

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6340422号
(P6340422)

(45) 発行日 平成30年6月6日 (2018.6.6)

(24) 登録日 平成30年5月18日 (2018.5.18)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 33/50 (2010.01)
 CO 9 K 11/70 (2006.01)
 CO 9 K 11/54 (2006.01)
 CO 9 K 11/08 (2006.01)
 CO 9 K 11/02 (2006.01)

HO 1 L 33/50
 CO 9 K 11/70 CPB
 CO 9 K 11/54 CPC
 CO 9 K 11/08 ZNMJ
 CO 9 K 11/02 Z

請求項の数 31 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2016-530846 (P2016-530846)
 (86) (22) 出願日 平成26年11月12日 (2014.11.12)
 (65) 公表番号 特表2016-538723 (P2016-538723A)
 (43) 公表日 平成28年12月8日 (2016.12.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/003032
 (87) 国際公開番号 W02015/071768
 (87) 国際公開日 平成27年5月21日 (2015.5.21)
 審査請求日 平成28年6月28日 (2016.6.28)
 (31) 優先権主張番号 61/903,503
 (32) 優先日 平成25年11月13日 (2013.11.13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 509295262
 ナノコ テクノロジーズ リミテッド
 イギリス国 エム13 9エヌティーマ
 ンチェスター、グラフトン ストリート
 46
 (74) 代理人 110001438
 特許業務法人 丸山国際特許事務所
 (72) 発明者
 ハリス, ジェイムズ
 イギリス国 エム14 6ピーイー マン
 チェスター, パーチフィールドズ ロード
 174

審査官 高 椋 健司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 量子ドット蛍光体を含むLEDキャップ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

LEDを含む中央窪みと上面とを有するLEDパッケージ用のキャップであって、
 前記LEDパッケージの上面に取り付けられるようなサイズと形状にされた周辺部と、
 前記周辺部から凹んでおり、キャップ窪みを形成する中央部と、
 前記キャップ窪みにある複数の量子ドットと、

を備えており、

前記キャップ窪みは、蛍光体を有する底壁を備えており、前記蛍光体は、前記底壁に含
 められている、
 キャップ。

【請求項2】

前記周辺部に取り付けられて、前記キャップ窪みを覆う蓋を更に備える、請求項1に記
 載のキャップ。

【請求項3】

前記蓋は透明である、請求項2に記載のキャップ。

【請求項4】

前記蓋は半透明である、請求項2に記載のキャップ。

【請求項5】

前記キャップが前記LEDパッケージに取り付けられると、前記キャップ窪みは、前記
 LEDから離間して配置される、請求項1に記載のキャップ。

【請求項 6】

前記複数の量子ドットは、第 1 波長を有する二次光を放射する第 1 の種類の量子ドットと、第 2 波長を有する二次光を放射する第 2 の種類の量子ドットとを含む、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 7】

前記第 1 の種類の量子ドットは、青色光で励起されると緑色光を放射し、前記第 2 の種類の量子ドットは、青色光で励起されると赤色光を放射する、請求項 6 に記載のキャップ。

【請求項 8】

前記蓋は、レンズをもたらしように形作られている、請求項 2 に記載のキャップ。

10

【請求項 9】

前記蓋は、レンズアレイをもたらしように形作られている、請求項 2 に記載のキャップ。

【請求項 10】

前記蓋は、光拡散体を含む、請求項 2 に記載のキャップ。

【請求項 11】

前記複数の量子ドットは、少なくとも 1 つのシェルで囲まれている中心コアを備えている、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 12】

前記シェルの材料は、前記コアの材料とは異なっている、請求項 11 に記載のキャップ

20

【請求項 13】

前記複数の量子ドットは、インジウム及び燐を含んでいるコアを備えており、前記コアは、ZnS を含んでいる第 1 シェルで囲まれており、前記第 1 シェルは、ZnO を含んでいる第 2 シェルで囲まれている、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 14】

前記複数の量子ドットは、カドミウムを含まない量子ドットである、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 15】

前記複数の量子ドットは、マトリックス中に懸濁している、請求項 1 に記載のキャップ

30

【請求項 16】

前記マトリックスは、アクリレートポリマーを含む、請求項 15 に記載のキャップ。

【請求項 17】

前記マトリックスは、エポキシポリマーを含む、請求項 15 に記載のキャップ。

【請求項 18】

前記複数の量子ドットは、ビーズ中に含まれている、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 19】

前記蛍光体は、無機蛍光体である、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 20】

前記蛍光体は、広く放射する黄色－緑色蛍光体である、請求項 1 に記載のキャップ。

40

【請求項 21】

前記蛍光体は、Ce:YAG を含む、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 22】

前記蛍光体は、Ce:LuAG を含む、請求項 1 に記載のキャップ。

【請求項 23】

中央窪みと上面とを有するパッケージと、

前記中央窪み内にある LED と、

前記パッケージの上面に取り付けられる周辺部を有するキャップと、

前記周辺部から凹んでおり、キャップ窪みを形成する中央部と、

50

前記キャップ窪み内の複数の量子ドットと、
を備えており、

前記キャップ窪みは、蛍光体を有する底壁を備えており、前記蛍光体は、前記底壁に含められている、
発光デバイス。

【請求項 2 4】

前記キャップの凹んだ中央部は、少なくとも部分的に前記パッケージの中央窪み内にある、請求項 2 3 に記載の発光デバイス。

【請求項 2 5】

前記キャップの凹んだ中央部は、ほとんど前記パッケージの中央窪み内にある、請求項 2 3 に記載の発光デバイス。 10

【請求項 2 6】

前記蛍光体は、無機蛍光体である、請求項 2 3 に記載の発光デバイス。

【請求項 2 7】

前記蛍光体は、広く放射する黄色－緑色蛍光体である、請求項 2 3 に記載の発光デバイス。

【請求項 2 8】

前記蛍光体は、Ce : YAGを含む、請求項 2 3 に記載の発光デバイス。

【請求項 2 9】

前記蛍光体は、Ce : LuAGを含む、請求項 2 3 に記載の発光デバイス。 20

【請求項 3 0】

中央窪みと上面とを有するパッケージと、
前記中央窪み内にあるLEDと、
前記パッケージの上面に取り付けられる周辺部を有するキャップと、
前記周辺部から凹んでおり、キャップ窪みを形成する中央部と、
蛍光体を有する前記キャップ窪みの底壁であって、前記蛍光体が前記底壁に含められている、底壁と、

前記キャップ窪み内の複数の量子ドットと、
を備える発光デバイス。

【請求項 3 1】

30

前記LEDは青色LEDであって、前記蛍光体は、広く放射する黄色－緑色蛍光体であり、前記複数の量子ドットは、赤色蛍光量子ドットである、請求項 3 0 に記載の発光デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔関連出願の相互参照〕

本願は、2013年11月13日に出願された米国仮出願第61/903,503号の利益を主張する。

【0002】

40

本発明は、概して照明装置に関する。より具体的には、本発明は、スペクトル出力を変更する蛍光体を含む発光ダイオード(LED)に関する。

【背景技術】

【0003】

量子ドット(QD)又はナノ結晶と大抵の場合は称されており、大きさが2乃至50nmである粒子からなる化合物半導体の特性を利用することに相当な関心が持たれている。これらの材料は、サイズ調整可能な電子特性に起因して商業的な関心を引いている。当該電子特性は、光学デバイス及び電子デバイスのような多くの商業的用途や、多くの新しく発展中の多くの用途の中では、生物学的標識、光起電、触媒、生体撮像、LED、一般空間照明、エレクトロルミネッセントディスプレイに及ぶその他の用途において利用できる 50

。

【0004】

最も研究されている半導体材料は、カルコゲニドⅢⅠ－ⅤⅠ材料であり、即ち、ZnS、ZnSe、CdS、CdSe、CdTeである。CdSeは、スペクトルの可視領域に亘る可変性に起因して最も注目されている。これらの材料を大規模に製造する再現性のある方法は、「ボトムアップ(bottom up)」手法から発展してきた。当該手法では、粒子は、アトムバイアトム(atom-by-atom)、即ち、分子からクラスター、さらには粒子へと「湿式化学(wet chemical)」手順を用いて調製される。しかしながら、従来のQDに使用されているカドミウムとその他の制限された重金属は、毒性が高い元素であり、商業的用途における大きな懸案事項である。カドミウム含有QDに固有の毒性は、動物又は人間が係わる用途へのその使用を妨げる。例えば、最近の研究は、カドミウムカルコゲニド半導体材料で作られたQDは、保護されない限り、生物学的環境において細胞毒性を有し得ることを示唆している。特に、様々な経路を介した酸化又は化学的侵食は、周辺環境に放出され得るQDの表面におけるカドミウムイオンの形成に繋がり得る。

10

【0005】

このような特性は、生物学的用途だけでなく、光電子工学及び通信技術を含むその他の用途の発展に影響を及ぼしている。なぜならば、重金属を使用した材料は、IT及び電気通信装置、照明装置、電気及び電子器具、玩具、レジャー及びスポーツ用品などの家庭用器具を含む多くの商品に広く行き渡っている。商品中の幾つかの重金属を制限又は禁止する法律は、世界の多くの地域で施行されている。例えば、欧州連合通達2002/95/ECは、「Restrictions on the use of Hazardous Substances in electronic equipment」(RoHS)として知られており、ポリ臭化ビフェニル(PBB)及びポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDE)難燃剤に加えて、鉛、カドミウム、水銀、六価クロムを決められたレベルを超えて含む、新たな電気及び電子機器の販売を禁止した。この法律は、代替材料を見つけることと、一般的な電子機器を製造するための新たな工学プロセスを開発することとを製造者に要求した。加えて、2007年6月1日には、欧州共同体規則が、化学物質とそれらの安全な使用に関して発効した(EC 1907/2006)。その規則は、化学物質(Chemical substances)の登録(Registration)、計測(Evaluation)、認可(Authorization)及び制限(Restriction)を扱っており、「REACH」として知られている。REACH規則は、化学物質がもたらす危険性を管理して、物質の安全情報を与えることについて産業界により大きな責任を与えている。同様な規則は、中国、韓国、日本及び米国を含むその他の地域で成立されるであろうと思われる。故に、ⅢⅠ－ⅤⅠ QD材料の代替物を開発する経済的動機は顕著に存在する。

20

30

【0006】

かなりの関心をもたらししているその他の半導体ナノ粒子には、GaN、GaP、GaAs、InP、及びInAsのようなⅢⅢ－Ⅴ材料及びⅤⅤ－ⅤⅠ材料を含むナノ粒子がある。共有結合特性が増加しているので、高結晶質のⅢⅢ－Ⅴ及びⅤⅤ－ⅤⅠナノ粒子は、調製するのがより困難であり、より長いアニール時間が通常必要とされる。しかしながら、ⅢⅠ－ⅤⅠ材料に使用される手法と同様な手法で、ⅢⅢ－ⅤⅠ材料及びⅤⅤ－ⅤⅠ材料を調製した新たな報告がある。コアナノ粒子及びコアシェルナノ粒子を合成する方法は、例えば米国特許第6,379,635号、第7,803,423号、第7,588,828号、第7,867,556号、及び7,867,557号に開示されている。これらの特許の各々の内容は、引用を以て、その全体が、本明細書の一部となる。

40

【0007】

2つの基本的な因子が、両方とも個々の半導体ナノ粒子のサイズに関係しており、それら粒子の固有の特性の原因となっている。第1の因子は、大きな体積対表面比である。粒子が小さくなるにつれて、内部の原子数に対する表面原子数の比は増加する。これにより、表面特性が、材料の全般的な特性に重要な役割を行う。第2の因子は、半導体ナノ粒子を含む多くの材料では、サイズにより、材料の電子特性が変化することである。更には、量子閉じ込め効果によって、粒子サイズが減少するにつれてバンドギャップは徐々に大き

50

くなる。この効果は、箱への電子の閉じ込め効果の結果であって、対応するバルク半導体材料で観測される連続的なバンドではなく、原子及び分子で観測されるのと似た離散的なエネルギーレベルを起こす。故に、半導体ナノ粒子では、物理的パラメータのために、電磁放射（光子、第1励起子遷移よりもエネルギーが大きい）の吸収により生成された電子と正孔は、対応するマクロ結晶中よりも互いに接近する。その上、クーロン相互作用が無視できない。これにより、粒子サイズとナノ粒子の組成とに依存して、放射のバンド幅が狭くなる。故に、量子ドットの運動エネルギーは、対応するマクロ結晶材料よりも高くなり、その結果、第1励起子遷移（バンドギャップ）のエネルギーは、粒子径の減少に伴って増加する。

【0008】

コア半導体ナノ粒子は、外側の有機不導体層を伴う単一の半導体材料からなり、電子－正孔再結合によって、量子効率が比較的低い傾向がある。電子－正孔再結合は、ナノ粒子表面における欠陥とダングリングボンドで起こり、それらは、無放射の電子－正孔再結合を導き得る。量子ドットの無機表面にて欠陥とダングリングボンドを排除する1つの方法は、コア材料よりもバンドギャップが広く、格子不整合が小さい第2の無機材料を、コア粒子の表面にエピタキシャル成長させて、「コア－シェル」粒子を生成することである。コア－シェル粒子は、さもなければ無放射の電子－正孔再結合中心として作用していたであろう表面状態からコアに閉じ込められたキャリアを引き離す。一例として、CdSeコアの表面に成長したZnSシェルがある。別のアプローチは、量子トッドー量子井戸構造のような、特定の材料の数層の単一層からなる1つのシェル層に電子－正孔対が完全に閉じ込められるコア－マルチシェル構造を作ることである。ここで、コアは、バンドギャップが広い材料であり、それに、バンドギャップが狭い材料の薄いシェルが続き、さらにバンドギャップが層でキャッピングされる。例えば、CdS/HgS/CdSは、コアナノ結晶の表面にてCdをHgで置き換えて、僅か数層のHgSの単一層を堆積し、その後、単一層のCdSを一面に成長させることで成長する。得られた構造は、HgS層における光励起キャリアの閉じ込めを明確に示す。量子ドットに更なる安定性を与えて、電子－正孔対を閉じ込めることを助ける最も一般的なアプローチの1つは、組成傾斜合金層をコアにエピタキシャル成長させることである。これは、さもなければ欠陥を導いてきたであろう応力を軽減する助けをする。更に、CdSコアでは、構造的な安定性と量子収率とを改善するために、コアに直接ZnSシェルを成長させるよりも、 $Cd_{1-x}Zn_xSe_{1-y}S_y$ の傾斜合金層が使用される。これは、量子ドットのフォトルミネセンス放射を非常に高めることが分かっている。

【0009】

原子不純物で量子ドットをドーピングすることも、ナノ粒子の放射及び吸収特性を操作する効率的な方法である。セレン化亜鉛や硫化亜鉛のようなバンドギャップが広い材料を、マンガンや銅でドーピングする手法（ZnSe:Mn又はZnS:Cu）が開発されてきた。半導体ナノ結晶に様々なルミネセンス活性化物質をドーピングすることで、バルク材料のバンドギャップよりもかなり低いエネルギーにてフォトルミネセンスとエレクトロルミネセンスを調節することができる。一方、量子サイズ効果は、活性化物質が関与する放射のエネルギーを顕著に変化させることなく、量子ドットのサイズにより励起エネルギーを調節できる。

【0010】

量子ドットナノ粒子の広範囲の渡る開発は、それらの物理的／化学的不安定性と、例えば、溶媒、インク、高分子、ガラス、金属、電子材料、電子デバイス、生体分子及び細胞との混入のような、量子ドットを限界まで十分に開発するのに要求される材料及び／又はプロセスの多くとの不和合性により制限されてきた。その結果、一連の量子ドット表面改変手順が用いられて、量子ドットをより安定にし、所望の用途における材料及び／又は処理の要求に適合させてきた。

【0011】

量子ドットについて、特に魅力的な可能性のある応用分野は、次世代発光ダイオード（

10

20

30

40

50

LED) 開発である。LEDは、現在の生活における重要さを増しつつあり、例えば、自動車照明、交通信号、一般照明、液晶ディスプレイ(LED)のバックライトやディスプレイスクリーンにおいて量子ドットの主要な用途の1つになる可能性があると考えられる。

【0012】

現在、LEDデバイスは、AlGaAs(赤)、AlGaInP(橙黄-緑)、AlGaInN(緑-青)のような無機ソリッドステート化合物半導体から作られる。しかしながら、白色光を放射するソリッドステートLEDは、現在入手可能なソリッドステート化合物半導体の混合物を用いて作製することはできない。更に、周波数が異なるソリッドステートLEDを組み合わせることで、純色を作ることは困難である。それ故に、(白色を含む) 所望の色を作る色混合における現在最も好まれている方法は、ソリッドステートLEDの上に置かれた発光材料の組合せを使用することである。これによって、LEDからの光(「一次光」)は、発光材料で吸収されて、その後異なる周波数で再放出される(「二次光」)。即ち、発光材料は、一次光を二次光にダウンコンバージョンする。更に、蛍光体ダウンコンバージョンにより生成される白光LEDを用いることで、ソリッドステート赤-緑-青LEDの組合せよりもより廉価で簡単にデバイスを製造することができる。

【0013】

ダウンコンバージョン用途で使用されている現在の発光材料は、UV又は主として青色光を吸収して、それをより長い波長に変換する。大抵の蛍光体は、三価希土類元素をドープした酸化物又はハロリン酸化物(halophosphate)である。白色放射は、青色領域、緑色領域、赤色領域で放射する蛍光体を混合することで得られる。青色又はUV放射ソリッドステートデバイス、つまり青色発光LEDは、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ のような緑色蛍光体及び SrSiEu^{2+} のような赤色蛍光体と組み合わせられ、或いは、UV発光LEDは、 $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+};\text{Mn}^{2+}$ のような黄色蛍光体と青-緑蛍光体とを組み合わせられる。白色LEDは、青色LEDを黄色蛍光体と組み合わせることで作られる。しかしながら、この方法を用いる場合、LEDと蛍光体の可変性の欠如により、色彩管理と演色が貧弱となる。更に、従来のLED蛍光体技術は、演色が貧弱な(つまり、演色評価数(CRI) < 75) ダウンコンバージョン材料を用いている。

【0014】

初期の量子ドットベースの発光デバイスは、コロイド状に生成された量子ドットを、光学的に透明な(つまり、十分に透き通った)LED封入媒体に埋め込むことで作られてきた。LED封入媒体は、典型的にはシリコン又はアクリレートであり、その後ソリッドステートLEDの上に置かれる。量子ドットの使用は、旧来の蛍光体の使用を超える顕著な利点を、例えば、量子ドットが単分散である場合には、放射波長を調節する能力と、強力な吸収特性と、低い散乱とをもたらす可能性がある。

【0015】

次世代の発光デバイスにおける量子ドットの商業的用途では、量子ドットは、LED封入材料に混合される一方で、十分な単分散性をできるだけ維持し、量子効率を大きく損失しないことが好ましい。従来技術の方法には、現在のLED封入剤の特性に大部分起因する問題がある。現在のLED封入剤に配合されると、量子ドットは塊になり、それによって、量子ドットの光学特性が低減する。更に、量子ドットがLED封入剤中に混合された後でさえも、酸素はなお封入剤を通して量子ドット表面へと移動できる。これは、光酸化を引き起こし、結果として、量子収率(QY)を低下させる。

【0016】

これに限定されないが、量子ドットを用いた発光デバイスを含む広範な用途に渡って量子ドットを適用する顕著な可能性について、様々なグループによって研究が既に開始されており、より明るく、より寿命が長く、及び/又は、種々のタイプの処理条件に対してより影響を受け難くなるように、量子ドットの安定性を高める方法を開発する試みがなされている。例えば、効率が満足できる量子ドットベースの発光デバイスは、現在公開されている方法に基づいて実験室条件下で製造することができる。しかしながら、量子ドットベ

10

20

30

40

50

ースの材料と、採算の合う規模で発光デバイスのような量子ドットを用いたデバイスを製造して、十分に高い性能を与えて消費者の要求を満たすであろう方法の開発には、大きな課題が残っている。

【発明の概要】

【0017】

本発明のLEDデバイスは、1又は複数のQD蛍光体を含むキャップを有している。当該キャップは、一般的なLEDパッケージと一体にできるようなサイズと形状にされてよい。QD蛍光体は、LEDから放射される光をできるだけ大量に吸収するようにLEDパッケージの窪み内に保持されるが、障害に繋がる過剰な熱を避けるためにLEDチップから離間した位置に配置される。そのパッケージは、機械的に製造されて保存され、その後、LEDデバイスと組み合わされてよい。

10

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、当該分野で知られているQD含有LEDデバイスを図示している。

【0019】

【図2】図2は、予め組み立てられたQD含有キャップが装着されたLEDデバイスを図示している。

【0020】

【図3】図3A及び図3Bは、予め組み立てられたQD含有キャップが装着されたLEDデバイスの別の実施形態を図示している。

20

【0021】

【図4】図4は、ベースに組み込まれたメルクアイソファ（Merck Isophor）蛍光体を伴う空のキャップのスペクトルパワー分布（青線）と、アクリル樹脂に懸濁した赤色QDを含む同じキャップのスペクトルパワー分布（赤線）である。

【0022】

【図5】図5は、予め組み立てられたQD含有キャップの寸法を示す説明図である。

【0023】

【図6】図6は、LEDパッケージから発せられた光線に種々の実施形態が与える効果を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0024】

図1は、LEDデバイス100を示しており、ソリッドステートLED101が、現在の用途において青色の一次光102を放出するように構成されている。ソリッドステートLEDは、市販のLED封入剤103中に沈められており、LED封入剤103には、量子ドットを含む複数のシリカビーズ104及び105が埋め込まれている。ビーズの幾つか104は、LED101からの青色一次光で励起されると赤色の二次光を放射する量子ドットを含んでおり、残りのビーズ105は、LED101からの青色一次光で励起されると緑色の二次光を放射する量子ドットを含んでいる。図1に示されているようなLEDデバイスは、2010年9月23日に出願された、同一出願人による米国特許出願第12/888,982号（U. S. 2011/0068322号として公開）にて詳細に説明されている。当該出願は、引用を以て本明細書の一部となる。

40

【0025】

光変換物質としての量子ドットをLEDを用いた照明法に適合させる困難は、それらの空気反応性と、熱安定性と、高温における光変換効率の低下とに起因している。空気反応性を低下させる1つの方法は、ビーズ104及び105のようなビーズ中にQDを混ぜることである。しかしながら、図1に示す実施形態では、熱に関連する問題に依然として悩まされる可能性がある。なぜならば、QDは、LEDジャンクションに近接しており、LEDジャンクションは、通常、LEDデバイスの最も熱い動作部分であるからである。

【0026】

図2は、図1に示す実施形態を改良したものを示している。図2のLEDデバイス20

50

0は、窪み203内に配置されたLEDチップ202を有する一般的なLEDパッケージ201を含んでいる。窪み203は、当該分野で知られているLED封入剤で満たされてよい。LEDデバイス200はまた、キャップ窪み205を有する蓋204を含んでいる（用語「キャップ窪み」は、LEDパッケージ201の窪み203と蓋205の窪みとを区別するために本明細書で使用される）。QD206は、キャップ窪み205内に堆積される。窪み205には、カバー207が装着されてよい。

【0027】

蓋204は、ポリマー、セラミック、ガラス等の透過性を有する任意の材料でほとんど作られてよく、モールド、注型等を用いて作製されてよい。随意選択的に、蓋204は、レンズ、レンズアレイ、拡散素子、及び／又は当該分野で知られている光学素子を与えるように形成されてよい。同様に、カバー207は、ポリマー、セラミック、ガラス等で作られてよく、Optocast 3553のような適切なUV硬化樹脂や当該分野で知られているその他の樹脂を用いて付着させることで蓋204に密封されてよい。有利なことには、カバー2067と蓋204の間の密封は、酸素不透過性バリアとなっており、QDを酸化から保護する。

【0028】

QD206は通常、半導体材料であって、当該半導体材料は、周期表の第2族から第16族の1又は複数からのイオンを含んでいてよく、2つ、3つ、又は4つのイオンを夫々含む物質である二元材料、三元材料及び四元材料であってよい。例えば、ナノ粒子は、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge、及びそれらの組合せであってよいが、これらに限定されない。様々な実施形態において、ナノ粒子の直径は、約100nm未満、約50nm未満、約20nm未満、約15nm未満、及び／又は約2乃至10nmの範囲にあってよい。

【0029】

CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、InP、GaN等の単一の半導体材料を含むナノ粒子の量子効率、ナノ粒子の表面の欠陥とダングリングボンドで起こる無放射の電子-正孔再結合のために、比較的低い可能性がある。少なくともある程度この問題に対処するために、ナノ粒子のコアは、コアの材料とは異なる材料、例えばコアの材料とは異なる半導体材料からなる1又は複数の層（本明細書では「シェル」とも称される）で少なくとも部分的に覆われてよい。各シェルに含まれる材料は、周期表の第2族乃至第16族の1又は複数の任意の族からのイオンを含んでよい。ナノ粒子が2以上のシェルを有している場合、各シェルは、それぞれに異なる材料で形成されてよい。典型的なコア／シェル材料では、コアは、上記の材料の1つから形成され、シェルは、バンドギャップがより大きく、コア材料と同様な格子寸法を有する半導体材料を含んでいる。典型的なシェル材料は、ZnS、ZnO、MgS、MgSe、MgTe及びGaNであるが、これらに限定されない。典型的なマルチシェルナノ粒子は、InP／ZnS／ZnOである。表面状態から隔離されたコア内の電荷キャリアの閉じ込めは、ナノ粒子の安定性と量子収率を高める。

【0030】

開示の材料は、特定のナノ粒子材料に限定されないが、カドミウムを含まない材料を含むナノ粒子が特に好ましい。カドミウムを含まないナノ粒子の例には、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InSb、AlP、AlS、AlAs、AlSb、GaP、GaAs、GaSb、PbS、PbSe、Si、Ge等の半導体材料、それらの合金とドーパされた派生物を含むナノ粒子であるカドミウムフリーなナノ粒子、特に、これらの材料の1つからなるコアと、これらの材料の別の1つからなる1又は複数のシェルと備えるナノ粒子がある。特に好適なQDは、CFQD（登録商標）重金属フリー量子ドット（ナノコテクノロジーズ、マンチェスター、英国）がある。

【0031】

QD206は、アクリル又はエポキシ樹脂或いはそれらの組合せのようなポリマーなどのマトリックス材料に懸濁してよい。ベアなQDがマトリックス材料に懸濁してよく、或

10

20

30

40

50

いは、Q Dは、米国特許出願公開第2011/0068322号及び第2010/0123155号に記載されているように、まずはビーズに含められてもよい。これら文献の全体は、引用を以て本明細書の一部となる。

【0032】

L E Dデバイス200の利点は、Q D206を含む蓋204が、L E Dデバイスと組み合わせられる前において適切な保管寿命を有することである。故に、蓋204の作製直後にL E Dデバイスが作られる必要はない。これは、L E Dパッケージの窪みにQ Dが直接堆積されるデバイスとは対照的である。なぜならば、そのようなデバイスでは、Q Dは通常、パッケージ全体が組み合わせられるまでは覆われておらず、空気から隔絶されていないからである。L E Dデバイス200は故に、製造におけるワークフローの融通性を大きくする。更に、動作中にて、L E Dデバイス200のQ D206は、L E Dチップ202から離れており、それ故に、図1に示すデバイスのようにL E Dチップに近接している場合のようには熱による障害を受け易くなっていない。

10

【0033】

図3Aは、別の実施形態であるL E Dデバイス300を示しており、L E Dデバイス300は、L E Dチップ302及び窪み303を伴うL E Dパッケージ301を有している。デバイス300には、キャップ304が設けられており、キャップ304は、窪み303に嵌め込まれるように設計されたキャップ窪み部305を有している。キャップ304は更に、キャップ蓋部306と、Q D308が収められるキャビティ307とを有している。図2に示す実施形態について上述した材料の全ては、図3に示す実施形態にも適している。

20

【0034】

図3Bは、キャップ304の拡大図を示している。ある実施形態では、更なる無機蛍光体が、キャップ304の底壁309に含められてよい。代表的な蛍光体には、Ce:YAG及びCe:LuAG、その他の広範な黄色-緑色発光蛍光体が含まれる。赤色CFQD（登録商標）重金属フリー量子ドット及び広範な黄色-緑色発光蛍光体を青色L E Dと組み合わせることで、非常に品質が高い光源がもたらされる。故に、ある実施形態は、Q D蛍光体と従来のバルク蛍光体の両方を組み合わせた単一の光学素子である。

【0035】

図2に示した実機形態と同様に、キャップ304は、モールド、注型等によって作られる。蛍光体を含むキャップの場合、マルチステップの注型プロセスが必要とされるであろう。更に、白色反射材料で満たされた樹脂を用いたマルチステージ注型プロセスが、キャップの壁及び頂部に使用されてよく、また、L E Dからの光がキャップに入るように無色透明な樹脂が底部に使用されてよい。

30

【0036】

図2の実施形態を超える図3に示す実施形態の潜在的な利点は、Q D蛍光体は、図3の実施形態におけるL E Dチップに近接しており、それ故に、より光を吸収することである。その結果、使用するQ D蛍光体を少なくできる。Q D蛍光体はそれでもキャップの底壁によって、熱が起す劣化から保護される。

【0037】

表1は、メルクアイソファ蛍光体が底部に注入された、図3Bに示す空のキャップと、クリル樹脂に懸濁した赤色CFQD（登録商標）重金属フリー量子ドット（ナノコテクノロジーズ、マンチェスタ、英国）を含む同じキャップとについて測定した光学性能データを比較するものである。

40

【表 1】

	蛍光体のみ	蛍光体+QD
放射束 (ワット)	0.016	0.016
光束 (ルーメン)	4.6	4.2
クロマティシィ x 軸 (Chromaticity x coord)	0.249	0.383
クロマティシィ y 軸 (Chromaticity x coord)	0.324	0.332
効率	76	70
C R I	65	82

10

【0038】

図4は、メルクアイソファ蛍光体が底部に注入された空のキャップのスペクトルパワー分布（青色又は実線）と、アクリル樹脂に懸濁した赤色QDを含む同じキャップのスペクトルパワー分布（赤色又は破線）とを示す。

【0039】

キャップは、以下に示すように、一般的な3528LEDパッケージ及び5050LEDパッケージに適合するように作られた。

20

【実施例】

【0040】

<実施例1>

図3に示すキャップを、シリコンモールドの対（雄／雌）を使用した注型方法を用いて作製した。雌モールドに、6マイクロリットルのOptocast 3553を分注した。その後、位置決め点（locator points）が確かに揃うように、雄モールドを所定の場所に慎重に置いた。この工程中、過剰な樹脂がキャップモールドの貯蔵所から放出されて、モールド対間の隙間へと漏れた。モールドにUV光を照射してエポキシ樹脂を硬化させた。硬化条件は、360nm、170mW/cm²、72秒であった。硬化後、キャップを離型し、スカルペルを用いて余分なフラッシング（flashing）を除去した後、室温で24時間保存した。キャップは、透明であり、QD蛍光体と共に使用可能であった。

30

【0041】

<実施例2>

蛍光体が注入された底部を有するキャップを、2ステージプロセスを用いて作製した。最初に、適切な量の蛍光体を、未硬化のOptocast 3553エポキシ樹脂と混合し、2マイクロリットルをモールドに分注した。モールドは、キャップの底と同じ広さの幅を有していたが、50ミクロン薄かった。UV光を照射してエポキシを硬化させた。硬化条件は、360nm、170mW/cm²、72秒であった。キャップを仕上げるために、最終のキャップに蛍光体の底部を以下のようにして組み込んだ。15マイクロリットルのOptocast 3553エポキシ樹脂を5050シリコンの雌モールドに分注した。その後、蛍光体の底部を導入し、空気が入らないようにモールドの底へと慎重に押した。その後、位置決め点の位置が揃うようにして5050シリコンの雌モールドを導入した。余分なエポキシ樹脂は、モールドから吐き出され、硬化するとフラッシングを形成する。硬化条件は、上記と同じである。大抵の寸法は、LEDパッケージで決定される。5050キャップのこれらの実施例で用いたキャップの壁の厚さは、図5に示すように、350ミクロンであった。

40

【0042】

<実施例3>

蛍光体が注入された底部を有する、5050パッケージ用のキャップを、上述したよう

50

に作製した。不活性雰囲気グローブボックス中にて、これらに、7マイクロリットルのC F Q D含有樹脂を満たし、硬化させた（360nm、170mW/cm²、180秒）。160ミクロンの厚さのホウケイ酸ガラスから作られた蓋を、5マイクロリットルのO p t o c a s t 3553エポキシ樹脂をアクリル樹脂上に堆積させて、その後、蓋を所定の場所にてしっかりと押下することで付着させた。エポキシ樹脂をUV光で硬化させた（360nm、170mW/cm²、72秒）。これらのキャップを、図4と上記の表1のデータを作成するために使用した。

【0043】

本発明の重要な特徴は、本発明に基づくキャップのデザインによって、色変換材料がL E Dパッケージ内に配置されて、パッケージの反射体を利用して、光の出力とビーム形状の改善することが可能となることである。

10

【0044】

図6Aは、従来技術のパッケージ602中の青色発光L E D 600を示している。L E Dから放射された光線の幾つかは、L E D 600が配置されるパッケージの窪み602の壁604で反射する。ランベルト面が所望される場合には、白色の壁材料が使用されてよい。鏡面反射を必要とする用途では、壁は銀メッキされてよい。L E Dパッケージ602によるビーム整形により、広い角度で青色の強度が小さくなる。

【0045】

図6Bは、図2に示された実施形態によるQ D含有キャップを備えた（図6Aの602のような）一般的なL E Dパッケージを示している。キャップ窪み608は、青色発光L E D 600で励起されて蛍光を放つ、青色発光緑色発光量子ドットと赤色発光量子ドットとを含んでいる。L E Dパッケージによるビーム整形により、広い角度で青色の強度が小さくなる。光線610として示されているように、キャップ窪み608内の量子ドットから、横方向に放射されるフォトルミネセンスは、広い角度で直接観測できる。しかしながら、光線610には（L E D 600からの）青色光がないので異なる色が観測されて、角度に渡る色の均一性がそれ故に、損なわれる。

20

【0046】

図6Cは、図3A及び図3Bに示された本発明の実施形態のキャップが、図6Bに示した上記の角度に渡る色均一性の問題をどのように克服するかを示す。凹んだキャップ窪み616内の量子ドットからのフォトルミネセンスは、デバイスから発せられる前にL E Dパッケージの壁で反射する。この結果、広角度で観測されるQ Dのみのフォトルミネセンス（光線614）は少なくなつて、角度に渡る色の均一性が改善することになる（光線612は、赤、緑及び青色光を含む）。

30

【0047】

本発明の特定の実施形態が示されて説明されたが、それらには、本特許が及ぶものを限定する意図はない。当業者であれば、様々な取替と変更が、添付の特許請求の範囲によって文言上及び均等として保護される本発明の範囲から逸脱することなくなされてよいことは、理解できるであろう。

【図 1】

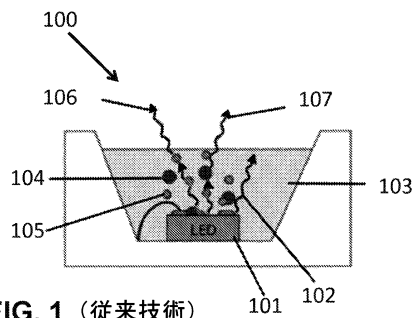


FIG. 1 (従来技術)

【図 2】

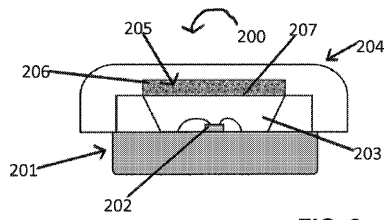
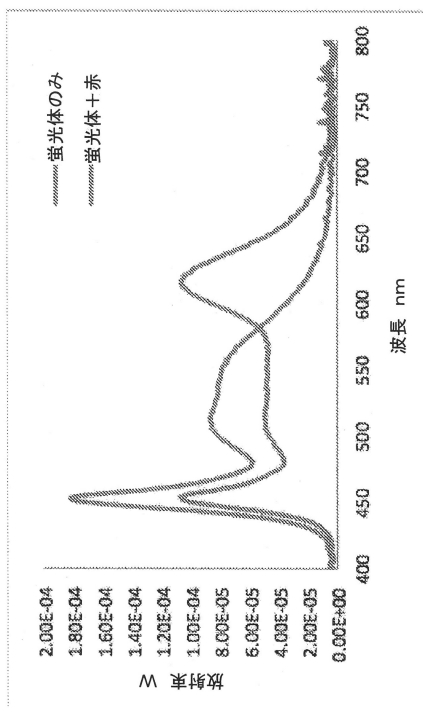


FIG. 2

【図 4】



【図 3 A】

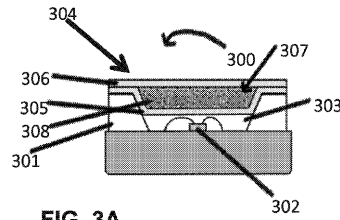


FIG. 3A

【図 3 B】

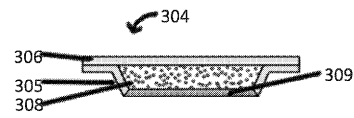


FIG. 3B

【図 5】

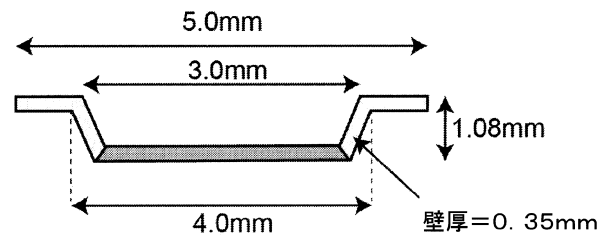


FIG. 5

FIG. 4

【図 6 A】

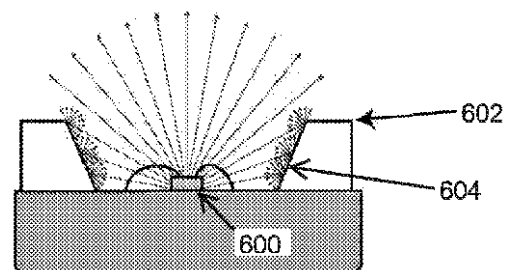


FIG. 6A

【図 6 B】

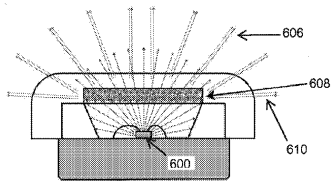


FIG. 6B

【図 6 C】

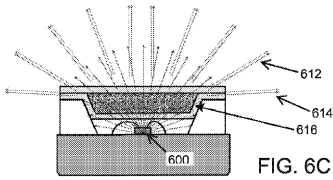


FIG. 6C

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2013/0140600 (US, A1)

特開2007-173754 (JP, A)

特開2000-261039 (JP, A)

特開2010-087324 (JP, A)

特開2008-034799 (JP, A)

特開2010-103404 (JP, A)

特開2008-305802 (JP, A)

特開2013-065812 (JP, A)

特開2007-200949 (JP, A)

特表2011-530187 (JP, A)

国際公開第2012/132236 (WO, A1)

国際公開第2013/039293 (WO, A1)

米国特許出願公開第2013/0175558 (US, A1)

特開2013-033833 (JP, A)

国際公開第2013/118076 (WO, A1)

米国特許出願公開第2012/0267661 (US, A1)

特開2010-251621 (JP, A)

特開2013-211250 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 33/00-33/64

C09K 11/00-11/89