

(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2014-528657

(P2014-528657A)

(43) 公表日 平成26年10月27日(2014.10.27)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)
H 0 1 L 33/50 (2010.01) H 0 1 L 33/00 4 1 0 5 F 1 4 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2014-535802 (P2014-535802) (86) (22) 出願日 平成24年10月10日 (2012.10.10) (85) 翻訳文提出日 平成26年5月22日 (2014.5.22) (86) 国際出願番号 PCT/US2012/059442 (87) 国際公開番号 W02013/055727 (87) 国際公開日 平成25年4月18日 (2013.4.18) (31) 優先権主張番号 13/273,166 (32) 優先日 平成23年10月13日 (2011.10.13) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 506358764 インテマティックス・コーポレーション I N T E M A T I X C O R P O R A T I O N アメリカ合衆国、カリフォルニア 945 38、フレモント、フレモント・ブルバ ード 46430 (74) 代理人 100147485 弁理士 杉村 憲司 (74) 代理人 100136858 弁理士 池田 浩 (74) 代理人 100179903 弁理士 福井 敏夫
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚く均一な二酸化チタンコーティングを有する非常に信頼性の高い光ルミネセンス材料

(57) 【要約】

本明細書で説明されるのは、コーティングされた光ルミネセンス材料、及びそのようなコーティングされた光ルミネセンス材料を調製する方法である。より詳しくは、本明細書で提供されるのは、二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体、二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体を調製するための方法、及び二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体を含む固体発光装置である。

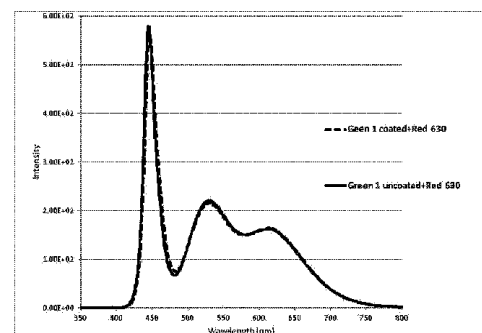


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光ルミネセンス材料と、
前記光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンを含む層と、
を含む、厚く均一な二酸化チタンのコーティングを有する光ルミネセンス材料であって、
前記二酸化チタン層の厚さが、約 80 nm～約 500 nm の範囲である、光ルミネセンス材料。

【請求項 2】

コーティングされていない形態の前記光ルミネセンス材料からの光ルミネセンスの強度が、二酸化チタンを含む前記層を有する前記光ルミネセンス材料からの光ルミネセンスの強度と同じか、又は実質的に同じである、請求項 1 に記載の材料。

10

【請求項 3】

前記二酸化チタン層の厚さが、約 200 nm～約 500 nm の範囲である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 4】

前記二酸化チタン層の厚さの変動が、約 2 % 未満である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 5】

前記二酸化チタン層が、約 300 nm～約 400 nm の範囲である、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 6】

前記二酸化チタン層の厚さが、約 350 nm である、請求項 1 に記載の材料。

20

【請求項 7】

ケイ酸塩蛍燐光体、アルミン酸蛍燐光体、窒化物蛍燐光体、酸窒化物蛍燐光体、硫化物蛍燐光体、又は酸硫化物蛍燐光体を含む、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 8】

ケイ酸塩蛍燐光体を含む、請求項 1 に記載の材料。

【請求項 9】

光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンの層を堆積させることを含む、均一にコーティングされた光ルミネセンス材料を合成する方法であって、

前記二酸化チタンが、液相の二酸化チタンの前駆体から生成され、

30

前記堆積させることが、1 回のコーティングサイクルで前記光ルミネセンス材料の表面の上に少なくとも約 80 nm の厚さに二酸化チタンの均一層を形成するのに有効な時間にわたって行われ、

前記二酸化チタンが、毎時約 1 nm～約 100 nm の速度で、前記表面の上に堆積される、方法。

【請求項 10】

前記堆積することが、

前記前駆体及び溶媒の混合物を形成することと、

前記混合物に水を徐々に加えて (i) 前記前駆体からの二酸化チタン形成速度、及び (i i) 前記均一層を堆積するのに有効な時間にわたって、前記光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンを堆積させる速度、を制御することと、を含む、請求項 9 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記二酸化チタンが、毎時約 3 nm～約 15 nm の速度で堆積される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】

前記前駆体が、有機金属化合物である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

前記前駆体が、無機塩である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 14】

50

請求項 9 に記載の方法により合成される、コーティングされた光ルミネセンス材料。

【請求項 15】

コーティングされていない形態の前記光ルミネセンス材料からの光ルミネセンスの強度が、二酸化チタンを含む前記層を有する前記光ルミネセンス材料と同じか、又は実質的に同じである、請求項 14 に記載のコーティングされた光ルミネセンス材料。

【請求項 16】

固体発光素子と、

請求項 1 に記載のコーティングされた光ルミネセンス材料と、を含む、発光装置。

【請求項 17】

ケイ酸塩蛍燐光体を含む、請求項 16 に記載の発光装置。

10

【請求項 18】

窒化物蛍燐光体を含む、請求項 16 に記載の発光装置。

【請求項 19】

固体発光素子と、

光ルミネセンス材料の表面の上に、二酸化チタンの均一層を含む、コーティングされた光ルミネセンス材料と、

を含む、発光装置であって、前記二酸化チタン層の厚さが、約 200 nm ～ 約 500 nm の範囲である、発光装置。

【請求項 20】

ケイ酸塩蛍燐光体を含む、請求項 19 に記載の発光ダイオード。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書で提供されるのは、コーティングされた光ルミネセンス材料、及びそのようなコーティングされた光ルミネセンス材料を調製する方法である。より詳しくは、排他的ではないが、本明細書で提供されるのは、二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体、二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体を調製するための方法、及び二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体を含む固体発光装置である。

【背景技術】

【0002】

光ルミネセンス材料は、白色発光ダイオード (LED) の一体化されたコンポーネントであり、典型的には、例えば携帯電話及び液晶ディスプレイ装置などの、様々なディスプレイ源のバックライト源として使用されている。最近では、光ルミネセンス材料を使用した白色発光 LED が照明に幅広く使用されており、白熱灯、蛍光灯及びハロゲンランプなどの従来の白色光源に代わるものとして提案されている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

多くの光ルミネセンス材料の問題は、熱、酸素及び湿気に対する感受性であり、これが、この材料を採用している装置の寿命及び／又は有用性に影響する。したがって、現在利用できる光ルミネセンス材料 (available photo) よりも熱、酸素及び湿気に対してより安定な、新しい光ルミネセンス材料のニーズがある。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

本明細書の教示は、熱及び湿気に対して優れた安定性を有するコーティングされた光ルミネセンス材料、そのコーティングされた光ルミネセンス材料の製造方法、並びにそのコーティングされた光ルミネセンス材料を組み込んだ LED 装置を提供することにより、これら及びその他のニーズを満たす。一態様において、コーティングされた光ルミネセンス材料が提供される。コーティングされた光ルミネセンス材料には、光ルミネセンス材料と、均一な二酸化チタン層とが含まれる。この二酸化チタン層は、例えば、約 80 nm ～ 約

50

500 nmの厚さであり得る。

【0005】

第2の態様において、均一にコーティングされた光ルミネセンス材料の合成方法が提供される。この方法には、1回のコーティングサイクルで、光ルミネセンス材料の上に少なくとも厚さ約71 nmの二酸化チタンの均一層を堆積させるのに有効な時間にわたって、二酸化チタンを堆積させる工程が含まれ、ここにおいてこの厚さは、いくつかの実施形態において少なくとも約80 nmであり得る。二酸化チタンは、液相で二酸化チタンの前駆体から生成され、毎時約1 nm～約100 nmの速度で、及びいくつかの実施形態では毎時3 nm～20 nmの速度で堆積される。

【0006】

第3の態様において、コーティングされた光ルミネセンス材料が提供される。このコーティングされた光ルミネセンス材料は、1回のコーティングサイクルで、光ルミネセンス材料の上に少なくとも厚さ約80 nmの二酸化チタンの均一層を堆積させるのに有効な時間にわたって、二酸化チタンを堆積させる工程を含む方法によって、調製することができる。二酸化チタンは、液相で二酸化チタンの前駆体から生成され、毎時約3 nm～約18 nmの速度で、堆積される。

【0007】

第4の態様において、固体発光装置が提供される。この発光装置には、固体発光素子（典型的にはLEDチップ）、及びコーティングされた光ルミネセンス材料が含まれる。コーティングされた光ルミネセンス材料を、光透過性結合剤（例えばシリコン又はエポキシ）と混合し、この混合物をLEDチップの発光表面に適用することができる。別の実施形態において、このコーティングされた光ルミネセンス材料は、LEDから離れて配置されるコンポーネントの表面上の層として、又は、その体積全体にわたって内部に組み込まれかつ均質に分配された状態で、提供することができる。コーティングされた光ルミネセンス材料には、光ルミネセンス材料と、均一な二酸化チタン層とが含まれる。この二酸化チタン層は、例えば、約80 nm～約500 nmの厚さであり得る。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】いくつかの実施形態による、コーティングされている緑色ケイ酸塩蛍燐光体とコーティングされていない緑色ケイ酸塩蛍燐光体の間の、輝度強度の比較を示す。

【図2】いくつかの実施形態による、コーティングされている緑色ケイ酸塩蛍燐光体とコーティングされていない緑色ケイ酸塩蛍燐光体の間の、光ルミネセンス強度の比較を示す。

【図3】いくつかの実施形態による、コーティングされている赤色窒化物蛍燐光体とコーティングされていない赤色窒化物蛍燐光体の間の、光ルミネセンス強度の比較を示す。

【図4】いくつかの実施形態による、緑色ケイ酸塩蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的輝度強度を示す。

【図5】いくつかの実施形態による、緑色ケイ酸塩蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト（CIE Δx ）を示す。

【図6】いくつかの実施形態による、緑色ケイ酸塩蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト（CIE Δy ）を示す。

【図7】いくつかの実施形態による、赤色窒化物蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的輝度強度を示す。

【図8】いくつかの実施形態による、窒化物蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト（CIE Δx ）を示す。

【図9】いくつかの実施形態による、赤色窒化物蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト（CIE Δy ）を示す。

【図10】いくつかの実施形態による、約350 nm+/-約1.4%の厚さを有する均一な二酸化チタンコーティングを示す。

【図11】本発明の実施形態による発光装置の概要断面図を示す。

10

20

30

40

50

【図 1 2】本発明の実施形態による発光装置の平面図及び断面図を示す。

【図 1 3】本発明の実施形態による光ルミネセンス波長変換コンポーネントの概要例示図を示す。

【図 1 4】本発明の実施形態による光ルミネセンス波長変換コンポーネントの概要例示図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書で提供される教示は、熱及び湿気に対して優れた安定性を所有する光ルミネセンス材料を目的とする。この教示には、同じ組成のコーティングされていない光ルミネセンス材料に比べて、例えば湿気及び熱に対して優れた安定性を一般に有している、コーティングされた光ルミネセンス材料が含まれる。コーティングされた光ルミネセンス材料の優れた安定性は、例えば発光装置における材料の光ルミネセンス性能の安定性を改善させる。

10

【0010】

よって、この教示は、厚く均一な二酸化チタンコーティングを有する、信頼性の高い光ルミネセンス材料を目的とする。このコーティングされた材料には、光ルミネセンス材料と、その光ルミネセンス材料の表面の上の二酸化チタンを含む層とが含まれ、この層は、約 80 nm～約 500 nm、約 80 nm～約 450 nm、約 100 nm～約 400 nm、約 125 nm～約 450 nm、約 150 nm～約 375 nm、約 175 nm～約 350 nm、約 200 nm～約 400 nm、約 250 nm～約 500 nm、又はこれらの中の任意の範囲の厚さを有する。いくつかの実施形態において、このコーティングの厚さは約 80 nm、約 100 nm、約 120 nm、約 140 nm、約 160 nm、約 180 nm、約 200 nm、約 220 nm、約 240 nm、約 260 nm、約 280 nm、約 300 nm、約 320 nm、約 340 nm、約 360 nm、約 380 nm、約 400 nm、約 420 nm、約 440 nm、約 460 nm、約 480 nm、約 500 nm、又はその中の約 5 nm 刻みの任意の厚さであり得る。

20

【0011】

本明細書に教示されるコーティングは、光ルミネセンス材料の光生成に対し、ほとんど又は全く影響を及ぼさない。例えば、コーティングされていない形態の光ルミネセンス材料からの光ルミネセンスの強度及び色度は、二酸化チタンを含む層を有する光ルミネセンス材料からの光ルミネセンスの強度と同じか、又は実質的に同じであり得る。

30

【0012】

いくつかの実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料の性能パラメータの信頼性は、コーティングされていない同じ組成の光ルミネセンス材料のそれよりも高くなり得、ここにおいて材料間の性能信頼性は、例えば輝度安定性、色安定性、又はこれらの組み合わせの測定を用いて、異なる光ルミネセンス材料を含み、それ以外は同じである発光装置間で比較することができる。他の実施形態において、この光ルミネセンス、輝度安定性又は色安定性は、他のコーティングされた光ルミネセンス材料よりも高い。用語「安定性」は、例えば、ある時間にわたる性能パラメータ（例えば、ある時間にわたる発光装置の出力強度又は出力一貫性）の変化又は劣化に対する抵抗を指す。いくつかの実施形態において、この時間は例えば、発光装置内又は発光装置間の性能パラメータの性能信頼性を比較するのに使用される操作条件又は試験条件の下での、1000時間、1250時間、1500時間、1750時間、2000時間、3000時間、4000時間、5000時間、又は10,000時間であり得る。

40

【0013】

二酸化チタン層は、均一な、又は実質的に均一な層として堆積させることができる。均一性は、当業者に周知の任意の尺度を用いて表わすことができ、例えば、本明細書に教示されているコーティングについての測定値から得られるデータの統計的尺度として表わすことができる。層は、例えば、層の均一性における分散が、光ルミネセンス材料を意図されるように保護する層の性能に対し、ほとんど又は全く影響をもたらしと見なされる

50

場合に、「均一」であると見なすことができる。層は、層の均一性における分散が、光ルミネセンス材料を意図されるように保護する層の性能に対し、実質的な影響を下回る影響をもたらすと見なされ、これによって、性能パラメータ又は性能信頼性に対して小さな影響しかなく、かつ、意図されたようにこの層が少なくとも実質的に装置の信頼性を高めていると装置のユーザが考える場合に、「実質的に均一」であると見なすことができる。

【0014】

用語「実質的に」とは、いくつかの実施形態において、求められたものと実現したものとの間の差を示すのに使用することができる。いくつかの実施形態において、この差は、10%超、20%超、30%超、又は35%超、又はそれらの間の任意の値であってよく、実質的でないと見なされ得る差の数値は、検討される尺度によって異なり得る。変化は、例えば、性能特性が、少なくとも求められた最小限度合を達成しなかった場合、実質的であると言うことができる。同様に、用語「約」とは、いくつかの実施形態において、量又は変数の値の尺度における差が、関連する性能特性における実質的な変化を下回る変化をもたらす、実質的でないものと見なされ得る場合に、その量又は変数を示すのに使用することができる。

【0015】

層の均一性は、光ルミネセンス材料の表面に適用された層の平均厚さの百分率偏差を用いて測定及び比較することができる。厚さの百分率偏差は、例えば、約1%～約33%、及びその範囲内の1%刻みの任意の値の範囲であってよく、いくつかの実施形態において、この層の最小厚さは80nmを下回らない。いくつかの実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、2%未満である。他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、約2%である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、約2.0～約2.8%、又はその間の0.2%刻みの任意の値である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、3%未満である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、4%未満である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、5%未満である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、10%未満である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、約1.0～約10.0%、又はその間の0.5%刻みの任意の値である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、20%未満である。更に他の実施形態において、二酸化チタン層の厚さの変動は、30%未満である。百分率偏差が許容可能な量を超えた場合、そのコーティング層は許容可能な厚さから外れることになり、例えば、湿気に対してあまり望ましくないバリアを光ルミネセンス材料をもたらす得ることが理解されよう。

【0016】

偏差の許容可能量は、コーティングの平均厚さによって異なる。いくつかの実施形態において、偏差の許容可能量は、80nmを超えるコーティング層における最小厚さをもたらすものである。ここで、用語「均一性」は、当業者に周知の任意の方法（例えば電子顕微鏡）を用いて測定される厚さにおける偏差を指すのに使用できる。いくつかの実施形態において、この厚さの偏差は、+/-5nm、+/-10nm、+/-15nm、+/-20nm、+/-25nm、+/-30nm、+/-35nm、+/-40nm、+/-45nm、+/-50nm、+/-60nm、+/-70nm、+/-80nm、+/-90nm、又は+/-100nmであり得る。いくつかの実施形態において、この厚さの偏差は、30nm未満、20nm未満、10nm未満、5nm未満、3nm未満、2nm未満、又は1nm未満である。いくつかの実施形態において、この厚さの偏差は、+/-5%、+/-10%、+/-15%、+/-20%、+/-25%、+/-30%、又は+/-35%であり得る。いくつかの実施形態において、この厚さの偏差は、30%未満、20%未満、10%未満、5%未満、3%未満、2%未満、又は1%未満である。

【0017】

いくつかの実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約80nm～約500nmの範囲であり得る。他の実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約100nm～約500

10

20

30

40

50

nmの範囲であり得る。更に他の実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約200nm～約500nmの範囲であり得る。更に他の実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約400nm～約500nmの範囲であり得る。更に他の実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約200nm～約400nmの範囲であり得る。更に他の実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約300nm～約400nmの範囲であり得る。更に他の実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約350nmであり得る。いくつかの実施形態において、二酸化チタン層は、厚さ約100nm、200nm、300nm、400nm、500nm、その間の10nm刻みの任意の厚さを有し得る。

【0018】

いくつかの実施形態において、コーティングされた材料の寸法は、約2μm～約50μmの間である。他の実施形態において、コーティングされた材料の寸法は、約5μm～約20μmの間である。コーティングされた材料の寸法は、当業者に周知の任意の方法を用いて測定することができる。

【0019】

いくつかの実施形態において、この光ルミネセンス材料は、蛍燐光体である。他の実施形態において、この光ルミネセンス材料は、ケイ酸塩蛍燐光体、アルミン酸蛍燐光体、窒化物蛍燐光体、酸窒化物蛍燐光体、硫化物蛍燐光体、又は酸硫化物蛍燐光体である。更に他の実施形態において、この光ルミネセンス材料は、ケイ酸塩蛍燐光体である。

【0020】

いくつかの実施形態において、この蛍燐光体は、例えば、 $(Ca, Sr, Ba)(Al, In, Ga)_2S_4:Eu$ 、 $(Ca, Sr)S:Eu$ 、 $CaS:Eu$ 、 $(Zn, Cd)S:Eu:Ag$ などの硫化物蛍燐光体である。他の実施形態において、この蛍燐光体は、例えば、 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$ 、 $CaAlSiN_3:Eu$ 、 $Ce(Ca, Sr, Ba)Si_7N_{10}:Eu$ 、又は $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$ などの窒化物蛍燐光体である。他の代表的な蛍燐光体には、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 共添加 Sr_2SiO_4 、 $(Y, Gd, Lu, Sc, Sm, Tb, Th, Ir, Sb, Bi)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ (Prを含むか又は含まない)、 $YSiO_2N:Ce$ 、 $Y_2Si_3O_3N_4:Ce$ 、 $Gd_2Si_3O_3N_4:Ce$ 、 $(Y, Gd, Tb, Lu)_3Al_{5-x}Si_xO_{12-x}:Ce$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ (Mnを含むか又は含まない)、 $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si_2N_2O_2:Eu$ 、 $SrSi, Al_2O_3N_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)Si_2N_2O_2:Eu$ 、 $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$ 、及び $(Ca, Sr, Ba)SiO_4:Eu$ が挙げられる(Winklerら、米国特許出願第2010/0283076号; Leeら、Applied Surface Science 257、(2011)8355～8369)。

【0021】

いくつかの実施形態において、この蛍燐光体は、式 $(Sr_{1-x-y}M_xT_y)_{3-m}Eu_m(Si_{1-z}Al_z)O_5$ の、二価及び三価の混合したカチオンを備えたアルミニウムケイ酸塩系橙赤色蛍燐光体であり、式中、MはBa、Mg及びZnのうち少なくとも1つ、Tは三価の金属、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 、及び $0.001 \leq m \leq 0.4$ である(Liuら、米国特許出願第2008/0111472号)。

【0022】

他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $(Y, A)_3(Al, B)_5(O, C)_{12}:Ce^{3+}$ のYAG:Ce蛍燐光体であり、式中、AはTb、Gd、Sm、La、Sr、Ba、Caからなる群から選択され、ここにおいてAは約0.1～100パーセントの範囲の量でYを置換し、BはSi、Ge、B、P及びGaからなる群から選択され、ここにおいてBは約0.1～100パーセントの範囲の量でAlを置換し、CはF、Cl、N及びSからなる群から選択され、ここにおいてCは約0.1～100パーセントの範囲の量でOを置換する(Taoら、米国特許出願第2008/0138268号)。

【0023】

10

20

30

40

50

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $A_2 SiO_4 : Eu^{2+} + D$ のケイ酸塩系黄緑色蛍燐光体であり、式中、AはSr、Ca、Ba、Mg、Zn及びCdであり、DはF、Cl、Br、I、P、S及びNからなる群から選択されるドーパントである（Wangら、米国特許第7,311,858号）。

【0024】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $(M_{1-x} Eu_x)_{2-z} Mg_z Al_y) O_{[2+3/2)y}$ のアルミン酸系青色蛍燐光体であり、式中、MはBa及びSrの少なくとも一方であり、 $(0.05 < x < 0.5, 3 \leq y \leq 8, \text{及び} 0.8 \leq z \leq 1 < 1.2)$ 又は $(0.2 < x < 0.5, 3 \leq y \leq 8, \text{及び} 0.8 \leq z \leq 1 < 1.2)$ 又は $(0.05 < x < 0.5, 3 \leq y \leq 12, \text{及び} 0.8 \leq z \leq 1 < 1.2)$ 又は $(0.2 < x < 0.5, 3 \leq y \leq 12, \text{及び} 0.8 \leq z \leq 1 < 1.2)$ 又は $(0.05 < x < 0.5, 3 \leq y \leq 6, \text{及び} 0.8 \leq z \leq 1.2)$ である（Dongら、米国特許第7,390,437号）。

【0025】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $(Gd_{1-x} A_x) (V_{1-y} B_y) (O_{4-z} C_z)$ の黄色蛍燐光体であり、式中、AはBi、Tl、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luであり、BはTa、Nb、W、及びMoであり、CはN、F、Br及びIであり、 $0 < x < 0.2, 0 < y < 0.1, \text{及び} 0 < z < 0.1$ である（Liら、米国特許第7,399,428号）。

【0026】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $A [Sr_x (M_1)_{1-x}]_z SiO_4 \cdot (1-a) [Sr_y (M_2)_{1-y}]_u SiO_5 : Eu^{2+} + D$ の黄色蛍燐光体であり、式中、 M_1 及び M_2 は二価の金属（例えばBa、Mg、Ca、及びZn）のうち少なくとも1つであり、 $0.6 \leq a \leq 0.85, 0.3 \leq x \leq 0.6, 0.85 \leq y \leq 1, 1.5 \leq z \leq 2.5, \text{及び} 2.6 \leq u \leq 3.3$ であり、並びにEu及びDは0.0001～約0.5の間であり、DはF、Cl、Br、S及びNからなる群から選択されるアニオンであり、Dの少なくとも一部が、ホスト格子中の酸素を置換している（Liら、米国特許第7,922,937号）。

【0027】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $(Sr, A_1)_x (Si, A_2) (O, A_3)_{2+x} : Eu^{2+}$ のケイ酸塩系緑色蛍燐光体であり、式中、 A_1 は二価の金属（例えばMg、Ca、Ba、Zn）又は+1と=3イオンの組み合わせのうち少なくとも1つであり、 A_2 は3+、4+又は5+のカチオン（B、Al、Ga、C、Ge、Pのうち少なくとも1つを含む）、 A_3 はF、Cl、及びBrを含む1-、2-又は3-のアニオンであり、並びに $1.5 \leq x \leq 2.5$ である（Liら、米国特許出願第2009/0294731号）。

【0028】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $M_a M_b B_c (N, D) : Eu^{2+}$ の窒化物系赤色蛍燐光体であり、式中、 M_a は二価の金属イオン（例えばMg、Ca、Sr、Ba）、 M_b は三価の金属（例えばAl、Ga、Bi、Y、La、Sm）、 M_c は四価の元素（例えばSi、Ge、Pb、及びB）、Nは窒素、並びにDはハロゲン（例えばF、Cl、又はBr）である（Liuら、米国特許出願第2009/0283721号）。

【0029】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $(Sr, A_1)_x (Si, A_2) (O, A_3)_{2+x} : Eu^{2+}$ のケイ酸塩系橙色蛍燐光体であり、式中、 A_1 二価の金属（例えばMg、Ca、Ba、Zn）又は+1と=3イオンの組み合わせのうち少なくとも1つであり、 A_2 は3+、4+又は5+のカチオン（B、Al、Ga、C、Ge、Pのうち少なくとも1つを含む）、 A_3 は1-、2-又は3-のアニオン（F、Cl、及びBrを含む）、並びに $1.5 \leq x \leq 2.5$ である（Chengら、米国特許第7,655,156号）。

10

20

30

40

50

【0030】

更に他の実施形態において、この蛍燐光体は、式 $M_{1-x}Eu_xMg_{1-y}Mn_yAl_zO_{[(x+y)+3z/2]}$ のアルミン酸系緑色蛍燐光体であり、式中、 $0.1 < x < 1.0$ 、 $0.1 < y < 1.0$ 、 $0.2 < x+y < 2.0$ 、及び $2 \leq z \leq 14$ である（Wangら、米国特許第7,755,276号）。

【0031】

本明細書に提供される教示は、例えば本明細書に記述されるもののような様々な種類の光ルミネセンス基材上への、二酸化チタンを含むコーティングの適用を目的とする。いくつかの実施形態において、この二酸化チタンは、二酸化チタンの前駆体から生成することができる。いくつかの実施形態において、この前駆体は有機金属化合物である。他の実施形態において、この有機金属化合物は、チタンエトキシド（ $Ti(EtO)_4$ ）、チタンプロポキシド（ $Ti(PrO)_4$ ）、チタンイソプロポキシド（ $Ti(i-PrO)_4$ ）、チタンn-ブトキシド（ $Ti(n-BuO)_4$ ）、チタンイソn-ブトキシド（ $Ti(i-BuO)_4$ ）、チタントert-ブトキシド（ $Ti(t-BuO)_4$ ）、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン〔 $(CH_3CH_2)_2N$ 〕₄、 $Ti(AcAc)_4$ 、 $Ti(CH_3)_4$ 、 $Ti(C_2H_5)_4$ 又はこれらの組み合わせである。いくつかの実施形態において、この前駆体は無機塩である。他の実施形態において、この無機塩は、酸化チタン（ TiO_2 ）、塩化チタン（ $TiCl_4$ ）、フッ化チタン（ TiF_4 ）、窒化チタン（ $Ti(NO_3)_4$ ）、臭化チタン（ $TiBr_4$ ）、ヨウ化チタン（ TiI_4 ）又は硫酸チタン（ $TiOSO_4$ ）である。

【0032】

本明細書の教示はまた、熱及び湿気に対して優れた安定性を有する光ルミネセンス材料の製造方法を提供する。いくつかの実施形態において、この方法には、1回のコーティングサイクルで光ルミネセンス材料の上に少なくとも厚さ約80nmの二酸化チタンの均一層を堆積させるのに有効な時間にわたって、二酸化チタンを堆積させることが含まれ得る。いくつかの実施形態において、この方法には、光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンの層を堆積させることが含まれ、ここにおいてこの二酸化チタンは、液相の二酸化チタンの前駆体から生成され得る。この堆積は、1回のコーティングサイクルで光ルミネセンス材料の表面の上に少なくとも約80nmの望ましい厚さに二酸化チタンの均一層を形成するのに有効な時間にわたって、行うことができる。いくつかの実施形態において、この方法には、前駆体及び溶媒の混合物を形成することと、この混合物に水を徐々に加えて（i）前駆体からの二酸化チタン形成速度、及び（ii）均一層を堆積するのに有効な時間にわたって、光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンを堆積させる速度、を制御する工程とが含まれる。いくつかの実施形態において、この溶媒は、水、アルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、及びヘキサノール）、アセトン、メチルエチルケトン、その他の炭化水素、又はこれらの混合物を含み得る。

【0033】

いくつかの実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料を合成するための方法には、次の工程：光ルミネセント材料を溶媒に添加して、第1混合物を形成する工程と、この第1混合物のpHを調節して二酸化チタン前駆体の加水分解のための準備をする工程と、この二酸化チタン前駆体を第1混合物に添加して第2混合物を形成する工程と（ここにおいて前駆体は、制御された速度で第1混合物に添加することができ、かつ、この添加される前駆体の量は、光ルミネセンス材料の重量に比較して約10重量%未満の二酸化チタンとなるように添加することができる）、この第2混合物をある時間にわたって混合して、光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンを堆積させる工程と、このコーティングされた光ルミネセンス材料を洗浄する工程と、このコーティングされた光ルミネセンス材料を精製する工程と、このコーティングされた光ルミネセンス材料を乾燥させる工程と、このコーティングされた光ルミネセンス材料を焼成する工程、が含まれ得る。

【0034】

任意の数の追加工程をこのプロセスに追加し得ることが理解されよう。例えば、コーティングプロセスには、追加の反応工程、硬化工程、乾燥工程、加熱処理工程、及び同様のものが含まれ得る。例えば、このプロセスは、水及び溶媒の混合物を加えて第3の「硬化」混合物を形成することと、第2の時間にわたってこの第3の混合物を加熱及び／又は反応させることと、おそらくは、第3の時間にわたって追加の工程を追加することと、を含み得る。いくつかの実施形態において、例えば、光ルミネセンス材料の濃度は、約0.0001 g/mL～約10.0 g/mLであり得る。

【0035】

表面の上の二酸化チタン堆積速度は、いくつかの実施形態において、本明細書に提供される教示を用いることによって、原子層堆積のレベルで制御することができる。堆積速度は、反応時間の選択に使用することができる。この反応時間の選択は、少なくとも部分的に、そのプロセス設計に依存し、このプロセス設計には、前駆体、試薬濃度、試薬添加速度、反応温度、及び望ましいコーティング厚さの選択が含まれ得ることが、当業者には理解されよう。これらのプロセス条件が、光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンを堆積させる速度を決定する。いくつかの実施形態において、二酸化チタンは、毎時約1 nm～約100 nmの速度で堆積される。いくつかの実施形態において、二酸化チタンは、毎時約5 nm～約20 nmの速度で、光ルミネセンス材料の上に堆積される。他の実施形態において、二酸化チタンは、毎時約3 nm～約18 nmの速度で、光ルミネセンス材料の上に堆積される。更に他の実施形態において、二酸化チタンは、毎時約6 nm～約15 nmの速度で、光ルミネセンス材料の上に堆積される。更に他の実施形態において、二酸化チタンは、毎時約5 nm～約7 nmの速度で、光ルミネセンス材料の上に堆積される。更に他の実施形態において、二酸化チタンの第2の層が光ルミネセンス材料の上に堆積される。

【0036】

いくつかの実施形態において、この濃度は、反応物を計量しながら添加することによって制御することができる。例えば、前駆体を溶媒で希釈し、制御された速度で水を加えることにより、この前駆体の加水分解を制御することができる。いくつかの実施形態において、この前駆体はイソプロパノールに溶かした $Ti(i-PrO)_4$ であり、水を計量しながら徐々に添加することによって、この前駆体の加水分解速度を制御することができる。別の一例において、光ルミネセンス材料と溶媒の第1混合物を、前駆体の加水分解のために望ましいpHになるよう、調製時に調節することができ、ここにおいて前駆体は次に、計量添加を用いて、望ましいpHの第1混合物に添加され、これにより前駆体の加水分解速度が制御される。

【0037】

反応物の計量添加は、当業者に周知の任意の方法を用いて達成することができる。いくつかの実施形態において、前駆体は、前駆体を加水分解させる条件を含む混合物に、滴下で添加することができる。いくつかの実施形態において、前駆体は、細い針を使って連続的に注入することができる。いくつかの実施形態において、水、又は水を含む有機溶媒などの加水分解剤を、前駆体と溶媒の混合物に滴下で加えることができる。例えば、一方法には、前駆体及び溶媒の混合物を形成することと、この混合物に水を徐々に加えて(i)前駆体からの二酸化チタン形成速度、及び(ii)均一層を堆積するのに有効な時間にわたって、光ルミネセンス材料の表面の上に二酸化チタンを堆積させる速度、を制御することとが含まれる。

【0038】

いくつかの実施形態において、この前駆体は、約0.0001 mL/分～200 mL/分の速度で添加することができる。いくつかの実施形態において、この前駆体は、約2 mL/分～30 mL/分の速度で添加することができる。いくつかの実施形態において、この前駆体は、約6 mL/分～20 mL/分の速度で添加することができる。いくつかの実施形態において、この前駆体は、約5 mL/分～60 mL/分の速度で添加することができる。

【0039】

堆積速度の制御は、光ルミネセンス材料の表面の上に望ましい厚さの二酸化チタン層を堆積させるための反応時間の制御を提供する。反応時間は例えば、0.1.0時間(0.1.0 hrs)～10日間、1.0時間～7日間、2時間時間～5日間、1.0時間～4日間、0.5時間～3日間、0.5時間～2日間、0.5時間～1日間、1.0時間～18時間、0.5時間～12時間、0.5時間～8時間、1.0時間～6時間、0.5時間～4時間、0.5時間～2時間、又はこれらの中の任意の範囲であり得る。

【0040】

いくつかの実施形態において、反応混合物は、約30℃～溶媒の沸点+/-10℃の範囲の温度まで加熱することができる。他の実施形態において、この反応混合物は、約40℃～約80℃の範囲の温度まで加熱することができる。用語「反応する」、「反応している」、及び「反応」は、いくつかの実施形態において、例えば前駆体を加水分解させて二酸化チタンを形成する工程、二酸化チタンの層を光ルミネセンス材料の表面の上に堆積させる工程、及び同様の工程を指すのに使用され、ここにおいて、プロセスのそのような工程中に、分子構造の間の結合の変化が起こり得る。

【0041】

いくつかの実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料は、精製することができる。例えば、コーティングされた光ルミネセンス材料は、溶媒で洗った後、濾過することによって、精製することができる。他の実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料は、遠心分離、沈殿、及びデカントにより精製することができる。当業者に周知の任意の精製方法を使用することができる。

【0042】

いくつかの実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料は、約60℃～約200℃の温度で乾燥させることができる。他の実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料は、約85℃～約200℃の温度で乾燥させることができる。及び、いくつかの実施形態において、この乾燥には、減圧乾燥、凍結乾燥、又は臨界点乾燥が含まれ得る。更に他の実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料は、約200℃～約600℃の温度で焼成させることができる。

【0043】

コーティングされた光ルミネセンス材料を合成する他の方法が、本明細書に提供される。光ルミネセンス材料を、溶媒に添加して、第1混合物を形成する。この第1混合物のpHを調節して、二酸化チタンの無機前駆体と反応させる。前駆体を、制御された速度で第1混合物に加えて、第2混合物を形成し、ここにおいて、添加される前駆体の量は、光ルミネセンス材料の約10重量%未満である。この第2混合物は、ある時間にわたって加熱され、次に第2の時間にわたって反応する。コーティングされた光ルミネセンス材料は、精製され、乾燥され、次に焼成される。いくつかの実施形態において、この第2混合物は約40℃～約80℃の温度に、約0.1時間～約10日間にわたって加熱される。他の実施形態において、この第2混合物は、約0.1時間～約10日間の第2の時間にわたって反応する。

【0044】

いくつかの実施形態において、発光ダイオード装置が提供される。この発光ダイオード装置には、チップと、コーティングされた光ルミネセンス材料とが含まれる。コーティングされた光ルミネセンス材料には、光ルミネセンス材料と、均一な二酸化チタン層とが含まれる。二酸化チタンの層は、厚さ80nm～500nmである。いくつかの実施形態において、この装置は、発光ダイオードチップ及びコーティングされていない形態の光ルミネセンス材料を有する第2の装置よりも高い輝度安定性と色安定性を有する。この輝度安定性及び色安定性は、例えば、少なくとも1000時間の操作時間にわたって、試験及び比較を行うことができる。いくつかの実施形態において、この装置は、厚さ約200nm～約500nmの範囲の二酸化チタン層を有する。この実施形態において、この装置は、発光ダイオードチップ及びコーティングされていない形態の光ルミネセンス材料を含む第

10

20

30

40

50

2の装置よりも高い輝度安定性と色安定性を有する。いくつかの実施形態において、二酸化チタンコーティングは、71 nm～500 nmの範囲であり得る。二酸化チタン層の厚さは、いくつかの実施形態において、例えば、少なくとも80 nm、90 nm、又は100 nmであり、他の実施形態において、例えば、約200 nm、約300 nm、約400 nm、又は約500 nmである。このように、本明細書の教示により提供される発光装置は、コーティングされている光ルミネセンス材料を含むそのような他の装置を上回る、輝度安定性及び色安定性を有し得る。この輝度安定性及び色安定性は、ここでも、少なくとも1000時間の操作時間にわたって、試験を行うことができる。

【実施例】

【0045】

実施例1：二酸化チタン前駆体の選択

コーティングプロセスは、二酸化チタンの有機金属前駆体、又は二酸化チタンの無機前駆体を使用することができる液体プロセスである。選択される前駆体のタイプは、溶媒、反応温度、及び反応時間の選択、並びに反応物の添加速度に影響する。二酸化チタンの有機金属前駆体又は無機前駆体を使用することができる。

【0046】

有機金属前駆体の使用には、一般に、水を含まない、又は実質的に水を含まない溶媒に、最初にこの前駆体を分散させることを含む。これにより、光ルミネセンス材料の表面上で堆積させる前に、前駆体の望ましくない加水分解反応が起こるのを回避する。例えば、水に接触すると加水分解する有機金属前駆体を使用するプロセスにおいて、イソプロピルアルコールは、水を含まない比較的純粋な形態で入手できるため、例えば概ね全ての有機金属前駆体について良好な溶媒候補である。

【0047】

前駆体の選択は、プロセスの制御条件に基づいて行うことができる。例えば、チタンn-ブトキシド又はチタンイソプロポキシドを選択した場合、これらは水中で急速に加水分解することが知られているため、例えばイソプロピルアルコールに水を加えることによってアルコール溶媒中の水濃度を制御することで、反応速度を制御する。一方、無機前駆体を選んだ場合は、例えば第1溶媒として水に直接分散させ、次に例えばアンモニアを添加することによってpHを徐々に塩基性にし、反応速度を制御することができる。

【0048】

実施例2：二酸化チタンでコーティングされた光ルミネセンス材料を製造する一般的手順。

この実施例は、コーティングされた光ルミネセンス材料を製造する一般的方法を記述する。この方法には、(i)例えば光ルミネセンス材料(「蛍光体」)、二酸化チタン前駆体、及び溶媒などのプロセス構成要素、並びに、(ii)例えば構成要素濃度、反応物の添加速度、反応温度、及び反応時間などのプロセス条件、を選択することが含まれる。

【0049】

プロセス構成要素を選択した後、当業者に周知の方法を用いて、プロセス条件を選択することができる。例えば、変化する反応物濃度及び添加速度、並びに反応温度を有する一連のプロセス条件を設計する方法は、当業者に周知である。蛍光体の表面の上に二酸化チタンの堆積を促進するため、各サンプルで、蛍光体の重量に対して合計二酸化チタンが10重量%(wt/wt)未満の濃度を使用すべきである。堆積反応のために添加する二酸化チタン量の選択は、蛍光体の量及び大きさによって異なり得る。平均的な蛍光体の粒径は、例えば、直径約2 µm～約30 µmの範囲であり得、この平均粒径は、例えば緑色ケイ酸塩蛍光体では約12 µm～約20 µmであり得る。実際の粒径分布は、様々な蛍光体タイプにわたって、約1 µm～約100 µmの範囲であり得る。添加速度には、例えば、一連のサンプルにわたって、温度及び反応時間も変化させながら、各サンプルに、制御された速度で、「加水分解剤」(例えば水又はその他の水を含有する溶媒(例えばエタノール))を添加することが含まれ得る。攪拌し、選択された反応時間の終了まで待って、希望するコーティング厚さを得る。一連のサンプルにわたるコーティングされ

10

20

30

40

50

た蛍燐光体それぞれについて、発光装置の性能の信頼性に関して試験が行われ、ここにおいて最も高い信頼性が示唆される (highest reliabilities suggest)。

【0050】

選択されたプロセス構成要素及び条件を使用して、蛍燐光体、二酸化チタン前駆体、及び溶媒と一緒に混合して、第1混合物を形成する。この第1混合物を、選択した反応温度に加熱し、選択した加水分解剤（例えば水又はその他の水を含有する溶媒（例えばエタノール））を制御された速度で第1混合物に加えて、前駆体の加水分解速度を制御する。これにより、蛍燐光体上の二酸化チタンの堆積速度に対する制御も提供される。選択した反応時間にわたって攪拌し、望ましいコーティング厚さを得る。

【0051】

厚いコーティングと高レベルの均一性（厚さの偏差が少ない）の組み合わせは、発光装置におけるコーティングされた蛍燐光体の高い信頼性と相関関係にある。コーティング厚さと均一性とのバランスをとることで、その保護コーティングを通過する蛍燐光体の安定したエネルギー出力が得られ、信頼性の高い発光装置が提供されることが示されている。

【0052】

実施例3：緑色ケイ酸塩及び赤色窒化物蛍燐光体の二酸化チタンコーティングに関するプロセス構成要素と条件の選択

緑色ケイ酸塩蛍燐光体が、この実施例でコーティングされた（「緑色1」）。緑色1は、式 $(Sr_{1-x-y}Ba_xMg_y)_2SiO_4Cl_z : Eu$ 、式中、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、及び $0 \leq z \leq 0.5$ により表わされる種類である。

【0053】

加熱マントル及び攪拌装置を備えたガラス製反応槽に、イソプロピルアルコール（IPA、3.0 L）を加えた。次に、攪拌しながら緑色1（200 g）を加えて、懸濁液を形成した。シリンジにより、チタンn-ブトキシド（30 mL）をこの懸濁液に加えた。この懸濁液を室温で2.0時間攪拌した。脱イオン水とイソプロピルアルコールの混合液（20 mL：20 mL）を、この懸濁液に滴下で加えた。添加後、結果として得られた懸濁液を40℃で0.5時間加熱した。これを室温まで冷まし、更に20時間室温で攪拌した。この懸濁液を60℃で1.5時間加熱し、更に室温で22時間攪拌した。次に、脱イオン水とイソプロピルアルコールの2番目の部分（80 mL：50 mL）を、この懸濁液に滴下で加えた。この懸濁液を40℃で1.0時間加熱し、更に室温で2.5時間攪拌した。攪拌アセンブリを除去した。混合物を10分間静置した。溶液の上層をデカントし、更にIPAを加えて2回洗浄してから、ブフナー漏斗で濾過した。漏斗内の固形物を110℃の減圧炉で1.0時間乾燥させた。乾燥後、コーティングされた蛍燐光体を、350℃のボックス炉で1.0時間焼成した。

【0054】

赤色窒化物蛍燐光体も、この実施例でコーティングされた（「赤色1」）。赤色1は、式 $(Ca_{1-x}Sr_x)SiN_3 : Eu$ 、式中 $0 \leq x \leq 1$ により表わされる種類である。

【0055】

加熱マントル及び攪拌棒を備えたガラス製反応槽に、イソプロピルアルコール（IPA、280 mL）を加えた。次に、攪拌しながら赤色1（10 g）を加えて、懸濁液を形成した。シリンジにより、チタンn-ブトキシド（1.5 mL）をこの懸濁液に加えた。この懸濁液を室温で2.0時間攪拌した。脱イオン水とイソプロピルアルコールの混合液（2 mL：20 mL）を、この懸濁液に滴下で加えた。結果として得られた懸濁液を40℃で0.5時間加熱した。これを室温まで冷まし、更に20時間室温で攪拌した。この懸濁液を60℃で1.5時間加熱し、更に室温で22時間攪拌した。次に、脱イオン水とイソプロピルアルコールの2番目の部分（4 mL：20 mL）を、この懸濁液に滴下で加えた。この懸濁液を40℃で1.0時間加熱し、更に室温で2.5時間攪拌した。攪拌棒を除去し、この混合物を10分間静置した。溶液の上層をデカントし、更にIPAを加えて2回洗浄してから、ブフナー漏斗で濾過した。漏斗内の固形物を110℃の減圧炉で1.0時間乾燥させた。乾燥後、コーティングされた蛍燐光体を、350℃のボックス炉で1.

10

20

30

40

50

0 時間焼成した。

【0056】

実施例 4：コーティングされた蛍燐光体とコーティングされていない蛍燐光体との、輝度及び光ルミネセンス強度の比較

図 1 は、いくつかの実施形態による、コーティングされた緑色ケイ酸塩蛍燐光体とコーティングされていない緑色ケイ酸塩蛍燐光体の間の、輝度強度の比較を示す。緑色 1 は、光透過性結合剤中で赤色蛍燐光体である赤色 630 と混合し、白色光を得た ($x = 0.30$ 、及び $y = 0.30$)。混合したゲルを LED チップ上に搭載し、硬化させた。青色光の下でこの装置を動作させ、輝度を測定した。コーティングは、緑色ケイ酸塩蛍燐光体を備えた LED 装置の輝度強度において、実質的な低減を生じさせなかったことがわかる。表 1 は更に、コーティングによる強度の実質的な損失はなかったことを示している。

10

【0057】

【表 1】

表 1.

名称	緑色 1 (コーティングされている) + 赤色 630	緑色 1 (コーティングされていない) + 赤色 630
比	G/R=73/27	G/R=72.5/27.5
輝度	8.671E-03	8.793E-03
CRI(Ra)	89.4	87.5
R9	90.8	97.6

20

【0058】

図 2 は、いくつかの実施形態による、コーティングされている緑色ケイ酸塩蛍燐光体とコーティングされていない緑色ケイ酸塩蛍燐光体の間の、光ルミネセンス強度の比較を示す。緑色 1 を浅い皿に入れ、突き固めて平らな表面にした。次に蛍燐光体を外部光源（青色 LED）により (by and) 励起させ、次に発光スペクトルを測定した。図 2 に示されているように、コーティングによる光ルミネセンスの実質的な損失はなかった。

【0059】

図 3 は、いくつかの実施形態による、コーティングされている赤色窒化物蛍燐光体とコーティングされていない赤色窒化物蛍燐光体の間の、光ルミネセンス強度の比較を示す。赤色 1 を浅い皿に入れ、突き固めて平らな表面にした。次に蛍燐光体を外部光源（青色 LED）により (by and) 励起させ、次に発光スペクトルを測定した。図 3 に示されているように、コーティングによる光ルミネセンスの実質的な損失はなかった。

30

【0060】

実施例 5：二酸化チタンでコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置の信頼性試験。

緑色 1 を、光透過性結合剤と混合した。混合したゲルを LED チップ上に搭載し、硬化させた。パッケージ化された装置を 85℃、湿度 85% の炉に入れ、連続的に動作させた。異なる時間間隔で装置を炉から取り出し、青色光の励起による発光スペクトルを測定した。データを収集し、色変化と輝度を算出した。

【0061】

図 4 は、いくつかの実施形態による、緑色ケイ酸塩蛍燐光体について、1000 時間を超える間隔時間での相対的輝度強度を示す。図 4 に示すように、コーティングされていない蛍燐光体に比べ、二酸化チタンコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置では、高レベルの輝度安定性が観察された。

40

【0062】

図 5 は、いくつかの実施形態による、緑色ケイ酸塩蛍燐光体について、1000 時間を超える間隔時間での相対的色度シフト (CIE Δx) を示す。図 5 に示すように、コーティングされていない蛍燐光体に比べ、二酸化チタンコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置では、高い色安定性が観察された。

【0063】

50

図6は、いくつかの実施形態による、緑色ケイ酸塩蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト(CIE Δy)を示す。図6に示すように、コーティングされていない蛍燐光体に比べ、二酸化チタンコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置では、高い色安定性が観察された。

【0064】

赤色1を、光透過性結合剤と混合した。混合したゲルをLEDチップ上に搭載し、硬化させた。パッケージ化された装置を85℃、湿度85%の炉に入れ、連続的に動作させた。異なる時間間隔で装置を炉から取り出し、青色光の励起による発光スペクトルを測定した。データを収集し、色変化と輝度を算出した。

【0065】

図7は、いくつかの実施形態による、赤色窒化物蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的輝度強度を示す。図7に示すように、コーティングされていない蛍燐光体に比べ、二酸化チタンコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置では、高レベルの輝度安定性が観察された。

【0066】

図8は、いくつかの実施形態による、窒化物蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト(CIE Δx)を示す。図8に示すように、コーティングされていない蛍燐光体に比べ、二酸化チタンコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置では、高い色安定性が観察された。

【0067】

図9は、いくつかの実施形態による、赤色窒化物蛍燐光体について、1000時間を超える間隔時間での相対的色度シフト(CIE Δy)を示す。図9に示すように、コーティングされていない蛍燐光体に比べ、二酸化チタンコーティングされた蛍燐光体を有する発光装置では、高い色安定性が観察された。

【0068】

実施例6：二酸化チタン層の厚さ及び均一性の測定

上記実施例2の一般的教示により、各サンプルの信頼性について試験が行われ、最高の信頼性を有するサンプルが、最良の条件設定に対応していると見なされた。コーティング均一性及び厚さの組み合わせは、コーティングされた蛍燐光体の、高信頼性を有する発光装置に寄与する要素であることが見出された。厚さと均一さのバランスは、蛍燐光体の望ましいエネルギー出力と、蛍燐光体を保護するコーティングの密封能力とを得るうえで重要であることが見出された。

【0069】

図10は、いくつかの実施形態による、約350nm $\pm$ 約1.4%の厚さを有する均一な二酸化チタンコーティングを示す。TEM検査用サンプルは、FEI Dual Beam 830 FIB/SEM上で、その場でFIBリフトアウト技法を用いて、各粉末から調製された。断面となる粒子の領域は、イリジウム及び白金の保護層で最初にキャップされた。これらの層が、FIBミリングプロセス中にコーティング表面を保護する。TEM検査用サンプルは、FEI Tecnai TF-20 FEG/TEMを200kV、明視野(BF)TEMモード及び高解像度(HR)モードで撮像した。厚さと、厚さの均一性を判定するために測定が行われ、厚さは345nm~355nmの範囲、平均は約350nmであり、推定偏差は約 $\pm$ 1.4%という高レベルの均一性を有するコーティングが得られた。

【0070】

本発明の実施形態による発光装置10の一例を図11に示す。この装置は、パッケージ14内に収容された青色発光GaN(ガリウム窒素)LEDチップ12を含み得る。パッケージ14(これは例えば低温同時焼成セラミックス(LTCC)又は高温ポリマーを含み得る)は、上側本体部品16及び下側本体部品18を含む。上側本体部品16は、陥凹部20(これはしばしば円形状である)を画定し、これがLEDチップ12を受容するよう構成される。パッケージ14は更に、電気コネクタ22、24を含み、これはまた、

10

20

30

40

50

陥凹部 20 の底面にそれぞれ対応する電極接触パッド 26、28 を画定している。接着剤又はハンダ付けを使用して、陥凹部 20 の底面に LED チップ 12 が取り付けられる。LED チップの電極パッドは、接合ワイヤ 30、32 を用いて、パッケージの底面上の対応する電極接触パッド 26、28 に電氣的に接続されており、陥凹部 20 は透明なポリマー材料 34（典型的にはシリコン）で完全に充填されており、これには、コーティングされた蛍燐光体材料の粉末が混合され、これにより LED チップ 12 の露出表面が、蛍燐光体／ポリマー材料混合物で覆われる。装置の発光輝度を強化するため、陥凹部の壁面は傾斜しており、光反射性表面を有する。

【0071】

ここで、本発明の一実施形態による固体発光装置 100 が、装置の一部を切り取った概略平面図及び断面図を示す図 12 を参照して説明される。装置 100 は、CCT（相関色温度）が約 3000 K、光束約 1000 ルーメンの暖白色光を生成するよう構成されており、ダウンライト又はその他の照明器具の一部として使用することができる。

【0072】

この装置 100 は、円形のディスク形状底面 104、中空円筒型の壁部分 106、及び取り外し可能な環状上面 108 から構成される中空円筒型の本体 102 を含む。熱の消散を促進するため、底面 104 は好ましくはアルミニウム、アルミニウム合金、又はその他の高い熱伝導率を備える材料で製造される。図 12 に示されているように、底面 104 は、ねじ又はボルト、又はその他の固定具、あるいは接着剤を利用することにより、壁部分 106 に取り付けることができる。

【0073】

装置 100 は更に、円形 MCPCB（メタルコアプリント回路基板）114 に熱的に連通して取り付けられている複数（図示されている実施例では 4 つ）の青色発光 LED 112（青色 LED）を含む。青色 LED 112 は、3×4 列の矩形配列として構成されている 12 個の 0.4 W GaN 系（ガリウム窒素系）青色 LED チップのセラミックパッケージ化された配列を含み得る。

【0074】

発光を最大限にするため、装置 100 は更に、MCPCB 114 の面、及び上面 108 の内側曲面をそれぞれ覆う光反射性表面 116、118 を含み得る。装置 100 は更に、LED 112 によって生成され青色光の一定割合を吸収するよう操作可能であり、かつ光ルミネセンスのプロセスによる様々な波長の光に変換する、光ルミネセンス材料波長変換コンポーネント 120 を含む。装置 100 の発する光は、LED 112 と光ルミネセンス波長変換コンポーネント 120 により生成された複合光を含む。波長変換コンポーネントは、LED 112 から離して配置され、LED から空間的に分離されている。本発明明細書においては、「離れて」及び「離れた」とは、空間をあけた、又は分離された関係を意味する。波長変換コンポーネン 120 は、ハウジング開口部を完全に覆うよう構成され、これにより、ランプにより発光された全ての光がコンポーネント 120 を通過する。図に示されているように、波長変換コンポーネント 120 は、上面 108 を使用して壁部分 106 の上面に取り外し可能に取り付けることができ、これにより、このコンポーネント及びランプの発光色を容易に交換することができる。

【0075】

図 13 に示すように、波長変換コンポーネント 120 は、順に、光透過性基材 122 と、1 つ以上のコーティングされた光ルミネセンス材料を含む波長変換層 124 とを含む。光透過性基材 122 は、波長範囲 380 nm～740 nm の光を実質的に透過させる任意の材料であってよく、例えばポリカーボネート又はアクリルなどの光透過性ポリマー、あるいはホウケイ酸ガラスなどのガラスを含み得る。図 12 の装置 100 について、基材 122 は、直径 $\phi = 62 \text{ mm}$ 、厚さ t_1 が典型的に 0.5 mm～3 mm である平面円形ディスクを含む。他の実施形態において、この基材は、例えば凸面形状又は凹面形状などの他の形状を含んでもよく、例えば、ドーム形状又は円筒形状であってよい。

【0076】

波長変換層 124 は、コーティングされた光ルミネセンス材料を液体の光透過性結合材料と既知の比率で十分に混合させて懸濁液を形成し、結果として得られる蛍燐光体組成物「蛍燐光体インク」を直接に基材 122 に堆積させることにより、堆積される。この波長変換層は、スクリーン印刷、スロットダイコーティング、スピコーティング、又はドクターブレードングによって堆積させることができる。

【0077】

図 14 に示されている別の一実施形態において、コーティングされた光ルミネセンス材料は、波長変換コンポーネント内に組み込み、コンポーネントの体積全体に均質に分配させることができる。

【0078】

本明細書の教示を実施する別の方法が存在することに留意すべきである。したがって、提示されている実施形態は、例示的なものと見なすべきものであり、制限的なものではない。また本発明は、本明細書に提示されている説明に制限されるべきものではなく、添付されている請求項の範囲及び同等物の範囲内で変更できるものである。コーティング材料組成によっては、特にコーティング材料の屈折率が、望ましいコーティングの厚さに影響する可能性がある。例えば、本明細書に教示されている二酸化チタンコーティングについて、コーティングの厚さは約 80 nm ～ 約 500 nm であり得、これは熱及び湿気に対する優れた安定性を有する光ルミネセンス材料を提供する。このコーティング材料は、有機金属又は有機前駆体などの、液相のコーティング材料前駆体を使用して液相の堆積を使用して、光ルミネセンス材料に適用することができる。このコーティングの堆積速度は、いくつかの実施形態において、毎時約 1 nm ～ 約 100 nm の間の速度に制御することができる、これにより、1 回のプロセスで、例えば約 10 時間～72 時間で、厚いコーティングを堆積させることができる。本明細書の教示に見られるように、この堆積速度は制御することができる。例えば、堆積速度は、前駆体濃度、前駆体の添加速度、及び／又はプロセスの温度によって制御することができる。気相原子層堆積 (ALD) と同様に、本明細書に教示されている実施形態は、液体の原子層成長方法であると考えられ、更により厚い材料コーティングを、光ルミネセンス材料上に堆積させることができるものである。また、本明細書に教示されているコーティング及び基材を用いて特に驚くべき結果が示されているが、様々な光ルミネセンス材料の任意のものについても、本明細書に教示されているコーティング及び方法を用いて、有益な結果が得られる可能性があることが想到される。

【0079】

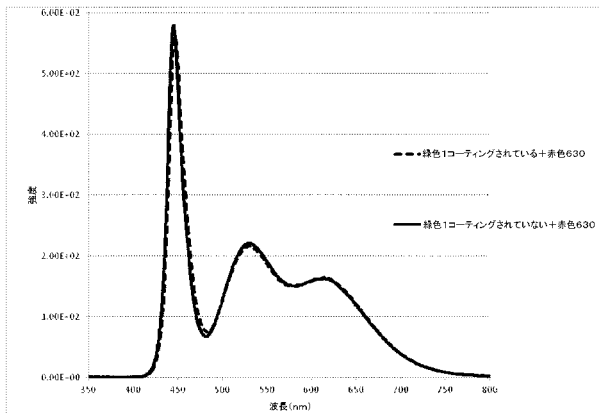
本明細書に引用されている全ての刊行物及び特許は、参照によりその全体が組み込まれる。

10

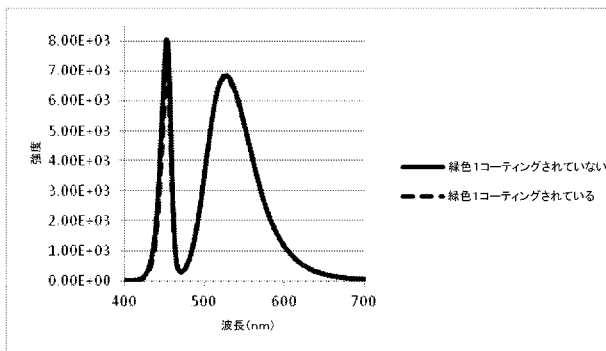
20

30

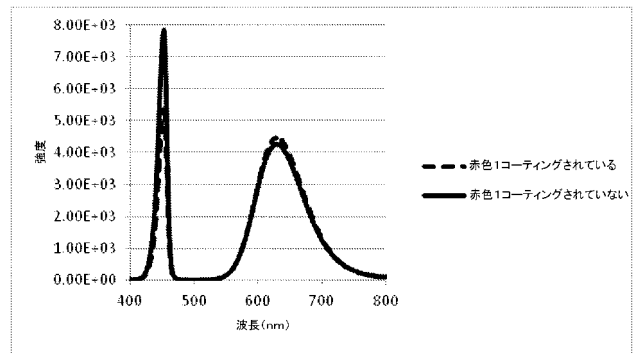
【図 1】



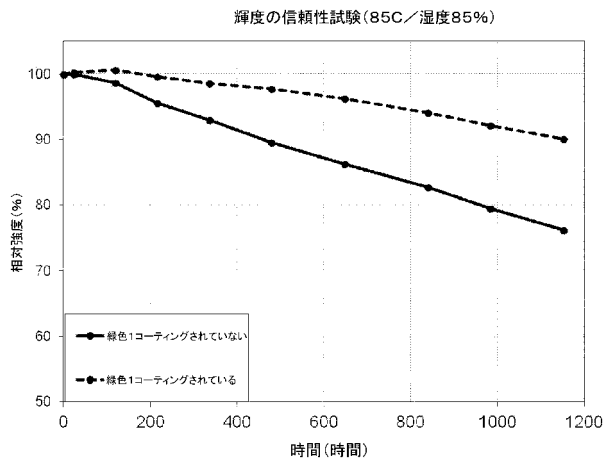
【図 2】



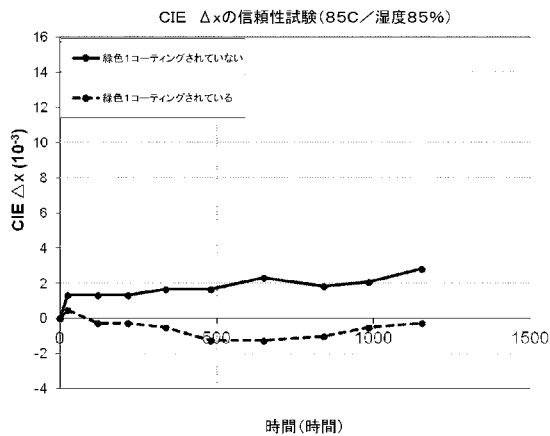
【図 3】



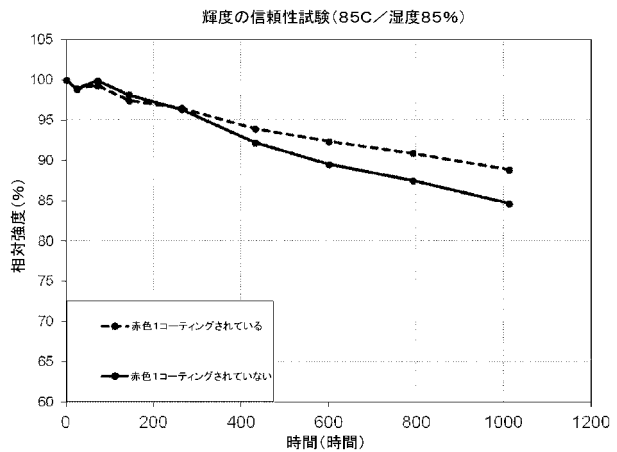
【図 4】



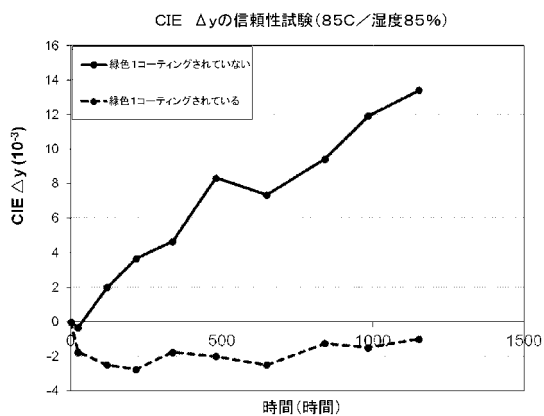
【図 5】



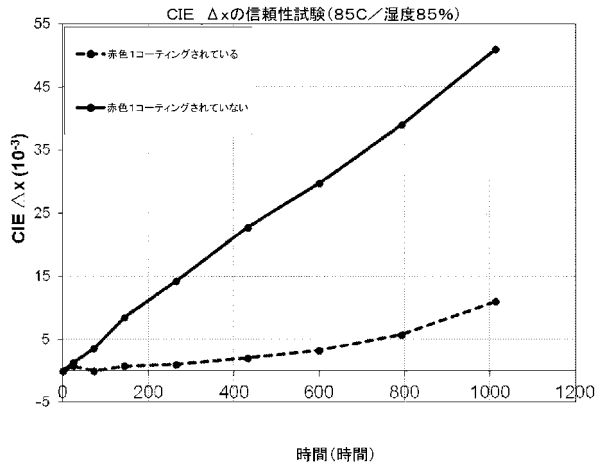
【図 7】



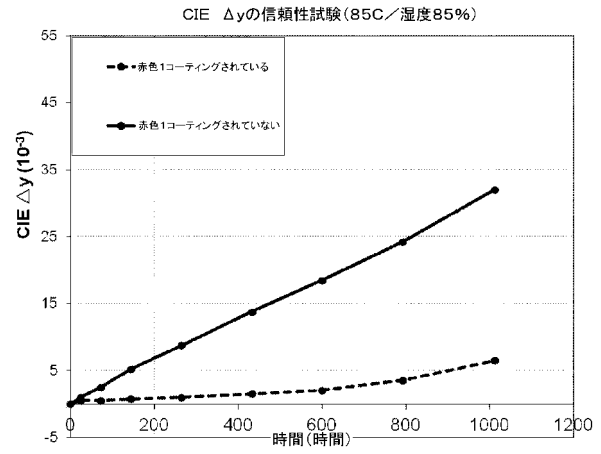
【図 6】



【図 8】



【図 9】



【図 10】

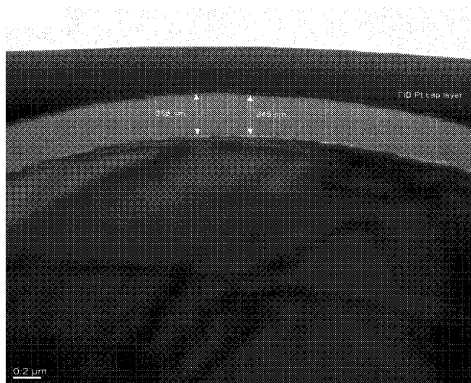


FIG. 10

【図 11】

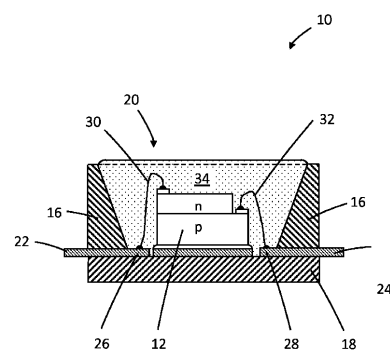


FIG. 11

【図 1 2】

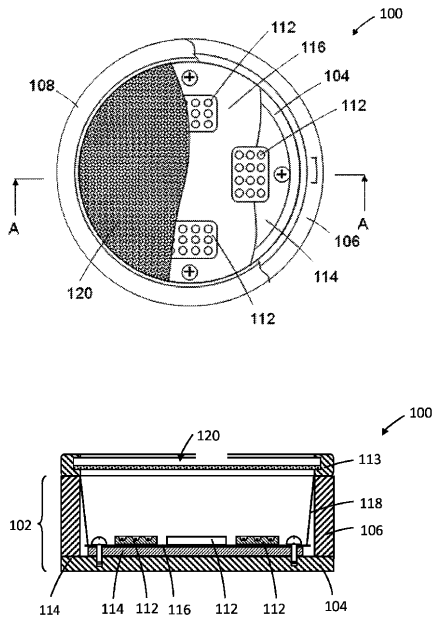


FIG. 12

【図 1 3】

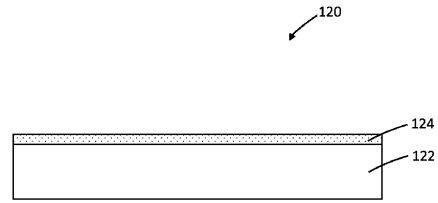


FIG. 13

【図 1 4】

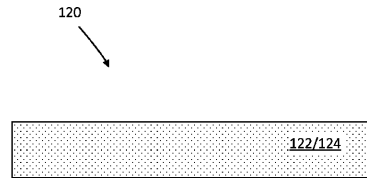


FIG. 14

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/059442
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09K 11/02(2006.01)i, C09K 11/70(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i</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 11/02; H01J 61/38; H01J 11/02; H01J 1/62; H01L 33/00; C09K 11/54; B32B 1/00; C09K 11/61; C09K 11/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: photoluminescent, titanium dioxide, coating, thickness, intensity, LED		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007-0125984 A1 (TIAN, YONGCHI et al.) 07 June 2007 See abstract; paragraphs [0002], [0007]-[0032], [0076], [0084] and [0095]; c1	1,3,5-14,16-20
A	aims 1-8 and 19-22.	2,4,15
A	US 2006-0001352 A1 (MARUTA, TADASHI et al.) 05 January 2006 See abstract; paragraphs [0001] and [0007]-[0060]; claims 1-9.	1-20
A	US 2010-0084962 A1 (WINKLER, HOLGER et al.) 08 April 2010 See abstract; paragraphs [0022]-[0032]; claims 1 and 6.	1-20
A	US 2006-0078734 A1 (BRAUNE, BERT et al.) 13 April 2006 See abstract; paragraphs [0027]-[0036]; claims 1-8.	1-20
A	JP 2000-160155 A (KONICA CORP.) 13 June 2000 See abstract; paragraphs [0045]-[0054]; claim 1.	1-20
☐ 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 26 MARCH 2013 (26.03.2013)		Date of mailing of the international search report 26 MARCH 2013 (26.03.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer HONG, Sung Ran Telephone No. 82-42-481-5405 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/059442

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007-0125984 A1	07.06.2007	CN 101336479 A	31.12.2008
		EP 1961046 A1	27.08.2008
		EP 1961046 A4	03.12.2008
		JP 2009-526089 A	16.07.2009
		KR 10-2008-0076990 A	20.08.2008
		WO 2007-064416 A1	07.06.2007
US 2006-0001352 A1	05.01.2006	AT 454718 T	15.01.2010
		AU 2003-277627 A1	07.06.2004
		DE 60330892 D1	25.02.2010
		EP 1560274 A1	03.08.2005
		EP 1560274 A4	28.03.2007
		EP 1560274 B1	06.01.2010
		JP 04529349 B2	18.06.2010
		JP 04725008 B2	22.04.2011
		JP 2004-161807 A	10.06.2004
		JP 2005-082788 A	31.03.2005
		JP 4529349 B2	25.08.2010
		JP 4725008 B2	13.07.2011
		US 7511411 B2	31.03.2009
		WO 2004-042834 A1	21.05.2004
US 2010-0084962 A1	08.04.2010	AT 508178 T	15.05.2011
		CN 101641425 A	03.02.2010
		DE 102007010719 A1	11.09.2008
		DE 502008003422 D1	16.06.2011
		EP 2115092 A1	11.11.2009
		EP 2115092 B1	04.05.2011
		JP 2010-520337 A	10.06.2010
		KR 10-2010-0015388 A	12.02.2010
		TW 200902685 A	16.01.2009
		US 8088304 B2	03.01.2012
		WO 2008-107062 A1	12.09.2008
US 2006-0078734 A1	13.04.2006	DE 10307281 A1	02.09.2004
		DE 112004000210 D2	06.10.2005
		JP 2006-518398 A	10.08.2006
		JP 4557293 B2	06.10.2010
		US 7678293 B2	16.03.2010
		WO 2004-074400 A1	02.09.2004
JP 2000-160155 A	13.06.2000	JP 03-843605 B2	08.11.2006
		JP 11-344598 A	14.12.1999
		JP 2000-144128 A	26.05.2000
		JP 2005-330490 A	02.12.2005
		US 6177030 B1	23.01.2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 イーチュイン リー

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94506 ダンビル トリッシュ レーン 30

(72)発明者 シュイファーン チェン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94560 ニューアーク プエナ ビスタ ドライブ 6
216 アpartment ビー

(72)発明者 ユイミン シエ

アメリカ合衆国 テキサス州 77479 シュガー ランド マウント ヴァーノン アベニュー
4006

Fターム(参考) 5F142 AA62 AA72 AA73 AA75 BA32 CA02 CA13 CB12 CB23 CB24
CC04 CC26 CC27 CD17 CD18 CE02 CE16 CE17 CG05 DA02
DA03 DA12 DA15 DA43 DA44 DA45 DA46 DA47 DA61 DA73
DB42 DB44 EA02 EA08 EA34 FA24 FA26 FA28 GA21 HA01