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	US 6,090,200 A (GRAY et al) 18 July 2000 (18.07.2000), column 5, line 26.	16, 18
---		---
Y		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	US 5,641,582 A (NIRE et al) 24 June 1997 (24.06.1997), column 3, lines 31-35.	16, 18
---		---
Y		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 30 OCTOBER 2001	Date of mailing of the international search report 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.

(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.

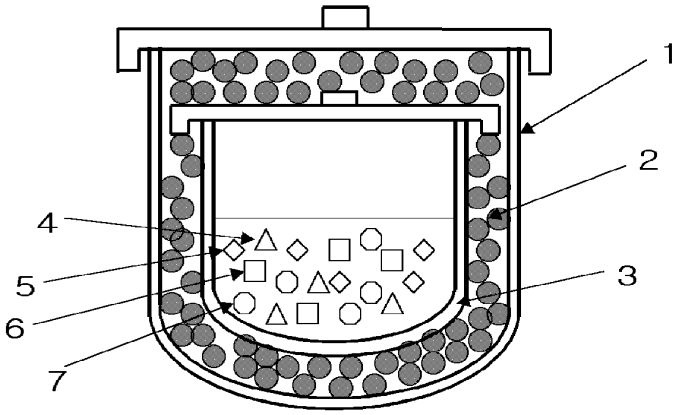
제 1항에 있어서, 여분의 황(S)의 투입량은 1.0에서 50.0 중량% 범위인 것을 특징으로 하는 녹색발광 스트론튬· 유로피움· 티오갈륨($Sr_{1-X}EU_XGa_2S_4$) 형광체의 제조방법.

청구항 4.

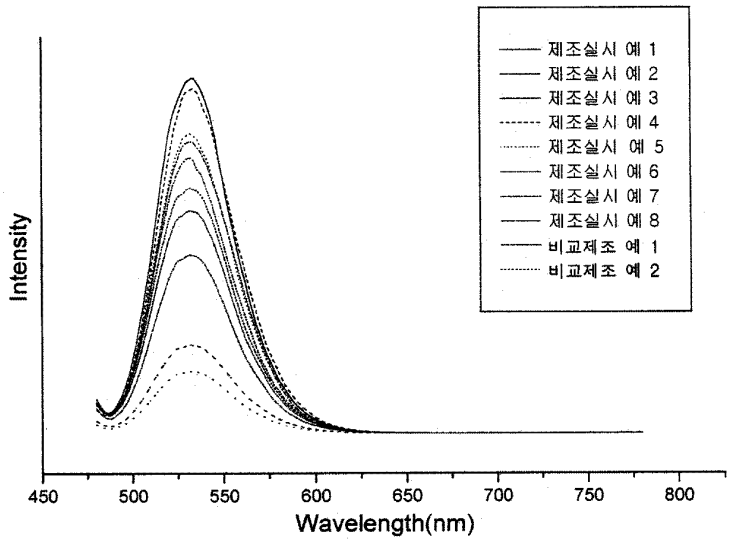
삭제

도면

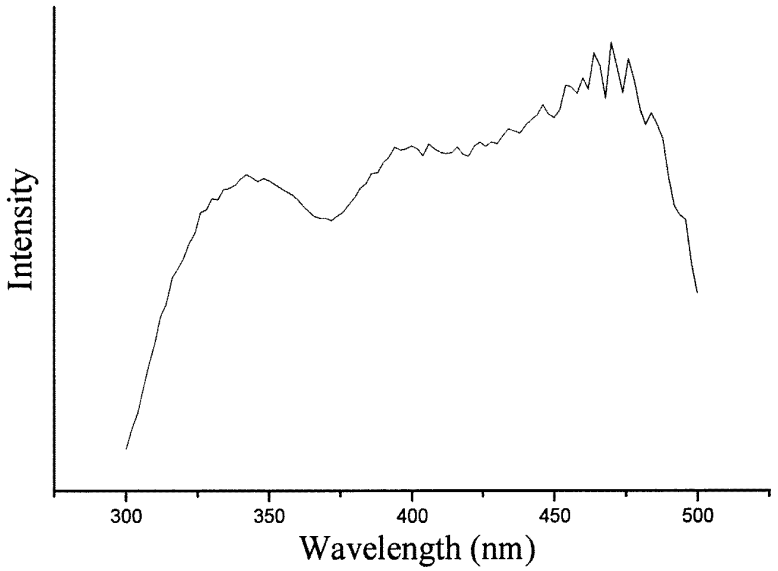
도면1



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).

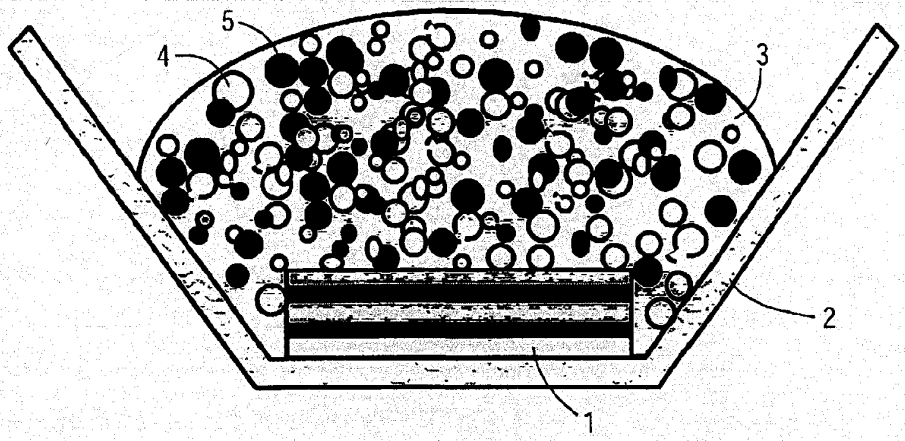
(71) Applicant *(for all designated States except DE, US)*: **KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.** [NL/NL]; Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL).

(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 $0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 1$ 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 $0 \le x \le 1$, $0 \le y \le 1$ 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 $0 < z < 1$.

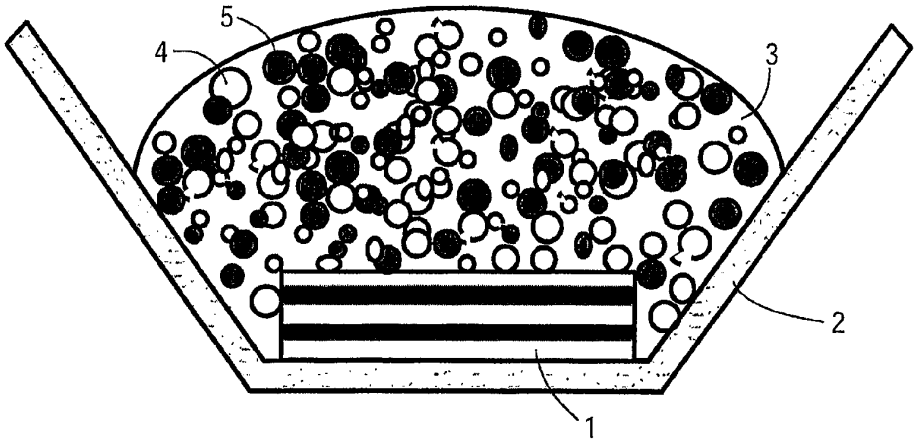


FIG.1

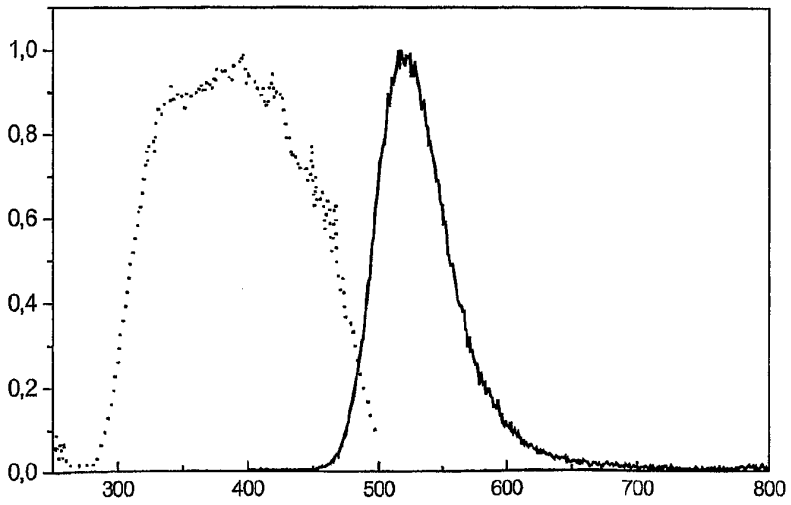


FIG.2

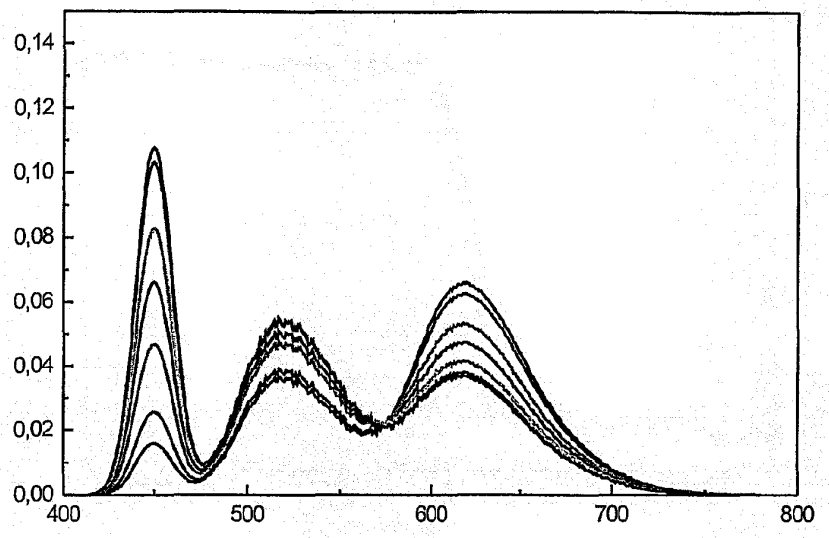

0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
400
500
600
700
800

FIG.3

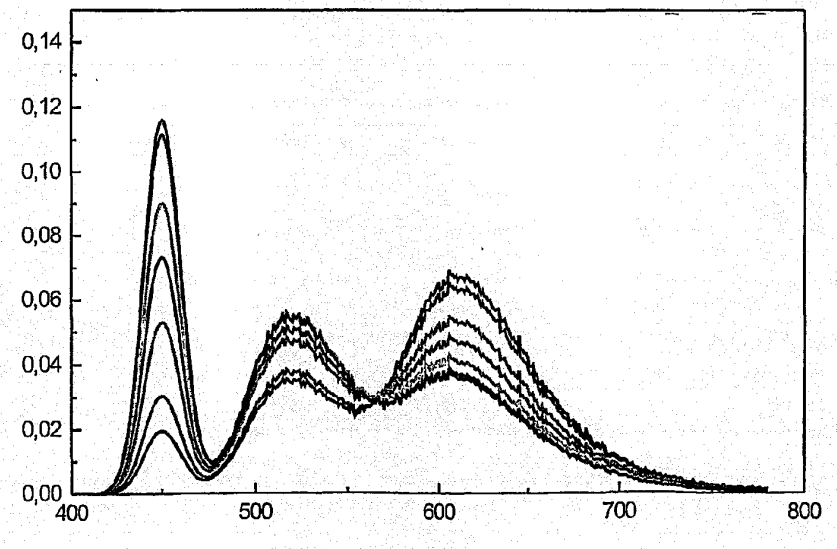

0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
0,00
400
500
600
700
800

FIG.4

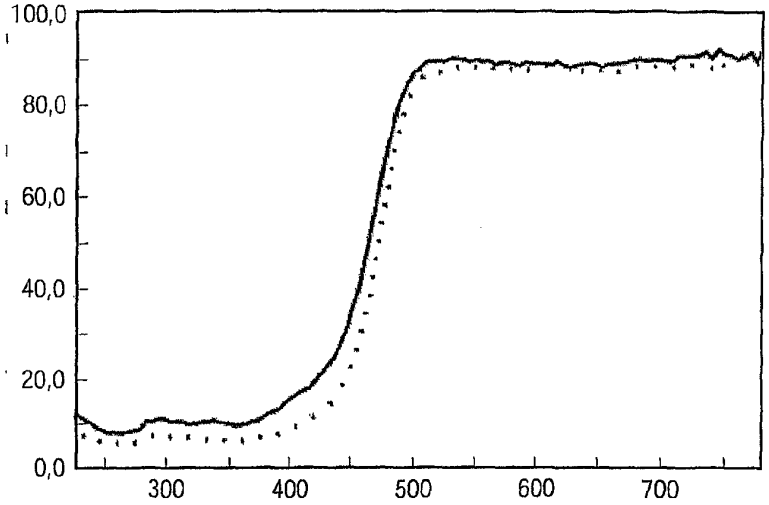


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern[illegible] 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

International 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

International 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.

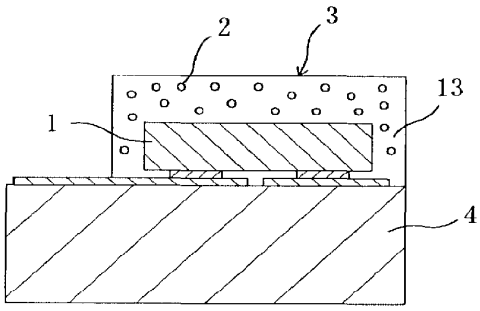
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

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２０００－２０８８２２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、$0 \leqq x < 1$、$0 \leqq y \leqq 1$、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$_3$Ａｌ$_5$Ｏ$_{12}$：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、$0 \leqq a3 \leqq 1$，$0 \leqq b3 \leqq 1$，$0 < x < 1$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

$$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

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≦０．２、０＜ｂ１≦０．７、０．００５＜ｘ＜０．１であり、さらに好ましくは、各々、０＜ａ１≦０．１５、０＜ｂ１≦０．６、０．０１＜ｘ＜０．０５であり、最も好ましくは、各々、０．０１≦ａ１≦０．１、０．００１≦ｂ１≦０．０５、０．０１＜ｘ≦０．０２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≦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ができる。

ただし、ａ１，ｂ１，ｘは、好ましくは、各々、０＜ａ１≦０．２、０≦ｂ１≦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≦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≦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）

$$(Sr_{1-a1-b2-x}Ba_{a1}Ca_{b2}Eu_x)_2SiO_4 \qquad (2)$$

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）

$$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_z Si_{1-z}Ge_zO_4 \quad (3)$$

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.Vol.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：$m \cdot s^{-2}$）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（$(Y_{0.7}Gd_{0.28}Ce_{0.02})_3Al_5O_{12}$：主発光ピーク波長５６５ｎｍ）、珪酸塩蛍光体（$(Ba_{0.05}Sr_{0.93}Eu_{0.02})_2SiO_4$：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（$(Ba_{0.24}Sr_{0.74}Eu_{0.02})_2SiO_4$：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$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$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（$Ca_{0.98}Eu_{0.02}$）$_2$ SiO_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）$_2$ SiO_4 ：Eu^{2+}蛍光体および（Ｃａ，Ｓｒ）$_2$ SiO_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）$_2$ SiO_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）$_2$ SiO_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、（$Sr_{1-a1-x}Ba_{a1}Eu_x$）$_2$ SiO_4 蛍光体である。Ｂａを全く含まない純粋な（$Sr_{1-x}Eu_x$）$_2$ SiO_4 蛍光体は、少なくとも０≦ｘ≦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、（$Sr_{1-a1-x}Ba_{a1}Eu_x$）$_2$ SiO_4 蛍光体は、少なくともＥｕ濃度が０≦ｘ≦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攪拌して、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≦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≦ｂ２≦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≦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。

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。

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

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

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。

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

$(Sr_{1-a1-b1-x}Ba_{a1}Ca_{b1}Eu_x)_2SiO_4$

（$0 \leqq a1 \leqq 0.3$、$0 \leqq b1 \leqq 0.8$、$0 < x < 1$）

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。

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

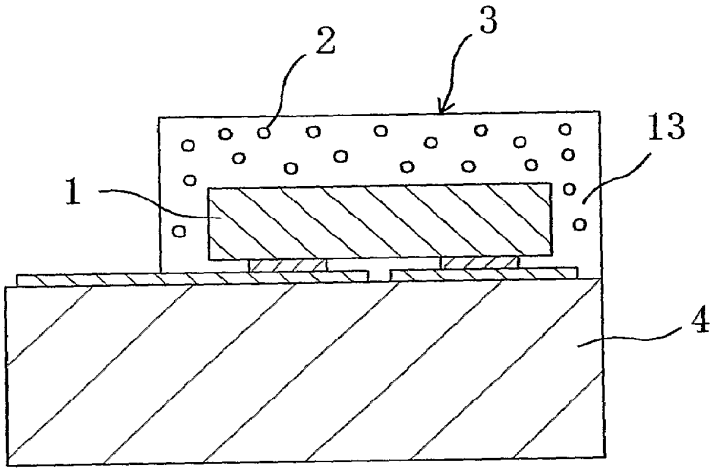


FIG. 2

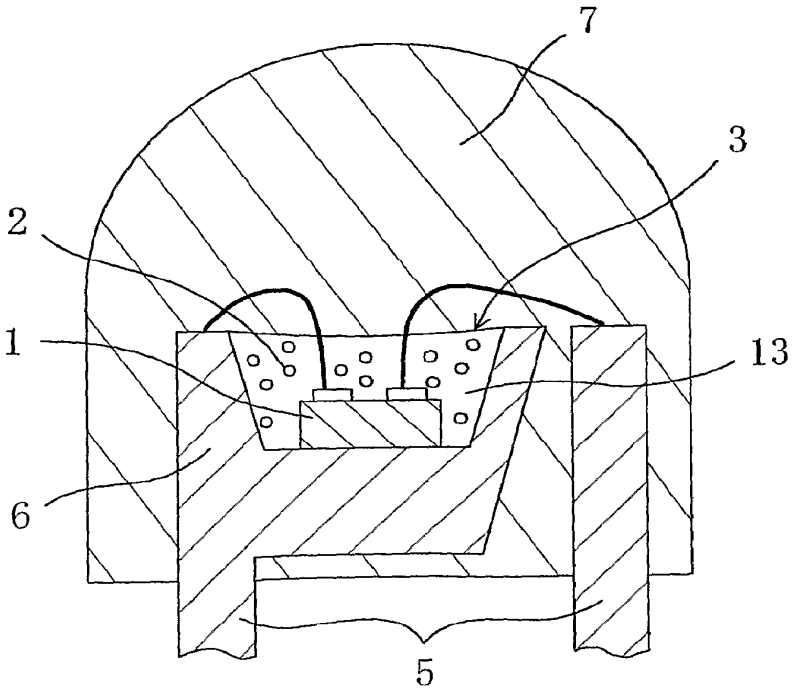


FIG. 3

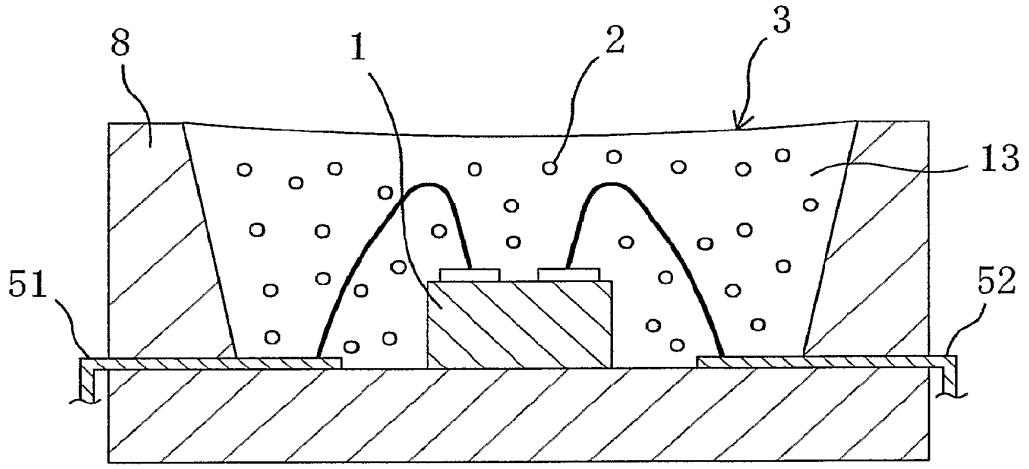


FIG. 4

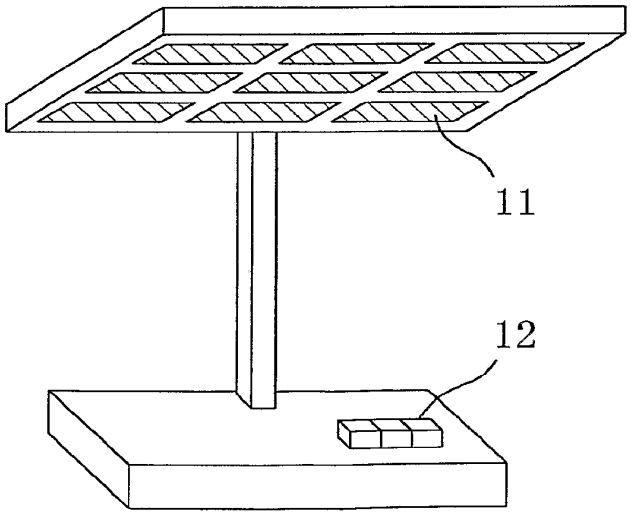


FIG. 5

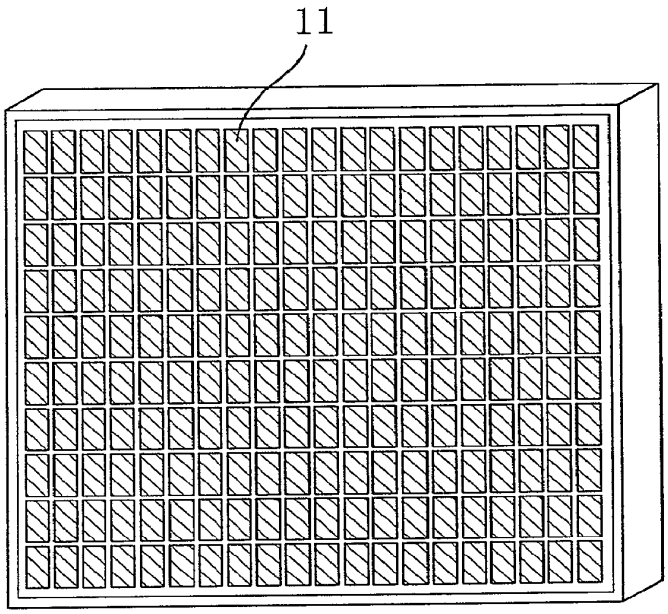


FIG. 6

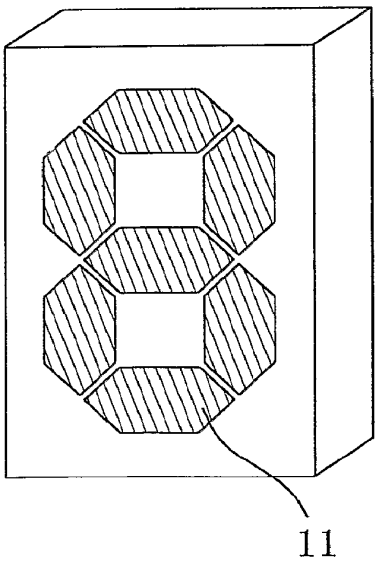


FIG. 7

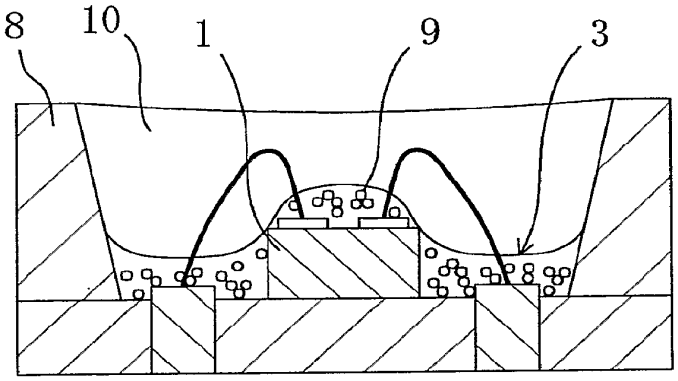

8
10
1
9
3

FIG. 8

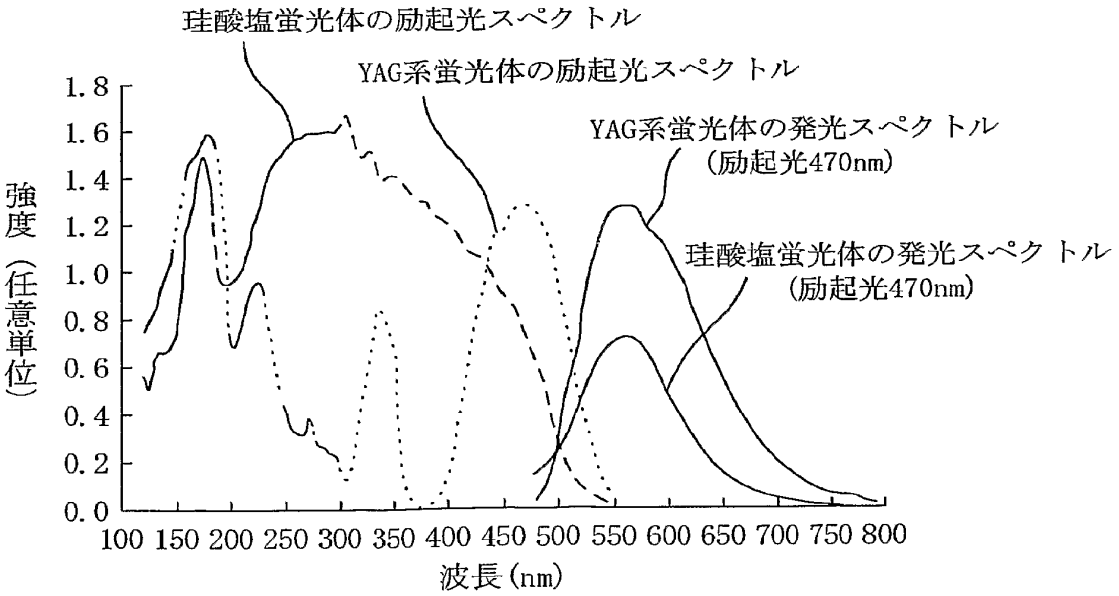

珪酸塩蛍光体の励起光スペクトル
YAG系蛍光体の励起光スペクトル
YAG系蛍光体の発光スペクトル
(励起光470nm)
珪酸塩蛍光体の発光スペクトル
(励起光470nm)
強度(任意単位)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800
波長(nm)

FIG. 9

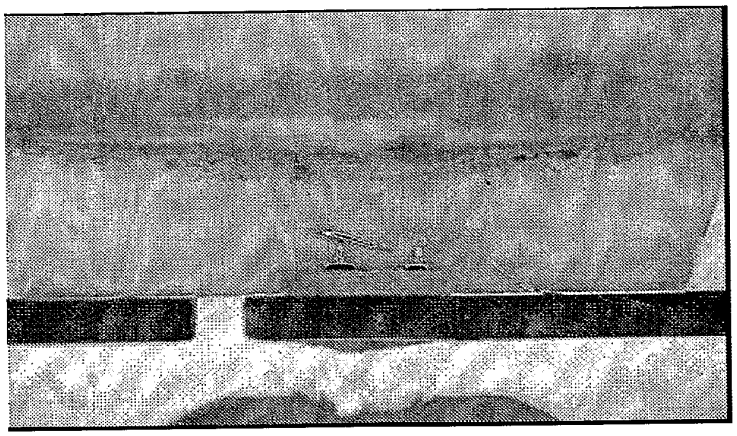


FIG. 10

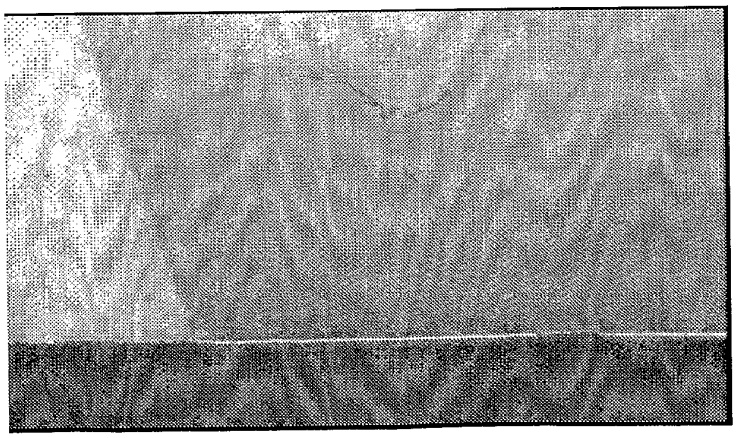


FIG. 11

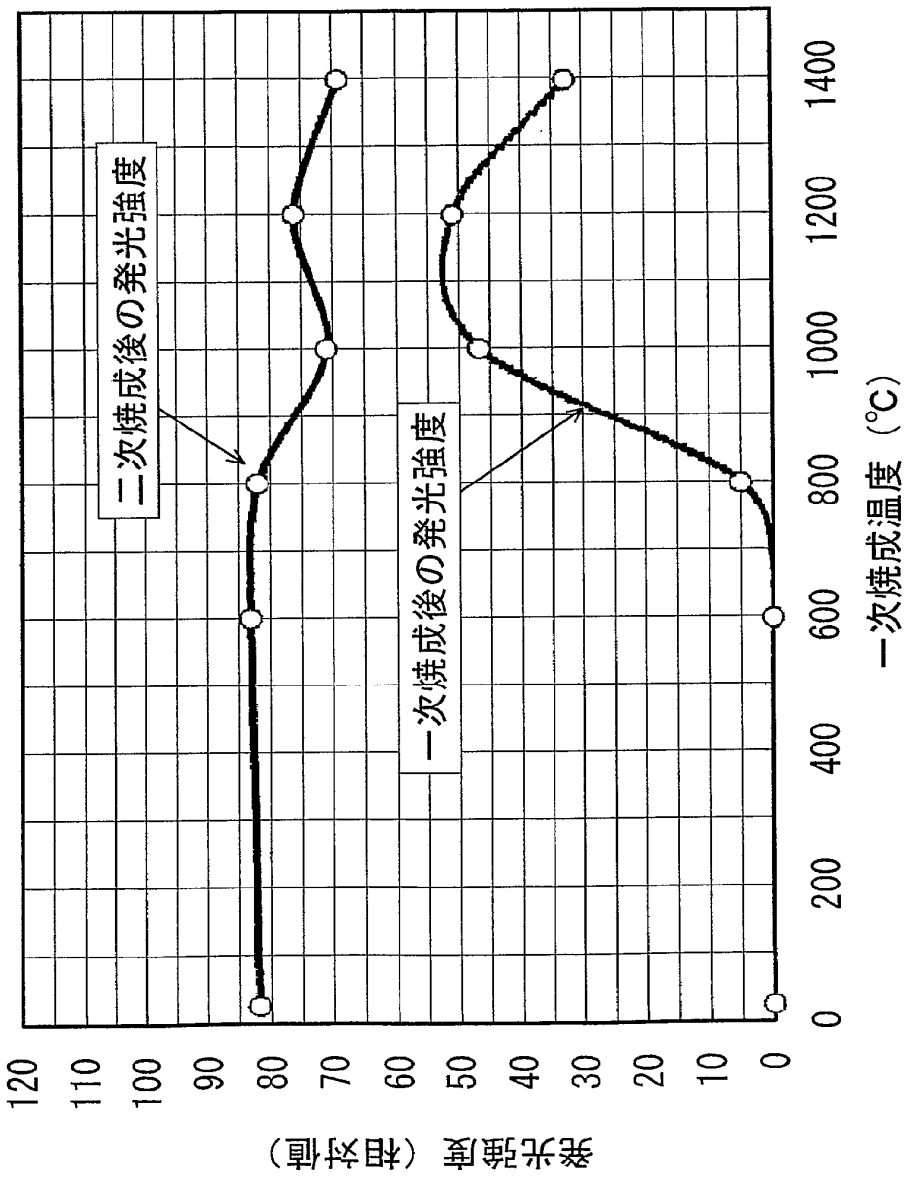

二次焼成後の発光強度
一次焼成後の発光強度
発光強度（相対値）
一次焼成温度（℃）
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
0
200
400
600
800
1000
1200
1400

FIG. 12(a)

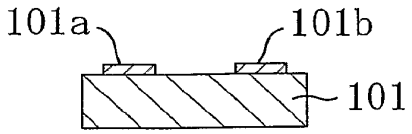


FIG. 12(b)

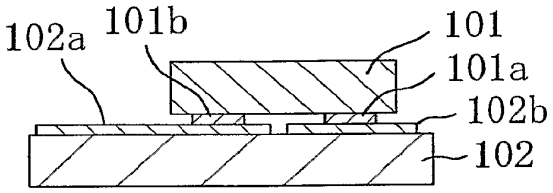


FIG. 12(c)

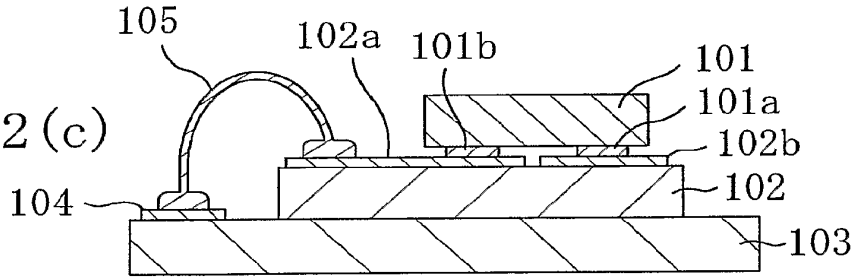


FIG. 12(d)

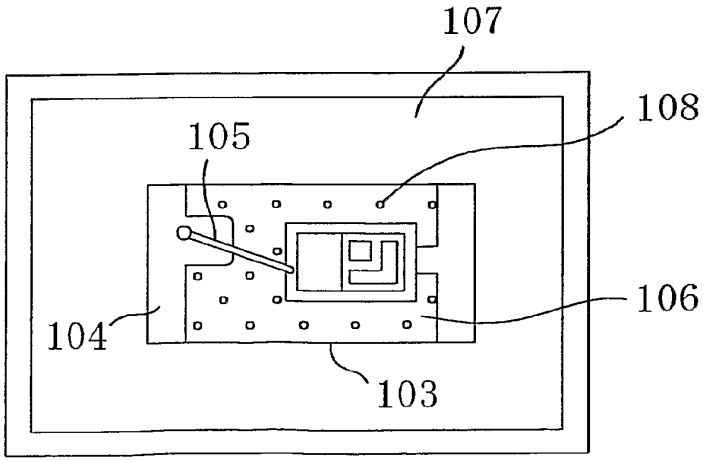


FIG. 13(a)

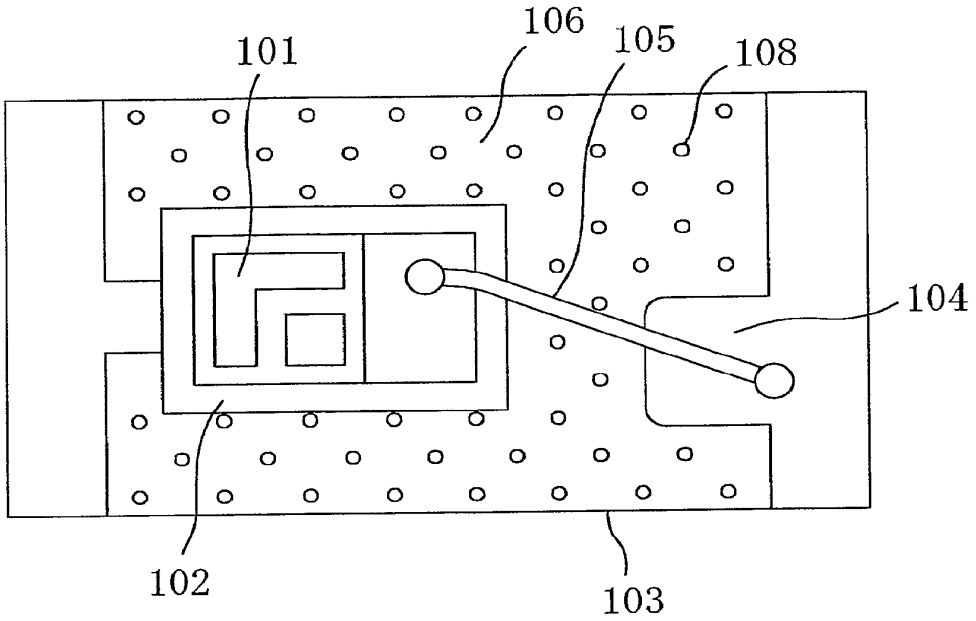


FIG. 13(b)

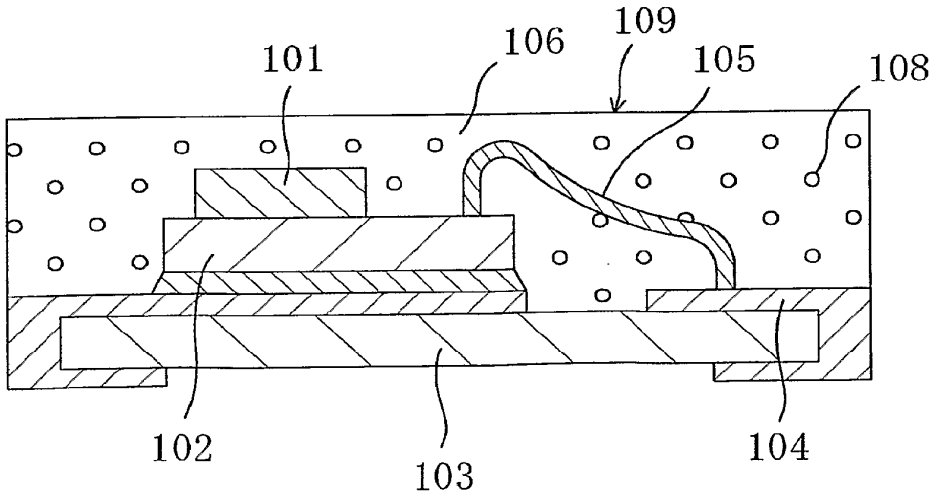


FIG. 14(a)

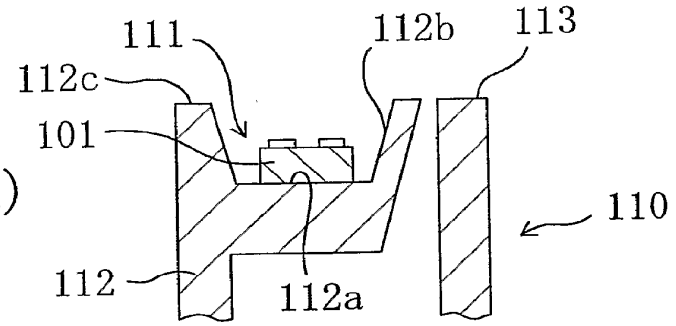


FIG. 14(b)

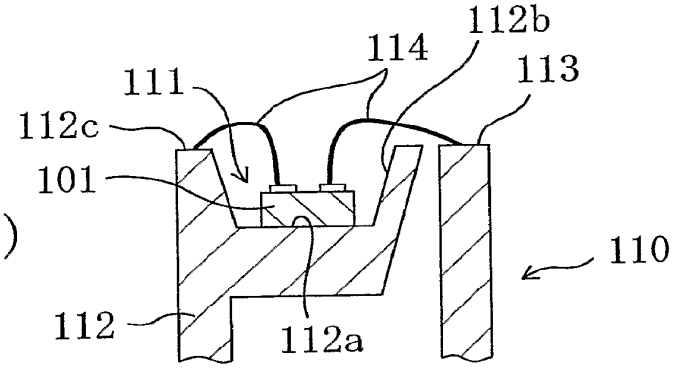


FIG. 14(c)

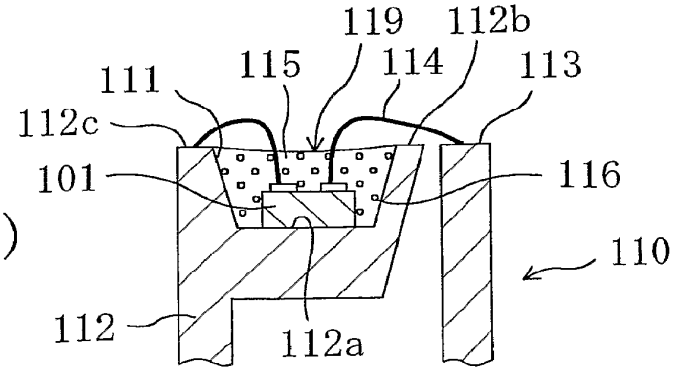


FIG. 15 (a)

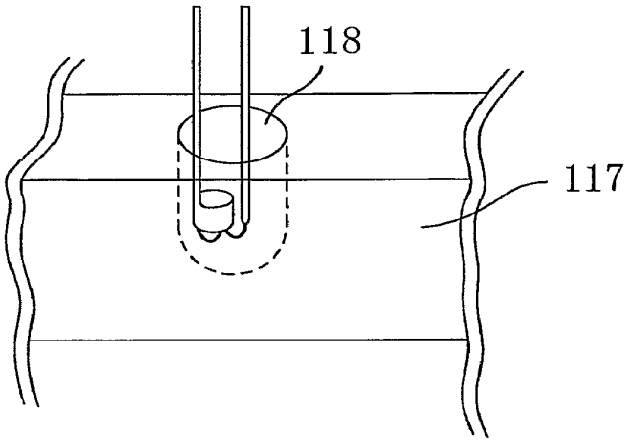


FIG. 15 (b)

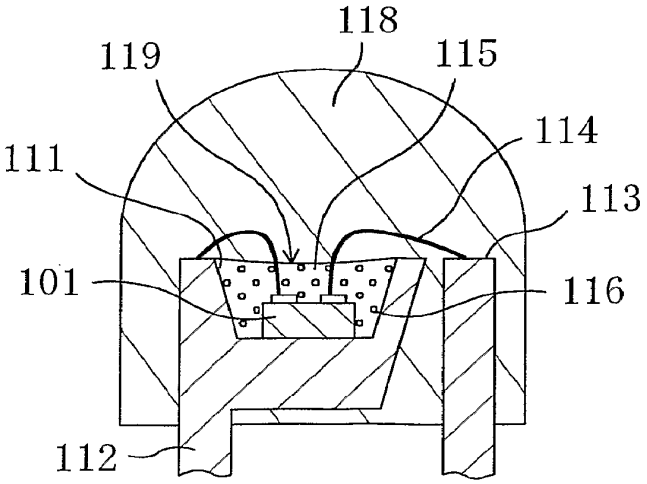


FIG. 16(a)

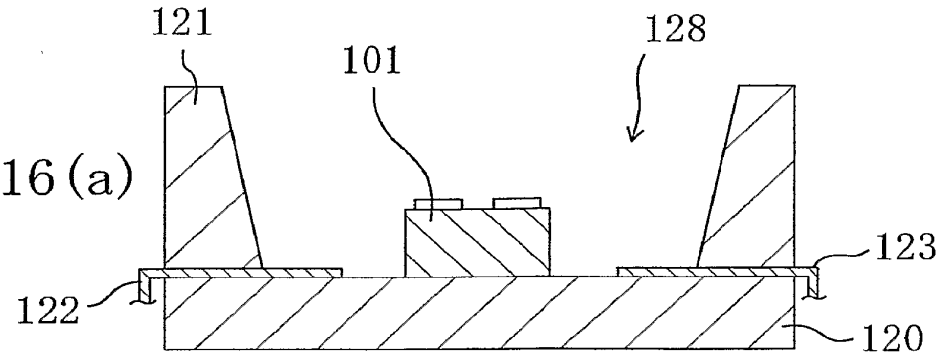


FIG. 16(b)

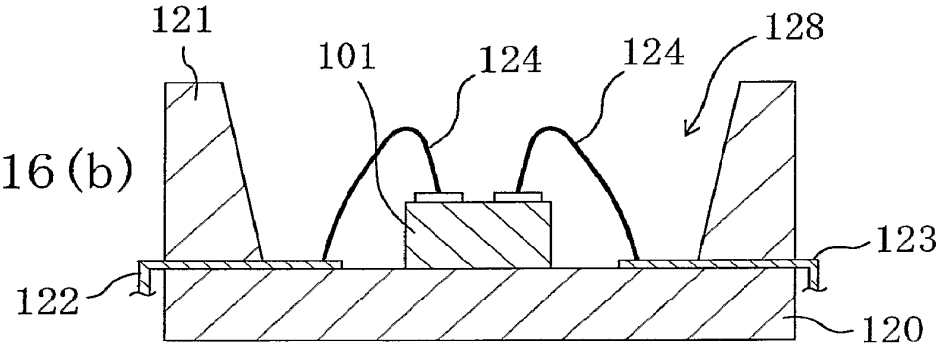


FIG. 16(c)

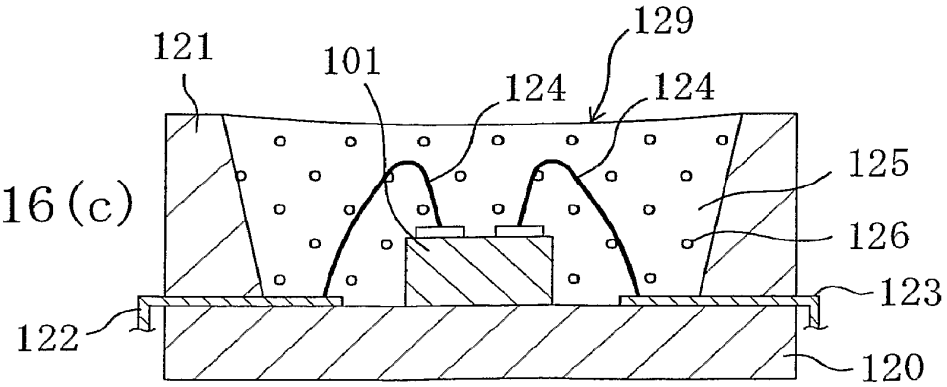


FIG. 17(a)

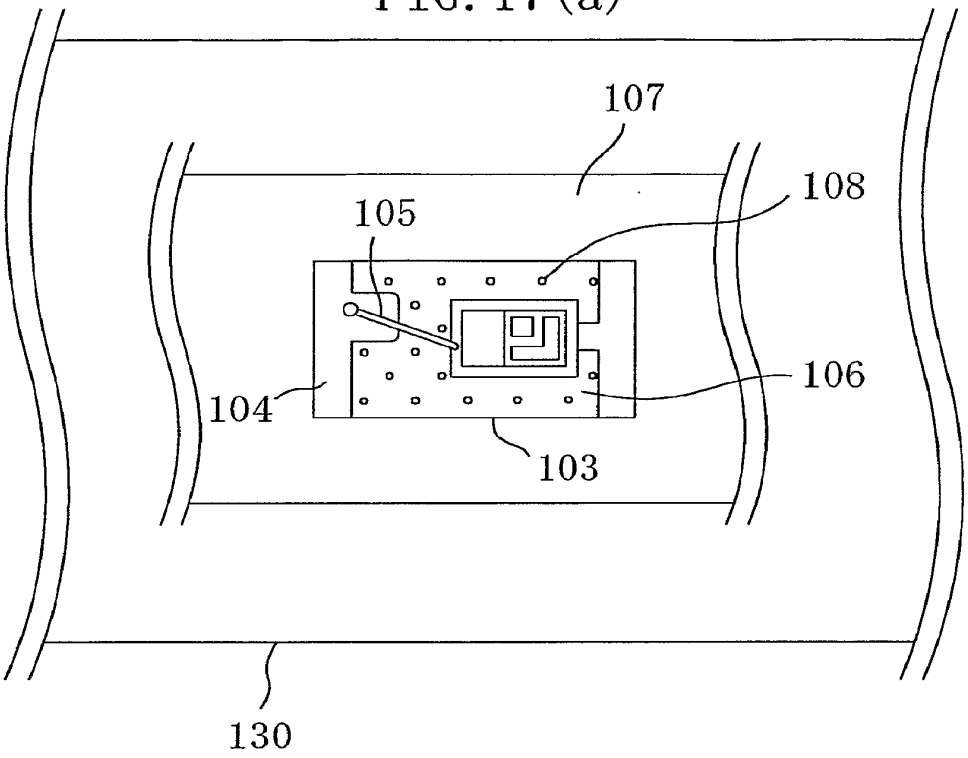


FIG. 17(b)

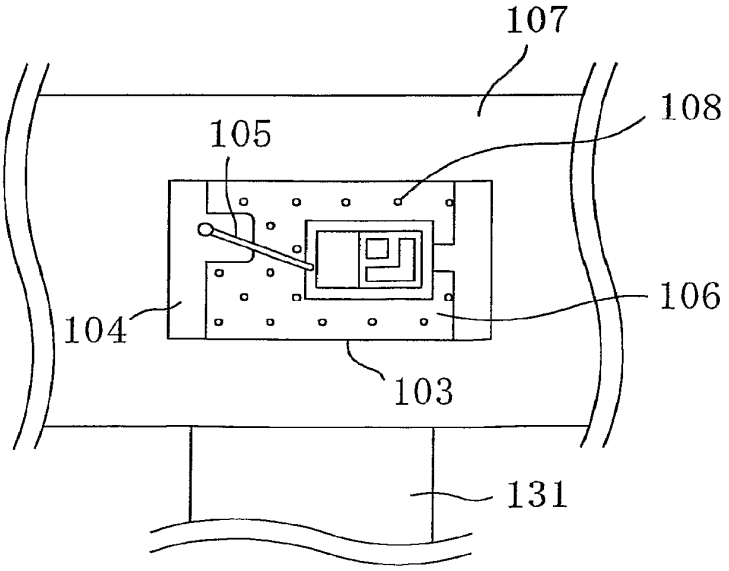


FIG. 18(a)

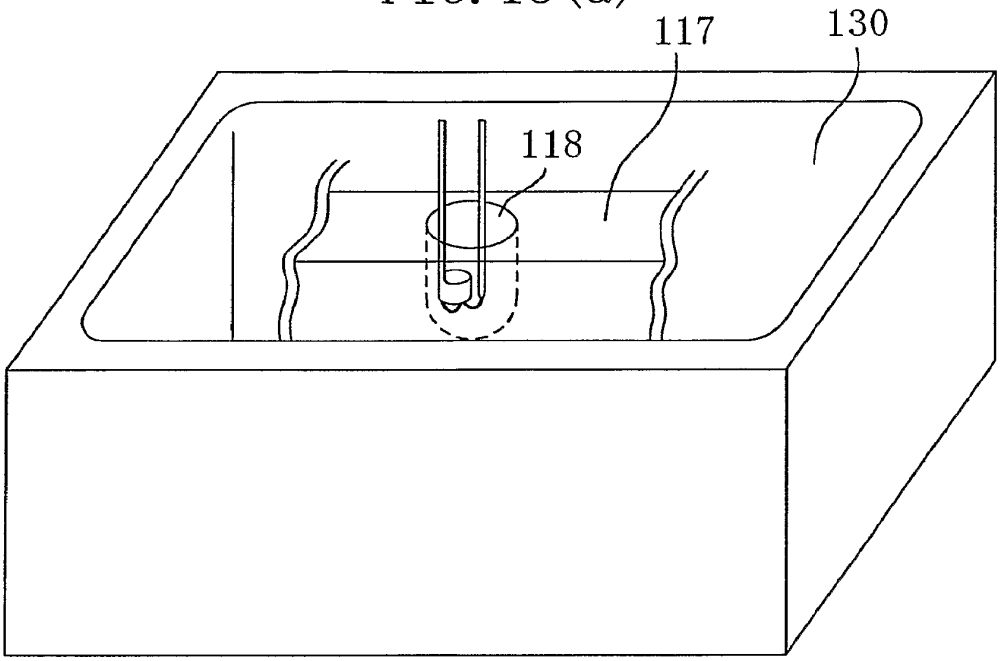


FIG. 18(b)

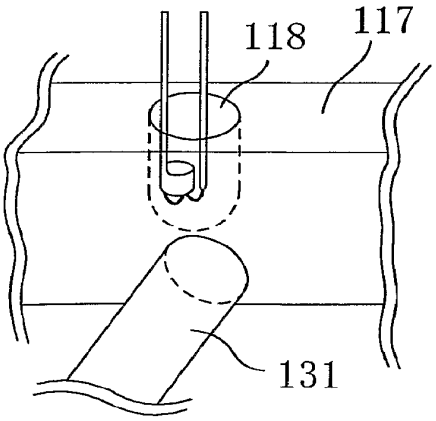


FIG. 19(a)

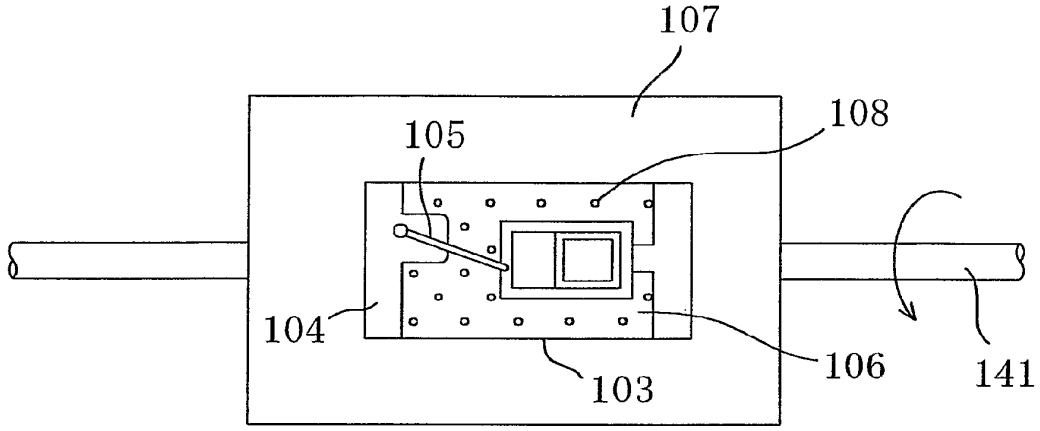


FIG. 19(b)

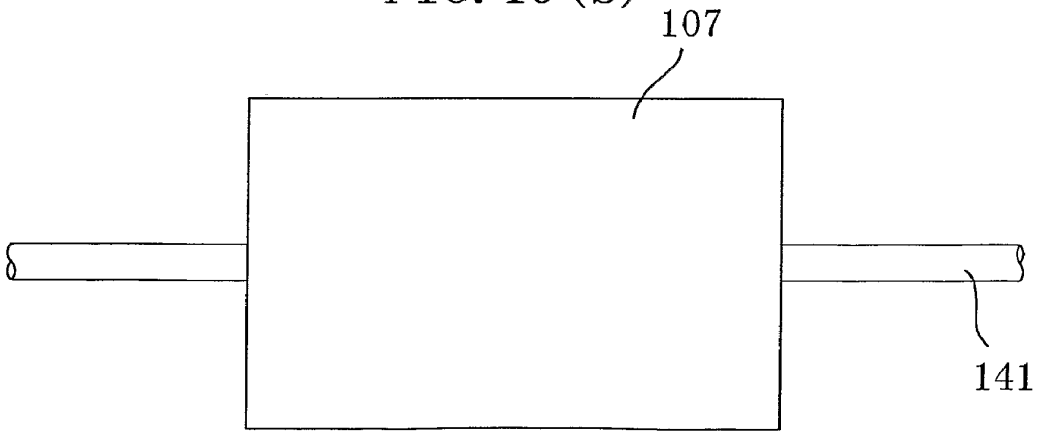


FIG. 20 (a)

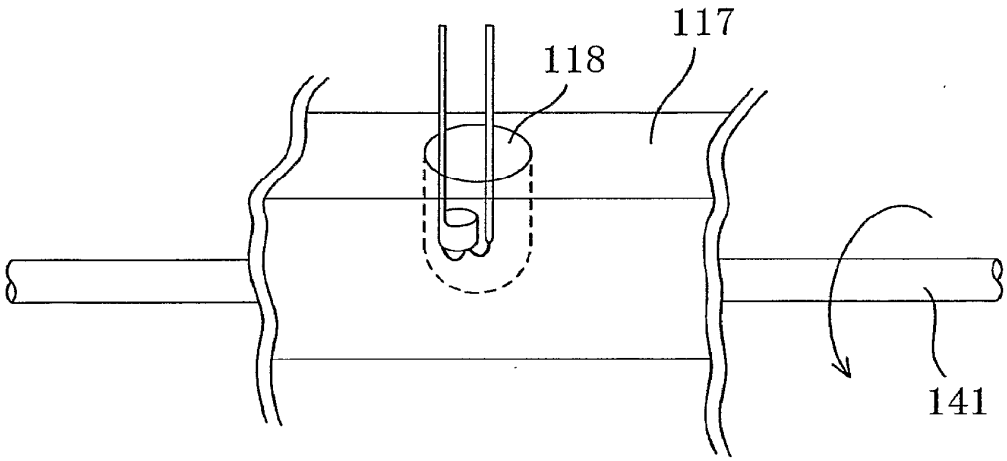


FIG. 20 (b)

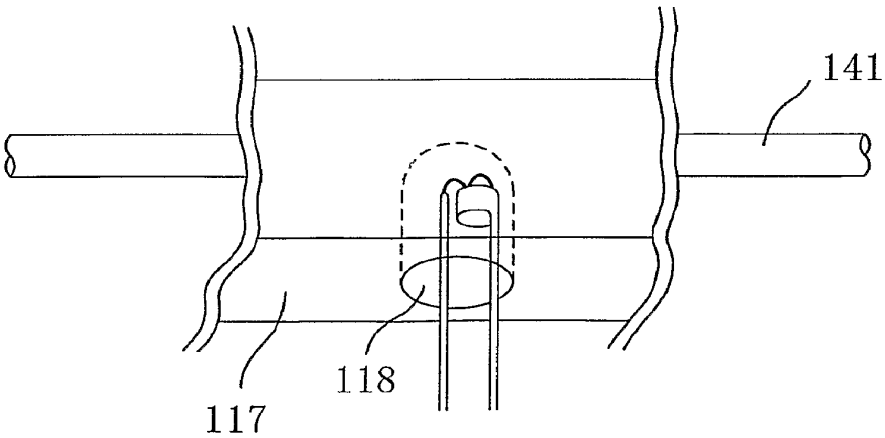


FIG. 21 (a)

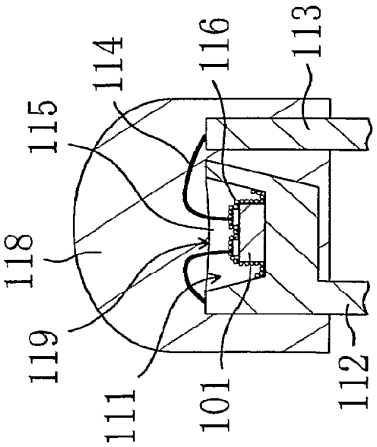


FIG. 21 (b)

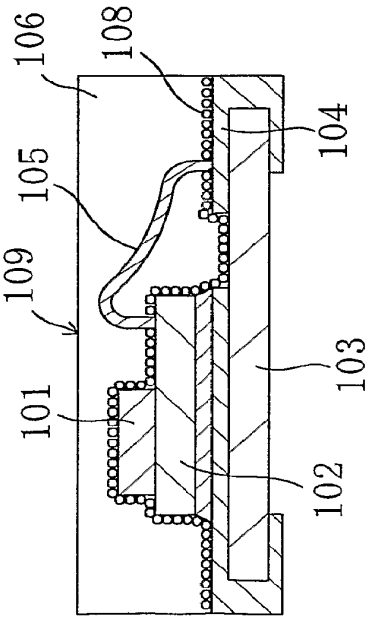


FIG. 21 (c)

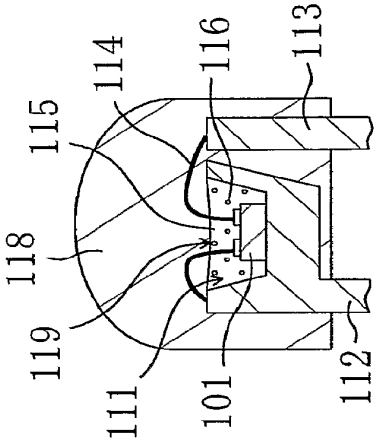


FIG. 21 (d)

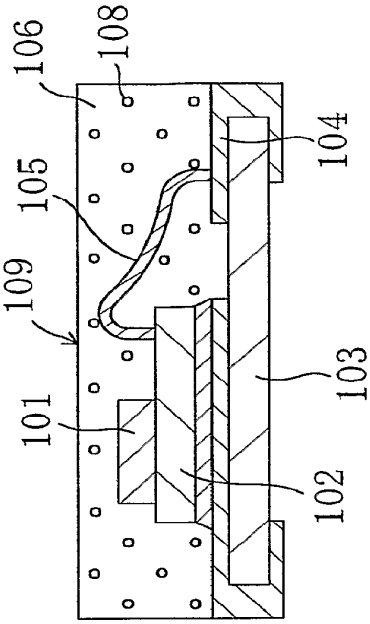


FIG. 22

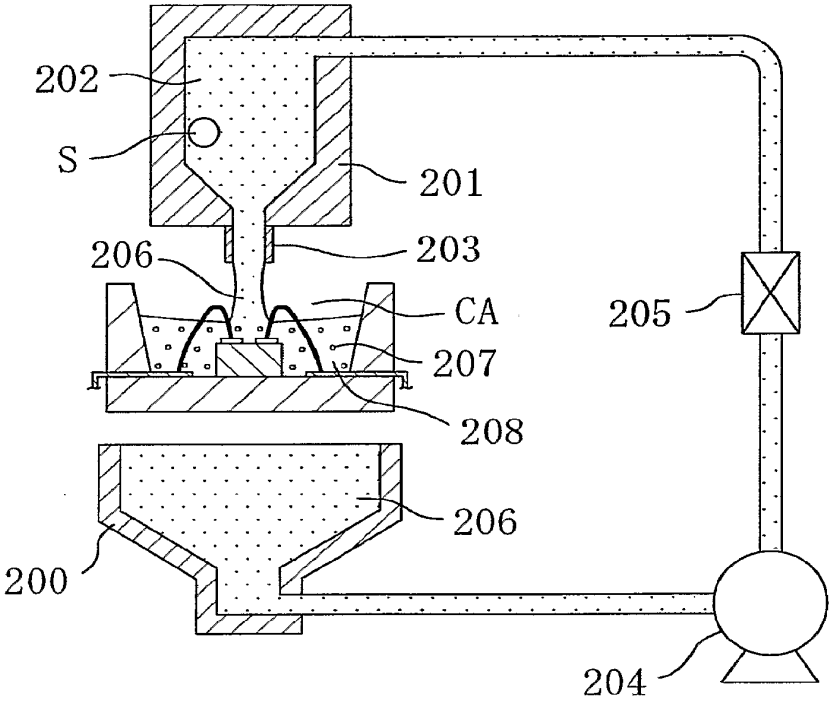


FIG. 23

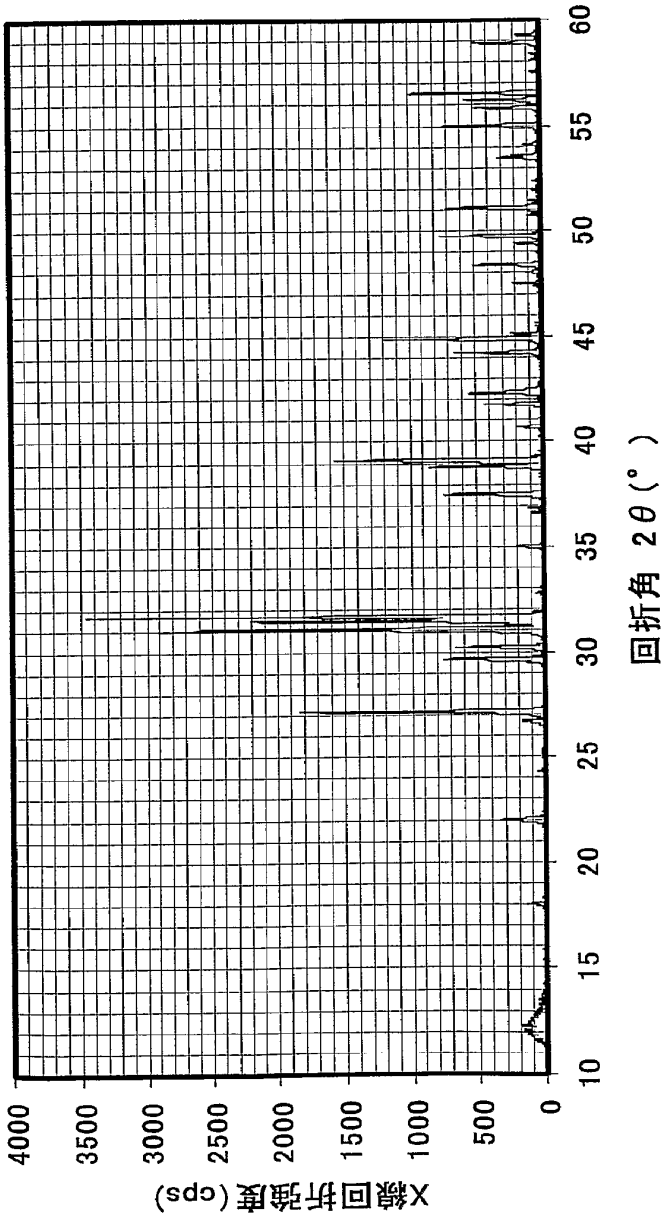

X線回折強度(cps)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
回折角 2θ(°)

FIG. 24

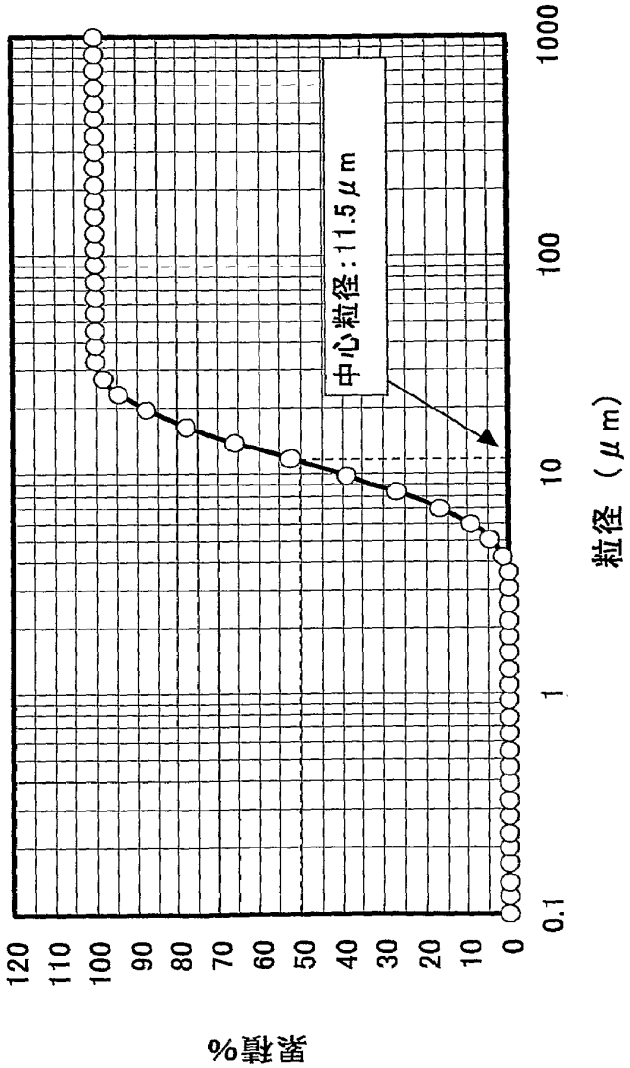

中心粒径：11.5 μm
累積%
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.1
1
10
100
1000
粒径（μm）

FIG. 25

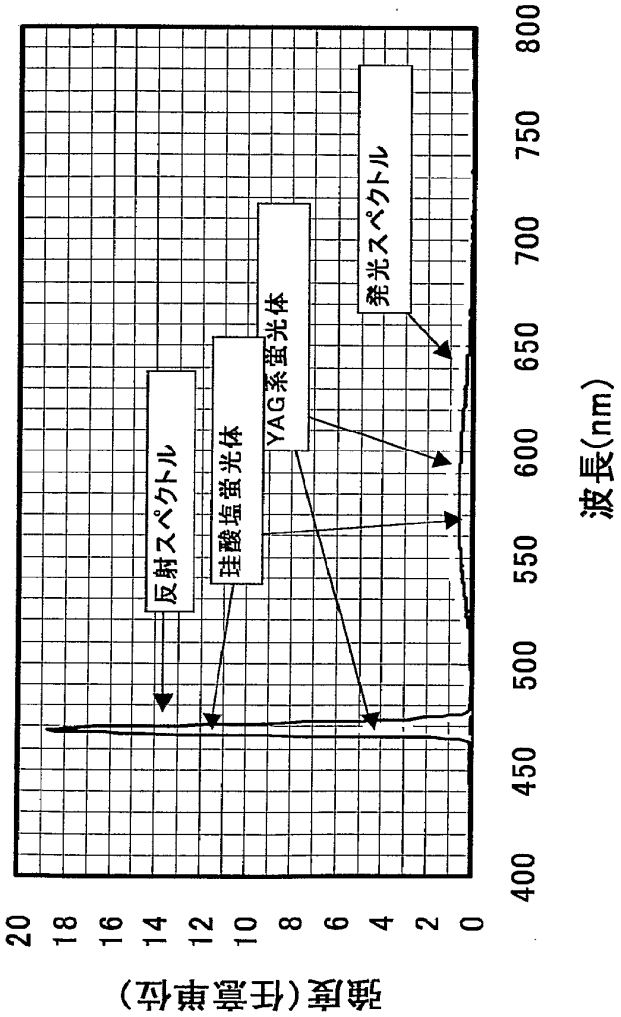

反射スペクトル
珪酸塩蛍光体
YAG系蛍光体
発光スペクトル
強度(任意単位)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)

FIG. 26(a)

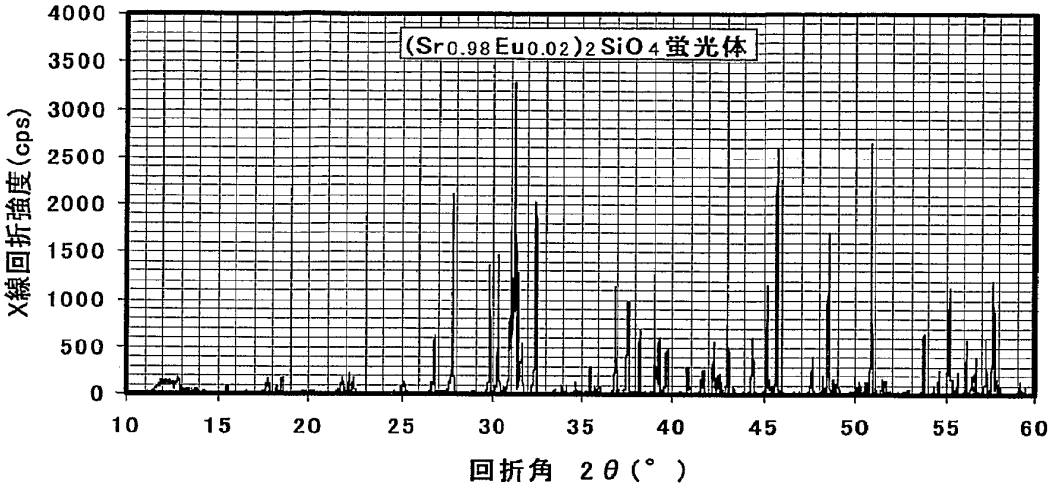


FIG. 26(b)

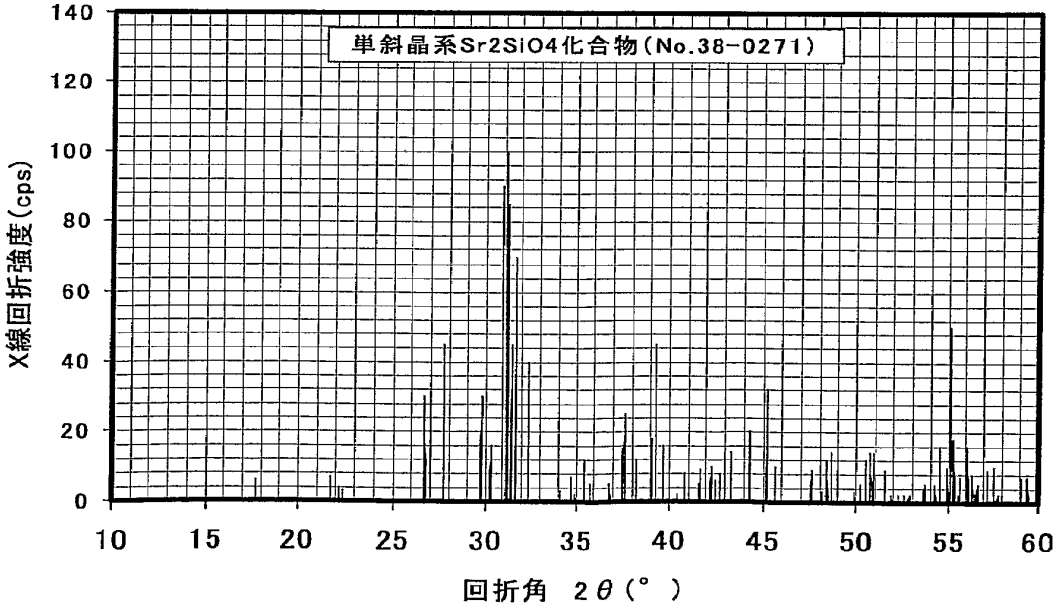


FIG. 27(a)

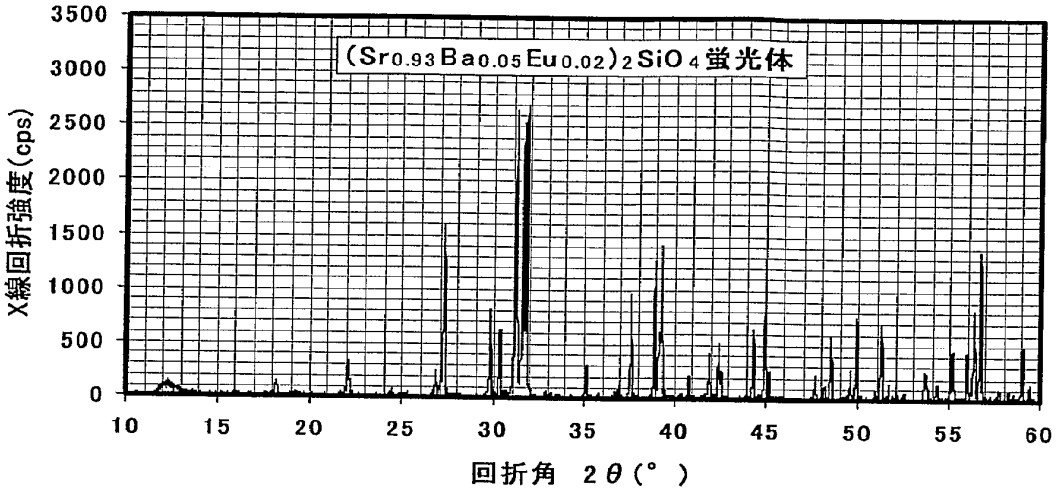


FIG. 27(b)

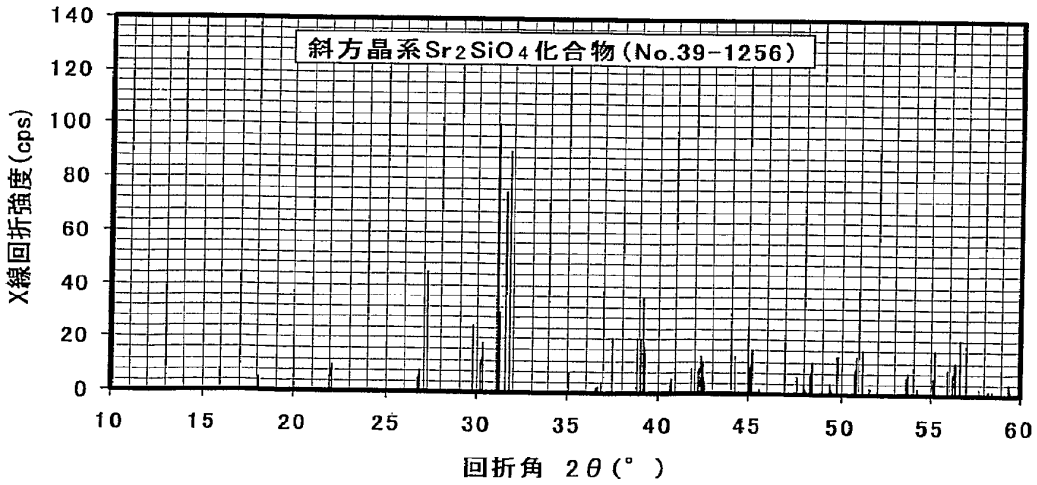


FIG. 28 (a)

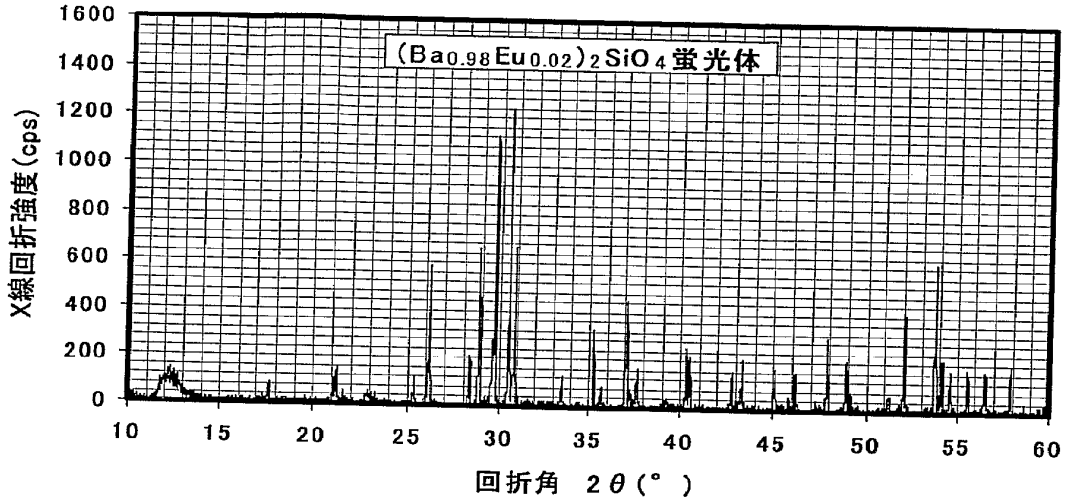


FIG. 28 (b)

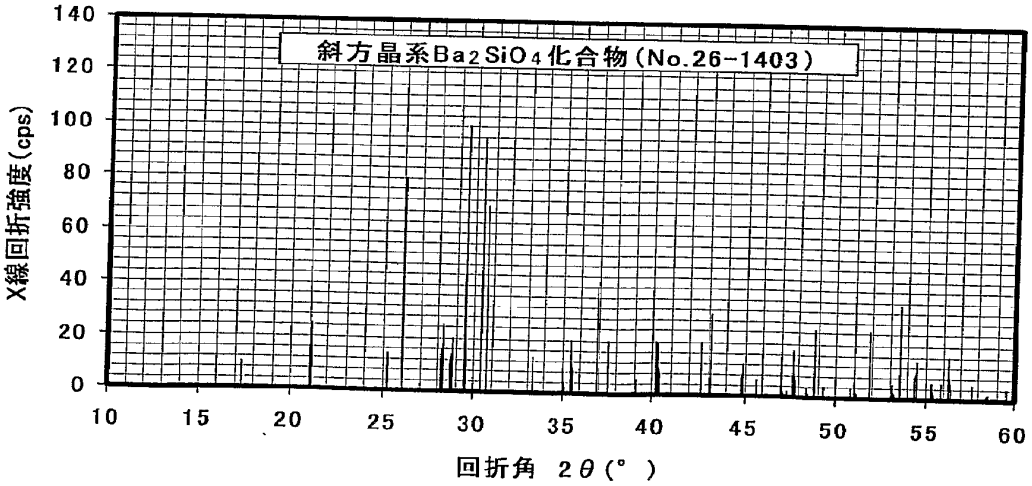


FIG. 29(a)

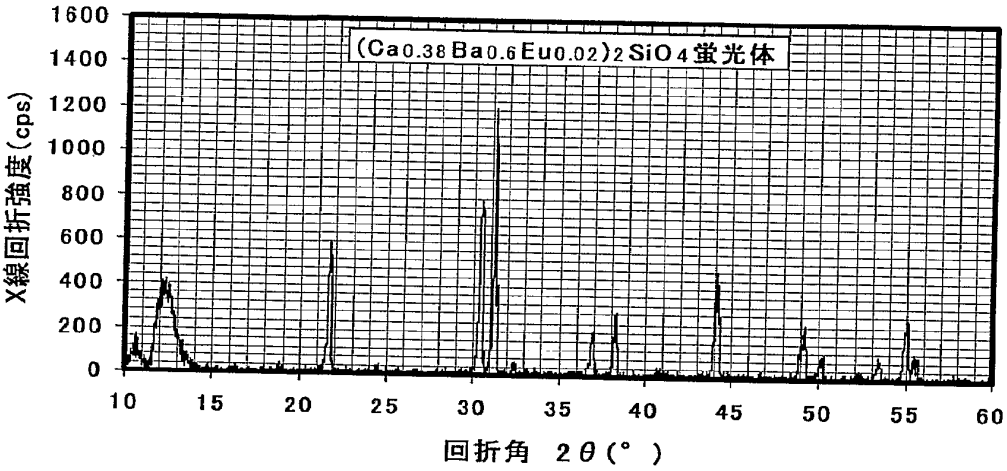


FIG. 29(b)

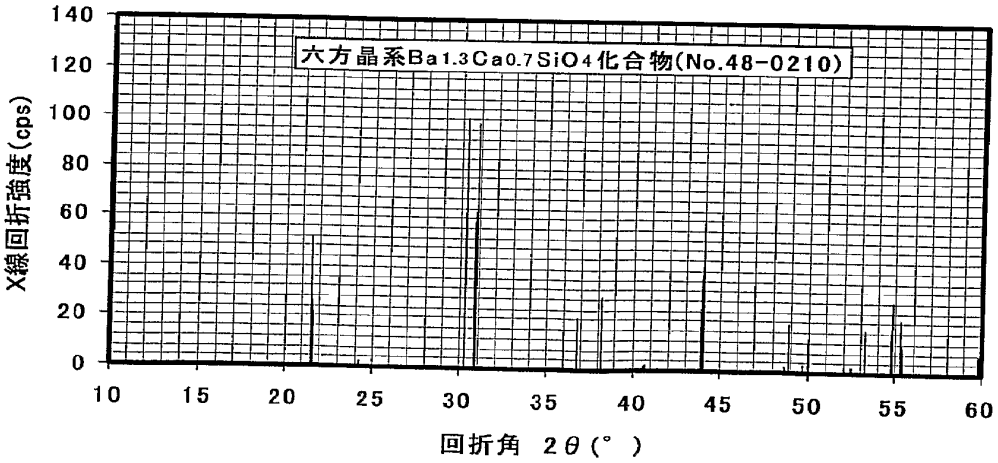


FIG. 30(a)

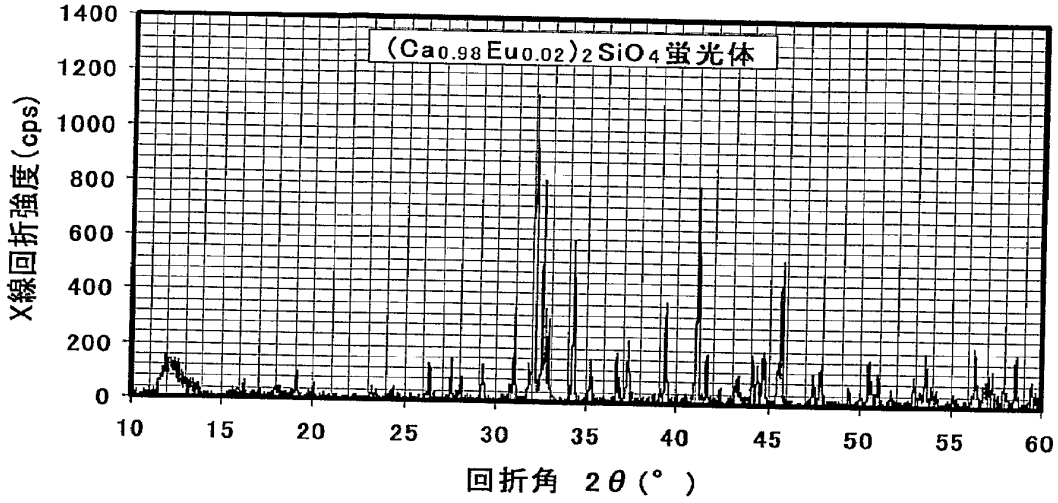


FIG. 30(b)

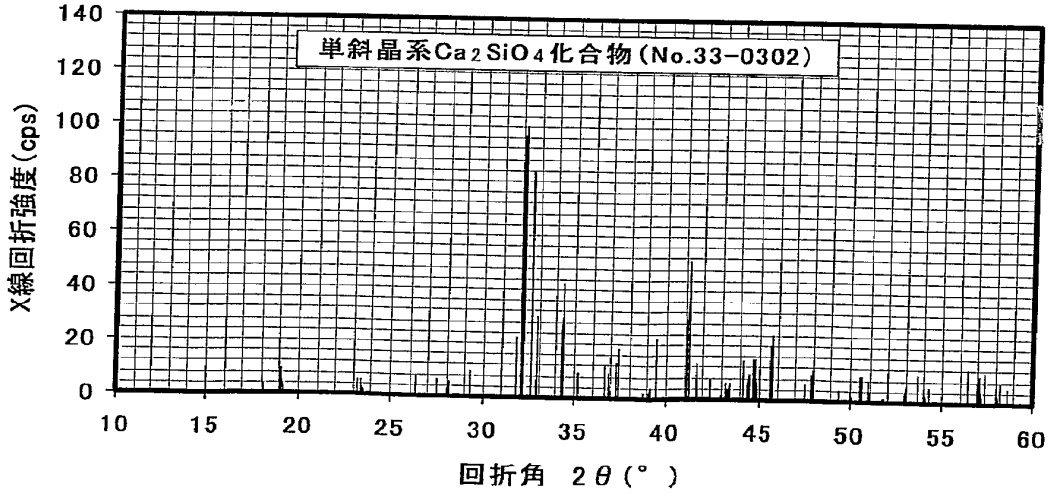


FIG. 31 (a)

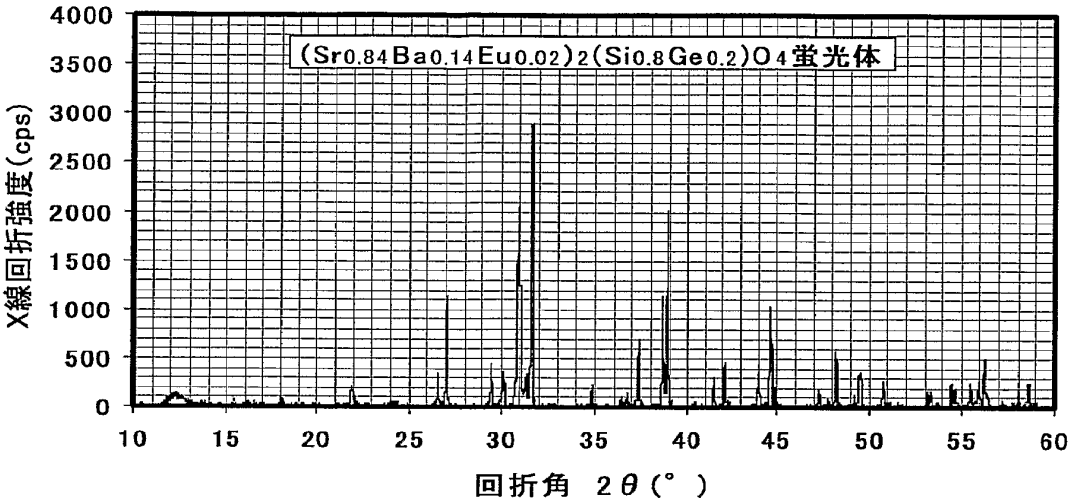


FIG. 31 (b)

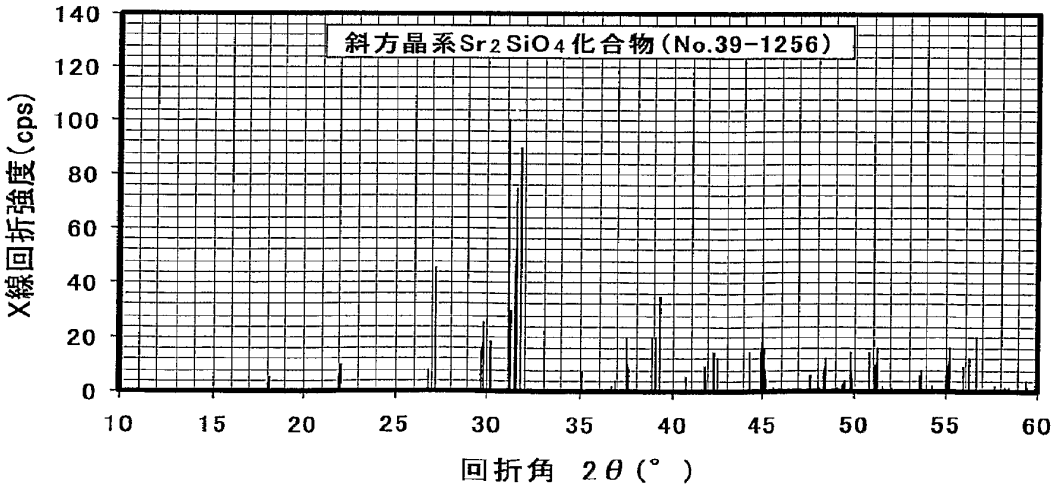


FIG. 32

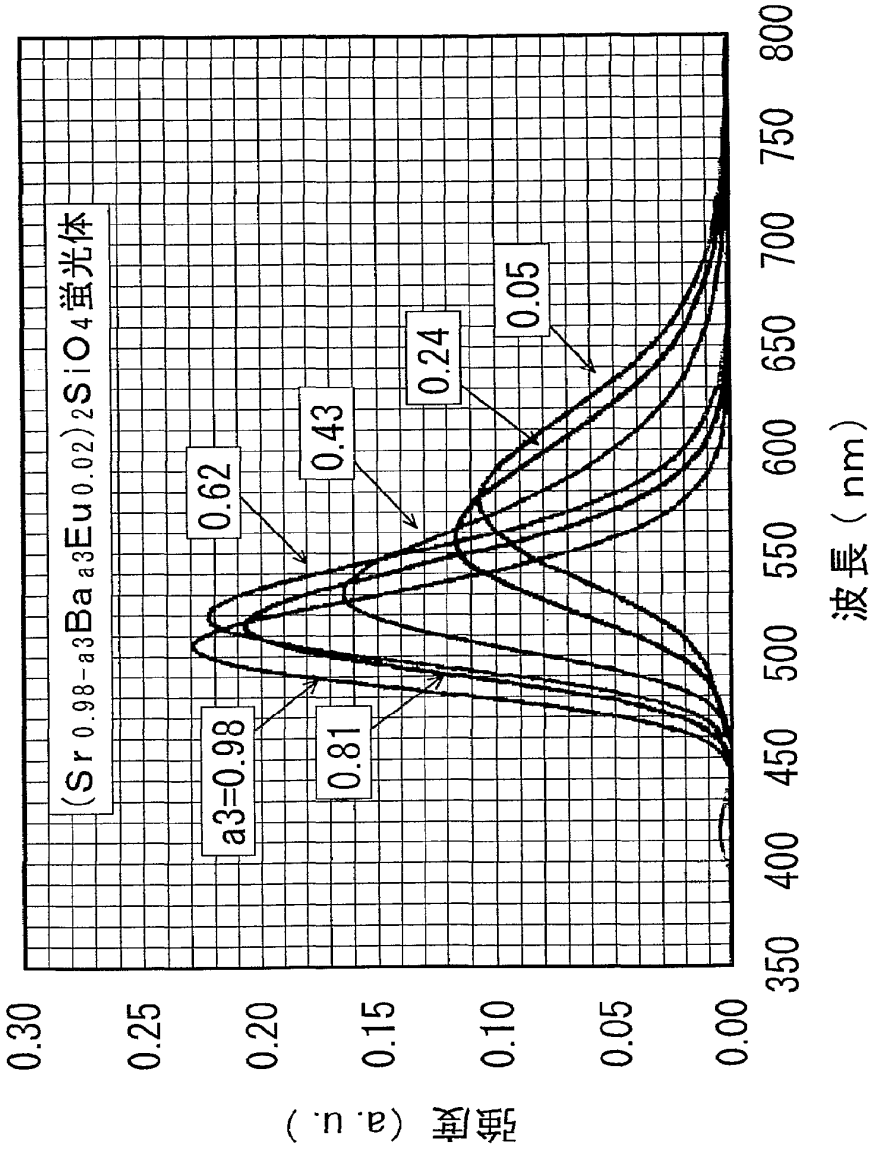

(Sr 0.98-a3Ba a3Eu 0.02)2SiO4蛍光体
a3=0.98
0.81
0.62
0.43
0.24
0.05
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
強度 (a.u.)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)

FIG. 33

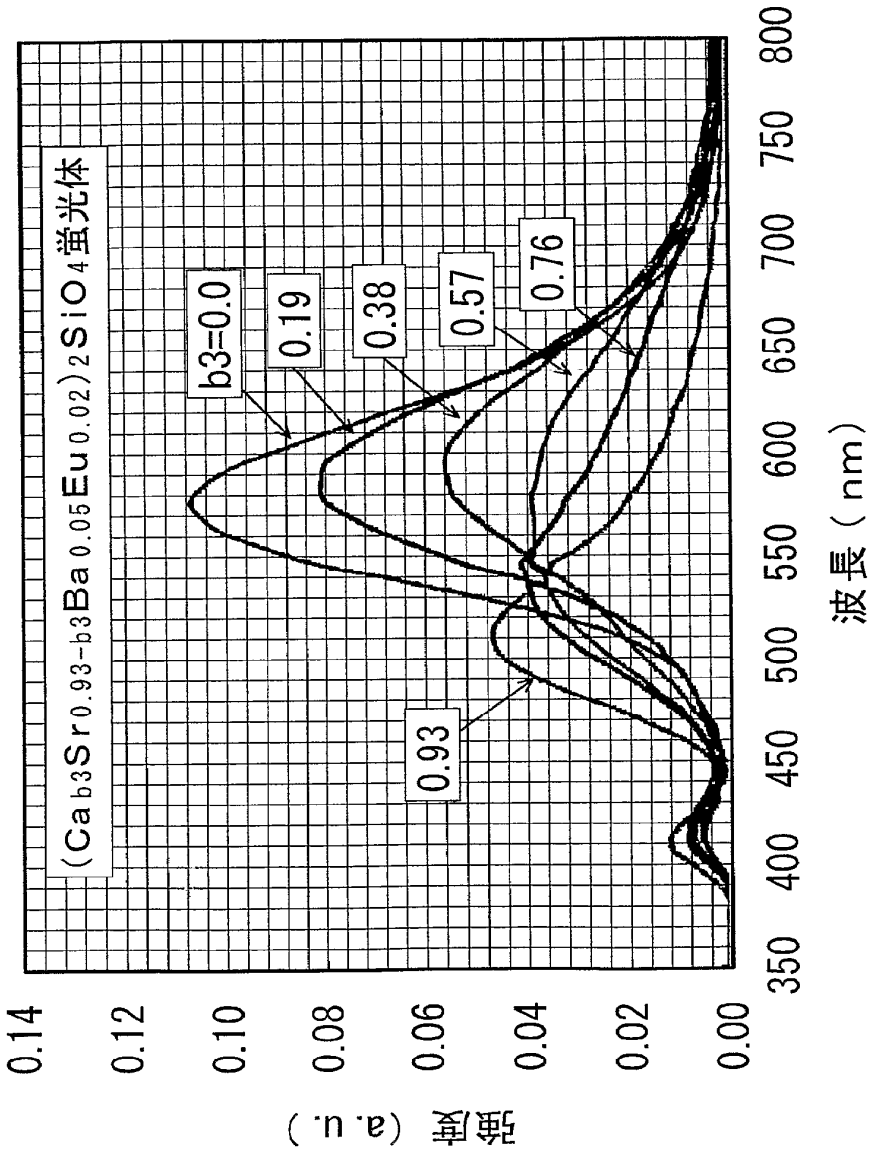

(Ca b3Sr 0.93-b3Ba 0.05Eu 0.02)2SiO4蛍光体
b3=0.0
0.19
0.38
0.57
0.76
0.93
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
強度 (a.u.)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長(nm)

FIG. 34

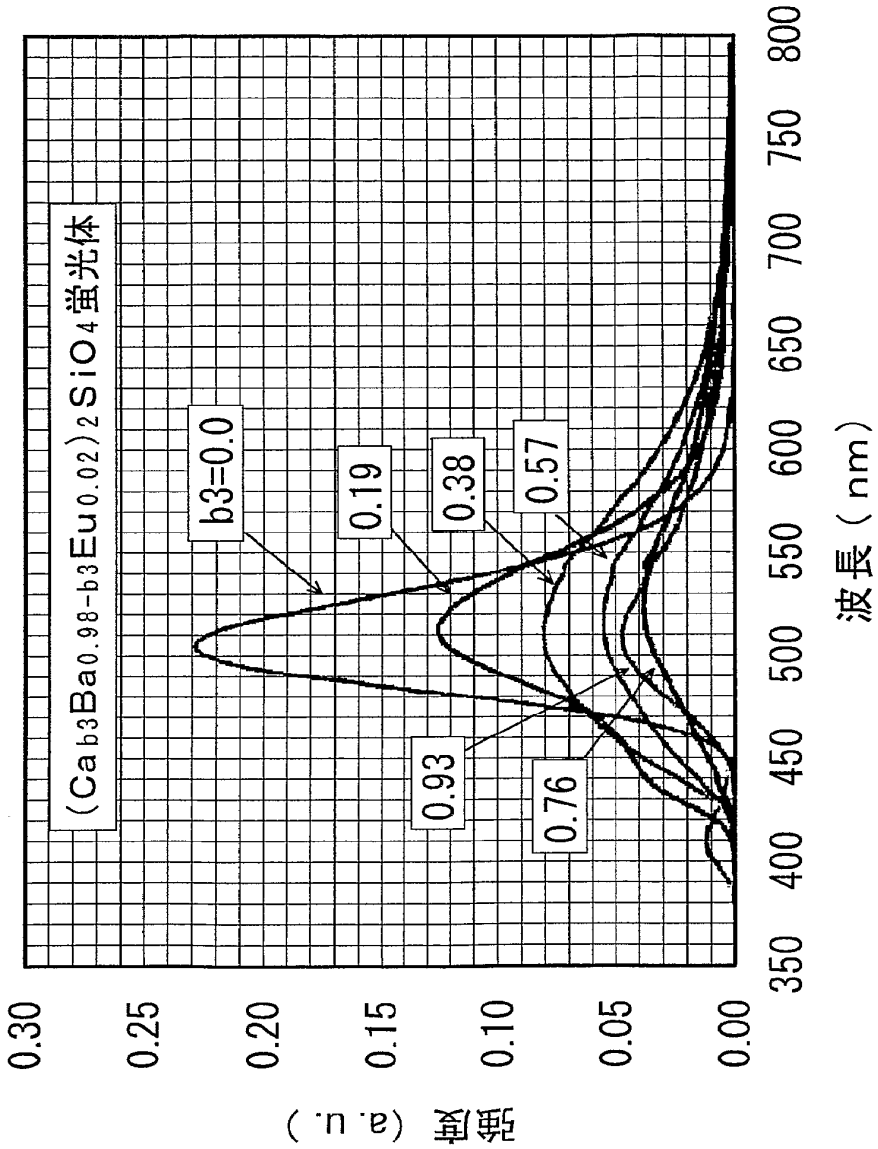

(Ca b3 Ba 0.98-b3 Eu 0.02)2 SiO4 蛍光体
b3=0.0
0.19
0.38
0.57
0.93
0.76
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
強度 (a. u.)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 35

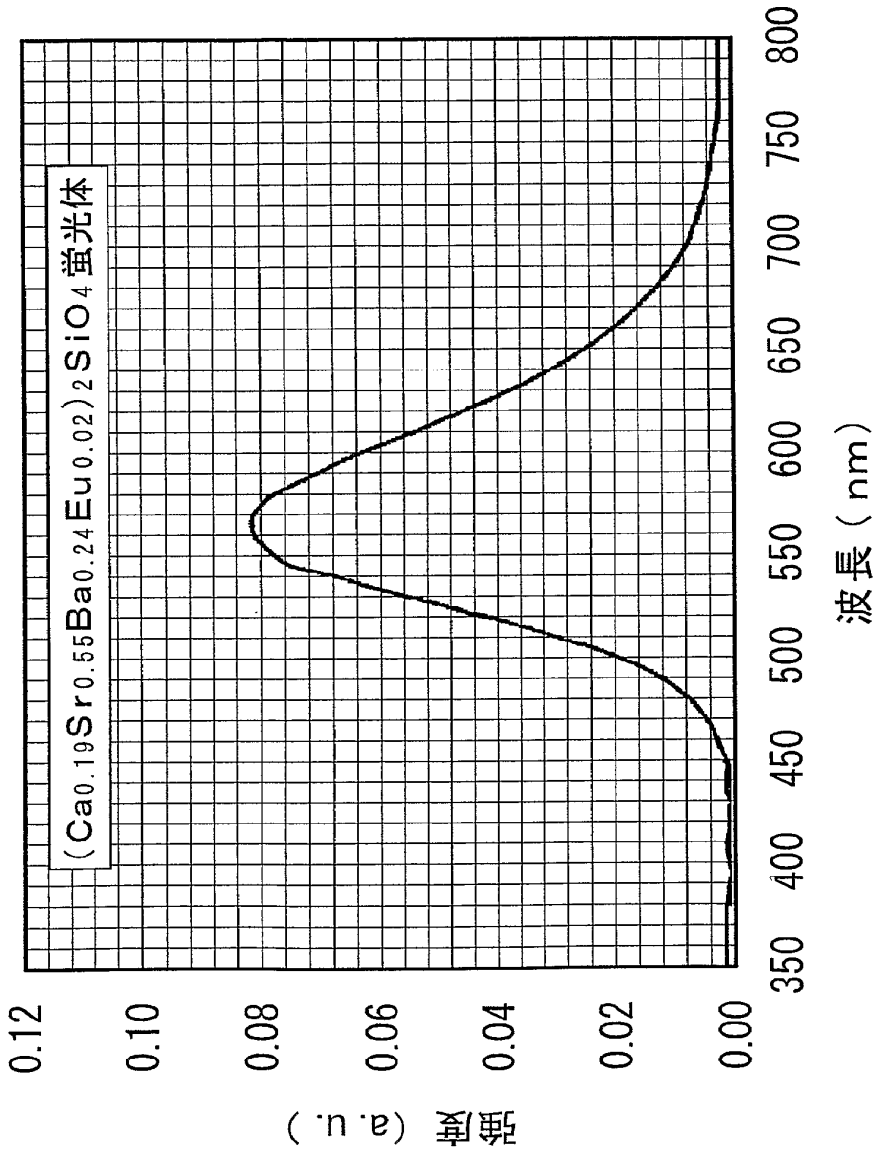

(Ca0.19Sr0.55Ba0.24Eu0.02)2SiO4蛍光体
強度 (a.u.)
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 36

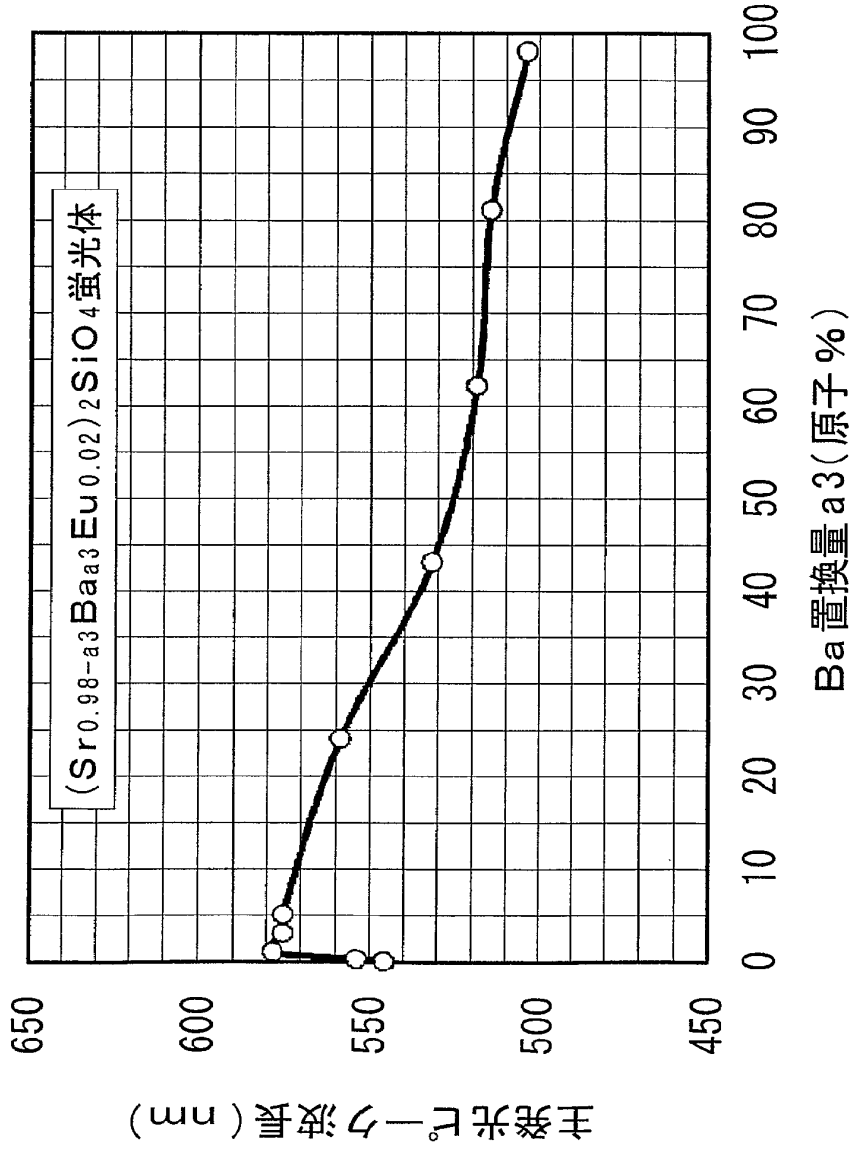

(Sr0.98-a3Baa3Eu0.02)2SiO4蛍光体
650
600
550
500
450
主発光ピーク波長(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ba置換量a3(原子%)

FIG. 37

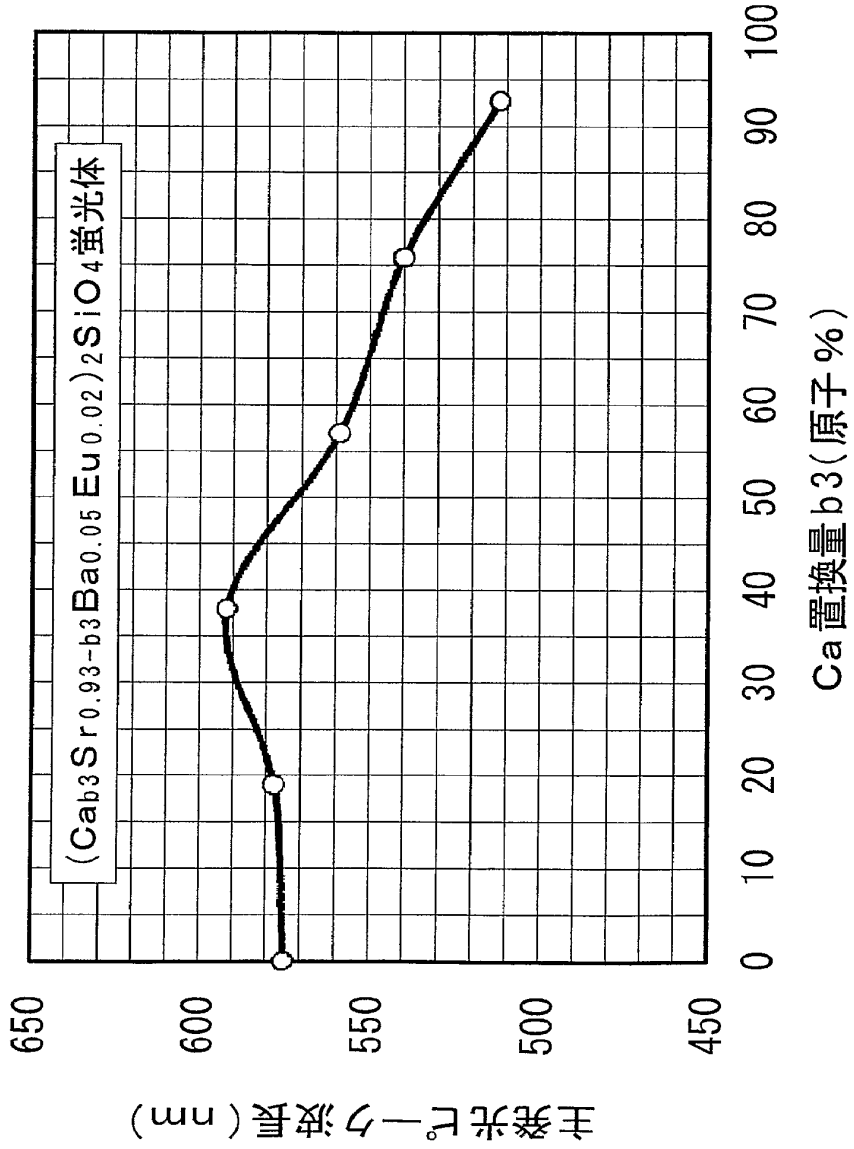

(Cab3Sr0.93-b3Ba0.05Eu0.02)2SiO4蛍光体
650
600
550
500
450
主発光ピーク波長(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ca置換量b3(原子%)

FIG. 38

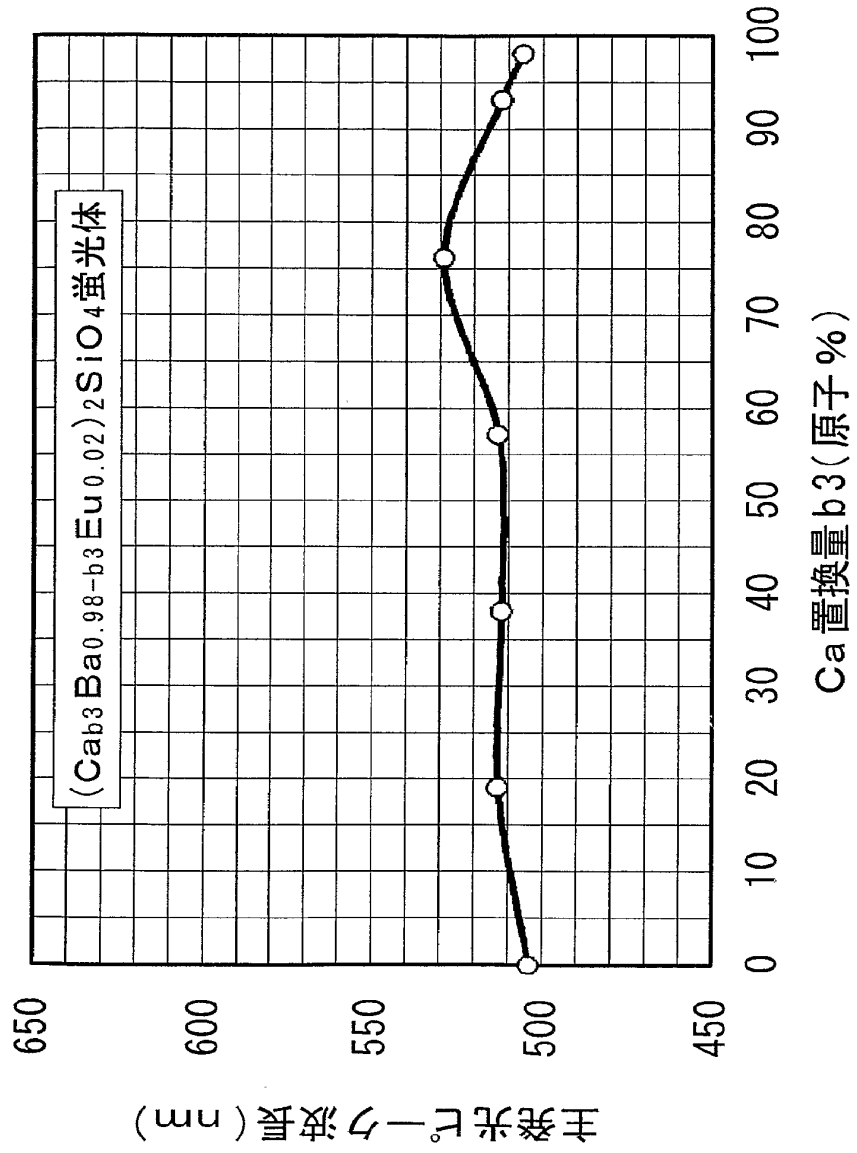

(Cab3Ba0.98-b3Eu0.02)2SiO4蛍光体
650
600
550
500
450
主発光ピーク波長(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ca置換量b3(原子%)

FIG. 39

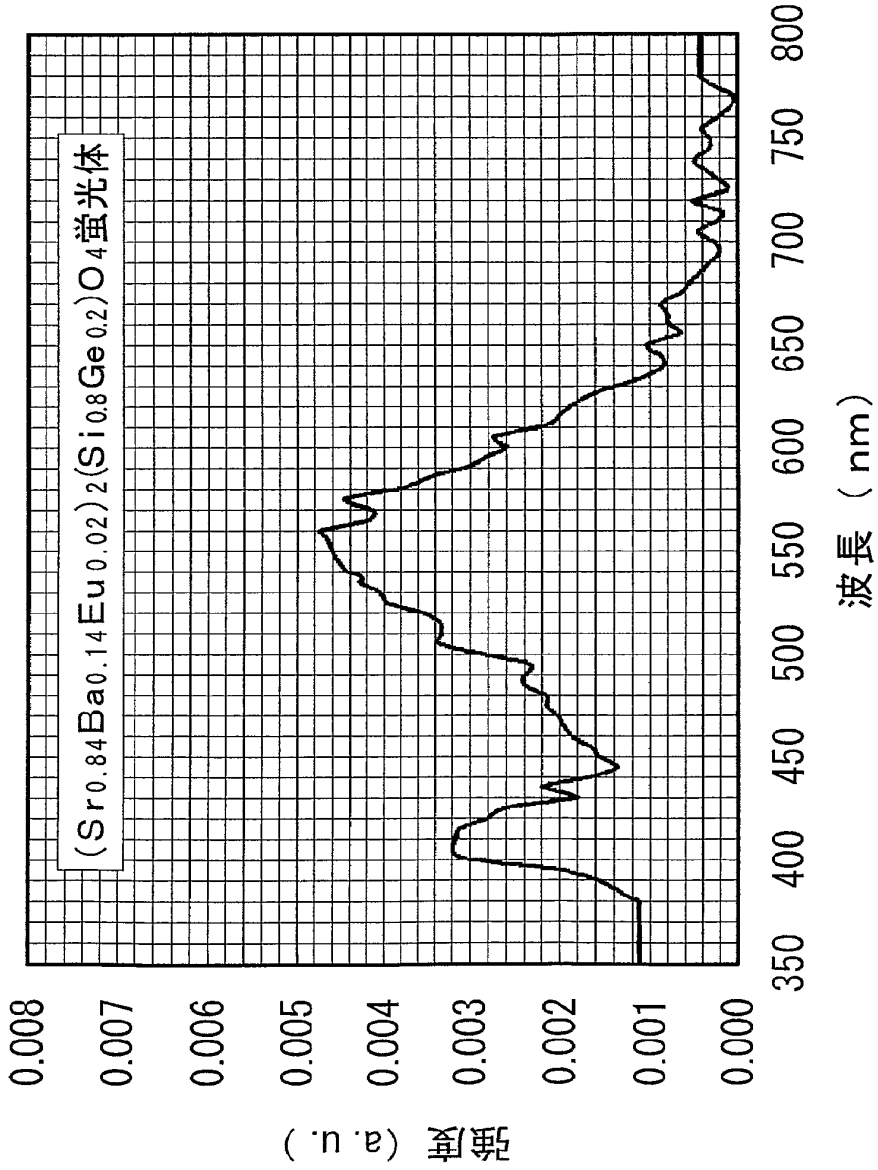

$(Sr_{0.84}Ba_{0.14}Eu_{0.02})_2(Si_{0.8}Ge_{0.2})O_4$蛍光体
強度 (a.u.)
0.008
0.007
0.006
0.005
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 40

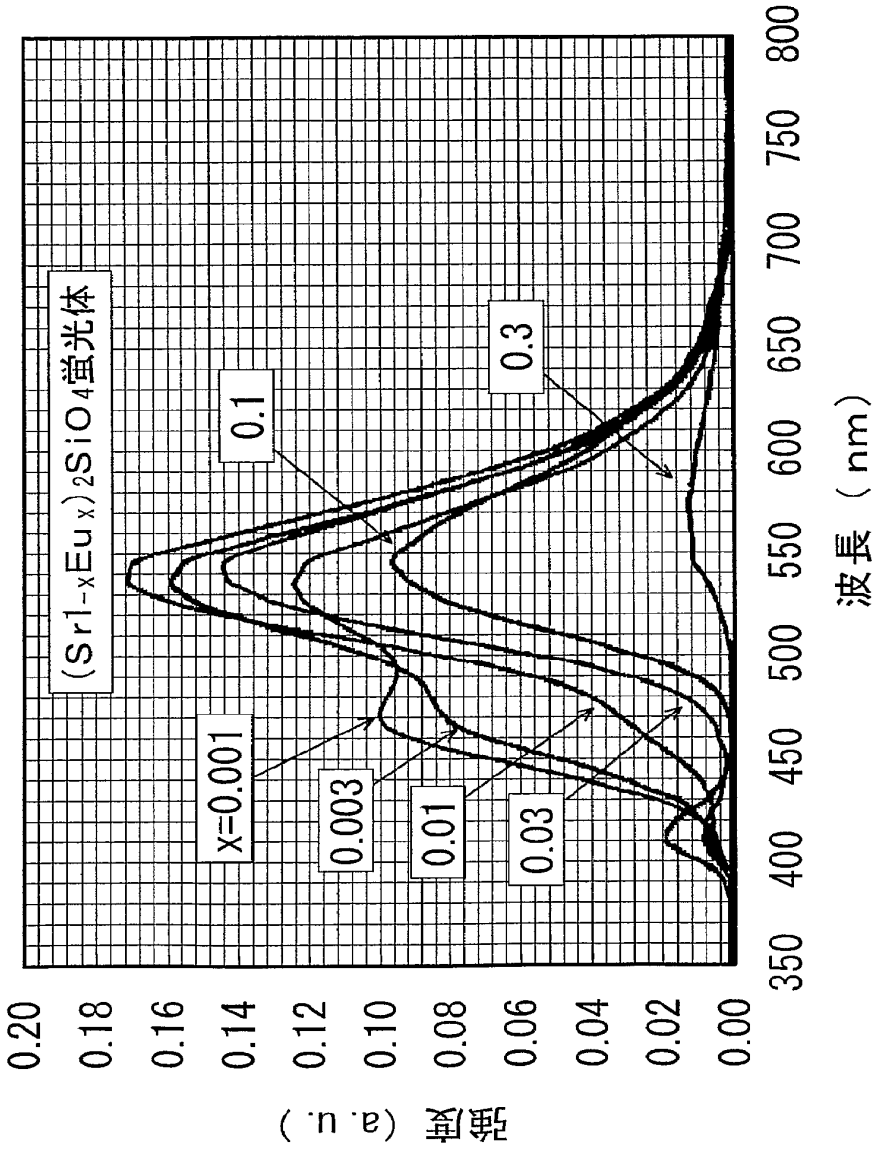

(Sr1-xEux)2SiO4蛍光体
x=0.001
0.003
0.01
0.03
0.1
0.3
強度 (a.u.)
0.20
0.18
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 41

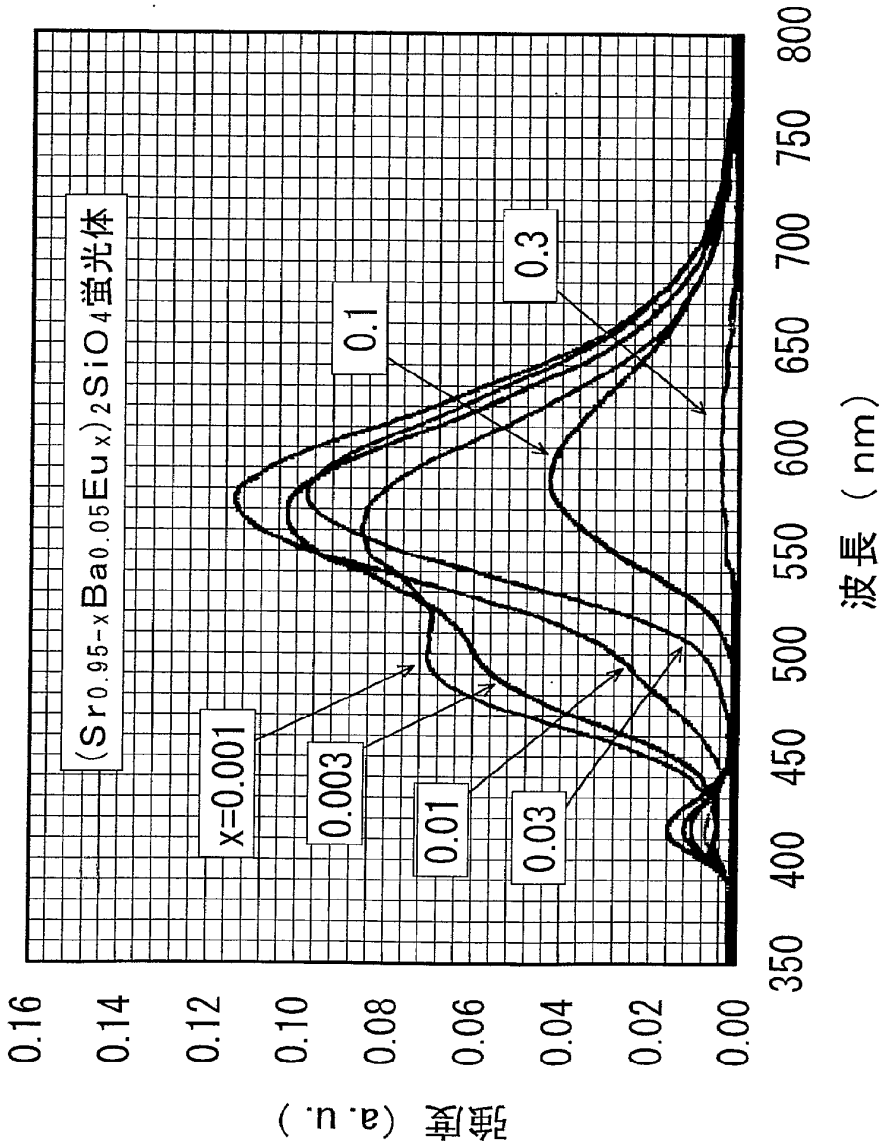

(Sr0.95-xBa0.05Eux)2SiO4蛍光体
x=0.001
0.003
0.01
0.03
0.1
0.3
強度 (a.u.)
0.16
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

FIG. 42

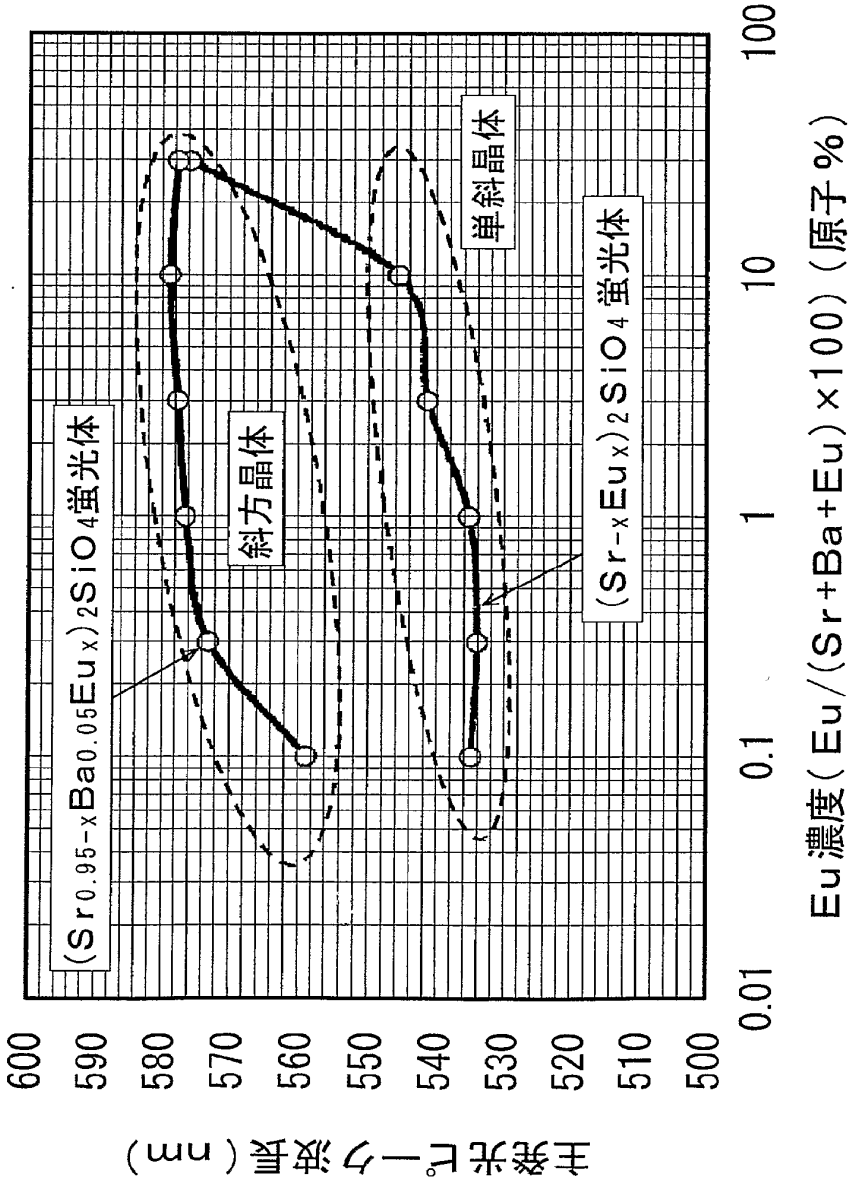

(Sr0.95-xBa0.05Eux)2SiO4蛍光体
斜方晶体
(Sr-xEux)2SiO4蛍光体
単斜晶体
主発光ピーク波長(nm)
600
590
580
570
560
550
540
530
520
510
500
0.01
0.1
1
10
100
Eu濃度(Eu/(Sr+Ba+Eu)×100)(原子%)

FIG. 43

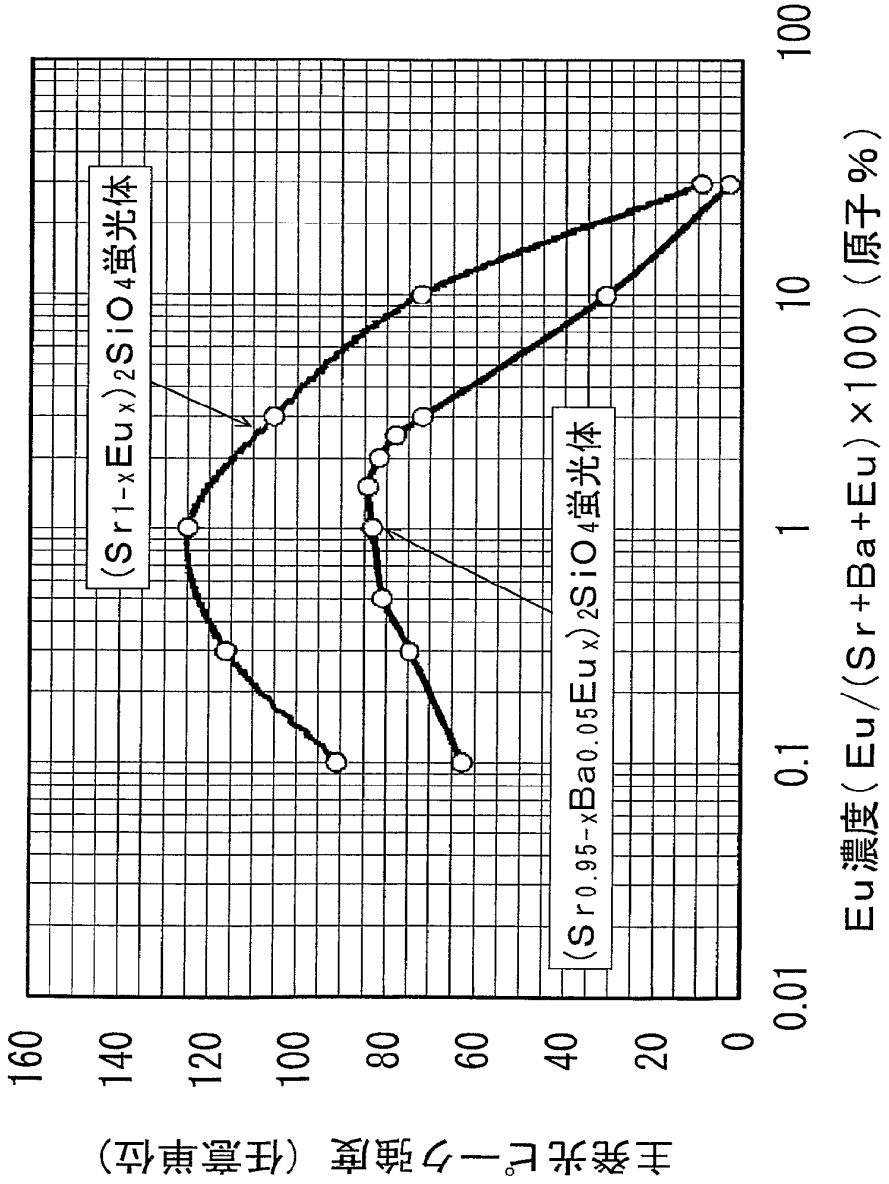

(Sr1-xEux)2SiO4蛍光体
(Sr0.95-xBa0.05Eux)2SiO4蛍光体
主発光ピーク強度（任意単位）
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0.01
0.1
1
10
100
Eu濃度(Eu/(Sr+Ba+Eu)×100)(原子%)

FIG. 44

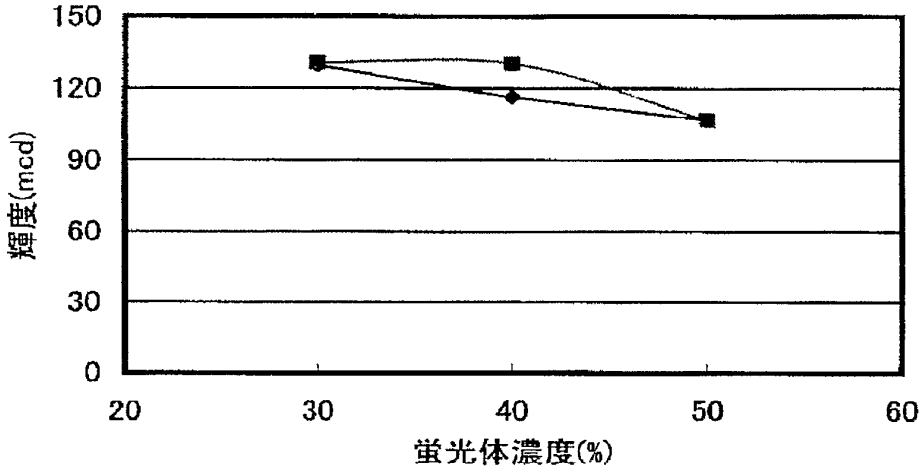

150
120
90
60
30
0
輝度(mcd)
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 45

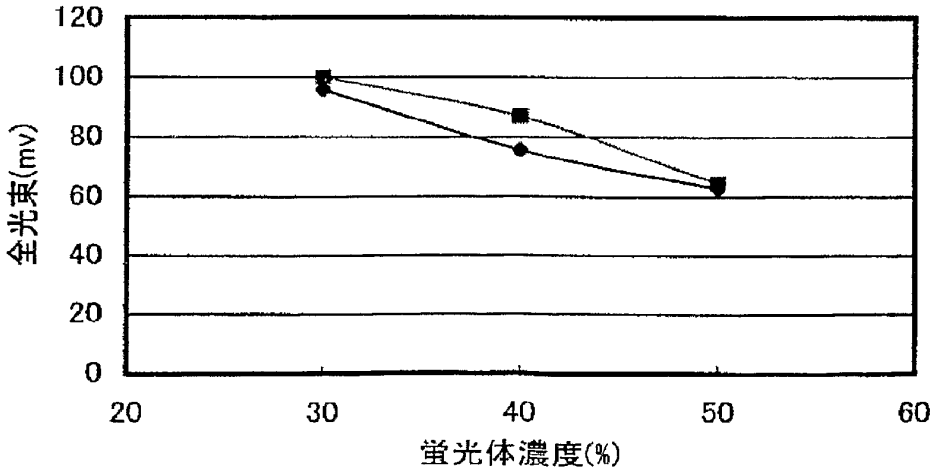

120
100
80
60
40
20
0
全光束(mv)
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 46

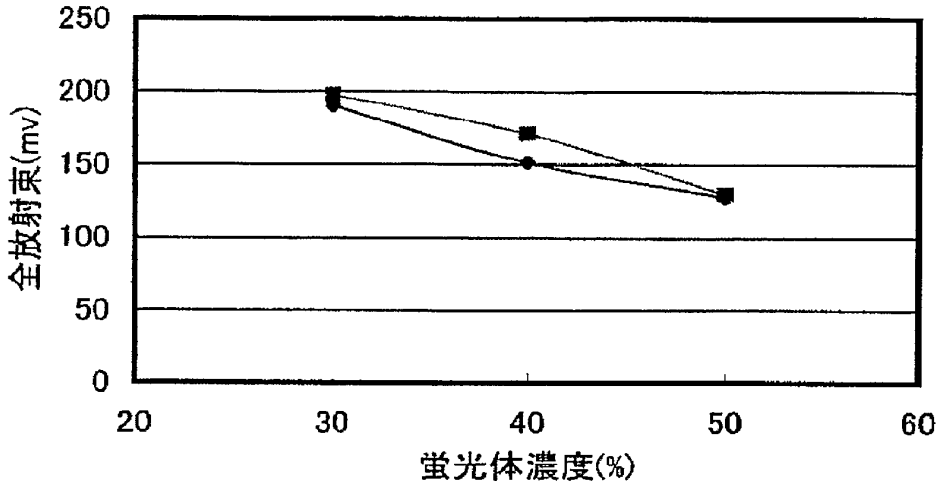

250
200
150
100
50
0
全放射束(mv)
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 47

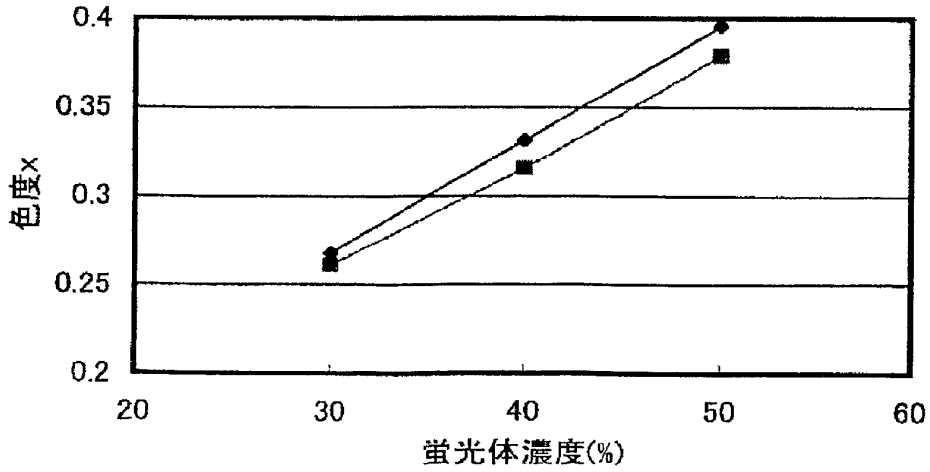

0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
色度x
20
30
40
50
60
蛍光体濃度(%)

FIG. 48

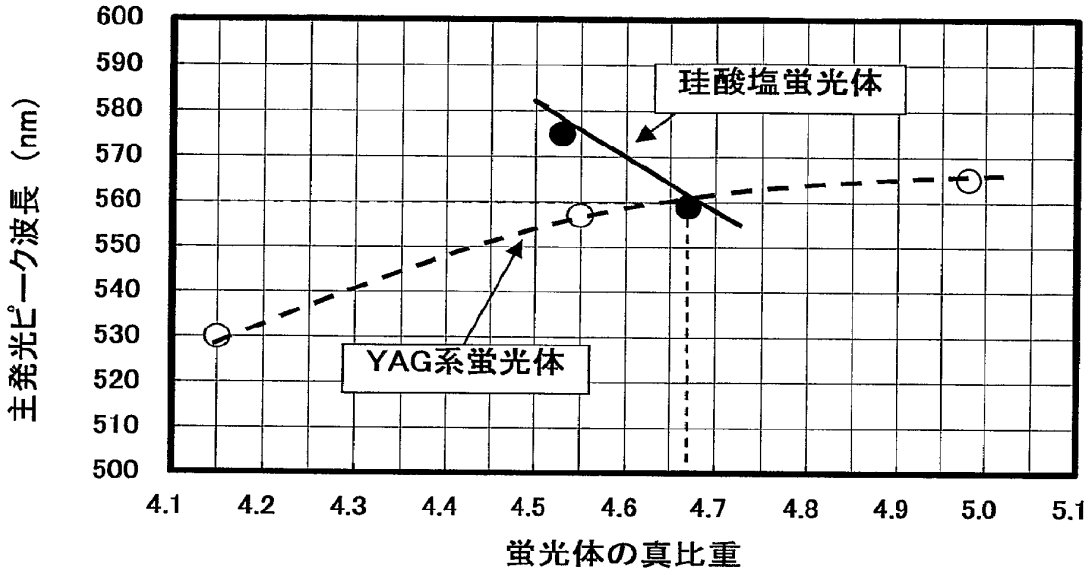
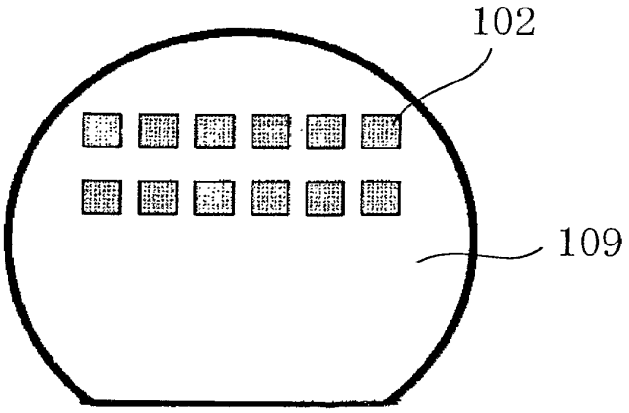

600
590
580
570
560
550
540
530
520
510
500
主発光ピーク波長（nm）
珪酸塩蛍光体
YAG系蛍光体
4.1
4.2
4.3
4.4
4.5
4.6
4.7
4.8
4.9
5.0
5.1
蛍光体の真比重

FIG. 49


102
109

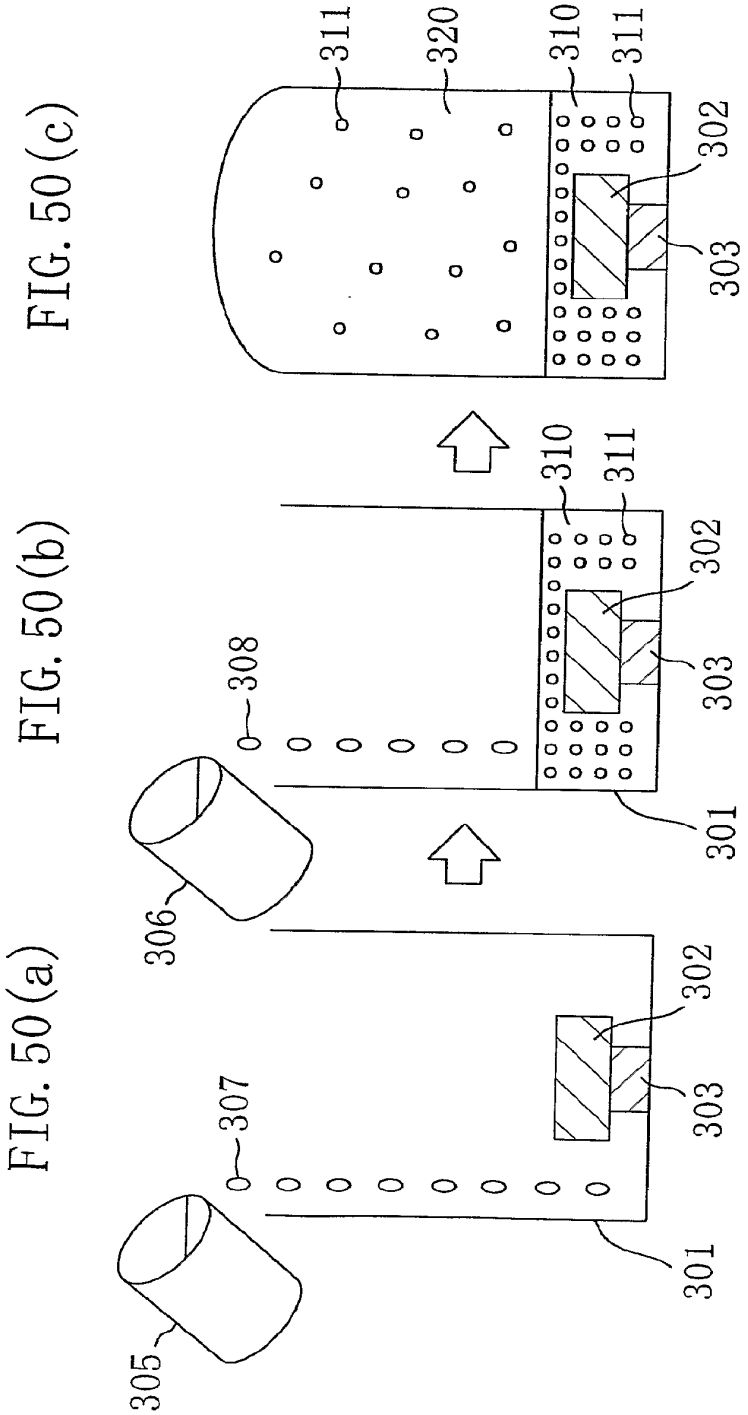


FIG. 50(a)
FIG. 50(b)
FIG. 50(c)
305
306
307
308
301
302
303
310
311
320

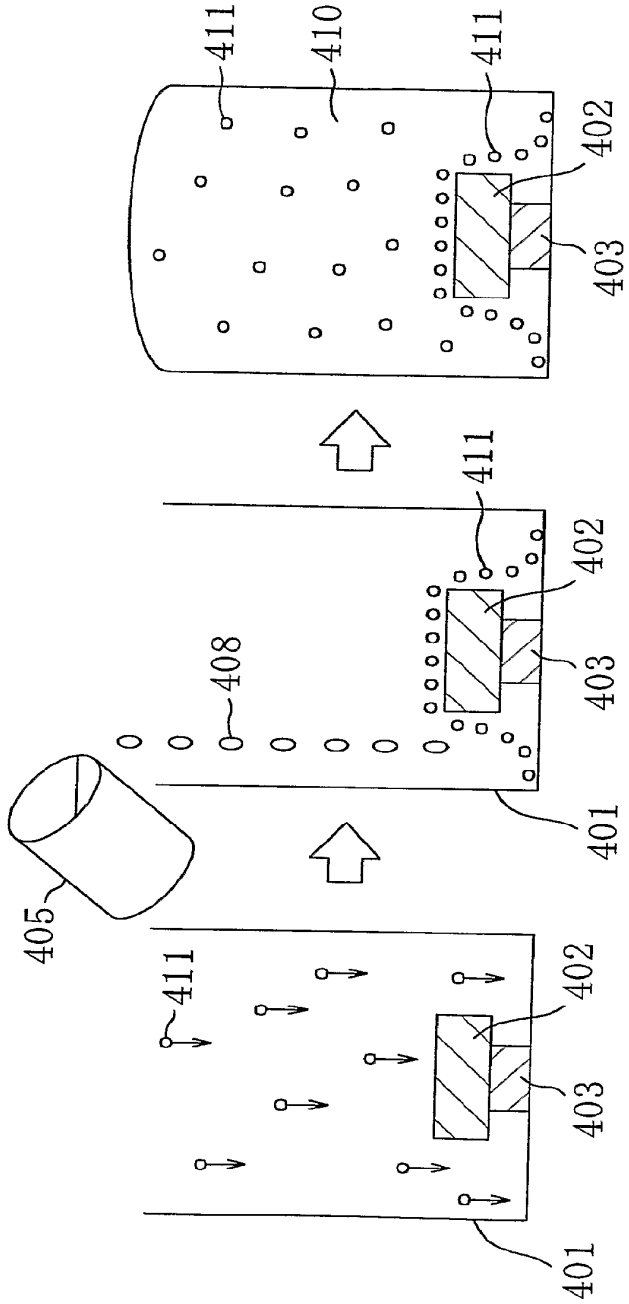


FIG. 51(a)
FIG. 51(b)
FIG. 51(c)
401
402
403
405
408
410
411

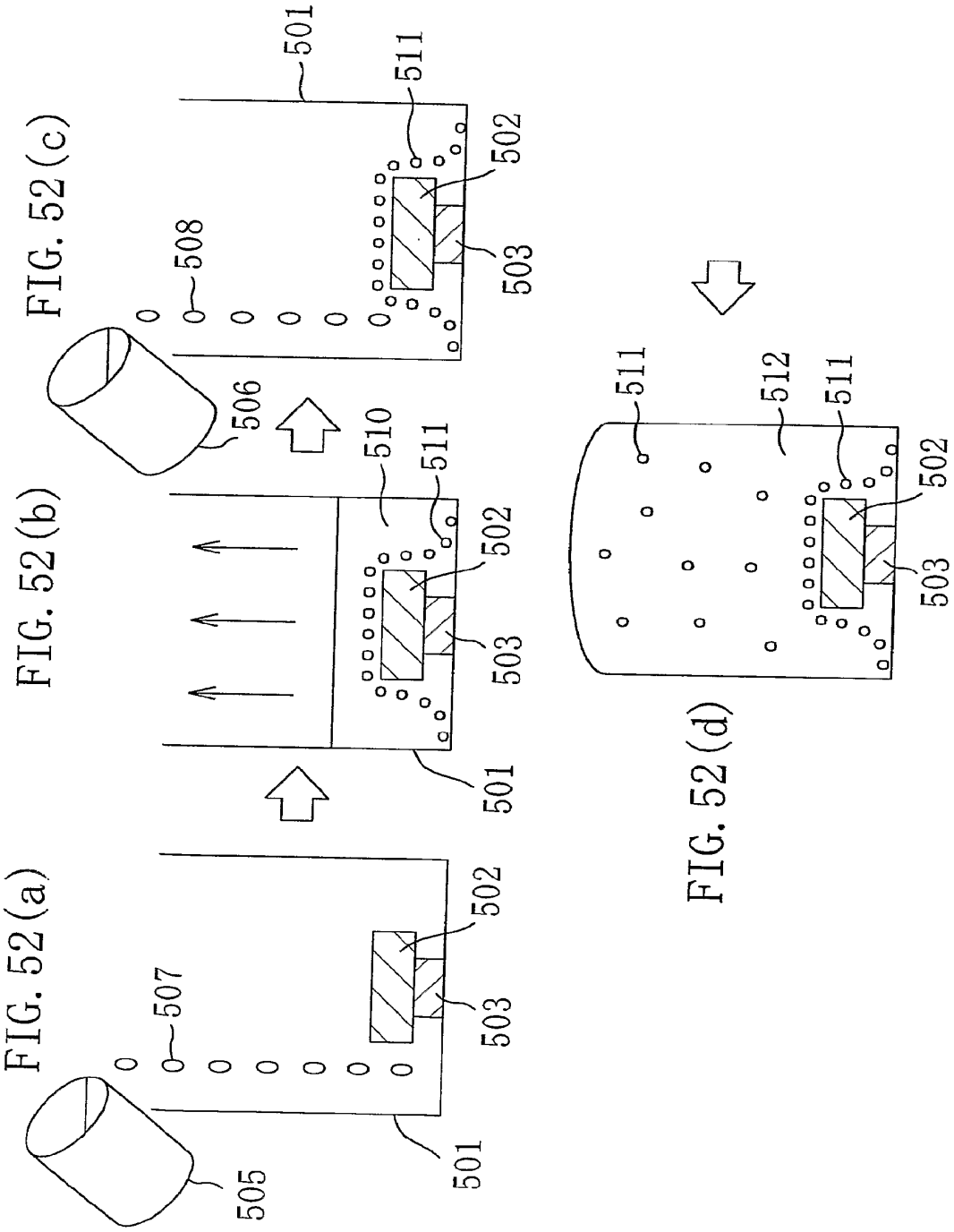


FIG. 52(a)
505
507
501
503
502
FIG. 52(b)
506
510
511
501
503
502
FIG. 52(c)
508
506
501
511
502
503
FIG. 52(d)
511
512
511
502
503

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)2SiO4	98	0	0	2.0	100	0	単斜晶系	506	緑	41	0.2864	0.4834	—
2	(Ca0.8Sr0.18Eu0.02)2SiO4	80	18	0	2.0	100	0	斜方晶系	531	緑	20	0.3424	0.4925	—
3	(Ca0.6Sr0.38Eu0.02)2SiO4	60	38	0	2.0	100	0	斜方晶系	532	緑	15	0.3758	0.4673	—
4	(Ca0.4Sr0.58Eu0.02)2SiO4	40	58	0	2.0	100	0	斜方晶系	595	黄	18	0.4328	0.4532	—
5	(Ca0.2Sr0.78Eu0.02)2SiO4	20	78	0	2.0	100	0	斜方晶系	579	黄	28	0.4660	0.4629	—
6	(Sr0.985Eu0.015)2SiO4	0	98.5	0	1.5	100	0	単斜晶系	545	緑	64	0.3562	0.5343	—
7	(Ba0.05Ca0.93Eu0.02)2SiO4	93	0	5	2.0	100	0	単斜晶系	512	緑	35	0.2832	0.4830	—
8	(Ba0.05Ca0.76Sr0.17Eu0.02)2SiO4	76	17	5	2.0	100	0	斜方晶系	540	緑	30	0.3744	0.4918	—
9	(Ba0.05Ca0.57Sr0.36Eu0.02)2SiO4	57	36	5	2.0	100	0	斜方晶系	559	黄	29	0.4193	0.4779	—
10	(Ba0.05Ca0.38Sr0.55Eu0.02)2SiO4	38	55	5	2.0	100	0	斜方晶系	592	黄	42	0.4686	0.4624	—
11	(Ba0.05Ca0.19Sr0.74Eu0.02)2SiO4	19	74	5	2.0	100	0	斜方晶系	578	黄	60	0.4838	0.4701	—
12	(Ba0.05Sr0.93Eu0.02)2SiO4	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)2SiO4	0	98.47	0.03	1.5	100	0	単斜晶系	545	緑	63	0.3594	0.5312	—
14	(Ba0.001Sr0.984Eu0.015)2SiO4	0	98.40	0.1	1.5	100	0	単斜晶系	546	緑	62	0.3692	0.5269	—
15	(Ba0.003Sr0.982Eu0.015)2SiO4	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)2SiO4	0	97.50	1	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	51	0.4494	0.4874	—
17	(Ba0.03Sr0.955Eu0.015)2SiO4	0	95.50	3	1.5	100	0	斜方晶系	575	黄	55	0.4517	0.4898	—
18	(Ba0.24Sr0.74Eu0.02)2SiO4	0	74	24	2.0	100	0	斜方晶系	559	黄	86	0.4283	0.5395	4.67
19	(Ba0.43Sr0.55Eu0.02)2SiO4	0	55	43	2.0	100	0	斜方晶系	532	緑	120	0.3358	0.6011	—
20	(Ba0.62Sr0.36Eu0.02)2SiO4	0	36	62	2.0	100	0	斜方晶系	519	緑	163	0.2414	0.6346	—
21	(Ba0.81Sr0.17Eu0.02)2SiO4	0	17	81	2.0	100	0	斜方晶系	515	緑	151	0.2130	0.6190	—
22	(Ba0.98Eu0.02)2SiO4	0	0	98	2.0	100	0	斜方晶系	504	緑	168	0.1571	0.5632	—
23	(Ca0.19Ba0.79Eu0.02)2SiO4	19	0	79	2.0	100	0	六方晶系	513	緑	93	0.2177	0.4425	—
24	(Ca0.38Ba0.60Eu0.02)2SiO4	38	0	60	2.0	100	0	六方晶系	512	緑	59	0.2787	0.4226	—
25	(Ca0.57Ba0.41Eu0.02)2SiO4	57	0	41	2.0	100	0	六方晶系	513	緑	41	0.2878	0.4318	—
26	(Ca0.76Ba0.22Eu0.02)2SiO4	76	0	22	2.0	100	0	六方晶系	529	緑	28	0.3133	0.4610	—
27	(Ca0.19Sr0.55Ba0.24Eu0.02)2SiO4	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)O4	0	84	14	2.0	80	20	斜方晶系	559	黄	4	0.3277	0.4284	—
29	(Sr0.999Eu0.001)2SiO4	0	99.9	0	0.1	100	0	単斜晶系	535	緑	91	0.2546	0.4122	—
30	(Sr0.997Eu0.003)2SiO4	0	99.7	0	0.3	100	0	単斜晶系	534	緑	117	0.2796	0.4711	—
31	(Sr0.99Eu0.01)2SiO4	0	99.0	0	1.0	100	0	単斜晶系	535	緑	125	0.3191	0.5533	—
32	(Sr0.97Eu0.03)2SiO4	0	97.0	0	3.0	100	0	単斜晶系	542	緑	106	0.3445	0.5873	—
33	(Sr0.9Eu0.1)2SiO4	0	90.0	0	10.0	100	0	単斜晶系	546	緑	72	0.3738	0.5660	—
34	(Sr0.7Eu0.3)2SiO4	0	70.0	0	30.0	100	0	斜方晶系	576	黄	9	0.4663	0.4968	—
35	(Sr0.949Ba0.05Eu0.001)2SiO4	0	94.9	5	0.1	100	0	斜方晶系	559	黄	63	0.3548	0.4577	—
36	(Sr0.947Ba0.05Eu0.003)2SiO4	0	94.7	5	0.3	100	0	斜方晶系	573	黄	75	0.3906	0.4749	—
37	(Sr0.945Ba0.05Eu0.005)2SiO4	0	94.5	5	0.5	100	0	斜方晶系	569	黄	81	0.4092	0.4838	—
38	(Sr0.94Ba0.05Eu0.01)2SiO4	0	94.0	5	1.0	100	0	斜方晶系	578	黄	83	0.4464	0.4929	—
39	(Sr0.935Ba0.05Eu0.015)2SiO4	0	93.5	5	1.5	100	0	斜方晶系	578	黄	85	0.4616	0.4938	—
40	(Sr0.93Ba0.05Eu0.02)2SiO4	0	93.0	5	2.0	100	0	斜方晶系	577	黄	82	0.4697	0.4925	—
41	(Sr0.925Ba0.05Eu0.025)2SiO4	0	92.5	5	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	78	0.4692	0.4930	—
42	(Sr0.92Ba0.05Eu0.03)2SiO4	0	92.0	5	3.0	100	0	斜方晶系	578	黄	72	0.4769	0.4881	—
43	(Sr0.85Ba0.05Eu0.1)2SiO4	0	85.0	5	10.0	100	0	斜方晶系	579	黄	31	0.4904	0.4458	—
44	(Sr0.65Ba0.05Eu0.3)2SiO4	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)2SiO4	1.5	93.1	4.9	0.5	100	0	斜方晶系	570	黄	78	0.4059	0.4891	—
46	(Ca0.015Sr0.926Ba0.049Eu0.01)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	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)2SiO4	1.5	91.1	4.9	2.5	100	0	斜方晶系	578	黄	72	0.4743	0.5014	—

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

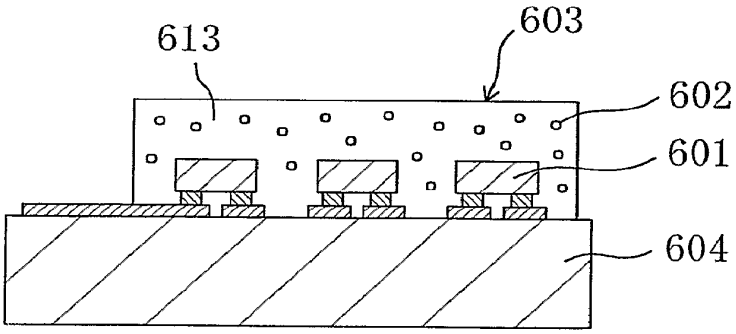
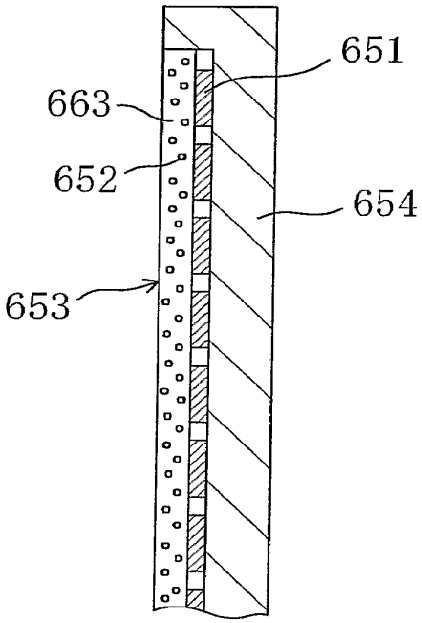


FIG. 57



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^7 H01L33/00, C09K11/59

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)
Int.Cl^7 H01L33/00, C09K11/00-11/89, C08J5/00-5/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-15817 A (Matsushita Electronics Corp.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text; all drawings; Par. Nos. [0064] to [0065] (Family: none)	1-7,9-21, 23-33, 8,22
Y	JP 2000-31547 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 28 January, 2000 (28.01.00), Figs. 1 to 4; Par. No. [0018] (Family: none)	22,33, 9-12,26-28
Y	JP 2001-228809 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 August, 2001 (24.08.01), Par. Nos. [0015], [0028] & US 2001/19240 A1	1-37,44-48

[X] 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 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 03 December, 2002 (03.12.02)	Date of mailing of the international search report 17 December, 2002 (17.12.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-345152 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-37,44-48
Y	JP 2000-17257 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-37,44-48
Y	JP 2001-148516 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 29 May, 2001 (29.05.01), Full text; all drawings (Family: none)	35-37
Y	WO 98/12757 A1 (Siemens AG), 26 March, 1998 (26.03.98), & DE 19638667 A & EP 862794 A Abstract & JP 11-500584 A & BR 9706787 A & CN 1228873 A & US 6066861 A1	35,36
Y	JP 2000-147766 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), Par. No. [0023] (Family: none)	34-37
Y	JP 60-177028 A (Nippon Oil Seal Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 September, 1985 (11.09.85), Full text; all drawings (Family: none)	38
Y	JP 2000-349346 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 15 December, 2000 (15.12.00), Figs. 4 to 6 (Family: none)	39
Y	JP 2000-228544 A (Sharp Corp.), 15 August, 2000 (15.08.00), Fig. 4 (Family: none)	39
Y	JP 2001-196639 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 July, 2001 (19.07.01), Par. Nos. [0012] to [0016] (Family: none)	40,44
Y	JP 11-233831 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 27 August, 1999 (27.08.99), Par. Nos. [0017] to [0019] (Family: none)	38-43

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/08959

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-145519 A (Toshiba Corp.), 28 May, 1999 (28.05.99), Fig. 19 & US 6340824 B1	22,33,44
Y	JP 2000-150966 A (Matsushita Electronics Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), Par. No. [0034] (Family: none)	45,47
Y	JP 11-87778 A (Toshiba Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), Par. No. [0039] & US 6340824 B1	45-47
Y	JP 2000-87030 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Par. No. [0051] (Family: none)	48
Y	JP 10-77468 A (Kasei Optonix, Ltd.), 24 March, 1998 (24.03.98), Full text; all drawings & TW 406126 B	37,48

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０８９５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　　Ｈ０１Ｌ３３／００，　Ｃ０９Ｋ１１／５９

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　　Ｈ０１Ｌ３３／００，　Ｃ０９Ｋ１１／００　－　１１／８９，
Ｃ０８Ｊ５／００　－　５／２２

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９６５－１９９６
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００２
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００２
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００２

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2001-15817 A（松下電子工業株式会社） （ファミリーなし）　全文全図 段落0064-0065	2001.01.19	1-7, 9-21, 23-33 8, 22
Y	JP 2000-31547 A（スタンレー電気株式会社）図1-4 （ファミリーなし）　段落0018	2000.01.28	22, 33 9-12, 26-28
Y	JP 2001-228809 A（富士写真フイルム株式会社） & US 2001/19240 A1　段落0015, 0028	2001.08.24	1-37, 44-48

☒　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．１２．０２	国際調査報告の発送日 17.12.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 近藤幸浩　印　　２Ｋ　８４２２ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2000-345152 A(日亜化学工業株式会社)　2000.12.12 (ファミリーなし)　全文全図	1-37,44-48
Y	JP 2000-17257 A (日亜化学工業株式会社)　2000.01.18 (ファミリーなし)　全文全図	1-37,44-48
Y	JP 2001-148516 A(日亜化学工業株式会社)　2001.05.29 (ファミリーなし)　全文全図	35-37
Y	WO 98/12757 A1 (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT)　1998.03.26 & DE 19638667 A　& EP 862794 A　Abstract & JP 11-500584 A　& BR 9706787 A & CN 1228873 A　& US 6066861 A1	35,36
Y	JP 2000-147766 A(大日本印刷株式会社)　2000.05.26 (ファミリーなし)　段落0023	34-37
Y	JP 60-177028 A (日本オイルシール工業株式会社)　1985.09.11 (ファミリーなし)　全文全図	38
Y	JP 2000-349346 A(サンケン電気株式会社)　2000.12.15 (ファミリーなし)　図4-6	39
Y	JP 2000-228544 A(シャープ株式会社)　2000.08.15 (ファミリーなし)　図4	39
Y	JP 2001-196639 A(三洋電機株式会社)　2001.07.19 (ファミリーなし)　段落0012-0016	40,44
Y	JP 11-233831 A (日亜化学工業株式会社)　1999.08.27 (ファミリーなし)　段落0017-0019	38-43
Y	JP 11-145519 A (株式会社東芝)　1999.05.28 & US 6340824 B1　図19	22,33,44
Y	JP 2000-150966 A(松下電子工業株式会社)　2000.05.30 (ファミリーなし)　段落0034	45,47
Y	JP 11-87778 A (株式会社東芝)　1999.03.30 & US 6340824 B1　段落0039	45-47
Y	JP 2000-87030 A (松下電器産業株式会社)　2000.03.28 (ファミリーなし)　段落0051	48

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０２／０８９５９

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 10-77468 A　(化成オプトニクス株式会社)　1998.03.24 & TW 406126 B　全文全図	37,48

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページの続き）（１９９８年７月）

(51) Int.Cl.C09K 11/79
(45) Publication Date: March 26, 2007
(11) Publication No.: 10-0700231
(24) Issue Date: March 20, 2007
(65) Laid-open Publication No.: 10-2001-0101761
(43) Laid-open Date: November 14, 2001
(21) Application No.: 10-2001-7009507
(22) Application Date: July 27, 2001
(73) Owner: OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH
(72) Inventor: Hintzen, H., T. Van Krevel, J., W., H. Botty, G.
(74) Agent: Sang-sun ; NAM
(54) Title: JIG FOR SILICON ETCHING

ABSTRACT

A pigment, especially a yellow to red emitting luminescent material, with a host lattice of the nitridosilicate type MxSiyNz:Eu, wherein M is at least one of an alkaline earth metal chosen from the group Ca, Sr, Ba and wherein z=⅔x+ {fraction (4/3)}y.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C09K 11/79 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월26일
(11) 등록번호 10-0700231
(24) 등록일자 2007년03월20일

(21) 출원번호 10-2001-7009507
(22) 출원일자 2001년07월27일
심사청구일자 2005년08월10일
번역문 제출일자 2001년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/012047
국제출원일자 2000년11월30일

(65) 공개번호 10-2001-0101761
(43) 공개일자 2001년11월14일
(87) 국제공개번호 WO 2001/39574
국제공개일자 2001년06월07일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 헝가리, 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키,

(30) 우선권주장 99123747.0 1999년11월30일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하
독일 데-93049 레겐스부르크 베르너베르크슈트라쎄 2

(72) 발명자 힌트젠,에이치.,티.
네덜란드엔엘-5600엠비아인트호벤피.오.박스513에스티오2.26아인트호벤유니버스티오브테크놀로지래보러토리오브솔리드스테이트앤드머티어리얼스케미스트리

반크레벨,제이.,더블유.,에이치.
네덜란드엔엘-5600엠비아인트호벤피.오.박스513에스티오2.41아인트호벤유니버스티오브테크놀로지래보러토리오브솔리드스테이트앤드머티어리얼스케미스트리

보티,지.
네덜란드엔엘-5900엠에이벤로피.오.박스101디파트먼트디피에스-이피1오세테크놀로지스비.브이.

(74) 대리인 남상선

심사관 : 이옥주

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 일광 형광성 안료

(57) 요약

본 발명은, 니트리도실리케이트형 $M_xSi_yN_z$:Eu의 호스트 격자를 갖는, 안료, 특히 황색 내지 적색 발광 재료에 관한 것으로, 상기 식에서, M은 Ca, Sr, Ba로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이며 $z = 2/3x + 4/3y$이다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

일광 형광성 안료로서,

M이 Ca, Sr, Ba 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이고 $z = (2/3)x + (4/3)y$인 니트리도실리케이트형 $M_xSi_yN_z$:Eu의 호스트 격자이며, SiN_4 사면체는 알칼리 토류 이온이 혼입되어 있는 3차원 네트워크로 가교된, 안료.

청구항 2.

제 1항에 있어서, x가 2이고 y가 5임을 특징으로 하는 안료.

청구항 3.

제 1항에 있어서, x가 1이고 y가 7임을 특징으로 하는 안료.

청구항 4.

제 1항에 있어서, M이 스트론튬임을 특징으로 하는 안료.

청구항 5.

제 1항에 있어서, M이 상기 군의 2개 이상의 금속의 혼합물임을 특징으로 하는 안료.

청구항 6.

제 1항에 있어서, Si가 전부 또는 부분적으로 Ge에 의해 대체됨을 특징으로 하는 안료.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 청색 내지 녹색 스펙트럼 영역에서 흡수성임을 특징으로 하는 안료.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 황색 내지 적색 스펙트럼 영역에서 형광성임을 특징으로 특징으로 하는 안료.

청구항 9.

제1항에 따른 안료를 포함하는 착색 안료.

청구항 10.

광원에 의해 여기되는 인광체로서,

상기 인광체는 황색 내지 적색 스펙트럼 영역에서 방출되고 제 1항에 따른 안료를 포함하는 인광체.

명세서

기술분야

본 발명은 일광 형광성 안료에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 비배타적으로 청색 내지 녹색 광을 흡수하고 일광 또는 인공 광원에 의해 여기되는 경우에 황색 내지 적색 분광 영역내에서 형광을 방출하는 안료에 관한 것이다. 다른 분광 영역 특히, UV 영역에서의 추가적 흡수가 가능하다. 더욱 상세하게는, 그러한 안료는 광원 특히, 발광 다이오드(LED) 또는 전기 램프에 대한 인광체로서 이용될 수 있다. 안료는 희토 활성 실리콘 질화물 부류에 속한다.

배경기술

Eu^{2+} 도핑된 재료에 대하여, 일반적으로 UV-청색 방출이 관찰된다[참고문헌: Blasse and Grabmeier: Luminescent Material, Springer Verlag, Heidelberg, 1994). 여러 연구는 가시 스펙트럼의 녹색 및 황색 부분에서의 방출이 또한 가능함을 보여준다[참고문헌: Blasse: Special Cases of divalent lanthanide emission, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33 (1996), p.175; Poort, Blokpoel and Blasse: Luminescence of Eu^{2+} in Barium and Strontium Aluminate and Gallate, Chem. Mater. 7(1995), p.1547; Poort, Reijnhoudt, van der Kuip, and Blasse: Luminescence of Eu^{2+} in Silicate host lattices with Alkaline earth ions in a row, J. Alloys and Comp. 241(1996), p.75]. 지금까지는, 적색 Eu^{2+} 발광이 알칼리 토류 황화물 및 암염형의 관련 격자내[참고문헌: Nakao, Luminescence centers of MgS, CaS and CaSe Phosphors Activated with Eu^{2+} Ion, J. Phys. Soc. Jpn. 48(1980), p.534], 알칼리 토류 씨오갈레이트(thiogallates)내[참고문헌: Davolos, Garcia, Fouassier, and Hagenmuller, Luminescence of Eu^{2+} in Strontium and Barium Thiogallates, J. Solid. State Chem. 83(1989), p.316] 및 몇몇 붕산염내[참고문헌: Diaz and Keszler; Red, Green, and Blue Eu^{2+} luminescence in solid state Borates: a structure-property relationship, Mater. Res. Bull. 31(1996), p.147]와 같은 몇몇 예외적인 경우에서만 관찰되었다. 알칼리 토류 실리콘 질화물내의 Eu^{2+} 발광이 지금까지는 단지 $MgSiN_2$:Eu[참고문헌: Gaido, Dubrovskii, and Zykov: Photoluminescence of $MgSiN_2$ Activated By Europium, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 10(1974), p.564; Dubrovskii, Zykov and Chernovets: Luminescence of rare earth Activated $MgSiN_2$, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 17(1981), p.1421] 및 $Mg_{1-x}Zn_xSiN_2$:Eu[참고문헌: Lim, Lee, Chang: Photoluminescence Characterization of $Mg_{1-x}Zn_xSiN_2$:Tb for Thin Film Electroluminescent Devices Application, Inorganic and Organic Electroluminescence. Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, (1996), p.363]에 대해서만 보고되었다. 양자에 대하여, 스펙트럼의 녹색 및 녹색/청색 부분에서 Eu^{2+} 발광이 발견되었다.

니트리도실리케이트형의 새로운 호스트 격자는 알칼리 토류 이온(M=Ca, Sr 및 Ba)이 혼입되어 있는 가교된 SiN_4 사면체의 3차원 네트워크에 기초하고 있다. 그러한 격자는 예를 들어 $Ca_2Si_5N_8$[참고문헌: Schlieper and Schlick:

Nitridosilicate I, Hochtemperatursynthese und Kristallstruktur von $Ca_2Si_5N_8$, Z. anorg. allg. Chem. 621, (1995), p.1037], $Sr_2Si_5N_8$ 및 $Ba_2Si_5N_8$[참고문헌: Schlieper, Millus and Schlick: Nitridosilicate II, Hochtemperatursynthesen und Kristallstrukturen von $Sr_2Si_5N_8$ and $Ba_2Si_5N_8$, Z. anorg. allg. Chem. 621, (1995), p.1380], 및 $BaSi_7N_{10}$[참고문헌: Huppertz and Schnick: Edge-Sharing SiN_4 tetrahedra in the highly condensed Nitridosilicate $BaSi_7N_{10}$, Chem. Eur. J. 3(1997), p.249]이다. 격자형은 표 1에 설명되어 있다.

황화물을 기재로 하는 인광체(예를 들어, 알칼리토류 황화물)는 조명 장치 특히, LED 장치에 대해서는 별로 바람직하지 못하다. 왜냐하면, 그들이 캡슐화 수지 시스템과 상호작용하고 부분적으로 가수분해성 공격을 받기 때문이다. 적색 방출 Eu^{2+} 활성 붕산염은 LED의 작동 온도에서 벌써 어느 정도의 온도 켄칭(quenching)을 보인다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술의 단점을 제거하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 일광 형광용 안료를 제공하는 것이다. 높은 화학적 및 열적 안정성과 함께 약 200 내지 500 nm, 바람직하게는 300 내지 500 nm의 파장에서 여기될 수 있는 황색 내지 적색 발광 재료를 제공하는 것이 또다른 목적이다.

특히 적어도 100℃까지의 높은 안정성이 LED 장치를 위하여 매우 바람직하다. 그들의 통상적인 작동 온도는 약 80℃이다.

이러한 목적들은 청구항 제 1항의 특징에 의해 성취된다. 유리한 구체예가 종속항에서 발견될 수 있다.

새로운 안료는 적어도 청색-녹색 분광 영역내에서 흡수를 나타낸다. 게다가, 그들은 흡수하에 형광 방출을 나타낸다. 그러한 Eu^{2+} 도핑된 발광 재료는 황색 내지 적색 분광 영역내에서 방출 특히, 장파장의 적색, 오렌지 또는 황색 방출을 나타낸다. 이러한 안료는 호스트 격자로서 알칼리 토류 실리콘 질화물 재료를 기재로 한다. 그들은 인광체로서 사용되는 경우 특히, LED 장치에 대하여 매우 유망하다. 지금까지는 청색 방출 다이오드를 황색 방출 인광체와 결합함으로써 백색 LED가 실현되었다. 그러한 결합은 단지 불량한 색 표현을 갖는다. 보다 좋은 성능은 다색(예를 들어, 적색-녹색-청색) 시스템을 이용함으로써 성취될 수 있다. 통상, 새로운 재료는 녹색 방출(또는 황색 방출) 인광체, 예를 들어, 스트론튬알루미네이트 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$와 함께 사용될 수 있는 데, 그것의 방출 최대치는 약 520 nm이다.

상세하게는, 일광 형광성을 갖는 새로운 안료는 니트리도실리케이트형 $M_xSi_yN_z$:Eu의 호스트 격자를 이용하는 데, 여기에서 M은 Ca, Sr, Ba 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속이고, $z = (2/3)x + (4/3)y$이다. 질소의 혼입은 공유 결합의 비율 및 리간드 장(ligand field)의 분할을 증가시킨다. 결과적으로, 이것은 산화물 격자와 비교하여 여기 및 방출 대역을 장파장쪽으로 두드러지게 천이시킨다.

안료는 $x = 2$이고 $y = 5$인 형태의 것이 바람직하다. 또다른 바람직한 구체예에서, 안료는 $x = 1$이고 $y = 7$인 형태의 것이다.

안료내의 금속 M은, 생성되는 인광체가 비교적 짧은 황색 내지 적색 파장에서 방출되므로 스트론튬인 것이 바람직하다. 따라서, 효율은 그 밖의 선택된 대부분의 금속 M에 비하여 오히려 높다.

추가 구체예에서, 안료는 성분 M으로서 상이한 금속의 혼합물 예를 들어, Ca(10 원자%)와 Ba(나머지)를 사용한다.

이러한 재료는 UV 및 청색 가시 스펙트럼(450 nm 초과까지)내에서 높은 흡수 및 양호한 여기를 보이며, 높은 양자 효율 및 100℃까지 저온 켄칭을 보인다.

이는 상품을 착색하기 위한 안료로서, 또는 하나 이상의 다른 인광체(적색 및 녹색)와 함께 특히 청색을 발광하는 주된 공급원을 갖는 발광 전환 LED용 인광체로서 이용될 수 있다.

실시예

Eu_2O_3(순도 99.99%) 또는 Eu 금속(99.99%), Ba 금속(> 99%); Sr 금속(99%), Ca_3N_2(98%), 또는 Ca 분말(99.5%) 및 Si_3N_4(99.9%)을 상업적으로 가용한 출발 물질로서 사용하였다. Ba 및 Sr을 질소 분위기하에 550 및 800℃에서 소성하여 질화시켰다. 후속하여, Ca_3N_2 또는 질화된 Ba, Ca 또는 Sr을 약절구내에서 갈고, 질소 분위기하에서 Si_3N_4와 화학양론적으로 혼합하였다. Eu 농도는 알칼리 토류 이온에 대하여 10 원자%이었다. 분말 혼합물을 질소/수소 분위기하에 약 1300-1400℃에서 수평 관로내의 몰리브덴 도가니내에서 소성하였다. 소성 후, 분말은, 모든 화합물이 형성되었음을 나타내는 분말 X선 회절(Cu, Kα선)로 특성화되었다.

비도핑된 $Ba_2Si_5N_8$, $Ca_2Si_5N_8$ 및 $BaSi_7N_{10}$은 회백색 분말이다. 이러한 비도핑된 희토류 활성 실리콘 질화물은 가시 영역(400-650 nm)에서 높은 반사율을 나타내고, 250-300 nm 사이에서는 반사율이 급격히 감소한다(도 1, 도 2). 반사율의 감소는 호스트 격자 흡수에 기인한다. Eu 도핑된 표본은 오렌지-황색인 $BaSi_7N_{10}$:Eu를 제외하고는 오렌지-적색이다(표 1). 강한 착색은 Eu^{2+} 도핑된 희토류 활성 실리콘 질화물에 대해 독특한 것이고, 이러한 재료를 흥미있는 오렌지-적색 안료가 되게 한다. $Ba_2Si_5N_8$:Eu의 반사 스펙트럼의 전형적인 예는, Eu에 기인한 흡수가 호스트 격자 흡수와 겹쳐지고 500-550 nm까지 연장됨을 보인다(도 1). 이것은 이러한 화합물이 적색-오렌지 색상임을 설명한다. 유사한 반사 스펙트럼이 $Sr_2Si_5N_8$:Eu 및 $Ca_2Si_5N_8$:Eu에 대하여 관찰되었다.

$BaSi_7N_{10}$:Eu에 대하여, Eu의 흡수는 가시 부분에서 매우 낮은데(도 2), 이것은 이 화합물이 오렌지-황색 색상임을 설명한다.

모든 표본은 가시 스펙트럼의 오렌지-적색 부분에서 방출 최대치를 갖고 UV 여기하에 효율적 발광을 보인다(표 1 참조). 방출 스펙트럼의 2개의 전형적 예가 도 3 및 도 4에 도시되어 있다. 그들은 $BaSi_7N_{10}$:Eu에 대하여 660 nm 이하에서 최대치를 갖고 매우 긴 파장(Eu^{2+} 방출에 대해)에서 방출됨을 보인다(도 4). 여기 대역이 낮은 에너지에서 관찰되는 데, 이것은 N^{3-} 함유 격자에 대해 기대될 수 있는 바와 같이 낮은 에너지에서의 Eu^{2+} 5d의 중력 중심 및 Eu^{2+} 5d 대역의 강한 리간드장 분할의 결과이다[참고문헌: Van Krevel, Hintzen, Mestselaar, and Meijerink, Long Wavelength Ce^{3+}-luminescence in Y-Si-O-N Material, J. Alloys and Comp. 168(1998) 272].

이러한 재료는 낮은 에너지 여기 대역으로 인해 청색광을 적색광으로 전환시킬 수 있기 때문에, 그들은 예를 들어, 적색, 황색 및/또는 녹색 방출 인광체와 결합된 주로 청색을 방출하는 LED(통상 GaN 또는 InGaN)에 기초한 백색 광원에 적용될 수 있다.

[표 1]

화합물	결정구조	색	방출 최대치(nm)*
$Ca_2Si_5N_8$:Eu	단사정계	오렌지-적색	600 내지 630
$Sr_2Si_5N_8$:Eu	사방정계	오렌지-적색	610 내지 650
$Ba_2Si_5N_8$:Eu	사방정계	오렌지-적색	620 내지 660
$BaSi_7N_{10}$:Eu	단사정계	오렌지-황색	640 내지 680

* 활성제의 제조 및 농도 조건에 따라 달라지나, 통상적인 Eu 농도 값은 알칼리 토류 이온 M에 대하여 1 내지 10%로 달라질 수 있다.

이러한 방출 최대치는 장파장쪽에서 현저히 더 크다. 특정 예는 $Sr_{1.8}Eu_{0.2}Si_5N_8$형의 인광체이다. 그것의 방출 스펙트럼은 도 5에 도시되어 있다.

M을 실현하는 또다른 구체예는 Zn을 사용하는 것이다. 그것은 Ba, Sr 또는 Ca를 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있다.

Si를 전부 또는 부분적으로 대체하는 추가 구체예는 Ge이다. 구체적 구체예는 $Sr_{1.8}Eu_{0.2}Ge_5N_8$이다.

몇몇 특정 구체예를 조사하였다:

적색 방출 인광체 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$의 제조 조건 및 광학 특성을 조사하였다. 최적화는 약 70%의 양자 효율을 나타내었다. 방출은 표본내의 Eu^{2+} 농도 및 가열 조건에 따라 610 내지 650 nm에서 조율될 수 있다. 400 nm 내지 460 nm에서의 흡수는 높고(단지 15-40%의 반사율) 80 ℃에서의 형광체의 온도 켄칭은 낮았다(단지 4%). 인광체의 입경은 제분(milling) 없이 5 ㎛ 미만이다. 이러한 특성은 상기 인광체를 특히 UV 및 청색 LED 모두에서의 응용에 대해 매우 흥미롭게 한다.

질화물의 합성에 대하여, 출발 재료는 Si_3N_4[99.9%(주로 α-상), Alfa Aesar], Sr 금속(모수석 조각 99.9%, Alfa Aesar) 및 Eu_2O_3(4N)이다. Sr 금속은 질화되어야 하고, Eu_2O_3 대신에 Eu 금속을 사용하는 경우에 이것도 질화되어야 한다.

Sr 금속을 아르곤 글로브박스내의 아가스(agath) 막자사발내에서 수동으로 제분하고, N_2 분위기하의 800℃에서 질화시켰다. 그 결과, 80% 넘게 질화되었다.

다시 제분한 후, 질화된 금속을 Si_3N_4 및 Eu_2O_3와 함께 글로브박스내에서 수동으로 다시 제분하고 혼합하였다. 이 혼합물의 가열은 통상 하기 매개변수를 갖는다:

800℃까지 18℃/min

800℃에서 5h

T_{end}(1300-1575℃)까지 18℃/min

T_{end}(1300-1575℃)에서 5h

H_2(3.75%)/N_2 400l/h

$Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$의 표본은 출발 물질로서 Ca_3N_2를 사용하여 제조되었다.

표본들의 개관이 표 2에 주어져 있다. 통상, 표본들을 먼저 800℃에서 가열하고 나서, 두 번째로 동일한 사이클에서 상승된 온도(1300-1600℃)에서 가열하였다. 그 후, 표본을 제분하고(공기 하의 제분), 체로 거르고 측정하였다.

[표 2]

(Ca,Sr)2Si5N8:Eu2+ 표본의 가열 사이클의 매개변수

코드	Ca/Sr	Eu^{2+}(%)	시간 1(h)	온도 1(℃)	시간 2(h)	온도 2(℃)
EC/HU 31/00	Ca	10	5	800	5	1400
EC/HU 42/00	Ca	1	5	800	5	1565
EC/HU 41/00	$Ca_{0.4}Sr_{1.4}$	10	5	800	5	1565
EC/HU 62/00	Sr	1	5	800	5	1400
EC/HU 63/00	Sr	2	5	800	5	1400
EC/HU 64/00	Sr	3	5	800	5	1400
EC/HU 65/00	Sr	5	5	800	5	1400
EC/HU 66/00	Sr	8	5	800	5	1400
EC/HU 67/00	Sr	10	5	800	5	1400

이러한 가열 후에 수득된 표본은 10% Eu^{2+} 함유 $Sr_2Si_5N_8$ 표본에 대하여 진한 오렌지색을 나타낸다. Eu^{2+} 함량이 적을수록 색이 흐려진다. Ca 표본은 황색-오렌지 색을 갖는다.

또한, 또다른 흥미있는 특징이 있다: 분말 입자는 평균 입경 d_{50}이 약 0.5 내지 5 ㎛로 매우 작고, 통상 그 값은 d_{50} = 1.3 ㎛이다. 작은 입경은 형광 재료로 LED를 가공하는 데 유리하다. 예를 들어, 그들은 수지내에 균질 분포를 허용한다.

[표 3]

(Ca,Sr)2Si5N8:Eu2+ 표본의 광학 데이타

코드	Ca/Sr	Eu^{2+}(%)	방출 최대치(nm)	반사율 400(%)	반사율 460(%)	QE(%)	x	y
EC/HU 31/00	Ca	10	619	12	19	26	0.600	0.396
EC/HU 42/00	Ca	1	603	47	58	37	0.555	0.435
EC/HU 41/00	$Ca_{0.4}Sr_{1.4}$	10	660	17	22	59	0.636	0.354
EC/HU 62/00	Sr	1	609	53	58	70	0.602	0.393
EC/HU 63/00	Sr	2	618	43	48	73	0.615	0.381
EC/HU 64/00	Sr	3	621	36	41	72	0.622	0.374
EC/HU 65/00	Sr	5	624	26	32	67	0.632	0.365
EC/HU 66/00	Sr	8	636	21	26	67	0.641	0.356
EC/HU 67/00	Sr	10	644	17	22	64	0.642	0.354

표 3에 대하여, 상기에서 개요된 바와 같이 모든 표본은 통상 제 1 사이클로 먼저 가열된다(예를 들어, 5h 동안 800℃에서).

표 3에는 방출 최대치, 평균 파장, 400 및 460 nm에서의 반사율, 양자 효율 및 마지막으로 x 및 y 색배열이 포함되어 있다.

표 3으로부터, 순수한 Ca 표본은 Sr 표본만큼 바람직하지 않음이 유추될 수 있다. Sr-Ca 화합물이 순수한 Sr 화합물의 파장보다 긴 방출 파장을 갖는다는 것은 놀랍다.

특정 구체예가 도 6 내지 도 8에 도시되어 있다. 도 6은 3% Eu를 갖고 양자 효율이 72%인 표본 HU 64/00 ($Sr_2Si_5N_8$:Eu^{2+})의 에너지 분포(임의단위: a.u. ;arbitrary unit) 및 반사율(%)을 나타낸다. 도 7은 5% Eu를 갖고 양자 효율이 67%인 표본 HU 65/00($Sr_2Si_5N_8$:Eu^{2+})의 에너지 분포(a.u.) 및 반사율(%)을 나타낸다. 도 8은 1% Eu를 갖고 양자 효율이 37%인 표본 HU 42/00($Ca_2Si_5N_8$:Eu^{2+})의 에너지 분포(a.u.) 및 반사율(%)을 나타낸다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 재료는 UV 및 청색 가시 스펙트럼(450 nm 초과까지)내에서 높은 흡수 및 양호한 여기를 보이며, 높은 양자 효율 및 100℃까지 저온 켄칭을 보임으로써, 상품을 착색하기 위한 안료로서 또는 하나 이상의 다른 인광체(적색 및 녹색)와 함께 특히 청색 광 방출의 주된 공급원을 갖는 발광 전환 LED용 인광체로서 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 비도핑된 $Ba_2Si_5N_8$ 및 $Ba_2Si_5N_8$:Eu의 확산 반사 스펙트럼들을 도시한 것이다.

도 2는 비도핑된 $BaSi_7N_{10}$ 및 $BaSi_7N_{10}$:Eu의 확산 반사 스펙트럼들을 도시한 것이다.

도 3은 $Ba_2Si_5N_8$:Eu의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다.

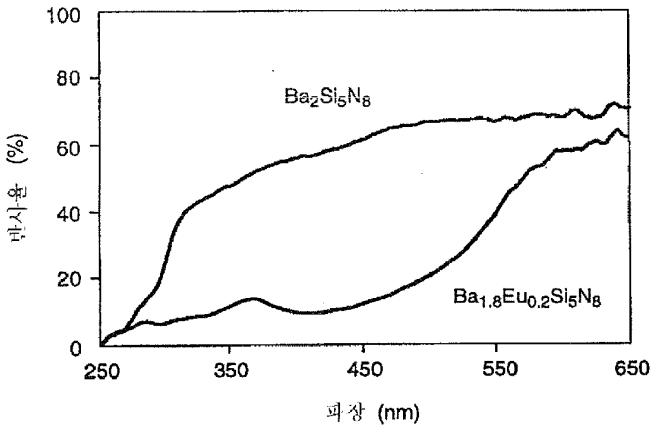
도 4는 $BaSi_7N_{10}$:Eu의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 5 내지 도 7은 $Sr_2Si_5N_8$:Eu의 여러 구체예의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다.

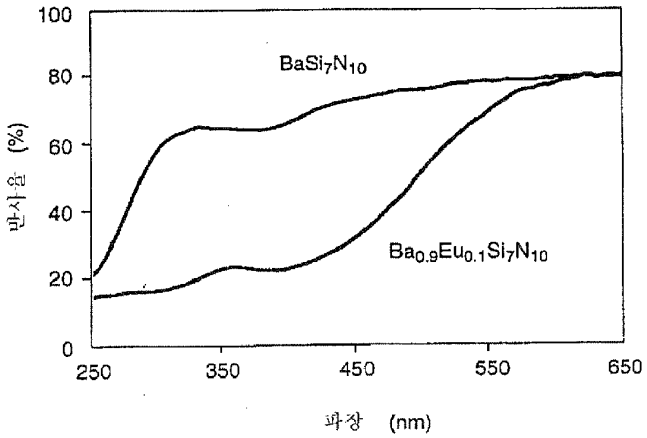
도 8은 $Ca_2Si_5N_8$:Eu의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다.

도면

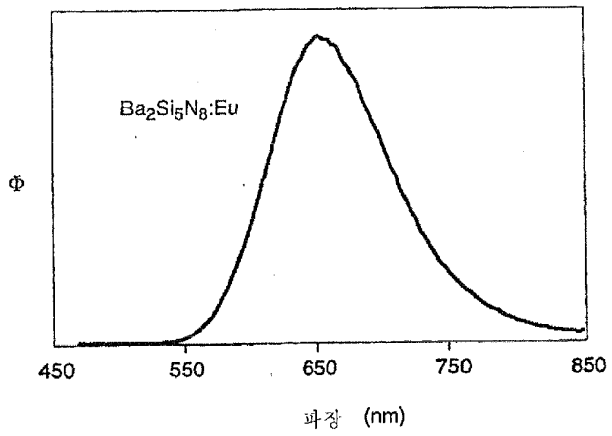
도면1



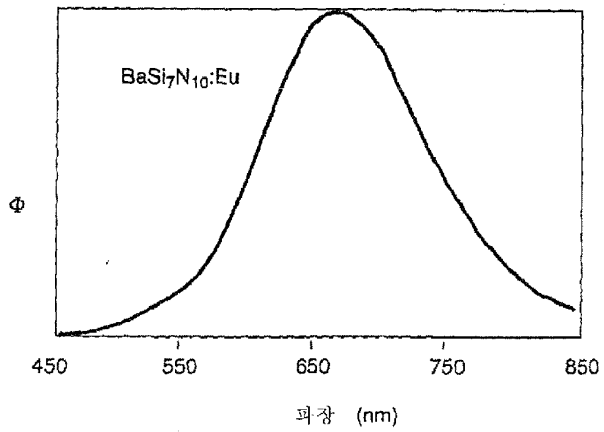
도면2



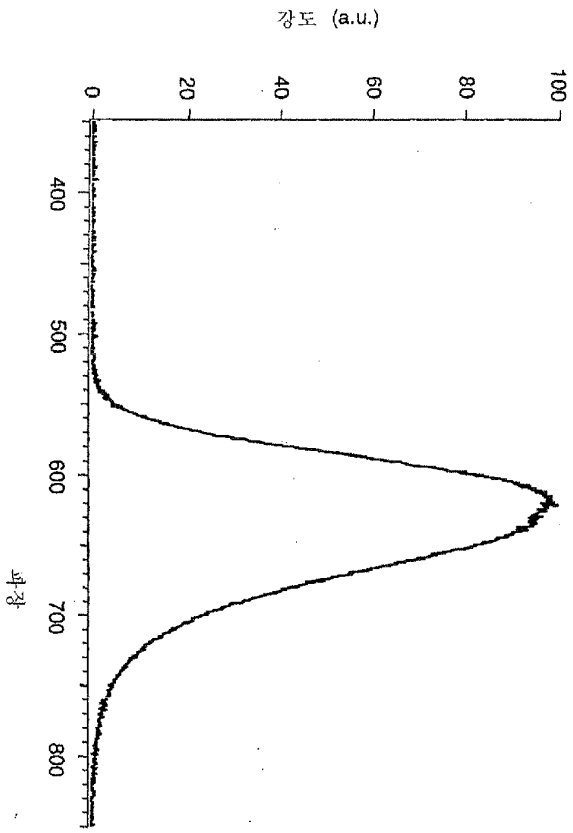
도면3


$Ba_2Si_5N_8$:Eu
Φ
450
550
650
750
850
파장 (nm)

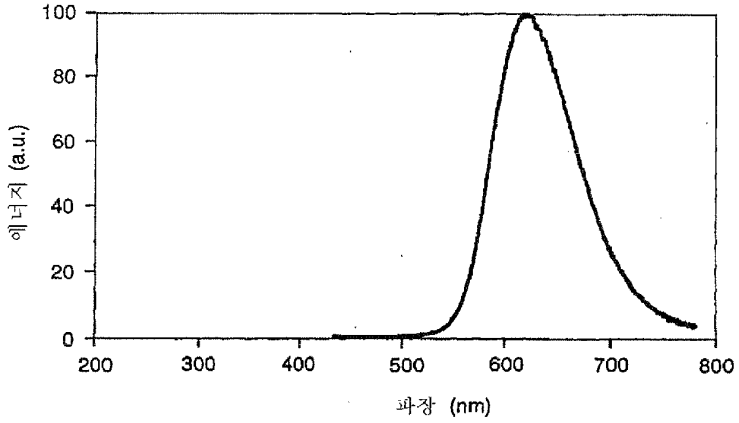
도면4

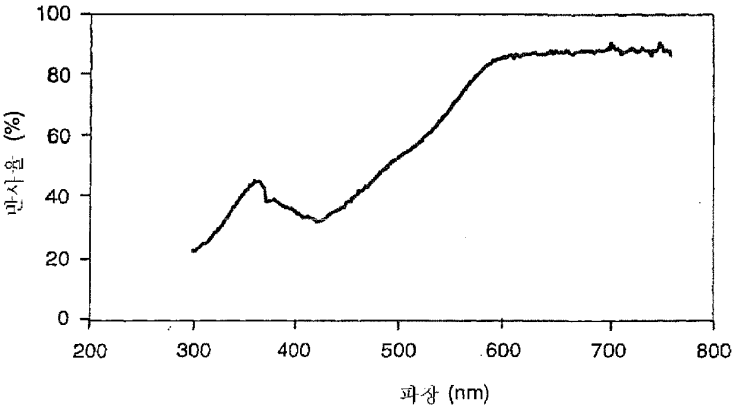

$BaSi_7N_{10}$:Eu
Φ
450
550
650
750
850
파장 (nm)

도면5

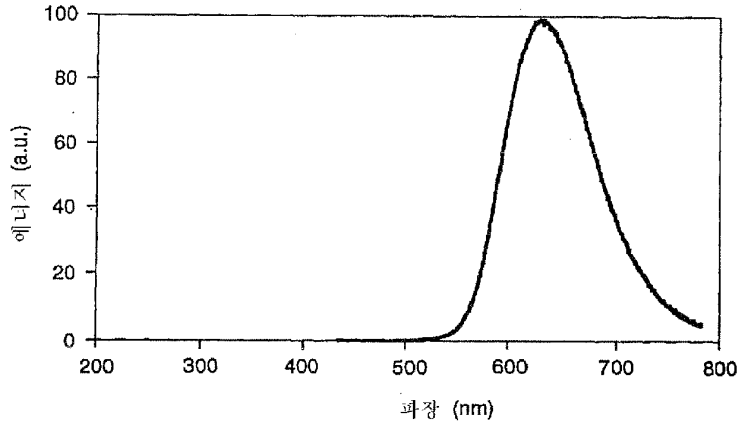


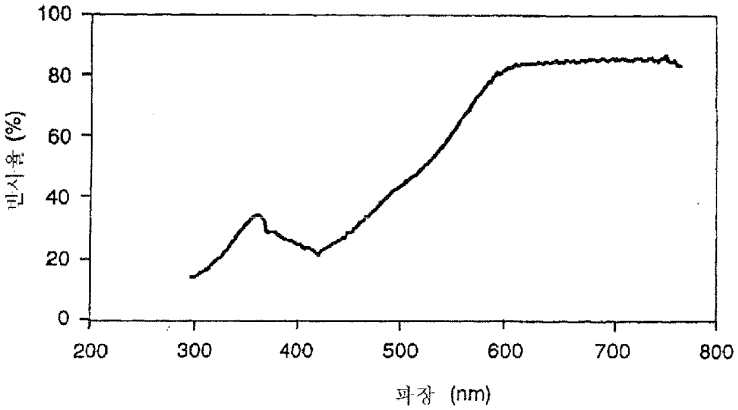
도면6


100
80
60
40
20
0
에너지 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

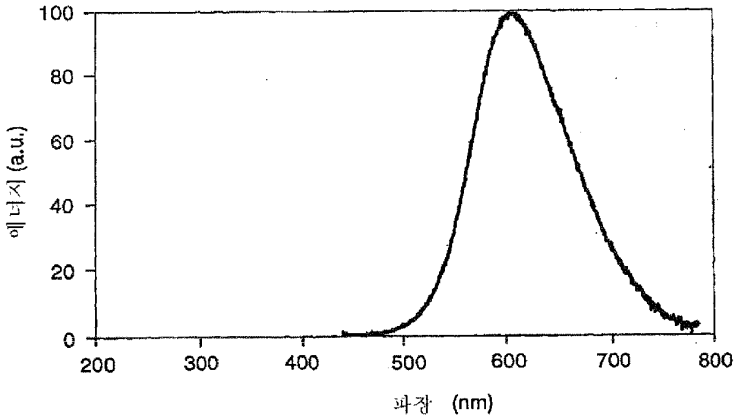

100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

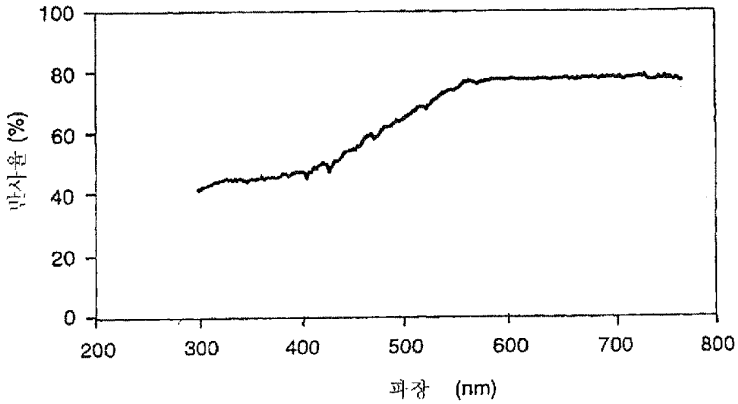
도면7


100
80
60
40
20
0
에너지 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)


100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

도면8


100
80
60
40
20
0
에너지 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)


100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

상세보기

Full Text Download | 마이폴더저장 | 마이폴더보기

(54) NITRIDE PHOSPHOR AND LIGHT-EMITTING DEVICE

- (19) 국가 (Country) : JP (Japan)
- (11) 공개번호 (Publication Number) : 2004-161807 (2004.06.10) 日本語/한글(JP) 현재진행상태보기
- (13) 문헌종류 (Kind of Document) : A (Unexamined Publication)
- (21) 출원번호 (Application Number) : 2002-326155 (2002.11.08)
- (75) 발명자 (Inventor) : TAMAOKI HIROTO, MARUTA TADASHI
- (73) 출원인 (Assignee) : NICHIA CHEM IND LTD.

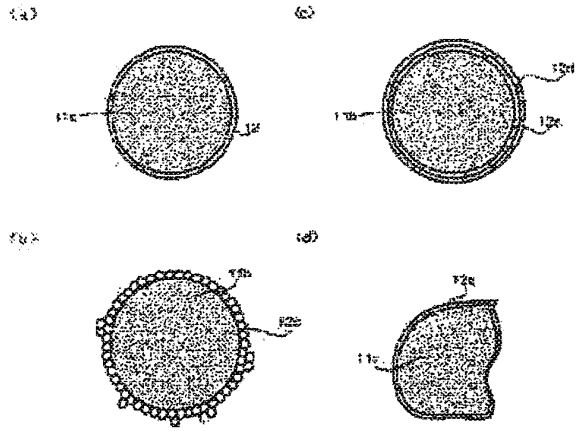
  대표출원인명 : NICHIA CHEM IND LTD (A02400)
- (57) 요약 (Abstract) :

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nitride phosphor having excellent heat resist emitting light in a yellow to a red region, and to provide a light-emitting device.

SOLUTION: The nitride phosphor is composed of a nitride fluorescent material 11 represented by L-M-N:R or L-M-O-N:R (wherein, L contains one or more kinds sele the group consisting of Be, Mg, Ca, Sr, Ba and Zn; M contains one or more kinds sele the group consisting of C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr and Hf; N is nitrogen; O is oxygen; and R earth element) and a coating material 12, 12b, 12c, 12d or 12e containing an N ele coating the nitride fluorescent material. The coating material is a metal nitride material c oxynitride material and has light-transmitting properties and forms a microcapsule o formed into a multilayered structure. The light-emitting device is provided with a fil member composed of a light-transmitting material containing the nitride phosphor an emitting element.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

- 대표도면 :



- (51) 국제특허분류 (IPC) : C09K-011/59 ; C09K-011/08 ; C09K-011/65 ; C09K-011/66 ; C09K-011/67 ; H01L-03

- FI :

C09K-011/59	CQH
C09K-011/08	G
C09K-011/65	
C09K-011/66	
C09K-011/67	
H01L-033/00	C

- 테마코드 : 4H001; 5F041

- F텀 : **4H001:** CA02 CA04 CA05 CC09 XA04 XA05 XA06 XA08 XA12 XA14 XA20 XA22 XA30 XA
XA40 XA50 XA56 XA72 YA00 YA63
5F041: AA11 AA44 CA40 DA17 DA19 DA43 DA58 DB02 DB09 EE25 FF11

- (30) 우선권번호 (Priority Number) : –

- 본 특허를 우선권으로 한 특허 :
AU 2003277627 AA (2004.06.07)
EP 1560274 A1 (2005.08.03)
EP 1560274 A4 (2007.03.28)
US 20060001352 A1 (2006.01.05)
WO WO04/042834 A1 (2004.05.21)

- WIPS 패밀리 : WIPS 패밀리 보기

패밀리/법적상태 일괄보기

Full Text Download

Copyright©1998-2006 WIPS Co.,Ltd. All rights reserved.

(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2004-161807
(P2004-161807A)
(43)公開日　平成16年6月10日(2004.6.10)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09K 11/59	C09K 11/59	CQH	4H001
C09K 11/08	C09K 11/08	G	5F041
C09K 11/65	C09K 11/65		
C09K 11/66	C09K 11/66		
C09K 11/67	C09K 11/67		

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 15 頁）　最終頁に続く

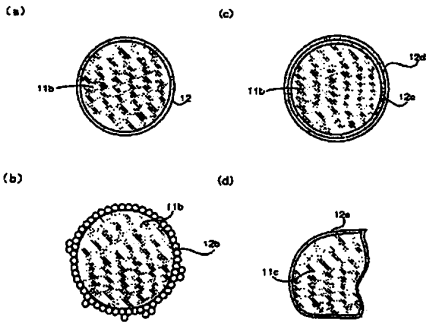
(21)出願番号　特願2002-326155 (P2002-326155)
(22)出願日　平成14年11月8日 (2002.11.8)

(71)出願人　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
(74)代理人　100104949
弁理士　豊栖　康司
(74)代理人　100074354
弁理士　豊栖　康弘
(72)発明者　玉置　寛人
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　丸田　忠
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化物系蛍光体および発光装置

(57)【要約】　（修正有）
【課題】耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体および発光装置を提供する。
【解決手段】窒化物系蛍光体は、Ｌ－Ｍ－Ｎ：Ｒ、またはＬ－Ｍ－Ｏ－Ｎ：Ｒ（ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表される窒化物系蛍光材料１１ｂ、１１ｃと、Ｎ元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料１２、１２ｂ、１２ｃ、１２ｄ、１２ｅとから構成される。被覆材料は窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料であり、透光性を有し、マイクロカプセルを形成し、あるいは多層構造とすることもできる。発光装置は、窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、発光素子とを備える。
【選択図】　図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第１の発光スペクトルと異なる領域に第２の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体であって、
前記蛍光体は、Ｎ（Ｎは窒素である。）を含有する窒化物系蛍光材料と、
前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料と、
から構成されることを特徴とする窒化物系蛍光体。
【請求項２】
前記被覆材料は窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料であることを特徴とする請求項１に記載の窒化物系蛍光体。
【請求項３】
前記被覆材料はマイクロカプセルを形成することを特徴とする請求項１または２に記載の窒化物系蛍光体。
【請求項４】
前記被覆材料は、複数の異なる材質からなる多層構造とすることを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。
【請求項５】
前記多層構造の被覆材料は、前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする請求項４に記載の窒化物系蛍光体。
【請求項６】
前記蛍光体が、Ｌ－Ｍ－Ｎ：Ｒ、またはＬ－Ｍ－Ｏ－Ｎ：Ｒ（ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする請求項１から５のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。
【請求項７】
前記蛍光体が、$L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}$：Ｒ、または$L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}$：Ｒ（ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項１から６のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。
【請求項８】
前記蛍光体が、$L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}$：Ｒ、または$L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}$：Ｒ（$0.5 \leqq x \leqq 3$、$1.5 \leqq y \leqq 8$、$0 \leqq z \leqq 3$；ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項１から７のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。
【請求項９】
前記蛍光体が、$L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}$：Ｒ、または$L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}$：Ｒ（$x=2$、$4.5 \leqq y \leqq 6.0$、$0.01 < z < 1.5$、または$x=1$、$6.5 \leqq y \leqq 7.5$、$0.01 < z < 1.5$、または$x=1$、$1.5 \leqq y \leqq 2.5$、$1.5 \leqq z \leqq 2.5$；ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項１から８のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。
【請求項１０】

前記蛍光体が、$Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、、$Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$SrSi_2O_2N_2$：Eu、または$CaSi_2O_2N_2$：Euで表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする請求項１から９のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項１１】

前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする請求項７から１０のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項１２】

前記蛍光体がＢ元素を含有することを特徴とする請求項１から１１のいずれかに記載の窒化物系蛍光体。

【請求項１３】

請求項１から１２に記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、

発光素子とを備え、

前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を有する光を発光するよう構成されてなる発光装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置に関し、例えばＬＥＤやＬＤ等の半導体発光素子と、この半導体発光素子で発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに、吸収した光とは異なる波長の光を発光する蛍光体を備える発光装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合等して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。例えば、発光素子としてＩｎＧａＮ系材料を使った青色発光ダイオード（以下ＬＥＤともいう）を用い、その表面に$(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$：Ｃｅの組成式で表されるＹＡＧ：Ｃｅ系蛍光体を含むエポキシ樹脂等の透光性材料からなる蛍光部材をコーティングした白色ＬＥＤ発光装置が実用化されている。白色ＬＥＤ発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光部材の中へ入射した後、層内で吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【０００３】

このようなＬＥＤを用いたＬＥＤ発光装置は、小型で電力効率が高く鮮やかな色の発光をする。また、ＬＥＤは半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、ＬＥＤ発光装置は各種の光源として利用されている。

【０００４】

【特許文献１】

特許第２９２７２７９号公報

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られ難いため、赤み成分が不足したやや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、医療現場用の照明などおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が求められている。また、発光素子は電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目に優しいため、電球色に近い白色の発光装置が強く求められている。

【０００６】

通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる色みは、波長が３８０～７８０ｎｍ領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。これを表す指標の一つとしては、視感度特性が挙げられる。視感度特性は山型になっており、５５０ｎｍがピークになっている。赤み成分の波長域である５８０ｎｍ～６８０ｎｍ付近と、５５０ｎｍ付近に同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が暗く感じる。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるためには、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

【０００７】

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、さらには高温になると急激に発光効率が低下するという問題があった。

【０００８】

本発明は、このような問題点を解決するためになされたものである。本発明の主な目的は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することにある。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の窒化物系蛍光体は、第１の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第１の発光スペクトルと異なる領域に第２の発光スペクトルを少なくとも一以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、Ｎ（Ｎは窒素である。）を含有する窒化物系蛍光材料と、前記窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成されることを特徴とする。

【００１０】

また、請求項２に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が窒化金属系材料もしくは酸窒化金属系材料である。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

【００１１】

さらに、請求項３に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料がマイクロカプセルを形成することを特徴とする。この構成によって、より耐熱性に優れた黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体が得られる。

【００１２】

さらにまた、請求項４に係る窒化物系蛍光体は、前記被覆材料が、複数の異なる材質からなる多層構造とすることを特徴とする。

【００１３】

さらにまた、請求項５に係る窒化物系蛍光体は、前記多層構造の被覆材料が、前記蛍光体側の屈折率を高く、表面側の屈折率を低くすることを特徴とする。

【００１４】

さらにまた、請求項６に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、Ｌ－Ｍ－Ｎ：Ｒ、またはＬ－Ｍ－Ｏ－Ｎ：Ｒ（ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表される窒化物系蛍光体であることを特徴とする。

【００１５】

さらにまた、請求項７に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、$L_xM_yN_{((2/3)x+(4/3)y)}$：Ｒ、または$L_xM_yO_zN_{((2/3)x+(4/3)y-(2/3)z)}$：Ｒ（ＬはＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｚｎからなる群より選ばれる１種以上を含有する。ＭはＣ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆからなる群より選ばれる１種以上を含有する。Ｎは窒素である。Ｏは酸素である。Ｒは希土類元素である。）で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【００１６】

さらにまた、請求項８に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、$L_xM_yN_{((2/3)}$

$x+(4/3)y\}$：R、または$L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}$：R（0．5≦x≦3、1．5≦y≦8、0≦z≦3；LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。）で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0017】

さらにまた、請求項9に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、$L_xM_yN_{\{(2/3)x+(4/3)y\}}$：R、または$L_xM_yO_zN_{\{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z\}}$：R（x＝2、4．5≦y≦6．0、0．01＜z＜1．5、またはx＝1、6．5≦y≦7．5、0．01＜z＜1．5、またはx＝1、1．5≦y≦2．5、1．5≦z≦2．5；LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。）で表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0018】

さらにまた、請求項10に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体が、$Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、、$Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$SrSi_2O_2N_2$：Eu、または$CaSi_2O_2N_2$：Euで表され、かつ結晶構造を有する窒化物系蛍光体を含むことを特徴とする。

【0019】

さらにまた、請求項11に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体の結晶構造が単斜晶または斜方晶であることを特徴とする。

【0020】

さらにまた、請求項12に係る窒化物系蛍光体は、前記蛍光体がB元素を含有することを特徴とする。B元素は蛍光体の粒径を大きくする等の作用があるため、この構成によって、本発明の蛍光体は発光輝度の向上を図ることができる。

【0021】

さらにまた、請求項13に係る窒化物系蛍光体は、請求項1から12に記載の窒化物系蛍光体を含む透光性材料からなる蛍光部材と、発光素子とを備え、前記発光素子からの光の少なくとも一部を前記蛍光部材が吸収し異なる波長を有する光を発光するよう構成されてなる。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施の形態は、本発明の技術思想を具体化するための窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を例示するものであって、本発明の窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を以下のものに特定するものではない。また、特許請求の範囲に示される部材を、実施の形態の部材に特定するものでは決してない。なお各図面が示す部材の大きさや位置関係などは、説明を明確にするため誇張していることがある。さらに、本発明を構成する各要素は、複数の要素を同一の部材で構成して一の部材で複数の要素を兼用する態様としてもよい。

【0023】

［実施の形態1］

図1を用いて、本発明の実施の形態1に係る発光装置を説明する。実施の形態1の発光装置は、発光素子10と、L－M－N：R、または、L－M－O－N：R（Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上を含有する。Nは窒素である。Oは酸素である。Rは希土類元素である。）で表される窒化物系蛍光材料およびN元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成される窒化

物系蛍光体１１ａと、窒化物系蛍光体１１ａを含む透光性材料１１ｂからなる蛍光部材１１とを備える。

【００２４】

例えばＬＥＤから構成される発光素子１０が、マウントリード１３ａ上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンドすることによって載置される。発光素子１０に形成された電極は導電性ワイヤ１４によってリードフレーム１３のマウントリード１３ａおよびインナーリード１３ｂに導電接続される。発光素子１０において発光された光の少なくとも一部を吸収するとともに吸収した光とは異なる波長の光を発光する窒化物系蛍光材料およびＮ元素を含有するとともに窒化物系蛍光材料を被覆する被覆材料とから構成される窒化物系蛍光体１１ａを透光性材料１１ｂに含む蛍光部材１１が、発光素子１０が載置されたカップに配置される。このように発光素子１０および蛍光部材１１を配置したリードフレーム１３が、ＬＥＤチップや蛍光物質を外部応力、水分および塵芥などから保護する目的でモールド部材１５によってモールドされ、発光装置が構成される。

【００２５】

（発光素子）

次に本発明に用いることができる発光素子１０として、ＩＩＩ属窒化物系半導体発光素子を説明する。発光素子１０は、例えばサファイア基板上にＧａＮバッファ層を介して、Ｓｉがアンドープまたは Ｓｉ濃度が低い第１のｎ型ＧａＮ層、Ｓｉがドープされまたは Ｓｉ濃度が第１のｎ型ＧａＮ層よりも高いｎ型ＧａＮからなるｎ型コンタクト層、アンドープまたは Ｓｉ濃度がｎ型コンタクト層よりも低い第２のＧａＮ層、多重量子井戸構造の発光層（ＧａＮ障壁層／ＩｎＧａＮ井戸層の量子井戸構造）、Ｍｇがドープされたｐ型ＧａＮからなるｐ型ＧａＮからなるｐクラッド層、Ｍｇがドープされたｐ型ＧａＮからなるｐ型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。ただし、この構成と異なる発光素子１０も使用できる。

【００２６】

ｐオーミック電極は、ｐ型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのｐオーミック電極上の一部にｐパッド電極が形成される。

【００２７】

また、ｎ電極は、エッチングによりｐ型コンタクト層から第１のＧａＮ層を除去してｎ型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

【００２８】

なお、本実施の形態では多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えばＩｎＧａＮを利用した単一量子井戸構造や多重量子井戸構造としてもよいし、Ｓｉ、ＺｎがドープされたＧａＮを利用してもよい。

【００２９】

また、発光素子１０の発光層は、Ｉｎの含有量を変化させることにより、４２０ｎｍから４９０ｎｍの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、３６０～５５０ｎｍに発光波長を有しているものを使用することができる。特に、本発明の発光装置を紫外光ＬＥＤ発光装置に適用した場合、励起光の吸収変換効率を高めることができ、透過紫外光を低減することができる。

【００３０】

（蛍光材料）

また、実施の形態１の発光装置において、蛍光体には、Ｎを含み、Ｏを選択的に含み、かつＢｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、ＢａおよびＺｎから選択された少なくとも１つの元素と、Ｃ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｔｉ、ＺｒおよびＨｆから選択された少なくとも１の元素とを含み、Ｅｕおよび／または希土類元素で付活された窒化物系蛍光体が好適に使用される。すなわち、簡易的にＬ－Ｍ－Ｎ：Ｒ、またはＬ－Ｍ－Ｏ－Ｎ：Ｒで構成元素が表される結晶質の蛍光体である。結晶構造は、例えば、$Ca_2Si_5N_8$は単斜晶、$Sr_2Si_5N_8$、$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5N_8$は斜方晶、$Ba_2Si_5N_8$は単斜晶をとる。

【００３１】

より詳しくは、一般的に$L_xM_yN_{(2/3)x+(4/3)y}$：R、または$L_xM_yO_zN_{(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z}$：Rで表され、LはBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Znからなる群より選ばれる1種以上であり、MはC、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hfからなる群より選ばれる1種以上であり、かつNは窒素、Oは酸素であって、Rは希土類元素で表される蛍光体であって、さらにその組成中にはEuの他、Mg、B、Mn、Cr、Ni等を含んでもよい。

【0032】

さらに本蛍光体は、その組成中60％以上、好ましくは80％以上が結晶質である。一般的にはx＝2、y＝5またはx＝1、y＝7であることが望ましいが、任意の値が使用できる。

【0033】

微量の添加物中、Bなどは発光特性を減ずることなく結晶性を上げることが可能であり、またMn、Cuなども同様な効果を示す。またLa、Prなども発光特性を改良する効果がある。その他Mg、Cr、Niなどは残光を短くする効果があり、適宜使用される。その他、本明細書に示されていない元素であっても、10～1000ppm程度ならば、輝度を著しく減ずることなく添加できる。

【0034】

Rに含まれる希土類元素は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。また上記元素以外にも、B、Mn等は輝度を改善する効果があり、含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置等も有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。ただしMnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

【0035】

発光中心として希土類元素であるユウロピウムEuを好適に用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、Eu^{2+}を付活剤として用いる。Eu^{2+}は、酸化されやすく、3価のEu_2O_3の組成で通常使用されている。しかし、このEu_2O_3ではOの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、Eu_2O_3からOを、系外へ除去したものを使用することがより好ましい。例えば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

【0036】

具体的に基本構成元素の例を挙げると、Mu、Bが添加された$Ca_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$Sr_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$(Ca_aSr_{1-a})_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$CaSi_7O_{0.5}N_{9.5}$：Eu、さらには希土類が添加された$Ca_2Si_5O_{0.5}N_{7.9}$：Eu、$Sr_2Si_5O_{0.5}N_{7.7}$：Eu、$(Ca_aSr_{1-a})_2Si_5O_{0.1}N_{7.9}$：Euなどがある。

【0037】

さらに$Sr_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$Ba_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$Mg_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$Zn_2Si_5N_8$：Eu，Pr、$SrSi_7N_{10}$：Eu，Pr、$BaSi_7N_{10}$：Eu，Ce、$MgSi_7N_{10}$：Eu，Ce、$ZnSi_7N_{10}$：Eu，Ce、$Sr_2Ge_5N_8$：Eu，Ce、$Ba_2Ge_5N_8$：Eu，Pr、$Mg_2Ge_5N_8$：Eu，Pr、$Zn_2Ge_5N_8$：Eu，Pr、$SrGe_7N_{10}$：Eu，Ce、$BaGe_7N_{10}$：Eu，Pr、$MgGe_7N_{10}$：Eu，Pr、$ZnGe_7N_{10}$：Eu，Ce、$Sr_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Pr、$Ba_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Ce、$Mg_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Pr、$Zn_{1.8}Ca_{0.2}Si_5N_8$：Eu，Ce、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，La、$Ba_{0.8}C$

$a_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，La、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，Nd、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_7N_{10}$：Eu，Nd、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu，Tb、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu，Tb、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu，Pr、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Ge_7N_{10}$：Eu，Pr、$Sr_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Pr、$Ba_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Pr、$Mg_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Y、$Zn_{0.8}Ca_{0.2}Si_6GeN_{10}$：Eu，Y、$Sr_2Si_5N_8$：Pr、$Ba_2Si_5N_8$：Pr、$Sr_2Si_5N_8$：Tb、$BaGe_7N_{10}$：Ce、$(Sr_{0.5}Ca_{0.5})_2Sr_5O_{0.1}N_{7.9}$：Eu、$SrSi_2O_2N_2$：Eu、$CaSi_2O_2N_2$：Euなどが製造できるが、これに限定されない。同様に、これらの一般式で記載された蛍光体に、所望に応じて第３成分、第４成分、第５成分等適宜、好適な元素を含有させることも当然考えられるものである。

【００３８】

以上説明した窒化物系蛍光体は、発光素子によって発光された青色光の一部を吸収して黄色から赤色領域の光を発光する。この蛍光体を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。特に白色発光装置においては、窒化物系蛍光体と、希土類アルミン酸塩蛍光体であるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光することができる。ここで、発光素子により発光された青色系光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の発色光とが混色により青白い白色に発光することができる。したがって、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性部材と一緒に混合した蛍光体と、発光素子により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数Ｒａが７５乃至９５であり色温度が２０００乃至８０００Ｋとすることができる。特に好ましいのは、平均演色評価数Ｒａが高く、色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度および平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質および蛍光体の配合量や各蛍光体の組成比を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特に特殊演色評価数Ｒ９の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組合せの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数Ｒ９が低く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数Ｒ９を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数Ｒ９を４０乃至７０まで高めることができる。

【００３９】

一般に蛍光体は粒子成長が困難で、形状を球状に整える場合には平均粒径が３μｍ以下の微粒子しか得られなかった。また、大きく成長させた場合においても、処理により多くの微粒子を伴っていた。

【００４０】

本発明の実施の形態１における蛍光体は、平均粒径が３μｍ以上、好ましくは５～１５μｍ、さらに好ましくは１０μｍ～１２μｍとする。微細な蛍光体は分級などの手段で分別し排除し、粒径が２μｍ以下の粒径の粒子は体積分布で１０％以下となるようにする。これによって発光輝度の向上を図ることができるとともに、２μｍ以下の粒径の粒子数を低減することによって光の配向方向の色度ばらつきを低減することができる。

【００４１】

（窒化物系蛍光体の製造方法）

次に、図２を用いて、窒化物系蛍光体として好適な$(Sr_a、Ca_{1-a})_xSi_yO_z$

$N_{[(2/3)x+(4/3)y-(2/3)z]}$：Euでx＝2、y＝5の製造方法を説明する。ただ、本発明に用いられる窒化物系蛍光体は、この製造方法に限定されない。上記蛍光体には、より好適にはMnが含有されている。

【0042】

まず原料のSr、Caを粉砕する（P1）。原料のSr、Caは、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。粉砕により得られたSr、Caは、平均粒径が約0．1μmから15μmであることが好ましいが、この範囲に限定されない。またSr、Caの純度は、2N以上であることが好ましいが、これに限定されない。

【0043】

一方、原料のSiを粉砕する（P2）。原料のSiは、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。酸化マンガン、H_3BO_3、B_2O_3、Cu_2O、CuOなどの化合物が含有されていてもよい。Siも、原料のSr、Caと同様に、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。Si化合物の平均粒径は、約0．1μmから15μmであることが好ましい。

【0044】

次に、原料のSr、Caを窒素雰囲気中で窒化する（P3）。この反応式を、化1に示す。

【0045】

【化1】

$$3Sr + N_2 \rightarrow Sr_3N_2$$
$$3Ca + N_2 \rightarrow Ca_3N_2$$

【0046】

Sr、Caを、窒素雰囲気中、600～900℃で約5時間窒化する。Sr、Caは、混合して窒化してもよいし、それぞれ個々に窒化してもよい。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0047】

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する（P4）。この反応式を、化2に示す。

【0048】

【化2】

$$3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$$

【0049】

ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0050】

Sr、CaもしくはSr－Caの窒化物を粉砕する（P5）。Sr、Ca、Sr－Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、もしくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉砕を行う。同様に、Siの窒化物を粉砕する（P6）。

【0051】

また、同様に、Euの化合物Eu_2O_3、Laの化合物La_2O_3を粉砕する（P7）。粉砕後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素および酸化ユウロピウムの平均粒径は、約0．1μmから15μmであることが好ましい。

【0052】

上記原料中には、特性を損なわない程度の、および／もしくは結晶性を上げる効果のある少量の不純物元素が含まれていてもよい。上記粉砕を行った後、Sr、Ca、Sr－Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu_2O_3、Laの化合物La_2O_3、Mn化合物を添加し、混合する（P8）。

【００５３】
最後に、Ｓｒ、Ｃａ、Ｓｒ－Ｃａの窒化物、Ｓｉの窒化物、Ｅｕの化合物Eu_2O_3の混合物、Ｌａの化合物La_2O_3をアンモニア雰囲気中で、焼成する（Ｐ９）。焼成により、Ｍｎが添加されたＳｒ－Ｃａ－Ｓｉ－Ｏ－Ｎ：Ｅｕ，Ｌａで表される蛍光体を得ることができる（Ｐ１０）。この焼成による基本構成元素の反応式を、化３に示す。このときのＭｎ含有量は、１００ｐｐｍ以下である。
【００５４】
【化３】
$$(x/3)Sr_3N_2+(1.96x/3)Ca_3N_2+(5/3)Si_3N_4+(0.03/2)Eu_2O_3+(0.01/2)La_2O_3 \rightarrow Sr_xCa_{1.96-x}Eu_{0.03}La_{0.01}Si_5O_{0.05}N_{7.78}$$
【００５５】
ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。
【００５６】
焼成は、情勢温度が１２００～１７００℃の範囲で行うことができるが、１４００～１７００℃の焼成温度が好ましい。
【００５７】
以上のように蛍光体を形成することにより、凝集した蛍光体焼成物が得られ、これを粉砕することで破断面を有する蛍光体粒子から構成される窒化物系蛍光体が得られる。ここで破断面とは、蛍光体が断裂し、不規則な多角形や球面、斜面などが部分的あるいはほぼ全面に形成された面をいう。本明細書では、破断面を有する蛍光体粒子を破断粒子と呼び、一方で破断面を有しない蛍光体粒子を成長粒子と呼ぶことがある。蛍光体に破断面を設けることにより、色度、輝度の配向ばらつきを抑えることができる。
【００５８】
破断面は蛍光体粒子の全体もしくは部分的に形成される。ただ、破断面はすべての蛍光体に設ける必要はない。蛍光体の破砕の程度を調整し、破断面を備える蛍光体と破断面の形成されない蛍光体の混合とすることができる。あるいは、形成された破断粒子に成長粒子を混入してもよい。その際、破断粒子と成長粒子とで組成の異なる蛍光体としてもよい。結果的に蛍光体が部分的に破断面を含むように形成あるいは調整することによって、上述した色度、輝度の配向ばらつきを抑制する効果が得られる。このように形成した蛍光体をふるい、あるいは沈降特性の違い等により分級し、平均粒径を３μｍ以上とし、かつ粒度分布測定で２μｍ以下の粒径の粒子が体積分布で１０％以下とすることが好ましい。
【００５９】
（蛍光体）
上述の窒化物系蛍光材料は耐水性、耐酸性、耐アルカリ性に優れているものの、ベーク劣化しやすい。そのため、本発明の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は窒化物系蛍光材料をＮ元素を含有する被覆材料によって被覆する。Ｎ元素を含有する被覆材料としては、窒素とアルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウム等の金属を含む窒化金属系材料、ポリウレタン、ポリウレア等のＮ元素を含有する有機樹脂が用いられる。
【００６０】
窒化金属系材料の場合、被覆材料の形成方法の一例として、米国特許第６，０６４，１５０号に記載されている窒化アルミニウムを形成するＣＶＤ（化学蒸着）が挙げられる。例えば、流動床付き加熱炉において、ＣＶＤを用いて、窒化物系蛍光材料にＡｌＮ等の窒化金属あるいはＡｌＯＮ等の金属酸窒化物などの窒化金属系材料からなる被覆材料を形成することができる。この他にも、アルキルシラン等の金属アルキル類、アンモニア等の窒素化合物などを用いて窒化物系蛍光体粒子に窒化金属系材料を被覆材料として形成できる。窒化ケイ素系材料の場合は、ケイ素供給源としてシランを用いることもできる。本明細書において、窒化金属系材料とは、窒化金属だけでなく、金属酸窒化物等のＮ元素を含むアルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウム、ガリウム、ハウニウム等の金属の

化合物をいう。組成式としては、ＡｌＮ、ＧａＮ、Si_3N_4、ＢＮ、Ti_3N_4、Zr_3N_4、Hf_3N_4等が挙げられる。さらに、αーサイアロン、βーサイアロン系の酸窒化物、各種オキシナイトライドガラス、若しくは蛍光体組成と同型の材料を被覆材料として用いてもよいが、これらに限定されるものでない。

【００６１】

また、溶媒中で尿素、アルミニウム水溶液および窒化物系蛍光材料を熱撹拌し、窒化物系蛍光材料の表面にこれらを付着させ、窒素雰囲気下で焼成し、窒化アルミニウムあるいはアルミニウム酸窒化物からなる被覆材料を膜状に形成することができる。さらに、溶媒中で尿素、アルミニウム水溶液および窒化物系蛍光材料を熱撹拌し、窒化物系蛍光材料の表面にこれらを付着させ、窒素雰囲気下でプラズマ焼成し、窒化アルミニウムあるいはアルミニウム酸窒化物からなる被覆材料を膜状に形成することもできる。

【００６２】

また、窒化物系蛍光材料に窒化金属系材料膜と金属酸化物等の酸化物材料膜とを形成してもよい。この場合、窒化物系蛍光材料側に窒化金属系材料膜を形成し、外側に酸化物材料膜を形成することが好ましい。窒化物系蛍光材料に窒素をより効果的に供給できるからである。さらに、窒化物系蛍光材料側からＡｌＮ、ＡｌＯＮ、Al_2O_3等、窒化金属、金属酸窒化物、酸化物の順に形成し、特にこれらを傾斜膜として形成することより好ましい。また、窒化物系蛍光材料を、Ｎ元素を含む被覆材料膜を少なくとも一つ複数の被覆材料膜で被覆する場合、窒化物系蛍光材料から順に屈折率の高い材料を形成することが好ましい。蛍光材料で発生した光が外部に放出されやすくなるからである。

【００６３】

また、金属ー窒素結合を有する化合物を用いて低温ＣＶＤ反応を行うことにより窒化金属系材料を形成することができる。金属ー窒素結合を有する化合物としては、アルミニウム、ケイ素、チタン、ホウ素、ジルコニウムのメチルアミノ錯体（例えばテトラキスジメチルアミノチタニウム）が挙げられる。また、蒸着、スパッタリング、メカニカルアロイング、沈殿後の雰囲気焼成等の被覆方法を用いて窒化物金属系材料を被覆材料として形成してもよい。ポリウレア、ポリウレタンは、内部ｉｎ－ｓｉｔｕ重合法、界面重合法によって形成することができる。

【００６４】

上述の製造方法によって得られた窒化物系蛍光材料は、従来の赤色発光の蛍光体と比較して、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性を向上できたものの、高温、特に２００～３００℃あたりからと急激に発光効率が低下する。窒化物系蛍光材料が高温時に急激に発光効率が低下する原因として窒化物系蛍光材料の窒素が分解することが考えられ、これらＮ元素を含有する被覆材料は窒化物系蛍光材料の窒素の分解を、窒素を供給することによって低減することができる。被覆材料は、窒化物系蛍光体粒子の少なくとも一部を被覆すればよいが、特に粒子全体を被覆するマイクロカプセルとして形成することが好ましい。

【００６５】

（蛍光部材）

蛍光部材１１は、発光素子１０の発光を変換する蛍光体１１ａと透光性材料１１ｂとを混合し、好適にはマウントリード１３ａのカップ内に設けられるものである。透光性材料（コーティング部材）１１ｂの具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダなどが用いられる。また、蛍光体とともにフィラー（拡散剤）として、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、炭酸カルシウムなどを含有させてもよい。また、光安定化材料、着色剤や紫外線吸収剤を含有させてもよい。

【００６６】

蛍光部材１１は平均粒径１μｍ以上１０μｍ以下のフィラーをさらに含み、蛍光体の平均粒径が５μｍ以上１５μｍ以下であることが好ましい。これによって、蛍光体の平均粒径を大きくすることにより発光輝度の向上を図ることができるとともに、蛍光体の平均粒径

を大きくすることによる光の配向方向の色度ばらつきをフィラーによって低減することができる。

【００６７】

（発光装置）

例えば少なくとも発光部が半導体から構成される発光素子（ＬＥＤチップ）１０が、マウントリード１３ａ上部に配置されたカップのほぼ中央部にダイボンドすることによって好適に載置される。リードフレーム１３は例えば鉄入り銅によって構成される。発光素子１０に形成された電極は導電性ワイヤ１４によってリードフレームと導電接続される。導電性ワイヤ１４には金を用いており、また電極と導電性ワイヤ１４を導電接続するためのバンプにはＮｉめっきが好適に施される。

【００６８】

上述の蛍光体１１ａと、例えばエポキシ樹脂からなる透光性材料１１ｂをよく混合してスラリーとした蛍光部材１１を、発光素子１０が載置されたカップに注入する。このとき、蛍光部材１１に含まれる蛍光体粒子に１μｍ以下の微粒子が透光性材料１１ｂに多く含まれるとワイヤ、透光性部材１１ｂのスラリー表面等の特定の部分にこの微粒子が凝集し、色度ばらつきの原因になる。この傾向は、特に破断面を備える比重の軽い蛍光体で顕著である。また、このような微粒子は自己吸収が高く、発光効率が低いことから、これらを排除することが望ましい。本発明の実施の形態１における発光装置では、蛍光部材１１に含まれる蛍光体粒子を平均粒径が３μｍ以上、かつ２μｍ以下の粒径の粒子が体積分布で１０％以下とすることによって、配向特性を向上させることができ、さらに発光効率を向上することができるという効果が得られる。

【００６９】

その後、蛍光体１１ａが含まれたエポキシ樹脂を加熱し硬化させる。こうしてＬＥＤチップ１０上に蛍光体が含まれた透光性材料からなる蛍光部材１１を形成しＬＥＤチップ１０を固定させる。その後、さらにＬＥＤチップや蛍光体を外部応力、水分および塵芥などから保護する目的でモールド部材１５として透光性エポキシ樹脂を好適に形成する。モールド部材１５を、砲弾型の型枠の中に色変換部材が形成されたリードフレーム１３を挿入し透光性エポキシ樹脂を混入後、硬化する。

【００７０】

また、蛍光部材１１は、ＬＥＤチップ１０に直接接触させて被覆させることもできるし、透光性樹脂などを間に介して設けることもできる。この場合、耐光性の高い透光性樹脂を利用することが好ましいことは言うまでもない。

【００７１】

本発明の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は、発光装置のリフロー時のような高温に曝される場合においても、急激に発光効率が低下することを低減できる。特に、リードと蛍光部材が接触または近接し、リードを介して熱が蛍光体に伝達されやすい発光素子に対して、本発明の実施の形態に係る窒化物系蛍光体は有用である。

【００７２】

（被覆材料）

図３に、蛍光体粒子を被覆材料で被覆した状態を示す。図３（ａ）は膜状の被覆材料１２で蛍光体粒子１１ｂを被覆した状態を、図３（ｂ）は粒子状の被覆材料１２ｂで蛍光体粒子１１ｂを被覆した状態を、それぞれ示す。この図に示すように、被覆材料は膜状で被覆するマイクロカプセルとする他、粒子で覆うマイクロカプセルとすることもできる。さらに図３（ｃ）は、これらのマイクロカプセルを多層膜で構成した例を示す。被膜材料を多層膜で構成する場合、上述のように蛍光体粒子１１ｂに接する側の被膜材料１２ｃの屈折率を高くする、あるいは外側の被膜材料１２ｄの屈折率を低くすることで、蛍光体粒子１１ｂで生じる光を外部に放出し易くできる。なお、図３（ｃ）では被膜材料を２層で構成した例を示しているが、３層以上の構成とすることもできることは言うまでもない。さらに、上記の図の例では蛍光体粒子の断面図を略円形で示したが、本実施の形態はこの例に限られず、図３（ｄ）に示すように様々な形状の蛍光体粒子１１ｃに被覆材料１２ｅを被

膜して利用できる。例えば、蛍光体粒子の成長条件や成長具合等によっては、蛍光体粒子の形状が多角形状あるいは不揃い、不規則な形状となることがある。また破断面を有する蛍光体であっても、上記の実施形態に利用できる。

【００７３】

［実施の形態２］

（発光装置）

次に、図４を用いて、本発明の実施の形態２に係る発光装置を説明する。実施の形態２に係る発光装置において用いられる蛍光部材は実施の形態１における蛍光部材と同じであり、実施の形態１に係る発光装置の違いは、発光装置の構造だけであるので、ここでは実施の形態２に係る発光装置の構造についてのみ説明する。

【００７４】

発光層として発光ピークが青色領域にある４６０ｎｍのＩｎＧａＮ系半導体層を有する発光素子１０１を用いる。発光素子１０１には、ｐ型半導体層とｎ型半導体層とが形成されており（図示せず）、ｐ型半導体層とｎ型半導体層にはリード電極１０２へ連結される導電性ワイヤ１０４が形成されている。リード電極１０２の外周を覆うように絶縁封止材１０３が形成され、短絡を防止している。発光素子１０１の上方には、パッケージ１０５の上部にあるリッド１０６から延びる透光性の窓部１０７が設けられている。透光性の窓部１０７の内面には、蛍光体１０８を均一に含む透光性材料１０９が蛍光部材１１０としてほぼ全面に塗布されている。

【００７５】

以上説明した発光装置においては、蛍光部材に、Ｎ元素を含有する被覆材料によって被覆された窒化物系蛍光体を用いる例を示したが、$(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$の組成式で表されるＹＡＧ系蛍光体等の他の蛍光体を用いてもよい。この場合、他の蛍光体を適宜被覆材料によって被覆することも可能である。

【００７６】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明は、耐熱性に優れ、黄から赤領域の発光が可能な窒化物系蛍光体およびその窒化物系蛍光体を有する発光装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施の形態１に係る発光装置を示す概略図である。

【図２】本発明の実施の形態１に係る窒化物系蛍光体の製造工程を示すフロー図である。

【図３】本発明の実施の形態１に係る蛍光体を示す断面図である。

【図４】本発明の実施の形態２に係る発光装置の概略図である。

【符号の説明】

１０、１０１・・・発光素子

１１・・・蛍光部材

１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１０８・・・蛍光体

１１ｂ、１０９・・・透光性部材

１２、１２ｂ、１２ｃ、１２ｄ、１２ｅ・・・被覆材料

１３・・・リードフレーム

１４、１０４・・・導電性ワイヤ

１５・・・モールド部材

１０２・・・リード電極

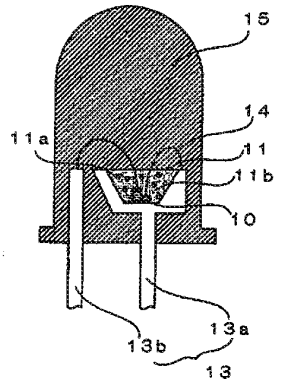
１０３・・・絶縁封止部材

１０５・・・パッケージ

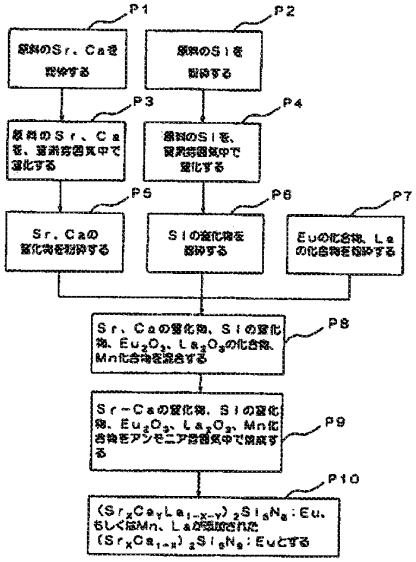
１０６・・・リッド

１０７・・・窓部

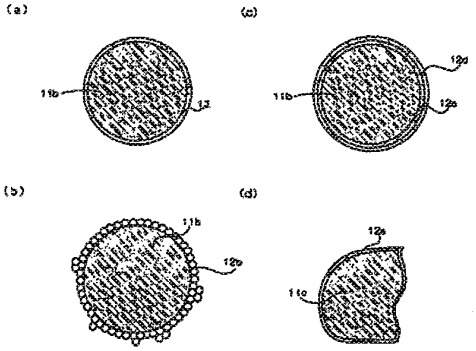
【図１】


15
14
11a
11
11b
10
13a
13b
13

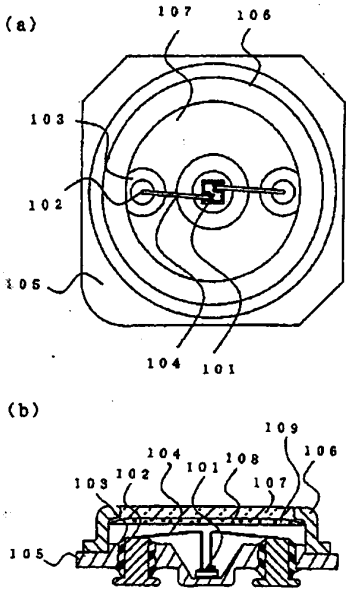
【図２】


P1
原料のSr、Caを粉砕する
P2
原料のSiを粉砕する
P3
原料のSr、Caを、窒素雰囲気中で窒化する
P4
原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する
P5
Sr、Caの窒化物を粉砕する
P6
Siの窒化物を粉砕する
P7
Euの化合物、Laの化合物を粉砕する
P8
Sr、Caの窒化物、Siの窒化物、Eu_2O_3、La_2O_3の化合物、Mn化合物を混合する
P9
Sr−Caの窒化物、Siの窒化物、Eu_2O_3、La_2O_3、Mn化合物をアンモニア雰囲気中で焼成する
P10
$(Sr_xCa_yLa_{1-x-y})_2Si_5N_8$:Eu、もしくはMn、Laが固溶された$(Sr_xCa_{1-x})_2Si_5N_8$:Euとする

【図３】


(a)
11b
13
(c)
11b
12d
12a
(b)
11b
12b
(d)
12a
11a

【図４】


(a)
107
106
103
102
105
104
101
(b)
109
104
101
108
106
103
102
107
105

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
H01L 33/00	H01L 33/00 C	

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 CC09 XA04 XA05 XA06 XA08 XA12 XA14
XA20 XA22 XA30 XA32 XA38 XA40 XA50 XA56 XA72 YA00
YA63
5F041 AA11 AA44 CA40 DA17 DA19 DA43 DA58 DB02 DB09 EE25
FF11

상세보기

Full Text Download | 마이폴더저장 | 마이폴더보기

(54) LED DEVICE AND PORTABLE TELEPHONE SET, DIGITAL CAMERA, AND LCD DISPLAY DEVICE USING THE LED DEVICE

* (19) 국가 (Country) : JP (Japan)

* (11) 공개번호 (Publication Number) : 2004-327492 (2004.11.18) ▸日本語/한글(JP) ▸현재진행상태보기

* (13) 문헌종류 (Kind of Document) : A (Unexamined Publication)

* (21) 출원번호 (Application Number) : 2003-115987 (2003.04.21)

* (75) 발명자 (Inventor) : OMOTO MASATOSHI, MASUDA MASATSUGU, KITANO MASAHARU

* (73) 출원인 (Assignee) : SHARP CORP,

대표출원인명 : SHARP KABUSHIKI KAISHA (A00263)

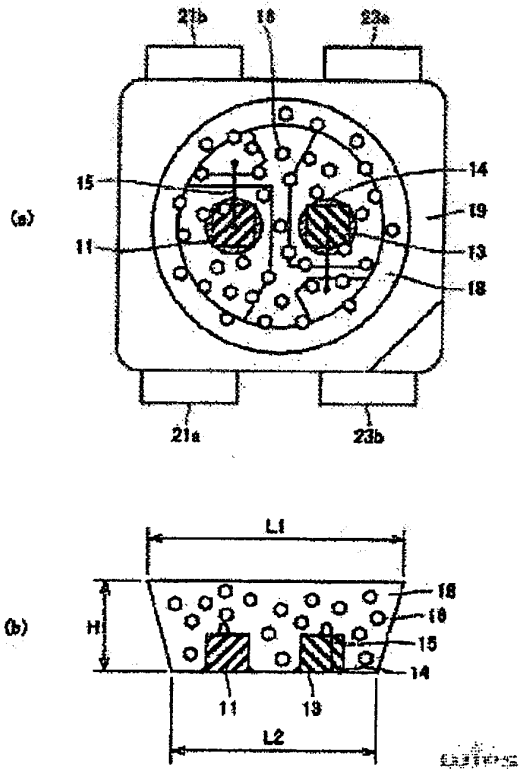
* (57) 요약 (Abstract) :

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an LED device which has good color reproduci can obtain bright white light.

SOLUTION: The LED device is provided with at least a blue light emitting element 11 luminous peak wavelength of 420-480 nm, a green phosphor 16 which has a fluc spectrum within the range of 500-580 nm based on the light emitted from the blue ligh element 11, and a red light emitting element 13 having a luminous peak wavelength of nm. The LED device is also provided with a ultraviolet-ray/violet light emitting element exciting the green phosphor 16.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

* 대표도면 :



▪ (51) 국제특허분류 (IPC) :	H01L-033/00 ; C09K-011/08 ; C09K-011/54 ; C09K-011/56 ; C09K-011/59 ; C09K-01 C09K-011/64 ; C09K-011/66 ; G02F-001/13357 ; H04N-005/225 ; H04N-101:00
▪ FI :	H01L-033/00 N C09K-011/08 J C09K-011/54 CPR C09K-011/56 CPC C09K-011/59 C09K-011/62 CPM C09K-011/64 CPB C09K-011/66 CPT G02F-001/13357 H04N-005/225 F H04N-101:00
▪ 테마코드 :	2H091: 4H001: 5C022: 5F041
▪ F텀 :	2H091: FA23Z FA45Z LA15 LA16 4H001: CA04 CA05 XA08 XA12 XA13 XA14 XA16 XA20 XA30 XA31 XA32 XA38 XA56 YA2 YA63 YA66 5C022: AA13 AB15 AC69 5F041: AA12 DA43 DA44 DA45 DB09 EE25 FF11
▪ (30) 우선권번호 (Priority Number) :	~
▪ 본 특허를 우선권으로 한 특허 :	CN 1542990 A (2004.11.03) US 7176612 BB (2007.02.13) US 7176612 B2 (2007.02.13) US 20040207313 A1 (2004.10.21)
▪ WIPS 패밀리	WIPS 패밀리 보기
패밀리/법적상태 일괄보기	

Full Text Download

고객센터 : 02-726-1100 | 팩스 : 02-362-1289 | 메일 : help@wips.co.kr
Copyright©1998-2006 WIPS Co.,Ltd. All rights reserved.

(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2004-327492
(P2004-327492A)
(43)公開日　平成16年11月18日(2004.11.18)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01L 33/00	H01L 33/00	N	2H091
C09K 11/08	C09K 11/08	J	4H001
C09K 11/54	C09K 11/54	CPR	5C022
C09K 11/56	C09K 11/56	CPC	5F041
C09K 11/59	C09K 11/59		

審査請求 未請求　請求項の数 14　OL　（全 14 頁）　最終頁に続く

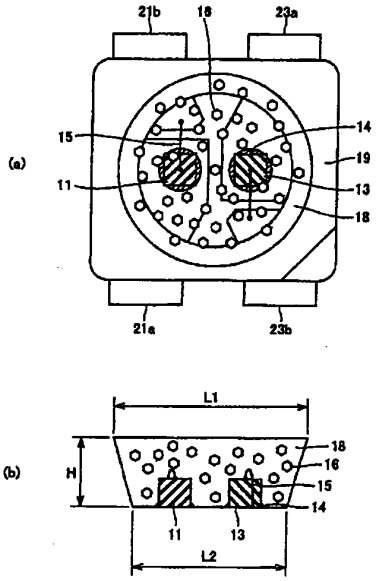
(21)出願番号　特願2003-115987(P2003-115987)
(22)出願日　平成15年4月21日(2003.4.21)

(71)出願人　000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号
(74)代理人　100064746
弁理士　深見　久郎
(74)代理人　100085132
弁理士　森田　俊雄
(74)代理人　100083703
弁理士　仲村　義平
(74)代理人　100096781
弁理士　堀井　豊
(74)代理人　100098316
弁理士　野田　久登
(74)代理人　100109162
弁理士　酒井　將行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＬＥＤデバイスおよびそれを用いた携帯電話機器、デジタルカメラおよびＬＣＤ表示装置

(57)【要約】
【課題】色再現性がよく明るい白色光が得られるＬＥＤデバイスを提供する。
【解決手段】少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子１１と、前記青色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体１６と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子１３とを具備するＬＥＤデバイス。また、前記デバイスにさらに緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子を具備するＬＥＤデバイス。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、前記青色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子とを具備するＬＥＤデバイス。
【請求項２】
少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、発光ピーク波長が３６０ｎｍ～４２０ｎｍである紫外・紫色発光素子と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子とを具備するＬＥＤデバイス。
【請求項３】
少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、前記青色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、前記青色発光素子の発光により６００ｎｍ～６７０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する赤色蛍光体とを具備するＬＥＤデバイス。
【請求項４】
少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、発光ピーク波長が３６０ｎｍ～４２０ｎｍである紫外・紫色発光素子と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子の発光により６００ｎｍ～６７０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する赤色蛍光体とを具備するＬＥＤデバイス。
【請求項５】
６００ｎｍ～６７０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する赤色蛍光体が、母剤が$Sr_xCa_{1-x}S$（$0 \leqq x \leqq 1$）で賦活剤にＥｕを用いた蛍光体$Sr_xCa_{1-x}S$：Ｅｕである請求項３または請求項４に記載のＬＥＤデバイス。
【請求項６】
５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体が、$SrGa_2S_4$：Ｅｕ、$RMg_2Al_{16}O_{27}$：Ｅｕ，Ｍｎ（Ｒは、ＳｒまたはＢａから選ばれる少なくとも１の元素）、$RMgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ，Ｍｎ（Ｒは、ＳｒまたはＢａから選ばれる少なくとも１の元素）、ＺｎＳ：Ｃｕ、$SrAl_2O_4$：Ｅｕ、$SrAl_2O_4$：Ｅｕ，Ｄｙ、ＺｎＯ：Ｚｎ、$Zn_2Ge_2O_4$：ＭｎおよびZn_2SiO_4：Ｍｎ、$Q_3MgSi_2O_8$：Ｅｕ，Ｍｎ（Ｑは、Ｓｒ、ＢａまたはＣａから選ばれる少なくとも１の元素）からなる蛍光体群から選ばれる少なくとも１の蛍光体からなる請求項１～請求項４のいずれかに記載のＬＥＤデバイス。
【請求項７】
５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体の中に、少なくとも母剤がＳｒＧａＳで賦活剤にＥｕを用いた蛍光体ＳｒＧａＳ：Ｅｕを含む請求項１～請求項４のいずれかに記載のＬＥＤデバイス。
【請求項８】
５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体の中に、少なくとも母剤がＳｒＡｌＯで賦活剤にＥｕを用いた蛍光体ＳｒＡｌＯ：Ｅｕを含む請求項２または請求項４に記載のＬＥＤデバイス。
【請求項９】
蛍光体が、光透過性で、かつ屈折率ｎがｎ＞１であって、前記蛍光体が、耐熱性、耐水性および光透過性を有するコーティング剤でコーティングされていることを特徴とする請求項１～請求項８のいずれかに記載のＬＥＤデバイス。
【請求項１０】
蛍光体の粒径が２０μｍ以下である請求項１～請求項９のいずれかに記載のＬＥＤデバイ

ス。
【請求項１１】
青色発光源とする発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子が５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体を励起させないように、前記青色発光素子と緑色蛍光体が配置されていることを特徴とする請求項１～請求項１０のいずれかに記載のＬＥＤデバイス。
【請求項１２】
請求項１～１１のいずれかに記載のＬＥＤデバイスをＣＣＤまたはＣＭＯＳカメラの補助光源として用いたデジタルカメラ。
【請求項１３】
請求項１～１１のいずれかに記載のＬＥＤデバイスをＣＣＤまたはＣＭＯＳカメラの補助光源として用いた携帯電話機器。
【請求項１４】
請求項１～１１のいずれかに記載のＬＥＤデバイスをバックライト光源として用いたＬＣＤ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、ＣＣＤ（Ｃｈａｒｇｅ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｄｅｖｉｃｅ：固体撮像素子）もしくはＣＭＯＳ（Ｃｏｍｐｌｅｍｅｎｔａｒｙ Ｍｅｔａｌ Ｏｘｉｄｅ Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ：相補性金属酸化膜半導体）カメラの補助光源、またはＬＣＤ（Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌ Ｄｉｓｐｌａｙ：液晶ディスプレイ）のバックライト光源などに用いられるＬＥＤ（Ｌｉｇｈｔ Ｅｍｉｔｔｉｎｇ Ｄｉｏｄｅ：発光ダイオード）デバイスに関し、より詳しくは発光素子と発光素子によって励起される蛍光体を組合わせた色再現性がよく明るい白色光が得られるＬＥＤデバイスに関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ＬＥＤを用いた白色発光デバイスとしては、４６０ｎｍ近辺の発光ピーク波長をもつ青色発光素子と、その青色発光素子により励起され黄色の蛍光を発光するＹＡＧ系蛍光体の組み合わせて、青色発光と黄色蛍光との混色発光により白色光を得る白色ＬＥＤデバイスがある（たとえば、特許文献１参照。）。
【０００３】
しかし、上記白色ＬＥＤデバイスは、青色発光とその補色である黄色の蛍光の組合わせによる擬似的な白色発光を行なうものであり、特に、赤色の色再現性に劣るという問題があった。
【０００４】
また、その他の白色ＬＥＤデバイスとしては、従来から、光の３原色である、赤色、緑色、青色の発光ピーク波長をもつＬＥＤを組み合わせてその混色で得られる白色ＬＥＤデバイスがある。
【０００５】
しかし、上記白色ＬＥＤデバイスにおいては、各々の発光素子の発光ピーク幅が狭く色再現性のよい明るい白色光を出すことが困難であった。
【０００６】
【特許文献１】
特開２００２－０６４２２０号公報
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、上記問題点を解決するため、色再現性がよく明るい白色光が得られるＬＥＤデバイスを提供することを目的とする。
【０００８】

【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するため、本発明にかかるＬＥＤデバイスは、少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、前記青色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子とを具備する。また、本発明にかかるＬＥＤデバイスは、少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、発光ピーク波長が３６０ｎｍ～４２０ｎｍである紫外・紫色発光素子と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子とを具備する。

【０００９】
【発明の実施の形態】
本発明にかかる一のＬＥＤデバイスは、図１を参照して、少なくとも発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子１１と、前記青色発光素子１１の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体１６と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子１３とを具備する。

【００１０】
図１を参照して、青色発光素子１１が導電性接着剤１４を介して端子電極２１ａに設置されボンディングワイヤ１５によって端子電極２１ｂに導通され、赤色発光素子１３が導電性接着剤１４を介して端子電極２３ａに設置されボンディングワイヤ１５によって端子電極２３ｂに導通されている。また、青色発光素子１１、赤色発光素子１３および緑色蛍光体１６が光透過性樹脂１８によって封入されている。ここで、端子電極２１ａ、２１ｂ、２３ａ、２３ｂは、反射ケース１９と一体成型されてＬＥＤデバイスの外形を形成している。

【００１１】
青色発光素子１１から出射された青色光は、光透過性樹脂１８に封入された緑色蛍光体１６を励起して緑色蛍光体１６から緑色の蛍光に変換されて、光透過性樹脂１８を透過して外部に進む。また、青色発光素子１１から出射され、緑色蛍光体１８を励起しなかった青色光も、光透過性樹脂１８を透過して外部に進む。さらに、赤色発光素子１３から出射された赤色光は、緑色蛍光体１８を励起することなく光透過性樹脂１８を透過して外部に進む。すなわち、青色発光素子１１からの青色光、緑色蛍光体１６からの緑色光、赤色発光素子１３からの赤色光の組合わせにより、色再現性のよい白色光が得られる。

【００１２】
なお、光透過性樹脂１８としては、本発明の目的に反さない限り特に制限はなく、熱硬化性のエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂またはポリプロピレン樹脂などを用いることができる。

【００１３】
本発明にかかる別のＬＥＤデバイスは、図２を参照して、少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子１１と、発光ピーク波長が３６０ｎｍ～４２０ｎｍである紫外・紫色発光素子１２と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子１２の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体１６と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子１３とを具備する。図２に示すＬＥＤデバイスは、図１に示すＬＥＤデバイスと同様に、青色発光素子１１からの青色光、緑色蛍光体１６からの緑色光、赤色発光素子１３からの赤色光の組合わせにより、色再現性のよい白色光が得られる。

【００１４】
図２に示すＬＥＤデバイスは、青色を発光させるための青色発光素子１１と緑色を発光させる緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２を用いている点で、青色発光素子１１のみで青色を発光するとともに、緑色蛍光体１６を励起して緑色をも発光させている図１に示すＬＥＤデバイスと異なる。ここで、緑色蛍光体１６として、紫外・紫色

発光素子１２でのみ励起され青色発光素子１１では励起されないような緑色蛍光体を用いると、青色発光素子１１の発光により青色光が、紫外・紫色発光素子１２の発光により励起された緑色蛍光体１６により緑色光が、赤色発光素子１３の発光により赤色光が、それぞれ独立に得られるため、各発光素子の発光量を調節することにより、任意の色の光を得ることができる。

【００１５】

なお、図２において、緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２に替えて、緑色蛍光体１６を励起するための青色発光素子（図示せず）を用いることもできる。この場合の緑色蛍光体は、青色発光素子で励起されるものを用いる。

【００１６】

本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスは、図３を参照して、少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子１１と、前記青色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体１６と、前記青色発光素子の発光により６００ｎｍ～６７０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する赤色蛍光体１７とを具備する。青色発光素子１１からの青色光、緑色蛍光体１６からの緑色光、赤色蛍光体１７からの赤色光の組合わせにより、色再現性のよい白色光が得られる。

【００１７】

本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスは、図４を参照して、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子１１と、発光ピーク波長が３６０ｎｍ～４２０ｎｍである紫外・紫色発光素子１２と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子１２の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体１６と、少なくとも前記紫外・紫色発光素子１２の発光により６００ｎｍ～６７０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する赤色蛍光体１７とを具備する。青色発光素子１１からの青色光、緑色蛍光体１６からの緑色光、赤色蛍光体１７からの赤色光の組合わせにより、色再現性のよい白色光が得られる。

【００１８】

なお、図４において、緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２に替えて、緑色蛍光体１６を励起するための青色発光素子（図示せず）を用いることもできる。この場合の緑色蛍光体は、青色発光素子で励起されるものを用いる。

【００１９】

本発明にかかるＬＥＤデバイスにおいては、赤色蛍光体は、本発明の目的に反しない限り特に制限はないが、母剤が$Sr_xCa_{1-x}S$（$0 \leqq x \leqq 1$）で賦活剤にＥｕを用いた蛍光体$Sr_xCa_{1-x}S$：Ｅｕを用いることが好ましい。かかる赤色蛍光体は、その蛍光の光度が大きいからである。

【００２０】

また、緑色蛍光体は、本発明の目的に反しない限り特に制限はないが、$SrGa_2S_4$：Ｅｕ、$RMg_2Al_{16}O_{27}$：Ｅｕ，Ｍｎ（Ｒは、ＳｒまたはＢａから選ばれる少なくとも１の元素）、$RMgAl_{10}O_{17}$：Ｅｕ，Ｍｎ（Ｒは、ＳｒまたはＢａから選ばれる少なくとも１の元素）、ＺｎＳ：Ｃｕ、$SrAl_2O_4$：Ｅｕ、$SrAl_2O_4$：Ｅｕ，Ｄｙ、ＺｎＯ：Ｚｎ、$Zn_2Ge_2O_4$：ＭｎおよびZn_2SiO_4：Ｍｎ、$Q_3MgSi_2O_8$：Ｅｕ，Ｍｎ（Ｑは、Ｓｒ、ＢａまたはＣａから選ばれる少なくとも少なくとも１の元素）からなる蛍光体群から選ばれる少なくとも１の蛍光体であることが好ましい。これらの緑色蛍光体は、その蛍光の光度が大きいからである。また、２以上の緑色蛍光体を用いることは、蛍光スペクトルの緑色領域がブロードとなり、より色再現性の高い白色光が得られる観点から好ましい。

【００２１】

また、緑色蛍光体の中に、少なくとも母剤がＳｒＧａＳで賦活剤にＥｕを用いた蛍光体ＳｒＧａＳ：Ｅｕが含まれていることは、その蛍光の強度が特に大きい点で好ましい。ＳｒＧａＳ：Ｅｕ蛍光体の代表例としては、$SrGa_2S_4$：Ｅｕなどが挙げられる。ここで、図５（ａ）に示すような紫外・紫色発光素子１２と緑色蛍光体１６から構成されるＬＥ

Ｄデバイスにおいて、紫外・紫色発光素子１２として紫色発光素子（ＧａＮ、発光ピーク波長：４０５ｎｍ）を用い、緑色蛍光体として$SrGa_2S_4$：Ｅｕを用いたＬＥＤデバイスの３５ｍＡ通電時における発光スペクトルを図５（ｂ）の実線に示す。比較のために、３５ｍＡ通電時における緑色発光素子（ＩｎＧａＮ、発光ピーク波長：５２５ｎｍ）の発光スペクトルを図５（ｂ）の破線に示す。このＬＥＤデバイスの軸上光度は２ｃｄであり、軸上光度が０．８ｃｄの緑色発光素子に比べて非常に明るい緑色光が得られる。また、このＬＥＤデバイスの緑色領域のスペクトル幅は、緑色発光素子のそれよりも著しく広く、青色発光素子および赤色発光素子との組合わせにより、色再現性の高い白色光が得られることがわかる。

【００２２】

また、緑色蛍光体の中に、少なくとも母剤がＳｒＡｌＯで賦活剤にＥｕを用いた蛍光体ＳｒＡｌＯ：Ｅｕを含まれていることは、その蛍光の強度が大きい点で好ましい。ＳｒＡｌＯ：Ｅｕ蛍光体の代表例としては、$SrAl_2O_4$：Ｅｕなどが挙げられる。ここで、蛍光体$SrAl_2O_4$：Ｅｕは、発光ピーク波長が３６０～４２０ｎｍの紫外・紫色発光素子により励起されるが、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍの青色発光素子ではほとんど励起されないため、たとえば、図２に示すＬＥＤデバイスにおいて、緑色蛍光体として$SrAl_2O_4$：Ｅｕのみを用いると、青色発光素子の発光により青色光が、紫外・紫色発光素子の発光により励起された緑色蛍光体から緑色光が、赤色発光素子の発光により赤色光が、それぞれ独立に得られるため、各発光素子の発光量を調節することにより、任意の色の光を得ることができる。

【００２３】

なお、上記において、ＳｒＧａＳ、ＳｒＡｌＯなどのように元素数を示す添え数字を省略したものは、それらの元素から構成される化合物全体の総称であり、それらの化合物における代表的な化合物として、それぞれ$SrGa_2S_4$、$SrAl_2O_4$などが含まれる。

【００２４】

また、蛍光体（緑色蛍光体、赤色蛍光体のいずれをも含む）は、光透過性で、かつ屈折率ｎがｎ＞１であることが好ましい。光透過性により発光素子からの発光が蛍光体に反射されることが無く、屈折率ｎをｎ＞１とすることにより発光素子からの発光が効率よく蛍光体に集められる。また、上記蛍光体は、耐熱性、耐水性および光透過性を有するコーティング剤でコーティングされていることが好ましい。蛍光体、特に、緑色蛍光体$SrGa_2S_4$：Ｅｕなどの硫化物は水分を吸収して失活しやすいので、上記処理が好ましい。ここで、蛍光体を耐熱性、耐水性および光透過性を有するコーティング剤でコーティングするとは、前記蛍光体を耐熱性、耐水性および光透過性を有する材料によってマイクロカプセル化、または被覆することをいう。たとえば、シラザン処理、ホウケイ酸塩などのガラス材料で被覆処理することをいう。ここで、シラザン処理とは、Ｓｉ－Ｎ結合を有するシラザン、たとえば、ペルヒドロポリシラザンを溶媒に溶かして蛍光体表面に付着させた後、大気中で硬化または焼成することにより、蛍光体の表面を被覆することを意味する。

【００２５】

蛍光体の粒径は、２０μｍ以下であることが好ましい。蛍光体の光透過性が損なわれず、また、比表面積が大きくなるため蛍光体の蛍光効率が向上する。

【００２６】

また、本発明にかかるＬＥＤデバイスにおいて、青色発光源とする青色発光素子が緑色蛍光体を励起させないように、前記青色発光素子と緑色蛍光体を配置することができる。ＬＥＤデバイスにおける青色発光源とする青色発光素子と緑色蛍光体の配置は、前記青色発光素子が緑色蛍光体を励起させないようにされていれば特に制限はないが、たとえば、図６～図８に示すように配置することができる。

【００２７】

図６に示すＬＥＤデバイスにおいては、緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２の周囲のみに緑色蛍光体１６を局在化させて、紫外・紫色発光素子１２および緑色蛍光体１６を、青色発光源とする青色発光素子１１および赤色発光源とする赤色発光素

子１３が設置されている平面より低い空間内に閉じ込めることにより、青色発光源とする青色発光素子１１からの発光が、緑色蛍光体１６に当たらないようにされている。

【００２８】

図７に示すＬＥＤデバイスにおいては、緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２の周囲のみに緑色蛍光体１６を局在化させるとともに、青色発光源とする青色発光素子１１をシリコンベース３１の上に電極バンプ３２を介して設置することにより、前記青色発光素子１１を、紫外・紫色発光素子１２、緑色蛍光体１６および赤色発光源とする赤色発光素子１３が設置されている平面より高く配置することにより、青色発光源とする青色発光素子１１からの発光が、緑色蛍光体１６に当たらないようにされている。

【００２９】

また、図８に示すように、同一平面上であっても、一直線上に青色発光源とする青色発光素子１１、赤色発光源とする赤色発光素子１３、緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２および緑色蛍光体１６を配置することにより、青色発光源とする青色発光素子１１からの発光が、緑色蛍光体１６に当たらないようにすることもできる。

【００３０】

また、図６～図８において、緑色蛍光体１６を励起するための紫外・紫色発光素子１２に替えて、緑色蛍光体１６を励起するための青色発光素子（図示せず）を用いることも可能である。

【００３１】

上記のように、青色発光源とする青色発光素子が緑色蛍光体を励起させないように前記青色発光素子と緑色蛍光体が配置することにより、青色発光素子の発光により青色光が、紫外・紫色発光素子または青色発光素子の発光により励起された緑色蛍光体により緑色光が、赤色発光素子の発光により赤色光が、それぞれ独立に得られるため、各発光素子の発光量を調節することにより、任意の色の光を得ることができる。

【００３２】

なお、上記の本発明にかかるＬＥＤデバイスの実施形態においては、主として、発光素子を電極がＰ／Ｎ上下対向配置されている発光素子で示したが、図９に示すような上面２電極構造（図９の左側図）またはフリップチップ構造（図９の右側図）などの電極構造をとる発光素子も用いることができる。また、蛍光体を光透過性樹脂に混練したが、発光素子面に直接塗布しても同様の効果が得られる。

【００３３】

本発明にかかるデジタルカメラは、上記の本発明にかかるＬＥＤデバイスをＣＣＤまたはＣＭＯＳカメラの補助光源として用いたものである。かかるＬＥＤデバイスにおいては、上記のように色再現性に優れた明るい白色光が得られるため、これをＣＣＤまたはＣＭＯＳカメラの補助光源として用いたデジタルカメラは、色再現性のよい明るい画像が得られる。

【００３４】

本発明にかかる携帯電話機器は、上記の本発明にかかるＬＥＤデバイスをＣＣＤまたはＣＭＯＳカメラの補助光源として用いたものである。かかるＬＥＤデバイスにおいては、上記のように色再現性に優れた明るい白色光が得られるため、これをＣＣＤまたはＣＭＯＳカメラの補助光源として用いた携帯電話機器の表示装置においては、色再現性のよい明るい画像が得られる。さらに、各発光素子の発光量の調整により任意の色が得られるため、補助光源の白色以外にも、たとえば着信モードの表示などの機能を付加させることができる。

【００３５】

本発明にかかるＬＣＤ表示装置は、上記の本発明にかかるＬＥＤデバイスをバックライト光源として用いたものである。かかるＬＥＤデバイスにおいては、上記のように色再現性に優れた明るい白色光が得られるため、これをバックライト光源として用いたＬＣＤ表示装置おいては、色再現性のよい明るい画像が得られる。

【００３６】

なお、上記図１～図８においては、緑色蛍光体１６を六角形で、赤色蛍光体１７を三角形で表記したが、これらは両者の区別を明確にするためであり、実際の形状を表しているものではない。実際はいずれの蛍光体も、大部分が球形に近い粉状体となっている。

【００３７】

【実施例】

以下、本発明にかかるＬＥＤデバイスについて、実施例に基づき具体的に説明する。

【００３８】

（実施例１）

図１において、青色発光素子１１には発光ピーク波長が４６０ｎｍのＳｉＣをサブストレートとしたＩｎＧａＮに電極がＰ／Ｎ上下対向配置されているものを用い、赤色発光素子１３には発光ピーク波長が６２４ｎｍのＡｌＧａＩｎＰに電極がＰ／Ｎ上下対向配置されているものを用い、緑色蛍光体１６には平均粒径が８μｍの$SrGa_2S_4$：Ｅｕを用いた。また、端子電極２１ａ，２１ｂ，２３ａ，２３ｂはＣｕ合金製であり表面にＡｇめっきを施し、ワイヤボンデイング性を向上させている。導電性接着剤１４にはＡｇペーストを用い、ボンディングワイヤ１５にはＡｕワイヤを用いた。光透過性樹脂１８には熱硬化性のエポキシ樹脂（比重：１．２）を用いた。

【００３９】

図１に示すＬＥＤデバイスは、以下の手順で作製した。まず、反射ケース１９のカップ内であって端子電極２１ａ、２３ａの所定部分に、それぞれ青色発光素子１１、赤色発光素子１３のｎ電極を、導電性接着剤１４を用いて接着した。次に、ボンディングワイヤ１５を用いて青色発光素子１１、赤色発光素子１３のｐ電極をそれぞれ端子電極２１ｂ，２３ｂと配線した。液状の光透過性樹脂１ｇに対して緑色蛍光体$SrGa_2S_4$：Ｅｕを０．０５ｇ混練し、反射ケース１９に注入した。ここで、図１（ｂ）を参照して、注入された光透過性樹脂１８の表面部の直径Ｌ１は３．８１ｍｍ、底面部の直径Ｌ２は２．６ｍｍ、高さＨは１．０ｍｍであった。さらに、光透過性樹脂１８の硬化後、端子電極２１ａ，２１ｂ，２３ａ，２３ｂの反射ケースの外側部分をはんだめっきして、ＬＥＤデバイスを完成させた。

【００４０】

このＬＥＤデバイスにおいて、赤色発光素子１３のみを３５ｍＡで駆動すると軸上光度１．１ｃｄの赤色光が得られ、青色発光素子１１のみを３５ｍＡで駆動すると緑色蛍光体１６による緑色蛍光とあわせて軸上光度１．２５ｃｄの青緑光が得られ、両方の発光素子を３５ｍＡで駆動すると軸上光度２．３５ｃｄ、ＣＩＥ色度（０．４５，０．３７）の白色光が得られた。

【００４１】

（比較例１）

実施例１において、緑色蛍光体と赤色発光素子に替えて従来のＹＡＧ系蛍光体を用いて、青色発光素子とＹＡＧ系蛍光体から構成される従来のＬＥＤデバイスを作製し、青色発光素子を３５ｍＡで駆動させると、青色発光素子により励起されたＹＡＧ系蛍光体からの黄色光と青色発光素子からの青色光により、軸上光度０．７ｃｄ、ＣＩＥ色度（０．３２，０．３１）の白色光が得られた。このＬＥＤデバイスの発光スペクトルを図１０に示す。

【００４２】

（比較例２）

青色発光素子、赤色発光素子および緑色発光素子から構成される従来のＬＥＤデバイスを作製した。ここで、青色発光素子および赤色発光素子には実施例１と同じ発光素子を用い、緑色発光素子には発光ピーク波長が５２５ｎｍのＩｎＧａＮに電極がＰ／Ｎ上下対向配置されているものを用いた。青色発光素子のみを３５ｍＡで駆動させると軸上光度０．３４ｃｄの青色光が得られ、赤色発光素子のみを３５ｍＡで駆動させると軸上光度１．１ｃｄの赤色光が得られ、緑色発光素子のみを３５ｍＡで駆動させると、軸上光度１．１ｃｄの緑色光が得られた。すべての発光素子を３５ｍＡで駆動させると、軸上光度２．６ｃｄ、ＣＩＥ色度（０．３２，０，２８）の白色光が得られた。このＬＥＤデバイスの発光ス

ペクトルを図１１に示す。

【００４３】

（実施例２）

図２において、紫外・紫色発光素子１２には、発光ピーク波長が４０５ｎｍのＧａＮに電極がＰ／Ｎ上下対向配置されているものを用いた。また、赤色発光素子１３、緑色蛍光体１６、端子電極２１ａ，２１ｂ，２２ａ，２２ｂ，２３ａ，２３ｂ、導電性接着剤１４、ボンディングワイヤ１５および光透過性樹脂１８は、実施例１と同様のものを用いた。実施例１と同様の手順によりＬＥＤデバイスを作製した。

【００４４】

このＬＥＤデバイスにおいて、赤色発光素子１３のみを３５ｍＡで駆動すると軸上光度１．１ｃｄの赤色光が得られ、青色発光素子１１のみを３５ｍＡで駆動すると緑色蛍光体１６による緑色蛍光とあわせて軸上光度１．１ｃｄの青緑色光が得られ、紫外・紫色発光素子１２のみを３５ｍＡで駆動すると緑色蛍光体１６による軸上光度２．０ｃｄの緑色光が得られ、すべての発光素子を３５ｍＡで駆動すると軸上光度４．２ｃｄ、ＣＩＥ色度（０．４０，０．４６）の緑色を帯びた白色光が得られた。このＬＥＤデバイスの発光スペクトルを図１２に示す。

【００４５】

（実施例３）

緑色蛍光体１６として、$SrGa_2S_4$：Ｅｕに替えて$SrAl_2O_4$：Ｅｕを用い、光透過性樹脂１ｇに対して緑色蛍光体０．１ｇを混練した以外は、実施例２と同様にしてＬＥＤデバイスを作製した。

【００４６】

このＬＥＤデバイスにおいて、赤色発光素子のみを３５ｍＡで駆動すると軸上光度１．１ｃｄの赤色光が得られ、１個の青色発光素子のみを３５ｍＡで駆動すると緑色蛍光体をほとんど励起せずに軸上光度０．５ｃｄの青色光が得られ、紫外・紫色発光素子１２のみを３５ｍＡで駆動すると緑色蛍光体１６による軸上光度１．４ｃｄの緑色光が得られ、すべての発光素子を３５ｍＡで駆動すると軸上光度３．０ｃｄ、ＣＩＥ色度（０．３７，０．３１）の白色光が得られた。このＬＥＤデバイスの発光スペクトルを図１３に示す。

【００４７】

（実施例４）

図２において、紫外・紫色発光素子１２に替えて青色発光素子（図示せず）を用いて、２個の青色発光素子と１個の赤色発光素子と緑色蛍光体から構成されるＬＥＤデバイスを作製した。本実施例では、緑色蛍光体として$SrGa_2S_4$：Ｅｕを用いる。

【００４８】

このＬＥＤデバイスにおいて、赤色発光素子１３のみを３５ｍＡで駆動すると軸上光度１．１ｃｄの赤色光が、青色発光素子１１のみを３５ｍＡで駆動すると緑色蛍光体１６による緑色蛍光とあわせて軸上光度１．２５ｃｄの青緑光が得られ、すべての発光素子を３５ｍＡで駆動すると軸上光度３．６ｃｄ、ＣＩＥ色度（０．３８，０．３９）の白色光が得られた。このＬＥＤデバイスの発光スペクトルを図１４に示す。

【００４９】

（実施例５）

図３に示すように、青色発光素子１１、緑色蛍光体１６として$SrGa_2S_4$：Ｅｕ、および赤色蛍光体１７としてＳｒＣａＳ：Ｅｕから構成されるＬＥＤデバイスを作製した。発光素子として青色発光素子１６のみを端子電極２１ａに固定しボンディングワイヤ１５によって端子電極２１ｂに接続したこと、緑色蛍光体１６とともに赤色蛍光体１７を光透過性樹脂１８の中に混練したこと以外は、実施例１と同様にしてＬＥＤデバイスを作製した。ここで、光透過性樹脂１ｇに対して緑色蛍光体は０．０２ｇ混練し、赤色蛍光体は０．０３ｇ混練した。得られたＬＥＤデバイスの発光スペクトルを図１５に示す。

【００５０】

発光素子を３つ有するものに関して比較すると、実施例２～実施例４におけるＬＥＤデバ

イスの軸上光度はそれぞれ４．２ｃｄ、３．０ｃｄ、３．６ｃｄであり、比較例２におけるＬＥＤデバイスの軸上光度２．６より大きくなった。また、それぞれのＬＥＤデバイスの発光スペクトルを比較すると、比較例２におけるＬＥＤデバイスの発光スペクトル（図１１）に比べて、実施形２～実施例４におけるＬＥＤデバイスの発光スペクトル（図１２～図１４）は、いずれも緑色領域（５００ｎｍ～５８０ｎｍ）のスペクトル幅が広がっており、色再現性が向上していた。これは、青色発光体、緑色発光体および赤色発光体から構成される従来のＬＥＤデバイスに替えて、緑色発光体の替りに緑色蛍光体を用いて図１または図２の構成のＬＥＤデバイスを用いたことによるものである。

【００５１】

また、発光素子を１つ有するものに関して比較すると、比較例１におけるＬＥＤデバイスの発光スペクトル（図１０）に比べて、実施例５におけるＬＥＤデバイスの発光スペクトル（図１５）は、青色光、緑色光および赤色光がバランスよく含まれており色再現性が向上するとともに、ＣＣＤなどの感度特性、ＬＣＤ表示装置のカラーフィルタ特性によりよく合致している。これは、青色発光体とＹＡＧ系蛍光体から構成される従来のＬＥＤデバイスに替えて、ＹＡＧ系蛍光体の替りに緑色蛍光体および赤色蛍光体を用いて図３の構成のＬＥＤデバイスを用いたことによるものである。

【００５２】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明でなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【００５３】

【発明の効果】

上記のように、本発明によれば、少なくとも、発光ピーク波長が４２０ｎｍ～４８０ｎｍである青色発光素子と、前記青色発光素子の発光により５００ｎｍ～５８０ｎｍの範囲で蛍光スペクトルを有する緑色蛍光体と、発光ピーク波長が６００ｎｍ～６７０ｎｍである赤色発光素子とを具備することにより、色再現性がよく明るい白色光が得られるＬＥＤデバイスを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】（ａ）は本発明にかかる一のＬＥＤデバイスの平面概略図であり、（ｂ）は前記ＬＥＤデバイスの要部断面概略図である。

【図２】（ａ）は本発明にかかる別のＬＥＤデバイスの平面概略図であり、（ｂ）は前記ＬＥＤデバイスの要部断面概略図である。

【図３】（ａ）は本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスの平面概略図であり、（ｂ）は前記ＬＥＤデバイスの要部断面概略図である。

【図４】（ａ）は本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスの平面概略図であり、（ｂ）は前記ＬＥＤデバイスの要部断面概略図である。

【図５】紫色発光素子により励起された緑色蛍光体および緑色発光素子の発光スペクトルを示す図である。

【図６】（ａ）は本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスの平面概略図であり、（ｂ）は前記ＬＥＤデバイスの要部断面概略図である。

【図７】（ａ）は本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスの平面概略図であり、（ｂ）は前記ＬＥＤデバイスの要部断面概略図である。

【図８】本発明にかかるＬＥＤデバイスにおいて、青色発光素子および緑色蛍光体の配置を説明する図である。

【図９】発光素子における電極の配置を説明する図である。

【図１０】青色発光素子およびＹＡＧ系蛍光体から構成される従来のＬＥＤデバイスについての発光スペクトルを示す図である。

【図１１】青色発光素子、緑色発光素子および赤色発光素子から構成される従来のＬＥＤデバイスについての発光スペクトルを示す図である。

【図１２】本発明にかかる一のＬＥＤデバイスについての発光スペクトルを示す図である。

【図１３】本発明にかかる別のＬＥＤデバイスについての発光スペクトルを示す図である。

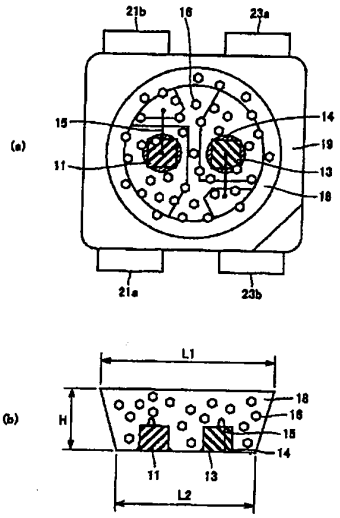
【図１４】本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスについての発光スペクトルを示す図である。

【図１５】本発明にかかるさらに別のＬＥＤデバイスについての発光スペクトルを示す図である。

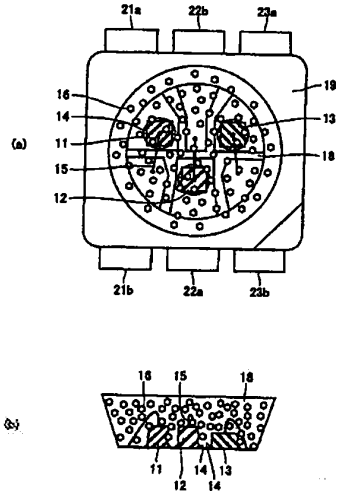
【符号の説明】

１１　青色発光素子、１２　紫外・紫色発光素子、１３　赤色発光素子、１４導電性接着剤、１５，４５　ボンディングワイヤ、１６　緑色蛍光体、１７　赤色蛍光体、１８　透過性樹脂、１９　反射ケース、２１ａ，２１ｂ，２２ａ，２２ｂ，２３ａ，２３ｂ　端子電極、３１　シリコンベース、３２，４２電極バンプ、４１　発光素子。

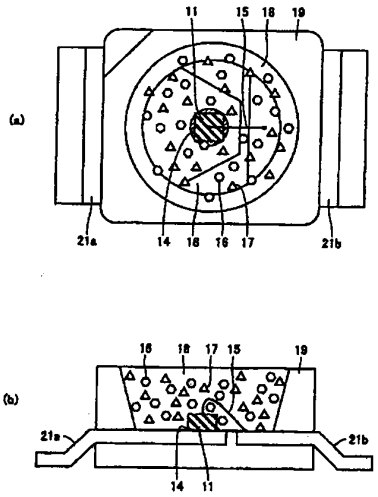
【図１】



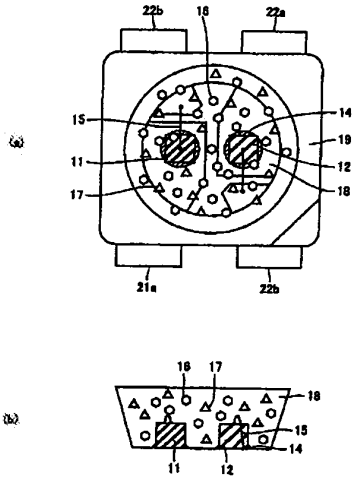
【図２】



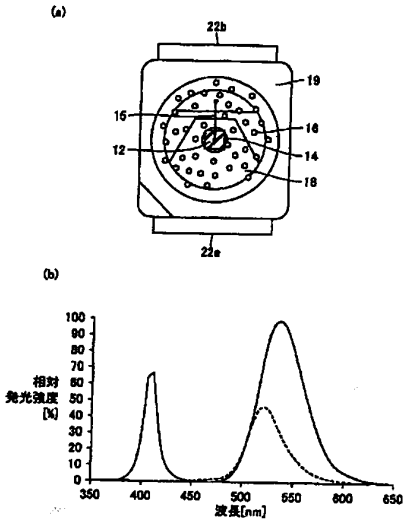
【図３】


(a)
11
15
18
19
21a
14
18
16
17
21b
(b)
16
18
17
15
19
21a
21b
14
11

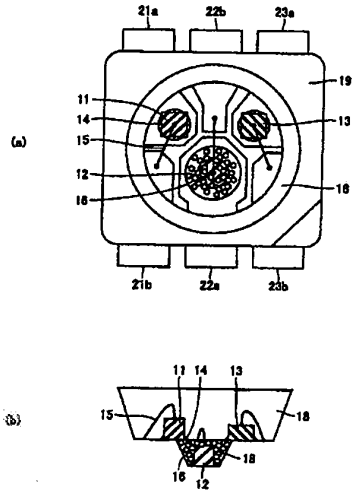
【図４】


22b
16
22a
(a)
15
14
19
11
12
17
18
21a
22b
(b)
16
17
18
15
14
11
12

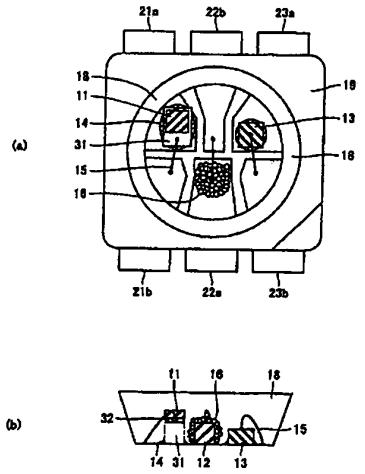
【図５】


(a)
22b
19
16
16
12
14
18
22a
(b)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
相対
発光強度
[%]
350
400
450
500
550
600
650
波長[nm]

【図６】

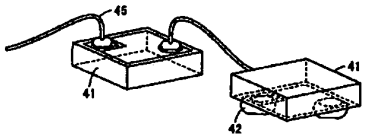

21a
22b
23a
19
(a)
11
14
15
12
16
13
16
21b
22a
23b
(b)
11
14
13
15
18
18
16
12

【図７】

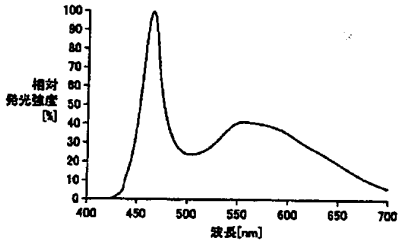


【図８】

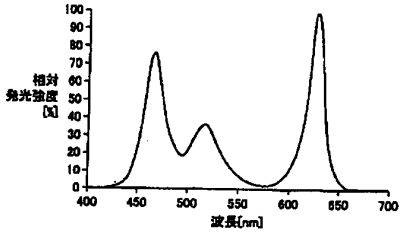
【図９】



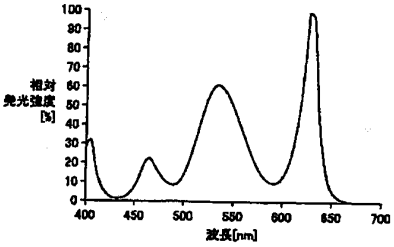
【図１０】



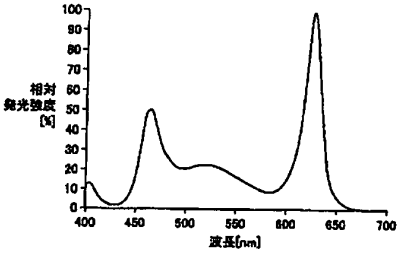
【図１１】



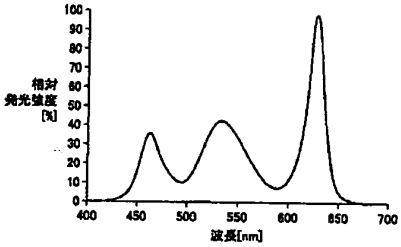
【図１２】



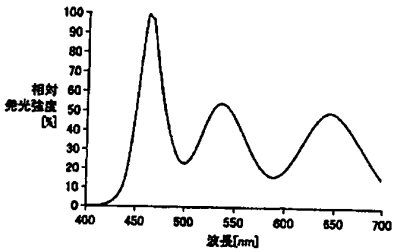
【図１３】



【図１４】



【図１５】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C09K 11/62	C09K 11/62	CPM	
C09K 11/64	C09K 11/64	CPB	
C09K 11/66	C09K 11/66	CPT	
G02F 1/13357	G02F 1/13357		
H04N 5/225	H04N 5/225	F	
// H04N 101:00	H04N 101:00		

(72)発明者 尾本 雅俊
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 シャープ株式会社内
(72)発明者 増田 昌嗣
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 シャープ株式会社内
(72)発明者 北野 雅陽
大阪府大阪市阿倍野区長池町２２番２２号 シャープ株式会社内

Ｆターム(参考) 2H091 FA23Z FA45Z LA15 LA16
4H001 CA04 CA05 XA08 XA12 XA13 XA14 XA16 XA20 XA30 XA31
XA32 XA38 XA56 YA25 YA29 YA63 YA66
5C022 AA13 AB15 AC69
5F041 AA12 DA43 DA44 DA45 DB09 EE25 FF11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-019997
(43)Date of publication of application : 20.01.2005

(51)Int.Cl. H01L 33/00
C09K 11/08
C09K 11/56
C09K 11/66

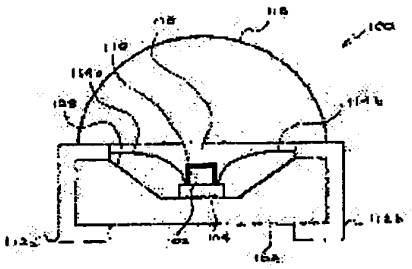
(21)Application number : 2004-184395
(22)Date of filing : 23.06.2004

(71)Applicant : AGILENT TECHNOL INC
(72)Inventor : BAROKY TAJUL AROSH
CHUA BEE YIN

(30)Priority
Priority number : 2003 609160 Priority date : 27.06.2003 Priority country : US

(54) WHITE LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an economical white light emitting device having a long life and a high power efficiency.
SOLUTION: The light emitting device (100) includes a cyan light LED (light emitting device) (102), and a phosphor composition disposed such that it receives light from the cyan light emitting device LED (102), wherein the phosphor composite (110) absorbs the light from the cyan light emitting device (102) and emits red light.



(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2005-19997
(P2005-19997A)
(43)公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl.⁷	F I		テーマコード（参考）
H01L 33/00	H01L 33/00	N	4H001
C09K 11/08	C09K 11/08	J	5F041
C09K 11/56	C09K 11/56	CPC	
C09K 11/66	C09K 11/66	CPT	

審査請求 未請求 請求項の数 16 OL （全 12 頁）

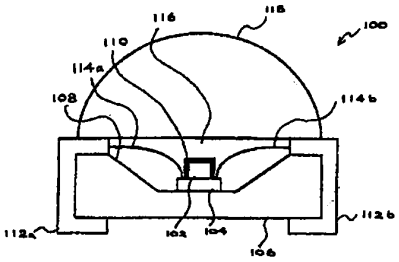
(21) 出願番号 特願2004-184395 (P2004-184395)
(22) 出願日 平成16年6月23日 (2004.6.23)
(31) 優先権主張番号 609160
(32) 優先日 平成15年6月27日 (2003.6.27)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(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 タジュル・アロッシュ・バロキー
マレイシア ペナン アイランド・パーク ティンカット・ベシ3

最終頁に続く

(54)【発明の名称】白色発光デバイス

(57)【要約】
【課題】長寿命で電力効率が高く、経済的な白色発光デバイスを提供する。
【解決手段】シアン色光ＬＥＤ（１０２）と、シアン色光ＬＥＤ（１０２）からの光を受光するように配置された蛍光体組成物を含む発光デバイス（１００）であって、蛍光体組成物（１１０）が、シアン色光ＬＥＤ（１０２）からの光を吸収し、赤色光を発光することが可能な発光デバイス。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
シアン色光ＬＥＤと、該シアン色光ＬＥＤからの光を受光するように配置された蛍光体組成物を含む発光デバイスであって、前記蛍光体組成物が、前記シアン色光ＬＥＤからの光を吸収し、赤色光を発光することができることを特徴とする発光デバイス。
【請求項２】
前記発光デバイスは、白色光発光デバイスであることを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項３】
前記蛍光体組成物は、約６００から約６５０ｎｍの範囲の波長を有する光を発光することを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項４】
前記蛍光体組成物は、前記シアン色光ＬＥＤの表面に配置されたコンフォーマルコーティングであることを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項５】
前記コンフォーマルコーティングは、約１５μｍから約１５０μｍの範囲の厚さであることを特徴とする、請求項４に記載の発光デバイス。
【請求項６】
前記シアン色光ＬＥＤは、基板内に形成された凹部内に配置され、前記蛍光体組成物が、前記基板の表面に配置され、該表面が反射面であることを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項７】
前記蛍光体組成物は、蛍光体粒子が内部に懸濁している透明なポリマーマトリックスを含み、該ポリマーマトリックスが、前記シアン色光ＬＥＤの周囲の前記凹部内に配置されることを特徴とする、請求項６に記載の発光デバイス。
【請求項８】
前記蛍光体組成物は、前記シアン色光ＬＥＤに隣接して配置されたレンズの表面に配置されることを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項９】
前記蛍光体組成物は、蛍光体粒子が内部に懸濁している透明なポリマーマトリックスを含み、該ポリマーマトリックスがレンズを構成し、前記ポリマーマトリックスが前記シアン色光ＬＥＤからの光を受光し、前記発光デバイスからの光を方向付けるように配置されることを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項１０】
前記蛍光体組成物は、$SrS:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、Mn^{2+}、$(Zn、Cd)S:Ag^{+}$、$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$および$ZnS:Mn^{2+}$から選択される材料を含むことを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項１１】
前記蛍光体組成物は、$SrS:Eu^{2+}$および$CaS:Eu^{2+}$から選択される材料を含むことを特徴とする、請求項１０に記載の発光デバイス。
【請求項１２】
前記蛍光体組成物は、$CaS:Eu^{2+}$、Mn^{2+}および$(Zn、Cd)S:Ag^{+}$から選択される材料を含むことを特徴とする、請求項１０に記載の発光デバイス。
【請求項１３】
前記蛍光体組成物は、$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$および$ZnS:Mn^{2+}$から選択される材料を含むことを特徴とする、請求項１０に記載の発光デバイス。
【請求項１４】
前記蛍光体組成物は、約６２０ｎｍから約６５０ｎｍの範囲のピーク発光波長を有することを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。
【請求項１５】

前記蛍光体組成物は、約６００ｎｍから約６２５ｎｍの範囲のピーク発光波長を有することを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。

【請求項１６】

前記蛍光体組成物は、約１３μｍから約２０μｍの範囲の平均粒径を有する蛍光体粒子を含むことを特徴とする、請求項１に記載の発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、一般に発光デバイスに関し、特に、蛍光体層を有し、白色光源およびその他の用途として有用な発光ダイオードに関する。

【背景技術】

【０００２】

従来の白色光源としては、白熱灯および蛍光灯などのデバイスが挙げられる。こうしたデバイスは、特にサイズ、電力消費量および限られた動作寿命を含むいくつかの望ましくない特性を有する。特性が改善された別の白色光源が望まれる。

【０００３】

半導体デバイスは、電力効率および費用効率が高い白色光源を発見することを目的にして、代替白色光源として研究されてきた。発光ダイオード（ＬＥＤ）は小型であり、透明色の光を高効率で発光する。ＬＥＤは、固体素子であるため、動作寿命が長く、初期駆動特性が良好であり、良好な耐振動性を示し、反復的なＯＮ／ＯＦＦ動作に耐える。したがって、ＬＥＤは、各種指標および各種光源などの用途に広く使用されて来た。ＬＥＤは、多くの用途において、電力消費量が少ない適切な光源を提供することができる。

【０００４】

従来のＬＥＤは、一般に、狭い発光スペクトルを有するため（単色光を生成する）、白色光を提供するのに必要な広い発光スペクトルを持たない。最近、白色光を提供するために、赤色、緑色および青色（Ｒ、ＧおよびＢ）の３つの光の成分を提供するＬＥＤの組合せを使用するデバイスが使用されていた。これらの発光ダイオードを使用する大型スクリーンのＬＥＤディスプレイは、既に使用されていた。ＬＥＤが発光する光を散乱および混合するための方策は、こうしたデバイスの光の発光に望ましい色調、輝度およびその他の要素の白色光を生成するために、こうしたデバイスでは重要になった。また、３つのダイオード（Ｒ、ＧおよびＢ）を組み合わせて白色光を提供するには、単一ダイオードよりも大きいパッケージが必要である。最近開発されたデバイスは、単一の半導体チップ上に複数の光生成活性領域を含み、複数の活性領域の各々は、活性領域の組合せが、白色光を発光する可視スペクトルをカバーするように、別個の波長領域で発光する。

【０００５】

白色光を生成するためのもう1つの代表的な方法は、ＵＶまたは青色発光ダイオード（ＬＥＤ）を、ＬＥＤ発光を比較的長波長の光にダウンコンバートする（即ち、長波長側へ波長変換する）発光性材料（蛍光体など）に結合する。こうしたデバイスでは、発光ダイオードの活性領域からのＵＶまたは青色発光は、ＬＥＤが発光する光を受光するように配置された蛍光体組成物を活性化（励起）する。その結果、励起された蛍光体組成物は、比較的長波長で光を発光する。最終的な結果は、可視スペクトル上で複数の波長を有する光を発光する発光デバイスである。可視スペクトル上の異なる波長の適切な組合せは、人の眼では白色光として感知することができる。蛍光体の組成物は、一般に、発光する光のカラーバランスを変更するように調節される。場合によっては、蛍光体組成物は、各々の蛍光体が異なる波長で発光する１つ以上の蛍光体を含む。

【０００６】

たとえば、特許文献１および２には、反射カップ内に配置された青色ＬＥＤが蛍光体組成物により囲まれた発光デバイスが開示されている。青色ＬＥＤは、一部が蛍光体組成物中の蛍光体を励起する青色光を発光する。蛍光体は、励起後に赤色光および緑色光を発光

するように選択される。このデバイスは、一般に、青色光（ＬＥＤからの吸収されない発光）、赤色光および緑色光（蛍光体から）の組合せを発光する。光の波長の組合せは、人の眼では白色として感知することができる。蛍光体は、一般に、デバイスの寿命期間にわたって老化し、ＬＥＤの発光がより長波長に変換される効率を変化させる。したがって、デバイスが出力する光の特性は、特に複数の蛍光体を使用する場合、デバイスの寿命時間にわたって変化する。

【０００７】

また、後述のように、特許文献３には、電気泳動プロセスを利用した、ＬＥＤの製造プロセスについて記載される。更に、特許文献４、５には、結合剤材料、透明ポリマー、および蛍光体について記載される。

【特許文献１】米国特許第５，８１３，７５３号

【特許文献２】米国特許第５，９９８，９２５号

【特許文献３】米国特許出願公開　２００２－１８７５７１号

【特許文献４】米国特許第６，１８０，０２９号

【特許文献５】ＷＩＰＯ公報番号００／３３３９０号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

したがって、比較的小型で軽量であり、長時間の有効動作寿命を有し、電力効率が高く、経済的な白色発光デバイスが望まれる。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明は、先行技術における上記の問題に対処し、望ましい電力消費特性を有する新規な白色発光デバイスを提供する。

【００１０】

本発明は、ＬＥＤと、ＬＥＤからの光を受光するように配置された蛍光体組成物とを有する発光デバイスを提供する。ＬＥＤは、一般に４９０ｎｍ～５３０ｎｍの範囲のシアン色光（即ち、青緑色光）を発光するように構成される。蛍光体組成物は、ＬＥＤからのシアン色光を吸収して、一般に５９０ｎｍ～６５０ｎｍの範囲の赤色光および／または赤－オレンジ色光を発光するように構成される。蛍光体組成物は、一般に、蛍光体粒子と、蛍光体粒子を蛍光体支持表面に固定する結合材とを含む。

【００１１】

本発明のその他の目的、利点および新規な特徴は、以下の説明および実施例に部分的に記載されており、当業者にとっては、以下の明細書の説明から明白になり、本発明の実践により理解されるであろう。本発明の目的および利点は、添付の請求の範囲に特に記載された器具、組合せ、組成物および方法により実現および達成することができる。

【００１２】

即ち、本発明は、シアン色光ＬＥＤと、該シアン色光ＬＥＤからの光を受光するように配置された蛍光体組成物を含む発光デバイスであって、前記蛍光体組成物が、前記シアン色光ＬＥＤからの光を吸収し、赤色光を発光することができるよう構成された発光デバイスを提供する。

【００１３】

好ましくは、発光デバイスは、白色光発光デバイスとされる。

【００１４】

好ましくは、蛍光体組成物は、約６００から約６５０ｎｍの範囲の波長を有する光を発光する。

【００１５】

好ましくは、蛍光体組成物は、シアン色光ＬＥＤの表面に配置されたコンフォーマルコーティングとされる。

【００１６】

好ましくは、コンフォーマルコーティングは、約１５μｍから約１５０μｍの範囲の厚さとされる。

【００１７】

好ましくは、シアン色光ＬＥＤは、基板内に形成された凹部内に配置され、蛍光体組成物が基板の表面に配置され、当該表面が反射面とされる。

【００１８】

好ましくは、蛍光体組成物は、蛍光体粒子が内部に懸濁している透明なポリマーマトリックスを含み、当該ポリマーマトリックスがシアン色光ＬＥＤの周囲の凹部内に配置される。

【００１９】

好ましくは、蛍光体組成物は、シアン色光ＬＥＤに隣接して配置されたレンズの表面に配置される。

【００２０】

好ましくは、蛍光体組成物は、蛍光体粒子が内部に懸濁している透明なポリマーマトリックスを含み、当該ポリマーマトリックスがレンズを構成し、ポリマーマトリックスがシアン色光ＬＥＤからの光を受光して、発光デバイスからの光を方向付けるように配置される。

【００２１】

好ましくは、蛍光体組成物は、$SrS:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、Mn^{2+}、$(Zn、Cd)S:Ag^{+}$、$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$および$ZnS:Mn^{2+}$から選択される材料を含む。

【００２２】

好ましくは、蛍光体組成物は、$SrS:Eu^{2+}$および$CaS:Eu^{2+}$から選択される材料を含む。

【００２３】

好ましくは、蛍光体組成物は、$CaS:Eu^{2+}$、Mn^{2+}および$(Zn、Cd)S:Ag^{+}$から選択される材料を含む。

【００２４】

好ましくは、蛍光体組成物は、$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$および$ZnS:Mn^{2+}$から選択される材料を含む。

【００２５】

好ましくは、蛍光体組成物は、約６２０ｎｍから約６５０ｎｍの範囲のピーク発光波長を有する。

【００２６】

好ましくは、蛍光体組成物は、約６００ｎｍから約６２５ｎｍの範囲のピーク発光波長を有する。

【００２７】

好ましくは、蛍光体組成物は、約１３から約２０μｍの範囲の平均粒径を有する蛍光体粒子を含む。

【００２８】

本発明の上記およびその他の特徴は、本明細書の方法の代表的な実施態様に関する説明、および本発明の方法を実施するための具体的な装置の開示事項を図面に関連して読むと理解されるであろう。

【００２９】

分かりやすくするために、実際的である場合は同一の参照符号を使用して、図面に共通の対応する要素を示す。図面の構成要素は、一定の比例で拡大縮小されていない。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３０】

本発明について詳細に説明する前に、特記しない限り、本発明は特定の材料、試薬、反応材料、製造方法などに限定されないことを理解するべきであり、これらは、変更するこ

とができる。また、本明細書で使用する専門用語は、特定の実施態様を説明する目的でのみ使用するのであり、制限する意図はない。本発明では、各ステップは、理論的に可能な場合、異なる順序で実施することが可能である。しかし、以下に記載する順序が好ましい。

【００３１】

本明細書および添付の請求の範囲で使用する場合、単数形および定冠詞は、文脈上明らかにそうではない場合を除いて、複数の対象を含むことに注意しなければならない。したがって、たとえば「１個の蛍光体粒子」と記載されている場合、複数の蛍光体粒子を含む。本明細書および以下の請求の範囲では、多くの用語について言及するが、相反する意図が明白な場合を除いて、以下の意味を有するものと定義する。

【００３２】

本明細書で使用する場合、「ＬＥＤ」または「発光ダイオード」は、半導体層（「チップ」）の積層体を有するデバイスであって、デバイスを貫流する電流を生成するようにバイアスされた時に光を発光する活性領域、および積層体に取り付けられた接点を含むデバイスを意味する。「シアン色光ＬＥＤ」は、たとえば４９０ｎｍ～５３０ｎｍの波長範囲のシアン色光を発光するＬＥＤである。シアン色光は、４９０ｎｍ～５３０ｎｍの範囲の波長を有する光である。赤色光は、約６１０ｎｍ～６５０ｎｍの範囲の波長を有する光である。赤ーオレンジ色光は、５９０ｎｍ～約６１０ｎｍの範囲の波長を有する光である。「蛍光体」は、ある波長の光を吸収し、異なる波長の光を発光する発光材料である。「発光デバイス」は、ＬＥＤおよび蛍光体組成物を含むデバイスであり、蛍光体組成物は、ＬＥＤから励起光を受光し、この励起光よりも長波長を有する光を発光するように構成される。「白色発光デバイス」は、白色光を生成することが可能な発光デバイスを意味する。「白色光」は、典型的な人の観察者が白色であると感知する光であり、白色光の特定の実施態様としては、約３０００Ｋ～約６５００Ｋの範囲の「相関色温度」（ＣＣＴ）を有し、約８５を超える演色評価数（「ＣＲＴ」）を有する光が挙げられる。より代表的な実施態様では、ＣＣＴは、約４８００～約６５００Ｋの範囲である。これに関連して、ＣＣＴは、色度が光源の色度に最も密接に似ている理論上の黒体の絶対温度として定義される（ケルビン温度として表現される）。ＣＲＩは、光源が、標準と相対的な個々の色を示す能力の指標であり、ＣＲＩ値は、同じ相関色温度の標準（一般に黒体）と対照されるランプのスペクトル分布の比較から導かれる。ＣＣＴおよびＣＲＩは共に公知であり、産業界で使用されている。

【００３３】

本明細書で使用する場合、たとえば蛍光体組成物またはダイオードからの光の発光が、特定の波長で発生すると記載されているか、または特定の波長範囲で発生すると記載されている場合、発光は、３４０ｎｍ～７００ｎｍの範囲のある波長で発生する発光の最大相対強度の少なくとも約１０％（一般には、少なくとも約２０％）である必要があると解釈するものとする。したがって、蛍光体粒子（または蛍光体組成物）が、約６００ｎｍ～約６２５ｎｍの範囲の波長を有する光を発光すると記載されている場合、発光される光は、３４０ｎｍ～７００ｎｍの波長範囲全体において最も強い発光（蛍光体粒子による）を示す波長における強度と比較して、約６００ｎｍ～約６２５ｎｍの範囲の波長において同程度の強度の少なくとも約１０％（一般には少なくとも約２０％）であるべきであることが意図されている。本明細書で使用する場合、たとえば蛍光体組成物またはＬＥＤからの光の発光が、特定波長（または特定範囲）におけるピーク発光波長を有すると記載されている場合、特定の波長（または特定範囲内の波長）における発光強度は、３４０ｎｍ～７００ｎｍの範囲のある波長で発生する最大の相対発光強度の少なくとも約３０％（一般には約４０％）である必要があると解釈するべきである。

【実施例１】

【００３４】

本発明の実施には、特記しない限り、従来技術の範囲内である半導体製造、実装、コーティング、材料合成などの従来の技術を使用する。こうした技術は、上記文献に完全に説

明されている。

【００３５】

以下の実施例は、本明細書で開示して請求する方法をどのように実施し、組成物をどのように使用するかに関する完全な開示事項および説明を当業者に提供するために記載する。数値（たとえば量、温度など）が正確であるように努力したが、多少の誤差および偏差はあると考えるべきである。特記しない限り、部分は重量部、温度は℃、圧力は大気圧または大気圧近くである。標準温度および圧力は、２０℃および１気圧と定義される。

【００３６】

次に、添付の図面を参照して、記載されている本発明の実施態様について以下に説明する。図１を参照すると、本発明による発光デバイス１００が示されている。発光デバイス１００は、半導体チップの形態のシアン色光を発光するＬＥＤ１０２を備える。ＬＥＤ１０２は、基板１０６内に形成された凹部内に支持されるサブマウントヒートシンク１０４上に配置される。基板１０６は、発光デバイス１００からの光を方向付けるための反射壁１０８を有する。シアン色光ＬＥＤ１０２は、蛍光体組成物１１０で被覆される。基板１０６に隣接するか、または基板１０６を支持する接触端子１１２ａ、１１２ｂは、相互接続ワイヤ１１４ａ、１１４ｂを介してシアン色光ＬＥＤ１０２の接点と電気的に接続する。基板１０６内の凹部には、透明なポリマーマトリックス（又は樹脂材料）１１６が充填される。ドーム型レンズ１１８は、基板１０６内の凹部に隣接して配置され、発光デバイス１００からの光を方向付ける。これに関連して、発光デバイスからの光を方向付けることには、シアン色光ＬＥＤおよび／または蛍光体組成物からの光を収束および／または拡散することを含む。

【００３７】

使用時、電位は接触端子１１２ａ、１１２ｂを横断して印加され、シアン色光ＬＥＤ１０２の活性領域を横断するバイアスを生成する。シアン色光ＬＥＤ１０２は、活性領域を横断するバイアスに応じてシアン色光を発光する。発光したシアン色光は蛍光体組成物１１０を通過し、蛍光体組成物中の蛍光体粒子はシアン色光の一部を吸収する。蛍光体粒子によるシアン色光の吸収は、光のダウンコンバーション（長波長側に波長変換する）を生じ、その結果、シアン色光より長波長を有する光を生成する。蛍光体粒子は、シアン色光により励起された後、赤色および／または赤ーオレンジ色の光を生成するように選択される。したがって、発光デバイスは、（ａ）蛍光体層を通過する（吸収されない）シアン色光と、（ｂ）蛍光体が吸収し、ＬＥＤが発光するシアン色光のダウンコンバーションから生じる赤色および／または赤ーオレンジ色の光とにより複数の波長成分を有する光を発光する。

【００３８】

本発明によるデバイスのもう１つの実施態様を図２に示す。本発明による発光デバイス１００は、半導体チップの形態のシアン色光ＬＥＤ１０２を備える。シアン色光ＬＥＤ１０２は、基板１０６内に形成された凹部内に支持されるサブマウントヒートシンク１０４上に配置される。基板１０６は、発光デバイス１００からの光を方向付けるための反射壁１０８を有する。シアン色光ＬＥＤ１０２は、蛍光体組成物１１０で被覆される。基板１０６に隣接するか、または基板１０６を支持する接触端子１１２ａ、１１２ｂは、相互接続ワイヤ１１４ａ、１１４ｂを介してシアン色光ＬＥＤ１０２の接点と電気的に接続する。基板１０６内の凹部には、透明なポリマーマトリックス１１６が充填される。平面レンズ１１９は、基板１０６内の凹部に隣接して配置され、発光デバイス１００からの光を方向付ける。

【００３９】

図２に示す実施態様は、図１に示す実施態様に関して説明した方法と大体同様に使用される。使用の際、電位は接触端子１１２ａ、１１２ｂを横断して印加され、シアン色光ＬＥＤ１０２の活性領域を横断してバイアスを生成する。シアン色光ＬＥＤ１０２は、活性領域を横断するバイアスに応じてシアン色光を生成する。発光したシアン色光は蛍光体組成物１１０を通過し、蛍光体組成物中の蛍光体粒子はシアン色光の一部を吸収する。蛍光

体粒子によるシアン色光の吸収により、光のダウンコンバーションが生じ、その結果、シアン色光よりも長波長を有する光が生成される。蛍光体粒子は、シアン色光により励起された後、赤色および／または赤ーオレンジ色光を生成するように選択する。したがって、発光デバイスは、（ａ）蛍光体層を通過する（吸収されない）シアン色光、並びに（ｂ）蛍光体が吸収し、ＬＥＤが発光するシアン色光のダウンコンバーションから生じる赤色および／または赤ーオレンジ色光により、複数の波長成分を有する光を発光する。

【００４０】

所望の波長範囲の光を出力するシアン色光ＬＥＤは、潜在的に本発明の発光デバイスに使用することができる。こうしたシアン色光ＬＥＤは先行技術に記載されており、シアン色光ＬＥＤ製造時に半導体積層体を製造する方法は、先行技術で十分に公知である。シアン色光ＬＥＤは、一般に、約４９０ｎｍ～約５０５ｎｍの範囲の光を発光するＩｎＧａＮＬＥＤである。実施態様によっては、シアン色光ＬＥＤは、約４９５ｎｍ～約５２５ｎｍの範囲の光を発光する。正確な波長範囲は、使用可能な光源、発光デバイスの所望の色属性（たとえば、発光される白色光の「相関色温度」）、蛍光体組成物の選択肢などの選択により決まる。こうした設計パラメーターの変形は、本明細書の開示事項を前提として、当業者の技術の範囲内である。

【００４１】

シアン色光ＬＥＤは、一般に、任意にサブマウントヒートシンクを介して基板に実装される。基板は、シアン色光ＬＥＤ、ヒートシンク、任意のサブマウント、および／または接触端子のうち１つまたは複数を機械的に支持するのに適する任意の材料で良い。シアン色光ＬＥＤは、炭化ケイ素のサブマウント上に実装される。特定の実施態様では、シアン色光ＬＥＤは、光学キャビティ内に配置されて光を平行化する。シアン色光ＬＥＤは、半導体積層体と、半導体積層体を横断してバイアスを付与するための接点とを有する。接点は、一般に、接触端子にワイヤボンドされる。

【００４２】

図１および図２に示す実施態様では、シアン色光ＬＥＤは、蛍光体組成物で被覆される表面を有する。その他の実施態様では、蛍光体組成物は、シアン色光ＬＥＤの表面以外、たとえば、レンズの表面または基板の反射壁部表面に配置されるが、蛍光体組成物は、シアン色光ＬＥＤから光を受光するように配置しなければならない。蛍光体組成物が配置される表面は、本明細書では、蛍光体支持表面と記載する。蛍光体組成物は、当業界で承認されている任意の技術、たとえばコーティング、スピンコーティング、成形、マトリックス中へのカプセル化、またはその他の適切な手段により、蛍光体支持表面上に蒸着される。蛍光体支持表面上の蛍光体組成物の厚さは、一般に約１５μｍ～約１５０μｍの範囲、より一般的には約２０μｍ～約１２０μｍの範囲、さらに一般的には約２５μｍ～約１００μｍの範囲だが、特定の実施態様では、これらの範囲外でも良い。蛍光体組成物は、一般に、蛍光体支持表面上のコンフォーマル（等角）コーティングであろう。コンフォーマルコーティングは、均一な厚さを有するコーティングであり、厚さは、約２０％を超えて変化せず、一般には約１０％を超えて変化しない。蛍光体組成物は、電気泳動プロセス、たとえば米国特許出願公開２００２／１８７５７１号（特許文献３）、または２００３年４月２８日に出願された米国特許出願第１０／４２５，８６０号に記載されているプロセスにより蛍光体支持表面上に蒸着される。

【００４３】

別法による実施態様では、蛍光体組成物は、基板内の凹部を充填して、シアン色光ＬＥＤを部分的に囲む樹脂などの透明なポリマーマトリックス中に懸濁している蛍光体粒子を含む。同様に、レンズは、蛍光体粒子が懸濁している透明なポリマー材料から製造される。蛍光体粒子が内部に懸濁している透明なポリマー材料から製造されたこうしたレンズは、シアン色光ＬＥＤからの光を受光し、発光デバイスからの光を方向付けるように配置される。こうした実施態様では、ポリマーを通る光の経路の長さは一般に変化するため、出力される光の空間的変化が大きい。

【００４４】

蛍光体組成物は、一般に、蛍光体粒子、および蛍光体粒子を蛍光体支持表面に固定する結合剤材料を含む。適切な結合剤は、蛍光体支持表面を被覆するために使用する特定の方法に関して選択する。適切な結合剤は、先行技術に記載されており、公知である。たとえば、コリンズ（Ｃｏｌｌｉｎｓ）等に付与された米国特許第６，５７６，４８８号を参照。この特許には、本発明に使用できる例示的な結合剤、たとえば、光結合エポキシ樹脂、光結合シリコーン、無機金属酸化物もしくはガラスフリット粉末（たとえば、ＰｂＯベースのガラス）、またはゾルーゲルなどが開示されている。結合剤材料は、蛍光体粒子が蛍光体支持表面上に蒸着された後に、選択的な蒸着および毛管作用により、蛍光体マトリックス中に注入される。結合剤材料は、電気泳動蒸着プロセスで、蛍光体支持表面上に蛍光体粒子と共に同時に蒸着される。さらに、蛍光変換ダイオードに使用される結合剤材料、透明ポリマー、および蛍光体が記載されている米国特許第６，１８０，０２９号およびＷＩＰＯ発行番号００／３３３９０号を参照。

【００４５】

蛍光体粒子は、シアン色光のダウンコンバーションが可能で、赤色および／または赤ーオレンジ色光を生成できることが特徴である。蛍光体組成物に使用するのに適する代表的な蛍光体粒子は、$SrS:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、$CaS:Eu^{2+}$、Mn^{2+}、$(Zn、Cd)S:Ag^{+}$、$Mg_4GeO_{5.5}F:Mn^{4+}$、$ZnS:Mn^{2+}$、並びに本明細書に記載するように、シアン色光ＬＥＤからのシアン色光で励起した後、可視スペクトルの赤色および／または赤ーオレンジ色領域に発光スペクトルを有するその他の蛍光体材料から選択された材料を含む。蛍光体粒子は、一般に、約５９０ｎｍ～約６５０ｎｍの範囲のピーク発光波長を有する。特定の実施態様では、蛍光体粒子は、約６２０ｎｍ～約６５０ｎｍの範囲、一般に約６２５ｎｍ～約６４５ｎｍ、より一般的には約６３０ｎｍ～約６４０ｎｍの範囲のピーク発光波長を有する。実施態様によっては、蛍光体粒子は、約５９０ｎｍ～約６２５ｎｍ、一般に約６０ｎｍ～約６１５ｎｍの範囲のピーク発光波長を有する。実施態様によっては、蛍光体粒子は、約５９０ｎｍ～約６５０ｎｍ、一般に約６００ｎｍ～約６４０ｎｍ、より一般的には約６１０ｎｍ～約６３０ｎｍの範囲の波長を有する光を発光する。正確な波長範囲は、蛍光体の使用可能な光源、発光デバイスの所望の色属性（たとえば、発光される白色光の「相関色温度」）、ＬＥＤの選択肢などの選択により決まる。こうした設計パラメーターの変形は、本明細書の開示事項を条件として当業界の技術の範囲内である。

【００４６】

蛍光体粒子は、ある範囲の粒度で得られる。実施態様によっては、蛍光体粒子の平均粒径は２～５μｍの範囲である。より大きい蛍光体粒子は、より効率的に光を発光する傾向があるが、蛍光体粒子の均一なコーティングを得ることは、粒度が増加するにつれて難しくなる。電気泳動蒸着法は、比較的大きい蛍光体粒子、たとえば約１３μｍ～約２０μｍの範囲の平均粒径、および約３０μｍ～約４５μｍの範囲のd_{90}を有し、d_{90}は、粒子の９０％が指示された粒度より小さい粒度であることを意味する蛍光体粒子に満足に使用されて来た。

【００４７】

特定の実施態様の蛍光体粒子は、フォスファーテクノロジーリミテッド（Ｐｈｏｓｐｈｏｒ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｌｔｄ．）（英国、エセックス州）から入手することができる。この調達先から得られる適切な蛍光体は、硫化ストロンチウム、ユウロピウム（ＳｒＳ：Ｅｕ）（部品番号名称はＨＬ６３／Ｓ－Ｄｘ）である。この蛍光体材料は、以下に示す粒度分布を有する（５０μｍの粒度測定器で測定）。

超音波分散。容量％で粒度を列挙する

容量％	５	２５	５０	７５	９５
μｍ	２．３	３．５	５．０	７．２	１１．９

四分位偏差：０．３５

【００４８】

蛍光体材料は、６１５ｎｍの発光波長ピーク、および約４６０～４９０ｎｍの範囲の励

起波長ピークを有する。本発明のデバイスに使用するのに適するその他の蛍光体は、上記およびその他の商業的な調達先から入手することができる。蛍光体の調製は、文献に記載されており、適切な蛍光体は、本明細書の開示事項を前提として当業者が調製することができる。

【００４９】

本発明の上記の実施態様は、本発明を完全に開示する目的で、ある程度詳細に記載したが、当業者には、本発明の精神および原理を逸脱せずに、これらの詳細に多くの変更を加えることができることが明白である。したがって、本発明は、以下の請求の範囲によってのみ限定されるべきである。

【００５０】

本明細書で言及するすべての特許、特許出願および出版物は、これらの全体を引用することにより本明細書に援用する。

【図面の簡単な説明】

【００５１】

【図１】本発明の実施形態を示す。

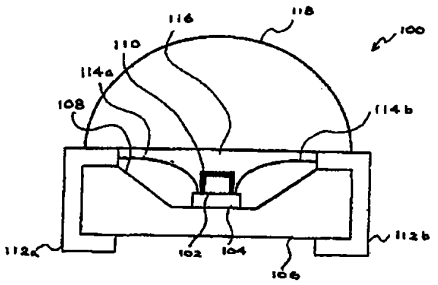
【図２】本発明のその他の実施形態を示す。

【符号の説明】

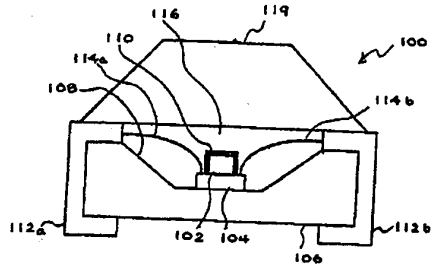
【００５２】

１００　発光デバイス
１０２　シアン色光ＬＥＤ
１０４　サブマウントヒートシンク
１０６　基板
１０８　反射壁
１１０　蛍光体組成物
１１２ａ、１１２ｂ　接触端子
１１４ａ、１１４ｂ　相互接続ワイヤ
１１６　ポリマーマトリックス
１１８　ドームレンズ
１１９　平面レンズ

【図１】


116
118
100
110
114a
108
114b
112a
102
104
112b
106

【図２】


116
119
110
100
114a
108
114b
112a
102
104
112b
106

フロントページの続き

(72)発明者 ビー・イン・チュア
マレイシア ペナン エアー・アイテム リンタング・パヤ・テルボング6 1－6

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA08 XA09 XA12 XA16 XA20 XA30 XA32
XA38 XA48 YA25 YA47 YA63
5F041 AA11 AA24 AA44 AA47 CB36 DA19 DA35 DA36 DA55 DB09
EE25

Int. Cl.[8]	*C09K 11/79*(2006.01)
Application Number/Date	10-2001-7009507 (2001.07.27)
Unexamined Publication Number/Date	10-2001-0101761 (2001.11.14)
Publication Number/Date	(2007.03.26)
Registration Number/Date	10-0700231-0000 (2007.03.20)
Right of origianl Application	
Origianl Application Number/Date	
Final disposal of an application	등록결정(일반)
Registration Status	Registered
International Application Number/Date	PCT/EP2000/012047 (2000.11.30)
International Unexamined Publication Number/Date	WO 2001/39574 (2001.06.07)
request for an examination	있음
Date of request for an examination/the number of claims	2005.08.10 / 10
Designated States	국내특허 : 캐나다,중국,헝가리,일본,대한민국,미국 유럽특허 : 오스트리아,벨기에,스위스,독일,덴마크,스페인,프랑스,영국,그리스,아일랜드,이탈리아,룩셈부르크,모나코,네덜란드,포르투칼,스웨덴,핀란드,사이프러스,터어키
Applicant	오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하 독일 레겐스부르크 라이브니츠슈트라쎄 * (우:*****) (독일)
Inventor/Deviser	힌트젠,에이치.,티. 네덜란드엔엘-****엠비아인트호벤피.오.박스***에스티오*.**아인트호벤유니버스티오브테크놀로지래보러토리오브솔리드스테이트앤드머티어리얼스케미스트리 (네덜란드) 반크레벨,제이.,더블유.,에이치. 네덜란드엔엘-****엠비아인트호벤피.오.박스***에스티오*.**아인트호벤유니버스티오브테크놀로지래보러토리오브솔리드스테이트앤드머티어리얼스케미스트리 (네덜란드) 보티,지. 네덜란드엔엘-****엠에이벤로피.오.박스***디파트먼트디피에스-이피*오세테크놀로지스비.브이.(네덜란드)
Agent	남상선 서울시 중구 서소문동 41-3,대한항공빌딩 3층(남앤드남국제특허법률사무소) (대한민국)
Priority info (Country/Number/Date)	유럽특허청(EPO)(EP) (99123747.0) 19991130
Title of invention	일광 형광성 안료 (PIGMENT WITH DAY-LIGHT FLUORESCENCE)

Abstract 본 발명은, 니트리도실리케이트형 MXSIYNZ:EU의 호스트 격자를 갖는, 안료, 특히 황색 내지 적색 발광 재료에 관한 것으로, 상기 식에서, M은 CA, SR, BA로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이며 Z = 2/3X + 4/3Y이다.

Representative Claim 일광 형광성 안료로서,M이 CA, SR, BA 및 ZN으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이고 Z = (2/3)X + (4/3)Y인 니트리도실리케이트형 MXSIYNZ:EU의 호스트 격자이며, SIN4 사면체는 알칼리 토류 이온이 혼입되어 있는 3차원 네트워크로 가교된, 안료.M이 Ca, Sr, Ba 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이고, z = 2/3x + 4/3y인 니트리도실리케이트형 MxSiyNz:Eu의 호스트 격자에 특징이 있는 일광 형광성 안료.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. 7
C09K 11/79

(11) 공개번호 특2001 -0101761
(43) 공개일자 2001년11월14일

(21) 출원번호 10 -2001 -7009507
(22) 출원일자 2001년07월27일
번역문 제출일자 2001년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2000/12047
(86) 국제출원출원일자 2000년11월30일
(87) 국제공개번호 WO 2001/39574
(87) 국제공개일자 2001년06월07일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 중국, 헝가리, 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 99123747.0 1999년11월30일 EP(EP)

(71) 출원인 오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하 운트 코. 오하게
추후보정
독일 데 -93049 레겐스부르크 베르너베르크슈트라쎄 2

(72) 발명자 힌트젠,에이치.,티.
네덜란드엔엘 -5600엠비아인트호벤피.오.박스513에스티오2.26아인트호벤유니버스티오브테크놀로지래보러토리오브솔리드스테이트앤드머티어리얼스케미스트리
반크래벨,제이.,더블유.,에이치.
네덜란드엔엘 -5600엠비아인트호벤피.오.박스513에스티오2.41아인트호벤유니버스티오브테크놀로지래보러토리오브솔리드스테이트앤드머티어리얼스케미스트리
보티,지.
네덜란드엔엘 -5900엠에이벤로피.오.박스101디파트먼트디피에스 -이피1오세테크놀로지스비.브이.

(74) 대리인 남상선

심사청구 : 없음

(54) 일광 형광성 안료

요약

안료, 특히 황색 내지 적색 발광 재료로서 니트리도실리케이트형 $M_xSi_yN_z$:Eu의 호스트 격자를 갖고, M이 Ca, Sr, Ba로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이며, $z = 2/3x + 4/3y$이다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 일광 형광성 안료에 관한 것으로서 더욱 상세하게는 비배타적으로 청색 내지 녹색 광을 흡수하고 일광 또는 인공 광원에 의해 여기되는 경우에 황색 내지 적색 분광 영역내에서 형광을 방출하는 안료에 관한 것이다. 다른 분광 영역 특히, UV 영역에서의 추가적 흡수가 가능하다. 더욱 상세하게는, 그러한 안료는 광원 특히, 발광 다이오드(LED) 또는 전기 램프에 대한 인광체로서 이용될 수 있다. 안료는 희토 활성 실리콘 니트리드류에 속한다.

배경기술

Eu^{2+} 도핑된 재료에 대하여, 일반적으로 UV -청색 방출이 관찰된다[참고문헌: Blasse and Grabmeier: Luminescent Material, Springer Verlag, Heidelberg, 1994). 여러 연구는 가시 스펙트럼의 녹색 및 황색 부분에서의 방출이 또한 가능함을 보여준다[참고문헌: Blasse: Special Cases of divalent lanthanide emission, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 33(1996), p.175; Poort, Blokpoel and Blasse: Luminescence of Eu^{2+} in Barium and Strontium Aluminate and Gallate, Chem. Mater. 7(1995), p.1547; Poort, Reijnhoudt, van der Kuip, and Blasse: Luminescence of Eu^{2+} in Silicate host lattices with Alkaline earth ions in a row, J. Alloys and Comp. 241(1996), p.75]. 지금까지는, 적색 Eu^{2+} 발광이 알칼리 토류 황화물 및 암염형의 관련 격자내[Nakao, Luminescence centers of MgS, CaS and CaSe Phosphors Activated with Eu^{2+} Ion, J. Phys. Soc. Jpn. 48(1980), p.534], 알칼리 토류 씨오갈레이트(thiogallates)내[참고문헌: Davolos, Garcia, Fouassier, and Hagenmuller, Luminescence of Eu^{2+} in Strontium and Barium Thiogallates, J. Solid. State Chem. 83(1989), p.316] 및 몇몇 붕산염내[참고문헌: Diaz and Keszler; Red, Green, and Blue Eu^{2+} luminescence in solid state Borates: a structure -property relationship, Mater. Res. Bull. 31(1996), p.147]와 같은 몇몇 예외적인 경우에만 관찰되었다. 알칼리 토류 실리콘 니트리드내의 Eu^{2+} 발광이 지금까지는 단지 $MgSiN_2$:Eu[참고문헌: Gaido, Dubrovskii, and Zykov: Photoluminescence of $MgSiN_2$ activated By Europium, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 10(1974), p.564; Dubrovskii, Zykov and Chernovets: Luminescence of rare earth Activated $MaSiN_2$, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. 17(1981), p.1421] 및 $Mg_{1-x}Zn_xSiN_2$:Eu[참고문헌: Lim, Lee, Chang: Photoluminescence Characterization of $Mg_{1-x}Zn_xSiN_2$:Tb for Thin Film Electroluminescent Devices Application, Inorganic and Organic Electroluminescence. Berlin, Wissenschaft und Technik Verlag, (1996), p.363]에 대하여만 보고되었다. 양자에 대하여, 스펙트럼의 녹색 및 녹색/청색 부분에서의 Eu^{2+} 발광이 발견되었다.

니트리도실리케이트형의 새로운 호스트 격자는 알칼리 토류 이온(M=Ca, Sr 및 Ba)이 혼입되어 있는 가교된 SiN_4사면체의 3차원 네트워크에 기초하고 있다. 그러한 격자는 예를 들어 $Ca_2Si_5N_8$ [참고문헌: Schlieper and Schlick: Nitridosilicate I, Hochtemperatursynthese und Kristallstruktur von $Ca_2Si_5N_8$, Z. anorg. allg. Chem. 621, (1995), p.1037], $Sr_2Si_5N_8$ 및 $Ba_2Si_5N_8$ [참고문헌: Schlieper, Millus and Schlick: Nitridosilicate II, Hochtemperatursynthese und Kristallstrukturen von $Sr_2Si_5N_8$ and $Ba_2Si_5N_8$, Z. anorg. allg. Chem. 621, (1995), p.1380], 및 $BaSi_7N_{10}$ [참고문헌: Huppertz and Schnick: Edge -Sharing SiN_4 tetrahedra in the highly condensed Nitridosilicate $BaSi_7N_{10}$, Chem. Eur. J. 3(1997), p.249]이다. 격자형은 표 1에 설명되었다.

황화물을 기재로 하는 인광체(예를 들어, 알칼리토류 황화물)는 조명 장치 특히, LED 장치에 대하여는 별로 바람직하지 못하다. 왜냐하면, 그들이 캡슐화 수지 시스템과 상호작용하고 부분적으로 가수분해성 공격을 받기 때문이다. 적색 방출 Eu^{2+} 활성 붕산염은 LED의 동작 온도에서 벌써 어느 정도 온도 켄칭(quenching)을 보인다.

발명의 상세한 설명

따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술의 불이익을 제거하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 일광 형광을 위한 안료를 제공하는 것이다. 높은 화학 및 열적 안정성과 함께 약 200 내지 500 nm, 바람직하게는 300 내지 500 nm의 파장에서 여기될 수 있는 황색 내지 적색 발광 재료를 제공하는 것이 또다른 목적이다.

특히 100℃ 이상까지의 높은 안정성이 LED 장치를 위하여 매우 바람직하다. 그들의 통상 동작 온도는 약 80℃이다.

이러한 목적들은 청구항 제 1항의 특징에 의해 성취된다. 유리한 구체예가 종속항에서 발견될 수 있다.

새로운 안료는 적어도 청색 -녹색 분광 영역내에서 흡수를 나타낸다. 게다가, 그들은 흡수하에 형광 방출을 나타낸다. 그러한 Eu^{2+} 도핑된 발광 재료는 황색 내지 적색 분광 영역내에서의 방출 특히, 장파장 적색, 오렌지 또는 황색 방출을 나타낸다. 이러한 안료는 호스트 격자로서 알칼리 토류 실리콘 니트리드를 기재로 한다. 그들은 인광체로서 사용되는 경우 특히, LED 장치에 대하여 매우 유망하다. 지금까지는 청색 방출 다이오드를 황색 방출 다이오드와 결합함으로써 백색 LED가 실현되었다. 그러한 결합은 단지 불량한 색 표현을 갖는다. 보다 좋은 성능은 다색(예를 들어, 적색 -녹색 -청색) 시스템을 이용함으로써 성취될 수 있다. 통상, 새로운 재료는 녹색 방출(또는 황색 방출) 인광체 예를 들어, 스트론튬알루미네이트 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 와 함께 사용될 수 있는 데, 그것의 방출 최대치는 약 520 nm이다.

상세하게는, 일광 형광성의 새로운 안료는 니트리도실리케이트형 $M_xSi_yN_z$:Eu의 호스트 격자를 이용하는 데, 여기에서 M은 Ca, Sr, Ba 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속이고, $z = 2/3x + 4/3y$이다. 질소의 혼입은 공유 결합의 비율 및 리간드 -마당 분할을 증가시킨다. 결과적으로, 이것은 산화물 격자와 비교하여 여기 및 방출 대역을 장파장쪽으로 분명하게 천이시킨다.

안료가 $x = 2$ 및 $y = 5$인 형태인 것이 바람직하다. 또다른 바람직한 구체예에서, 안료는 $x = 1$ 및 $y = 7$인 형태이다.

안료내의 금속 M은 최종 인광체가 비교적 짧은 황색 내지 적색 파장에서 방출하므로 스트론튬인 것이 바람직하다. 따라서, 효율이 대부분의 기타 선정된 금속 M에 비하여 오히려 높다.

추가 구체예에서, 안료는 성분 M으로 상이한 금속의 혼합물 예를 들어, Ca(10 원자%)와 Ba(나머지)를 사용한다.

이러한 재료는 UV 및 청색 가시 스펙트럼(450 nm 초과까지)내에서 높은 흡수 및 양호한 여기를 보이고, 높은 양자 효율 및 100℃까지 저온 켄칭을 보인다.

그것은 상품을 착색하기 위한 안료로서 또는 하나 이상의 다른 인광체(적색 및 녹색)와 함께 특히 청색 광 방출 주된 원천을 갖는 발광 전환 LED용 인광체로서 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 비도핑된 $Ba_2Si_5N_8$ 및 $Ba_2Si_5N_8$:Eu의 확산 반사 스펙트럼들을 도시한 것이다.

도 2는 비도핑된 $BaSi_7N_{10}$ 및 $BaSi_7N_{10}$:Eu의 확산 반사 스펙트럼들을 도시한 것이다.

도 3은 $Ba_2Si_5N_8$:Eu의 방출 스펙트럼들을 도시한 것이다.

도 4는 $BaSi_7N_{10}$:Eu의 방출 스펙트럼들을 도시한 것이다.

도 5 내지 도 7은 $Sr_2Si_5N_8$:Eu의 여러 구체예의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 8은 $Ca_2Si_5N_8$:Eu의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다.

실시예

Eu_2O_3 (순도 99.99%) 또는 Eu 금속(99.99%), Ba 금속(> 99%); Sr 금속(99%), Ca3N2 (98%), 또는 Ca 분말(99.5%) 및 Si3N4 (99.9%)을 상업적으로 가용한 개시제로서 사용하였다. Ba 및 Sr을 질소 분위기하에 550 및 800℃에서 소성하여 질화시켰다. 후속하여, Ca3N2또는 질화 Ba, Ca 또는 Sr을 약절구내에서 갈고, 질소 분위기하에서 화학양론적으로 Si3N4와 혼합하였다. Eu 농도는 알칼리 토류 이온에 대하여 10 원자%이었다. 분말 혼합물을 질소/수소 분위기하에 약 1300 -1400℃에서 수평 관로내의 몰리브덴 도가니내에서 소성하였다. 소성 후, 분말은 모든 화합물이 형성되었음을 나타내는 분말 X선 회절(Cu, Kα 선)이 특징이다.

비도핑된 $Ba_2Si_5N_8$, $Ca_2Si_5N_8$ 및 $BaSi_7N_{10}$ 은 회백색 분말이다. 이러한 비도핑된 희토류 활성 실리콘 니트리드는 가시 영역(400 -650 nm)에서 높은 반사를 나타내고, 250 -300 nm 사이에서는 반사가 급격히 감소한다(도 1, 도 2). 반사율의 감소는 호스트 격자 흡수에 기인한다. Eu 도핑된 표본은 오렌지 -황색인 $BaSi_7N_{10}$:Eu를 제외하고는 오렌지 -적색이다(표 1). 강한 착색은 Eu^{2+} 도핑된 희토류 활성 실리콘 니트리드에 대하여 독특하고, 이러한 재료를 흥미있는 오렌지 -적색 안료가 되게 한다. $Ba_2Si_5N_8$:Eu의 반사 스펙트럼의 전형적인 예는 Eu에 기인한 흡수가 호스트 격자 흡수와 겹쳐지고 500 -550 nm까지 연장된다는 것을 보인다(도 1). 이것은 이러한 화합물이 적색 -오렌지 색상임을 설시한다. 유사한 반사 스펙트럼이 $Sr_2Si_5N_8$:Eu 및 $Ca_2Si_5N_8$:Eu에 대하여 관찰되었다.

$BaSi_7N_{10}$:Eu에 대하여, Eu의 흡수는 가시 부분에서 매우 낮고(도 2), 이것은 이 화합물이 오렌지 -황색 색상임을 설명한다.

모든 표본은 가시 스펙트럼의 오렌지 -적색 부분에서 방출 최대치를 갖고 UV 여기하에 효율적 발광을 보인다(표 1 참조). 방출 스펙트럼의 2개의 전형적 예가 도 3 및 도 4에 도시되어 있다. 그들은 $BaSi_7N_{10}$:Eu에 대하여 660 nm 이하에서 최대치를 갖고 매우 긴 파장(Eu^{2+} 방출에 대해)에서 방출이 있음을 보인다(도 4). 여기 대역이 낮은 에너지에서 관찰되는 데, 이것은 N^{3-} 함유 격자에서 기대되는 바와 같이 낮은 에너지에서의 Eu^{2+} 5d의 중력 중심 및 Eu^{2+} 5d의 강한 리간드 마당 분할의 결과이다[참고문헌: Van Krevel, Hintzen, Mestselaar, and Meijerink, Long Wavelength Ce^{3+} -luminescence in Y -Si -O -N Material, J. Alloys and Comp. 168(1998) 272].

이러한 재료는 낮은 에너지 여기 대역으로 인해 청색광을 적색광으로 전환시킬 수 있기 때문에, 그들은 예들 들어, 적색, 황색 및/또는 녹색 방출 인광체와 결합된 주로 청색 방출 LED(통상 GaN 또는 InGaN)에 기초한 백색 광원으로 이용될 수 있다.

[표 1]

화합물	결정구조	색	방출 최대(nm)*
$Ca_2Si_5N_8$:Eu	단사정계	오렌지 -적색	600 내지 630
$Sr_2Si_5N_8$:Eu	사방정계	오렌지 -적색	610 내지 650
$Ba_2Si_5N_8$:Eu	사방정계	오렌지 -적색	620 내지 660
$BaSi_7N_{10}$:Eu	단사정계	오렌지 -황색	640 내지 680

* 활성제의 제조 및 농도 상태에 의존; 통상 Eu 농도 값은 알칼리 토류 이온 M에 대하여 1 내지 10%로 변동한다.

이러한 방출 최대치는 장파장쪽으로 현저하게 멀리 존재한다. 특정 예는 $Sr_{1.8}Eu_{0.2}Si_5N_8$ 형의 인광체이다. 그것의 방출 스펙트럼은 도 5에 도시되어 있다.

M을 실현하는 또다른 구체예는 Zn을 사용하는 것이다. 그것은 Ba, Sr 또는 Ca를 전부 또는 부분적으로 대체할 수 있다.

Si를 전부 또는 부분적으로 대체하는 추가 구체예는 Ge이다. 구체적 구체예는 $Sr_{1.8}Eu_{0.2}Ge_5N_8$이다.

몇몇 특정 구체예가 조사되었다:

적색 방출 인광체 $Sr_2Si_5N_8$:Eu^{2+} 의 제조 조건 및 광학 특성이 조사되었다. 최적화는 약 70%의 양자 효율을 나타내었다. 방출은 표본내의 Eu^{2+} 농도 및 가열 조건에 따라 610 내지 650 nm 사이에서 조율될 수 있다. 400 nm 내지 460 nm에서의 흡수는 높고(단지 15 -40%의 반사) 80 ℃에서의 형광체의 온도 켄칭이 낮았다(단지 4%). 인광체의 입경은 제분 없이 5 ㎛ 미만이다. 이러한 특성은 이 인광체를 특히 UV 및 청색 LED 모두에서의 응용에 매우 흥미롭게 한다.

질화물 합성에 대하여, 개시 재료는 Si_3N_4 (99.9%(주로 α -상), Alfa Aesar), Sr 금속(모수석 조각 99.9%, Alfa Aesar) 및 Eu_2O_3 (4N)이다. Sr 금속은 질화되어야 하고, Eu_2O_3 대신에 Eu 금속을 사용하는 경우에, 이것도 질화되어야 한다.

Sr 금속을 아르곤 글로브박스내의 아가스(agath) 막자사발내에서 수동으로 제분하고, N_2 분위기하에 800℃에서 질화시켰다.

다시 제분한 후, 질화된 금속을 Si_3N_4 및 Eu_2O_3 와 함께 글로브박스내에서 다시 수동으로 제분하고 혼합하였다. 이 혼합물의 가열은 통상 하기 매개변수를 갖는다:

800℃까지 18℃/min

800℃에서 5h

T_{end} (1300 -1575℃)까지 18℃/min

T_{end} (1300 -1575℃)에서 5h

H_2 (3.75%)/N_2 400l/h

$Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 의 표본을 개시제로서 Ca_3N_2 를 사용하여 만들었다.

표본들의 개관이 표 2에 주어져 있다. 통상 표본들은 첫 번째로 800℃에서 가열하고 나서, 두 번째로 동일한 사이클에서 상승된 온도(1300 -1600℃)에서 가열하였다. 그 후, 표본을 제분하고(공기 하의 제분), 체로 거르고 측정하였다.

(Ca,Sr)

코드	Ca/Sr	Eu^{2+} (%)	시간 1(h)	온도 1(℃)	시간 2(h)	온도 2(℃)
EC/HU 31/00	Ca	10	5	800	5	1400
EC/HU 42/00	Ca	1	5	800	5	1565
EC/HU 41/00	$Ca_{0.4}Sr_{1.4}$	10	5	800	5	1565
EC/HU 62/00	Sr	1	5	800	5	1400
EC/HU 63/00	Sr	2	5	800	5	1400
EC/HU 64/00	Sr	3	5	800	5	1400
EC/HU 65/00	Sr	5	5	800	5	1400
EC/HU 66/00	Sr	8	5	800	5	1400
EC/HU 67/00	Sr	10	5	800	5	1400

이러한 가열 후에 수득된 표본은 10% Eu^{2+} 함유 $Sr_2Si_5N_8$ 표본에 대하여 진한 오렌지색을 나타낸다. Eu^{2+} 함량이 적을수록 색이 흐려진다. Ca 표본은 황색 -오렌지 색을 갖는다.

또한, 또다른 흥미있는 특징이 있다: 분말 입자는 평균 입경 d_{50} 이 약 0.5 내지 5 ㎛로 매우 작고, 통상 그 값은 d_{50} = 1.3 ㎛이다. 작은 입경은 형광 재료로 LED를 가공하는 데 유리하다. 예를 들어, 그들은 수지내에 동질 분포를 허용한다.

(Ca,Sr)

코드	Ca/Sr	Eu^{2+} (%)	방출최대(nm)	반사 400(%)	반사 460(%)	QE(%)	x	y
EC/HU 31/00	Ca	10	619	12	19	26	0.600	0.396
EC/HU 42/00	Ca	1	603	47	58	37	0.555	0.435
EC/HU 41/00	$Ca_{0.4}$ $Sr_{1.4}$	10	660	17	22	59	0.636	0.354
EC/HU 62/00	Sr	1	609	53	58	70	0.602	0.393
EC/HU 63/00	Sr	2	618	43	48	73	0.615	0.381
EC/HU 64/00	Sr	3	621	36	41	72	0.622	0.374
EC/HU 65/00	Sr	5	624	26	32	67	0.632	0.365
EC/HU 66/00	Sr	8	636	21	26	67	0.641	0.356
EC/HU 67/00	Sr	10	644	17	22	64	0.642	0.354

표 3에 대하여, 상기에서 개요된 바와 같이 모든 표본은 통상 첫 번째로 제 1 사이클에서 가열된다(예를 들어, 5h 동안 800℃에서).

표 3에는 방출 최대치, 평균 파장, 400 및 460 nm에서의 반사, 양자 효율 및 마지막으로 x 및 y 색배열이 포함되어 있다.

표 3으로부터, 순수한 Ca 표본은 Sr 표본만큼 바람직하지는 못하다는 것이 유추될 수 있다. Sr -Ca 화합물이 순수한 Sr 화합물의 파장보다 긴 방출 파장을 갖는다는 것은 놀랍다.

특정 구체예가 도 6 내지 도 8에 도시되어 있다. 도 6은 3% Eu를 갖고 양자 효율이 72%인 표본 HU 64/00($Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$)의 에너지 분포(임의단위: a.u. ;arbitrary unit) 및 반사(%)를 나타낸다. 도 7은 5% Eu를 갖고 양자 효율이 67%인 표본 HU 65/00($Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$)의 에너지 분포(a.u.) 및 반사(%)를 나타낸다. 도 8은 1% Eu를 갖고 양자 효율이 37%인 표본 HU 42/00($Ca_2Si_5N_8:Eu^{2+}$)의 에너지 분포(a.u.) 및 반사(%)를 나타낸다.

산업상 이용 가능성

이러한 재료는 UV 및 청색 가시 스펙트럼(450 nm 초과까지)내에서 높은 흡수 및 양호한 여기를 보이고, 높은 양자 효율 및 100℃까지 저온 켄칭을 보임으로써, 상품을 착색하기 위한 안료로서 또는 하나 이상의 다른 인광체(적색 및 녹색)와 함께 특히 청색 광 방출 주된 원천을 갖는 발광 전환 LED용 인광체로서 이용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

M이 Ca, Sr, Ba 및 Zn으로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 알칼리 토류 금속이고, z = 2/3x + 4/3y인 니트리도실리케이트형 $M_xSi_yN_z:Eu$의 호스트 격자에 특징이 있는 일광 형광성 안료.

청구항 2.

제 1항에 있어서, x는 2, 및 y는 5임을 특징으로 하는 안료.

청구항 3.

제 1항에 있어서, x는 1, 및 y는 7임을 특징으로 하는 안료.

청구항 4.

제 1항에 있어서, M이 스트론튬임을 특징으로 하는 안료.

청구항 5.

제 1항에 있어서, M이 상기 군의 2이상의 금속의 혼합물임을 특징으로 하는 안료.

청구항 6.

제 1항에 있어서, Si가 전부 또는 부분적으로 Ge에 의해 대체됨을 특징으로 하는 안료.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 청색 내지 녹색 스펙트럼 영역에서 흡수성임을 특징으로 하는 안료.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 황색 내지 적색 스펙트럼 영역에서 형광성임을 특징으로 특징으로 하는 안료.

청구항 9.

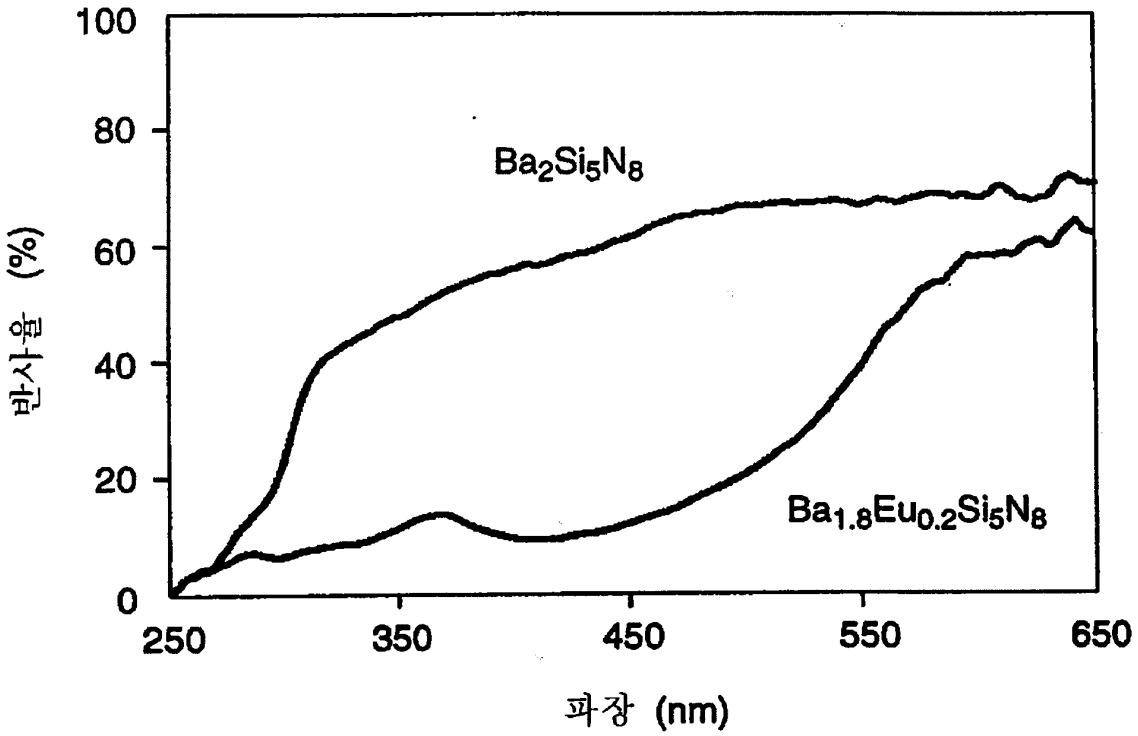
착색 안료로서의 제 1항에 따른 안료의 용도.

청구항 10.

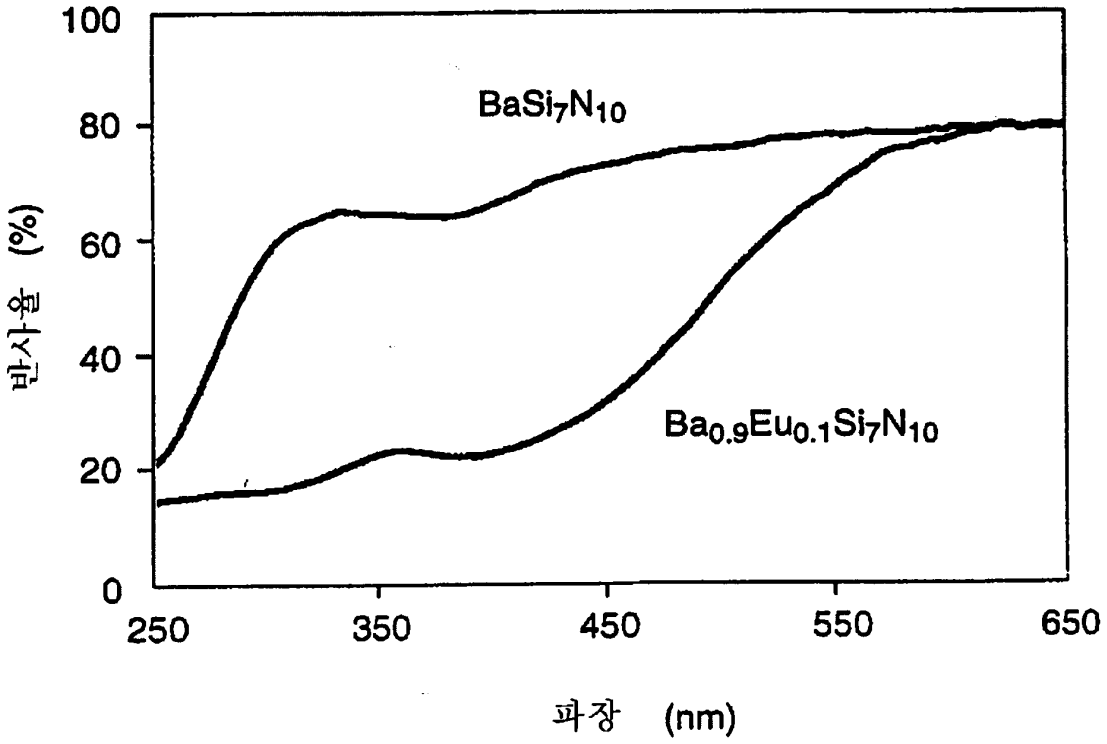
황색 내지 적색 스펙트럼 영역에서 방출하고 광원에 의해 여기되는 인광체로서의 제 1항에 따른 안료의 용도.

도면

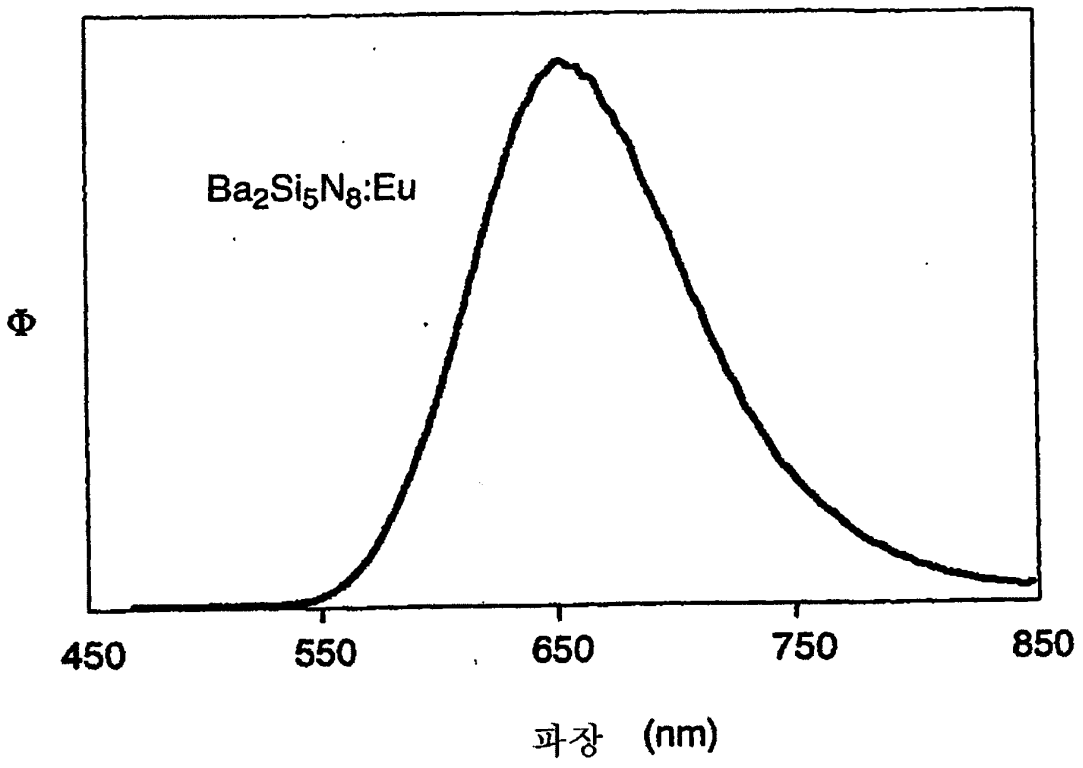
도면 1


100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
$Ba_2Si_5N_8$
$Ba_{1.8}Eu_{0.2}Si_5N_8$
250
350
450
550
650
파장 (nm)

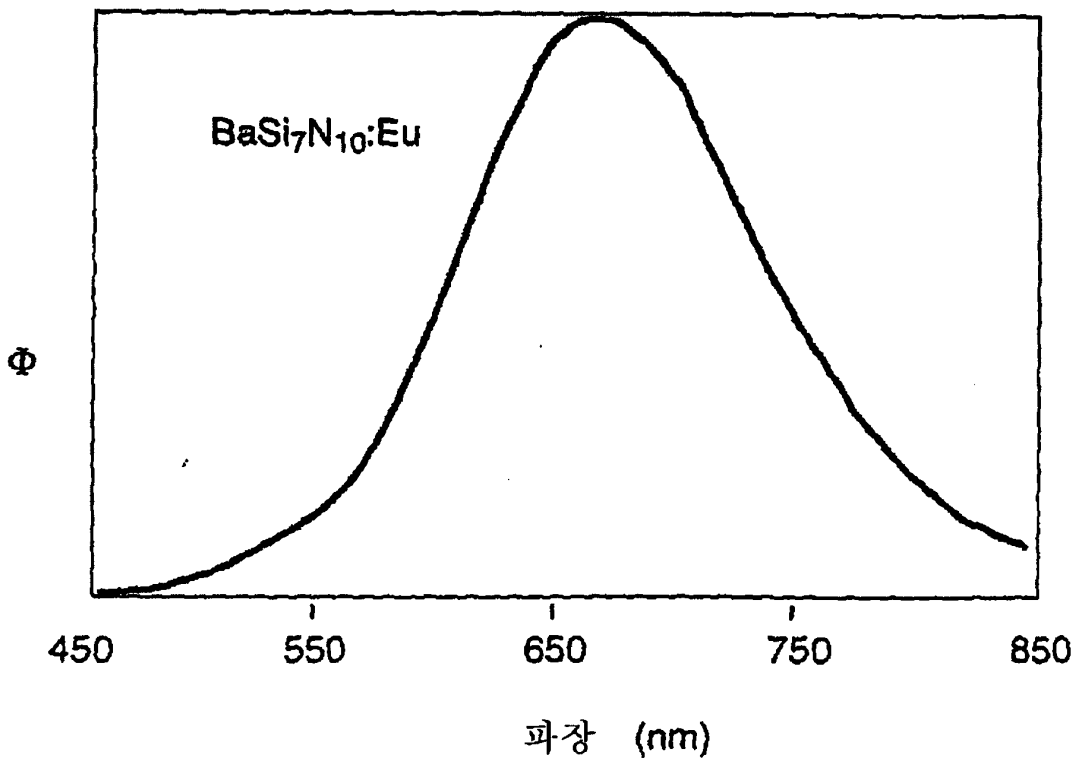
도면 2


100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
BaSi7N10
Ba0.9Eu0.1Si7N10
250
350
450
550
650
파장 (nm)

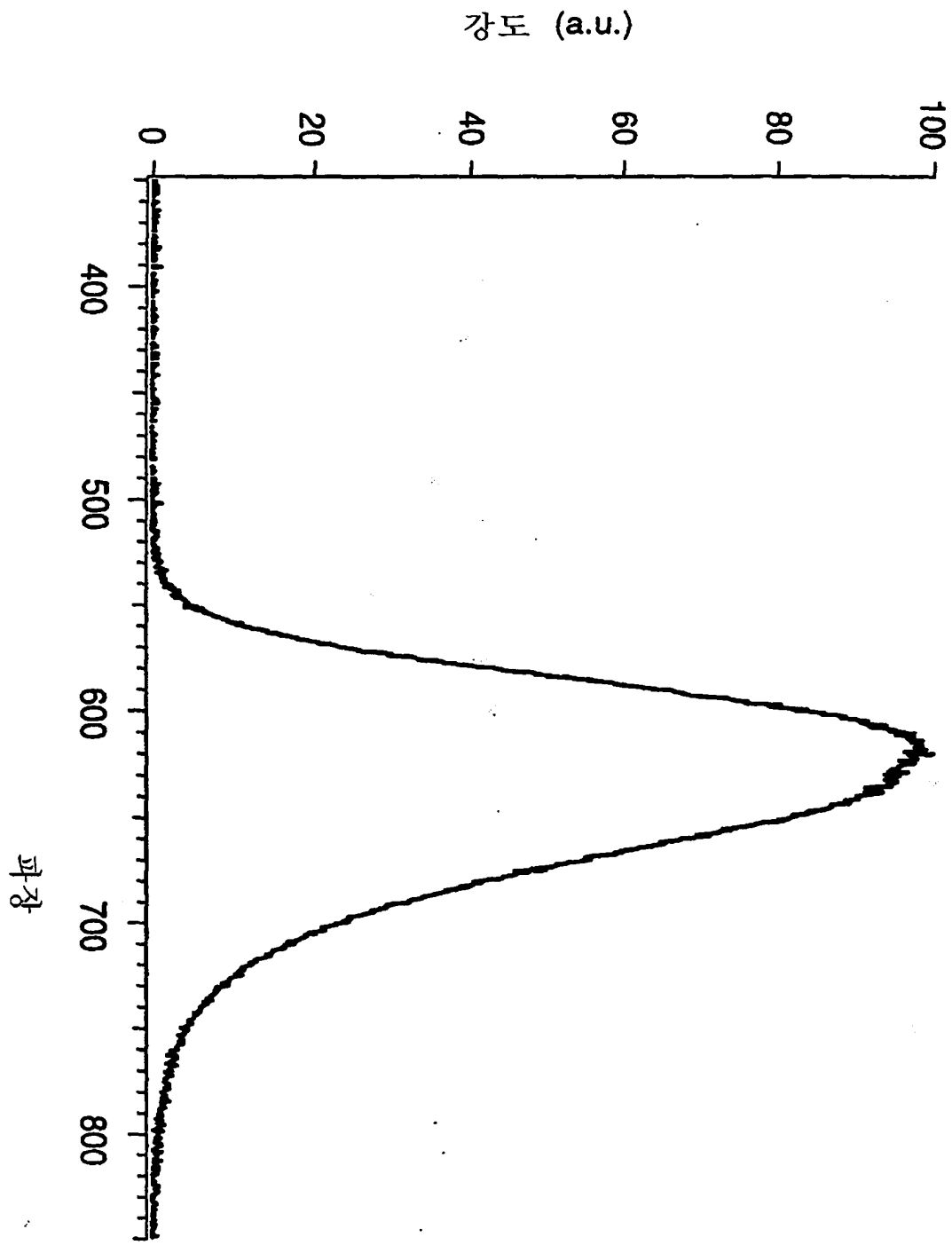
도면 3



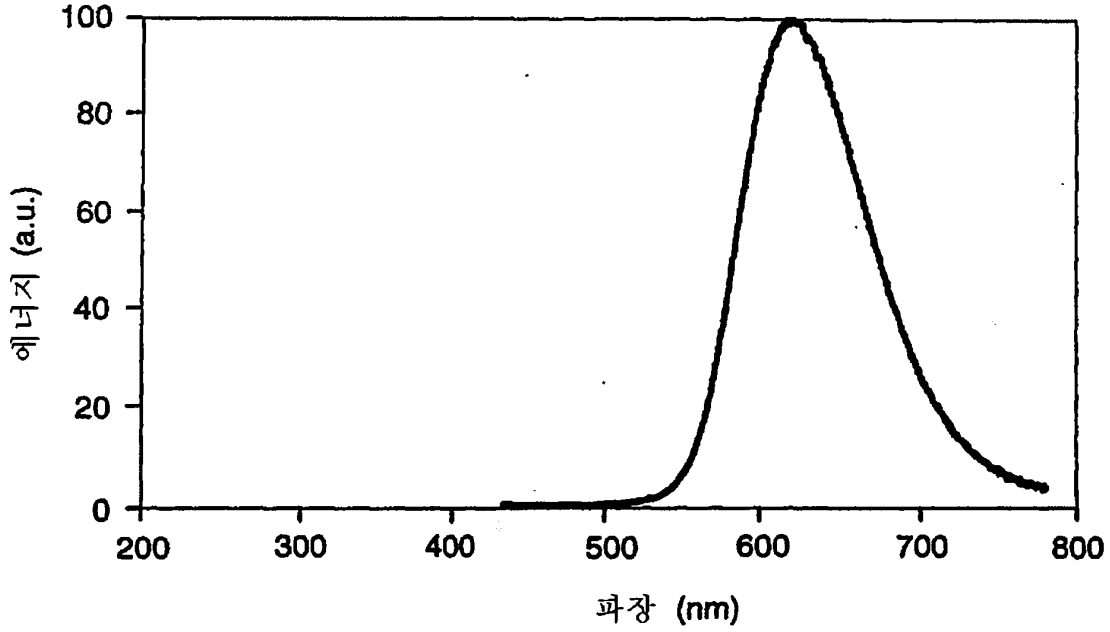
도면 4

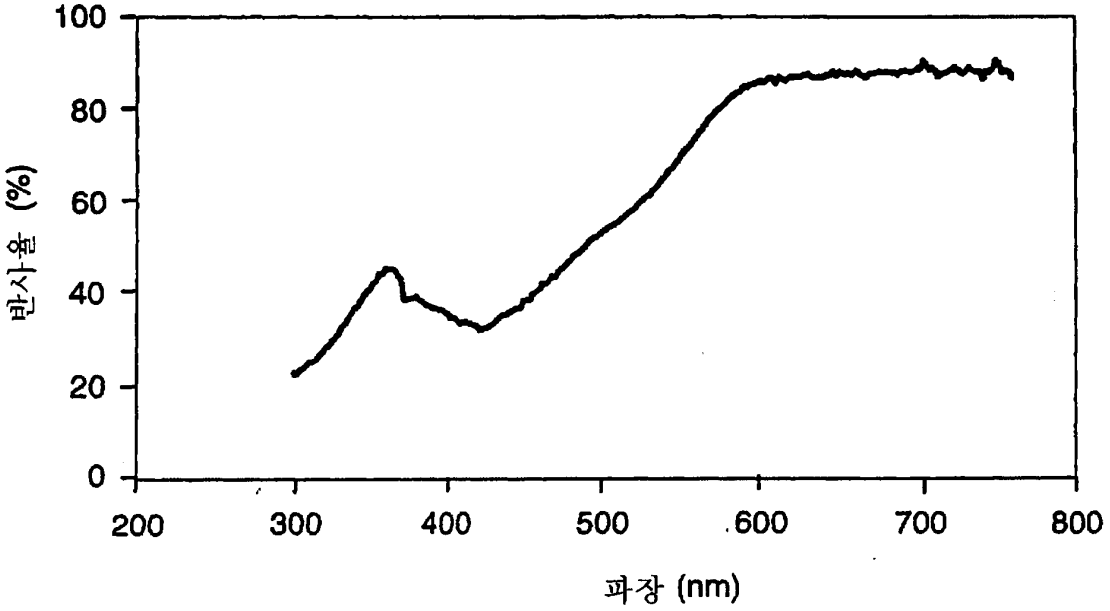


도면 5

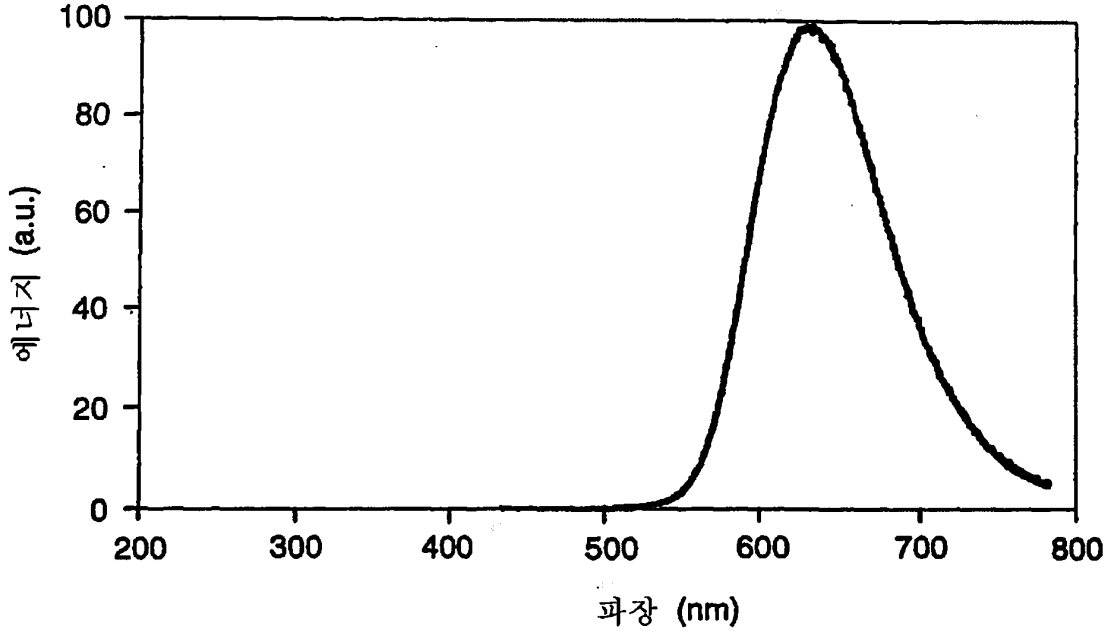


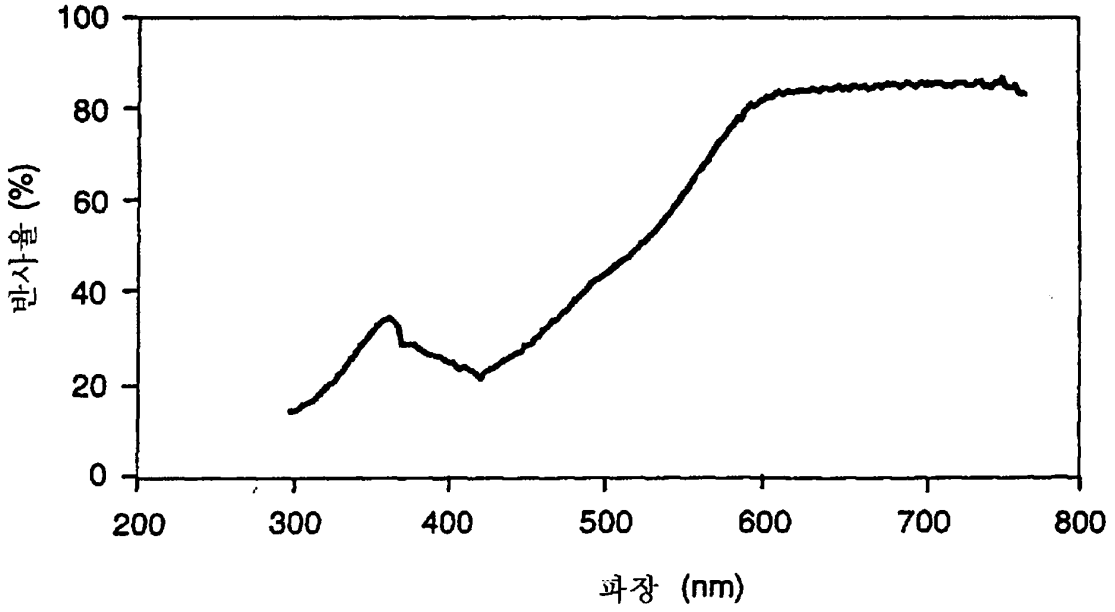
도면 6


100
80
60
40
20
0
에너지 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

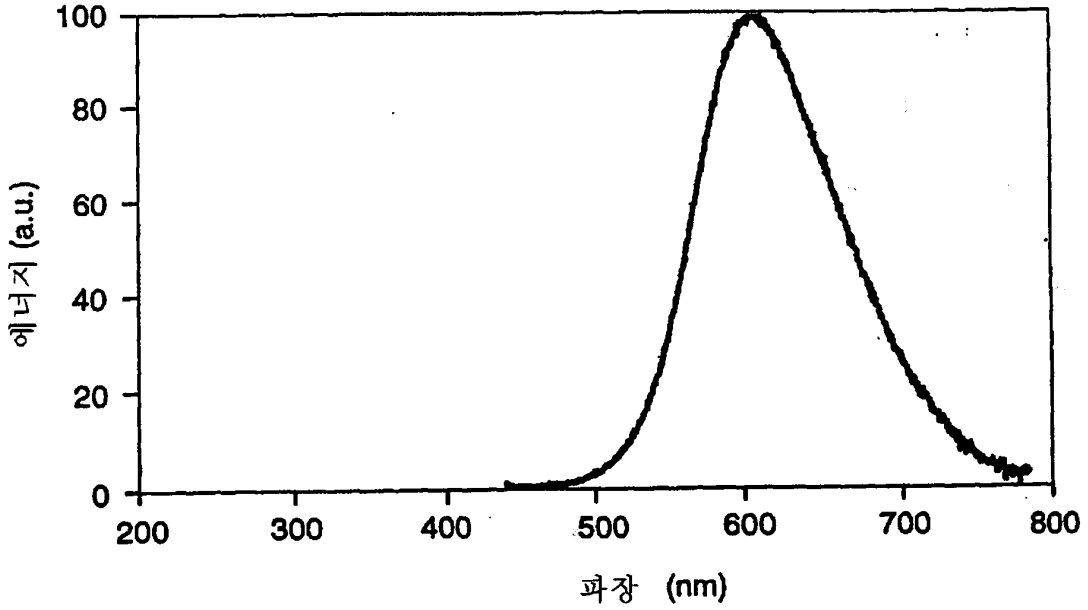

100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

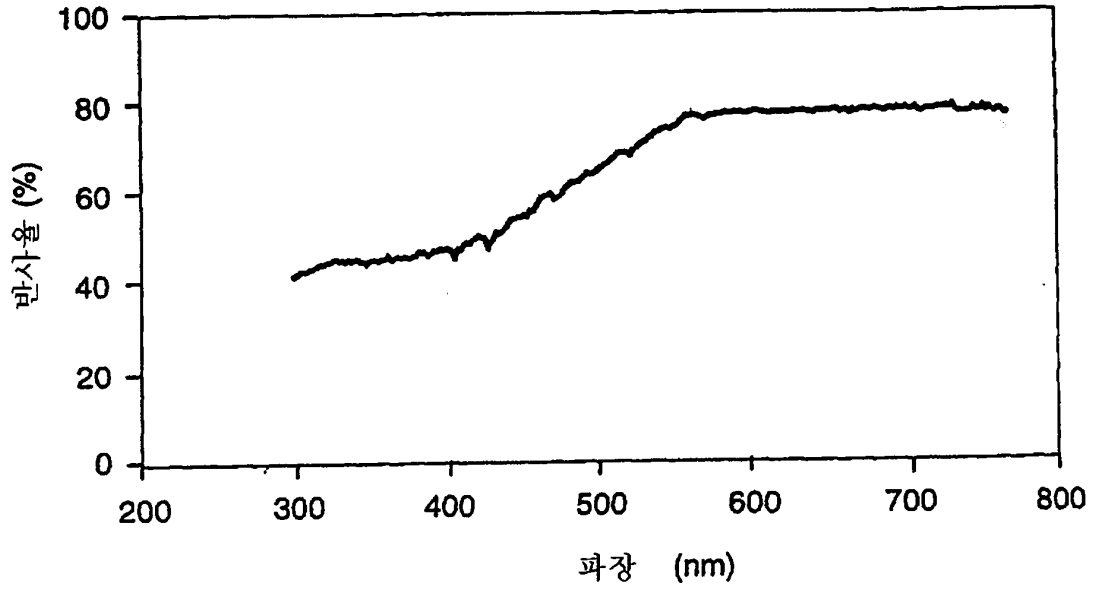
도면 7


100
80
60
40
20
0
에너지 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)


100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

도면 8


100
80
60
40
20
0
에너지 (a.u.)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)


100
80
60
40
20
0
반사율 (%)
200
300
400
500
600
700
800
파장 (nm)

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020060063586 A
(43)Date of publication of application: 12.06.2006

(21)Application number: 1020050043875
(22)Date of filing: 24.05.2005
(30)Priority: 06.12.2004 KR1020040101828

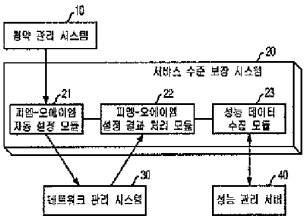
(51)Int. Cl G06F 17/40 G06F 17/00

(71)Applicant: ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE KT CORPORATION

(72)Inventor: JEON, BOO SUN LEE, GIL HAENG

(54) SERVICE LEVEL AGREEMENT SYSTEM FOR AUTOMATICALLY COLLECTING PERFORMANCE DATA IN ATM AND METHOD THEREOF

(57) Abstract:



PURPOSE: A service level agreement system for automatically collecting performance data and a method thereof are provided to efficiently manage communication quality without any intervention of an operator by collecting the performance data related to the communication quality, as a PM(Performance Management)-OAM(Operation And Maintenance) function offered in the ATM(Asynchronous Transfer Mode) is automatically set. CONSTITUTION: An automatic PM-OAM setting module(21) generates the PM-OAM setting message to set the PM-OAM related to aggregation of the performance data of the communication network and transmits the PM-OAM setting message to an NMS(Network Management System)(30) by receiving an agreement completion message received from an aggregating management system(10). A PM-OAM setting result processing module(22) receives a processing result for the transmitted PM-OAM setting message from the NMS and stores the received processing result. A performance data collecting module(23) collects the performance data of the communication network.

copyright KIPO 2006

Legal Status
Date of request for an examination (20050524)
Notification date of refusal decision ( )
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20060725)
Patent registration number (1006111020000)

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
G06F 17/40 (2006.01)
G06F 17/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0063586
(43) 공개일자 2006년06월12일

(21) 출원번호 10-2005-0043875
(22) 출원일자 2005년05월24일

(30) 우선권주장 1020040101828 2004년12월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인 한국전자통신연구원
대전 유성구 가정동 161번지
주식회사 케이티
경기 성남시 분당구 정자동 206

(72) 발명자 전부선
대전 중구 목동 목양마을아파트 113-1902
이길행
대전 유성구 노은동 열매마을 새미래아파트 815동 302호

(74) 대리인 특허법인 신성

심사청구 : 있음

(54) 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템 및그 방법

요약

1. 청구범위에 기재된 발명이 속한 기술분야

본 발명은 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템 및 그 방법에 관한 것임.

2. 발명이 해결하려고 하는 기술적 과제

본 발명은 비동기 전송 모드(ATM)에서의 통신 품질 보장을 위해 가입자로부터의 청약 준공 요청에 따라 상기 비동기 전송 모드(ATM)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 자동으로 설정하여 통신 품질과 관련된 성능 데이터를 수집하도록 함으로써, 운영자의 개입 없이 보다 효율적인 통신 품질 관리가 이루어질 수 있도록 하기 위한, 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템 및 그 방법을 제공하는데 그 목적이 있음.

3. 발명의 해결방법의 요지

본 발명은, 서비스 수준 보장 시스템에 있어서, 외부로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라, 통신망에 대한 성능 데이터의 축적과 관련된 통신 관리 기능이 설정되도록 통신 관리 기능 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하기 위한 통신 관리 기능 자동 설정 수단; 상기 송신한 통신 관리 기능 설정 메시지에 대한 처리 결과를 외부로부터 수신함에 따라 저장하기 위한 통신 관리 기능 설정 결과 처리 수단; 및 통신망의 성능 데이터를 수집하기 위한 성능 데이터 수집 수단을 포함한다.

4. 발명의 중요한 용도

본 발명은 서비스 수준 보장 시스템 등에 이용됨.

대표도

도 3

색인어

비동기 전송 모드(ATM), 피엠-오에이엠(PM-OAM), 성능 데이터 자동 수집, 통신 품질 보장, 서비스 수준 보장 시스템

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명에 따른 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템의 일실시예 구성도,

도 2 는 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 청약 준공 유형에 따른 피엠-오에이엠 설정 메시지 유형에 대한 일실시예 설명도,

도 3 은 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 피엠-오에이엠 자동 설정 과정에 대한 일실시예 흐름도,

도 4 는 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 과정에 대한 일실시예 흐름도,

도 5 는 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 성능 데이터 수집 방법에 대한 일실시예 흐름도이다.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

10 : 청약 관리 시스템 20 : 서비스 수준 보장 시스템

21 : 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈

22 : 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 모듈

23 : 성능 데이터 수집 모듈 30 : 네트워크 관리 시스템(NMS)

40 : 성능 관리 서버

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템 및 그 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 비동기 전송 모드(ATM)에서 통신 품질의 보장과 관련된 성능 데이터의 수집을 위한 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 자동으로 설정하여 성능 데이터를 수집하도록 함으로써, 운영자의 개입 없이 보다 효율적으로 통신 품질의 보장이 이루어질 수 있도록 하기 위한, 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템 및 그 방법에 관한 것이다.

최근에는, 통신 서비스를 단순 제공하는 측면 뿐만 아니라 제공하고 있는 통신 서비스의 품질을 보장하는 측면이 중요 이슈로 떠오르고 있다. 통신 서비스의 품질과 관련된 각종 체크 사항들, 예를 들면 통신 속도, 가입자 문의에 대한 응답률, 기한 내 개통/고장 복구 작업 이행률에 대하여 서비스 품질 평가를 함으로써 통신 서비스 가입자의 만족도 및 총체적인 통신 서비스의 품질을 높이려는 노력이 활발히 전개되고 있다.

통신 서비스에 대한 품질 보장은 현재 세 가지 품질 분야, 즉 개통 품질, 고장 품질, 통신 품질로 나눌 수 있다. 그리고, 통신 서비스 시스템에는 각 품질 분야에서의 작업을 수행하기 위한 각종 관리 시스템, 예를 들면 개통 관리 시스템, 고장 관리 시스템, 네트워크 관리 시스템과, 다수의 관리 시스템들이 가입자로부터의 청약 준공 요청에 따라 해당 작업을 수행하는지를 감시하기 위한 서비스 수준 보장 시스템(service level agreement system) 등이 존재한다.

여기서 서비스 수준 보장 시스템(service level agreement system)에 관해서 보다 상세히 살펴보면, 서비스 수준 보장 시스템은 가입자와의 청약 사항(약정 내용)에 따른 서비스 수준이 보장될 수 있도록 개통 관리 시스템, 고장 관리 시스템, 네트워크 관리 시스템 등이 청약 사항을 이행하는지를 감시하고, 이행하지 못하였을 경우 발생 원인을 분석하여 이후 품질 보장이 제대로 이루어질 수 있도록 하는 시스템을 말한다.

예를 들면, 개통 관리 시스템은 가입자(예 : 기업)로부터 통신 서비스 개통을 요청받음에 따라 이를 서비스 수준 보장 시스템으로 전송하고, 담당 작업자(사람)에게 알려 실제 개통 작업을 실시할 수 있도록 한다. 그리고, 개통 작업 완료 후 가입자 및 상기 서비스 수준 보장 시스템으로 개통 완료 사실을 통보한다. 여기서, 상기 서비스 수준 보장 시스템은 해당 가입자와의 청약 사항(즉, 계약한 품질 보장 수준)을 확인하여 개통 예정일에, 예를 들면 개통 정보 접수 후 2일 이내에 서비스가 개통될 수 있도록 하기 위하여, 일정 기간이 지났음에도 개통 관리 시스템으로부터 개통 완료 사실을 통보받지 못하였을 경우 사전 경고 메시지를 해당 부서(즉, 담당 작업자)로 보낸다.

다른 예로, 고장 관리 시스템은 가입자로부터 고장 정보(예 : 하수도관 매설 공사로 인한 전화선 절단)를 접수받아 이를 서비스 수준 보장 시스템 및 담당 작업자에게 알리고, 이후 담당 작업자가 복구를 완료함에 따라 가입자 및 서비스 수준 보장 시스템에 고장 복구 완료 사실을 통보한다. 여기서, 상기 서비스 수준 보장 시스템은 가입자와의 청약 사항을 바탕으로 예를 들어 고장 정보 접수 후 3시간 이내에 복구가 완료되는 것이 약정 내용일 경우 2시간 후 고장 복구 완료 여부를 확인하여 완료되지 않았을 경우(고장 복구 완료 사실을 통보받지 못하였을 경우) 담당 부서(담당 작업자)로 사전 경고 메시지를 보내 복구 작업을 약정 시간 내에 완료할 수 있도록 한다.

또 다른 예로, 네트워크 관리 시스템(NMS)은 통신 품질을 보장하기 위해 통신망의 각종 통신 장비(예 : 라우터, 스위치, 서버)의 구성, 성능 데이터의 수집, 장애 감시 등을 수행한다. 즉, 각종 관리 시스템들로부터의 요청에 따라 교환기 등의 통신 장비를 제어한다(명령을 내린다). 여기서, 상기 통신 품질은 패킷 전달 지연, 패킷 손실 비율, 업로드/다운로드 속도(최고/평균/최저 속도) 등과 같은 다양한 평가 항목에 의해 보장된다. 최근에는 약정된 최저 속도보다 떨어지는 경우에 보상하는 제도가 마련되기도 하는 등, 서비스 고품질화를 위한 경쟁 시대로 접어들었다고 할 수 있다.

한편, 비동기 전송 모드(ATM)는 광대역 종합정보통신망(B-ISDN)으로 고정 크기(53바이트)의 셀(cell)에 헤더(수신처 레이블을 포함하고 있음) 및 정보를 포함시켜 전송함으로써 고속, 병렬 처리가 가능하다. 여기서, 셀은 음성, 동영상 등과 같은 각종 정보를 송/수신하기 위한 사용자 셀과, 상기 사용자 셀과 동일한 수신처 레이블을 가지는 보수용 셀(오에이엠 셀)을 포함한다. 비동기 전송 모드에서는 비트 오류의 발생 구간 검출 등을 보수용 셀(오에이엠 셀)을 이용하여 할 수 있다. 특히, 비동기 전송 모드(ATM)에서는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 제공하는데, 상기 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 설정함으로써 망 자원 및 연결에 대한 각종 성능 데이터를 수집할 수 있고, 이에 대한 분석 작업을 통해 통신 품질을 보장할 수 있다.

그런데, 종래 기술에서는 비동기 전송 모드(ATM)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 운영자가 수동으로 직접 설정하고 관리해야 하는 문제점이 있었다. 즉, 종래에는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능에 대한 운영자의 수동 조작으로 말미암아 작업 효율이 떨어지고, 통신 품질을 완벽하게 보장하기 어려운 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 비동기 전송 모드(ATM)에서의 통신 품질 보장을 위해 가입자로부터의 청약 준공 요청에 따라 상기 비동기 전송 모드(ATM)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 자동으로 설

정하여 통신 품질과 관련된 성능 데이터를 수집하도록 함으로써, 운영자의 개입 없이 보다 효율적인 통신 품질 관리가 이루어질 수 있도록 하기 위한, 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템 및 그 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

즉, 본 발명은 가입자로부터의 유형별 청약 준공 요청에 따라 비동기 전송 모드(ATM)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 자동으로 설정하여 주기적으로 통신 품질 보장을 위한 성능 데이터를 수집하도록 함으로써, 운영자의 작업량을 줄이고 보다 완벽하게 통신 품질을 보장할 수 있는 서비스 수준 보장 시스템 및 그 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있으며, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 알게 될 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타낸 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 장치는, 서비스 수준 보장 시스템에 있어서, 외부로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라, 통신망에 대한 성능 데이터의 축적과 관련된 통신 관리 기능이 설정되도록 통신 관리 기능 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하기 위한 통신 관리 기능 자동 설정 수단; 상기 송신한 통신 관리 기능 설정 메시지에 대한 처리 결과를 외부로부터 수신함에 따라 저장하기 위한 통신 관리 기능 설정 결과 처리 수단; 및 통신망의 성능 데이터를 수집하기 위한 성능 데이터 수집 수단을 포함한다.

한편, 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 방법은, 서비스 수준 보장 시스템에서의 통신 품질 감시를 위한 성능 데이터 자동 수집 방법에 있어서, 외부로부터 청약 준공 메시지를 수신하는 수신 단계; 통신망의 통신 관리 기능이 설정되도록 통신 관리 기능 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하는 설정 단계; 및 통신망의 성능 데이터를 수집하는 수집 단계를 포함한다.

상술한 목적, 특징 및 장점은 첨부된 도면과 관련한 다음의 상세한 설명을 통하여 보다 분명해 질 것이며, 그에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 일실시예를 상세히 설명하기로 한다.

본 발명은, 비동기 전송 모드(ATM)에서의 통신 품질 보장을 위해 통신 장비(ATM 장비)에서 제공하는 통신 서비스 관리 기능, 즉 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 설정하여 주기적으로 쌓이는 성능 데이터를 수집하는데 있어 운영자(서비스 수준 보장 시스템의 운영자)의 개입 없이 자동으로 수행되도록 함으로써, 효율적인 통신 품질 관리가 이루어지도록 한다.

도 1 은 본 발명에 따른 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템의 일실시예 구성도이다.

도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템은, 외부의 청약 관리 시스템(10)으로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라 요청받은 청약 준공 유형에 따른 피엠-오에이엠(PM-OAM) 설정 메시지를 생성하여 외부의 네트워크 관리 시스템(30)으로 송신하여 피엠-오에이임(PM-OAM) 기능이 설정되도록 하기 위한 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21), 네트워크 관리 시스템(30)으로부터 피엠-오에이엠(PM-OAM) 설정 메시지에 대한 처리 결과를 수신하여 저장하기 위한 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 모듈(22), 및 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 설정됨에 따라 축적되어진 성능 데이터를 외부의 성능 관리 서버(40)로부터 주기적으로(예 : 15분 간격으로) 수집하여 통신 품질 보장을 위한 성능 분석이 가능하도록 가공하기 위한 성능 데이터 수집 모듈(23)을 포함한다.

이 때, 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)은 외부의 청약 관리 시스템(10)으로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 활성화 혹은 비활성화를 위한 피엠-오에이엠 설정 메시지를 생성하여 네트워크 관리 시스템(30)으로 송신한다.

즉, 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)은 청약 관리 시스템(10)으로부터 수신한 청약 준공 메시지를 분석하여 해당되는 메시지 유형(New/Delete/Change)을 찾아낸다. 여기서, 청약 준공 메시지는 통신 서비스 가입자(예 : 기업)로부터의 청약 준

공 요청에 따라 청약 관리 시스템(10)에 의해 생성된 메시지를 말하는 것으로 다양한 청약 준공 유형(예 : 신규, 이용중단, 계약변경)으로 분류될 수 있고, 그에 따라(분류된 청약 준공 유형에 따라) 소정의 메시지 유형(New/Delete/Change)을 가진다.

그리고, 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)은 상기 찾아낸 메시지 유형(New/Delete/Change)에 따라 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 활성화 여부를 결정하고, 그에 따른 피엠-오에이엠 설정 메시지를 생성하여 송신한다. 예를 들어, 메시지 유형이 뉴(New)일 경우 가입자 트레일(trail)의 구간 정보를 수집하여 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 활성화를 위한 설정 메시지를 생성하고, 메시지 유형이 체인지(Change)일 경우 가입자 트레일(trail)의 구간 정보를 수집하여 기존의 구간 정보와 비교하여 변경이 발생하였음을 확인함에 따라 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 활성화를 위한 설정 메시지를 생성하며, 메시지 유형이 디릿(Delete)일 경우 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 비활성화를 위한 설정 메시지를 생성한다.

또한, 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 모듈(22)은 외부의 네트워크 관리 시스템(30)으로부터 피엠-오에이엠 설정 메시지에 대한 처리 결과를 수신함에 따라 이를 저장한다. 이를 보다 상세히 살펴보면, 네트워크 관리 시스템(30)으로부터 수신한 피엠-오에이엠 설정 메시지 처리 결과를 확인하여 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 성공적으로 설정된 경우에는 상기 처리 결과를 저장한다. 반면에, 피엠-오에이엠(PM0OAM) 기능의 설정이 실패한 경우에는 시도 횟수(피엠-오에이엠 설정 메시지의 송신 횟수)를 체크하여 기 설정된 한계 횟수(예 : 2번)를 초과하지 않았을 경우 동일한 설정 메시지를 재송신(2차 송신)하도록 상기 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)로 요청하고, 한계 횟수를 초과하였을 경우 설정 메시지의 재송신(2차 송신)을 시도하지 않고 그 결과를 그대로 저장한다. 이 때, 피엠-오에엠 설정 메시지에 대한 처리 결과를 데이터베이스화하여 저장할 수도 있다.

또한, 성능 데이터 수집 모듈(23)은 주기적으로, 예를 들면 15분 간격으로 외부의 성능 관리 서버(40)에 접속하여 통신 품질 보장을 위한 성능 데이터를 수집한다. 여기서, 성능 데이터는 통신망(ATM망)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 활성화됨에 따라 자동으로 성능 관리 서버(40)에 축적되는 데이터이다. 그리고, 성능 데이터 수집 모듈(23)은 통신 품질 보장을 위한 분석 작업을 수행할 수 있도록 상기 수집한 성능 데이터를 가공한다.

한편, 청약 관리 시스템(10)은 통신 서비스 가입자(예 : 기업)로부터 각종 유형별 청약 준공을 요청받음에 따라 그에 따른 청약 준공 메시지를 생성하여 서비스 수준 보장 시스템(20)의 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)로 송신한다. 즉, 가입자로부터의 청약 준공 요청에 따라 서비스 수준 보장 시스템(20)에 의해 통신망(ATM망)의 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 자동 설정될 수 있도록 하기 위하여 청약 준공 메시지를 생성하여 송신한다. 상기 유형별 청약 준공에 대해서는 후술되는 도 2를 참조하여 보다 상세히 살펴보기로 한다.

또한, 네트워크 관리 시스템(30)은 통신망(ATM망)의 각종 장비의 구성, 성능, 장애 관리를 위한 시스템으로서 서비스 수준 보장 시스템(20)의 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)로부터 피엠-오에이엠(PM-OAM) 설정 메시지를 수신하여 교환기(도시되지 않음)로 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능에 대한 설정 명령, 즉 활성화 명령 혹은 비활성화 명령을 내린다. 이후, 피엠-오에이엠(PM-OAM) 설정 명령의 성공 여부를 확인하여 그 결과를 서비스 수준 보장 시스템(20)의 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 모듈(22)로 송신한다.

또한, 성능 관리 서버(40)는 통신망(ATM망)에 대한 각종 성능 데이터를 축적한다.

도 2 는 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 청약 준공 유형에 따른 피엠-오에이엠 설정 메시지에 대한 일실시예 설명도이다.

"25"에 도시된 바와 같이, 청약 관리 시스템(10)으로부터 수신하는 청약 준공 메시지는 다양한 청약 준공 유형으로 분류될 수 있다. 예를 들면, 신규, 이용중단 부활, 정지 부활, 해지, 이용중단, 정지, 계약변경, 회선내역변경, 지번변경 등을 들 수 있다. 이 때, 상기와 같이 다양한 청약 준공 유형은 크게 세 분야로 분류될 수 있는데, 각 분야에 상응하여 매칭되는 메시지 유형(New/Delete/Change)이 "26"에 도시된 바와 같이 존재한다. 즉, 청약 준공 메시지의 청약 준공 유형에 따라 서로 다른 메시지 유형이 매칭된다. 예를 들면, 신규, 이용중단 부활 등과 같은 청약 준공 유형은 뉴(New) 메시지 유형에 매칭되고, 해지, 이용중단 등과 같은 청약 준공 유형은 디릿(Delete) 메시지 유형에 매칭되며, 계약변경, 회선내역변경 등과 같은 청약 준공 유형은 체인지(Change) 메시지 유형에 매칭된다.

상기와 같은 청약 준공 유형 및 그에 따른 메시지 유형은 통신망(ATM망)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 활성화 여부를 결정하는 기준이 된다.

도 3 은 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 피엠-오에이엠 자동 설정 과정에 대한 일실시예 흐름도이다.

먼저, 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)은 외부의 청약 관리 시스템(10)으로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라(301) 상기 수신한 청약 준공 메시지를 분석하여 청약 준공 유형에 따른 메시지 유형(New/Delete/Change)을 판단한다(302).

상기 메시지 유형 판단 결과(302), 뉴(New) 메시지 유형일 경우 가입자 트레일의 구간 정보를 수집하여(303) 통신망(ATM망)의 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능을 활성화시키기 위한 설정 메시지를 생성하여(304) 외부의 네트워크 관리 시스템(30)으로 송신한다(305).

한편, 상기 메시지 유형 판단 결과(302), 체인지(Change) 메시지 유형일 경우 가입자 트레일의 구간 정보를 수집하여(306) 기존의 구간 정보에 비해 변경되었는지의 여부를 판단한다(307). 상기 구간 정보 변경 여부 판단 결과(307), 구간 정보가 변경되지 않았을 경우에는 종료하고, 변경되었을 경우에는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 활성화를 위한 설정 메시지를 생성하여 네트워크 관리 시스템(30)으로 송신하는 과정(304, 305)으로 진행한다.

한편, 상기 메시지 유형 판단 결과(302), 디릿(Delete) 메시지 유형일 경우 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능의 비활성화를 위한 설정 메시지를 생성하고(308), 상기 생성한 설정 메시지를 네트워크 관리 시스템(30)으로 송신한다(309).

이후, 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)은 새로운 청약 준공 메시지의 수신을 대기한다.

도 4 는 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 과정에 대한 일실시예 흐름도이다.

먼저, 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 모듈(22)은 외부의 네트워크 관리 시스템(30)으로부터 피엠-오에이엠 설정 메시지에 대한 처리 결과를 수신한다(401). 그리고, 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능 설정에 대한 성공 여부를 판단한다(402).

상기 피엠-오에이엠(PM-OAM) 설정 성공 여부 판단 결과(402), 실패하였을 경우에는 시도 횟수(동일한 설정 메시지의 송신 횟수)가 기 설정된 한계 횟수(예 ; 2회)를 초과하였는지의 여부를 판단한다(403). 상기 한계 횟수 초과 여부 판단 결과(403), 초과하지 않았을 경우 동일한 피엠-오에이엠 설정 메시지를 네트워크 관리 시스템(30)으로 재송신(2차 송신)하도록 피엠-오에이엠 자동 설정 모듈(21)로 요청하고(404) 피엠-오에이엠 설정 메시지에 대한 처리 결과를 수신하는 과정(401)으로 진행한다. 한편, 초과하였을 경우 처리 결과를 그대로 저장한다(405).

한편, 상기 피엠-오에이엠(PM-OAM) 설정 성공 여부 판단 결과(402), 성공하였을 경우에는 그 처리 결과를 저장하는 과정(405)으로 진행한다.

이후, 상기 피엠-오에이엠 설정 결과 처리 모듈(22)은 새로운 피엠-오에이엠 설정 메시지에 대한 처리 결과의 수신을 위해 대기한다.

도 5 는 본 발명에 따른 서비스 수준 보장 시스템에서의 성능 데이터 수집 방법에 대한 일실시예 흐름도이다.

먼저, 성능 데이터 수집 모듈(23)은 통신 서비스 및 통신 품질 보장 서비스가 시작됨에 따라 로그 파일의 존재 유무를 확인한다(501).

상기 로그 파일 확인 결과(501), 로그 파일이 존재하는 경우 상기 로그 파일에 기록된 최종 성능 데이터 수집 시각을 검색하여(502) 다음 차례의 성능 데이터 수집 예정 시각을 설정한다(503). 이 때, 일정 시간 간격으로 성능 데이터를 수집하도록 설정할 수 있다. 한편, 상기 로그 파일 확인 결과(501), 로그 파일이 존재하지 않는 경우 다음 차례의 성능 데이터 수집 예정 시각을 소정 시각(예 : 0시)으로 설정한다(504).

이후, 성능 데이터 수집 모듈(23)은 상기 설정한 성능 데이터 수집 예정 시각 및 성능 데이터 축적 소요 시간을 감안한 여유 시간(예 : 30분, 1시간)의 합이 현재 시각보다 작은지의 여부를 판단한다(505). 즉, 성능 데이터의 현재 수집 가능성을 판단한다.

상기 성능 데이터 수집 가능 여부 판단 결과(505), 성능 데이터 수집이 가능한 경우(성능 데이터 수집 예정 시각 및 여유 시간의 합이 현재 시각보다 작을 경우) 외부의 성능 관리 서버(40)로부터 그 동안 축적된 성능 데이터를 수집한다(506). 즉,

피엠(PM)이 설정된 포트에 대하여 쌓인 성능 데이터를 수집한다. 그리고, 상기 수집한 성능 데이터로부터 통신 품질 보장 서비스의 가입자 데이터를 분리하여(507) 통신 품질 보장을 위한 분석 작업을 수행할 수 있도록 가공하여 저장한다(508). 이후, 성능 데이터 수집 모듈(23)은 로그 파일에 상기 성능 데이터 수집 시각을 기록하고 다음 차례의 성능 데이터 수집 예정 시각을 설정한다. 또한, 운영자(서비스 수준 보장 시스템의 운영자)로부터의 종료 이벤트가 발생할 경우에는 종료한다.

한편, 상기 성능 데이터 수집 가능 여부 판단 결과(505), 성능 데이터 수집이 불가능한 경우(성능 데이터 수집 예정 시각 및 여유 시간의 합이 현재 시각보다 큰 경우) 슬립(sleep)한다(509). 이후, 성능 데이터의 수집 가능 여부를 판단하는 과정(505)으로 진행한다.

상기의 일실시예를 통해 설명한 바와 같이, 본 발명은 가입자(예 : 기업)로부터의 청약 준공 요청(예 : 신규, 이용중단, 계약 변경)이 발생한 경우 서비스 수준 보장 시스템(20)의 제어에 따라 통신망(ATM망)에서 제공하는 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 자동으로 활성화/비활성화되도록 함으로써, 운영자의 수동 개입 없이 보다 효율적으로 성능 데이터를 수집하고 통신 품질을 보장할 수 있도록 한다.

상술한 바와 같은 본 발명의 방법은 프로그램으로 구현되어 컴퓨터로 읽을 수 있는 형태로 기록매체(씨디롬, 램, 롬, 플로피 디스크, 하드 디스크, 광자기 디스크 등)에 저장될 수 있다. 이러한 과정은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있으므로 더 이상 상세히 설명하지 않기로 한다.

이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니다.

발명의 효과

상기와 같은 본 발명은, 비동기 전송 모드(ATM)에서 운영자의 개입 없이 자동으로 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 설정되어 성능 데이터의 수집이 이루어지도록 함으로써, 통신 품질의 보장을 위한 작업상의 효율성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

즉, 본 발명은 가입자로부터의 청약 준공 요청에 따라 비동기 전송 모드(ATM)에서의 성능 데이터 수집을 위한 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 자동으로 활성화/비활성화되도록 함으로써, 운영자의 작업량을 줄이고 작업 효율을 높일 수 있는 효과가 있다.

그에 따라, 보다 완벽하게 통신 품질을 보장할 수 있는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

서비스 수준 보장 시스템에 있어서,

외부로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라, 통신망에 대한 성능 데이터의 축적과 관련된 통신 관리 기능이 설정되도록 통신 관리 기능 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하기 위한 통신 관리 기능 자동 설정 수단;

상기 송신한 통신 관리 기능 설정 메시지에 대한 처리 결과를 외부로부터 수신함에 따라 저장하기 위한 통신 관리 기능 설정 결과 처리 수단; 및

통신망의 성능 데이터를 수집하기 위한 성능 데이터 수집 수단

을 포함하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 통신 관리 기능 설정 결과 처리 수단은,

상기 통신 관리 기능의 설정이 성공하지 않았음을 확인함에 따라 동일한 통신 관리 기능 설정 메시지를 2차 송신하도록 상기 통신 관리 기능 자동 설정 수단으로 요청하는 기능을 더 수행하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 3.

제 2 항에 있어서,

상기 통신 관리 기능 설정 결과 처리 수단은,

동일한 통신 관리 기능 설정 메시지의 송신 횟수가 기 설정된 한계 횟수를 초과하지 않았음에 따라 상기 통신 관리 기능 자동 설정 수단으로 메시지 2차 송신을 요청하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 통신 관리 기능 자동 설정 수단은,

외부로부터 청약 준공 메시지를 수신함에 따라, 비동기 전송 모드(ATM)의 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 설정되도록 피엠-오에이엠 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

상기 통신 관리 기능 자동 설정 수단은,

상기 외부로부터 수신한 청약 준공 메시지의 청약 준공 유형에 따라 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 활성화/비활성화되도록 피엠-오에이엠 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 통신 관리 기능 자동 설정 수단은,

상기 외부로부터 수신한 청약 준공 메시지의 청약 준공 유형에 매칭되는 메시지 유형이 체인지(Change)일 경우 트레일 구간 정보의 변경 여부에 따라 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 활성화/비활성화되도록 피엠-오에이엠 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 7.

제 4 항에 있어서,

상기 성능 데이터 수집 수단은,

주기적으로 통신망의 성능 데이터를 수집하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

상기 성능 데이터 수집 수단은,

최종 성능 데이터 수집 시각을 이용하여 다음 차례의 성능 데이터 수집 예정 시각을 설정하는 것을 특징으로 하는 성능 데이터 자동 수집을 위한 서비스 수준 보장 시스템.

청구항 9.

서비스 수준 보장 시스템에서의 성능 데이터 자동 수집 방법에 있어서,

외부로부터 청약 준공 메시지를 수신하는 수신 단계;

통신망의 통신 관리 기능이 설정되도록 통신 관리 기능 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하는 설정 단계; 및

통신망의 성능 데이터를 수집하는 수집 단계

를 포함하는 서비스 수준 보장 시스템에서의 성능 데이터 자동 수집 방법.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 통신 관리 기능의 설정이 성공하지 않았음을 확인함에 따라 동일한 통신 관리 기능 설정 메시지를 2차 송신하여 상기 통신 관리 기능이 설정되도록 하는 2차 설정 단계

를 더 포함하는 서비스 수준 보장 시스템에서의 성능 데이터 수집 방법.

청구항 11.

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 설정 단계는,

비동기 전송 모드(ATM)의 피엠-오에이엠(PM-OAM) 기능이 설정되도록 피엠-오에이엠 설정 메시지를 생성하여 외부로 송신하는 것을 특징으로 하는 서비스 수준 보장 시스템에서의 성능 데이터 자동 수집 방법.

청구항 12.

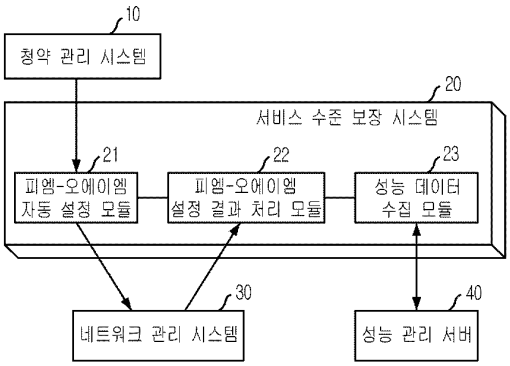
제 11 항에 있어서,

상기 수집 단계는,

주기적으로 통신망의 성능 데이터를 수집하는 것을 특징으로 하는 서비스 수준 보장 시스템에서의 통신 품질 보장을 위한 성능 데이터 자동 수집 방법.

도면

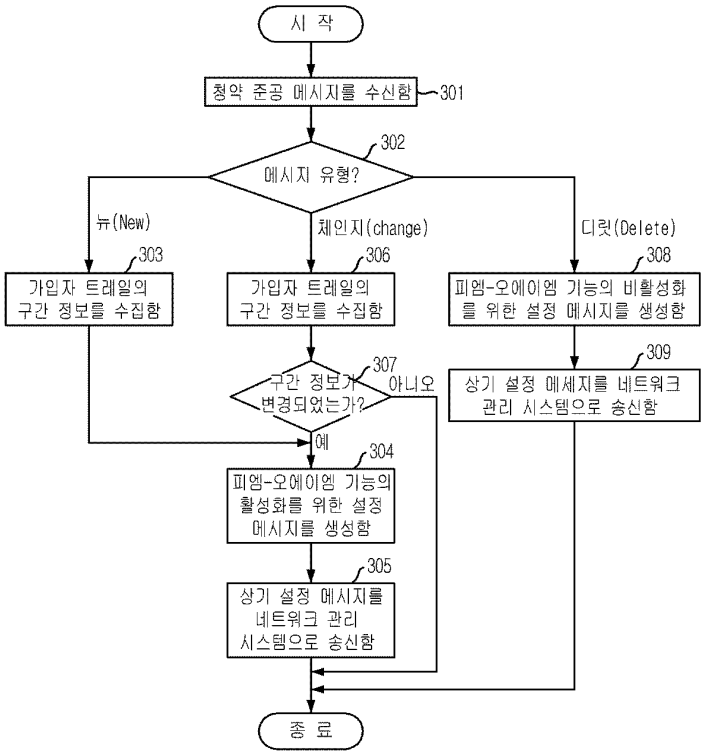
도면1



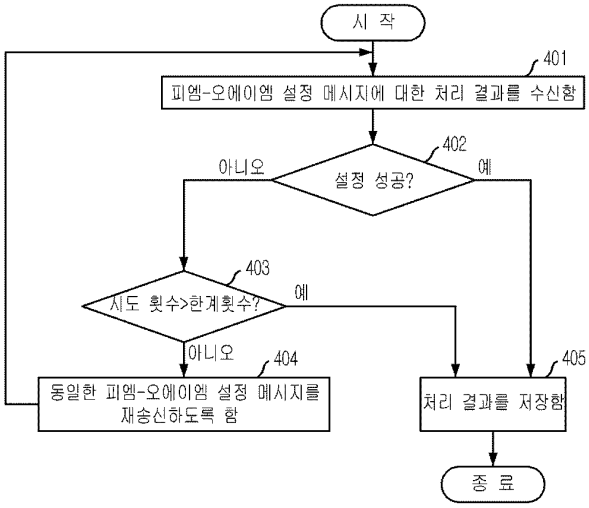
도면2

청약 준공 유형	메시지 유형
신규, 이용중단/정지/휴지 부활	뉴(New)
해지, 이용중단/정지/휴지	디럿(Delete)
계약변경, 회선내역변경, 지번변경, 지번변경일괄, 수용국변경, 전입, 전출, 구내설변전입/전출, 구외설변전입/전출, 국내설변, 설변, 구내설변	체인지(Change)

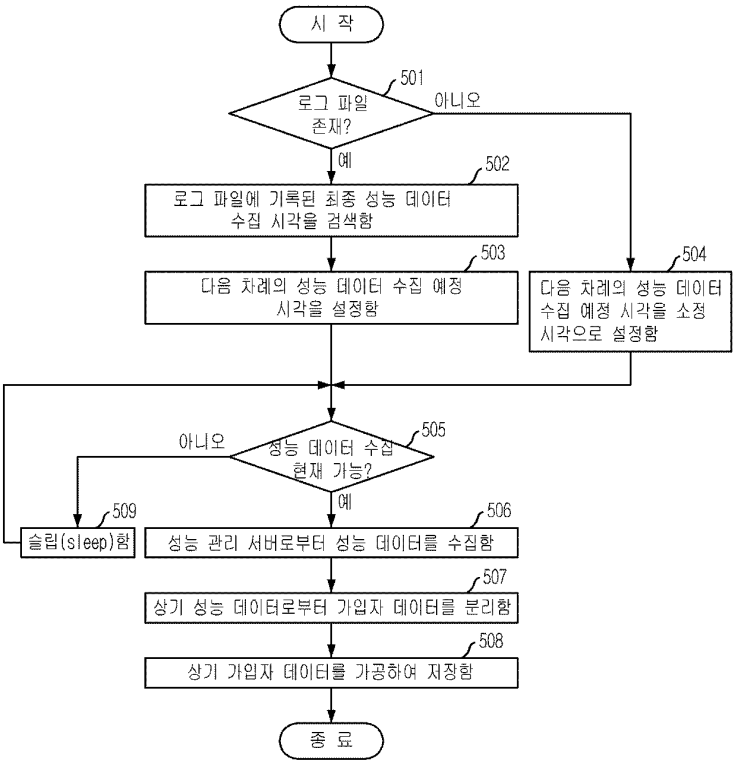
도면3


시 작
청약 준공 메시지를 수신함
301
302
메시지 유형?
뉴(New)
체인지(change)
디릿(Delete)
303
가입자 트레일의 구간 정보를 수집함
306
가입자 트레일의 구간 정보를 수집함
308
피엠-오에이엠 기능의 비활성화를 위한 설정 메시지를 생성함
307
구간 정보가 변경되었는가?
아니오
309
상기 설정 메세지를 네트워크 관리 시스템으로 송신함
예
304
피엠-오에이엠 기능의 활성화를 위한 설정 메시지를 생성함
305
상기 설정 메시지를 네트워크 관리 시스템으로 송신함
종 료

도면4


시 작
401
피엠-오에이엠 설정 메시지에 대한 처리 결과를 수신함
402
설정 성공?
아니오
예
403
시도 횟수>한계횟수?
예
아니오
404
동일한 피엠-오에이엠 설정 메시지를 재송신하도록 함
405
처리 결과를 저장함
종 료

도면5


시 작
501
로그 파일 존재?
아니오
예
502
로그 파일에 기록된 최종 성능 데이터 수집 시각을 검색함
503
다음 차례의 성능 데이터 수집 예정 시각을 설정함
504
다음 차례의 성능 데이터 수집 예정 시각을 소정 시각으로 설정함
505
성능 데이터 수집 현재 가능?
아니오
예
509
슬립(sleep)함
506
성능 관리 서버로부터 성능 데이터를 수집함
507
상기 성능 데이터로부터 가입자 데이터를 분리함
508
상기 가입자 데이터를 가공하여 저장함
종 료

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020070002385 A
(43)Date of publication of application: 05.01.2007

(21)Application number: 1020050057892
(22)Date of filing: 30.06.2005
(30)Priority: --

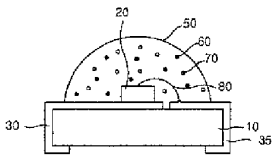
(51)Int. Cl H01L 33/00

(71)Applicant: SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.
(72)Inventor: KIM, KYUNG NAM
MATSUOKA TOMIZO
PARK, SANG MI

(54) LIGHT EMITTING DIODE CAPABLE OF IMPLEMENTING WHITE LIGHT HAVING CONTINUOUS SPECTRUM

(57) Abstract:

PURPOSE: An LED(Light Emitting Diode) is provided to obtain good color rendering and good color reproducibility by implementing a white light with continuous spectrum from green color to red color. CONSTITUTION: An LED includes a first and a second electrode(30,35), a light emitting chip(20) mounted on the first electrode, and a molding part (50). At least one orthosilicate fluorescent substance (60) and an alkaline earth metal sulfide fluorescent substance(70) are uniformly mixed in the molding part. The orthosilicate fluorescent substrate presents [(Ba,Sr,Ca)1-x(Pb,Cu)x]2SiO4:Eu,B. Also, the alkaline earth metal sulfide fluorescent substrate presents (Ca,Sr)1-x-yEuxCy(S1-zSez).



copyright KIPO 2007

Legal Status
Date of request for an examination (20050630)
Notification date of refusal decision ( )
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20061226)
Patent registration number (1006661890000)
Date of registration (20070102)
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 ( )
Date of extinction of right ( )

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
H01L 33/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0002385
(43) 공개일자 2007년01월05일

(21) 출원번호 10-2005-0057892
(22) 출원일자 2005년06월30일
심사청구일자 2005년06월30일

(71) 출원인 서울반도체 주식회사
서울 금천구 가산동 148-29

(72) 발명자 김경남
서울특별시 은평구 응암3동 123-21
마츠오카 토미조
서울시 금천구 가산동 152-52
박상미
경기 군포시 대야미 27블럭 3롯트 301호

(74) 대리인 남승희

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 청색 또는 자외선 발광 다이오드 칩과, 상기 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자를 제공한다.

본 발명에 의한 발광 소자는 녹색에서 적색에 이르는 연속적인 스펙트럼을 갖는 백색광을 구현하여 보다 우수한 연색성과 색재현성을 얻을 수 있고, 일반 조명 및 플래시용 뿐만 아니라, LED 배면광원으로도 사용가능한 장점이 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

청색 또는 자외선 발광 다이오드 칩과,

상기 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 2.

청구항 1에 있어서,

상기 오소실리케이트계 형광체는 하기 <화학식 1>로 표시되고,

<화학식 1>

$a(M^{I}O)\cdot b(M^{II}O)\cdot c(M^{III}A)\cdot d(M^{III}{}_2O)\cdot e(M^{IV}{}_2O_3)\cdot f(M^{V}{}_oO_p)\cdot g(SiO_2)\cdot h(M^{VI}{}_xO_y)$

상기 M^{I}은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{II}은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{III}은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au) 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{IV}은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{V}은 게르마늄(Ge), 바나듐(V), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{VI}은 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb) 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 A는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고,

상기 a, b, c, d, e, f, g, h, o, p, x, y는 $0\le a\le 2$, $0\le b\le 8$, $0\le c\le 4$, $0\le d\le 2$, $0\le e\le 2$, $0\le f\le 2$, $0\le g\le 10$, $0\le h\le 5$, $1\le o\le 2$, $1\le p\le 5$, $1\le x\le 2$, $1\le y\le 5$의 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 3.

청구항 2에 있어서,

상기 오소실리케이트계 형광체는 하기 <화학식 2>로 표시되고,

<화학식 2>

$((Ba,Sr,Ca)_{1-x}(Pb,Cu)_x)_2SiO_4:Eu,B$

상기 B는 Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되고,

상기 x는 0 내지 1의 범위 내로 설정되고, Eu와 B는 0 내지 0.2의 범위 내로 설정되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 4.

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서,

상기 오소실리케이트계 형광체는 조성에 따라 505㎚ 내지 605㎚ 파장의 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 5.

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 하기 <화학식 3>으로 표시되고,

<화학식 3>

$(Ca, Sr)_{1-x-y}Eu_xC_y(S_{1-z}Se_z)$

상기 C는 Mn 및 Pb를 포함하는 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되고,

상기 x는 0.0005 내지 0.1의 범위 내로 설정되고, y는 0.0002 내지 0.1의 범위 내로 설정되고, z는 0 내지 1의 범위 내로 설정되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 6.

청구항 5에 있어서,

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 하기 <화학식 4>로 표시되고,

<화학식 4>

$(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xPb_yS$

상기 x는 0.0005 내지 0.01의 범위 내로 설정되고 y는 0.0002 내지 0.05의 범위 내로 설정되는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 7.

청구항 5에 있어서,

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 조성에 따라 600㎚ 내지 660㎚ 파장의 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 8.

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색 영역의 광을 발광하는 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 9.

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 청색 발광 다이오드 칩은 420 내지 480㎚ 파장의 광을 방출하는 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 10.

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 발광 다이오드 칩은 몸체 상에 실장되고, 상기 몸체 상부에 상기 발광 다이오드 칩을 봉지하는 몰딩부를 더 포함하며, 상기 몰딩부는 상기 오소실리케이트계 형광체와 알칼리 토금속 황화물계 형광체가 혼합되어 분포된 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 11.

청구항 10에 있어서,

상기 몸체는 기판, 히트 싱크 또는 리드 단자 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 발광 소자.

청구항 12.

청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하고, 연색성이 향상되어 일반 조명 또는 플래쉬용으로 사용되는 발광소자.

청구항 13.

청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하고, 색재현 범위가 향상되어 LCD 배면광원용으로 사용되는 발광소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 향상된 연색성으로 인해 일반 조명 또는 플래시용 뿐만 아니라 우수한 색재현성에 의해 LED 배면 광원용으로도 사용가능한 백색 발광 소자에 관한 것이다.

발광 소자(light emission diode; LED)는 반도체의 p-n 접합 구조를 이용하여 주입된 소수 캐리어(전자 또는 정공)를 만들고 이들의 재결합에 의하여 소정의 빛을 발산하는 소자를 지칭하며, GaAsP 등을 이용한 적색 발광 소자, GaP 등을 이용한 녹색 발광 소자, InGaN/AlGaN 더블 헤테로(double hetero) 구조를 이용한 청색 발광 소자 등이 있다.

발광 소자는 소비 전력이 적고 수명이 길며, 협소한 공간에 설치 가능하고, 또한 진동에 강한 특성을 제공한다. 최근에는 단일 색성분 예를 들어, 적색, 청색, 또는 녹색 발광 소자 외에 백색 발광 소자들이 출시되고 있다. 백색 발광 소자는 자동차용 및 조명용 제품에 응용되면서, 그 수요가 급속히 증가할 것으로 예상된다.

발광 소자 기술에서 백색을 구현하는 방식은 크게 두 가지로 구분 가능하다. 첫번째는 적색, 청색, 녹색 발광 다이오드 칩을 인접하게 설치하고, 각 소자의 발광을 혼색시켜 백색을 구현하는 방식이다. 그러나, 각 발광 다이오드 칩은 열적 또는 시간적 특성이 상이하기 때문에 사용 환경에 따라 색조가 변하고 특히, 색얼룩이 발생하는 등 균일한 혼색을 구현하지 못

하며, 휘도가 높지 않은 단점이 있다. 또한 각 발광 다이오드 칩의 구동을 고려한 회로 구성이 복잡하며, 칩의 위치에 따라서 삼색광이 혼합되는 최적의 조건이 일반적으로 패키지 형태상 이루어지기 힘들기 때문에 완전한 백색광의 구현이 어렵다. 더욱이 연색성은 40 정도로 낮기 때문에 일반 조명이나 플래시 광원으로 부적합하다.

두번째는 형광체를 발광 다이오드 칩에 배치시켜, 발광 다이오드 칩의 1차 발광의 일부와 형광체에 의해 파장 변환된 2차 발광이 혼색되어 백색을 구현하는 방식이다. 예를 들어 청색으로 발광하는 발광 다이오드 칩 위에 그 광의 일부를 여기원으로서 황록색 또는 황색 발광하는 형광체를 부착시켜 발광 다이오드 칩의 청색 발광과 형광체의 황록색 또는 황색 발광에 의해 백색을 얻을 수 있다. 또한 자외선을 발광하는 발광 다이오드 칩 위에 발광된 UV광을 흡수하여 청색에서 적색까지의 가시광선을 발광하도록 형광체를 도포하여 백색을 얻을 수 있다.

일반적으로 백색 발광을 위하여 450 내지 470㎚ 파장의 청색 발광 다이오드 칩과 YAG:Ce 또는 $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu 등의 황색 형광체를 사용한다. 청색 광원에 의해 황색 형광체를 여기, 발광시킴으로써, 청색과 황색의 혼색에 의해 백색을 발광할 수 있다.

그러나 이러한 발광 소자는 녹색과 적색 영역의 스펙트럼 결핍으로 인해 연색성이 낮은 문제점이 있다. 즉, 청색 발광 다이오드 칩과 황색 형광체의 조합으로 이루어진 백색 발광 소자는 녹색과 적색부의 스펙트럼 결핍으로 인해 이를 일반 조명, 특히 사진기용 플래시 광원으로 사용하는 경우에 사물의 본연의 색을 충분히 반영하지 못하는 색 왜곡 현상을 야기하게 된다.

또한 LCD 배면 백색 광원으로 이용되는 경우에 RGB 색필터를 투과했을 때 표현할 수 있는 색재현 범위가 상당히 좁기 때문에 보다 자연색에 가까운 화상을 구현하는데 있어 제약을 받는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 청색 또는 자외선 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색부터 황색 영역까지의 파장 대역을 갖는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와, 적색의 파장 대역을 갖는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 혼합 분포시킴으로써, 연색성이 높은 백색광을 발광하고 일반 조명 및 플래시용으로 사용가능한 발광 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 LCD 배면 광원에 있어서 종래 청색 발광 다이오드 칩과 황색 발광 형광체로 구성된 백색 발광 소자보다 색재현 범위를 최대 40% 이상 향상시킬 수 있는 발광 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위하여, 청색 또는 자외선 발광 다이오드 칩과, 상기 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 소자를 제공한다.

상기 오소실리케이트계 형광체는 하기 <화학식 1>로 표시되고,

<화학식 1>

$$a(M^{I}O)\cdot b(M^{II}O)\cdot c(M^{III}A)\cdot d(M^{III}{}_2O)\cdot e(M^{IV}{}_2O_3)\cdot f(M^{V}{}_oO_p)\cdot g(SiO_2)\cdot h(M^{VI}{}_xO_y)$$

상기 M^{I}은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{II}은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{III}은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au) 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{IV}은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{V}은 게르마늄(Ge), 바나듐(V), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 M^{VI}은 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸

(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb) 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 A는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 a, b, c, d, e, f, g, h, o, p, x, y는 $0 \le a \le 2$, $0 \le b \le 8$, $0 \le c \le 4$, $0 \le d \le 2$, $0 \le e \le 2$, $0 \le f \le 2$, $0 \le g \le 10$, $0 \le h \le 5$, $1 \le o \le 2$, $1 \le p \le 5$, $1 \le x \le 2$, $1 \le y \le 5$의 범위로 설정되는 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 상기 오소실리케이트계 형광체는 하기 <화학식 2>로 표시되고,

<화학식 2>

$((Ba,Sr,Ca)_{1-x}(Pb,Cu)_x)_2SiO_4:Eu,B$

상기 B는 Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 x는 0 내지 1의 범위 내로 설정되고, Eu와 B는 0 내지 0.2의 범위 내로 설정되는 것을 특징으로 한다.

상기 오소실리케이트계 형광체는 조성에 따라 505㎚ 내지 605㎚ 파장의 광을 방출할 수 있다.

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 하기 <화학식 3>으로 표시되고,

<화학식 3>

$(Ca, Sr)_{1-x-y}Eu_xC_y(S_{1-z}Se_z)$

상기 C는 Mn 및 Pb를 포함하는 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택되고, 상기 x는 0.0005 내지 0.1의 범위 내로 설정되고, y는 0.0002 내지 0.1의 범위 내로 설정되고, z는 0 내지 1의 범위 내로 설정되는 것을 특징으로 한다.

바람직하게는, 상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 하기 <화학식 4>로 표시되고,

<화학식 4>

$(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xPb_yS$

상기 x는 0.0005 내지 0.01의 범위 내로 설정되고 y는 0.0002 내지 0.05의 범위 내로 설정되는 것을 특징으로 한다.

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 조성에 따라 600㎚ 내지 660㎚ 파장의 광을 방출할 수 있다.

본 발명의 발광 소자는 상기 청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색 영역의 광을 발광하는 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함할 수 있다.

상기 청색 발광 다이오드 칩은 420 내지 480㎚ 파장의 광을 방출하는 것을 특징으로 할 수 있다.

상기 발광 다이오드 칩은 몸체 상에 실장되고, 상기 몸체 상부에 상기 발광 다이오드 칩을 봉지하는 몰딩부를 더 포함할 수 있으며, 상기 몰딩부는 상기 오소실리케이트계 형광체와 알칼리 토금속 황화물계 형광체가 혼합되어 분포될 수 있다. 상기 몸체는 기판, 히트 싱크 또는 리드 단자 중 어느 하나일 수 있다.

본 발명은 청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하고, 연색성이 향상되어 일반 조명 또는 플래쉬용으로 사용되는 발광소자를 제공한다.

또한 본 발명은 청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색에서 황색 영역의 광을 발광하는 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색 영역의 광을 발광하는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하고, 색재현 범위가 향상되어 LCD 배면광원용으로 사용되는 발광소자를 제공한다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 의한 발광 소자를 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.

본 발명에 따른 발광 소자는 녹색부터 황색 영역까지의 파장 대역을 갖는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색의 파장 대역을 갖는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하여 장파장 자외선(UV) 영역 및 청색 영역대의 여기하에 매우 우수한 녹색, 황색 및 적색 발광을 나타낼 수 있다.

상기 오소실리케이트계 형광체는 하기 화학식 1과 같은 구조를 갖는다.

화학식 1

$$a(M^{I}O)\cdot b(M^{II}O)\cdot c(M^{III}A)\cdot d(M^{III}{}_2O)\cdot e(M^{IV}{}_2O_3)\cdot f(M^{V}{}_oO_p)\cdot g(SiO_2)\cdot h(M^{VI}{}_xO_y)$$

상기 화학식 1에서 M^{I}은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, M^{II}은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, M^{III}은 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au) 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, M^{IV}은 알루미늄(Al), 갈륨(Ga) 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, M^{V}은 게르마늄(Ge), 바나듐(V), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr) 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, M^{VI}은 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb) 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택되고, A는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 적어도 하나의 원소가 선택된다.

또한 상기 화학식 1에서 a, b, c, d, e, f, g, h, o, p, x, y는 $0\le a\le 2$, $0\le b\le 8$, $0\le c\le 4$, $0\le d\le 2$, $0\le e\le 2$, $0\le f\le 2$, $0\le g\le 10$, $0\le h\le 5$, $1\le o\le 2$, $1\le p\le 5$, $1\le x\le 2$, $1\le y\le 5$의 범위로 설정된다.

상기 오소실리케이트계 형광체는 바람직하게는 하기 화학식 2로 표현된다.

화학식 2

$$((Ba,Sr,Ca)_{1-x}(Pb,Cu)_x)_2SiO_4:Eu,B$$

상기 화학식 2에서 B는 Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어진 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택된다. 또한 상기 x는 0 내지 1의 범위 내로 설정되며, Eu와 B는 0 내지 0.2의 범위 내로 설정된다.

상기 오소실리케이트계 형광체의 대표적인 조성은 하기 화학식 3 내지 화학식 5로 표현된다.

화학식 3

$$Pb_{0.1}Ba_{0.95}Sr_{0.95}SiO_4:Eu$$

화학식 4

$$Cu_{0.05}Sr_{1.7}Ca_{0.25}SiO_4:Eu$$

화학식 5

$$Cu_{0.1}Ba_{0.1}Sr_{0.9}Ca_{0.9}SiO_4:Eu$$

상기 화학식 3으로 표현되는 형광체는 527nm 파장의 광을 방출하고, 상기 화학식 4로 표현되는 형광체는 592nm 파장의 광을 방출하고, 상기 화학식 5로 표현되는 형광체는 605nm 파장의 광을 방출한다. 이와 같이 상기 오소실리케이트계 형광체는 원소 및 조성에 따라 발광 파장의 조절이 가능하다.

또한 상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 하기 화학식 6과 같은 구조를 갖는다.

화학식 6

$$(Ca, Sr)_{1-x-y}Eu_xC_y(S_{1-z}Se_z)$$

상기 화학식 6에서 C는 Mn 및 Pb를 포함하는 그룹으로부터 적어도 하나의 원소가 선택된다. 또한 상기 x는 0.0005 내지 0.1의 범위 내로 설정되고, y는 0.0002 내지 0.1의 범위 내로 설정되고, z는 0 내지 1의 범위 내로 설정된다.

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 바람직하게는 하기 화학식 7과 같은 구조를 갖는다.

화학식 7

$$(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xPb_yS$$

상기 화학식 7에서 상기 x는 0.0005 내지 0.01의 범위 내로 설정되며, y는 0.0002 내지 0.05의 범위 내로 설정된다.

상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체의 대표적인 조성은 하기 화학식 8 내지 화학식 10으로 표현된다.

화학식 8

$$Ca_{0.947}Pb_{0.05}Eu_{0.003}S$$

화학식 9

$$Ca_{0.447}Sr_{0.5}Pb_{0.05}Eu_{0.003}S$$

화학식 10

$$Ca_{0.897}Pb_{0.1}Eu_{0.003}S$$

상기 화학식 8로 표현되는 형광체는 650nm 파장의 광을 방출하고, 상기 화학식 9로 표현되는 형광체는 630nm 파장의 광을 방출하고, 상기 화학식 10으로 표현되는 형광체는 648nm 파장의 광을 방출한다. 이와 같이 상기 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 원소 및 조성에 따라 발광 파장의 조절이 가능하다.

본 발명은 상술한 형광체를 사용하여 장파장 자외선 영역 및 청색 영역대의 여기하에 매우 우수한 녹색, 황색 및 적색광을 구현할 수 있다. 자외선 발광 다이오드 칩의 경우에 상기의 형광체를 각각 또는 혼합 사용하여 녹색, 적색 및 백색의 다양한 색을 구현할 수 있다. 또한, 청색 발광 다이오드 칩의 경우에 상기의 형광체를 각각 또는 혼합 사용하여 블루라군, 핑크 및 백색의 다양한 색을 구현할 수 있다.

이하, 상술한 형광체를 이용한 본 발명의 발광 소자에 관해 도면을 참조하여 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 칩형 발광 소자를 도시한 단면도이다.

도면을 참조하면, 발광 소자는 기판(10)과, 기판(10) 상에 형성된 전극(30, 35)과, 제 1 전극(30) 상에 실장된 발광 다이오드 칩(20)과, 발광 다이오드 칩(20)을 봉지하는 몰딩부(50)를 포함한다. 상기 몰딩부(50)에는 상술한 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체(60)와, 알칼리 토금속 황화물계 형광체(70)가 균일하게 혼합되어 분포되어 있다.

상기 기판(10)은 발광 다이오드 칩(20)이 실장되는 중심 영역에 소정의 홈을 형성하여 홈의 측벽면에 소정의 기울기를 형성할 수 있다. 이 때 상기 발광 다이오드 칩(20)은 홈의 하부 면에 실장되고, 소정의 기울기를 갖는 측벽면으로 인해 발광 다이오드 칩(20)에서 발광하는 광의 반사를 극대화하고 발광 효율을 증대시킬 수 있다.

상기 전극(30, 35)은 기판(10) 상에 발광 다이오드 칩(20)의 양극 단자 및 음극 단자에 접속하기 위한 제 1 및 제 2 전극(30, 35)으로 구성한다. 상기 제 1 및 제 2 전극(30, 35)은 인쇄 기법을 통해 형성할 수 있다. 제 1 및 제 2 전극(30, 35)은 전도성이 우수한 구리 또는 알루미늄을 포함한 금속 물질로 형성하되, 제 1 전극(30)과 제 2 전극(35)은 전기적으로 단전되도록 형성한다.

상기 발광 다이오드 칩(20)은 GaN, InGaN, AlGaN 또는 AlGaInN 계열의 청색 발광하는 발광 다이오드 칩을 사용한다. 본 실시예는 420 내지 480 ㎚ 범위의 청색 광을 방출하는 발광 다이오드 칩을 사용한다. 그러나 이에 한정되지 않고, 청색 광뿐만 아니라 250 내지 410 ㎚ 범위의 자외선(UV)을 방출하는 발광 다이오드 칩을 사용할 수도 있다. 또한, 발광 다이오드 칩(20)의 개수는 하나일 수도 있고, 목적하는 바에 따라 다수 개로 구성할 수도 있다.

상기 발광 다이오드 칩(20)은 제 1 전극(30) 상에 실장되고, 와이어(80)를 통하여 제 2 전극(35)과 전기적으로 연결된다. 또한, 발광 다이오드 칩(20)이 전극(30, 35) 상에 실장되지 않고 기판(10) 상에 형성되는 경우에, 2개의 와이어(80)를 통하여 각각 제 1 전극(30) 또는 제 2 전극(35)과 연결될 수 있다.

또한 기판(10) 상부에는 상기 발광 다이오드 칩(20)을 봉지하기 위한 몰딩부(50)가 형성된다. 상기 몰딩부(50) 내에는 상술한 바와 같이 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체(60)와, 알칼리 토금속 황화물계 형광체(70)가 균일하게 혼합되어 분포되어 있다. 몰딩부(50)는 소정의 투명 에폭시 수지와 상기 형광체(60, 70)들의 혼합물을 이용한 사출 공정을 통해 형성할 수 있다. 또한 별도의 주형을 이용하여 제작한 다음, 이를 가압 또는 열처리하여 몰딩부(50)를 형성할 수 있다. 몰딩부(50)는 광학 렌즈 형태, 평판 형태 및 표면에 소정의 요철을 갖는 형태 등 다양한 형상으로 형성할 수 있다.

이러한 본 발명의 발광 소자는 발광 다이오드 칩(10)으로부터 1차 광이 방출되고, 1차 광에 의해 각 형광체(60, 70)는 파장 변환된 2차 광을 방출하여, 이들의 혼색으로 원하는 스펙트럼 영역의 색을 구현한다. 즉, 청색 발광 다이오드 칩으로부터 청색광이 방출되고, 청색광에 의해 오소실리케이트계 형광체는 녹색에서 황색 파장까지의 광을 방출하고 알칼리 토금속 황화물계 형광체는 적색 파장의 광을 방출한다. 그리하여 1차 광인 청색 광의 일부와, 2차 광인 녹색, 황색 및 적색광이 혼색되어 백색광을 구현할 수 있다. 이에 따라 본 발명의 발광 소자는 녹색에서 적색에 이르는 연속적인 스펙트럼을 갖는 백색광을 구현하여 연색성을 향상시킬 수 있다.

도 2는 본 발명에 따른 탑형 발광 소자를 도시한 단면도이다.

도면을 참조하면, 발광 소자는 기판(10)과, 기판(10) 상에 형성된 전극(30, 35)과, 제 1 전극(30) 상에 실장된 발광 다이오드 칩(20)을 포함한다. 이는 상기 칩형 발광 소자의 구성과 거의 동일하며, 이에 대한 구체적 설명은 도 1에 관련된 설명으로 대신한다. 단지 탑형 발광 소자는 상기 기판(10)의 상부에 발광 다이오드 칩(20)을 둘러싸도록 형성된 반사기(40)를 포함하며, 상기 반사기(40)의 중앙 홀에 발광 다이오드 칩(20)의 보호를 위해 충진된 몰딩부(50)를 포함한다.

광의 휘도 및 집광 능력을 향상시키기 위해 발광 다이오드 칩을 둘러싸는 반사기(40)의 내측벽이 소정 기울기를 갖도록 형성할 수 있다. 이는 발광 다이오드 칩(20)에서 발광하는 광의 반사를 극대화하고, 발광 효율을 증대하기 위해 바람직하다.

상기 몰딩부(50)에는 상술한 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체(60)와, 알칼리 토금속 황화물계 형광체(70)가 균일하게 혼합되어 분포되어 있다. 그리하여 발광 다이오드 칩(20)에서 발생되는 1차 광과, 각 형광체들(60, 70)에 의해 파장 변환된 2차 광들이 혼색되어, 원하는 스펙트럼 영역의 색이 구현되는 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 램프형 발광 소자를 도시한 단면도이다.

도면을 참조하면, 발광 소자는 반사부(45)가 형성된 제 1 리드 단자(90)와, 상기 제 1 리드 단자(90)와 소정 간격 이격된 제 2 리드 단자(95)로 구성된다. 상기 제 1 리드 단자(90)의 반사부(45) 내에 발광 다이오드 칩(20)이 실장되고, 와이어(80)를 통하여 제 2 리드 단자(95)와 전기적으로 연결된다. 상기 발광 다이오드 칩(20)의 상부에는 형광체(60, 70)를 포함하는 몰딩부(50)가 형성되고, 리드 단자(90, 95)의 선단에는 성형용 틀을 이용하여 형성한 외주 몰딩부(55)를 포함한다. 상기 몰딩부(50) 내에는 상기 발광 다이오드 칩(20)으로부터 방출된 광을 흡수하여 각각의 파장으로 광을 파장 전환시키는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체(60)와 알칼리 토금속 황화물계 형광체(70)가 균일하게 혼합되어 있다. 상기 외주 몰딩부(55)는 발광 다이오드 칩(20)에서 방출된 광의 투과율을 향상시킬 수 있도록 투명한 에폭시 수지로 제작된다.

도 4는 본 발명에 따른 하우징을 포함한 발광 소자를 도시한 단면도이다.

도면을 참조하면, 발광 소자는 양측에 전극(30, 35)이 형성되고 관통홀을 포함하는 하우징(100)과, 상기 하우징(100)의 관통홀에 장착되는 기판(10)과, 기판(10) 상에 실장되는 발광 다이오드 칩(20)을 포함한다. 이 때 상기 기판(10)은 열전도성이 우수한 재질을 사용하여 히트 싱크로 구성함으로써, 발광 다이오드 칩(20)에서 발산되는 열의 방출을 더욱 효과적으로 할 수 있다. 또한 상기 발광 다이오드 칩(20)을 봉지하는 몰딩부(50)를 포함하고, 상기 몰딩부(50)에는 상술한 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체(60)와 알칼리 토금속 황화물계 형광체(70)가 균일하게 혼합되어 분포되어 있다.

본 실시예의 전극(30, 35)은 기판(10) 상에 발광 다이오드 칩(20)의 양극 단자 및 음극 단자에 접속하기 위한 제 1 및 제 2 전극(30, 35)으로 구성한다. 상기 발광 다이오드 칩(20)은 기판(10) 상에 실장되고, 와이어(80)를 통하여 제 1 전극(30) 또는 제 2 전극(35)과 전기적으로 연결된다.

이와 같이 본 발명은 다양한 구조의 제품에 응용될 수 있으며, 본 발명의 기술적 요지는 상기 상술한 실시예에 한정되는 것이 아니라 여러 가지 수정과 변형이 가능하다.

도 5는 본 발명의 발광 소자에 사용되는 오소실리케이트계 형광체의 조성에 따른 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다. 도면에서 볼 수 있듯이, 호스트의 조성 및 발광 중심 원소의 농도에 따라 최하 505㎚에서 최대 605㎚의 발광 파장의 조절이 가능하며 우수한 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 본 발명의 발광 소자에 사용되는 알칼리 토금속 황화물계 형광체의 조성에 따른 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다. 도면에서 볼 수 있듯이, 호스트의 조성 및 발광 중심 원소의 농도에 따라 최하 600㎚에서 최대 660㎚의 발광 피크의 조절이 가능하며 우수한 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 7은 청색 발광 다이오드 칩과 두 종류의 오소실리케이트계 형광체 및 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 사용한 본 발명의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 도시한 그래프이다. 상기 형광체로는 515nm 발광 파장의 $(Ba_{0.45}Sr_{0.45}Pb_{0.1})_2SiO_4$:Eu와, 565nm의 $(Sr_{0.795}Ba_{0.2}Pb_{0.005})_2SiO_4$:Eu와, 650nm 발광 파장의 $Ca_{0.897}Pb_{0.1}Eu_{0.003}S$를 사용하였다.

도면을 참조하면, 청색 발광 다이오드 칩으로부터 발생된 1차 광과, 1차 광의 일부를 형광체가 흡수 또는 여기되어 방출되는 2차 광인 녹색, 황색 및 적색광이 혼색되어 백색이 구현됨을 알 수 있다. 이에 따라, 청색 발광 다이오드 칩과 황색 형광체를 사용하는 종래 백색 발광 소자에 비해 보다 높은 연색성을 얻을 수 있다.

도 8은 청색 발광 다이오드 칩과 한 종류의 오소실리케이트계 형광체 및 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 사용한 본 발명의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 일반적인 LCD 색필터의 투과도와 함께 도시한 그래프이다. 상기 형광체로는 515nm 발광 파장의 $(Ba_{0.45}Sr_{0.45}Pb_{0.1})_2SiO_4$:Eu와, 650nm 발광 파장의 $Ca_{0.897}Pb_{0.1}Eu_{0.003}S$를 사용하였다.

도면을 참조하면, 청색 발광 다이오드 칩으로부터 발생된 1차 광과, 1차 광의 일부를 형광체가 흡수 또는 여기되어 방출되는 2차 광인 녹색 및 적색광이 혼색되어 백색이 구현됨을 알 수 있다. 이는 종래 백색 발광 소자에 비해 보다 향상된 색재현 범위를 얻을 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의한 발광 소자는 오소실리케이트계 형광체 및 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 포함하여 장파장 자외선 영역 및 청색 영역대의 여기하에 매우 우수한 녹색, 황색 및 적색광을 발광함으로써, 자외선 발광 다이오드용 녹색, 적색 및 백색 발광 소자와 청색 발광 다이오드용 녹색, 핑크 및 백색 발광 소자와 같이 장파장 자외선 및 청색 영역대를 에너지원으로 하는 다양한 응용 분야에 적용할 수 있는 장점이 있다.

특히, 청색 발광 다이오드 칩의 상부에 녹색부터 황색 영역까지의 파장 대역을 갖는 적어도 하나의 오소실리케이트계 형광체와 적색의 파장 대역을 갖는 알칼리 토금속 황화물계 형광체를 혼합 분포시킴으로써, 녹색에서 적색에 이르는 연속적인 스펙트럼을 갖는 백색광을 구현하여 보다 우수한 연색성을 갖는 백색 발광 소자를 제공할 수 있다. 이러한 본 발명의 발광 소자는 90 이상의 고연색성의 백색광을 구현할 수 있기 때문에 일반 조명 뿐 아니라 플래시용으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

또한 본 발명의 발광 소자는 우수한 색재현성으로 인해 LED 배면광원으로도 사용가능하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 의한 칩형 발광 소자를 도시한 단면도.

도 2는 본 발명에 의한 탑형 발광 소자를 도시한 단면도.

도 3은 본 발명에 의한 램프형 발광 소자를 도시한 단면도.

도 4는 본 발명에 의한 하우징을 포함한 발광 소자를 도시한 단면도.

도 5는 본 발명의 발광 소자에 사용되는 오소실리케이트계 형광체의 조성에 따른 발광 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 6은 본 발명의 발광 소자에 사용되는 알칼리 토금속 황화물계 형광체의 조성에 따른 발광 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 7은 본 발명의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 도시한 그래프.

도 8은 본 발명의 발광 소자의 발광 스펙트럼을 일반적인 LCD 색필터의 투과도와 함께 도시한 그래프.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10 : 기판 20 : 발광 다이오드 칩

30, 35 : 전극 40 : 반사기

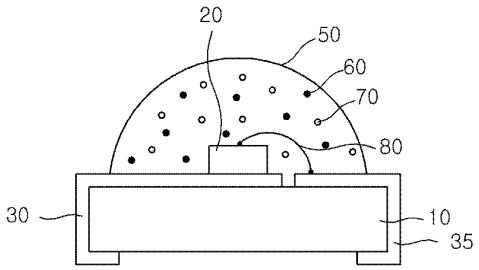
50 : 몰딩부 60, 70 : 형광체

80 : 와이어 90, 95 : 리드 단자

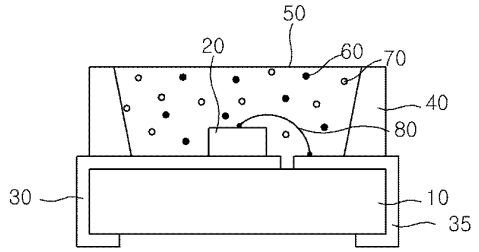
100 : 하우징

도면

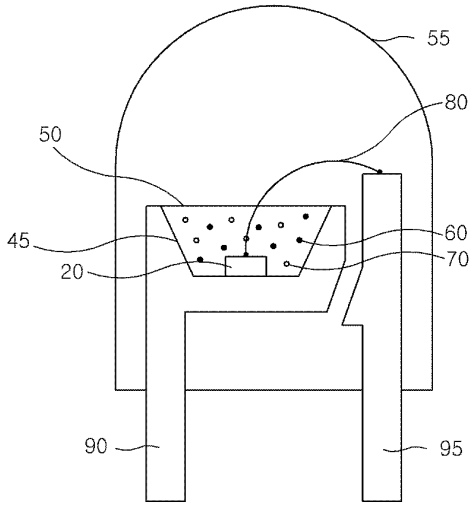
도면1



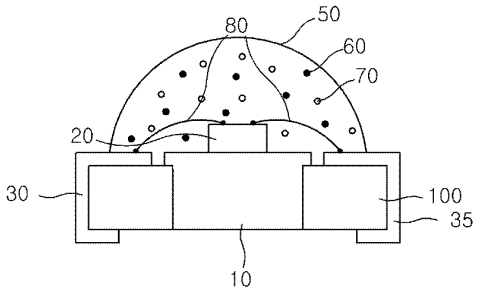
도면2


50
20
60
70
40
80
30
10
35

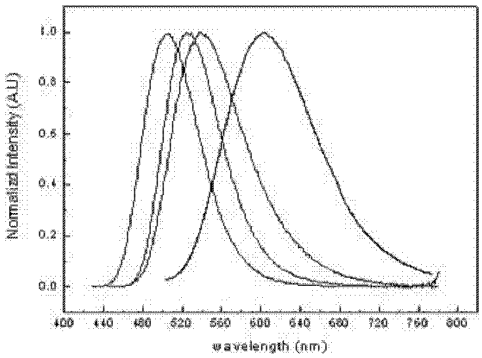
도면3


55
80
50
45
60
20
70
90
95

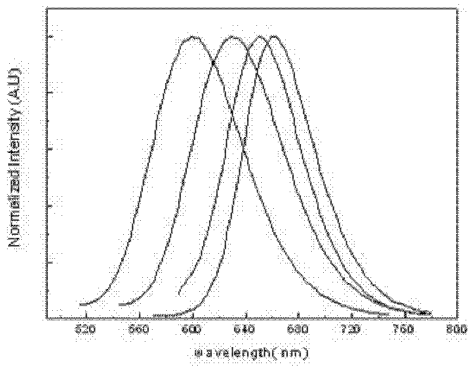
도면4


80
50
60
70
20
30
100
35
10

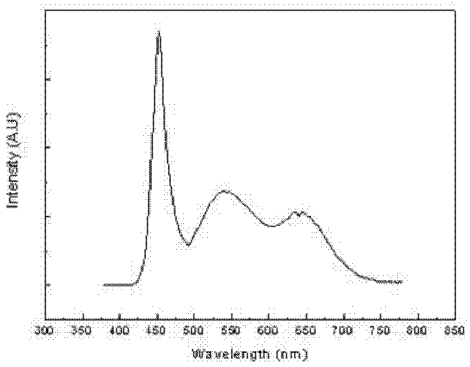
도면5


Normalized Intensity (A.U)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
400 440 480 520 560 600 640 680 720 760 800
wavelength (nm)

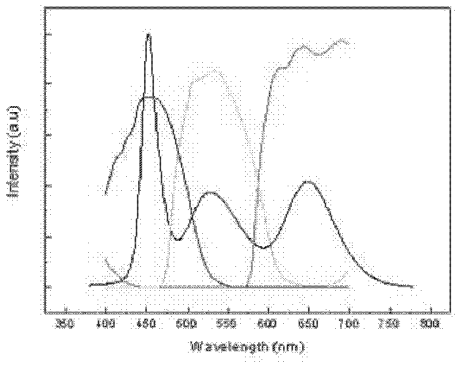
도면6


Normalized Intensity (A.U)
520 560 600 640 680 720 760 800
wavelength(nm)

도면7


Intensity (A.U)
300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800 850
Wavelength (nm)

도면8


Intensity (a.u)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
Wavelength (nm)

(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
2004年1月22日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/007636 A1

(51) 国際特許分類7: C09K 11/08, 11/56

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009032

(22) 国際出願日: 2003年7月16日 (16.07.2003)

(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2002-207287 2002年7月16日 (16.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 双葉電子工業株式会社 (FUTABA CORPORATION) [JP/JP]; 〒297-0033 千葉県 茂原市 大芝６２９ Chiba (JP). 学校法人 慶應義塾 (KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒108-8345 東京都 港区 三田二丁目１５番４５号 Tokyo (JP).

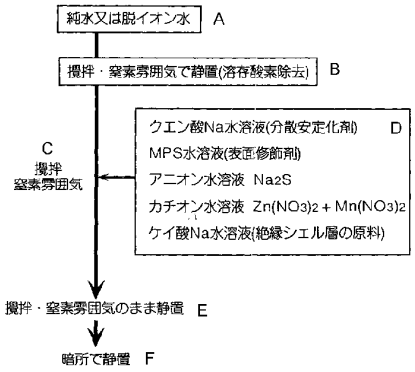
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 磯部 徹彦 (ISOBE,Tetsuhiko) [JP/JP]; 〒223-0061 神奈川県 横浜市港北区 日吉三丁目１４番１号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 服部 靖 (HATTORI,Yasushi) [JP/JP]; 〒223-0061 神奈川県 横浜市港北区 日吉三丁目１４番１号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 伊藤 茂生 (ITOH,Shigeo) [JP/JP]; 〒297-0033 千葉県 茂原市 大芝６２９ 双葉電子工業株式会社内 Chiba (JP). 高橋 尚光 (TAKAHASHI,Hisamitsu) [JP/JP]; 〒297-0033 千葉県 茂原市 大芝６２９ 双葉電子工業株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 川崎 隆夫 (KAWASAKI,Takao); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門１丁目９番２号 東相ビル８階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE NANOPARTICLE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 複合ナノ粒子及びその製造方法



A...PURE WATER OR DEIONIZED WATER
B...STIRRING/STANDING IN NITROGEN ATMOSPHERE (REMOVAL OF DISSOLVED OXYGEN)
C...STIRRING
NITROGEN ATMOSPHERE
D...AQUEOUS SODIUM CITRATE SOLUTION (DISPERSION STABILIZER)
AQUEOUS MPS SOLUTION (SURFACE MODIFIER)
AQUEOUS ANION SOLUTION, Na_2S
AQUEOUS CATION SOLUTION, $Zn(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2$
AQUEOUS SODIUM SILICATE SOLUTION (MATERIAL FOR INSULATING SHELL)
E...STIRRING/STANDING IN NITROGEN ATMOSPHERE
F...STANDING IN DARK

(57) Abstract: Composite nanoparticles which are nanocrystal particles independently dispersed stably in a suspension in a high concentration while being prevented from agglomerating. A given amount of pure water or deionized water is introduced into a reaction vessel. Nitrogen gas is passed through the vessel at a nitrogen flow rate of 300 cm^3/min for a given period while stirring the contents with a stirrer to remove the oxygen dissolved in the pure water. Thereafter, the water is allowed to stand in a nitrogen atmosphere. Subsequently, while the nitrogen atmosphere inside the reaction vessel is maintained, sodium citrate as a dispersion stabilizer, an aqueous MPS solution as a surfactant, and an aqueous anion solution and aqueous cation solution which are to be coprecipitated as nanocrystals are added in this order with stirring. Thereto is added an aqueous sodium silicate solution. The resultant mixture is stirred and allowed to stand in the dark in the nitrogen atmosphere. A vitrification inhibitor may be added to control the growth of a vitreous surface layer.

WO 2004/007636 A1

[続葉有]

(81) 指定国 (国内): 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) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (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 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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。

(57) 要約:

ナノ粒子同士の凝集を防ぎ、高濃度で、サスペンション中にナノクリスタル粒子一つ一つが安定に分散された複合ナノ粒子を得る。反応容器内に純水又は脱イオン水を定量入れ、窒素ガスフローを行う。条件は窒素ガスを３００ｃ㎥／ｍｉｎの流量で所定時間いれながらスターラーで攪拌、純水中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気中で静置する。次に、反応容器内を窒素雰囲気に保ち、攪拌しながら分散安定剤としてのクエン酸ナトリウム、表面活性剤としてのＭＰＳ水溶液、ナノクリスタルとして共沈させるためのアニオン水溶液、カチオン水溶液を順に添加する。その後、珪酸ナトリウム水溶液を添加した後、攪拌後窒素雰囲気のまま暗所で静置する。その際、ガラス化防止剤を添加することで表面のガラス層の成長を制御する場合もある。

明細書

複合ナノ粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は、２種以上の化学種がそれぞれ独立に相（Ｐｈａｓｅ）をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子を作っている複合ナノ粒子及びその製造方法に関するものであり、特にナノサイズの複合ナノ粒子で製造工程中に複合ナノ粒子の凝集が無くナノサイズの粒子が独立している分散性の良い、例えば複合低速電子線励起発光蛍光体等のナノ粒子及びその製造方法に係るものである。

背景技術

近年、ＳｉやＧｅ等に代表される超微粒子、ポーラスシリコン、ＩＩ－ＶＩ族等の半導体において、そのナノクリスタル（ナノ構造結晶）が特異的な光学的特性を示すことが注目されている。ここで、ナノ構造結晶とは、数ｎｍ程度の粒径を有する結晶粒のことを言い、一般的にナノクリスタルと呼ばれることもある。

ところで、テレビジョン等のディスプレイには、様々な蛍光体が用いられている。現在、テレビジョン等のディスプレイに用いられている蛍光体は、原料を高温で焼成することにより合成されている。そして、合成された蛍光体の粒径は、数μｍ程度（３～１０μｍ）となっている 一方、近年、テレビジョン等の分野において、ディスプレイの薄型化が望まれており、軽量なフラットディスプレイであるプラズマディスプレイ（以下、ＰＤＰと称する。）やフィールド・エミッション・ディスプレイ（以下、ＦＥＤと称する。）、エレクトロ・ルミネッセンス・ディスプレイ（以下、ＥＬＤと称する。）が注目されている。

特に注目されている上記ＦＥＤでは、薄型化されると電子ビームの電圧を低下させる必要がある。しかしながら、薄型化されたディスプレイにおいて、上述したような粒径が数μｍ程度の蛍光体を用いると、電子ビームの電圧が低いために十分に発光しない。すなわち、このような薄型化されたディスプレイでは、従来の蛍光体を十分に励起させることができなかった。

一般に低速電子線励起発光蛍光体は蛍光表示管に使用されている。特にナノサ

イズの蛍光体はフィールド・エミッション・ディスプレイ（ＦＥＤ）や高精細化された薄型蛍光表示管等に適している。

一方、ナノクリスタル蛍光体は、低電圧で照射された電子ビームでも前記蛍光体を励起し発光させることができる。このような条件を満たす蛍光体として、上述したようなナノ構造結晶を有するＩＩ－ＶＩ族半導体を挙げることができる。

従来のナノサイズの蛍光体の製造方法としては、特開平１０－３１０７７０号公報に共沈を利用した蛍光体の製造方法が開示されている。この公報に開示される従来の発明では、共沈を利用した液相反応で付活剤がドープされたナノサイズの蛍光体粒子を形成すると共に、前記液相反応中にアクリル酸、メタクリル酸等の有機酸を添加している。これにより、前記蛍光体粒子の表面に有機酸が被覆され、蛍光体粒子表面の欠陥が減り、発光効率の向上を可能としている。

更に、前記共沈法の液層反応により付活剤がⅡ－Ⅵ族半導体に均一に分散される。当該先行技術によれば添加されたＳ－Ｏ結合を介してＺｎＳ：Ｍｎに有機酸のみが結合している。該有機酸として結合している場合に表面を被覆するとともに発光に必要なエネルギーが供給されると記載されている（特開平１０－３１０７７０号公報：第６ページ、第８ページ）。しかし、当該技術は、有機酸のみの被覆であり安定化に問題がある。

また、共沈を利用した液相反応で得られたナノサイズのナノクリスタル蛍光体粒子ＺｎＳ：Ｔｂの周囲にガラス成分でコーテングした蛍光体が特開２０００－２６５１６６に開示されている。この公報に開示される前記ガラス成分は、テトラキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたゲル状の$(-SiO-)_n$膜である。

上述の先行文献によれば、共沈法を利用した液層反応で得られた、ナノクリスタル蛍光体その他の複合ナノ粒子に対して、ゲル状のガラス成分を反応させること、即ち、テトラキシシランをエタノール、イオン交換水、塩酸中で重合して得られたゲル状の$(-SiO-)_n$を直接覆うことで電子線励起における発光効率を向上させている。

しかし、当該技術で構成される表面をガラス成分で覆った複合ナノ粒子は、通常の複合ナノ粒子と同様に凝集してしまい、ナノクリスタル本来の特性を得るこ

とは困難である。

前記ナノクリスタルのなかで、量子サイズ効果を有する半導体ナノクリスタルは単結晶あるいは大きな粒子等のバルク半導体と分子の遷移領域に位置し、いずれとも異なった特性を示すことから様々な分野で注目されている。

上述の半導体ナノクリスタル、ナノクリスタル蛍光体以外の、金属、絶縁物等の数ｎｍ程度の粒径を有する結晶粒自体において特有の特性を有するナノクリスタルにおいても、分散性の良いナノクリスタルを提供することにある。

前記半導体ナノクリスタルの光学材料や蛍光材料、光触媒等への実用化に向けて光特性の研究等が盛んに行われている。しかし、バルクと比較して不安定で分解・劣化しやすいことや粒子分布が存在し粒径の制御が困難であること、また合成方法が困難であったり複雑であったり、大量合成が困難であるなど、未だ問題も多い。

ところで、前記半導体ナノクリスタルのうち例えば、従来のナノサイズ蛍光体の製造方法には次のような問題点を有している。従来の製法である一般的な共沈法では容易にナノサイズの蛍光体粒子が合成できるが、ナノサイズの蛍光体粒子同士が反応溶液中ですぐに凝集してしまい、粒子サイズがＺｎＳのボーア半径以上に見かけ上大きくなってしまう。従って、この凝集した蛍光体粒子群に有機酸や、ガラス成分等が被覆されてしまい、粒子サイズがさらに大きくなり量子サイズ効果や、量子閉じ込め効果が十分に発揮できないという問題点が存在した。

ここで、前記量子サイズ効果、量子閉じ込め効果を詳細に説明する。サイズに依存した物性の変化は特に光学的特性に顕著に表れる。中でも、蛍光体ナノクリスタルの半径がＺｎＳの有効ボーア半径より小さくなるとき、その電子状態がバルクと異なることが周知である。すなわち蛍光体がナノメートルオーダーの非常に小さな原子団になったとき、原子数の減少に伴い本来連続的なバンド準位が不連続となり、ＨＯＭＯのエネルギーが下がり、ＬＵＭＯのエネルギーが上がる。そのためにバンドギャップは増大し、励起エネルギーも増大する。これを量子サイズ効果と称している。

また、蛍光体は電子線や光を吸収するとバンド内に電子と正孔を生成する。バルクの状態では電子と正孔は別々に運動してしまうが、ナノ粒子においては非常

に狭い空間に閉じ込められるために、安定に電子ー正孔対（励起子）が生成される。これによって発光へのエネルギー移動効率、つまり発光量子効率が増加する。この現象を量子閉じ込め効果と称する。

ナノクリスタルを構成する化学種は目的をもって、それに適する組み合わせを選択する必要がある。組み合わせの例としては、［金属・酸化物・硫化物］や［導体・半導体・絶縁体］といった組み合わせが上げられる。例えば、ＣｄＳ／ＳｉO_2，ＣｄＳ／ＣｄＳｅ，Ａｕ／ＳｉO_2等が挙げられる。

そこで、本発明者等は、複合ナノ粒子の一例として、１００ｅＶ程度の加速電圧による電子線の進入深さ数ｎｍ程度で実用輝度が得られると思われるナノクリスタル蛍光体を得ることを課題とする。該ナノクリスタル蛍光体の特性を活用するために、蛍光体粒子一つ一つが独立で安定に分散する生産性の高いナノクリスタル蛍光体を提供するものである。

更に、複合ナノ粒子の一例として、ナノクリスタル蛍光体を製造するとき、上記特性を生かすためには、必要以上の粒子成長や凝集を防ぎ、ナノクリスタル蛍光体をＺｎＳ蛍光体の有効ボーア半径以上の大きさにしない必要があることを知見した。そこで、共沈法による蛍光体の合成を分散安定剤と表面修飾剤の共存下で行い、合成された粒子の表面にマイナスイオンを被覆させて粒子同士の静電的な反発を利用して粒子同士の凝集を防ぎ、高濃度で、サスペンション中に蛍光体粒子一つ一つが独立で安定に分散する生産性の高いナノクリスタル蛍光体及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本願発明の請求の範囲第１項の発明に係る複合ナノ粒子は、ナノクリスタルからなるコア部と、該コア部の周囲が前記ナノクリスタルと結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質からなり、前記コア部の周囲が前記ナノクリスタルの結合欠陥と結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質により表面を被覆するように形成されたことを特徴とする。

請求の範囲第２項の発明に係る複合ナノ粒子は、ナノクリスタルからなるコア

部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾部の表面を被覆するようにガラス状態を形成する物質により形成された外部表面が同一電荷を帯びた絶縁シェル部とから構成される３部構造で構成されたことを特徴とする。

本発明の請求の範囲第３項の発明に係る複合ナノ粒子は、ナノクリスタルからなるコア部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾層の表面を被覆するように形成された絶縁シェル部とのナノサイズの複合ナノ粒子からなる３部構造で構成され、前記コア部及び前記表面修飾部が分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成されることを特徴とする。

請求の範囲第４項の発明は、複合ナノ粒子の結合欠陥と共有結合を形成する共有結合部を有する表面修飾部を有する表面修飾剤が末端にＳＨ基、$-NH_3$基を有する有機金属化合物であり、前記絶縁シェル部が透光性材料からなることを特徴とする。

請求の範囲第５項の発明は、複合ナノ粒子において、前記絶縁シェル部を構成する前記ガラス状態を形成する物質からなる透明性材料がＳｉＯ，SiO_2，ＳｉＮ，ＳｉＯＮ，Si_3N_4，Al_2O_3，TiO_2から選ばれた化合物を主成分とする。

請求の範囲第６項の発明は、複合ナノ粒子において、前記分散安定化剤がクエン酸ナトリウムであり、前記表面修飾剤が一般式（R_1O）（R_2O）（R_3O）$Si-R_4-SH$で示す請求の範囲第５項に記載の複合ナノ粒子であることを特徴とする。但し、R_1，R_2，R_3，R_4はアルキル基。

請求の範囲第７項の発明は、ナノクリスタル粒子がＺｎＳ：Ｍｎ、ＺｎＳ：Ｃｌ、ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｌ、ＺｎＣｄＳ：Ａｇ，Ｃｌ、ＣａＳ：Ｅｕ、ＣａＳ：Ｃｅ、ＣａＳ：Ｍｎ、ＣａＳ：Ｃｕ、ＣａＳ：Ｓｂ、ＣａＳ：Ｅｕ，Ｃｅ、ＣａＳ：Ｓｍ、ＣａＳ：Ｐｂ、ＣａＳ：Ｇｄ、ＣａＳ：Ｔｂ、ＣａＳ：Ｄｙ、ＣａＳ：Ｈｏ、ＣａＳ：Ｅｒ、ＣａＳ：Ｔｍ、ＣａＳ：Ｙｂ、ＭｇＳ：Ｅｕ、ＭｇＳ：Ｃｅ、ＭｇＳ：Ｍｎ、ＳｒＳ：Ｅｕ、ＳｒＳ：Ｃｅ、ＳｒＳ：Ｍｎ、ＢａＳ：Ｅｕ、ＢａＳ：Ｃｅ、ＢａＳ：Ｍｎから選ばれた蛍光体粒子である請求の範囲第５項

に記載の複合ナノ粒子であることを特徴とする。

本願発明の請求の範囲第８項の発明に係る複合ナノ粒子は、前記複合ナノ粒子の表面修飾層が炭化していることを特徴とする。

請求の範囲第９項の発明に係る複合ナノ粒子の製造方法は、ナノサイズの蛍光体粒子のコア部と、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾部の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする。

請求の範囲第１０項の発明に係る複合ナノ粒子の製造方法は、複合ナノ粒子のコア部と、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを、ガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部分のガラス化抑制剤の存在下で、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする。

請求の範囲第１１項の発明は、請求の範囲第９項又は第１０項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記複合ナノ粒子を形成する工程は、アニオン材料、カチオン材料の順に複合ナノを共沈させるための材料を添加する工程を含むことを特徴とする。

請求の範囲第１２項の発明は、請求の範囲第９項又は第１０項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記分散安定化剤がカルボキシル基を２個以上有する金属塩であることを特徴とする。

前記カルボキシル基を２個以上有する金属塩がシュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩であることが好適である。

前記カルボキシル基を２個以上有する金属塩が３個のカルボキシル基を有するクエン酸ナトリウムであることが好適である。

請求の範囲第１３項の発明は、請求の範囲第９項又は第１０項の製造方法において、前記表面修飾剤が末端に$-NH_3$基、－ＣＯＯ基、－ＰＯＯ基、SO_3基、を有する有機金属化合物であることを特徴とする。

前記有機金属化合物が有機シリコン化合物、有機アルミ化合物、有機チタン化

合物のいずれかであることが好適である。

請求の範囲第１４項の発明は、請求の範囲第９項又は第１０項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記有機金属化合物が前記化１で示す３－メルカプト　プロピル　トリメトキシ　シラン（ＭＰＳ）であることを特徴とする。

請求の範囲第１５項の発明は、請求の範囲第９項の複合ナノ粒子の製造方法において、前記絶縁シェル層が透光性材料からなることを特徴とする。

前記複合ナノ粒子の製造方法において、前記絶縁シェル層を構成する透光性材料がSiO，SiO_2，SiN，$SiON$，Si_3N_4，Al_2O_3，TiO_2から選ばれた化合物を主成分とすることを特徴とする。

請求の範囲第１６項の発明は、請求の範囲第９項又は第１０項の複合ナノの製造方法において、前記ナノクリスタルのコア層の表面にナノサイズの絶縁シェル層を形成する工程において前記絶縁シェル層がケイ酸ナトリウムで形成されることを特徴とする。

請求の範囲第１７項の発明は、請求の範囲第９項又は第１０項のナノクリスタル蛍光体の製造方法において、前記共沈法により形成する複合ナノ粒子がＺｎＳ：Ｍｎ、ＺｎＳ：Ｃｌ、ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｌ、ＺｎＣｄＳ：Ａｇ，Ｃｌ、ＣａＳ：Ｅｕ、ＣａＳ：Ｃｅ、ＣａＳ：Ｍｎ、ＣａＳ：Ｃｕ、ＣａＳ：Ｓｂ、ＣａＳ：Ｅｕ，Ｃｅ、ＣａＳ：Ｓｍ、ＣａＳ：Ｐｂ、ＣａＳ：Ｇｄ、ＣａＳ：Ｔｂ、ＣａＳ：Ｄｙ、ＣａＳ：Ｈｏ、ＣａＳ：Ｅｒ、ＣａＳ：Ｔｍ、ＣａＳ：Ｙｂ、ＭｇＳ：Ｅｕ、ＭｇＳ：Ｃｅ、ＭｇＳ：Ｍｎ、ＳｒＳ：Ｅｕ、ＳｒＳ：Ｃｅ、ＳｒＳ：Ｍｎ、ＢａＳ：Ｅｕ、ＢａＳ：Ｃｅ、ＢａＳ：Ｍｎから選ばれた蛍光体粒子であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

第１図は、本発明の製造方法のフローチャート図であり、第２図は、本発明の製造方法に使用する製造装置の略図であり、第３図は、本発明の蛍光体粒子の反発状態を示す模式図であり、第４図は、本発明のナノサイズの蛍光体の紫外線励起による発光スペクトル図であり、第５図は、本発明のナノサイズの蛍光体の電流－電圧曲線であり、第６図は、本発明のナノサイズの蛍光体の電圧と輝度の関

係を示すグラフであり、第７図は、本発明のナノサイズの蛍光体の電子線励起による発光スペクトル図であり、第８図は、本発明のＺｎＳ：Ｍｎ蛍光体の複合ナノ粒子の図面代用写真（ＴＥＭ写真）である。

発明を実施するための最良の形態

本願発明の、ナノクリスタル粒子の一つであるナノクリスタル蛍光体を代表例として、ナノクリスタル蛍光体の製造方法について以下に説明する。

第１図は本発明によるナノクリスタル蛍光体その他の複合ナノ粒子の、製造方法のフローチャート図である。第２図は本発明の製造方法に使用する製造装置の略図である。第３図は本発明の、ナノクリスタル蛍光体その他の複合ナノ粒子の、模式図であり、蛍光体粒子その他の複合ナノ粒子の反発状態を示している。

本発明の複合ナノ粒子の一例であるナノクリスタル蛍光体１は、前述した共沈法により形成することが可能な蛍光体であり、蛍光体粒子が硫黄を含む母体である硫化物蛍光体、例えばＺｎＳ：Ｍｎ、ＺｎＳ：Ｃｌ、ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｌ、ＺｎＣｄＳ：Ａｇ，Ｃｌ、ＣａＳ：Ｅｕ、ＣａＳ：Ｃｅ、ＣａＳ：Ｍｎ、ＣａＳ：Ｃｕ、ＣａＳ：Ｓｂ、ＣａＳ：Ｅｕ，Ｃｅ、ＣａＳ：Ｓｍ、ＣａＳ：Ｐｂ、ＣａＳ：Ｇｄ、ＣａＳ：Ｔｂ、ＣａＳ：Ｄｙ、ＣａＳ：Ｈｏ、ＣａＳ：Ｅｒ、ＣａＳ：Ｔｍ、ＣａＳ：Ｙｂ、ＭｇＳ：Ｅｕ、ＭｇＳ：Ｃｅ、ＭｇＳ：Ｍｎ、ＳｒＳ：Ｅｕ、ＳｒＳ：Ｃｅ、ＳｒＳ：Ｍｎ、ＢａＳ：Ｅｕ、ＢａＳ：Ｃｅ、ＢａＳ：Ｍｎ等から選ばれた蛍光体である。そして、ナノクリスタル蛍光体１は、第３図に示すように、ナノサイズの蛍光体粒子からなるコア層２からなるコア部と、前記コア層２の表面を被覆するように設けられた表面修飾層３からなるコア部と、前記表面修飾層３の表面を被覆するように設けられた絶縁シェル層４からなる絶縁シェル部とのナノサイズの複合ナノ粒子からなる３部構造で構成される。

そして、ナノクリスタル蛍光体１のコア層２及び表面修飾層３は、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成される。その際、コア層２及び表面修飾層３とが強固に結合される。その後、所定期間（例えば１週間以上）静置してから表面修飾層３の表面絶縁シェル層４が形成される。

前記共沈法により蛍光体を合成する際、分散安定化剤としてはカルボキシル基

を２個以上有する金属塩が用いられる。具体的には、カルボキシル基が３個のクエン酸ナトリウムの他、例えばシュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩が分散安定化剤として用いられる。

また、表面修飾剤としては、末端にＳＨ基を有する金属化合物、例えば有機シリコン化合物、有機アルミ化合物、有機チタン化合物が用いられる。有機シリコン化合物は、例えば一般式（R_1O）（R_2O）（R_3O）Ｓｉ－R_4－ＳＨ（但し、R_1，R_2，R_3，R_4はアルキル基）で示される。具体的には、化学式１に示す３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＭＰＳ）がある。

次に、第２図に示す本発明のクリスタル蛍光体１が合成される製造装置１１について説明する。第２図に示すように、製造装置１１は、ガス流量計１２を介して反応容器１３に窒素ガスを導入するガス供給管１４が設けられ、反応容器１３内を窒素ガス雰囲気に設定する。また、反応容器１３には試薬注入口１５、窒素ガス排出口１６が設けられる。さらに、反応容器１３内はスターラー１７で攪拌出来るように構成されている。

上記構成による製造装置１１を用いてナノクリスタル蛍光体１の合成を行なう場合には、第１図に示す製造方法のフローチャートの手順に従う。まず、反応容器１３内に純水又は脱イオン水を所定量入れ、窒素ガスフローを行う。条件は窒素ガスを３００ｃm^3／ｍｉｎの流量で所定時間入れながらスターラー１７で攪拌、純水中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気で静置する。

次に、前記反応容器１３内を窒素雰囲気に保ち、攪拌しながら分散安定化剤としてカルボキシル基を２個以上有する金属塩であるクエン酸ナトリウムの１～１０ｗｔ％水溶液を添加する。次に、表面修飾剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン(3-mercaputopropyl trimethoxy silane)（ＭＰＳ）４０～４００ｍＭ水溶液を添加する。次に、蛍光体として共沈させるためのアニオン水溶液、カチオン水溶液を所定の比率（例えばアニオン：カチオン＝１：１）に成るように添加する。この際、アニオン水溶液、カチオン水溶液の順に添加するのが好ましい。

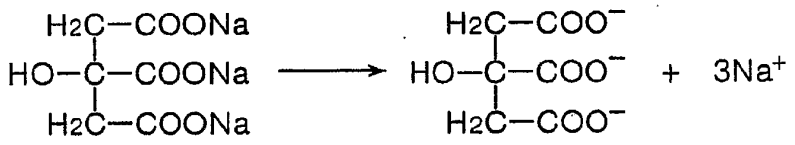
ここで、アニオン材料としては、例えば硫化ナトリウム、チオ尿素などが用いられる。また、カチオン材料は、例えば亜鉛やマンガンを含む金属塩が用いられ

る。一例として、亜鉛を含む無機酸塩類には、例えば硝酸亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、ヨウ素酸亜鉛などがある。亜鉛を含む有機酸塩類には、例えば酢酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、ギ酸亜鉛、ラウリル酸亜鉛、乳酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、カプリル酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、クエン酸亜鉛、安息香酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、酒石酸亜鉛などがある。マンガンを含む無機酸塩類には、例えば硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン、リン酸水素マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガンなどがある。マンガンを含む有機酸塩類には、例えば酢酸マンガン、シュウ酸マンガン、ギ酸マンガン、ラウリン酸マンガン、乳酸マンガン、オレイン酸マンガン、カプリル酸マンガン、サリチル酸マンガン、ステアリン酸マンガンなどがある。

次に、絶縁シェル層４としてシリカの原料として珪酸ナトリウム水溶液０．５４～５．４ｗｔ％添加した後、攪拌後窒素雰囲気のまま暗所で静置する。

ここで、前記分散安定化剤としてのクエン酸ナトリウムは、下記化学式２で示すように、水溶液中で解離してナトリウムイオンＮａ$^{+}$ とマイナスイオンのＣＯＯ$^{-}$ を３個持つクエン酸イオンが形成されている。

（化学式２）



そして、前記マイナスのクエン酸イオンが、原料となるアニオン、カチオンの反応により、高濃度で合成された蛍光体その他のナノクリスタルの表面に吸着し、該ナノクリスタルの表面がマイナスイオンで覆われ、チャージをもたらす。このために、該ナノクリスタル同士が静電的な反発によって溶液の分散性が増す。

これにより、該ナノクリスタル同士が凝集を起こすことが無くなる。従って、クエン酸ナトリウムは、表面安定化剤としてナノ粒子の分散性を高める作用を有する。

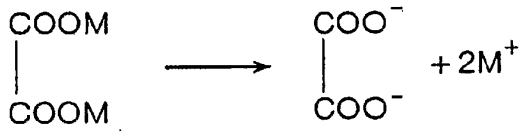
そして、表面修飾層である表面修飾部及び／又は絶縁シェル層である絶縁シェ

ルで覆われた、前記ナノクリスタルの表面に、前記マイナスのクエン酸イオンが吸着され、第３図に示すように、複合ナノ粒子表面がマイナスイオンで覆われ、チャージをもたらす。このために、複合ナノ粒子同士が静電的な反発によって溶液の分散性が増す。これにより、複合ナノ粒子同士が凝集を起こすことが無くなる。従って、クエン酸ナトリウムは、表面安定化剤として複合ナノ粒子の分散性を高める作用を有する。

なお、分散安定化剤としては、上述したクエン酸ナトリウム以外でもシュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩を用いることができる。

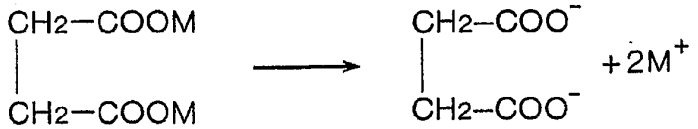
例えばシュウ酸のアルカリ金属塩を分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式３で示すようにシュウ酸のアルカリ金属塩が水溶液中で解離し、アルカリ金属イオン$^{+}$ とクエン酸イオン$^{-}$（ＣＩＴ$^{-}$）のマイナスイオンであるＣＯＯ$^{-}$ を２個持つシュウ酸イオンが形成される。なお、下記化学式３におけるＭはアルカリ金属を意味する。

（化学式３）



マロン酸のアルカリ金属塩を分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式４で示すようにマロン酸のアルカリ金属塩が水溶液中で解離し、アルカリ金属イオン$^{+}$とマイナスイオンのＣＯＯ$^{-}$ を２個持つマロン酸イオンが形成される。なお、下記化学式４におけるＭはアルカリ金属を意味する。

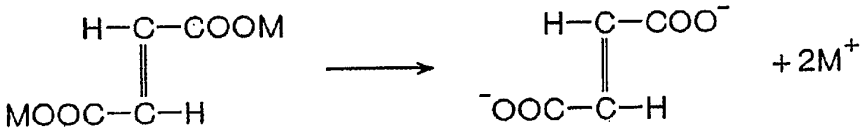
（化学式４）



フマル酸のアルカリ金属塩を分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式５で示すようにフマル酸のアルカリ金属塩が水溶液中で解離し、アルカリ金属イオン$^{+}$ とマイナスイオンのＣＯＯ$^{-}$ を２個持つフマル酸イオンが形成される。な

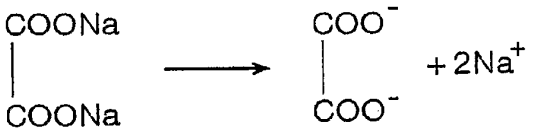
お、下記化学式５におけるＭはアルカリ金属を意味する。

（化学式５）



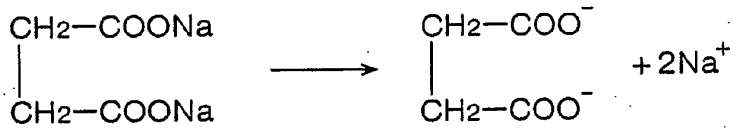
シュウ酸ナトリウムを分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式６で示すようにシュウ酸ナトリウムが水溶液中で解離し、ナトリウムイオンＮａ$^{+}$ とマイナスイオンのＣＯＯ$^{-}$ を２個持つシュウ酸イオンが形成される。

（化学式６）



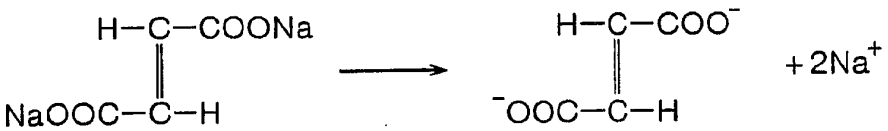
マロン酸ナトリウムを分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式７で示すようにマロン酸ナトリウムが水溶液中で解離し、ナトリウムイオンＮａ$^{+}$ とマイナスイオンのＣＯＯ$^{-}$ を２個持つマロン酸イオンが形成される。

（化学式７）



フマル酸ナトリウムを分散安定化剤として用いた場合は、下記化学式８で示すようにフマル酸ナトリウムが水溶液中で解離し、ナトリウムイオンＮａ$^{+}$ とマイナスイオンのＣＯＯ$^{-}$ を２個持つフマル酸イオンが形成される。

（化学式８）



このように、シュウ酸、マロン酸、フマル酸等のジカルボン酸のアルカリ金属塩を用いた場合でも、前述したクエン酸ナトリウムと同様に、マイナスイオンが

蛍光体のナノ粒子の表面に吸着し、ナノ粒子表面がマイナスイオンで覆われ、チャージをもたらし、クエン酸ナトリウムを用いた場合と同様の作用効果を奏する。

次に、ＭＰＳによる表面修飾とSiO_2形成のメカニズムについて説明する。

ＭＰＳは、下記化学式９で示すように、水溶液中で解離して末端のＳＨ基がS^-基を有するＭＰＳが生じる。このS^-基がＺｎＳ：Ｍｎ蛍光体のナノ粒子の、最表面のZn^{2+}及びMn^{2+}と化学結合を形成するものと考えられる。このために、従来の吸着と脱着が繰り返される可逆的な吸着とは異なり、ＭＰＳとＺｎＳ：Ｍｎ蛍光体粒子との間に非常に強固な結合が形成され、表面修飾層である表面修飾部が形成させる。

（化学式９）

$$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2SH \longrightarrow (CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2S^- + H^+$$

そして、前記修飾されたＭＰＳが加水分解を起こし、下記化学式１０に示すように、Ｓｉの周りにＯＨ基ができる。

（化学式１０）

$$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2S^- - ZnS{:}Mn\text{複合体} + 3H_2O$$
$$\rightarrow (OH)_3SiCH_2CH_2CH_2S^- - ZnS{:}Mn\text{複合体} + 3CH_3OH$$

このＭＰＳのＯＨ基がケイ酸ナトリウム（水ガラス）の末端基に存在するＯＨ基と下記化学式１１に示すように縮重合し、蛍光体粒子の表面修飾層３の表面にSiO_2を主成分とするガラス成分の絶縁シェル層４である絶縁シェル部が被覆されることになる。

（化学式１１）

$$(OH)_3SiCH_2CH_2CH_2S^- - ZnS{:}Mn\text{複合体} + 3\text{水ガラス}-OH$$
$$\rightarrow (\text{水ガラス}-O)_3-SiCH_2CH_2CH_2S^- - ZnS{:}Mn\text{複合体} + 3H_2O$$

なお、前記絶縁シェル層４である絶縁シェル部は、透光性を有する膜厚で形成できる材料であれば良い。具体的に、絶縁シェル層４の材料としては、例えばＳ

ｉＯ，ＳｉＯ$_2$，ＳｉＮ，ＳｉＯＮ，Ｓｉ$_3$Ｎ$_4$，Ａｌ$_2$Ｏ$_3$，ＴｉＯ$_2$から選ばれた化合物を主成分とする透光性材料が用いられる。そして、上記透光性材料のいずれの材料を用いた場合でも、上述した方法によりナノクリスタル蛍光体を合成することができる。

以上説明したように、クエン酸ナトリウムは表面安定剤としてＺｎＳ：Ｍｎ$^{2+}$蛍光体のナノ粒子の分散性を高めるように作用する。また、表面修飾剤としてのＭＰＳは末端のＳＨ置換基により蛍光体表面を修飾し、シリカの形成の開始剤になるが、ＭＰＳだけでは分散安定化の効果が弱い。そこで、表面修飾剤であるＭＰＳ及び分散安定化剤であるクエン酸ナトリウムの両方の存在下でナノクリスタル蛍光体１のコア層２と表面修飾層３を共沈法により同時に形成し、この形成されたナノ粒子の表面を更に絶縁シェル層４で覆っている。これにより、複合ナノ粒子ＺｎＳ：Ｍｎ$^{2+}$／ＳｉＯ$_2$によるナノクリタル蛍光体１を合成することができる。そして、この合成により得られる複合ナノ粒子からなるナノクリスタル蛍光体１は、数週間～数カ月の期間は安定なサスペンション状態を保ち、凝集を防ぐことができた。

ナノクリスタル蛍光体の共沈法による合成は、分散安定化剤と表面修飾剤共存下でナノ粒子を合成し、粒子生成と同時に表面修飾及びＳｉＯ$_2$による被覆する。これによって高濃度で、サスペンション中に粒子一つ一つが独立で安定に分散する、生産性の高い合成方法が得られる。

本願発明により、無機物質でナノクリスタル蛍光体を被覆することによって、量子封じ込め効果と同時に劣化防止、更に表面修飾によって表面欠陥をキャッピングして発光効率の増加が得られる。

本願発明者は、更に、複合ナノ粒子の凝集を防止する方法を鋭意検討した結果、試薬の添加の順番をクエン酸Ｎａ、ＭＰＳ、アニオン、カチオンの順にすることで複合ナノ粒子の凝集防止された分散性のよい複合ナノ粒子が得られることを見出した。該複合ナノ粒子の表面には１ｎｍ程のシリカによる皮膜が形成されていた。

第８図（ａ）（ｂ）（ｃ）のＴＥＭ写真には、それぞれ直径（ａ）３．６ｎｍ（ｂ）２．９ｎｍ（ｃ）４．４ｎｍの粒子直径の粒子が観察されている。また、

格子間隔は（ａ）０．２４ｎｍ（ｂ）０．１６ｎｍ（ｃ）０．２６ｎｍであり、（ａ）はウルツ鉱型の（１０２）に（ｂ）はウルツ鉱型の（２０１）に（ｃ）はウルツ鉱型の（１０６）に帰属される。これにより、ＺｎＳ：Mn^{2+}の単結晶構造はウルツ鉱型である。第８図（ｄ）では、該複合ナノ粒子の表面には１ｎｍ程のシリカによる皮膜が形成されていることが確認できる。

従って、本願発明の複合ナノ粒子のコア部、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする複合ナノ粒子の製造方法により合成された、蛍光体ＺｎＳ：Mn^{2+}はナノクリスタルを構成していることを示している。

第３図に示すように、前記ナ複合ナノ粒子は非常に安定な分散状態を維持し、時間が経過しても沈殿することは無かった。クエン酸Ｎａ・ＭＰＳの両方を入れることでかなり安定なＺｎＳ：Mn^{2+}ナノ粒子が形成されている。分散安定化剤として加えたクエン酸Ｎａは、溶液中でNa^{+}が離脱し、COO^{-}を複数持つイオンになる。これが蛍光体の粒子に吸着し、粒子表面にマイナスのチャージをもたらすため、静電的な反発によって溶液の分散性が増す。ＭＰＳは末端のＳＨがＺｎＳ：Ｍｎナノ粒子表面に化学結合して、ナノ粒子同士の直接的な接触を防止する役割を有する。

ＭＰＳのみでもＭＰＳによって分散性のよいサンプルを合成できた。さらに、クエン酸Ｎａを加えることによって粒子の分散性が向上するため、ＭＰＳによる表面修飾及び粒子成長の抑制が効果的に行われ、結果として安定化の効果が増強された。

吸収スペクトルは合成直後からの変化が小さく、集束している。このことからも粒子の成長及び凝集がほとんど起こらないことがわかる。バンドギャップエネルギーＥｇは４．１３ｅＶ、ΔＥｇ＝０．５５ｅＶ、粒子直径２．７ｎｍであった。

前述の製造方法で製造されたＺｎＳ：Mn^{2+}／SiO_2コア・シェル型なのクリスタル蛍光体のSiO_2層の成長を停止することにより更に凝集を防止した分散性のよい複合ナノ粒子がえられる。

前述の共沈法では、蛍光体粒子を単分散させた状態でSiO_2のコートは難しかった。今回提案する方法は反応溶媒中でクエン酸Ｎａの分散安定化剤を使用して、分散した状態で、３－メルカプトポロピルトリメトキシシラン（ＭＰＳ）表面修飾剤を使用して蛍光体の表面のＳ欠陥に結合させる。また、結合したＭＰＳ同士は互いに結合してＳｉＯのネットワークを形成して成長する。このため、反応の初期段階では$ZnS:Mn^{2+}/SiO_2$コア・シェル型の単分散の粒子を形成することができる。

しかし、このＭＰＳの反応は近くにある$ZnS:Mn^{2+}/SiO_2$コア・シェル同士でも反応が進んでしまうの、シェル同士の結合が生じるという問題がる場合あった。

前述の対策として、未反応のシラノール基に対して、その反応を抑制するためのガラス化を抑制するために、例えば、クロロトリメチルシランを加えることにより、シラノールと$-Si-O-Si(CH_3)_3$の様に結合するのでメチル基により反応は停止する。

この結果経時変化による蛍光体の凝集も無く、また所望の厚みのシェル層を得ることが可能になった。

ＭＰＳは、硫化物蛍光体の表面には結合しやすいが、酸化物や窒化物表面には、結合し難い。そこで、ＨＯ－やＨＮ－が付いたトリメトキシシランを使用したほうが結合しやすい。

例えば、ＧａＮ，ＩｎＮ，ＡｌＮには３－アミノプロピルトリエトキシシランを使用する。また、ＺｎＯ，ＺｎＯ：Ｚｎ，$SrTiO_3:Pr^+$等の酸化物には３－ヒドロキシ　プロピルトリエトキシ　シランを使用したほうが良い。それぞれ、Ｎａ等と結合した形でも良い。

発明を実施するための最良の形態

第２図に示す反応容器１３内に、脱イオン水を$90cm^3$を入れ、窒素ガスを$300cm^3/min$の流量でガス供給管１４より反応容器１３内に入れ、反応前９０分間窒素ガスフローを行う。前記脱イオン水にスターラー１７で攪拌しながら分散安定化剤、表面修飾剤、カチオン材料、アニオン材料、ガラス材料（シ

リカ材料）の添加順序で試薬を試薬注入口１５から添加することにより良好な分散状態が得られることがわかった。

（実施例１）

具体的には、分散安定化剤としてクエン酸ナトリウム１０ｗｔ％水溶液０．５ｃｍ^{3}を添加する。続けて、表面修飾剤としてＭＰＳの４００ｍＭ水溶液を１．０ｃｍ^{3}を添加する。次に、アニオン材料としてＮａ$_2$Ｓの０．０８Ｍ水溶液を５．０ｃｍ^{3}と、カチオン材料としてＺｎ（ＮＯ$_3$）$_2$の０．１Ｍ水溶液を３．６ｃｍ^{3}とＭｎ（ＮＯ$_3$）$_2$の０．１Ｍ水溶液を０．４ｃｍ^{3}をアニオン材料、カチオン材料の順に添加する。次に、ＳｉＯ$_2$を主成分とするガラス材料としてケイ酸ナトリウムの５．４ｗｔ％水溶液を４．０ｃｍ^{3}を添加した後に攪拌、反応させる。この反応後、９０分間窒素ガスフローを行う。

これにより、反応容器１３内には蛍光体粒子ＺｎＳ：Ｍｎ／ＳｉＯ$_2$が分散している。そして、この反応容器１３内に分散する蛍光体粒子は、１４日経過しても安定なサスペンション状態を保ち、凝集することが無かった。すなわち、反応容器１３内で蛍光体粒子が沈殿することがなく、反応容器１３内に分散される粒子がナノサイズのものであるものと推測される。

前記サスペンション状態のＺｎＳ：Ｍｎ$^{2+}$／ＳｉＯ$_2$蛍光体を紫外線で発光させたときの発光スペクトルを第４図に示す。

尚、上記工程において、分散安定化剤であるクエン酸ナトリウム水溶液の添加を省いて蛍光体粒子の合成を行った場合には、合成直後から反応容器１３内に分散する粒子が沈殿する現象が見られた。すなわち、分散安定化剤の添加が無い場合には、粒子を凝集させることなく、かつ安定なサスペンション状態を保つことができないという結果が得られた。

そして、反応容器１３内で凝集せず、安定なサスペンション状態を保って分散したナノサイズの蛍光体粒子は、遠心分離で粒子を沈降させて回収し、５０℃で乾燥させる。これにより、粉体のナノクリスタル蛍光体ＺｎＳ：Ｍｎ／ＳｉＯ$_2$が得られた。

以下にＺｎＳ：Ｍｎ以外の蛍光体の原料となるアニオン材料及びカチオン材料について示す。下記に示す願材料を使用した、ＳｉＯ$_2$その他の絶縁シェル層か

らなる絶縁シェル部の合成は、ＺｎＳ：Mn^{2+}／SiO_2と同様である。

（実施例２）複合ナノ粒子のコア部がＣａＳ：Eu^{2+}(赤色)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　カルシウム及びユウロピウムを含む金属塩

(例) カルシウムを含む無機酸塩類　硝酸カルシウム　塩化カルシウム　硫酸カルシウム

燐酸カルシウム、チオシアン酸カルシウム、及び、それらの水和物

カルシウムを含む有機酸塩類　酢酸カルシウム　シュウ酸カルシウム　ギ酸カルシウム　乳酸カルシウム　オレイン酸カルシウム　サリチル酸カルシウム　ステアリン酸カルシウム　クエン酸カルシウム　安息香酸カルシウム　プロピオン酸カルシウム　パルミチン酸カルシウム　酒石酸カルシウム　２－エチルヘキサン酸カルシウムエチレンジアミン四酢酸カルシウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む無機酸塩類　塩化ユウロピウム　硝酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類　酢酸ユウロピウム　シュウ酸ユウロピウム、及び、それらの水和物等がある。

（実施例３）複合ナノ粒子のコア部がＣａＳ：Ce^{3+}(緑色)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　カルシウム及びセリウムを含む金属塩

(例)セリウムを含む無機酸塩類　塩化セリウム　硝酸セリウム　硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類　酢酸セリウム　シュウ酸セリウム　トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１、２）と同じである。

（実施例４）複合ナノ粒子のコア部がＣａＳ：Mn^{2+}(橙 アンバー)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　カルシウム及びマンガンを含む金属塩

(例) マンガンを含む無機酸塩類　硝酸マンガン　塩化マンガン　硫酸マンガ

ン　リン酸水素マンガン　過塩素酸マンガン　チオシアン酸マンガン、及び、それらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類　　酢酸マンガン　シュウ酸マンガン　ギ酸マンガン　ラウリン酸マンガン　乳酸マンガン　オレイン酸マンガン　カプリル酸マンガン　サリチル酸マンガン　ステアリン酸マンガン、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１、２）と同じである。

（実施例５）複合ナノ粒子のコア部がＣａＳ：Cu^{+}(紫)の場合の実施例

アニオン材料　　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　　カルシウム及び銅を含む金属塩

(例）銅を含む無機酸塩類　　塩化銅　硝酸銅　硫酸銅　臭化銅　よう化銅　ピロ燐酸銅、及び、それらの水和物

銅を含む有機酸塩類　　酢酸銅　しゅう酸銅　トリフルオロメタンスルホン酸銅 安息香酸銅　銅アセチルアセトナート　銅ベンゾイルアセトナート　くえん酸銅　２－エチルヘキサン酸銅　蟻酸銅　オレイン酸銅　フタロシアニン銅　ステアリン酸銅　エチレンジアミン四酢酸二銅、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１、２）と同じである。

（実施例６）この他、ドーパント(不純物)を変えることで以下のＣａＳ：Ｓｂ蛍光体が得られる。

アンチモンを含む無機酸塩類　　塩化アンチモン　硫化アンチモン　五フッ化アンチモン

ＣａＳ：Eu^{2+}、ＣａＳ：Eu^{2+}, Ce^{3+}

ユウロピウムを含む無機酸塩類　　塩化ユウロピウム　硝酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類　　酢酸ユウロピウム　シュウ酸ユウロピウ、及び、それらの水和物

セリウムを含む無機酸塩類　　塩化セリウム　硝酸セリウム　硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類　　酢酸セリウム　シュウ酸セリウム　トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

$CaS:Sm^{3+}$

サマリウムを含む無機酸塩類　塩化サマリウム　硝酸サマリウム　ヨウ化サマリウム

サマリウムを含む有機酸塩類　サマリウムアセチルアセトナート

$CaS:Pb^{2+}$

鉛を含む無機酸塩類　臭化鉛　塩化鉛　よう化鉛　硝酸鉛　燐酸鉛　硫酸鉛

鉛を含む有機酸塩類　酢酸鉛　くえん酸鉛　マレイン酸鉛　ナフテン酸鉛　オレイン酸鉛　ステアリン酸鉛　ジ-i-プロポキシ鉛

$CaS:Gd^{3+}$

ガドリニウムを含む無機酸塩類　塩化ガドリニウム　硝酸ガドリニウム　硫酸ガドリニウム

ガドリニウムを含む有機酸塩類　蓚酸ガドリニウム　トリ-i-プロポキシガドリニウム

$CaS:Tb^{2+}$

テルビウムを含む無機酸塩類　塩化テルビウム　硝酸テルビウム　硫酸テルビウム

テルビウムを含む有機酸塩類　蓚酸テルビウム

$CaS:Dy^{3+}$

ジスプロシウムを含む無機酸塩類　硝酸ジスプロシウム　塩化ジスプロシウ　硫酸ジスプロシウム

ジスプロシウムを含む有機酸塩類　トリス（２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオナート）ジスプロシウム　蓚酸ジスプロシウム　トリ-i-プロポキシジスプロシウム

$CaS:Ho^{3+}$

ホルミウムを含む無機酸塩類　塩化ホルミウム　硝酸ホルミウム　硫酸ホルミウム

ホルミウムを含む有機酸塩類　蓚酸ホルミウム

$CaS:Er^{3+}$

エルビウムを含む無機酸塩類：塩化エルビウム　硝酸エルビウム　硫酸エルビ

ウム

エルビウムを含む有機酸塩類：エルビウムアセチルアセトナート　エルビウムイソプロポキシド　トリス（シクロペンタジエニル）エルビウム　蓚酸エルビウムトリ-i-プロポキシエルビウム

ＣａＳ：Tm^{3+}

ツリウムを含む無機酸塩類：塩化ツリウム　硝酸ツリウム　硫酸ツリウム

ツリウムを含む有機酸塩類：トリフルオロメタンスルホン酸ツリウム　蓚酸ツリウム

ＣａＳ：Yb^{3+}

イッテルビウムを含む無機酸塩類：塩化イッテルビウム　ヨウ化イッテルビウム　硝酸イッテルビウム

イッテルビウムを含む有機酸塩類：酢酸イッテルビウム　トリス（２，２，６，６‐テトラメチル‐３，５‐ヘプタンジオナート）イッテルビウム　トリ-i-プロポキシイッテルビウム

（実施例７）複合ナノ粒子のコア部がＭｇＳ：Eu^{2+}（オレンジ)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　マグネシウム及びユウロピウムを含む金属塩

(例）マグネシウムを含む無機酸塩類　硝酸マグネシウム　塩化マグネシウム　硫酸マグネシウム　リン酸マグネシウム　及びその水和物

マグネシウムを含む有機酸塩類　酢酸マグネシウム　シュウ酸マグネシウム　乳酸マグネシウム　オレイン酸マグネシウム　ステアリン酸マグネシウム　安息香酸マグネシウム　コハク酸マグネシウム　シクロヘキサン酪酸マグネシウム　ジーi-プロポキシマグネシウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む無機酸塩類：塩化ユウロピウム　硝酸ユウロピウム　及びその水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類：酢酸ユウロピウム　シュウ酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は実施例１、２と同じである。

（実施例８）複合ナノ粒子のコア部がＭｇＳ：Ｃｅ$^{3+}$（緑）の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　マグネシウム及びユウロピウムを含む金属塩

セリウムを含む有機酸塩類　酢酸セリウム　しゅう酸セリウム　トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例７）と同じである。

（実施例９）複合ナノ粒子のコア部がＭｇＳ：Ｍｎ$^{3+}$（赤外）の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　マグネシウム及びマンガンを含む金属塩

マンガンを含む無機酸塩類　硝酸マンガン　塩化マンガン　硫酸マンガン　燐酸水素マンガン　過塩素酸マンガン　チオシアン酸マンガン、及び、それらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類　酢酸マンガン　シュウ酸マンガン　ギ酸マンガン　ラウリン酸マンガン　乳酸マンガン　オレイン酸マンガン　カプリル酸マンガン　サリチル酸マンガン　ステアリン酸マンガン　及びその水和物

を使用する以外は（実施例１、２）と同じである。

（実施例１０）複合ナノ粒子のコア部がＳｒＳ：Ｅｕ$^{3+}$(赤)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、　チオ尿素

カチオン材料　ストロンチウムとユウロピウムを含む金属塩

ストロンチウムを含む無機酸塩類　硝酸ストロンチウム　塩化ストロンチウム　硫酸ストロンチウム、及び、それらの水和物

ストロンチウムを含む有機酸塩類　酢酸ストロンチウム　ギ酸ストロンチウム　蓚酸ストロンチウム　シクロヘキサン酪酸ストロンチウムン　ジ-i-プロポキシストロンチウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む無機酸塩類　塩化ユウロピウム　硝酸ユウロピウム、及び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類　酢酸ユウロピウム　シュウ酸ユウロピウム及びその水和物等がある。

を使用する以外は（実施例１、２）と同じである。

（実施例１１）複合ナノ粒子のコア部がＳｒＳ：Ce^{3+}（緑)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　ストロンチウムとユウロピウムを含む金属塩

（例）ストロンチウムを含む無機酸塩類　硝酸ストロンチウム　塩化ストロンチウム 硫酸ストロンチウム、及び、それらの水和物

ストロンチウムを含む有機酸塩類　酢酸ストロンチウム　ギ酸ストロンチウム　蓚酸ストロンチウム　シクロヘキサン酪酸ストロンチウムン　ジ-i-プロポキシストロンチウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む無機酸塩類　塩化セリウム　硝酸セリウム　硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類　酢酸セリウム　シュウ酸セリウム　トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１、２）と同じである。

（実施例１２）複合ナノ粒子のコア部がＳｒＳ：Mn^{3+}（黄色)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　ストロンチウム及びマンガンを含む金属塩

マンガンを含む無機酸塩類： 硝酸マンガン　塩化マンガン　硫酸マンガン　燐酸水素マンガン　過塩素酸マンガン　チオシアン酸マンガンおよびこれらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類： 酢酸マンガン　シュウ酸マンガン　ギ酸マンガン　ラウリン酸マンガン　乳酸マンガン　オレイン酸マンガン　カプリル酸マンガン サリチル酸マンガン ステアリン酸マンガン、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１１）と同じである。

（実施例１３）複合ナノ粒子のコア部がＢａＳ：Eu^{3+}(橙)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　バリウム及びユウロピウムを含む金属塩

ユウロピウムを含む無機酸塩類　塩化ユウロピウム　硝酸ユウロピウム、及

び、それらの水和物

ユウロピウムを含む有機酸塩類　酢酸ユウロピウム　シュウ酸ユウロピウム及びその水和物等がある。

を使用する以外は（実施例１１）と同じである。

（実施例１４）複合ナノ粒子のコア部がＢａＳ：Ce^{3+}（青緑)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　バリウムとセリウムを含む金属塩

セリウムを含む無機酸塩類　塩化セリウム　硝酸セリウム　硫酸セリウム、及び、それらの水和物

セリウムを含む有機酸塩類　酢酸セリウム　シュウ酸セリウム　トリフルオロメタンスルホン酸セリウム、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１１）と同じである。

（実施例１５）複合ナノ粒子のコア部がＢａＳ：Mn^{2+}（黄色)の場合の実施例

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　バリウムとマンガンを含む金属塩

マンガンを含む無機酸塩類　硝酸マンガン　塩化マンガン　硫酸マンガン　燐酸水素マンガン　過塩素酸マンガン　チオシアン酸マンガン、及び、それらの水和物

マンガンを含む有機酸塩類　酢酸マンガン　しゅう酸マンガン　ギ酸マンガン　ラウリン酸マンガン　乳酸マンガン　オレイン酸マンガン　カプリル酸マンガン　サリチル酸マンガン　ステアリン酸マンガン、及び、それらの水和物

を使用する以外は（実施例１１）と同じである。

次に、蛍光表示管に実装して電子線による発光特性のデータを測定した。前記粉体状態のＺｎＳ：Mn^{2+}／SiO_2蛍光体をガラス基板上にアルミニウムの陽極導体をパターン形成し、その上に蛍光体を被着させて陽極を形成した。陽極上には金属メッシュによる制御電極を形成し、さらにその上方にはフィラメント状の陰極を設ける。これらの電極を囲むように枠状の側面板と前面板からなるガラ

スのフロント容器を封着し、前記基板とフロント容器で偏平箱型の外囲器を形成し、この外囲器内を排気して真空状態に保つ。

そして、上記のように構成される試験球に対し、陰極電圧１．８Ｖｄｃを印加して、フィラメント状の陰極から電子を放出し、金属メッシュ状の制御電極に１２Ｖを印加して前記フィラメント状の陰極からの電子を加速させ、陽極の蛍光体に射突させる。陽極には陽極電圧０～１００Ｖｄｃを印加して陽極電流及び発光輝度を測定した。第５図および第６図にその結果を示す。

第５図及び第６図に示す結果からも明らかなように、発光は１０Ｖ位から観察でき、４０Ｖまでは順次輝度は高くなるが、それ以上は上昇が観られなかった。次に、陽極電圧７０Ｖｄｃを印加したときの発光スペクトルを測定した。第７図の発光スペクトルに示すように、主ピークは６４０ｎｍ付近にあり、橙色の発光色が観察できた。

このように、本発明によるナノクリスタル蛍光体の製造方法によれば、表面修飾剤と分散安定化剤の共存下で共沈法によって蛍光体粒子を合成することにより、凝集せずに安定したサスペンション状態を保って分散したナノ粒子を合成することができる。

また、試料を粉体にしても、SiO_2を主成分とするガラス材料（シリカ材料：シェル層を形成する材料）により、蛍光体同士の接触を防ぎ、量子閉じ込め効果を示す。

さらに、SiO_2を主成分とするガラス材料による蛍光体粒子の被覆は、蛍光体の合成と同時ではなく、所定期間（例えば１週間以上）静置してから行うと、最適な発光強度を得ることができる。しかも、蛍光体粒子を上記ガラス材料で被覆することにより、光溶解による劣化を抑制することができる。

ところで、上述した実施例では、合成されるナノクリスタル蛍光体のコア層がＺｎＳ：Ｍｎの蛍光体粒子で形成されるものについて説明したが、前述したアニオン材料とカチオン材料を適宜選択することにより、例えばＺｎＳ：Ｃｌ，ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｌ，ＺｎＣｄＳ：Ａｇ，Ｃｌを蛍光体粒子とする３層構造（コア層２、表面修飾層３、絶縁シェル層４）のナノクリスタル蛍光体１を合成することができる。

更に、上述した実施例では、合成されるナノクリスタル蛍光体のコア層が蛍光体粒子で形成されるものについて説明したが、前述したアニオン材料とカチオン材料を適宜選択することにより、２種以上の化学種がそれぞれ独立に相（Ｐｈａｓｅ）をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子を作っている複合ナノ粒子を製造することができる。特にナノサイズの複合ナノ粒子で製造工程中に複合ナノ粒子の凝集が無くナノサイズの粒子が独立している分散性の良い複合ナノ粒子を製造することができる。

前述の複合、ナノ粒子はコア部をナノクリスタル蛍光体とした例を示した。以下に、コア部を構成するナノクリスタルを変更することで、ナノクリスタル蛍光体以外の実施例を示す。

（実施例１６）次世代スーパーキャパシタ電極材料への応用

コア部をFeS_2／SiO_2を、以下の原料を使用して実施例１に示す合成方法で合成した複合ナノ粒子を合成する。

アニオン材料　硫化ナトリウム、チオ尿素

カチオン材料　鉄を含む金属塩

鉄を含む無機酸塩類　塩化第一鉄　硫酸第一鉄　燐酸鉄

鉄を含む有機酸塩類　乳酸鉄　しゅう酸鉄　酢酸第二鉄

FeS_2／SiO_2をスーパーキャパシタに使用されているRuO_2の代替として使用することで、１．５倍の体積理論容量密度が得られる。

（実施例１７）有機ＥＬ素子の発光材料としての応用

$ZnS:Mn^{2+}$をコア部とした本願発明の複合ナノ粒子を使用して以下の構成の有機ＥＬ素子を構成したところ、$ZnS:Mn^{2+}$、特有の発光を示す薄膜分散型有機ＥＬ素子が得られた。

素子構造絶縁基板上にＩＴＯ電極／ＣｕＰｃ（銅フタロシアニン）膜からなるホール注入層／ＰＶＫ（ポリビニルカルバゾール）中に（$ZnS:Mn^{2+}$／SiO_2）その他のナノクリスタル蛍光体を分散した発光層／ＬｉＦからなる電子注入層／Ａｌ薄膜電極

（実施例１８）無機ＥＬ素子への応用

有機分散型無機ＥＬの発光材料として本願発明のナノクリスタル蛍光体及び誘

電体材料を使用することで、高性能な無機薄膜ＥＬを作成できる。

（実施例１９）生体高分子の染色や標識への応用

例えばＺｎＳ：Mn^{2+}やＣｄＳｅ／ＺｎＳその他のナノ蛍光体をバイオマーカーとして使用する場合は、表面を親水性にする必要がある。よって本願発明のＺｎＳ：Mn^{2+}／SiO_2その他のナノクリスタル蛍光は表面を親水性に出来、且つ、分散性の良い特徴を有するため生体高分子の染色や標識に有効な技術である。

この、場合従来の有機性色素を使用した場合よりも、１０～数１００倍の耐光性が得られる。

（実施例２０）ＬＥＤとの併用使用への応用

ＣａＳ：Mn^{2+}／SiO_2は４５０ｎｍ前後に吸収を持ち６５０ｎｍに発光ポークを有する赤色の蛍光がある。従って、４５０ｎｍに発光領域を有するＬＥＤの表面にＣａＳ：Mn^{2+}／SiO_2層を形成することで、発光波長を変える事ができる。

従来はＣａＳ：Mn^{2+}／SiO_2等の硫化物蛍光体は光分解し易かったが、SiO_2をコーティングすることで分解が抑えられ使用範囲を広げることが出来た。

（実施例２１）ＰＤＰ用蛍光体への応用

従来のＰＤＰ用蛍光体は、吸収が長波長側にあり、紫外線の吸収が少ないため効率が悪かった。本願発明のナノクリスタル蛍光体はサイズを小さくすると吸収がブルーシフトするので紫外線とのマッチングが良い。またSiO_2をコーティングすることで耐光性を向上する事が出来る。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明に於いては、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法によりナノサイズの、蛍光体粒子その他の２種以上の化学種がそれぞれ独立に相（Ｐｈａｓｅ）をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子を作っている複合ナノ粒子を製造することができる。従って、分散性に優れたナノサイズの蛍光体が凝集しないで独立した粒子で形成できるという分散性に優れた効果を

有する。

また、蛍光体粒子その他の２種以上の化学種がそれぞれ独立に相（Ｐｈａｓｅ）をもち、且つ、それらが一つのナノサイズ粒子は、ナノサイズのコア層が表面修飾層により表面修飾され、さらに表面修飾層の表面がナノサイズの絶縁シェル層で覆われた３部構造であるので、量子サイズ効果や、量子閉じ込め効果が十分に発揮でき、低速電子線で効率の良い発光を有する効果がある。

請求の範囲

１．　ナノクリスタルからなるコア部と、該コア部の周囲が前記ナノクリスタル粒子と結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質からなり、前記コア部の周囲が前記ナノクリスタルの結合欠陥と結合する結合部を有する表面修飾部とガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部を有する物質により表面を被覆するように形成されたことを特徴とする複合ナノ粒子。

２．　ナノクリスタルからなるコア部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾部の表面を被覆するようにガラス状態を形成する物質により形成された外部表面が同一電荷を帯びた絶縁シェル部とから構成される３部構造で構成されたことを特徴とする複合ナノ粒子。

３．　ナノクリスタルからなるコア部と、前記コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部と、該表面修飾部の表面を被覆するように形成された絶縁シェル部とのナノサイズの複合ナノ粒子からなる３部構造で構成され、前記コア部及び前記表面修飾部が分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成されることを特徴とする複合ナノ粒子。

４．　前記複合ナノ粒子の結合欠陥と共有結合を形成する共有結合部を有する表面修飾部を有する表面修飾剤が末端にＳＨ基、$-NH_3$基、を有する有機金属化合物であり、前記絶縁シェル部が透光性材料からなる請求の範囲第３項に記載の複合ナノ粒子。

５．　前記絶縁シェル部を構成する前記ガラス状態を形成する物質からなる透明性材料がＳｉＯ，SiO_2，ＳｉＮ，ＳｉＯＮ，Si_3N_4，Al_2O_3，TiO_2から選ばれた化合物を主成分とする請求の範囲第１項～第３項に記載の複合ナノ粒子。

６．　前記分散安定化剤がクエン酸ナトリウムであり、前記表面修飾剤が一般式$(R_1O)(R_2O)(R_3O)Si-R_4-SH$で示す請求の範囲第３項に記載の複合ナノ粒子。但し、R_1，R_2，R_3，R_4はアルキル基。

７．　ナノクリスタルがＺｎＳ：Ｍｎ、ＺｎＳ：Ｃｌ、ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｌ、Ｚ

ｎＣｄＳ：Ａｇ，Ｃｌ、ＣａＳ：Ｅｕ、ＣａＳ：Ｃｅ、ＣａＳ：Ｍｎ、ＣａＳ：Ｃｕ、ＣａＳ：Ｓｂ、ＣａＳ：Ｅｕ，Ｃｅ、ＣａＳ：Ｓｍ、ＣａＳ：Ｐｂ、ＣａＳ：Ｇｄ、ＣａＳ：Ｔｂ、ＣａＳ：Ｄｙ、ＣａＳ：Ｈｏ、ＣａＳ：Ｅｒ、ＣａＳ：Ｔｍ、ＣａＳ：Ｙｂ、ＭｇＳ：Ｅｕ、ＭｇＳ：Ｃｅ、ＭｇＳ：Ｍｎ、ＳｒＳ：Ｅｕ、ＳｒＳ：Ｃｅ、ＳｒＳ：Ｍｎ、ＢａＳ：Ｅｕ、ＢａＳ：Ｃｅ、ＢａＳ：Ｍｎから選ばれた蛍光体粒子である請求の範囲第１項～第３項に記載の複合ナノ粒子。

８．　複合ナノ粒子の表面修飾層が炭化していることを特徴とする請求の範囲第１項～第３項に記載の複合ナノ粒子。

９．　複合ナノ粒子のコア部、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする複合ナノ粒子の製造方法。

１０．　複合ナノ粒子のコア部と、該コア部の表面を被覆して表面修飾する表面修飾部とを、ガラス状態を形成する物質を基体とする絶縁シェル部分のガラス化抑制剤の存在下で、分散安定化剤及び表面修飾剤の共存下で共沈法により同時に形成する工程と、前記表面修飾層の表面にナノサイズの絶縁シェル部を形成する工程とを有することを特徴とする複合ナノ粒子の製造方法。

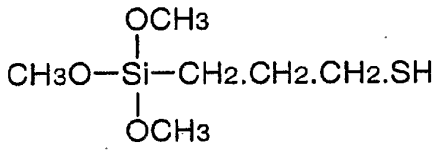
１１．　前記複合ナノ粒子を形成する工程は、アニオン材料、カチオン材料の順に蛍光体を共沈させるための材料を添加する工程を含むことを特徴とする請求の範囲第９項又は第１０項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

１２．　前記分散安定化剤がカルボキシル基を２個以上有する金属塩である請求の範囲第９項又は第１０項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

１３．　前記表面修飾剤が末端にＳＨ基、$-NH_3$基、を有する有機金属化合物である請求の範囲第９項又は第１０項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

１４．　前記有機金属化合物が化学式１で示す３－メルカプト　プロピル　トリメトキシ　シラン（ＭＰＳ）である請求の範囲第９項又は第１０項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

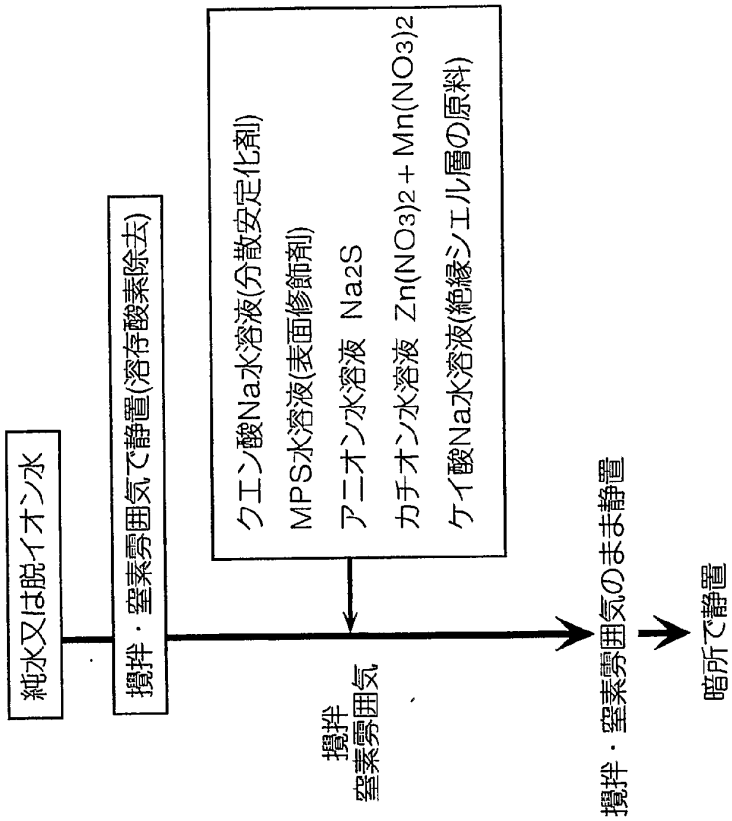
（化学式１）



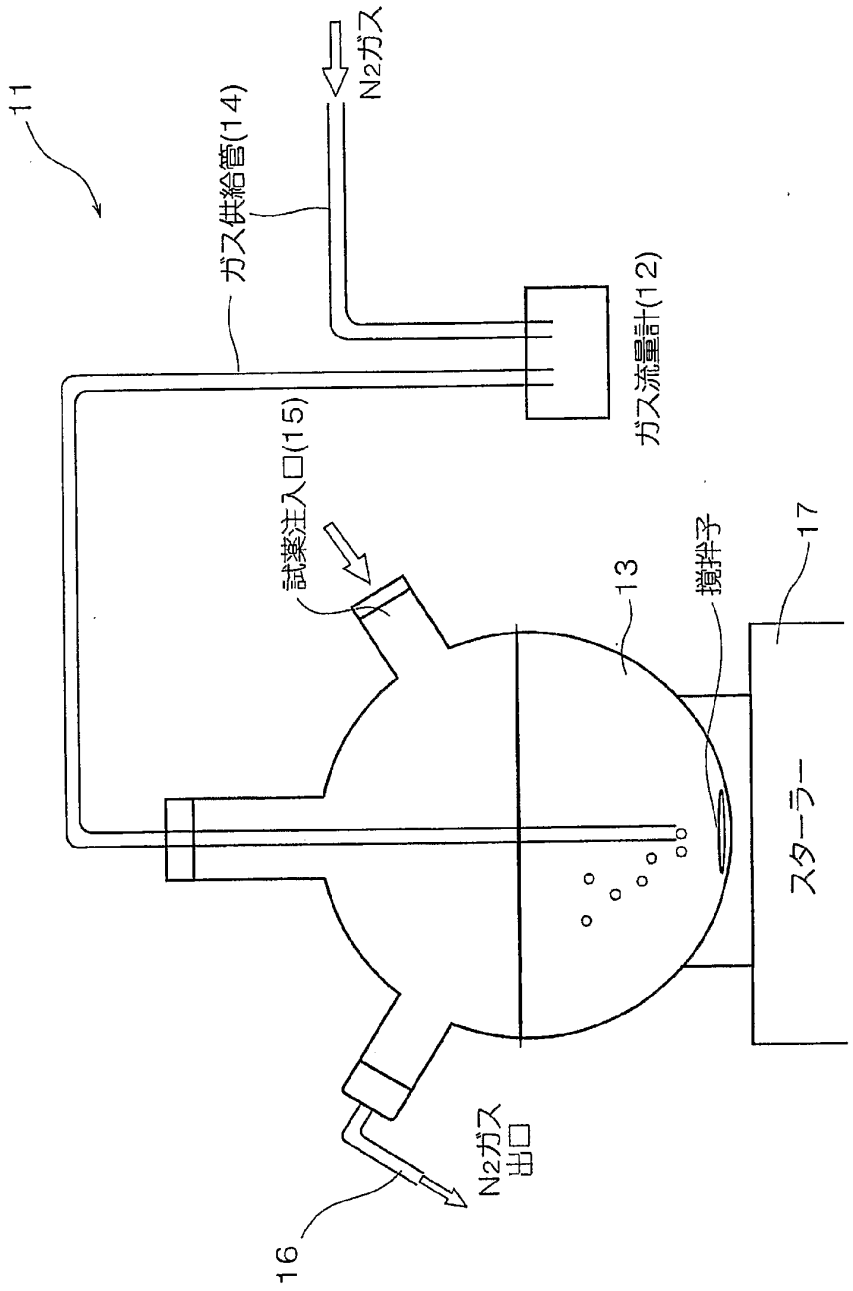
１５．　前記複合ナノ粒子からなるコア層の表面にナノサイズの絶縁シェル層を形成する工程において前記絶縁シェル層をケイ酸ナトリウムで形成することを特徴とする請求の範囲第９項又は第１０項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

１６．　前記共沈法により形成するナノクリスタル粒子がＺｎＳ：Ｍｎ、ＺｎＳ：Ｃｌ、ＺｎＳ：Ｃｕ，Ａｌ、ＺｎＣｄＳ：Ａｇ，Ｃｌ、ＣａＳ：Ｅｕ、ＣａＳ：Ｃｅ、ＣａＳ：Ｍｎ、ＣａＳ：Ｃｕ、ＣａＳ：Ｓｂ、ＣａＳ：Ｅｕ，Ｃｅ、ＣａＳ：Ｓｍ、ＣａＳ：Ｐｂ、ＣａＳ：Ｇｄ、ＣａＳ：Ｔｂ、ＣａＳ：Ｄｙ、ＣａＳ：Ｈｏ、ＣａＳ：Ｅｒ、ＣａＳ：Ｔｍ、ＣａＳ：Ｙｂ、ＭｇＳ：Ｅｕ、ＭｇＳ：Ｃｅ、ＭｇＳ：Ｍｎ、ＳｒＳ：Ｅｕ、ＳｒＳ：Ｃｅ、ＳｒＳ：Ｍｎ、ＢａＳ：Ｅｕ、ＢａＳ：Ｃｅ、ＢａＳ：Ｍｎから選ばれた蛍光体粒子である請求の範囲第９項又は第１０項に記載の複合ナノ粒子の製造方法。

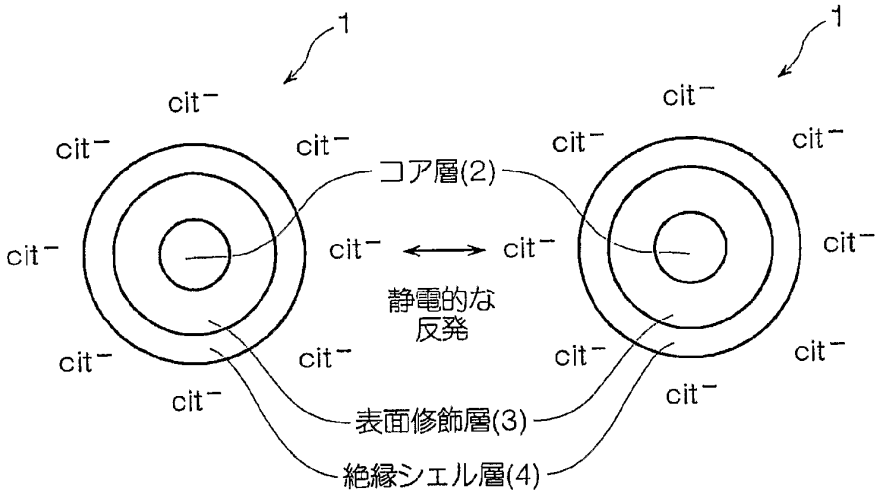
第１図


純水又は脱イオン水
撹拌・窒素雰囲気で静置(溶存酸素除去)
撹拌
窒素雰囲気
クエン酸Na水溶液(分散安定化剤)
MPS水溶液(表面修飾剤)
アニオン水溶液 Na2S
カチオン水溶液 Zn(NO3)2 + Mn(NO3)2
ケイ酸Na水溶液(絶縁シェル層の原料)
撹拌・窒素雰囲気のまま静置
暗所で静置

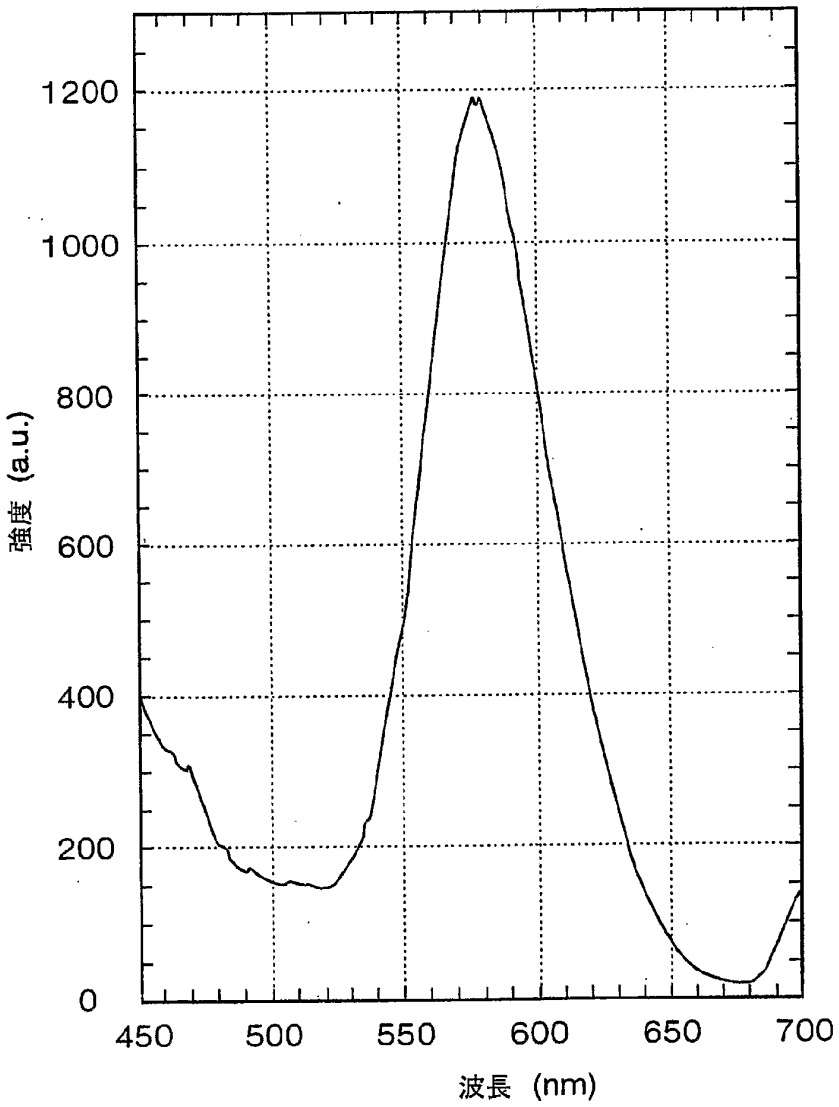
第２図



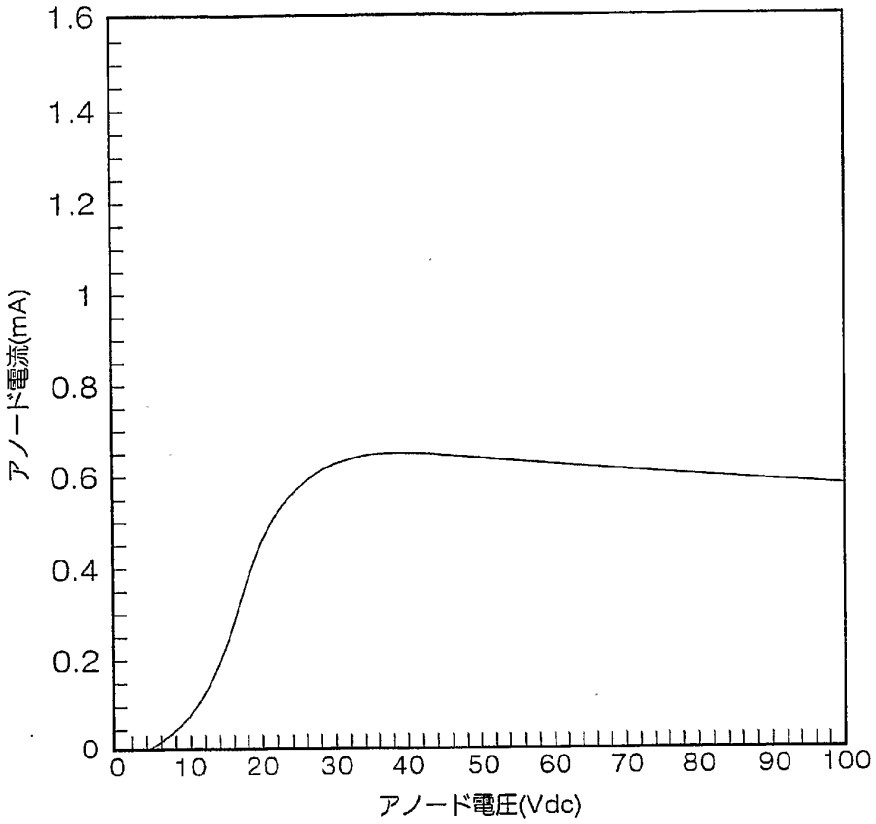
第３図



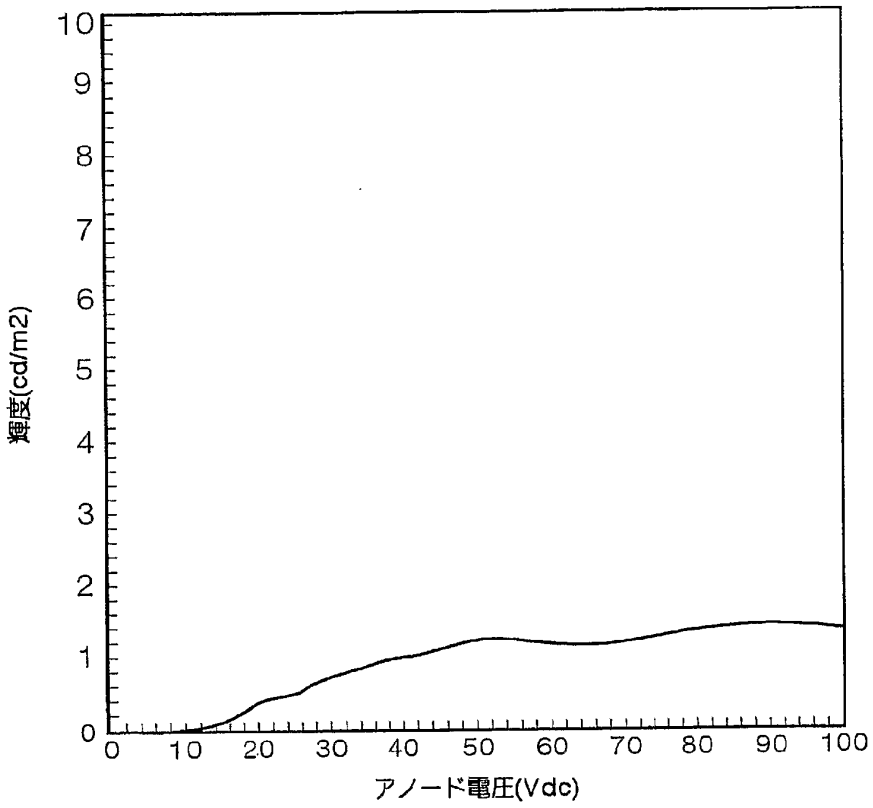
第４図



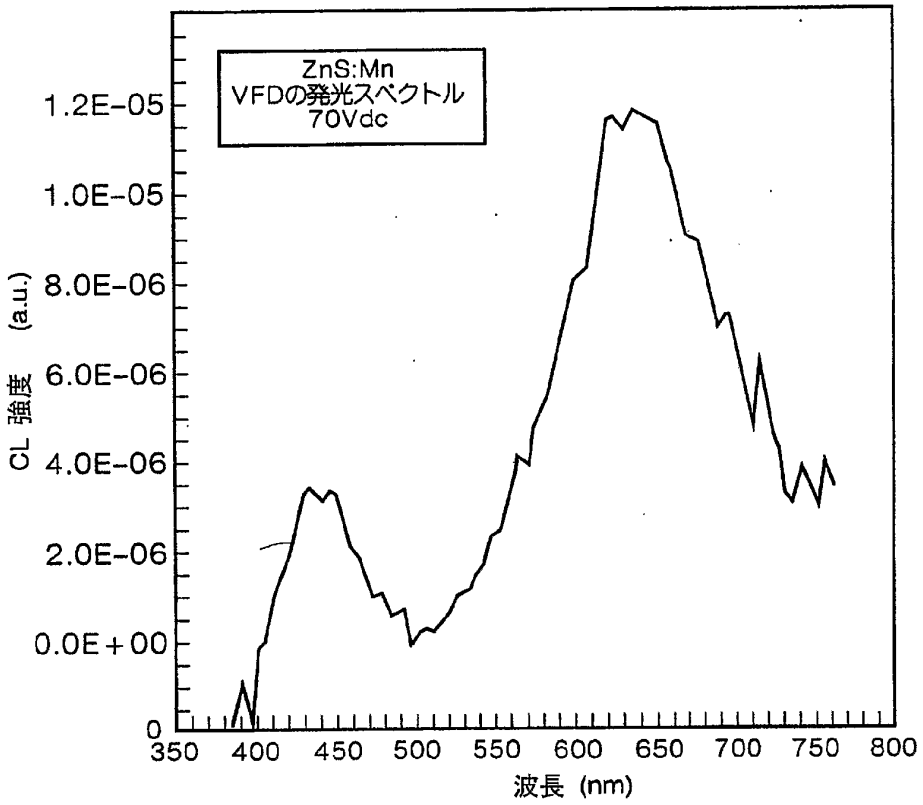
第５図


1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
アノード電流(mA)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
アノード電圧(Vdc)

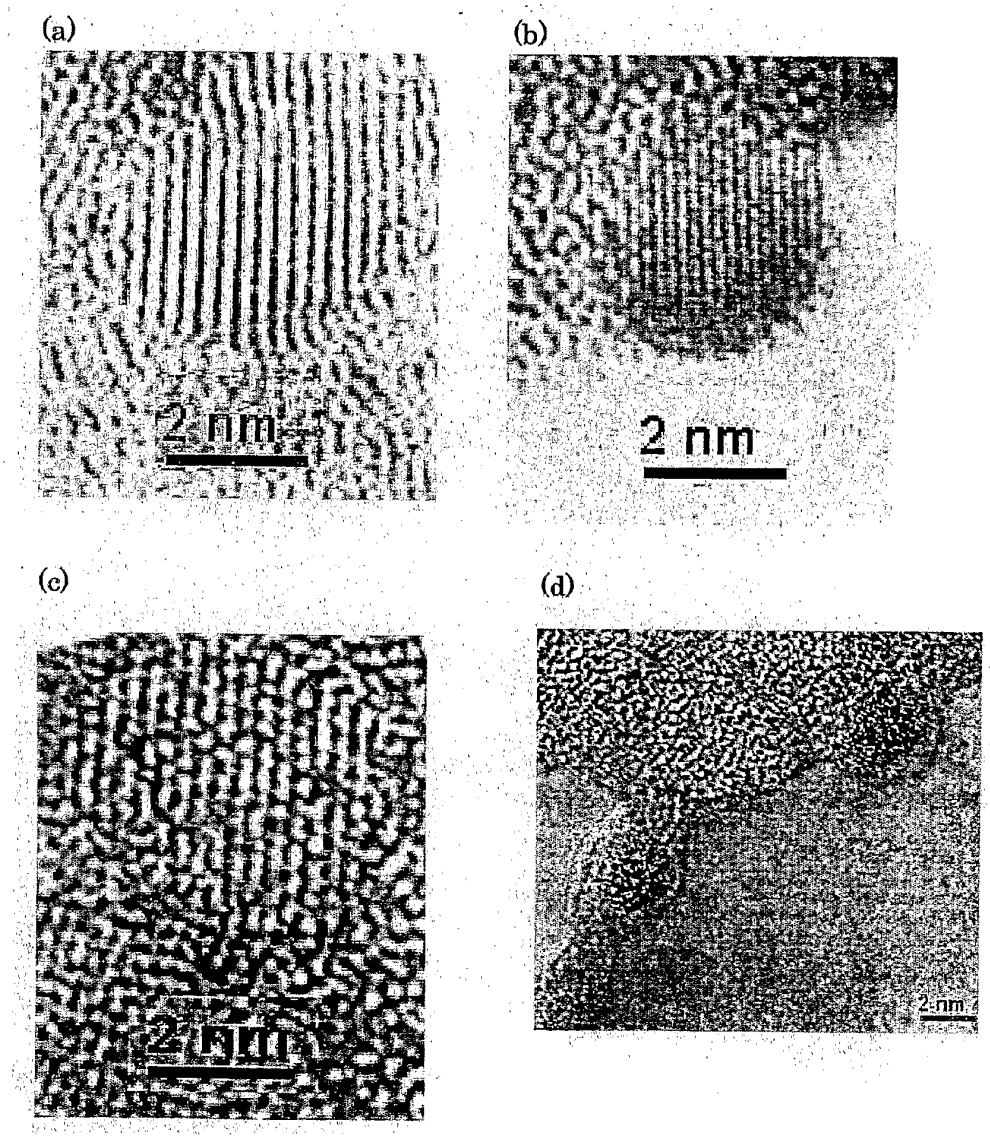
第６図



第７図


ZnS:Mn
VFDの発光スペクトル
70Vdc
CL 強度 (a.u.)
1.2E-05
1.0E-05
8.0E-06
6.0E-06
4.0E-06
2.0E-06
0.0E+00
0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波長 (nm)

第８図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl^7 C09K11/08, C09K11/56

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)
Int.Cl^7 C09K11/00-11/89

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 practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-265166 A (SONY CORP.), 26 September, 2000 (26.09.00), Claims (Family: none)	1-16
A	US 6117363 A (SONY CORP.), 12 September, 2000 (12.09.00), Claims & JP 10-310770 A	1-16
A	JP 2001-262138 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-16

[X] 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 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
08 September, 2003 (08.09.03)	30 September, 2003 (30.09.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/09032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-104842 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims (Family: none)	1-16
A	WO 00/17655 A1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims & JP 2002-525394 A	1-16
A	JP 58-80375 A (Hitachi, Ltd.), 14 May, 1983 (14.05.83), Claims (Family: none)	1-16
A	US 5990479 A (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 23 November, 1999 (23.11.99), Claims; column 8, tables & JP 2002-539454 A Page 28, tables	1-16
A	WO 96/21868 A1 (THE GOVERMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA), 18 July, 1996 (18.07.96), Abstract & JP 11-502610 A Abstract	1-16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／０９０３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０９Ｋ１１／０８，Ｃ０９Ｋ１１／５６

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０９Ｋ１１／００－１１／８９

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2000-265166 A(ソニー株式会社)2000.09.26 特許請求の範囲　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	1-16
A	US 6117363 A(SONY CORPORATION)2000.09.12 特許請求の範囲　& JP 10-310770 A	1-16
A	JP 2001-262138 A(三菱化学株式会社)2001.09.26 特許請求の範囲、段落0004　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	1-16

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　０８．０９．０３

国際調査報告の発送日　30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　９１５５
藤原　浩子

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 2002-104842 A(三菱化学株式会社)2002.04.10 特許請求の範囲　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	1-16
A	WO 00/17655 A1(MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2000.03.30 特許請求の範囲　& JP 2002-525394 A	1-16
A	JP 58-80375 A(株式会社日立製作所)1983.05.14 特許請求の範囲　(ﾌｧﾐﾘｰなし)	1-16
A	US 5990479 A(REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 1999.11.23　特許請求の範囲、第８欄の表 & JP 2002-539454 A　第２８頁の表	1-16
A	WO 96/21868 A1(THE GOVERMENT OF THE UNITED STATES OF AMERIC A)1996.07.18　要約　& JP 11-502610 A 要約	1-16

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
30 November 2006 (30.11.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/126817 A1

(51) International Patent Classification:
C09K 11/80 (2006.01) *H01L 33/00* (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/KR2006/001921

(22) International Filing Date: 23 May 2006 (23.05.2006)

(25) Filing Language: Korean

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10-2005-0043785 24 May 2005 (24.05.2005) KR
10-2005-0057892 30 June 2005 (30.06.2005) KR

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.** [KR/KR]; 148-29, Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul 153-801 (KR).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **KIM, Kyung Nam** [KR/KR]; 123-21, Eungam 3-dong, Eunpyeong-gu, Seoul 122-911 (KR). **PARK, Sang Mi** [KR/KR]; 6-32, Garwol-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-800 (KR). **MATSUOKA, Tomizo** [JP/KR]; 152-52, Gasan-dong, Geumcheon-gu, Seoul 153-801 (KR).

(74) Agents: **LEE, Soo Wan** et al.; 1901-ho, Keungil Tower 19F, 677-25 Yeoksam-dong, Gangnam-gu, Seoul 135-914 (KR).

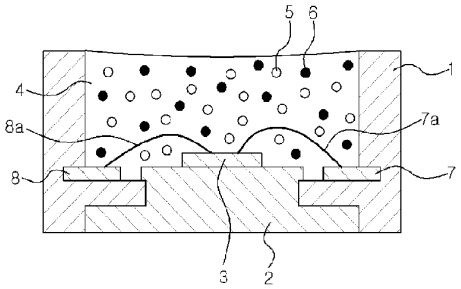
(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, 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:
— *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: GREEN PHOSPHOR OF THIOGALLATE, RED PHOSPHOR OF ALKALINE EARTH SULFIDE AND WHITE LIGHT EMITTING DEVICE THEREOF



(57) Abstract: The present invention relates to a white light emitting device in which a thiogallate based phosphor capable of emitting green light and an alkaline earth metal sulfide based phosphor capable of emitting red light are arranged on an upper surface of a light emitting diode for emitting ultraviolet rays or blue light such that the mixing of the lights can result in white light with high brightness, and thus, excellent white light with high color purity and color reproducibility after color filtration.

WO 2006/126817 A1

Description

GREEN PHOSPHOR OF THIOGALLATE, RED PHOSPHOR OF ALKALINE EARTH SULFIDE AND WHITE LIGHT EMITTING DEVICE THEREOF

Technical Field

[1] The present invention relates to a phosphor and a light emitting device employing the same. More particularly, the present invention relates to a thiogallate based green phosphor, an alkaline earth metal sulfide based red phosphor and a white light emitting device employing the same, which have improved light emission efficiency.

[2]

Background Art

[3] White light emitting devices have been widely utilized as a backlight for a liquid crystal display (LCD), which has been used in the lights, notebook computers, mobile phones, personal digital assistants (PDA), etc.

[4] A conventional method of manufacturing a white light emitting device includes a method of coupling YAG:Ce or $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu phosphor with a blue light emitting diode and a method of attaching red, green and blue light emitting diodes in a single package such that white light can be emitted by mixing the red, green and blue light with one another.

[5]

Disclosure of Invention

Technical Problem

[6] However, since a white light emitting device using a blue light emitting diode generally uses a blue light source with a wavelength range of 450 to 470 nm to excite a yellow phosphor such as YAG:Ce or $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu phosphor positioned at an upper layer of the light emitting diode and to emit light thereby and emits white light by mixing the blue and yellow light with each other, there are many problems in the emission of white light suitable for the LCD backlight.

[7] That is, the white light emitting device that has been manufactured by combining the blue light emitting diode having a wavelength range of 450 to 470 nm with the yellow phosphor such as YAG:Ce or $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu phosphor causes color reproducibility after color filtration, which is the most important factor among the backlight characteristics, to be deteriorated due to its inherent spectrum shortage of green and red lights.

[8] On the other hand, in order to manufacture a white light emitting device using red,

green and blue light emitting diodes, different substrates made of GaAs, AlGaInP, AlInGaN, GaN, etc. should be manufactured to utilize different semiconductor thin films. Thus, there are some problems related to difficulty in manufacturing the light emitting diodes, very complex operation of the light emitting diode as a backlight, and difficulty in mixing lights. Further, there is another problem in that the manufacturing costs are increased.

[9]

Technical Solution

[10] Accordingly, an object of the present invention is to provide a thiogallate based green phosphor, an alkaline earth metal sulfide based red phosphor and a white light emitting device employing the same, wherein a single light emitting source can be used to emit white light with high color purity and color reproducibility after color filtration.

[11] According to an aspect of the present invention for achieving the object, there is provided a thiogallate based green phosphor having a general formula of $(A_{1-x-y}Eu_x(M^I_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, wherein 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 0.01 to 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 0<y<1.

[12] According to another aspect of the present invention, there is provided an alkaline earth metal sulfide based red phosphor having a general formula of $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, wherein 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 2 to 5; and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

[13] According to a further aspect of the present invention, there is provided a white light emitting device, comprising a light emitting diode for emitting blue light; a thiogallate based green phosphor installed above the light emitting diode and excited by the light emitted from the light emitting diode to emit green light; and an alkaline earth metal sulfide based red phosphor installed above the light emitting diode and excited by the light emitted from the light emitting diode to emit red light; such that the green light and the red light are mixed with a portion of the blue light emitted from the light emitting diode to emit white light.

[14] Preferably, the white light emitting device further comprises an ultraviolet light emitting diode for emitting ultraviolet rays. In such a case, at least one of the green and red phosphors may be excited by the light emitted from the ultraviolet light emitting diode to emit relevant light.

[15] Preferably, the white light emitting device further comprises a light-transmitting

molding material. In such a case, the thiogallate based green phosphor and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor may be dispersed in the light-transmitting molding material.

[16] Preferably, the thiogallate based green phosphor has a general formula of $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, wherein 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 0.01 to 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 0<y<1.

[17] Preferably, the alkaline earth metal sulfide based red phosphor has a general formula of $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, wherein 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 2 to 5; and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

[18] Preferably, the alkaline earth metal sulfide based red phosphor has a general formula of $(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xC_y(S_{1-z}Se_z)$, wherein C is at least one element selected from the group consisting of Mn and Pb; x is set within a range of 0.0005 to 0.1; y is set within a range of 0 to 0.5; and z is set within a range of 0 to 1.

[19] More preferably, the alkaline earth metal sulfide based phosphor has a general formula of $(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xPb_yS$, wherein x is set within a range of 0.0005 to 0.01; and y is set within a range of 0 to 0.5.

[20] More preferably, the alkaline earth metal sulfide based phosphor emits light with a specific wavelength of 600 to 660 nm depending on a composition thereof.

[21] Accordingly, the white light emitting device of the present invention is obtained by arranging a thiogallate based phosphor capable of emitting green light and an alkaline earth metal sulfide based phosphor capable of emitting red light above a light emitting diode for emitting ultraviolet rays or blue light, so that the mixing of the lights can result in white light with high brightness, and thus, excellent white light with high color purity and color reproducibility after color filtration.

[22]

Advantageous Effects

[23] The white light emitting device including the thiogallate based green phosphor and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor according to the present invention exhibits very excellent green and red light emissions under the excitation in long wavelength ultraviolet region, particularly, blue light region. Therefore, the present invention can be applied to green, red and white light emitting devices for ultraviolet light emitting diode, bluelagoon, pink and white semiconductor light emitting

apparatus for blue light emitting diode, and applications in which long wavelength ultraviolet region and blue light region are used as an energy source.

[24] In particular, white light is implemented by applying green and red phosphors to a single blue light emitting diode, so that it can have color purity with more excellent color reproducibility than that of the white light implemented by means of the blue light emitting diode and the yellow phosphor. Therefore, the problems related to the difficulty in manufacturing the light emitting diode and the manufacturing costs can be significantly solved.

[25]

Brief Description of the Drawings

[26] Fig. 1 is a sectional view schematically showing the configuration of a white light emitting device according to an embodiment of the present invention.

[27] Fig. 2 is a graph illustrating excitation and emission spectra of a thiogallate based green phosphor used in the white light emitting device according to the embodiment of the present invention.

[28] Fig. 3 is a graph illustrating excitation and emission spectra of an alkaline earth metal sulfide based red phosphor used in the white light emitting device according to the embodiment of the present invention.

[29] Fig. 4 is a graph illustrating an emission spectrum of the white light emitting device employing a thiogallate based green phosphor, an alkaline earth metal sulfide based red phosphor and a blue light emitting diode according to the embodiment of the present invention.

[30] Fig. 5 is a graph illustrating comparison results of color coordinate characteristics between the white light emitting device according to the embodiment of the present invention and the white light emitting device according to the prior art.

[31]

Best Mode for Carrying Out the Invention

[32] Hereinafter, a preferred embodiment of the present invention will be described in detail with reference to the accompanying drawings.

[33] Fig. 1 is a sectional view schematically showing the configuration of a white light emitting device according to an embodiment of the present invention.

[34] Referring to Fig. 1, the white light emitting device according to the embodiment of the present invention is a reflector-type surface mount white light emitting device, wherein a heat sink 2 is installed to a frame body 1 with a recess formed through injection, pressing or other processing, and a light emitting diode 3 for emitting blue light is installed on the heat sink 2.

[35] Above the light emitting diode 3 in the frame body 1 is formed a light-transmitting

molding material 4 containing thiogallate based green phosphors 5 that are excited by the light emitted from the light emitting diode 3 to emit green light and alkaline earth metal sulfide based red phosphors 6 that are excited by the light emitted from the light emitting diode to emit red light, such that the green and red light can be mixed with a portion of light emitted from the light emitting diode 3 to emit white light.

[36] Of course, the thiogallate based green phosphor 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor 6 can be directly applied onto the light emitting diode 3 without using the light-transmitting molding material 4.

[37] Herein, an example in which the thiogallate based green phosphor 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor 6 are contained in the light-transmitting molding material 4 above the light emitting diode 3 will be described.

[38] The light emitting diode 3 has two electrodes for connection to an external power supply. The electrodes may be positioned on the same side or opposite sides of the light emitting diode 3. The electrodes may be electrically connected to their corresponding lead terminals by using adhesives or fine gold wires.

[39] Herein, anode and cathode leads 8 and 7 positioned to both sides of the frame are connected to the light emitting diode 3 through fine gold wires 8a and 7a, respectively.

[40] The light emitting diode 3 is formed of a GaN, InGaN, AlGaN or AlGaInN based material and emits blue light. Here, a light emitting diode for emitting blue light with a wavelength of 420 to 480 nm is used as the light emitting diode 3.

[41] However, the present invention is not limited thereto but may further include a light emitting diode for emitting not only blue light but also ultraviolet rays with a wavelength of 250 to 410 nm. Only one light emitting diode 3 may be provided, or a plurality of light emitting diodes 3 may be provided if desired.

[42] Herein, the present invention is implemented into a reflector-type surface mount white light emitting device configured in such a manner that the heat sink 2 is fitted into the frame body 1 formed through injection, pressing or other processing to form the recess, the light emitting diode 3 is installed onto the heat sink 2, and the anode and cathode leads, i.e. terminals installed to both sides of the frame, are connected to the light emitting diode 3 through the fine gold wires. However, the present invention may be implemented in various different forms.

[43] As a modified example, the present invention may be implemented into a lead-type white light emitting device configured in such a manner that a dam-shaped recess taking the shape of a reflection cup or a reflection plate is formed on a tip end of a lead frame (not shown), the light emitting diode 3 is installed to the recess, and the anode and cathode leads, i.e. terminals installed to a concave portion of the frame, are connected to the light emitting diode 3 through the fine gold wires.

[44] The lead-type white light emitting device may be implemented in such a manner

that the light-transmitting molding material 4 containing the thiogallate based green phosphors 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphors 6 are filled into the recess including an upper surface of the light emitting diode 3 to be flush with a top surface of the recess, and both the light-transmitting molding material and some portions of the anode and cathode are sealed with a light-transmitting covering material.

[45] As another modified example, the present invention may be implemented into a printed circuit board (PCB) type surface mount white light emitting device configured in such a manner that a recess is formed in a concave portion of the frame formed through injection, pressing or other processing, a light emitting diode is installed to the recess, and the anode and cathode leads, i.e. terminals installed to the concave portion of the frame, are connected to the light emitting diode 3 through the fine gold wires.

[46] The surface mount white light emitting device may be implemented by filling the light-transmitting molding material 4 containing the thiogallate based green phosphors 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphors 6 into the frame body including the upper surface of the light emitting diode 3 to be flush with the top surface of the frame body 1.

[47] At this time, the light emitting diode 3 may be a GaN, InGaN, or AlGaInN based light emitting diode using a sapphire (Al_2O_3) substrate, or a GaN, InGaN, or AlGaInN based light emitting diode using a SiC substrate.

[48] Alternatively, the light emitting diode 3 may be a GaN, InGaN, or AlGaInN based light emitting diode manufactured by using any substrate.

[49] Meanwhile, the thiogallate based green phosphors 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphors 6 are positioned above the light emitting diode 3 and converts a portion of the light emitted from the light emitting diode 3 into light with a relatively longer wavelength.

[50] At this time, the thiogallate based green phosphors 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphors 6 are dispersed in the light-transmitting molding material 4.

[51] The light emitting diode 3 is covered with the light-transmitting molding material 4 such that the light emitting diode 3 can be protected from the external environment such as moisture or external force. The light-transmitting molding material 4 may be epoxy or silicone and may be positioned in the frame body 1 as shown in the figure.

[52] Meanwhile, in a case where the light emitting diode 3 emits blue light, blue light emitted from the light emitting diode 3, green light emitted from the thiogallate based green phosphor 5 and red light emitted from the alkaline earth metal sulfide based red phosphor 6 are mixed with one another to become white light such that the white light can be emitted outward.

[53] Specifically, the thiogallate based green phosphor 5 is expressed as a general formula of $(A_{1-x-y}Eu_x(M^I_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, wherein x+y<1.

[54] Here, A is at least one element selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca; and B is at least one element selected from the group consisting of Al, Ga and In.

[55] Further, x is set within a range of 0.01 to 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 0<y<1.

[56] The alkaline earth metal sulfide based red phosphor 6 is expressed as a general formula of $A_{x-a}Eu_aGeS_z$. Here, A is at least one element selected from the group consisting of Ca and Sr. Further, z=x+2; x is set within a range of 2 to 5; and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

[57] Such red and green phosphors 5 and 6 are obtained in the following manners. That is, a phosphor raw material and an activator are weighted to have a predetermined mixing ratio in accordance with a desired composition and sufficiently mixed into a uniform composition by using a ball milling process or a mixer such as agate mortar within the alcohol solvent for effective mixing.

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

[59] According to the results of measuring photoluminescence (PL) of the powder, the thiogallate based green phosphor of a typical composition expressed as a formula $Sr_{0.36}Eu_{0.04}Y_{0.3}Li_{0.3}Ga_2S_4$ exhibits a strong emission spectrum throughout a region of 470 to 630 nm while the alkaline earth metal sulfide based red phosphor expressed as a formula $Sr_{2.185}Eu_{0.015}Ca_{0.8}GeS_5$ exhibits a strong emission spectrum throughout a region of 520 to 780 nm.

[60] When manufacturing the white light emitting device, the aforementioned thiogallate based green phosphors 5 and alkaline earth metal sulfide based red phosphors 6 are contained in the light-transmitting molding material such that the molding material containing the green and red phosphors can be filled into the frame body 1 including the upper surface of the light emitting diode 3.

[61] As such, the light emitting diode 3 made of a gallium nitride (AlInGaN) based compound semiconductor device capable of emitting blue light or ultraviolet rays is combined with the thiogallate based green phosphor 5 and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor 6, so that the blue light emission from the light emitting diode 3 can be mixed with the green light emission from the thiogallate based green phosphor 5 and the red light emission from the alkaline earth metal sulfide based red phosphor 6, both of which are excited by the blue light emission, to emit the white

light.

[62] Fig. 2 is a graph illustrating excitation and emission spectra of the thiogallate based green phosphor used in the white light emitting device according to the embodiment of the present invention.

[63] Referring to Fig. 2, the thiogallate based green phosphor has an excitation spectrum with a high excitation peak at a wavelength range of 350 to 500 nm and an excellent emission spectrum with a maximum peak at a wavelength of 535 nm.

[64] Fig. 3 is a graph illustrating excitation and emission spectra of the alkaline earth metal sulfide based red phosphor used in the white light emitting device according to the embodiment of the present invention.

[65] Referring to Fig. 3, the alkaline earth metal sulfide based red phosphor used in the white light emitting device according to the embodiment of the present invention has an absorption spectrum with a high excitation peak at a wavelength range of 400 to 550 nm and an excellent emission spectrum with a maximum peak at a wavelength of 630 nm.

[66] Fig. 4 is a graph illustrating an emission spectrum of the white light emitting device employing the thiogallate based green phosphor, the alkaline earth metal sulfide based red phosphor and the blue light emitting diode according to the embodiment of the present invention.

[67] Referring to Fig. 4, it can be understood that reference light emitted from the blue light emitting diode is mixed with the secondary green and red light emitted from the phosphors, by which a portion of the emitted reference light is excited, to radiate white light.

[68] That is, since white light is implemented by mixing the blue, green and red light with one another, the white light emitting device of the present invention has color purity with excellent color reproducibility after the filtration by color filters in a liquid crystal display(LCD) structure.

[69] Accordingly, in a case where the white light emitting devices according to the embodiment of the present invention are disposed in series or in parallel and employed as an LCD backlight, it can provide excellent color purity as compared with the white light obtained by combining the conventional blue light emitting diode with the YAG:Ce or $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu yellow light emitting phosphor.

[70] Fig. 5 is a graph illustrating comparison results of color coordinate characteristics between the white light emitting device according to the present invention and the white light emitting device according to the prior art.

[71] Color reproduction ranges, which can be implemented by the white light from the white light emitting device according to the present invention and the white light from the conventional white light emitting device after transmitting through the same color

filters, are illustrated as the color coordinates.

[72] Referring to Fig. 5, it can be understood that the color reproduction range of the white light emitting device in which the blue light emitting diode is combined with the thiogallate based green phosphor and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor according to the present invention is much greater than that of the white light emitting device in which a blue light emitting diode and $(Ba,Sr,Ca)_2SiO_4$:Eu yellow phosphor is are used according to the prior art.

[73] It is noted that the number of colors that can be expressed is increased as the range of color coordinate becomes greater in the white light emitting diode. Thus, the color expression can be implemented close to the natural color.

[74] The present invention has been illustrated with reference to the preferred embodiment and a plurality of specific modified examples. However, it can be easily understood to those skilled in the art that other embodiments different from the illustrated embodiment and modified examples are included within the scope and spirit of the present invention.

[75] For example, according to one embodiment of the present invention, it has been described that a white light emitting device comprises a light emitting diode for emitting blue light, and thiogallate and alkaline earth metal sulfide based phosphors, which are installed above the light emitting diode and excited by the blue light emitted from the light emitting diode to be able to emit green and red light, respectively.

[76] However, the thiogallate based green phosphor and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor according to the present invention may be excited by ultraviolet rays as well as the blue light to exhibit excellent green and red emission.

[77] Accordingly, if an ultraviolet light emitting diode for emitting ultraviolet rays is added to the white light emitting device together with a light emitting diode for emitting blue light, the thiogallate based phosphor and the alkaline earth metal sulfide based phosphor may be excited even by the ultraviolet rays emitted from the ultraviolet light emitting diode to exhibit more excellent green and red emission.

[78] According to another embodiment of the present invention, the thiogallate based green phosphor capable of emitting green light and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor capable of emitting red light are disposed above the light emitting diode for emitting blue light. In such a case, the alkaline earth metal sulfide based red phosphor has a general formula of $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, wherein 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 2 to 5, and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

[79] However, as another modified example of the preferred embodiment of the present invention, the alkaline earth metal sulfide based red phosphor may have a general formula of $(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xC_y(S_{1-z}Se_z)$.

[80] In such a case, C is at least one element selected from the group consisting of Mn and Pb. Further, x is set within a range of 0.0005 to 0.1, and y is set within a range of 0 to 0.5, and z is set within a range of 0 to 1.

[81] As a further modified example, the alkaline earth metal sulfide based phosphor may have a general formula of $(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xPb_yS$.

[82] In such a case, x is set within a range of 0.0005 to 0.01 and y is set within a range of 0 to 0.5.

[83] As a still further modified example, the alkaline earth metal sulfide based phosphor may have a general formula of $Ca_{0.947}Pb_{0.05}Eu_{0.003}S$. In such a case, the phosphor can emit light with a specific wavelength of 650 nm.

[84] As a still further modified example, the alkaline earth metal sulfide based phosphor may have a general formula of $Ca_{0.447}Sr_{0.5}Pb_{0.05}Eu_{0.003}S$. In such a case, the phosphor may emit light with a specific wavelength of 630 nm.

[85] As a still further modified example, the alkaline earth metal sulfide based phosphor may have a general formula of $Ca_{0.897}Pb_{0.1}Eu_{0.003}S$. In such a case, the phosphor may emit light with a specific wavelength of 648 nm.

[86] As described above, the emission wavelength of the light emitted from the alkaline earth metal sulfide based phosphor can be changed according to the constituent elements and composition of the alkaline earth metal sulfide based phosphor.

[87]

Claims

[1] A thiogallate based green phosphor having a general formula of $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, wherein 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 0.01 to 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 0<y<1.

[2] An alkaline earth metal sulfide based red phosphor having a general formula of $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, wherein 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 2 to 5; and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

[3] A white light emitting device, comprising:
a light emitting diode for emitting blue light;
a thiogallate based green phosphor installed above the light emitting diode and excited by the light emitted from the light emitting diode to emit green light; and
an alkaline earth metal sulfide based red phosphor installed above the light emitting diode and excited by the light emitted from the light emitting diode to emit red light;
such that the green light and the red light are mixed with a portion of the blue light emitted from the light emitting diode to emit white light.

[4] The white light emitting device as claimed in claim 3, further comprising an ultraviolet light emitting diode for emitting ultraviolet rays, wherein at least one of the green and red phosphors is excited by the light emitted from the ultraviolet light emitting diode to emit relevant light.

[5] The white light emitting device as claimed in claim 3, further comprising a light-transmitting molding material, wherein the thiogallate based green phosphor and the alkaline earth metal sulfide based red phosphor are dispersed in the light-transmitting molding material.

[6] The white light emitting device as claimed in claim 3, wherein the thiogallate based green phosphor has a general formula of $(A_{1-x-y}Eu_x(M^{I}_{0.5}M^{III}_{0.5})_y)B_2S_4$, wherein 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 0.01 to 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 0<y<1.

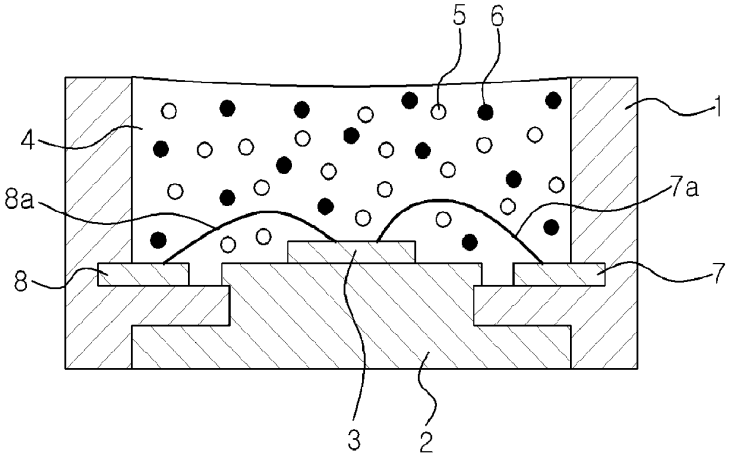
[7] The white light emitting device as claimed in claim 3, wherein the alkaline earth metal sulfide based red phosphor has a general formula of $A_{x-a}Eu_aGeS_z$, wherein A is at least one element selected from the group consisting of Ca and Sr; z=x+2; x is set within a range of 2 to 5; and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

[8] The white light emitting device as claimed in claim 3, wherein the alkaline earth metal sulfide based red phosphor has a general formula of $(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xC_y(S_{1-z}Se_z)$, wherein C is at least one element selected from the group consisting of Mn and Pb; x is set within a range of 0.0005 to 0.1; y is set within a range of 0 to 0.5; and z is set within a range of 0 to 1.

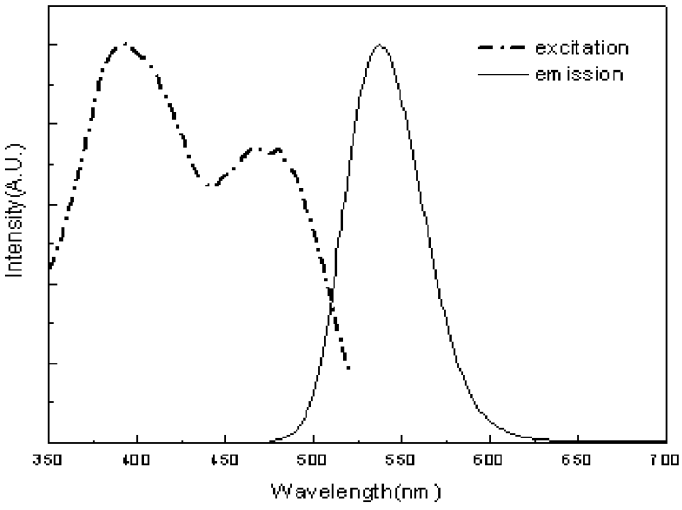
[9] The white light emitting device as claimed in claim 8, wherein the alkaline earth metal sulfide based phosphor has a general formula of $(Ca,Sr)_{1-x-y}Eu_xPb_yS$, wherein x is set within a range of 0.0005 to 0.01; and y is set within a range of 0 to 0.5.

[10] The white light emitting device as claimed in claim 8, wherein the alkaline earth metal sulfide based phosphor emits light with a specific wavelength of 600 to 660 nm depending on a composition thereof.

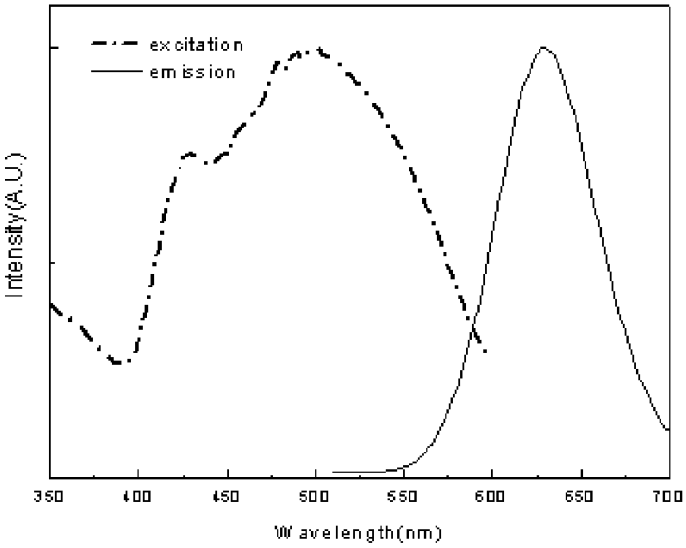
[Fig. 1]



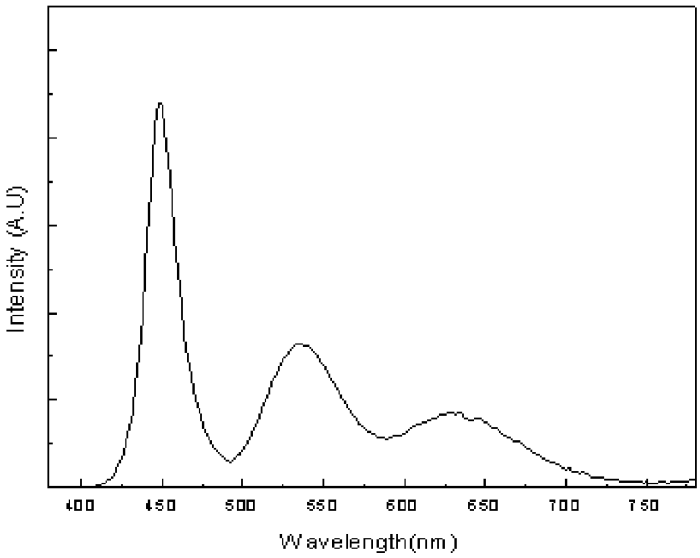
[Fig. 2]



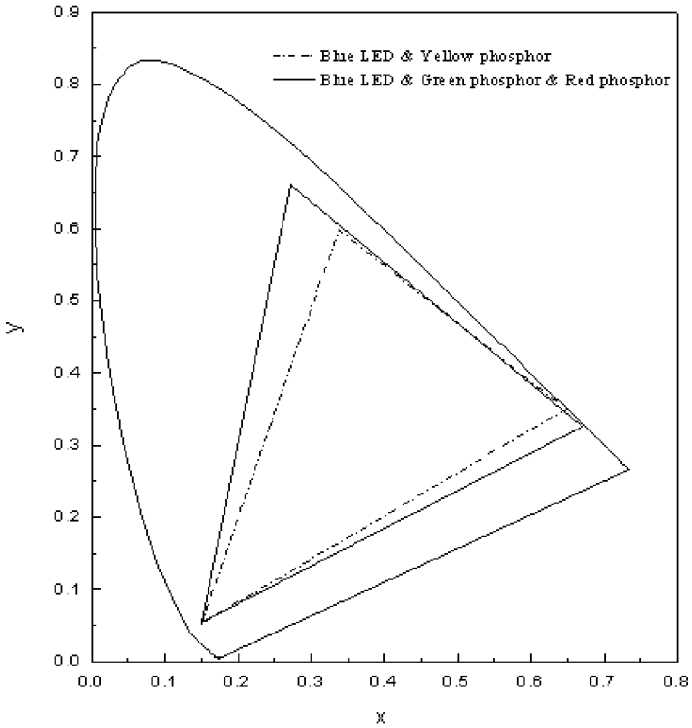
[Fig. 3]



[Fig. 4]


Intensity (A.U)
400
450
500
550
600
650
700
750
Wavelength(nm)

[Fig. 5]


Blue LED & Yellow phosphor
Blue LED & Green phosphor & Red phosphor
y
x
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2006/001921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/80(2006.01)i, H01L 33/00(2006.01)i

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 8 : C09K, H01L, H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975

Electronic data base consulted during the intertnational search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKIPASS (KIPO internal)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01-24229 A2 (LUMILEDS LIGHTING, U.S., LLC) 5 April 2001 See page 4 line 11 - page 8 line 26, examples, claims, figures.	1-10
X	US 6252254 B1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 26 June 2001 See Abstract, column 3 line 45-column 4 line 61, claims, figures.	1-10
P, X	US 2006-0082296 A1 (CHUA, J. B. Y. et al.) 20 April 2006 See Abstract, [0019]-[0024].	1-10
P, X	KR 10-2006-0028932 A1 (SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 4 April 2006 See claims 1-8.	1
E	KR 10-0601200 B1 (SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 13 July 2006 See claims 1-9.	2-10
A	US 2003-0228412 A1 (CHEN, H.) 11 December 2003 See Abstract, [0012]-[0041].	1-10
	----------End of documents----------	

☐ 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 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 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
31 AUGUST 2006 (31.08.2006)	**31 AUGUST 2006 (31.08.2006)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer OH, Se Zu Telephone No. 82-42-481-8156

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2006/001921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO0124229A2	05.04.2001	AU200077158A1	30.04.2001
		AU200077158A5	30.04.2001
		EP1145282A2	17.10.2001
		EP1145282A3	27.02.2002
		JP2002060747A2	26.02.2002
		KR1020010089508	06.10.2001
		US6686691B1	03.02.2004
		WO200124229A2	05.04.2001
		WO200124229A3	18.10.2001
US06252254	26.06.2001	AU200020339A1	19.06.2000
		AU200020339A5	19.06.2000
		CN1246912C	22.03.2006
		CN1289456A	28.03.2001
		EP1051759A1	15.11.2000
		JP2002531956T2	24.09.2002
		US6252254B1	26.06.2001
		US6469322B1	22.10.2002
		US6580097B1	17.06.2003
		WO200033390A1	08.06.2000
US2006082296AA	20.04.2006	None	
KR 10-2006-0028932A1	04.04.2006	None	
KR 10-0601200 B1	13.07.2006	None	
US20030228412A1	11.12.2003	TW563261B	21.11.2003
		US2003228412AA	11.12.2003
		US2005218780AA	06.10.2005
		US2005218781AA	06.10.2005

FLUORESCENT SUBSTANCE

Publication number: JP57128772
Publication date: 1982-08-10
Inventor: KASANO HIROYUKI; MEGUMI KOUICHI; YAMAMOTO AKIRA; KANEHISA OSAMU; KAWAMATA YOUJI
Applicant: HITACHI LTD
Classification:
- International: ***C09K11/08;*** **C09K11/08;** (IPC1-7): C09K11/18; C09K11/34; C09K11/44; C09K11/46
- European: C09K11/08B3
Application number: JP19810012888 19810202
Priority number(s): JP19810012888 19810202

Also published as:
EP0057610 (A2)
EP0057610 (A3)
EP0057610 (B1)

Report a data error here

Abstract of **JP57128772**

PURPOSE:A fluorescent substance being excited with electron rays that is made by doping MgS and CaS mixed crystals with Eu and Ce, thus being used in projection type TV tubes with high brightness. CONSTITUTION:Each of a magnesium compound such as magnesium sulfate and of a calcium compound such as calcium carbonate is mixed with EuS and Ce2S3 and they are calcined in a H2S atmosphere. Then, they are sulfurized again. Then, these products are mixed so that the composition meets the equation (A is a Lanthanide element such as Cu, Ag, Au, Sb, Pb, Si, or Mn; 0.05<=x<=0.95), preferably the amount of A is 50-10,000ppm and x is in the range of 0.6<=x<= 0.95, when Eu or Eu + Ce is used as A, thus producing the objective fluorescent substance.

$$Ca_{1-x}Mg_xS : A$$

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

⑲ 日本国特許庁 (JP)　　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)　　昭57—128772

⑤Int. Cl.³	識別記号	庁内整理番号	㊸公開 昭和57年(1982) 8月10日
C 09 K 11/46		6785—4H	発明の数 1
11/18		6785—4H	審査請求 未請求
11/34		6785—4H	
11/44		6785—4H	(全 9 頁)

㊹螢光体

㉑特　　願 昭56—12888
㉒出　　願 昭56(1981) 2月2日

⑫発 明 者 笠野宏之
国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑫発 明 者 恵弘一
国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑫発 明 者 山元明
国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑫発 明 者 金久修
国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内
⑪出 願 人 株式会社日立製作所
東京都千代田区丸の内1丁目5番1号
⑭代 理 人 弁理士 薄田利幸

最終頁に続く

明　細　書

発明の名称　螢光体

特許請求の範囲

1. 一般式 $Ca_{1-x}Mg_xS$ ：A（ただしAは、ランタナイド系元素、Cu，Ag，Au，Sb，Pb，Bi及びMnからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わし、xは $0.05 \leq x \leq 0.95$ の範囲の値である）で表わされることを特徴とする螢光体。

2. 上記一般式で表わされる螢光体に、さらに共付活剤としてBa，Sr，ハロゲン元素，アルカリ金属元素，窒素のハロゲン化物，リンのハロゲン化物，ヒ素のハロゲン化物，アンチモンのハロゲン化物，ガリウムのハロゲン化物，インジウムのハロゲン化物，アルミニウムのハロゲン化物，セレンのハロゲン化物及びテルルのハロゲン化物からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素又は化合物を添加することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の螢光体。

発明の詳細な説明

本発明は、螢光体に関する。とくに電子線励起用に適した螢光体に関する。

アルカリ土類金属硫化物螢光体は、従来から高いエネルギー効率を示す電子線励起用けい光体として知られており、これまでに母体材料としてCaS，SrS，MgS，BaS及び(Ca，Sr)S，(Ca，Cd)Sの存在が報告されてきた（たとえばW·Lehmann, and F.M.Ryan，J, Electrochem.Soc. 118 (1971) 477）。アルカリ土類金属硫化物螢光体は、単にエネルギー効率が高いだけでなく、電子線励起用螢光体として用いた場合には、本願発明者らが特願昭55—112740号で述べたように Eu^{2+} や Ce^{3+} などをドープしたものは高電流密度励起、高温励起下でも効率低下を生ずることなく、また色調のずれを生じないというすぐれた特長をもつているため、投射形テレビ管など高輝度発光陰極線管用けい光体として非常に有望である。しかも、この種希土類元素付活アルカリ土類金属硫化物けい光体は、他の希土類元素付活けい光体、たとえ

EX1015, Page 1004

ばY_2O_2S:Euなどに比較して、希土類元素濃度が1桁以上低い領域で充分明るく発光するので、母体材料自身の低価格とあわせて、電子線励起用けい光体材料のコストダウンに著しく貢献する。しかし、希土類元素をはじめとする発光中心（付活剤）は上記したアルカリ土類金属の二元化合物（CaS，SrS，MgS，BaS）母体中では特定の発光スペクトルを示すため、カラー表示には色度座標上必らずしも望ましい色調を示すわけではない。そこで、色度調節のため母体の混晶化を行ない、禁止帯幅を変化させることによつて発光スペクトルをずらすことが実用上きわめて重要である。

ところが、アルカリ土類金属元素のイオン半径は、Mg 0.78A，Ca 1.06A，Sr 1.27A，Ba 1.43Aの如く変化するため、二元化合物のうち任意の二つ或いは三つが全率固溶体を形成することは困難であり、これまでにCaS－SrS系が全率固溶体であることが知られているのみである。実際、本発明者らがMgSとSrSとの間の混晶生成実験を行なつた所、両端組成から約10％程度しか固溶領域がないことがX線回折測定などによつて確かめられた。また、両端組成近くの$Sr_xMg_{1-x}S$混晶にEuをドープして赤色螢光体を作ると、母体結晶が著しく格子歪を受けているため、発光強度は両端の二元化合物に比べて極端に低くなつていることがわかつた。

本発明者らは、（Ca，Sr）S系混晶以外のアルカリ土類金属硫化物混晶母体を開発するために、イオン半径の比較的近いMgSとCaSに着目し（Mg，Ca）S系混晶を作ることを試みた。MgOとCaOは両端組成から約5％程度しか固溶しないことが知られている（E.M.Levin and H.F.McMurdie，The Phase Diagrams for Ceramists (1965) American Ceramic Society InC）。しかし、本発明者らは実施例で述べるような方法を用いて混合硫化物を焼成し、MgSとCaSの混合系が全率固溶体であることを見出した。1200℃で焼成した$Ca_{1-x}Mg_xS$のX線回折測定から得られた格子定数を第1図に

[illegible]

利用範囲を越えて各種用いられる。

CaSを主成分とする発光体は粒径5μm以下の高効率発光をはじめとする多くの特長を有する。しかし、CaSは粒径9μm以下の微粒子になると発光効率が半減し、また、結果的に粒径が50～1.000%異なるこれらの混合螢光体は大小粒子が稠密配置されて螢光面

1 発明は、高輝度特開昭 4 場合は 1 ～ 1 波につ

る光C原S方bがeVあ約で、Mgの

の pはdaの約5 d 導内S、線イオ

比 aSd 体表面 M わゆる ブ

食 場 を 光 を に す 部 合

者 中 間 の 導 電 度 め 混 晶 の 場 値

c に e r mg が 下 場 比 S か 近 い に な れ る

以下 導 電 度 の 低 線 は 電 圧 を 電 場 の 合

に 深 刻 g で お び C a し M x S の 光 効 率 は 徐 々 に

と S の い く。 場 合、 加 S 圧 を C a と 下

S 効 混 合 物 の は 生 じ つ 。 これ は C a S の

も 率 下 か え ら れ る 。 1 kV まで

電 率 が 高 い た め と 考 ま

以下実施例を用いて本発明を説明する。

実施例1

硫酸マグネシウム（$MgSO_4$）にEuSを0.04モル%、Ce_2S_3を0.05モル%混合かくはんし、石英ルツボを用いてH_2S雰囲気で1100℃に4時間保持して得られた焼成物を粉砕混合後、さらに1200℃で4時間再硫化した。この結果得られたMgS：Eu，Ceを試料Aとする。別に炭酸カルシウム（$CaCO_3$）にEu_2O_3を0.05モル%，CeO_2を0.01モル%混合かくはんし、アルミナルツボを用いて空気中で1300℃に4時間保持して得られた焼成物を粉砕混合後、H_2S雰囲気に置き、1200℃で4時間硫化した。得られた硫化物を粉砕混合して更に1250℃で2時間再硫化したCaS：Eu，Ceを試料Bとする。

試料Aをxモル、試料Bを（1－x）モル混合し、H_2S雰囲気で1250℃に1時間保持した。xをさまざまに変化させた結果、異なる組成の混晶けい光体$Ca_{1-x}Mg_xS$：Eu，Ceが合成されていることがX線回折測定によつて確かめられた。この混晶けい光体のピーク波長変化を、混晶比xの関数として示したのが第2図である。一例としてx＝0.75、すなわち$Ca_{0.25}Mg_{0.75}S$：Eu（0.1mol%），Ce（0.01mol%）のものの発光スペクトルを第5図に示した。CIE色度座標は、x＝0.660，y＝0.342である。xの値を変化させても、いずれも単一ピークのスペクトルを示す。発光波長はx＝0.4付近でもつとも長波長側にあり、xがこれより大きくなるにつれて短波側にずれる。特にx≧0.95の領域での傾斜が著しい。視感度の関係で輝度は長波側にずれるにしたがつて低下するので、$Ca_{1-x}Mg_xS$：Eu，Ceではx＝1の時もつとも高輝度でありxが約0.4の時もつとも低輝度であつた。さらに、x＞0.95およびx＜0.05では混晶組成の制御が比較的困難であり再現性が悪かつた。また発光スペクトルの左右対象性も悪かつた。これは、第1図から推測すると、混晶構造がやや不安定になることと関係があるのではないかと考えられる。

現在、カラーテレビ受像機用ブラウン管で用いられている赤色けい光体Y_2O_2S：Euとほぼ同じ

EX1015, Page 1006

色調は、$x=0.85$付近で得られた。一般に赤色螢光体としては、実用的輝度の得られる650nm以下の発光領域の多い組成、すなわち$0.6 \leq x < 0.95$が望ましい。$Ca_{1-x}Mg_xS$：Euのスペクトル変化も第2図と同様であつたが、同一組成混晶における輝度は、$Ca_{1-x}Mg_xS$：Eu，Ceの場合より10～30％低かつた。一方、上記した試料AとBとの混晶生成過程でPCl_3を気相から添加し、焼成けい光体中に50～10000ppmのP－Clをドープすると、同一組成混晶に対して輝度は最大15％増加した。さらに、試料AとBとを混合する際50～10000ppmのBaを添加してやると、同一組成の混晶に対して発光波長は最大15nm長波長側へずれるが、輝度は最大10％増加するのが認められた。

試料AとBとを混合し、硫化水素雰囲気で1200℃に5分間保持した後500℃まで徐冷すると$\{(1-y)CaS+yMgS\}$なる組成の混合物を母体とするけい光体が得られた。この熱処理によつて混合時に生ずる損傷はほとんど回復する。このけい光体の発光スペクトルでは第6図に1例（$y=0.75$の場合）を示すようにピーク波長（または肩）が2ケ所に現われるが、$0.05 \leq y \leq 0.95$の範囲では混晶に比べて輝度を大きく損なうことなく、充分色度調節が可能であり、再現性も充分あることがわかつた。なお、第6図は、0.25CaS：Eu（0.1mol%），Ce（0.01mol%）＋MgS：Eu（0.04mol%），Ce（0.01mol%）のものを10kV電子線励起した値であり、CIE色度座標は、$x=0.611$，$y=0.388$である。

実施例2

硫酸マグネシウムと硫酸カルシウムを所定のモル濃度で混合した粉末に対してCe_2S_3を0.01モル％添加して更に混合し、石英ルツボ中に入れて1000℃で3時間H_2S雰囲気に保つた。得られた硫化物を粉砕混合し、再びH_2S雰囲気で1100℃に3時間保持した。この硫化物を更に粉砕混合し、1200℃で4時間再硫化した。得られた$Ca_{1-x}Mg_xS$：Ceの混晶比に対する発光

[illegible]

実施例3

炭酸カルシウム，炭酸マグネシウムをそれぞれ所定の割合で混合し、アルミナルツボに充填して

[illegible]

活剤Cとして$P-Cl_3$，Baを用いた場合のピ

EX1015, Page 1007

ーク発光波長と混晶比xの関係やその他の発光特性について述べたが、本発明はこれにとどまるものではなく、他の共付活剤A、たとえば、この系の混晶に対して高い発光効率を示すSb（ピーク波長546～572nm）、Pb（ピーク波長365～400nm）、Bi（ピーク波長447～481nm）、Mn（565～595nm）などを用いて、赤～近紫外の範囲におけるほとんど全ての発光色を得ることができる。また$Ca_{1-x}Mg_xS$：Au，Cなる螢光体のピーク波長は、x＝0.2で512nm，x＝0.7で493nm，$Ca_{1-x}Mg_xS$：Ag，Kなる螢光体のそれは、x＝0.2で339nm，x＝0.7で410nmである。

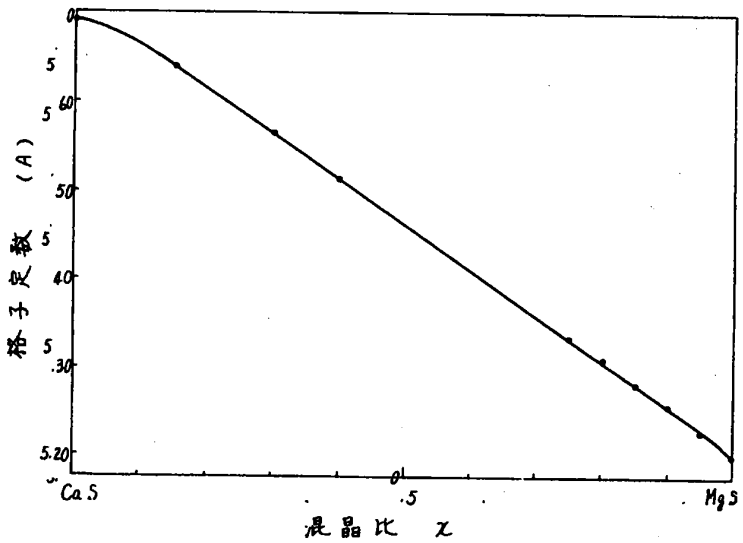
以上述べたように、本発明のけい光体$Ca_{1-x}Mg_xS$：A，$Ca_{1-x}Mg_xS$：A，C、または{（1－y）CaS：A＋yMgS：A}，{（1－y）CaS：A，C＋yMgS：A，C}、ただし0.05≦x，y≦0.95は、従来CaSやMgSに付活剤を添加して得られるけい光体の特

ると大きく変化することを可能とし、用いる光体の面の簡単な説明

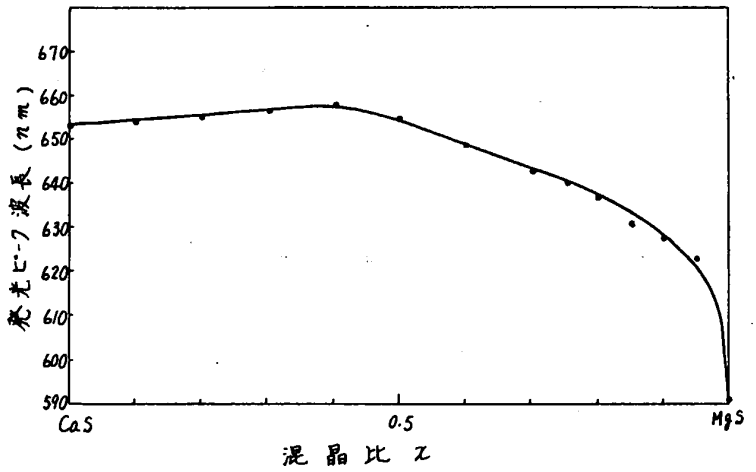
第1図は本発明の螢光体の発光スペクトル図

代理人弁理士 薄田利幸

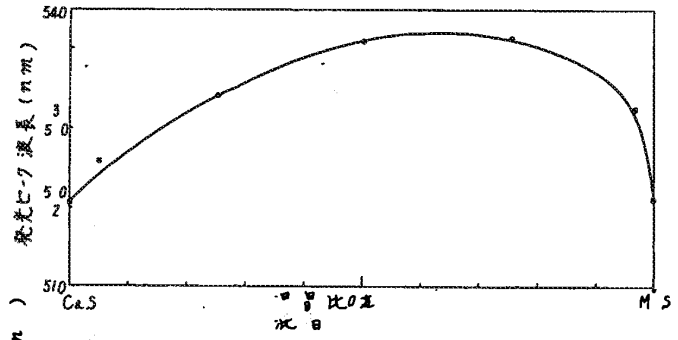
第1図



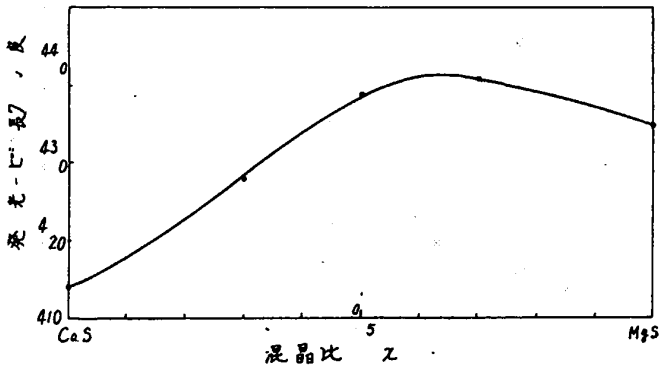
第 2 図


670
660
650
640
630
620
610
600
590
発光ピーク波長 (nm)
CaS
0.5
MgS
混晶比 x

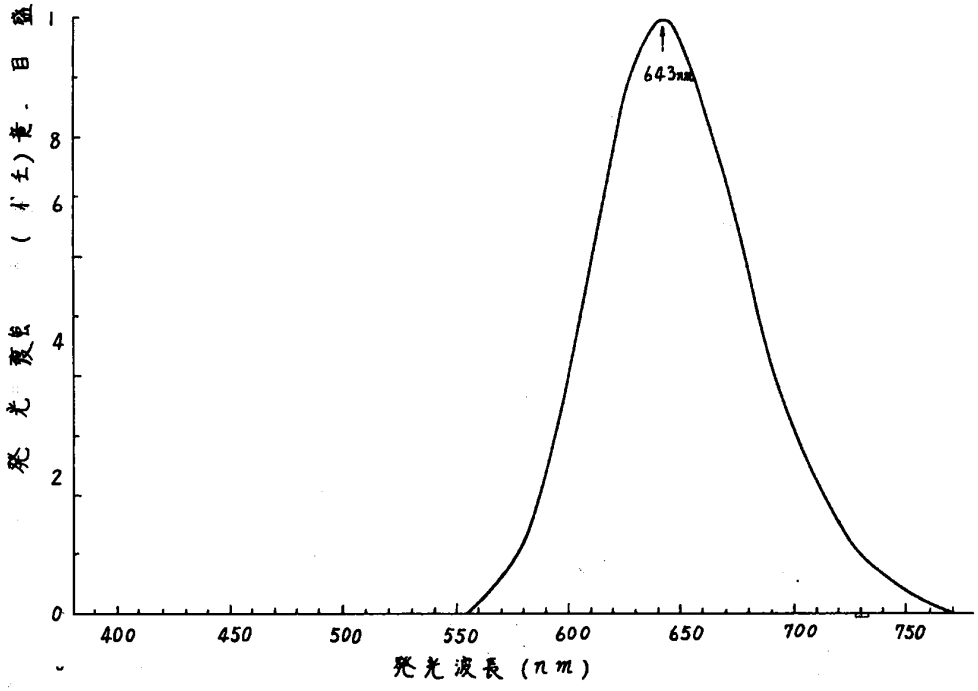
第 3 図


540
510
発光ピーク波長 (nm)
CaS
MgS

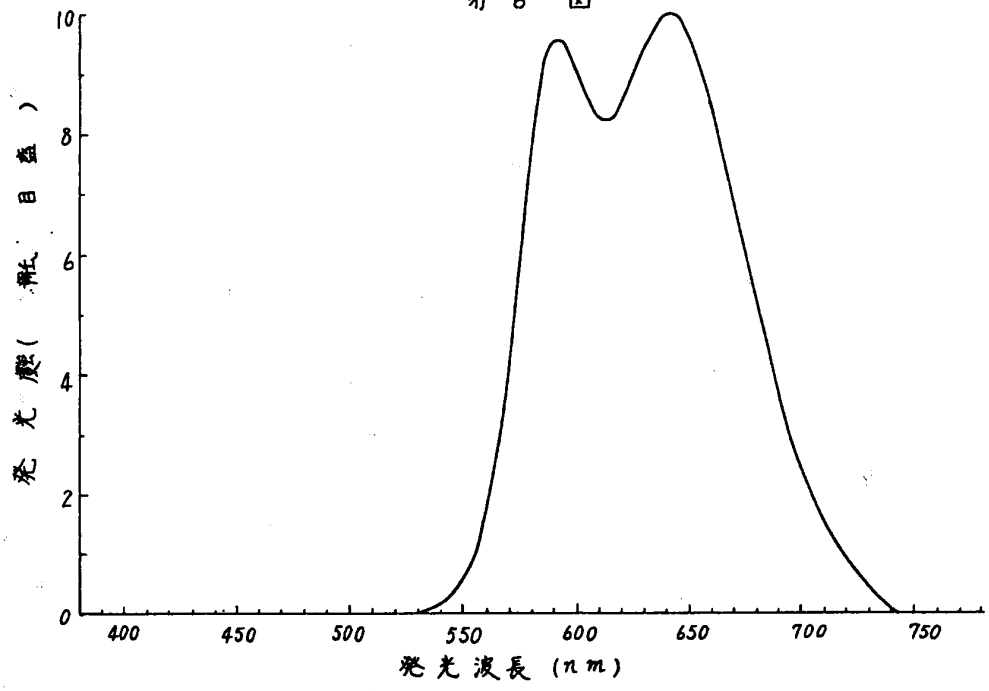
第 4 図


440
430
420
410
CaS
MgS
混晶比 x

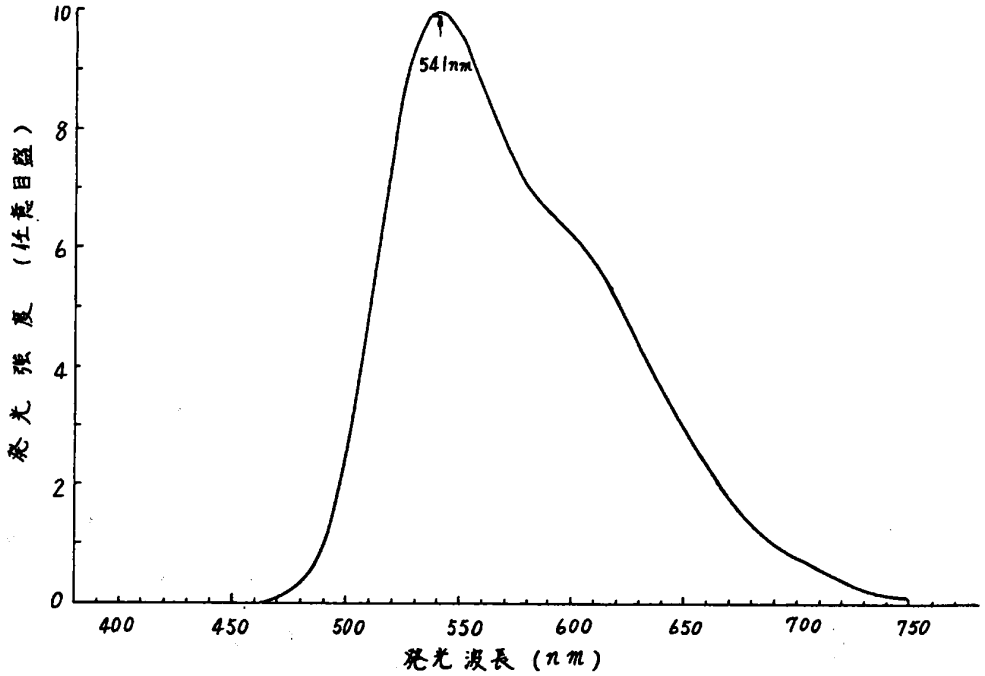
第 5 図


643nm
発光強度（任意・目盛）
0
2
4
6
8
1
400
450
500
550
600
650
700
750
発光波長（nm）

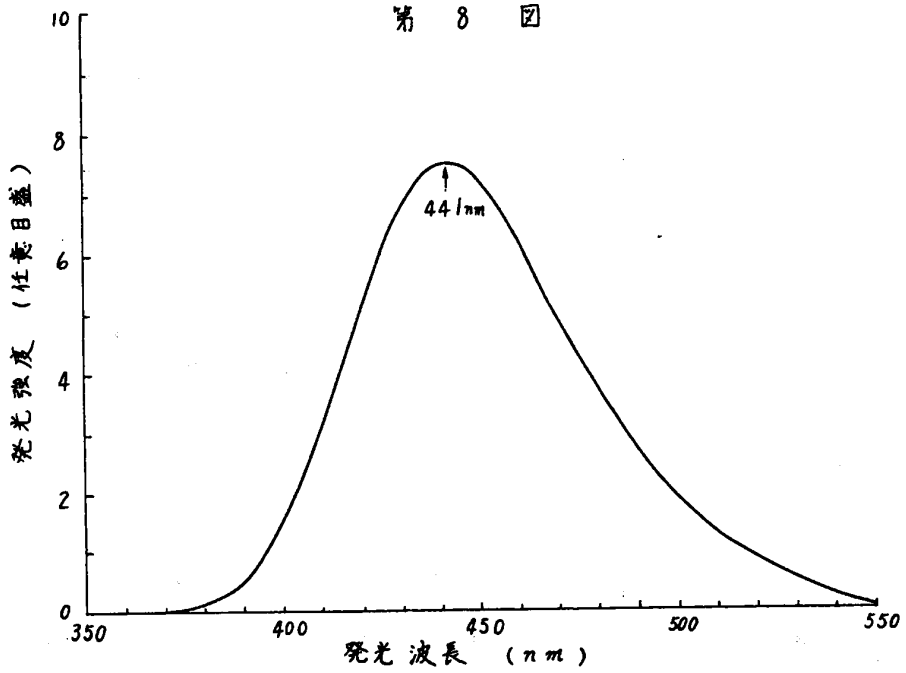
第 6 図


発光強度（任意・目盛）
0
2
4
6
8
10
400
450
500
550
600
650
700
750
発光波長（nm）

第 7 図


541nm
発光強度（任意目盛）
0
2
4
6
8
10
400
450
500
550
600
650
700
750
発光波長（nm）

第 8 図


441nm
発光強度（任意目盛）
0
2
4
6
8
10
350
400
450
500
550
発光波長（nm）

第1頁の続き

⑫発明者 国分寺市東恋ケ窪1丁目280番地株式会社日立製作所中央研究所内

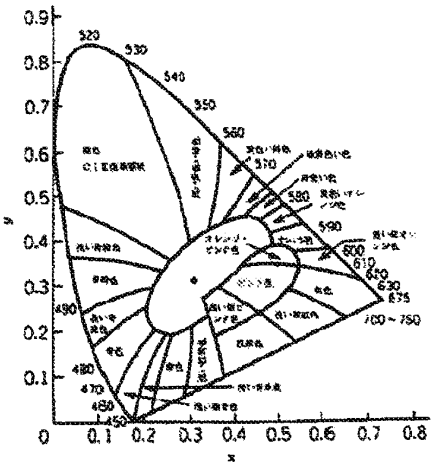
WHITE LIGHT EMITTING DEVICE

Publication number: JP2005079500
Publication date: 2005-03-24
Inventor: O KENGEN; RYU NYOKI; SO KOGEN
Applicant: LITE ON TECHNOLOGY CORP
Classification:
- International: ***C09K11/08; C09K11/56; C09K11/80; H01L33/00;*** **C09K11/08; C09K11/56; C09K11/77; H01L33/00;** (IPC1-7): H01L33/00; C09K11/08; C09K11/56; C09K11/80
- European:
Application number: JP20030311185 20030903
Priority number(s): JP20030311185 20030903

Report a data error here

Abstract of **JP2005079500**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a white light emitting device excellent in emitting characteristics.
SOLUTION: Two kinds of fluorescent materials are exited by a blue or bluish green light emitting diode whose wavelength range is 450 to 500 nm, then, fluorescent materials produces yellow fluorescence of a dominant wavelength 520 to 580 nm and vivid red fluorescence of dominant wavelength 580 to 640 nm respectively, and a white light emitting device excellent in emitting characteristics is attained by packaging the fluorescent materials and a package material at a predetermined mixing rate.
COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldw,de

日本国特許庁 (12) 公開特許公報 (11) 特許出願公開番号 P2005-79500

平成17年3月24日 (2005.3.24)

(51) H01L 33/00 (参考)

CO9K 1/08

CO9K 1/56

CO9K 1/80

特願 03

平成5年

(全8頁)

(21) 出願番号

(22) 出願日 平成18年(2006.3.3)

(71) 出願人 有限会社

(72) 発明者 台湾

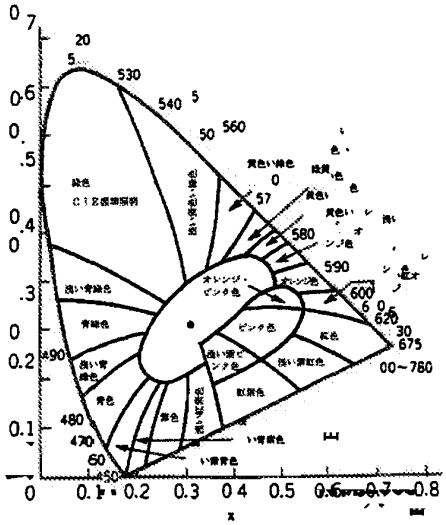
(72) 発明者 台湾

【発明の名称】白色光発光装置

【課題】発光特性の優れた白色光発光装置を提供する。

【解決手段】青色光、緑色光の発光ピーク波長範囲が、450～520nmである種類の蛍光体を励起し、それぞれ主波長が520nm～580nmの緑色光と、主波長が580nm～640nmの黄色光を発生する蛍光体を混合させ、これらの蛍光体を所定の比率によってパッケージング材とともにパッケージングすると、発光特性の優れた白色光発光装置が得られる。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】
【請求項1】
青色光または青緑色光を発光可能な発光ダイオードと、
前記発光ダイオードの発光する光線に励起されると、主波長範囲が５２０ないし５８０ｎｍの黄色蛍光を発光する第一蛍光体と、
前記発光ダイオードの発光する光線に励起されると、主波長範囲が５８０ないし６４０ｎｍの紅色蛍光を発光する第二蛍光体とを備え、
前記発光ダイオードの発光する光線が前記黄色蛍光と前記紅色蛍光と混合して白色光を発光するように設定されることを特徴とする白色光発光装置。
【請求項2】
前記発光ダイオードの発光する波長範囲は４５０ｎｍないし５００ｎｍであるように設定され、好ましくは４７０ｎｍないし５００ｎｍに設定されることを特徴とする請求項１に記載の白色光発光装置。
【請求項3】
前記第一蛍光体の化学式が（$Y_x M_y Ce_z$）$Al_5 O_{12}$であるように設定され、その中、ｘ＋ｙ＝３、且つｘ、ｙ≠０、且つ０．５＞ｚ＞０、且つＭがＴｂ，Ｌｕ，Ｙｂなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その中、（$Y_x M_y$）$Al_5 O_{12}$が主体構造となるように設定され、且つＣｅが発光中心となるように設定されることを特徴とする請求項１に記載の白色光発光装置。
【請求項4】
前記第二蛍光体の化学式が（$M'_a Eu_b$）Ｓであるように設定され、その中、ａ＋ｂ＝１～１．２、且つａ，ｂ≠０、且つＭ’がＣａ，Ｓｒ，Ｂａなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その中、Ｍ’Ｓが主体構造となり、且つＥｕが発光中心となるように設定されることを特徴とする請求項１に記載の白色光発光装置。
【請求項5】
前記第一蛍光体と前記第二蛍光体とがパッケージング材料と異なる比例によって混合または組合せ、青色光または青緑色光の発光ダイオードを合せて使用されることによって、白色光発光装置にそれぞれ異なる色彩の温度や輝度や演色性などの発光特性を付与することを特徴とする請求項１に記載の白色光発光装置。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【0001】
本発明は、高輝度の白色光半導体発光装置に係わり、特に青色光または青緑色光んの発光ダイオードに二種類のそれぞれ黄色蛍光と紅色蛍光を発光できる蛍光粉を合せて高輝度の白色光発光装置を製造する技術に関するものである。
【背景技術】
【0002】
白色光は多色彩の混合光であり、人間の目に白色光であると感じられる光線は少なくとも二種類以上の波長の混合光である。例えば、人間の目が同時に赤と青と緑との光線に刺激される場合に、または同時に青色光と黄色光に刺激される場合に、すべて白色光であると感じられる。そのため、この原理に従って白色光の半導体発光装置を製造できる。従来の白色光半導体発光装置の製造方式は下記の五種類の主要なテクニックを有する。
【0003】
第一種の方式は、ＡｌＩｎＧａＰとＧａＰとＩｎＧａＮを材質とする三粒の発光ダイオードを使用することによって、且つそれらの発光ダイオードに流される電流をコントロールすることによって、それらにそれぞれ紅色光と緑色光と青色光を発光させる。これらの三粒の発光ダイオード同士を同一のランプ内に配置すると共に、レンズによってそれらの三種類の色彩の光線を混合して白色光を発光させる。
【0004】
第二種の方式は、ＩｎＧａＮと、ＡｌＩｎＧａＰまたはＧａＰを材質とする二粒の発光

ダイオードを使用し、且つそれぞれの発光ダイオードを流される電流をコントロールすることによって、それぞれの発光ダイオードにそれぞれ青色光と黄色緑色光を発光させ、且つ混合させることによって白色光を発光させる。目前のテクニック・レベルから見て、前記に種類の方式の発光効率が２０ｌｍ／Ｗに達することができる。

【0005】

第三種の方式は、１９９６年に日本日亜化学会社（Ｎｉｃｈｉａ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）の開発し出したテクニックであり、それがＩｎＧａＮ青色光発光ダイオードに、刺激されると黄色光を発光できるイツトリウム・アルミニウム・ガーネット・タイプ蛍光粉を合せて白色光の光源を作るものである。目前では、この種のテクニックは、その発光効率が２０ｌｍ／Ｗ以上に達することができる。また、この種の方式の場合では、単に一セットの発光ダイオード・チップを使用すればよいので、製造コストを大幅に減少できる。現今ではその合せて使用される蛍光粉の調製技術が既に成熟化しており、そのため、商品が提出されている。

【0006】

第四種の方式は、日本住友電工（Ｓｕｍｉｔｏｍｏ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｓ　Ｌｔｄ）が１９９１年１月に提案される一種のＺｎＳｅ材料による白色光発光ダイオードである。この種のテクニックによると、まずＺｎＳｅ単一結晶基板にＣｄＺｎＳｅ薄膜を形成し、通電後にその薄膜が青色光を発光し、同時に一部の青色光が基板に照射して黄色光を発光し、青色光と黄色光の相補性によって混合して白色光を発光させるものである。この種の方法は、一粒の発光ダイオードの結晶粒子を使用すればよく、その操作電圧が単に２．７Ｖであり、ＧａＮタイプの発光ダイオードの３．５Ｖより低くなり、且つ蛍光物質を使用しないまま白色光を取得できる。

【0007】

第五種の方式は、目前では開発中である紫外線白色光発光ダイオードのテクニックである。この種のテクニックの原理は、紫外線発光ダイオードによって三種類または三種類以上の蛍光粉を刺激してそれぞれ異なる色彩の光線を発光させて、それらの光線同士を混合して白色光を発光するものである。

【0008】

前記第一種と第二種の方式は、その共通する欠点が、それぞれ異なる色彩の発光ダイオードの中の一つの発光ダイオードが故障すると、ノーマルな白色光を取得できなくなることである。他に、それぞれの発光ダイオードのプラス・バイアスがそれぞれ異なるので、複数セットのコントロール・サーキットを配置する必要があるため、コストアップを招き、これらはすべて実際使用の際に不便になる要素である。

【0009】

第二種と第三種の方式はすべて色彩の相補性の原理を利用して白色光を取得するものであり、そのスペクトルの波長の分布の連続性が真実の太陽光に及ばなく、そのため、それらの色彩光が混合されると、可視光線スペクトル範囲（４００ｎｍ～７００ｎｍ）においては色彩の不均一の現象を生じ、それによって色彩の飽和度が低下になる。人間の目が前記の現象を無視して白色光を見られるが、ある精密さが高度になる光学検出装置の検出を受けると、例えばビデオカメラや普通のカメラなどを使用する場合では、その演色性が実質的には低いほうにあり、即ち、色彩が還元される際に誤差が出ることがある。そのため、この方式による白色光光源が単に簡単な照明の用途にしか使用できない。

【0010】

第四種の方式はその欠点が、その発光効率が単に８ｍｌ／Ｗしかないことにある。且つその使用寿命も単に８０００時間しかない。実用の面から見る場合、さらに突破される必要がある。

【0011】

最後に、第五種の方式は、三つのウェーブ・セクションの可視光線によって白色光光源を製造することによってその演色性を向上するものであり、そのため、三種類または三種類以上の蛍光粉を使用する場合こそ、その目的を図れる。同時に複数種の蛍光粉にそれぞ

れ異なる波長の蛍光を発光させるために、その先決な条件は選択使用される刺激光が丁度それらの蛍光粉に吸収されることにあり、且つそれぞれの蛍光粉が前記波長の光線を吸収する係数があまり差別がないように処置する必要があり、他に、光線エネルギーの量子効率もできるだけ差がないようにする必要があり、これらの原因が適用する蛍光材料の種類に大幅な制限を加えるようになり、蛍光材料の選択しようのことに困難化させることがある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

そのため、本発明の発明者は研究開発を進めると共に、学術の運用を合せ、従来技術の欠点に対し改良を実施し、前記従来技術のリミットを突破し、製造の困難さを減少し、二種類の蛍光粉に一つの発光ダイオードを合せて励起光源を作ることによって白色光発光装置のテクニックを取得するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の白色光発光装置によると、それには、青色光または青緑色光を発光できる発光ダイオードと、前記発光ダイオードの発光する光線に励起されて主波長範囲が５２０ないし５８０ｎｍの黄色蛍光を生成する第一蛍光体と、前記発光ダイオードの発光する光線に励起されて主波長範囲が５８０ないし６４０ｎｍの紅色蛍光を生成する第二蛍光体とを備える。前記のように、白色光が複数種の色彩光が混合されてなる光線であるので、この光学の混色原理による場合、発光ダイオードの発光する青色光または青緑色光が黄色蛍光と紅色蛍光と混合して人間の目に白色光のように感じさせることができるようになる。

【0014】

前記第一蛍光体の化学式は好ましくは、$(Y_x M_y Ce_z)Al_5O_{12}$であるように設定され、その中、ｘ＋ｙ＝３、且つｘ、ｙ≠０、且つ０．５＞ｚ＞０、且つＭがＴｂ，Ｌｕ，Ｙｂなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その中、$(Y_x M_y)Al_5O_{12}$が主体構造となるように設定され、且つＣｅが発光中心となるように設定される。

【0015】

また、前記第二蛍光体の化学式は好ましくは、$(M'_a Eu_b)S$であるように設定され、その中、ａ＋ｂ＝１～１．２、且つａ，ｂ≠０、且つＭ’がＣａ，Ｓｒ，Ｂａなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その中、Ｍ’Ｓが主体構造となり、且つＥｕが発光中心となるように設定される。

【発明の効果】

【0016】

本発明の白色光発光装置において、青色光または青緑色光の光源として電気エネルギー節約可能な特性を有する発光ダイオードを使用し、且つ二種類の適当な比例によって調製される蛍光材料を合わせ、パッケージング後に極低い電流を流すと、発光特性が優れた高輝度の白色光発光ダイオードを入手できる。

【0017】

本発明の白色光発光装置に使用される蛍光粉は、主体結晶格子の組成を変更することによってその発光波長を変更可能な特性を有するので、それぞれの適当な波長を有する青色または青緑色の発光ダイオードを合せることによって白色光を発光できる。他に、使用される蛍光粉は簡単な固形反応法によって合成できるので、大量生産に適し、極産業上の利用価値に富む。

【0018】

従来の白色光発光装置の複数種の蛍光材料を使用する場合と比較すると、本発明はさらに次の複数の優れた点を有する。

【0019】

１．目前の発光ダイオードはその製造プロセスにおいて短波長の高輝度の青色光の製造

がかなり困難的であり、また、本発明の白色光発光装置においてその使用される蛍光粉の合せる青色光が長いほうの波長に調整できる。他の優れた点は、長いほうの波長の青色光または青緑色光によって励起する場合、その発光効率が短いほうの波長の青色光（４７０ｎｍ以下）より高くなることができる。

【0020】

２．本発明の白色光発光装置に使用される蛍光粉の光色の調整方法は、その主体結晶格子を変更する方法である。従来の異質イオンの添加量を変更する方法と比べると、後者の添加する必要がある異質イオンの比例が低いので、原料の量りのミスによって光色が改変される結果を招く虞がある。それに対して、本発明に使用される蛍光粉はこの種の欠点を有しなく、製造プロセスにおいて好ましい安定性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の白色光発光装置は、一つの発光ダイオードを使用して励起光源とし、且つ二種類のこの励起光源に励起されてそれぞれ異なる光色を生成できる蛍光体を使用し、これらの三種類の色彩光線を混合することによって高輝度の白色光光源を形成するものである。励起光源とする発光ダイオードは青色光または青緑色光の発光ダイオードは、その発光波長が好ましくは４５０ないし５００ｎｍの範囲のものであり、優れるのは、４７０ないし５００ｎｍのものである。また、二種類の蛍光体はそれぞれ黄色蛍光体と紅色蛍光体であり、それらが前記励起光源に励起されると、それぞれ主波長範囲が５２０ないし５８０ｎｍの黄色蛍光と主波長範囲が５８０ないし６４０ｎｍの紅色蛍光を生成する。黄色蛍光体と紅色蛍光体とがあるパッケージング材料とそれぞれ異なる比例によって混合または組合せ、青色光または青緑色光の発光ダイオードを合せると、それぞれ異なる色彩温度と輝度と演色生などの発光特性を有する白色光発光装置を取得できる。

【0022】

黄色蛍光体の化学式は好ましくは、$(Y_xM_yCe_z)Al_5O_{12}$であるように設定され、その中、ｘ＋ｙ＝３、且つｘ、ｙ≠０、且つ０．５＞ｚ＞０、且つＭがＴｂ，Ｌｕ，Ｙｂなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その中、$(Y_xM_y)Al_5O_{12}$が主体構造となるように設定され、且つＣｅが発光中心となるように設定される。また、紅色蛍光体の化学式は好ましくは、$(M'_aEu_b)S$であるように設定され、その中、ａ＋ｂ＝１～１．２、且つａ，ｂ≠０、且つＭ’がＣａ，Ｓｒ，Ｂａなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その中、Ｍ’Ｓが主体構造となり、且つＥｕが発光中心となるように設定される。それらの二種類の蛍光体は、すべて異質イオンをその主体構造に滲み込ませることによって外部の光源に励起されて蛍光を発光する発光中心とするように設定される。他に、それはすべて一つの特徴を有し、即ち、それらの蛍光体の呈する光色が蛍光体の主体構成の元素を微調整して発生するものであり、化合物の結晶格子場（Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｆｉｅｌｄ）の強度を調製することによって発光中心の電子エネルギー形態の分布を改変させるものであり、そのため、特定の波長の光線に励起される場合に、励起形態より基本形態へスキップするエネルギー・レベルの差を異ならせることにより発光波長の変更を発生させるものである。

【0023】

本発明の白色光発光装置の製造方法には、選択使用される蛍光粉とその調製テクニックとそのパッケージング・テクニックなどの要素を含み、以下に具体的な実施例を挙げてその製造のステップを詳細に説明する。

【0024】

１．化学式が$(Y_xM_yCe_z)Al_5O_{12}$の黄色蛍光体を合成し、その中、ｘ＋ｙ＝３、且つｘ、ｙ≠０、且つ０．５＞ｚ＞０、且つＭがＴｂ，Ｌｕ，Ｙｂなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その合成方法として、化学合成法や固形反応法や有機金属熱分解法などを採用でき、本実施例において、合成し得た黄色蛍光体が$(Y_{0.8}Tb_{2.2}Ce_{0.05})Al_5O_{12}$である。

【0025】

２．化学式が（M'_aEu_b）Ｓである紅色蛍光体を合成し、その中、ａ＋ｂ＝１～１．２、且つａ，ｂ≠０、且つＭ’がＣａ，Ｓｒ，Ｂａなどの金属元素からなるグループより選出されるものであり、その合成方法として、化学合成法や固形反応法や有機金属熱分解法などを採用でき、本実施例において、合成し得た紅色蛍光体が（$Sr_{0.9}Eu_{0.1}$）Ｓである。

【0026】

３．前記二種類の蛍光粉とエポキシ樹脂とを混合し、それから主波長が４８０ｎｍである青緑色光発光ダイオードを励起光源として合せて使用し、且つパッケージングを実施して白色光発光装置を取得する。

【0027】

図１は前記の実施例のスペクトル図を示し、その中、スペクトルＡは前記の実施例の白色光発光装置を量って得られる発光スペクトルである。得られた白色光発光装置のスペクトルがコンピュータのプログラムによってそれぞれの発光源（発光ダイオードと蛍光体）の単独的なスペクトルを実際のスペクトルの調製状況を算出でき、図１に示すようであり、スペクトルＢが発光ダイオードのスペクトルでありながら、スペクトルＣが黄色蛍光体が励起されて生成するスペクトルであり、且つスペクトルＤが紅色蛍光体が励起されて生成するスペクトルある。

【0028】

図２に示すように、ＣＩＥ色彩度座標図においてこの白色光発光装置の混合色光の座標点Ａを観察すると、その色彩が確かに図中における白色エリアにあると発見できる。

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明によると、異なる色彩温度と優れた演色性と高輝度を有する白色光発光装置を提供できる。

【0030】

本発明は前記の実施例と図面の説明によって上記のように開示したが、それらが単に挙げた例に過ぎず、本発明の範囲を制限するものではないと認められるべきであり、本発明の範囲は特許請求の範囲によって定義されるものであり、すべての本発明の要旨に基づいて実施される効果の変更や改変などがすべて本発明の範囲内に入るべきことは言うまでもない。

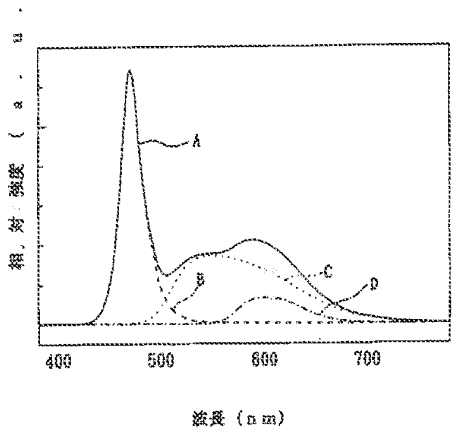
【図面の簡単な説明】

【0031】

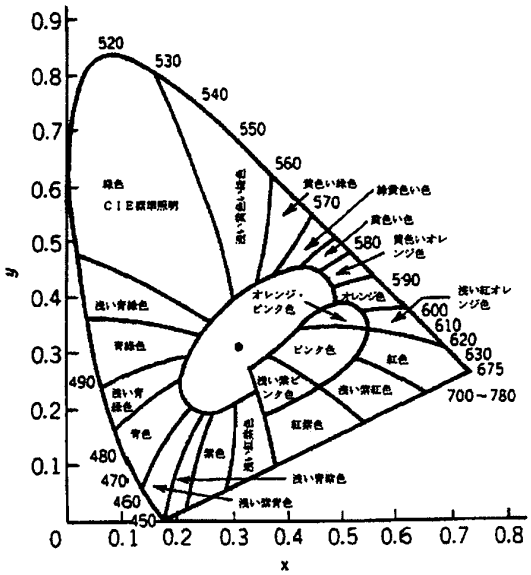
【図1】本発明の白色光発光装置の実施例の発光スペクトル図である。

【図2】図１の実施例のＣＩＥ色彩度座標図である。

【図1】


相対強度（a.u.）
A
B
C
D
400
500
600
700
波長（nm）

【図2】


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
x
y
520
530
540
550
560
570
580
590
600
610
620
630
675
700～780
490
480
470
460
450
緑色
CIE標準照明
黄色い緑色
緑黄色い色
黄色い色
黄色いオレンジ色
オレンジ色
浅い紅オレンジ色
オレンジ・ピンク色
浅い青緑色
青緑色
浅い青緑色
青色
紫色
浅い紫青色
浅い青紫色
浅い紫色
浅い紫ピンク色
ピンク色
紅色
浅い紫紅色
紅紫色

(72)発明者　[illegible]
[illegible]県[illegible]市[illegible]路[illegible]

参考台紙

Fターム(参考)　4H001　C05　XA01　XA07　XA08　XA10　XA13　XA16　XA20　XA38　XA39　XA56　XA58　XA63　XA65　XA70

5F041　AA04　AA12　AA42　DA42　DA44

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020050117165 A
(43)Date of publication of application: 14.12.2005

(21)Application number: 1020040042397
(22)Date of filing: 10.06.2004
(30)Priority: ..

(51)Int. Cl C09K 11/77
C09K 11/66
C09K 11/58

(71)Applicant: SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.
TEWS WALTER
GUNDULA ROTH

(72)Inventor: GUNDULA ROTH
TEWS WALTER

(54) LUMINESCENT MATERIAL EMPLOYING COMPOUND CONTAINING LEAD AND/OR COPPER AND HAVING RARE EARTH ELEMENT COMPONENT

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a luminescent material for the UV or visible ray excitation which has a wide range of color temperature, an excellent color rendition and the strong resistance against water, moisture and a polar solvent. CONSTITUTION: The luminescent material has a component of a rare earth element, and contains a compound containing lead and/or copper. Preferably the compound comprises an aluminate represented by a(MO)·b(M2O)·c(MX)·dAl2O3·e(MO)·f(M2O3)· g(MoOp)·h(MxOy), wherein M is at least one selected from Pb and Cu; M is at least one selected from Li, Na, K, Rb, Cs, Au and Ag; M is at least one selected from Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd and Mn; M is at least one selected from Sc, B, Ga and In; M is at least one selected from Si, Ge, Ti, Zr, Mn, V, Nb, Ta, W and Mo; M is at least one selected from Bi, Sn, Sb, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu; X is at least one selected from F, Cl, Br and I; and 0<a<=2, 0<=b<=2, 0<=c<=2, 0 <=d<=8, 0<=e<=4, 0<=f<=3, 0<=g<=8, 0<h<=2, 1<=o<=2, 1<=p<=5, 1<=x<=2, and 1<=y<=5.

copyright KIPO 2006

Legal Status
Date of request for an examination (20040610)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20061221)
Patent registration number (1006652990000)
Date of registration (20061228)
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) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.7
C09K 11/77
C09K 11/66
C09K 11/58

(11) 공개번호 10-2005-0117165
(43) 공개일자 2005년12월14일

(21) 출원번호 10-2004-0042397
(22) 출원일자 2004년06월10일

(71) 출원인 서울반도체 주식회사
서울 금천구 가산동 148-29
튜스, 월터
독일 데-17489 그라이프스발트 플라이슈만스트라세 1체
군둘라 로스
독일 레빈하겐 17498 도르프스트라쎄 13에이

(72) 발명자 군둘라 로스
독일 레빈하겐 17498 도르프스트라쎄 13에이
튜스, 월터
독일 데-17489 그라이프스발트 플라이슈만스트라세 1체

(74) 대리인 남승희

심사청구 : 있음

(54) 발광물질

요약

본 발명은 자외선광 또는 가시광 여기용 발광물질에 관한 것으로서, 희토류 성분을 포함하며, 납 및/또는 구리를 함유하는 화합물을 사용하는 것을 특징으로 한다. 화합물은, 발광소자로부터 방출된 광의 일부를 흡수하여 흡수광과 다른 파장의 광을 방출하며, 알루미네이트계, 실리케이트계, 안티모네이트계, 거머네이트(Germanate) 및/또는 거머네이트-실리케이트(Germanate-silicate)계, 및 포스페이트계 화합물중 어느 하나 또는 하나 이상의 화합물을 혼합시켜 구성가능하다. 이에 따르면, 발광피크를 장파장 또는 단파장 영역으로 이전시킬 수 있는 알칼리토 이온을 대체가능한 을 가지는 납 및 구리를 함유하는 발광물질이 제공된다. 본 발광물질은, 색온도의 범위가 넓고 연색성이 우수하며, 물, 습기, 및 극성용매에 강한 특성을 제공한다.

색인어

발광물질, 화합물, 납, 구리, 알루미네이트, 실리케이트, 안티모네이트, 거머네이트, 포스페이트, 형광체, 색온도, 연색성

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 희토류 성분을 구비하는 형광물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 희토류 성분에 의해 활성화된 납 및/또는 구리를 함유하는 화합물을 포함하는 자외선 및/또는 가시광선 여기용 발광물질에 관한 것이다.

저압 수은램프를 예로서 설명하면, 납으로 활성화된 물질 즉, 납으로 활성화된 바륨 디실리케이트(barium disilicate, Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980, S 175), 오소실리케이트(orthosilicate, Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980, S 181), 또는 아커매나이트(akermanites), 또는 Pb^{2+}에 의해 활성화된 칼슘-메타실리케이트(Ca-metasilicate) 등이 단파장 여기를 위해 사용되고 있다.

납으로 활성화된 형광체의 최대 발광대역은 통상적으로, 254nm 여기조건에서 290nm 내지 370nm 를 나타낸다. 따라서, 납으로 활성화된 바륨 디실리케이트는 현재 자외선(UV)용 형광체로서 거실 또는 테라스 등에 설치되는 자연광 램프에 채용되고 있다.

납은 바닥상태($^1S_0$)에서 두개의 가전자를 가진다. 그 전자배치는 d10s2이고, 최저 들뜬 상태에서는 d10sp의 구조를 가진다. 들뜬 sp구조는 4개의 에너지준위 즉, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ 및 $^1P_1$으로 표현되는 에너지상태를 가지며, 이들은 자유이온에 의해 104.88nm(1P1) 내지 165.57nm(3P0) 범위 대역의 파장을 제공가능하다. 1S0와 1P1 상호간의 에너지준위 변화는 많은 법칙들 중에서 선택하여 달성가능하다. 하지만, $^1S_0$ 와 $^3P_0$ 의 에너지준위 변화는 가장 낮은 대칭상태에서만 가능하고, 한편, $^1S_0$ 및 $^3P_2$의 변화는 특정한 조건하에서만 이루어질 수 있다. 180nm 내지 370nm 범위에서의 여기는 발광 비슷하다. 그러나, 370nm 보다 긴 파장을 가지는 여기는 불가능하다.

한편, 발광물질 중에는 납을 호스트 래티스 요소(host lattice component)로서 함유하는 것들도 있다. 예를 들면, 1995년에 소개된 MoO_4^{2-}를 중심구조로 포함하는 몰리브데이트 형광체(Molybdate phosphors)가 그 한 예이다(Bernhardt, H.J., Phys. Stat. Sol. (a), 91,643, 1985). $PbMoO_4$는 약 20℃의 실온상태에서 360nm 여기조건하에 620nm의 최대 발광피크를 가지는 레드색 광을 발광한다.

하지만, 몰리브데이트에서의 발광은 납 자체에 의해서만 달성되는 것은 아니다. 다시 말하면, 몰리브데이트에서의 발광특성은 금속이온 M^{2+} ($M^{2+}MoO_4$ 단, M^{2+}는 Ca, Sr, Cd, Zn, Ba, Pb등에 의해 대체가능)에 의해 결정되는 것은 아니다. 그 이유는 중심구조인 MoO_4^{2-}이온에 결합되는 O^{2-}이온이 부족하기 때문에 발생되는 문제로 파악된다. 그럼에도 불구하고, Pb^{2+}이온이 호스트 래티스를 안정화시키기 때문에, 양호한 발광특성을 나타낼 수 있는 것이다.

비근한 예로서, 크리스탈이 함유된 텅스텐산염(tungstates) (Ca, Pb)WO_4 는 75% 이상의 높은 양자 출력을 가지는 강력한 그린색 발광을 나타낸다(Blasse, G., Radiationless processes in luminescent materials, in Radiationless Processes, Dibartolo, B., Ed. Plenum Press, New york, 1980, 287). 250nm 여기에서 $PbWO_4$는 블루색을 발광하고, 313nm 여기에서 $PbWO_4$는 오렌지색 발광대역을 가진다. 이러한 결과는 쇼트키 결함(Schottky defects) 또는 불순물 이온(impurity ions)에 의해 야기될 수 있다(Phosphor Handbook, edited under the Auspice f phosphor Research Society, CRC Press New York, 1998, S 205).

한편, 구리는 490nm의 최대 발광피크를 가지는 오소포스페이트(orthophosphates)에서 1가 활성체로 사용된다 (Wanmaker, W.L. and Bakker, C., J. Elhem. Soc., 106,1027,1959). 바닥상태(1S0)에서의 1가 구리는 최외각 껍질이 전부채워진다(3d10). 그 구조는 2가지 형태 즉, 3D와 1D로 표현된다. 한편, 1가의 구리가 들뜬 상태가 되면 그 전자 배치는 3d94s가 된다. 여기서, 3d94p의 구조는 6가지의 형태 즉, 3P0, 3F0, 3D0, 1F0, 1D0 또는 1P0의 형태를 가진다. 1S0과 1D 또는 3D 사이의 에너지전이는 패리티(parity) 또는 스핀(spin)에 의해 나타나지 않는다. 구리이온에서dd)상태에서 바닥상태로 직접 복귀하는 경우, 혹은 오드상태에서 바닥상태로 복귀하는 1차 전이와 그 후 3d94s 구조의 3D 또는 1D 상태에서 바닥상태로의 2차 전이하는 경우에 발생한다.

2가 구리의 바닥상태(2D5/2)는 3d9 구조를 가진다. 2가 구리에서는, d전자중 하나가 4s 또는 4p 오비탈로 여기가능하다. 최저 여기구조의 전자배치는 2개의 쿼테트(quartet) 4F, 4P 및 4개의 더블렛 2F, 2D, 2P, 및 2G을 구비하는 3d84s 형태로, 숨겨진 전이에 의해 발광이 유발되진 않는다. 가장 들뜬 형태는 4가지 형태 즉, 4D0, 4G0, 4F0, 및 4P0를 가지는 3d84p의 전자배치를 가지며, 발광이 일어난다.

활성체 또는 보조활성체로서 작용하는 구리에 의해 활성화된 설파이드 형광체(sulphide-phosphors)가 음극선관에 상업적으로 이용되고 있다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 그린색 발광 ZnS:Cu, Al(여기서, Cu는 활성체로 사용되고, Al은 보조활성체로 사용됨)는 CRT 응용제품에 매우 중요하게 사용되고 있다.

아연 설파이드 형광체(zinc-sulphide phosphors)에서는, 발광물질을 활성체와 보조활성체의 농도비율에 따라 5가지 종류로 분류할 수 있다(van Gool, W., Philips Res. Rept. Suppl., 3, 1, 1962). 여기서, 발광중심은 딥 도우너(deep donors)나 딥 억셉터(deep acceptors), 또는 인접한 위치에 있는 그들 상호간의 협력에 의해 형성된다(Phosphor Handbook, edited under the Auspice of Phosphor Research Society, CRC Press New York, 1988, S. 238).

구리에 의해 활성화된 오소포스페이트(orthophosphates, Wanmaker, W.L., and Spier, H.L., JECS 109(1962), 109), 및 파이로포스페이트(pyrophosphates), 알루모실리케이트(alumosilicates), 실리케이트(silicates), 트리폴리포스페이트(tripolyphosphate) 등은 펜실베니아 주립대학의 출판물에 개시되어 있다(Keith H. Butler, The Pennsylvania State University Press, 1980, S. 281). 하지만, 이러한 형광체는 단지 단파장 UV 여기용으로만 사용가능하다. 즉, 화학적 특성 및 온도조건에 대한 불안정성 때문에, 이들 형광체는 형광램프에 채용되지 못하고 있는 것이다.

한편, 희토류 이온 예를 들면, Eu2+, Ce3+, 및 기타 다른 성분에 의해 활성화된 산소 지배하의 화합물에서, 납 및/또는 구리를 호스트 래티스 요소로 사용함으로써 제공되는 효과에 대해서는 아직 설명된 바 없다. 납 및/또는 구리를 호스트 래티스 요소로 혼합하는 경우, 발광세기(luminescent intensity)의 향상뿐만 아니라 발광피크, 색좌표, 및 발광스페트럼의 바람직한 방향으로 변화, 그리고, 래티스의 안정화 등 양호한 발광특성을 제공할 수 있다는 긍정적인 효과가 기대된다.

호스트 래티스 요소로 포함되는 납이온 및/또는 구리이온은 360nm 보다 장파장 여기용으로 발광특성을 향상시키는 효과를 제공한다. 이러한 파장영역에서, 양 측 이온은 그들 전자구조의 에너지레벨 때문에, 자체적인 발광특성 변화는 보이지 않으며, 따라서, 여기발광특성의 저하는 전혀 염려되지 않는다.

납 및 구리를 함유하는 발광물질은 호스트 래티스에 이들 성분을 함유하지 아니하는 발광물질과 비교하여 발광세기가 우수하다. 이러한 납 및 구리를 함유하는 발광물질의 더욱 바람직한 효과는 발광파장의 변화를 높게 또는 낮게 조절할 수 있는 것이다. 이들 이온들은 납 또는 구리를 함유하는 화합물에 악영향을 미치는 활성체로 작용하지는 않지만, 경우에 따라서는 크리스탈 구조의 예기치 않은 분열(splitting) 또는 결합(covalency)을 유발시킬 수는 있다.

이온반경이 119pm인 납이온은 알칼리토 이온(alkaline earth ion) 즉, 이온반경이 100pm인 Ca, 또는 118pm인 Sr을 매우 쉽게 대체할 수 있다. 전기음성도가 1.55인 납은 Ca의 1.04 및 Sr의 0.99 보다 훨씬 크다. 납을 포함하는 물질의 제안은 이들 이온의 산화가능성으로 환경에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 매우 복잡한 문제이다. 따라서 납을 함유하는 화합물은 특별한 제조공정이 요구된다.

크리스탈 필드(crystal field)에서는 일반적으로, 납이 어떤 이온을 대체하는가에 따라 그 발광특성의 차이가 있다. 납이 Eu로 활성화된 알루미네이트 및/또는 실리케이트의 Sr 또는 Ba를 대체하는 경우에는, Pb의 이온반경이 Ba 및 Sr 이온반경보다 작기 때문에 최대 발광파장이 장파장측으로 이전된다. 이것은 활성체 이온을 둘러싸는 강력한 크리스탈 필드를 나타낸다.

구리 또한 알칼리토 이온을 대체하여 동일 효과를 나타낸다. 이러한 경우 구리는 추가의 효과를 더 제공한다. 전하수(ionic charge) 및 이온반경등의 요인으로 상대적으로 큰 알칼리토 이온에 비해 쉽게 이온화 가능한 구리는, 이웃하는 산소이온와의 결합력이 알칼리토 이온보다 더 강하다. 따라서, 발광스펙트럼의 형상에 더 큰 영향을 미쳐 피크파장을 장파장으로 변형시키는 동시에 그 발광대역내의 발광스펙트럼 곡선을 더 넓게 확장시키는 효과를 제공한다. 부가적으로, 구리 및/또는 납이온으로 대체함으로써, 발광세기를 증가시킬 수 있다. 발광피크를 장파장 또는 단파장으로 이전시킬 수 있다는 사실은 LED 발광 기술분야에 긍적적인 영향을 미칠것이다. 왜냐하면, 광학 장치에서는 그 밝기의 향상이나 소망하는 색좌표를 가지는 특정한 파장을 얻기 위해서는 구체적인 미세조정이 필요하다. 이러한 미세조정은 양이온(cations) 구리 및 납을 적절히 사용하여 달성할 수 있을 것이다.

한편, 대부분의 발광물질 및 형광체가 물, 습기, 수증기 또는 극성용매에 의해 불안정하게 된다는 것은 익히 알려져 있다. 예를 들어, 스핀넬(spinelle) 구조의 알루미네이트 및 사방정계(orthorhombic) 혹은 아커매나이트(akermanite) 구조의 실리케이트는 그 높은 염기도(basicity) 때문에, 물, 습기, 수증기, 또는 극성용매에 다소 민감한 성질을 나타낸다. 하지만, 납 및/또는 구리는 결합력(covalency)이 크고 염기성이 낮기 때문에, 높은 염기도를 가지는 양이온을 대체하는 경우 호스트 래티스 내에 혼합되어 물, 수증기, 극성용매에 강한 발광물질의 특성을 나타낸다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 상기 종래의 문제점들을 고려하여, 발광피크를 장파장 또는 단파장 영역으로 이전시킬 수 있는 알칼리토 이온을 대체가능한 높은 효율성을 가지는 납 및/또는 구리를 함유하는 발광물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 색온도의 범위가 넓고 연색성이 우수한 발광물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 발광특성을 향상시킬 수 있는 것은 물론, 물, 습기, 및 극성용매에 강한 구리 및/또는 납을 함유하는 발광물질을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적은, 본 발명에 따르면, 자외선광 또는 가시광 여기용 발광물질에 있어서, 희토류 성분을 포함하며, 납 및/또는 구리를 함유하는 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 발광물질에 의하여 달성된다.

여기서, 상기 화합물은 다음의 (화학식 1), (화학식 2) 또는 (화학식 3)으로 표현되는 알루미네이트(Aluminate), (화학식 4)로 표현되는 실리케이트(Silicate), (화학식 5)로 표현되는 안티모네이트(Antimonate), (화학식 6)로 표현되는 저머네이트(Germanate) 및/또는 저머네이트-실리케이트(Germanate-silicate), 및 (화학식 7)로 표현되는 포스페이트(Phosphate) 중 어느 하나 혹은 선택된 복수개를 혼합하여 구성할 수 있다.

(화학식 1)

$$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dAl_2O_3\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''_oO_p)\cdot h(M''''''_xO_y)$$

(화학식 2)

$$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot 4-a-b-c(M'''O)\cdot 7(Al_2O_3)\cdot d(B_2O_3)\cdot e(Ga_2O_3)\cdot f(SiO_2)\cdot g(GeO_2)\cdot h(M''''_xO_y)$$

(화학식 3)

$$a(M'O)\cdot b(M''O)\cdot c(Al_2O_3)\cdot d(M'''_2O_3)\cdot e(M''''O_2)\cdot f(M'''''_xO_y)$$

(화학식 4)

$$a(M'O)\cdot b(M''O)\cdot c(M'''X)\cdot d(M'''_2O)\cdot e(M''''_2O_3)\cdot f(M'''''_oO_P)\cdot g(SiO_2)\cdot h(M''''''_xO_y)$$

(화학식 5)

$$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot d(Sb_2O_5)\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_xO_y)$$

(화학식 6)

$$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dGeO_2\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''_oO_p)\cdot h(M''''''_xO_y)$$

(화학식 7)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dP_2O_5\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''O_2)\cdot h(M''''''_xO_y)$

한편, 상기 화합물은 다음의 (화학식 1)을 구체적으로 표현 하면 하기와 같다.

(화학식 1)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dAl_2O_3\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''_oO_p)\cdot h(M''''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''''는 스칸듐(Sc), 붕소(B), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M'''''는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다. 이때, a, b, c, d, e, f, g, h, o, p, x, y는 $0<a\leq2$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq2$, $0\leq d\leq8$, $0<e\leq4$, $0\leq f\leq3$, $0\leq g\leq8$, $0<h\leq2$, $1\leq o\leq2$, $1\leq p\leq5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$이다.

한편, 상기 화합물들은, 발광장치내에 실장된 하나 또는 하나 이상의 소자로부터 발생되는 380nm 내지 400nm 파장영역의 초기 자외선광 및/또는 380nm 내지 500nm 파장영역의 초기 블루광을 연색성(CRI)이 90 이상인 가시광 스펙트럼영역의 광으로 파장변환시켜서, 가구, 사진, 현미경, 의학기술, 또는 박물관내의 일반 조명용 백라이팅 장치등에 적용할 수 있도록 하는 것이 바람직하다.

상기 발광물질은 또한, 연색성이 향상된 백색광을 구현하기 위해 단일 화합물 및 또는 복수개의 단일 화합물이 혼합된 상태로 LED용 형광체로에 적용가능하다.

이하에서는, 본 발명의 바람직한 실시예를 구체적으로 설명한다.

제 1실시예

본 제 1실시예의 납 및/또는 구리를 함유하는 알루미네이트의 화학식은, $a(M'O)b(M''_2O)c(M''X)4-a-b-c(M'''O)7(Al_2O_3)d(B_2O_3)e(Ga_2O_3)f(SiO_2)g(GeO_2)\ h\ (M''''_xO_y)$로 표현된다.

여기서, 금속 M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분(element)으로 구성되고, 금속 M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), Au(금), 및 Ag(은)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 1가 성분으로 구성되고, 금속 M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 2가 성분으로 구성되고, 금속 M''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 인듐(In), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다.

한편, a, b, c, d, e, f, g, h, x, y는 각각 $0<a\leq4$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq2$, $0\leq d\leq1$, $0\leq e\leq1$, $0\leq f\leq1$, $0\leq g\leq1$, $0<h\leq0.5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$의 범위에서 선택적이다.

구리 및 납을 함유하는 발광물질의 제조는 기본적으로, 고체상태에서의 혼합반응을 포함한다. 처음에는 불순물 즉, 이온이 전혀 없는 순수한 초기물질들을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 열처리 공정을 통해 산화물로 변형될 수 있는 물질들을 처음에 사용하는 것이 바람직한 것이다. 이것은 산소가 우월한 형광체 구조를 제공하기 위한 기본 원칙이다.

제조의 실시예

하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위하여,

$Cu_{0.02}Sr_{3.98}Al_{14}O_{25}$: Eu

초기물질은 CuO, $SrCO_3$, $Al(OH)_3$, 또는 Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides), 하이드록사이드(hydroxide), 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 H_3BO_3와 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 1200℃의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 1시간 동안 가열된다. 그런 다음, 초기 가열된 물질은 2단계 공정 즉, 1450℃의 공기가 희박한 상태에서 약 4시간 동안 가열된다. 1단계 및 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)된다. 이러한 공정으로 최대 발광파장이 494nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 1은 400nm 여기파장에서 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트의 발광특성을 비교한 표로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 1]

	구리 함유된 화합물	구리 함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.02}Sr_{3.98}Al_{14}O_{25}$: Eu	$Sr_4Al_{14}O_{25}$: Eu
발광세기(%)	103.1	100
파장(nm)	494	493

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Pb_{0.05}Sr_{3.95}Al_{14}O_{25}$: Eu

초기물질을 PbO, $SrCO_3$, Al_2O_3, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate), 또는 다른 성분 즉, 옥사이드로 분해될 수 있는 형태의 초기물질을 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면, H_3BO_3와 혼합시킨다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 1200℃의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 1시간 동안 공기가 공급되는 상태에서 가열된다. 초기 가열된 물질은 2단계 공정 즉, 공기가 충분한 1450℃의 상태에서 약 2시간 동안 가열한 후, 공기가 희박한 상태에서 약 2시간동안 가열한다. 이 후, 1단계 및 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)된다. 그러면, 최대 발광파장이 494.5nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 2에는 400nm 여기파장을 가지는 납을 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트와, 납을 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트의 발광특성, 즉, 발광세기 및 발광파장이 각각 비교되어 있다.

[표 2]

	$Pb_{0.05}Sr_{3.95}Al_{14}O_{25}$: Eu	납 함유하지 않는 화합물
		$Sr_4Al_{14}O_{25}$: Eu
발광세기(%)	101.4	100
파장(nm)	494.5	493

본 제 1실시예에 따른 구리 및/또는 납을 함유하는 희토류 성분에 의해 활성화된 알루미네이트를 UV 및/또는 가시광에 적용시켜 얻은 광학적 발광특성 결과는 표 3과 같다.

[표 3]

조성	여기범위(nm)	여기파장 400nm에서의 구리/납을 함유하지 않는 화합물에 대한 구리/납 함유 화합물의 발광세기(%)	구리/납을 함유하는 화합물의 피크파장(nm)	구리/납을 함유하지 않은 화합물의 피크파장(nm)
$Cu_{0.5}Sr_{3.5}Al_{14}O_{25}$: Eu	360-430	101.2	495	493
$Cu_{0.02}Sr_{3.98}Al_{14}O_{25}$: Eu	360-430	103.1	494	493
$Pb_{0.05}Sr_{3.95}Al_{14}$	360-430	101.4	494.5	493
$Cu_{0.01}Sr_{3.99}Al_{13.995}Si_{0.005}O_{25}$: Eu	360-430	103	494	492
$Cu_{0.01}Sr_{3.395}Ba_{0.595}Al_{14}O_{25}$: Eu. Dy	360-430	100.8	494	493
$Pb_{0.05}Sr_{3.95}Al_{13.95}Ga_{0.05}O_{25}$: Eu	360-430	101.5	494	494

실시예 2

본 제 2실시예의 납 및/또는 구리를 함유하는 알루미네이트의 화학식은,

$a(M'O)\cdot b(M''O)\cdot c(Al_2O_3)\cdot d(M'''_2O_3)\cdot e(M''''O_2)\cdot f(M'''''_xO_y)$로 표현된다.

여기서, 금속 M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, 금속 M''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 2가 성분으로 구성되고, M'''는 붕소(B), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''''는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M'''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다.

한편, a, b, c, d, e, f, x, y는 각각 $0<a\leq1$, $0\leq b\leq2$, $0<c\leq8$, $0\leq d\leq1$, $0\leq e\leq1$, $0<f\leq2$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$의 범위에서 선택적이다.

본 실시예 2의 발광피크와 발광세기는 후술하는 표 7에 기재되어 있다.

제조의 실시예

하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위하여,

$Cu_{0.05}Sr_{0.95}Al_{1.9997}Si_{0.0003}O_4$: Eu

초기물질은 CuO, $SrCO_3$, Al_2O_3, SiO_2, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 AlF_3와 혼합된다. 혼합된 물질은 1250℃의 공기가 희박한 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 3시간 동안 가열된다. 가열된 물질은 이 후, 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)공정을 순차적으로 거친다. 이에 따르면, 최대 발광파장이 521.5nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 4는 400nm 여기파장에서 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트의 발광특성을 비교한 것으로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 4]

	구리함유 화합물	구리함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.05}Sr_{0.95}Al_{1.9997}Si_{0.0003}O_4$: Eu	$SrAl_2O_4$: Eu
발광세기(%)	106	100
파장(nm)	521.5	519

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Cu_{0.12}BaMg_{1.88}Al_{16}O_{27}$: Eu

초기물질을 CuO, MgO, $BaCO_3$, $Al(OH)_3$, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides), 히드록사이드(hydroxides), 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) AlF_3와 혼합된다. 혼합된 물질은 1420℃의 공기가 희박한 분위기의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 가열된다. 가열된 물질은 이 후, 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)공정을 순차적으로 거친다. 이에 따르면, 최대 발광파장이 452nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 5는 400nm 여기파장을 가지는 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트의 발광특성을 비교한 것으로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 5]

	구리 함유된 화합물	구리 함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.12}BaMg_{1.88}Al_{16}O_{27}$: Eu	$BaMg_2Al_{16}O_{27}$: Eu
발광세기(%)	101	100
파장(nm)	452	450

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Pb_{0.1}Sr_{0.9}Al_2O_4$: Eu

초기물질을 PbO, $SrCO_3$, $Al(OH)_3$, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate), 또는 다른 성분 즉, 옥사이드로 분해될 수 있는 형태의 초기물질을 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 H_3BO_3와 혼합시킨다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 1000℃의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 공기가 공급되는 상태에서 가열된다. 초기 가열된 물질은 2단계 공정 즉, 공기가 충분한 1420℃의 상태에서 약 1시간 동안 가열한 후, 공기가 희박한 상태에서 약 2시간동안 가열한다. 이 후, 1단계 및 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)된다. 그러면, 최대 발광파장이 521nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 6은 400nm 여기파장을 가지는 납을 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트와, 납을 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트의 발광특성을 비교한 표로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 6]

	납 함유된 화합물	납 함유하지 않는 화합물
	$Pb_{0.1}Sr_{0.9}Al_2O_4$: Eu	$SrAl_2O_4$: Eu
발광세기(%)	101	100
파장(nm)	521	519

본 제 2실시예에 따른 구리 및/또는 납을 함유하는 희토류 성분에 의해 활성화된 알루미네이트의 광학적 발광특성 결과는 표 7과 같다.

[표 7]

조성	여기범위(nm)	여기파장 400nm에서의 구리/납 함유하지 않는 화합물에 대한 구리/납 함유 화합물의 발광세기(%)	구리/납 함유하는 화합물의 피크파장(nm)	구리/납 함유하지 않은 화합물의 피크파장(nm)
$Cu_{0.05}Sr_{0.95}Al_{1.9997}Si_{0.0003}O_4$: Eu	360-440	106	521.5	519
$Cu_{0.2}Mg_{0.7995}Li_{0.0005}Al_{1.9}Ga_{0.1}O_4$: Eu, Dy	360-440	101.2	482	480
$Pb_{0.1}Sr_{0.9}Al_2O_4$: Eu	360-440	102	521	519
$Cu_{0.05}BaMg_{1.95}Al_{16}O_{27}$: Eu, Mn	360-400	100.5	451,515	450,515
$Cu_{0.12}BaMg_{1.88}Al_{16}O_{27}$: Eu	360-400	101	452	450
$Cu_{0.01}BaMg_{0.99}Al_{10}O_{17}$: Eu	360-400	102.5	451	449
$Pb_{0.1}BaMg_{0.9}Al_{9.5}Ga_{0.5}O_{17}$: Eu, Dy	360-400	100.8	448	450
$Pb_{0.08}Sr_{0.9}O_2Al_2O_4$: Eu, Dy	360-440	102.4	521	519
$Pb_{0.2}Sr_{0.8}Al_2O_4$: Mn	360-440	100.8	658	655
$Cu_{0.06}Sr_{0.94}Al_2O_4$: Eu	360-440	102.3	521	519
$Cu_{0.05}Ba_{0.94}Pb_{0.06}Mg_{0.95}Al_{10}O_{17}$: Eu	360-400	100.4	451	449
$Pb_{0.3}Ba_{0.7}Cu_{0.1}Mg_{1.9}Al_{16}O_{27}$: Eu	360-400	100.8	452	450
$Pb_{0.3}Ba_{0.7}Cu_{0.1}Mg_{1.9}Al_{16}O_{27}$: Eu: Mn	360-400	100.4	452,515	450,515

실시예 3

본 제 3실시예의 납 및/또는 구리를 함유하는 실리케이트의 화학식은,

$a(M'O)\cdot b(M''O)\cdot c(M'''X)\cdot d(M'''_2O)\cdot e(M''''_2O_3)\cdot f(M'''''_oO_p)\cdot g(SiO_2)\cdot h(M''''''_xO_y)$로 표현된다.

여기서, 금속 M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, 금속 M''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 2가 성분으로 구성되고, M'''는 니켈(Ni), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), Au(금), 및 Ag(은)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 1가 성분으로 구성되고, M''''는 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M'''''는 게르마늄(Ge), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다.

한편, a, b, c, d, e, f, g, h, o, p, x, y는 각각 $0<a\leq2$, $0<b\leq8$, $0\leq c\leq4$, $0\leq d\leq2$, $0\leq e\leq2$, $0\leq f\leq2$, $0\leq g\leq10$, $0<h\leq5$, $1\leq o\leq2$, $1\leq p\leq5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$의 범위에서 선택적이다.

본 실시예 3의 매우 우수한 발광세기는 하기에서 볼 수 있다.

제조의 실시예

하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위하여,

$Cu_{0.05}Sr_{1.7}Ca_{0.25}SiO_4$: Eu

초기물질은 CuO, $SrCO_3$, $CaCO_3$, SiO_2, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

매우 순수한 옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 NH_4Cl 와 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정에서, 불활성 가스(N_2 또는 부식되지 않는 가스)가 공급되는 1200℃의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 가열된다. 1단계 가열후에 분쇄된다. 그런 다음, 2단계 공정에서, 공기가 다소 희박한 분위기의 1200℃ 알루미나 도가니에서 약 2시간동안 가열된다. 이 후, 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)공정을 순차적으로 거친다. 그러면, 최대 발광파장이 592nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 8은 450nm 여기파장을 가지는 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 실리케이트와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 실리케이트의 발광특성을 비교한 것으로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 8]

	구리 함유된 화합물	구리 함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.05}Sr_{1.7}Ca_{0.25}SiO_4$: Eu	$Sr_{1.7}Ca_{0.3}SiO_4$: Eu
발광세기(%)	104	100
파장(nm)	592	588

그리고, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Cu_{0.2}Ba_2Zn_{0.2}Mg_{0.6}Si_2O_7$: Eu

초기물질을 CuO, $BaCO_3$, ZnO, MgO, SiO_2, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 NH_4Cl 와 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정에서, 공기가 희박한 1100℃의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 가열된다. 1단계 가열후에 분쇄된다. 그런 다음, 2단계 공정에서, 공기가 다소 희박한 상태의 1235℃ 알루미나 도가니에서 약 2시간동안 가열된다. 이 후, 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)공정을 순차적으로 거친다. 그러면, 최대 발광파장이 467nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 9은 400nm 여기파장을 가지는 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 실리케이트와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 실리케이트의 발광특성을 비교한 것으로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 9]

	구리 함유된 화합물	구리 함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.2}Sr_2Zn_{0.2}Mg_{0.6}Si_2O_7$:Eu	$Sr_2Zn_2Mg_{0.6}Si_2O_7$:Eu
발광세기(%)	101.5	100
파장(nm)	467	465

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Pb_{0.1}Ba_{0.95}Sr_{0.95}Si_{0.998}Ge_{0.002}O_4$: Eu

초기물질을 PbO, $SrCO_3$, $BaCO_3$, SiO_2, GeO_2, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 NH_4Cl 와 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정에서, 공기가 충분한 1000℃의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 가열된다. 1단계 공정에서 가열된 물질은 2단계 공정에서, 역시 공기가 충분한 1220℃의 알루미나 도가니에서 약 4시간동안 가열한 후, 연속적으로 공기가 희박한 상태에서 2시간 더 가열된다. 이 후, 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)공정을 순차적으로 거친다. 그러면, 최대 발광파장이 527nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 10은 450nm 여기파장을 가지는 납을 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 실리케이트와, 납을 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 실리케이트의 발광특성을 비교한 것으로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 10]

	납 함유된 화합물	납 함유하지 않는 화합물
	$Pb_{0.1}Ba_{0.95}Sr_{0.95}Si_{0.998}Ge_{0.002}O_4$: Eu	$BaSrSiO_4$: Eu
발광세기(%)	101.3	100
파장(nm)	527	525

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Pb_{0.25}Sr_{3.75}Si_3O_8C_{14}$: Eu

초기물질을 PbO, $SrCO_3$, $SrCl_2$, SiO_2, GeO_2, Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides), 클로라이드(chlorides), 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 화학량론적인 비율로 소량 융제(Flux) 예를 들면 NH_4Cl 와 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 1100℃의 공기가 충분한 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 약 2시간 동안 가열된다. 1차 가열된 물질은 2단계 공정에서 역시 공기가 충분한 1220℃에서 4시간동안 가열된 후 연속적으로 공기가 희박한 상태에서 1시간동안 더 가열된다. 이 후, 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)공정을 순차적으로 거친다. 이에 따르면, 최대 발광파장이 492nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 11은 400nm 여기파장을 가지는 납을 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 클로로실리케이트와 납을 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 클로로실리케이트의 발광특성을 비교한 것으로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 11]

	납 함유된 화합물	납 함유하지 않는 화합물
	$Pb_{0.25}Sr_{3.75}Si_3O_8C_{14}$: Eu	$Sr_4Si_3O_8Cl_2$: Eu
발광세기(%)	100.6	100
파장(nm)	492	490

본 제 3실시예에 따른 구리 및/또는 납을 함유하는 희토류 성분에 의해 활성화된 실리케이트의 광학적 발광특성 결과는 표 12와 같다.

[표 12]

조성	여기범위 (nm)	여기파장 400nm에서의 구리/납 함유하지 않는 화합물에 대한 구리/납 함유 화합물의 발광세기(%)	구리/납 함유하는 화합물의 피크파장 (nm)	구리/납 함유하지 않은 화합물의 피크파장 (nm)
$Pb_{0.1}Ba_{0.95}Sr_{0.95}Si_{0.998}Ge_{0.002}O_4$: Eu	360-470	101.3	527	525
$Cu_{0.02}(Ba,Sr,Ca,Zn)_{1.98}SiO_4$: Eu	360-500	108.2	565	560
$Cu_{0.05}Sr_{1.7}Ca_{0.25}SiO_4$: Eu	360-470	104	592	588

$Cu_{0.05}Li_{0.002}Sr_{1.5}Ba_{0.448}SiO_4$: Gd,Eu	360-470	102.5	557	555
$Cu_{0.2}Sr_2Zn_{0.2}Mg_{0.6}Si_2O_7$: Eu	360-450	101.5	467	465
$Cu_{0.02}Ba_{2.8}Sr_{0.2}Mg_{0.98}Si_2O_8$: Eu, Mn	360-420	100.8	440, 660	438, 660
$Pb_{0.25}Sr_{3.75}Si_3O_8Cl_4$: Eu	360-470	100.6	492	490
$Cu_{0.2}Ba_{2.2}Sr_{0.75}Pb_{0.05}Zn_{0.8}Si_2O_8$: Eu,	360-430	100.8	448	445
$Cu_{0.2}Ba_3Mg_{0.8}Si_{1.99}Ge_{0.01}O_8$: Eu,	360-430	101	444	440
$Cu_{0.5}Zn_{0.5}Ba_2Ge_{0.2}Si_{1.8}O_7$: Eu	360-420	102.5	435	433
$Cu_{0.8}Mg_{0.2}Ba_3Si_2O_8$: Eu, Mn	360-430	103	438, 670	435, 670
$Pb_{0.15}Ba_{1.84}Zn_{0.01}Si_{0.99}Zr_{0.01}O_4$:Eu,	360-500	101	512	510
$Cu_{0.2}Ba_5Ca_{2.8}Si_4O_{16}$: Eu	360-470	101.8	495	491

실시예 4

본 제 4실시예의 납 및/또는 구리를 함유하는 안티모네이트(antimonate)의 화학식은,

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot d(Sb_2O_5)\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_xO_y)$로 표현된다.

여기서, 금속 M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, 금속 M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), Au(금), 및 Ag(은)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 1가 성분으로 구성되고, 금속 M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 2가 성분으로 구성되고, 금속 M''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 및 가돌리늄(Gd)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다.

한편, a, b, c, d, e, f, x, y는 각각 $0<a\leq2$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq4$, $0<d\leq8$, $0\leq e\leq8$, $0\leq f\leq2$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$의 범위에서 선택적이다.

본 제 4실시예는 400nm 여기상태에서 표 15에서 볼 수 있는 바와 같은 발광세기를 제공한다.

제조의 실시예

하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위하여,

$Cu_{0.2}Mg_{1.7}Li_{0.2}Sb_2O_7$: Mn

초기물질은 CuO, MgO, Li_2O, Sb_2O_5, 및 $MnCO_3$를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 형태의 초기물질은 소량의 융제(Flux)와 화학량론적인 비율로 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 985℃의 공기가 충분한 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 가열된다. 1차 가열된 물질은 분쇄된다. 그런 다음, 초기 가열된 물질은 2단계 공정 즉, 1200℃의 산소가 충분한 상태에서 약 8시간 동안 가열된다. 이 후, 1단계 및 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)된다. 이러한 공정으로 최대 발광파장이 626nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 13은 400nm 여기파장에서 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 안티모네이트의 발광특성을 비교한 표로, 발광세기 및 발광파장이 각각 기재되어 있다.

[표 13]

	구리 함유된 화합물	구리 함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.2}Mg_{1.7}Li_{0.2}Sb_2O_7$: Mn	$Mg_2Li_{0.2}Sb_2O_7$: Mn
발광세기(%)	101.8	100
파장 (nm)	652	650

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Pb_{0.006}Ca_{0.6}Sr_{0.394}Sb_2O_6$

초기물질을 PbO, $CaCO_3$, $SrCO_3$, Sb_2O_5를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질을 화학량론적인 비율로 소량의 융제(Flux)와 혼합시킨다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 975℃의 공기가 충분한 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 약 2시간 동안 가열된다. 초기 가열된 물질은 분쇄된다. 그런 다음, 2단계 공정 즉, 공기가 충분한 1175℃ 상태에서 알루미나 도가니에서 약 4시간 동안 가열한 후, 연속적으로 산소를 공급하면서 4시간 동안 더 가열한다. 이 후, 1단계 및 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)된다. 그러면, 최대 발광파장이 637nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 14에는 400nm 여기파장에서 납을 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 안티모네이트와 납를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 알루미네이트의 발광특성, 즉, 발광세기 및 발광파장이 각각 비교되어 있다.

[표 14]

	납 함유된 화합물	납 함유하지 않는 화합물
	$Pb_{0.006}Ca_{0.6}Sr_{0.394}Sb_2O_6$	$Ca_{0.6}Sr_{0.4}Sb_2O_6$
발광세기 (%)	102	100
파장 (nm)	637	638

본 제 4실시예에 따른 구리 및/또는 납을 함유하는 희토류 성분에 의해 활성화된 안티모네이트의 발광특성 결과는 표 15와 같다.

[표 15]

조성	여기범위 (nm)	여기파장 400nm에서의 구리/납 함유하지 않는 화합물에 대한 구리/납 함유 화합물의 발광세기 (%)	구리/납 함유하는 화합물의 피크파장 (nm)	구리/납 함유하지 않은 화합물의 피크파장 (nm)
$Pb_{0.2}Mg_{0.002}Ca_{1.798}Sb_2O_6F_2$: Mn	360-400	102	645	649
$Cu_{0.15}Ca_{1.845}Sr_{0.005}Sb_{1.998}Si_{0.002}O_7$:Mn	360-400	101.5	660	658
$Cu_{0.2}Mg_{1.7}Li_{0.2}Sb_2O_7$: Mn	360-400	101.8	652	650
$Cu_{0.2}Pb_{0.01}Ca_{0.79}Sb_{1.98}Nb_{0.02}O_6$: Mn	360-400	98.5	658	658
$Cu_{0.01}Ca_{1.99}Sb_{1.9995}V_{0.0005}O_7$: Mn	360-400	100.5	660	657
$Pb_{0.006}Ca_{0.6}Sr_{0.394}Sb_2O_6$	360-400	102	641	640
$Cu_{0.02}Ca_{0.9}Sr_{0.5}Ba_{0.4}Mg_{0.18}Sb_2O_7$	360-400	102.5	649	645
$Pb_{0.198}Mg_{0.004}Ca_{1.798}Sb_2O_6F_2$	360-400	101.8	628	630

제 5실시예

본 제 5실시예의 납 및/또는 구리를 함유하는 저머네이트(germanates) 및/또는 저메내이트-실리케이트(germanat-silicates)의 화학식은,

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dGeO_2\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M''''' {}_oO_p)\cdot h(M''''''_xO_y)$로 표현된다.

여기서, 금속 M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, 금속 M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 1가 성분으로 구성되고, 금속 M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 및 카드뮴(Cd)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 2가 성분으로 구성되고, 금속 M''''는 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 붕소(B), 알루미늄(Al), 란탄(La), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 3가 성분으로 구성되고, M'''''는 규소(Si), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 및 디스프로슘(Dy)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다.

한편, a, b, c, d, e, f, g, h, o, p, x, y는 각각 $0<a\leq2$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq10$, $0<d\leq10$, $0\leq e\leq14$, $0\leq f\leq14$, $0\leq g\leq10$, $0\leq h\leq2$, $1\leq o\leq2$, $1\leq p\leq5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$의 범위에서 선택적이다.

본 제 5실시예는, 표 18을 참조하면, 납 및/또는 구리를 함유하지 아니하는 화합물과 비교하여 우수한 발광세기를 제공함을 알 수 있다.

제조의 실시예

하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위하여,

$Pb_{0.004}Ca_{1.99}Zn_{0.006}Ge_{0.8}Si_{0.2}O_4 : Mn$

초기물질은 PbO, $CaCO_3$, ZnO, GeO_2, SiO_2, 및 $MnCO_3$를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질은 소량의 융제(Flux) 예를 들면, NH_4Cl과 화학량론적인 비율로 혼합된다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 1200℃의 산소가 충분한 상태의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 2시간 동안 가열된다. 1차 가열된 물질은 분쇄된다. 그런 다음, 2단계 공정 즉, 1200℃의 산소가 충분한 상태에서 다시 약 2시간 동안 더 가열된다. 이 후, 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved) 된다. 이러한 공정으로 최대 발광파장이 655nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 16에는 400nm 여기파장에서 납을 함유하는 Mn에 의해 활성화된 저머네이트와, 납을 함유하지 않은 Mn에 의해 활성화된 저머네이트의 발광특성이 비교되어 있다.

[표 16]

	납 함유된 화합물	납 함유하지 않는 화합물
	$Pb_{0.004}Ca_{1.99}Zn_{0.006}Ge_{0.8}Si_{0.2}O_4$: Mn	$Ca_{1.99}Zn_{0.01}Ge_{0.8}Si_{0.2}O_4$: Mn
발광세기/%	101.5	100
파장/nm	655	657

한편, 하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위해서는,

$Cu_{0.46}Sr_{0.54}Ge_{0.6}Si_{0.4}O_3 : Mn$

초기물질을 CuO, $SrCO_3$, GeO_2, SiO_2, 및 $MnCO_3$를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides) 및 카보네이트(carbonate) 형태의 초기물질을 화학량론적인 비율로 소량의 융제(Flux) 예를 들면, NH_4Cl 과 혼합시킨다. 혼합된 물질은 1단계 공정 즉, 1100℃의 산소가 충분한 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 약 2시간 동안 가열된다. 초기 가열된 물질은 분쇄된다. 그런 다음, 1차 가열된 물질은 분쇄된다. 이 후, 2단계 공정 즉, 산소가 충분한 1180℃ 상태의 알루미나 도가니에서 약 4시간 동안 가열한다. 2단계 공정을 거친 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved)된다. 그러면, 최대 발광파장이 658nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 17에는 400nm 여기파장에서 구리를 함유하는 Mn에 의해 활성화된 저머네이트-실리케이트와 구리를 함유하지 않은 Mn에 의해 활성화된 저머네이트-실리케이트의 발광특성이 비교되어 있다.

[표 17]

	구리 함유된 화합물	구리 함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.46}Sr_{0.54}Ge_{0.6}Si_{0.4}O_3$: Mn	$SrGe_{0.6}Si_{0.4}O_3$: Mn
발광세기 (%)	103	100
파장 (nm0	658	655

본 제 5실시예에 따른 구리 및/또는 납을 함유하는 저머네이트 또는 저머네이트-실리케이트와 관련하여 얻은 결과가 표 18에 나타내져 있다.

[표 18]

조성	여기범위 (nm)	여기파장 400nm에서의 구리/납 함유하지 않는 화합물에 대한 구리/납 함유 화합물의 발광세기 (%)	구리/납 함유하는 화합물의 피크파장 (nm)	구리/납 함유하지 않은 화합물의 피크파장 (nm)
$Pb_{0.004}Ca_{1.99}Zn_{0.006}Ge_{0.8}Si_{0.2}O_4$:Mn	360-400	101.5	655	657
$Pb_{0.002}Sr_{0.954}Ca_{1.044}Ge_{0.93}Si_{0.07}O_4$: Mn	360-400	101.5	660	661
$Cu_{0.46}Sr_{0.54}Ge_{0.6}Si_{0.4}O_3$: Mn	360-400	103	658	655
$Cu_{0.002}Sr_{0.998}Ba_{0.99}Ca_{0.01}Si_{0.98}Ge_{0.02}O_4$:Eu	360-470	102	538	533
$Cu_{1.45}Mg_{26.55}Ge_{9.4}Si_{0.6}O_{48}$: Mn	360-400	102	660	657
$Cu_{1.2}Mg_{26.8}Ge_{8.9}Si_{1.1}O_{48}$: Mn	360-400	103.8	670	656
$Cu_4Mg_{20}Zn_4Ge_5Si_{2.5}O_{38}F_{10}$: Mn	360-400	101.5	658	655
$Pb_{0.001}Ba_{0.849}Zn_{0.05}Sr_{1.1}Ge_{0.04}Si_{0.96}O_4$: Eu	360-470	101.8	550	545
$Cu_{0.05}Mg_{4.95}GeO_6F_2$: Mn	360-400	100.5	655	653
$Cu_{0.05}Mg_{3.95}GeO_{5.5}F$: Mn	360-400	100.8	657	653

실시예 6

본 제 6실시예의 납 및/또는 구리를 함유하는 포스페이트(phosphates)의 화학식은,

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dP_2O_5\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''O_2)\cdot h(M''''''_xO_y)$로 표현된다.

여기서, 금속 M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, 금속 M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 1가 성분으로 구성되고, 금속 M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 망간(Mn) 및 카드뮴(Cd)을 포함하는 그룹에서 선택한 하나 또는 그 이상의 2가 성분으로 구성되고, 금속 M''''는 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 붕소(B), 알루미늄(Al), 및 란탄(La)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 3가 성분으로 구성되고, M'''''는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프뮴(Hf), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 프라

세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 디스프로슘(Dy), 세륨(Ce), 및 데뷰륨(Td)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고, X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성된다.

한편, a, b, c, d, e, f, g, h, x, y는 각각 $0<a\leq2$, $0\leq b\leq12$, $0\leq c\leq16$, $0<d\leq3$, $0\leq e\leq5$, $0\leq f\leq3$, $0\leq g\leq2$, $0\leq g\leq2$, $0<h\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$의 범위에서 선택적이다.

본 제 6실시예는, 발광장치에서 UV용 화합물로서 사용될 수 있다.

제조의 실시예

하기의 화학식을 가지는 발광물질을 제조하기 위하여,

$Cu_{0.02}Ca_{4.98}(PO_4)_3Cl$: Eu

초기물질은 CuO, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCl_2$, 또는 Eu_2O_3를 사용할 수 있다.

옥사이드(oxides), 포스페이트(Phosphates), 설파이트(sulfates) 뿐만아니라 카보네이트(carbonate) 및 클로라이드(chlorides) 형태의 초기물질은 소량의 융제(Flux)와 화학량론적인 비율로 혼합된다. 혼합된 물질은 1240℃의 공기가 희박한 상태의 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 약 2시간 동안 가열된다. 가열된 물질은 분쇄, 세척, 건조, 및 체질(sieved) 된다. 이러한 공정으로 최대 발광파장이 450nm인 발광물질이 제공된다.

다음의 표 19에는 400nm 여기파장에서 구리를 함유하는 Eu^{2+}에 의해 활성화된 클로로포스페이트(chlorophosphate)와, 구리를 함유하지 않은 Eu^{2+}에 의해 활성화된 클로로포스페이트의 발광특성이 비교되어 있다.

[표 19]

	구리함유된 화합물	구리함유하지 않는 화합물
	$Cu_{0.02}Ca_{4.98}(PO_4)_3Cl$: Eu	$Ca_5(PO_4)_3Cl$: Eu
발광세기/%	101.5	100
파장/nm	450	447

한편, 본 제 6실시예에 따른 구리 및/또는 납을 함유하는 희토류 성분에 의해 활성화된 발광물질의 특성결과는 표 20에서 확인가능하다.

[표 20]

조성	여기범위 (nm)	여기파장 400nm에서의 구리/납 함유하지 않는 화합물에 대한 구리/납 함유 화합물의 발광세기 (%)	구리/납 함유하는 화합물의 피크파장 (nm)	구리/납 함유하지 않은 화합물의 피크파장 (nm)
$Cu_{0.02}Sr_{4.98}(PO_4)_3Cl$: Eu	360-410	101.5	450	447
$Cu_{0.2}Mg_{0.8}BaP_2O_7$: Eu, Mn	360-400	102	638	635
$Pb_{0.5}Sr_{1.5}P_{1.84}B_{0.16}O_{6.84}$: Eu	360-400	102	425	420
$Cu_{0.5}Mg_{0.5}Ba_2(P,Si)_2O_8$: Eu	360-400	101	573	570
$Cu_{0.5}Sr_{9.5}(P,B)_6O_{24}Cl_2$: Eu	360-410	102	460	456
$Cu_{0.5}Ba_3Sr_{6.5}P_6O_{24}(F,Cl)_2$: Eu	360-410	102	443	442
$Cu_{0.05}(Ca,Sr,Ba)_{4.95}P_3O_{12}Cl$: Eu, Mn	360-410	101.5	438, 641	435, 640
$Pb_{0.1}Ba_{2.9}P_2O_8$: Eu	361-400	103	421	419

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 발광장치(light emitting devices) 예를 들어, UV LED 및 블루 LED 뿐만 아니라, 백라이트(back lights)나 도장안료(painting pigments)로서 적용가능한 납 및/또는 구리를 함유하는 발광물질이 제공된다. 본 발광물질은 UV광 및 블루색광으로부터의 여기파장을 가시광영역의 장파장으로 전환시킨다. 그리고, 흰색으로 구현되는 백색광의 전범위 영역에 걸친 색온도(color temperatures) 및 색좌표를 제공가능하다

(57) 청구의 범위

청구항 1.

자외선광 또는 가시광 여기용 발광물질에 있어서,

희토류 성분을 가지며, 납 및/또는 구리를 함유하는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 1)로 표현되는 알루미네이트(Aluminate)를 포함하는 것을 특징으로 발광물질.

(화학식 1)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dAl_2O_3\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''_oO_p)\cdot h(M''''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 스칸듐(Sc), 붕소(B), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''''는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 바나듐(V), 니오브(Nb), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq2$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq2$, $0\leq d\leq8$, $0<e\leq4$, $0\leq f\leq3$, $0\leq g\leq8$, $0<h\leq2$, $1\leq o\leq2$, $1\leq p\leq5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$이다.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 2)로 표현되는 알루미네이트(Aluminate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

(화학식 2)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot 4-a-b-c(M'''O)\cdot 7(Al_2O_3)\cdot d(B_2O_3)\cdot e(Ga_2O_3)\cdot f(SiO_2)\cdot g(GeO_2)\cdot h(M''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 인듐(In), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq 4$, $0\leq b\leq 2$, $0\leq c\leq 2$, $0\leq d\leq 1$, $0\leq e\leq 1$, $0\leq f\leq 1$, $0\leq g\leq 1$, $0<h\leq 0.5$, $1\leq x\leq 2$, 및 $1\leq y\leq 5$이다.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 3)으로 표현되는 알루미네이트(Aluminate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

(화학식 3)

$a(M'O)\cdot b(M''O)\cdot c(Al_2O_3)\cdot d(M'''_2O_3)\cdot e(M''''O_2)\cdot f(M'''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 붕소(B), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq 1$, $0\leq b\leq 2$, $0<c\leq 8$, $0\leq d\leq 1$, $0\leq e\leq 1$, $0<f\leq 2$, $1\leq x\leq 2$, 및 $1\leq y\leq 5$이다.

청구항 5.

제 1항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 4)로 표현되는 실리케이트(Silicate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

(화학식 4)

$a(M'O)\cdot b(M''O)\cdot c(M'''X)\cdot d(M'''_2O)\cdot e(M''''_2O_3)\cdot f(M'''''_o O_p)\cdot g(SiO_2)\cdot h(M''''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고,;

M'''''는 게르마늄(Ge), 바나듐(V), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 및 하프늄(Hf)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 안티몬(Sb), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 네오디뮴(Nd), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 이테르븀(Yb), 및 루테튬(Lu)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq2$, $0<b\leq8$, $0\leq c\leq4$, $0\leq d\leq2$, $0\leq e\leq2$, $0\leq f\leq2$, $0\leq g\leq10$, $0<h\leq5$, $1\leq o\leq2$, $1\leq p\leq5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$이다.

청구항 6.

제 1항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 5)로 표현되는 안티모네이트(Antimonate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

(화학식 5)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot d(Sb_2O_5)\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_x O_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr), 프로메튬(Pm), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 및 가돌리늄(Gd)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq2$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq4$, $0<d\leq8$, $0\leq e\leq8$, $0\leq f\leq2$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$이다.

청구항 7.

제 1항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 6)로 표현되는 저머네이트(Germanate) 및/또는 저머네이트-실리케이트(Germanate-silicate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

(화학식 6)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dGeO_2\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''_oO_p)\cdot h(M''''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), Au(금), 및 Ag(은)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 및 카드뮴(Cd)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 스칸듐(Sc), 붕소(B), 이트륨(Y), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 및 란탄(La)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''''는 규소(Si), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 바나듐(V), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 및 디스프로슘(Dy)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq2$, $0\leq b\leq2$, $0\leq c\leq10$, $0<d\leq10$, $0\leq e\leq14$, $0\leq f\leq14$, $0\leq g\leq10$, $0\leq h\leq2$, $1\leq o\leq2$, $1\leq p\leq5$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$이다.

청구항 8.

제 1항에 있어서,

상기 화합물은 다음의 (화학식 7)로 표현되는 포스페이트(Phosphate)를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광물질.

(화학식 7)

$a(M'O)\cdot b(M''_2O)\cdot c(M''X)\cdot dP_2O_5\cdot e(M'''O)\cdot f(M''''_2O_3)\cdot g(M'''''O_2)\cdot h(M''''''_xO_y)$

여기서, M'은 납(Pb) 및 구리(Cu)를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs), 금(Au), 및 은(Ag)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 및 망간(Mn)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''는 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 붕소(B), 알루미늄(Al), 란탄(La), 갈륨(Ga), 및 인듐(In)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M'''''는 규소(Si), 게르마늄(Ge), 티탄(Ti), 지르코늄(Zr), 하프늄(Hf), 바나듐(V), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 및 몰리브덴(Mo)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

M''''''는 비스무트(Bi), 주석(Sn), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 유로퓸(Eu), 가돌리늄(Gd), 디스프로슘(Dy), 세륨(Ce), 및 테르븀(Tb)을 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되고;

X는 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 및 요오드(I)를 포함하는 그룹에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분으로 구성되며;

$0<a\leq2$, $0\leq b\leq12$, $0\leq c\leq16$, $0<d\leq3$, $0\leq e\leq5$, $0\leq f\leq3$, $0\leq g\leq2$, $0<h\leq2$, $1\leq x\leq2$, 및 $1\leq y\leq5$이다.

청구항 9.

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한항에 있어서, 상기 화합물들은,

발광장치내에 실장된 하나 또는 하나 이상의 소자로부터 발생되는 300nm 내지 400nm 파장영역의 초기 자외선광 및/또는 380nm 내지 500nm 파장영역의 초기 블루광을 연색성(CRI)이 90 이상인 가시광 스펙트럼영역의 광으로 파장 변환시키는 것을 특징으로 하는 발광물질.

청구항 10.

제 1항 내지 제 9항중 어느 한항에 있어서,

상기 발광물질은, 연색성이 향상된 백색광을 구현하기 위해 단일 화합물 및/또는 복수개의 단일 화합물이 혼합된 상태로 LED에 적용되는 것을 특징으로 하는 발광물질.

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

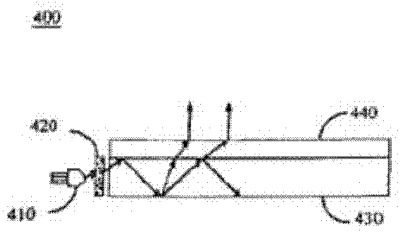
(21)Application number : 2003-323951
(22)Date of filing : 17.09.2003

(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

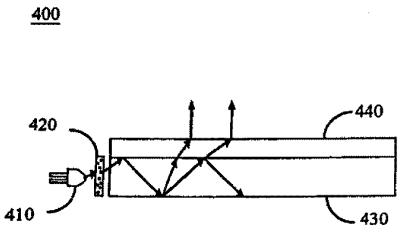
(21) 出願番号　特願2003-323951 (P2003-323951)
(22) 出願日　平成15年9月17日 (2003.9.17)
(31) 優先権主張番号　255208
(32) 優先日　平成14年9月26日 (2002.9.26)
(33) 優先権主張国　米国 (US)

(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。

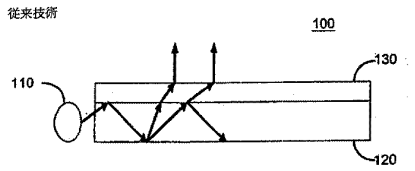
【図５】本発明の他の実施形態によるバックライト装置を示す略図である。

【符号の説明】

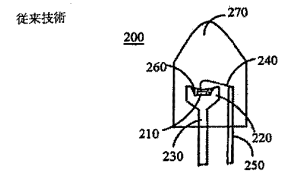
【００６４】

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

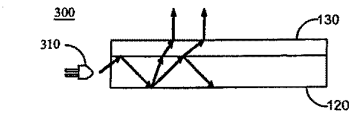
【図１】



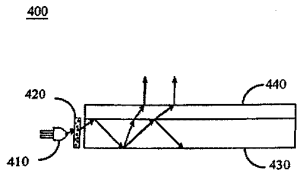
【図２】



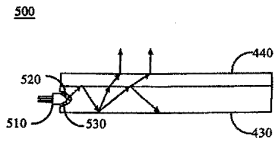
【図３】



【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

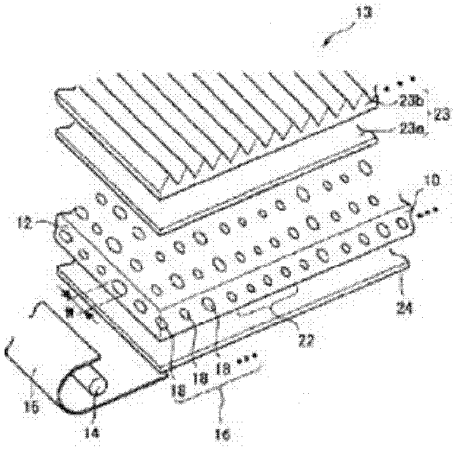
(51)Int.Cl. G02B 6/00
F21V 8/00
G02F 1/13357
G09F 9/00
// F21Y103:00

(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）

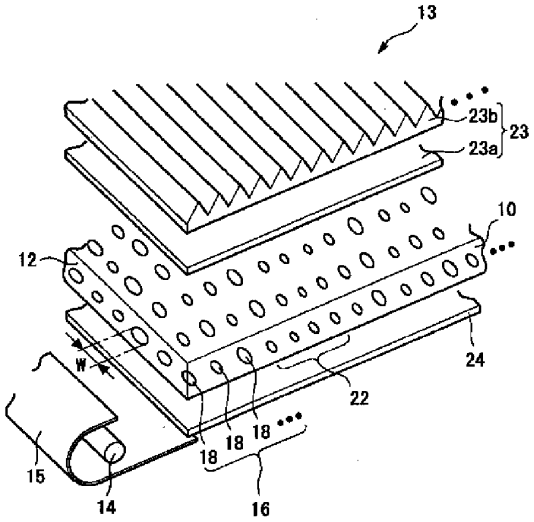
(21)出願番号　特願2000－355901(P2000－355901)
(22)出願日　平成12年11月22日(2000.11.22)

(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装置。

2

【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：ｌｎ

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

【式３】

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

であるから、全光束量の保存条件から

【式４】

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

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

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】

$$\sigma_1 l_1 = \sigma_2 l_2 = \ldots = \sigma_N l_N \cdots (5)$$

（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、

【式１４】

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

☆であるから（８）式は

【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。

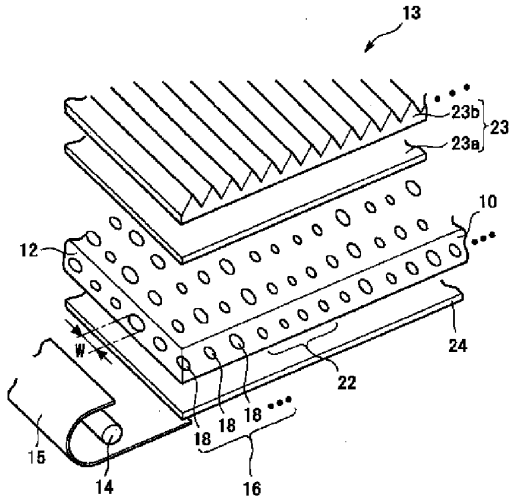
【図６】本発明の面光源装置で用いる印刷レス型導光体に見られるパターン変化の態様を示す特性図である。

【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。

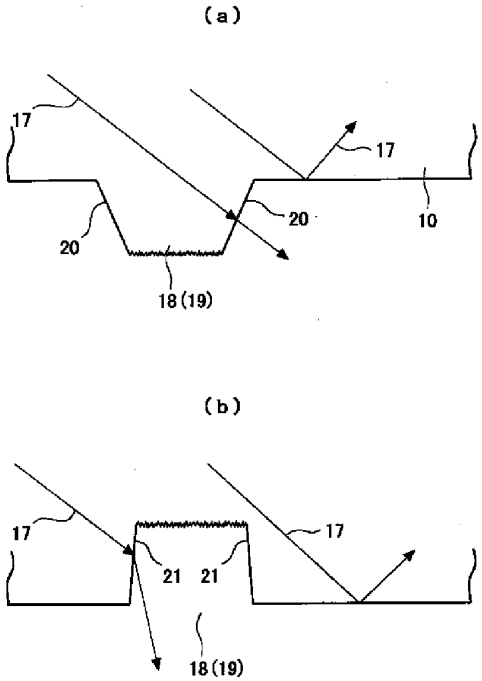
【符号の説明】

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

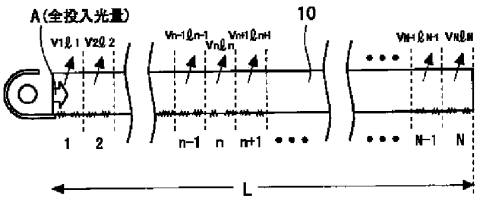
【図１】



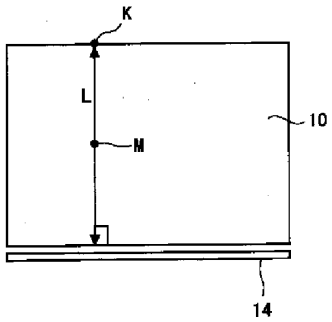
【図２】



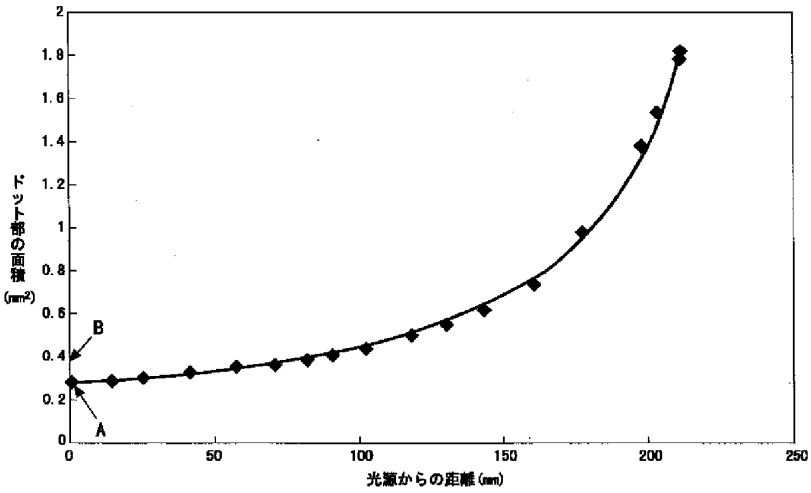
【図３】



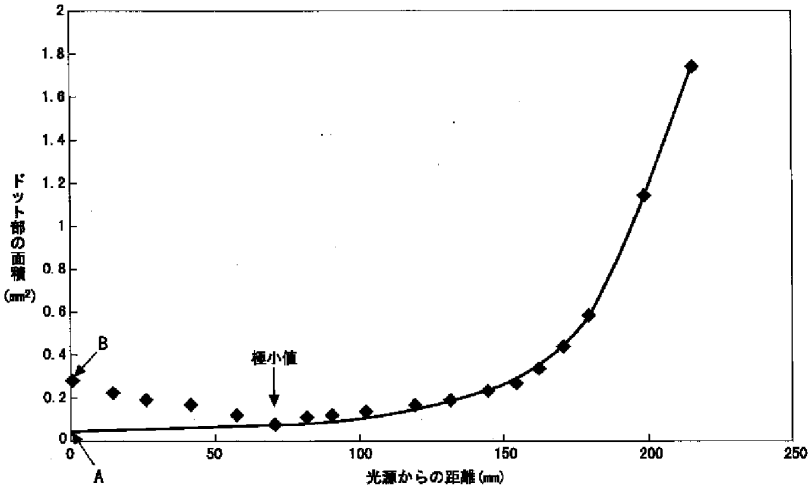
【図４】



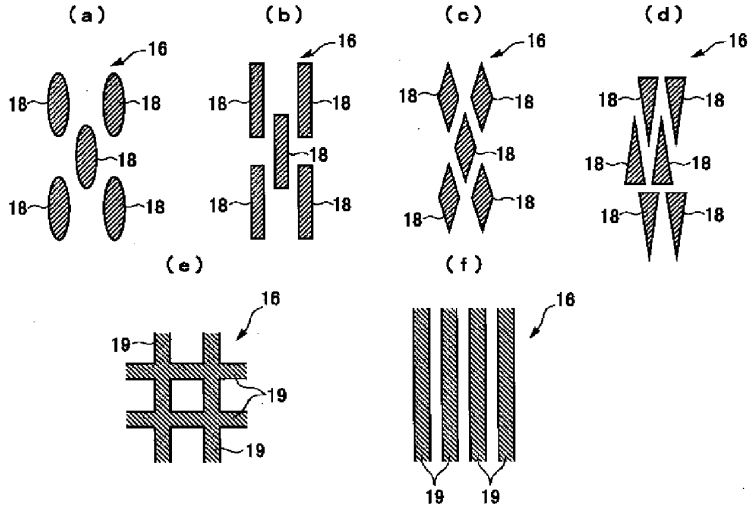
【図５】



【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

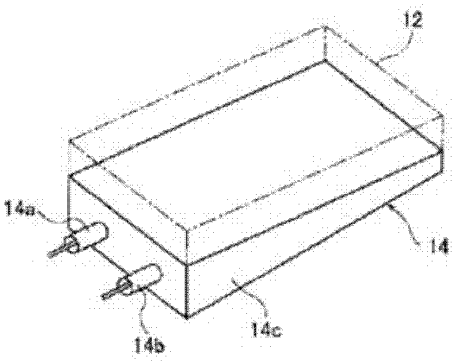
(51)Int.Cl. G02F 1/13357
F21S 2/00
F21V 8/00
// F21Y101:02

(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

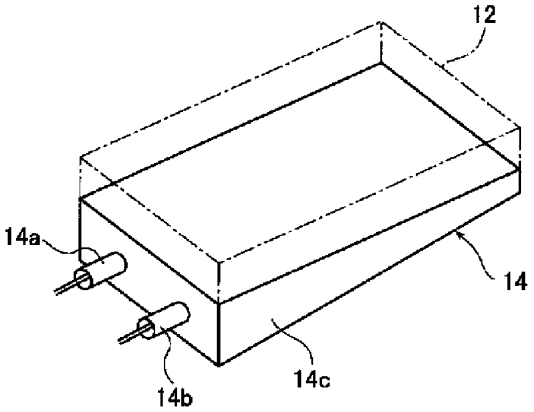
(72)発明者　山口　晃
神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地　富士写真フイルム株式会社内

(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】

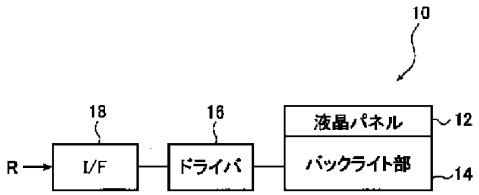
【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、バックライトの色味を赤味がかったものとしたＬＣＤ、およびこれを用いて、内視鏡装置による撮影画像のような赤みの多い画像を表示する場合にも、この赤味を自然な色味で表示することが可能な医用画像表示装置を実現できるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

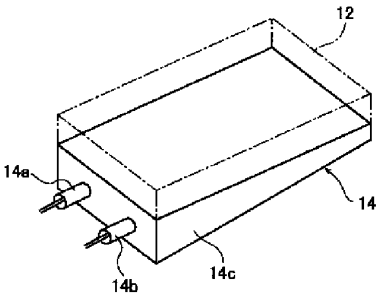
【図１】　本発明の一実施形態に係る医用画像表示装置を構成するＬＣＤの概略構成を示す図である。

【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）

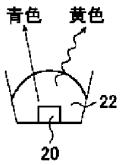
【図１】



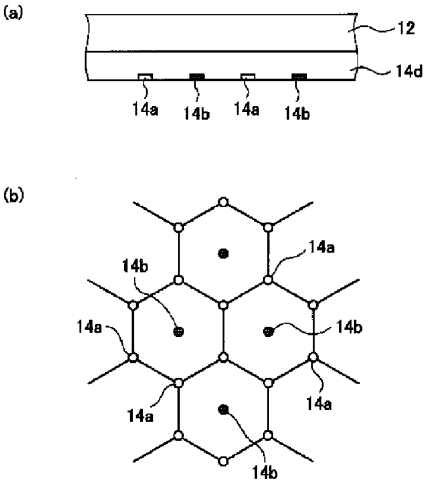
【図２】



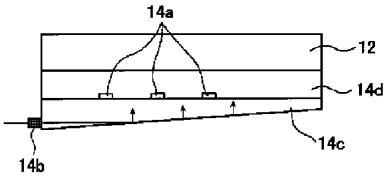
【図６】



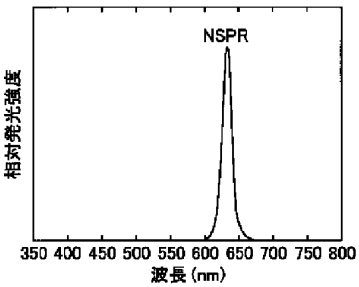
【図３】



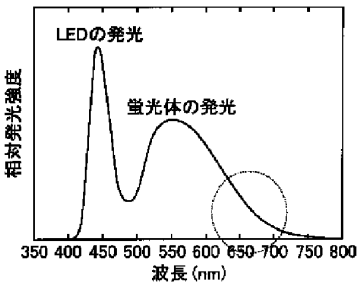
【図４】



【図５】



【図７】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

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

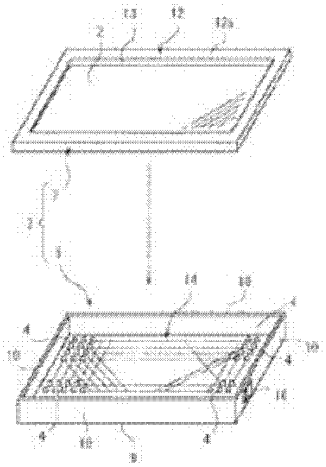
(51)Int.Cl. G02B 27/02
F21S 2/00
F21S 8/04
// F21Y101:02

(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		

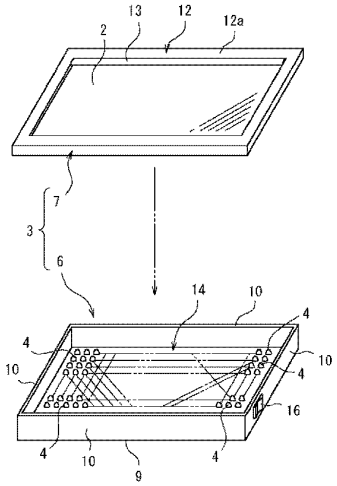
審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 10 頁）

(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。

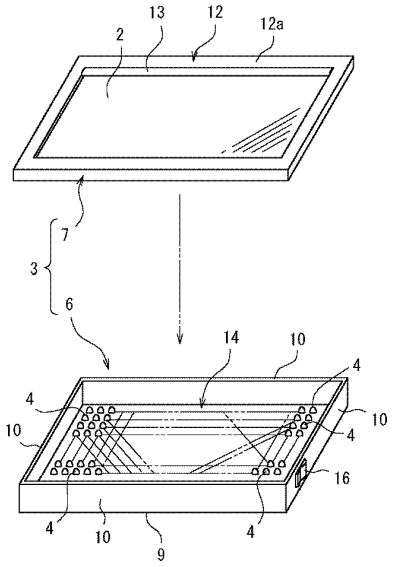
【００１９】
ＬＥＤ４は、ケーシング３の底面となる取付基板１４から拡散板２側へ向けて突出するように前記取付基板１４に取り付けられている。ＬＥＤ４は、取付基板１４上に散点状に多数配置されている。具体的には、図１に示すように、縦横に所定間隔をおいて規則的に配列されている。照光面２において輝度ムラが生じないように、各ＬＥＤ４間の間隔（横方向間隔及び縦方向間隔）はすべて一定に設定されている。ＬＥＤ４は、照光面２の全体が均一に発光するように、照光面２に対応する背後範囲全体にわたって設けられている。
【００２０】
観察装置１は、ケーシング３に設けられた図示しない電源装置を備えており、電源装置は、商用交流電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。

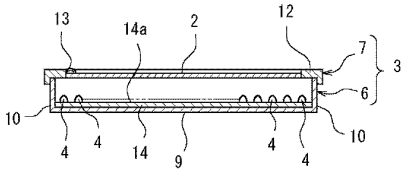
【００３２】
点灯しているＬＥＤ４の数を少なくする際には、グループＡとグループＢとでは、点灯するＬＥＤの位置が異なっており、グループＡとグループＢとが交互に配置されていることと相まって、全体では、点灯しているＬＥＤ４の分布がほぼ均等となっている。したがって、照光面２における発光ムラが少ない。
輝度の調整には、図示しないスイッチ（輝度調整スイッチ；部分消灯スイッチ）を操作することにより行える。例えば、図９（ａ）（ｂ）のパターンや、図９（ｃ）（ｄ）のパターンでＬＥＤ４を点灯・消灯させることで、輝度を段階的に調整できる。しかも、ＬＥＤ４への電流調整と組合せることが可能であり、組合せることにより電流調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

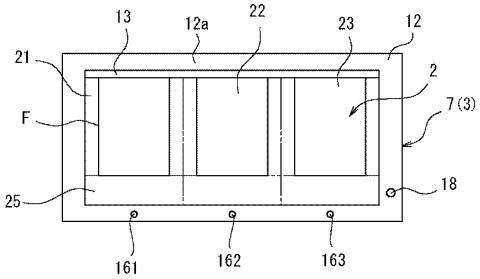
【図１】



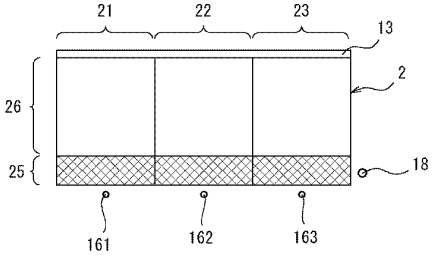
【図２】



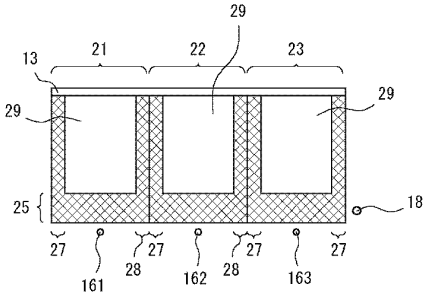
【図３】


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

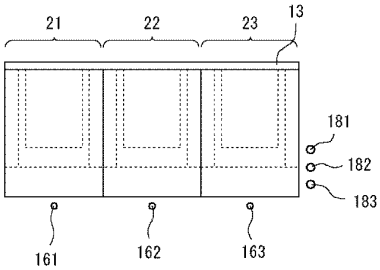
【図４】


21
22
23
13
2
26
25
18
161
162
163

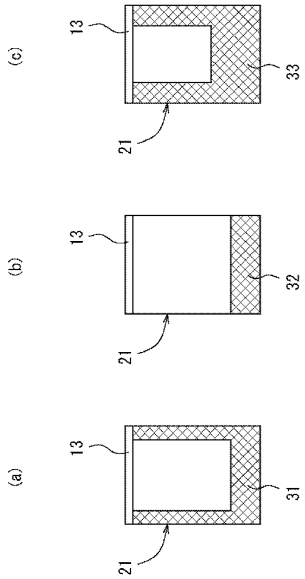
【図５】


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

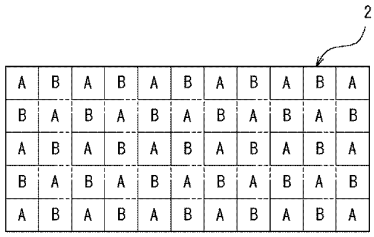
【図６】


21
22
23
13
181
182
183
161
162
163

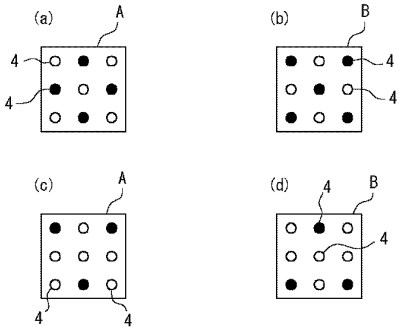
【図７】


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

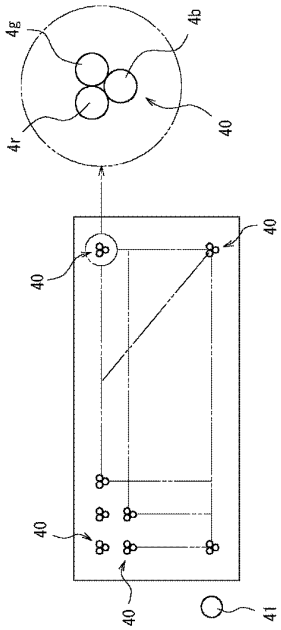
【図８】


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

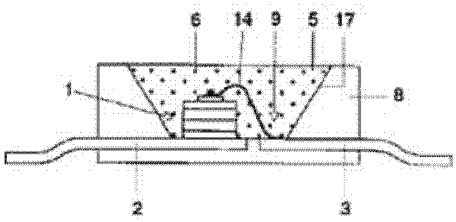
(21)Application number : 2002-273458
(22)Date of filing : 19.09.2002

(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

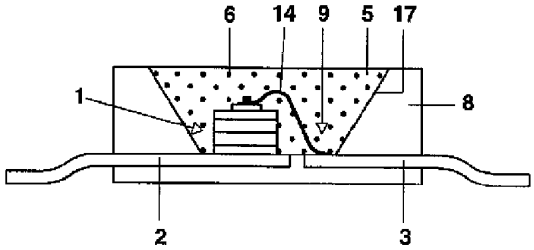
(21)出願番号　特願2002－273458(P2002－273458)
(22)出願日　平成14年９月19日(2002.9.19)
(31)優先権主張番号　１０１４６７１９．２
(32)優先日　平成13年９月20日(2001.9.20)
(33)優先権主張国　ドイツ（ＤＥ）

(71)出願人　390009472
パテントートロイハントーゲゼルシヤフト　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$M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Ce^{3+}$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。

2

【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ｃａ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５ａ）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

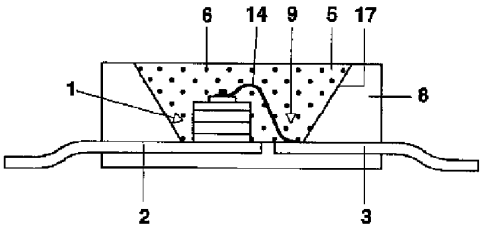
【図５】図５ａは本発明によるサイアロン－蛍光体の発光スペクトルのグラフ、図５ｂはサイアロン－蛍光体の反射スペクトルのグラフを表す

【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

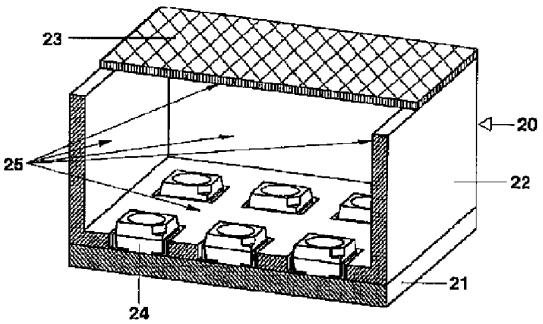
【符号の説明】

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

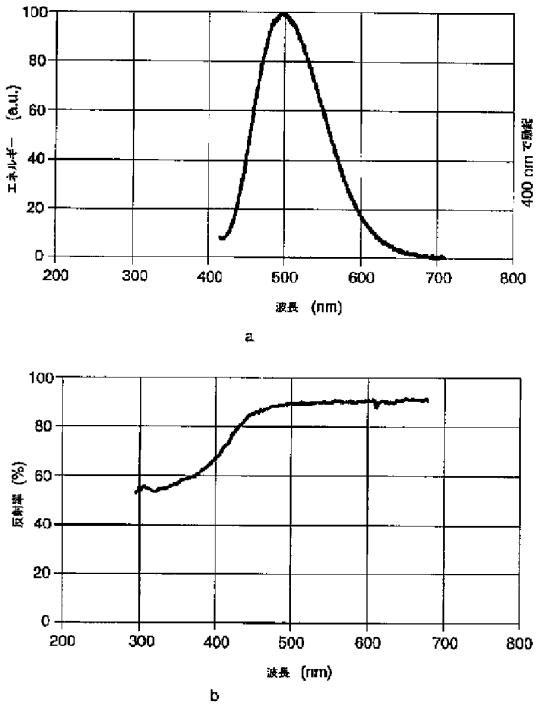
【図１】


6
14
9
5
17
1
8
2
3

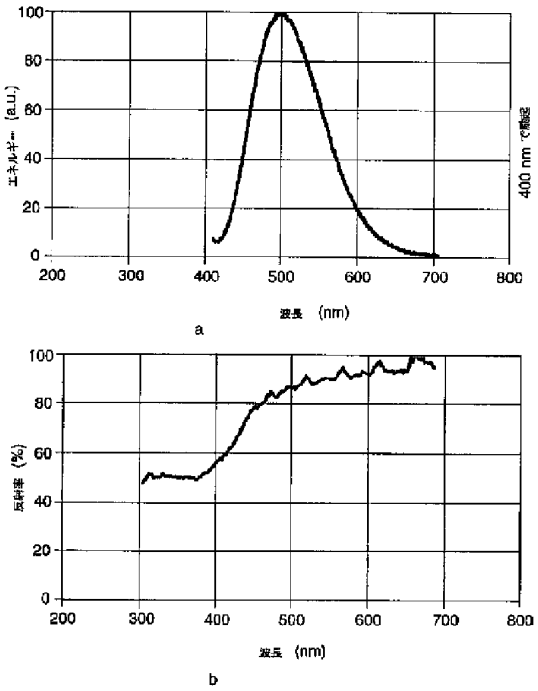
【図２】


23
20
25
22
21
24

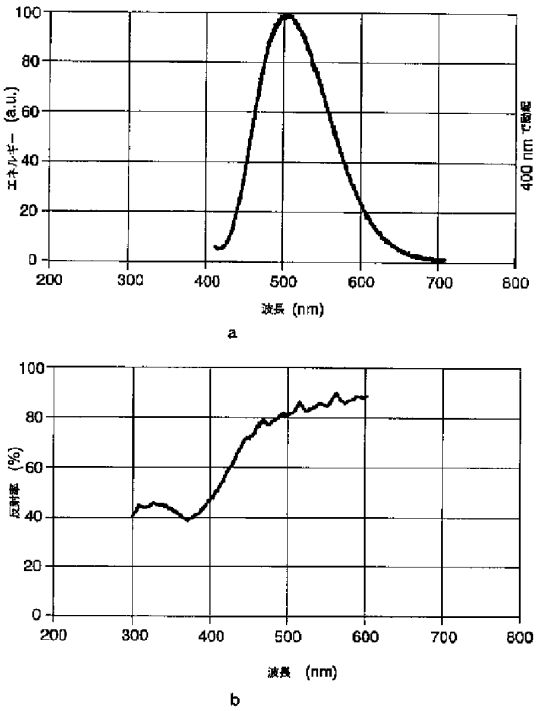
【図３】


エネルギー (a.u.)
400 nm で規格
波長 (nm)
a
反射率 (%)
波長 (nm)
b

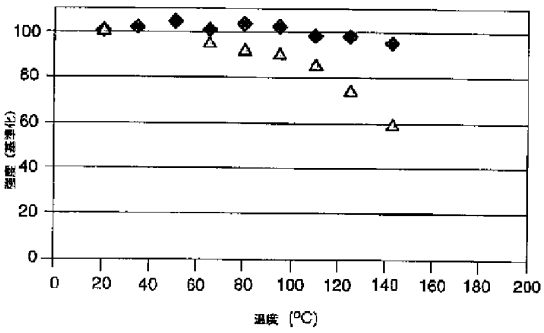
【図４】


エネルギー (a.u.)
400 nm で規格
波長 (nm)
a
反射率 (%)
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	ＦＩ		テーマコード(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

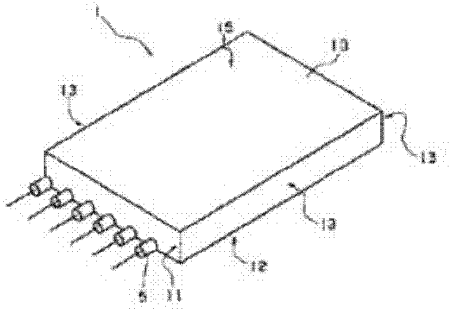
(51)Int.Cl. G02F 1/1335
F21V 8/00
G02B 6/00

(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	ＦＩ			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

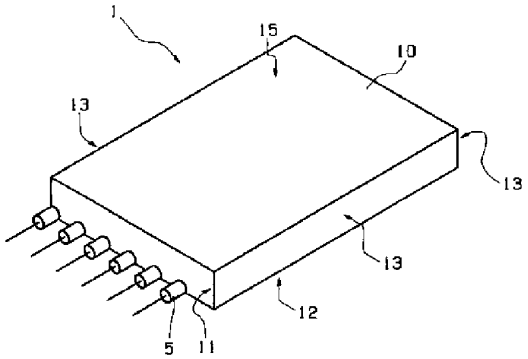
(72)発明者　關　和男
東京都中央区新川２丁目12番11号　豊和物産株式会社内

(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。

2

【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450nm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。

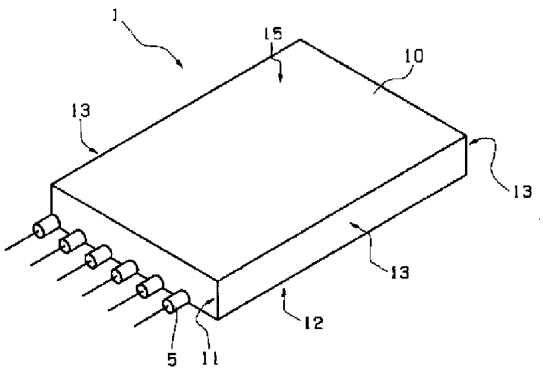
【図７】前記面状光源の出光面に対峙する面あるいは側端入射面以外の他の側端面に設けられた凸面状突起部での光の拡散状態を表す説明図である。

【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。

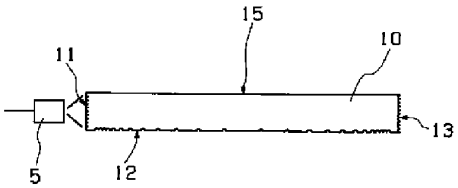
【符号の説明】

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

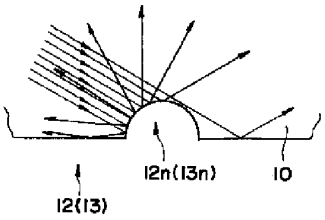
【図１】



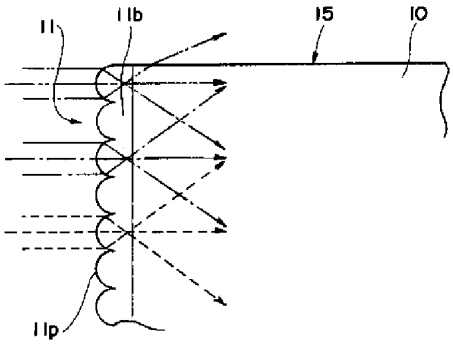
【図２】



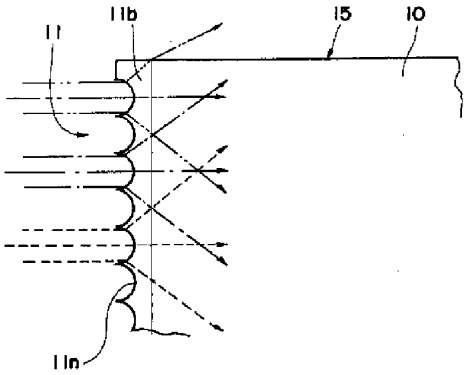
【図５】



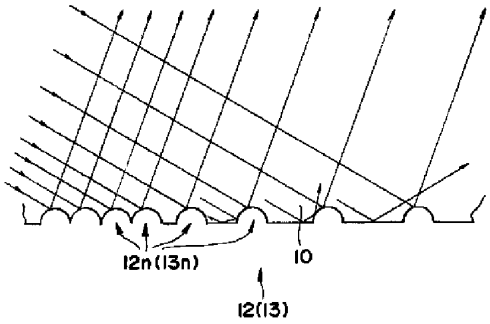
【図３】


11
11b
15
10
11p

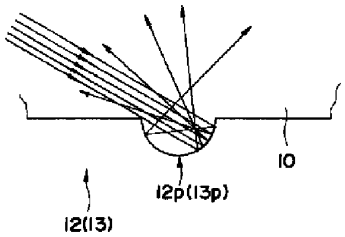
【図４】


11
11b
15
10
11n

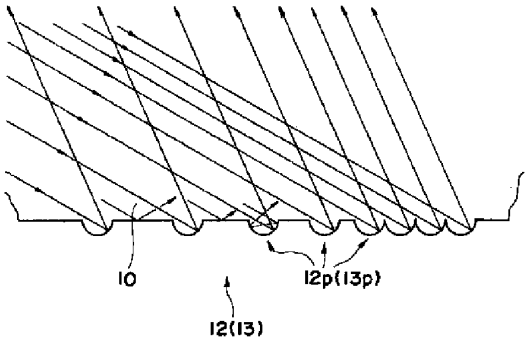
【図６】


12n(13n)
10
12(13)

【図７】


10
12p(13p)
12(13)

【図８】


10
12p(13p)
12(13)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2006/001921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/80(2006.01)i, H01L 33/00(2006.01)i

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 8 : C09K, H01L, H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975

Electronic data base consulted during the intertnational search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKIPASS (KIPO internal)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01-24229 A2 (LUMILEDS LIGHTING, U.S., LLC) 5 April 2001 See page 4 line 11 - page 8 line 26, examples, claims, figures.	1-10
X	US 6252254 B1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 26 June 2001 See Abstract, column 3 line 45-column 4 line 61, claims, figures.	1-10
P, X	US 2006-0082296 A1 (CHUA, J. B. Y. et al.) 20 April 2006 See Abstract, [0019]-[0024].	1-10
P, X	KR 10-2006-0028932 A1 (SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 4 April 2006 See claims 1-8.	1
E	KR 10-0601200 B1 (SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 13 July 2006 See claims 1-9.	2-10
A	US 2003-0228412 A1 (CHEN, H.) 11 December 2003 See Abstract, [0012]-[0041].	1-10
	----------End of documents----------	

☐ 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 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 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
31 AUGUST 2006 (31.08.2006)	**31 AUGUST 2006 (31.08.2006)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer OH, Se Zu Telephone No. 82-42-481-8156

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2006/001921

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO0124229A2	05.04.2001	AU200077158A1	30.04.2001
		AU200077158A5	30.04.2001
		EP1145282A2	17.10.2001
		EP1145282A3	27.02.2002
		JP2002060747A2	26.02.2002
		KR1020010089508	06.10.2001
		US6686691B1	03.02.2004
		WO0200124229A2	05.04.2001
		WO0200124229A3	18.10.2001
US06252254	26.06.2001	AU200020339A1	19.06.2000
		AU200020339A5	19.06.2000
		CN1246912C	22.03.2006
		CN1289456A	28.03.2001
		EP1051759A1	15.11.2000
		JP2002531956T2	24.09.2002
		US6252254B1	26.06.2001
		US6469322B1	22.10.2002
		US6580097B1	17.06.2003
		WO0200033390A1	08.06.2000
US2006082296AA	20.04.2006	None	
KR 10-2006-0028932A1	04.04.2006	None	
KR 10-0601200 B1	13.07.2006	None	
US20030228412A1	11.12.2003	TW563261B	21.11.2003
		US2003228412AA	11.12.2003
		US2005218780AA	06.10.2005
		US2005218781AA	06.10.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2006/000961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/84(2006.01)i

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)
C09K, H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975

Electronic data base consulted during the intertnational search (name of data base and, where practicable, search terms used)
STN (CA, Registry)
eKIPASS (KIPO internal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005-026285 A2 (SARNOFF CORPORATION) 24 Mar. 2005 See the whole document.	1-9
A	US 6417019 B1 (LUMILEDS LIGHTING U.S., LLC) 9 Jul. 2002 See claims.	1-9
A	US 6695982 B2 (Patent-Treuhand-Gesellschaft fur elektrische Glujlampen mbH et al.) See abstract.	1-9
A	WO 2003-107441 A2 (CREE, INC.) 24 Dec. 2003 See the whole document.	1-9
A	WO 02-11173 A1 (OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO.OHG) 07 Feb. 2002 See the whole document.	1-9
E	KR 10-2006-0028932 A (SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 04 Apr. 2006 See the whole document, especially claims.	1-9

☐ 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 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 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
11 DECEMBER 2006 (11.12.2006)	**11 DECEMBER 2006 (11.12.2006)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer OH, Se Zu Telephone No. 82-42-481-8156

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2006/000961

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2005026285A2	24.03.2005	CN1788067A	14.06.2006
		EP1615981A2	18.01.2006
		EP1620524A2	01.02.2006
		KR1020060024360	16.03.2006
		KR1020060061929	08.06.2006
		US2004042101A1	04.03.2004
		US2004206936A1	21.10.2004
		US2004206973A1	21.10.2004
		US2005128567A1	16.06.2005
		US6859303BB	22.02.2005
		US7099068BB	29.08.2006
		US7125501BB	24.10.2006
		WO2004095493A2	04.11.2004
		WO2004095493A3	16.12.2004
		WO2005026285A3	17.11.2005
US06417019	09.07.2002	EP1248304A2	09.10.2002
		JP2003034791A2	07.02.2003
		TW536835B	11.06.2003
US06695982	24.02.2004	CA2381443AA	13.12.2001
		CN1183606C	05.01.2005
		CN1383582A	04.12.2002
		DE10028266A1	13.12.2001
		EP1290737A1	12.03.2003
		JP15535964	02.12.2003
		KR1020020027538	13.04.2002
		TW554031B	21.09.2003
		US06590003	08.07.2003
		US20020149001A1	17.10.2002
		US20030050351A1	13.03.2003
		WO0195400A1	13.12.2001
WO2003107441A2	24.12.2003	AU2003238234A1	31.12.2003
		AU2003238234A8	31.12.2003
		CA2489237A1	24.12.2003
		CN1675781A	28.09.2005
		EP1512181A2	09.03.2005
		JP17530349	06.10.2005
		KR1020050019741	03.03.2005
		US2004012027A1	22.01.2004
		WO2003107441A3	15.07.2004
		WO2003107441C2	11.03.2004
WO0211173A1	07.02.2002	EP1328959A1	23.07.2003
		JP16505172	19.02.2004
		US20040124758A1	01.07.2004
		US6850002BB	01.02.2005
KR 10-2006-0028932 A	04.04.2006	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2006/001923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/80(2006.01)i, H01L 33/00(2006.01)i

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 8 : C09K, H01L, H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975

Electronic data base consulted during the intertnational search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKIPASS (KIPO internal)
CAS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03-080763 A1 (LUMILEDS LIGHTING, U.S., LLC) 2 October 2003 See abstract, page 5 line 28 - page 11 line 29, claims 1-9, figures 1-4.	1-17
A	WO 03-021691 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO., LTD.) 13 March 2003 See the whole document	1-15
P, A	US 2005-0236958 A1 (HARVATEK CORPORATION) 27 October 2005 See the whole document	1-15
	----------End of documents----------	

☐ 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 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 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
31 AUGUST 2006 (31.08.2006)	**31 AUGUST 2006 (31.08.2006)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer OH, Se Zu Telephone No. 82-42-481-8156

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2006/001923

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2003080763A1	02.10.2003	AU2003215785A1	08.10.2003
		EP1490453A1	29.12.2004
		JP17520916	14.07.2005
		US20052002711AA	15.09.2005
WO03021691A1	13.03.2003	CN1633718A	29.06.2005
		EP1367655A1	03.12.2003
		JP15525920	03.09.2002
		JP17277441	06.10.2005
		JP18080565	23.03.2006
		JP3749243B2	22.02.2006
		JP3756930B2	22.03.2006
		KR1020040029313	06.04.2004
		TW595012B	21.06.2004
		US20040104391A1	03.06.2004
		US2005227569AA	13.10.2005
		US2006124942AA	15.06.2006
		US7023019BB	04.04.2006
US 2005-0236958	27.10.2005	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2006/002330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 33/00(2006.01)i

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)
IPC8 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Patents and applications for inventions since 1975
Korean Utility models and applictions for Utility models since 1975
Japanese Utility models and application for Utility models since 1975

Electronic data base consulted during the intertnational search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKIPASS(KPA, PAJ, FPD, USPATFULL) in KIPO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 16-327492 (Sharp Co.) 18 Nov 2004 See Abstract; Claim 1	1, 5-7, 9
A	JP 17-019997 (Agilent Technol. Inc) 20 Jan 2005 See Abstract; Claim 1	1, 5
A	JP 16-161807 (Nichia Chem. Ind. Ltd.) 10 Jun 2004 See Claim 1	1
A	KR 10-2001-0101761 (Osram Opto Semiconductors GmbH & Co. OHG) 14 Nov 2001 See Claim 1	1

☐ 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 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 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
09 OCTOBER 2006 (09.10.2006)	**09 OCTOBER 2006 (09.10.2006)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer LEE, Jin Hong Telephone No. 82-42-481-8509

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2006/002330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP16327492	18.11.2004	CN1542990A	03.11.2004
		JP16327492	18.11.2004
		JP2004327492A2	18.11.2004
		US20040207313A1	21.10.2004
		US2004207313A1	21.10.2004
		US2004207313AA	21.10.2004
JP17019997	20.01.2005	DE1004016139A1	20.01.2005
		JP17019997	20.01.2005
		JP2005019997A2	20.01.2005
		US07075225	11.07.2006
		US20040263073A1	30.12.2004
		US2004263073A1	30.12.2004
		US2004263073AA	30.12.2004
		US7075225BB	11.07.2006
JP16161807	10.06.2004	AU2003277627A1	07.06.2004
		AU2003277627AA	07.06.2004
		EP01560274A1	03.08.2005
		EP1560274A1	03.08.2005
		JP16161807	10.06.2004
		JP2004161807A2	10.06.2004
		US2006001352AA	05.01.2006
		WO2004042834A1	21.05.2004

(Continued)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2006/002330

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR1020010101761	14.11.2001	AT287435E	15.02.2005
		CA2359896AA	07.06.2001
		CA2359896A1	07.06.2001
		CA2360330AA	07.06.2001
		CA2360330A1	07.06.2001
		CN1195817C	06.04.2005
		CN1200992C	11.05.2005
		CN1337988A	27.02.2002
		CN1337989	27.02.2002
		CN1337989T	. .T
		DE60017596C0	24.02.2005
		DE60017596T2	09.06.2005
		EP01104799A1	06.06.2001
		EP01153101A1	14.11.2001
		EP01238041A1	11.09.2002
		EP01238041B1	19.01.2005
		EP1104799A1	06.06.2001
		EP1153101A1	14.11.2001
		EP1238041A1	11.09.2002
		EP1238041B1	19.01.2005
		HU200105080AB	29.04.2002
		HU200200436AB	29.06.2002
		JP15515655	07.05.2003
		JP15515665	07.05.2003
		JP2003515655T2	07.05.2003
		JP2003515665T2	07.05.2003
		KR1020010101878	15.11.2001
		TW524840B	21.03.2003
		TW581801B	01.04.2004
		US06649946	18.11.2003
		US06682663	27.01.2004
		US20030020101A1	30.01.2003
		US20030024438A1	06.02.2003
		US2003020101AA	30.01.2003
		US2003024438AA	06.02.2003
		US6649946BB	18.11.2003
		US6682663BB	27.01.2004
		WO0139574A1	07.06.2001
		WO0200139574A1	07.06.2001
		WO0200140403A1	07.06.2001

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	11909700
Filing Date:	25-Sep-2007
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:	P2630US00

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Miscellaneous:				
Request for continued examination	1801	1	810	810
		Total in USD ($)		**810**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	9547395
Application Number:	11909700
International Application Number:	
Confirmation Number:	7772
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:	P2630US00
Receipt Date:	28-FEB-2011
Filing Date:	25-SEP-2007
Time Stamp:	19:33:14
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$810
RAM confirmation Number	8425
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

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

1	Request for Continued Examination (RCE)	P2630US00_RCE.pdf	904510 4c7f4032c2ec62fcb1294513f534092192a78447	no	3
Warnings:					
Information:					
2	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)	P2630US00_IDS.pdf	1723561 b316a287ed96d5130c5f13e54e551e5cdb79a80c	no	11
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	P2769US00_WO01_24229.pdf	765667 b03db684f4728af6f77080081a167d4b8d64244b	no	17
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	P2769US00_KR10_2006_0028932.pdf	659604 9aec8b4300cd2f669955702d095f9f5d86587cbe	no	12
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	P2769US00_KR10_0601200.pdf	470035 e600d080f0aa6a84080f0c846d63c0e91f2c4504	no	10
Warnings:					
Information:					
6	Foreign Reference	P2769US00_TW563261.pdf	288996 55020ce95d39369b345d4f563d9a1c08909845a6	no	12
Warnings:					
Information:					
7	Foreign Reference	P2769US00_WO03_081957.pdf	1052239 51bd1f42766e317896a6783fb24a4b71bd2532b7	no	29
Warnings:					
Information:					
8	Foreign Reference	P2769US00_DE10028266.pdf	245431 07b2ea85d5b5a42c9c2d8fa627317f7a5749e0e5	no	5
Warnings:					
Information:					
9	Foreign Reference	P2769US00_WO2005_026285.pdf	611000 3a5c94ff8f5f065c29b0b3f9c49c90b342f9dc3f	no	14
Warnings:					
Information:					

10	Foreign Reference	P2587US00_WO_02_098180.pdf	959545 e81cfd85219f8a781b021288b51c9a950769ce30	no	28
Warnings:					
Information:					
11	Foreign Reference	P2587US00_KR10_2001_0089508.pdf	530450 172ebe364c19115580d4917da46733981bd57461	no	13
Warnings:					
Information:					
12	Foreign Reference	P2587US00_KR10_2002_0027538.pdf	484364 11b0d65d1e3e1ebceabf2d46845c49862d923f36	no	10
Warnings:					
Information:					
13	Foreign Reference	P2587US00_KR10_2004_0088418.pdf	838434 7ee42473bbb0861c7d04eb5a991283953c1a4f8a	no	10
Warnings:					
Information:					
14	Foreign Reference	P2587US00_JP2927279.pdf	1453763 9f3434af4186d1200a6c80287e9dee80041d9913	no	18
Warnings:					
Information:					
15	Foreign Reference	P2587US00_WO2003_107441.pdf	1134051 aba81ba63a08202f0adb0cfffe3b6626c5e0c1e4	no	32
Warnings:					
Information:					
16	Foreign Reference	P2587US00_WO02_11173.pdf	1327559 f5204b663f41e6a58d6192f35fe1decd1acaf952	no	38
Warnings:					
Information:					
17	Foreign Reference	P2587US00_KR10_2002_0067818.pdf	288043 28be0666f2947546db672f8e8a37348011209635	no	6
Warnings:					
Information:					
18	Foreign Reference	P2767US00_WO03_080763.pdf	1460491 ff635d140da02d07980818fa1f7afbb6ee20fb3f	no	21
Warnings:					
Information:					

19	Foreign Reference	P2767US00_WO03_021691.pdf	7416661 e3896d50119b8a77b1cfc66c629bb63f84d33693	no	152
Warnings:					
Information:					
20	Foreign Reference	KR10_0700231.pdf	635926 2a59033220276fa41b2b12113d8bffd4c87450f8	no	14
Warnings:					
Information:					
21	Foreign Reference	JP2004_161807.pdf	1092721 70748a9b98b556664b2ca2bb0d2400b523250819	no	18
Warnings:					
Information:					
22	Foreign Reference	JP2004_327492.pdf	920518 14b1e28e1796bd9fd48a39b0c3cab58f23151428	no	16
Warnings:					
Information:					
23	Foreign Reference	JP2005_019997.pdf	626678 1eca5796905c6855a9c1398ba05330642b7334db	no	13
Warnings:					
Information:					
24	Foreign Reference	KR2001_0101761.pdf	631144 982d9f65850cbed3eb1a9a11a369200c819c2c3a	no	17
Warnings:					
Information:					
25	Foreign Reference	KR10_2006_0063586.pdf	598937 a10ca6f998860fe0a4fd3b37431fdf7e133ae3df	no	13
Warnings:					
Information:					
26	Foreign Reference	KR10_2007_0002385.pdf	653562 b0e35868a0b53071076a6995952bd8c5fe9a17ee	no	15
Warnings:					
Information:					
27	Foreign Reference	WO2004_007636.pdf	2121603 46d4321f8396d67decbe9ffcc196d7213690524c	no	45
Warnings:					
Information:					

28	Foreign Reference	WO2006_126817.pdf	798598 b4b316f33c564254a31123732789fbc1a94cc0a1	no	17
Warnings:					
Information:					
29	Foreign Reference	JP57_128772.pdf	314712 05c5e2b6eae478f7636258783c5835f6420dcad7	no	10
Warnings:					
Information:					
30	Foreign Reference	JP2005_079500.pdf	583552 9414977b2e19efa96627ad445980757ff3b24b3f	no	9
Warnings:					
Information:					
31	Foreign Reference	KR10_2005_0117165.pdf	1322484 fe4b70e9cce8e2a98fe268e9aa1433acf53320e8	no	22
Warnings:					
Information:					
32	Foreign Reference	P2630USC1_JP2004_119375.pdf	753648 546a57e00295ff88cc32e42e2b56f4572e493459	no	13
Warnings:					
Information:					
33	Foreign Reference	P2630USC1_JP2002_156531.pdf	729370 e1a8b32e20f80d1c689e49a6d875d83cf67e5b12	no	11
Warnings:					
Information:					
34	Foreign Reference	P2630USC1_JP2003_315796.pdf	326905 325cd707374c394b735df79f9cda2a9324c5a50d	no	5
Warnings:					
Information:					
35	Foreign Reference	P2630USC1_JP2004_094031.pdf	615874 3caee9674075bada91fa3036d7869b7635311a3c	no	11
Warnings:					
Information:					
36	Foreign Reference	P2630USC1_JP2003_203504.pdf	509287 150a843d16221200f48531fe2ce4ec72537fe955	no	8
Warnings:					
Information:					

37	Foreign Reference	P2630USC1_JP2000_171796.pdf	521939 31801ac2308c1ce96b98cd08ed9fb66a4e9b0ac6	no	7
Warnings:					
Information:					
38	NPL Documents	P2769US00_PreliminaryNoticeFirstOfficeAction.pdf	376956 87f20adbd3bdb13400e98976011b9ce9f003d8a0	no	9
Warnings:					
Information:					
39	NPL Documents	P2769US00_Communication_EuropeanSearchReport.pdf	280738 5d4b7a9e85d02c47b05303b49d15252ef913fb6c	no	8
Warnings:					
Information:					
40	NPL Documents	P2769US00_ISR_08_31_2006.pdf	92192 12e382412f6687fb56337cd521b16a6df707b660	no	2
Warnings:					
Information:					
41	NPL Documents	P2769US00_NFOA_06_29_2010.pdf	341967 ef02a2e25fb445bb0049db7356253807b0a0ce64	no	9
Warnings:					
Information:					
42	NPL Documents	P2769US00_NFOA_11_10_2010.pdf	327421 c2a7c1ee34e3f99fc6bc77287895e3778ae28757	no	8
Warnings:					
Information:					
43	NPL Documents	P2587US00_EuropeanSearchReport.pdf	181615 3551c892ea7db3d7e52bf2bf6c89ed4d9da7c9bd	no	6
Warnings:					
Information:					
44	NPL Documents	P2587US00_ISR_PCT_KR2006_000961.pdf	101135 2787067e941de6fe687cb10ab2061e978311e5fe	no	2
Warnings:					
Information:					
45	NPL Documents	P2767US00_CN_OA_02_05_2010_CN200680018490.pdf	624767 92e970b3f0750d54ded61f19c42a9e4fa5bf30fa	no	8
Warnings:					
Information:					

46	NPL Documents	P2767US00_ISR_PCT_KR2006_001923.pdf	78689 3033de6d7694e56c30ec43a71ebb061ccd007d68	no	2
Warnings:					
Information:					
47	NPL Documents	P2767US00_NFOA_09_09_2010.pdf	257598 19f912c2d4c67f75642f1d65ca35f0b597a6b3ef	no	9
Warnings:					
Information:					
48	NPL Documents	P2767US00_NOA_02_02_2011.pdf	298819 c22da61669a3c794718a7e6a0eadb98ecdd0af50	no	6
Warnings:					
Information:					
49	NPL Documents	1NPL_RelationsBetweenProperties.pdf	918789 6144c3d19f407b9e2c0a2d766cb6854f4ab2246b	no	17
Warnings:					
Information:					
50	NPL Documents	2NPL_TheoreticalAndExperimentalIllumination.pdf	401610 c44f327721571a01f5059a0c9cbe20759cf6be9b	no	8
Warnings:					
Information:					
51	NPL Documents	ISR_PCT_2006_002330.pdf	111096 fb7bfaad5310c9bd10dccecad264d583663742c1	no	3
Warnings:					
Information:					
52	NPL Documents	P2686US00_NFOA_11_25_2008.pdf	304228 828e79d324764919b5d8833fcca444f5aff85d51	no	9
Warnings:					
Information:					
53	NPL Documents	P2686US00_FOA_04_17_2009.pdf	373670 888fb6294d59a4467fd3249ebb87b74ab05472ca	no	10
Warnings:					
Information:					
54	NPL Documents	P2686US00_NFOA_07_31_2009.pdf	368358 46699bde0b94701723e5ecfa262918e425d8e1f6	no	9
Warnings:					
Information:					

55	NPL Documents	P2686US00_FOA_03_25_2010.pdf	365117 f9cbbea143ba7f87297cf21b82b5adc665245701	no	9
Warnings:					
Information:					
56	NPL Documents	P2686US00_NOA_10_25_2010.pdf	320873 57d90d69c0d68a433b75c6b34c359b01d5920ca0	no	7
Warnings:					
Information:					
57	NPL Documents	P2769US00_NOA_02_23_2011.pdf	367455 5271a2ee6316ffb59010948afcf7807e7f3868c8	no	7
Warnings:					
Information:					
58	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	30964 7dbbf849b337b64e9696c82b954ca0af39c9d095	no	2
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	42895919	

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.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
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.

<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
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.

<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
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 (07-06)
Approved for use through 1/31/2007. 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	Filing Date	☐ To be Mailed
11/909,700	09/25/2007	

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	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X $ =		OR	X $ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X $ =			X $ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $250 ($125 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED – PART II

AMENDMENT 02/28/2011	(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 ($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE ($)
Total (37 CFR 1.16(i))	* 20	Minus	** 20	= 0	X $ =		OR	X $52=	0
Independent (37 CFR 1.16(h))	* 3	Minus	***3	= 0	X $ =		OR	X $220=	0
☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
					TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	0

AMENDMENT	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)		RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
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))							OR		
					TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L 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.

Legal Instrument Examiner:
/LINDA WISE/

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.

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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	20030076669		2003-04-24	Itoh et al.	
	2	20050135118		2005-06-23	Takata	
	3	20050276074		2005-12-15	Ryu	
	4	20090295272		2009-12-03	Oshio	

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] ¡	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]

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	1							☐

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	Non-Final Office Action of US Patent Application No.12/904,219 issued on March 3, 2011.	☐

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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)	2011-03-09
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:	9620906
Application Number:	11909700
International Application Number:	
Confirmation Number:	7772
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:	P2630US00
Receipt Date:	09-MAR-2011
Filing Date:	25-SEP-2007
Time Stamp:	18:19:58
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

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	Information Disclosure Statement (IDS) Filed (SB/08)	P2630US00_IDS.pdf	1013526 86afde7bc0e3891370101e1af6abfba9db0af412	no	4

Warnings:

Information:

2	NPL Documents	P2630USC1_OA_03_03_2011.pdf	474829 b26bf65104b53c0ac73efb8ae82c7c0ead436b1d	no	13
Warnings:					
Information:					
			Total Files Size (in bytes):	1488355	

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.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
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.

<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
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.

<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
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

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

58027 7590 03/21/2011
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

EXAMINER
ALAVI, ALI

ART UNIT	PAPER NUMBER
2875	

DATE MAILED: 03/21/2011

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
11/909,700	09/25/2007	Seung Ryeol Ryu	P2630US00	7772

TITLE OF INVENTION: BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

APPLN. TYPE	SMALL ENTITY	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	NO	$1510	$300	$0	$1810	06/21/2011

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the SMALL ENTITY status shown above.

If the SMALL ENTITY is shown as YES, verify your current SMALL ENTITY status:

A. If the status is the same, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

B. If the status above is to be removed, check box 5b on Part B - Fee(s) Transmittal and pay the PUBLICATION FEE (if required) and twice the amount of the ISSUE FEE shown above, or

If the SMALL ENTITY is shown as NO:

A. Pay TOTAL FEE(S) DUE shown above, or

B. If applicant claimed SMALL ENTITY status before, or is now claiming SMALL ENTITY status, check box 5a on Part B - Fee(s) Transmittal and pay the PUBLICATION FEE (if required) and 1/2 the ISSUE FEE shown above.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and an extra copy of the form should be submitted. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980 may require payment of maintenance fees. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due.

PTOL-85 (Rev. 02/11)

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

58027 7590 03/21/2011
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
11/909,700	09/25/2007	Seung Ryeol Ryu	P2630US00	7772

TITLE OF INVENTION: BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHOR

APPLN. TYPE	SMALL ENTITY	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	NO	$1510	$300	$0	$1810	06/21/2011

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
ALAVI, ALI	2875	362-231000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list

(1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,

(2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1_____
2_____
3_____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ❑ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. The following fee(s) are submitted:

❑ Issue Fee
❑ Publication Fee (No small entity discount permitted)
❑ Advance Order - # of Copies _____

4b. Payment of Fee(s): (**Please first reapply any previously paid issue fee shown above**)

❑ A check is enclosed.
❑ Payment by credit card. Form PTO-2038 is attached.
❑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment, to Deposit Account Number _____ (enclose an extra copy of this form).

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ a. Applicant claims SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27. ❑ b. Applicant is no longer claiming SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27(g)(2).

NOTE: The Issue Fee and Publication Fee (if required) will not be accepted from anyone other than the applicant; a registered attorney or agent; or the assignee or other party in interest as shown by the records of the United States Patent and Trademark Office.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

This collection of information is required by 37 CFR 1.311. 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, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

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.

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 NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
11/909,700	09/25/2007	Seung Ryeol Ryu	P2630US00	7772

58027 7590 03/21/2011
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

EXAMINER
ALAVI, ALI

ART UNIT	PAPER NUMBER
2875	

DATE MAILED: 03/21/2011

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment to date is 528 day(s). If the issue fee is paid on the date that is three months after the mailing date of this notice and the patent issues on the Tuesday before the date that is 28 weeks (six and a half months) after the mailing date of this notice, the Patent Term Adjustment will be 528 day(s).

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

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.

Notice of Allowability	Application No.	Applicant(s)	
	11/909,700	RYU ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	ALI ALAVI	2875	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to *RCE filed on 2/28/11*.

2. ☒ The allowed claim(s) is/are *1-4,6-8,12,13,15,17 and 18*.

3. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
   a) ☒ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:
      1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
      2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
      3. ☒ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

4. ☐ A SUBSTITUTE OATH OR DECLARATION must be submitted. Note the attached EXAMINER'S AMENDMENT or NOTICE OF INFORMAL PATENT APPLICATION (PTO-152) which gives reason(s) why the oath or declaration is deficient.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   (a) ☐ including changes required by the Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948) attached
      1) ☐ hereto or 2) ☐ to Paper No./Mail Date _____.
   (b) ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Notice of Draftperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3. ☒ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 3/9/11 & 2/28/11
4. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
5. ☐ Notice of Informal Patent Application
6. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____ .
7. ☐ Examiner's Amendment/Comment
8. ☒ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
9. ☐ Other _____.

Continued Examination Under 37 CFR 1.114

A request for continued examination under 37 CFR 1.114, including the fee set forth in 37 CFR 1.17(e), was filed in this application after allowance or after an Office action under *Ex Parte Quayle*, 25 USPQ 74, 453 O.G. 213 (Comm'r Pat. 1935). Since this application is eligible for continued examination under 37 CFR 1.114, and the fee set forth in 37 CFR 1.17(e) has been timely paid, prosecution in this application has been reopened pursuant to 37 CFR 1.114. Applicant's submission filed on 2/28/11 has been entered.

Information Disclosure Statement

The information disclosure statement (IDS) submitted on 3/19/11 and 2/28/11 was filed after the mailing date of the NOA on 11/30/10. The submission is in compliance with the provisions of 37 CFR 1.97. Accordingly, the information disclosure statement is being considered by the examiner.

Applicant's amendment filed on 9/30/10 has been entered. Accordingly, claims 1, 3, 6, 7, 8, 12, 13, and 15 have been amended. Claims 5, 9-11, 14, and 16 have been canceled. Claims 17-18 are added.

Reasons for allowance

Claims 1-4, 6-8, 12-13, 15, and 17-18 are allowed.

The following is an examiner's statement of reasons for allowance: The prior art of record fails to teach or suggest in combination a light guide plate, white light emitting diodes, a diffusion plate, wherein each of the white light emitting diode having a blue LED and red phosphor and green phosphor over the blue LED, <u>wherein the red</u>

phosphor is an alkaline earth metal sulfide-based red phosphor expressed as general formula, A×-aEuaGeSz, 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 2 to 5; and a/x is set within a range of 0.0005 to 0.02.

Any comments considered necessary by applicant must be submitted no later than the payment of the issue fee and, to avoid processing delays, should preferably accompany the issue fee. Such submissions should be clearly labeled "Comments on Statement of Reasons for Allowance."

Any inquiry concerning this communication or earlier communication from the examiner should be directed to Ali Alavi whose telephone number is (571) 272-2365. The examiner can normally be reached between 7:00 A.M. to 5:30 P.M. Tuesday to Friday. If attempts to reach the examiner by phone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Sandy O'Shea can be reached at (571) 272-2378 or you may fax your inquiry to the **Central Fax at (571) 273-8300**.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free).

/Ali Alavi/

Primary Examiner, Art Unit 2875

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	11909700	RYU ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	ALI ALAVI	2875

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	05/27/2010	11/22/2010							
1	1	✓	=							
2	2	✓	=							
4	3	✓	=							
5	4	✓	=							
	5	O	-							
7	6	O	=							
3	7	O	=							
8	8	O	=							
	9	O	-							
	10	O	-							
	11	O	-							
10	12	O	=							
6	13	O	=							
	14	O	-							
11	15	O	=							
	16	O	-							
9	17		=							
12	18		=							

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	11909700	RYU ET AL.
	Examiner	**Art Unit**
	ALI ALAVI	2875

SEARCHED

Class	Subclass	Date	Examiner
362	612, 614, 615, 617-619, 231, 84	5/20/10	AA
257	88, 100	5/25/10	AA
	updated	11/16/10	AA
313	502-504	3/12/11	AA

SEARCH NOTES

Search Notes	Date	Examiner
Reviewed foriegn search report	5/25/10	AA
Searched inventor history	5/26/10	AA
Reviewed international search report	3/12/11	AA

INTERFERENCE SEARCH

Class	Subclass	Date	Examiner
All	Above PGPUB searched	11/15/10	AA
All	Above PGPUB searched	3/12/11	AA

Issue Classification

Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
11909700	RYU ET AL.
Examiner	**Art Unit**
ALI ALAVI	2875

ORIGINAL		INTERNATIONAL CLASSIFICATION										
CLASS	SUBCLASS	CLAIMED					NON-CLAIMED					
362	231	F	2	1	V	9 / 00 (2006.01.01)						

CROSS REFERENCE(S)

CLASS	SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)				
362	84	97.1			
257	98				

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
1	1	9	17												
2	2	12	18												
4	3														
5	4														
	5														
7	6														
3	7														
8	8														
	9														
	10														
	11														
10	12														
6	13														
	14														
11	15														
	16														

NONE (Assistant Examiner)	(Date)	**Total Claims Allowed:** 12
/ALI ALAVI/ Primary Examiner.Art Unit 2875 (Primary Examiner)	03/13/2011 (Date)	O.G. Print Claim(s) 1 / O.G. Print Figure 5

Receipt date: 03/09/2011
Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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	20030076669		2003-04-24	Itoh et al.	
	2	20050135118		2005-06-23	Takata	
	3	20050276074		2005-12-15	Ryu	
	4	20090295272		2009-12-03	Oshio	

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] ¡	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]

EFS Web 2.1.17

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 03/09/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	1							☐
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	Non-Final Office Action of US Patent Application No.12/904,219 issued on March 3, 2011.						☐
If you wish to add additional non-patent literature document citation information please click the Add button							Add	
EXAMINER SIGNATURE								
Examiner Signature	/Ali Alavi/ (03/10/2011)					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.

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L1	977	313/502	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:30
L2	3892	313/503	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:31
L3	9787	313/504	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:31
L4	12244	1 or 2 or 3	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:31
L5	812	4 and 257/98	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:31
L6	109	4 and phosphor same ("ca" calsium) same ("ge" geranium) same (sr or seranium)	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:35
L7	68	4 and phosphor same ("ca" calsium) same ("ge" geranium) same (sr or seranium) same "eu"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:35
L8	0	7 and @py>"20050522"	US-PGPUB; USPAT; USOCR; FPRS; EPO; JPO; DERWENT	OR	ON	2011/03/13 10:37

3/13/2011 10:38:50 AM
C:\Documents and Settings\aalavi1\My Documents\EAST\Workspaces\11909700.wsp

EAST Search History

EAST Search History (Interference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L9	72	"4" and phosphor same ("ca" calsium) same ("ge" geranium) same (sr or seranium) same "eu"	USPAT; UPAD	OR	ON	2011/03/13 10:39
L10	0	"7" and @py>"20050522"	USPAT; UPAD	OR	ON	2011/03/13 10:39

3/13/2011 10:39:50 AM
C:\Documents and Settings\aalavi1\My Documents\EAST\Workspaces\11909700.wsp

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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.	

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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] ¡	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.		☐

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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		☐

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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.		☐

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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.		☐
	30	2004-119375	JP		2004-04-15	Agilent Technologies Inc.		☐
	31	2002-156531	JP		2002-05-31	Yuka Denshi Co., Ltd. Mitsubishi Chemicals Corp.		☐
	32	2003-315796	JP		2003-11-06	Fuji Photo Film Co., Ltd.		☐
	33	2004-094031	JP		2004-03-25	Sumitomo Rubber Ind. Ltd.		☐
	34	2003-203504	JP		2003-07-18	Patent Treuhand Ges Elektr Gluehlamp MBH		☐

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	35	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 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	"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."	☐
	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	☐

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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.	☐
	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.	☐

EFS Web 2.1.17 ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 02/28/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol Ryu
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

	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.	☐

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

EXAMINER SIGNATURE

Examiner Signature	/Ali Alavi/ (03/10/2011)	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.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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	2002-060747	JP		2002-02-26	LUMILEDS LIGHTING US LLC		☐
	2	2002-531956	JP		2000-06-08	GENERAL ELECTRIC COMPANY	Corresponds to WO 00/33390	☐
	3	00/33390	WO		2000-06-08	GENERAL ELECTRIC COMPANY	Corresponds to JP 2002-531956	☐

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (Not for submission under 37 CFR 1.99)	Application Number	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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)	2011-04-15
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.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:	Docket No.: P2630US00
Seung Ryeol RYU, *et al.*	
Serial No.: 11/909,700	Group Art Unit: 2875
Confirmation No.: 7772	
Filed: September 25, 2007	Examiner: ALAVI, ALI

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

Mail Stop: Amendment
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CERTIFICATION STATEMENT PER 37 C.F.R. § 1.704(d)

Sir:

Each item of information contained in the accompanying information disclosure statement was first cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart application, and this communication was not received by any individual designated in 37 C.F.R. § 1.56(c) more than thirty days prior to the filing of the information disclosure statement.

Respectfully submitted,

/hae-chan park/

Hae-Chan Park
Reg. No. 50,114

Date: April 15, 2011

CUSTOMER NUMBER: 58027
H.C. Park & Associates, PLC
8500 Leesburg Pike
Suite 7500
Vienna, VA 22182
Tel: 703-288-5105
Fax: 703-288-5139
HCP/BCR/es

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060747
(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl. C09K 11/08
C09K 11/56
H01L 33/00

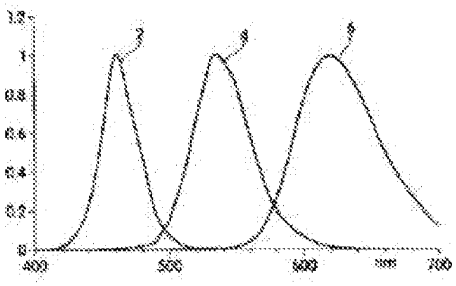
(21)Application number : 2000-335228
(22)Date of filing : 27.09.2000

(71)Applicant : LUMILEDS LIGHTING US LLC
(72)Inventor : MUELLER GERD O
MUELLER-MACH REGINA B
LOWERY CHRISTOPHER H

(30)Priority
Priority number : 1999 405947 Priority date : 27.09.1999 Priority country : US

(54) TRI-COLOR WHITE LIGHT LED LAMP

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a tri-color white light LED lamp comprising a mixture of two phosphors and a light emitting diode(LED) for an excitation energy source.
SOLUTION: This tri-color white light LED lamp emitting white light comprises, in particular, a mixture of two phosphors each having a host sulfide material capable of absorbing the radiation emitted from an LED, particularly a blue LED; specifically, a mixture of three light sources for the light to be emitted from each of two phosphors and the light to be emitted from an LED but not absorbed; wherein the phosphor, because of being adaptable to the radiation emitted from the LED, can include a dopant same as a rare earth ion; the power fraction for each of the sources can be changed so as to achieve favorable color rendering. Furthermore, this tri-color white light LED lamp comprises an alternative means to a green LED containing a single green phosphor capable of absorbing the radiation from a blue LED, and the device thus obtained gives green light valuable in high absorption efficiency and high luminance, etc.



(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2002－60747
（P2002－60747A）
(43)公開日　平成14年２月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ	テーマコード(参考)
Ｃ０９Ｋ　11/08		Ｃ０９Ｋ　11/08	Ｊ　４Ｈ００１
11/56	ＣＰＣ	11/56	ＣＰＣ　５Ｆ０４１
Ｈ０１Ｌ　33/00		Ｈ０１Ｌ　33/00	Ｎ

審査請求　未請求　請求項の数29　ＯＬ　外国語出願　（全 25 頁）

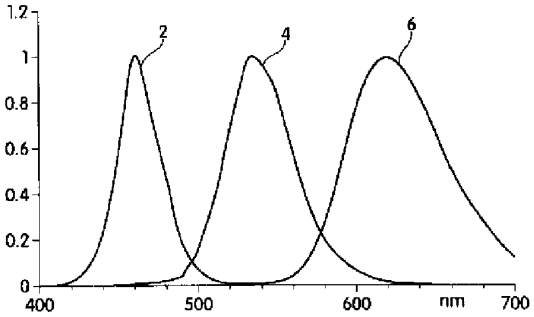
(21)出願番号　特願2000－335228(P2000－335228)
(22)出願日　平成12年９月27日(2000.9.27)
(31)優先権主張番号　０９／４０５９４７
(32)優先日　平成11年９月27日(1999.9.27)
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）

(71)出願人　500507009
ルミレッズ　ライティング　ユーエス　リミテッドライアビリティ　カンパニー
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　95131　サン　ホセ　ウェスト　トリンブル　ロード　370
(72)発明者　ゲルト　オー　ミューラー
アメリカ合衆国　カリフォルニア州　95132　サン　ホセ　スウェイガート　ロード　3491
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔　（外９名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　３色型白色光ＬＥＤランプ

(57)【要約】
【課題】　本発明は３色型ランプに関する。ランプは、２つの蛍光体の混合物と、励起エネルギ源としての発光ダイオードとを含む。
【解決手段】　本発明は、白色光を発生する３色型ランプに関する。特に本発明は、発光ダイオード、特に青色ＬＥＤにより放出される放射線を吸収できるホスト硫化物材料を持つような２つの蛍光体を含む蛍光体混合物に関する。この構成は、２つの蛍光体から放射される光およびＬＥＤから放射される吸収されない光の３つの光源の混合を準備する。蛍光体は、ＬＥＤからの放出放射線に関して蛍光体の適合を可能にするために、希土類イオンなどの同じドーパントを包含することができる。各々の光源のパワー比率は、良好な演色が達成されるように変えることができる。本発明はまた、青色光ＬＥＤからの放射線を吸収する単一の緑色蛍光体を含む緑色光ＬＥＤの代替手段に関する。得られた装置は、高い吸収効率および高い発光等価値を持つ緑色光をもたらす。



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】　各々がホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを含み、且つ、１つの共通な発光ダイオードによって励起可能であるような、第１の蛍光体と第２の蛍光体との混合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項２】　前記ドーパントは、Eu^{2+} およびCe^{3+} から成るグループより選択されることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

【請求項３】　前記ドーパントは、前記第１および第２の蛍光体において同じであることを特徴とする請求項２に記載の組成物。

【請求項４】　前記ドーパントはEu^{2+} であることを特徴とする請求項３に記載の組成物。

【請求項５】　前記ドーパントはCe^{3+} であることを特徴とする請求項３に記載の組成物。

【請求項６】　前記硫化物は、ＣａＳ、ＳｒＳ、及び、チオ没食子酸塩からなるグループから選択されることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

【請求項７】　前記チオ没食子酸塩は$SrGa_2S_4$であることを特徴とする請求項６に記載の組成物。

【請求項８】　前記第１の蛍光体は緑色蛍光体であり、且つ、前記第２の蛍光体は赤色蛍光体であることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

【請求項９】　前記第１の蛍光体は$SrGa_2S_4$：Ｅｕであることを特徴とする請求項８に記載の組成物。

【請求項１０】　前記第２の蛍光体は、ＳｒＳ：ＥｕおよびＣａＳ：Ｅｕから成るグループから選択されることを特徴とする請求項８に記載の組成物。

【請求項１１】　前記ドーパントは、約０．１モル％から約８モル％までの濃度で存在することを特徴とする請求項３に記載の組成物。

【請求項１２】　前記第１の蛍光体はホスト材料$SrGa_2S_4$を含み、且つ、前記ドーパントは、約２モル％から約４モル％までの濃度で存在することを特徴とする請求項１１に記載の組成物。

【請求項１３】　前記第２の蛍光体はホスト材料ＳｒＳを含み、且つ、前記ドーパントは、約０．３モル％から約０．８モル％までの濃度で存在することを特徴とする請求項１２に記載の組成物。

【請求項１４】　前記共通の発光ダイオードは青色光発光ダイオードであることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

【請求項１５】　各々の蛍光体は、約４５０ナノメートルから約４８０ナノメートルまでの波長の放射線により励起可能であることを特徴とする請求項１４に記載の組成物。

【請求項１６】　前記組成物は微粒子であることを特徴とする請求項１に記載の組成物。

【請求項１７】　請求項１に記載の蛍光体を含むことを特徴とするランプ。

2

【請求項１８】　各々がホスト材料と希土類ドーパントとを含み、第１の蛍光体は発光ダイオードにより励起可能であり、且つ、第２の蛍光体は第１の蛍光体の放射により励起可能であるような、第１の蛍光体と第２の蛍光体との混合物を含むことを特徴とする組成物。

【請求項１９】　各々の蛍光体は、青色光発光ダイオードにより励起可能であることを特徴とする請求項１８に記載の組成物。

【請求項２０】　前記第１の蛍光体は緑色蛍光体であり、且つ、前記第２の蛍光体は赤色蛍光体であることを特徴とする請求項１９に記載の組成物。

【請求項２１】　光の模様を放射する発光ダイオードと、各々がホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを持つような第１の蛍光体および第２の蛍光体の混合物を含み、前記光の模様内に置かれる組成物とを含むことを特徴とする装置。

【請求項２２】　前記発光ダイオードは、約４５０ナノメートルから約４８０ナノメートルまでの波長の放射を持つことを特徴とする請求項２１に記載の装置。

【請求項２３】　前記装置はランプであることを特徴とする請求項２２に記載の装置。

【請求項２４】　前記ランプは白色光ランプであることを特徴とする請求項２３に記載の装置。

【請求項２５】　前記ランプは、約２７００Ｋから約８０００Ｋまでの色温度において、少なくとも約７０の演色評価数Ｒａを持つ放射線を放出可能であることを特徴とする請求項２４に記載の装置。

【請求項２６】　前記ランプは、約２７００Ｋから約８０００Ｋまでの色温度において、少なくとも約８０の演色評価数Ｒａを持つ放射線を放出可能であることを特徴とする請求項２４に記載の装置。

【請求項２７】　前記ランプは、約２７００Ｋから約８０００Ｋまでの色温度において、少なくとも約９０の演色評価数Ｒａを持つ放射線を放出可能であることを特徴とする請求項２４に記載の装置。

【請求項２８】　緑色蛍光体と、前記蛍光体に励起放射線を準備するための青色光発光ダイオードとを含むことを特徴とする装置。

【請求項２９】　前記緑色蛍光体は$SrGa_2S_4$であることを特徴とする請求項２８に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は３色型ランプに関する。ランプは、２つの蛍光体の混合物と、励起エネルギ源としての発光ダイオードとを含む。特にランプは、白色光の生成のために青色ＬＥＤと、赤色および緑色蛍光体の混合物とを利用する。

【０００２】

【従来の技術】特に白色光を生成する発光装置の効率および色質を改善する、新しい蛍光体組成物を生みだす必

要性は依然として続いている。蛍光体は、励起エネルギ（通常は放射エネルギ）を吸収してある期間蓄積できる、ルミネッセント材料である。この蓄積されたエネルギは、最初の励起エネルギとは異なるエネルギの放射線として放射される。例えば「下方変換」は、放出放射線が最初の励起放射線よりも低い量子エネルギを持つ状態を意味する。従って、エネルギの波長は実際上増加し、この増加は、「ストークス・シフト」と呼ばれている。「上方変換」は、放出放射線が励起放射線よりも高い量子エネルギを持つ状態を意味するものである（「反ストークス・シフト」）。

【０００３】蛍光体ベースの装置の効率および色質の改善は、絶えず進展されている。「効率」は、最初に励起エネルギとして準備された光子の数に対する放射された光子の割合に関係する。エネルギの少なくとも一部が非放射の過程によって消費される時は、非効率的な変換をもたらす。色「質」は、多くの異なった評価システムにより測定できる。「色度」は、色を色相および彩度により定義するものである。「ＣＩＥ」は、国際照明委員会により開発された色度座標系である。ＣＩＥ色度座標は、「１９３１ＣＩＥ」色空間の色を定める座標である。これらの座標は、ｘ、ｙ、ｚで定められ、３つの標準原色、Ｘ、Ｙ、Ｚ（三刺激値）、の三刺激値合計に対する比率である。ＣＩＥグラフは、各刺激値のそれらの合計に対する比率ｘ、ｙ、及び、ｚのプロットを含む。この還元座標ｘ、ｙ、ｚの合計が１となる場合には、一般に２次元ＣＩＥ（ｘ，ｙ）プロットが用いられる。

【０００４】白色様の色は、「相関色温度」（ＣＣＴ）により記述することができる。例えば、金属が加熱される場合、最初に赤色で輝く光の放射をもたらす。金属がより高温に熱せられるのにつれ、放射光はより高い量子エネルギに移行し、赤みを帯びた光から白色光に移り最後は青みを帯びた白色光となる。黒体放射体として知られる標準物体に対するこれらの色の変化を測定するシステムが開発されている。黒体放射体は、温度に依存して白色様の放射線を放出する。次にこの白色様放射線の色は、ＣＩＥ色度グラフで説明することができる。従って、評価すべき光源の相関色温度は、黒体放射体が光源の色度に最も類似した色度を生成するような温度である。色温度およびＣＣＴは、ケルビン度で表わされる。

【０００５】「演色評価数」（ＣＲＩ）は視覚実験で得られる。評価される光源の相関色温度が測定され、次に、８つの標準色試料が最初に光源で照らされて更に同じ色温度を持つ黒体からの光で照らされる。もし標準色試料の色が変わらなければ光源は、理論的には完全な、特別ＣＲＩ値である１００を持つ。一般演色評価数は「Ｒａ」で表され、８つの全標準色試料のＣＲＩの平均値である。古い白色ランプは、広い波長範囲に亘る光の放射を含んでいた。その後、各々の放射が比較的狭い波長範囲を持つ、２つまたは３つの異なる光の色を混合することにより白色様の色が模擬できることが見出された。個々の赤色、緑色、及び、青色光の光源の放射特性（放射エネルギおよび放射強度）が個々に調整できることにより、これらのランプは、その白色を操作する更なる制御を与えた。すなわちこの方法は、改善された演色特性を達成する可能性を準備した。

【０００６】２色型ランプの例は、1つの蛍光体と1つの励起光源とを含む。蛍光体により放射された光は、励起光源からの吸収されない光と結合して白色様の光を生成する。蛍光ランプの更なる改善には３つの異なる色の光の使用（すなわち３色型ランプ）が含まれ、より高い効率の白色光が得られている。３色型ランプの一実施例は、青色、赤色、及び、緑色光を放出する蛍光体に関わる。他の以前の３色型ランプは、２つの蛍光体（緑色および赤色蛍光体）からの光と水銀プラズマ励起供給源からの吸収されない光との結合を含んでいた。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】水銀プラズマ励起供給源を必要とする以前の３色型ランプは、しかしながら、（１）活発なイオンのガス状放電をもたらす可能性のある高電圧の必要性、（２）高エネルギ紫外線量子の放射、及び、（３）相応する寿命の短かさなど、多くの不利な点を持っている。従ってこれらの欠点のない装置への必要性が継続して存在する。最後に、特に３色型白色ランプにおける、改善された効率、演色性（例えば高い演色評価数として測定されるような）、及び、輝度（明暗度）を含む、改善された特性を準備する蛍光体組成物、及び、それらの組成物の混合物を発見するための継続する挑戦が残っている。

【０００８】

【課題を解決するための手段】本発明の１つの態様は、第１の蛍光体と第２の蛍光体との混合物を含む組成物を提供する。各蛍光体は、ホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを含み、そして各蛍光体は、共通の発光ダイオードによる励起が可能である。本発明の別の態様は、第１の蛍光体と第２の蛍光体との混合物を含む組成物を提供する。各蛍光体は、ホスト材料と希土類ドーパントとを含む。第１の蛍光体は、発光ダイオードによる励起が可能であり、第２の蛍光体は、第１の蛍光体の放射光による励起が可能である。

【０００９】本発明の別の態様は、光の模様を放射する発光ダイオードを含む装置を準備する。装置は、第１の蛍光体および第２の蛍光体の混合物を持つ組成物を更に含む。各蛍光体は、ホスト硫化物材料と希土類ドーパントとを含み、そして組成物は、光の模様の中に配置される。本発明の別の態様は、緑色蛍光体と、蛍光体に励起放射線を準備する青色発光ダイオードとを含む装置を準備する。

【００１０】本発明の他の利点、斬新な形態、及び、対象は、以下の概略的で正確な縮尺にはよらない図面を参

照しながら、本発明の詳細な記載を検討することにより明らかになろう。図において、種々の図中の同一か、ほぼ同一な部品の各々は、１つの番号で示してある。明快にするために、当業者が本発明を理解するために説明が不要の場合には、各々の図に全ての部品は示されず、また、本発明の各々の実施形態においても、全ての部品は示されていない。

【００１１】

【発明の実施の形態】本発明は、共通の発光ダイオード（ＬＥＤ）で励起可能な特定の赤色および緑色蛍光体を利用する３色型ランプが、以前の蛍光ランプを超える高い効率と優れた演色性で白色を達成できるという発見に部分的に関する。本発明の１つの態様は、第１の蛍光体および第２の蛍光体の混合物を含む組成物を準備し、各組成物は、共通の発光ダイオードにより励起可能である。すなわち１つだけの発光ダイオードが両方の蛍光体の励起に用いられ、各蛍光体が別々のエネルギ源を要するものとは対比的である。

【００１２】本発明の１つの有利な形態は、励起源としてＬＥＤを用いることを必要とする。ＬＥＤはドープされた半導体領域の間にｐ－ｎ接合を持つ。電流を与えると、電子と正孔とがｐ－ｎ接合を越えるのに充分なエネルギが存在することができ、電子と正孔とが再結合して放射線が放出される。他の励起エネルギ源よりもＬＥＤの有利な点は、小型であること、少ない電力消費、長寿命、及び、放出される熱エネルギが少量であることが含まれる。加えて、ＬＥＤは寸法が小さいので装置を小型化できる。

【００１３】１つの実施形態においては、共通ＬＥＤは青色ＬＥＤである。励起放射光に青色光を用いることは、他の励起エネルギ源よりも、可視光への変換効率が高い点で特に有利である。１つの実施形態では、各蛍光体は、約４５０ナノメートルから約４８０ナノメートルの波長の放射線を放出する１つの共通のＬＥＤにより励起可能である。４５０ナノメートルより短波長の励起エネルギでは演色性が低くなり得ることが分かっており、これに対し４８０ナノメートルより長波長の励起エネルギでは蛍光体による吸収が減少する。上述のエネルギ範囲の放射線を放出する青色ＬＥＤの一例は、（Ｉｎ，Ｇａ）Ｎダイオードである。

【００１４】青色の光源は、青色光により励起される赤色および緑色蛍光体に対する電力効率が増加するという、紫外線励起供給源を超える固有の有利さを準備することができる。本発明の蛍光体材料は、従来の装置の蛍光体よりも一般にストークス・シフトが低い。例えば、ある種の３色型の従来の蛍光ランプは、約４．９電子ボルトに中心を持つ紫外線放射を準備する水銀プラズマを組み込んでいる。この紫外線光は、青色、赤色、及び、緑色蛍光体を励起し、得られた放射線スペクトルは各々約２．８電子ボルト（吸収されない光）、２．３電子ボルト（緑色）、及び、２．０電子ボルト（赤色）のエネルギで最大強度を示す。この状況には顕著なストークス・シフトが明白に含まれている。しかし電力効率は、励起の量子エネルギと放射される量子との差である量子欠損でその限界を押さえられている。上述の例では、緑色光の電力効率は平均して、（４．９電子ボルト－２．３電子ボルト）／４．９電子ボルト＝５３％である。これに対し、約２．７電子ボルト（約４６０ナノメートル）の放射線を持つ青色ＬＥＤにより励起される緑色（２．３電子ボルト）および赤色（２．０電子ボルト）蛍光体は、小さいストークス・シフトと量子欠損とを示し、従って電力効率はより高い。

【００１５】蛍光体は、ホスト材料およびドーパント・イオンを含む。一般にホスト材料は、無機イオン格子構造（「ホスト格子」）を持ち、この構造内でドーパント・イオンは格子イオンと置換する。ドーパントは、励起放射線を吸収して光を放射できる。理想的なドーパントは、励起放射線を強く吸収し、このエネルギを効率よく放出放射線に変換する。１つの実施形態では、ドーパントは希土類イオンである。希土類イオンは、４ｆ－４ｆ遷移、すなわちｆ軌道エネルギ準位を含む電子遷移を経由して放射線を吸収および放出する。ｆ－ｆ遷移は量子力学的には禁じられ、結果として弱い放出強度となるが、Eu^{2+} あるいは Ce^{3+} のようなある種の希土類イオンは、許された４ｆ－５ｄｆ遷移を通じて（ｄ軌道／ｆ軌道の混合を介して）放射線を強く吸収し、その結果高い放射強度を生み出すことが知られている。

【００１６】ある種のドーパントの放射は、そのドーパント・イオンが存在するホスト格子に依存してエネルギをシフトできる。すなわち本発明のこの態様は、ある種の希土類ドーパントが適切なホスト材料に組み込まれた場合に効率よく青色光を可視光に変換するという発見に部分的に基づいている。１つの実施形態において、第１および第２の蛍光体は、ホスト硫化物材料、すなわち硫化物イオンを持つ格子、を含む。好ましいホスト硫化物材料には、ＣａＳおよびＳｒＳ、そして $SrGa_2S_4$ のようなチオ没食子酸塩が含まれる。

【００１７】本発明の別の有利な態様は、２つの異なるエネルギ範囲（例えば赤色および緑色）で光を放射するために、１つの比較的狭い線幅の共通青色エネルギ源により励起可能な蛍光体混合物を準備することである。適切な蛍光体を準備する方法がここに開示される。１つの実施形態では、第１および第２の蛍光体内のドーパントは同じものである。これら２つの蛍光体の赤色および緑色放射は、適切なホスト材料の選定によって調節できる。１つの実施形態では、緑色蛍光体は $SrGa_2S_4$：Ｅｕである。別の実施形態では、赤色蛍光体は、ＳｒＳ：ＥｕおよびＣａＳ：Ｅｕから成るグループから選ばれる。

【００１８】図１は、１つの共通の（Ｉｎ，Ｇａ）Ｎ

ＬＥＤにより４６０ナノメートルで励起することのできるような同じドーパントを持つ２つの異なる蛍光体からの放射スペクトルの重ね合わせである。蛍光体は、カプセル内の混合物として準備される。スペクトルは、１の強度に正規化してある。スペクトル２は、約４６０ナノメートルで最大強度である青色ＬＥＤの放射、スペクトル４は、約５２０ナノメートルで最大強度である緑色蛍光体材料、$SrGa_2S_4$：Ｅｕからの放射、そして、スペクトル６は、約６２０ナノメートルで最大強度である赤色蛍光体材料ＳｒＳ：Ｅｕからの放射に相当する。

【００１９】代わりに、第１および第２の蛍光体は、異なるドーパントを持つこともできる。また、同じホスト材料を用いることもでき、あるいは第１および第２の蛍光体が異なるホスト材料を持ってもよい。当業者は、約４５０ナノメートルおよび約４８０ナノメートルの間の放射線で励起される蛍光体を選び、それらが赤色光または緑色光を放射するかどうかを観察することにより、可能性のある蛍光体の候補を選別できる。１つの実施形態においては、ホスト格子内にあるドーパントの量は約０．１モル％から約８モル％である。ドーパントの好ましい量は、ホスト格子の型に左右される。例えば、$SrGa_2S_4$内のドーパント濃度は、約２モル％から約４モル％が好ましく、これに対し、ＳｒＳ内のドーパント濃度は、約０．３モル％から約０．８モル％が好ましい。

【００２０】本発明はまた、別の３色型システムにも関し、そのシステムでは第１の蛍光体はＬＥＤで励起され、第１の蛍光体の放射が第２の蛍光体を励起することが可能である。すなわち、本発明の別の態様は、第１の蛍光体と第２の蛍光体との混合物を準備し、各蛍光体は、ホスト材料と希土類ドーパントとを含む。第１の蛍光体は、発光ダイオードで励起され、そして第２の蛍光体は、第１の蛍光体の放射によって励起されることが可能である。１つの実施形態では、ＬＥＤは青色光ＬＥＤである。第１の蛍光体は、赤色蛍光体（第２の蛍光体）を励起できる放射を持つような緑色光ＬＥＤであり得る。この形態は、ＬＥＤで励起可能な蛍光体が１つのみである場合に、ただ１つのＬＥＤの使用を可能にする。

【００２１】本発明の別の態様は、以上に記載したような蛍光体混合物と発光ダイオードとを含む装置を準備する。ＬＥＤは局所的な光の模様を放射し、その模様は、光の体積または面積の何れかを画定する。第１の蛍光体および第２の蛍光体の混合物を含む組成物は、光の模様に配置される。各蛍光体は、前述の組成物および濃度を持つような、ホスト硫化物材料および希土類ドーパントを含む。この配置は、ＬＥＤから放射された光が、（１）組成物に吸収され、（２）良好な均一性を持つ演色が達成されるように蛍光体混合物から放射される光と効果的に混合することを可能にする。この配置は、種々の光源の好ましくない「デミキシング」を排除する。デミキシングは、放射線の分離された一部がＬＥＤと蛍光体混合物のために装置から放射されたときに発生するので、従って、光の異なる成分の混合が最小である。

【００２２】１つの実施形態においては、この装置はランプである。１つの実施形態において、ランプは白色光を放射する。この実施形態において、第１の蛍光体は緑色蛍光体であり、第２の蛍光体は赤色蛍光体であって、緑色光と赤色光とをＬＥＤにより準備されて吸収されない青色光と効果的に混合して白色光が達成される。１つの実施形態において、蛍光体混合物を包含するランプは、ヒューレット・パッカードの５ミリメートルのＬＥＤランプ設計を含む。本発明の白色光ランプは、いかなる従来の白色光ランプよりも、演色特性においてはるかに優れているという点で特に有利である。１つの実施形態において、このランプは、約２７００Ｋから約８０００Ｋの色温度によって、演色評価数Ｒａが少なくとも約６０の放射線を放出できるが、好ましくはＲａは少なくとも約７０であり、より好ましくはＲａは少なくとも約８０であり、更にもっと好ましくはＲａは少なくとも約９０である。好ましい実施形態において、このランプは、６０００Ｋより低いＣＣＴ値に対して、７０より大きいＲａであるＣＲＩを発生する。

【００２３】図２に、４６０ナノメートルの青色（Ｉｎ，Ｇａ）Ｎ　ＬＥＤによって励起された$SrGa_2S_4$：ＥｕおよびＳｒＳ：Ｅｕ蛍光体の混合物を含む３色型ランプの放射スペクトルの模擬実験が示されている。放射強度つまり放射輝度は、縦軸に示されている。このシステムは、広範囲な色温度に亘って優れた演色特性を示す。スペクトル１０（３０００Ｋ）、スペクトル１２（３８００Ｋ）、及び、スペクトル１４（４４００Ｋ）の各々は、Ｒａの９４に相当し、スペクトル１６（４９００Ｋ）は、Ｒａの９２に相当する。白色光ＬＥＤについて、９０を超えるＲａ値は従来見られなかったものである。これらの目標とする模擬スペクトルにできるだけ合致するように、蛍光体の各々の量を混合し、且つ、青色光ＬＥＤでこれらの蛍光体を照射することは、本発明の特徴である。

【００２４】装置の各光源の光学的性質を変化させることにより、個々の適用に応じた目標とする性質を持つように設計することができる。例えば、ある装置は高い輝度で光を発生するように要求される一方、演色性は適度な程度のみでよく、他の適用では、効率を犠牲にしても、高い演色性が要求される可能性がある。代わりに演色性は、高効率のために犠牲となり得る。例えば、効率の５０％の増加は、Ｒａを約６０に減少することによって達成し得る。このような特性は、各光源の相対的なパワー比率を変更することにより変動させることができる。「パワー比率」は、最終的な光の色を得るための各々の光源からの光の比率である。パワー比率は、例えば、装置内にある蛍光体材料の相対量の変更、ドーパント濃度の変化、又は、ホスト格子やドーパントの変更に

よって変動させることができる。最適演色特性が達成される限り、蛍光体混合物が２つより多い蛍光体を含み得ることは理解される。

【００２５】１つの実施形態において、装置は、蛍光体組成物をカプセル封じするためにポリマーを更に含む。この実施形態において、カプセル内の蛍光体混合物は、高い安定特性を示す必要がある。ポリマーは、好ましくは光のかなりの散乱を防ぐために透光性を持つ。１つの実施形態において、ポリマーは、エポキシおよびシリコーンから成るグループから選ばれる。５ミリメートルＬＥＤランプを作るための様々なポリマーは、ＬＥＤ産業において知られている。カプセル封じは、蛍光体混合物をポリマー前駆体である液体に添加することによって行われる。例えば、蛍光体混合物は粉末であり得る。蛍光体粒子をポリマー前駆体液体内に導入することによりスラリー（すなわち、粒子のサスペンション）の形成がもたらされる。重合すると蛍光体混合物は、カプセル封じでしっかりと固定される。１つの実施形態によれば、組成物とＬＥＤとの両方がポリマーにカプセル封じされる。

【００２６】蛍光体の粒子寸法（蛍光体粒子の平均直径）の役割は完全には理解されてはいないが、特定な粒子寸法によって重量比は変化する。粒子寸法は、好ましくは約１５ミクロン未満であり、より好ましくは約１２ミクロン未満であるが、これは蛍光体を配置する装置の目詰まりを避けるためである。１つの実施形態において、蛍光体の各々の型の粒子寸法は変動する。ある特定の実施形態では、$SrGa_2S_4$：Ｅｕの粒子寸法は、約１０ミクロン未満であり、ＳｒＳ：Ｅｕの粒子寸法は、約１２ミクロン未満である。しかし他の装置は、より大きい粒子寸法によって準備され得る。

【００２７】ＬＥＤから放射されて吸収されない光も演色性に寄与しているが、吸収されない光は、時に、蛍光体から放出される光と混合しないで逃げることがあり、装置の全体の効率を低下させる。従って１つの実施形態においては、ＬＥＤと組成物とは、反射カップ内に配置される。反射カップは、反射材料で準備された如何なる凹部、つまり陥凹状のものであればよい。ＬＥＤと蛍光体粒子とを反射カップ内に配置することにより、吸収されず且つ混合されないＬＥＤからの放射光は、反射されて蛍光体粒子に戻り結局吸収されるか、又は、反射されて蛍光体から放出された光と混合する。

【００２８】図３は、本発明の装置の概略図を示す。ランプ２０はＬＥＤ２２を含む。ＬＥＤ２２は、反射カップ２８内に配置される。ＬＥＤ２２は、ライン２６に示される模様内に光を放射する。蛍光体混合物２４は、模様２６内に配置される。ＬＥＤ２２により放射された吸収されない光のあるものは、反射カップ２８の壁から反射し蛍光体混合物２４に戻ることがわかる。この実施例では、もし光が最初の光の模様によって以前覆われなかった空間内に反射されたら（例えば放物面反射体の場合）、反射カップ２８は、光模様２６を修正することができる。当業者は、混合物２４へ戻る光の反射を最適化する如何なる形状の反射カップ２８をも準備でき、また、効率的な変換のための光模様を準備するためにＬＥＤ２２の位置決めを最適化できる、ということは理解される。例えば、反射カップ２８の壁を放物面とすることができる。

【００２９】本発明の別の態様は、緑色光ＬＥＤに対する代替設計を準備する。緑色光ＬＥＤは、やっと最近になって開発されたものであるが、現在の緑色光ＬＥＤは、青色光ＬＥＤより非効率なことで有名である。それに加えて、緑色光ＬＥＤからの放出された放射線は、温度上昇に従って波長シフトを示し、これは好ましくない特性である。従って本発明のこの態様は、緑色蛍光体と、この蛍光体に励起放射線を準備する青色光発光ダイオードとを含む装置を準備する。下方変換を利用することにより、青色光は、緑色蛍光体によって緑色光に変換できる。この装置は、緑色光ＬＥＤに匹敵し、更に、青色光ＬＥＤと同様な効率を準備し、温度上昇に伴う放射エネルギのシフトを最小化するなど、緑色光ＬＥＤの欠点を取り除く。１つの実施形態において、緑色蛍光体は$SrGa_2S_4$：Ｅｕである。この蛍光体を用い、最大波長約５３５ナノメートルで、約５７５ルーメン毎ワットの高い発光等価値が達成され、この値は、如何なる他の緑色光ＬＥＤまたはこれに代わるものよりはるかに優れている。励起放射線に対する吸収性が高いことは、効率、及び／又は、色の彩度を損なう青色光ＬＥＤの放射線のかなりの量を除去するために好ましい。本発明の上記および他の実施形態の機能や利点は、以下の実施例でさらに完全に理解されるであろう。下記の実施例は、本発明の利点の説明を意図したものであり、本発明の全範囲を例示したものではない。

【００３０】（実施例１：$SrGa_2S_4$：ＥｕおよびＳｒＳ：Ｅｕ蛍光体混合体の準備）$SrGa_2S_4$：Ｅｕは，Ｐ．ベナルール他，雑誌「合金と化合物」２２７（１９９８）、７０９、及び、その中に引用されている参照文献の方法により製作された。２つの蛍光体の粉末は、３色の目標とするパワー比率に相当する秤量された量で、液体ポリマー前駆体内で攪拌される。好ましいポリマー前駆体は、５ミリメートルＬＥＤランプ用の標準前駆体「ハイゾルＳＴ」である。

【００３１】（実施例２：パワー比率の調節）この実施例は、目標とする異なる相関色温度でのパワー比率を調節する方法を説明し、それらのパワー比率を表１に列記する。（Ｉｎ，Ｇａ）Ｎ　ＬＥＤ、緑色光（$SrGa_2S_4$：Ｅｕ）、及び、赤色光（ＳｒＳ：Ｅｕ）を放射する蛍光体の既知または測定されたスペクトルから始めて、最適のＣＣＴ／ＣＲＩ値をもたらすような目標とするスペクトルを得るために、各々の色の各パワー比率に

ついて第１近似が求められる。これは一般に、２つの蛍光体の各重量の最良の推定を実行することにより達成される。次に混合物が準備され、ＬＥＤで照射される。この実施例において放射線の波長は、４６０ナノメートルである。試行スペクトルが次に得られる。もし第１の試行スペクトルが目標とするスペクトルのＣＣＴ／ＣＲＩ値を達成できなかったら、適切な蛍光体の少量を加えることができ、新しい試行スペクトルが得られる。目標とするスペクトルに近く合致する試行スペクトルが得られるまで、この段階が繰り返される。

【００３２】表１は、３成分：ＬＥＤ、$SrGa_2S_4$：Ｅｕ、及び、ＳｒＳ：Ｅｕのスペクトルを、パワー比率に相当する各々の係数と共に加算して作られる。そして＊＊合成スペクトルが得られる。合成スペクトルは、ＣＩＥの推奨するＣＣＴおよびＣＲＩ値を計算するソフトウェア（例えば、ＣＩＥ　１３．３－１９９５）を用いて評価される。この手順により、目標とするＣＣＴ／ＣＲＩは、目標とするスペクトルに変換される。もしＣＣＴおよびＲａが、許容範囲内で期待値と一致しない場合は、第２の繰り返しがパワー比率を系統的な方法で修正するために実行される。その後の繰り返しは、数値最適化によって達成でき、例えばシンプレックスまたはバリアブル・メトリック法は、この手順を自動化するのに用いることができる。表１は、実施例１の蛍光体混合物に対する例示的パワー比率を示す。

【００３３】

表１

色温度（Ｋ）	$SrGa_2S_4$：Ｅｕ（緑）	ＳｒＳ：Ｅｕ（赤）	ＬＥＤ（青）
２７００	２８	６１	１１
３０００	３２	５５	１３
４０００	３４	４５	２１
５０００	３５	３９	２６
６４００	３７	３１	３２
８０００	３４	２９	３７

結果として得られた放射光の発光等価は、約３１０（±４）ルーメン毎ワットである。

【００３４】（実施例３：５ミリメートルＬＥＤランプ）ここでは、本発明のランプの実施例が説明される。７．６重量％の$SrGa_2S_4$：Ｅｕおよび１０．４重量％のＳｒＳ：Ｅｕの蛍光体混合物を含むハイゾルＳＴスラリーは、ヒューレット・パッカードの５ミリメートルランプ設計の反射カップに置かれた。$SrGa_2S_4$：Ｅｕの平均粒径は、約９ミクロンであり、ＳｒＳ：Ｅｕの平均粒径は、約１１．５ミクロンであった。４６０ナノメートルの励起放射線を持つ青色光（Ｉｎ，Ｇａ）ＮＬＥＤを用いて、４０００ＫのＣＣＴ、及び、９１のＣＲＩが達成された。

【００３５】当業者は、ここで用いられた全てのパラメータは例として示されたのであり、実際のパラメータは、本発明の方法や装置が用いられる特定の適用例に左右されることをすぐに理解するであろう。従って、前述の実施形態は単に例示的であって、本発明は、別記請求項およびその同等事項の範囲において、ここで特に説明されたもの以外によっても実施できることが理解される。

【図面の簡単な説明】

【図１】青色光ＬＥＤにより４６０ナノメートルで励起された$SrGa_2S_4$：ＥｕおよびＳｒＳ：Ｅｕの、正規化されたスペクトルの重ね合わせを示す図である。

【図２】青色光ＬＥＤにより４６０ナノメートルで、且つ、異なる色温度で励起された$SrGa_2S_4$：ＥｕおよびＳｒＳ：Ｅｕの混合物の模擬スペクトルを示す図である。

【図３】ＬＥＤによる放射光の光路に配置された２つの蛍光体の混合物を含む３色型ランプの概略図である。

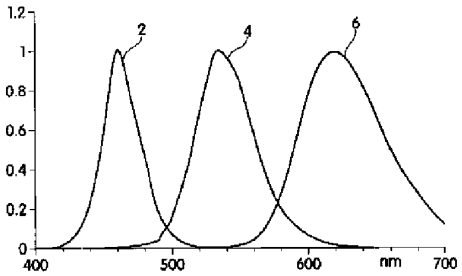
【符号の説明】

２　青色光ＬＥＤからの放射スペクトル

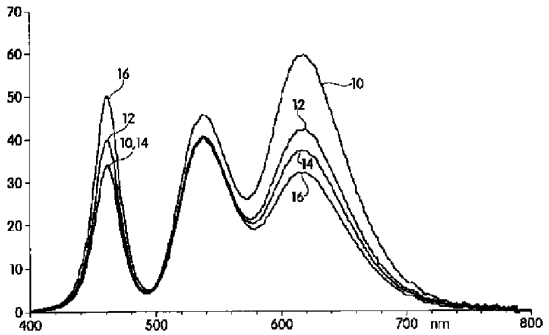
４　緑色蛍光体材料$SrGa_2S_4$：Ｅｕからの放射スペクトル

６　赤色蛍光体材料ＳｒＳ：Ｅｕからの放射スペクトル

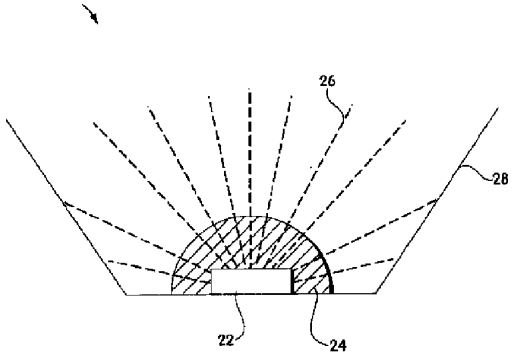
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　レギーナ　ベー　ミューラー　マッハ
アメリカ合衆国　カリフォルニア州
95132　サン　ホセ　スウェイガート　ロード　3491

(72)発明者　クリストファー　エイチ　ロワーリー
アメリカ合衆国　カリフォルニア州
94539　フリーモント　ラ　ピュリッシマ　ウェイ　40570

Ｆターム(参考)　4H001 CA07 CC14 XA16 XA31 XA38 YA58 YA63
5F041 AA11 CA34 CA40 DA26 EE25

【外国語明細書】

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 $SrGa_2S_4$.

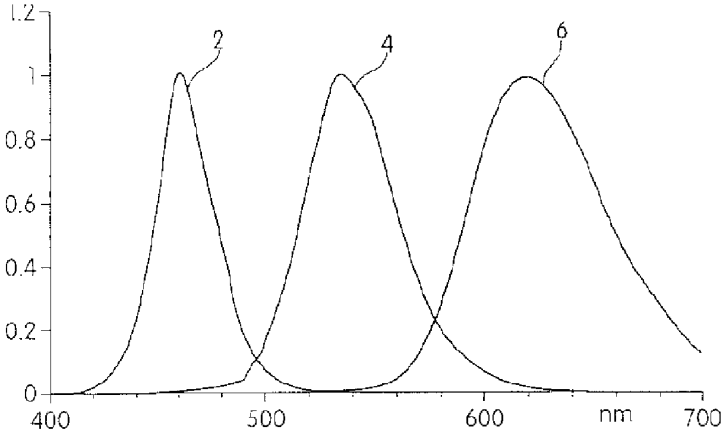

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
400
500
600
nm
700
2
4
6

Fig. 1

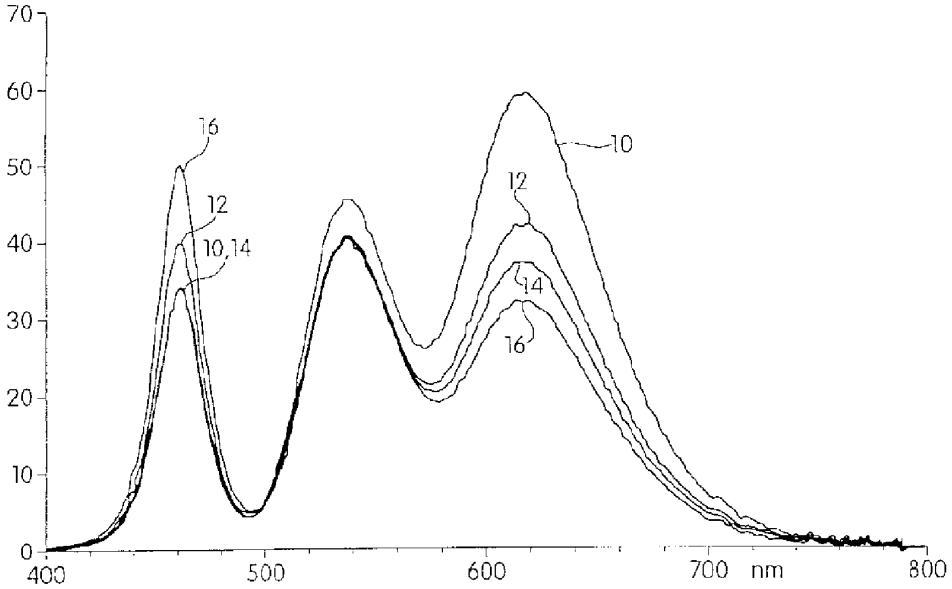

70
60
50
40
30
20
10
0
400
500
600
700
nm
800
16
12
10,14
10
12
14
16

Fig. 2

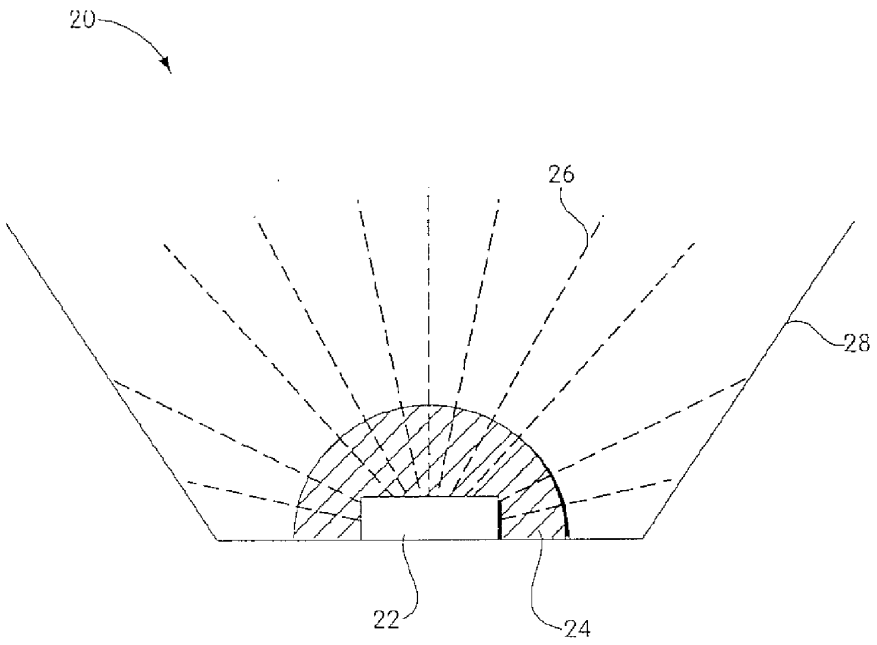


Fig. 3

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.

PCT WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 7 : H01L 33/00, C09K 11/78, 11/80, 11/82 — A1

(11) International Publication Number: WO 00/33390

(43) International Publication Date: 8 June 2000 (08.06.00)

(21) International Application Number: PCT/US99/28280

(22) International Filing Date: 30 November 1999 (30.11.99)

(30) Priority Data:
09/203,212 30 November 1998 (30.11.98) US

(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY [US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).

(72) Inventors: SRIVASTAVA, Alok, Mani; 2A4 Sheridan Village, Schenectady, NY 12308 (US). LEVINSON, Lionel, Monty; 1 Linda Lane, Niskayuna, NY 12309 (US). BEERS, William, Winder; 11481 Chapin Street, Chesterland, OH 44026 (US). DUGGAL, Anil, Raj; 2322 Algonquin Road, Niskayuna, NY 12309 (US).

(74) Agents: STECKLER, Henry, I. et al.; General Electric Company, 3135 Easton Turnpike W3C, Fairfield, CT 06431 (US).

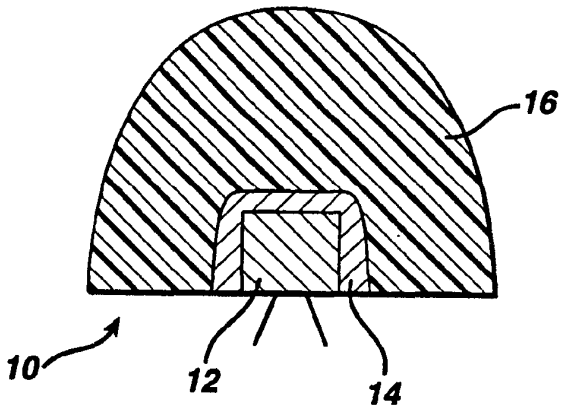
(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, 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
With international search report.
Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.

(54) Title: LIGHT EMITTING DEVICE WITH PHOSPHOR COMPOSITION

(57) Abstract

The invention relates to a light source comprising a phosphor composition and a light emitting device such as an LED or a laser diode. The phosphor composition absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum and comprises at least one of: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, Mn^{2+}; $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $Y_3Al_5O_{12}\text{-}Ce^{3+}$; and at least one of: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$. The phosphor composition and the light source together can produce white light with pleasing characteristics, such as a color temperature of 3000–6500° K, a color rendering index of about 83–87, and a device luminous efficacy of about 10–20 lumens per watt.



(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) 公表特許公報（Ａ）　(11)特許出願公表番号
特表2002－531956
（P2002－531956A）
(43)公表日　平成14年９月24日(2002.9.24)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ	テーマコード(参考)
Ｈ０１Ｌ　33/00		Ｈ０１Ｌ　33/00	Ｎ　５Ｆ０４１ Ｆ　５Ｆ０７３
Ｈ０１Ｓ　5/022		Ｈ０１Ｓ　5/022	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求(全 24 頁)

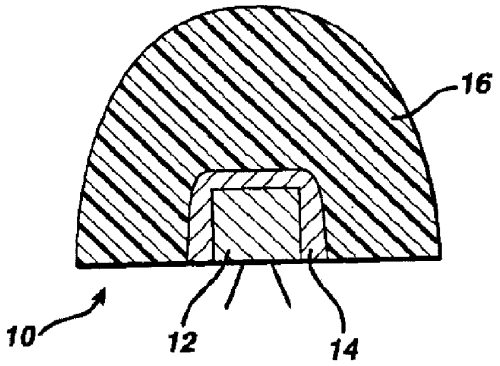
(21)出願番号　特願2000－585942(P2000－585942)
(86)(22)出願日　平成11年11月30日(1999.11.30)
(85)翻訳文提出日　平成12年７月18日(2000.7.18)
(86)国際出願番号　ＰＣＴ／ＵＳ９９／２８２８０
(87)国際公開番号　ＷＯ００／３３３９０
(87)国際公開日　平成12年６月８日(2000.6.8)
(31)優先権主張番号　０９／２０３，２１２
(32)優先日　平成10年11月30日(1998.11.30)
(33)優先権主張国　米国（ＵＳ）

(71)出願人　ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
ＧＥＮＥＲＡＬ　ＥＬＥＣＴＲＩＣ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデイ、リバーロード、１番
(72)発明者　スリバスタバ，アロク・マニ
アメリカ合衆国、12308、ニューヨーク州、スケネクタデイ、シェリダン・ビレッジ、２エー４番
(72)発明者　レビンソン，ライオネル・モンティー
アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、リンダ・レーン、１番
(74)代理人　弁理士　松本　研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　蛍光体組成物を有する発光デバイス

(57)【要約】
【課題】蛍光体組成物を含む光源、及びＬＥＤ又はレーザーダイオードのような発光デバイス。
【解決手段】蛍光体組成物は、第一のスペクトルを有する放射線を吸収し第二のスペクトルを有する放射線を放出し、$YBO_3:Ce^{3+}$，Tb^{3+}、$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$，$Mn^{2+}$、$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$及び$Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$の少なくとも１種類、並びに$Y_2O_2S:Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$YVO_4:Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$SrS:Eu^{2+}$、$SrY_2S_4:Eu^{2+}$、$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$及び$(Ca,Sr)S:Eu^{3+}$の少なくとも１種類を含んでいる。蛍光体組成物と光源は協同で、３０００～６５００°Ｋの色温度、約８３～８７の演色評価数、及び約１０～２０ルーメン／ワットのデバイス視感度を始めとする好ましい特性を有する白色光を発生することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項１】　青色ＬＥＤを蛍光体含有被膜で被覆してなる発光デバイスであって、上記蛍光体含有被膜が緑色蛍光体と赤色蛍光体とを含有しており、上記緑色蛍光体及び上記赤色蛍光体が上記青色ＬＥＤによって励起可能なものである、デバイス。

【請求項２】　前記青色ＬＥＤが４２０～４７０ｎｍに半値幅７０ｎｍ以下の発光ピークを有する、請求項１記載のデバイス。

【請求項３】　前記緑色蛍光体が５３０～５５５ｎｍに半値幅３５ｎｍ以下の発光ピークを有する、請求項１記載のデバイス。

【請求項４】　前記赤色蛍光体が６１０～６２５ｎｍに半値幅２０ｎｍ以下の発光ピークを有する、請求項１記載のデバイス。

【請求項５】　前記緑色蛍光体が５３０～５５５ｎｍに半値幅３５ｎｍ以下の発光ピークを有し、前記赤色蛍光体が６１０～６２５ｎｍに半値幅２０ｎｍ以下の発光ピークを有する、請求項２記載のデバイス。

【請求項６】　前記デバイスが付勢時に、ＣＲＩが７０を上回る白色光を発生する、請求項５記載のデバイス。

【請求項７】　さらに、前記蛍光体含有被膜の上に透明なポリマーレンズを含んでなる、請求項６記載のデバイス。

【請求項８】　前記デバイスが付勢時にＣＲＩが８０を上回る、請求項５記載のデバイス。

【請求項９】　前記赤色蛍光体が約６１１ｎｍに発光ピークを有する、請求項５記載のデバイス。

【請求項１０】　前記緑色蛍光体が約５４５ｎｍに発光ピークを有する、請求項９記載のデバイス。

【請求項１１】　第一のスペクトルを有する放射線を吸収して第二のスペクトルを有する放射線を発光する蛍光体組成物であって、

$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$、

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$、

$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$、及び

$Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$

の少なくとも１種類、並びに

$Y_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$、

$YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$、

$SrS:Eu^{2+}$、

$SrY_2S_4:Eu^{2+}$、

$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$、及び

$(Ca, Sr)S:Eu^{2+}$

の少なくとも１種類を含んでなる、蛍光体組成物。

【請求項１２】　当該蛍光体組成物が$(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4:Eu^{2+}$と$(Ca, Sr)S:Eu^{2+}$とを含んでなる、請求項１１記載の蛍光体組成物。

【請求項１３】　当該蛍光体組成物が$Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$と$SrS:Eu^{2+}$とを含んでなる、請求項１１記載の蛍光体組成物。

【請求項１４】　当該蛍光体組成物が$Y_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$及び$YVO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$の少なくとも１種類を含んでなる、請求項１１記載の蛍光体組成物。

【請求項１５】　当該蛍光体組成物が$YBO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$を含んでなる、請求項１４記載の蛍光体組成物。

【請求項１６】　前記第一のスペクトルが青色光を含んでなる、請求項１１記載の蛍光体組成物。

【請求項１７】　前記青色光が約４５０～約４７０ｎｍに発光ピークを有する、請求項１６記載の蛍光体組成物。

【請求項１８】　前記第二のスペクトルが約５７０～５９０ｎｍに発光ピークを有する第一成分と約６００～６５０ｎｍに発光ピークを有する第二成分とを含んでなる、請求項１１記載の蛍光体組成物。

【請求項１９】　前記第二のスペクトルが約５４０～５５０ｎｍに発光ピークを有する第一成分と約６１０～６１５ｎｍに発光ピークを有する第二成分とを含んでなる、請求項１１記載の蛍光体組成物。

【請求項２０】　発光デバイスと、

発光デバイスからの第一のスペクトルを有する放射線を吸収して第二のスペクトルを有する放射線を発光する蛍光体組成物とを含んでなるランプであって、上記蛍光体組成物が、

$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$、

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$、

$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$、及び

$Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$

の少なくとも１種類、並びに

$Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$、

$YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$、

$SrS:Eu^{2+}$、

$SrY_2S_4:Eu^{2+}$、

$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$、及び

$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$

の少なくとも１種類を含んでなる、ランプ。

【請求項２１】　前記発光デバイスが発光ダイオードからなる、請求項２０記載のランプ。

【請求項２２】　前記発光デバイスがレーザーダイオードからなる、請求項２０記載のランプ。

【請求項２３】　前記蛍光体組成物が$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$と$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$とを含んでなる、請求項２０記載のランプ。

【請求項２４】　前記蛍光体組成物が$Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$と$SrS:Eu^{2+}$とを含んでなる、請求項２０記載のランプ。

【請求項２５】　前記蛍光体組成物が$Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$及び$YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$の少なくとも１種類を含んでなる、請求項２０記載のランプ。

【請求項２６】　当該蛍光体組成物が$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$を含んでなる、請求項２５記載の蛍光体組成物。

【請求項２７】　白色光を発生させる方法であって、

光を発生させる段階、

その光を、

YBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}、

$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}，Mn^{2+}、

$(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4$：$Eu^{2+}$、及び

$Y_3Al_5O_{12}$－Ce^{3+}

の少なくとも１種類、並びに

Y_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}、

YVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}、

SrS：Eu^{2+}、

SrY_2S_4：Eu^{2+}、

$CaLa_2S_4$：Ce^{3+}、及び

$(Ca, Sr)S$：Eu^{2+}

の少なくとも１種類を含んでなる蛍光体組成物に当てる段階、及び

上記蛍光体組成物によって上記光の少なくとも一部を異なるスペクトルを有する光に変換する段階

を含んでなる方法。

【請求項２８】

青色ＬＥＤを蛍光体含有被膜で被覆してなる発光デバイスであって、上記蛍光体含有被膜が緑色蛍光体と赤色蛍光体とを含有しており、上記緑色蛍光体及び上記赤色蛍光体が上記青色ＬＥＤによって励起可能なものであり、上記緑色蛍光体及び上記赤色蛍光体が各々６０未満の半値幅を有する、発光デバイス。

【請求項２９】　前記緑色蛍光体が約５１０～５６０ｎｍに発光ピークを有し、前記赤色蛍光体が約６００～６３０ｎｍに発光ピークを有する、請求項２８記載の発光デバイス。

【請求項３０】　前記赤色蛍光体が約５ｎｍ未満の半値幅を有する、請求項２８記載の発光デバイス。

【請求項３１】　前記赤色蛍光体がY_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}及びYVO_4

：Eu^{3+}，Bi^{3+}の少なくとも１種類を含んでなる、請求項３０記載の発光デバイス。

【請求項３２】　青色ＬＥＤ、及び

$SrS:Eu^{2+}$，Ce^{3+}，K^{+}を含んでなる蛍光体組成物

を含んでなる発光デバイス。

【請求項３３】　前記青色ＬＥＤが約４２５～約４３０ｎｍに発光ピークを有する、請求項３２記載の発光デバイス。

【請求項３４】　$Y_2O_2S:Eu^{3+}$，Bi^{3+}を含んでなる蛍光体組成物。

【請求項３５】　$YVO_4:Eu^{3+}$，Bi^{3+}を含んでなる蛍光体組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は概して発光デバイスに関するものであり、具体的には蛍光体で被覆された発光ダイオード（ＬＥＤ）又はレーザーダイオードに関する。

【０００２】

【従来の技術】

固体光源は既に多年にわたって利用されている。その色は主として赤、橙及び緑であった。この数年来、青色ＬＥＤも製造されるようになった。赤色、緑色及び青色ＬＥＤの組合せによって、複雑な４リードパッケージで白色光の生成が可能になった。しかし、これら異なるＬＥＤは異なるルーメン－寿命曲線をもっており、そのため寿命と共に色が変化する。１９９６年秋に日亜化学工業は新しい白色ＬＥＤ（製品番号ＮＳＰＷ３１０ＡＳ）を導入した。この製品はセリウムをドープしたイットリウム・アルミニウム・ガーネットを用いてＬＥＤの青色光を帯域の非常に広い黄色光に変換する。発光ピークは５８０ｎｍで、半値幅は１６０ｎｍである。この蛍光体はＬＥＤを直接被覆している。デバイス全体は透明なプラスチックレンズ内に封入されている。発光は約８０００°Ｋの色温度、約７７の演色評価数（ＣＲＩ）、及び入力電力１ワット当たり約５ルーメン（ｌｍ／ｗ）のデバイス視感度の白色光を発生するのに十分な橙色光を含んでいる。

【０００３】

照明特性の嗜好は地域毎に異なり得ることがよく知られている。例えば、世界には高い色温度が好まれる地方もあれば、低い色温度が好まれる地方もある。同様に、ある地方では９０台中頃のＣＲＩが好まれるのに対して、他の地方では８０台中頃のＣＲＩが好まれる。従って、具体的な好みに合わせてランプの出力特性を適合させることが望ましい。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

日亜によって製造された白色ＬＥＤの色温度は、さらに多数の蛍光体を用いることによって低くすることができるが、系の効率も低下する。デバイス視感度の

高い蛍光体被覆ＬＥＤに対するニーズが存在しているとともに、かかるＬＥＤで色温度の低いものに対するニーズもある。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明の一つの例示的実施形態による発光デバイスは、青色ＬＥＤを蛍光体含有被膜で被覆してなるものであり、該蛍光体含有被膜は緑色蛍光体と赤色蛍光体とを含有しており、上記緑色蛍光体と上記赤色蛍光体は上記青色光ＬＥＤにより励起可能である。

【０００６】

本発明は、第一のスペクトルを有する放射線を吸収して第二のスペクトルを有する放射線を放出する蛍光体組成物であって、YBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}，Mn^{2+}、$(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4$：$Eu^{2+}$、及び$Y_3Al_5O_{12}$－$Ce^{3+}$の少なくとも１種類と、$Y_2O_2S$：$Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$YVO_4$：$Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$SrS$：$Eu^{2+}$、$SrY_2S_4$：$Eu^{2+}$、$(Ca, Sr)S$：$Eu^{2+}$、及び$CaLa_2S_4$：$Ce^{3+}$の少なくとも１種類とを含んでなる蛍光体組成物にも関する（ここで、符号コロンの後の元素は賦活剤を示す）。

【０００７】

さらに、本発明は、Y_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}を含んでなる新規な蛍光体組成物にも関する。

【０００８】

また、本発明は、YVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}を含んでなる新規な蛍光体組成物にも関する。

【０００９】

本発明は、また、蛍光体組成物と、ＬＥＤやレーザーダイオードのような発光デバイスとを含んでなるランプにも関する。そのＬＥＤ又はレーザーダイオードは第一のスペクトルを有する放射線を放出し、その少なくとも一部は蛍光体組成物に吸収される。蛍光体組成物は、第二のスペクトルを有する放射線を放出し、YBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}，Mn^{2+}、$(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4$：$Eu^{2+}$、及び$Y_3Al_5O_{12}$－$Ce^{3+}$の少なくとも１

種類と、$Y_2O_2S:Eu^{3+}$，Bi^{3+}、$YVO_4:Eu^{3+}$，Bi^{3+}、$SrS:Eu^{2+}$、$SrY_2S_4:Eu^{2+}$、$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$、及び$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$の少なくとも１種類とを含んでなる。

【００１０】

本発明は、さらに、青色光ＬＥＤと、$SrS:Eu^{2+}$，Ce^{3+}，K^{+}を含んでなる蛍光体組成物とを含んでなる発光デバイスにも関する。$SrS:Eu^{2+}$，Ce^{3+}，K^{+}蛍光体は、青色光によって励起されると、赤色光と緑色光とを含んだ広帯域スペクトルを放出する。

【００１１】

また、本発明は、白色光を発生させる方法であって、光を発生させる段階、その光を、$YBO_3:Ce^{3+}$，Tb^{3+}、$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$，$Mn^{2+}$、$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$、及び$Y_3Al_5O_{12}-Ce^{3+}$の少なくとも１種類と、$Y_2O_2S:Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$YVO_4:Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$SrS:Eu^{2+}$、$SrY_2S_4:Eu^{2+}$、$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$、及び$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$の少なくとも１種類とを含んでなる蛍光体組成物に当てる段階、及び上記蛍光体組成物によって上記光の少なくとも一部を異なるスペクトルを有する光に変換する段階を含んでなる方法にも関する。

【００１２】

かかる蛍光体組成物と光源は協同で、３０００～４１００°Ｋの色温度、７０を上回る演色評価数、通例８０を上回る（例えば約８３～８７）の演色評価数、及び入力電力１ワット当たり約１０～２０ルーメンのデバイス視感度を始めとする好ましい特性を有する白色光を発生することができる。

【００１３】

【発明の実施の形態】

本発明のその他の特徴及び利点は以下の詳細な説明及び添付の図面から明らかとなろう。

【００１４】

特記した場合と自明である場合を除き、部とあるのは重量部であり、パーセントは重量％である。好ましい範囲が例えば５～２５と記載されている場合、これ

は好ましくは５以上であってかつ好ましくは２５以下であることを意味している。

【００１５】

光源の出力スペクトルを記述するのに用いる重要なパラメーターの幾つかは色温度、演色評価数及びデバイス視感度である。出力スペクトルの色温度は光源の色を正確に表現するものではない。光源の色温度とは、問題とする光源と最もよく一致する色をもつ黒体の温度をいう。色合わせは、通例、慣用のＣＩＥ（国際照明委員会、Commission International de l'Eclairage）色度図で表示・比較される。例えば、“Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ”，第７巻２３０～２３１頁（Ｒｏｂｅｒｔ Ａ． Ｍｅｙｅｒｓ編、１９８７年）を参照されたい。一般に、色温度が高いほど光は青くなる。色温度が低くなると光は赤く見える。

【００１６】

演色評価数（ＣＲＩ）は、問題とする光源を用いて測定したときの一組の標準顔料の見かけの色と標準光源下で測定したときの色とのずれの程度を示す尺度である。ＣＲＩは、問題とする光源で生じた標準光源からの色のシフトを計算する（例えば、三刺激値として定量化する）ことによって決定できる。通常、５０００°Ｋ未満の色温度については、用いる標準光源は適当な温度の黒体である。５０００°Ｋを上回る色温度については、通例太陽光が標準光源として用いられる。白熱灯のように比較的連続した出力スペクトルを有する光源は通例高いＣＲＩを示し、例えば１００又はそれに近いＣＲＩを有する。高圧放電灯のような多重線(multi-line)出力スペクトルを有する光源は通例約５０～８０の範囲のＣＲＩを有する。蛍光灯は通例ＣＲＩが約６０より大きい。

【００１７】

デバイス視感度は、ランプの出力光束をランプの入力電力で除した値として定義される。ランプのデバイス視感度は、分光視感度（出力光束を入射放射束で除したもの）、デバイス効率（ＬＥＤの出力放射束をＬＥＤの入力電力で除したもの）、蛍光体組成物の量子効率（蛍光体の放出した光子の数を蛍光体の吸収した光子の数で除したもの）、及び放出光の振動数の減少に付随したエネルギー損失

（ｈΔνに等しく、ここでｈはプランク定数、Δνは光の振動数の変化である）を考慮に入れたものである。

【００１８】

本発明の例示的実施形態には、心地よい特性をもった白色光を協同して発生するＬＥＤと蛍光体組成物が含まれる。例えば、ＬＥＤと蛍光体組成物は特に３０００～６５００°Ｋの色温度、例えば３０００°Ｋ、３５００°Ｋ、４１００°Ｋ、５０００°Ｋ及び６５００°Ｋ等の色温度を有する光を発生できる。例示的な蛍光体組成物は、比較的高いＣＲＩ、例えば通例７０より大、好ましくは８０より大、例えば８３～８７のＣＲＩ、及び高いデバイス視感度、例えば入力電力１ワット当たり１０～２０ルーメン以上のデバイス視感度も生ずることができる。

【００１９】

図１に、蛍光体被覆ＬＥＤすなわち発光デバイス１０を示すが、デバイス１０は、蛍光体含有層すなわち被膜１４で被覆された青色ＬＥＤ１２（蛍光体被膜はＬＥＤを直接被覆している）と、透明ポリマーレンズ１６とを有する。図２を参照すると、蛍光体含有層すなわち被膜１５（蛍光体をポリマー中に埋込したもの）で被覆された青色ＬＥＤ１２と、層１５上に成形した透明ポリマーレンズ１６とを有する蛍光体被覆ＬＥＤすなわち発光デバイス１０が示してある。レンズ１６は、その中を伝播する光を散乱する拡散レンズであってもよい。また、レンズ１６と層１５は例えばシリコーン材料からなるものでもよい。

【００２０】

青色ＬＥＤ１２は発光ピークが４２０～４７０ｎｍ、より典型的には４３０～４６０ｎｍ、さらに典型的には４４０～４５０ｎｍ、場合によっては約４５０～４７０ｎｍにあり、通常その半値幅は７０ｎｍ以下、より典型的には５０ｎｍ以下、さらに典型的には３０ｎｍ以下である。このタイプの青色ＬＥＤは当技術分野で公知であり、その好ましい例は日本の日亜化学工業から製品番号ＮＳＣＢ１００として入手できる。ＬＥＤ１２はデバイス効率（ＬＥＤの出力放射束を入力電力で除したもの）が少なくとも４％であるのが好ましく、より好ましくは６％以上、さらに好ましくは８％以上である。青色ＬＥＤは当技術分野で広く知られ

ている。

【００２１】

本発明の一つの例示的実施形態では、上記日亜の製品の黄色発光イットリウム・アルミニウム・ガーネットの代わりに、一方が緑色光を発し、他方は赤色光を発する２種類の青色光励起（すなわち、ＬＥＤ１２から放出される青色光で励起される）蛍光体を組み合わせて用いる。これらの新しい発光はＬＥＤからの青色光と組合わさって三刺激機能(tristimulus functions)のピークに近いので、これらは従来のデバイスで用いた蛍光体より効率が高く演色効果が良好な光を発生する。緑色蛍光体と赤色蛍光体は、それらが青色ＬＥＤによって励起されるように選択する。緑色蛍光体は通常発光ピークが５１０～５６０ｎｍ、より典型的には５３０～５５５ｎｍ、さらに典型的には５４０～５５０ｎｍ、例えば約５４５ｎｍにあり、その半値幅は６０ｎｍ以下、典型的には５０ｎｍ以下、３５ｎｍ以下、２０ｎｍ以下、１０ｎｍ以下、又は５ｎｍ以下である。また、赤色蛍光体は通常発光ピークが６００～６３０ｎｍ、より典型的には６１０～６２５ｎｍ、さらに典型的には６１０～６１５ｎｍ、場合によっては約６１１ｎｍにあり、その半値幅は１００ｎｍ以下、典型的には６０ｎｍ以下、５０ｎｍ以下、２０ｎｍ以下、１０ｎｍ以下、又は５ｎｍ以下である。蛍光体含有層１４、１５はこれらの緑色蛍光体と赤色蛍光体とを含有している。通常これらの蛍光体は２～５マイクロメートルの粒度をもつのが好ましい。

【００２２】

蛍光体組成物の一例は、緑色蛍光体YBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}，Mn^{2+}、及び$(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4$：$Eu^{2+}$の少なくとも１種類を、赤色蛍光体$Y_2O_2S$：$Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$YVO_4$：$Eu^{3+}$，$Bi^{3+}$、$SrS$：$Eu^{2+}$、$SrY_2S_4$：$Eu^{2+}$、$CaLa_2S_4$：$Ce^{3+}$、及び$(Ca, Sr)S$：$Eu^{2+}$の少なくとも１種類と組み合わせて含んでいる。

【００２３】

上記蛍光体で、コロンの後の元素は賦活剤を示す。（Ａ，Ｂ，Ｃ）という表記は（A_x，B_y，C_z）を意味し、$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 1$、$0 \leqq z \leqq 1$で、$x+y+z=1$である。例えば、（Ｓｒ，Ｃａ，Ｂａ）は（Sr_x，Ca_y，Ba_z）

を意味し、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１、０≦ｚ≦１で、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１である。通常ｘ、ｙ、ｚはいずれもゼロではない。（Ａ，Ｂ）という表記は（A_x，B_y）を意味し、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦１で、ｘ＋ｙ＝１である。通常ｘ、ｙはいずれもゼロではない。

【００２４】

緑色蛍光体は青色光で励起されたとき次の特性を有する。YBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}の場合、発光ピークが約５４５ｎｍ、半値幅が約２ｎｍであり、$BaMgAl_{10}O_{17}$：Eu^{2+}，Mn^{2+}の場合、発光ピークが約５１５ｎｍ、半値幅が約５０ｎｍであり、$(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga)_2S_4$：$Eu^{2+}$の場合、発光ピークが約５４０ｎｍ、半値幅が約５０ｎｍである。

【００２５】

赤色蛍光体は青色光で励起されたとき次の特性を有する。Y_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}の場合、発光ピークが約６２０ｎｍ、半値幅が約２ｎｍであり、YVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}の場合、発光ピークが約６２０ｎｍ、半値幅が約２ｎｍであり、ＳｒＳ：Eu^{2+}の場合、発光ピークが約６１０ｎｍ、半値幅が約７０ｎｍであり、(Ｃａ，Ｓｒ)Ｓ：Eu^{2+}の場合、発光ピークが約６１０ｎｍ、半値幅が約５０ｎｍであり、SrY_2S_4：Eu^{2+}の場合、発光ピークが約６４５ｎｍ、半値幅が約１００ｎｍであり、$CaLa_2S_4$：Ce^{3+}の場合、発光ピークが約６００ｎｍ、半値幅が約１００ｎｍである。

【００２６】

これらの赤色蛍光体と緑色蛍光体は、ＬＥＤの放出する青色光との組合せにおいて適切な白色光を発する重量比でブレンドするのが好ましく、例えば、約３０００°Ｋの白色光の場合は（赤対青の重量比で）約４５／２０とし、約３５００°Ｋの場合は約４５／２２とし、約４１００°Ｋの場合は約３４／２５とし、約５０００°Ｋの場合は約２７／２５とし、約６５００°Ｋの場合は約２０／２５とする。また、所望の発光はEu^{3+}（赤）とTb^{3+}（緑）でも得ることができる。緑色光の場合の別の賦活剤としてMn^{2+}とEu^{2+}がある。

【００２７】

赤色蛍光体のY_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}とYVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}は比較的

狭い出力スペクトルをもち、例えば半値幅は約５ｎｍ未満、典型的には約２ｎｍである。緑色蛍光体のYBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}も比較的狭い出力スペクトルをもち、例えば半値幅は約５ｎｍ未満、典型的には約２ｎｍである。Y_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}及び／又はYVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}とYBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}との組合せは、青色光を効率よく光束に変換する蛍光体組成物となる。これらの蛍光体の効率は異なる波長の光に対して目の感度が異なることに関連している。スペクトルの赤色領域において約６５０ｎｍを超える波長では目の感度が急激に低下する。広帯域赤色蛍光体はかなりの部分が目に感じられない６５０ｎｍより長い発光となるような発光スペクトルを示し得る。Y_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}やYVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}のようなシャープな線の赤色蛍光体では、発光スペクトルのほとんど全部が、赤色光に対して目の感度が最も高い領域内にあり、広帯域赤色蛍光体より高い光束が発生する。一般に緑色波長では目の感度が赤色波長でのように急激には低下しないので、緑色蛍光体がシャープな線の発光をもつかどうかはそれほど重要ではない。しかし、スペクトルの感度の最も高い緑色領域（５５５ｎｍ）付近にシャープな線発光をもつYBO_3：Ce^{3+}，Tb^{3+}のような蛍光体も効率よく光束を生ずる。

【００２８】

赤色蛍光体のY_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}を製造するには化学量論量のY_2O_3、Eu_2O_3、Bi_2O_3及びV_2O_5を混合し、ボールミルで約２時間粉砕すればよい。次に、この混合物を約１０００℃の炉で約１０時間空気焼成する。ビスマスの混入により、この蛍光体により吸収される光の波長が長くなり、その結果青色光が吸収されるようになる。

【００２９】

赤色蛍光体のYVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}を製造するには化学量論量のY_2O_3、Eu_2O_3及びBi_2O_3を混合し、ボールミルで約２時間粉砕すればよい。次に、この混合物をH_2Sの雰囲気中で約３時間約１０００℃に加熱する。ビスマスの混入により、この蛍光体により吸収される光の波長が長くなり、その結果青色光が吸収されるようになる。

【００３０】

本発明の別の例示的実施形態では、青色ＬＥＤを白色蛍光体と組み合わせて白色光を発生させる。白色蛍光体の一例はＳｒＳ：Eu^{2+}，Ce^{3+}，K^{+}であり、これは図４に示されているように広い発光を示す。ＳｒＳ：Eu^{2+}，Ce^{3+}，K^{+}は適切な励起、例えば約４２５～４３０ｎｍで発光する青色ＬＥＤと組み合わせて用いて白色光を発生させることができる。ここで、スペクトルの赤色部分はＳｒＳ：Eu^{2+}から、スペクトルの青色部分はＳｒＳ：Ce^{3+}から得られる。

【００３１】

本発明の別の例示的実施形態では、青色ＬＥＤを黄色蛍光体及び赤色蛍光体と組み合わせて白色光を発生させる。通常、この黄色蛍光体は発光ピークが約５７０～５９０ｎｍであり、赤色蛍光体は発光ピークが約６００～６５０ｎｍである。第一の蛍光体は例えばセリウムをドープしたイットリウム－アルミニウム－ガーネット（$Y_3Al_5O_{12}$－Ce^{3+}）からなっていてもよく、これは約５８０ｎｍに半値幅約１６０ｎｍの発光ピークを有する比較的広い黄色スペクトルを放出する。第二の蛍光体は赤色光を放出し、上述した赤色蛍光体のY_2O_2S：Eu^{3+}，Bi^{3+}、YVO_4：Eu^{3+}，Bi^{3+}、ＳｒＳ：Eu^{2+}、SrY_2S_4：Eu^{2+}、$CaLa_2S_4$：Ce^{3+}、及び(Ｃａ，Ｓｒ)Ｓ：Eu^{2+}の少なくとも１種類からなることができる。

【００３２】

これらの赤色蛍光体と黄色蛍光体は、ＬＥＤの放出する青色光との組合せで適切な白色光を発生する重量比でブレンドするのが好ましく、例えば、約３０００°Ｋの白色光の場合は（赤対黄の重量比で）約４５／２０とし、約３５００°Ｋの場合は約４２／２２とし、約４１００°Ｋの場合は約３４／２５とし、約５０００°Ｋの場合は約２７／２５とし、約６５００°Ｋの場合は約２０／２５とする。

【００３３】

蛍光体含有層をＬＥＤに施工するには、赤色蛍光体と緑色もしくは黄色（以下「緑色／黄色」とする）蛍光体とを、又は白色蛍光体（ＳｒＳ：Eu^{2+}，Ce^{3+}，K^{+}）を適切なブレンダーでドライブレンドした後液体懸濁媒質に加えてもよいし、或いは個々の蛍光体を液体懸濁液、例えば工業用ラッカーに使われている

ニトロセルロース／酢酸ブチルバインダーと溶剤の溶液に加えてもよい。その他にも、水に適当な分散剤及びポリエチレンオキサイドのような増粘剤又はバインダーを加えたものを始めとする種々の液体を使用し得る。蛍光体含有懸濁液をなんらかの方法でＬＥＤ上に塗布・被覆し、乾燥する。層１５（図２参照）を得るには、適切な液体ポリマー系、例えばポリプロピレン、ポリカーボネート又はポリテトラフルオロエチレン中で１種類以上の蛍光体を一緒にし、その後ＬＥＤに塗布し、乾燥し、固化し、硬化させる。場合により、この液体ポリマー系は、ＬＥＤに対する熱障害を最小にするためにＵＶ（紫外線）硬化又は室温硬化させることができる。その後、被覆ＬＥＤの上に、ポリカーボネートその他の剛性透明プラスチックのような適切なプラスチックで作成された透明ポリマーレンズ１６を成形する。レンズ１６はさらに、光がデバイスから容易に出ていくように反射防止層で被覆してもよい。

【００３４】

蛍光体コーティング全体の厚さは、青色放射線のほとんどを吸収する一方多少の青色放射線は透過又は通過させて所望の色又は白色の光を与えるようにするべきである。

【００３５】

好ましさには幾分劣るが、緑色／黄色蛍光体を赤色蛍光体層とは別個の層としてＬＥＤ上に設けてもよい（これらの層は一緒になって緑色／黄色及び赤色蛍光体含有被膜を形成する）。ただし、緑色／黄色及び赤色蛍光体の総量は上記した量と変わらないのが好ましい。

【００３６】

電流を流すと、ＬＥＤが青色光を発生し、その少なくとも一部は赤色光及び緑色／黄色光に変換される。青色光、赤色光及び緑色／黄色光が組み合わさって好ましい組合せのパラメーター、例えば３０００～６５００°Ｋの色温度、７０より大きく、通常は８０より大きく、例えば約８３～８７のＣＲＩ、及び入力電力１ワット当たり１０～２０ルーメンのデバイス視感度を有する好ましい白色光を発生する。

【００３７】

本発明の好ましい蛍光体被覆ＬＥＤでは、効率４％の青色ＬＥＤを用いて５０００°Ｋの色温度で１ワット当たり１１ルーメンが得られる。ＬＥＤの効率が増大すると、本発明のデバイスの１ワット当たりのルーメンが比例して増大する。本発明では、３波長形蛍光ランプと同様に、光源の視感度が最適化される。本発明では、通電などで付勢すると３波長形蛍光ランプと同様な白色光が発生する。赤色成分及び緑色／黄色成分は赤色蛍光体及び緑色／黄色蛍光体から、又は白色蛍光体（ＳｒＳ：Eu^{2+}，Ce^{3+}，K^{+}）から得られ、青色成分は青色ＬＥＤから得られる。

【００３８】

図３に発光デバイスのさらに別の例示的実施形態３０を示す。この例は青色光レーザーダイオード３２、透過体３６及び蛍光体層３４を含んでいる。この青色光レーザーダイオード３２は発光ピークが４２０～４７０ｎｍ、より典型的には４３０～４６０ｎｍ、さらに典型的には４４０～４５０ｎｍにあり、その半値幅は通常１０ｎｍ未満、より典型的には５ｎｍ未満である。青色レーザーダイオードは当技術分野で公知である。例えば、米国特許第５５８３８７９号、第５６０４７６３号及び第５６４４５８４号並びにＳｈｕｊｉ　Ｎａｋａｍｕｒａ　ａｎｄ　Ｇｅｒｈａｒｄ　Ｆａｓｏｌ，“Ｔｈｅ　Ｂｌｕｅ　Ｌａｓｅｒ　Ｄｉｏｄｅ”１９９７年を参照されたい。

【００３９】

透過体３６はポリカーボネートその他の剛性透明プラスチックのような適切なプラスチック又は例えばシリコーン材料で形成することができる。透過体３６は透明であってもよいし、或いはその中を通過する光を散乱する拡散体であってもよい。蛍光体層３４は前述したように白色蛍光体からなるか又は赤色蛍光体と緑色／黄色蛍光体からなり、レーザーダイオードからの青色光を効率よく吸収する。

【００４０】

また、発光デバイス３０は、例えばガラス又はポリマー又はシリコーン材料からなる透過性材料中に埋め込まれた散乱粒子３８を複数個含んでいてもよい。これら散乱粒子は、例えばＢａｉｋｏｗｓｋｉ社から入手できるＣＲ３０アルミナ

粉末のようなＡｌ$_2$Ｏ$_3$粒子又はＴｉＯ$_2$粒子からなることができる。これら粒子３８はレーザーダイオード３２から放出されたコヒーレントな光を有効に散乱し、吸収量は無視できる。拡散散乱したレーザー光と蛍光体材料とのカップリングは蛍光体材料の光学的飽和効果と物理的損傷を低減するのに有利である。

【００４１】

以上本発明の好ましい態様について説明して来たが、本明細書に開示し特許請求の範囲に記載した本発明の範囲から逸脱することなく各種の修正が考えられるものと理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明の蛍光体被覆ＬＥＤの概略立面断面図である。

【図２】

本発明の蛍光体被覆ＬＥＤの概略立面断面図である。

【図３】

本発明の別の例示的実施形態による蛍光体組成物とレーザーダイオードを含むランプの概略立面断面図である。

【図４】

蛍光体ＳｒＳ：Ｅｕ$^{2+}$，Ｃｅ$^{3+}$，Ｋ$^{+}$の発光スペクトルである。

【符号の説明】

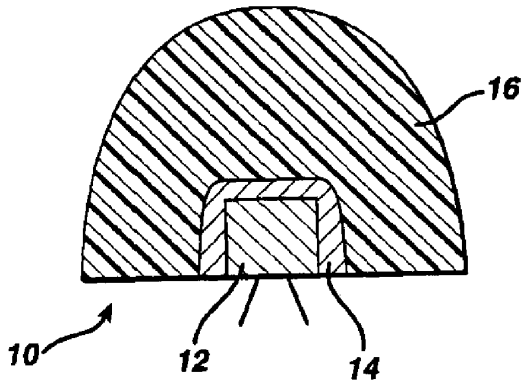
１０　蛍光体被覆発光デバイス（ＬＥＤ）

１２　青色ＬＥＤ

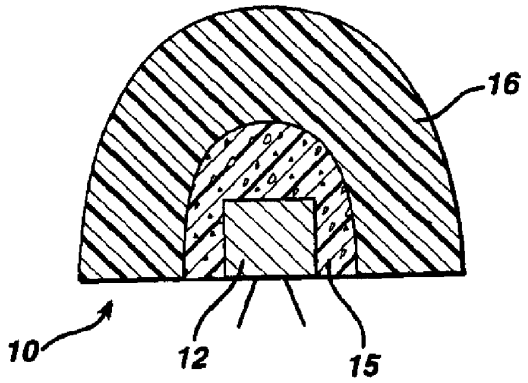
１４、１５　蛍光体含有被膜

１６　透明ポリマーレンズ

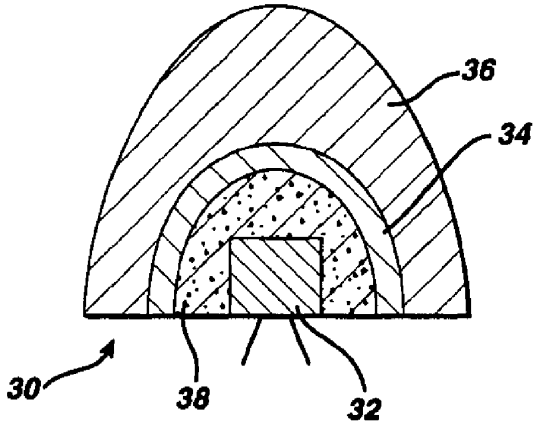
【図１】



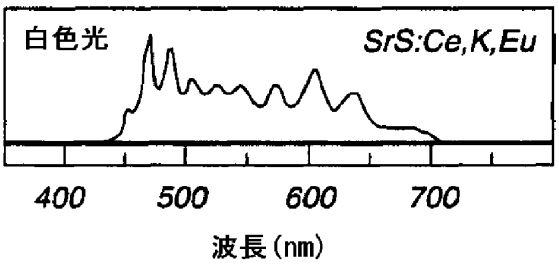
【図２】



【図３】



【図４】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 99/28280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L33/00 C09K11/78 C09K11/80 C09K11/82

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 H01L 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 197 56 360 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 10 September 1998 (1998-09-10) the whole document	1-11,14, 19-21, 25,27-29
Y	WO 98 19290 A (TEWS HELMUT ;AVERBECK ROBERT (DE); SIEMENS AG (DE)) 7 May 1998 (1998-05-07) page 3, line 8 -page 4, line 4	1-10,28, 29
A		16,17,22

-/--

[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
17 March 2000	25/04/2000
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer De Laere, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 99/28280

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATTA: "Bismuth in Yttrium Vanadate and Yttrium Europium Vanadate Phosphors" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., vol. 114, no. 10, October 1967 (1967-10), pages 1057-1063, XP002133419 ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE., US ISSN: 0013-4651 the whole document	35
Y		11,14, 19-21, 25,27
A		30,31
X	US 5 813 753 A (RONDA CORNELIS ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) column 1, line 20-22 column 3, line 52-56	1
X	S.Z.TOMA: "Energy transfer and fluorescence proscess in Bi3+ and Eu3+ activated YVO4" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., vol. 114, no. 9, September 1967 (1967-09), pages 953-955, XP002133420 ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE., US ISSN: 0013-4651 the whole document	35
X	DE 34 06 798 A (SIEMENS AG) 29 August 1985 (1985-08-29) abstract	34
P,X	US 5 959 316 A (LOWERY CHRISTOPHER HAYDN) 28 September 1999 (1999-09-28) claim 13	1
A	DE 196 38 667 A (SIEMENS AG) 2 April 1998 (1998-04-02) column 6, line 36-41; claims 1,4	1-3,7, 10-13, 16,17, 20-24, 27,28,33

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 99/28280

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)			Publication date
DE 19756360	A	10-09-1998	EP	0907970	A	14-04-1999
			WO	9839805	A	11-09-1998
			DE	19802046	A	17-09-1998
			EP	0907971	A	14-04-1999
			WO	9839806	A	11-09-1998
WO 9819290	A	07-05-1998	DE	19645035	C	30-04-1998
			CN	1212069	A	24-03-1999
			EP	0873557	A	28-10-1998
			US	5994722	A	30-11-1999
US 5813753	A	29-09-1998	EP	0922305	A	16-06-1999
			WO	9854929	A	03-12-1998
DE 3406798	A	29-08-1985	NONE			
US 5959316	A	28-09-1999	DE	19919381	A	09-03-2000
			GB	2341274	A	08-03-2000
DE 19638667	A	02-04-1998	BR	9706787	A	13-04-1999
			BR	9709998	A	10-08-1999
			CN	1228873	A	15-09-1999
			WO	9750132	A	31-12-1997
			WO	9812757	A	26-03-1998
			EP	0862794	A	09-09-1998
			EP	0907969	A	14-04-1999
			JP	11500584	T	12-01-1999

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国　　ＥＰ(ＡＴ，ＢＥ，ＣＨ，ＣＹ，ＤＥ，ＤＫ，ＥＳ，ＦＩ，ＦＲ，ＧＢ，ＧＲ，ＩＥ，ＩＴ，ＬＵ，ＭＣ，ＮＬ，ＰＴ，ＳＥ)，ＯＡ(ＢＦ，ＢＪ，ＣＦ，ＣＧ，ＣＩ，ＣＭ，ＧＡ，ＧＮ，ＧＷ，ＭＬ，ＭＲ，ＮＥ，ＳＮ，ＴＤ，ＴＧ)，ＡＰ(ＧＨ，ＧＭ，ＫＥ，ＬＳ，ＭＷ，ＳＤ，ＳＬ，ＳＺ，ＴＺ，ＵＧ，ＺＷ)，ＥＡ(ＡＭ，ＡＺ，ＢＹ，ＫＧ，ＫＺ，ＭＤ，ＲＵ，ＴＪ，ＴＭ)，ＡＬ，ＡＭ，ＡＴ，ＡＵ，ＡＺ，ＢＡ，ＢＢ，ＢＧ，ＢＲ，ＢＹ，ＣＡ，ＣＨ，ＣＮ，ＣＵ，ＣＺ，ＤＥ，ＤＫ，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，ＭＤ，ＭＧ，ＭＫ，ＭＮ，ＭＷ，ＭＸ，ＮＯ，ＮＺ，ＰＬ，ＰＴ，ＲＯ，ＲＵ，ＳＤ，ＳＥ，ＳＧ，ＳＩ，ＳＫ，ＳＬ，ＴＪ，ＴＭ，ＴＲ，ＴＴ，ＵＡ，ＵＧ，ＵＺ，ＶＮ，ＹＵ，ＺＷ

(72)発明者　ビアーズ，ウィリアム・ウィンダー
アメリカ合衆国、44026、オハイオ州、チェスターランド、チャピン・ストリート、11481番

(72)発明者　ドゥガル，アニル・ラジ
アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、ニスカユナ、アルゴンクウィン・ロード、2322番

Ｆターム(参考)　5F041 AA12 DA46 DA57 DA58 EE25 FF11
5F073 AB21 BA09 FA29

PCT WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 7 : H01L 33/00, C09K 11/78, 11/80, 11/82 — A1

(11) International Publication Number: WO 00/33390

(43) International Publication Date: 8 June 2000 (08.06.00)

(21) International Application Number: PCT/US99/28280

(22) International Filing Date: 30 November 1999 (30.11.99)

(30) Priority Data:
09/203,212 30 November 1998 (30.11.98) US

(71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY [US/US]; 1 River Road, Schenectady, NY 12345 (US).

(72) Inventors: SRIVASTAVA, Alok, Mani; 2A4 Sheridan Village, Schenectady, NY 12308 (US). LEVINSON, Lionel, Monty; 1 Linda Lane, Niskayuna, NY 12309 (US). BEERS, William, Winder; 11481 Chapin Street, Chesterland, OH 44026 (US). DUGGAL, Anil, Raj; 2322 Algonquin Road, Niskayuna, NY 12309 (US).

(74) Agents: STECKLER, Henry, I. et al.; General Electric Company, 3135 Easton Turnpike W3C, Fairfield, CT 06431 (US).

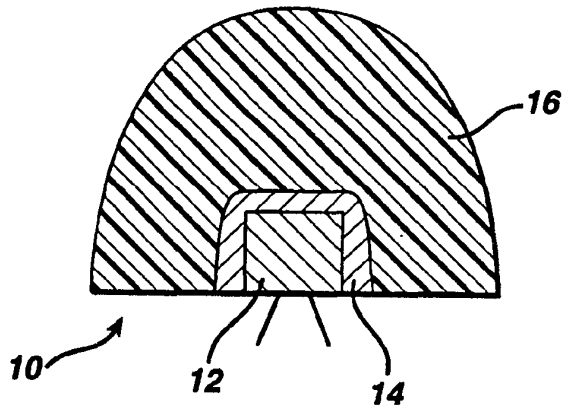
(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, 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
With international search report.
Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.

(54) Title: LIGHT EMITTING DEVICE WITH PHOSPHOR COMPOSITION

(57) Abstract

The invention relates to a light source comprising a phosphor composition and a light emitting device such as an LED or a laser diode. The phosphor composition absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum and comprises at least one of: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, Mn^{2+}; $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $Y_3Al_5O_{12}\text{-}Ce^{3+}$; and at least one of: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$. The phosphor composition and the light source together can produce white light with pleasing characteristics, such as a color temperature of 3000–6500° K, a color rendering index of about 83–87, and a device luminous efficacy of about 10–20 lumens per watt.



FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	**ES**	Spain	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovenia
AM	Armenia	**FI**	Finland	**LT**	Lithuania	**SK**	Slovakia
AT	Austria	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Senegal
AU	Australia	**GA**	Gabon	**LV**	Latvia	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaijan	**GB**	United Kingdom	**MC**	Monaco	**TD**	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	**GE**	Georgia	**MD**	Republic of Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tajikistan
BE	Belgium	**GN**	Guinea	**MK**	The former Yugoslav Republic of Macedonia	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Greece			**TR**	Turkey
BG	Bulgaria	**HU**	Hungary	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	**IE**	Ireland	**MN**	Mongolia	**UA**	Ukraine
BR	Brazil	**IL**	Israel	**MR**	Mauritania	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Iceland	**MW**	Malawi	**US**	United States of America
CA	Canada	**IT**	Italy	**MX**	Mexico	**UZ**	Uzbekistan
CF	Central African Republic	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Netherlands	**YU**	Yugoslavia
CH	Switzerland	**KG**	Kyrgyzstan	**NO**	Norway	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Democratic People's Republic of Korea	**NZ**	New Zealand		
CM	Cameroon			**PL**	Poland		
CN	China	**KR**	Republic of Korea	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Romania		
CZ	Czech Republic	**LC**	Saint Lucia	**RU**	Russian Federation		
DE	Germany	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Denmark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Sweden		
EE	Estonia	**LR**	Liberia	**SG**	Singapore		

LIGHT EMITTING DEVICE WITH PHOSPHOR COMPOSITION

This application is a continuation-in-part of U.S. Serial No. 09/019,647, filed February 6, 1998.

BACKGROUND

Field of the Invention

This invention relates generally to light emitting devices, and more particularly to a light emitting diode (LED) or laser diode coated with phosphors.

Description of the Related Art

Solid state light sources have been available for many years. The colors have been predominantly red, orange, and green. Within the last several years blue LEDs have also been produced. The combination of red, green and blue LEDs has enabled the generation of white light with a complicated 4 lead package. However, the different LEDs have different lumen vs life curves causing the color to change with life. In the Fall of 1996, Nichia of Japan introduced a new white LED, Product No. NSPW310AS. This product uses yttrium aluminum garnet doped with cerium to convert blue emission from the LED into a very broad band yellow emission. The emission peak is at 580 nm with a full width at half maximum of 160 nm. The phosphor is coated directly on the LED. The entire device is encapsulated in a clear plastic lens. The emission contains enough orange emission to produce white light at a color temperature of about 8000° K, a color rendering index (CRI) of about 77, and a device luminous efficacy of approximately 5 lumens per watt (lm/w) of input electric power.

It is well know that tastes in lighting characteristics can vary by geographical region. For example, in some regions of the world, high color temperatures are preferred, while in other regions lower color temperatures are desired. Similarly, in some regions, CRIs in the mid-nineties are preferred, while in other regions CRIs in

the mid-eighties are preferred. Hence, it is desirable to adapt the output characteristics of a lamp to suit particular preferences.

The color temperature of the white LED produced by Nichia can be lowered by using more phosphor, however, the system efficiency is also decreased. There is a need for a phosphor-coated LED having a higher device luminous efficacy; there is also a need for such an LED having a lower color temperature.

SUMMARY

A light-emitting device, according to an exemplary embodiment of the invention, comprises a blue-emitting LED covered with a phosphor-containing covering, the phosphor-containing covering containing green-emitting phosphors and red-emitting phosphors, said green and red phosphors being excitable by said blue-emitting LED.

The invention also relates to a phosphor composition which absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum and which comprises at least one of: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$; $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}; and at least one of: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$; and $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$ (where the element following the colon represents an activator).

The invention also relates to a novel phosphor composition comprising $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

The invention also relates to a novel phosphor composition comprising $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

The invention also relates to a lamp comprising a phosphor composition and a light emitting device such as an LED or laser diode. The LED or laser diode emits radiation having a first spectrum, at least a portion of which is absorbed by the phosphor composition. The phosphor composition emits radiation having a second spectrum and comprises at least one of: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$;

$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}; and at least one of: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$; and $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$.

The invention also relates to a light emitting device comprising a blue emitting LED and a phosphor composition comprising $SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^+$. The $SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^+$ phosphor, when excited by blue light, emits a broadband spectrum including red light and green light.

The invention also relates to a method of producing white light comprising the steps of generating light, directing the light to a phosphor composition comprising at least one of: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$; $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}; and at least one of: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$; and $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and converting at least a portion of the light with the phosphor composition to light having a different spectrum.

The phosphor composition and the light source together can produce white light with pleasing characteristics, such as a color temperature of 3000-4100° K, a color rendering index of greater than 70, typically greater than 80, for example about 83-87, and a device luminous efficacy of about 10-20 lumens per watt of input electric power.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Other features and advantages of the invention will be apparent from the following detailed description and the accompanying drawings, in which:

FIG. 1 is a schematic elevational view in cross-section of a phosphor-coated LED of the present invention;

FIG. 2 is a schematic elevational view in cross-section of a phosphor-coated LED of the present invention;

FIG. 3 is a schematic elevational view of a cross section of a lamp which includes a laser diode and a phosphor composition according to another embodiment of the invention; and

FIG. 4 is an emission spectrum of the phosphor $SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^{+}$.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Parts are parts by weight and percents are weight percents unless otherwise indicated or apparent. When a preferred range such as 5-25 is given, this means preferably at least 5 and preferably not more than 25.

Some of the more important parameters used to describe the output spectrum of a light source are the color temperature, the color rendering index, and the device luminous efficacy. The color temperature of an output spectrum is not an exact representation of the color of a light source. The color temperature of a light source refers to the temperature of a blackbody source having the closest color match to the light source in question. The color match is typically represented and compared on a conventional CIE (Commission International de l'Eclairage) chromaticity diagram. See, for example, "Encyclopedia of Physical Science and Technology", vol. 7, 230-231 (Robert A. Meyers ed., 1987). Generally, as the color temperature increases, the light becomes more blue. As the color temperature decreases, the light appears more red.

The color rendering index (CRI) is a measure of the degree of distortion in the apparent colors of a set of standard pigments when measured with the light source in question as opposed to a standard light source. The CRI can be determined by calculating the color shift, e.g. quantified as tristimulus values, produced by the light source in question as opposed to the standard light source. Typically, for color temperatures below 5000° K, the standard light source used is a blackbody of the appropriate temperature. For color temperatures greater than 5000° K, sunlight is typically used as the standard light source. Light sources having a relatively

continuous output spectrum, such as incandescent lamps, typically have a high CRI, e.g. equal to or near 100. Light sources having a multi-line output spectrum, such as high pressure discharge lamps, typically have a CRI ranging from about 50 to 80. Fluorescent lamps typically have a CRI greater than about 60.

The device luminous efficacy is defined as the luminous flux output by the lamp divided by the electric power input to the lamp. The device luminous efficacy of the lamp takes into account the spectral luminous efficacy (luminous flux out divided by radiant power in), the device efficiency (radiant power output by the LED divided by electric power input to the LED), the quantum efficiency of the phosphor composition (number of photons emitted by the phosphor divided by the number of photons absorbed by the phosphor), and the energy loss associated with the decrease in frequency of the emitted light (equal to $h\Delta\nu$, where h is Plank's constant and $\Delta\nu$ is the change in frequency of the light).

Exemplary embodiments of the present invention include an LED and a phosphor composition which together produce white light having pleasing characteristics. For example, the LED and phosphor composition can produce light having color temperatures between 3000° K and 6500° K, among other temperatures, for example 3000, 3500, 4100, 5000, and 6500 °K. The exemplary phosphor compositions can also produce a relatively high CRI, e.g. typically greater than 70, preferably greater than 80, e.g. 83-87, and a high device luminous efficacy, e.g., 10-20 lumens per watt or more of input electric power.

With reference to FIG. 1, there is shown a phosphor-coated LED or light-emitting device 10 having a blue-emitting LED 12 covered with a phosphor-containing layer or covering 14 (a phosphor coating directly on the LED), and a clear polymer lens 16. With reference to FIG. 2, there is shown a phosphor-coated LED or light-emitting device 10 having a blue-emitting LED 12 covered with a phosphor-containing layer or covering 15 (phosphors embedded in polymer), and a clear polymer lens 16 molded over layer 15. The lens 16 may also be a diffuse lens which scatters light propagating through it. The lens 16 and the layer 15 may also comprise a silicone material, for example.

Blue-emitting LED 12 has an emission peak at 420-470, more typically 430-460, more typically 440-450, optionally about 450-470, nm, typically with a full width at half maximum of not more than 70, more typically 50, more typically 30, nm. Blue-emitting LEDs of this type are known in the art, a preferred example thereof is available from Nichia of Japan as Product No. NSCB100. LED 12 preferably has a device efficiency (radiant power out of LED divided by electric power in) of at least 4%, more preferably 6%, more preferably 8%. Blue-emitting LEDs are generally known in the art.

According to one example of the invention, a combination of two blue-excited phosphors (excited by the blue emission from LED 12), one emitting in the green and one emitting in the red, is used in place of the yellow emitting yttrium aluminum garnet of the Nichia product mentioned above. Because these new emissions are close to peaks in the tristimulus functions in combination with the blue from the LED they produce light with higher luminous efficacy and better color rendering than the phosphors used in prior devices. These green and red phosphors are selected so that they are excited by the blue-emitting LED. The green color-emitting phosphor typically has an emission peak at 510-560, more typically 530-555, more typically 540-550, for example about 545, nm, with a full width at half maximum of not more than 60, typically not more than 50, 35, 20, 10, or 5, nm. The red color-emitting phosphor typically has an emission peak at 600-630, more typically 610-625, more typically 610-615, optionally about 611, nm, with a full width at half maximum of not more than 100, typically not more than 60, 50, 20, 10, or 5, nm. The phosphor-containing layers 14 and 15 contain these green color-emitting phosphors and red color-emitting phosphors. These phosphors typically have preferred particle size of 2-5 micrometers.

One example of a phosphor composition comprises at least one of the following green-emitting phosphors: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$; and $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; in combination with at least one of the following red-emitting phosphors: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3-}$; and $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$.

In the above phosphors, the element following the colon represents an activator. The notation (A,B,C) signifies (A_x,B_y,C_z) where $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$ and $0 \leq z \leq 1$ and $x+y+z=1$. For example, (Sr,Ca,Ba) signifies (Sr_x,Ca_y,Ba_z) where $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$ and $0 \leq z \leq 1$ and $x+y+z=1$. Typically, x, y, and z are all nonzero. The notation (A,B) signifies (A_x,B_y) where $0 \leq x \leq 1$ and $0 \leq y \leq 1$ and $x+y=1$. Typically, x and y are both nonzero.

The green-emitting phosphors, when excited by blue light, have the following characteristics: $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$ has an emission peak at about 545 nm and a full width half maximum value of about 2 nm; $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$ has an emission peak at about 515 nm and a full width half maximum value of about 50 nm; and $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$ has an emission peak at about 540 nm and a full width half maximum value of about 50 nm.

The red-emitting phosphors, when excited by blue light, have the following characteristics: $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ has an emission peak at about 620 nm and a full width half maximum value of about 2 nm; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ has an emission peak at about 620 nm and a full width half maximum value of about 2 nm; $SrS:Eu^{2+}$ has an emission peak at about 610 nm and a full width half maximum value of about 70 nm; $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$ has an emission peak at about 610 nm and a full width half maximum value of about 50 nm; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$ has an emission peak at about 645 nm and a full width half maximum value of about 100 nm; and $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$ has an emission peak at about 600 nm and a full width half maximum value of about 100 nm.

The red and green phosphors are preferably blended in weight ratios such that combined with the blue emission of the LED, they produce suitable white light, e.g., about 45/20 (weight ratio of red to green) for white light at about 3000° K; about 42/22 at about 3500° K; about 34/25 at about 4100° K; about 27/25 at about 5000° K; and about 20/25 at about 6500° K. The desired emission can also be obtained from Eu^{3+} (red) and Tb^{3+} (green). Alternative activators include Mn^{2+} and Eu^{2+} for green emission.

The red phosphors $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ and $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ have relatively narrow output spectra, e.g. full width half maximum values of less than about 5 nm, typically about 2 nm. The green phosphor $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$ also has a relatively narrow output spectrum, e.g. a full width half maximum value of less than about 5 nm, typically about 2 nm. A combination of $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ and/or $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ with $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$ provides a phosphor composition which efficiently converts blue light into luminous flux. The efficiency of these phosphors is related to the variable sensitivity of the eye to different wavelengths of light. In the red region of the spectrum, the sensitivity of the eye drops off sharply at wavelengths greater than about 650 nm. Broad band red phosphors may have an emission spectrum with an appreciable portion of the emission greater than 650 nm where the eye is not sensitive. With sharp line red phosphors such as $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ and $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$, substantially all of the emission spectrum lies within the most sensitive region of the eye for red light, producing a higher luminous flux than a broad band red phosphor. In general, the sensitivity of the eye in the green wavelengths does not drop off as rapidly as in the red wavelengths, so that it is less important to have a green phosphor with a sharp line emission. However, a phosphor such as $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$ which has a sharp line emission near the most sensitive green region of the spectrum (555 nm) also efficiently produces luminous flux.

The red emitting phosphor $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ can be prepared by combining stoichiometric amounts of Y_2O_3, Eu_2O_3, Bi_2O_3, and V_2O_5 and milling in a ball mill for about 2 hours. The mixture is then air fired in a furnace at about 1000° C for about 10 hours. The inclusion of bismuth increases the wavelength of light which is absorbed by the phosphor, such that blue light is absorbed.

The red emitting phosphor $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$ can be prepared by combining stoichiometric amounts of Y_2O_3, Eu_2O_3, and Bi_2O_3, and milling in a ball mill for about 2 hours. The mixture is then heated in an atmosphere of H_2S at about 1000° C for about 3 hours. The inclusion of bismuth increases the wavelength of light which is absorbed by the phosphor, such that blue light is absorbed.

According to another embodiment of the invention, a blue emitting LED is combined with a white emitting phosphor to produce white light. An example of a white-emitting phosphor is $SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^{+}$, which, as shown in Figure 4, has a broad emission. $SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^{+}$ can be used to generate white light with a suitable excitation, e.g. a blue LED emitting at about 425-430 nm, wherein the red part of the spectrum is provided by $SrS:Eu^{2+}$ and the blue-green part of the spectrum by $SrS:Ce^{3+}$.

According to another embodiment of the invention, a blue emitting LED is combined with a yellow phosphor and a red phosphor to produce white light. Typically, the yellow phosphor has an emission peak of about 570-590 nm, and the red phosphor has an emission peak of about 600-650 nm. The first phosphor may comprise yttrium-aluminum-garnet doped with trivalent cerium ($Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}), for example, which emits a relatively broad yellow spectrum having an emission peak at about 580 nm and a full width half maximum value of about 160 nm. The second phosphor emits red light and may comprise at least one of the above-described red phosphors, $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3-}$; $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$; $SrS:Eu^{2+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$.

The red and yellow phosphors are preferably blended in weight ratios such that combined with the blue emission of the LED, they produce suitable white light, e.g., about 45/20 (weight ratio of red to yellow) for white light at about 3000° K; about 42/22 at about 3500° K; about 34/25 at about 4100° K; about 27/25 at about 5000° K; and about 20/25 at about 6500° K.

To apply the phosphor-containing layer to the LED, the red and green or yellow (hereinafter "green/yellow") phosphors or the white phosphor ($SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^{+}$) may be dry blended in a suitable blender and then added to a liquid suspension medium or the individual phosphor or phosphors may be added to a liquid suspension, such as the nitrocellulose/butyl acetate 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 suspension is painted or coated or otherwise applied on the LED and dried. To

provide layer 15 (see FIG. 2), the phosphor or phosphors are combined in suitable liquid polymer system, such as polypropylene, polycarbonate, or polytetrafluoroethylene, which is then coated or applied to the LED and dried, solidified, hardened, or cured. The liquid polymer system may optionally be UV (ultraviolet) cured or room temperature cured, to minimize any heat damage to the LED. The clear polymer lens 16 made of suitable plastic such as polycarbonate or other rigid transparent plastic is then molded over the coated LED. Lens 16 may be further coated with anti-reflective layers to facilitate light escaping the device.

The total thickness of the phosphor coating should be such as to absorb most of the blue radiation while allowing some blue radiation to penetrate, or get through, to give the desired color or white light.

Less preferably the green/yellow phosphor may be coated on the LED in a separate layer from the red phosphor layer (the layers together forming a green/yellow and red phosphor-containing covering), although the total amounts of green/yellow and red phosphors will preferably not change from the amounts noted above.

Upon application of a current, the LED produces a blue light, at least a portion of which is converted to red light and green/yellow light. The combination of blue, red, and green/yellow light produces a pleasing white light having a preferred combination of parameters such as a color temperature of between 3000° K and 6500° K, a CRI of greater than 70, typically greater than 80, e.g. between about 83 and 87, and a device luminous efficacy of 10-20 lumens per watt of input electric power.

A preferred phosphor-coated LED of this invention provides 11 lumens per watt at a color temperature of 5000° K with a blue LED that is 4% efficient. As the LED efficiency increases, the lumens per watt of the invented device increases proportionately. The present invention optimizes luminous efficiency, analogous to a triphosphor fluorescent lamp. The present invention, when energized, produces white light similar to a triphosphor fluorescent lamp. The red and green/yellow components are provided by the red and green/yellow phosphors or by the white phosphor ($SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^{+}$); the blue component is provided by the blue LED.

FIG. 3 illustrates yet another embodiment of a light emitting device 30 which includes a blue-emitting laser diode 32, a transmissive body 36, and a phosphor layer 34. The blue-emitting laser diode 32 typically has an emission peak at 420-470, more typically 430-460, more typically 440-450 nm, with a full width at half maximum typically less than 10 nm, more typically less than 5 nm. Blue laser diodes are known in the art. See, for example, U.S. Patent Nos. Nos. 5,583,879, 5,604,763, and 5,644,584 and Shuji Nakamura and Gerhard Fasol, "The Blue Laser Diode" (1997). The transmissive body 36 may be formed of a suitable plastic such as polycarbonate or other rigid transparent plastic or a silicone material, for example. The transmissive body 36 may be clear or may be a diffuse body which scatters light passing through it. The phosphor layer 34 comprises a white phosphor or a red phosphor and a green/yellow phosphor, as described above, which efficiently absorb blue light from the laser diode.

The light emitting device 30 may also include a plurality of scattering particles 38 which are embedded in a transmissive material comprising, for example, a glass or a polymer or a silicone material. The scattering particles may comprise Al_2O_3 particles such as CR30 alumina powder available from Baikowski or TiO_2 particles, for example. The particles 38 effectively scatter the coherent light emitted from the laser diode 32, preferably with a negligible amount of absorption. The coupling of the diffuse scattered laser light with the phosphor material is advantageous in reducing optical saturation effects and physical damage of the phosphor material.

Although the preferred embodiments of the invention have been shown and described, it should be understood that various modifications may be resorted to without departing from the scope of the invention as disclosed and claimed herein.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A light-emitting device comprising a blue-emitting LED covered with a phosphor-containing covering, the phosphor-containing covering containing green-emitting phosphors and red-emitting phosphors, said green and red phosphors being excitable by said blue-emitting LED.

2. A device according to claim 1, said blue emitting LED having an emission peak at 420-470 nm with a full width at half maximum of not more than 70 nm.

3. A device according to claim 1, said green phosphors having an emission peak at 530-555 nm with a full width at half maximum of not more than 35 nm.

4. A device according to claim 1, said red phosphors having an emission peak at 610-625 nm with a full width at half maximum of not more than 20 nm.

5. A device according to claim 2, said green phosphors having an emission peak at 530-555 nm with a full width at half maximum of not more than 35 nm, said red phosphors having an emission peak at 610-625 nm with a full width at half maximum of not more than 20 nm.

6. A device according to claim 5, said device when energized producing white light and having a CRI greater than 70.

7. A device according to claim 6, further comprising a clear polymer lens over said phosphor-containing covering.

8. A device according to claim 5, said device when energized having a CRI greater than 80.

9. A device according to claim 5, said red phosphors having an emission peak at about 611 nm.

10. A device according to claim 9, said green phosphors having an emission peak at about 545 nm.

11. A phosphor composition which absorbs radiation having a first spectrum and emits radiation having a second spectrum, the phosphor composition comprising:

at least one of:

$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$;

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$;

$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and

$Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}; and

at least one of:

$Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$;

$YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$;

$SrS:Eu^{2+}$;

$SrY_2S_4:Eu^{2+}$;

$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and

$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$.

12. The phosphor composition of claim 11, wherein the phosphor composition comprises $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$.

13. The phosphor composition of claim 11, wherein the phosphor composition comprises $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+} and $SrS:Eu^{2+}$.

14. The phosphor composition of claim 11, wherein the

phosphor composition comprises at least one of $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ and $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

15. The phosphor composition of claim 14, wherein the phosphor composition comprises $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$.

16. The phosphor composition of claim 11, wherein the first spectrum includes blue light.

17. The phosphor composition of claim 16 wherein the blue light has an emission peak between about 450 nm and about 470 nm.

18. The phosphor composition of claim 11, wherein the second spectrum includes a first component having an emission peak at about 570-590 nm and a second component having an emission peak at about 600-650 nm.

19. The phosphor composition of claim 11, wherein the second spectrum includes a first component having an emission peak at about 540-550 nm and a second component having an emission peak at about 610-615 nm.

20. A lamp comprising:

a light emitting device; and

a phosphor composition which absorbs radiation having a first spectrum from the light emitting device and emits radiation having a second spectrum, the phosphor composition comprising:

at least one of:

$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$;

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$;

$(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and

$Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}; and

at least one of:

$Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$;

$YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$;

$SrS:Eu^{2+}$;

$SrY_2S_4:Eu^{2+}$;

$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and

$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$.

21. The lamp of claim 20, wherein the light emitting device comprises a light emitting diode.

22. The lamp of claim 20, wherein the light emitting device comprises a laser diode.

23. The lamp of claim 20, wherein the phosphor composition comprises $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and $(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$.

24. The lamp of claim 20, wherein the phosphor composition comprises $Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+} and $SrS:Eu^{2+}$.

25. The lamp of claim 20, wherein the phosphor composition comprises at least one of $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ and $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

26. The phosphor composition of claim 25, wherein the phosphor composition comprises $YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$.

27. A method of producing white light comprising the steps of:

generating light;

directing the light to a phosphor composition comprising:

at least one of:

$YBO_3:Ce^{3+},Tb^{3+}$;

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$; $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga)_2S_4:Eu^{2+}$; and

$Y_3Al_5O_{12}$-Ce^{3+}; and

at least one of:

$Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$;

$YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$;

$SrS:Eu^{2+}$;

$SrY_2S_4:Eu^{2+}$;

$CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; and

$(Ca,Sr)S:Eu^{2+}$; and

converting at least a portion of the light with the phosphor composition to light having a different spectrum.

28. A light-emitting device comprising a blue-emitting LED covered with a phosphor-containing covering, the phosphor-containing covering containing a green-emitting phosphor and a red-emitting phosphor, the green and red emitting phosphors being excitable by said blue-emitting LED, the green and red emitting phosphors each having a full width half maximum value of less than 60.

29. The light emitting device of claim 28, wherein the green emitting phosphor has a peak emission at about 510-560 nm, and the red emitting phosphor has a peak emission at about 600-630 nm.

30. The light emitting device of claim 28, wherein the red emitting phosphor has a full width half maximum value of less than about 5 nm.

31. The light emitting device of claim 30, wherein the red emitting phosphor comprises at least one of $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$ and $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

32. A light emitting device comprising:

a blue emitting LED; and

a phosphor composition comprising $SrS:Eu^{2+},Ce^{3+},K^{+}$.

33. The light emitting device of claim 32, wherein the blue LED has a peak emission between about 425 nm and about 430 nm.

34. A phosphor composition comprising $Y_2O_2S:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

35. A phosphor composition comprising $YVO_4:Eu^{3+},Bi^{3+}$.

FIG. 1

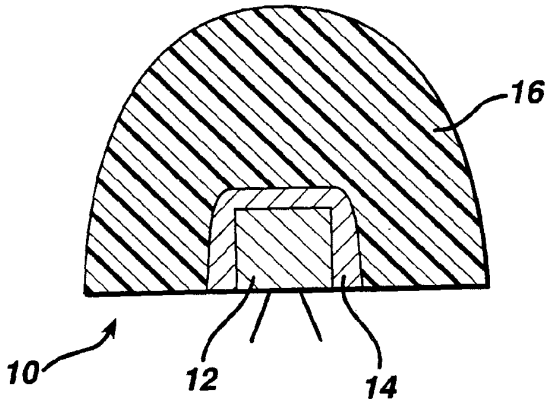


FIG. 2

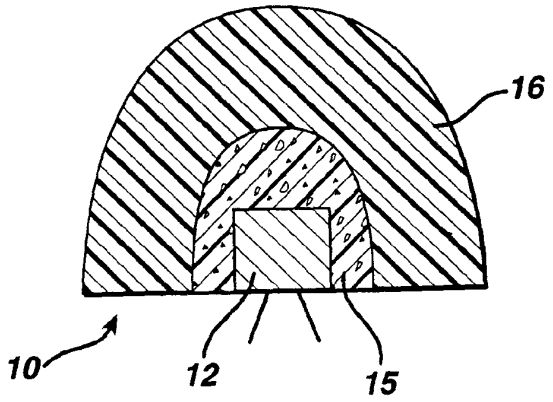


FIG. 3

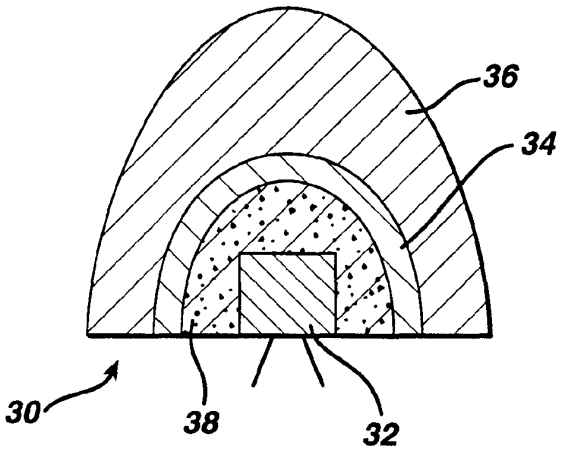
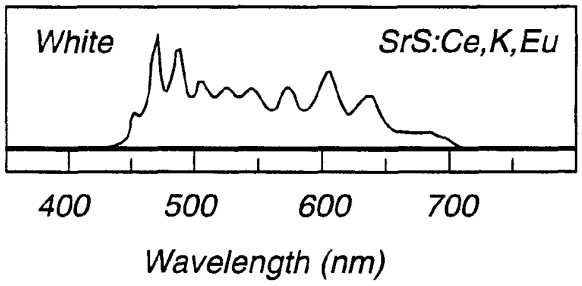


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interi nai Application No
PCT/US 99/28280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L33/00 C09K11/78 C09K11/80 C09K11/82

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 H01L 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 197 56 360 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 10 September 1998 (1998-09-10) the whole document	1-11,14, 19-21, 25,27-29

Y	WO 98 19290 A (TEWS HELMUT ;AVERBECK ROBERT (DE); SIEMENS AG (DE)) 7 May 1998 (1998-05-07) page 3, line 8 -page 4, line 4	1-10,28, 29
A		16,17,22

	-/--	

[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
17 March 2000	25/04/2000

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	De Laere, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern nal Application No
PCT/US 99/28280

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATTA: "Bismuth in Yttrium Vanadate and Yttrium Europium Vanadate Phosphors" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., vol. 114, no. 10, October 1967 (1967-10), pages 1057-1063, XP002133419 ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE., US ISSN: 0013-4651 the whole document	35
Y		11,14, 19-21, 25,27
A		30,31
X	US 5 813 753 A (RONDA CORNELIS ET AL) 29 September 1998 (1998-09-29) column 1, line 20-22 column 3, line 52-56	1
X	S.Z.TOMA: "Energy transfer and fluorescence proscess in Bi3+ and Eu3+ activated YVO4" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY., vol. 114, no. 9, September 1967 (1967-09), pages 953-955, XP002133420 ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE., US ISSN: 0013-4651 the whole document	35
X	DE 34 06 798 A (SIEMENS AG) 29 August 1985 (1985-08-29) abstract	34
P,X	US 5 959 316 A (LOWERY CHRISTOPHER HAYDN) 28 September 1999 (1999-09-28) claim 13	1
A	DE 196 38 667 A (SIEMENS AG) 2 April 1998 (1998-04-02) column 6, line 36-41; claims 1,4	1-3,7, 10-13, 16,17, 20-24, 27,28,33

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 99/28280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19756360 A	10-09-1998	EP 0907970 A	14-04-1999
		WO 9839805 A	11-09-1998
		DE 19802046 A	17-09-1998
		EP 0907971 A	14-04-1999
		WO 9839806 A	11-09-1998
WO 9819290 A	07-05-1998	DE 19645035 C	30-04-1998
		CN 1212069 A	24-03-1999
		EP 0873557 A	28-10-1998
		US 5994722 A	30-11-1999
US 5813753 A	29-09-1998	EP 0922305 A	16-06-1999
		WO 9854929 A	03-12-1998
DE 3406798 A	29-08-1985	NONE	
US 5959316 A	28-09-1999	DE 19919381 A	09-03-2000
		GB 2341274 A	08-03-2000
DE 19638667 A	02-04-1998	BR 9706787 A	13-04-1999
		BR 9709998 A	10-08-1999
		CN 1228873 A	15-09-1999
		WO 9750132 A	31-12-1997
		WO 9812757 A	26-03-1998
		EP 0862794 A	09-09-1998
		EP 0907969 A	14-04-1999
		JP 11500584 T	12-01-1999

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	11909700
Filing Date:	25-Sep-2007
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/ethan song
Attorney Docket Number:	P2630US00

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Miscellaneous:				
Submission- Information Disclosure Stmt	1806	1	180	180
		Total in USD ($)		**180**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	9893177
Application Number:	11909700
International Application Number:	
Confirmation Number:	7772
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:	P2630US00
Receipt Date:	15-APR-2011
Filing Date:	25-SEP-2007
Time Stamp:	16:57:44
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$180
RAM confirmation Number	3579
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

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

1		P2630US00_IDS_Transmittal.pdf	1012665 45cf9762ca6cc4f1671963ff49b9824cd191caa1	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	Transmittal Letter	P2630US00_Certification_Statement.pdf	15820 5a87fa7229446e2415a9cc726b63f337af2e863c	no	1
Warnings:					
Information:					
3	Foreign Reference	P2630US00_JP2002-060747.pdf	1404734 0e928d8ef82a87d992e8d050c65aef25ab04b8d9	no	26
Warnings:					
Information:					
4	Foreign Reference	P2630US00_JP2002-531956.pdf	922944 4351744a55bc1bf7202659f9849a0df132b44c3b	no	25
Warnings:					
Information:					
5	Foreign Reference	P2630US00_WO0033390.pdf	833998 b6f44cf57dc37fad8d1d8d057ea3fd2a811c07e3	no	26
Warnings:					
Information:					
6	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	30814 d2ed465223206cf5979c5adc1a8fd2e735a6460b	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	4220975		

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 NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
11/909,700	09/25/2007	Seung Ryeol Ryu	P2630US00	7772

58027 7590 05/04/2011
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

EXAMINER
ALAVI, ALI

ART UNIT	PAPER NUMBER
2875	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
05/04/2011	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

PATENT@PARK-LAW.COM

PTOL-90A (Rev. 04/07)

Supplemental Notice of Allowability	Application No.	Applicant(s)	
	11/909,700	RYU ET AL.	
	Examiner	Art Unit	
	ALI ALAVI	2875	

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☒ This communication is responsive to *IDS filed on 4/15/11*.

2. ☒ The allowed claim(s) is/are *1-4,6-8,12,13,15,17 and 18*.

3. ☒ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).
   a) ☐ All b) ☐ Some* c) ☐ None of the:
      1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
      2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
      3. ☒ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____.

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file a reply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

4. ☐ A SUBSTITUTE OATH OR DECLARATION must be submitted. Note the attached EXAMINER'S AMENDMENT or NOTICE OF INFORMAL PATENT APPLICATION (PTO-152) which gives reason(s) why the oath or declaration is deficient.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   (a) ☐ including changes required by the Notice of Draftsperson's Patent Drawing Review (PTO-948) attached
      1) ☐ hereto or 2) ☐ to Paper No./Mail Date _____.
   (b) ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____.

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Notice of Draftperson's Patent Drawing Review (PTO-948)
3. ☒ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date 4/15/11
4. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material
5. ☐ Notice of Informal Patent Application
6. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date _____ .
7. ☐ Examiner's Amendment/Comment
8. ☐ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
9. ☐ Other _____.

/Ali Alavi/
Primary Examiner, Art Unit 2875

Receipt date: 04/15/2011
Doc code: IDS
Doc description: Information Disclosure Statement (IDS) Filed

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	11909700
	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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	2002-060747	JP		2002-02-26	LUMILEDS LIGHTING US LLC		☐
	2	2002-531956	JP		2000-06-08	GENERAL ELECTRIC COMPANY	Corresponds to WO 00/33390	☐
	3	00/33390	WO		2000-06-08	GENERAL ELECTRIC COMPANY	Corresponds to JP 2002-531956	☐

EFS Web 2.1.17

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

Receipt date: 04/15/2011	Application Number	11909700
INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT BY APPLICANT (**Not for submission under 37 CFR 1.99)**	Filing Date	2007-09-25
	First Named Inventor	Seung Ryeol RYU
	Art Unit	2875
	Examiner Name	ALAVI, ALI
	Attorney Docket Number	P2630US00

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	/Ali Alavi/ (04/28/2011)	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.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /AA/

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), to: Mail **Mail Stop ISSUE FEE**
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
or Fax (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

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

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being facsimile transmitted to the USPTO (571) 273-2885, on the date indicated below.

(Depositor's name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
11/909,700	09/25/2007	Seung Ryeol Ryu	P2630US00	7772

TITLE OF INVENTION:

APPLN. TYPE	SMALL ENTITY	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	NO	$1510	$300	$0	$1810	06/21/2011

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).
   - ☐ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.
   - ☐ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-02 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
   (1) the names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
   (2) the name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

   1 H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
   2
   3

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document has been filed for recordation as set forth in 37 CFR 3.11. Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE: Seoul Semiconductor Co., Ltd.
(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY): Seoul, Republic of Korea

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ☐ Individual ☑ Corporation or other private group entity ☐ Government

4a. The following fee(s) are submitted:
- ☑ Issue Fee
- ☑ Publication Fee (No small entity discount permitted)
- ☐ Advance Order - # of Copies _____

4b. Payment of Fee(s): **(Please first reapply any previously paid issue fee shown above)**
- ☐ A check is enclosed.
- ☑ Payment by credit card.
- ☑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment, to Deposit Account Number 50-3698 (enclose an extra copy of this form).

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)
- ☐ a. Applicant claims SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27.
- ☐ b. Applicant is no longer claiming SMALL ENTITY status. See 37 CFR 1.27(g)(2).

NOTE: The Issue Fee and Publication Fee (if required) will not be accepted from anyone other than the applicant; a registered attorney or agent; or the assignee or other party in interest as shown by the records of the United States Patent and Trademark Office.

Authorized Signature /hae-chan park/ Date May 9, 2011

Typed or printed name Hae-Chan Park Registration No. 50,114

This collection of information is required by 37 CFR 1.311. 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, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450.

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.

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.

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:	Docket No.: P2630US00
Seung Ryeol RYU, *et al.*	
Serial No.: 11/909,700	Group Art Unit: 2875
Confirmation No.: 7772	
Filed: September 25, 2007	Examiner: ALAVI, ALI

For: **BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHER**

Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

COMMENTS ON STATEMENT OF REASONS FOR ALLOWANCE

Sir:

Applicants appreciate the indication in the Notice of Allowance dated March 21, 2011 that claims 1-4, 6-8, 12, 13, 15, 17 and 18 are allowed. While Applicants agree these claims are patentable over the cited references, Applicants do not agree that patentability resides in each feature exactly as expressed in the claims, nor that each feature is required for patentability of each claim.

Respectfully Submitted,

/hae-chan park/

Hae-Chan Park
Reg. No. 50,114

Date: May 9, 2011

CUSTOMER NUMBER: 58027
HCP/BCR/kca

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:	Docket No.: P2630US00
Seung Ryeol RYU et al.	
Serial No.: 11/909,700	Group Art Unit: 2875
Confirmation No.: 7772	
Filed: September 25, 2007	Examiner: ALAVI, ALI

For: **BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHER**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUPPLEMENTAL APPLICATION DATA SHEET

Applicant Information

Inventor One Given Name: Seung Ryeol

Family Name: Ryu

Name Suffix:

Mailing Address Line One: A-402, Jeonghwa APT., 34-2, Sosa-dong, Wonmi-gu

Mailing Address Line Two:

City: Bucheon-si

State or Province:

Postal or Zip Code: 420-050

Country: KR

City of Residence: Bucheon-si, Gyeonggi-do

State or Prov. of Residence:

Country of Residence: KR

Citizenship Country: KR

Inventor Two Given Name: Seok Jin

Family Name: Kang

Name Suffix:

Mailing Address Line One: 101, Daewang Home Land, 12-162 Gwangmyeong 1-dong

Mailing Address Line Two:

City: Gwangmyeong-si

State or Province:

Postal or Zip Code: 423-800

Country: KR

City of Residence: Gwangmyeong-si, Gyeonggi-do

State or Prov. of Residence:

Country of Residence: KR

Citizenship Country: KR

Correspondence Information

Customer Number: 58027

Application Information

Title of the Invention: BACKLIGHT PANEL EMPLOYING WHITE LIGHT EMITTING DIODE HAVING RED PHOSPHOR AND GREEN PHOSPHER

Docket Number: P2630US00

Application Type: Nonprovisional

Subject Matter: Utility

Total Drawing Sheets: 2

Representative Information

Customer Number: ~~20575~~ 58027

Domestic Priority Information

Continuity Type: a 371 of international

Prior Application Number: PCT/KR2006/00885

Filing Date: March 13, 2006

Foreign Priority Information

Application No.: ~~PCT/KR2006/000885~~

Country: ~~WO~~

Parent Filing Date: ~~March 13, 2006~~

Application No.: 10-2005-0027133

Country: KR

Parent Filing Date: March 31, 2005

Priority Claimed: Yes

Assignee Information

Name of assignee: SEOUL SEMICONDUCTOR CO., LTD.

Address Line One: 148-29 Gasan-dong, Geumcheon-gu

Address Line Two:

City: Seoul

State or Province:

Country: KR

Postal or Zip Code: 153-801

Respectfully submitted,

/hae-chan park/

Hae-Chan Park
Reg. No. 50,114

Date: May 9, 2011
CUSTOMER NUMBER: 58027

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	11909700
Filing Date:	25-Sep-2007
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:	P2630US00

Filed as Large Entity

U.S. National Stage under 35 USC 371 Filing Fees

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Utility Appl issue fee	1501	1	1510	1510
Publ. Fee- early, voluntary, or normal	1504	1	300	300

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**1810**

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	10049550
Application Number:	11909700
International Application Number:	
Confirmation Number:	7772
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:	P2630US00
Receipt Date:	09-MAY-2011
Filing Date:	25-SEP-2007
Time Stamp:	16:56:07
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	$1810
RAM confirmation Number	3994
Deposit Account	
Authorized User	

File Listing:

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

1	Issue Fee Payment (PTO-85B)	P2630US00_IssueFee.pdf	162931 089b86184e31811ca4359f218b6af3c2d919c734	no	2
Warnings:					
Information:					
2	Post Allowance Communication - Incoming	P2630US00_RFAComments.pdf	13621 7730aa7a2b49d64d0dc5d5a84fbc3f4acb09d520	no	1
Warnings:					
Information:					
3	Application Data Sheet	P2630US00_SupplementalADS.pdf	19756 04567e1f6c395567b9e803ff91f6210ae45480cb	no	3
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied ADS fillable form					
4	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	32339 190ab7c5978579f6cb6984c9322bb654c01902bf	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	228647		

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.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
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.

<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
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.

<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
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 NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
11/909,700	06/14/2011	7959321	P2630US00	7772

58027 7590 05/25/2011
H.C. PARK & ASSOCIATES, PLC
8500 LEESBURG PIKE
SUITE 7500
VIENNA, VA 22182

ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above.

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 646 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Data Management (ODM) at (571)-272-4200.

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional applicants):

Seung Ryeol Ryu, Bucheon-si, KOREA, REPUBLIC OF;
Seok Jin Kang, Gwangmyeong-si, KOREA, REPUBLIC OF;