	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0052974 (43) 공개일자 2012년05월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/79 (2006.01) C09K 11/78 (2006.01) C01B 21/082 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7003519 (22) 출원일자(국제) 2010년06월17일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년02월09일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/003656 (87) 국제공개번호 WO 2011/006565 국제공개일자 2011년01월20일 (30) 우선권주장 10 2009 032 711.8 2009년07월11일 독일(DE)		(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하 독일 64293 다름슈타트 프랑크푸르터 스트라세 250 (72) 발명자 빈클러 홀거 독일 64291 다름슈타트 릴리-프링스하임-백 17 페트리 랄프 독일 64347 그리샤임 모차르트슈트라세 8아 (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 코-도핑된 실리콘옥시나이트라이드

# (57) 요 약

본 발명은 식 (I)  $(Ca,Sr,Ba)_{6-x} (Si_{1-y}Me_y)_3 (O_{1-z}Ma_{2z})_6 N_4 : Eu_x$  (식 중, Me = Th, Ru 및/또는 Os, Ma = F 및/또는 Cl,  $x < 0.5$ ,  $y < 1$  및  $z < 0.1$ ) 의 화합물, 및 이들 화합물의 제조 방법 및 인광체 또는 LED 로부터의 청색 또는 근-UV 방출의 변환을 위한 변환 인광체로서의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**포스그뢰네 팀**

독일 64372 오버-람슈타트 클라우데-모네트-벡 22

**위슈텔 토마스**

독일 58455 비텐 아우프 템 캄프 7

**울리히 도미닉**

독일 48565 슈타인푸르트 젤렌 72데

**카텔니코바스 아르투라스**

독일 48565 슈타인푸르트 슈테거발트슈트라쎄 28

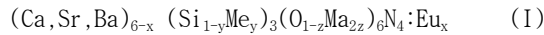
## 특허청구의 범위

### 청구항 1

Th, Ru, Os, F 및/또는 Cl 계열로부터의 코-도펀트를 추가로 포함하는 유로퓸 도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 유형의 화합물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기 식 I 을 특징으로 하는 화합물:



(식 중,

Me = Th, Ru 및/또는 Os

Ma = F 및/또는 Cl

$x < 0.5$

$y < 1$  및

$z < 0.1$ ).

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,  $x = 0.003$  내지  $0.2$ ,  $y = 0.0001$  내지  $0.2$  및  $z = 0.0005$  내지  $0.03$  인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  $x = 0.005$  내지  $0.15$  및/또는  $y = 0.001$  내지  $0.02$  인 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 고상 확산법 및 후속적인 열적 후처리에 의해, 질화규소-, 유로퓸- 및 칼슘- 및/또는 스트론튬- 및/또는 바륨-함유 출발 재료를 하나 이상의 토륨-, 오스뮴-, 루테튬-, 불소- 및/또는 염소-함유 코-도펀트와 혼합함으로써 수득될 수 있는 화합물.

### 청구항 6

이하의 공정 단계를 갖는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 제조 방법:

- 질화규소-, 유로퓸-, 칼슘-, 스트론튬-, 바륨-, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로부터 선택되는 출발 재료를 4 종 이상 혼합함으로써, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로 코-도핑되어 있는 유로퓸-도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 화합물의 제조,
- 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소로 코-도핑된 화합물의 열적 후처리,
- 상기 열적 후처리한 화합물을 HCl 용액 및 KOH 용액으로 세정.

### 청구항 7

유로퓸, 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소 계열로부터의 도펀트를 갖는 또는 갖지 않는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 입자 및/또는  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$  및/또는  $Y_2O_3$  또는 그 혼합 산화물을 포함하는 나노입자를 지니는 거친 표면을 갖는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 성형체.

### 청구항 8

활성체 유로퓸을 갖지 않는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물로 및/또는  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,

ZnO, ZrO<sub>2</sub> 및/또는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 그 혼합 산화물로 이루어지는 연속적인 표면 코팅을 갖는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 성형체.

#### 청구항 9

유로퓸-, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소 및/또는 염소 계열로부터의 도펀트를 갖는 또는 갖지 않는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물로 및/또는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> 및/또는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 그 혼합 산화물로 이루어지는 다공성 표면 코팅을 갖는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 성형체.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 성형체로서, 표면이, 바람직하게는 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어진, 환경과의 화학적 또는 물리적 결합을 촉진시키는 관능기를 지니는 것을 특징으로 하는 성형체.

#### 청구항 11

이하의 공정 단계를 갖는, 제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 성형체의 제조 방법:

- a) 질화규소-, 유로퓸-, 칼슘-, 스트론튬-, 바륨-, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로부터 선택되는 출발 재료를 4 종 이상 혼합함으로써, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로 코-도핑되어 있는 유로퓸-도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 화합물의 제조,
- b) 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소로 코-도핑된 화합물의 열적 후처리,
- c) 도펀트를 갖는 또는 갖지 않는, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 나노입자로 또는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> 및/또는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 그 혼합 산화물을 포함하는 나노입자로 표면을 코팅.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 공정 단계 b) 이후 HCl 용액 및 KOH 용액으로의 세정 단계가 이어지는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

방출 최대가 250 nm 내지 530 nm, 바람직하게는 350 nm 내지 500 nm 범위에 있는 적어도 하나의 1 차 광원을 갖는 조명 유닛으로서, 이러한 방사선이 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 화합물 및/또는 인광체 바다 (body) 에 의해 장파장 방사선으로 일부 또는 전부 변환되는 것인 조명 유닛.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 광원이 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 질화물, 특히 식  $In_iGa_jAl_kN$  (식 중,  $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ , 및  $i+j+k=1$ ) 인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

#### 청구항 15

제 13 항에 있어서, 광원이 ZnO, TCO (투명 전도성 산화물), ZnSe 또는 SiC 기재의 발광성 화합물인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

#### 청구항 16

제 13 항에 있어서, 광원이 유기 발광층에 기재하는 재료인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

#### 청구항 17

제 13 항에 있어서, 광원이 플라즈마 또는 방전 램프인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

#### 청구항 18

제 13 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서, 인광체가 1 차 광원에 직접적으로 및/또는 그로부터 이격되

어 배열되어 있는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

#### 청구항 19

제 13 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서, 인광체와 1 차 광원 사이의 광학 커플링이 광-전도성 배열에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

#### 청구항 20

인광체로서의, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물의 용도.

#### 청구항 21

발광 다이오드로부터의 청색 또는 근-UV 방출의 일부 또는 전체 변환을 위한 변환 인광체로서의, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물의 용도.

#### 청구항 22

컬러-온-디맨드 (colour-on-demand) 컨셉에 따라 1 차 방사선을 특정의 컬러 포인트로 변환하기 위한 변환 인광체로서의, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물의 용도.

#### 청구항 23

인광체 바디로서의, 제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 성형체의 용도.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소로 코-도핑된 (co-doped) 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드로 이루어진 화합물, 그의 제조, 및 인광체로서의 그 용도 및 온-백색 (warm-white) LED 또는 소위 컬러-온-디맨드 (colour-on-demand) 적용을 위한 LED 변환 인광체에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 컬러-온-디맨드 컨셉은 하나 이상의 인광체를 사용하는 pcLED (= 인광체 변환 LED) 에 의해 특정한 컬러 포인트를 갖는 광의 제조를 의미하는 것으로 여겨진다. 이 컨셉은, 예를 들어, 특정 기업 디자인을 제조하는데, 예컨대 조명되는 회사 로고, 상표 등에 이용된다.

[0003] LED TV 백라이트에 의해 높은 컬러 스페이스를 달성하려면, 620 nm 내지 660 nm 범위 내의 방출 최대치를 갖는, 압적색 인광체가 요구된다. 당업자에게 공지되어 있는 적합한 재료 시스템으로는 실리코니트라이드 및 알루미늄실리코니트라이드 인광체가 있다 (Xie, Sci. Technol. Adv. Mater. 2007, 8, 588-600): 1-1-2 니트라이드, 예컨대,  $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}^{2+}$  (Le Toquin, Cheetham, Chem. Phys. Lett. 2006, 423, 352), 2-5-8 니트라이드, 예컨대  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  (Li et al., Chem. Mater. 2005, 15, 4492), 및 알루미늄실리코니트라이드, 예컨대  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$  (K. Uheda et al., Electro-chem. Solid State Lett. 2006, 9, H22).

[0004] 상기 언급한 바와 같은 질화물계 인광체는 일련의 단점들을 지녀, 그 결과 이들 재료들을 대량으로 입수할 수 없다: 구체적으로, 고순도의 요건은 산업상 상당한 노력에 의해서만 충족될 수 있는 과제를 나타낸다. 즉, 매우 낮은 농도의 탄소 또는 산소는 인광체의 효율성이 민감하게 저하되는 결과를 가져온다. 그러나, 산소 불순물을 회피하는 것은, 심지어 출발 재료, 예컨대  $\text{Si}_3\text{N}_4$  및 금속 질화물 (알칼리 토금속 질화물, 유토폰 질화물) 이 무산소 형태로 이용가능하지 않는 바, 사실상 불가능하다. 대안적인 출발 재료, 예컨대 금속 수소화물은 극히 산소- 및 수분-민감성이며, 이는 산소가 또한 이들 구성성분을 통해 인광체 내로 도입된다는 것을 의미한다. 표준 제조 방법, 예컨대 열탄소 (carbothermal) 환원 및 질화는 인광체 내 탄소 불순물을 생성하며, 이 인광체는 회색화 (greying) 되는 것을 야기하여, 휘도를 감소시킨다.

[0005] 상기 실리코옥시니트라이드  $\text{Sr}_6\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Eu}$  는 Sohn 등에 의해 Journ. of Electr. Soc. 155(2), J58-J61 (2008)

에 처음으로 기재되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 전술한 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드를 이들 화합물이 훨씬 더 큰 광 효율을 달성하도록 개질하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 놀랍게도, 적색 실리코옥시니트라이드 인광체  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_6\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Eu}$  의 변환 효율 면에서의 경제적으로 중요한 추가의 증가에 대한 요건이 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소에 의해 코-도핑이 실시되는 경우 충족될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본 발명은 따라서 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소 계열로부터의 코-도펀트를 추가로 포함하는 유로퓸 도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 유형의 화합물에 관한 것이다.

[0009] "6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드" 는 조성물  $\text{M}_6\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$  (식 중, M 은 알칼리 토금속 또는 복수의 알칼리 토금속의 혼합물을 나타냄) 을 의미하는 것으로 여겨진다.

[0010] 하기 식 I 의 화합물이 바람직하다.

[0011] 
$$(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{6-x}(\text{Si}_{1-y}\text{Me}_y)_3(\text{O}_{1-z}\text{Ma}_{2z})_6\text{N}_4:\text{Eu}_x \quad (\text{I})$$

[0012] (식 중,

[0013]  $\text{Me} = \text{Th}, \text{Ru}$  및/또는  $\text{Os}$

[0014]  $\text{Ma} = \text{F}$  및/또는  $\text{Cl}$

[0015]  $x < 0.5$

[0016]  $y < 1$  및

[0017]  $z < 0.1$ )

[0018] x 값이 0.003 내지 0.2 와 동일하고, y 값 (이는 코-도펀트 Me 의 원자 농도를 나타냄) 이 0.0001 내지 0.2 와 동일하고, z 값이 0.0005 내지 0.03 과 동일한 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는,  $x = 0.005$  내지 0.15 및/또는  $y = 0.001$  내지 0.02 이다.

[0019] 본 발명에 따른 식 I 의 화합물 또는 인광체가 이와 동일한 조성을 갖지만 코-도펀트인 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소가 없는 것들과 비교하여 보다 큰 휘도를 갖는 것은 당업자에게 공지된 이론에 의해 설명될 수 있다. 이러한 보다 높은 휘도는 할로겐화물의 존재를 통해 보다 높은 결정 격자 성질에 의해 생성된다. 할로겐화물은 고체 구조 내 원하는 격자 부위를 차지할 수 있도록 고상 반응에서 이온이 극복해야만 하는 확산 장벽을 감소시켰을 가능성이 매우 크다. 중금속인 Th, Ru 또는 Os 는 소위 중원자 효과를 통해 인광체의 흡수를 증가시켰을 가능성이 매우 크다.

[0020] 본 발명에 따른 화합물의 입자 크기는 50 nm 내지 30  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 2 내지 15  $\mu\text{m}$  이다.

[0021] 본 발명은 또한 고상 확산법 및 후속적인 열적 후처리에 의해, 질화규소-, 유로퓸- 및 칼슘- 및/또는 스트론튬- 및/또는 바륨-함유 출발 재료를 적어도 하나의 토륨-, 오스뮴-, 루테튬-, 불소- 및/또는 염소-함유 코-도펀트와 혼합함으로써 수득될 수 있는 화합물로서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 할로겐화물 계열로부터의 용제 (fluxing agent) 또는 또한 보레이트 화합물을 선택적으로 포함할 수 있는 것에 관한 것이다.

[0022] 본 발명은 또한 이하의 공정 단계를 갖는 유로퓸 도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 유형의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

- [0023] a) 질화규소-, 유로퓸-, 칼슘-, 스트론튬-, 바륨-, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로부터 선택되는 출발 재료를 4 종 이상 혼합함으로써, 토륨-, 루테튬-, 오스뮴-, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로 코-도핑되어 있는 Eu-도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 화합물의 제조,
- [0024] b) 토륨, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소로 코-도핑된 화합물의 열적 후처리,
- [0025] c) 상기 열적 후처리한 화합물을 HCl 용액 및 KOH 용액으로 세정.
- [0026] 화합물의 제조를 위한 출발 재료는 상기 언급한 바와 같이 질화규소 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), 수소화칼슘 및 불화유로퓸 및 하나 이상의 Th-, Ru-, Os-, F- 및 Cl-함유 코-도펀트로 이루어진다. 바람직한 질화물, 수소화물 및 불화물 이외에, 적합한 출발 재료는 또한 추가의 무기 및/또는 유기 재료, 예컨대 시안아미드, 디시안아미드, 시아나이드, 옥살레이트, 말로네이트, 푸마레이트, 카르보네이트, 시트레이트, 아스코르베이트 및 아세틸아세토네이트이다.
- [0027] 전술한 열적 후처리 (공정 단계 b 참조)는 환원 조건 하에 예컨대 포밍 가스 (예컨대 90/10), 순수 수소를 이용해 및/또는 암모니아 분위기에서 전술한 분위기에 의해 또는 그 없이 수 시간 동안 진행된다. 하소 공정 동안의 온도는 수 시간 (바람직하게는 8 시간) 동안 1000 °C 내지 1800 °C, 바람직하게는 1400 °C 내지 1600 °C 이다.
- [0028] 또한, 인광체를 고압 소결 오븐 내로 이동시켜 거기서 40 내지 70 bar 및 1400 내지 1600 °C 의 온도로 6 내지 10 시간 하소시키는 것이 바람직하다.
- [0029] 또한, 인광체를 진공에서 고온 등방 (isostatic) 가압 처리하는 것이 바람직하다.
- [0030] 추가로, 인광체를 우선 HCl 로 그리고 후속하여 KOH 로 세정하여 무정형  $\text{SiO}_2$  를 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 세정 단계는 유리하게는 방출 세기 및 또한 인광체의 흡수를 증가시킨다.
- [0031] 전술한 공정을 이용해, 본 발명에 따른 화합물 또는 인광체의 임의의 원하는 외부 형상, 예컨대 구형 입자, 플레이크 및 구조화된 재료 및 세라믹을 제조하는 것이 가능하다. 이들 형상을 본 발명에 따라 "성형체"란 용어로 요약한다. 성형체는 바람직하게는 "인광체 바디 (body)" 이다.
- [0032] 본 발명은 즉 또한 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 성형체로서, 유로퓸, 오스뮴, 루테튬, 토륨, 불소 및/또는 염소 계열로부터의 도펀트를 갖는 또는 갖지 않는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 입자 및/또는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{ZrO}_2$  및/또는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  또는 그 혼합 산화물을 포함하는 나노입자를 지니는 거친 표면을 가지는 것에 관한 것이다.
- [0033] 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 성형체는 LED 칩과 반대 측에 구조화된 (예컨대 피라미드형) 표면을 가진다 (WO2008/058619 (Merck) 참조, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원 내용에 포함됨). 이에 의해서, 가능한 한 많은 광이 인광체 밖으로 커플링될 수 있다.
- [0034] 성형체 상의 구조화된 표면은, 이미 구조화되어 있는 적합한 재료를 이용한 후속 코팅에 의해, 또는 (포토)리소그래픽 공정, 에칭 공정에 의한 또는 에너지 또는 재료 빔 또는 기계력 작용을 이용한 묘화 공정에 의한 후속 단계에서 생성된다.
- [0035] 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명에 따른 성형체는, LED 칩의 반대측에, Th, Ru, Os, F 및/또는 Cl 계열로부터의 도펀트를 갖는 또는 갖지 않는 식 I 의 인광체 조성물을 갖는 입자 및/또는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  및/또는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  또는 이들 재료의 조합물을 포함하는 나노입자를 지니는 거친 표면을 가진다. 여기서 거친 표면은 수 100 nm 이하의 거칠도를 가진다. 코팅된 표면은, 전반사가 감소 또는 방지될 수 있고 광이 본 발명에 따른 인광체 밖으로 더욱 잘 커플링될 수 있다는 이점을 가진다 (WO 2008/058619 (Merck) 참조, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원 내용에 포함됨).
- [0036] 본 발명에 따른 성형체는, 칩으로부터 이격되어 대면하는 표면 상에, 1 차 방사선 및/또는 인광체 바디에 의해 방출된 방사선의 커플링-아웃을 단순화하는 굴절을 적응층을 구비하는 것이 추가로 바람직하다.
- [0037] 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 성형체는 활성체 유로퓸을 갖지 않는 식 I 의 화합물로 및/또는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{ZrO}_2$  및/또는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  또는 그 혼합 산화물로 이루어지는 연속적인 표면 코팅을 가진다. 이 표면 코팅은, 코팅 재료의 굴절률의 적합한 등급화를 통해 굴절률이 환경에 대해 적응되도록 할 수 있다는 이



점을 가진다. 이 경우, 인광체의 표면에서의 광 산란이 감소되고, 더 많은 비율의 광이 인광체로 침투하여 거기서 흡수 및 변환될 수 있다. 또한, 굴절률 적응된 표면 코팅은, 내부 전반사가 감소되기 때문에 보다 많은 광이 인광체 밖으로 커플링될 수 있게 한다.

[0038] 또한, 인광체가 밀봉 (encapsulated) 되어야 하는 경우에는 연속층이 유리하다. 이것은, 직접 접한 환경에서의 확산수 또는 다른 재료에 대한 인광체의 감도 또는 그 일부를 저지하기 위해서 필요할 수도 있다. 밀폐된 셸 (shell) 에 의한 밀봉의 추가적 이유는 칩에서 생성되는 열로부터 실제 인광체의 열적 디커플링 (decoupling) 이다. 이 열은 인광체의 형광 수율을 감소시키고 또한 형광의 색상에 영향을 줄 수 있다. 마지막으로, 이러한 유형의 코팅은 인광체에서 생성되는 격자 진동이 환경으로 전파하는 것을 방지함으로써 인광체의 효율을 증가시킬 수 있다.

[0039] 또한, 성형체는 Eu, Th, Ru, Os, F 및/또는 Cl 계열로부터의 도펀트를 갖는 또는 갖지 않는 식 I 의 화합물로 및/또는 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및/또는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 그 혼합 산화물로 이루어지는 다공성 표면 코팅을 갖는 것이 바람직하다. 이들 다공성 코팅은 단일층의 굴절률을 추가로 감소시킬 수 있는 가능성을 제공한다. 이러한 유형의 다공성 코팅은, WO 03/027015 (이는 참조로써 그 전체가 본 출원의 내용에 포함됨) 에 기재된 바와 같이, 3 가지 종래 방법, 즉 유리 (예를 들어, 소다 석회 유리 (US 4019884 참조)) 의 에칭, 다공성 층의 도포, 및 다공성 층과 에칭 작업의 조합에 의해 제조될 수 있다.

[0040] 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 성형체는 바람직하게는 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어진, 환경과의 화학적 결합 또는 물리적 결합을 촉진시키는 관능기를 지니는 표면을 가진다. 이들 관능기는 에컨대 옥소기를 통해 결합되고 에폭시드 및/또는 실리콘 기재의 바인더의 구성성분과의 연결을 형성할 수 있는 에스테르이거나 또는 다른 유도체일 수 있다. 이러한 유형의 표면은, 바인더 내로의 인광체의 균질한 혼입이 용이해진다는 장점을 가진다. 또한, 이로써 인광체/바인더 시스템의 유변학적 특성 및 또한 포트 라이프 (pot life) 를 어느 정도로 조정할 수 있다. 즉, 혼합물의 가공이 간소화된다. 이와 관련하여 환경과의 물리적 결합이란 용어는 정전기적 상호작용이 전하 요동 또는 부분 전하를 통해 시스템들 사이에서 작용하는 경우에 사용된다.

[0041] LED 칩에 도포되는 본 발명에 따른 인광체층은 바람직하게는 실리콘과 균질 인광체 입자의 혼합물로 이루어지고, 그 실리콘이 표면 장력을 갖기 때문에, 이러한 인광체층은 미시적 수준에서 균일하지 않거나 층 두께가 전체적으로 일정하지 않다.

[0042] 추가의 바람직한 구현예로서, 플레이크 형태의 인광체의 제조를 상응하는 금속 염 및/또는 히토류 염으로부터 종래 방법에 의해 실시한다. 그 제조 방법은 EP 763573 및 WO 2008/058620 에 상세히 기재되어 있으며, 이들은 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 포함된다. 이들 플레이크 형태의 인광체는, 예를 들어, 매우 큰 애스펙트비 (aspect ratio), 원자적으로 평활한 표면 및 조절가능한 두께를 갖는, 마이카, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 유리 또는 TiO<sub>2</sub> 플레이크를 포함하는 천연 또는 합성으로 제조된 매우 안정한 지지체 또는 기판, 수성 분산액 또는 현탁액에서의 침전 반응에 의해 인광체층으로 코팅함으로써 제조될 수 있다. 마이카, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 유리 또는 TiO<sub>2</sub> 또는 그 혼합물 이외에, 플레이크는 또한 인광체 재료 그 자체로 이루어질 수 있거나, 또는 하나의 재료로부터 빌드-업될 수 있다. 플레이크 자체가 단순히 인광체 코팅을 위한 지지체로서 작용하는 경우, 지지체는 LED 의 1 차 방사선에 대해 투명하거나 또는 1 차 방사선을 흡수하고 이 에너지를 인광체층에 전달하는 재료로 이루어져야 한다. 플레이크 형태의 인광체를 수지 (예를 들어, 실리콘 또는 에폭시 수지) 에 분산시키고, 이 분산액을 LED 칩에 도포한다.

[0043] 플레이크 형태의 인광체는 대규모 산업 스케일로 두께 50 nm 내지 약 20 μm, 바람직하게는 150 nm 내지 5 μm 로 제조될 수 있다. 여기서 직경은 50 nm 내지 20 μm 이다. 이는 일반적으로 애스펙트비 (입자 두께에 대한 직경의 비) 가 1:1 내지 400:1 이고, 특히 3:1 내지 100:1 이다. 플레이크 치수 (길이×폭) 는 배열에 따라 달라진다. 또한 플레이크는, 특히 특별히 작은 치수를 가진다면, 변환층 내에서 산란의 중심으로서 적합할 수 있다.

[0044] LED 칩에 대면하는 본 발명에 따른 플레이크 형태의 인광체의 표면에는 LED 칩에 의해 방출되는 1 차 방사선에 대해 반사방지 작용을 갖는 코팅이 제공될 수 있다. 이것은 1 차 방사선의 후방-산란을 감소시켜, 본 발명에 따른 인광체 바디 내로 1 차 방사선이 커플링되는 것을 가능하게 한다.

[0045] 이 목적에는, 예를 들어, 굴절률 적응 코팅이 적합하며, 이는 이하의 두께 d:  $d = [\text{LED 칩의 1 차 방사선의 파장} / (4 \times \text{인광체 세라믹의 굴절률})]$  를 가져야 하며, 예를 들어, Gerthsen, Physik [Physics], Springer



Verlag, 18th Edition, 1995 를 참조한다. 이 코팅은 또한 광자 결정으로 이루어질 수 있고, 이는 또한 특정 기능성을 달성하기 위해서 플레이크 형태의 인광체 표면을 구조화한 것도 포함한다.

- [0046] 세라믹체의 형태의 본 발명에 따른 성형체는 WO 2008/017353 (Merck) 에 기재된 방법과 유사하게 제조되며, 상기 출원은 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 포함된다. 상기 방법에서, 인광체는 상응하는 출발 재료와 도펀트를 혼합하고, 이어서 등방 가압을 실시하고, 균질하고 얇은 비다공성 플레이크의 형태로 칩의 표면에 직접적으로 또는 칩과 거리를 두어 (리모트 인광체 컨셉) 도포함으로써 제조된다. 각각의 배열은 특히 LED 소자의 구조에 따라 달라지며, 당업자라면 유리한 배열을 선택할 수 있다.
- [0047] 이로써 인광체의 여기 및 방출의 위치-의존적인 변화가 없어, 이것이 제공된 LED 는 일정한 컬러의 균질한 광원만을 방출하고 높은 발광력을 가진다는 것을 의미한다. 세라믹 인광체 바디는 대규모 산업 스케일로, 예를 들어 두께가 수 100 nm 내지 약 500  $\mu\text{m}$  인 플레이크로서 제조될 수 있다. 플레이크 치수 (길이×폭) 는 배열에 따라 달라진다. 칩에 직접 도포하는 경우, 플레이크의 크기는 적합한 칩 배열 (예를 들어, 플립-칩 배열) 로 또는 그에 상응하게 칩 표면의 약 10% 내지 30% 의 특징의 오버사이즈로 칩 치수 (약 100  $\mu\text{m}$  \* 100  $\mu\text{m}$  내지 수  $\text{mm}^2$ ) 에 따라 선택되어야 한다. 인광체 플레이크를 완성된 LED 의 상부에 설치하는 경우, 모든 방출된 광원들은 그 플레이크를 통과한다.
- [0048] 세라믹 인광체 바디의 측면은 경금속 또는 귀금속, 바람직하게는 알루미늄 또는 은으로 코팅될 수 있다. 금속 코팅은 광이 인광체 바디로부터 측부로 빠져나가지 않는 효과를 가진다. 측부로 빠져나가는 광은 LED 밖으로 커플링되는 광 전류를 감소시킬 수 있다. 세라믹 인광체 바디의 금속 코팅을 등방 가압 이후 공정 단계에서 실시하여 막대 또는 플레이크를 형성하며, 여기서 선택적으로는 막대 또는 플레이크의 필요한 크기로의 절단을 금속 코팅 이전에 실시할 수 있다. 이를 위해, 측면을 예를 들어 질화은 및 글루코오스를 포함하는 용액으로 적시고, 이어서 승온에서 암모니아 분위기에 노출시킨다. 이 공정에서, 은 코팅이 예를 들어 측면에 형성된다.
- [0049] 대안적으로, 무전해 (currentless) 금속피복 공정이 또한 적합하며, 예를 들어, Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie [Text-book of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter Verlag, 또는 Ullmanns Enzyklopadie der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology] 를 참조한다.
- [0050] 세라믹 인광체 바디는, 필요하다면, 물-유리 용액을 이용하여 LED 칩의 기판에 고정될 수 있다.
- [0051] 추가의 구현예에서, 세라믹 인광체 바디는 LED 칩과의 반대측에 구조화된 (예를 들어, 피라미드형) 표면을 가진다. 이에 의해, 가능한 많은 광이 인광체 바디 밖으로 커플링될 수 있다. 인광체 바디 상의 구조화된 표면은 구조화된 가압판을 갖는 압착 금형을 사용하는 등방 가압을 실시하여 그에 의해 표면 내에 구조를 엠보싱함으로써 제조된다. 가능한 가장 얇은 인광체 바디 또는 플레이크를 제조하는 것이 목적인 경우에는, 구조화된 표면이 바람직하다. 가압 조건은 당업자에게 알려져 있다 (J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Technical Ceramic Materials], Chapter 4, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998 참조). 사용되는 가압 온도가 가압되는 재료의 녹는점의 2/3 내지 5/6 인 것이 중요하다.
- [0052] 또한, 본 발명은 이하의 공정 단계를 갖는, 성형체, 바람직하게는 인광체 바디의 제조 방법에 관한 것이다:
- [0053] a) 질화규소-, 유로퓸-, 칼슘-, 스트론튬-, 바륨-, 루테튬-, 토륨-, 오스뮴, 불소- 및/또는 염소-함유 재료로부터 선택되는 4 종 이상의 출발 재료를 혼합함으로써, 토륨-, 루테튬, 오스뮴-, 불소 및/또는 염소-함유 재료로 코-도핑되어 있는 유로퓸-도핑된 6-3-6-4 알칼리 토금속 실리코옥시니트라이드 화합물의 제조,
- [0054] b) 토륨-, 루테튬, 오스뮴, 불소 및/또는 염소로 코-도핑된 화합물의 열적 후처리 및 거친 표면을 갖는 성형체의 형성,
- [0055] c)  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  및/또는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  또는 그 혼합 산화물을 포함하는 나노입자로 또는 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 나노입자로 표면을 코팅.
- [0056] 또한, 본 발명에 따른 인광체는 넓은 범위에 걸쳐 여기될 수 있으며, 이 범위는 약 350 nm 내지 530 nm, 바람직하게는 430 nm 내지 약 500 nm 로 확장된다. 즉, 이들 인광체는 LED 또는 종래 방전 램프 (예를 들어 Hg 에 기반함) 와 같이 UV- 또는 청색-방출 1 차 광원에 의한 여기에 적합할 뿐만 아니라, 451 nm 에서의 청색  $\text{In}^{3+}$  라인을 이용하는 것과 같은 광원에도 적합하다.
- [0057] 본 발명은 또한 방출 최대 또는 최대들이 250 nm 내지 530 nm, 바람직하게는 350 nm 내지 약 500 nm 범위로

확장되는 적어도 하나의 1 차 광원을 가지는 조명 유닛에 관한 것이다. 440 내지 480 nm 범위가 특히 바람직하며, 여기서 1 차 방사선은 일부 또는 전부가 본 발명에 따른 화합물 또는 인광체에 의해 장파장 방사선으로 변환된다. 이 조명 유닛은 바람직하게는 백색-방출이거나, 또는 특정의 컬러 포인트를 갖는 광을 방출한다 (컬러-온-디맨드 원리). 본 발명에 따른 조명 유닛의 바람직한 구현에는 도 1 내지 7 에 도시되어 있다.

- [0058] 본 발명에 따른 조명 유닛의 바람직한 구현예에 있어서, 광원은 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 질화물, 특히 식  $\text{In}_i\text{Ga}_j\text{Al}_k\text{N}$  (식 중,  $0 \leq i$ ,  $0 \leq j$ ,  $0 \leq k$ , 및  $i+j+k=1$ ) 인 것이다. 이러한 유형의 광원의 가능한 형태는 당업자들에게 알려져 있다. 이들은 각종 구조를 갖는 발광형 LED 칩일 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 조명 유닛의 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 광원은 ZnO, TiO (투명 전도성 산화물), ZnSe 또는 SiC 에 기반한 발광성 배열 또는 또한 유기 발광층 (OLED) 에 기반한 배열이다.
- [0060] 본 발명에 따른 조명 유닛의 추가의 바람직한 구현예에 있어서, 광원은 전계발광 및/또는 광발광을 나타내는 공급원이다. 광원은 나아가 또한 플라즈마원 또는 방전원일 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 인광체는 수지 (예컨대 에폭시 또는 실리콘 수지) 에 분산되거나, 또는 적용에 따라 적합한 크기비로 1 차 광원 상에 직접 배열되거나, 또는 대안적으로는 1 차 광원으로부터 이격되어 배열될 수 있다 (이격 배열은 또한 "리모트 인광체 테크놀로지" 를 포함함). 리모트 인광체 테크놀로지의 이점은 당업자들에게 알려져 있고, 예를 들어, 다음 문헌: Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005), L649-L651 에 나타나 있다.
- [0062] 추가 구현예에서, 인광체와 1 차 광원 사이의 조명 유닛의 광학 커플링은 광-전도성 배열에 의해 달성되는 것이 바람직하다. 즉, 1 차 광원이 중심 위치에 설치될 수 있고, 예를 들어, 광학 섬유와 같은 광-전도성 소자를 이용해 인광체에 광학적으로 커플링될 수 있다. 이러한 식으로, 원하는 조명에 부합되고, 단지, 광 스크린을 형성하도록 배열될 수 있는 하나의 또는 여러 인광체, 및 1 차 광원에 커플링되는 광 도파로만으로 이루어지는 조명이 달성될 수 있다. 이러한 식으로, 강한 1 차 광원을 전기 설비에 대해 유리한 위치에 배치하는 것이 가능하고, 추가적인 전기 케이블링 없이 그 대신에 광 도파로를 두는 것만으로, 광 도파로에 커플링되는 인광체를 포함하는 조명을 임의의 원하는 위치에 설치하는 것이 가능하다.
- [0063] 본 발명은 또한 인광체 또는 인광체 바디로서의 본 발명에 따른 화합물 또는 성형체의 용도에 관한 것이다.
- [0064] 본 발명은 또한 발광 다이오드로부터의 청색 또는 근-UV 방출의 일부 또는 전체 변환을 위한 본 발명에 따른 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0065] 본 발명에 따른 화합물은 또한 청색 또는 근-UV 방출을 가시 백색 방사선으로 변환하는데 바람직하게 사용된다. 본 발명에 따른 화합물은 또한 "컬러-온-디맨드" 컨셉에 따라 1 차 방사선을 특정의 컬러 포인트로 변환하는데 바람직하게 사용된다.
- [0066] 본 발명에 따른 식 I 의 화합물은 개별적으로 또는 당업자에게 친숙한 하기의 인광체들과의 혼합물로서 이용될 수 있다:

$\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaSrMgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaTiP}_2\text{O}_7$ ,  
 $(\text{Ba,Ti})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ti}$ ,  $\text{Ba}_3\text{WO}_6:\text{U}$ ,  $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  
 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaLa}_4\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{CaAl}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Br}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Pb}^{2+}$ ,  
 $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaB}_2\text{P}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{Ca}_5\text{B}_2\text{SiO}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{CaBr}_2:\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{CaF}_2:\text{U}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaGeO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{CaI}_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaLaBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaLaB}_3\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{BO}_{6.5}:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Cd}^{2+}$ ,  
 $\text{CaO}:\text{Cu}^{+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Sb}^{3+}$ ,  
 $\text{CaO}:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{CaO}:\text{Ti}$ ,  $\text{CaO}:\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  
 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$ ,  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaP}_2\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Pb}^{2+}$ ,  
 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}, \text{Mn}$ ,  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Tr}$ ,  
 $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Bi}^{3+}, \text{Na}$ ,  $\text{CaS}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Cu}^{+}, \text{Na}^{+}$ ,  $\text{CaS}:\text{La}^{3+}$ ,  
 $\text{CaS}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{CaSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaSO}_4:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Cl}$ ,  $\text{CaS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{CaS}:\text{Pr}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cl}$ ,  $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Sb}^{3+}, \text{Na}$ ,  $\text{CaS}:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}$ ,  
 $\text{CaS}:\text{Sn}^{2+}, \text{F}$ ,  $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Tb}^{3+}, \text{Cl}$ ,  $\text{CaS}:\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{CaS}:\text{Yb}^{2+}, \text{Cl}$ ,  
 $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaSiO}_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{CaSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Pb}$ ,  $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaSiO}_3:\text{Ti}^{4+}$ ,

[0067]

$\text{CaSr}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\beta\text{-(Ca,Sr)}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ,  
 $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{CaWO}_4:\text{W}$ ,  
 $\text{Ca}_3\text{WO}_6:\text{U}$ ,  $\text{CaYAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaYBO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{CaYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{CaYB}_{0.8}\text{O}_{3.7}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{CaY}_2\text{ZrO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{Ca,Zn,Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $(\text{Ce,Mg})\text{BaAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$ ,  
 $(\text{Ce,Mg})\text{SrAl}_{11}\text{O}_{18}:\text{Ce}$ ,  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce:Tb}$ ,  $\text{Cd}_2\text{B}_6\text{O}_{11}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{CdS}:\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cr}$ ,  
 $\text{CdS}:\text{In}$ ,  $\text{CdS}:\text{In}$ ,  $\text{CdS}:\text{In,Te}$ ,  $\text{CdS}:\text{Te}$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{CsF}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{CsI}:\text{Na}^+$ ,  $\text{CsI}:\text{Ti}$ ,  
 $(\text{ErCl}_3)_{0.25}(\text{BaCl}_2)_{0.75}$ ,  $\text{GaN}:\text{Zn}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr,Ce}$ ,  
 $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr,Ce,F}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ,  
 $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{KAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Ti}^+$ ,  $\text{KGa}_{11}\text{O}_{17}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}:\text{Eu}$ ,  $\text{KMgF}_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{KMgF}_3:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{LaAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaAlB}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{LaAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{LaAsO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LaBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{La,Ce,Tb})\text{PO}_4:\text{Ce:Tb}$ ,  
 $\text{LaCl}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{LaOBr}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{LaOBr}:\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{LaOCl}:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{LaOCl}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LaSiO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{W}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{LiAlF}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{LiAlO}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Li}_2\text{CaP}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{LiCeBa}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{LiCeSrBa}_3\text{Si}_4\text{O}_{14}:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{LiLaO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{LuAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  $(\text{Lu,Gd})_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  
 $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{LuTaO}_4:\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Lu}_{1-x}\text{Y}_x\text{AlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Ce}$ ,  $\text{MgB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ ,  
 $\text{MgBa}_2(\text{PO}_4)_2:\text{U}$ ,  $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{MgBaP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgBa}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{MgBa}(\text{SO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{MgCaP}_2\text{O}_7:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{Mg}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgCeAl}_n\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Mg}_4(\text{F})\text{GeO}_6:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Mg}_4(\text{F})(\text{Ge,Sn})\text{O}_6:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_8\text{Ge}_2\text{O}_{11}\text{F}_2:\text{Mn}^{4+}$ ,  
 $\text{MgS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_3\text{SiO}_3\text{F}_4:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{MgSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{MgSO}_4:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{MgSrBa}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{MgSrP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{MgSr}_5(\text{PO}_4)_4:\text{Sn}^{2+}$ ,  
 $\text{MgSr}_3\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{MgWO}_4$ ,  
 $\text{MgYBO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Na}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{NaI}:\text{Ti}$ ,  $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{Na}_{1.23}\text{K}_{0.42}\text{Eu}_{0.12}\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot x\text{H}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Na}_{1.29}\text{K}_{0.46}\text{Er}_{0.08}\text{TiSi}_4\text{O}_{11}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}:\text{Tb}$ ,  $\text{Na}(\text{Mg}_{2-x}\text{Mn}_x)\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2:\text{Mn}$ ,  $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ ,  
 $\text{NaYO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{P46(70\%)} + \text{P47(30\%)}$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{SrAl}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  
 $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}(\text{F,Cl,Br})$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Pb}^{2+},\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SrB}_8\text{O}_{13}:\text{Sm}^{2+}$ ,  
 $\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{Cl}_z\text{Al}_2\text{O}_{4-z/2}:\text{Mn}^{2+},\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrBaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}(\text{Cl,Br,I})_2:\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  
 $\text{SrCl}_2:\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_4\text{O}_{6.5}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_w\text{F}_x\text{B}_y\text{O}_z:\text{Eu}^{2+},\text{Sm}^{2+}$ ,  
 $\text{SrF}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Pb}^{2+}$ ,  
 $\text{SrIn}_2\text{O}_4:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $(\text{Sr,Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}$ ,  $\text{SrMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,

[0068]

$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrMoO}_4:\text{U}$ ,  $\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}, \text{Cl}$ ,  $\beta\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}$ ,  
 $\beta\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Pb}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\alpha\text{-SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_6\text{P}_5\text{BO}_{20}:\text{Eu}$ ,  
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Sn}^{2+}$ ,  
 $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\beta\text{-Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}(\text{Al})$ ,  $\text{SrS}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrS}:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{SrS}:\text{Cu}^+, \text{Na}$ ,  $\text{SrSO}_4:\text{Bi}$ ,  $\text{SrSO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrSO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Sr}_5\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_6:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sr}_3\text{WO}_6:\text{U}$ ,  
 $\text{SrY}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ThO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ThO}_2:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{ThO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}$ ,  
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}$ ,  $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{YAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Th}^{4+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ,  
 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{YAlO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}^{4+}$ ,  
 $\text{YAlO}_3:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{YAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YAsO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ,  
 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Th}^{4+}$ ,  $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ,  
 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Tb}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_{1.34}\text{Gd}_{0.60}\text{O}_3(\text{Eu}, \text{Pr})$ ,  
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{YOB}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(\text{YOE})$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ,  
 $\text{YOC}:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{YOC}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YOF}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YOF}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  
 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ,  
 $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Th}^{4+}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{YT}a\text{O}_4$ ,  
 $\text{YT}a\text{O}_4:\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnB}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{ZnBa}_2\text{S}_3:\text{Mn}^{2+}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Be})_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}_{0.4}\text{Cd}_{0.6}\text{S}:\text{Ag}$ ,  $\text{Zn}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}:\text{Ag}$ ,  
 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}, \text{Cl}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnF}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{ZnGa}_2\text{S}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{F}_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $(\text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Ga}$ ,  
 $\text{ZnO}-\text{CdO}:\text{Ga}$ ,  $\text{ZnO}:\text{S}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Se}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Zn}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ ,  $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Cu}, \text{Cl}$ ,  
 $\text{ZnS}:\text{Ag}, \text{Ni}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Au}, \text{In}$ ,  $\text{ZnS}-\text{CdS} (25-75)$ ,  $\text{ZnS}-\text{CdS} (50-50)$ ,  $\text{ZnS}-\text{CdS} (75-25)$ ,  
 $\text{ZnS}-\text{CdS}:\text{Ag}, \text{Br}, \text{Ni}$ ,  $\text{ZnS}-\text{CdS}:\text{Ag}^+, \text{Cl}^-$ ,  $\text{ZnS}-\text{CdS}:\text{Cu}, \text{Br}$ ,  $\text{ZnS}-\text{CdS}:\text{Cu}, \text{I}$ ,  
 $\text{ZnS}:\text{Cl}^-$ ,  $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Cl}^-$ ,  
 $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Sn}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Mn}, \text{Cu}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}, \text{Te}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{P}$ ,  
 $\text{ZnS}:\text{P}^{3-}, \text{Cl}^-$ ,  $\text{ZnS}:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Pb}^{2+}, \text{Cl}^-$ ,  $\text{ZnS}:\text{Pb}, \text{Cu}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{As}^{5+}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}, \text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{P}$ ,  
 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Sn}, \text{Ag}$ ,  $\text{ZnS}:\text{Sn}^{2+}, \text{Li}^+$ ,  $\text{ZnS}:\text{Te}, \text{Mn}$ ,  $\text{ZnS}-\text{ZnTe}:\text{Mn}^{2+}$ ,  
 $\text{ZnSe}:\text{Cu}^+, \text{Cl}$ ,  $\text{ZnWO}_4$

[0069]

[0070]

이하의 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것이다. 그러나, 이는 한정하는 것으로서 간주되어서는 안 된다. 조성물에 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 성분은 공지 및 시판되거나 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 실시예에서 나타난 온도는 항상 °C 이다. 또한, 상세한 설명 및 또한 실시예 모두에 있어서, 조성물 중의 성분들의 첨가량을 항상 총 100% 까지 첨가한다는 것은 말할 것도 없다. 주어진 백분율 데이터는 항상 주어진 관계에서 고려되어야 한다. 한편, 이는 항상 제시된 부분량 또는 총량의 중량과 관련되는 것이 일반적이다.

[0071]

실시예

[0072]

**실시예 1: 5 g 의  $\text{Sr}_{5.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4$  의 제조**

[0073]

6.8112 g 의  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  (Alfa Aesar, 95%), 0.0689 g 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Treibacher, 99.99%) 및 0.9159 g 의  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (UBE, 99%) 를 건조  $\text{N}_2$  로 충전된 글로브박스에서 마노 막자사발로 철저히 서로 배합한다. 이렇게 수득한 미정제 물질 혼합물을 Mo 호일로 라이닝된  $\text{Al}_2\text{O}_3$  보우트로 옮긴다. 상기 혼합물을 1200-1600 °C 에서 8 시간 동안  $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{NH}_3$  분위기 하에 가열한다.

[0074]

**실시예 2: 5 g 의  $\text{Sr}_{5.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_{5.88}\text{N}_4\text{F}_{0.24}$  의 제조**

[0075]

6.6736 g 의  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  (Alfa Aesar, 95%), 0.0689 g 의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Treibacher, 99.99%), 0.0984 g 의  $\text{SrF}_2$  (Aldrich, 99.998%) 및 0.9159 g 의  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (UBE, 99%) 를 건조  $\text{N}_2$  로 충전된 글로브박스에서 마노 막자사발로 철저히

게 서로 배합한다. 이렇게 수득한 미정제 물질 혼합물을 Mo 호일로 라이닝된  $Al_2O_3$  보우트로 옮긴다. 상기 혼합물을 1200-1600 °C 에서 8 시간 동안  $N_2/H_2/NH_3$  분위기 하에 가열한다.

**[0076] 실시예 3: 5 g 의  $Sr_{5.94}Eu_{0.06}Si_3O_{5.88}N_{4.24}$  의 제조**

[0077] 6.6168 g 의  $SrC_2O_4$  (Alfa Aesar, 95%), 0.0683 g 의  $Eu_2O_3$  (Treibacher, 99.99%), 0.1231 g 의  $SrCl_2$  (Alfa Aesar, 99.5%) 및 0.9081 g 의  $\alpha-Si_3N_4$  (UBE, 99%) 를 건조  $N_2$  로 충전된 글로브박스에서 마노 막자사발로 철저히 서로 배합한다. 이렇게 수득한 미정제 물질 혼합물을 Mo 호일로 라이닝된  $Al_2O_3$  보우트로 옮긴다. 상기 혼합물을 1200-1600 °C 에서 8 시간 동안  $N_2/H_2/NH_3$  분위기 하에 가열한다.

**[0078] 실시예 4: 5 g 의  $Sr_{5.82}Th_{0.06}Eu_{0.06}Si_3O_6N_4$  의 제조**

[0079] 6.6444 g 의  $SrC_2O_4$  (Alfa Aesar, 95%), 0.0686 g 의  $Eu_2O_3$  (Treibacher, 99.99%), 0.1030 g 의  $ThO_2$  (Merck, 99%) 및 0.9119 g 의  $\alpha-Si_3N_4$  (UBE, 99%) 를 건조  $N_2$  로 충전된 글로브박스에서 마노 막자사발로 철저히 서로 배합한다. 이렇게 수득한 미정제 물질 혼합물을 Mo 호일로 라이닝된  $Al_2O_3$  보우트로 옮긴다. 상기 혼합물을 1200-1600 °C 에서 8 시간 동안  $N_2/H_2/NH_3$  분위기 하에 가열한다.

**[0080] 실시예 5: 5 g 의  $Sr_{5.82}Os_{0.06}Eu_{0.06}Si_3O_6N_4$  의 제조**

[0081] 6.6658 g 의  $SrC_2O_4$  (Alfa Aesar, 95%), 0.0688 g 의  $Eu_2O_3$  (Treibacher, 99.99%), 0.0869 g 의  $OsO_2$  (Alfa Aesar, Os 83% min) 및 0.9148 g 의  $\alpha-Si_3N_4$  (UBE, 99%) 를 건조  $N_2$  로 충전된 글로브박스에서 마노 막자사발로 철저히 서로 배합한다. 이렇게 수득한 미정제 물질 혼합물을 Mo 호일로 라이닝된  $Al_2O_3$  보우트로 옮긴다. 상기 혼합물을 1200-1600 °C 에서 8 시간 동안  $N_2/H_2/NH_3$  분위기 하에 가열한다.

**[0082] 실시예 6: 5 g 의  $Sr_{5.82}Ru_{0.06}Eu_{0.06}Si_3O_6N_4$  의 제조**

[0083] 6.7129 g 의  $SrC_2O_4$  (Alfa Aesar, 95%), 0.0693 g 의  $Eu_2O_3$  (Treibacher, 99.99%), 0.0524 g 의  $RuO_2$  (Alfa Aesar, 99.9%) 및 0.9213 g 의  $\alpha-Si_3N_4$  (UBE, 99%) 를 건조  $N_2$  로 충전된 글로브박스에서 마노 막자사발로 철저히 서로 배합한다. 이렇게 수득한 미정제 물질 혼합물을 Mo 호일로 라이닝된  $Al_2O_3$  보우트로 옮긴다. 상기 혼합물을 1200-1600 °C 에서 8 시간 동안  $N_2/H_2/NH_3$  분위기 하에 가열한다.

**[0084] 실시예 7: 실시예 1 내지 6 으로부터의 인광체의 고압 소결**

[0085] 각 경우, 실시예 1 내지 6 으로부터의 화합물 5 g 을 MO 도가니에 넣어 고압 소결 오븐으로 옮긴다. 거기서 샘플을 40-70 bar 의 질소 압력 및 5-10 K/min 의 가열 램프로 1400-1600 °C 의 온도로 가열한다. 유지 시간은 6-10 시간이다.

**[0086] 실시예 8: 실시예 1 내지 6 으로부터의 인광체의 고온 등방 가압**

[0087] 각 경우, 실시예 1 내지 6 으로부터의 화합물 5 g 을 등방 고온 프레스로 옮긴다. 고온 프레스를 진공 하에 두고, 온도를 200 °C 로 올린다. 온도를 이후 5-10 K/min 으로 1400-1600 °C 로 올리고, 동시에 압력을 50 내지 200 MPa 값으로 조정한다. 유지 시간은 6-10 시간이다.

**[0088] 실시예 9: 실시예 1 내지 8 로부터의 인광체의 세정**

[0089] 각 경우, 실시예 1 내지 8 로부터의 화합물 5 g 을 1 몰 염산 100 ml 에 현탁시키고, 실온에서 3 시간 동안 교반한다. 잔사를 이후 흡인 여과해내고, 중성이 될 때까지 탈이온수로 세정한다. 그 다음, 세정한 잔사를 1 몰 KOH 용액 100 ml 에 현탁시키고, 추가 30 분 동안 교반한다. 잔사를 이후 흡인 여과해내고 중성이 될 때까지 탈이온수로 다시 세정한다.



표 1

$\text{Sr}_{5.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4:\text{Eu}$  (참조용) 및 본 발명에 따른 코-도핑된 인광체의 광학 특성

조성물	방출 최대 [nm]	CIE 1931 x,y
$\text{Sr}_{5.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4$	624	0.623 0.376
$\text{Sr}_{5.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_{5.88}\text{N}_4\text{F}_{0.24}$	623	0.622 0.377
$\text{Sr}_{5.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_{5.88}\text{N}_4\text{Cl}_{0.24}$	625	0.625 0.374
$\text{Sr}_{5.94}\text{Ru}_{0.06}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4$	624	0.623 0.376
$\text{Sr}_{5.94}\text{Th}_{0.06}\text{Eu}_{0.06}\text{Si}_3\text{O}_6\text{N}_4$	625	0.621 0.378

[0090]

[0091]

도면의 설명

[0092]

이하, 본 발명을 다수의 실시예를 참고로 하여 보다 상세히 설명할 것이다. 도면은 다음을 나타낸다:

[0093]

도 1 은 InGaN 타입의 COB (칩 온 보드) 패키지로서, 백색 광의 광원 (LED) 으로서 작용하는 것을 나타낸 것이다 (1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 7 = 보드). 인광체는 바인더 렌즈에 분포되어 있는데, 이는 동시에 제 2 광학 소자를 나타내고 렌즈로서의 발광 특성에 영향을 미친다.

[0094]

도 2 는 InGaN 타입의 COB (칩 온 보드) 패키지로서, 백색 광의 광원 (LED) 으로서 작용하는 것을 나타낸 것이다 (1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 7 = 보드). 인광체는 얇은 바인더 층 내 분포된 LED 칩 바로 위에 배치된다. 투명 재료로 이루어지는 제 2 광학 소자가 그 위에 위치할 수 있다.

[0095]

도 3 은 백색 광의 광원 (LED) 으로 작용하는 Golden Dragon<sup>®</sup>

패키지를 나타낸 것이다 (1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 반사체가 있는 캐비티 내 변환 인광체). 변환 인광체는 바인더에 분산되고, 혼합물이 캐비티를 충전한다.

[0096]

도 4 는 SMD 패키지 (표면 실장 패키지) 를 나타낸 것으로, 여기서 1 = 하우징; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 층이다. 반도체 칩은 본 발명에 따른 인광체로 완전히 피복된다. SMD 디자인은 작은 디자인을 지녀, 이로 인해 종래 조명에 잘 맞는다는 이점이 있다.

[0097]

도 5 는 발광 다이오드의 개략도를 나타낸 것으로, 여기서 1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 5 = 결합 와이어이며, 인광체는 바인더 중 탑 글로브 (globe) 로서 도포된다. 이러한 인광체/바인더 층의 형태는 2 차 광학 소자로서의 역할을 할 수 있으며, 예를 들어, 광 전파에 영향을 줄 수 있다.

[0098]

도 6 은 발광 다이오드의 개략도를 나타낸 것으로, 여기서 1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 5 = 결합 와이어이며, 인광체는 바인더에 분산된 박층으로서 도포된다. 예를 들어 렌즈와 같이 2 차 광학 소자로서 작용하는 추가 컴포넌트가 이 층에 용이하게 적용될 수 있다.

[0099]

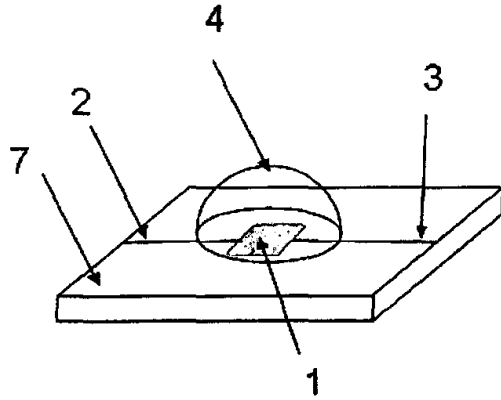
도 7 은 US-B 6,700,322 로부터의 이론에 이미 공지된 바와 같이, 추가 적용의 예를 나타낸 것이다. 본 발명에 따른 인광체는 여기서 OLED 와 함께 사용된다. 광원은 실제 유기 필름 (30) 및 투명 기판 (32) 으로 이루어지는 유기 발광 다이오드 (31) 이다. 특히, 필름 (30) 은, 예를 들어, PVK:PBD:쿠마린 (PVK 는 폴리-(n-비닐카르바졸) 의 약자; PBD 는 2-(4-마이페닐)-5-(4-tert-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸의 약자임) 에 의해 생성된 청색 1 차 광을 방출한다. 방출은 일부가 황색으로 변환되고, 본 발명에 따른 인광체의 층 (33) 에 의해 형성된 탑 층에 의해 2 차적으로 발광한 결과, 1 차 및 2 차적으로 방출된 광의 컬러 혼합을 통해 전체적으로 백색 방출이 달성된다. OLED 는, 애노드로서 예를 들어 ITO (인듐 주석 산화물의 약자) 와 같이 자체 공지된 재료, 및 캐소드로서 예를 들어 Ba 또는 Ca 와 같이 반응성이 높은 금속으로 이루어진



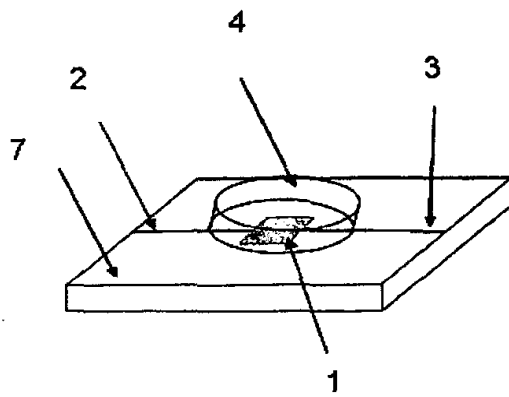
두 전극 사이에 발광 폴리머 또는 소위 소분자들로 된 한 층 이상으로 본질적으로 이루어진다. 종종, 전극들 사이에는 또한 정공-수송층으로서, 또는 소분자들의 영역에서는 또한 전자-수송층으로서도 작용하는 복수의 층들이 사용되곤 한다. 사용되는 방출 폴리머는 예를 들어 폴리플루오렌 또는 폴리스피로 물질이다.

## 도면

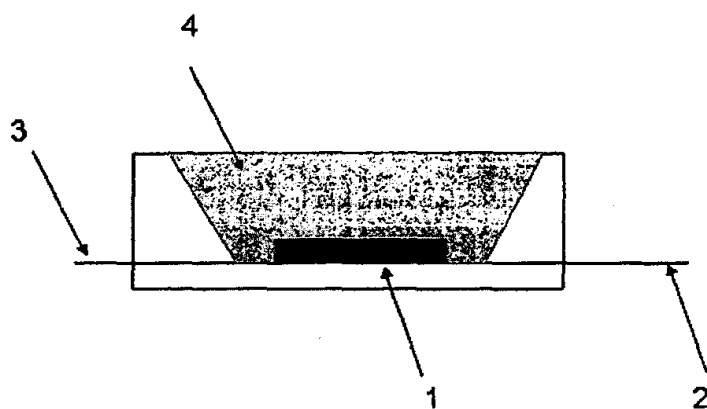
### 도면1



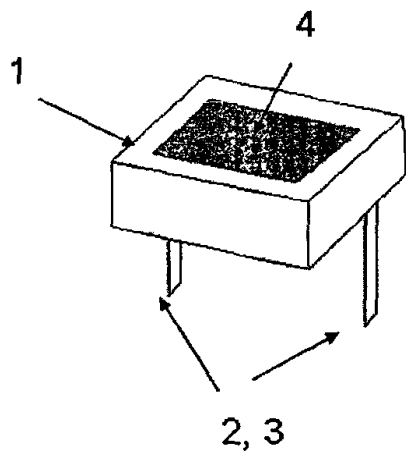
### 도면2



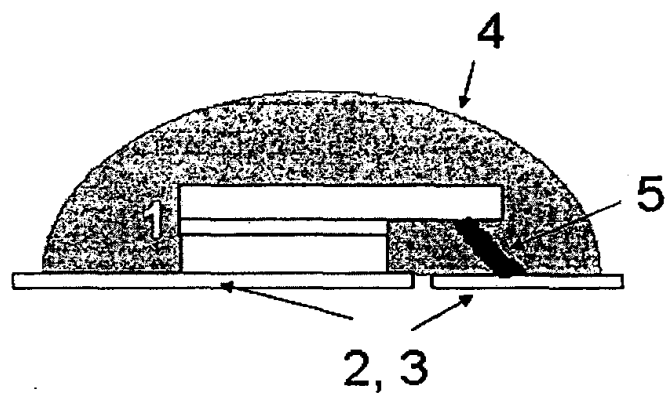
### 도면3



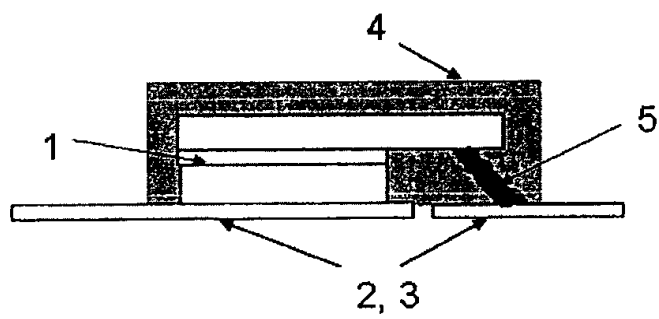
도면4



도면5



도면6



도면7

