、図１８（ａ）に示すように、超音波振動層１３０（ＫＡＩＪＯＤＥＮＮＫＩ社製）中に型１１７を設置して、樹脂１１５を硬化させている間、型１１７全体に振動を加えることにより樹脂１１５中に蛍光体粒子１１６を均一に分散させることができる。また、図１８（ｂ）に示すように、振動付加手段１３１（超音波ホーンなど）により型１１７に直接振動を加えてもよい。例えば樹脂１１５と蛍光体粒子１１６との比重差が大きいために、図２１（ａ）に示すごとく、蛍光体層１１９中で樹脂１１５の底部に蛍光体粒子１１６が沈降していたとしても、図１８（ａ），（ｂ）に示すように、型１１７を振動させることにより、蛍光体粒子１１６及び樹脂１１５が振動して図２１（ｃ）に示すように、樹脂１１５中に蛍光体粒子１１６が均一に分散するようになる。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第３の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図１６（ｃ）に示す工程で、超音波振動装置１３０又は超音波付加手段１３１を使用することができる。その場合にも、例えば樹脂１２５と蛍光体粒子１２６との比重差が大きいために、蛍光体層１２９中で樹脂１２５の底部に蛍光体粒子１２６が沈降していたとしても、蛍光体粒子１２６

及び樹脂１２５を振動させることにより、樹脂１２５中に蛍光体粒子１２６が均一に分散するようになる。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第２の具体例－

第２の具体例では、樹脂の硬化中に型を上下反転させる方法及び装置について説明する。図１９（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの製造工程中において型を上下反転させる方法を示す平面図であって、型を上下反転させる際の状態を示している。すなわち、図１９（ａ）に示すように、回転軸１４１と回転軸１４１を回転させる駆動モータ（図示せず）とを有する反転手段を用い、型１０７に回転軸１４１を取り付けて、樹脂１０６を硬化させている間、型１０７全体を図１９（ａ）に示す正常位置と図１９（ｂ）に示す反転位置との間で繰り返し上下反転させることにより、樹脂１０６中に蛍光体粒子１０８を均一に分散させることができる。例えば樹脂１０６と蛍光体粒子１０８との比重差が大きいために、図２１（ｂ）に示すごとく、蛍光体層１０９中で樹脂１０６の底部に蛍光体粒子１０８が沈降していたとしても、図１９（ａ），（ｂ）に示すように、型１０７を上下反転させることにより、蛍光体粒子１０６及び樹脂１０６が移動して図２１（ｄ）に示すように、樹脂１０６中に蛍光体粒子１０８が均一に分散するようになる。

ここで、型１０７を反転させる回数は多ければ多いほど樹脂１０６中の蛍光体粒子１０８の分散性がよくなる。また、樹脂は最初の１時間で全体の約９０％が硬化するため、この１時間内に型１０７すなわち樹脂１０６を上下反転させることが望ましい.

図２０（ａ），（ｂ）は、半導体発光デバイスの第２の具体例に係る製造工程中の図１５（ａ）に示す工程で、型を上下反転させる際の状態を示している。すなわち、図２０（ａ）に示すように、回転軸１４１と回転軸１４１を回転させる駆動モータ（図示せず）とを有する反転手段を用い、型１１７に回転軸１４１を取り付けて、樹脂１１５を硬化させている間、型１１７全体を図２０（ａ）に示す正常位置と図２０（ｂ）に示す反転位置との間で繰り返し上下反転させることにより、樹脂１１５中に蛍光体粒子１１６を均一に分散させることができる。例えば樹脂１１５と蛍光体粒子１１６との比重差が大きいために、図２１（ａ）に

示すごとく、蛍光体層１１９中で樹脂１１５の底部に蛍光体粒子１１６が沈降していたとしても、図１８（ａ），（ｂ）に示すように、型１１７を上下反転させることにより、蛍光体粒子１１６及び樹脂１１５が移動して図２１（ｃ）に示すように、樹脂１１５中に蛍光体粒子１１６が均一に分散するようになる。

この場合にも、型１１７を反転させる回数は多ければ多いほど樹脂１１５中の蛍光体粒子１１６の分散性がよくなる。また、樹脂は最初の１時間で全体の約９０％が硬化するため、この１時間内に型１１７すなわち樹脂１１５を上下反転させることが望ましい.

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第３の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図１６（ｃ）に示す工程で、反転手段を使用することができる。その場合にも、例えば樹脂１２５と蛍光体粒子１２６との比重差が大きいために、蛍光体層１２９中で樹脂１２５の底部に蛍光体粒子１２６が沈降していたとしても、蛍光体粒子１２６及び樹脂１２５を上下反転させることにより、樹脂１２５中に蛍光体粒子１２６が均一に分散するようになる。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第３の具体例－

第３の具体例では、樹脂を凹部や型に充填した後硬化させる処理を複数回に分けて行なう方法について説明する。

この具体例では、例えば半導体発光デバイスの製造方法の第１の具体例（トランスファー工法）の図１２（ｄ）に示す工程において、蛍光体粒子１０８を含む樹脂１０６を全量の１／３ずつ型１０７に充填し、加熱時間を５時間とし、加熱温度を１２０℃として樹脂１０６を硬化させる。この処理を３回繰り返すことにより、型１０７に蛍光体層１０９を形成する。

このように、樹脂の充填・硬化を複数回に分けて行なうことにより、図２１（ｂ）に示すごとく蛍光体層１０９中で樹脂１０６の底部に蛍光体粒子１０８が沈降することがなく、樹脂１０６中に蛍光体粒子１０８が比較的均一に分散するようになる。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第２の具体例（砲弾型半導体発光デバイスの製造方法）の図１４（ｃ）に示す工程、又は半導体発光デバイスの製造方法の第３の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図１６

（ｃ）に示す工程で、型又は凹部への樹脂の充填・硬化を複数回行なうことにより、樹脂中に蛍光体粒子が比較的均一に分散するようになる。

ここで、型や凹部に樹脂を充填・硬化する回数を多くするほど樹脂中の蛍光体粒子の分散性がよくなる。ただし、その回数を多くすれば製造時間が長くなるため５回以下の回数であることが望ましく、特に、３回程度がもっとも望ましい。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第４の具体例－

第４の具体例では、蛍光体層を形成する際に高粘度の樹脂を使用する方法について説明する。

この具体例では、例えば半導体発光デバイスの製造工程（例えば図１７（ｃ）に示す工程）において、蛍光体粒子１０８を含む樹脂１０６の粘度を高い粘度とすることにより、樹脂１０６の硬化中に蛍光体粒子１０８が沈降しないようにすることができる。この具体例では、樹脂１０６の粘度として蛍光体粒子１０８が沈降しない程度の粘度とする。好ましくは、１Ｐａ・Ｓ以上で１００Ｐａ・Ｓ以下の範囲内の粘度である。

このように、高粘度の樹脂を用いることにより、図２１（ｂ）に示すごとく蛍光体層１０９中で樹脂１０６の底部に蛍光体粒子１０８が沈降することがなく、樹脂１０６中に蛍光体粒子１０８が比較的均一に分散するようになる。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第２の具体例（砲弾型半導体発光デバイスの製造方法）の図１４（ｃ）に示す工程、又は半導体発光デバイスの製造方法の第３の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図１６（ｃ）に示す工程で、高粘度の樹脂を用いることにより、樹脂中に蛍光体粒子が比較的均一に分散するようになる。

－蛍光体粒子を均一に分散させるための第５の具体例－

第５の具体例では、蛍光体層を形成する際に硬化のために加熱を必要としない樹脂を使用する方法について説明する。

この具体例では、例えば半導体発光デバイスの製造工程（例えば、図１２（ｄ）に示す工程）において、蛍光体粒子１０８を含む樹脂１０６として、紫外線により硬化する樹脂（油化セル社製ＹＬ６６６３）（以下、紫外線硬化型樹脂という。）を用いる。また、樹脂１０６として樹脂硬化剤により硬化する樹脂以下、

二液硬化樹脂という。）を用いてもよい。

その結果、熱による硬化する樹脂では、硬化の前に樹脂の粘度が低下する時期があるために、蛍光体粒子１０８の若干の沈降が見られるのに対し、熱による硬化を行なわない紫外線硬化型樹脂や二液硬化樹脂を用いると、蛍光体粒子１０８が比較的均一に樹脂１０６中で分散していることが知見された。

同様に、半導体発光デバイスの製造方法の第２の具体例（砲弾型半導体発光デバイスの製造方法）の図１４（ｃ）に示す工程、又は半導体発光デバイスの製造方法の第３の具体例（サイドビュー型半導体発光デバイスの製造方法）の図１６（ｃ）に示す工程で、熱による硬化を行なわない紫外線硬化型樹脂や二液硬化樹脂を用いることにより、樹脂中に蛍光体粒子が比較的均一に分散するようになる。

そして、上記第１～第５の具体例のように、蛍光体粒子をより均一に樹脂中に分散させる工程又は手段を設けることにより、下記のような効果を得ることができる。蛍光体粒子を均一に、特に、樹脂中で縦方向に均一に分散させることにより、蛍光体粒子が偏って存在する場合に比べ、青色ＬＥＤが発する青色光（４５０ｎｍ～５６０ｎｍの間に発光スペクトルのピークを有する光）が偏って存在する蛍光体粒子に過度に封じ込められることなく外部に取り出すことができ、適当な白色光を得ることができる。

また、蛍光体粒子が発する蛍光自体も、偏って存在する蛍光体粒子に過度に封じ込められるようなことがなく、外部に取り出すことが可能となる。

さらに、蛍光体粒子が樹脂中で偏って存在する場合、特に図２１（ａ），（ｃ）に示すように、蛍光体が基板１０３上に沈降してしまった場合に比して、同じ青色ＬＥＤを用いた場合において１０％程度少ない蛍光体量でも同じ色温度の白色発光半導体素子ができるとともに、同じ色温度で輝度、強度を増加させることもできる。

なお、上記第１～第５の具体例の工程又は手段は、単独でも効果を得られるが二以上を行うことにより更なる相乗効果が得られる。

－蛍光体層の攪拌に関する具体例－

図２２は、半導体発光デバイスのキャビティ内に珪酸塩蛍光体を含む蛍光体ペ

ーストを流し込む際に用いられる蛍光体ペースト吐出装置の好ましい具体例を示す断面図である。図２２において、２００は原料タンク、２０１はヘッド、ＣＡは半導体発光デバイスのキャビティ、２０４はポンプ、２０５は分散ノズル、２０６は蛍光体ペースト、２０７は蛍光体ペースト２０６中に含まれる蛍光体粒子、２０８は蛍光体ペースト２０６中の樹脂である。ヘッド２０１は、例えば、原料タンク２００から移動してきた蛍光体ペースト２０６を貯えるタンク室２０２と、蛍光体ペースト２０６をキャビティＣＡに噴出するノズル２０３と、タンク室２０２内に配置された金属球Ｓとを備えている。原料タンク２００に貯えられた蛍光体ペーストは、循環ポンプ２０４の加圧によってタンク室２０２に供給されて、ノズル２０３からキャビティＣＡに連続的に噴出される。

原料タンク２００内やタンク室２０２に貯えられた蛍光体ペースト２０６は、時間の経過にしたがって蛍光体粒子２０７が凝集し、蛍光体粒子２０７の凝集物が形成される傾向がある。蛍光体粒子２０７の凝集物が形成されると、ノズル２０３の目詰まりが発生したり、噴出される蛍光体ペースト２０６中の蛍光体粒子２０７の濃度が変化してしまい、キャビティＣＡ内で蛍光体粒子２０７を均一に分散させることが困難になる場合がある。そこで、本具体例の蛍光体ペースト吐出装置では、原料タンク２００，タンク室２０２に貯えられた蛍光体ペースト２０７を攪拌させることによって、蛍光体粒子２０７の凝集物の形成を抑制するようになっている。図２２に示す例では、原料タンク２００やタンク室２０２に金属球Ｓが入っており、金属球Ｓを磁力によってタンク内で移動させることによって蛍光体ペースト２０７を攪拌することが可能になっている。これにより、原料タンク２００やタンク室２０２内での蛍光体の凝集が抑制される。

なお、原料タンク２００やタンク室２０２内の蛍光体ペースト２０７の攪拌方法は、図２２に示すような金属球Ｓを用いる方法に限定されず、タンク室等の内部において蛍光体ペースト２０７の濃度分布の変化をできるだけ抑制する方法であれば、多の方法を採用することができる。例えば、タンク室２０２に振動を与えてもいいし、タンク室２０２に攪拌部材を付設しておくだけでもよい。また、原料タンク２００内にフィルタを設置しておき、原料タンク２００内にフィルタを介して蛍光体ペースト２０６を供給することによって、凝集物を解体すること

ができるようになる。

さらに、本具体例の蛍光体ペースト吐出装置には、蛍光体ペースト２０６の流速を制御する分散ノズル２０５が設けられている。蛍光体ペースト２０６が分散ノズル２０５を通過する際、蛍光体ペースト２０６中の蛍光体粒子２０７の凝集物がジェット流により細分化され、その凝集が解きほぐされる。分散ノズル２０５のくび径をヘッド２０２のノズル径に適合するように設定しておけば、原料タンク２００内や途中の供給路中で凝集された蛍光体ペースト２０６中の凝集物が適度に解きほぐされ、ノズル２０３からの噴出が安定化される。分散ノズル２０５を介してヘッド２０２に蛍光体の凝集を抑制することによって、さらに、ノズル２０３における根詰まり防止だけでなく、キャビティＣＡ内で蛍光体粒子２０７が均一に分散させることが容易になる。なお、分散ノズル２０５を必ずしも設ける必要はなく、珪酸塩蛍光体の粘度などに対応させて適宜設ければよい。

－蛍光体層の帯電－

ＹＡＧ系蛍光体が沈積する原因として、蛍光体と母材の比重差が大きいことに起因して生じるものとしてきたが、その他の原因としてＹＡＧ系蛍光体が正に帯電していることが考えられる。つまり、母材である樹脂が同じ正に帯電していると、一般に両者は互いに反発し合うのでＹＡＧ系蛍光体が沈積する。

一方、化学式$Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体が同じ樹脂に対して沈積しない事実と、上記帯電と沈積との関係とを考慮すると、この珪酸塩蛍光体粒子が樹脂とは反対の負に帯電しており両者は互いに引き付け合う関係にあるため、珪酸塩蛍光体粒子は樹脂の全体に亘って分散しているものと考えられる。このような、正に帯電する樹脂としては、エポキシ樹脂とシリコン樹脂とがある。

以上により、ＹＡＧ系蛍光体粒子の分散性を向上させる手段として、蛍光体粒子を負に帯電する酸化物等でコーティングする方法が考えられる。

蛍光体粒子の表面に酸化物，弗化物をコーティングする方法は、まず、蛍光体ペーストの懸濁液及びおよび必要な酸化物や弗化物のコーティング粒子の懸濁液を混合攪拌した後、吸引濾過して、１２５℃以上で乾燥した後３５０℃で焼成する。蛍光体と酸化物，弗化物の接着力を向上するのに、樹脂，有機シラン，水ガ

ラス等を少量加えてもよい。

また、蛍光体粒子の表面を膜状にコーティングする方法として、有機金属化合物の加水分解を利用する方法もある。これにより、蛍光体粒子の表面に負に帯電しやすい酸化物であるSiO_2をコーティングすることができる。また、Al_2O_3膜を形成する場合は、蛍光体をアルミニウムのアルコキシドである$Al(OC_2H_5)_3$を用いて、これをアルコール溶液中で混合攪拌して、蛍光体表面にAl_2O_3をコーティングする。

このように、帯電の極性が樹脂の帯電極性と相反する材料からなる部材を蛍光体粒子の表面に付着又はコーティングすることにより、樹脂の帯電極性と相反する極性に帯電された部材が付着又はコーティングされた蛍光体粒子の周囲を樹脂分子が取り囲み、蛍光体粒子同士の凝集が抑制されるとともに、蛍光体粒子の沈降が防げられるという知見を本発明者らは得た。ＹＡＧ系蛍光体粒子，珪酸塩蛍光体粒子いずれの場合においても、少なくとも蛍光体粒子が分散される樹脂と蛍光体粒子とをそれぞれ逆極性に帯電する部材を選択すれば、従来のような顕著な蛍光体粒子の沈降は発生しなくなることを本発明者達は見いだした。

ここで、蛍光体粒子の表面への負に帯電する酸化物や弗化物のコーティングの量は、少なすぎると効果が少なく、多すぎるとで発生する光を吸収してしまい、輝度が低下するおそれがある。そこで、蛍光体粒子の表面への負に帯電する酸化物や弗化物のコーティング量の好ましい範囲は、蛍光体粒子の重量に対して０．０５％～２．０％であることが、本発明者達が行なった種々の実験からの知見として得られている。

このように、本発明のさらなる発明ではSiO_2をコーティング又は付着させたＹＡＧ系蛍光体をエポキシ樹脂中に有する構成としている。即ち、負に帯電する酸化物、弗化物を付着またはコーティングさせたＹＡＧ系蛍光体をエポキシ樹脂中に有する構造及びこのような構造を製造する方法としている。さらに、詳細には、負の帯電する酸化物、弗化物を付着またはコーティングさせたＹＡＧ系蛍光体を負に帯電する樹脂であるエポキシ樹脂中に有する構造及びこのような構造を製造する方法とすることにより、更に、青色ＬＥＤの発光がこのエポキシ樹脂を通過する構成及びこのような構成を製造する方法とすることにより、図２１（

ｃ），（ｄ）に示すように、蛍光体粒子が均一に分散した白色系光を発光する半導体発光デバイスを提供することが可能となる。

－半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体の例－

以下、本発明の半導体発光デバイスにかかる実施例を記述する。

珪酸塩蛍光体の作製の手順例

まず、黄色系光を放つ組成の珪酸塩蛍光体粒子を作製した。蛍光体原料として、炭酸バリウム（$BaCO_3$）、炭酸ストロンチウム（$SrCO_3$）、酸化ユーロピウム（Eu_2O_3）、二酸化珪素（SiO_2）の各粉末を用い、フラックスとして塩化カルシウム（$CaCl_2$）を用いた。蛍光体原料の純度は全て９９．９％以上で、蛍光体原料の中心粒径は１０ｎｍ以上で５μｍ以下の範囲内のものを用いた。なお、各原料については、吸着ガスによる秤量の誤差をなくすために、あらかじめ約９００℃の大気中での加熱前後における重量変化を調べ、これを把握した。

粉末状の炭酸バリウム９．９ｇ，炭酸ストロンチウム１３８．０ｇ，酸化ユーロピウム２．６ｇ，二酸化珪素３０．７ｇ及び塩化カルシウム１．７ｇを、電子天秤を用いて秤量した後、これらの粉末を自動乳鉢で十分混合し、混合蛍光体原料粉末を得た。その後、アルミナボートに混合蛍光体原料粉末を仕込み、アルミナを炉心管とする管状雰囲気炉内の所定の位置に配置した後、焼成を行なっている。焼成条件は、加熱温度１４００℃で、水素５％及び窒素９５％の雰囲気中で、加熱時間は２時間としている。

炉心管内部が室温まで冷却したことを確認した後、焼成物（珪酸塩蛍光体）を取出し、解砕，洗浄，分級及び乾燥などの後処理を行なった。以上のようにして、斜方晶の結晶構造を有し、黄色系発光を放つ珪酸塩蛍光体を得た。

以下、得られた珪酸塩蛍光体の特性を事前評価した結果を説明する。ここでは、Ｘ線回折法による珪酸塩蛍光体粒子の結晶構成物と、レーザー回折・散乱式粒度分布測定器による珪酸塩蛍光体粒子の粒度分布及び中心粒径と、ＩＣＰ発光分光分析法を用いて、この珪酸塩蛍光体の組成と、珪酸塩蛍光体の励起光スペクトル及び発光スペクトルと、青色励起光の反射スペクトル及び青色光によって励起される蛍光体の発光スペクトルとを評価した。

図２３は、珪酸塩蛍光体に対して行なったＸ線回折解析の結果を示し、回折角とＸ線回折強度との関係を示すＸ線回折パターン図である。図２３に示すＸ線回折パターンは、後に説明する斜方晶系Sr_2SiO_4化合物のＸ線回折パターン（図２７（ｂ）参照）と同じパターンである。このことは実施例にかかる珪酸塩蛍光体が、斜方晶の結晶構造を有する、単一結晶相の$(Sr, Ba, Eu)_2SiO_4$蛍光体であることを示している。

図２４は、Ｘ線回折法による珪酸塩蛍光体の粒度分布を示す図である。同図に示されるように、実施例にかかる珪酸塩蛍光体粒子の粒径が、約３μｍ以上３０μｍ以下の範囲内に分布しており、１１．５μｍの中心粒径を有する蛍光体粒子群からなる蛍光体であることを示している。なお、電子顕微鏡観察の結果、珪酸塩蛍光体の一つの粒子は、丸みを帯びた形状の数個の一次粒子が凝集してなるものであった。また、上記一次粒子の表面は、少し荒れが認められるものの比較的平滑であった。

次に、ＩＣＰ発光分光分析法を用いて、この珪酸塩蛍光体の組成を評価した。その結果、上記珪酸塩蛍光体の組成は、$(Ca_{0.015}Sr_{0.92}Ba_{0.05}Eu_{0.015})Si_{0.99}O_x$であり、仕込み時における珪酸塩蛍光体の組成比とほぼ一致した。

次に、上記珪酸塩蛍光体の励起光スペクトルと発光スペクトルを評価した。この結果はすでに図８に示した通りである。比較のために、図８にはＹＡＧ系蛍光体粒子の励起光スペクトルと発光スペクトルが示されている。図８に示すように、この例にかかる珪酸塩蛍光体は、２５０～３００ｎｍ付近に励起光ピークを有し、１００～５００ｎｍの広い波長範囲内の光を吸収して、５６９ｎｍに発光ピークを有する黄色系蛍光体であることを示している。なお、珪酸塩蛍光体が放つ黄色系光のＣＩＥ色度座標における色度（ｘ，ｙ）は、各々、（０．４８４，０．５０６）であった。

図２５は、珪酸塩蛍光体の発光について、積分球を用いて積分し評価した結果を示す図である。ここでは、上記処理で得られた珪酸塩蛍光体に波長４７０ｎｍの励起用青色光を照射し、青色励起光の反射スペクトルと青色光によって励起される蛍光体の発光スペクトルとを評価した。なお、４７０ｎｍの青色光は、Ｘｅ

ランプの光をモノクロメーターに通すことによって得た。比較のために、図２５にはＹＡＧ系蛍光体の上記反射スペクトルと発光スペクトル強度も示した。なお、図２５において、４７０ｎｍの発光ピークは励起光（青色光）によるものである。図２５には、この珪酸塩蛍光体がＹＡＧ系蛍光体よりも３倍以上青色光を反射しやすい性質を有することと、この珪酸塩蛍光体がＹＡＧ系蛍光体に比較して青色光によって励起される発光の強度が弱く、ＹＡＧ蛍光体の発光強度の約半分であることが示されている。

－珪酸塩蛍光体の各種特性－

以下、上記手順によって製造した珪酸塩蛍光体の特性を詳細に説明する。図５３は、参考のために珪酸塩蛍光体の代表的な組成と特性とを表にして示す図である。図５３中に示す組成は、基本的にはＩＣＰ発光分光分析法によって定量評価した組成、または、上述の定量分析の結果から推定し得る組成である。

まず、珪酸塩蛍光体の組成と結晶構造の関係を説明する。なお、以下の説明は、Ｅｕ濃度（＝Ｅｕ／（Ｓｒ＋Ｂａ＋Ｃａ＋Ｅｕ）と定義する）を、典型的な２原子％（すなわち、Ｅｕ濃度＝０．０２）とし、１４００℃の還元雰囲気中での２時間の焼成により得た珪酸塩蛍光体についてのものである。

珪酸塩蛍光体は、先に説明したように、組成によって、少なくとも、斜方晶系、単斜晶系、六方晶系の３つの結晶構造を取り得る。これら各種の結晶構造について、図２６（ａ）～図３０（ｂ）を参照しながら説明する。

図２６（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＣａとＢａを全く含まない（$Sr_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の単斜晶系Sr_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。図２７（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、Ｃａを全く含まずＢａを置換量にして５原子％含む（$Sr_{0.93}Ba_{0.05}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系Sr_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。図２８（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＣａとＳｒを全く含まない（$Ba_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の斜方晶系Ba_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。図２９（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＣａとＢａを各々３８原子％，６０原子％含む（$Ca_{0.38}Ba_{0.60}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の六方晶系$Ba_{0.3}Ca_{0.7}SiO_4$化合物の各Ｘ線解析パター

ン図である。図３０（ａ），（ｂ）は、それぞれ順に、ＳｒとＢａを全く含まない（$Ca_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$ 蛍光体及び公知の単斜晶系Ca_2SiO_4化合物の各Ｘ線解析パターン図である。

ここで、各Ｘ線解析パターン図は、常温常圧の条件下で測定されたデータである。また、図２６（ｂ），図２７（ｂ），図２８（ｂ），図２９（ｂ），図３０（ｂ）は、各々、ＪＣＰＤＳ（Joint Committee on Powder Diffraction Standards）カードによって公知になっている化合物のデータであり、各図には化合物番号が示されている。図２６（ａ）～３０（ａ）と図２６（ｂ）～３０（ｂ）とのＸ線回折パターンの各々の対比によって、本例で作成された蛍光体の結晶構造は、各々、単斜晶系、斜方晶系、斜方晶系、六方晶系、単斜晶系であることがわかる。

なお、珪酸塩蛍光体の組成と主たる結晶構造の関係は、図５３に示す通りである。（Ｓｒ，Ｂａ）$_2SiO_4$：Eu^{2+}蛍光体および（Ｃａ，Ｓｒ）$_2SiO_4$：Eu^{2+}蛍光体は、単斜晶系と斜方晶系の結晶構造を取り得る。（Ｃａ，Ｂａ）$_2SiO_4$：Eu^{2+}蛍光体は、斜方晶系と六方晶系と単斜晶系の結晶構造を取り得る。また、Ｓｒ置換量（＝Ｓｒ／（Ｓｒ＋Ｂａ＋Ｃａ＋Ｅｕ）が少なくとも５０原子％以上の（Ｓｒ，Ｂａ，Ｃａ）$_2SiO_4$：Eu^{2+}蛍光体の結晶構造は斜方晶である。

結晶構造の面で特に注目すべき物質は、$(Sr_{1-a1-x}Ba_{a1}Eu_x)_2SiO_4$蛍光体である。Ｂａを全く含まない純粋な$(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$蛍光体は、少なくとも$0 \leqq x \leqq 0.1$のＥｕ濃度範囲内では、単斜晶系の結晶構造を有しているが、Ｂａ置換量（＝Ｂａ／（Ｓｒ＋Ｂａ＋Ｃａ＋Ｅｕ））にして１原子％程度以上のＢａを含むことによって、$(Sr_{1-a1-x}Ba_{a1}Eu_x)_2SiO_4$蛍光体は、少なくともＥｕ濃度が$0 \leqq x \leqq 0.3$の範囲内では、斜方晶系の結晶構造を有するようになる（図５３参照）。

図３１（ａ），（ｂ）は、Ｓｉの一部がＧｅで置換された$(Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02})_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})O_4$蛍光体及び公知の斜方晶系$Sr_2SiO_4$化合物の各Ｘ線解析パターン図である。図３１（ａ），（ｂ）は、参考のために示したもので、両図のパターンが一致することから、Ｓｉの一部がＧｅで置換

された（$Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02}$）$_2$（$Si_{0.8}Ge_{0.2}$）$O_4$蛍光体の結晶構造が斜方晶系であることがわかる。なお、実験データは省略するが、Ｓｉの一部がＧｅで置換された（$Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02}$）$_2$（$Si_{0.8}Ge_{0.2}$）$O_4$蛍光体の結晶構造は、Ｇｅ置換量（＝Ｇｅ／（Ｓｉ＋Ｇｅ））が０～１００原子％の全置換範囲で斜方晶系である。

次に、本例の珪酸塩蛍光体の組成と発光特性の関係について説明する。なお、以下の説明も、Ｅｕ濃度（＝Ｅｕ／（Ｓｒ＋Ｂａ＋Ｃａ＋Ｅｕ）と定義する）を、典型的な２原子％とし、１４００℃の還元雰囲気中での２時間の焼成により得た珪酸塩蛍光体の場合のものである。

図３２は、Ｂａ置換量（ａ３）の異なる（$Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$蛍光体の発光スペクトル図である。図３３は、置換量にして５原子％のＢａを含みＣａ置換量（ｂ３）の異なる（$Ca_{b3}Sr_{0.93-b3}Ba_{0.05}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$蛍光体の発光スペクトル図である。図３４は、Ｃａ置換量（ｂ３）の異なる（$Ca_{b3}Ba_{0.98-b3}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$蛍光体の発光スペクトル図である。図３２～図３４は、それぞれ参考のために示される図である。

図３５は、Ｃａ置換量（ｂ３）が１９原子％，Ｂａ置換量（ａ３）が２４原子％の（$Ca_{0.19}Sr_{0.55}Ba_{0.24}Eu_{0.02}$）$_2SiO_4$蛍光体の発光スペクトル図である。同図に示すデータは、実験の都合上、波長２５４ｎｍの紫外線による励起下で測定した結果をまとめたものである。

なお、青色光による励起下と波長２５４ｎｍの紫外線による励起下での発光スペクトルを比較すると、一部のサンプルの評価結果ではあるものの、ほぼ似通ったものであった。

また、各珪酸塩蛍光体の励起光スペクトルは省略するが、本発明にかかる（$Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x$）$_2SiO_4$珪酸塩蛍光体は、程度の差はあるものの、全組成範囲において、少なくとも、主発光ピーク波長が４７０ｎｍの、青色光による励起の下では、青緑～緑～黄～橙の発光を放ち得ることが目視検査で確認できる蛍光体であり、その主発光ピーク波長は５０５ｎｍ～５９８ｎｍの範囲内にある。

なお、（$Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x$）$_2SiO_4$珪酸塩蛍光体の中で

も、特にＳｒの割合が多いものにおいて、青色光による励起下で比較的高い発光効率が認められる。

図３６は、$(Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のＢａ置換量（ａ３）依存性を示す図である。$(Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体におけるＢａ置換量（ａ３）と主発光ピーク波長との関係は、図５３にも示されている。これらからわかるように、この珪酸塩蛍光体のＢａ置換量が０原子％以上で０．３原子％未満の範囲においては、主発光ピーク波長は５３５～５４５ｎｍ付近にあり、この珪酸塩蛍光体の放つ発光が緑色であるのに対して、少なくともＢａ置換量が０．３原子％以上で２４原子％以下の範囲においては、主発光ピーク波長は５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の黄色域にあり、珪酸塩蛍光体の放つ発光は黄色系光である。なお、実験誤差、不純物の影響、例えば高温環境などの特殊条件下での特性などを考慮すると、Ｂａ置換量が０原子％以上で３０原子％程度以下の範囲にある珪酸塩蛍光体は、黄色系光を放ち得るものと推察できる。

また、図３７は、$(Ca_{b3}Sr_{0.93-b3}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のＣａ置換量（ｂ３）依存性を示す図である。同図に示すように、少なくともＣａ置換量が０原子％以上で５７原子％以下の範囲においては、この珪酸塩蛍光体の主発光ピーク波長は５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の黄色領域にあり、Ｃａ置換量が７０原子％程度以下の範囲内にある珪酸塩蛍光体の放つ発光は黄色系光である。なお、実験の誤差などを考慮すると、Ｃａ置換量が０原子％以上で８０原子％程度以下の範囲内にある珪酸塩蛍光体（$(Ca_{b3}Sr_{0.93-b3}Ba_{0.05}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体）は、黄色系光を放ち得るものと推察できる。

図３８は、$(Ca_{b3}Ba_{0.98-b3}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体（珪酸塩蛍光体）における主発光ピーク波長のＣａ置換量（ｂ３）依存性を示す図である。同図に示すように、$(Ca_{b3}Ba_{0.98-b3}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体の全組成範囲に亘って、主発光ピーク波長は５００ｎｍ以上で５５０ｎｍ未満の緑色領域にあり、$(Ca_{b3}Ba_{0.98-b3}Eu_{0.02})_2SiO_4$蛍光体が放つ光は黄色系光ではなく緑色系光である。

なお、$(Ca_{0.19}Sr_{0.55}Ba_{0.24}Eu_{0.02})_2SiO_4$ 蛍光体の主発光ピーク波長は、図３５に示される発光スペクトルからわかるように、５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の黄色領域にあり、$(Ca_{0.19}Sr_{0.55}Ba_{0.24}Eu_{0.02})_2SiO_4$ の放つ発光は黄色系光である。

以上のように、組成範囲が限定された珪酸塩蛍光体から黄色系光が得られ、その組成範囲は、Ｂａ置換量（ａ３）が０≦ａ３≦０．３の範囲、Ｃａ置換量（ｂ３）が０≦ｂ３≦０．８の範囲である。また、好ましくは、Ｂａ置換量（ａ３）が０＜ａ３≦０．２、Ｃａ置換量（ｂ３）が０＜ｂ３≦０．７の範囲である。なお、図５３からわかるように、この組成範囲内の珪酸塩蛍光体の結晶構造はすべてが斜方晶系である。

図３９は、Ｓｉの一部がＧｅで置換された$(Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02})_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})O_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。同図に示すように、この蛍光体も青色光による励起下で発光し得る蛍光体であり、その発光強度はＧｅ置換量（＝Ｇｅ／（Ｓｉ＋Ｇｅ））の増大とともに大きく低下するが、少なくともＧｅ置換量が２０原子％～１００原子％の置換範囲においては黄緑色（主発光ピーク波長：約５５０ｎｍ）である。

次に、珪酸塩蛍光体のEu^{2+}発光中心濃度（＝Ｅｕ／（Ｓｒ＋Ｂａ＋Ｃａ＋Ｅｕ）：Ｅｕ濃度と同意）と結晶構造および発光特性の関係を説明する。なお、以下の説明は、組成を$(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ または$(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$ とし、１４００℃の還元雰囲気中での２時間の焼成により得られた珪酸塩蛍光体の場合のものである。

図４０は、Ｅｕ濃度（ｘ）が種々の異なる$(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。図４１は、$(Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体の発光スペクトルを参考のために示す図である。図４０及び図４１のデータは、各々波長が２５４ｎｍの紫外光による励起下での測定の結果得られたものである。これらの蛍光体の結晶構造について簡単に説明すると、Ｘ線回折パターンの評価結果では、少なくともＥｕ濃度（ｘ）が０≦ｘ≦０．１の範囲内の$(Sr_{1-x}Eu_x)_2SiO_4$ 蛍光体の結晶構造は単斜晶系である。また、少なくともＥｕ濃度（ｘ）が０≦ｘ≦０．３の範囲内の（Ｓｒ$_{0.}$

$_{95-x}$Ｂａ$_{0.05}$Ｅｕｘ）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体と、少なくともｘ＝０．３の（Ｓｒ$_{1-x}$Ｅｕ$_{x}$）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体との結晶構造は、斜方晶系である。

図４２は、（Ｓｒ$_{1-x}$Ｅｕ$_{x}$）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体と、（Ｓｒ$_{0.95-x}$Ｂａ$_{0.05}$Ｅｕｘ）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体との主発光ピーク波長のＥｕ濃度依存性を示す図である。同図に示すように、既に説明した珪酸塩蛍光体の結晶構造と発光色との間には相関関係がある。すなわち、単斜晶系の結晶構造を有する、少なくともＥｕ濃度（ｘ）が０．００１≦ｘ≦０．１の範囲内にある（Ｓｒ$_{1-x}$Ｅｕ$_{x}$）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体の主発光ピーク波長が５００ｎｍ以上
５５０ｎｍ未満の緑色領域にあるのに対して、斜方晶系の結晶構造を有する、少なくともＥｕ濃度（ｘ）が０．００１≦ｘ≦０．３の範囲内の（Ｓｒ$_{0.95-x}$Ｂａ$_{0.05}$Ｅｕｘ）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体と、ｘ＝０．３の（Ｓｒ$_{1-x}$Ｅｕ$_{x}$）$_{2}$ＳｉＯ$_{4}$蛍光体との主発光ピーク波長は、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の黄色領域にある。

以上の実験データからわかるように、２５４ｎｍの紫外線励起下や上記青色光励起下で認められる黄色系発光は、上述の説明のように組成が限定された斜方晶系の珪酸塩蛍光体だけが放つのである。

そして、以上の実験結果から、発明の効果を発揮するための珪酸塩蛍光体の各元素の適正範囲は、以下のようになる。

Ｂａ

黄色の波長は５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲であるので、図３２よりこの化合物から黄色の波長を得るための条件は、Ｂａ置換量が組成比０．０～０．３の範囲であることがわかる。なお、Ｂａ置換量が組成比で０．３の化合物の実験結果は、図３２に示されていないが、組成比ｂが０．２４の化合物の実験結果と、組成比ｂが０．４３の化合物の実験結果から、組成比ｂが０．３の化合物においても黄色の波長が得られることは容易に推測できる。

また、図３６から、この化合物から黄色の波長を得るための条件は、Ｂａ置換量が０～３０原子％であることがわかる。なお、Ｂａ置換量が３０原子％の化合物の実験結果は、図３６に示されていないが、Ｂａ置換量が２４原子％の化合物の実験結果と、Ｂａ置換量が４３原子％の化合物の実験結果とから、Ｂａ置換量

が３０原子％の化合物においても黄色の波長が得られるものと推測できる。

Ｃａ

図３３から、この化合物から黄色の波長を得るための最適条件は、Ｃａ置換量が組成比で０．０～０．６であることがわかる。なお、Ｃａの組成比が０．７の化合物の実験結果は示されてないが、Ｃａ置換量が組成比で０．５７の化合物の実験結果と、置換量が組成比で０．７６の化合物の実験結果から、Ｃａ置換量が組成比で０．７の化合物においても黄色の波長が得られるものと推測できる。また、実験結果では、Ｃａ置換量が組成比で０．８の化合物の発光ピーク波長は黄色の波長から外れていると推測されるが、実験誤差も含まれることを考慮すると、Ｃａ置換量が組成比で０．０～０．６の範囲の化合物に加えて、組成比０．７，０．８も含めた組成比０．０～０．８が黄色の波長を得るための化合物のＣａ組成比の条件と考えることが出来る。

また、図３７より、この化合物から黄色の波長を得るための条件は、Ｃａ置換量が０～８０原子％であることがわかる。なお、Ｃａ置換量が７０原子％の実験結果は示されてないが、Ｃａ置換量が５７原子％の実験結果と、Ｃａ置換量が７６原子％の実験結果から、Ｃａ置換量が７０原子％の場合においても黄色の波長が得られるものと推測できる。また、実験結果では、Ｃａ置換量が８０原子％の発光ピーク波長は黄色の波長から外れているが、実験誤差も含まれることを考慮して最適値に含めている。

Ｓｒ

図３４，図３８から、Ｓｒを全く含まない化合物は、黄色を発光しないことが解る。

結晶構造

図４２から、結晶構造が単斜晶のものはＥｕ置換量に関わらず黄色を得られず、結晶構造が斜方晶のものはＥｕ置換量に関わらず黄色の波長が得られることが解る。

Ｅｕ

図４３から、結晶構造が斜方晶のものは、Ｅｕ置換量に関わらず黄色の波長が得られるが、発光ピーク高さを考慮するとＥｕ置換量は１０％以下が望ましい

ことがわかる。

なお、Ｅｕ濃度と発光強度（主発光ピーク強度（高さ））の関係は、図４３に示す通りである。（$Sr_{1-x}Eu_x$）$_2SiO_4$蛍光体と、（$Sr_{0.95-x}Ba_{0.05}Eu_x$）$_2SiO_4$蛍光体とのいずれの場合でも、Ｅｕ濃度の増加とともに、発光強度は強くなり、Ｅｕ濃度が１～１．５原子％付近で最大となった後、発光強度が次第に低下するという同じ傾向を示す。発光強度，発光スペクトル形状，色度などの面で好ましいＥｕ濃度（組成比ｘ）は、図４３、図４１および図５３からわかるように、０．００５＜ｘ≦０．１の範囲、さらに好ましくは、０．０１＜ｘ≦０．０５の範囲、最も好ましくは、０．０１＜ｘ≦０．０２の範囲である。

ここで、従来の技術の欄において記述した、特開２００１－１４３８６９号公報に緑色蛍光体として記載されている，$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$珪酸塩蛍光体と（ＢａＳｒ）$_2SiO_4:Eu^{2+}$蛍光体とについて言及する。

実験データを用いて説明したように、本発明者らが実験を行なった限りでは、$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$珪酸塩蛍光体は、微量含まれるＢａなどの不純物によって、斜方晶系（Orthorhombic）と単斜晶系（Monoclinic）の二つの結晶相とを持ちうる蛍光体であり、常圧室温の条件下において、少なくとも実用的に用いられるEu^{2+}発光中心添加量（＝Ｅｕ原子の数／（Ｓｒ原子の数＋Ｅｕ原子の数）：ｘ）が、０．０１＜ｘ＜０．０５の範囲内では、斜方晶$Sr_2iO_4:Eu^{2+}$（α’－$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$）は、波長５６０～５７５ｎｍ付近に主発光ピークを有する黄色系光を放つ黄色系蛍光体であり、単斜晶$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$（β－$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$）は、波長５３５～５４５ｎｍ付近に主発光ピークを有する緑色光を放つ緑色蛍光体である（図４２、図５３参照）。

なお、Ｅｕ組成比（＝Ｅｕ／（Ｓｒ＋Ｅｕ）原子割合）が、発光強度の面で実用的な０．００１以上で０．３以下の範囲（すなわち０．１原子％以上で３０原子％以下の範囲）、特に０．００３以上で０．０３以下の範囲内では、主発光ピーク波長は殆ど変化しないことが発明者らの実験によってわかっている。したがって、特開２００１－１４３８６９号公報に記載されている$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$緑色蛍光体は、単斜晶$Sr_2SiO_4:Eu^{2+}$蛍光体と見なすことができる

。

なお、Sr_2SiO_4化合物の結晶構造が、少量含まれるＢａによって、斜方晶系と単斜晶系を取り得ることは、すでに公知とされている（例えば、G.PIEPER et al., Journal of The American Ceramic Society, Vol.55, No.12(1972)pp.619-622）。また、単斜晶系のSr_2SiO_4化合物の結晶構造は、約３８３Ｋの温度で斜方晶系へと可逆的に相変化することが知られている（例えば、M.Catti et al., Acta Cryst., B39(1983)pp.674-679参照）。

また、Ｓｒ原子に対するＢａ不純物原子の含有量（Ｂａ／（Ｓｒ＋Ｂａ）原子割合：以後、Ｂａ含有量と記述）が１％程度以上の化合物、すなわち、$(Sr_{0.99}Ba_{0.01})_2SiO_4$：$Eu^{2+}$よりもＢａ含有量が多い化合物は、結晶構造が斜方晶の蛍光体となり、Ｂａ含有量の増加とともに、主発光ピーク波長は５７５ｎｍ付近から５０５ｎｍ付近まで変化する（図３２、図３６、図５３参照）。実験における測定誤差等を考慮すると、図３２、図３６、図５３から、少なくとも化学式$(Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02})_2SiO_4$で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体（ただし、ａ３は$0 \leqq a3 \leqq 0.98$を満足する数値）において、$0.01 \leqq a3 \leqq 0.3$の組成範囲の化学式$(Sr_{0.98-a3}Ba_{a3}Eu_{0.02})_2SiO_4$珪酸塩蛍光体は、波長５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲内に主発光ピークを有する黄色系蛍光体、$0.3 < a3 \leqq 0.98$の組成範囲の珪酸塩蛍光体は、波長５０５ｎｍ以上で５５０ｎｍ未満の範囲内に主発光ピークを有する緑色系蛍光体であることがわかる。

なお、Ｅｕ濃度が、発光強度の面で実用的な組成比で０．００１以上で０．３以下の範囲、特に０．００３以上で０．０３以下の範囲内では、主発光ピーク波長は殆ど変化しないことが、発明者らの別の実験によってわかっている。したがって、上記特開２００１－１４３８６９号公報に記載の$(BaSr)_2SiO_4$：Eu^{2+}緑色蛍光体は、少なくとも$0.3 < a3 \leqq 0.98$の組成範囲の$(Sr_{1-a3-x}Ba_{a3}Eu_x)_2SiO_4$珪酸塩蛍光体（但し、ｘは$0.001 \leqq x \leqq 0.3$を満足する数値）と見なすことができる。

最後に、斜方晶系の結晶構造を有し、黄色系発光を放つ、Ｅｕ濃度を最適化した珪酸塩蛍光体（$(Ca_{0.015}Sr_{0.92}Ba_{0.05}Eu_{0.015})_2SiO_4$蛍光体

）とＹＡＧ系蛍光体（$Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$との発光特性の比較結果について説明する。

－ＹＡＧ系蛍光体と珪酸塩蛍光体との輝度特性の比較－

まず、ＹＡＧ系蛍光体を用いた半導体発光デバイスと、珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光素子との輝度特性の違いについて説明する。

図５４は、ＹＡＧ蛍光体を用いた半導体発光デバイスと、珪酸塩蛍光体を用いた半導体発光デバイスとの輝度特性について行った実験データを表にして示す図である。図５４においては、各サンプルに対して、主とする蛍光体材料の種別、その重量％、輝度、全光束、全放射束および色度が示されている。

図５４においては、ＹＡＧ系蛍光体（サンプルＤ，Ｅ）の重量％の方が、珪酸塩蛍光体（その他のサンプル）よりも少ない量で黄色系の色を得ることができることが示されている。具体的には、色度（０．３５，０．３５）付近の光を得る場合、ＹＡＧ系蛍光体の蛍光体重量％は７．４％（サンプルＤ）、９．８％（サンプルＥ）であるのに対して、例えば、珪酸塩蛍光体を用いたサンプルＡ，Ｂ，Ｃでは、約５０％の蛍光体重量％となっている一方、この場合の光束も下がっていない。このことから、青色ＬＥＤが放つ４１０ｎｍ以上で５３０ｎｍ以下の範囲、青色光を５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の範囲の黄色系の光に変換する変換効率は、珪酸塩蛍光体よりもＹＡＧ系蛍光体の方が低いことがわかる。すなわち、ＹＡＧ系蛍光体では変換効率が大きいので、適度な強度の黄色光を得るには蛍光体層中に少量の蛍光体しか用いることができない。結果として、蛍光体粒子が母材中で偏在しやすくなると思われる。一方、珪酸塩蛍光体の場合は、半導体発光デバイス中に用いられる蛍光体の量が多くなり、半導体発光デバイス中に実質厚みが大きい蛍光体層が形成できる。その結果として、蛍光体ペーストのチキソトロピーが改善され（つまり、チキソトロピー指数が適正範囲になって）、蛍光体層の母材中で偏在しにくくなるとともに、蛍光体粒子が均一に分散し散点した状態が維持され、色むらの発生を抑制できるものと考えられる。

また、サンプルＦ，Ｇ，Ｈ，Ｉ，Ｊ，Ｋを用いて、珪酸塩蛍光体の重量％を変化させて、輝度，色度，全光束，全放射束変化に及ぼされる影響を測定した。

図４４は、蛍光体濃度と輝度との関係を示す図である。図４５は、蛍光体濃度

と全光束との関係を示す図である。図４６は、蛍光体濃度と全放射束との関係を示す図である。図４７は蛍光体濃度と色度（ｘ値）との関係を示す図である。図４４～図４７は、図５４のデータに基づいた結果を示す図であって、各図には、蛍光体が３０重量％，４０重量％，５０重量％であるそれぞれの場合の各測定値が示されている。まず、蛍光体の重量割合を大きくするほど、輝度，全光束および全放射束は小さくなる傾向がある。一方、色度の場合は、蛍光体の重量割合を大きくするほど色度（ｘ値）が大きくなって黄色味が増す傾向にある。このことから、蛍光体の重量割合は、少なくとも３０％より大きいことが好ましいといえる。更に、蛍光体の重量割合が３０％以上で５０％以下の範囲であることがより好ましい。

－チキソトロピー付与剤の添加－

次に、半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体に超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素（商品名“アエロジル”デグサ社（独）製）をチキソトロピー付与剤（ここでは、チキソトロピー指数を高くする機能を有するもの）として挿入した場合の効果について説明する。

図５５は、半導体発光デバイスの珪酸塩蛍光体に超微粉末シリカ等の超微粉末の二酸化珪素をチキソトロピー付与剤として挿入したサンプルの各種特性を表にして示す図である。

図５５に示すデータは、珪酸塩蛍光体を３０重量％のみ含むサンプル１と、珪酸塩蛍光体を約３０重量％含みアエロジルの濃度が０．５７％であるサンプル２と、珪酸塩蛍光体を約３０重量％含みアエロジルの濃度が１．１１％であるサンプル３との計３種類のサンプルを用いて実験を行った結果得られたものである。図５５には、色度（ｘ，ｙ）が（０．３，０．３）付近の場合の各サンプルに対する輝度，全光束，全放射束の結果が示されている。サンプル２とサンプル３との比較から、アエロジルの濃度が大きくなるほど輝度が向上するだけでなく、光束，放射束も大きくなることが示されている。

また、各サンプルに対する輝度，色度（ｘ値），全光束，全放射束それぞれ属性ごとに標準偏差を示している。サンプル３に対応する全ての標準偏差は、３種のサンプル中最も小さくなっており、最も信頼性が高くなっている。確かに、色

度の大きさが若干異なり参考ではあるが、サンプル１の輝度，光速量及び放射束は大きいが、その標準偏差はサンプルの中でも大きな値となっており信頼性は低いものと解される。

以上のことから、アエロジルを添加すればするほど、輝度，光速量，放射束が大きくなるだけでなく、信頼性が向上することが推察される。これは、アエロジルによって珪酸塩蛍光体ペーストのチキソトロピーが大きくなったことが関与しており、蛍光体ペーストの粘度が適度に設定されるからである。具体的には、半導体発光デバイスに珪酸塩蛍光体ペーストを挿入する際には、適度な粘度を保ちながら滑らかにポッティングされるので、珪酸塩蛍光体粒子が蛍光体ペースト中で比較的均一に分散するようになる。発光装置のキャビティに入った後、粘度がポッティング時よりも高めに推移するので、珪酸塩蛍光体粒子が沈降せずに、母材中に比較的均一に分散した状態が維持される。これによって、ＹＡＧ系蛍光体のような色ムラが抑えられて、輝度、光速量および信頼性が向上したものと解される。

－第３の実施形態－

本実施形態においては、薄い蛍光体層を形成するため方法について説明する。本実施形態は、化学式（$Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$（ａ１，ｂ１，ｘは、各々、０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８（より理想的には０≦ｂ１≦０．６）、０＜ｘ＜１の範囲にある数値）で表され、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体を図１，図２，図３に示す半導体発光デバイスのように、発光ダイオード近傍に密集させることにより、蛍光体層を薄くし、光が透過する厚みを少なくすることで光の減衰を低減するものである。例えば、蛍光体層の青色発光素子の光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが５０μｍ以上で１０００μｍ以下の範囲にある半導体発光デバイスを形成するための方法である。

以下、その製造方法の各例について説明する。

－製造方法の第１の例－

図５０（ａ）～（ｃ）は、本実施形態の製造方法の第１の例における製造工程を示す断面図である。

まず、図５０（ａ）に示す工程で、型３０１のキャビティ内に、基板３０３と基板３０３上に搭載された発光ダイオード３０２（例えば青色ＬＥＤ）とを設置する。そして、透光性を有する樹脂からなる母材３１０と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子３１１とを主たる構成要素とする第１の蛍光体ペースト３０７を、容器３０５から型３０１内に注入する。このとき、蛍光体ペースト３０７を発光ダイオード３０２の上面よりも高い位置まで注入する。発光ダイオード３０２の主光取り出し面は、同図に示す上方に向いている面である。

次に、図５０（ｂ）に示す工程で、容器３０６から型３０１内に、第１の蛍光体ペースト３０７よりも蛍光体粒子３１１の濃度が薄い第２の蛍光体ペースト３０８を注入する。

次に、図５０（ｃ）に示す工程で、樹脂を硬化させると、母材３１０のうち，発光ダイオード３０２の近傍の領域，特に主光取り出し面の上方に位置する領域には蛍光体粒子３１１が密集して分散する一方、発光ダイオード３０２から離れた母材３２０中には蛍光体粒子３１１が粗に分散した状態となる。その後、半導体発光デバイスを型３０１から取り出す。

以上のようにして、母材３１０のうち，発光ダイオード３０２の少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子３１１が密集して存在する，色むらの少ない白色半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図４～図６に示す発光装置内に組み込むことにより、色むらの抑制された白色発光装置を製造することができる。

－製造方法の第２の例－

図５１（ａ）～（ｃ）は、本実施形態の製造方法の第２の例における製造工程を示す断面図である。

まず、図５１（ａ）に示す工程で、型４０１のキャビティ内に、基板４０３と基板４０３上に搭載された発光ダイオード４０２（例えば青色ＬＥＤ）とを設置する。そして、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子４１１を、型４０１内の発光ダイオード４０２の近傍，特に主光取り出し面に振りかける。発光ダイオード４０２の主光取り出し面は、同図に示す上方に向いている面である。

次に、図５１（ｂ）に示す工程で、透光性を有する樹脂からなる母材４１０と

黄色系蛍光体を含む少量の蛍光体粒子４１１とを主たる構成要素とする蛍光体ペースト４０８を、容器４０５から型４０１内に注入する。

次に、図５１（ｃ）に示す工程で、樹脂を硬化させると、母材４１０中において、発光ダイオード４０２の近傍の領域，特に主光取り出し面の上方に位置する領域には蛍光体粒子４１１が密集して分散する一方、発光ダイオード３４０２から離れた部位には蛍光体粒子４１１が粗に分散した状態となる。その後、半導体発光デバイスを型４０１から取り出す。

以上のようにして、母材４１０のうち，発光ダイオード４０２の少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子４１１が密集して存在する，色むらの少ない半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図４～図６に示す発光装置内に組み込むことにより、色むらの少ない発光装置を製造することができる。

－製造方法の第３の例－

図５２（ａ）～（ｄ）は、本実施形態の製造方法の第３の例における製造工程を示す断面図である。

まず、図５２（ａ）に示す工程で、型５０１のキャビティ内に、基板５０３と基板５０３上に搭載された発光ダイオード５０２（例えば青色ＬＥＤ）とを設置する。そして、揮発性溶媒５１０と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子５１１とを主たる構成要素とする懸濁液５０７を、容器５０５から型５０１内に注入する。このとき、懸濁液５０７を発光ダイオード５０２の上面よりも高い位置まで注入する。発光ダイオード５０２の主光取り出し面は、同図に示す上方に向いている面である。

次に、図５２（ｂ）に示す工程で、加熱または減圧により懸濁液５０７中の揮発性溶媒５１０を蒸発させる。

次に、図５２（ｃ）に示す工程で、透光性を有する樹脂からなる母材５１２と黄色系蛍光体を含む少量の蛍光体粒子５１１とを主たる構成要素とする蛍光体ペースト５０８を、容器５０６から型５０１内に注入する。

次に、図５２（ｃ）に示す工程で、樹脂を硬化させると、母材５１２中において、発光ダイオード５０２の近傍の領域，特に主光取り出し面の上方に位置する

領域には蛍光体粒子５１１が密集して分散する一方、発光ダイオード５０２から離れた部位には蛍光体粒子５１１が粗に分散した状態となる。その後、半導体発光デバイスを型５０１から取り出す。

以上のようにして、母材４１０のうち，発光ダイオード４０２の少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子４１１が密集して存在する，色むらの少ない白色半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図４～図６に示す発光装置内に組み込むことにより、色ムラの少ない白色発光装置を製造することができる。

－製造方法の第４の例－

ＹＡＧ系蛍光体が沈積する理由として、蛍光体と母材の比重差に起因して生じるものとしてきたが、その他の理由としてＹＡＧ系蛍光体が正に帯電していることが考えられる。つまり、母材である樹脂が同じ正に帯電していると、一般に両者は互いに反発し合うのでＹＡＧ系蛍光体が沈積する。

一方、化学式$Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$で表される化合物を主体にしてなる珪酸塩蛍光体粒子が同じ樹脂に対して沈積しない事実と上記帯電と沈積の関係とを考慮すると、樹脂の帯電特性が正であるのに対して蛍光体粒子の帯電特性が負であって、両者が引きつけ合う関係にあることも、珪酸塩蛍光体粒子が樹脂内でほぼ均一に分布するするように分散することに寄与しているものと考えられる。このような、正に帯電する樹脂としてはエポキシ樹脂と、シリコン樹脂とがある。

以上より、珪酸塩蛍光体を沈積させる手段として、蛍光体粒子を正に帯電する酸化物等でコーティングする方法が考えられる。

蛍光体の表面に酸化物，弗化物をコーティングする方法としては、例えば以下の方法がある。まず、蛍光体粒子及び必要な酸化物や弗化物のコーティング粒子を含む懸濁液を混合攪拌した後、吸引濾過する。そして、濾過されずに残った残留物を１２５℃以上で乾燥した後、３５０℃で焼成する。このとき、蛍光体粒子と酸化物，弗化物との接着力を向上するために、樹脂，有機シラン，水ガラス等を少量加えても良い。

また、膜状にコーティングするのに有機金属化合物の加水分解を利用する方法

もある。例えば、Al_2O_3膜を形成する場合は、蛍光体をアルミニウムのアルコキシドである$Al(OC_2H_5)_3$を用いて、これをアルコール溶液中で混合撹拌して、蛍光体表面にAl_2O_3をコーティングする。

蛍光体粒子の表面への正に帯電する酸化物や弗化物のコーティングの量は、少なすぎると効果が少なく、多すぎると発生する光を吸収してしまい、輝度が低下するので好ましくない。実験の結果、得られた好ましい範囲は、蛍光体の重量に対して０．０５％～２．０％である。

以上のようにして、母材のうち，発光ダイオードの少なくとも光取り出し面の上方に位置する領域に蛍光体粒子が密集して存在する，色むらの少ない白色半導体発光デバイスを形成することができる。また、このような半導体発光デバイスを図４～図６に示す発光装置内に組み込むことにより、色ムラの少ない白色発光装置を製造することができる。

第３の実施形態に係る製造方法により、蛍光体層の青色発光素子の光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが５０μｍ以上で１０００μｍ以下の範囲にある半導体発光デバイスを得ることができる。

－その他の実施形態－

上記各実施形態においては、半導体発光デバイスにおいて、青色発光素子である青色ＬＥＤが単数の場合について説明したが、本発明の半導体発光デバイスは、かかる実施形態に限定されるものではない。

図５６は、複数の青色ＬＥＤを備えた半導体発光デバイスの構造を示す断面図である。同図に示すように、この半導体発光デバイスは、基板６０４上に配置された複数の青色ＬＥＤ６０１と、各青色ＬＥＤ６０１の各主光取り出し面（図５６に示す状態では上面）を覆う蛍光体送０３とを備えている。蛍光体層６０３は、上記各実施形態において説明した組成を有する黄色系蛍光体の蛍光体粒子６０２と、蛍光体粒子６０２が分散配置された母材となる樹脂６１３とを備えている。樹脂６１３の材質は、上記各実施形態で説明したものを用いることができ、基板６０４には、ツェナーダイオードが搭載されていてもよい。

この構造により、白色光を放つ半導体発光デバイスの発光強度の向上を図ることができ、あるいは、搭載する青色ＬＥＤ６０１の個数によって発光強度の調整

を図ることも可能である。

また、上記発光装置に関する実施形態においては、青色ＬＥＤと蛍光体層とを１つずつ備えた半導体発光デバイスを多数配置した例について説明したが、本発明の発光装置は、かかる実施形態に限定されるものではない。

図５７は、多数の青色ＬＥＤと単一の蛍光体層とを備えた発光装置の構造を示す断面図である。同図に示すように、この発光装置は、支持部材６５４によって支持される多数の青色ＬＥＤ６５１（青色発光素子）と、各青色ＬＥＤ６５１の全面に配置された単一の蛍光体層６５３とを備えている。蛍光体層６５３は、２枚のガラス基板と、２枚のガラス基板の間に充填された母材である樹脂６６３と、樹脂６６３中に分散して配置された蛍光体粒子６５２とを有しており、蛍光体層６５３は、その周縁部において支持部材６５４によって支持されている。蛍光体粒子６５２は、上記各実施形態において説明した組成を有する黄色系蛍光体によって構成されている。樹脂６１３の材質は、上記各実施形態で説明したものを用いることができる。

図５７に示す構造によると、多数の青色ＬＥＤ６５１に対して蛍光体層６５３は１つでよいので、製造コストの削減と製造工程の簡略化とを図ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の半導体発光デバイスは、各種表示装置（例えばＬＥＤ情報表示端末、ＬＥＤ交通信号灯、自動車のＬＥＤストップランプやＬＥＤ方向指示灯など）や各種照明装置（ＬＥＤ屋内外照明灯、車内ＬＥＤ灯、ＬＥＤ非常灯、ＬＥＤ面発光源など）を広く発光装置と定義している。特に白色光を利用するものに適している。

請求の範囲

1．　光取り出し面を有し、該光取り出し面から青色光を放つ少なくとも１つの青色発光素子と、

上記青色発光素子の少なくとも上記光取り出し部を覆うように設けられ、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ，黄色系蛍光体を含む蛍光体層と

を備えている半導体発光デバイスであって、

上記黄色系蛍光体は、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする半導体発光デバイス。

2．　請求項１の半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子は、青色発光ダイオード，レーザーダイオード，面発光レーザダイオード，無機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子から選ばれた素子であることを特徴とする半導体発光デバイス。

3．　請求項１の半導体発光デバイスにおいて、

上記黄色系蛍光体のＣａ組成比ｂ１は、$0 \leqq b2 \leqq 0.6$の範囲にある組成比ｂ２であることを特徴とする半導体発光デバイス。

4．　請求項１～３のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子は、４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つことを特徴とする半導体発光デバイス。

5．　請求項４の半導体発光デバイスにおいて、

上記黄色系蛍光体は、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つことを特徴とする半導体発光デバイス。

6．　請求項１～５のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記珪酸塩蛍光体は、斜方晶系の結晶構造を有していることを特徴とする半導体発光デバイス。

7．　請求項６の半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子は、窒化ガリウム系化合物半導体、セレン化亜鉛半導体及び酸化亜鉛半導体のうちから選択されるいずれか１つの半導体によって構成される青色無機発光素子であることを特徴とする半導体発光デバイス。

８．　請求項７の半導体発光デバイスにおいて、

半導体発光デバイスが放つ発光色は、ＣＩＥ色度図における発光色度点（ｘ，ｙ）が、０．２１≦ｘ≦０．４８、０．１９≦ｙ≦０．４５の範囲であることを特徴とする半導体発光デバイス。

９．　請求項１～８のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、波長６００ｎｍを超え６６０ｎｍ以下の赤色系領域に主発光ピークを有する赤色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする半導体発光デバイス。

１０．　請求項９の半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、波長５００ｎｍ以上で５５０ｎｍ未満の緑色系領域に主発光ピークを有する緑色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする半導体発光デバイス。

１１．　請求項１０の半導体発光デバイスにおいて、

上記緑色系蛍光体は、下記化学式

$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ３≦１、０≦ｂ３≦１、０＜ｘ＜１）

で表される化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする半導体発光デバイス。

１２．　請求項８の半導体発光デバイスにおいて、

上記珪酸塩蛍光体は、５５０ｎｍ以上で６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する黄色系光を放つ、組成が互いに異なる複数の化合物によって構成されていることを特徴とする半導体発光デバイス。

１３．　請求項１～１２のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、透光性を有する樹脂を母材として有しており、

上記黄色系蛍光体は、上記母材中で粒子状に分散して存在していることを特徴とする半導体発光デバイス。

１４．　請求項１～１２のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層は、上記珪酸塩蛍光体を成形して構成されていることを特徴とする半導体発光デバイス。

１５．　請求項１～１４のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記青色発光素子が放つ青色光が上記蛍光体層を通過することによって、上記青色光と上記蛍光体が放つ蛍光とを加色させて白色光を放つように構成されていることを特徴とする半導体発光デバイス。

１６．　請求項１～１５のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

基板をさらに備え、

上記青色発光素子は、上記基板の上にフリップチップ状態で搭載されており、

上記蛍光体層は、上記青色発光素子を封止する封止樹脂として機能していることを特徴とする半導体発光デバイス。

１７．　請求項１６の半導体発光装置において、

上記基板は、ツェナーダイオードを有していることを特徴とする半導体発光デバイス。

１８．　請求項１～１５のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

カップ部を有するマウント・リードをさらに備え、

上記青色発光素子は、上記カップ部に搭載されており、

上記蛍光体層は、上記カップ内に設けられていることを特徴とする請求項１３記載の半導体発光デバイス。

１９．　請求項１～１５のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

青色発光素子を配置するための筐体をさらに備えており、

上記蛍光体層は上記筐体内に設けられていることを特徴とする半導体発光デバイス。

２０．　請求項１～１９のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層の，上記青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の実質厚みが５０μｍ以上で１０００μｍ以下の範囲にあることを特徴とする半導体発光デバイス。

２１．　請求項２０の半導体発光デバイスにおいて、

上記蛍光体層の，少なくとも青色発光素子の上記光取り出し面上に位置する部分の上面は、平坦で、かつ、上記光取り出し面に対してほぼ平行であることを特徴とする半導体発光デバイス。

２２．　請求項１～２１のうちいずれか１つの半導体発光デバイスにおいて、

上記少なくとも青色発光素子は複数個設けられており、

上記蛍光体層は、上記複数の青色発光素子の各光取り出し面を覆うように設けられていることを特徴とする半導体発光デバイス。

２３．　青色光を放つ少なくとも１つの青色発光素子と、

上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して黄色系の蛍光を放つ，黄色系蛍光体を含む少なくとも１つの蛍光体層と、

上記青色発光素子及び蛍光体層を支持するための支持部材とを備えた発光装置であって、

上記黄色系蛍光体は、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８、０＜ｘ＜１）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする発光装置。

２４．　請求項２３の発光装置において、

上記青色発光素子は、青色発光ダイオード又は面発光レーザダイオードであることを特徴とする発光装置。

２５．　請求項２３の発光装置において、

上記黄色系蛍光体のＣａ組成比ｂ１は、０≦ｂ２≦０．６の範囲にある組成比ｂ２であることを特徴とする発光装置。

２６．　請求項２３～２５のうちいずれか１つの発光装置において、

上記蛍光体層は、波長６００ｎｍを超え６６０ｎｍ以下の赤色系領域に主発光ピークを有する赤色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする発光装置。

２７．　請求項２３～２６のうちいずれか１つの発光装置において、

上記蛍光体層は、波長５００ｎｍ以上で５５０ｎｍ未満の緑色系領域に主発光ピークを有する緑色系蛍光体をさらに備えていることを特徴とする発光装置。

２８．　請求項２７の発光装置において、

上記緑色系蛍光体は、下記化学式

$(Sr_{1-a3-b3-x}Ba_{a3}Ca_{b3}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ３≦１、０≦ｂ３≦１、０＜ｘ＜１）

で表される化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体であることを特徴とする発光装置。

２９．　請求項２３～２８のうちいずれか１つの発光装置において、

基板部材をさらに備え、

上記青色発光素子は、上記基板部材の上にフリップチップ状態で搭載されており、

上記蛍光体層は、上記青色発光素子を封止する封止樹脂として機能していることを特徴とする発光装置。

３０．　請求項２９の発光装置において、

上記基板部材は、ツェナーダイオードを有していることを特徴とする発光装置。

３１．　請求項２３～２８のうちいずれか１つの発光装置において、

カップ部を有するマウント・リードをさらに備え、

上記青色発光素子は、上記カップ部に搭載されており、

上記蛍光体層は、上記カップ内に設けられていることを特徴とする発光装置。

３２．　請求項２３～２７のうちいずれか１つの発光装置において、

青色発光素子を配置するための筐体をさらに備えており、

上記蛍光体層は上記筐体内に設けられていることを特徴とする発光装置。

３３．　請求項２３～３１のうちいずれか１つの発光装置において、

上記少なくとも１つの青色発光素子は複数個設けられており、

上記蛍光体層は、複数の青色発光素子の光取り出し面を覆うように設けられていることを特徴とする発光装置。

３４．　４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する発光を放つ青色発光素子と、上記青色発光素子が放つ青色光を吸収して５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する蛍光を放つ黄色系蛍光体

を含む蛍光体層とを備えた半導体発光デバイスの製造方法であって、

真比重が３．０以上４．６５以下の範囲内にあり、かつ、室温下における発光の主発光ピーク波長が５６０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の範囲内にある上記黄色系蛍光体と、真比重が０．８以上で上記黄色系蛍光体の真比重以下の範囲内にある樹脂とを含む蛍光体ペーストにより、少なくとも上記青色発光素子の光取り出し面を覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを硬化することにより、上記蛍光体層を形成する工程（ｂ）と

を含み、

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、

Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ，Ｓｃ，Ｙ，ランタノイド，Ｔｉ，Ｚｒ，Ｈｆ，Ｖ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｍｏ，Ｗ，Ｚｎ，Ｂ，Ａｌ，Ｇａ，Ｉｎ，Ｓｉ，Ｇｅ，Ｓｎ，Ｐの中から選ばれる少なくとも一つの元素と、Ｏ，Ｓ，Ｓｅ，Ｆ，Ｃｌ，Ｂｒの中から選ばれる少なくとも一つの元素とによって構成される化合物を母体とする蛍光体

を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

３５．　請求項３４の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として中心粒径が０．５μｍ以上３０μｍ以下の範囲内にある黄色系蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

３６．　請求項３４又は３５の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

３７．　請求項３４～３６のうちいずれか１つの半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程（ａ）では、上記蛍光体ペースト中に、さらに、一次粒子の平均径が

１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲内にある超微粒子を含めておくことを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

３８．　青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを振動を与えながら硬化させる工程（ｂ）と

を含む半導体発光デバイスの製造方法。

３９．　青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを反転させながら硬化させる工程（ｂ）と

を含む半導体発光デバイスの製造方法。

４０．　青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（ｂ）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法。

４１．　青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなり、粘度が１Ｐａ・Ｓ以上で１００Ｐａ・Ｓ以下の範囲にある蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（ｂ）とを複数回繰り返して行なう半導体発光デバイスの製造方法。

４２．　青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを、紫外線照射により硬化させる工程（ｂ）と

を含む半導体発光デバイスの製造方法。

４３．　青色発光素子の光取り出し面を、樹脂と蛍光体粒子とからなる蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記蛍光体ペーストを撹拌しながら硬化させる工程（ｂ）と

を含む半導体発光デバイスの製造方法。

４４．　４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、透光性を有する樹脂からなる

母材と黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子とを有する第１の蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記工程（ａ）の後で、上記第１の蛍光体ペーストを、少なくとも透光性を有する樹脂を有し上記第１の蛍光体ペーストよりも上記黄色系蛍光体の濃度が薄い第２の蛍光体ペーストによって覆う工程（ｂ）と、

上記第１及び第２の蛍光体ペーストを硬化する工程（ｃ）とを含み、

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８、０＜ｘ＜１）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

４５．　４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面に、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子を付着させる工程（ａ）と、

上記工程（ａ）の後で、透光性を有する樹脂により上記青色発光素子の少なくとも光取り出し面を覆う工程（ｃ）と、

上記樹脂を硬化する工程（ｄ）とを含み、

上記工程（ｂ）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（０≦ａ１≦０．３、０≦ｂ１≦０．８、０＜ｘ＜１）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

４６．　請求項４５の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体粒子を上記青色発光素子に降りかけることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

４７．　請求項４５の半導体発光デバイスの製造方法において、

上記工程（ａ）では、青色発光素子を、黄色系蛍光体を含む蛍光体粒子と揮発性溶媒とを含む懸濁液中に浸漬した後、上記溶媒を揮発させることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

４８．　４３０ｎｍを超え５００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ青色発光素子の少なくとも光取り出し面を、黄色系蛍光体を含む，正に帯電した物質が表面に付着している蛍光体粒子と、透光性樹脂とを有する蛍光体ペーストによって覆う工程（ａ）と、

上記工程（ａ）の後で、上記蛍光体ペーストを硬化させる工程（ｃ）とを含み、

上記工程（ａ）では、上記黄色系蛍光体として、上記青色発光素子が放つ光を吸収して、５５０ｎｍ以上６００ｎｍ以下の波長領域に主発光ピークを有する光を放つ黄色系蛍光体であり、下記の化学式

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

で表される少なくとも１種類の化合物を主体にして構成される珪酸塩蛍光体を用いることを特徴とする半導体発光デバイスの製造方法。

FIG. 1

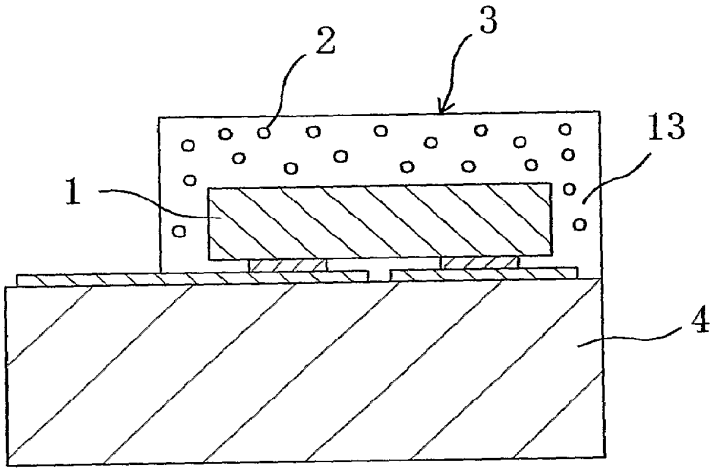


FIG. 2

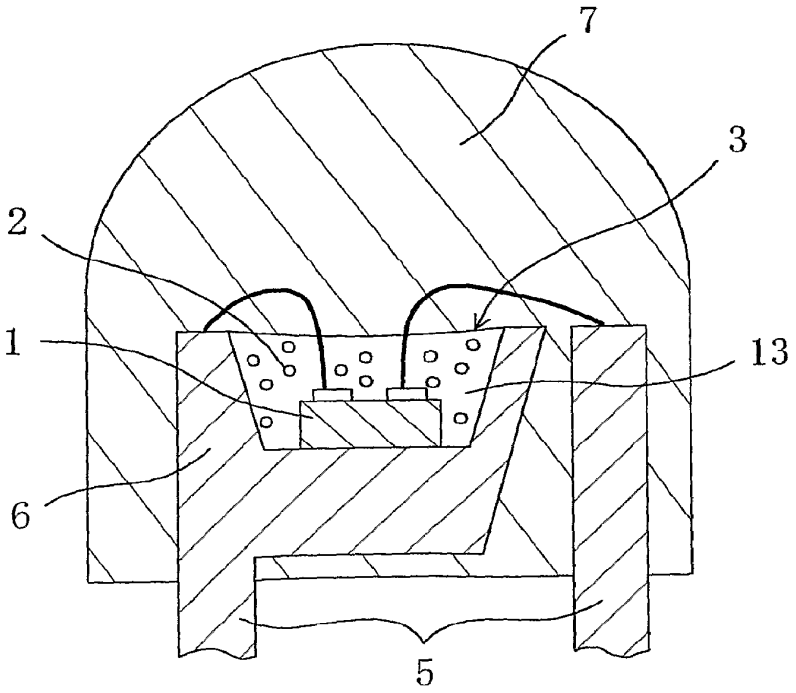


FIG. 3

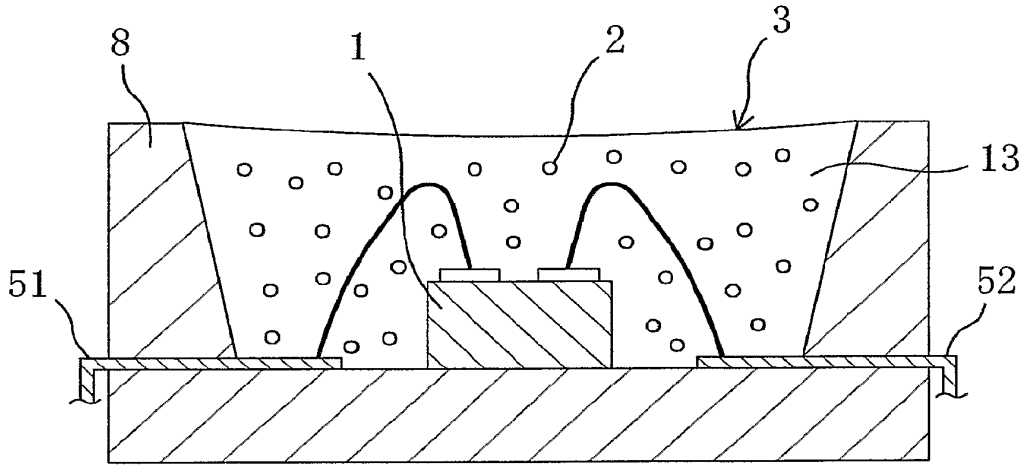


FIG. 4

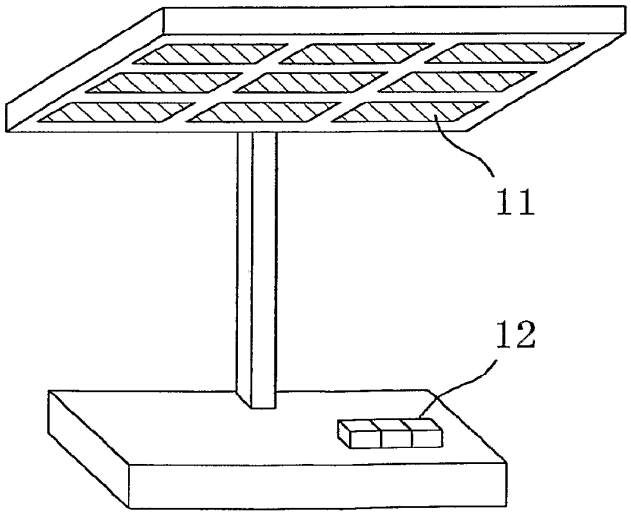


FIG. 5

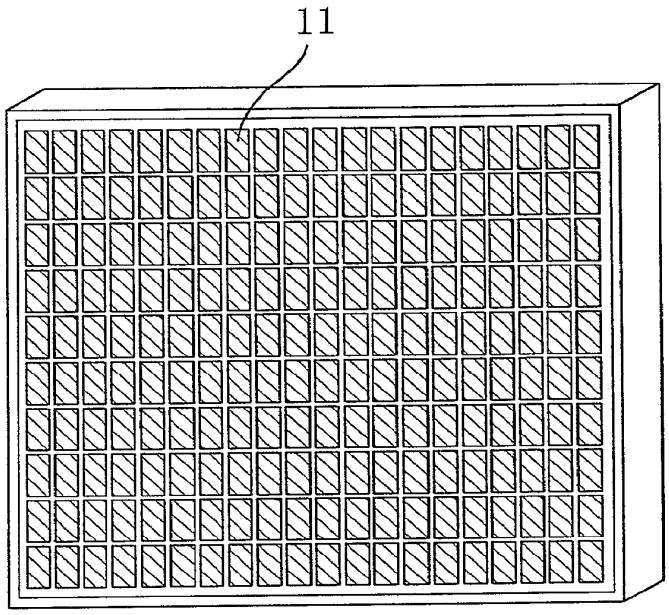


FIG. 6

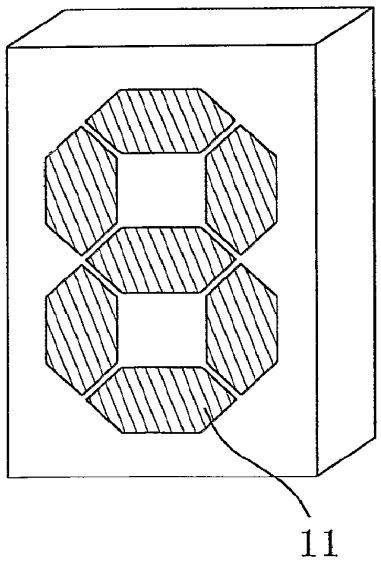


FIG. 7

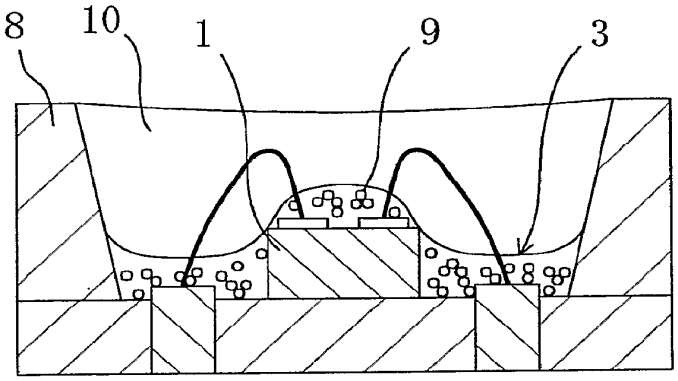

8
10
1
9
3

FIG. 8

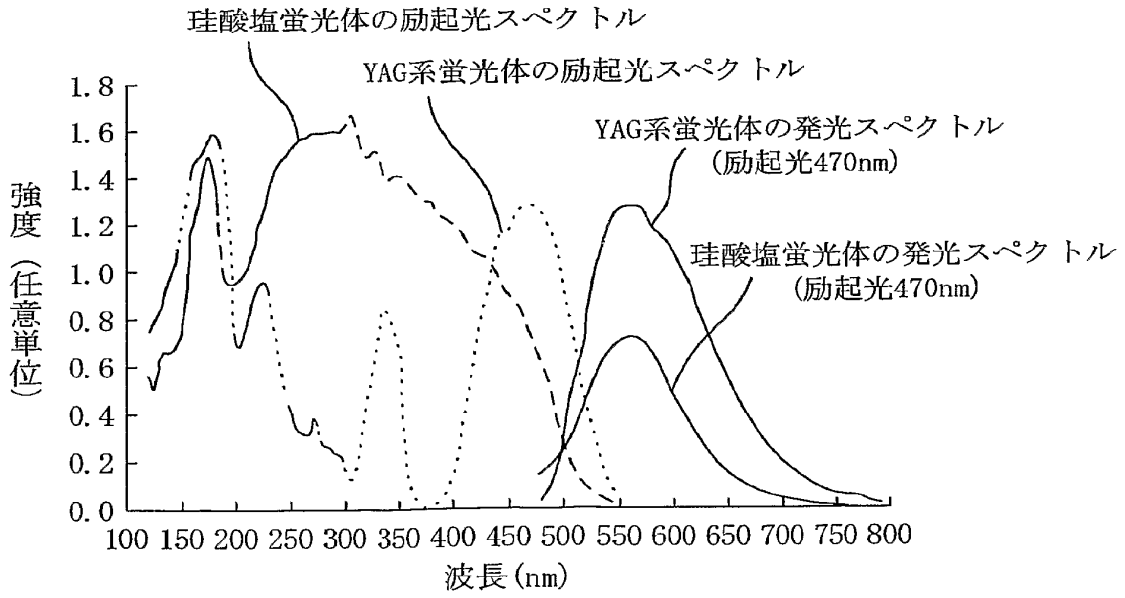

珪酸塩蛍光体の励起光スペクトル
YAG系蛍光体の励起光スペクトル
YAG系蛍光体の発光スペクトル
(励起光470nm)
珪酸塩蛍光体の発光スペクトル
(励起光470nm)
強度(任意単位)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
波長(nm)

FIG. 9

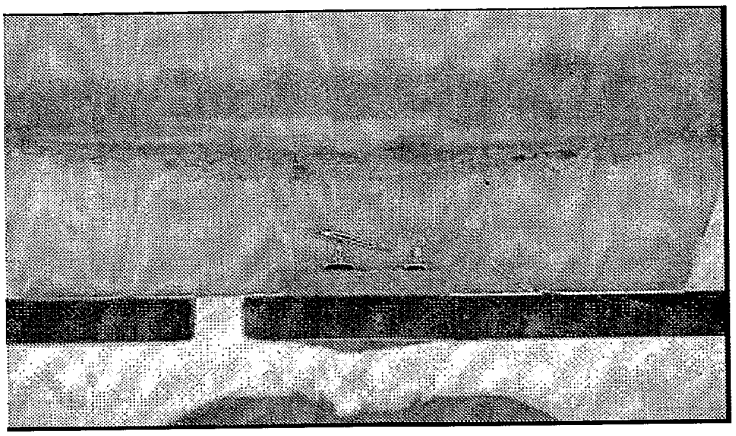


FIG. 10

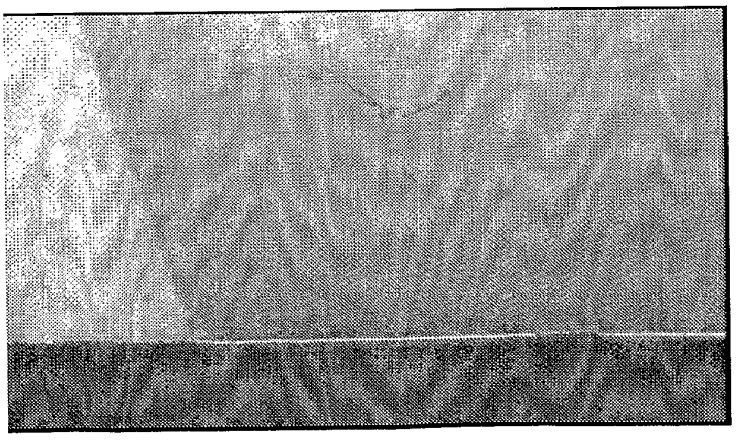


FIG. 11

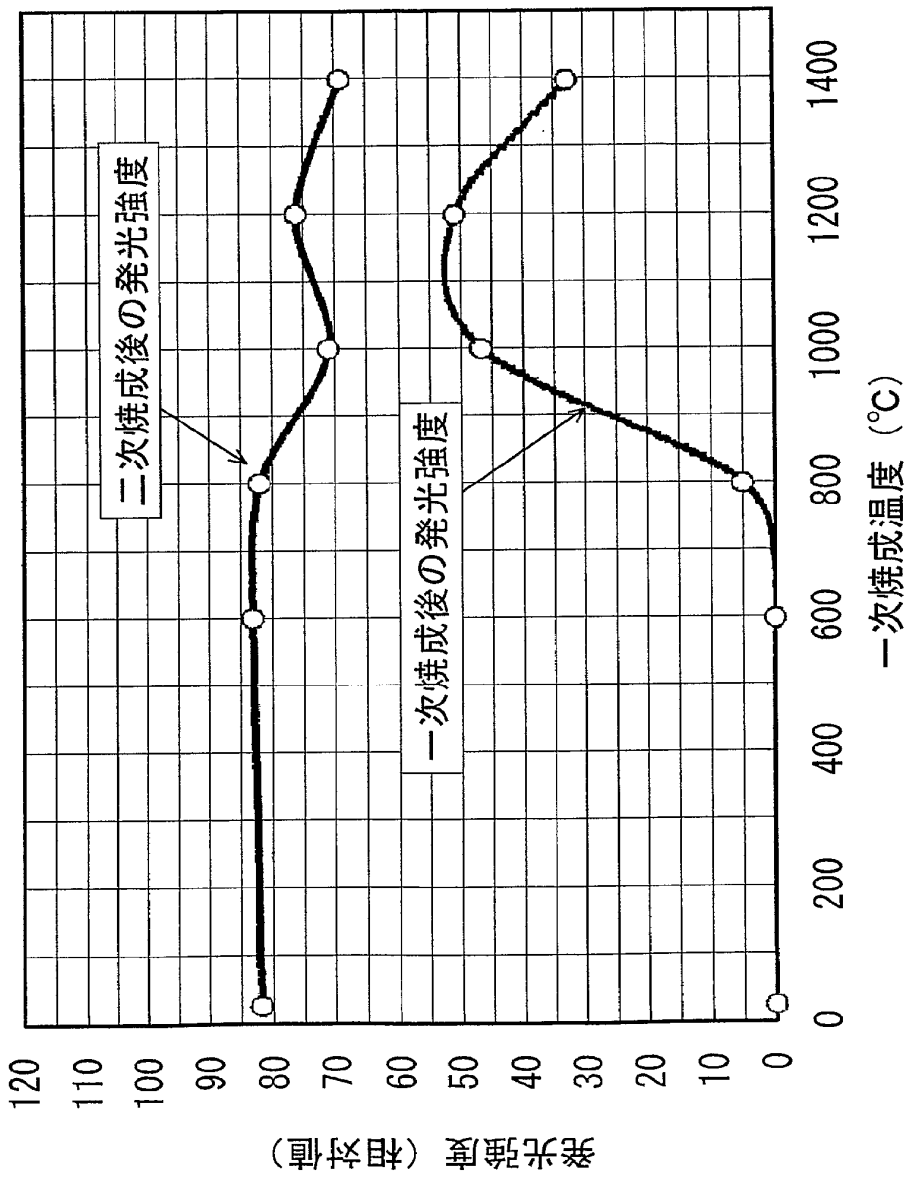

二次焼成後の発光強度
一次焼成後の発光強度
発光強度（相対値）
一次焼成温度（℃）
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

FIG. 12(a)

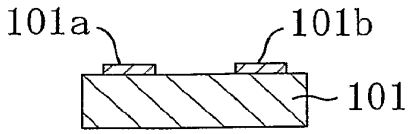


FIG. 12(b)

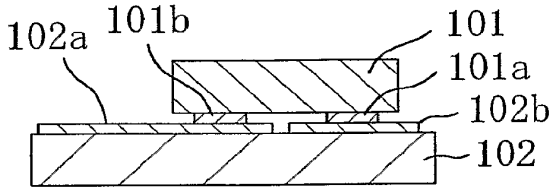


FIG. 12(c)

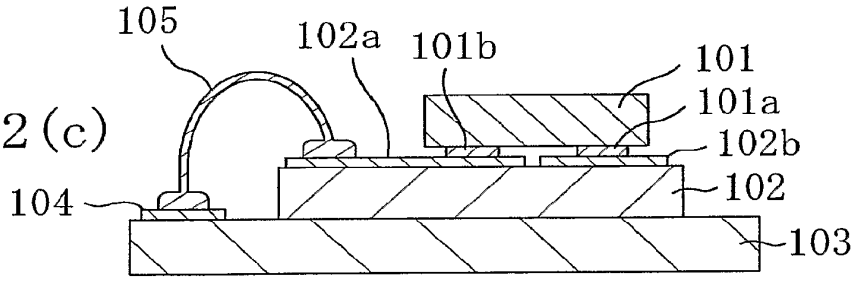


FIG. 12(d)

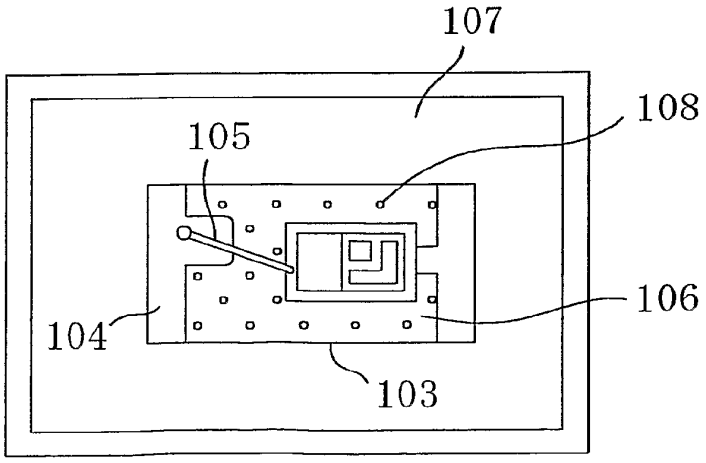


FIG. 13(a)

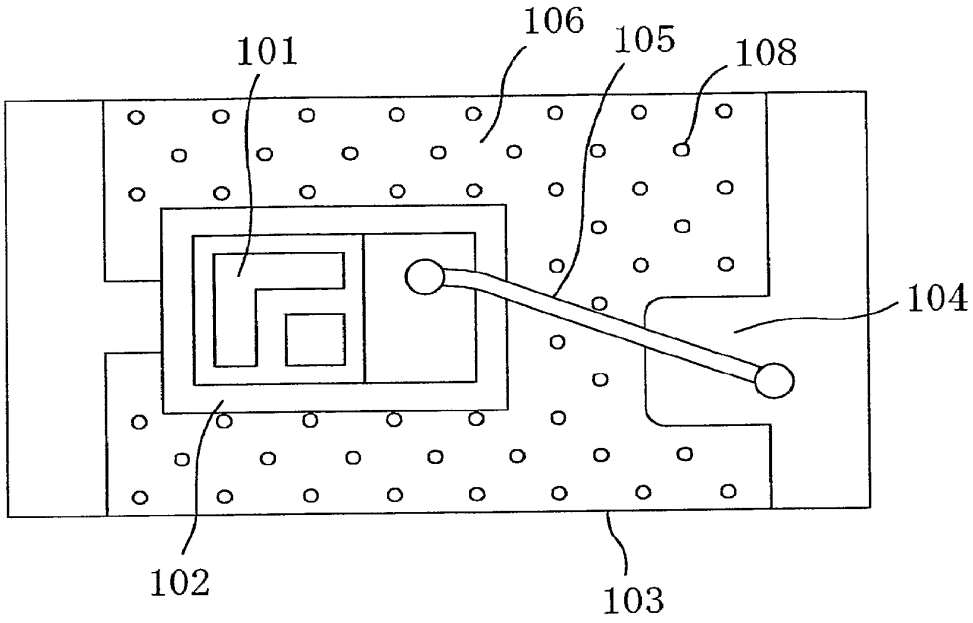


FIG. 13(b)

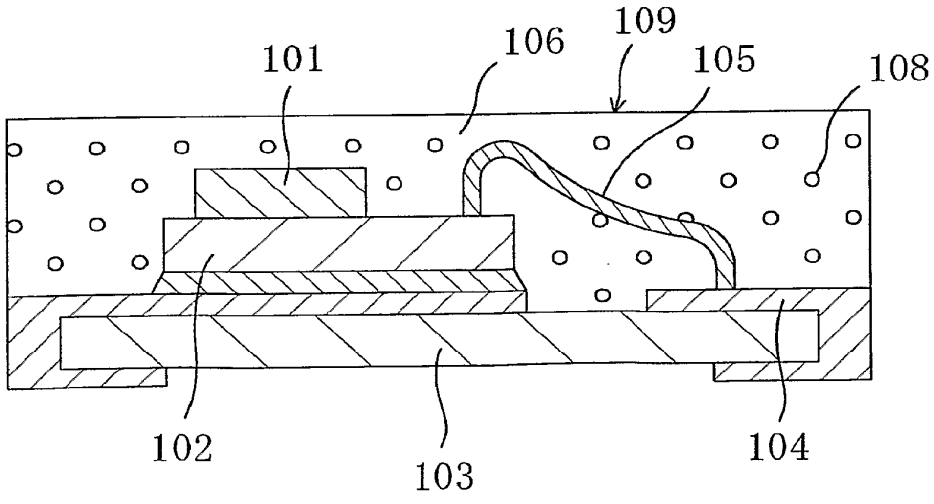


FIG. 14(a)

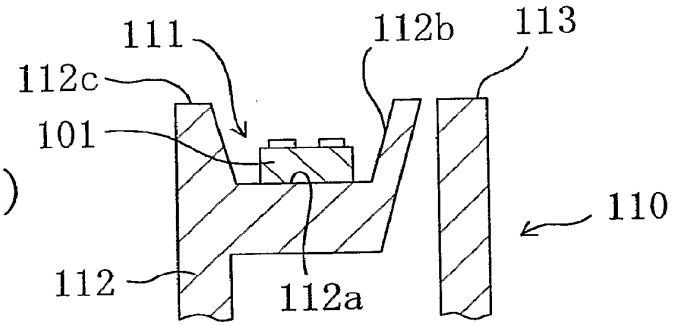


FIG. 14(b)

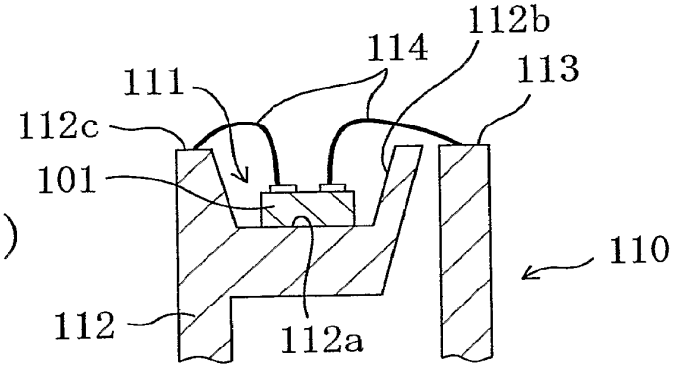


FIG. 14(c)

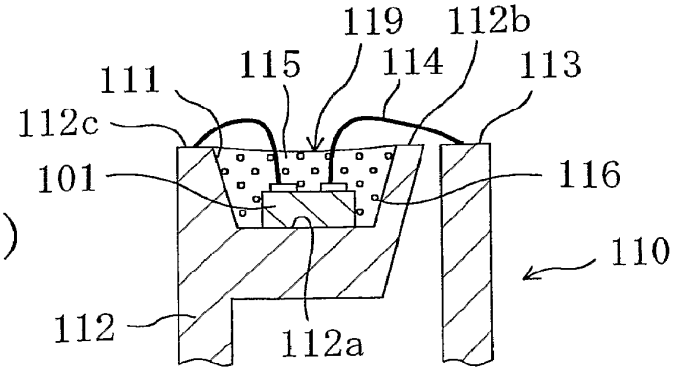


FIG. 15 (a)

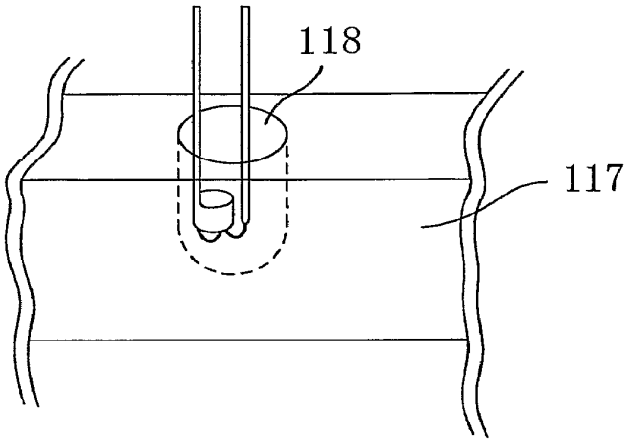


FIG. 15 (b)

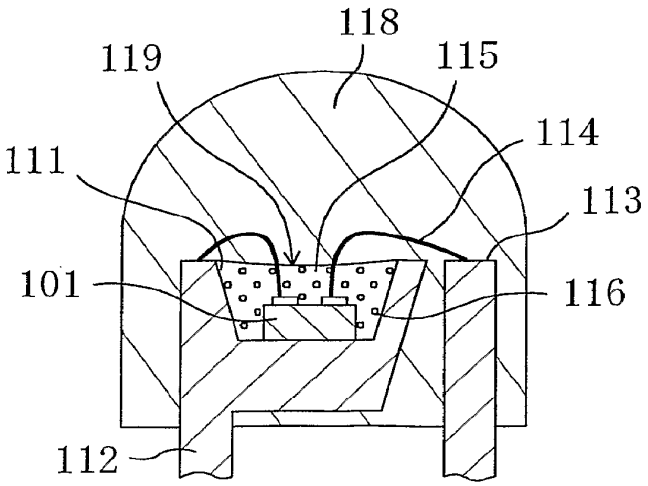


FIG. 16(a)

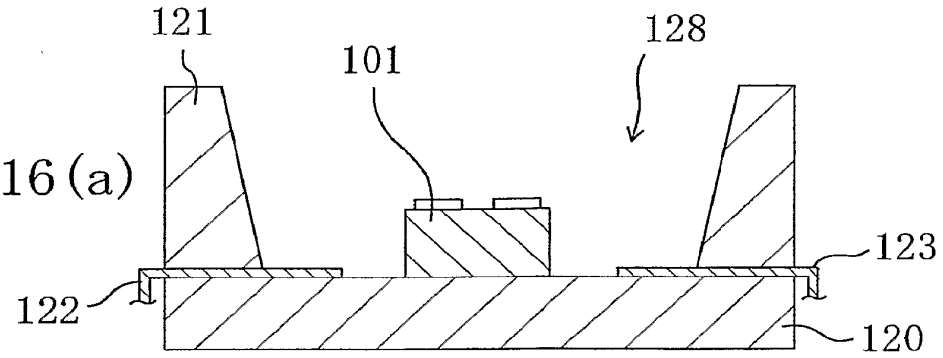


FIG. 16(b)

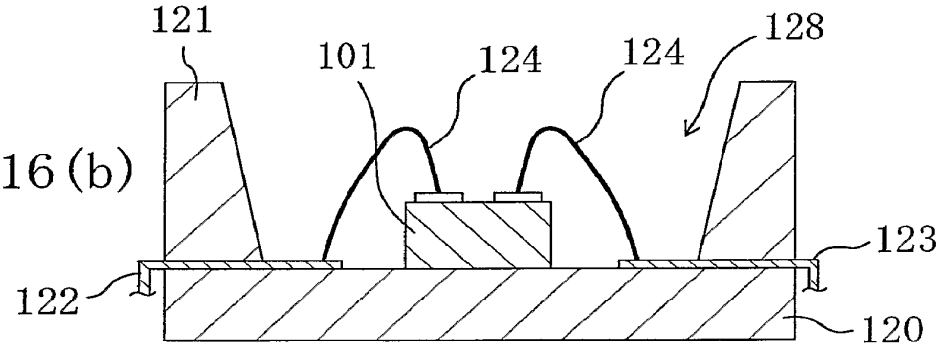


FIG. 16(c)

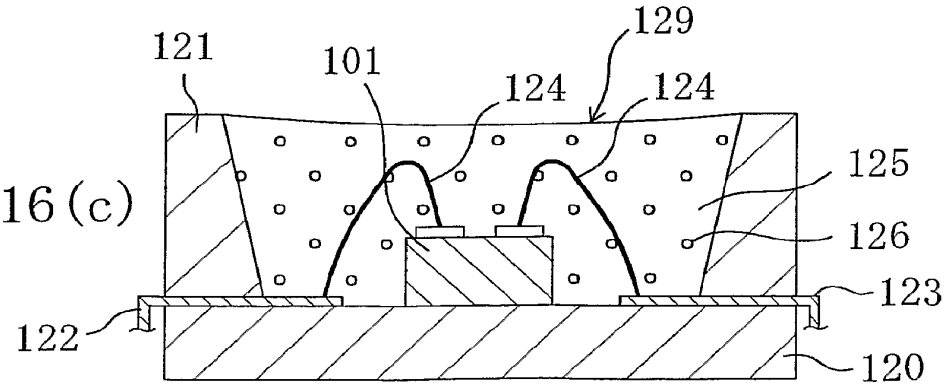


FIG. 17 (a)

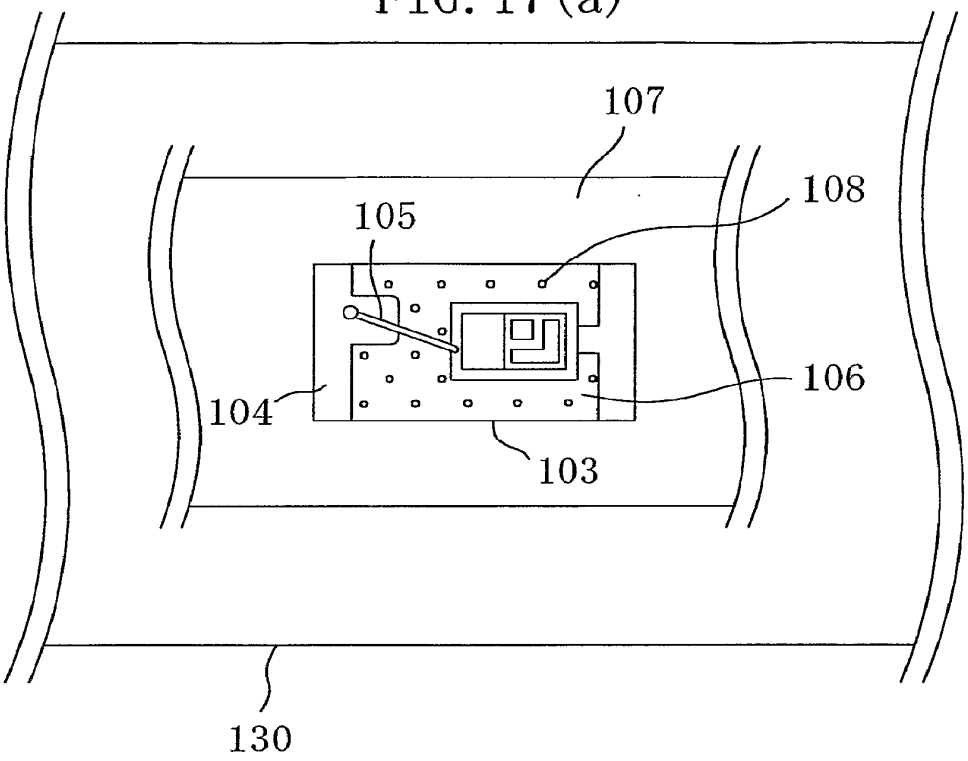


FIG. 17 (b)

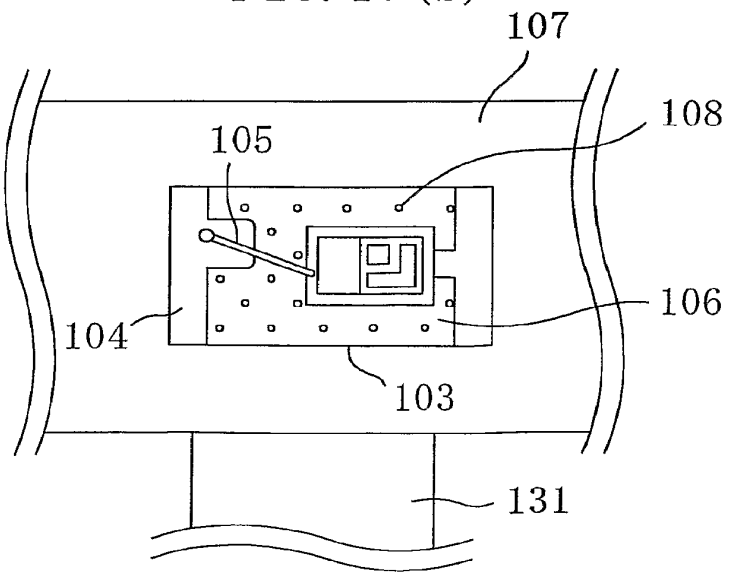


FIG. 18(a)

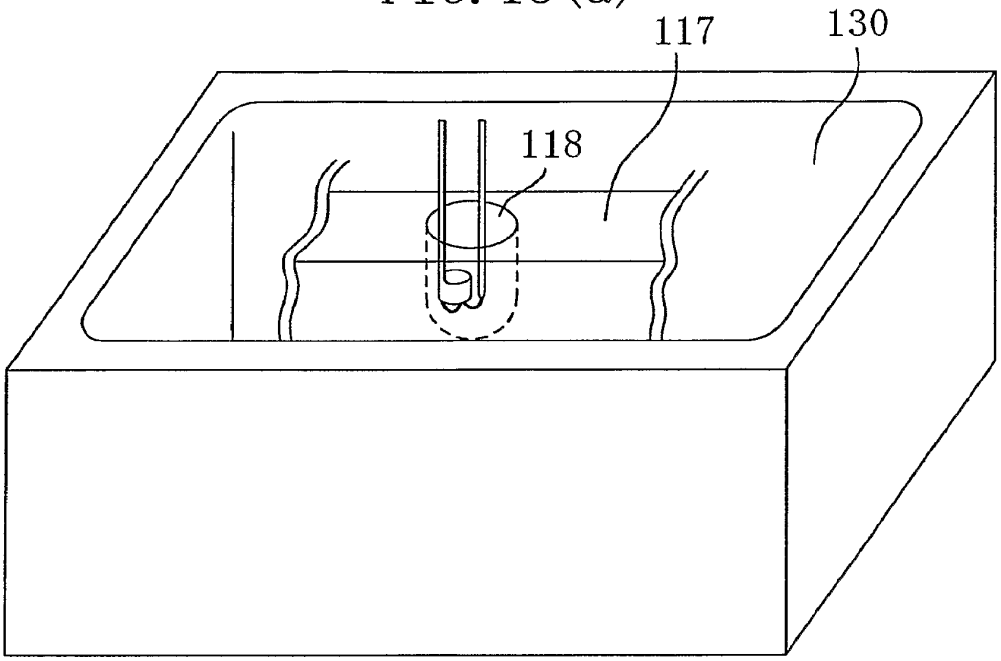


FIG. 18(b)

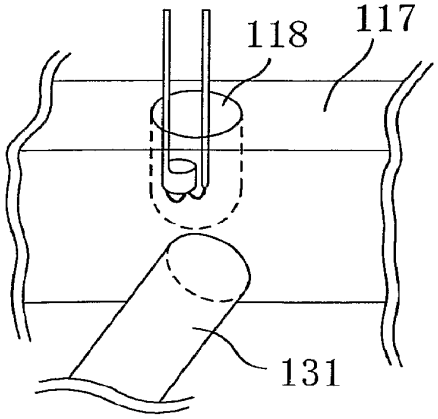


FIG. 19(a)

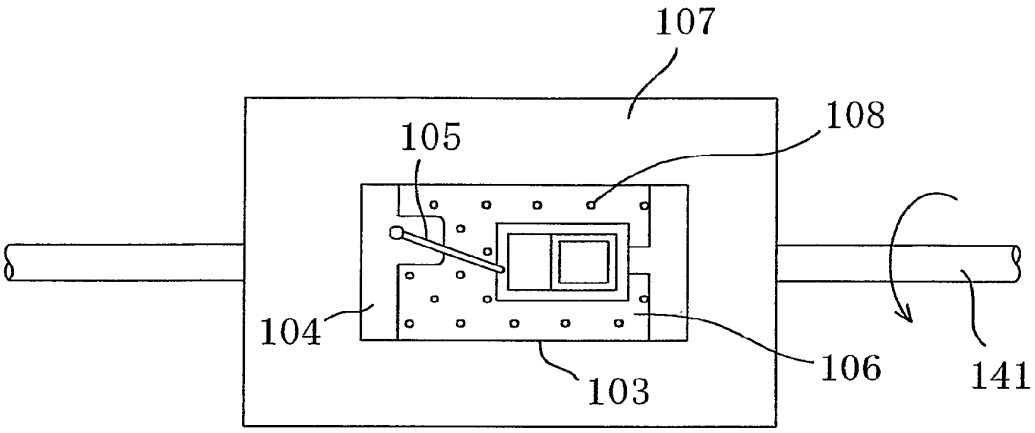


FIG. 19(b)

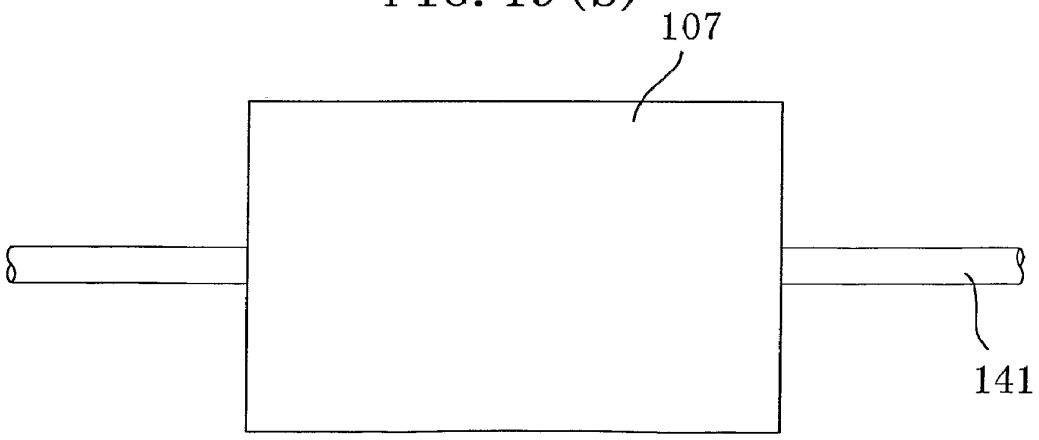


FIG. 20 (a)

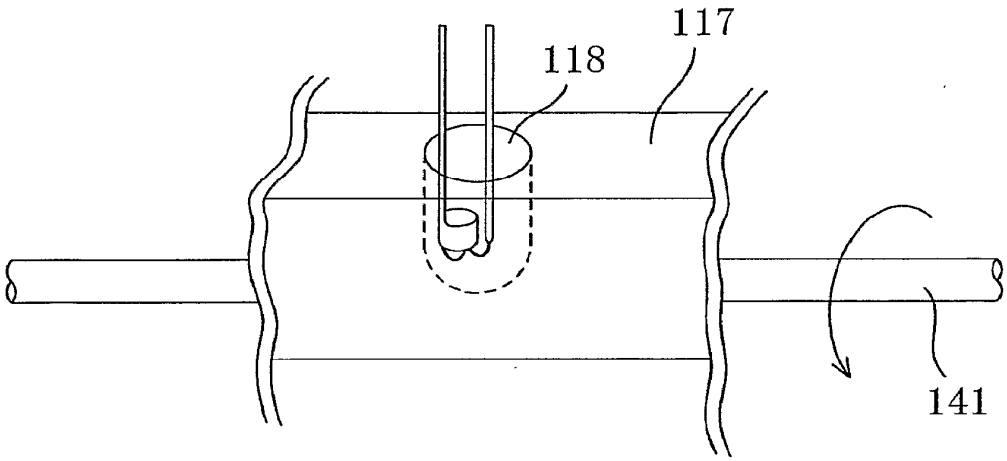


FIG. 20 (b)

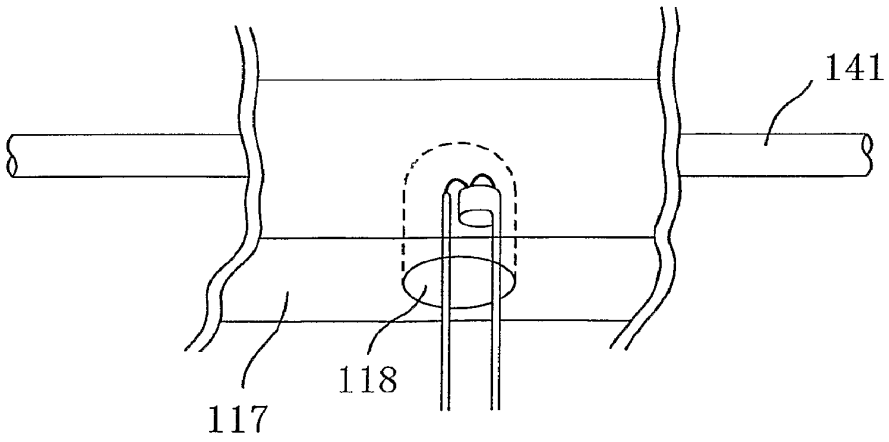


FIG. 21(a)

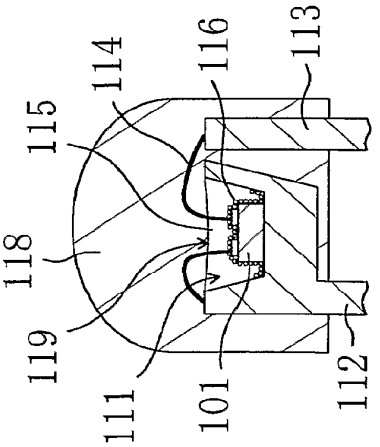


FIG. 21(b)

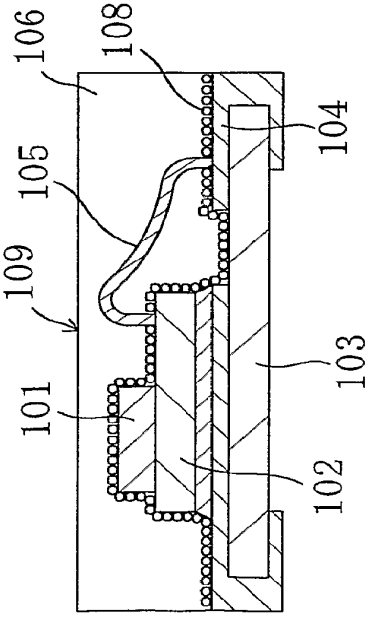


FIG. 21(c)

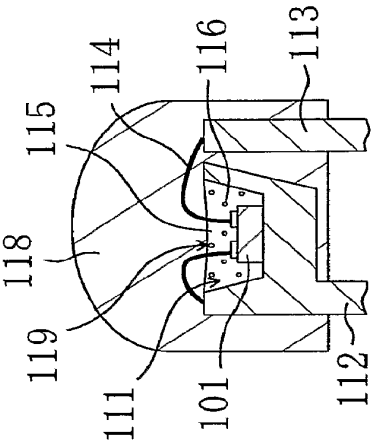


FIG. 21(d)

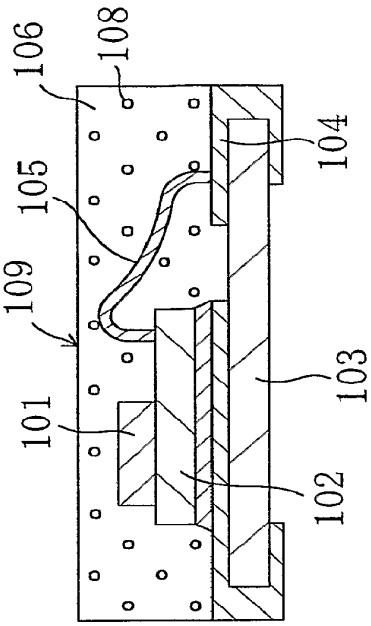


FIG. 22

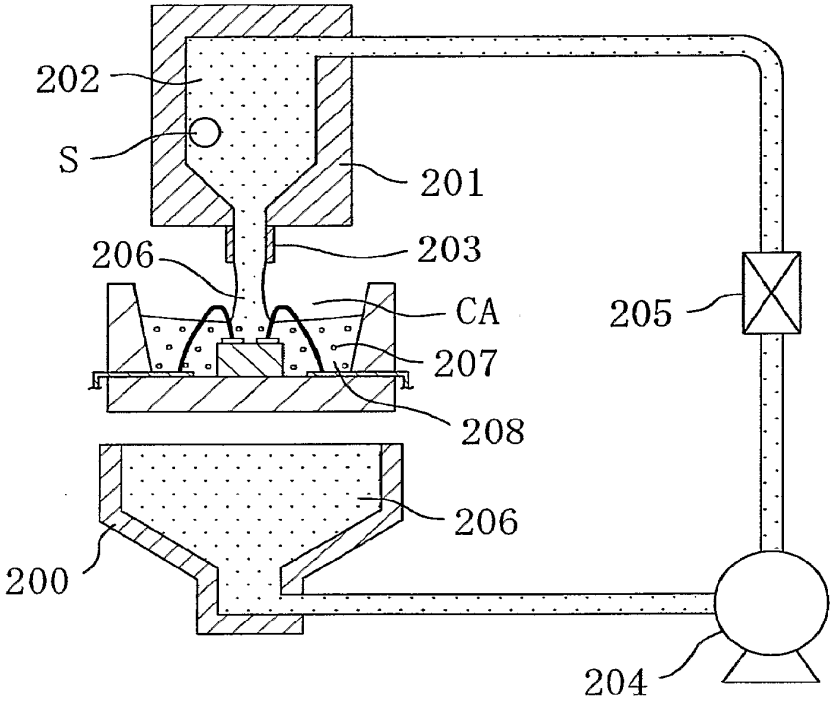


FIG. 23

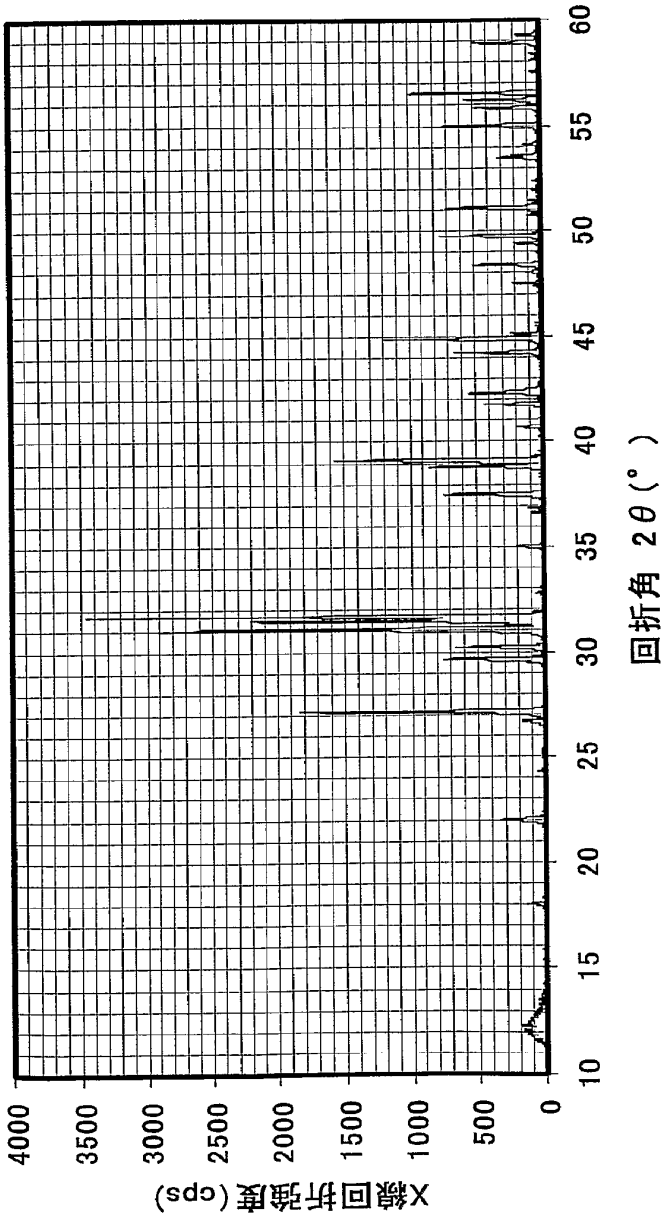

X線回折強度(cps)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
回折角 2θ(°)

FIG. 24

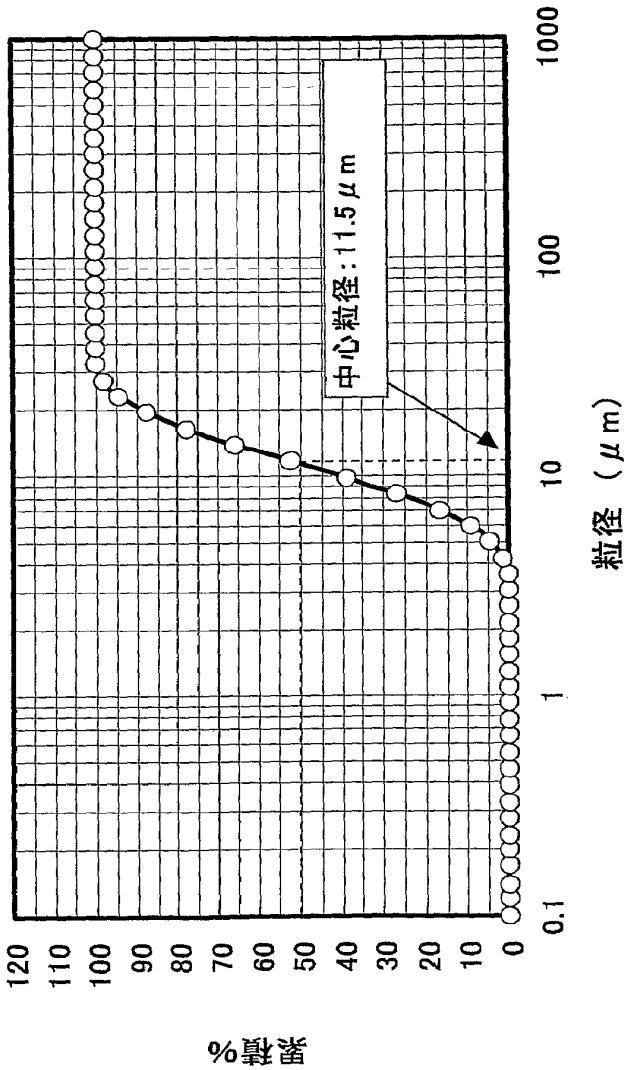

中心粒径:11.5μm
累積%
粒径（μm）
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000

FIG. 25

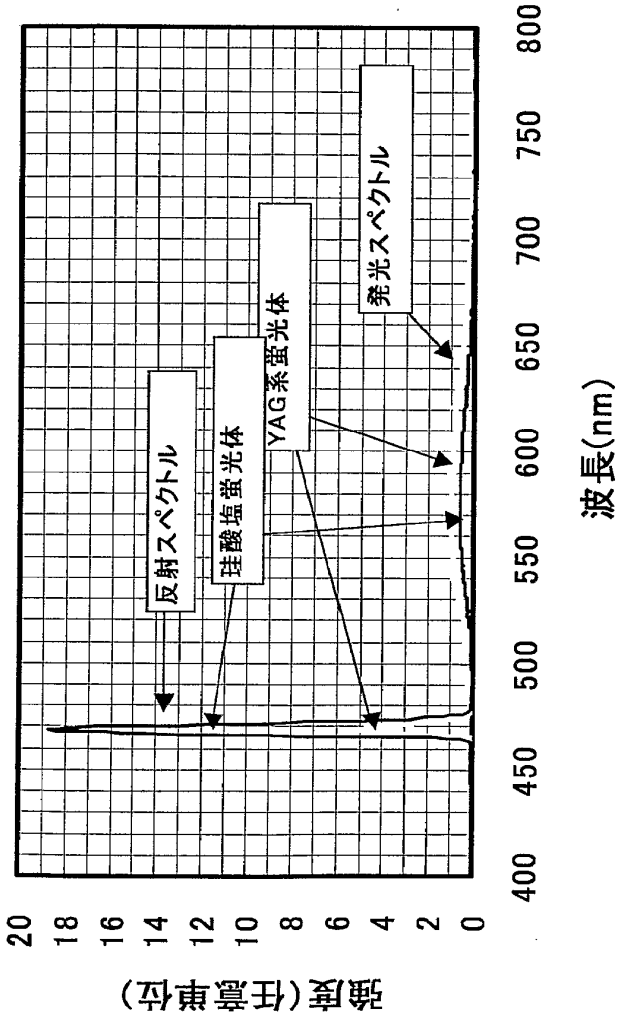

反射スペクトル
珪酸塩蛍光体
YAG系蛍光体
発光スペクトル
強度(任意単位)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)

FIG. 26(a)

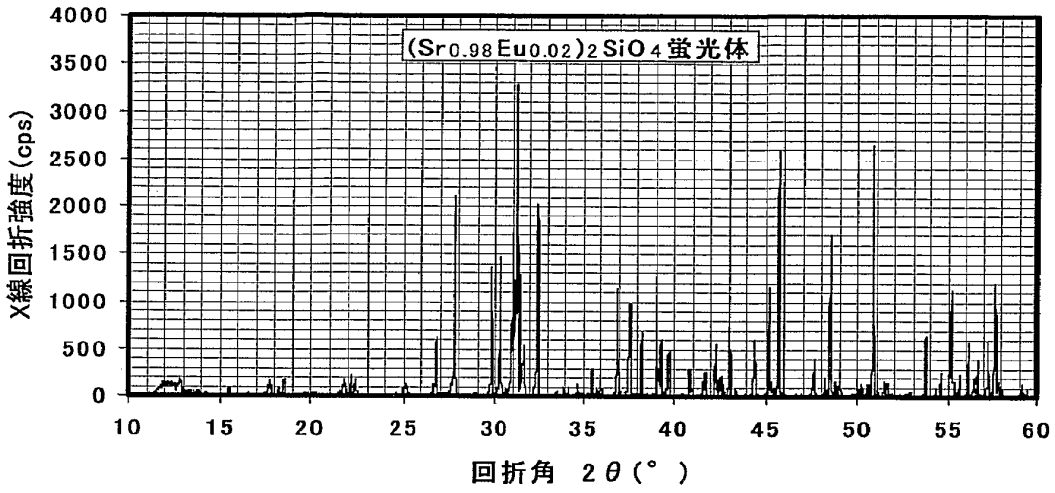


FIG. 26(b)

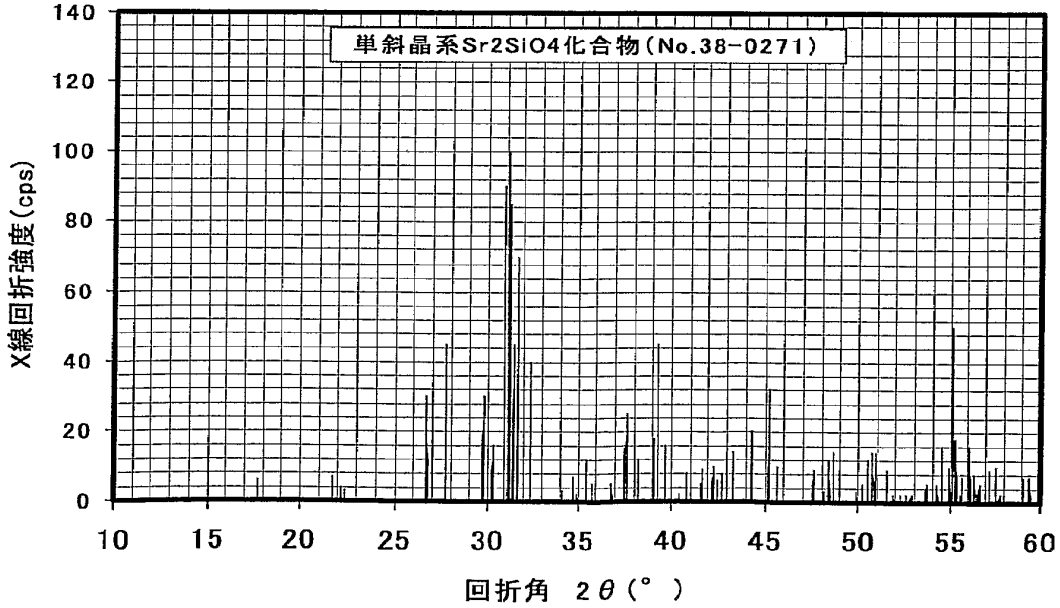


FIG. 27(a)

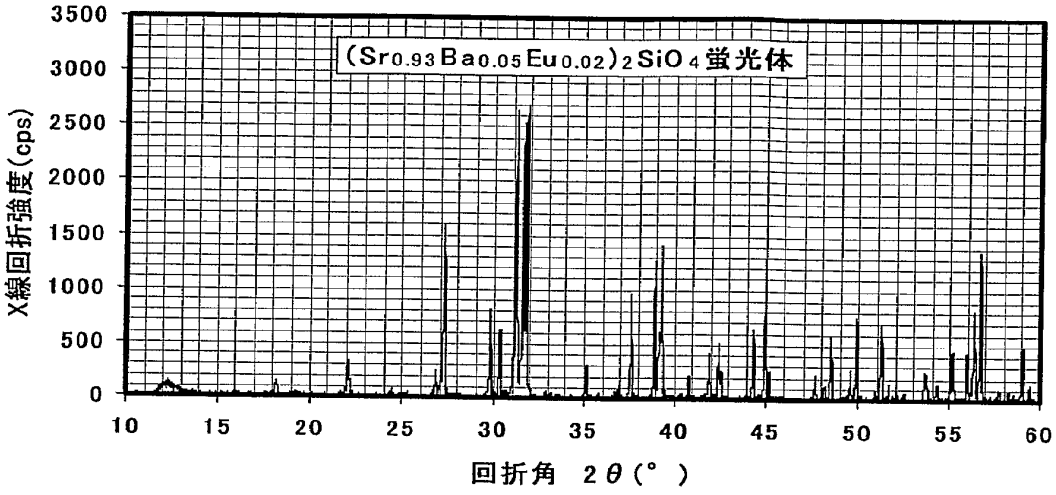


FIG. 27(b)

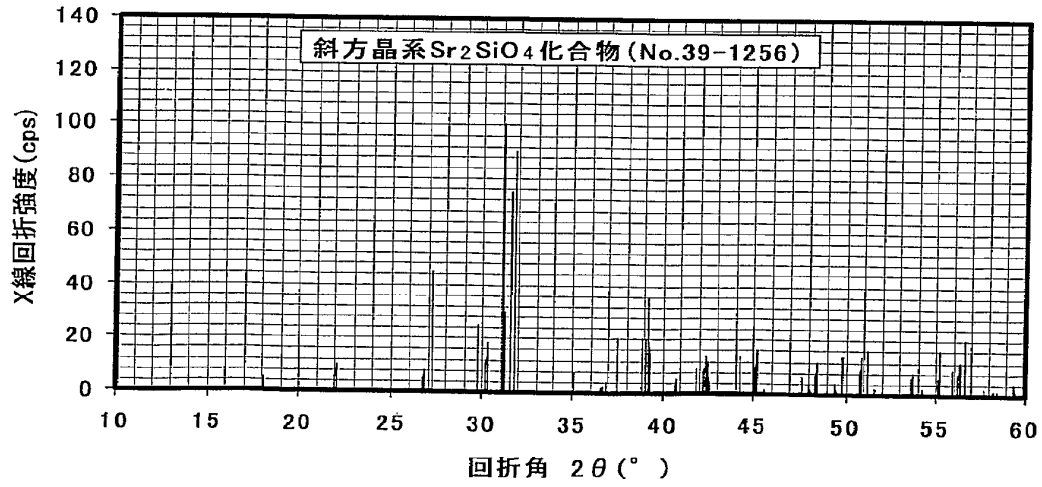


FIG. 28 (a)

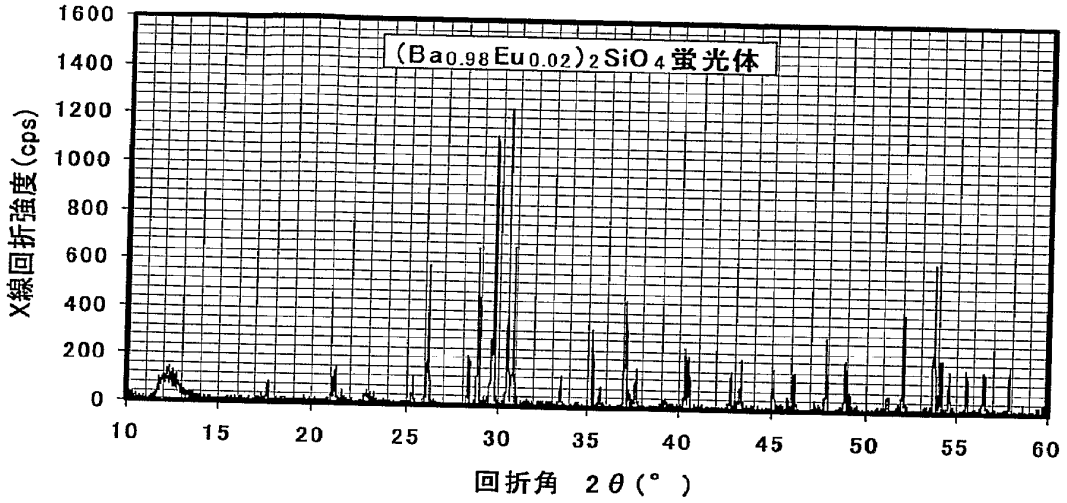


FIG. 28 (b)

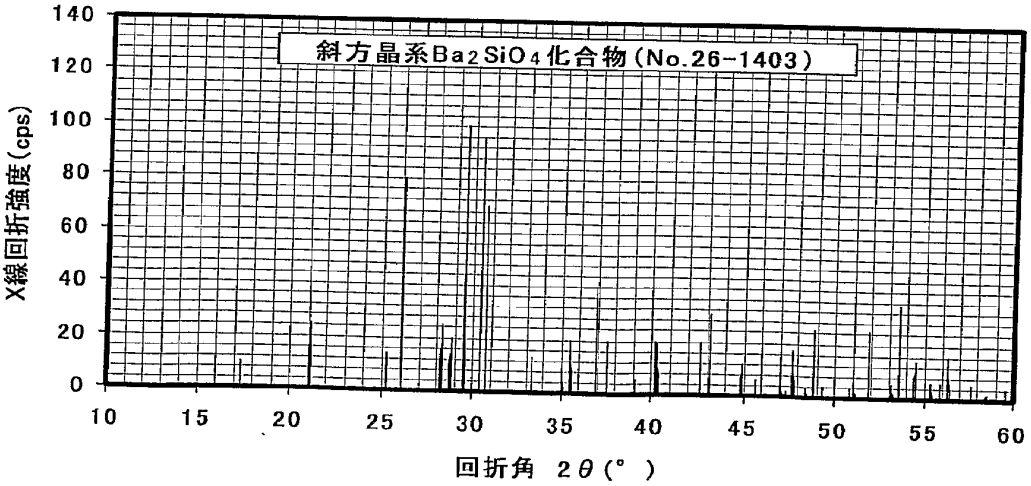


FIG. 29(a)

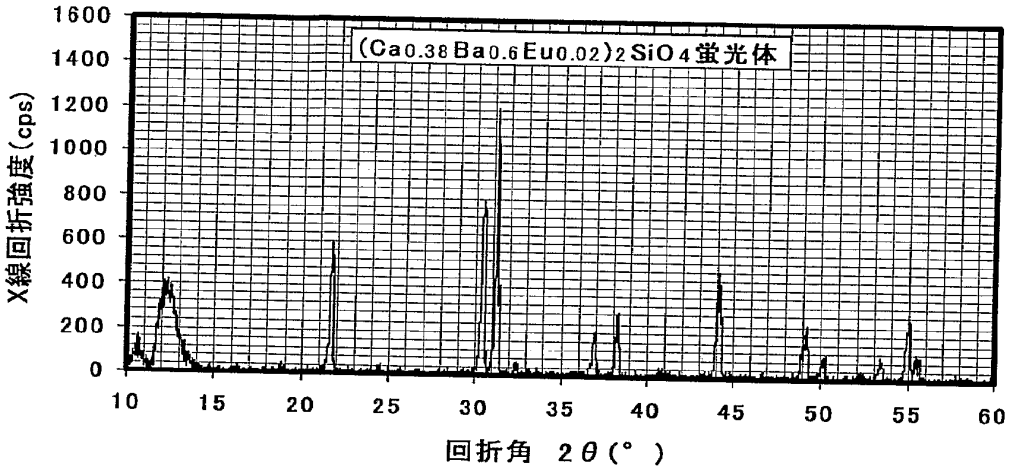


FIG. 29(b)

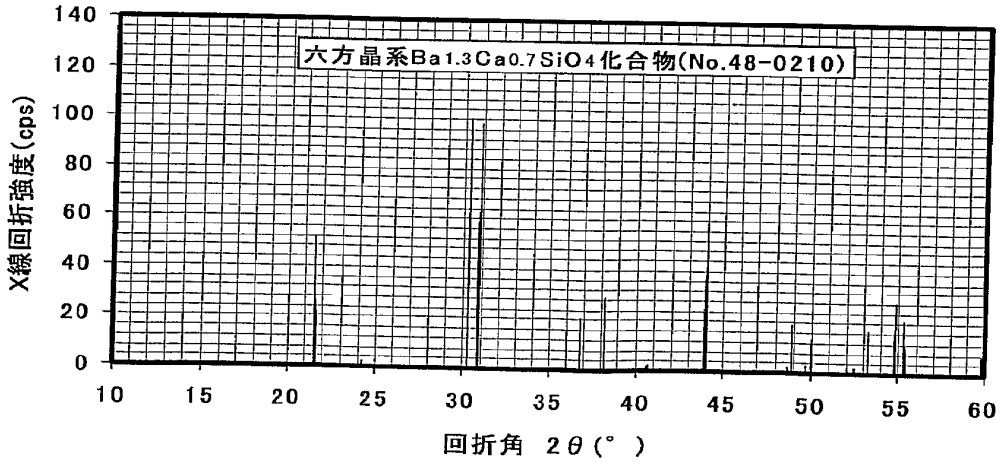


FIG. 30(a)

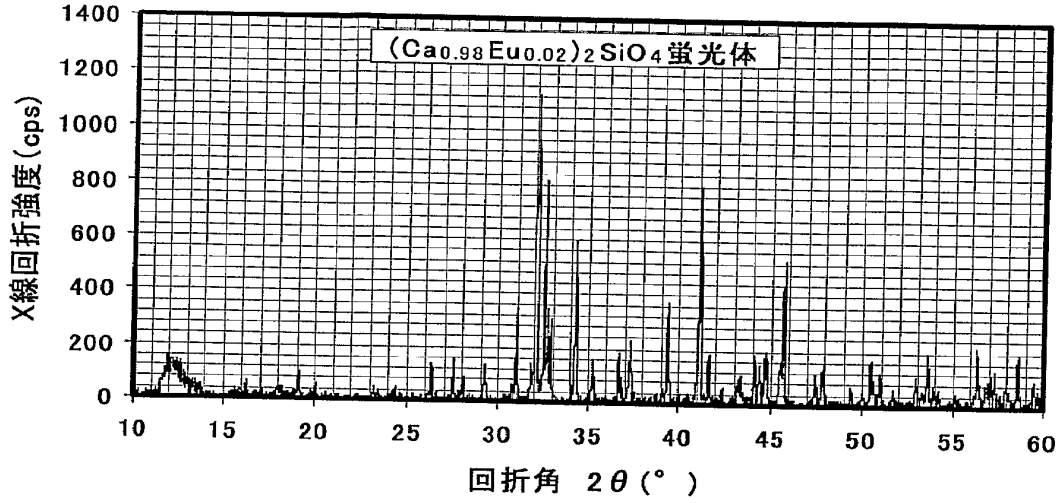


FIG. 30(b)

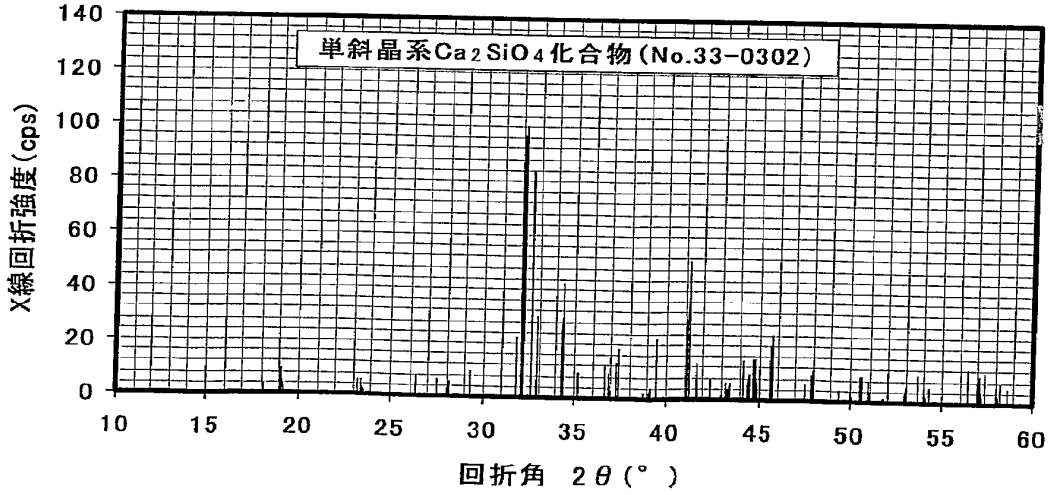


FIG. 31 (a)

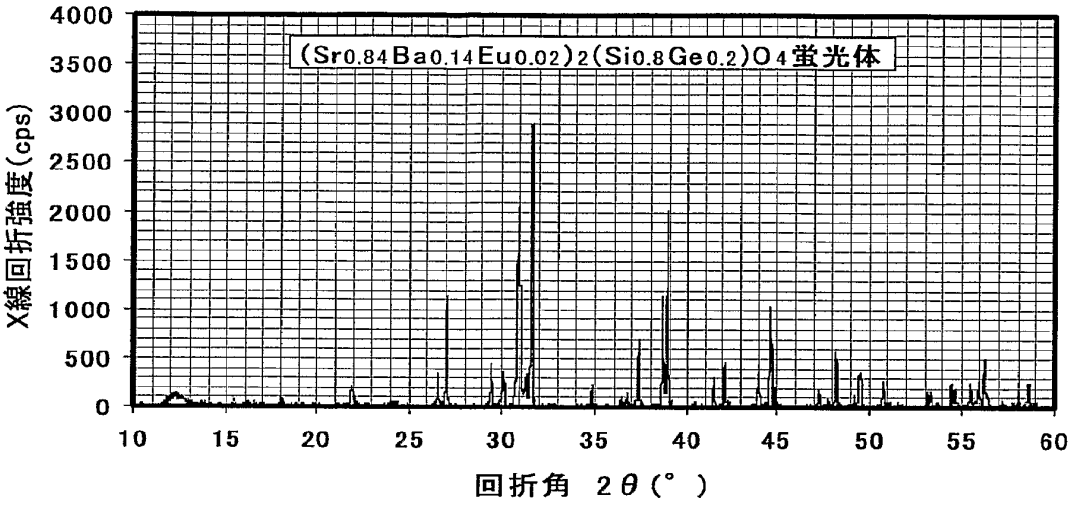


FIG. 31 (b)

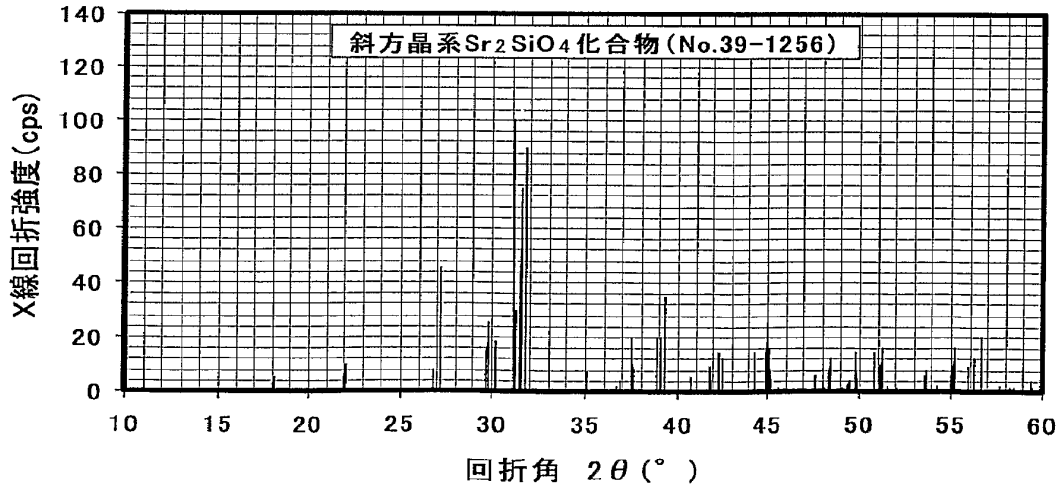


FIG. 32

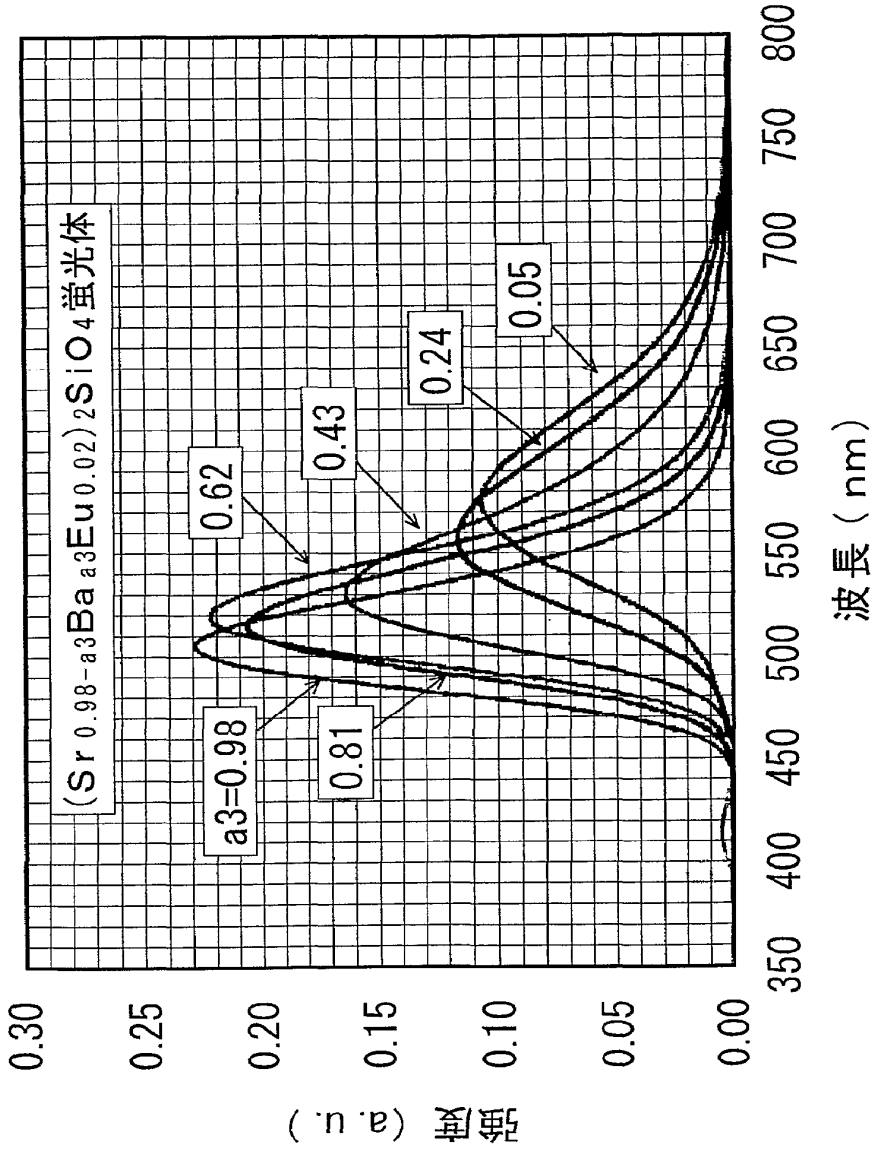

(Sr0.98-a3Ba a3Eu0.02)2SiO4蛍光体
a3=0.98
0.81
0.62
0.43
0.24
0.05
強度 (a.u.)
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)

FIG. 33

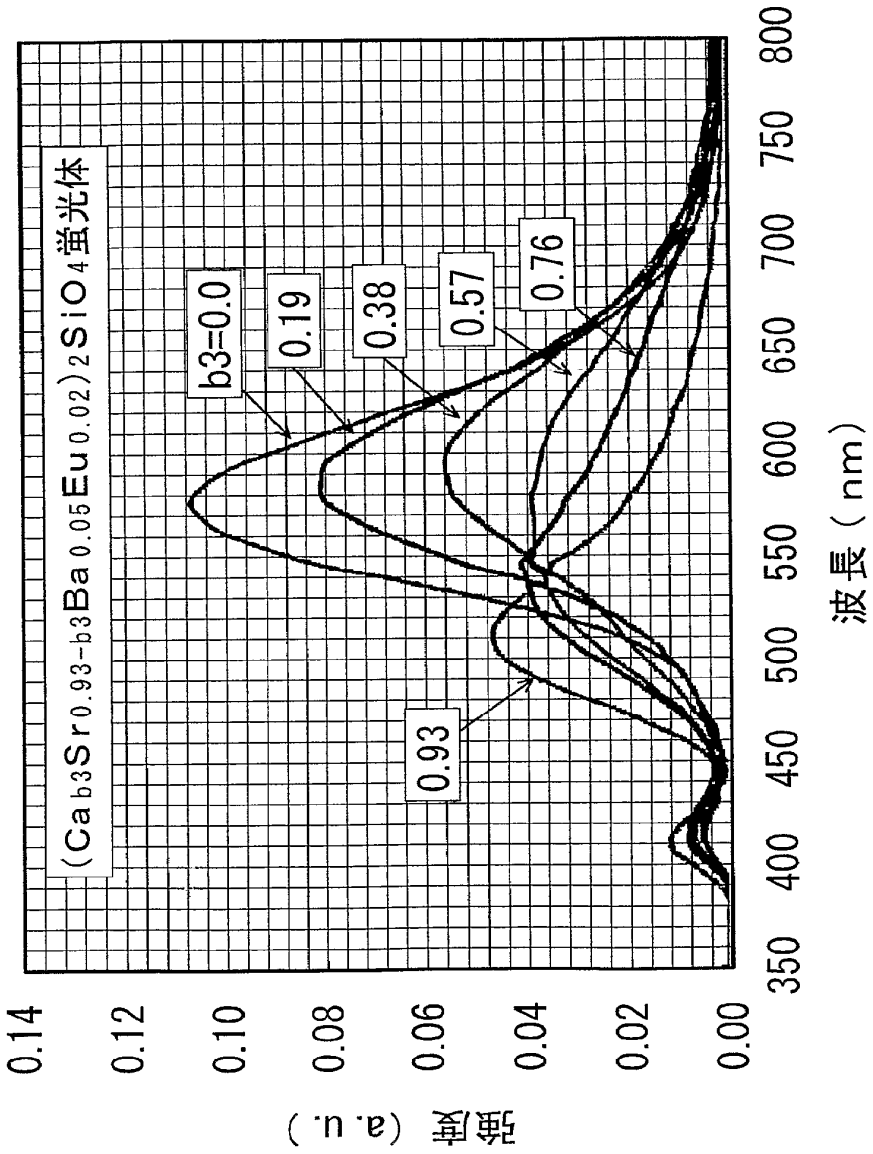

(Ca b3 Sr 0.93-b3 Ba 0.05 Eu 0.02)2 SiO4 蛍光体
b3=0.0
0.19
0.38
0.57
0.76
0.93
強度 (a.u.)
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 34

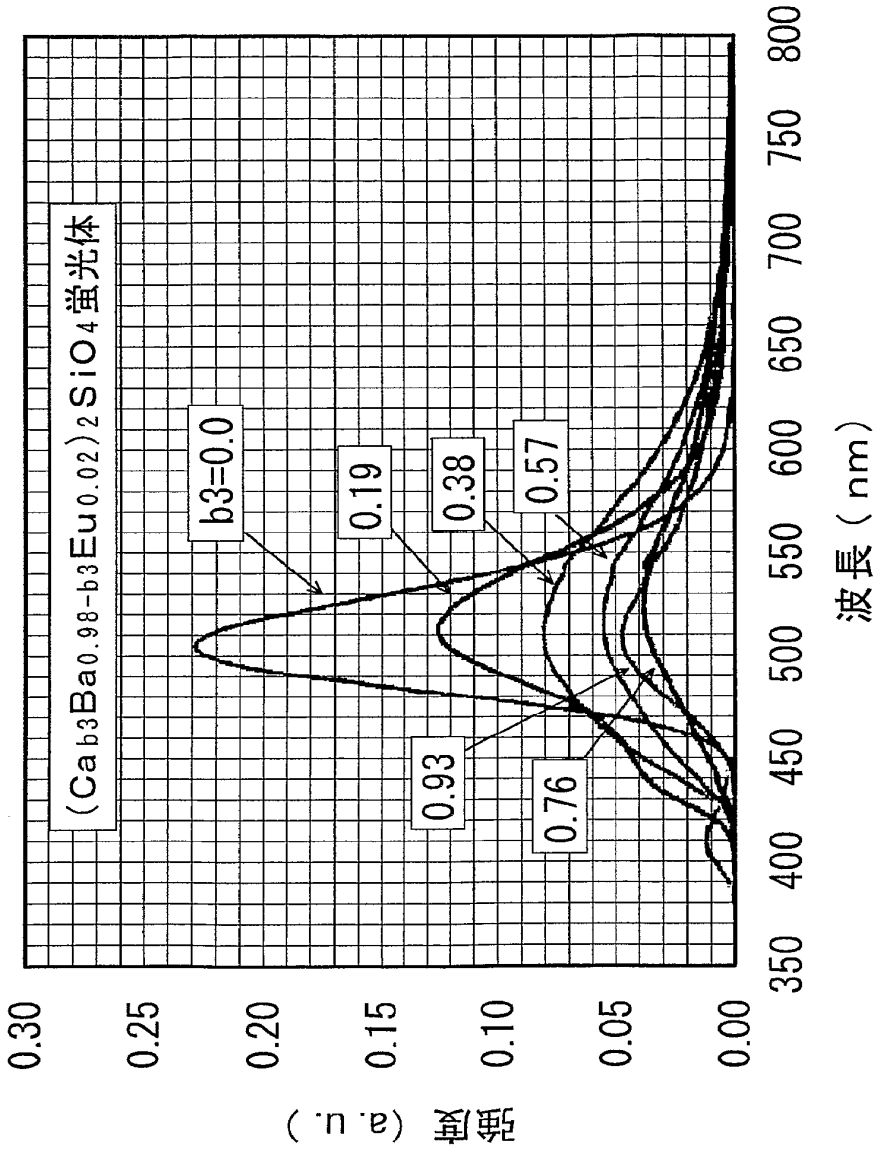

(Ca b3 Ba 0.98-b3 Eu 0.02)2 SiO4 蛍光体
b3=0.0
0.19
0.38
0.57
0.93
0.76
強度 (a. u.)
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 35

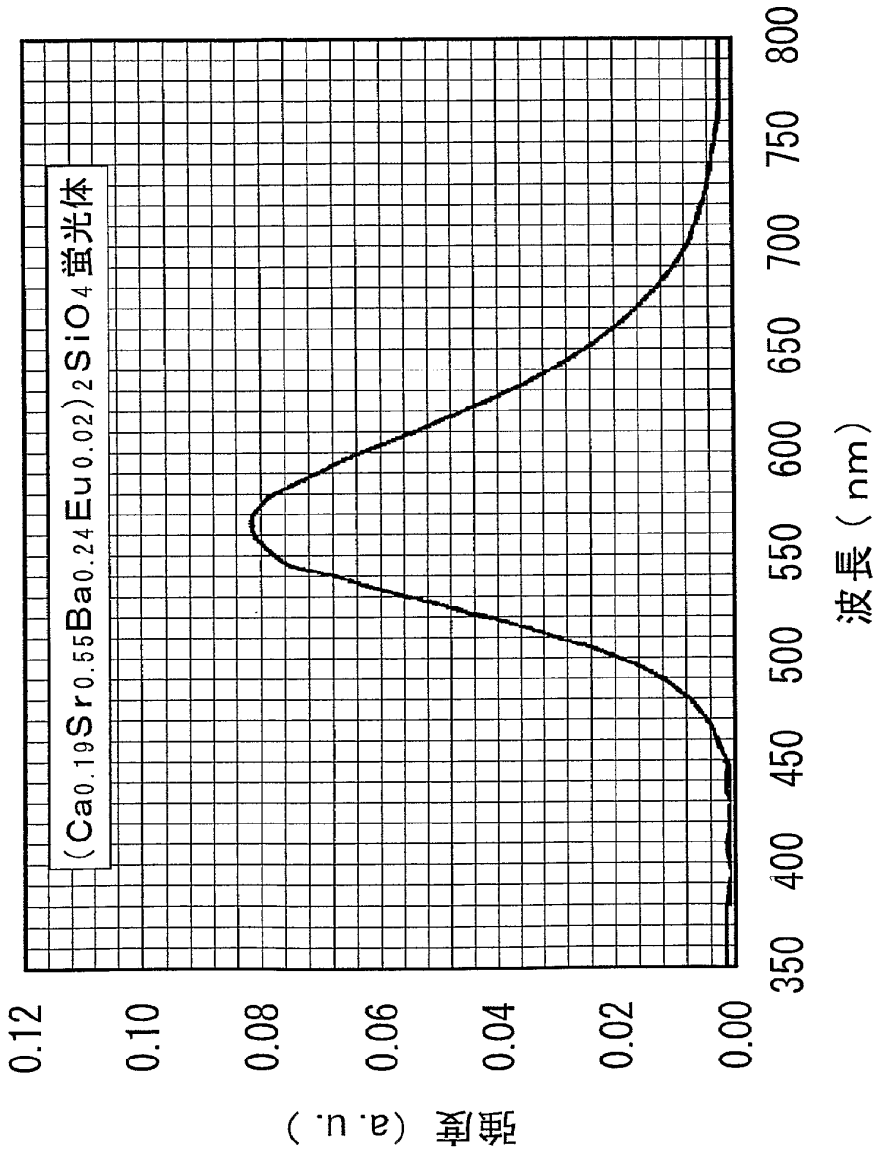

(Ca0.19Sr0.55Ba0.24Eu0.02)2SiO4蛍光体
強度 (a. u.)
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 36

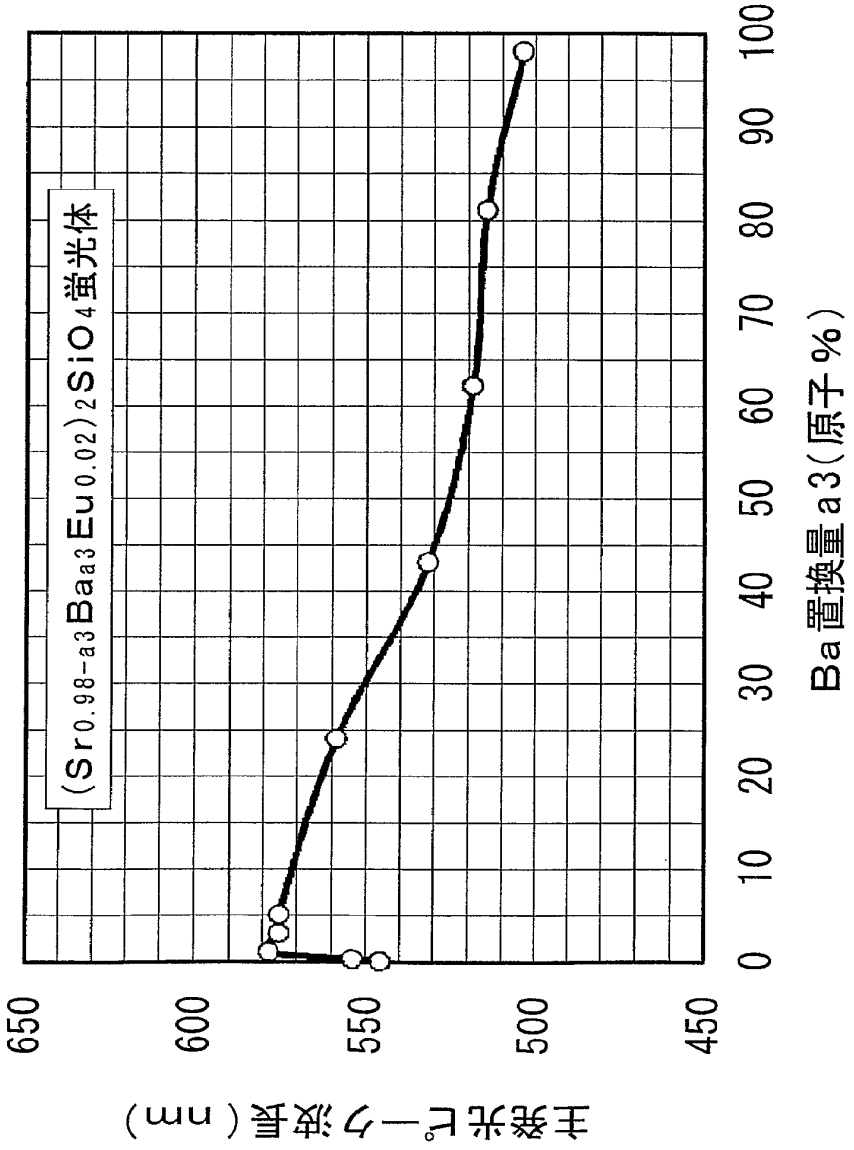

(Sr0.98-a3Baa3Eu0.02)2SiO4蛍光体
主発光ピーク波長(nm)
650
600
550
500
450
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ba置換量a3(原子%)

FIG. 37

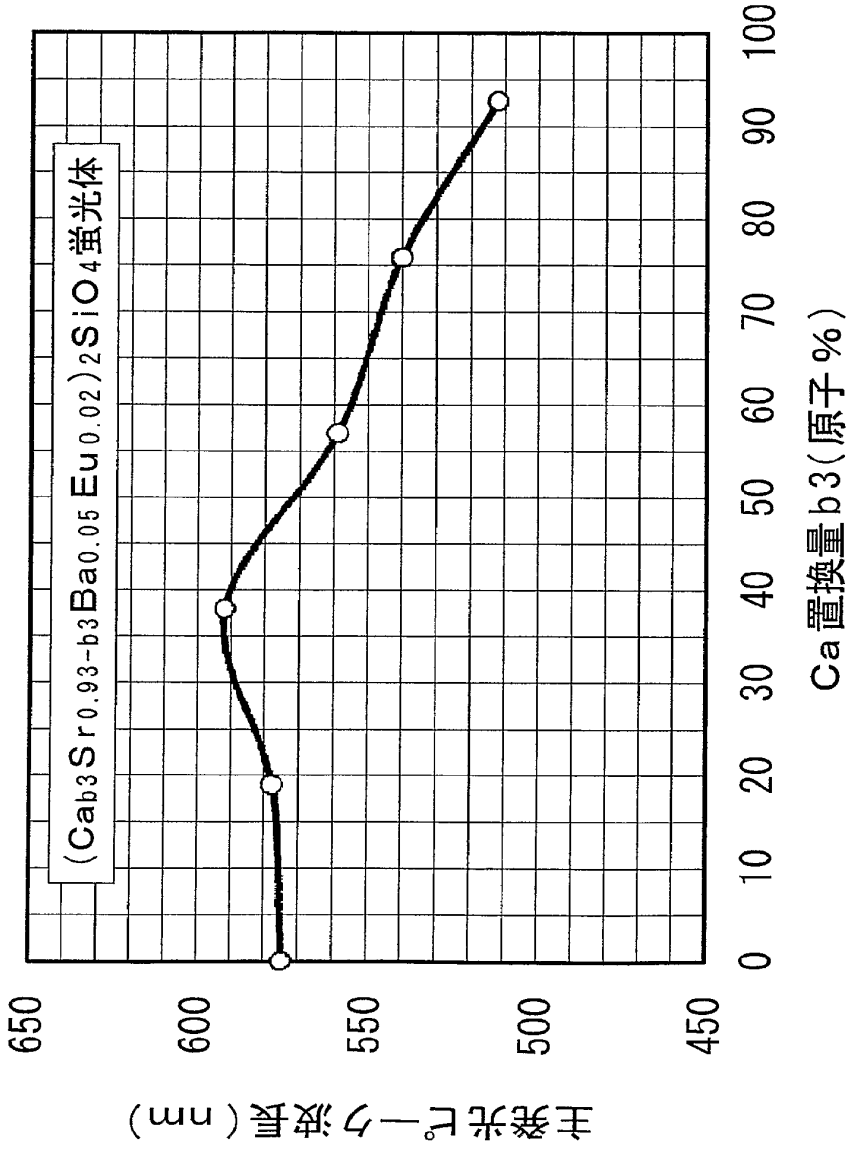

(Cab3Sr0.93-b3Ba0.05Eu0.02)2SiO4蛍光体
650
600
550
500
450
主発光ピーク波長(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ca置換量b3(原子%)

FIG. 38

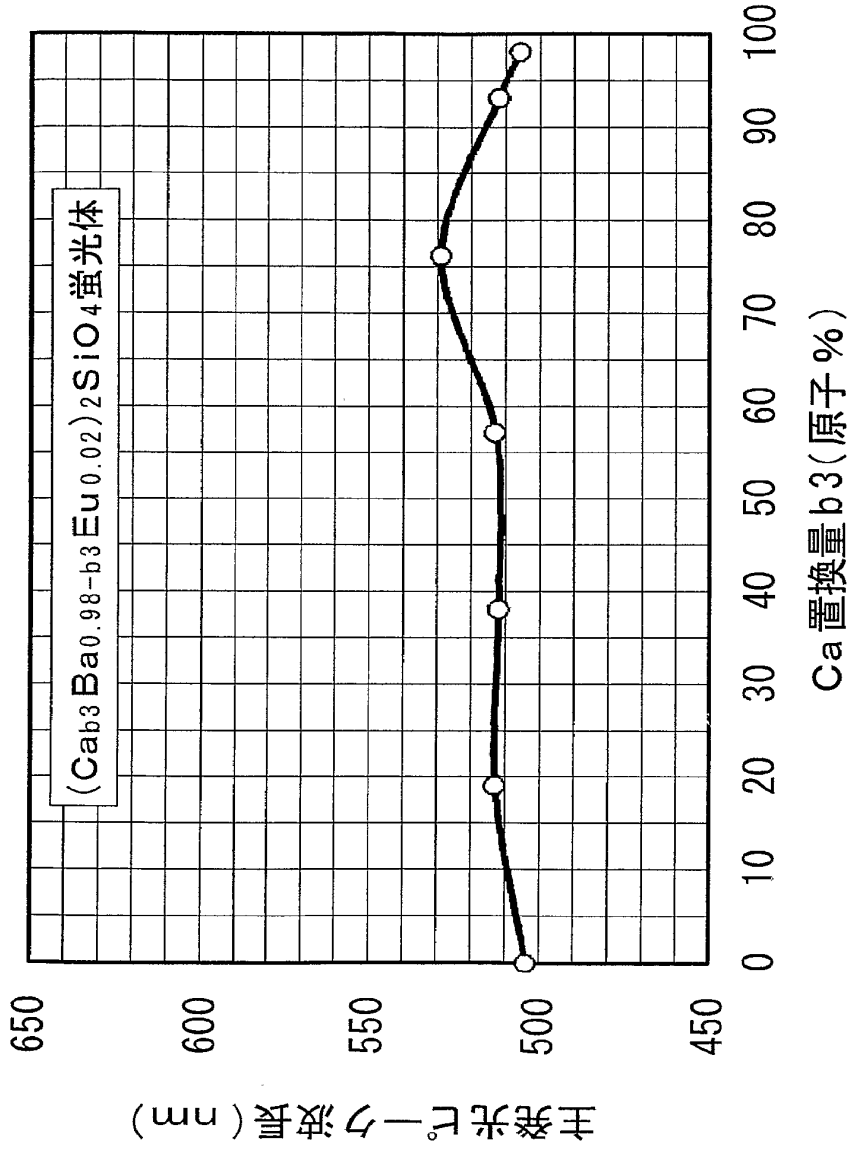

(Cab3Ba0.98-b3Eu0.02)2SiO4蛍光体
主発光ピーク波長(nm)
650
600
550
500
450
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ca置換量b3(原子%)

FIG. 39

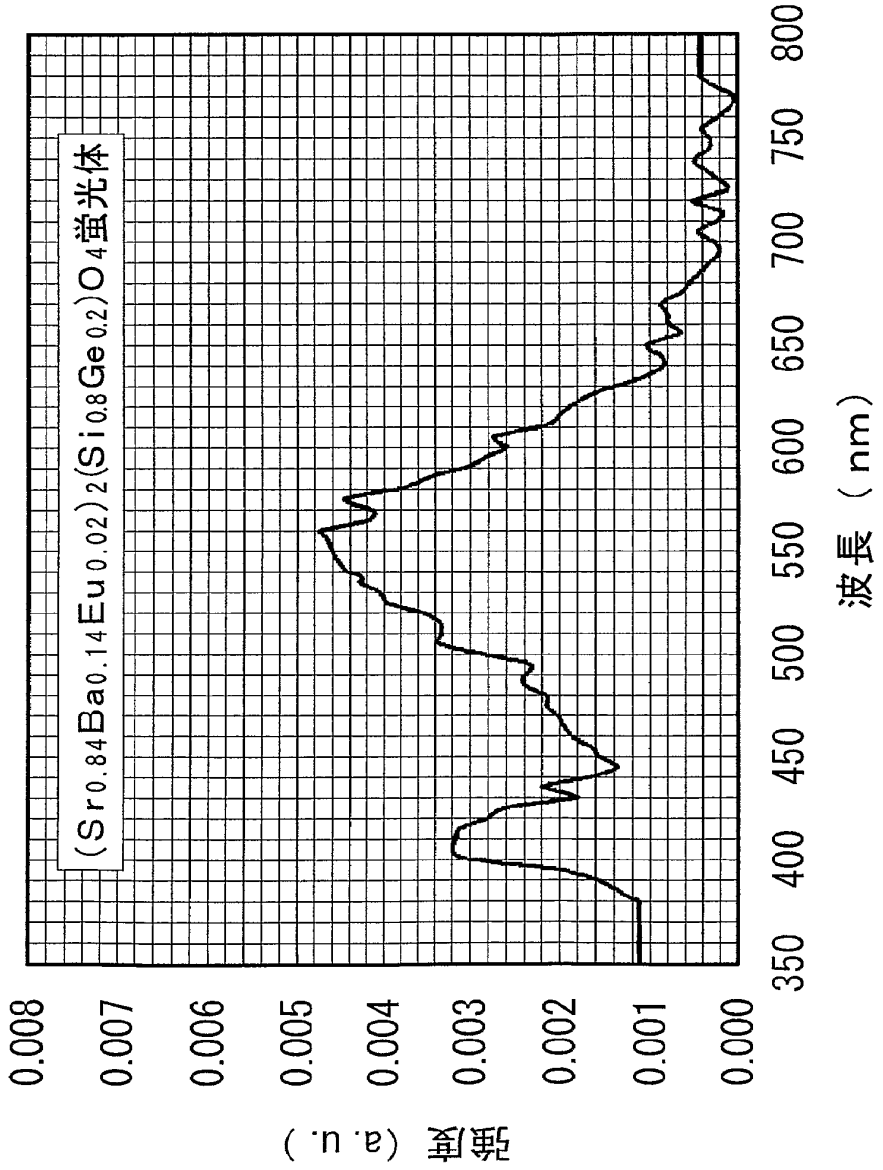

(Sr0.84Ba0.14Eu0.02)2(Si0.8Ge0.2)O4蛍光体
強度 (a.u.)
0.000
0.001
0.002
0.003
0.004
0.005
0.006
0.007
0.008
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 40

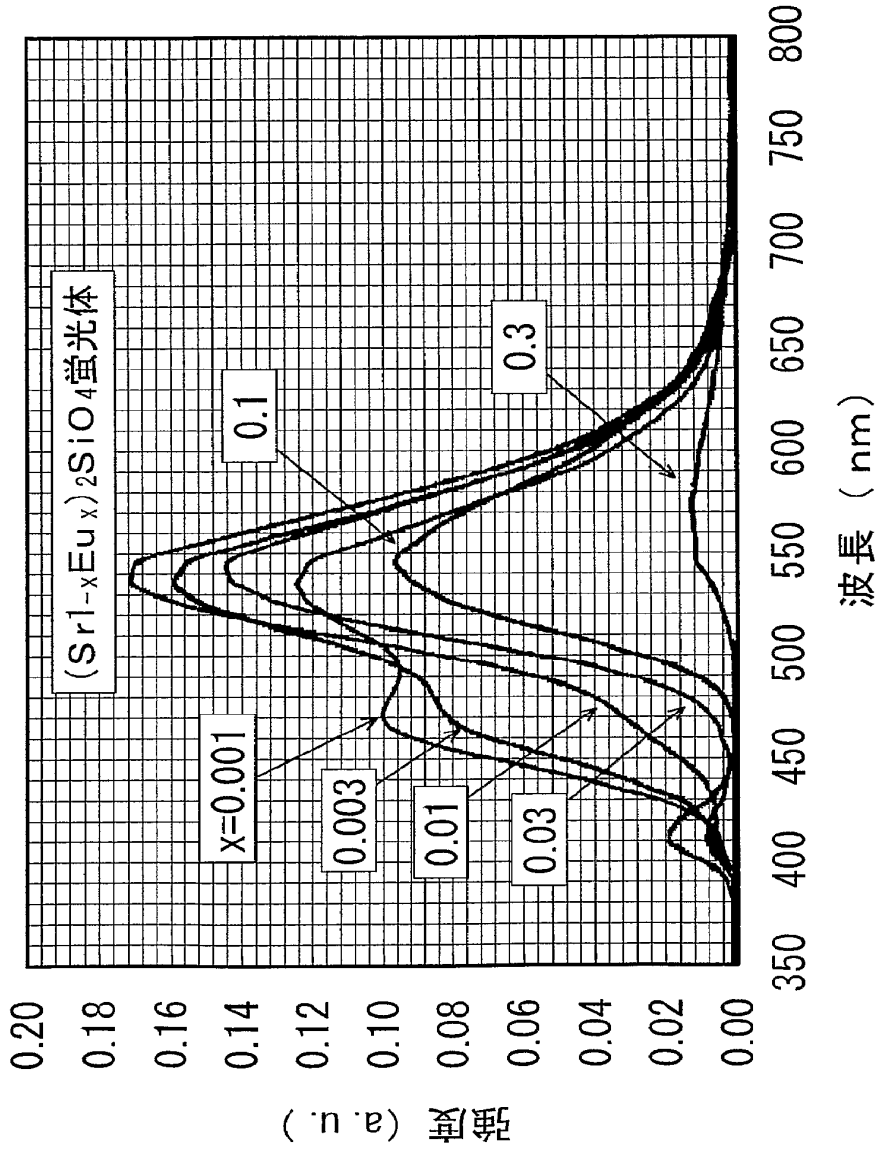

(Sr1-xEux)2SiO4蛍光体
x=0.001
0.003
0.01
0.03
0.1
0.3
強度 (a.u.)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
0.18
0.20
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 41

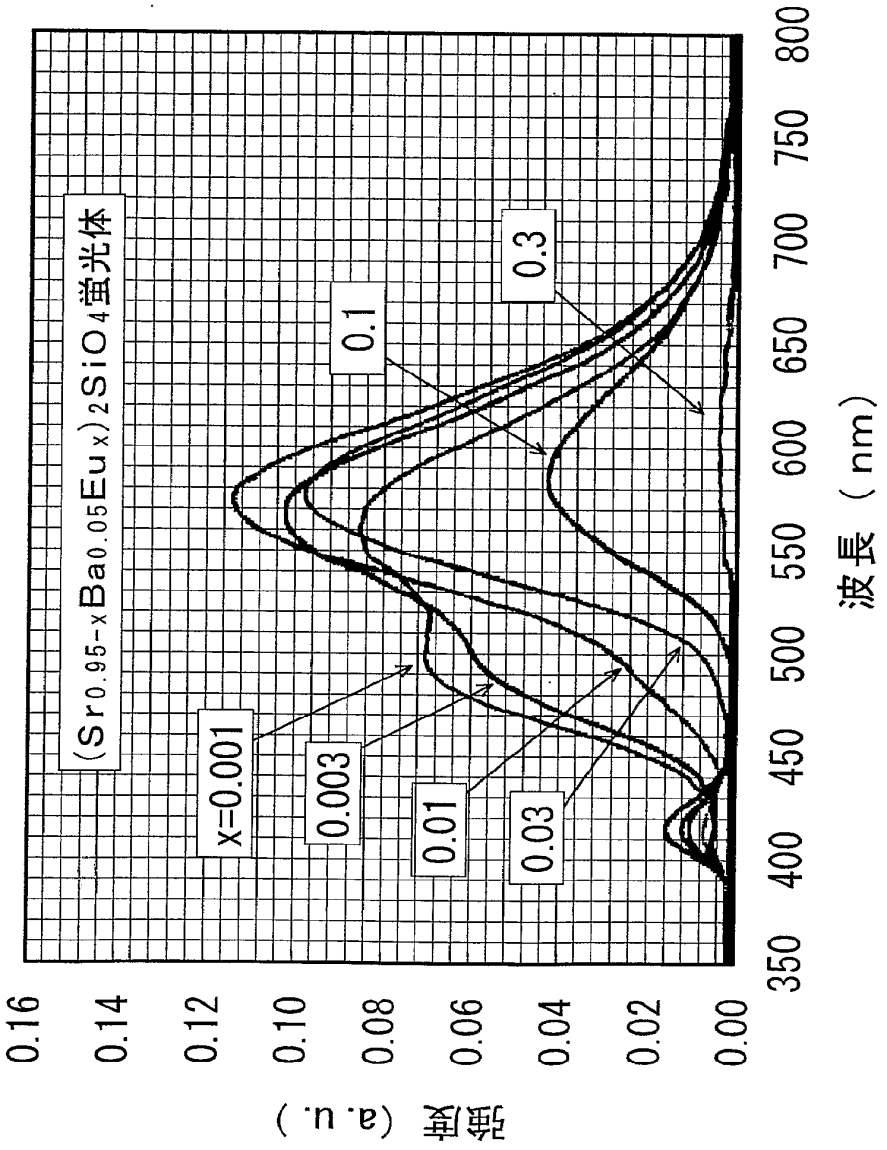

(Sr0.95-xBa0.05Eux)2SiO4蛍光体
x=0.001
0.003
0.01
0.03
0.1
0.3
強度 (a.u.)
0.00
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
波長 (nm)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800

FIG. 42

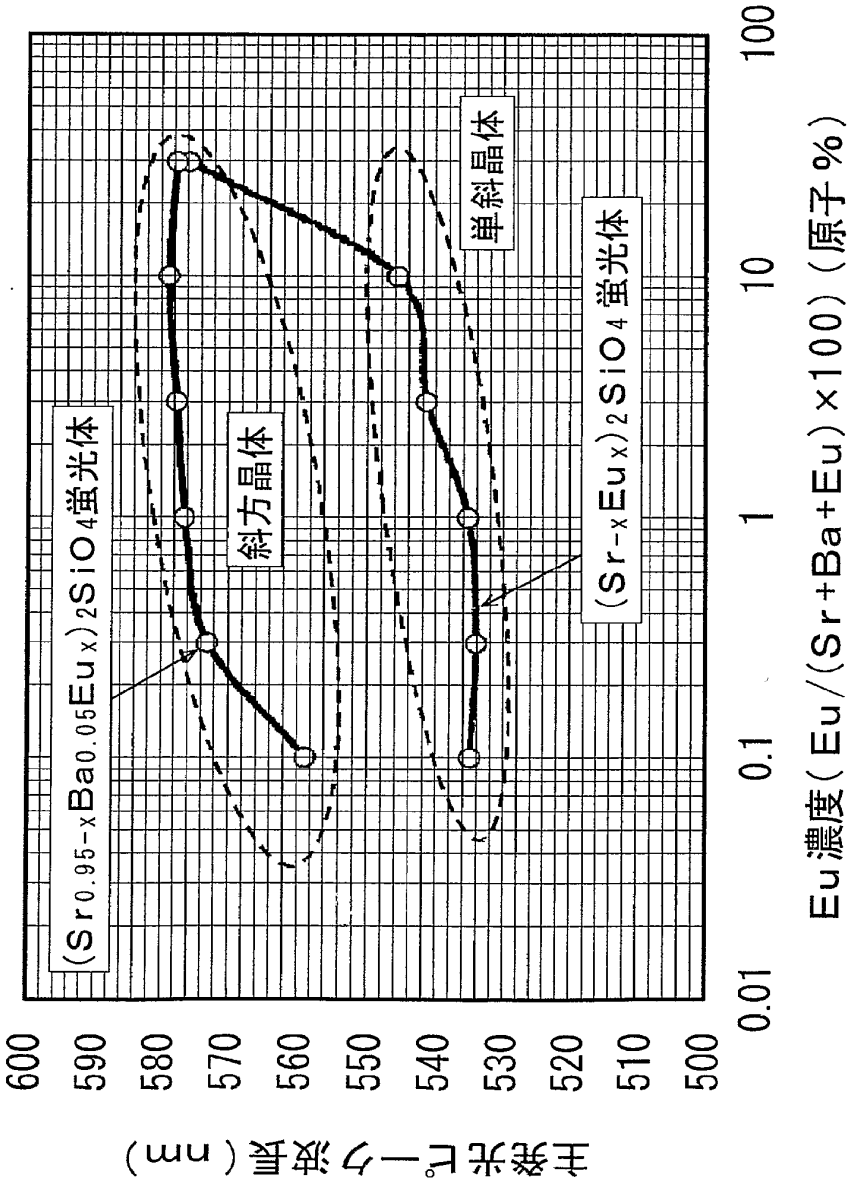

主発光ピーク波長（nm）
600
590
580
570
560
550
540
530
520
510
500
0.01
0.1
1
10
100
Eu濃度（Eu/(Sr+Ba+Eu)×100）（原子％）
(Sr0.95-xBa0.05Eux)2SiO4蛍光体
斜方晶体
単斜晶体
(Sr-xEux)2SiO4蛍光体

FIG. 43

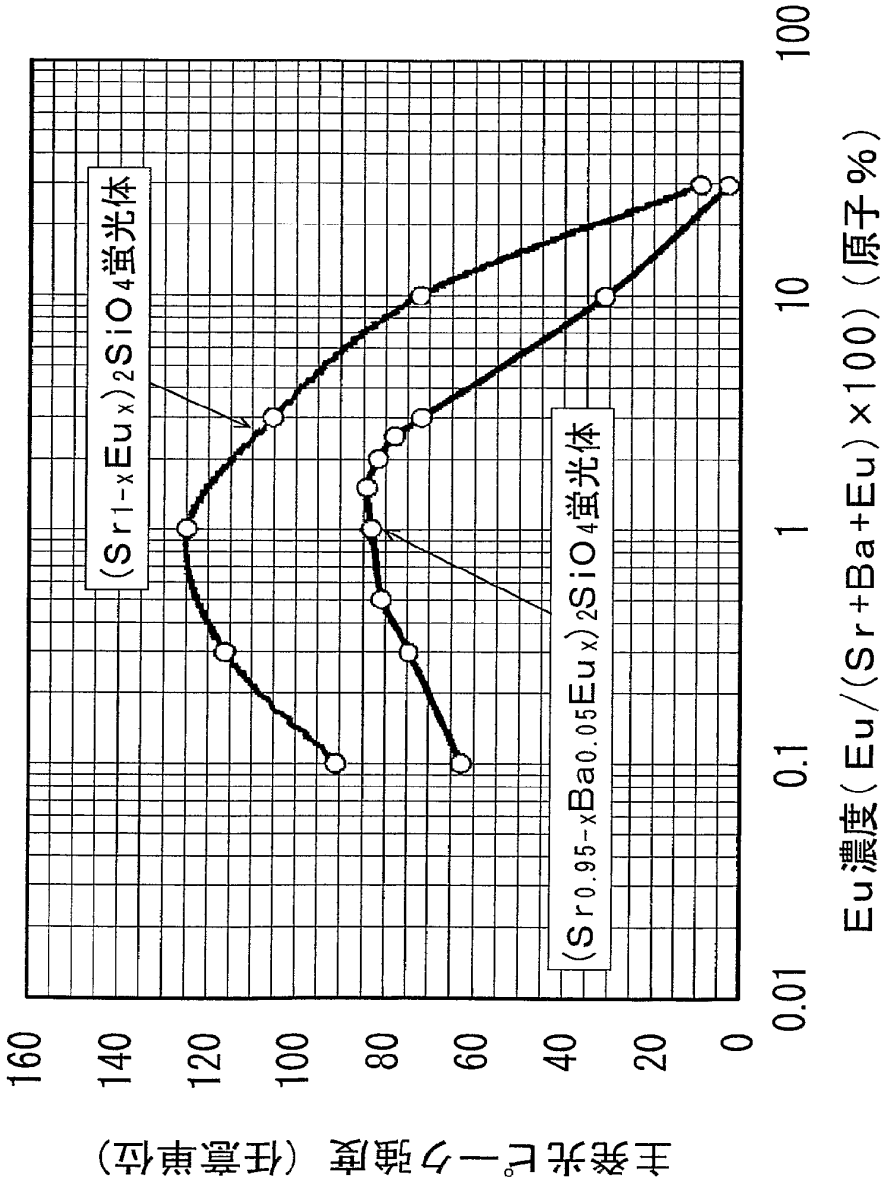

主発光ピーク強度（任意単位）
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0.01
0.1
1
10
100
Eu濃度（Eu/(Sr+Ba+Eu)×100）（原子%）
(Sr1-xEux)2SiO4蛍光体
(Sr0.95-xBa0.05Eux)2SiO4蛍光体

FIG. 44

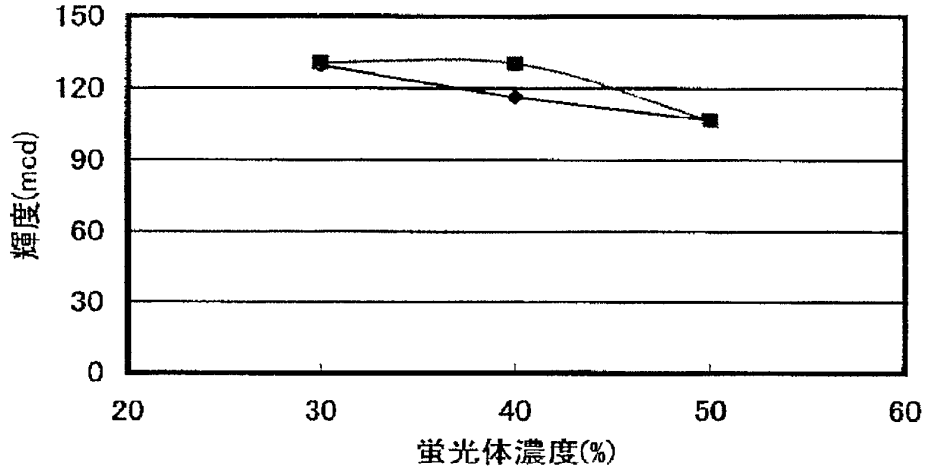

150
120
90
60
30
0
輝度(mcd)
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 45

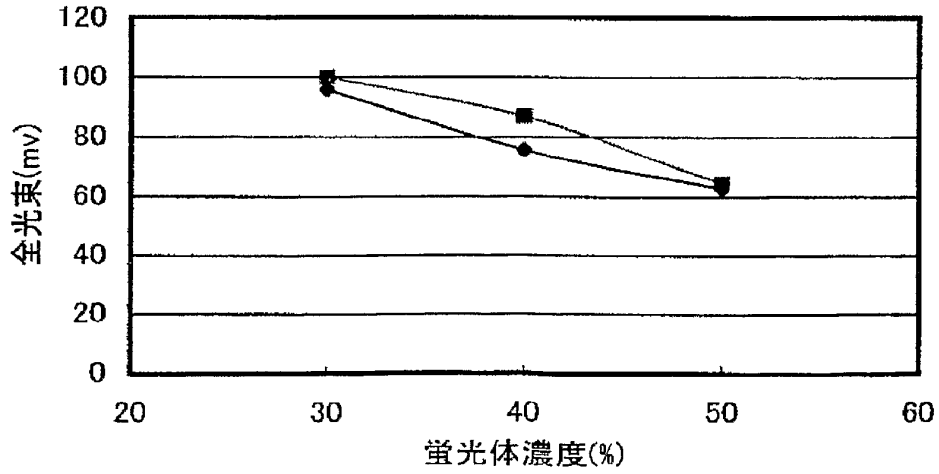

120
100
80
60
40
20
0
全光束(mv)
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 46

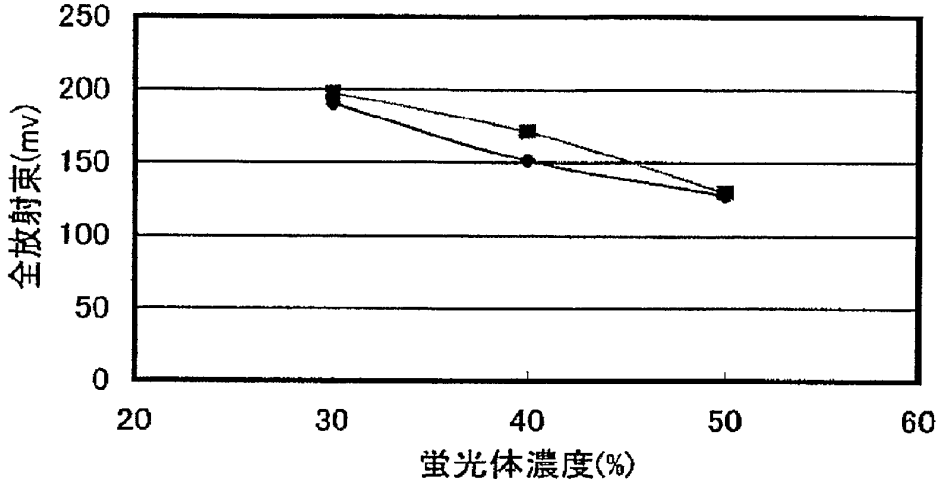

250
200
150
100
50
0
全放射束(mv)
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 47

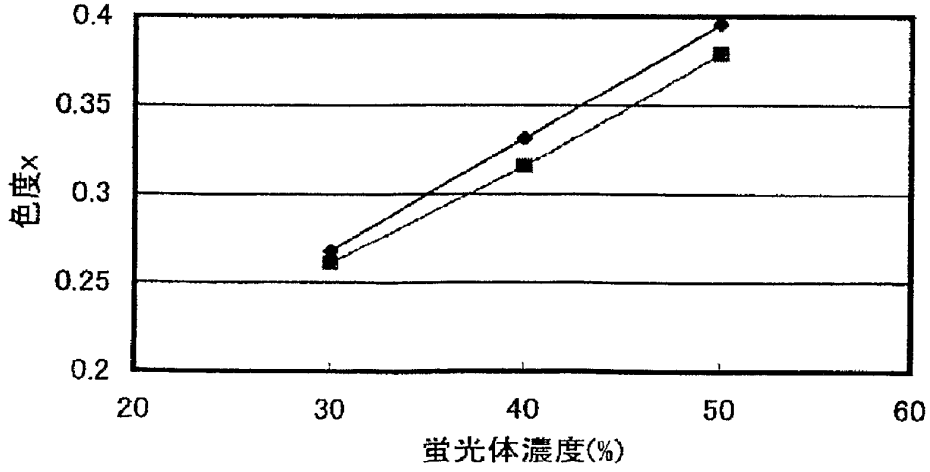

0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
色度x
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 48

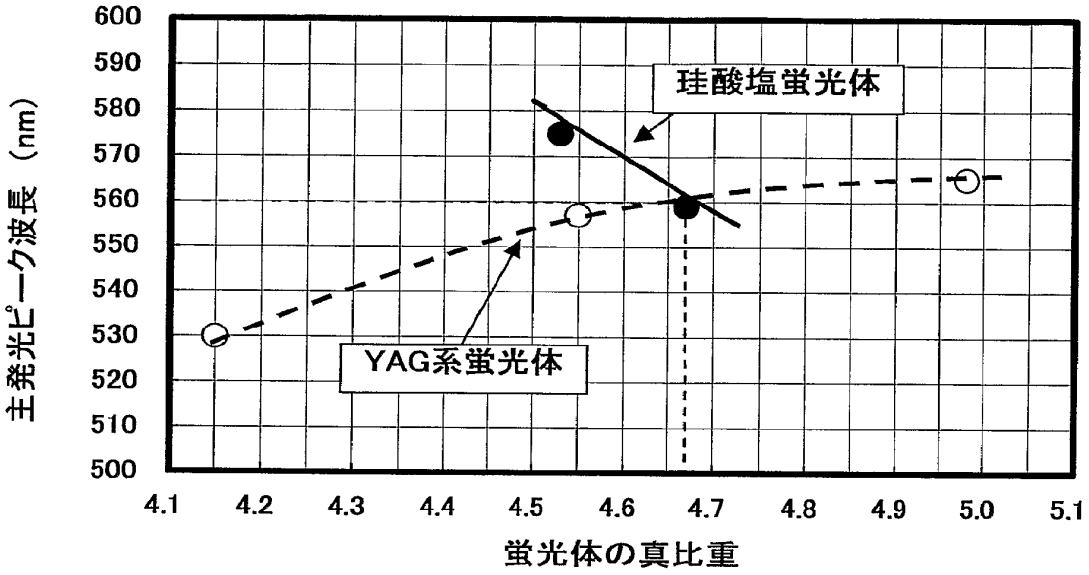

600
590
580
570
560
550
540
530
520
510
500
主発光ピーク波長（nm）
珪酸塩蛍光体
YAG系蛍光体
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5.0
5.1
蛍光体の真比重

FIG. 49

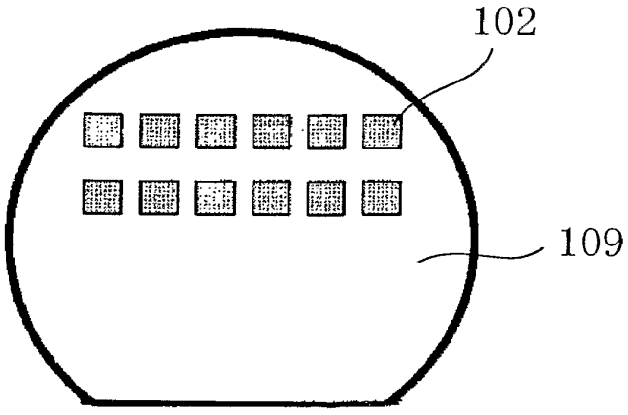

102
109

FIG. 50(a)

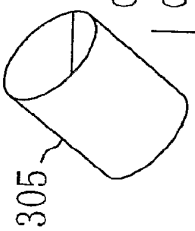


FIG. 50(b)

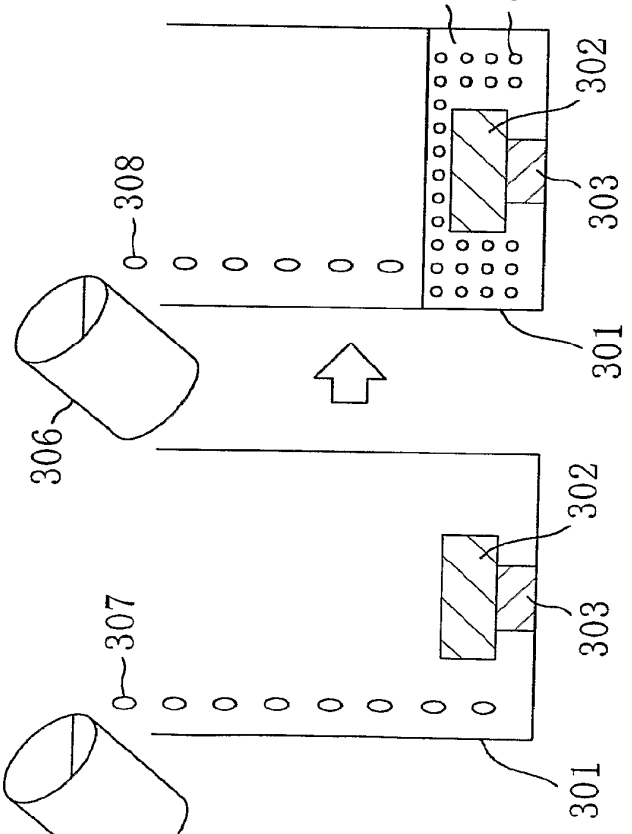


FIG. 50(c)

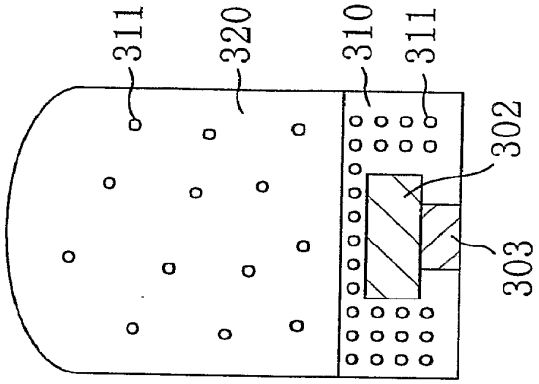


FIG. 51(a)

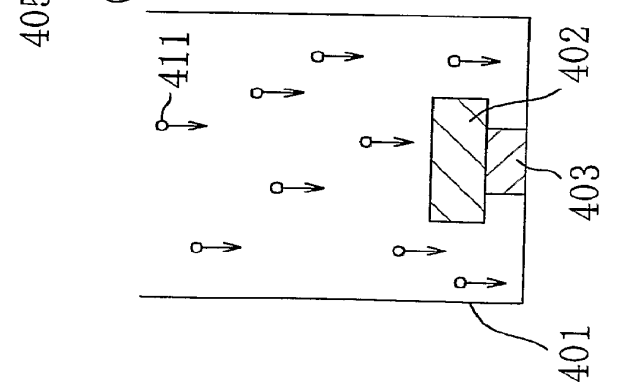


FIG. 51(b)

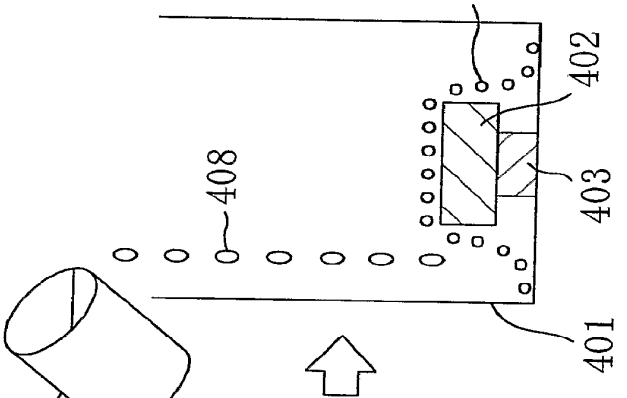
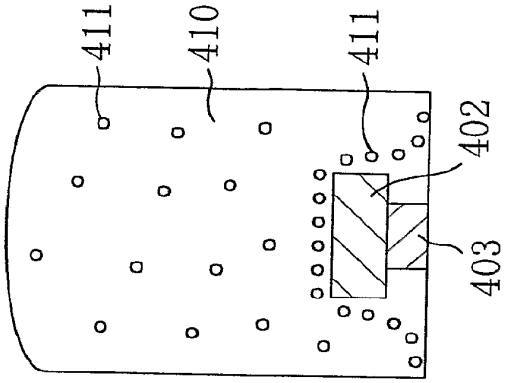


FIG. 51(c)



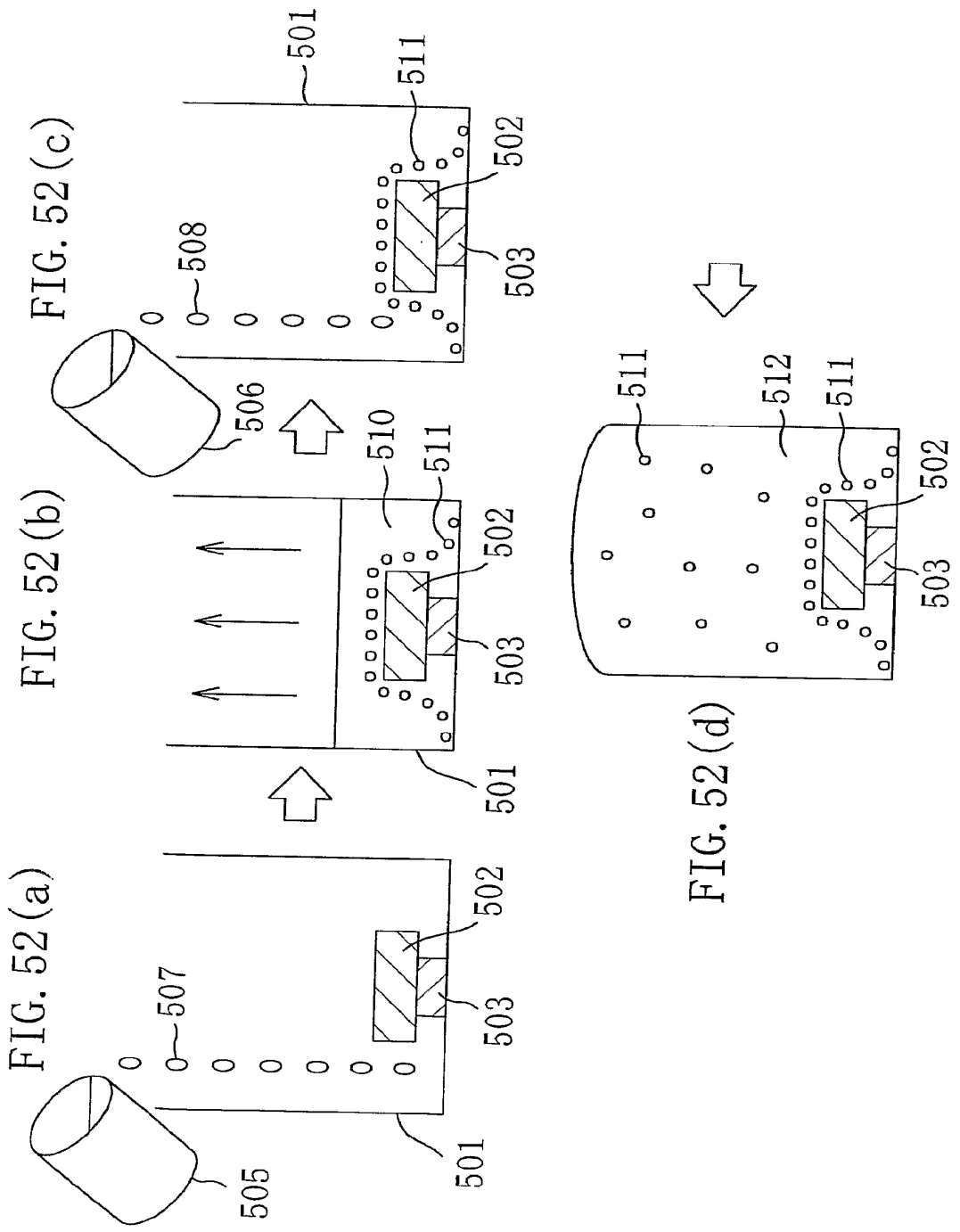

FIG. 52(a)
505
507
501
502
503
FIG. 52(b)
501
502
503
510
511
FIG. 52(c)
506
508
501
502
503
511
FIG. 52(d)
511
512
511
502
503

FIG. 53

蛍光体の特性一覧表

サンプルNo.	組成（推定値を含む）	Ca置換量（原子%）	Sr置換量（原子%）	Ba置換量（原子%）	Eu濃度（原子%）	Si置換量（原子%）	Ge置換量（原子%）	主たる結晶構造	発光ピーク波長（nm）	発光色系	相対発光強度（%）	色度 X	色度 Y	真比重
1	(Ca0.98Eu0.02)2Si04	98	0	0	2.0	100	0	単斜晶系	506	緑	41	0.2864	0.4834	—
2	(Ca0.8Sr0.18Eu0.02)2Si04	80	18	0	2.0	100	0	斜方晶系	531	緑	20	0.3424	0.4925	—
3	(Ca0.6Sr0.38Eu0.02)2Si04	60	38	0	2.0	100	0	斜方晶系	532	緑	15	0.3758	0.4673	—
4	(Ca0.4Sr0.58Eu0.02)2Si04	40	58	0	2.0	100	0	斜方晶系	595	黄	18	0.4328	0.4532	—
5	(Ca0.2Sr0.78Eu0.02)2Si04	20	78	0	2.0	100	0	斜方晶系	579	黄	28	0.4660	0.4629	—
6	(Sr0.98Eu0.015)2Si04	0	98.5	0	1.5	100	0	単斜晶系	545	緑	64	0.3562	0.5343	—
7	(Ba0.05Ca0.93Eu0.02)2Si04	93	0	5	2.0	100	0	単斜晶系	512	緑	35	0.2832	0.4830	—
8	(Ba0.05Ca0.76Sr0.17Eu0.02)2Si04	76	17	5	2.0	100	0	斜方晶系	540	緑	30	0.3744	0.4918	—
9	(Ba0.05Ca0.57Sr0.36Eu0.02)2Si04	57	36	5	2.0	100	0	斜方晶系	559	黄	29	0.4193	0.4779	—
10	(Ba0.05Ca0.38Sr0.55Eu0.02)2Si04	38	55	5	2.0	100	0	斜方晶系	592	黄	42	0.4686	0.4624	—
11	(Ba0.05Ca0.19Sr0.74Eu0.02)2Si04	19	74	5	2.0	100	0	斜方晶系	578	黄	60	0.4838	0.4701	—
12	(Ba0.05Sr0.93Eu0.02)2Si04	0	93	5	2.0	100	0	斜方晶系	575	黄	79	0.4682	0.4969	4.53
13	(Ba0.0003Sr0.9847Eu0.015)2Si04	0	98.47	0.03	1.5	100	0	単斜晶系	545	緑	63	0.3594	0.5312	—
14	(Ba0.001Sr0.9845Eu0.015)2Si04	0	98.40	0.1	1.5	100	0	単斜晶系	546	緑	62	0.3692	0.5269	—
15	(Ba0.003Sr0.952Eu0.015)2Si04	0	98.20	0.3	1.5	100	0	単斜晶系＋斜方晶系	554	黄	49	0.4025	0.5088	—
16	(Ba0.01Sr0.975Eu0.015)2Si04	0	97.50	1	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	51	0.4494	0.4874	—
17	(Ba0.03Sr0.955Eu0.015)2Si04	0	95.50	3	1.5	100	0	斜方晶系	575	黄	55	0.4517	0.4898	—
18	(Ba0.245Sr0.74Eu0.02)2Si04	0	74	24	2.0	100	0	斜方晶系	559	黄	86	0.4283	0.5395	4.67
19	(Ba0.435Sr0.55Eu0.02)2Si04	0	55	43	2.0	100	0	斜方晶系	532	緑	120	0.3358	0.6011	—
20	(Ba0.623Sr0.36Eu0.02)2Si04	0	36	62	2.0	100	0	斜方晶系	519	緑	163	0.2414	0.6346	—
21	(Ba0.815Sr0.17Eu0.02)2Si04	0	17	81	2.0	100	0	斜方晶系	515	緑	151	0.2130	0.6190	—
22	(Ba0.98Eu0.02)2Si04	0	0	98	2.0	100	0	斜方晶系	504	緑	168	0.1571	0.5632	—
23	(Ca0.19Ba0.79Eu0.02)2Si04	19	0	79	2.0	100	0	六方晶系	513	緑	93	0.2177	0.4425	—
24	(Ca0.38Ba0.60Eu0.02)2Si04	38	0	60	2.0	100	0	六方晶系	512	緑	59	0.2787	0.4226	—
25	(Ca0.57Ba0.41Eu0.02)2Si04	57	0	41	2.0	100	0	六方晶系	513	緑	41	0.2878	0.4318	—
26	(Ca0.76Ba0.22Eu0.02)2Si04	76	0	22	2.0	100	0	六方晶系	529	緑	28	0.3133	0.4610	—
27	(Ca0.195Sr0.55Ba0.24Eu0.02)2Si04	19	55	24	2.0	100	0	斜方晶系	568	黄	60	0.4428	0.5193	—
28	(Sr0.84Ba0.14Eu0.02)2(Si0.8Ge0.2)04	0	84	14	2.0	80	20	斜方晶系	559	黄	4	0.3277	0.4284	—
29	(Sr0.999Eu0.001)2Si04	0	99.9	0	0.1	100	0	単斜晶系	535	緑	91	0.2546	0.4122	—
30	(Sr0.997Eu0.003)2Si04	0	99.7	0	0.3	100	0	単斜晶系	534	緑	117	0.2796	0.4711	—
31	(Sr0.99Eu0.01)2Si04	0	99.0	0	1.0	100	0	単斜晶系	535	緑	125	0.3191	0.5553	—
32	(Sr0.97Eu0.03)2Si04	0	97.0	0	3.0	100	0	単斜晶系	542	緑	106	0.3445	0.5873	—
33	(Sr0.9Eu0.1)2Si04	0	90.0	0	10.0	100	0	単斜晶系	546	緑	72	0.3738	0.5660	—
34	(Sr0.7Eu0.3)2Si04	0	70.0	0	30.0	100	0	斜方晶系	576	黄	9	0.4663	0.4968	—
35	(Sr0.949Ba0.05Eu0.001)2Si04	0	94.9	5	0.1	100	0	斜方晶系	559	黄	63	0.3548	0.4577	—
36	(Sr0.947Ba0.05Eu0.003)2Si04	0	94.7	5	0.3	100	0	斜方晶系	573	黄	75	0.3906	0.4749	—
37	(Sr0.945Ba0.05Eu0.005)2Si04	0	94.5	5	0.5	100	0	斜方晶系	569	黄	81	0.4092	0.4838	—
38	(Sr0.94Ba0.05Eu0.01)2Si04	0	94.0	5	1.0	100	0	斜方晶系	578	黄	83	0.4464	0.4929	—
39	(Sr0.935Ba0.05Eu0.015)2Si04	0	93.5	5	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	85	0.4616	0.4938	—
40	(Sr0.93Ba0.05Eu0.02)2Si04	0	93.0	5	2.0	100	0	斜方晶系	577	黄	82	0.4697	0.4925	—
41	(Sr0.925Ba0.05Eu0.025)2Si04	0	92.5	5	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	78	0.4692	0.4930	—
42	(Sr0.92Ba0.05Eu0.03)2Si04	0	92.0	5	3.0	100	0	斜方晶系	578	黄	72	0.4769	0.4881	—
43	(Sr0.85Ba0.05Eu0.1)2Si04	0	85.0	5	10.0	100	0	斜方晶系	579	黄	31	0.4904	0.4458	—
44	(Sr0.65Ba0.05Eu0.3)2Si04	0	65.0	5	30.0	100	0	斜方晶系	578	黄	3	0.4023	0.2938	—
45	(Ca0.015Sr0.931Ba0.049Eu0.005)2Si04	1.5	93.1	4.9	0.5	100	0	斜方晶系	570	黄	78	0.4069	0.4891	—
46	(Ca0.015Sr0.926Ba0.049Eu0.01)2Si04	1.5	92.6	4.9	1.0	100	0	斜方晶系	570	黄	84	0.4430	0.4971	—
47	(Ca0.015Sr0.921Ba0.049Eu0.015)2Si04	1.5	92.1	4.9	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	85	0.4610	0.5009	—
48	(Ca0.015Sr0.916Ba0.049Eu0.02)2Si04	1.5	91.6	4.9	2.0	100	0	斜方晶系	578	黄	80	0.4711	0.5003	—
49	(Ca0.015Sr0.911Ba0.049Eu0.025)2Si04	1.5	91.1	4.9	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	71	0.4750	0.5007	—
50	(Ca0.015Sr0.931Ba0.049Eu0.005)2Si04	1.5	93.1	4.9	0.5	100	0	斜方晶系	568	黄	78	0.4214	0.4933	—
51	(Ca0.015Sr0.926Ba0.049Eu0.01)2Si04	1.5	92.6	4.9	1.0	100	0	斜方晶系	573	黄	78	0.4502	0.5005	—
52	(Ca0.015Sr0.921Ba0.049Eu0.015)2Si04	1.5	92.1	4.9	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	78	0.4877	0.5000	—
53	(Ca0.015Sr0.916Ba0.049Eu0.02)2Si04	1.5	91.6	4.9	2.0	100	0	斜方晶系	578	黄	75	0.4769	0.4994	—
54	(Ca0.015Sr0.911Ba0.049Eu0.025)2Si04	1.5	91.1	4.9	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	72	0.4743	0.5014	—

差替え用紙（規則26）

FIG. 54

ｻﾝﾌﾟﾙ No.	蛍光体	蛍光体重量 (%)	輝度 (mcd)	全光束 (mv)	全放射束	色度	
						x	y
A	珪酸塩	49.6	125.087	75.318	150.549	0.3504	0.3863
B	珪酸塩	49.8	131.007	77.848	155.445	0.3582	0.3989
C	珪酸塩	50.7	121.547	75.497	149.465	0.3493	0.3927
D	YAG	7.4	171.5	110.465	243.2	0.3167	0.3436
E	YAG	9.8	178.347	104.841	237.8	0.3577	0.3899
F	珪酸塩	49.9	106.9867	62.734	127.5747	0.3954	0.4368
G	珪酸塩	40.0	116.4667	75.562	151.546	0.3314	0.3633
H	珪酸塩	30.1	129.46	95.76	190.5233	0.2677	0.2816
I	珪酸塩	50.3	106.9333	64.4753	129.616	0.3791	0.4221
J	珪酸塩	40.0	130.3533	86.802	171.4407	0.3159	0.3495
K	珪酸塩	30.0	130.6667	99.8687	197.8747	0.2611	0.274

(数値は、平均値)

FIG. 55

	サンプル1	サンプル2	サンプル3
蛍光体重量%	28.75916579	29.80932415	29.25678333
アエロジル輝度(%)		0.570473617	1.113535297
輝度	143.66	124.725	136.5
色度(x／y)	0.2728/0.2876	0.3043/0.3254	0.3068/0.3331
全光束	107.552	87.1425	96.386
全放射束	214.402	175.1425	192.506
輝度σ	8.4512	9.5224	5.6546
色度x σ	0.0057	0.0047	0.0017
全光束σ	8.3984	8.5043	3.7828
全放射束σ	14.3229	14.1296	7.9054

FIG. 56

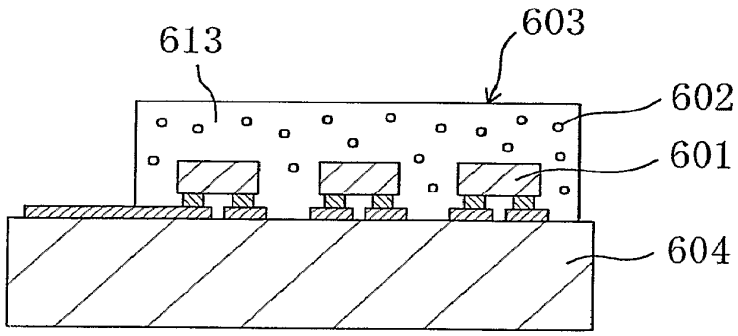


FIG. 57

