



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월25일
(11) 등록번호 10-1761421
(24) 등록일자 2017년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-0054864
(22) 출원일자 2011년06월08일
심사청구일자 2015년12월24일
(65) 공개번호 10-2011-0134839
(43) 공개일자 2011년12월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2010-131609 2010년06월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007513038 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2조메 6방 1고
(72) 발명자
츠카따니, 도시히코
일본 후쿠이켄 에찌젠시 기따고 2조메 1방 5고 신
에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 지세 자이료 켄
꾸쇼 내
와따야, 가즈히로
일본 후쿠이켄 에찌젠시 기따고 2조메 1방 5고 신
에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 지세 자이료 켄
꾸쇼 내
(74) 대리인
장수길, 김성완, 박보현

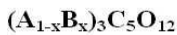
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 **형광 입자 및 발광 다이오드 및 이들을 이용한 조명 장치 및 액정 패널용 백 라이트 장치**

(57) 요약

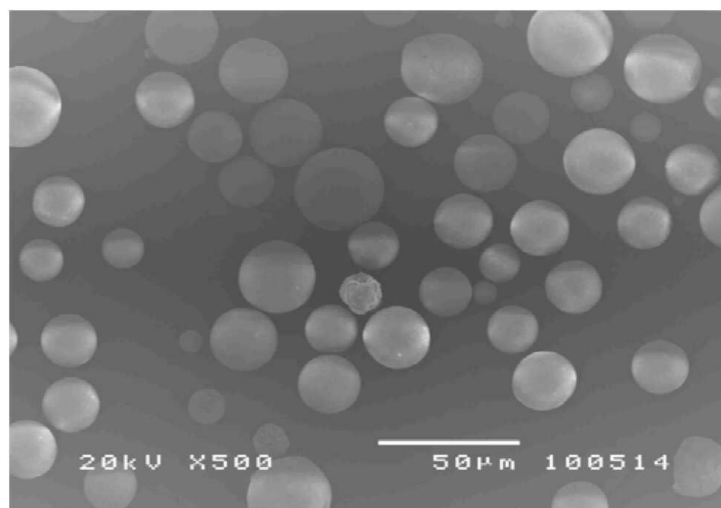
본 발명은 하기 조성식으로 표시되는 가넷상을 함유하고, 평균 입경이 5 내지 50 μm 이고, 평균 진원도가 0.3 이하인 구형상 내지 대략 구형상의 형광 입자를 제공한다.



(식 중, A는 Y, Gd 및 Lu으로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, B는 Ce, Nd 및 Tb로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, C는 Al 및 Ga으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, x는 $0.002 \leq x \leq 0.2$ 임)

본 발명의 형광 입자는 형광 입자를 분산시키는 수지, 무기 유리 등의 재료 중에서, 형광체량, 형광체 분포, 형광 입자 크기의 변동을 억제할 수 있으며, 이 형광 입자를 이용함으로써 색도의 변동이 적은 발광 다이오드, 조명 장치 및 액정 패널용 백 라이트 장치를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

JP2006041096 A*

JP2006265542 A

JP2009001809 A

KR1020070106536 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

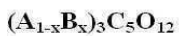
청구범위

청구항 1

하기 조성식 1로 표시되는 가넷상을 함유하고, 평균 입경이 5 내지 50 μm 이며, 하기 수학적 식 1로부터 얻어지는 평균 진원도가 0.1 이하인 구형상이고, 하기 수학적 식 2로부터 얻어지는 입경의 분산 지수가 0.1 내지 0.33인 형광 입자이며,

상기 형광 입자는, 단일 금속의 산화물, 복합 산화물 및 혼합 산화물로부터 선택된 산화물을 슬러리상으로 하고, 상기 슬러리로부터 입자를 조립하여 얻어진 조립 입자의 전체를 용융시키고 고화시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 형광 입자.

<조성식 1>



(식 중, A는 Y, Gd 및 Lu으로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, B는 Ce, Nd 및 Tb로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, C는 Al 및 Ga으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, x는 $0.002 \leq x \leq 0.2$ 임)

<수학적 식 1>

$$\text{진원도} = \{(\text{외접원의 직경}) - (\text{내접원의 직경})\} / \{(\text{외접원의 직경}) + (\text{내접원의 직경})\} \div 2]$$

<수학적 식 2>

$$\text{분산 지수} = (D90 - D10) / (D90 + D10)$$

(식 중, D10은 누적 10 부피%에서의 입경, D90은 누적 90 부피%에서의 입경임)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 벌크 밀도가 1.3 내지 4 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 형광 입자.

청구항 4

제1항에 있어서, 안식각이 1 내지 40° 인 것을 특징으로 하는 형광 입자.

청구항 5

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 형광 입자를, 여기광을 발광하는 발광체 상에 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 형광 입자를 수지에 분산한 적층체로서 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 형광 입자를 무기 유리에 분산한 적층체로서 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.

청구항 8

제1항, 제3항 및 제4항 중 어느 한 항에 기재된 형광 입자를 이용한 조명 장치.

청구항 9

제5항에 기재된 발광 다이오드를 이용한 액정 패널용 백 라이트 장치.

청구항 10

제5항에 기재된 발광 다이오드를 이용한 조명 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반 조명, 백 라이트 광원, 헤드 라이트 광원 등의 조명 장치나, 발광 다이오드, 특히 광원으로부터의 발광을 파장 변환하는 형광체를 구비하는 조명 장치나, 백색계 등의 발광 다이오드에 바람직하게 이용되는 형광 입자 및 이를 이용한 발광 다이오드, 및 이들을 이용한 조명 장치와 액정 패널용 백 라이트 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드는 현재 이용 가능한 광원 중에서 가장 효율적인 광원 중 하나이다. 백색 발광 다이오드는 백열 전구, 형광등, CCFL 백 라이트, 할로겐 램프 등을 대신해 차세대 광원으로서 급격히 시장을 확대하고 있다. 백색 LED는 청색 LED의 청색과 청색 여기에 의해 발광하는 형광체와의 조합에 의해 실현할 수 있다. 청색 발광 다이오드와의 조합에 의해 의사 백색을 발광 가능한 황색 발광 형광체로는, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$, $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$, $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$, $CaGa_2S_4:Eu$, $(Sr, Ca, Ba)_2SiO_4:Eu$, $Ca-\alpha$ -사이알론(sialon):Eu 등이 알려져 있다.

[0003] 일본 특허 제3700502호 공보(특허문헌 1)에는, Y, Gd, Ce의 희토류 원소를 소정의 화학양론비로 산에 용해시킨 용해액을 옥살산으로 공침시키고, 침전물을 소성하여 얻어지는 공침 산화물과, 산화알루미늄을 혼합하여, 이 혼합 원료에 플럭스로서 불화암모늄을 혼합하여 도가니에 채워, 공기 중 1400 °C의 온도에서 3 시간 동안 소성한 후, 그의 소성품을 불밀을 이용하여 습식 분쇄하여, 세정, 분리, 건조한 후, 마지막으로 체를 통과시킴으로써 제작하는 형광체의 제조 방법이 기재되어 있다.

[0004] 그러나 종래의 입자 혼합에 의한 고상 반응에 의해서 합성된 형광체는, 미반응 원료 입자가 남고, 불밀 해체에 의해 결정성의 저하, 미분의 발생이 있어, 형광체 특성의 열화를 일으킨다. 또한, 입자 형상은 부정형이며, 입도 분포도 넓어, 광범위하게 걸친 입자 크기의 형광 입자가 존재한다. 이들 형광 입자를 수지에 분산한 경우, 발광 다이오드에 이용하는 형광 입자를 밀봉하는 수지 내에서, 형광체량, 형광체 분포, 형광 입자 크기의 변동이 발생하고, 이들이 백색 LED에서의 색도의 변동을 야기하여 수율 저하의 요인이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3700502호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 발광 다이오드에 이용하는 발광체의 밀봉 수지 등 형광 입자를 분산시키는 수지, 무기 유리 등의 재료 중에서, 형광체량, 형광체 분포, 형광 입자 크기의 변동을 억제할 수 있는 형광 입자 및 이를 이용한 색도의 변동이 적은 발광 다이오드, 및 이들을 이용한 조명 장치 및 액정 패널용 백 라이트 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 평균 입경이 5 내지 50 μm 이고, 평균 진원도가 0.3 이하인 구형상 내지 대략 구형상인 형광 입자가, 형광 입자를 분산시키는 수지, 무기 유리 등의 재료 중에서, 형광체량, 형광체 분포, 형광 입자 크기의 변동이 적은 형광 입자이고, 특히 이러한 물성을 갖는 하기 조성식 1로 표시되는 가넷상을 함유하는 형광 입자가, 청색 LED에서의 여기광에 의해 여기되어 발광하는 황색 발광 형광체로서, 백색 LED에 바람직하게 사용할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0008] <조성식 1>
- [0009] $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_3\text{C}_5\text{O}_{12}$
- [0010] (식 중, A는 Y, Gd 및 Lu으로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, B는 Ce, Nd 및 Tb로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, C는 Al 및 Ga으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, x는 $0.002 \leq x \leq 0.2$ 임)
- [0011] 따라서, 본 발명은 하기의 형광 입자와 발광 다이오드, 및 이들을 이용한 조명 장치 및 액정 패널용 백 라이트 장치를 제공한다.
- [0012] 청구항 1:
- [0013] 하기 조성식 1로 표시되는 가넷상을 함유하고, 평균 입경이 5 내지 50 μm 이고, 평균 진원도가 0.3 이하인 구형상 내지 대략 구형상인 것을 특징으로 하는 형광 입자.
- [0014] <조성식 1>
- [0015] $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_3\text{C}_5\text{O}_{12}$
- [0016] (식 중, A는 Y, Gd 및 Lu으로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, B는 Ce, Nd 및 Tb로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, C는 Al 및 Ga으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, x는 $0.002 \leq x \leq 0.2$ 임)
- [0017] 청구항 2:
- [0018] 제1항에 있어서, 입경의 분산 지수가 0.1 내지 0.7인 것을 특징으로 하는 형광 입자.
- [0019] 청구항 3:
- [0020] 제1항에 있어서, 벌크 밀도가 1.3 내지 4 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는 형광 입자.
- [0021] 청구항 4:
- [0022] 제1항에 있어서, 안식각이 1 내지 40° 인 것을 특징으로 하는 형광 입자.
- [0023] 청구항 5:
- [0024] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 형광 입자를, 여기광을 발광하는 발광체 상에 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.
- [0025] 청구항 6:
- [0026] 제5항에 있어서, 상기 형광 입자를 수지에 분산한 적층체로서 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.
- [0027] 청구항 7:
- [0028] 제5항에 있어서, 상기 형광 입자를 무기 유리에 분산한 적층체로서 적층하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 다이오드.
- [0029] 청구항 8:
- [0030] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 형광 입자를 이용한 조명 장치.
- [0031] 청구항 9:
- [0032] 제5항에 기재된 발광 다이오드를 이용한 액정 패널용 백 라이트 장치.

[0033] 청구항 10:

[0034] 제5항에 기재된 발광 다이오드를 이용한 조명 장치.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 형광 입자는 형광 입자를 분산시키는 수지, 무기 유리 등의 재료 중에서, 형광체량, 형광체 분포, 형광 입자 크기의 변동을 억제할 수 있고, 이 형광 입자를 이용함으로써 색도의 변동이 적은 발광 다이오드, 조명 장치 및 액정 패널용 백 라이트 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] [도 1] 실시예 2에서 얻어진 형광 입자의 전자 현미경상이다.

[도 2] 비교예 1에서 얻어진 형광 입자의 전자 현미경상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명한다.

[0038] 본 발명의 형광 입자(형광체의 입자)는 평균 입경이 5 내지 50 μm 이고, 분산 지수가 0.1 내지 0.7, 특히 0.2 내지 0.5인 것이 바람직하다. 평균 입경은 D50(메디안 직경: 누적 50 부피%에서의 입경)으로서 구할 수 있으며, 분산 지수는 하기 수학적식으로 정의된다. 평균 입경, D10 및 D90은 레이저 회절법에 의한 입도 분포 측정에 의해 구할 수 있다.

$$\text{분산 지수} = (D90 - D10) / (D90 + D10)$$

[0039]

(식 중, D10은 누적 10 부피%에서의 입경, D90은 누적 90 부피%에서의 입경임)

[0040]

[0041] 본 발명의 형광 입자에서, 평균 진원도는 0.3 이하, 특히 0.2 이하, 그 중에서도 0.1 이하이다. 평균 진원도의 하한은 이상적으로는 0이지만, 통상 0.01 이상이다. 진원도는, 전자 현미경 등에 의한 관찰 등에 의해 얻어지는 입자의 투영상에서, 그의 외주에 대한 외접원의 직경과 내접원의 직경을 측정하고, 이들로부터 하기 수학적식으로부터 구할 수 있다.

$$\text{진원도} = \{(\text{외접원의 직경}) - (\text{내접원의 직경})\} / \{(\text{외접원의 직경}) + (\text{내접원의 직경})\} \div 2$$

[0042]

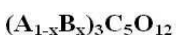
[0043] 본 발명의 형광 입자의 벌크 밀도는 1.3 내지 4 g/cm^3 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.5 내지 3.5 g/cm^3 , 더욱 바람직하게는 1.8 내지 3 g/cm^3 이며, 안식각이 1 내지 40°, 특히 1 내지 35° 인 것이 바람직하다.

[0044]

[0044] 안식각이 작은 유동성이 높은 형광 입자, 또한 벌크 밀도가 높은 형광 입자는, 밀봉 수지에 대한 충전 재현성이 양호하고, 밀봉 수지를 포함하는 형광체층을 얇게 할 수 있다. 밀봉 수지는 열열화·자외선 열화에 의해 착색하기 때문에, 밀봉 수지를 줄임으로써 LED 수명을 연장시킬 수 있다. 또한, 분산 지수가 낮고 입도 분포가 좁은 형광 입자는, 청색 LED와 황색 발광 형광체로 의사 백색을 발하는 백색 LED의 경우, 청색과 황색의 LED 내의 색 균일성이 높은 백색 LED를 제공한다.

[0045] 본 발명의 형광 입자는, 하기 조성식 1로 표시되는 가넷상을 함유하는 형광체 등의 산화물 형광체의 입자인 것이 바람직하다. 이 가넷상은 형광 입자에서의 주상이고, 입자 중 통상 99 부피% 이상이 가넷상인 것이 바람직하다. 또한, 형광체로는 (Ba, Sr, Ca)₂SiO₄:Eu, (Ba, Sr, Ca)₃SiO₅:Eu 등의 실리케이트계 형광체도 바람직하다.

[0046] <조성식 1>



[0047]

[0048] (식 중, A는 Y, Gd 및 Lu으로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, B는 Ce, Nd 및 Tb로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, C는 Al 및 Ga으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, x는 0.002 ≤ x ≤ 0.2임)

[0049] 이어서, 본 발명의 형광 입자의 제조 방법에 대해서 설명한다.

[0050] 본 발명의 형광 입자의 제조에서는, 우선 제조하는 형광 입자의 금속종에 따라 단일 금속의 산화물, 복합 산화물 및 혼합 산화물로부터 적절하게 선택하여, 이 산화물을 슬러리상으로 하고, 슬러리로부터 입자를 조립하여

얻어진 조립 입자를 전구체로 한다.

- [0051] 복합 산화물 또는 혼합 산화물의 제조 방법은, 예를 들면 이하의 방법을 들 수 있다. 우선, 본 발명의 형광 입자를 구성하는 금속 원소(예를 들면, Y, Gd, Lu, Ce, Nd, Al, Ga 등)를 포함하는 금속염(질산염, 염화물염 등)으로부터 적절하게 선정하여, 이들을 수용액으로 하고, 이 수용액으로부터 공침물을 얻거나, 상기 금속염과 상기 금속의 산화물로부터 적절하게 선정하여, 이들을 수용액 또는 슬러리로 하고, 이 수용액 또는 슬러리로부터 공침물을 얻고, 얻어진 공침물을 대기 중 800 내지 1500 °C에서 소성함으로써, 복합 산화물 또는 혼합 산화물을 얻을 수 있다. 이 소성 시간은 통상 1 내지 10 시간이다.
- [0052] 산화물의 슬러리에는, 필요에 따라 분산제, 결합제 등의 유기 첨가제를 가하고, 필요에 따라 분쇄하여, 바람직하게는 평균 입경이 0.01 내지 2.0 μm 인 미립자의 슬러리로 한다. 이 슬러리를 원료로 하여, 2유체 노즐법, 4유체 노즐법, 유동층 조립법, 원심 분무법, 전동(轉動) 조립법, 교반 혼합 조립법, 고무형 정수압 프레스 성형법 등에 의한, 압축 조립, 압출 조립, 해쇄 조립 등에 의해, 목적으로 하는 입경의 구형상 내지 대략 구형상의 입자로 성형하여 조립 입자(전구체)를 얻을 수 있다. 슬러리로부터의 조립에 의해, 각각의 조립 입자 사이의 조성은 균일화된다. 이 조립 입자의 크기는, 열 처리 후에 얻어지는 형광 입자의 크기와 동일한 정도의 크기(예를 들면, 평균 입경으로서, 열 처리 후 형광 입자의 100 내지 120 %)로 하는 것이 바람직하다.
- [0053] 조립 입자는 미립자가 압접된 만큼의 응집체이고, 본 발명에서는 이를 열 처리하여 소결 입자 또는 단일 입자화하여 형광 입자로 한다. 열 처리의 방법으로는, 세라믹 제조의 도가니, 정사각 틀 등에 충전하여, 1000 내지 1900 °C에서 대기 중 환원 분위기 중 또는 진공 중에서 열 처리하는 방법을 들 수 있다. 이 열 처리 시간은 통상 1 내지 20 시간이다. 유기 첨가제를 포함하는 슬러리로부터 얻어진 조립 입자를 환원 분위기 중 또는 진공 중에서 열 처리하는 경우, 미리 대기 중 400 내지 1700 °C에서, 1 내지 10 시간 동안 예비 소성하여 유기 성분을 제거한다.
- [0054] 환원 분위기 중에서 열 처리하는 경우, 환원 가스로는 H_2+N_2 가스, H_2+Ar 가스 등이 이용된다. 환원 처리 온도는 1300 내지 1800 °C, 1 내지 20 시간의 형광체로서의 특성을 얻는 것에 충분한 온도 및 시간으로 처리된다.
- [0055] 조립 입자를 열 처리하여 소결 입자 또는 단일 입자화하는 방법으로는, 프로판 등의 가스 버너 화염 중, 플라즈마 중 등에 조립 입자를 통과시켜 용융하는 방법도 바람직하다. 플라즈마원으로는 고주파 플라즈마, 직류 플라즈마 등이 이용된다. 이 경우, 조립 입자의 전체가 일단 완전히 용융하도록 하여 단일 입자를 형성할 수도 있으며, 응집체를 구성하는 개개의 미립자의 표면부만을 용융시켜, 미립자끼리 접촉시키는 정도로 용융시켜 미립자가 견고하게 연결된 소결 입자로서 형성할 수도 있다. 이 경우도 필요에 따라 400 내지 1700 °C에서, 1 내지 10 시간 동안 조립 입자를 예비 소성해 둘 수도 있다.
- [0056] 또한, 별도의 제조 방법으로서 이하와 같은 방법을 들 수 있다. 처음에 목적으로 하는 산화물 형광체를 구성하는 금속을, 필요로 하는 원자비로 혼합하고, 진공 용해로 등에서 용융 혼합하여 합금으로 한다. 합금은 금형에 주입함으로써 합금의 막대재나 선재 등으로 한다. 이와 같이 하여 얻어진 합금의 막대재나 선재는, 회전 디스크 아토타이저 등을 이용하여 평균 입경 50 μm 이하의 구형상 내지 대략 구형상의 금속(합금) 입자로 한다. 그리고, 얻어진 금속 입자는 산화성 분위기, 대기 분위기 등에서, 합금의 용점 이하의 온도에서 소성하여 산화물로 한다. 이러한 방법으로 얻어진 산화물은 합금 형상을 반영하고 있으며, 미리 단분산된 합금을 원료로 하고 있기 때문에, 융착이 없는 진구상 내지 대략 진구상의 입자가 얻어진다. 얻어진 산화물 입자는 첨가되어 있는 부활제의 종류에 따라, 발광 효율이 높은 형광체 입자를 얻을 목적으로 산화 또는 환원 분위기에서 어닐링할 수도 있다.
- [0057] 또한, 별도의 제조 방법으로서, 이하와 같은 방법을 들 수 있다. 습식 침전법에 의해, 평균 입경 5 내지 55 μm 의 $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_2\text{O}_3$ (식 중, A는 Y, Gd 및 Lu으로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, B는 Ce, Nd 및 Tb로부터 선택되는 1종 이상의 희토류 원소이고, x는 $0.002 \leq x \leq 0.2$)으로 표시되는 구형상 내지 대략 구형상의 산화물 입자, 또는 이 산화물을 제공하는 소성 전의 전구체의 구형상 내지 대략 구형상의 금속염(예를 들면 옥살산염) 입자를 얻고, 이 입자에 평균 입경 0.01 내지 5 μm 의 산화알루미늄 입자, 산화갈륨 입자, 또는 이들의 혼합물을 혼합하여 소성함으로써, 고상 반응에 의해 목적으로 하는 구형상 내지 대략 구형상의 산화물 입자를 얻을 수 있다.
- [0058] 본 발명의 형광 입자는 LED 등의 발광 디바이스 등에 바람직하게 사용할 수 있고, 예를 들면 형광 입자를 파장 변환 재료로서, 여기광을 발광하는 발광체 상에 적층하여 사용할 수 있으며, 발광 다이오드의 파장 변환용 형광체로서 바람직하다. 본 발명의 형광 입자를 이용하면, 이를 예폭시 수지, 실리콘 수지 등의 수지, 무기 유리

등에 분산하여, 발광체에 적층하는 적층체를 제조할 때, 적층체 중에서 균일 분산이 가능하며, 적층체의 기재 중 분산성이 양호해져, 형광 입자의 변동이 적은 적층체를 얻을 수 있다.

[0059] 본 발명의 형광 입자는 발광 다이오드에 이용되는 발광 소자로부터의 광을 파장 변환하기 위해 이용하는 형광체로서 바람직하며, 본 발명의 형광 입자는 발광 다이오드, 이를 이용한 조명 장치, 액정 패널용 백 라이트 장치 등에 바람직하게 사용할 수 있다.

[0060] [실시예]

[0061] 이하에 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기의 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[0062] [실시예 1]

[0063] 순도 99.9 %, 평균 입경 1.0 μm 의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말과, 순도 99.0 %, 평균 입경 0.5 μm 의 산화알루미늄(Al_2O_3) 분말과, 순도 99.9 %, 평균 입경 0.2 μm 의 산화세륨(CeO_2) 분말을 각각 Y:Al:Ce=2.94:5:0.06의 몰비로 혼합하고, 1000 g의 혼합 분말을 얻었다. 얻어진 혼합 분말을 탈이온수 1500 g, 폴리아크릴산암모늄 10 g, 카르복시메틸셀룰로오스 2 g과 함께 볼밀로 6 시간 동안 혼합하였다. 얻어진 슬러리로부터, 2유체 노즐을 이용하여 조립하고, 평균 입경 15 μm 의 입자를 얻었다. 이어서, 얻어진 입자를 1000 $^{\circ}\text{C}$, 2 시간 동안 대기 중에서 열처리하고, 유기 성분을 제거하였다. 또한, 진공 중에서 1600 $^{\circ}\text{C}$, 5 시간 동안 열처리하여 형광 입자를 얻었다. 이 형광 입자를 XRD로 정성 분석한 바, 주상으로서 YAG 상(이트륨알루미늄 가넷상)을 포함하고 있는 것이 확인되었다.

[0064] 이 형광 입자를 전자 현미경으로 관찰하였다. 형광 입자는 구형 또는 거의 구형의 형상이었다. 또한, 전자 현미경상으로부터 형광 입자의 입경을 측정하고, 진원도(평균값)를 구하며, 레이저 회절법에 의해 평균 입경 및 분산 지수를 측정하였다. 또한, 형광 입자의 벌크 밀도 및 안식각을 측정하였다. 이들 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0065] 또한, 형광 입자의 내부양자 효율을 여기 파장 450 nm, 발광 범위 480 내지 780 nm의 범위로 적분구를 이용하여 측정하였다. 결과를 표 1에 병기한다.

[0066] [실시예 2]

[0067] 순도 99.9 %, 평균 입경 1.0 μm 의 $\text{Y}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_{5.0}\text{O}_{12}$ 의 가넷 분말 1000 g을, 탈이온수 1500 g, 폴리아크릴산암모늄 10 g, 카르복시메틸셀룰로오스 2 g과 함께 볼밀로 6 시간 동안 혼합하였다. 얻어진 슬러리로부터, 원심 분무 장치를 이용하여 조립하고, 평균 입경 24 μm 의 입자를 얻었다. 얻어진 입자를 1600 $^{\circ}\text{C}$, 2 시간 동안 대기 중에서 열처리하고, 유기 성분을 제거하였다. 이어서, 얻어진 입자를 직류 아크 플라즈마 중에 공급하고, 직류 아크 플라즈마 중에서 용융한 후, 다시 고화한 입자를 회수하여 형광 입자를 얻었다. 이 형광 입자를 XRD로 정성 분석한 바, 주상으로서 YAG 상(가넷상)을 포함하고 있는 것이 확인되었다. 이 입자를 아르곤 98 부피%, 수소 2 부피%의 환원 분위기에서 1400 $^{\circ}\text{C}$, 4 시간 동안 어닐링한 바, 청색의 여기광에서 황색으로 발광하는 형광체가 얻어졌다.

[0068] 이 형광 입자를 전자 현미경으로 관찰하였다. 전자 현미경상을 도 1에 나타내었다. 형광 입자는 구형 또는 거의 구형의 형상이었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 하여 평균 입경, 분산 지수, 진원도, 벌크 밀도, 안식각 및 내부양자 효율을 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타내었다.

[0069] [실시예 3]

[0070] 순도 99.9 %의 이트륨 7840 g, 알루미늄 4044 g, 세륨 252 g을 탄탈 도가니에 투입하고, 진공 중에서 용해시켜 합금으로 하였다. 얻어진 합금은 직경 20 mm의 금형에 주입하여 합금 막대로 하였다. 얻어진 합금은 회전 디스크 아토마이저를 이용하여 구형상 내지 대략 구형상의 미립자로 하였다. 얻어진 미립자에는 일부 부정형인 것이 혼합되어 있었기 때문에, 경사판을 이용하여 구형상 내지 대략 구형상의 입자와 부정형 입자를 선별하였다. 얻어진 합금 입자의 평균 입경은 약 35 μm 였다. 이 합금 입자를 대기로에 넣고, 천천히 1500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온한 후, 강온하였다.

[0071] 얻어진 입자를 전자 현미경으로 관찰하여 보면, 구형상 또는 거의 구형상의 입자이고, XRD로 정성 분석을 한 바 YAG 상(이트륨알루미늄 가넷상)이었다. 이 입자를 아르곤 98 부피%, 수소 2 부피%의 환원 분위기에서, 1500 $^{\circ}\text{C}$, 4 시간 동안 어닐링한 바, 청색의 여기광에서 황색으로 발광하는 형광체가 얻어졌다. 또한, 실시예 1과 동

일하게 하여 평균 입경, 분산 지수, 진원도, 벌크 밀도, 안식각 및 내부양자 효율을 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타내었다.

[0072] [실시예 4]

[0073] 순도 99.9 %, 평균 입경 15 μm 의 $\text{Y}_{1.94}\text{Ce}_{0.04}\text{O}_3$ 구상 입자 100 g을 합성하고, 이것에 평균 입경 0.01 μm 의 산화알루미늄(Al_2O_3) 75.3 g을 혼합하여, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 동안 열 처리하였다. 얻어진 입자를 전자 현미경으로 관찰하여 보면, 구형상 또는 거의 구형상 입자이고, XRD로 정성 분석을 한 바 YAG 상(이트륨알루미늄 가넷상)이었다. 이 입자를 아르곤 98 부피%, 수소 2 부피%의 환원 분위기에서 1500 $^{\circ}\text{C}$, 4 시간 동안 어닐링한 바, 청색의 여기광에서 황색으로 발광하는 형광체가 얻어졌다. 또한, 실시예 1과 동일하게 하여 평균 입경, 분산 지수, 진원도, 벌크 밀도, 안식각 및 내부양자 효율을 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타내었다.

[0074] [실시예 5]

[0075] 순도 99.9 %, 평균 입경 1.0 μm 의 $\text{Lu}_{2.94}\text{Ce}_{0.06}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 가넷 분말 1000 g을 탈이온수 1500 g, 폴리아크릴산암모늄 10 g, 카르복시메틸셀룰로오스 2 g과 함께 볼밀로 6 시간 동안 혼합하였다. 얻어진 슬러리로부터, 원심 분무 장치를 이용하여 조립하고, 평균 입경 25 μm 의 입자를 얻었다. 얻어진 입자를 1600 $^{\circ}\text{C}$, 2 시간 동안 대기 중에서 열 처리하여 유기 성분을 제거하였다. 이어서, 얻어진 입자를 직류 아크 플라즈마 중에 공급하고, 직류 아크 플라즈마 중에서 용융한 후, 다시 고화한 입자를 회수하여 형광 입자를 얻었다. 이 형광 입자를 XRD로 정성 분석한 바, 주상으로서 LuAG 상(가넷상)을 포함하고 있는 것이 확인되었다. 이 입자를 아르곤 98 부피%, 수소 2 부피%의 환원 분위기에서 1400 $^{\circ}\text{C}$, 4 시간 동안 어닐링한 바, 청색의 여기광에서 황록색으로 발광하는 형광체가 얻어졌다.

[0076] 이 형광 입자를 실시예 1과 동일하게 하여 평균 입경, 분산 지수, 진원도, 벌크 밀도, 안식각 및 내부양자 효율을 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타내었다.

[0077] [비교예 1]

[0078] 순도 99.9 %, 평균 입경 1.0 μm 의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말과, 순도 99.0 %, 평균 입경 0.5 μm 의 산화알루미늄(Al_2O_3) 분말과, 순도 99.9 %, 평균 입경 0.2 μm 의 산화세륨(CeO_2) 분말을 각각 Y:Al:Ce=2.94:5:0.06의 몰비로 혼합하고, 1000 g의 혼합 분말을 얻었다. 얻어진 혼합 분말에, 추가로 플럭스로서 불화바륨(BaF_2)을 20 g 첨가하여 충분히 혼합하고, 알루미늄 도가니에 충전하여, 대기 중 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 동안 열 처리하였다. 얻어진 소성체를 볼밀을 이용하여 수중에서 해쇄하고, 수세, 분리, 건조한 후, 체를 통과시켜 형광 입자를 얻었다. 이 형광 입자를 XRD로 정성 분석한 바, 주상으로서 YAG 상(가넷상)을 포함하고 있는 것이 확인되었다.

[0079] 이 형광 입자를 전자 현미경으로 관찰하였다. 전자 현미경 상을 도 2에 나타내었다. 형광 입자는 부정형상이었다. 또한, 실시예 1과 동일하게 하여 평균 입경, 분산 지수, 진원도, 벌크 밀도, 안식각 및 내부양자 효율을 측정하였다. 이들 결과를 표 1에 나타내었다.

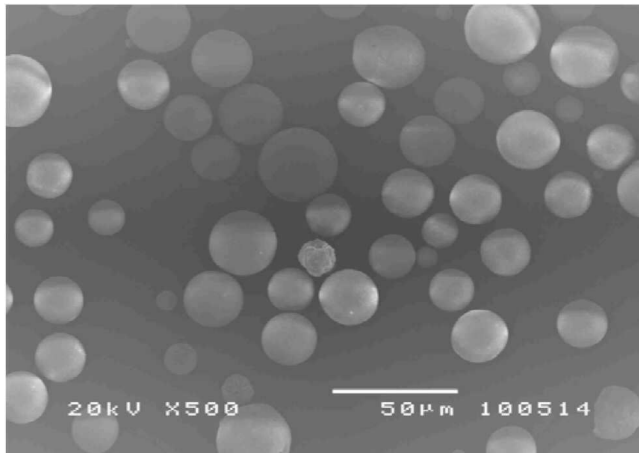
표 1

	평균입경 (μm)	진원도 (-)	분산지수 (-)	벌크밀도 (g/cm^3)	안식각 ($^{\circ}$)	내부양자효율 (-)
실시예 1	1.3	0.10	0.34	1.9	28	0.90
실시예 2	2.0	0.08	0.33	2.2	20	0.92
실시예 3	4.0	0.15	0.40	2.0	18	0.92
실시예 4	1.7	0.17	0.34	1.8	33	0.91
실시예 5	2.2	0.07	0.31	2.9	18	0.92
비교예 1	5.3	0.49	0.99	0.94	45	0.87

[0080]

도면

도면1



도면2

