



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월28일
(11) 등록번호 10-1772352
(24) 등록일자 2017년08월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) *F21K 99/00* (2016.01)
F21V 5/04 (2006.01) *H01L 33/50* (2010.01)
H05B 33/14 (2006.01) *F21Y 101/02* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/7728 (2013.01)
C09K 11/77 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7012030
- (22) 출원일자(국제) 2014년10월08일
 심사청구일자 2016년05월12일
- (85) 번역문제출일자 2016년05월04일
- (65) 공개번호 10-2016-0067996
- (43) 공개일자 2016년06월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/071544
- (87) 국제공개번호 WO 2015/052238
 국제공개일자 2015년04월16일
- (30) 우선권주장
 102013220315.2 2013년10월08일 독일(DE)
 (뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US08119028 B2

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 26 항

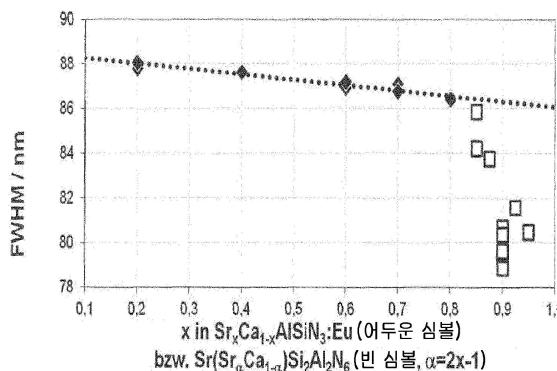
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 **발광 재료, 발광 재료의 제조 방법, 및 발광 재료의 용도**

(57) 요 약

본 발명의 실시예에는 조성에서 적어도 원소 D, 원소 A1, 원소 AX, 원소 SX 및 원소 NX(D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, A1은 D에 포함되지 않은 2가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며, SX는 4가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, AX는 3가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며, NX는 그룹 O, N, S, C, Cl, F로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타냄)를 함유하며, $\text{Sr}(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSi}_3\text{N}_6;\text{Eu}$ (어두운 심볼) bzw. $\text{Sr}(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ (빈 심볼, $\alpha=2x-1$)과 동일한 결정 구조를 가진 무기 물질을 함유하는 발광 재료에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

C09K 11/7706 (2013.01)*C09K 11/7731* (2013.01)*C09K 11/7734* (2013.01)*F21K 9/60* (2016.08)*F21V 5/04* (2013.01)*H01L 33/502* (2013.01)*H05B 33/14* (2013.01)*F21Y 2101/00* (2013.01)

(72) 발명자

랑게 슈테판

독일 아우크스부르크 86157 담비르슈트라쎄 11

뢰머 레베카

독일 레겐스부르크 93047 운터 텐 슈비브뵈겐 23

예르만 프란크

독일 쾤니히스브룬 86343 게르스텐슈트라쎄 15

티넬 프라우케

독일 뮌헨 80939 칼-오르프-보겐 73

허켄베크 바바라독일 아우크스부르크 86159 막스-구트만-슈트라쎄
6 테**바움가르트너 알렉산데르**

독일 도나우슈타우프 93093 하르트베그 14

슈퇴펠캄프 폐라

독일 아우크스부르크 86157 담비르슈트라쎄 11

뵈니쉬 노르베르트

독일 쾤니히스브룬 86343 아우필슈트라쎄 13

쿠이 하이링독일 레겐스부르크 93051 테오도르-슈토름-슈트라
쎄 16 아

(56) 선행기술조사문현

US20120306355 A1

US20130168605 A1

WO2012166841 A1

US20060033083 A1

(30) 우선권주장

102013222144.4 2013년10월30일 독일(DE)

102014102853.8 2014년03월04일 독일(DE)

102014105589.6 2014년04월17일 독일(DE)

102014107984.1 2014년06월05일 독일(DE)

102014108759.3 2014년06월23일 독일(DE)

102014110058.1 2014년07월17일 독일(DE)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 물질을 함유하는 발광 재료로서,

상기 무기 물질은 그 조성에서 적어도 원소 D, 원소 A1, 원소 AX, 원소 SX 및 원소 NX를 포함하고, 여기서

- D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속 및 Yb의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고,
- A1은 D에 포함되지 않은 2가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며,
- SX는 4가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고,
- AX는 3가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며,
- NX는 O, N, S, C, Cl, F의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, 상기 무기 물질은 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 과 동일한 결정 구조를 갖고, 공간군들($P1$, $P2$, $P2_1$ 또는 $\bar{P1}$)에서 결정화되는 것인, 발광 재료.

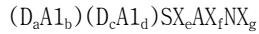
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 무기 물질은 단사정계 공간군($P2_1$)에서 결정화되는 것인 발광 재료.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 무기 물질은 하기 일반식으로 표시되는 것인, 발광 재료.



[상기 식에서, $a+b \leq 1$ 및 $c+d \leq 1$, 파라미터 a, b, c, d, e, f 및 g 는 하기 조건을 충족시키고 $0 \leq a \leq 0.5$; $0 \leq c \leq 0.5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0.1 \leq e \leq 8$; $0.1 \leq f \leq 16$; $0.8(f + 4/3 e + 2/3 (b+d)) \leq g$; 및 $g \leq 1.2 (f + 4/3 e + 2/3 (b+d))$, 여기서 $0 \leq a \leq 0.1$ 및 $0 \leq c \leq 0.1$ 일 수 있음].

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

일반식 $\text{A1}(\text{A1}_a\text{M}_{1-a})\text{SX}_2\text{AX}_2\text{NX}_6:\text{D}$ 을 가지는 발광 재료.

[상기 식에서 M은 A1과는 다른 2가 금속 원소이고, 파라미터 a는 0.6 내지 1.0 임].

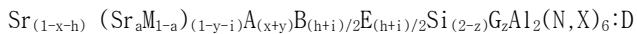
청구항 5

제 1 항에 있어서,

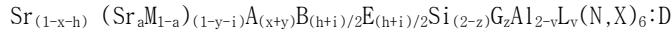
하기 일반식을 가지는 발광 재료.



또는



또는



[상기 식에서,

- M은 Ca, Ba, Mg로부터 단독으로 또는 조합해서 선택되고,
- A는 M과 상이한 2가의 금속들로부터 선택되며,
- B = 3가의 금속들이고,
- E = 1가의 금속들이며, 여기서 $0 \leq x+y \leq 0.4$ 및 $0 \leq h+i \leq 0.4$ 이고,
- D = Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속 및 Yb의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소이며,
- X = 0 또는 할로겐이고,
- G = Si를 치환하는 4가 원소이며, 여기서 $0 \leq z \leq 1$ 이고,
- L = 3가 원소이며, 여기서 $0 \leq v \leq 0.5$ 이고,
- a는 0.6 내지 1.0 임].

청구항 6

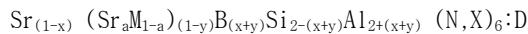
제 5 항에 있어서,

- A는 Cu, Zn 또는 그 조합물들로부터 선택되고,
- B = La 이며,
- E = Li 이고, 여기서 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 및 $0.04 \leq h+i \leq 0.3$ 이며,
- D는 Eu, Ce, Li, Mn 및 그 조합물들로부터 선택되고
- G = Si를 치환하는 C 또는 Ge 이고, 여기서 $0 \leq z \leq 0.5$ 이며,
- L = B, Ga 또는 In 이고, 여기서 $0 \leq v \leq 0.5$ 인 것인, 발광 재료.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

하기 일반식을 가지는 발광 재료.



[상기 식에서,

- M은 Ca, Ba, Mg로부터 단독으로 또는 조합해서 선택되고,
- B = 3가의 금속들이고,
- D = Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속 및 Yb의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소이며,
- X = 0 또는 할로겐이고, 여기서 $0 \leq x+y \leq 0.4$ 이며,
- a는 0.6 내지 1.0 임].

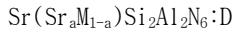
청구항 8

제 7 항에 있어서,

- B = La 이고,
- D는 Eu, Ce, Li, Mn 및 그 조합물들로부터 선택되고,
- $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 인 것인, 발광 재료.

청구항 9

- 제 1 항에 있어서,
하기 일반식을 가지는 발광 재료.



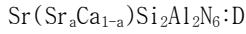
[상기 식에서, M은 Ca, Ba, Zn, Mg의 그룹으로부터 선택되고, a는 0.6 내지 1.0임].

청구항 10

- 제 9 항에 있어서, a는 0.8 내지 1.0 인 것인, 발광 재료.

청구항 11

- 제 1 항에 있어서,
하기 일반식을 가지는 발광 재료.



[상기 식에서, D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속 및 Yb의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소이고, a는 0.6 내지 1.0임].

청구항 12

- 제 1 항에 있어서,
D = Eu 또는 D = Eu 및 하나 또는 복수의 알칼리 금속인, 발광 재료.

청구항 13

- 제 12 항에 있어서, 상기 알칼리 금속은 Li 인 것인, 발광 재료.

청구항 14

- 하기 일반식을 가지는 발광 재료로서,
 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{X})_6:\text{D},\text{A},\text{B},\text{E},\text{G},\text{L}$
- 상기 식에서,
- M은 Ca, Ba, Mg로부터 단독으로 또는 조합해서 선택되고,
 - D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속 및 Yb의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소이며,
 - A는 M 및 D와 상이한 2가의 금속들로부터 선택되고,
 - B = 3가의 금속들이며,
 - E = 1가의 금속들이고,
 - G = 4가의 원소들이며,
 - L = 3가의 원소들이고,
 - X = 0 또는 할로겐이며,

- 파라미터 a는 0.6 내지 1.0이고, 상기 발광 재료는 공간군들(P1, P2, $\bar{P1}$ 또는 $P2_1$)에서 결정화되는 것인, 발광 재료.

청구항 15

일반식 $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 의 발광 재료.

[상기 식에서

- M은 Ca, Ba, Zn, Mg 및/또는 Li의 그룹으로부터 선택되고,
- D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로부터 선택되며,
- 파라미터 a는 0.6 내지 1.0이고, 상기 발광 재료는 공간군들(P1, P2, $\bar{P1}$ 또는 $P2_1$)에서 결정화됨].

청구항 16

제 15 항에 있어서, D는 Eu 및 Ce로부터 선택되는 것인, 발광 재료.

청구항 17

제 15 항에 있어서, 파라미터 a는 0.8 내지 1.0인 것인, 발광 재료.

청구항 18

제 15 항에 있어서, D의 농도는 알칼리 토금속의 농도와 관련해서 0.1 몰% 내지 20 몰%인 것인, 발광 재료.

청구항 19

제 15 항에 있어서, D의 농도는 알칼리 토금속의 농도와 관련해서 1 몰% 내지 10 몰%인 것인, 발광 재료.

청구항 20

제 5 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 기재된 발광 재료의 제조 방법으로서,

- Sr, Al, Si 및 Eu에 대해 그리고 선택적으로 Ca에 대해 고체로 존재하는 추출물들 및 경우에 따라 원소 A, B, E, L 및 G에 대한 추출물들의 제공 단계;
 - 상기 추출물들의 혼합 단계;
 - 불활성 가스 분위기 하에서 또는 성형 가스 분위기 하에서 상기 추출물들을 적어도 1,500 °C로 가열하여 어닐링 케익을 성형하는 단계; 및
 - 상기 어닐링 케익을 분쇄하여 발광 재료를 형성하는 단계
- 를 포함하는 발광 재료의 제조 방법.

청구항 21

적색 광을 방출하기 위한 발광 재료로서,

일반식 $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$ 을 가지며,

상기 식에서 $0.8 < x \leq 1$ 이고,

Sr 격자 위치, Ca 격자 위치 및/또는 Sr/Ca 격자 위치의 0.1% 이상 5% 이하가 Eu로 치환되고,

X선 구조 분석에서 상기 발광 재료가 사방정계 표시에서 밀러의 인덱스 1 2 1를 가진 반사(R)를 나타내는 것인, 발광 재료.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

$0.85 \leq x \leq 0.95$ 이고,

Sr 격자 위치의 0.35% 이상 2.2% 이하가 Eu로 치환되는 것인, 발광 재료.

청구항 23

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

상기 발광 재료는 Cu-K_{a1}-복사선에 의한 단색 조사 시에 분말 디프락토그램에서 36.7° 내지 37.0° 의 2θ일 때 밀러의 인덱스 1 2 1를 가진 반사(R)를 나타내는 것인, 발광 재료.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 반사(R)는 주 반사와 관련해서 0.3% 이상 8% 이하의 세기를 나타내는 것인, 발광 재료.

청구항 25

제 21 항 또는 제 22 항에 있어서,

상기 발광 재료는 596 nm 이상 606 nm 이하의 주 파장을 갖고,

상기 발광 재료에 의해 방출된 복사선 스펙트럼의 폭은 75 nm 이상 87 nm 이하의 반치전폭이며, 상기 발광 재료는 410 nm 이상 450 nm 이하의 파장 범위에서 상대 흡수 최대치를 갖고 복사선 방출을 위해 청색 광으로 여기될 수 있는 것인, 발광 재료.

청구항 26

제 21 항 또는 제 22 항에 기재된 발광 재료의 제조 방법에 있어서,

- A) Sr, Al, Si 및 Eu에 대한 그리고 선택적으로 Ca에 대한, 고체로 존재하는 추출물들의 제공 단계;
 - B) 상기 추출물들의 혼합 단계;
 - C) 질소 분위기 하에서 또는 성형 가스 분위기 하에서 상기 추출물을 적어도 1,500 °C로 가열하여 어닐링 케익을 성형하는 단계; 및
 - D) 상기 어닐링 케익을 분쇄하여 발광 재료를 형성하는 단계
- 를 포함하는 발광 재료의 제조 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발광 재료에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 발광 재료의 제조 방법, 그리고 상기 발광 재료의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LED 또는 레이저 다이오드와 같은 반도체 부품들에 사용하기에 적합한 발광 재료는 EP 2 135 920 및 EP 1 696 016에 제시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 해결해야 할 과제는, 적색 스펙트럼 범위에서 비교적 스펙트럼 협대역으로 방출하는 발광 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

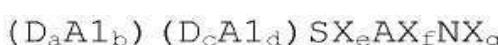
[0004] 상기 과제는 독립 청구항들의 특징들을 갖는 발광 재료, 제조 방법, 및 용도에 의해 해결된다. 바람직한 개선 예들은 종속 청구항들의 대상이다.

[0005] 본 발명에 따른 발광 재료는, 일반적으로, 발광 재료가 무기 물질을 함유하며, 상기 무기 물질은 그 조성에서 적어도 원소 D와, 원소 A1과, 원소 AX와, 원소 SX와, 원소 NX를 함유하며(D는 그룹 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속들(Li, Na, K, Rb, Cs) 및 Yb로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, A1은 D 내에 포함되지 않는 2가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, SX는 4가 금속들의 그룹으로부터 선택된 중 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, AX는 3가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며, NX는 그룹 O, N, S, C, Cl, F로부터 선택된 하나, 2개 또는 그 이상의 원소를 나타냄), $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 과 동일한 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0006] 본원 발명자는, 상기 유형의 발광 재료가, 하기에 기재되는 것처럼, 종래의 발광 재료들에 비해 많은 장점을 갖는다는 것을 확인하였다.

[0007] 하기에서, "Sr($\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a}$) $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 과 동일한 결정 구조를 갖는" 발광 재료는, 공간군(space group) $\text{P}2_1$ 외에, 그 밖에도 국제 결정학 자료표 A(International Tables for Crystallography A)에 따르는 공간군 1 내지 3 중 어느 하나의 공간군으로, 다시 말하면 $\text{P}1$, $\text{P}2$, $\text{P}\bar{1}$ 의 공간군들로 표시될 수 있으면서 원소들(Al-N 및 Si-N) 간 화학 결합의 그 길이는 리트벨트(Rietveld) 분석에 따라 격자 상수들과 원자 좌표들로 계산될 때 도 22에 기재된 값들의 $\pm 15\%$ 의 값 이내에 놓이는 발광 재료로서 정의된다. 본 발명의 추가 실시형태에 따라서 상기 공간군은 단사정계 $\text{P}2_1$ 이다.

[0008] 본 발명의 추가 실시형태에 따라서, 무기 물질은 하기 일반식에 의해 표시된다.



[0009] 상기 식에서, $a+b \leq 1$ 및 $c+d \leq 1$ 이고, 파라미터들 a , b , c , d , e , f 및 g 는 하기 조건들을 충족한다.

[0011] $0 \leq a \leq 0.5$; $0 \leq c \leq 0.5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0.1 \leq e \leq 8$; $0.1 \leq f \leq 16$; $0.8(f + 4/3 e + 2/3(b + d)) \leq g$; 및 $g \leq 1.2(f + 4/3 e + 2/3(b + d))$.

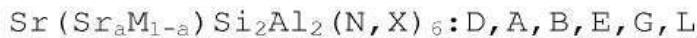
[0012] 바람직하게는 하기 조건들이 적용된다. $0 \leq a \leq 0.1$; $0 \leq c \leq 0.1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0.1 \leq e \leq 8$; $0.1 \leq f \leq 16$; $0.8(f + 4/3 e + 2/3(b + d)) \leq g$; 및 $g \leq 1.2(f + 4/3 e + 2/3(b + d))$.

[0013] 추가 실시형태에 따라서, 발광 재료는 일반식 $A1 (A1_{a}M_{1-a}) SX_2AX_2NX_6:D$ 를 갖는다. 여기서 $A1$ 은 적어도 하나의 2가 금속 원소, 예컨대 Sr 이고, M 은 또 다른 2가 금속 원소, 예컨대 Ca 이고, SX 는 예컨대 Si 및/또는 C 와 같은 적어도 하나의 4가 원소를 포함하고, AX 는 예컨대 Al 및/또는 La 와 같은 적어도 하나의 3가 원소를 포함하며, NX 는 그룹 N , O , F , Cl 로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 포함한다.

[0014] 또한, 상기 화학식에서 일반 원소들 $A1$, M , SX , AX 및 NX 는 이미 앞에서 기재한 의미들을 가질 수 있으며, 다시 말해 D 는 그룹 Mn , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Tb , Dy , Ho , Er , 알칼리 금속들(Li , Na , K , Rb , C), 특히 Li , Tm 및 Yb 로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타낼 수 있고, $A1$ 은 D 에 포함되지 않은 2가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타낼 수 있고, SX 는 4가 금속들, 예컨대 Si , C , Ge , Hf , Zr , Ti 의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타낼 수 있고, AX 는 3가 금속들, 예컨대 Al , La , Ga , In , B 의 그룹 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타낼 수 있으며, NX 는 그룹 O , N , S , C , Cl , F 로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타낼 수 있다.

[0015] 이 경우, 파라미터 값 a 는 0.6 내지 1.0 또는 0.8 내지 1.0일 수 있다. 또한, $a < 1$ 인 것이 적용될 수 있다.

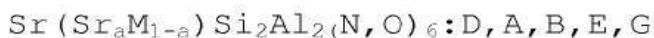
[0016] 또한, 추가 실시형태에 따른 본 발명의 대상은 하기 일반식의 발광 재료이다:



[0017] [0018] 상기 식에서, 원소들(A , B , E , G 및 L)로 본 발명에 따른 발광 재료들의 코도핑이 수행되며, 상기 코도펀트들(co-dopant)은 매트릭스 격자 내의 위치들 또는 격자 간 틈새들을 점유할 수 있다. 일반 원소 X 는 예컨대 O 또는 할로겐과 같은 원소들을 나타내며, 이 원소들은, 특히 점유된 격자 간 틈새들이 결정 격자 내에 존재하거나 또는 공공들(vacancy)이 격자 위치들 상에 존재하는 경우, 전하 캐리어 보상을 위해서도 사용된다.

[0019] 이 경우, 금속 M 은 Ca , Ba , Mg 로부터 단독으로 또는 조합되어 선택되고, A 는, 예컨대 Cu , Zn 또는 그 조합물들처럼, M 및 사용되는 추가의 도펀트 D 와 상이한 2가 금속들로부터 선택되고, B 는 3가 금속들, 특히 전이 금속들 또는 희토류 금속들, 예컨대 La 또는 Pr 을 나타내며, E 는 1가 금속들, 예컨대 Li 또는 Cs , Rb , K 또는 Na 와 같은 다른 알칼리 금속들을 나타낸다. G 는 예컨대 C 또는 Ge , 또는 Hf , Zr , Ti 와 같은 4가 원소들을 나타낸다. 이 경우, 원소 L 은 예컨대 B , Ga 또는 In 과 같은 3가 원소들을 나타낸다.

[0020] 특히 상기 발광 재료는 하기 일반식을 가질 수 있다.



[0022] [0021] 여기에서, 일반식 $Sr (Sr_aM_{1-a}) Si_2Al_2(N, O)_6:D, A, B, E, G$ 대신, 화학식들 $Sr (Sr_aM_{1-a}) Si_2Al_2(N, O)_6:D$ 또는 $Sr (Sr_aM_{1-a}) Si_2Al_2(N, O)_6:Eu$, $Sr (Sr_aM_{1-a}) Si_2Al_2(N)_6:D$ 또는 $Sr (Sr_aM_{1-a}) Si_2Al_2(N)_6:Eu$ 은 편의상 동의어로 사용된다.

[0023] 또한, 도펀트들은, 예컨대 격자 위치들 또는 격자 간 틈새들과 같은, 본 발명에 따른 발광 재료들의 결정 격자 내부의 특정 위치들을 차지할 수 있으며 발광 재료들 내에 존재하는 원소들을 치환할 수도 있고, 그럼으로써 추가 실시형태에 따라 하기 일반식의 발광 재료가 형성된다:



[0025] 특히 상기 일반식은 하기와 같이 구성될 수 있다:



[0027] 상기 식에서, 금속 M 및 원소들 A , B 및 E 는 바로 위에서 기재한 원소들을 나타내고, $0 \leq x+y \leq 0.4$, 바람직 하게는 $0 \leq x+y \leq 0.3$, 더 바람직하게는 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 이 적용되고, $x+y$ 는 특히 0.2 또는 0.04일 수 있으며, 또한 $0 \leq h+i \leq 0.4$, 바람직하게는 $0 \leq h+i \leq 0.3$, 더 바람직하게는 $0.04 \leq h+i \leq 0.3$ 이 적용되고, 또한 B 는 존재하지 않을 수도 있으며, 그럼으로써 $x = 0$ 및 $y = 0$ 이다. 파라미터 $h+i$ 는 특히 0.2 또는 0.04일 수 있고, B 및 E 역시 존재하지 않을 수도 있으며, 그럼으로써 $h = 0$ 및 $i = 0$ 이 적용된다. 이

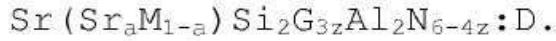
경우, 2가 금속들 A 및/또는 동일한 몰 비율의 3가 및 1가 금속들 B 및 E로 이루어진 조합물이 Sr 및/또는 Ca를 치환할 수 있다. 이 경우, 파라미터들($x+y$, $h+i$ 및 z)은 서로 독립적으로 선택될 수 있다. 또한, 각각 서로 독립적으로 x 및 y 및 h 및 i 도 0일 수 있다.

[0028] G는, 예컨대 C 또는 Ge처럼, Si를 치환하는 4가 원소들을 나타내며, 파라미터 z 에 대해서는 $0 \leq z \leq 1$, 또는 $0 \leq z \leq 0.5$, 또는 $0.02 \leq z \leq 0.3$ 이 적용되며, z 는 특히 0.02 또는 0.4일 수 있거나, 또는 4가 원소는 존재하지 않을 수 있으며, 그럼으로써 $z = 0$ 이다. 원소 L에 대한 파라미터 v 는 $0 \leq v \leq 1$, 특히 $0 \leq v \leq 0.5$ 의 값들을 취할 수 있다.

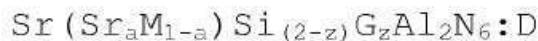
[0029] A로 Sr 및 M의 치환 및/또는 B와 E로 이루어진 조합물로 Sr 및 M의 치환은 CIE 색 공간 내에서 본 발명에 따른 발광 재료의 색도 좌표의 변경을 야기할 수 있고, 본 발명에 따른 발광 재료의 주파장(dominant wavelength), 반사율, 발광 효율(Vs), 열 소염 거동(thermal quenching behavior), 방사선에 대한 안정성, 가수분해 민감성 및/또는 FWHM의 변경을 야기할 수 있으며, 그에 따라 특정 적용을 위해 본 발명에 따른 발광 재료들을 매칭시키는 추가 가능성을 제공할 수 있다.

[0030] 또한, G로 Si의 치환은 발광 재료 방출의 과정의 강한 이동을 야기할 수 있고, 그에 따라 특히 암적색의 연색 동안 연색 지수(color rendering index)를 개선할 수 있다. 그에 따라 예컨대 탄소를 이용한 코도핑은 특정 색도 좌표들에 도달할 수 있는 가능성을 높인다.

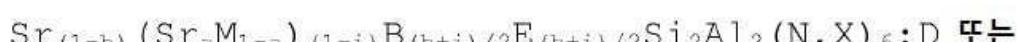
[0031] 또한, 4가 원소 G, 예컨대 C는 부분적으로 본 발명에 따른 발광 재료들 내에서 N 원자들도 치환할 수 있으며, 이런 경우 G는 G^{4-} 로서 존재하며, 그럼으로써 하기 일반 구조식이 제공된다.



[0032] 발광 재료의 추가 실시형태의 경우, 각각 $x+y$, $h+i$ 및/또는 $z = 0$ 일 수 있으며, 이런 경우 하기 일반식들이 제공된다:



[0034] $x+y = 0$ ($x = 0$ 및 $y = 0$)이고 추가로 $h+i = 0$ ($h=0$ 및 $i=0$)인 경우, $z = 0$ 이고 $x+y = 0$ ($x=0$ 및 $y=0$)이라면, 하기 일반식이 제공된다:



[0036] [0037] 또한, 단지 2가 금속들 A만이 Sr 및 M을 치환할 수 있으며, 다시 말하면 B 또는 E 또는 G는 존재하지 않을 수 있으며, 그럼으로써 하기 일반식들이 제공된다:



[0038] [0039] 또한, M은 상기 화학식들에서 바람직하게는 Ca일 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 발광 재료의 추가 실시형태는 하기 일반식을 가지며,

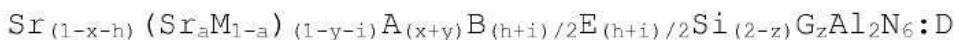
$$\text{Sr}_{(1-x)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y)} \text{B}_{(x+y)} \text{Si}_{2-(x+y)} \text{Al}_{2+(x+y)} \text{N}_6 : \text{D} \text{ 또는}$$

[0041] $\text{Sr}_{(1-x)} (\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})_{(1-y)} \text{B}_{(x+y)} \text{Si}_{2-(x+y)} \text{Al}_{2+(x+y)} \text{N}_6 : \text{D}$

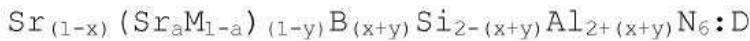
[0042] 그럼으로써 Sr 및 M뿐만 아니라 Si는 3가 금속들 B 및 Al의 조합물로 치환되며, 여기서도 $0 \leq x+y \leq 0.4$, 바람직하게는 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 이 적용되며, x+y는 특히 0.2일 수 있다.

[0043] 앞에서 언급한 모든 발광 재료는 청색 스펙트럼 범위에서 강한 흡수를 나타내고 적색의 2차 방사선을 방출한다. 또한, 상기 발광 재료들은 $\text{Sr} (\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a}) \text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 과 동일한 결정 구조를 가지며, 다시 말하면 공간군들(P1, P2, $\bar{P}1$)에서, 특히 단사정계 공간군(P2₁)에서 결정화된다.

[0044] 본 발명의 추가 실시형태의 대상은 이미 앞에서 설명한 하기 일반식들의 발광 재료들이다.



또는

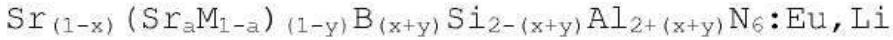
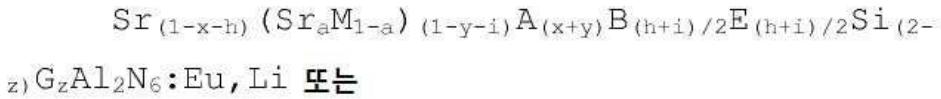


[0046] 상기 식에서, D는 그룹 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리 금속들, 다시 말해 Li, Na, K, Rb, Cs, 바람직하게는 Li 및 Yb로부터 선택된 하나, 2개 또는 다수의 원소를 나타낸다. D는 바람직하게는 Eu, Ce, Li, Mn 및 이들의 조합물들로부터 선택된다. 바람직하게는 활성제 D는 Eu, Ce, Mn 중 적어도 하나의 원소로부터 선택되며, 특히 Eu, Ce 또는 Mn이거나, 또는 Eu, Ce, Li로 이루어진 혼합물이다. 상기 활성제들의 사용에 의해, CIE 색 공간 내에서 발광 재료의 색도 좌표, 발광 재료의 주파장(λ dom), 발광 효율(Vs), FWHM 및 450-470nm에서의 확산 반사(리미션)가 특히 적합하게 설정될 수 있다.

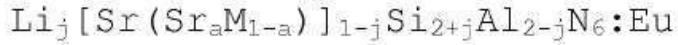
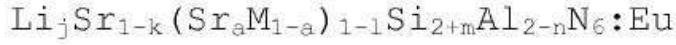
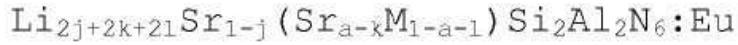
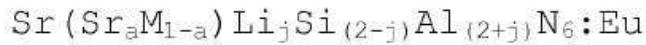
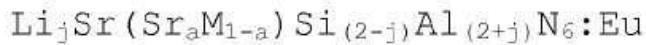
[0047] 또한, 특히 알칼리 금속들, 다시 말해 Li, Na, K, Rb, Cs, 바람직하게는 Li를 이용하여 본 발명에 따른, Eu로 도핑된 발광 재료들의 코도핑이 가능하다. 알칼리 금속들을 이용한 코도핑은 특히 스펙트럼 반치전폭(FWHM)을 감소시킬 수 있을 뿐 아니라, 열 소음과 관련한 개선된 거동 및 발광 효율의 개선도 야기할 수 있다.

[0048] 본 발명의 추가 실시형태에 따라서, 활성제 D는 Eu와, 하나 또는 복수의 알칼리 금속, 바람직하게는 Li로 이루어진 조합물이다. 이는 방출되는 방사선의 FWHM을 추가로 감소시키고 열 소음 거동 및 양자 효율을 개선할 수 있다.

[0049] Eu와 Li로 이루어진 조합물을 포함한 상기 발광 재료의 일반식은 하기와 같이 표시될 수 있다:



[0051] 이 경우, 리튬 금속 이온들은 매트릭스 격자 내의 위치들을 점유할 수 있고, 및/또는 격자 간 틈새들 상에 존재할 수 있다. 전하 캐리어 보상은, Si : Al의 비율이 매칭되고 및/또는 그 결과 부분적으로 N이 0, 및/또는 F와 같은 할로겐으로 치환됨으로써 이루어질 수 있다. 또한, 양이온 격자 위치들의 내부에 통계 분포된 공공들도 가능하다. 이런 이유에서, 하기 일반식들도 활성제들로서 Eu 및 Li를 포함한 본 발명에 따른 발광 재료들을 표시하기에 적합하며, 명확성을 위해 추가 원소들 A, B, E 및 G가 나타나지 않지만, 원칙상 상기 추가 원소들이 존재할 수 있다:



[0052] 이 경우, 파라미터 j 에 대해, $0 \leq j \leq 0.2$, 바람직하게는 $0 \leq j \leq 0.15$, 더 바람직하게는 $0 \leq j \leq 0.05$ 가 적용된다.

[0053] 추가 실시형태에 따라서, 발광 재료는 일반식 $\text{Sr}(\text{Sr}_a \text{M}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : D$ 을 갖는다. 상기 식에서, M 은 Ca 및/또는 Ba이다. 또한, M 은 그룹 Ca, Ba, Zn, MG 및/또는 Li로부터 단독으로 또는 조합되어 선택될 수 있다. 이런 경우들 및 앞에서 설명한 일반식들에서, a 의 값은 0.6 내지 1.0일 수 있고, 바람직하게는 0.8 내지 1.0일 수 있다(경계값들 제외). 특히 a 는 0.7 내지 0.99에서, 더 바람직하게는 0.85 내지 0.99에서 선택된다(경계값들 포함).

[0054] 활성제 D 는, 본 발명의 추가 실시형태에 따라서, 0.1% 내지 20 몰%, 또는 0.1% 내지 10%, 또는 1 몰% 내지 10 몰%, 또는 0.5% 내지 5%, 2 내지 5 몰%, 또는 0.8% 내지 3%의 몰%-양으로 존재할 수 있다. 여기서, 그리고 여기에서, 활성제, 특히 Eu에 대한 %-표시들은 각각의 발광 재료 내 알칼리토금속들의 몰 비율과 관련한 몰%-표시들을 의미한다.

[0055] 활성제 D 는 바람직하게는 금속들, Eu, Ce, Mn 및 Li뿐만 아니라 이들의 조합물들로부터 선택될 수 있다. 또한, 활성제 D 는 Eu, Mn 또는 Ce일 뿐만 아니라 Eu, Ce 및 Li의 조합물들일 수도 있다.

[0056] 유로퓸(europium) 도편트의 농도 증가에 따라, 본 발명에 따른 발광 재료의 방출의 주파장은 오렌지색 범위로부터 적색 범위로 상대적으로 더 높은 파장 쪽으로 이동되고(도 58a 참조), 광 루미네선스(photo-luminescence)의 상대 세기는 0.1 - 약 4 몰%부터 상승한 다음, 유로퓸의 활성제 농도가 추가로 상승할 때 다시 감소한다(도 58b 참조). 광 루미네선스의 상대 세기와 관련하여, Eu의 1 내지 10 몰%, 또는 2 내지 5 몰%의 농도 범위가 바람직하다. 유로퓸의 활성제 농도의 증가에 따라 증가하고 약 4 몰%에서부터 약 20몰 퍼센트까지 다시 감소하는(도 58c 참조), 육안으로 평가되는 상대 광 루미네선스 세기도 광 루미네선스의 상대 세기와 실질적으로 유사한 거동을 나타낸다. 육안으로 평가되는 광 루미네선스 세기와 관련하여, Eu의 0.4 내지 10 몰%, 또는 유로퓸의 1 내지 5 몰%의 활성제 농도가 바람직하다.

[0057] 적어도 하나의 실시형태에 따라, 발광 재료는 적색 광 또는 오렌지색 광을 방출하도록 구성된다. 적색 광 또는 오렌지색 광은, 발광 재료가 적어도 560nm, 바람직하게는 585nm(포함) 내지 640nm, 특히 바람직하게는 590nm(포함) 내지 615nm의 주파장을 갖는 방사선을 방출하는 것을 의미한다.

[0058] 주파장은 특히 직선과 CIE 표준 색상표의 스펙트럼 색선의 교차점으로서 나타나는 파장이며, 상기 직선은, CIE 표준 색상표에서 백색점에서 시작하여, 방사선의 실제 색도 좌표를 통하여 연장된다. 일반적으로, 주파장은 최대 세기의 파장과 상이하다. 특히 적색 스펙트럼 범위에서 주파장은 최대 세기의 파장보다 더 작은 파장들에 위치한다.

[0059] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 발광 재료는 일반식 $\text{Sr}(\text{Sr}_a \text{Ca}_{1-a}) \text{Si}_2 \text{Al}_2 \text{N}_6 : D$ 를 갖는다. 상기 식에서, D 는 적어도 하나의 활성화 원소이다. 보통 D 는 원소 Eu에 의해, 및/또는 Ce에 의해서도 형성된다.

다른 또는 추가 활성화 원소들 또는 도편트들은 그룹 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로부터 각각 단독으로 또는 조합되어 선택될 수 있다. 발광 재료는 예컨대 불순물들의 형태로 추가 원소들을 함유할 수 있으며, 상기 불순물들은 합할 경우 바람직하게는 기껏해야 최대 0.1 천분율 또는 100 ppm 또는 10 ppm(백만분율)의 발광 재료의 중량부를 갖는다.

[0061] 적어도 하나의 실시형태에서, 발광 재료는 적색 광을 방출하도록, 그리고 바람직하게는 청색 광에 의한 여기를 위해 구성된다. 자외선 스펙트럼 범위 내지 청-녹색 스펙트럼 범위에서 여기 가능하며 적색 광을 방출하는 발광 재료들은 백색 발광 다이오드들의 제조를 위해 매우 중요하다. 특히 낮은 색 온도를 갖는 발광 다이오드들, 소위 따뜻한 백색 방출 발광 다이오드들의 경우, 및/또는 높은 연색 지수를 갖는 발광 다이오드들의 경우, 이런 발광 재료들이 필요하다. 예컨대 디스플레이-백 라이팅, 소위 컬러-온-디멘드(Color-On-Demand) 적용들을 위한 또는 오렌지색 및 적색 완전 변환 발광다이오드들을 위한 복수의 다른 적용에서도 이런 발광 재료들이 필요하다. 유기 발광다이오드(약어: OLED)와 조합해서 사용하는 것도 가능하다. 여기에 설명된 발광 재료는 이런 적용들을 위해 사용될 수 있으며, 소위 LARP 방법과 같은 레이저 적용을 위해서도 사용될 수 있다.

[0062] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 발광 재료는 분말 디프락토그램에서 단색 Cu-K_{α1} 방사선의 조사 시에 발광 재료의 조성에 따라서 36.7° 내지 37.0°의 각도(2θ)에서 반사를 나타낸다. 상기 반사의 정확한 위치는 발광 재료의 일반식에 따라서 결정된다. 특히 주 반사(main reflex)와 관련한 상기 반사의 세기는 바람직하게는 적어도 0.3% 또는 0.5%이고, 및/또는 최대 10% 또는 8% 또는 5% 또는 4%이다.

[0063] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 발광 재료의 주파장은 적어도 596 nm 또는 598 nm이다. 대안으로서 또는 추가로, 주파장은 최대 610 nm, 606 nm 또는 604 nm이다. 최대 세기의 파장은 예컨대 적어도 605 nm 또는 610 nm 및/또는 최대 630 nm 또는 625 nm이다.

[0064] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 발광 재료는 적어도 70 nm 또는 75 nm 또는 78 nm의 스펙트럼 반치전폭(약어: FWHM, Full-width at half maximum)을 갖는다. 상기 스펙트럼 폭은 바람직하게는 최대 90 nm 또는 87 nm 또는 84 nm 또는 82 nm이다.

[0065] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 발광 재료는 청색 스펙트럼 범위에서 최대 흡수, 특히 상대 최대 흡수를 갖는다. 청색 스펙트럼 범위는 특히 적어도 400 nm 및/또는 최대 480 nm의 파장을 나타낸다. 예컨대 최대 흡수는 적어도 410 nm 또는 420 nm 및/또는 최대 450nm 또는 440nm에서 나타난다.

[0066] 발광 재료의 스펙트럼 특성에 대해 앞서 언급한 값들은 특히 실온에서, 즉 약 300 K에서 적용된다.

[0067] 또한, 상기 발광 재료의 제조 방법이 제공된다. 따라서, 발광 재료의 특징들은 상기 제조 방법에 대해서도 공개되며, 반대로도 마찬가지이다.

[0068] 적어도 하나의 실시형태에서, 상기 제조 방법은 바람직하게는 제시된 순서로 적어도 하기 단계들을 포함한다:

[0069] A) Sr, Al, Si 및 Eu를 위해, 그리고 선택적으로 Ca를 위해 고체로서 존재하는 추출물들을 제공하는 단계,

[0070] B) 추출물들을 혼합하는 단계,

[0071] C) 불활성 가스 분위기, 특히 질소 분위기 하에서, 또는 성형 가스 분위기 하에서 추출물들을 적어도 1,500°C로 가열하여 어닐링 케익을 성형하는 단계, 및

[0072] D) 어닐링 케익을 분쇄하여 발광 재료를 형성하는 단계.

[0073] 제조 방법의 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 적어도 단계 C) 또는 모든 단계가 대략 대기압에서 수행된다. 특히, 상기 제조 방법은 고압 조건 하에서 수행되지 않는다. 바람직하게는 대기압 및/또는 총 압력은 0.9 bar (포함) 내지 1.5 bar 또는 0.95 bar 내지 1.05 bar이다.

[0074] 스트론튬, 알루미늄 및/또는 칼슘의 추출물 및 소스로서, 각각의 순수한 금속들, 또는 상용하는 금속들을 함유하는 금속 합금이 사용될 수 있다. 추출물들로서는 상기 금속들의 규화물, 수소화물, 질화물, 산화질화물, 할로겐화물 및/또는 산화물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 화합물들의 혼합물들이 사용될 수 있다.

[0075] 발광 재료의 제조를 위한 규소의 추출물 또는 소스로서, 규소-금속 화합물, 규소 질화물, 알칼리토 규화물, 실리콘 디이미드 또는 이 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 규소 질화물 및/또는 규소 금속들이 사용된다.

[0076] Eu의 추출물 또는 소스로서는 금속 유로퓸, 유로퓸 합금, 유로퓸 산화물, 유로퓸 질화물, 유로퓸 수소화물 또는

유로퓸 할로겐화물이 사용될 수 있다. 상기 화합물들의 혼합물들도 사용될 수 있다. 바람직하게는 유로퓸 산화물이 유로퓸의 추출물로서 사용된다.

[0077] 추가이 4가 원소들 G, 예컨대 C, 3가 원소들 B, 예컨대 La, 1가 원소들 E, 예컨대 Li, 그리고 D 및 M과 다른 2가 원소들 A, 예컨대 Cu 또는 Zn의 추출물들로서는 예컨대 상응하는 원소들, 이 원소들의 규화물, 수소화물, 질화물, 산화질화물, 탄산염, 수산화물, 할로겐화물 및/또는 산화물, 그리고 예컨대 하이드레이트처럼 상기 물질들로부터 유도되는 화합물들이 사용될 수 있다. 예컨대 Mn_2O_3 , CuO , Zn_3N_2 , La_2O_3 , $Li_2B_4O_7$ 및 흑연이 사용될 수 있다.

[0078] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 용융제 및/또는 용제가 결정화도의 계선을 위해 및/또는 결정 성장의 지원을 위해 사용된다. 이를 위해, 바람직하게는 사용된 알칼리토금속의 염화물, 불화물, 할로겐화물 및/또는 봉소 함유 화합물이 사용된다. 2개 또는 복수의 용융제 또는 용제로 이루어진 조합물들도 사용될 수 있다. 특히 용융제로서 및/또는 용제로서, 예컨대 LiF , $LiCl$, NaF , $NaCl$, $SrCl_2$, SrF_2 , $CaCl_2$, CaF_2 , $BaCl_2$, BaF_2 , NH_4Cl , NH_4F , KF , KCl , MgF_2 , $MgCl_2$, AlF_3 , H_3BO_3 , B_2O_3 , $Li_2B_4O_7$, $NaBO_2$, $Na_2B_4O_7$, $LiBF_4$ 의 물질들 중 적어도 하나의 물질이 사용된다. NH_4HF_2 , $NaBF_4$, KBF_4 , EuF_3 , 그리고 예컨대 하이드레이트처럼 상기 물질들로부터 유도된 화합물들도 적합하다.

[0079] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 특히 Sr, Ca, Al 및/또는 Si 및 Eu를 위한, 그리고 경우에 따라서는 추가의 4가 원소들 G, 예컨대 C, 3가 원소들 B, 예컨대 La, 1가 원소들 E, 예컨대 Li, 그리고 D 및 M과 다른 2가 원소들 A, 예컨대 Cu 또는 Zn을 위한 출발 물질들은 발광 재료의 일반식에 따라서 청량된다. 또한, 합성 동안 경우에 따라서 발생하는 증발 손실들을 보상하기 위해, 알칼리토 성분들 Sr, Ca가 초과량으로도 청량될 수 있다. 또한, 알칼리토 성분으로서 Ba의 적용도 가능하다.

[0080] 적어도 하나의 실시 형태에 따라서, 단계 D)에 후속하여 단계 E)가 수행된다. 단계 E)에서는 텁퍼링(tempering)이라고도 할 수 있는 발광 재료의 추가 어닐링(annealing)이 수행된다. 어닐링은 특히 적어도 1500°C의 온도에서, 그리고 바람직하게는 질소 분위기 또는 성형 가스 분위기 하에서 수행된다. 성형 가스는 N_2 와 H_2 로 이루어진 혼합물을 말한다. 단계 C) 및/또는 E)에서 적어도 1500°C의 온도는 바람직하게는 적어도 4시간 또는 6시간 동안 인가된다. 예컨대 단계 C) 및 E)에서는 각각 1650°C ± 50°C의 온도가 인가된다.

[0081] 상기 발광 재료의 본 발명에 따른 제조 방법의 대안적 실시형태에 따라서, 단계 E) 대신, 단계 C) 및 D)가 반복될 수 있다.

[0082] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 추출물들의 혼합은 볼 분쇄기에서, 또는 텁플링 혼합기(tumbling mixer)에서 수행된다. 혼합 공정의 경우, 많은 에너지가 혼합 재료 내로 유입됨으로써 추출물들의 분쇄가 이루어지도록 조건들을 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 그에 따라 혼합물의 증가하는 균일성 및 반응성은 결과적으로 형성되는 발광 재료의 특성들에 긍정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0083] 겉보기 밀도의 의도된 변화에 의해, 또는 추출물 혼합물의 응집의 변형에 의해, 2차 상의 생성이 감소될 수 있다. 또한, 입자 크기 분포, 입자 형태학 및/또는 발광 재료의 수율이 영향을 받을 수 있다. 이를 위해 특히 적합한 기술들은, 적합한 첨가제를 사용해서, 체 거름 및 과립화이다.

[0084] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 텁퍼링은 특히 텅스텐, 몰리브덴 또는 봉소 질화물로 이루어진 도가니 내에서 수행된다. 텁퍼링은 바람직하게는 기밀한 퍼니스 내에서 질소 분위기에서 또는 질소/수소 분위기에서 수행된다. 상기 분위기는 유동적이거나 고정적일 수 있다. 또한, 탄소가 미세 분포된 형태로 퍼니스 챔버(furnace chamber) 내에 존재할 수 있다. 또한, 결정화도 또는 입자 크기 분포를 개선하거나 또는 의도대로 조절하기 위해, 발광 재료의 여러 번의 텁퍼링도 가능하다. 추가 장점들은 발광 재료의 개선된 광학 특성을 수반하는 상대적으로 더 낮은 결합 밀도 및/또는 발광 재료의 더 높은 안정성일 수 있다. 텁퍼링들 사이에서 발광 재료는 다양한 방식들로 처리될 수 있거나, 또는 발광 재료에 용융제와 같은 물질들이 첨가될 수 있다.

[0085] 발광 재료의 분쇄를 위해, 예컨대 모르타르 분쇄기(mortar grinder), 유동층 분쇄기(fluid-bed mill) 또는 볼 분쇄기가 사용될 수 있다. 분쇄시 바람직하게는 생성되는 스플리터 입자의 비율을 최대한 적게 유지해야 하는데, 그 이유는 상기 스플리터 입자가 발광 재료의 광학 특성들을 열화시킬 수 있기 때문이다.

[0086] 발광 재료는 추가로 세척될 수 있다. 이를 위해, 발광 재료는 물속에서, 또는 염산, 질산, 불산, 황산, 유기산 또는 이들의 혼합물과 같은 수성 산(aqueous acid)속에서 세척될 수 있다. 대안으로서 또는 추가로, 발광 재료

는 수산화나트륨 용액, 수산화칼륨 용액, 수성 암모니아 용액 또는 이들의 혼합물들과 같은 알칼리 용액 속에서 세척될 수 있다. 대안으로서 또는 추가로, 아세톤, 프로판을 및/또는 페놀과 같은 유기 용매들 속에서의 세척도 가능하다. 세척은 바람직하게는 분쇄 후에 수행된다.

[0087] 적어도 하나의 실시형태에 따라서, 예컨대 템퍼링, 추가 어닐링, 분쇄, 체 거름 및/또는 세척에 의해, 2차 상, 유리 상 또는 또 다른 불순물의 제거와 그에 따른 발광 재료의 광학 특성들의 개선이 수행된다. 또한, 상기 처리에 의해 의도대로 작은 발광 재료 입자들을 분리하거나 분해할 수 있으면서 적용을 위한 입자 크기 분포를 조절할 수도 있다. 또한, 상기 처리에 의해, 예컨대 입자 표면으로부터 특정한 성분들의 제거처럼, 발광 재료 입자의 표면이 의도대로 변경될 수 있다. 상기 처리는, 이후에 수행되는 처리와 결부되어서도, 발광 재료의 개선된 안정성을 달성할 수 있다. 특히 공지된 바와 같이 보호층의 제공이 가능하다.

[0088] 또한, 상기 발광 재료의 용도가 제공된다. 따라서, 용도에 대한 특징들은 제조 방법 및 발광 재료에 대해서도 공개되며, 반대로도 마찬가지이다.

[0089] 적어도 하나의 실시형태에서, 방사선 소스로서의 발광다이오드 내의 발광 재료는 조명 장치 내의 제 1 발광 재료로서 사용된다. 발광다이오드는 작동 중에 청색 및/또는 UV 스펙트럼 범위에서 방출하는 적어도 하나의 반도체 칩을 포함한다. 발광 재료는 빔 경로를 따라서 반도체 칩의 후방에 배치된다.

[0090] 반도체 칩에 의해 생성되는 청색 광 및/또는 UV 광은 부분적으로 또는 완전하게 발광 재료에 의해 흡수되고 더 큰 파장을 갖는 방사선으로 변환되며, 특히 적색 광(예: D = Eu) 또는 오렌지색 광(예: D = Ce)으로 변환된다. 제 1 발광 재료와 상이한 방출을 나타내고 특히 녹색 광 및/또는 황색 광의 생성을 위해 적합한 적어도 하나의 추가의 제 2 발광 재료가 제공될 수 있으며, 특히 제 1 발광 재료와 동일한 구조를 갖는 발광 재료들도 제공될 수 있다. 또한, 발광다이오드에 의해, 바람직하게는 반도체 칩의 청색 광과 발광 재료의 변환된 방사선뿐만 아니라, 추가 발광 재료의 녹색 광 및/또는 황색 광을 포함하는 혼합 방사선이 방출된다. 1차 방사선으로서, 청색 광 대신, UV 방사선도 사용될 수 있다.

[0091] 제 1 발광 재료 및 경우에 따른 제 2 발광 재료 외에, 추가의 비발광성 입자들, 예컨대 산란 입자들 및 확산체들도 방사선 소스의 빔 경로 내에 제공될 수 있다.

[0092] 하기에서, 화학식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$ 를 갖는 본 발명에 따른 신규 발광 재료의 조성이 설명된다. 이는, 초기 중량 조성(initial weight composition)에 따른 시료들의 공정 조성(nominal composition)에 상응한다. 그러나 실제로 존재하는 Si : Al의 비율은 2 : 2와 다를 수 있으며, 이는 파라미터 d에 의해 표현될 수 있다. d의 가능한 값은 예컨대 경계값들을 포함한 0 내지 0.1이다. Si와 Al의 X선 사진상 구별은 불가능하다. 완성된 발광 재료는 예컨대 불순물을 또는 용제를 통해 초기 혼합물 내로, 또는 합성 동안 혼입되는 다른 추가 원소들, 특히 봉소 및/또는 탄소 및/또는 산소 및/또는 예컨대 불소 또는 염소와 같은 할로겐을 (그러나 이들뿐만 아니라 다른 원소들도) 함유할 수도 있다. 개별 성분들의 경우에 따른 증발에 의해, 개별 위치들의 통계적 부족 점유도 발생할 수 있다. 이런 효과도 X선 사진 분석으로 검출될 수 없거나, 또는 매우 어렵게만 검출될 수 있다. 그러므로 모든 실시예에서

[0093] $Sr_{1-e}(Sr_aCa_{1-a})_{1-g}(Si, C)_{2+d}(Al, B)_{2-d}(N, O, F, Cl, C)_{6:Eu}$ 유형의 화학식이 실제로 존재하는 발광 재료의 가능한 표현이다. 그러나 명확성을 위해, 하기에서는 모든 실시예에서 간소화하여

[0094] "Sr(Sr_aCa_{1-a})Si₂Al₂N₆:Eu" 가 다루어지며, 각각의 제시된 화학식은 초기 중량 조성에 상응한다.

[0095] 하기에서 여기에 설명된 발광 재료가 도면들을 참고로 실시예들에 따라서 더 상세하게 설명된다. 이 경우, 동일한 도면부호들은 개별 도면들에서 동일한 요소들을 지시한다. 그러나 도면은 일정한 축척 비율로 도시되어 있지 않으며, 오히려 개별 요소들은 더 나은 이해를 위해 과도한 크기로 도시되어 있을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0096] 도 1은 x와 FWHM 간의 비율을 나타낸 그래프이다.

도 2 내지 도 34는 청색 광으로 여기할 때 여기에 설명된 발광 재료들 또는 발광 재료 혼합물들의 특성들, 및 종래 기술과 비교한 여기에 설명된 발광 재료들 또는 발광 재료 혼합물들의 X선 구조 분석의 데이터를 나타낸 개략도이다.

도 35a 내지 도 36b는 여기에 설명된 발광 재료들의 방출 스펙트럼 및 리미션 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 37은 백색 광을 위한 광원(LED)으로서 사용되는 반도체 부품을 도시한 도면이다.

도 38은 본 발명에 따른 발광 재료들을 포함하는 조명 유닛을 도시한 도면이다.

도 39a 및 도 39b는 종래의 및 본 발명에 따른 발광 재료들의 제조를 위한 다양한 추출물들에 대한 초기 중량 (m)을 g 단위로 나타낸 표이다.

도 40a 내지 도 44b 및 도 45a 내지 도 45d는 본 발명의 비교예들 및 실시예들에 따른 다양한 LED들의 발광 재료들의 광선속 및 방사속뿐만 아니라 그 조성을 나타낸 표, 그리고 1차 방사선을 적색 2차 방사선으로 완전 변환하기 위한 상기 발광 재료들의 상응하는 방출 스펙트럼 및 스펙트럼들로부터 유도되는 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 46a 내지 도 46e 및 도 47a 내지 도 47i는 도로 조명 적용을 위해 적합한 본 발명에 따른 조명 장치들의 다양한 실시예들 및 그 광학 특성들을 나타낸 그래프 및 표이다.

도 48a 내지 도 48j는 백 라이팅 적용을 위한 본 발명에 따른 조명 장치들의 실시예들 및 그 광학 특성들을 나타낸 그래프 및 표이다.

도 49a 내지 도 49g 및 도 50a 내지 도 50e는 섬광등 적용을 위한 조명 장치들의 다양한 비교예들 및 실시예들에 대한 실험 데이터를 나타낸 그래프 및 표이다.

도 51a 내지 도 51h 및 도 52a 내지 도 52h 및 도 53a 내지 도 53d는 높은 CRI를 갖는 따뜻한 백색 일반 조명 적용을 위한 다양한 비교예들 및 실시예들에 따른 조명 장치들의 실험 데이터를 나타낸 그래프 및 표이다.

도 54 내지 도 57은 본 발명의 비교예들 및 실시예들에 따른 LARP 적용에서 다양한 LED들을 위한 발광 재료들의 광 수율 및 조성, 그리고 상기 발광 재료들의 상응하는 방출 스펙트럼을 나타낸 그래프 및 표이다.

도 58a 내지 도 58c는 주파장에 대한 상이한 Eu 도편트 농도의 작용, 광 루미네선스의 상대 세기, 그리고 육안으로 평가되는 상대 광 루미네선스 세기를 나타낸 그래프이다.

도 59a 내지 도 59g는 Cu, Zn, La 및 Li로 코도핑된 본 발명에 따른 발광 재료들의 조성뿐만 아니라 상기 발광 재료들의 스펙트럼 및 X선 디프락토그램을 나타낸 그래프이다.

도 60a 및 도 60b는 탄소로 코도핑된 본 발명에 따른 발광 재료들의 공칭 조성 및 스펙트럼을 나타낸 표 및 그 그래프이다.

도 61a 내지 도 61d는 다양한 활성제들, 특히 유로퓸, 세륨, 리튬 및 망간으로 도핑된 본 발명에 따른 발광 재료들의 공칭 조성 및 스펙트럼을 나타낸 표 및 그래프이다.

도 62a 내지 도 62e는 유로퓸 외에 리튬으로도 코도핑된 본 발명에 따른 발광 재료들의 다양한 특성들 및 그 X선 디프락토그램을 나타낸 그래프 및 표이다.

도 63 내지 도 73은 본 발명에 따른 발광 재료들을 포함하는 조명 장치들(30)의 다양한 실시예들을 도시한 획면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097]

여기에 설명된 발광 재료의 일 실시예는 하기와 같이 제조된다:

[0098]

일반식 $Sr_aCa_{1-a}Si_2Al_2N_6:Eu$ 의 발광 재료의 합성을 위한 추출물들로서 구성 원소들의 이원 질화물들, 즉 Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , AlN 및 Si_3N_4 가 사용된다. 상기 질화물들이 강한 산화 민감성 및 가수분해 민감성 물질들이기 때문에, $O_2 < 1 \text{ ppm}$ 및 $H_2O < 1 \text{ ppm}$ 을 포함하는 N_2 분위기 하에서, 소위 글러브 박스 내에서 처리된다. 추가로 Eu^{2+} 로 도핑을 위해 Eu_2O_3 이 사용된다. 칭량은, 간단한 표시로, $Sr : Ca : Si : A : Eu = (1+a) : (1-a) : 2 : 2 : y$ 의 원자 비율이 존재하도록 수행되며, y 는 도핑 비율에 상응하며, 다시 말하면 Eu 로 치환되는 2가 격자 위치들의 비율에 상응한다. 추가로 다양한 응제들이 첨가된다(상기 설명 참조). 추출물 혼합물은 전술한 원자 비율들을 유지하면서 예컨대 50 - 100g의 총 초기 중량으로 스케일링된다. 다른 총 초기 중량들을 사용하는 것도 가능하다.

- [0099] 추출물 혼합물은 예컨대 ZrO_2 볼들과 함께 PET 혼합 탱크 내에 제공되고 6 시간 동안 글러브 박스 내의 롤러 벤치(roller bench) 상에서 혼합된다. 그런 다음 볼들은 혼합물로부터 제거되고 분말은 폐쇄된 폴리브렌 도가니 내로 전달된다. 상기 도가니는, 텅스텐 오버-도가니(tungsten over-crucible), 즉 텅스텐으로 이루어진 개방된 반원형 튜브 내에 배치되어 튜브 퍼니스(tube furnace) 내로 전달된다. 튜브 퍼니스는 작동 시간 동안 92.5% N_2 및 7.5% H_2 를 포함한 3 l/min의 성형 가스로 관류된다. 튜브 퍼니스 내에서 혼합물은 250K/h의 속도로 1650°C로 가열되고, 이 온도에서 4h 동안 유지되며, 그런 다음 250K/h로 50°C로 냉각된다. 형성된 어닐링 케익은 퍼니스의 냉각 후에 꺼내져서 모르타르 분쇄기에 의해 분쇄되며, 31 μm 의 메시 크기(mesh size)를 갖는 체에 의해 걸러진다. 체 분획 < 31 μm 가 사용된 발광 재료이다.
- [0100] 체 거름에 후속하여 선택적으로 추가 어닐링, 템퍼링 및/또는 세척 및/또는 코팅 공정이 수행될 수 있다.
- [0101] 460 nm에서 청색 광으로 여기할 때, 그리고 청색 광을 완전히 흡수할 때, 각각의 발광 재료의 예시적인 초기 중량(m)(단위: g)뿐만 아니라, CIE 표준 색상표에서 상기 각각의 발광 재료의 방출 스펙트럼의 [컬러 로커스(color locus) 또는 "색도 좌표(chromaticity coordinate)"라고도 하는] 색도 좌표들(CIE x, CIE y)은 도 39a 및 도 39b에 표로 도시되어 있다. 이 경우, $x \leq 0.8$ 인 초기 중량은 종래의 발광 재료들을 나타내는 한편, ($a > 0.6$ 에 상응하는) $x > 0.8$ 인 초기 중량은 본 발명에 따른 발광 재료들을 나타낸다.
- [0102] 도 1에는, x와 FWHM 사이의 비율이 도시되어 있다.
- [0103] 도 1에는, 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (어두운 심볼)로 이루어진 공지된 발광 재료들과 비교하여 본 발명에 따른 신규 발광 재료
- [0104] $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (빈 심볼)의 실시예들에 대해, Sr 비율에 대한 방출의 스펙트럼 반치전폭 FWHM의 의존성이 도시되어 있다. Sr 비율은
- [0105] $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 경우 파라미터 a에 상응하거나, 또는
- [0106] $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 의 경우 파라미터 x에 상응하며, $a = 2x - 1$ 이다. 파라미터 a는 도면에 알파로 표시되어 있다. 종래 기술에 따른 발광 재료의 경우, 일반적으로 x(파선)의 증가에 따라 FWHM의 매우 적은 변화가 관찰된다. 이와 반대로, 본 발명에 따른 신규 발광 재료는, 공지된 발광 재료의 경우 $x > 0.8$ 에 상응할 수도 있는 $a > 0.6$ 의 Sr 비율에서, a의 증가에 따라 반치전폭(FWHM)의 매우 강한 변화를 나타낸다. 또한, 신규 발광 재료의 반치전폭은 종래 기술에 따른 발광 재료의 경우에서보다 현저히 더 낮다. 그러므로 파라미터 a는 0.6 내지 1.0, 또는 0.8 내지 1.0에서 적합하게 선택될 수 있으며, 경계값들은 바람직하게는 제외된다. 매우 적합한 특성들은, 경계값들이 포함되는 조건에서, 특히 0.64 내지 0.96 또는 0.82 내지 0.98인 a의 값을 갖는 발광 재료들에서 나타난다. 특히 바람직한 범위는, 경계값들이 포함되는 조건에서, 0.68 내지 0.92 또는 0.84 내지 0.96인 a에 대한 범위이다. Sr, Ca와는 다른 구성 성분이 사용되는 경우, a에 대한 값은 훨씬 더 낮을 수도 있다.
- [0107] 도 2에는 다양한 발광 재료들의 l_{dom} (주파장)과 FWHM 간의 비율이 도시되어 있다. 여기서는, 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (어두운 심볼)로 이루어진 공지된 발광 재료들과 비교하여 본 발명에 따른 신규 발광 재료
- [0108] $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (빈 심볼)의 실시예들에 대해, Sr 비율에 대한 방출의 스펙트럼 반치전폭(FWHM)의 의존성이 도시되어 있다. Sr 비율은
- [0109] $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 경우 파라미터 a에 상응하거나, 또는
- [0110] $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 의 경우 파라미터 x에 상응하며, $a = 2x - 1$ 이다. 추가로, 발광 재료에 의해 방출된 스펙트럼의 주파장(l_{dom}) 및 Eu 비율이 제시되어 있다.
- [0111] 놀랍게도, $a = 0.8$ (이는 $x = 0.9$ 에 상응할 수 있음)인 본 발명에 따른 발광 재료($\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$)는 유사한 주파장(l_{dom})에서 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 유형의 종래의 발광 재료들과 비교하여 훨씬 더 작은 반치전폭(FWHM)을 나타낸다. 훨씬 더 작은 반치전폭(FWHM)은 시

료의 사용된 Eu 비율과 거의 무관하다.

[0112] 도 3에는, 스펙트럼 데이터의 비교가 제시되어 있다. 신규 유형의 발광 재료들은, 종래 공지된 발광 재료에 비해, 방출의 작은 반차전폭(FWHM)(종래 기술에서 86 nm 내지 88 nm과 비교하여 79 nm 내지 81 nm의 범위에 위치함), 그리고 내부 양자 효율(QI) 및 외부 양자 효율(QE)이 동시에 높은 경우(종래 기술에서의 100 nm 내지 110%에 비해 약 113%) 매우 높은 발광 효율(LER)(종래 기술에서 100 nm 내지 101%에 비해 110 nm 내지 111%)을 특징으로 한다(도 3의 표 참조). 또한, 상대 휘도(B)도 제시되어 있다(종래 기술에서 약 100 nm 내지 111%에 비해 약 125 nm 내지 126%). 외부 양자 효율(QE)의 계산을 위해, 450 nm 내지 470 nm 범위의 리미션의 평균값이 사용되었으며, 측정은 460 nm의 여기 과정에서 압축된 분말 정제들(powder tablet)에서 수행하였다. 또한, 색도 좌표의 성분들(x 및 y)도 제시되어 있다.

[0113] 도 4에서는, 다양한 시스템들의 LED 효율이 비교된다. 여기서는, 다양한 따뜻한 백색 광 방출 발광다이오드들(약어: LED)의 상대 변환 효율들이 도시되어 있다. 녹색 광 및 적색 광을 방출하는 2개의 발광 재료로 이루어진 혼합물이 각각 사용되었으며, 녹색 광 방출 발광 재료(G)는 변함이 없도록 하고(세륨으로 도핑되는 상기 유형의 발광 재료들, 특히 가넷이 공지되었음), 적색 방출 발광 재료(R)는 변하도록 하였다. 가로 좌표축 상에는, 4가지 발광 재료에 대해, 적색 방출 발광 재료(R)의 유형이 제시되어 있다. 세로 좌표축은 상대 효율(E)을 제시하고 있다. 발광 재료들의 여기는 446 nm의 주파장을 갖는 청색 방출 반도체 칩으로 수행하였다.

[0114] 모든 발광 재료 혼합물은, CIE 표준 색상표에서 약 2700 K의 상관된 색 온도(CCT)를 갖는 플랑크(Planck)에 근접한 색도 좌표에 도달하도록 설정되었다. 모든 측정된 LED의 연색 지수(CRI)는 80 ± 1이다. 사용되는 모든 적색 발광 재료(R)는 약 600.5 nm ± 1 nm의 유사한 주파장을 나타낸다.

[0115] 도 4에 도시된 것처럼 발광 재료 혼합물들에 대한 추가 정보들은 도 5의 표에서 알 수 있다. 추가로, 상대 효율(E)(rel. Eff.), 발광 재료 농도(c)(인 농도), 그리고 녹색 발광 재료(G)와 적색 발광 재료(R)의 양 비율(V)(녹색/적색 비율)이 제시되어 있다.

[0116] 도 6에는, 따뜻한 백색 광을 생성하는 다양한 LED들의 변환 효율 및 연색 지수의 비교가 도시되어 있다. 각각 2개의 발광 재료로 이루어진 혼합물이 사용되었으며, 도 5의 표와 유사하게, 녹색 발광 재료(G)는 일정하게 유지하고 적색 발광 재료(R)는 변하도록 하였다. 모든 발광 재료 혼합물은, 약 2700 K의 상관된 색 온도(CCT)를 갖는 플랑크에 근접한 색도 좌표에 도달하도록 설정되었다. (우측에 도시된) 알칼리토 위치에 총 90%의 Sr를 함유한 신규 유형의 발광 재료를 포함하여 따뜻한 백색 광을 생성하는 LED의 상대 변환 효율로서, 그 상대 크기가 도 6의 막대들로 도시되어 있는 상기 상대 변환 효율(E)(좌측 세로 좌표)은, 알칼리토 위치에 단지 80% Sr(유형: 1113-Calsin) 또는 훨씬 더 적은 Sr 비율(유형: 258-나트리오 실리케이트)을 함유하는 종래 공지된 적색 발광 재료를 포함하는 LED들보다, 훨씬 더 높은 효율(258 질화물에 비해 약 6%) 및 이와 동시에 개선된 연색 지수(CRI)(우측 세로 좌표, 연색 지수는 검정색 마름모로 표시)를 나타낸다.

[0117] 도 6에서 LED 측정들에 대한 추가 데이터는, 도 5의 표와 유사한 도 7의 표에서 알 수 있다. (녹색 가넷 발광 재료와 함께) 알칼리토 위치에 총 90% Sr 비율을 함유하는 신규 유형의 적색 발광 재료를 포함하여 약 2700 K의 상관된 색 온도(CCT)에서 따뜻한 백색 광을 생성하는 LED의 효율(E)(rel. Eff.)은 여기서도 훨씬 더 높고, 또한 증가된 연색 지수(CRI)가 달성될 수 있다.

[0118] 신규 유형의 재료 시스템으로 이루어진 적색 발광 재료들은, 공기 중 습도에 대한 발광 재료의 노화 안정성을 평가하기 위해, 가수분해 테스트되었다(도 8 참조). 특히, 공기 중 습도에 대한 발광 재료의 노화 안정성을 평가하기 위해, 재료 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 으로 이루어진 적색 발광 재료들과 본 발명에 따른 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 실시예를 가수분해 테스트하였다. 이를 위해, 발광 재료 분말들을 40h 동안 130°C 및 100%의 공기 중 상대 습도에서 보관하였다. 세로 좌표로서의 청색 스펙트럼 범위(450 - 470 nm)에서 발광 재료들의 상대 흡수(A)를 상기 처리 전뿐만 아니라 그 후에도 측정하였다. 가수분해, 다시 말하면 물이 존재하는 조건에서 발광 재료의 분해에 대한 발광 재료의 안정성에 대한 척도로서는 청색 스펙트럼 범위에서 흡수 능력의 감소가 적용된다. Sr 비율의 증가에 따라, 도 8에 따라서, 공지된 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-a}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 로 이루어진 발광 재료의 경우, 가수분해 민감성(어두운 마름모)의 강한 증가가 관찰된다. 그러나 놀랍게도, $a = 0.8$ ($x = 0.9$ 로서 도면에서 90% Sr에 상응함)인 신규 발광 재료 $[\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}]$ 는 80%의 Sr 비율($x = 0.8$)을 갖는 종래 공지된

$\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 발광 재료보다 가수분해에 더 안정적이다(빈 마름모).

[0119] 도 9에는, 신규 유형의 발광 재료의 습도 안정성이 분석되어 있다.

[0120] 가수분해에 대한 본 발명에 따른 신규 발광 재료의 안정성의 개선을 위해, 발광 재료의 프로토타입들이 합성 후에 불활성 재료(SiO_2)로 코팅되었다. 처리되지 않고 차후에 코팅되는 시료들은, 공기 중 습도에 대한 발광 재료의 노화 안정성을 평가하기 위해, 가수분해 테스트되었다. 이를 위해, 발광 재료 분말은 48 ~ 56 시간 동안 130°C 및 100%의 공기 중 상대 습도에서 보관되었다. 청색 스펙트럼 범위(450 ~ 470 nm)에서 발광 재료의 양자 효율 및 흡수는 상기 처리 전뿐만 아니라 그 후에도 측정되었다. 가수분해(물이 존재하는 조건에서 발광 재료의 분해)에 대한 발광 재료의 안정성에 대한 척도로서는 열화 테스트(degradation test) 전과 후의 (450 ~ 470 nm)의 스펙트럼 범위에서 양자 효율과 흡수로부터 계산되는) 상대 변환 효율의 변화량이 적용된다. 코팅은 안정성을 분명하게 개선한다.

[0121] 도 10a와 도 10b에는, 다양한 발광 재료들의 REM 사진들이 나타나 있다.

[0122] 도면들에는, 열화 과정 전과 후 비코팅된 발광 재료의 REM 사진들이 서로 상이한 배율로 나타나 있다. 조성 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:1.2\%\text{Eu}$ 를 갖는 신규 발광 재료의 실시예들이 나타나 있다. 열화 테스트 후 시료의 REM 사진들에서는 개별 발광 재료 입자들의 균열 형성이 나타난다.

[0123] 도 11a 및 도 11b에는, 다양한 발광 재료들의 REM 사진들이 나타나 있다.

[0124] 도면들에는, 열화 과정 전과 후 코팅된 발광 재료의 REM 사진들이 서로 상이한 배율로 나타나 있다. 조성 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:1.2\%\text{Eu}$ 를 갖는 신규 발광 재료의 실시예들이 나타나 있다. 열화 테스트 후 시료의 REM 사진들에서는 발광 재료 입자들의 균열 형성이 나타나지 않는다.

[0125] 도 12에는, 2개의 적색 발광 재료의 열 소염 거동(영어: thermal quenching behavior)이 서로 비교되어 도시되어 있다. 두 발광 재료는 약 600 nm의 주파장을 갖는 유사한 방출 색상을 갖는다. 놀랍게도, $a = 0.8$ (어두운 사각형)인 본 발명에 따른 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 는, 더 높은 Eu 비율(0.8%)에도 불구하고, 공지된 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ [여기서 Eu 비율은 0.6%(빈 마름모)임]로 이루어진 기준 발광 재료와 비교하여, 온도 상승에 따라 방출 세기(I)(세로 좌표)의 더 적은 감소를 나타낸다. 도 13에는, 시스템 1113-Calsin으로 이루어진 종래 공지된 발광 재료에 대한 상대 외부 양자 효율(QE)이 도시되어 있다. 데이터는 EP 2 135 920에 나타난다. 이 유럽 공보에서는, 시스템 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ (하기에서는 Calsin이라 함)로 이루어진 상기 발광 재료들에 의해, 활성제 비율의 증가에 따라 ($> 0.8\%$ Eu) 변환 효율은 정체되는 것으로 설명된다.

[0126] 유사한 거동은 SCASN에 대해서도 공지되어 있다. 80%의 Sr 비율을 함유하는 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 시스템으로 이루어진 설명된 발광 재료는 활성제 비율에 대한 발광 신호의 상대 방출 세기의 강한 의존성을 나타낸다. 이러한 거동은 예컨대 J. Electrochemistry Society(전기화학협회 논문지)(2008년) 155(3), 31-36쪽에 실린 H. Watanabe(와타나베) 등의 논문에 기재되어 있다. 해당 거동은 도 14에 도시되어 있다. 순수 Calsin(도 13 참고)과 달리, 광 루미네선스 세기는 SCASN에 대해 약 0.8% 이상의 Eu의 값부터 강하게 나타나서 최대치의 60%에 만 도달한다.

[0127] 유사한 거동은 US 8 274 215에도 기재되어 있다.

[0128] Eu 비율이 적어도 1%($x = 0.01$)인 경우, 발광 신호가 감소하거나, 또는 거의 정체된다(Sr 비율: 80%). 도 15는 이로부터 도시되는 도면을 나타낸다(상기 미국 공보에서는 도 15B). US 8274 215의 발명자 의견에 따르면, Eu 비율의 증가에 따라 ($x = 0.01$ 의 값까지) 광 루미네선스의 세기가 증가하며, 그런 후에 상기 세기는 변함이 없거나 또는 감소한다고 한다.

[0129] 이와 달리, 도 16에는, 신규 유형의 발광 재료에 대해, 알칼리토 성분을 치환하는 활성제로서의 도편트(Eu)에 따르는 상대 방출 세기(I)가 도시되어 있다. 이 경우, Eu 비율은 % 단위로 표시되어 있다. 놀랍게도 (가로 좌표에 제시되는) 신규 유형의 발광 재료는 종래 기술과 분명히 다른 거동을 나타낸다. Eu 비율의 증가에 따라, 방출 세기(I)는 1%를 훨씬 초과하는 Eu 비율에서도 현저히 증가하며, 더욱 정확하게 말하면 거의 선형으로 증가한다. 이런 특성은, 적용에 대해 다양한 기술적 장점들을 제공한다. 이런 장점들로는 비교적 더 적은 발광 재

료 요구량, 그리고 제 1 CIE 성분으로서 여겨지는 상대적으로 큰 x 및 높은 주파장(lambdadom, ldom)을 갖는 색도 좌표를 달성할 수 있는 가능성이 있다. (파라미터 y로서 % 단위로 표시되는) 활성제 비율 Eu의 증가에 따라, 발광 신호는 거의 선형으로 더 큰 파장 쪽으로 이동된다. 그 결과, 따뜻한 백색 광 방출 LED의 연색 지수(CRI)가 상승된다(본 출원서 내의 다른 실시예들 참조).

[0130] 도 17에는, lambdadom(단위: nm)로서 표시되는 방출 파장에 대한 Eu를 이용한 도핑 비율의 영향이 도시되어 있다. 신규 유형의 발광 재료에 대한 활성제 비율 y의 증가에 따라, 발광 신호는 거의 선형으로 더 큰 파장 쪽으로 이동된다. 그 결과, 예컨대 따뜻한 백색 광 방출 LED의 연색 지수(CRI)는 상승된다(본 출원서 내의 다른 상응하는 LED 실시예들 참조).

[0131] 본 발명에 따른 신규 발광 재료의 구조를 결정하기 위해, 신규 발광 재료의 결정들이 광학 현미경 하에서 선택되었고 회절 분석을 위해 준비되었다. 측정은, 회전 애노드 및 CCD 검출기를 포함한 Bruker D8 Venture 상에서 수행되었다. 결과들의 요약(중요한 품질 팩터들 및 기초적인 미세화된 파라미터들)은 도 21의 표에 있다. 수집한 회절 패턴들은 그들의 소멸 조건들에 대해 매우 정확하게 분석되었다. 기본 패턴으로서는 AlN[섬유아연석형 구조 유형(Wurtzite structure type)]에서 파생되어 공간군 $P2_1$ 에서 표시될 수 있는 구조가 나타난다.

[0132] 데이터 세트의 분해 및 미세화(refinement)는 프로그램 패키지인 JANA2006[Petricek, V., Dusek, M. 및 Palatinus, L.(2006). Jana 2006. 결정학 컴퓨팅 시스템. 물리학 협회. 체코공화국 프라하]으로 수행되었다. 미세화는 하기의 제한들로 매우 적합하게 이루어진다: Si와 Al은 X선 사진상으로 구별할 수 없기 때문에, 모든 Si 및 Al 위치는 Si : Al = 1 : 1의 칭량된 점유 및 Si 및 Al에 대한 단일의 열 변위 팩터(thermal displacement factor)로 미세화되었다. 또한, 각각 모든 N 원자 및 각각 모든 알칼리토 원자는 열 변위 팩터와 함께 표시되었다. 모든 다른 파라미터[예: 원자층 파라미터(atomic layer parameter)]는 자유로이 미세화되었다. 이런 단결정학적 분석들의 결과들은 하기에서 더 상세하게 논의된다.

[0133] 도 18에는, 다양한 발광 질화물들과 AlN 간의 결정학적 관계가 도시되어 있다. 공지되고 발광 재료로서 사용되는 모든 범위의 질화물들은 섬유아연석형 구조를 갖는 AlN으로부터 파생된다. 이런 기본적인 구조적 관계로 인해, 상기 화합물들의 디프라토그램들(특히 X선 분말 디프라토그램들)은 첫눈에 보통은 유사하게 보인다. 그러나 차이는 분명하게 나타나는 상세사항들에서 나타난다. 구조들은, 도 18에서 예시로서 다양한 화합물들에 대한 단위 격자들(unit cell)의 파생과 관련하여 도시된 것처럼, 유의적으로 구별될 수 있다.

[0134] 도 20a 내지 도 20c에는, 신규 구조[$\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$]에 대해, (도핑은 이런 원칙적인 고려를 위해 중요하지 않음), 상기 신규 구조가 분명하게 공간군($P2_1$)에서 표시되어야 하며, 앞에서 설명한 다른 두 공간군 중 어느 하나의 공간군에서 표시될 수 없는지의 이유가 도시되어 있다.

[0135] 도 20에 따라, 신규 유형의 발광 재료[$\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$]에 대한 역 공간(reciprocal space) 내에서의 단결정 회절 데이터가 분석된다. 도 20a는 역 공간 내에서 신규 유형의 발광 재료를 주시 방향[$h01$]으로 보고 도시한 도면이다. 위측방 기본 구조(pseudohexagonal basic structure)가 분명하게 식별될 수 있다. 도 20b는 역 공간 내에서 신규 유형의 발광 재료를 주시 방향[$0k1$]으로 보고 도시한 도면이다. 원으로 둘러 표시된 반사들은 공간군($Pna21$)에 주어져서는 안 되는 반사들에 대한 예들이다. 상기 반사들의 발생은 다양한 결정학적 공간군들의 소멸 조건들로 인해 상기 공간군($Pna21$)에서의 표시를 불가능하게 한다. 다시 말하면, 신규 발광 재료는 예컨대 MgSiN_2 또는 MnSiN_2 와 동일한 구조를 가질 수 없다.

[0136] 마지막으로, 도 20c는, 역 공간 내에서 신규 유형의 발광 재료를 주시 방향[$h11$]으로 보고 도시한 도면이다. 원으로 둘러 표시된 반사들은 공간군($Cmc21$)에 주어져서는 안 되는 반사들에 대한 예들이다. 상기 반사들의 분명하게 식별 가능한 발생은 공간군($Cmc21$)에서의 표시를 불가능하게 한다. 다시 말하면, 신규 발광 재료는 예컨대 (Ca, Sr) AlSiN_3 , LiSi_2N_3 , NaSi_2N_3 와 동일한 구조를 가질 수 없다.

[0137] 도 19에는, 유사한 조성(공간군 $Cmc21$, NaSiO_3 구조 유형)의 질화물들에 대해 문헌에 공지된 일부 구조 데이터에 대한 개요가 도시되어 있다.

[0138] 신규 구조[$\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$]의 단결정 회절 분석 해결책은 도 21에 상세하게 도시되어 있다. 도 21에는, 격자 파라미터들, 화학식 단위, 분석을 위해 사용되는 방사선 소스, 반사들, 역 공간의 측정된 섹션, 및 추가 데이터가 제시되어 있다.

- [0139] 도 22에는, 신규 구조[$\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$] 내에서 원자 상호 간 거리(inter-atomic distance)가 상세하게 도시되어 있다. 유사한 조성의 질화물들, 예컨대 SrAlSiN_3 (ICSD 419410), CaAlSiN_3 (ICSD 161796) 또는 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$ (ICSD 163203)(추가 실시예에 대한 도 19의 표 참조)과 직접 비교할 경우, 알칼리토 원자들(Sr 및 Ca)의 둘레에 다소 더 크고 다소 더 작은 주변 영역이 존재한다는 것을 알 수 있다. SrAlSiN_3 , CaAlSiN_3 및 $(\text{Sr},\text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 에서는 알칼리토 원자들에 대해 267pm의 평균 Sr-N 상호 간 거리를 가지면서 5배로 배위된 위치만이 존재한다. 본 발명에 따른 신규 구조 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 에서 Sr1은 272pm의 평균 Sr1-N 상호 간 거리를 가지면서 6배로 배위된 주변 영역을 형성하며, Sr2/Ca2는 264pm의 평균 Sr2/Ca2-N 상호 간 거리를 갖는 5배 배위를 형성한다.
- [0140] 도 23에는, 신규 유형의 화합물 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 에 대한 (단결정학에 따른) 결정학적 데이터 및 위치 파라미터들이 종래 공지된 $\text{SrAlSiN}_3:\text{Eu}$ 에 대한 상응하는 데이터(우측)와 비교되어 있다. 결정 시스템들 및 공간군들은 분명하게 구별된다.
- [0141] 도 24에 따라서, 신규 유형의 발광 재료 유형 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 의 구조가 설명된다. 도 24a에는, $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 의 층들을 바라본 모습이 도시되어 있다. 층들은 AlN으로부터 파생된다. AlN과 비교하여, 알칼리토 이온으로 치환되는 개별 사면체들(tetrahedron)은 존재하지 않는다. 사면체들은 AlN에 대해 분명하게 왜곡된다. 그러나 모든 결합 길이 및 각도는 다른 니트리도 실리케이트의 경우에서와 유사하다. 도 20b에는, 방향[010]에서 바라본 본 발명에 따른 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 가 도시되어 있다. $(\text{Si}/\text{Al})\text{N}_4$ 사면체들의 3D 공간 네트워크가 분명하게 식별될 수 있다. a-c 평면에서는, b 방향(미도시)으로 공간 네트워크에 연결되는 층들이 연장된다. 층들 사이에는 층간 삽입되는 방식으로, 각각 층별로 (백색 원으로서 도시된) 순수 Sr 층 또는 (흑색 원으로서 도시된) Sr/Ca 혼합 점유 층이 배치된다. 도 24c에는, 비교를 위해, $(\text{Sr}_{0.846}\text{Ca}_{0.211})\text{AlSiN}_3$ (ICSD 163203)의 문헌에서 공지된 구조가 방향[010]으로부터 바라본 모습으로 도시되어 있다. 여기서 모든 Sr/Ca 층(흑색)이 혼합 점유되어 있다. 순수 Sr 층들은 존재하지 않는다.
- [0142] 이처럼, 본 발명에 따른 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 에서, Sr/Ca 혼합 점유 층과 Sr로만 완전 점유된 층으로의 배열은, 바람직하게는 활성제 원자들(도핑)을 위해 단지 하나의 혼합 점유 층만이 이용되는 SCASN(도 24c 참조)의 구조에 비해 바람직하며, 이는, 실제로 활성제와 주변 매트릭스 격자 사이의 상호 작용을 기반으로 하는 방출의 확장 및 더 강한 소염 특성들을 야기한다. 이와 반대로, 본 발명에 따른 구조 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 는, 탈배열(disarrangement) 없이, 그리고 이와 결부된 단점들 없이, 활성제, 여기서는 바람직하게는 Eu에 배열된 Sr 층을 제공한다. 발광의 개선된 특성들은 상기 구조로 제한 없이 설명된다. Eu는 상기 모델 구상에 따라서 대부분 단지 순수 Sr 평면만을 점유하며 혼합 평면은 더 적게 점유한다.
- [0143] 또한, 도 24b를 기초로, 예컨대 혼합층이 상이한 점유율을 갖는 평면들에서 (부분적으로) 혼합 점유와 함께 순수 Sr에 의해 분할되는 방식으로, 국제 결정학 자료표의 공간군 1 내지 3, 다시 말하면 공간군들($P1$, $\bar{P1}$, $P2$)에 따라 더 낮은 대칭을 갖는 발광 재료들도 형성될 수 있다.
- [0144] 도 25 및 도 26에는, 결정학적 평가가 나타난다. 도 25에는, 프로토타입 TF162bG/12의 X선 분말 디프락토그램의 리트벨트 미세화(Rietveld Refinement), 즉 초기 중량 조성 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 을 갖는 본 발명에 따른 신규 발광 재료의 일 실시예가 도시되어 있다. 디프락토그램은 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 에 대해 단결정 X선 구조 분석에 따라서 결정된 구조 모델로 매우 적합하게 표시된다($R_{\text{profile}} 7\%$, $R_{\text{Bragg}} 6\%$).
- [0145] 도 26에는, TF162bG/12의 X선 분말 디프락토그램의 리트벨트 미세화의 한 섹션이 확대되어 도시되어 있다. 화살표로 표시된 반사는 공간군 $P21$ 에서, 그리고 공간군 $P1$ 보다 더 낮은 대칭의 다른 공간군들에서 나타날 수 있는 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 반사의 예시이다. 상기 반사의 발생은 AlN과 관련되는 다른 니트리도 실리케이트 발광 재료들의 더 높은 대칭의 공간군들($Cmc21$ 및 $Pna21$)에서 신규 유형의 발광 재료의 표시를 불가능하게 한다.
- [0146] 도 27/28 및 도 29/30 및 도 31/32 및 도 33/34에는, 각각 특성적 섹션을 포함하여, 다이어그램에 각각 제시된 것처럼, 다른 실시예들의 X선 분말 디프락토그램의 추가 리트벨트 미세화가 예시적으로 도시되어 있다.

- [0147] 도 35a 및 도 35b에는, 본 발명에 따른 발광 재료의 흡수 및 방출 거동이 공지된 발광 재료들과 비교되어 도시되어 있다.
- [0148] 도 35a에는, $a = 0.8$ 이고 0.8%의 Eu를 함유한 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 실시예의 방출 스펙트럼이 유사한 주파장(λ_{dom})($\lambda_{\text{dom}} \approx 600 \text{ nm}$)을 갖는 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 으로 이루어진 공지된 발광 재료들과 비교되어 도시되어 있으며, 도 35b에는 상기 실시예의 리미션 스펙트럼이 역시 상기 공지된 발광 재료들과 비교되어 도시되어 있다. 파장(1)이 세기(I) 및 리미션(R)에 대해 도시되어 있다. 방출 스펙트럼들은 $a = 0.8$ 인 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 의외로 스펙트럼이 협폭인 방출을 나타내고 있다. 이와 동시에, $a = 0.8$ 인 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 는 강력한 흡수율을 특징으로 한다(도 35b 참조). 이 경우, 흡수율은 근사적으로 1-R로서 나타난다.
- [0149] 도 36a 및 도 36b에는, 추가의 본 발명에 따른 발광 재료의 흡수 및 방출 거동이 공지된 발광 재료들과 비교되어 도시되어 있다.
- [0150] 도 36a에는, $a = 0.8$ 이고 1.2%의 Eu를 함유한 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 실시예의 방출 스펙트럼이 유사한 주파장(λ_{dom})($\lambda_{\text{dom}} \approx 602 - 630 \text{ nm}$)을 갖는 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 로 이루어진 공지된 발광 재료들과 비교되어 도시되어 있으며, 도 36b에는 상기 실시예의 리미션 스펙트럼이 역시 상기 공지된 발광 재료들과 비교되어 도시되어 있다. 파장(1)이 세기(I) 및 리미션(R)에 대해 도시되어 있다. 방출 스펙트럼들은 $a = 0.8$ 인 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 의외로 스펙트럼이 협폭인 방출을 나타내고 있다. 이와 동시에, $a = 0.8$ 인 신규 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 는 강력한 흡수율을 특징으로 한다(도 36b 참조). 이 경우, 흡수율은 근사적으로 1-R로서 나타난다.
- [0151] 본원에 기재되는 신규 유형의 발광 재료는 특히 하기 장점들을 제공한다:
- [0152] - 동일한 주파장에서 방출의 더 낮은 반치전폭 및 이에 수반되는 더 높은 발광 효율,
- [0153] - EU > 0.8%의 더 높은 활성체 농도를 실현할 수 있는 가능성과 동시에 높은 양자 효율 및 변환 효율, 그리고 이에 수반되는 LED 적용에서 더 적은 발광 재료 요구량 및 간소화된 가공성,
- [0154] - 낮은 Sr 비율을 가진 종래의 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 에 비해 습도에 대한 개선된 노화 안정성, 및
- [0155] - 온도 안정성의 개선.
- [0156] 도 37에는, 백색 광용 광원(LED)으로서 사용되는 반도체 부품이 도시되어 있다. GaInN 칩과 함께 백색 LED에 사용하기 위해, 예컨대 US 5 998 925에 기재된 것과 유사한 구성이 사용된다. 백색 광용 상기 유형의 광원의 구성은 도 37에 분명하게 도시되어 있다. 광원, 즉 1차 방사선용 방사선 소스는 UV 및/또는 청색 파장 범위에서 1차 방사선을 방출할 수 있는 반도체 부품이다. 예컨대 방사선 소스로서, 제 1 및 제 2 전기 커넥터(2, 3)를 포함하며 460 nm의 피크 발광 파장을 갖는 InGaN 유형의 반도체 부품(칩 1)이 사용될 수 있으며, 이런 반도체 부품은 리세스(9)의 영역에서 광 불투과성 기본 하우징(8) 내에 매립된다. 커넥터들 중 하나의 커넥터(3)는 본딩 와이어(14)를 통해 칩(1)과 연결된다. 리세스는 칩(1)의 청색 1차 방사선용 리플렉터로서 사용되는 벽(17)을 포함한다. 리세스(9)는, 주 성분들로서 포팅 화합물(potting compound) 및 (50 중량% 미만의) 발광 재료 안료(6)를 함유하는 포팅 화합물(5)로 충전된다. 추가의 낮은 비율은 예컨대 특히 메틸에테르 및 에어로실(aerosol)에 할당된다. 발광 재료 안료들은, 본 발명에 따른 발광 재료도 함유하는 여기에 설명된 다양한 발광 재료 혼합물들로 이루어진 혼합물이며, 예컨대 LuAG:Ce 안료 및 신규 유형의 발광 재료의 안료이다.
- [0157] 일반적으로 방사선 소스로서 UV 방사선을 방출하는 LED 칩의 경우, 적어도 3가지 발광 재료[녹-황색 방출 발광 재료, 예컨대 여기에 설명되는 가넷 발광 재료들 중 하나의 발광 재료 및 예컨대 본 발명에 따른 오렌지-적색 방출 발광 재료와 함께, 예컨대 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 또는 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 와 같은 청색 방출 발광 재료]로 이루어진 발광 재료 혼합물이 사용될 수 있으며, 그리고 방사선 소스로서 청색 광을 방출하는 LED 칩의 경우에는 적어도 2가지 발광 재료(녹-황색 발광 재료(B), 즉 여기에 설명된 가넷 발광 재료들 중 하나의 발광 재료, 및 예컨대 본 발명에 따른 오렌지-적색 방출 발광 재료)를 함유하는 발광 재료 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0158] 도 38에는, 조명 유닛으로서의 발광 커패시터(20)의 일부가 도시되어 있다. 발광 커패시터는 공통 캐리어(21)

로 구성되고, 이 캐리어 상에는 직육면체형 외부 하우징(22)이 접착된다. 외부 하우징의 상면은 공통 커버(23)를 구비한다. 직육면체형 하우징은, 개별 반도체 부품들(24)이 수용되는 공동부들을 포함한다. 개별 반도체 부품들은 380 nm의 피크 발광을 가지면서 UV를 방출하고, 및/또는 1차 방사선으로서 청색 광을 방출하는 발광다이오드들이다. 백색 광으로의 변환은, 도 37에서 기재한 것과 유사하게 개별 LED의 주형용 수지(casting resin) 내에 직접 안착되는 변환 층들에 의해 이루어지거나, 또는 UV 방사선에 접근 가능한 모든 면(이는 특히 세라믹 면 또는 플레이트이다) 상에 제공되는 층들(25)에 의해 이루어진다.

[0159] 하우징 측면 벽들, 커버 및 바닥부의 내부 표면들이 상기 면에 속한다. 변환 층들(25)은, UV 광 방출 LED들의 경우, 본 발명에 따른 발광 재료들을 사용해서, 적-오렌지색, 황-녹색 및 청색 스펙트럼 범위에서 방출하는 3개의 발광 재료를 포함한다. 또한, 방사선 소스들로서의 LED들이 1차 방사선으로서 청색 방사선을 방출한다면, 이미 앞에서 기재한 것처럼, 단 2가지의, 녹-황색 및 오렌지-적색 방출 발광 재료만이 발광 재료 혼합물들에 존재할 수 있다.

[0160] 본 발명의 일련의 추가 실시예들에서, 종래의 청색 광 방출 InGaN LED들에는 종래의 실리콘 포팅제가 제공되었고, 상기 포팅제 내에 상이한 양의 본 발명에 따른 상이한 발광 재료들 또는 종래의 발광 재료들이 비교예들로서 매립되어 있다. 이 경우, 특히 본 발명에 따른 발광 재료들은 부분적으로 다른 발광 재료들과 함께 청색의 1차 광을 적색 또는 황색 또는 황-오렌지색 파장 범위로 색 변환을 위해 사용되어야 한다. 상기 발광 재료들은 특히 적색 또는 황색 또는 황-오렌지색 파장 범위로 1차 방사선 소스의 1차 광의 완전 변환을 위해서도 사용될 수 있다.

[0161] 대안으로서, 1차 방사선 소스로서는 InGaN LED와 같은 LED 대신, 애노드와 캐소드 사이에 배치되는 유기 반도체 층들의 층 스택을 포함하는 유기 발광 장치(OLED)도 사용될 수 있다. 이런 경우에, 전극들 중 적어도 하나의 전극은 OLED에 의해 생성되는 방사선에 대해 투명해야 하며, 이런 경우 본 발명에 따른 발광 재료들은 방사선의 빔 경로에서 투명한 전극 위쪽에 배열될 수 있다.

적색의 완전 변환을 위한 실시예:

[0163] 도 40a의 표에는, 청색 방출 LED($\lambda_{\text{dom}}(\text{청색 LED})$)의 주파장, 사용되는 본 발명에 따른 그리고 종래의 발광 재료들의 화학식, 그리고 포팅제에서 상기 발광 재료들의 농도(전체 포팅제에 대한 중량%), CIE 색 공간에서 변환된 2차 방사선의 x 및 y 색 좌표, 그리고 각각 포팅제를 포함하지 않은 LED들의 값[$\Phi_{\text{e}}(\text{무-포팅제})$]에 대한 포팅된 LED들의 결과하는 광선속[$\Phi_{\text{v}}(\text{포팅제})$] 및 방사속[$\Phi_{\text{e}}(\text{포팅제})$](각각 비교예에 대해 표시)이 제시되어 있다. 모든 추가 표에는, 마찬가지로 상기 파라미터들 및 경우에 따른 추가 파라미터들, 예컨대 LED의 포팅제에서 2가지 발광 재료의 혼합 시 혼합비들도 포함되어 있다.

[0164] 도 40a의 상기 표에서는, 적-오렌지색 범위 내의 매우 유사한 색도 좌표(x 및 y CIE 색 좌표)에서, 실시예 1에 따르는 본 발명에 따른 발광 재료는, 비교예 1에 따르는 종래의 발광 재료와 비교하여, 더 높은 광선속 및 더 높은 방사속을 갖는 것을 분명하게 알 수 있다. 이는, 실시예 1이 비교예 1의 LED와 비교하여, 더 높은 광 세기를 갖는 것이 분명하게 식별되는 도 40b의 대응하는 방출 스펙트럼에서도 알 수 있다.

[0165] 도 41a의 표에서는, 다시, 종래의 CaAlSiN_3 발광 재료(비교예 2, EP 특허 출원 EP 1 696 016 A1에 따른 발광 재료)를 함유한 청색 방출 LED의 광선속 및 방사속이, 본 발명에 따른 발광 재료의 실시형태가 실리콘 포팅제 내에 혼입된 LED(실시예 2)와 대조된다. 본 발명에 따른 발광 재료들의 우수한 안정성으로 인해, 상기 발광 재료들은, 단지 매우 낮은 Eu 도핑으로만 상응하는 색도 좌표가 달성될 수 있는(본 경우 0.4%) CaAlSiN_3 발광 재료들과 비교하여, 더 높은 비율의 활성제 도편트들을 함유하여서도 사용될 수 있다(본 경우 5%). 도 41a의 표에서도, 다시, 두 LED의 유사한 색도 좌표들의 경우 적색 색 공간에서 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 LED는 상대적으로 더 높은 광선속 및 상대적으로 더 높은 방사속을 갖는 것을 알 수 있다. 이는, 비교예 2와 실시예 2의 방출 스펙트럼들이 대조되는 도 41b의 방출 스펙트럼에서도 알 수 있다.

[0166] EP 특허 출원 EP 1 696 016 A1에 기재된 제 2 발광 재료들은 특히 원소들 M, A, D, E 및 X를 함유하는 발광 재료들이고, 여기서 M은 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 복수의 원소이고, A는 M과 상이한 2가 금속 원소들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 복수의 원소이고, D는 4가 금속 원소들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 복수의 원소이고, E는 3가 금속 원소들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 또는 복수의 원소이며, 발광 재료들은 CaAlSiN_3 과 동일한 결정 구조를 갖는다.

- [0167] 또한, 제 2 발광 재료들로서는, 일반식 $(M_{1-x}Eu)_x(Al, Q)(Si, Y)N_3$ 의 발광 재료들도 사용될 수 있고, M은 Ca, Sr이 며, 단독으로 또는 조합해서 또는 다른 2가 및/또는 1가 원소들, 예컨대 Li와 조합해서 사용되며, Q는 Al³⁺와는 다른 3가 양이온이고, Y는 Si⁴⁺와는 다른 4가 양이온이며, N³⁻은 부분적으로 O²⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, C⁴⁻로 치환될 수 있다.
- [0168] 도 42a의 표에서는, 비교예 3과 실시예 3이 대조된다. 실시예 3에서는 다시금 종래의 CaAlSiN₃ 발광 재료 CaAlSi(N, O)₃:Eu(0.4%)가 제1 발광 재료로서 사용되고, 포팅제에는 본 발명에 따른 발광 재료의 추가 실시형태가 추가로 제2 발광 재료로서 혼입되었다. 본 경우에, CaAlSiN₃ 발광 재료는 본 발명에 따른 발광 재료에 의해 변환되는 2차 방사선의 단파 성분을 흡수하여 초기 광보다 더 긴 파장을 갖는 적색 광으로 변환할 수 있다. 이런 접근법은, 파장 고유의 필터링과는 달리 방사선이 흡수될 뿐만 아니라 발광 재료 내에서의 변환으로 인해 다시 방출된다는 장점을 가지며, 이는 LED의 방사속을 증가시킨다. 표에서는, 다시금, CIE 색 공간 내의 유사한 색도 좌표에서 실시예 3의 광선속 및 방사속이 비교예 3에 비해 강하게 증가했음을 알 수 있다. 이는 도 42b의 방출 스펙트럼에서도 알 수 있다.
- [0169] 실시예 3과 유사하게, 도 43a의 표에서 비교예 4와 대조되는 실시예 4에서도, 본 발명에 따른 발광 재료에 의해 변환된 광의 단파 성분을 흡수하여 상대적으로 더 긴 파장의 적색 광으로서 다시 방출하는 종래의 CaAlSiN₃ 발광 재료가 사용된다. 상기 표 및 도 43b의 상응하는 방출 스펙트럼에서도, 유사한 색도 좌표들에서 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 LED는 종래의 발광 재료들을 포함하는 LED와 비교하여 더 높은 광선속 및 더 높은 방사속을 갖는 것이 나타난다.
- [0170] 2개의 실시예 5 및 6은 도 44a의 표에서 비교예 5와 대조된다. 모든 LED에서 청색 1차 방사선은 오렌지색 2차 방사선으로 변환되며, 비교예 5에서는 종래의 발광 재료들만이 사용되고, 실시예들 5 및 6에서는 세륨으로 활성화되는 이트륨-알루미늄-가넷 발광 재료를 함유하는 본 발명에 따른 발광 재료들의 다양한 실시형태들이 각각 사용된다. 상기 표에서는, 도 44b의 대응하는 방출 스펙트럼에서와 같이, 본 발명에 따른 발광 재료들을 함유하는 발광 재료들의 조합물을 포함하는 LED들이 종래의 발광 재료들을 포함하는 LED들보다 더 높은 광선속 및 더 높은 방사속을 갖는 것을 알 수 있다.
- [0171] 하기에는, 1차 방사선을 방출하는 방사선 소스, 예컨대 청색 LED의 포팅제 내에 도편트로서 높은 유로퓸 농도를 함유하는 본 발명에 따른 발광 재료들이 상이한 양으로 존재하는 추가의 본 발명에 따른 조명 장치들이 기재된다. 상기 유형의 조명 장치들은 예컨대 방사선 소스의 1차 방사선을 예컨대 적색 및 황색 또는 황-오렌지색 파장 범위의 2차 방사선으로 완전 변환하기 위해 사용될 수 있다. 특히 본 발명에 따른 조명 장치들은 본 발명의 특정한 실시형태들에 따라서 1차 광을 방출하는 방사선 소스로서 300 - 500 nm, 바람직하게는 400 - 500 nm, 더 바람직하게는 420 - 470 nm의 주파장을 갖는 청색 LED뿐만 아니라, 일반식 Sr(Sr_aM_{1-a})Si₂Al₂N₆:D의 본 발명에 따른 발광 재료도 포함할 수 있고, 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되며 바람직하게는 Ca이고, D는 바람직하게는 Eu이며, 유로퓸 농도는 ≥ 6 몰%, 바람직하게는 ≥ 8 몰%일 수 있다. 상기 방사선 소스의 방출된 방사선은 반치전폭 FWHM ≤ 90 nm, 바람직하게는 ≤ 85 nm 및 주파장 ≥ 607 nm, 바람직하게는 ≥ 609nm를 가질 수 있다.
- [0172] 도 45a의 표에는, 상이한 농도의 본 발명에 따른 발광 재료들이 표준 실리콘 포팅제를 포함하는 종래의 청색 InGaN LED의 포팅제에 혼입되어 있는 본 발명에 따른 조명 장치들의 다양한 실시예들이 제시되어 있다. 이 경우, 높은 유로퓸 농도에도 불구하고, 도 45b에는, 방출되는 방사선의 반치전폭은, 유로퓸 농도의 증가에 따라, 일반식 CaAlSiN₃:Eu 또는 Sr₂Si₅N₈:Eu의 종래의 발광 재료들에서보다 일반식 Sr(Sr_aM_{1-a})Si₂Al₂N₆:Eu의 본 발명에 따른 발광 재료들에서 덜 강하게 증가하는 것이 나타난다. 도 45c에서도 본 발명에 따른 발광 재료들의 경우 유로퓸 비율의 증가에 따라 놀랍게도 종래의 발광 재료들과 비교하여 양자 효율이 덜 강하게 감소하는 것이 나타난다. 도 45d에는, 3개의 실시예 1 내지 3의 방출 스펙트럼이 나타나며, 매우 낮은 비율의 1차 방사선을 제외하고, 조명 장치에 의해 방출되는 모든 방사선은 작은 반치전폭 FWHM을 갖는 변환된 2차 방사선에 기인하는 것이 분명하게 나타난다. 본 발명에 따른 발광 재료들의 이런 특성들은 1차 방사선의 완전 변환의 범위에서 암적색 광을 방출하는 조명 장치들의 제공을 허용한다.
- [0173] 본 발명에 따른 발광 재료들은 제 2 발광 재료들로서 복수의 다양한 가넷 발광 재료를 함유하여 사용될 수 있다. 상기 발광 재료들은 특히 하기의 일반 구조식을 가질 수 있으며,

[0174] $(Gd, Lu, Tb, Y)_3 (Al, Ga, D)_5 (O, X)_{12} : RE$

[0175] 상기 식에서, X는 할로겐화물, N 또는 2가 원소이고, D는 3가 또는 4가 원소이며, RE는 활성제로서의 희토류 금속들이며, 특히 예컨대 란탄족 원소, 예컨대 Pr, Sm, Nd와 같은 선택적 코도펜트를 함유하는 세륨이다. 또한, 가넷들은 하기 일반식을 가질 수 있으며,

[0176] $(Gd, Lu, Tb, Y)_3 (Al, Ga)_5 (O)_{12} : RE$

[0177] 상기 식에서, RE는 활성제로서의 희토류 금속들이며, 특히 예컨대 란탄족 원소, 예컨대 Pr, Sm, Nd와 같은 선택적 코도펜트를 함유하는 세륨이다.

[0178] 도로 조명 적용을 위한 실시예:

[0179] 본 발명의 추가 실시형태에 따라서, 예컨대 $CRI \geq 70$ 및 높은 색 온도(~ 5000 K)를 갖는 도로 조명과 같은 특히 일반 조명 적용을 위해서도 사용될 수 있는 본 발명에 따른 조명 장치들이 제공될 수 있다.

[0180] 특히 상기 조명 장치들은 방사선 소스로서 300 - 500 nm, 바람직하게는 400 - 500 nm, 더 바람직하게는 420 - 470 nm의 주파장을 갖는 청색 LED를 포함할 수 있으며, 방사선 소스의 빔 경로 내에는 제 1 발광 재료로서 일반식 $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 를 갖는 적어도 하나의 본 발명에 따른 발광 재료가 제공되고, 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되고 D는 Eu이며, 그리고 제 2 발광 재료로서는 일반식 $(Y, Lu, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 를 갖는 적어도 하나의 황-녹색 방출 가넷 발광 재료가 제공된다.

[0181] 제 1 발광 재료로서, 일반식 $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 의 본 발명에 따른 발광 재료가 사용될 수 있고, 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되고, 바람직하게는 Ca이고, D는 바람직하게는 Eu이며, $a \geq 0.8$, 바람직하게는 $a \geq 0.82$, 더 바람직하게는 $a \geq 0.85$ 이고, 0.1 내지 5 몰%, 바람직하게는 0.1 내지 3 몰%, 더 바람직하게는 0.1 내지 2 몰%의 유로퓸 비율을 함유한다. 본 발명에 따른 발광 재료는 약 600 - 640 nm, 바람직하게는 605 - 625 nm의 피크 발광 파장 및 반치전폭 FWHM < 85 nm, 바람직하게는 < 80 nm, 더 바람직하게는 < 78 nm를 갖는다. 상기 유형의 본 발명에 따른 발광 재료는, 제 2 발광 재료로서의 가넷 발광 재료와 함께, CRI가 적어도 70일 때 적어도 6500 - 4000 K, 바람직하게는 6500 - 3000 K의 범위에서 상관된 색 온도 CCT의 폭넓은 범위가 가능한 조명 장치를 제공할 수 있다.

[0182] 제 2 발광 재료로서 가넷 발광 재료는 특히 일반식 $Lu_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 또는 $(Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 를 가질 수 있으며, 이런 경우 여기성(excitability)의 최대치는 바람직하게는 440 - 455 nm, 더 바람직하게는 454 - 450 nm이다. 황-녹색 방출 가넷 발광 재료는, 높은 변환 효율 및 높은 온도 안정성을 갖도록 선택된다. 바람직한 황-녹색 방출 발광 재료는 0.5 - 5 몰%, 바람직하게는 1 - 3 몰%의 세륨 비율 및 0 내지 50 몰%, 바람직하게는 0 내지 30 몰%의 Y 비율을 함유하는 $(Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 이며, 그럼으로써 $x = 0$ 내지 0.5, 바람직하게는 $x = 0$ 내지 0.3인 일반식 $(Lu_{1-x}Y_x)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 발광 재료가 나타난다. 또한, 유사한 스펙트럼 특성들을 갖는 가넷 발광 재료의 또 다른 변형에도 가능하며, 특히 적어도 부분적으로 Al이 Ga로 치환되는 $(Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 를 갖는 변형예들도 가능하다.

[0183] 추가 실시형태에 따라서, 440 - 455 nm, 바람직하게는 445 - 450 nm 범위에서 여기성의 최대치를 갖는 일반식 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 가넷 발광 재료가 사용된다. 바람직한 황-녹색 방출 발광 재료는, 높은 변환 효율 및 높은 온도 안정성을 갖도록 선택된다. 바람직한 황-녹색 방출 발광 재료는, 1.5 - 5 몰%, 바람직하게는 2 - 5 몰%의 세륨 비율 및 0 - 50 몰%, 바람직하게는 0 - 30 몰%의 갈륨 비율을 갖는 일반식 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 발광 재료이다. 그러나 상기 시스템 내에서, 결과적으로 유사한 스펙트럼 특성들을 나타내는 다른 원소 조합물도 가능하다.

[0184] 하기에서, 350 mA에서 444.5 또는 444.6 nm의 주파장을 갖는 종래의 InGaN LED의 표준 실리콘 포팅제 내에 가넷 발광 재료가 종래의 2-5-8 발광 재료와 조합되어 있는 2개의 비교예 1 및 2의 광학 특성들이 본 발명의 3개의 실시예와 비교된다. LED 칩의 면적은 각각 1 mm²이다.

[0185] 다양한 발광 재료들의 조성을 뿐만 아니라, 표준 포팅제 내 발광 재료들의 각각의 농도들, 그리고 두 발광 재료의 상대 비율들은 도 46a에 제시되어 있다.

- [0186] 도 46b의 표에서는, 유사한 색 좌표에서, 본 발명에 따른 발광 재료들을 포함하는 실시예들 1 - 4의 LED들이, 종래의 발광 재료 혼합물을 포함하는 LED들과 비교하여, 350 mA의 구동 전류에서, 발광 재료 혼합물들로 충전된 포팅제를 포함하는 LED의 광선속(Φ_v)과 발광 재료들을 함유하지 않은 투명한 포팅제를 포함한 LED의 방사속(Φ_e)의 비율[Φ_v (충전된 포팅제)/ Φ_e (투명한 포팅제)]보다 더 높거나 유사한 변환 효율을 가지지만, CRI는 더 높다는 것을 알 수 있다.
- [0187] 색점 보정은, 비교예 2의 이론 모델을 채택하여 다른 실시예들의 색점들에 대해 비교예의 LED 효율을 외삽함으로써 실시하였다. 변환 효율들은 각각 실시예 1과 관련하여 상대 변환 효율들로서 제시되었다.
- [0188] 도 46c에는, 도 46b와 동일하지만 1000 mA의 구동 전류일 때의 측정 데이터가 도시되어 있다. 여기서도, 본 발명에 따른 실시예들은 더 높은 CRI를 갖는다.
- [0189] 요약하면, 2개의 비교예 1 및 2는 도로 조명 적용을 위해 3000 K에서 70의 필요한 CRI를 달성하지 못한다. 이런 이유에서, 비교예 1 및 2는 6500 - 4000 K의 상관된 색 온도 CCT를 갖는 조명 장치들에만 사용되고 6500 - 3000 K의 범위에서는 사용될 수 없거나 또는 추가의 제 3 발광 재료가 색 온도의 개선을 위해 사용되어야 하지만, 이는 조명 장치들의 제조 공정을 어렵게 한다. 그에 따라, 본 발명에 따른 조명 장치들은 본 발명에 따른 발광 재료로 인해 도로 조명 적용을 위해 6500 - 3000 K의 폭넓은 색 온도 범위에서 70을 초과하는 충분한 CRI(> 70)를 가질 수 있다. 이 경우, 종래의 발광 재료 혼합물과는 달리, 넓은 색 온도 범위의 달성을 위해 추가의 제 3 발광 재료가 필요없다.
- [0190] 도 46d 및 도 46e에는, 350 mA의 구동 전류에서 실시예들 1 및 2와 상응하는 비교예들 1 및 2의 정규화된 LED 스펙트럼(도 46d)과 350 mA의 구동 전류에서 실시예들 3 및 4와 비교예들 1 및 2의 정규화된 LED 스펙트럼(도 46e)이 도시되어 있다.
- [0191] 본 발명의 추가 실시형태들에 따라서, 예컨대 도로 조명을 위한 조명 장치들의 효율은 특정한 색 온도(CCT) 및 특정한 CRI에서 추가의 제3 발광 재료가 발광 재료 혼합물들에 추가됨으로써 개선될 수 있다. 특히 본 발명의 상기 실시형태에 따르는 조명 장치는 440 nm에서 455 nm의 주파장을 갖는 청색 광 방출 LED를 구비한 방사선 소스를 포함할 뿐만 아니라, 제 1 발광 재료로서 605 nm에서 620 nm, 바람직하게는 605 nm에서 616 nm의 피크 파장 및 반치전폭 FWHM ≤ 80 nm, 바람직하게는 ≤ 78 nm를 갖는 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료와, 제 2 발광 재료로서 540 nm에서 565 nm, 바람직하게는 546 nm에서 556 nm의 피크 파장 및 반치전폭 FWHM ≥ 100 nm, 바람직하게는 ≥ 105 nm를 갖는 녹-황색 방출 발광 재료와, 제 3 발광 재료로서 580 - 590 nm, 바람직하게는 582 - 588 nm의 피크 파장 및 반치전폭 FWHM ≤ 80 nm, 바람직하게는 ≤ 78 nm를 갖는 황-오렌지색 방출 발광 재료도 포함할 수 있다.
- [0192] 제 1 발광 재료로서는, 특히 일반식 $Sr(Sr_{a}M_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 의 적색 방출 발광 재료가 사용될 수 있고, 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되며, 바람직하게는 Ca이고, 상기 발광 재료는 605 nm에서 620 nm, 바람직하게는 605 nm에서 616 nm의 피크 발광 및 80 nm보다 작거나 같은, 바람직하게는 78 nm보다 작거나 같은 반치전폭 FWHM을 갖는다. 특히 값 $a \geq 0.8$ 이고, 바람직하게는 $a \geq 0.84$ 이며, 유로퓸 비율은 0.1 nm에서 5 몰%, 바람직하게는 0.1 nm에서 3 몰%, 더 바람직하게는 0.1 nm에서 2 몰%일 수 있다. 이런 적색 방출 발광 재료들은, 도로 조명을 위한 전형적인 작동 조건들에서 높은 온도 안정성 및 높은 변환 효율을 특징으로 한다.
- [0193] 특히 제 2 발광 재료로서 녹-황색 방출 발광 재료는, 청색 LED 및 2개의 다른 발광 재료의 방출 파장들에 매칭되는 일반식 $(Y, Lu, Gd, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 가넷 발광 재료일 수 있다. 특히 발광 재료는 일반식 $(Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 녹색 방출 가넷 발광 재료일 수 있으며, 특히 1 - 5 몰%, 바람직하게는 2 - 4 몰%의 세륨 비율 및 0 - 50 몰%, 바람직하게는 0 - 30 몰%, 더 바람직하게는 0 - 20 몰%의 이트륨 비율 및 0 - 50 몰%, 바람직하게는 0 - 30 몰%, 더 바람직하게는 0 - 15 몰%의 갈륨 비율을 함유하는 일반식 $(Y, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 황-녹색 방출 발광 재료일 수 있으며, 그럼으로써 $x = 0$ nm에서 0.5, 바람직하게는 $x = 0$ nm에서 0.3, 더 바람직하게는 $x = 0$ nm에서 0.15이고 $y = 0$ nm에서 0.5, 바람직하게는 $y = 0$ nm에서 0.2, 더 바람직하게는 $y = 0$ nm에서 0.15인 일반식 $(Lu_{1-x} Y_x)_3(Al_{1-y} Ga_y)_5O_{12}:Ce$ 의 가넷 발광 재료가 나타난다. RE는 희토류 금속, 예컨대 Ce인 일반식 $(Y, Lu, Gd, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:RE$ 내에서 다른 원소 조합물들도 가능하다.
- [0194] 제 3 발광 재료로서는, 특히 1차 광원, 예컨대 청색 LED뿐만 아니라 녹-황색 방출 발광 재료 및 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료와 함께, 상관된 색 온도 CCT의 넓은 범위(적어도 6500 - 4000 K, 더 바람직하게는 6500 -

3000 K)에 걸쳐서 CRI \geq 65, 바람직하게는 \geq 70을 달성하는 일반식 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 의 발광 재료가 사용될 수 있다. 제 3 발광 재료로서의 황-적색 또는 황-오렌지색 방출 발광 재료에 대한 전술한 스펙트럼 특성들을 달성하기 위해, 상기 발광 재료는 0.1 - 5 몰%, 바람직하게는 0.1 - 3 몰%, 더 바람직하게는 0.1 - 2 몰%의 유로퓸 비율뿐만 아니라, 50 - 100 몰%, 바람직하게는 70 - 100 몰%, 더 바람직하게는 80 - 100 몰%의 바륨 비율과, 0 - 20 몰%, 바람직하게는 0 - 10 몰%의 칼슘 비율을 함유하며, 스트론튬 비율은, 알칼리토금속인 바륨, 스트론튬 및 칼슘의 도편트 유로퓸과 함께 100%를 형성하도록 선택된다.

[0195] 하기에는, 3가지의 제 1 내지 제 3 발광 재료를 포함하는 본 발명에 따른 조명 장치의 실시예가 비교예와 관련하여 설명된다. 비교예 1은, LED의 표준 실리콘 포팅제 내에 2가지 발광 재료로 이루어진 발광 재료 혼합물이 14 중량%로 존재하고 1 mm^2 의 칩 면적을 갖는 청색 LED 칩(주파장 445 nm)을 포함하는 조명 장치이며, 여기서 녹색 발광 재료 대 적색 발광 재료의 비율은 4.7 : 1이다. 이 경우, 녹색 방출 발광 재료는 화학식 $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3 몰%)의 발광 재료이고, 적색 방출 발광 재료는 화학식 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1 몰%)의 발광 재료이며, LED는 350 mA의 구동 전류에서 작동된다. 실시예 1의 경우, 350 mA의 구동 전류에서 445 nm의 주파장을 갖는 청색 LED의 표준 실리콘 포팅제 내에 3가지의 제 1 내지 제 3 발광 재료, 즉 제 1 발광 재료로서 $(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0.8 몰%)와, 제 2 발광 재료로서 $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3 몰%)와, 제 3 발광 재료로서 $(\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1 몰%)를 함유하는 14 중량%의 발광 재료 혼합물이 존재하며, 제 1 발광 재료 : 제 2 발광 재료 : 제 3 발광 재료의 비율은 0.67:5.3:0.33이다. LED 칩의 면적은 1 mm^2 이다.

[0196] 도 47a에는, 350 mA의 구동 전류 및 444.6 nm의 주파장에서, 비교예 1 및 본 발명의 실시예 1에 대해, 발광 재료 혼합물들로 충전된 포팅제를 포함하는 LED의 광선속(Φ_v)과 발광 재료들을 함유하지 않은 투명한 포팅제를 포함한 LED의 방사속(Φ_e)의 비율[Φ_v (충전된 포팅제)/ Φ_e (투명한 포팅제)]로서 변환 효율과, CIE 색 좌표 및 CRI뿐만 아니라 발광 효율이 표로 제시되어 있다. 여기서, 발광 효율뿐만 아니라 변환 효율도 비교예의 경우에서보다 본 발명에 따른 실시예의 경우에 더 높다는 것이 나타난다.

[0197] 도 47b에는, 상이한 온도들(25°C 또는 85°C)에서 구동 전류가 350 mA일 때 실시예 1 및 비교예 1의 추가 결과들이 나타난다. 여기서도, 발광 효율이 비교예 1의 경우에서보다 실시예 1의 경우에 더 높다는 것이 나타난다.

[0198] 도 47c에는, 4000 K의 색 온도 및 350 mA의 구동 전류에서 25°C일 때 비교예 1 및 실시예 1의 방출 스펙트럼들이 나타나 있다. 두 실시예는 대략 유사한 방출 스펙트럼들을 갖는다.

[0199] 도 47d에는, 광선 추적 시뮬레이션을 기반으로, 4000 K의 색 온도에서 LED 칩의 주파장에 따라서 비교예 1과 비교되어 실시예 1의 스펙트럼 효율(LER, $1\text{m}/\text{W}_{\text{opt}}$)이 제시되어 있다. 여기서는, 3개의 발광 재료로 이루어진 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물의 경우, 스펙트럼 효율은 비교예의 경우에서보다 더 높다는 것이 명확히 나타난다. 후속하는 도 74e 내지 도 47i에 제시되는 데이터도 광선 추적 시뮬레이션을 기반으로 하며, 시뮬레이션을 위해, 제시된 CCT를 갖는 흑체 궤적(planckian locus) 상의 색도 좌표들이 선택되었다.

[0200] 도 47e에는, CRI에 대한 범위가 3개의 발광 재료를 함유하는 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에 의해 3000 - 6500 K의 상관된 색 온도 CCT의 범위에 걸쳐 53 내지 76의 매우 넓은 범위에 걸쳐서 설정될 수 있는 것이 나타난다(회색으로 표시된 영역 참조). LED 칩의 주파장은 448 nm이며, 그리고 상기 도면에서 파선 및 점선은 2개의 비교예에 대한 CRI를 나타낸다. 실시예 1은, $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3 몰%), $(\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.9})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1 몰%) 및 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (0.8 몰%)의 조성을 가진 3가지 발광 재료의 혼합물을 함유하는 한편, 비교예 1은 $(\text{Lu}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (4.5 몰%) 및 $(\text{Ca}_{0.025}\text{Sr}_{0.475}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (2.5 몰%)의 두 발광 재료를 함유하며, 비교예 2는 $(\text{Lu}_{0.85}\text{Y}_{0.15})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (3 몰%) 및 $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1 몰%)의 발광 재료들을 함유한다.

[0201] 도 47f 내지 도 47i에는, 다양한 CCT(도 47f: 플랑크 상에서 3000 K; 도 47g: 플랑크 상에서 4000 K; 도 47h: 플랑크 상에서 5000 K, 및 도 47i: 플랑크 상에서 6500 K)에서 실시예 1에 대한 본 발명에 따른 적색 발광 재료의 비율에 따라, 상기 실시예 1뿐만 아니라 비교예들 1 및 2에 대한 발광 효율(LER)이 제시되어 있다. 2개의 발광 재료만을 함유하는 비교예들 1 및 2의 경우, 발광 효율(LER) 및 적색 발광 재료의 비율은 소정 색점/CCT에 의해 결정된다. 그러므로 x 축상의 값들은 실시예 1에만 관련되며, 거기에 표시된 값들은 3개의 발광 재료를 함유하는 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에서 오렌지색 발광 재료에 대한 적색 발광 재료의 비율을 나타낸다. 그런 다음, 소정 색도 좌표(실시예들에 대해 70의 CRI에서 LER은 화살표로 표시되어 있음)를 달성하기 위해, 적색 발광 재료와 녹색 발광 재료로 이루어진 혼합물은 녹-황색 발광 재료와 혼합된다. 또한, 상기

도면들에서도, 70의 CRI에서, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물은 종래의 발광 재료 혼합물들의 경우에서보다 더 높은 LER을 갖는 것을 알 수 있다. 특히 상관된 색 온도 CCT가 높은 경우, 혼합물 내에서 적색 발광 재료의 비율은 점차 감소될 수 있고 그에 상응하게 오렌지색 방출 발광 재료의 비율은 증가될 수 있는데, 그 이유는 높은 비율의 적색 방출 발광 재료가 특히 낮은 CCT에서 요구되기 때문이다. LED 스펙트럼에서 암적색 방출이 없거나 적은 것은 일반적으로 LED 효율에 긍정적으로 작용한다.

[0202] 백 라이팅 적용을 위한 실시예:

본 발명의 추가 실시형태는 백 라이팅 적용을 위한 발광 재료 혼합물들에 관한 것이다. 백 라이팅 적용의 경우, 넓은 색 공간은 협대역의 적색 및 녹색 방출 발광 재료들로 달성되어야 하며, 발광 재료 혼합물은 휘도, 효율 및 내구성과 같은 LED의 광학 특성들을 결정한다.

sRGB/Rec709 색 공간의 경우, 특히 1차 방사선 소스로서 430 - 470nm, 바람직하게는 440 - 460nm, 더 바람직하게는 445 - 455nm의 주 방출 파장을 갖는 청색 LED를 포함할 뿐만 아니라, 일반식 $(Lu, Y, Gd, Tb)_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce$ 를 갖는 녹-황색 방출 가넷 발광 재료와, 적색 방출 발광 재료, 특히 일반식 $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 의 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 조명 장치들이 예컨대 LCD들용 백 라이팅 장치들로서 사용될 수 있으며, 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되고, 바람직하게는 Ca이며, D는 바람직하게는 Eu이다. 선택적으로, 추가 컨버터들 또는 발광 재료들 또는 확산체와 같은 비컨버터들도 발광 재료 혼합물 내에 존재할 수 있다.

가넷 발광 재료는 특히 일반 조성 $(Lu, Y)_3(A1, Ga)_5O_{12}:Ce$ 를 가질 수 있으며, 그리고 $20 \text{ 몰\%} \leq x \leq 60 \text{ 몰\%}$, 바람직하게는 $30 \text{ 몰\%} \leq x \leq 50 \text{ 몰\%}$, 더 바람직하게는 $30 \text{ 몰\%} \leq x \leq 45 \text{ 몰\%}$ 의 갈륨 비율을 함유하는 이트륨-알루미늄-갈륨 가넷으로서도 존재할 수 있으며, 그럼으로써 $0.2 \leq x \leq 0.6$, 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.45$ 인 일반식 $Y_3(A1_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$ 가 나타난다. 또한, 가넷 발광 재료는, $0 \leq x \leq 0.6$, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.4$, 더 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.25$ 이면서, 각각 희토류 금속들과 관련하여 0.5 - 5 몰%, 바람직하게는 0.5 - 3 몰%, 더 바람직하게는 0.5 - 2.5 몰%의 세륨 비율을 함유하는 일반식 $Lu_3(A1_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$ 를 갖는 루테튬-알루미늄-갈륨 가넷으로서 존재할 수 있다.

이 경우, 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료는 $\geq 2 \text{ 몰\%}$ 의 활성제 비율, 바람직하게는 $\geq 3 \text{ 몰\%}$ 의 활성제 비율, 더 바람직하게는 $\geq 4 \text{ 몰\%}$ 의 비율을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 스트론튬 및 칼슘인 2가 금속들은 $\leq 15 \text{ 몰\%}$, 바람직하게는 $\leq 10 \text{ 몰\%}$, 더 바람직하게는 $\leq 8 \text{ 몰\%}$ 의 칼슘 비율을 나타내며, 그럼으로써 $a \geq 0.7$, 바람직하게는 $a \geq 0.8$, 더 바람직하게는 $a \geq 0.84$ 인 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$ 가 나타난다.

앞에서 언급한 두 가넷 발광 재료가 사용될 수 있으며, 루테튬-알루미늄-갈륨 가넷 대신 이트륨-알루미늄-갈륨 가넷의 사용에 의해, 이트륨 가넷이 더 적은 비밀도(specific density)를 나타냄으로써 발광 재료 혼합물들을 위해 더 적은 발광 재료가 요구되고, 이와 동시에 더 적은 백분율의 희토류 금속들이 발광 재료들의 제조를 위해 사용되지만 하면 됨으로써 상기 발광 재료들이 더 경제적으로 제조될 수 있다는 장점이 나타난다.

색 공간(예컨대 Adobe RGB, NTSC 또는 DCI-P3)에 대한 증가된 요구들을 갖는 백 라이팅 적용의 경우, 매우 협대역으로 방출하는 녹-황색 발광 재료들을 함유하는 발광 재료 혼합물들이 제공된다. 바람직하게는 상기 유형의 조명 장치들은 방사선 소스로서 430 - 470 nm, 바람직하게는 440 - 460 nm, 더 바람직하게는 445 - 455 nm의 주 파장을 갖는 청색 LED를 포함한다.

녹-황색 방출 발광 재료들로서는, AE = Sr, Ca, Ba, Mg이고, RE = 희토류 금속들인 일반 조성 $AE_{2-x}RE_xSiO_{4-x}N_x:Eu$, 및/또는 AE 및 RE는 이전 예시에서와 같이 정의되는 일반 조성 $AE_{2-x}RE_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:Eu$ 를 가지며, 그리고 특히 특히 출원 WO 2011/160944에 기재된 니트리도-오르토 실리케이트들(nitrido-ortho-silicate)가 사용될 수 있다. AE = Ca, Ba, Mg, Sr인 일반식 $AE_2SiO_4:Eu$ 의 오르토 실리케이트도 사용될 수 있다. 앞에서 언급한 화학식을 갖는 니트리도-오르토 실리케이트 및 오르토 실리케이트는 바람직하게는 적어도 2개의 알칼리토금속의 조합물을 함유하며, 더 바람직하게는, $0.5 \leq Ba : Sr \leq 2$, 더 바람직하게는 $0.75 \leq Ba : Sr \leq 1.25$ 의 비율을 갖는 스트론튬 및 바륨의 조합물을 함유한다. 또한, 니트리도-오르토 실리케이트는, $0 < x \leq 0.1$, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 이면서, AE는 Mg, Ca, Sr, Ba에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소를 함유하고, RE는 희토류 금속들에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소, 바람직하게는 적어도 Eu를 함유하며, L은 RE와 상이한 희토류 금속들에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소를 함유하는, 일반식 $AE_{2-x}L_xSiO_{4-x}N_x:RE$ 로도 표시될 수 있다. 추

가의 일반 조성은 $AE_{2-x}L_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:RE$ 이며, 상기 식에서 AE는 Mg, Ca, Sr, Ba에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소를 함유하고, RE는 희토류 금속들에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소, 바람직하게는 적어도 Eu를 함유하고, L은 RE와 상이한 희토류 금속들에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소를 함유하며, 여기서 $0 < x \leq 0.1$ 이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 이며, $0 < y \leq 0.1$ 이고, 바람직하게는 $0.002 \leq y \leq 0.02$ 이다.

[0210] 또한, $0 < z \leq 4$ 인 일반식 $Si_{6-z}Al_zO_2N_{8-z}:Eu$ 의 황-녹색 방출 베타SiAlON의 사용도 가능하다. 또한, 베타SiAlON은 일반식 $Si_{6-x}Al_xO_2N_{8-y}:RE_z$ 을 포함할 수도 있으며, 상기 식에서 $0 < x \leq 4.0$, $0 < y \leq 4$, $0 < z < 1$ 이고, RE는 희토류 금속들에서 선택되는 하나 또는 복수의 원소, 바람직하게는 적어도 Eu 및/또는 Yb를 함유한다.

[0211] 또한, 황색에서부터 녹색까지를 방출하는 나노 반도체 재료들, 즉 소위 "양자 점들(quantum point)"도 사용될 수 있으며, 이런 나노 반도체 재료들은 그룹 II-VI 화합물, 그룹 IV-VI 화합물 또는 금속-나노 결정으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 함유한다.

[0212] 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료들로서는, 특히 ≥ 4 몰%, 바람직하게는 ≥ 8 몰%, 더 바람직하게는 ≥ 10 몰%, 더욱 더 바람직하게는 ≥ 15 몰%의 활성제 비율을 함유하는 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 의 발광 재료들이 사용될 수 있고, 2가 금속들은 바람직하게는 스트론튬 및 칼슘이며, 칼슘 비율은 ≤ 15 몰%, 바람직하게는 ≤ 10 몰%, 더 바람직하게는 ≤ 8 몰%이며, 그럼으로써 $a \geq 0.7$, 바람직하게는 $a \geq 0.8$, 더 바람직하게는 $a \geq 0.84$ 인 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 가 나타난다.

[0213] 하기에는, 본원에서 논의되는 조명 장치들의 일부 실시예들이 종래의 조명 장치들과 비교되어 논의된다. 도 48a 내지 도 48d에 도시되는, 실시예들 1 및 2의 발광 재료들은 LED들을 포함하는 조명 장치들에 사용되었고 후속 도면들에서는 실시예 LED1 또는 실시예 LED2로 명명되었다. 비교예들도 그에 상응하게 명명되었다. 도 48a에는, 청색 방출 LED의 표준 실리콘 포팅제 내에 화학식 $CaAlSiN_3:Eu(0.4\% Eu)$ 의 종래의 발광 재료가 혼입된 비교예 1의 스펙트럼 데이터가 표 형태로 제시되어 있다. 이와 달리, 실시예들 1 내지 3의 경우, 활성제로서 상이한 비율들의 유로퓸을 함유하는 본 발명에 따른 발광 재료들이 포팅제 내에 혼입되었다. 실시예들의 경우, 비교예 1과 달리, 방출되는 방사선의 더 낮은 반치전폭 FWHM이 관찰되며, 이와 동시에 실시예들 1 및 2는 비교예보다 더 높은 외부 양자 효율을 나타낸다. 도 48b 및 48c에는, 비교예 및 3개의 실시예 1 내지 3의 방출 스펙트럼들이 도시되어 있다. 이 경우, 실시예들의 방출 스펙트럼들은 감소된 반치전폭 및 암적색 방출을 나타낸다.

[0214] 도 48d에는, 광장에 따른 비교예 및 3개의 실시예의 확산 반사가 도시되어 있다. 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 모든 실시예는 스펙트럼의 UV 범위 내지 녹색 범위에서 매우 낮은 반사율을 나타내며, 이는 높은 흡수를 일으킨다. 이와 동시에, 반사율은 650nm를 초과하는 광장(> 650nm)에서 매우 높으며, 그럼으로써 높은 변환 효율이 달성될 수 있다.

[0215] 백색 광 방출 LED 조명 장치들은 본 발명의 실시예들 및 비교예들의 다양한 조합들을 이용하여 구성되었다. 이 경우, CIE 좌표(CIE-x = 0.285 및 CIE-y = 0.275)를 갖는 백색 점이 선택되었다. 결과하는 LED 방출 스펙트럼들이 분석되었으며 비교되었고, 그리고 색 공간의 커버리지는, LCD-필터 흡수 곡선들의 표준 집합을 적용하여 청색, 녹색 및 적색 채널들을 위한 필터링된 색점들을 결정하는 것을 통해 결정되었다. 이와 동시에, 도 48e에서는, 비교예 1과 달리, 본 발명에 따른 실시예 1이 증가된 변환 효율 및 4%만큼 발광 효율의 증가를 나타내고 두 조명 장치에서 sRGB 색 공간과의 중첩이 유사하다는 것을 알 수 있다. 도 48f에는 도 48e의 표에 나타난 비교예 1 및 실시예 1의 LED 스펙트럼이 나타난다. 도 48g에는, 비교예 1 및 실시예 1에 대한 sRGB 색 공간의 커버리지의 비교 결과가 제시되어 있다.

[0216] 도 48h에는, 극도로 큰 색 공간들, 예컨대 DCI-P3을 위한 백 라이팅 장치들에 대한 비교예 2와 실시예들 2 및 3의 조성이 표 형태로 제시되어 있다. CIE-x = 0.275 및 CIE-y = 0.250을 갖는 백색점이 선택되었다. LED 방출 스펙트럼들은 앞에서 도 48e에 기재한 예시들과 유사하게 여기서도 DCI-P3 색 공간에 대해 분석되었고 비교되었다. 상기 색 공간과의 중첩은 본 발명에 따른 실시예들의 경우 유사하거나 또는 더 높다. 도 48i 및 도 48j에는, 실시예 2 및 3의 LED 방출 스펙트럼들이 비교예 2와 비교되어 도시되어 있을 뿐 아니라, 상기 예시들에 대한 DCI-P3 색 공간의 커버리지도 도시되어 있다.

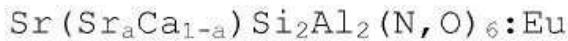
[0217] 또한, 제 2 발광 재료들로서는, 예컨대 그룹 SiON, SiAlON, 실리케이트 및 양자 점으로부터 선택되는 다른 발광 재료들도 사용될 수 있다.

[0218] 섬광등 적용을 위한 실시예:

본 발명에 따른 발광 재료들, 특히 일반 구조식 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2(\text{N},\text{O})_6$ 의 발광 재료들은 활성제에 의해 활성화된 가넷들과 함께, 특히 전술한 세륨으로 활성화된 가넷들과 함께 섬광등 적용을 위해서도 사용될 수 있다. 이를 위해, 1차 방사선을 방출하는 방사선 소스로서 청색 방출 LED, 예컨대 InGaN LED가 사용되며, 이런 LED는 300 – 500 nm, 바람직하게는 400 – 500 nm, 더 바람직하게는 420 – 470 nm의 주파장을 갖는다. 예컨대 이동 전화기용 카메라에서 섬광등 적용을 위해 특히 적합한 스펙트럼은 적어도 12.5%의 시안(cyan) 색 범위(약 450 – 500nm) 내 스펙트럼의 최대치와 관련한 세기를 갖는다. 이 경우, 650 nm을 초과하는 파장 범위(> 650nm)에서 스펙트럼의 세기는 오히려 낮을 수 있는데, 그 이유는 카메라의 전형적인 센서들이 상기 범위에서 높은 감도를 가지며, 상기 스펙트럼 범위는, 센서 및 활상 품질에 대한 상기 방사선 범위의 방사선의 간섭 영향을 방지하기 위해, 보통 특별한 IR 필터들을 통해 필터링되기 때문이다.

[0220] 섬광등 적용들을 위해, 단일 방사선 소스만을 포함한 조명 장치들이 사용될 수 있으며, 상기 방사선 소스의 청색 및/또는 UV 방사선 방출 LED 칩은 그 빔 경로 내에 예컨대 황-녹색 방출 가넷 발광 재료와 함께 본 발명에 따른 발광 재료들 중 적어도 하나의 발광 재료를 함유한 발광 재료 혼합물을 포함한다. 또한, 섬광등 적용을 위한 LED 장치들은 적어도 2가지 LED 모듈을 포함할 수도 있고, 하나의 모듈은 차가운 백색 광[4000 – 6000 K의 상관된 색 온도 CCT]을 방출하고 다른 모듈은 따뜻한 백색 광[약 1500 – 3000 K의 상관된 색 온도 CCT]을 방출한다. 두 LED 모듈의 의도된 전류 공급에 의해, 포토 모티브(photo motif)에서 주변의 조명 상황들은 예컨대 인공 조명 또는 일광(daylight)에서 더 양호하게 가변적으로 형성될 수 있다.

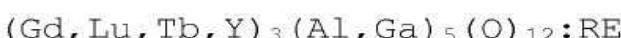
[0221] 차가운 백색 색도 좌표의 경우, 제 1 발광 재료로서는 하기 일반식의 본 발명에 따른 오렌지-적색 방출 발광 재료가 사용될 수 있으며,



[0222] [0223] 상기 식에서, $a \geq 0.8$, 바람직하게는 $a \geq 0.82$ 이다. 유로퓸 비율은, 알칼리토금속들에 대해 0.1 – 20 몰% 또는 1 – 10 몰%, 추가로 0.1 – 5 몰%, 바람직하게는 0.1 – 3 몰%, 더 바람직하게는 0.1 – 2 몰%이다.

[0224] 본 발명에 따른 발광 재료들의 발광 피크는 600 – 640 nm, 바람직하게는 605 – 625 nm일 수 있으며, 스펙트럼 반치전폭(FWHM)은 < 85nm, 바람직하게는 < 80 nm, 더 바람직하게는 < 78 nm이다. 650 nm를 초과하는 파장에서 방출 세기는 매우 낮아야 하는데, 그 이유는 카메라의 전형적인 센서들이 상기 범위에서 높은 감도를 갖기 때문이다.

[0225] 이런 경우, 차가운 백색 적용을 위한 제 2 발광 재료로서는, 하기 일반식을 갖는 전술한 가넷들이 사용될 수 있고,



[0226] [0227] 상기 식에서, RE = 희토류 금속들이며, 특히 Ce이다. 가넷들은 특히 425 – 455 nm, 바람직하게는 430 – 450 nm 범위의 파장에서 특히 양호하게 여기될 수 있는 화학식 $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 및 $(\text{Lu},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 를 가지면서 청-녹색에서부터 황색까지를 방출하는 발광 재료이다. 특히 바람직한 발광 재료는, 섬광등 적용을 위해 전형적인 높은 온도 및 높은 빔 세기에서 매우 우수한 안정성 및 변환 효율을 갖는 청-녹색 방출 발광 재료이며, 이런 발광 재료는 각각 희토류 금속들에 대해 0.5 – 5 몰%, 바람직하게는 0.5 – 2 몰%의 세륨 비율 및 0 내지 0.5, 바람직하게는 0.15 내지 0.3의 x의 갈륨 비율을 함유하는 화학식 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 를 갖는다. 다른 원소 조합물을 함유하는 다른 가넷들도 가능하며, 특히 루테튬 일부 또는 그 전체가 가넷의 화학식 $\text{Lu}_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 에서 이트륨을 통해 치환된 변형예들도 가능하다. 제 1 및 제 2 발광 재료의 상기 조합물들은, 전술한 가넷 발광 재료가 예컨대 Mn, Nd, Dy, Sm, Tm과 같은 란탄족 원소들 및 Li, Na, K와 같은 알칼리 금속들과 같은 선택적인 코도펀트들을 함유하는 일반식 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{Si},\text{Al})_5(\text{N},\text{O})_8:\text{Eu}$ 의 2-5-8 발광 재료들의 부류에서 선택된 다른 적색 방출 발광 재료와 혼합되는 발광 재료들의 종래의 조합물들에 비해, 색점과 관련하여 더 양호한 안정성, 및 높아진 전류 세기에서 더 높은 LED 효율을 나타낸다. 하기에서, 선택적인 코도펀트들을 함유하는 일반식 $(\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba})_2(\text{Si},\text{Al})_5(\text{N},\text{O})_8:\text{Eu}$ 의 발광 재료들은 "2-5-8 발광 재료"라고 한다. 또한, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물들은 650 nm을 초과하는 파장(> 650 nm)에서 감소된 방출 세기를 나타내지만, 섬광등 적용을 위한 중요한 조건으로서 적어도 12.5 %의 시안 색 범위 내 스펙트럼의 최대치와 관련한 세기는 충족된다.

- [0228] 따뜻한 백색 섬광등 적용의 경우, 바람직하게는 화학식 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, 바람직하게는 화학식 $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 또는 $(\text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 의 황색 방출 발광 재료가 사용되며, 이 발광 재료는 435 – 470nm, 바람직하게는 440 – 465nm 범위에서 여기의 최대치를 갖는다. 바람직한 황색 방출 발광 재료는, 섬광등 적용을 위해 전형적인 높은 온도 및 높은 방사선 세기(높은 전류 세기)에서 매우 높은 안정성 및 변환 효율을 나타낸다. 특히 바람직한 황-녹색 방출 발광 재료는, 1.5 내지 5 몰%, 바람직하게는 2.5 내지 5 몰%의 세륨 비율 및 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.1의 갈륨 비율 x 을 함유하는 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 이다. 유사한 스펙트럼 특징들을 갖는 시스템 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 내에서 다른 원소 조합물들도 가능하다.
- [0229] 섬광등 적용을 위해 적합한 LED 조명 장치들은, 단 하나의 LED만을 포함하는 조명 장치들과 무관하게, 1차 방사선을 방출하는 방사선 소스로서 적어도 2개 또는 3개의 청색 방출 LED 칩을 포함할 수 있으며, 이들 LED 칩의 빔 경로 내에는 이미 전술한 발광 재료들 및 발광 재료 혼합물들이 삽입된다. LED 조명 장치의 변환된 광의 CIE 색 범위는 바람직하게는 맥아담(MacAdam) 타원의 3단계 편차를 갖는 6500 K 내지 2700 K의 범위에서, 특히 바람직하게는 5000 K 내지 3000 K의 범위에서 흑체 방사기(black-body radiator)(플랑크)의 라인 상에 위치된다.
- [0230] 방사선 소스로서 2개의 LED 칩을 포함하는 LED 조명 장치의 경우, 추가 실시예에 따라서, 제 1 LED 칩의 방사선은 변환 후에, (0.21; 0.247), (0.26; 0.24), (0.24; 0.32), (0.28; 0.31)의 CIE 색 좌표들(Cx/Cy)에 포함되는 범위에 위치하는 CIE 색도 좌표를 갖는다. 제 2 방사선 소스로서 제 2 LED 칩은 변환 후에 (0.45; 0.41), (0.46; 0.39), (0.58; 0.39) 및 (0.58; 0.42)의 CIE 좌표들에 포함되는 CIE 색도 좌표를 갖는다. 상기 유형의 LED 조명 장치의 경우, 개별 방사선 소스들은 상이한 구동 전류들로 작동될 수 있으며, 방출되어 변환된 광은 바람직하게는 공통 렌즈와 같은 광학 요소 내에서 혼합되어 하나의 총 방출 방사선을 형성한다.
- [0231] 섬광등 적용을 위해 적합하고 방사선 소스들로서 3개의 LED 칩을 포함하는 LED 조명 장치의 경우, 추가 실시예에 따라서, 제 1 및 제 2 LED 칩은 전술한 CIE 색도 좌표들을 가지며, 제 3 방사선 소스, 즉 제 3 LED 모듈은, 변환 후에, (0.40; 0.44), (0.39; 0.51), (0.45; 0.52) 및 (0.47; 0.46)의 좌표들에 포함되는 CIE 색도 좌표를 갖는다. 이런 실시형태에서도, 방출되어 변환된 광은 빔 경로 내에서 후방에 연결되는 광학 요소, 예컨대 렌즈에 의해 혼합된다.
- [0232] 발광 재료 입자는 5-30 μm , 바람직하게는 7-17 μm 의 평균 입자 크기(d_{50})를 갖는다. 입자 크기 분포는 예컨대 당업자에게 공지된 프라운호퍼 근사를 이용해서 레이저 회절에 의해 결정될 수 있다.
- [0233] 하기에서, 섬광등 적용에 적합한 LED-조명 장치의 몇몇 실시예들이 상세히 설명된다. 비교예 1, 실시예 1 및 비교예 2 그리고 실시예 2에서, 각각 종래 기술에 따른 상이한 발광 재료 혼합물들 및 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 발광 재료 혼합물들이 방사선 소스로서 청색 방출 InGaN-LED-칩의 표준 실리콘 포팅제 내로 혼입된다. LED 칩의 발광면은 각각 1 mm^2 이다.
- [0234] 비교예 1에서, 실리콘 포팅제에 대해 11.5 중량% 발광 재료가 혼입되며, 이 경우 녹색 방출 발광 재료로서 희토류 금속에 대해 1.5 몰%의 Cer-비율을 가진 $\text{Lu}_3\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}$ 가 사용된다. 적색 방출 발광 재료로는, 알칼리토금속에 대해 1.5 몰%의 Eu-비율을 가진 종래의 2-5-8 발광 재료 $\text{SrBaSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 가 사용된다. 350 mA에서 LED-칩의 주파장은 447 nm이고 발광 재료 녹/적 비는 5.7:1 이다. 실시예 1로서, 비교예 1에서와 동일한 녹색 방출 발광 재료가 사용되고, 이 경우 적색 발광 재료로는, 희토류 금속에 대해 0.4 몰%의 Eu-비율을 가진 본 발명에 따른 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 가 사용된다. 발광 재료 녹/적 비는 3.9:1 이다. 350 mA에서 LED-칩의 주파장은 447 nm 이다.
- [0235] 도 49a의 표에는 상이한 전류 세기(4 LED의 평균)에서 비교예 1 및 실시예 1의 x- 및 y-CIE-색 좌표가 도시되고, 여기서 비교예 1은 퍼센티지 표시에서 상응하는 전류 세기에 대해 100%로 설정되었다. 상기 표, 특히 도 49b 및 49c에는 전류 세기의 증가에 따라 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 발광 재료 혼합물들이 종래의 발광 재료 혼합물들보다 더 안정하다는 것이 나타나고, 종래의 발광 재료 혼합물들은 녹-황색 방출 세기에 비해 그 상대 적색 방출 세기의 일부를 잃어버리는 한편, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물들은 거의 안정적으로 유지된다. 표에는, 또한 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 LED가 종래의 발광 재료 혼합물을 가진 LED에 비해, 발광 재료 혼합물로 충전된 포팅제를 가진 LED의 광선속(Φ_v)과 발광 재료 없이 투명한 포팅제를 가진 LED의 방사속(Φ_e)의 비율 $\Phi_v(\text{충전된 포팅제})/\Phi_e(\text{투명한 포팅제})$ 로서 더 높은 변환 효율을 갖는 것이 나타난다. 발광 효율(V_s)은

$$[0236] V_S = \frac{\int_{380\text{nm}}^{780\text{nm}} \Phi e(\text{충전된 포팅제})(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi e(\text{충전된 포팅제})(\lambda) d\lambda}$$

[0237]로서 정의된다. 40 및 1000 mA 전류 세기에서 비교예 1 및 실시예 1의 LED 스펙트럼은 도 49b 및 도 49c에 도시되어 있다. 여기서는, 종래의 발광 재료 혼합물이 전류 세기의 증가에 따라 적색 파장 범위의 방출을 변화시키는 (도 49b) 한편, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에서는 매우 적은 감소만이 나타나는 (도 49c) 것을 명확히 알 수 있다.

[0238]관찰된 효과는 종래의 발광 재료 혼합물 및 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물 내의 상이한 적색 방출 발광 재료에 기인한다. 종래의 발광 재료 혼합물에 사용된 2-5-8 발광 재료의 경우, 전류 세기의 증가에 따라 변환 효율의 감소가 관찰되고, 이는 전류 세기의 증가에 따라 종래의 발광 재료 혼합물의 LED 스펙트럼에서 황-녹색 방출에 관련한 적색 방출의 감소에서 분명해진다. 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 발광 재료 혼합물에서는, 전류 세기 증가에 따라 적색 발광 재료의 변환 효율의 감소가 현저히 줄어드는 것이 관찰된다. 종래의 2-5-8 발광 재료에 대해서와 같이 본 발명에 따른 발광 재료에 대해, 전류 세기의 증가에 따른 변환 효율의 상대적인 감소는 도 49d에 도시되어 있다.

[0239]도 49e는 실시예 1 및 비교예 1의 최대 방출 세기로 정규화된 LED 스펙트럼의 비교를 도시한다. 실시예 1은 파장 범위 > 650 nm에서 줄어든 방출 세기를 나타내고, 동시에 시안(cyan) 범위에서 상대 방출 세기 > 12.5%를 갖는다.

[0240]도 49f는 전형적인, 예시적인 2-5-8 발광 재료와 본 발명에 따른 발광 재료의 정규화된 방출 세기를 도시한다. 이 경우, 줄어든 FWHM에 기인하는, 파장 범위 > 650 nm에서 본 발명에 따른 발광 재료의 줄어든 방출 세기가 명확히 나타난다.

[0241]전류 세기의 증가에 따른 비교예 1 및 실시예 1의 LED의 색점의 이동은 도 49g에 나타난다. 이 경우, 실시예 1의 LED의 색점은 본 발명에 따른 발광 재료의 더 높은 방출 안정성으로 인해 비교예 1의 LED에 비해 훨씬 더 크게 이동된다.

[0242]종래의 비교예 2와 실시예 2의 추가 비교에서, 엠버(amber) 색점을 가진 발광 재료 혼합물이 사용된다. 비교예 2는 Cer-활성화된 가넷 발광 재료($\text{Y}_{0.957}\text{Ce}_{0.043}\text{Al}_{15}\text{O}_{12}$)를 알칼리토금속에 대해 3.25 몰%의 Eu-비율을 가진 종래의 2-5-8 발광 재료($\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$)와 함께 포함한다. 발광 재료의 농도는 실리콘 포팅제에 대해 41 중량%이고, 350 mA의 전류 세기에서 청색 LED-칩의 주파장은 444.7 nm이다. 발광 재료 황/적 비는 5.9:1(중량%-비율)이다. 실시예 2에서는, 비교예 2에서와 동일한 가넷 발광 재료가 사용되고, 이 경우 5:1의 황/적 비로, 희토류 금속에 대해 2 몰%의 Eu-비율을 가진 본 발명에 따른 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 가 사용된다. 350 mA의 전류 세기에서 청색 방출 LED-칩의 주파장은 444.5 nm이고, 실리콘 포팅제에 대해 39 중량% 발광 재료 혼합물이 사용되었다.

[0243]도 50a의 표에는, 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 LED가 각각의 전류 세기에서 종래의 발광 재료 혼합물을 가진 LED에 비해 더 높은 변환 효율 $\Phi_v(\text{충전된 포팅제})/\Phi_e(\text{투명한 포팅제})$ 을 갖는 것이 나타난다. 상기 값들은 비교예 2와 관련해서 각각의 전류 세기에 대해 100%로 정규화된 (4 LED의 평균) 것으로 제시된다.

[0244]최신 세대의 이동 무선 장치의 경우, 차가운 백색 광 방출 LED와 더불어, 따뜻한 백색 광 또는 황색 광("엠버")을 방출하는 제 2 LED를 포함하는 소위 "트루톤 플래시(True Tone Flash)"가 사용될 수 있다. 상기 제 2 LED는 주변 광이 일광 (차가운 백색) 보다 낮은 색 온도를 갖는 상황에서 섬광을 생성하기 위해 사용되고, 주변 광의 색 온도는 가급적 근사된다. 상이한 색 온도의 광을 생성하기 위해, 차가운 백색 광 및 황색 방출 LED의 광이 상이한 비율로 서로 혼합되어야 한다. 이는 예컨대 상이한 전류 세기를 가진 2개의 LED가 작동됨으로써 달성될 수 있다. 섬광이 주변 광과 유사한 색 온도를 가지면, 이미지 상의 색들이 더 자연스럽게 나타난다.

[0245]실시예 1에서와 유사하게, 실시예 2의 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물들은 전류 세기의 증가에 따라, 특히 더 높은 전류 세기에서 황색 방출량에 비해 상당한 적색 방출량을 잃어 버리는 종래의 발광 재료 혼합물보다 더 안정적이다.

[0246]도 50b 및 도 50c는 40 및 1000 mA의 전류 세기에서 비교예 2(도 50b) 및 실시예 2(도 50c)의 LED-스펙트럼을 도시한다. 2개의 LED 스펙트럼의 비교 결과, 비교예 2의 종래의 발광 재료 혼합물에서 전류 세기의 상승시 본

발명에 따른 발광 재료 혼합물에 비해 적색 방출 스펙트럼의 상당량이 사라지는 것으로 나타났다.

[0247] 도 50d는 비교예 2 및 실시예 2에 대해 전류 세기의 증가에 따른 색점의 안정성을 나타낸다. 비교예 2와 관련해서 실시예 2에서 적색 범위의 방출의 감소가 더 작아지기 때문에, 실시예 2의 LED의 색점의 변화가 비교예 2의 LED에서보다 훨씬 더 작게 나타난다.

[0248] 실시예 2 및 비교예 2에 대해 정규화된 LED-스펙트럼은 도 50d에 도시되어 있다. 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물은 종래의 발광 재료 혼합물에 비해 파장 범위 $> 650 \text{ nm}$ 에서 현저히 줄어든 방출 세기를 나타낸다. 이는 특히 종래의 2-5-8 발광 재료에 비해 본 발명에 따른 발광 재료의 줄어든 FWHM에 기인한다.

[0249] 요약하면, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에서는 종래의 발광 재료 혼합물에 비해 더 낮은 작동 전류로 동일한 광 수율이 달성될 수 있다. 이동 적용에서, 예컨대 이동 전화에서, 전류 소비는 작동 지속 시간에 대한 결정적인 기준이기 때문에, 더 낮은 소비는 매우 중요하다. 또한, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에 의해 더 밝은 LED가 가능하고, 이는 특히 "트루톤 플래시"를 위해 색점들에서의 범위를 확장시킨다. 더 큰 광 수율이 요구되지 않으면, 종래의 LED 칩보다 더 약한 방사선 방출을 가진 LED 칩이 예컨대 황색 방출 LED("엠버")을 위해 사용될 수 있고, 이는 LED 칩 생산 동안 불량품을 줄이고, 따라서 그렇지 않으면 너무 어두운 LED 칩의 사용도 가능해진다.

CRI ≥ 80 을 가진 따뜻한 백색 광을 위한 실시예:

[0251] 본 발명의 추가 실시 형태에 따라, 본 발명에 따른 발광 재료는 예컨대 일반적인 조명 적용을 위한 따뜻한 백색 광의 생성을 위해 사용된다. 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 따뜻한 백색 광 방출 조명 장치는 특히 "연색 지수 color rendering index(CRI)" ≥ 80 , 바람직하게는 ≥ 82 을 달성할 수 있다.

[0252] 따뜻한 백색 광을 생성하기 위한 조명 장치의 방사선 소스로는, 특히 양호한 청색 방출 LED, 예컨대 InGaN-LED가 사용될 수 있고, 상기 LED는 430-470 nm, 바람직하게는 440-460 nm, 더 바람직하게는 445-455 nm의 방출의 주파장을 가진 광을 1차 방사선으로서 방출한다. 1차 방사선의 변환을 위해, 제 1 발광 재료로서 일반 식 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 의 본 발명에 따른 발광 재료가 사용될 수 있고, 상기 식에서 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 이고, $a < 1$ 이며, 알칼리토금속의 물 비율에 대한 활성제 D, 바람직하게는 유로퓸의 비율이 ≥ 1 몰%, 바람직하게는 ≥ 2 몰%, 더 바람직하게는 ≥ 3 몰%이다.

[0253] 제 2 발광 재료로는, 예컨대 일반식 $(\text{Gd},\text{Lu},\text{Y},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 의 녹-황색 방출 가넷이 사용되고, 상기 식에서 $\text{RE} =$ 희토류 금속, 바람직하게는 Ce이다. 상기 가넷은 바람직하게는 일반식 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 을 포함하고, Ga의 비율은 $0.2 \leq x \leq 0.6$, 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.35 \leq x \leq 0.45$ 이다.

[0254] 일반 식 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 의 가넷 발광 재료 대신 일반 식 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 의 가넷 발광 재료의 사용의 장점은 가넷 발광 재료 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 가 약 4.5-5 g/cm³의 더 낮은 밀도를 갖는 한편, 발광 재료 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 는 약 6.7-7 g/cm³의 밀도를 갖기 때문에, 주어진 적용을 위해 더 작은 질량의 발광 재료가 소비된다는 것이다. 또한, Lu_2O_3 대신 더 저렴하고 더 널리 보급된 Y_2O_3 가 발광 재료의 제조를 위한 출발 재료로서 사용될 수 있으므로, 가넷 발광 재료의 초기 비용이 감소한다.

[0255] 본 발명에 따른 제 1 발광 재료의 사용은 종래의 2-5-8 발광 재료 또는 CaAlSiN_3 발광 재료를 포함하는 발광 재료 혼합물보다 높은 흡수를 나타낸다. 놀랍게도, 동일한 활성제 함량일 때 본 발명에 따른 발광 재료에서의 흡수는 종래의 2-5-8 발광 재료에서보다 훨씬 더 높다. 이는 종래의 해결책에 비해 적색 방출 발광 재료의 양의 현저한 감소를 가능하게 하고 매우 높은 변환 효율을 가능하게 한다. 동시에, 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료의 탁월한 광학 특성은 매우 높은 광 수율 및 높은 CRI를 가진 높은 변환 효율을 가능하게 한다.

[0256] 하기에서, 높은 CRI를 가진 일반 조명 적용을 위한 본 발명에 따른 조명 장치의 몇몇 실시예가 상세히 설명된다.

[0257] 도 51a는 비교예 1 및 2 그리고 본 발명에 따른 실시예 1 및 2의 표를 도시한다. 모든 실시예에서, 446 nm의 주파장을 가진 청색 방출 InGaN-LED가 사용되며, 상기 LED의 표준 실리콘 포팅제 내로 발광 재료 혼합물들이 혼입되었고, 상기 발광 재료 혼합물들의 경우 가넷 발광 재료가 종래의 적색 방출 발광 재료 또는 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료와 실리콘 포팅제에서 혼합된다.

- [0258] 비교예 1에서, Cer-활성화된 이트륨-알루미늄-갈륨-가넷(이하의 도면에서 약어로 YAGaG라고 함)은 종래의 $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{AlSiN}_3$ 발광 재료(이하의 도면에서 약어로 SCASN이라고 함)와 함께 발광 재료 혼합물로서 청색 LED의 실리콘-포팅제의 총 질량에 대한 15 중량%의 농도로 도입되고, 이 경우 녹/적 발광 재료의 비율은 2.0이다(중량 %-비율). 녹색 발광 재료의 절대 농도는 10 중량%이고, 적색 발광 재료의 절대 농도는 5 중량%이다. 또한, 비교예 2에 대한 상관된 색 온도 CCT, CRI, 적색 톤에 대한 R9-값 및 상대 변환 효율이 제시된다.
- [0259] 비교예 2는 루테튬-알루미늄 가넷(이하의 도면에서 약어로 LuAGaG라고 함) 및 종래의 2-5-8 발광 재료(이하의 도면에서 약어로 258이라 함)의 혼합물을 포함한다. 이와는 달리, 실시예 1 및 2는 이트륨-알루미늄-가넷 또는 루테튬-알루미늄-가넷을 상이한 본 발명에 따른 발광 재료(이하의 도면에서 약어로 226이라 함)와 함께 포함한다.
- [0260] 도 51a의 표에 나타나는 바와 같이, 모든 비교예 및 실시예가 높은 $\text{CRI} \geq 80$ 및 10 ± 1 의 높은 R9를 가진 $2700 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$ 범위의 상관된 색 온도 CCT를 갖는다. 실시예 1 및 2는 비교예 1 및 2와 관련해서 높아진 변환 효율을 나타내지만, 비교예에서보다 더 적은 양의 적색 방출 발광 재료가 필요하다. 실시예 1이 특히 바람직한데, 그 이유는 거기서 가장 적은 적색 방출 발광 재료가 사용되고, 또한 루테튬-알루미늄-가넷의 전술한 높은 비용을 방지하는 이트륨-알루미늄-갈륨-가넷이 사용되기 때문이다.
- [0261] 도 51b는 실시예 및 비교예에서 소비되어야 하는 적색 방출 발광 재료의 비교예 1과 관련한 양(%)을 나타낸다. 본 발명의 실시예 1 및 2에서 비교예에서보다 훨씬 더 적은 적색 방출 발광 재료가 사용되는 것이 명확히 나타난다.
- [0262] 본 발명에 따른 발광 재료는 도 51c에 나타나는 바와 같이, 종래의 적색 방출 발광 재료에 비해 매우 적은 스펙트럼 반치전폭 FWHM을 나타낸다.
- [0263] 도 51d는 본 비교예 및 실시예의 녹색 방출 가넷 발광 재료의 방출 스펙트럼을 나타낸다. 여기서는, 이트륨 알루미늄 가넷이 가시 스펙트럼의 청-녹 범위(470-520 nm)에서 다른 녹색 방출 가넷 발광 재료에서와 유사하거나 또는 상기 재료보다 더 양호한 방출 세기를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 이유 때문에, 상기 가넷 발광 재료로 특히 경제적으로 (루테튬을 포함) 높은 CRI를 가진 따뜻한 백색 방출 조명 장치가 구현될 수 있다.
- [0264] 25°C 에서 절대 휘도와 관련해서 실온으로부터 125°C 까지 상이한 녹-황색 방출 가넷 발광 재료 및 녹색 방출 오르토실리케이트 발광 재료의 열 소염은 도 51e에 도시되어 있다. 이 다이어그램에 나타나듯이, 타입 $(\text{Lu},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 의 바람직한 발광 재료는 오르토실리케이트 발광 재료와는 달리, 더 높은 온도에서 매우 낮은 열 소염 만을 나타낸다.
- [0265] 절대 휘도에 대한 비교예 및 실시예의 사용된 상이한 적색 방출 발광 재료의 열 소염의 부정적인 영향은 도 51f에 도시되어 있다. 본 발명에 따른 발광 재료는 최상의 2-5-8 발광 재료와 유사한 열 소염을 나타내는 한편, 다른 2-5-8 발광 재료 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ (2%)는 현저한 소염을 나타낸다.
- [0266] 도 51g 및 도 51h에는 실시예 1 및 실시예 2의 LED의 LED 스펙트럼이 나타난다. 이 스펙트럼에는 410 nm 내지 460 nm의 파장에서 LED의 변환되지 않은 청색 1차 방사선의 피크, 그리고 변환된 2차 방사선의 녹-적 비율이 명확히 나타난다. 상기 1차 및 2차 방사선 성분의 가산 색 혼합에 의해, 높은 CRI를 가진 따뜻한 백색 광이 생성된다.
- [0267] 본 발명의 추가 실시 형태에 따라 조명 장치가 $\text{CRI} \geq 90$ 을 가진 백색 광을 생성하기 위해 제공되고, 방사선 소스는 430 nm 내지 470 nm, 바람직하게는 440 nm 내지 460 nm, 더 바람직하게는 445 nm 내지 455 nm의 파장 범위의 1차 방사선을 방출하고, 제 2 발광 재료로서, 일반식 $(\text{Gd},\text{Lu},\text{Y},\text{Tb})_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, 바람직하게는 $(\text{Lu},\text{Y})_3(\text{Al},\text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 의 가넷이 존재하고, 상기 식에서 $\text{RE} = \text{희토류 금속}$, 바람직하게는 Ce이다.
- [0268] $\text{CRI} \geq 90$ 을 가진 백색 광을 생성하기 위한 상기 조명 장치에서, 전술한 일반 식 중 하나, 특히 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 를 포함할 수 있는 제 1 발광 재료에서 금속은 M, Sr 및 Ca이고, 파라미터 a에 대해 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 가 적용되고, 활성제 D의 비율은 $\geq 1.5\%$, 바람직하게는 $\geq 3.5\%$, 더 바람직하게는 $\geq 4.5\%$ 몰%이다.
- [0269] 하기에서, 높은 $\text{CRI} \geq 90$ 을 가진 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물의 몇몇 실시예가 제시된다.
- [0270] 도 52a는 Cer-활성화된 황-녹색 방출 가넷 발광 재료와 더불어 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 본 발명에

따른 실시예 1 내지 4 및 비교예 1을 표로 나타낸 개략도로 도시한다. 1차 방사선 소스로는, 제시된 주파장을 가진 InGaN-LED-칩이 사용되었고, 상기 칩의 빔 경로에 발광 재료 혼합물들이 배치된다(발광 재료 혼합물들이 표준 실리콘 포팅제 내에 존재한다). 측정들은 2700 K ± 30 K의 상관된 색 온도(CCT)에서 실시되었다. 이 경우, 실시예 1 내지 4가 종래의 비교예에 비해 증가된 변환 효율을 갖는 것이 나타난다. 동시에, 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에는 더 적은 적색 발광 재료가 사용된다.

[0271] 상기 도 52a와 관련해서, 도 52b에는 2700 K 및 4000 K의 상관된 색 온도에서 실시예 1에 대한 비교예 1의 측정 데이터들의 비교가 도시된다. 재차, 본 발명에 따른 실시예의 변환 효율이 비교예의 변환 효율보다 더 높은 것이 나타난다.

[0272] 도 52c는 좌측 절반에, 종래의 발광 재료 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:0.4\% \text{ Eu}$ 그리고 2개의 본 발명에 따른 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.84}\text{Ca}_{0.16})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:4.7\% \text{ Eu}$ (다이어그램에서 $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (8% Ca, 4.7% Eu)로 표시) 및 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.20})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:3.7\% \text{ Eu}$ (다이어그램에서 $\text{Sr}(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (10% Ca, 3.7% Eu)로 표시)의 파장에 대한 반사성의 그래프를 도시한다. 이 경우, 유로퓸의 증가된 비율으로 인해 300 내지 600 nm의 파장 범위에서 본 발명에 따른 발광 재료의 더 큰 흡수가 나타난다. 동시에, 본 발명에 따른 발광 재료는 높아진 변환 효율을 나타낸다. 도 52c의 우측은 4000 K 및 2700 K의 상관된 색 온도에서 본 발명에 따른 실시예 1(우측 바아)에 대한 비교예 1(좌측 바아)에서 적색 발광 재료의 높은 소비를 나타내고, 여기서는 특히 새로운 발광 재료를 포함하는 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에서 훨씬 더 적은 발광 재료가 사용된다는 것이 명확히 나타난다.

[0273] 실온부터 85°C까지 비교예 1와 비교하여 본 발명의 2개의 실시예들의 LED-색도 좌표의, 온도에 따른 변화의 그래프 비교가 도 52d에 도시된다. 여기서는 비교예 1에서 온도에 따른 LED-색도 좌표의 이동이 본 발명의 실시예 3 및 4에서 보다 더 명확히 나타나는 것을 알 수 있다.

[0274] 도 52e는 일반 식 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:0.4\% \text{ Eu}$ 의 종래의 발광 재료와 비교하여 2개의 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료의 방출 스펙트럼의 비교를 도시한다. 본 발명에 따른 발광 재료는 종래의 발광 재료에 비해 더 작은 반치 전폭 FWHM을 나타내며, 더 작은 반치전폭에 의해, 높은 연색 지수(CRI) 및 증가된 효율이 나타난다.

[0275] 본 발명에 따른 발광 재료 혼합물에서 따뜻한 백색 광 적용을 위해 사용되는 여러 녹색 방출 가넷 발광 재료의, 460 nm의 여기 파장에서 방출 스펙트럼이 도 52f에 도시된다. 가시 스펙트럼의 청-녹 범위(470-520 nm)에서 상기 가넷 발광 재료의 방출 세기는 다른 녹색 방출 가넷 발광 재료와 유사하거나 또는 다른 녹색 방출 가넷 발광 재료보다 더 양호하다. 이는 양호한 연색 지수(높은 CRI)를 허용한다.

[0276] 도 52g 및 도 52h는 청색 방출 LED의 스펙트럼을 도시하며, 상기 LED의 포팅제 내에 실시예 1에 따른 발광 재료 혼합물이 2700 K(도 52g) 및 4000 K(도 52h)의 상관된 색 온도에서 혼입되었다. 2개의 스펙트럼에는, 적색 및 녹색 영역에서 본 발명에 따른 발광 재료의 2차 방사선의 신호들 및 청색 영역에서 LED의 변환되지 않은 1차 방사선의 방출이 명확히 나타난다.

[0277] 본 발명의 추가 실시 형태들은 발광 재료 혼합물에 관한 것이며, 방사선 소스, 예컨대 청색 LED의 빔 경로에 적어도 3개의 발광 재료가 배치된 조명 장치들에 관한 것이다. 주어진 색도 좌표에서 CRI 또는 LED-효율을 조정하기 위해, 2개보다 많은 발광 재료들을 포함하는 발광 재료 혼합물들이 사용될 수 있다. 특히 3개의 발광 재료, 예컨대 녹색 방출 발광 재료, 황색 방출 발광 재료 및 적색 방출 발광 재료의 사용시, 특정 색점을 가진 LED를 얻을 수 있는 많은 가능성이 있다. 종래 기술의 문제점은 많은 종래의 오렌지-적색 방출 발광 재료가 광대역 방출을 갖고, 인간의 눈에 비교적 덜 민감한 범위의 적색 광의 상당량이 방출된다는 것이다.

[0278] 따라서, 적어도 하나의 본 발명에 따른 발광 재료를 포함하는 발광 재료 혼합물들이 제공된다. 이러한 본 발명에 따른 조명 장치는 1차 방사선용 방사선 소스로서 300-500 nm, 바람직하게는 400-500 nm, 더 바람직하게는 420-470 nm의 주파장을 가진 청색 LED를 포함한다. 발광 재료 혼합물은 일반식 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 을 가지며 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되며 바람직하게는 Ca인, 제 1 발광 재료로서 적어도 하나의 적색 방출 본 발명에 따른 발광 재료를, 제 2 발광 재료로서 500 - 570 nm, 바람직하게는 510 - 560 nm, 더 바람직하게는 520 - 550 nm의 피크 파장을 가진 일반식 $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 의 황-녹색 방출 가넷 발광 재료를, 그리고 제 3 발광 재료로서 일반식 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 을 가지며, 상기 식에서 M은 그룹 Ca, Ba, Zn, Mg로부터 선택되며 바람직하게는 C인, 오렌지-적색 방출 본 발명에 따른 발광 재료를 또는 일반식 $\text{M}_2(\text{Si}, \text{Al})_5(\text{N}, \text{O})_8:\text{Eu}$ 을 가지며, M=Ca, Sr, Ba인, 오렌지-적색 방출 2-5-8 발광 재료를 또는 본 발명에 따른 발

광 재료 또는 2-5-8 발광 재료에 대해 580 - 650 nm, 바람직하게는 590 - 640 nm, 더 바람직하게는 600 - 625 nm의 피크 발광 파장 및 가넷 발광 재료에 대해 500 내지 600 nm, 바람직하게는 525 내지 575 nm, 더 바람직하게는 535 내지 565 nm의 피크 발광 파장을 가진 일반식 $(Y, Lu, Gd, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 황색 방출 가넷 발광 재료를 포함한다.

[0279] 제 1 발광 재료로서 본 발명에 따른 적색 방출 발광 재료는 바람직하게는 발광 재료가 청색 LED 및 가넷 발광 재료 및 황-적색 발광 재료와 조합해서, 적어도 4000 내지 2700 K, 바람직하게는 5000 내지 2700 K, 더 바람직하게는 6500 내지 2400 K의 상관된 색 온도 CCT의 큰 범위에 대해 $CRI \geq 75$, 바람직하게는 ≥ 80 , 더 바람직하게는 ≥ 85 , 특히 ≥ 90 을 나타내도록 선택된다. 이는, 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 2 - 5 몰%의 유로퓸 비율 및 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$, $a \geq 0.8$ 을 가지며 반치전폭 FWHM < 85 nm, 바람직하게는 < 82 nm, 더 바람직하게는 < 80 nm를 가진 본 발명에 따른 발광 재료가 사용됨으로써 최선으로 달성된다. 바람직한 본 발명에 따른 발광 재료는 따뜻한 백색 조명 장치에 대한 전형적인 작동 조건에서 높은 온도 안정성 및 높은 변환 효율을 갖는다.

[0280] 제 2 발광 재료로서 사용되는 녹-황색 방출 가넷 발광 재료는 예컨대 일반식 $Lu_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 을 가질 수 있고, 상기 발광 재료는 높은 변환 효율 및 온도 안정성이 나타나도록 선택된다. 이는, 예컨대 1 - 5 몰%, 바람직하게는 1 - 3 몰%의 Cer 비율 및 0 - 50 몰%, 바람직하게는 0 - 30 몰%의 갈륨 비율을 가진 일반식 $Lu_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 가넷 발광 재료가 선택되고, 그럼으로써 일반식 $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$, $0 \leq x \leq 0.5$, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.3$ 이 나타나게 됨으로써 이루어진다. 가넷 발광 재료의 일반 시스템 내의 다른 원소 조합들도 가능하며, 특히 루테튬의 적어도 일부가 상기 일반식 내의 이트륨으로 치환되는 변형에도 가능하다.

[0281] 제 3 발광 재료로서, 청색 LED 및 가넷 발광 재료 그리고 적색 방출 본 발명에 따른 발광 재료와 조합해서, 예컨대 4000 내지 2700 K, 바람직하게는 5000 내지 2700 K, 가장 바람직하게는 6500 내지 2400 K의 큰 CCT-범위에 걸쳐 $CRI \geq 75$, 바람직하게는 ≥ 80 , 더 바람직하게는 ≥ 85 , 가장 바람직하게는 ≥ 90 을 나타내는 발광 재료가 바람직하게 사용될 수 있다. 예컨대 제 3 발광 재료로서 일반식 $(Ca, Sr, Ba)_2(Si, Al)_5(N, O)_8:Eu$ 의 니트리도-실리케이트-발광 재료가 사용될 수 있으며, 이 경우 피크 파장은 580 - 650 nm, 바람직하게는 590 - 640 nm, 더 바람직하게는 600 - 625 nm이고, 상기 발광 재료는 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.1 내지 5 몰%, 더 바람직하게는 0.5 내지 3 몰%의 유로퓸 비율, 30 - 100 몰%, 바람직하게는 40 - 75 몰%, 더 바람직하게는 45 - 55 몰%의 바륨 비율, 및 0 - 20 몰%, 바람직하게는 0 - 10 몰%, 더 바람직하게는 0 - 5 몰%의 칼슘 비율을 갖고, 스트론튬 비율은 알칼리토금속 및 유로퓸과 합해서 100이 되도록 선택된다.

[0282] 대안으로서, 제 3 발광 재료로서 반치전폭 FWHM < 85 nm, 바람직하게는 < 80 nm, 더 바람직하게는 < 78 nm를 가진 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$ 의 본 발명에 따른 발광 재료가 사용될 수 있고, 피크 파장은 580 - 650 nm, 바람직하게는 590 - 640 nm, 더 바람직하게는 600 - 625 nm이다. 이 스펙트럼 특성을 얻기 위해, 0.1 내지 5 몰%, 바람직하게는 0.1 내지 3 몰%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 2 몰%의 유로퓸 비율을 가진 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$, $a \geq 0.8$, 바람직하게는 $a \geq 0.82$, 더 바람직하게는 $a \geq 0.85$ 의 본 발명에 따른 발광 재료가 사용된다.

[0283] 제 3 발광 재료로서 또한, 500-600 nm, 바람직하게는 525-575 nm, 더 바람직하게는 535-565 nm의 피크 발광 파장을 가진 황색 방출 가넷 발광 재료 $(Lu, Gd, Tb, Y)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 가 사용될 수 있다. 이는 특히 높은 변환 효율 및 온도 안정성을 가진 일반식 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 의 가넷 발광 재료에 의해 이루어질 수 있다. 이는 예컨대, 1 내지 6 몰%, 바람직하게는 1 내지 4 몰%의 Cer 비율, 0 내지 50 몰%, 바람직하게는 0 내지 25 몰%의 갈륨 비율을 가진 상기 일반식의 가넷 발광 재료가 사용되고, 그 결과 일반식 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce$, $0 \leq x \leq 0.5$, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.25$ 가 나타남으로써 이루어질 수 있고, 이 경우 또한 상기 시스템 내의 다른 원소 조합, 예컨대 루테튬으로 이트륨의 적어도 부분적인 치환도 가능하다.

[0284] 하기에서, 비교예 1 및 2와 비교하여 실시예 1 및 2에 따른 본 발명에 따른 조명 장치의 특정 기술적 장점들이 설명된다.

[0285] 도 53a은 발광 재료 혼합물의 조성 및 농도 그리고 1 mm의 칩 면을 가진 표준-InGaN-LED를 포함하는 조명 장치 내의 제 1 내지 제 3 발광 재료의 각각의 비율을 나타낸다. 도 53b는 각각의 CIE-색 좌표 및 CRI 그리고 상응하는 변환 효율을 나타내고, 이는 100%로 설정된 비교예 1에 대한 것이다. 여기서는, 본 발명에 따른 실시예 1

및 2가 종래의 비교예보다 더 높은 LED 효율을 갖는 것이 명확히 나타난다.

[0286] 도 53c는 낮 동안 인간의 눈의 감도 곡선과 함께 비교예 1 및 2 그리고 실시예 1 및 2의 LED-스펙트럼의 비교를 나타낸다. 여기서는 LED-효율의 상승의 대부분이 본 발명에 따른 발광 재료가 사용됨으로써 나타나는 발광 효율의 상승과 관련되는 것을 알 수 있다. 특히, 인간의 눈이 광을 감지하지 못하는 스펙트럼 범위에서 방출 세기는 본 발명에 따른 발광 재료의 사용에 의해 감소한다. 도 53d는 온도에 따른 비교예 및 실시예의 상대 LED-휘도를 나타낸다. 본 발명에 따른 조명 장치는 비교예보다 23°C에서 휘도에 비해 높은 온도에서 휘도의 더 작은 손실을 나타낸다.

LARP 적용을 위한 실시예:

[0288] 본 발명의 추가 실시 형태에 따라, 1차 광을 방출하는 방사선 소스로서, 레이저, 예컨대 레이저 다이오드가 사용될 수 있다. 이 경우, 본 발명에 따른 제 1 발광 재료가 레이저 방사선 소스로부터 이격되는 (LARP: "laser activated remote phosphor") 것이 바람직하다. 이러한 LARP 적용들은 예컨대 PCT 특허 출원 WO 2012/076296 A2, WO 2011/098164 A1 및 WO 2013/110495 A2 및 다른 특허 출원 DE 10 2012 209 172 A1, DE 10 2010 062 465 A1, DE 10 2011 002 961 A1 및 DE 10 2012 201 790 A1에 개시되어 있으며, 상기 공보들의 전체 내용이 참고된다. 이러한 조명 장치, 예컨대 프로젝터에 의해, 종래의 방사선 소스에 의한 것보다 훨씬 더 높은 광 밀도가 구현될 수 있다.

[0289] 하기 실시예에서, 8.9 W/mm²의 방사선 밀도 및 446 nm의 피크 파장을 가진 청색 LED-레이저 다이오드가 사용되고, 상기 다이오드의 빔은 반사 내부 표면을 가진 울브리히트(Ulbricht)-구의 바닥에 배치된 종래의 발광 재료 입자 또는 본 발명에 따른 발광 재료 입자를 향한다. 이어서, 반사된, 변환된 광이 모여져서 측정된다. 이러한 테스트 장치는 LARP-조명 장치에서의 상태를 시뮬레이트한다.

[0290] 도 54의 표에서는 비교예 6에서 종래의 발광 재료가 레이저 광으로 조사되는 한편, 실시예 7에서는 본 발명에 따른 발광 재료의 실시 형태가 레이저 광으로 조사된다. 변환된 광의 601 nm 또는 597 nm의 유사한 주파장에서 본 발명에 따른 발광 재료에서의 발광 효율은 종래의 발광 재료에서보다 42%만큼 더 높은 것이 명확히 나타난다. 상응하는 방출 스펙트럼은 도 55에 도시되며, 여기서 파선은 비교예 6에 상응하고, 실선은 실시예 7에 상응한다.

[0291] 도 56의 표 및 도 57의 관련 방출 스펙트럼에서도, 비교예 7 및 실시예 8의 종래의 발광 재료 및 동일한 본 발명에 따른 발광 재료가 도 54의 표에서와 같이 레이저 광으로 조사되었다. 이 실험에서도, 종래의 발광 재료에 의해 본 발명에 따른 발광 재료에 의한 높아진 발광 효율이 나타난다(13%만큼 상승).

[0292] 특히, 본 발명에 따른 발광 재료의 모든 센광등 적용에서 및 다른 변환 적용에서, 예컨대 일반 조명 적용에서 그리고 완전 변환 적용이 아니면, 명확히 언급되지 않더라도, 방사선 소스의 변환되지 않은 1차 방사선의 양이 존재할 수 있다. 상기 변환되지 않은 1차 방사선과 변환된 2차 방사선의 혼합에 의해, 조명 장치의 총 방출이 나타난다. 예컨대, 전술한 바와 같이, INGaN-LED의 청색 1차 방사선이 본 발명에 따른 발광 재료에 의해 적색 성분으로 변환되고, 녹-황색 방출 발광 재료에 의해 녹-황색 성분으로 변환됨으로써, 본 발명에 따른 발광 재료로 따뜻한 백색 광 방출 조명 적용들이 구현될 수 있고, 이 경우 청색 1차 방사선과 2개의 변환된 2차 방사선의 가산적 색 혼합에 의해, 따뜻한 백색 광이 조명 장치의 총 방출로서 제공된다.

상이한 Eu-도편트 농도를 가진 실시예:

[0294] 도 58a 내지 58c에는 증가하는 유로퓸의 활성체 농도에 따른 일반식 $\text{Sr}(\text{Sr}_{0.86}\text{Ca}_{0.14})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ 의 본 발명에 따른 발광 재료의 상이한 실시 형태들의 주파장, 광 루미네선스의 상대 세기 및 육안으로 평가된 상대 광 루미네선스 세기가 도시된다. 증가하는 유로퓸 도편트의 농도에 따라, 본 발명에 따른 발광 재료의 방출의 주파장이 오렌지색 범위로부터 적색 범위로 (도 58a 참고) 더 큰 파장으로 이동되고, 광 루미네선스의 상대 세기가 0.1 몰%로부터 약 4몰%로 상승한 다음, 유로퓸의 활성체 농도가 더 증가하면, 다시 강하한다(도 58b 참고). 광 루미네선스의 상대 세기와 관련해서 1-10 몰% 또는 2-5 몰% Eu의 농도 범위가 바람직하다. 광 루미네선스의 상대 세기와 거의 유사하게, 육안 감도에 의해 평가된 상대 발광성 광 루미네선스 세기가 나타나며, 상기 광 루미네선스 세기는 유로퓸의 활성체 농도의 증가에 따라 증가하고, 약 4 몰% 내지 약 20 몰%부터 다시 강하한다(도 58c 참고). 이 경우, 낮 동안 육안의 감도가 고려된다. 발광성 광 루미네선스 세기와 관련해서, 0.4-10 몰% Eu 또는 1-5 몰% 유로퓸의 활성체 농도가 바람직하다.

추가의 Co-도편트 또는 Eu와는 다른 도편트를 포함하는 실시예:

- [0296] 하기에서, 일반식 $Sr_{(1-x-h)}(Sr_aM_{1-a})(1-y-i)A_{(x+y)}B_{(h+i)}/2Si_{(2-z)}G_zAl_2N_6:D$, 및 $Sr_{(1-x)}(Sr_aM_{1-a})(1-y)B_{(x+y)}Si_{2-(x+y)}Al_{2+(x+y)}N_6:D$ 를 가진 본 발명에 따른 발광 재료의 다른 실시예들이 상세히 설명된다.
- [0297] 도 59a는 본 발명에 따른 발광 재료의 5개의 상이한 실시 형태의 공칭 조성을 나타낸다. 이 경우, 제 1 발광 재료에서 Cu가 코도핑(co-doping)되었고, 제 2 발광 재료에서 Zn이 그리고 제 3 및 제 4 발광 재료에서 La 및 Li로 이루어진 혼합물이 알칼리토금속 Sr 및 Ca를 치환한다. 마지막 발광 재료에서 La 및 Al은 알칼리토금속 Sr 및 Ca 그리고 Si를 치환한다. 표에는, 상이한 발광 재료의 스펙트럼 특성, 특히 CIE-색 공간에서 색도 좌표, 450 nm(R(450-470))의 평균 리미션(remission) (R(450-470)), 발광 효율 Vs(Vs=LER/683 [Lm/W], LER=광수율), 주파장 λ_{dom} 및 스펙트럼 반치전폭 FWHM이 제시된다. 상이한 금속들로 코도핑이 상기 발광 재료의 발광 효율 및 모든 다른 스펙트럼 특성에 얼마나 영향을 미치는지가 명확히 나타난다. 후속하는 도 59b 내지 도 59f는 상기 본 발명에 따른 발광 재료의 방출 스펙트럼을 도시한다.
- [0298] 도 59b는 전술한 코도핑된 본 발명에 따른 발광 재료들의 X선 디프락토그램을 모아 놓은 것이다. 화살표로 각각 특성적 X선 반사가 표시되고, 상기 반사는 특히 단사정계의 공간군(P2₁) 내로 상기 코도핑된 본 발명에 따른 발광 재료의 결정 구조의 분류를 야기한다.
- [0299] 도 60a는 탄소가 존재하지 않고 2가지 다른 경우에 상이한 양의 탄소가 코도핑을 위해 존재하는 본 발명에 따른 발광 재료의 상이한 실시 형태를 표로 나타낸다. 발광 재료들은 각각 알칼리토금속에 대해 3 몰% Eu의 동일한 활성제 농도를 갖는다. 도 59a와 유사하게 여기서도 상이한 발광 재료의 스펙트럼 특성들이 리스트로 나타내지고, 여기서 "centroid WL"은 방출 스펙트럼 내에 존재하는 주파수의 가중된 평균을 형성하는 방출 스펙트럼의 중심 파장을 나타낸다. 표는 탄소로 코도핑에 의해 발광 재료의 방출 스펙트럼의 적색 이동이 야기되고, 이는 예컨대 본 발명에 따른 조명 장치의 연색 지수의 개선을 위해 사용될 수 있다. 다음 도면 60b는 도 60a의 표의 상이한 발광 재료의 방출 스펙트럼을 도시한다. 여기서는 탄소에 의한 코도핑으로 인한 적색 이동이 명확히 나타난다.
- [0300] 도 61a의 표는 상이한 활성제를 가진 본 발명에 따른 발광 재료들의 여러 실시 형태를 나타낸다. 표의 제 1 발광 재료에는 Eu, Ce 및 Li의 혼합물이 사용되는 한편, 다른 발광 재료에는 망간(Mn) 또는 세륨(Ce)이 활성제로 사용된다. 상이한 활성제들은 CIE-색 공간에서 발광 재료의 상이한 색도 좌표를 야기하고, 발광 효율도 활성제의 특성에 크게 의존하는 것이 명확히 나타난다. 큰 차이점들은 주파장 및 FWHM에서도 관찰된다. 도 61b 내지 도 61d에는 상이한 활성제를 가진 상기 발광 재료의 방출 스펙트럼이 도시된다.
- [0301] 도 62a 내지 도 62e는 활성제로서 리튬과 유로퓸의 혼합물을 포함하는 발광 재료와는 달리, 활성제로서 유로퓸만을 포함하는 본 발명에 따른 발광 재료의 상이한 특성을 나타낸다.
- [0302] 도 62a는 Sr에 대한 상이한 값 x 또는 a에 대해 (a=2x-1) 2개의 상이한 본 발명에 따른 발광 재료 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu$ 및 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:Eu, Li$ 와 비교해서 일반식 $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$ 의 종래의 발광 재료의 반치전폭 FWHM을 가진 그래프를 도시한다. 종래의 발광 재료가 더 큰 반치전폭을 갖는 한편, 2개의 본 발명에 따른 발광 재료는 더 작은 반치전폭을 갖는 것이 명확히 나타나고, 특히 Li로 코도핑에 의해 반치전폭이 더 줄어들 수 있다.
- [0303] 2개의 본 발명에 따른 발광 재료의 열 소열은 도 62b에 나타나며, 여기서는 온도에 대한 적분 방출 세기가 도시된다. 리튬에 의한 코도핑은 단독 활성제로서 유로퓸만을 포함하는 본 발명에 따른 발광 재료에 대한 열 소열을 줄인다.
- [0304] 도 62c에는 2개의 본 발명에 따른 발광 재료의 방출 스펙트럼들의 비교가 도시되고, 여기서 하나의 발광 재료는 유로퓸만으로 그리고 제 2 발광 재료는 유로퓸과 리튬으로 이루어진 혼합물로 도핑되었다. 2개의 발광 재료는 약 604.5 nm의 주파장을 갖지만, 활성화제 혼합물 Eu, Li를 포함하는 본 발명에 따른 발광 재료의 방출의 반치전폭은 재차 줄어든다.
- [0305] 가장 중요한 스펙트럼 특성, 특히 CIE-색 공간에서 색도 좌표, 발광 효율 Vs, 주파장 λ_{dom} 및 방출의 반치전폭 FWHM에 대한 개관은 도 62d에서 상이한 본 발명에 따른 발광 재료들에 대해 표로 제시된다. 전술한 바와 같이, 유로퓸 및 리튬으로 도핑된 본 발명에 따른 발광 재료의 방출의 반치전폭은 유로퓸만으로 도핑된 본 발명에 따른 발광 재료의 방출의 반치전폭보다 더 작은 것이 명확히 나타난다. 또한, 다른 본 발명에 따른 발광 재료와 비교하여 유로퓸 및 리튬으로 코도핑된 발광 재료의 증가된 양자 효율이 나타난다.

- [0306] 발광 재료 $\text{Sr}(\text{Sr}_{\alpha}\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (하부) 및 $\text{Sr}(\text{Sr}_{\alpha}\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}, \text{Li}$ (상부)의 X선 디프락토그램은 도 62e에 도시된다. 화살표로, $\text{Sr}(\text{Sr}_{\alpha}\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ -발광 재료-페밀리의 새로운 결정 구조의 특성적 X선 회절 반사가 표시된다. 2개의 본 발명에 따른 발광 재료는 공간군($P2_1$) 내의 동일한 단사정계의 결정 구조를 갖는다.
- [0307] 도 63 내지 도 73b에는 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 조명 장치들(30)의 상이한 예시적인 실시 형태들이 횡단면도로 도시된다. 조명 장치는 예컨대 백색 광, 특히 따뜻한 백색 및/또는 차가운 백색을 방출하는 조명 장치이거나, 또는 적색 방출 또는 적-오렌지색 방출 조명 장치일 수 있다.
- [0308] 이들은 특히 자동차 분야에서, 예컨대 지시 등 또는 브레이크 등으로서 사용될 수 있다. RGB 적용시 교통 신호 등에 또는 "컬러 온 디멘드(color on demand)" 적용을 위해, 도로 조명 또는 실내 등과 같은 일반 조명 적용을 위해 그리고 섬광등 적용을 위해 사용되는 것도 가능하다. 상기 조명 장치들은 각각 리플렉터 포트를 포함하거나 포함하지 않은 채로 구현될 수 있고, 예컨대 하나의 조명 장치 내에 복수의 1차 방사선 소스들이 조합되는 섬광등 적용을 위해 멀티-칩 배치도 가능하다. 1차 방사선 소스로는 예컨대 LED, 레이저 다이오드 또는 OLED가 사용될 수 있다.
- [0309] 도 63은 방사선 소스(35)의 방사선을 반사시킬 수 있는 리플렉터 포트(65) 내에 배치된 방사선 소스(35), 예컨대 InGaN-LED 형태의 LED를 도시한다. 상기 방사선 소스 위에 제 1 매트릭스 재료(50)가 배치되고, 상기 매트릭스 재료 내에 본 발명에 따른 발광 재료가 제 1 발광 재료(40)로서 매립된다. 상기 발광 재료는 방사선 소스(35)로부터 방출된 1차 방사선, 예컨대 300 nm 내지 570 nm, 바람직하게는 300 nm 내지 500 nm 파장 범위의 청색 광을 흡수할 수 있고, 오렌지-적색 파장 범위, 570 nm 내지 800 nm, 바람직하게는 580 nm 내지 700 nm, 더 바람직하게는 590 nm 내지 650 nm 파장 범위의 2차 방사선을 방출할 수 있다. 580 nm 내지 630 nm 또는 590 nm 내지 620 nm 파장 범위의 2차 방사선도 방출될 수 있다. 본 발명에 따른 발광 재료들은 1차 광을 적색의 2차 방사선으로 완전 변환 또는 부분 변환하기 위해서만 사용될 수 있고, 이 경우 본 발명에 따른 발광 재료들이 전술한 바와 같은 다른 발광 재료들과 조합해서 예컨대 백색 광을 생성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0310] 제 1 매트릭스 재료는 1차 방사선에 대해 그리고 변환에 의해 생긴 2차 방사선에 대해 투명한 복수의 재료를 포함할 수 있다. 특히, 제 1 매트릭스 재료는 유리, 실리콘, 에폭시 수지, 폴리실라잔, 폴리메타크릴레이트 및 폴리카보네이트 그리고 이들의 조합물로 이루어진 재료 그룹으로부터 선택될 수 있다. 폴리메타크릴레이트로는 특히 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)가 사용될 수 있다. 또한, 발광 재료는 세라믹 컨버터 원소로서도 존재할 수 있다.
- [0311] 도 64는 본 발명에 따른 제 1 발광 재료(40)가 직접 방사선 소스(35)의 상부에 별도의 층으로서 배치된 조명 장치의 추가 실시 형태를 도시한다. 상기 층은 제 1 발광 재료가 매립된, 예컨대 세라믹-인-글래스(ceramic-in-glas), 포스퍼-인-글래스(phosphor-in-glas) 또는 실리콘-컨버터 원소일 수 있다. 이 실시 형태에서도 1차 방사선으로부터 2차 방사선으로 효율적인 변환이 보장된다.
- [0312] 도 65의 조명 장치는, 본 발명에 따른 제 1 발광 재료(40)를 포함하는 제 1 매트릭스 재료(50)를 가진 층이 사이 공간(60)에 의해 방사선 소스(35)로부터 이격되는, 소위 "이격형 인(remote-phosphor)" 구조이다. 이런 배치에서는 특히 1차 방사선으로부터 2차 방사선으로의 변환이 방사선 소스로부터 방출된 열에 의해 영향을 받지 않는 것이 보장될 수 있다.
- [0313] 대안으로서, 방사선 소스(35) 상부에 체적 포팅제가 형성되며, 상기 포팅제의 제 1 매트릭스 재료(35)가 제 1 및 제 2 발광 재료 입자(40 및 45)의 혼합물을 포함하는 도 66에 따른 실시 형태도 가능하다.
- [0314] 또한, 본 발명에 따른 제 1 발광 재료(40)가 직접 방사선 소스(35) 상에, 예컨대 실리콘-인-글래스(silicon-in-glas), 포스퍼-인-글래스(phosphor-in-glas) 컨버터 원소 또는 세라믹 컨버터 원소의 형태로 배치될 수 있다 (도 67 참고). 제 1 발광 재료(40)는 제 1 매트릭스 재료(50) 내에 매립되거나 또는 세라믹 컨버터 원소로서 존재한다. 제 2 발광 재료(45)는 방사선 소스를 둘러싸며 제 2 매트릭스 재료(55)를 포함하는 포팅제 내에 매립된다. 이런 구성은 특히 제 2 발광 재료가 제 1 발광 재료에 의해 생성된 2차 방사선의 파장 범위를 흡수하고 더 긴 파장을 가진 광으로서 다시 방출하면 바람직할 수 있다. 제 2 매트릭스 재료는 제 1 매트릭스 재료와 동일한 재료 및 그 조합물을 포함할 수 있다. 반대로, 제 1 발광 재료가 주변 포팅제 내에 그리고 제 2 발광 재료가 직접 방사선 소스 상에 컨버터 원소로서 배치될 수도 있다.
- [0315] 도 68a 및 68b는 제 1 또는 제 2 발광 재료가 각각 다른 발광 재료에 대해 1차 방사선의 빔 경로에서 방사선 소스(35) 후방에 배치되는, 대안적 실시 형태를 도시한다. 이러한 구성은 도 67에 따른 구성과 같이, 후방에 배

치된 발광 재료가 전방에 배치된 발광 재료의, 변환에 의해 생성된 1차 방사선을 재흡수하고 변환시키면 바람직하거나, 또는 반대 구성의 경우 전방에 배치된 발광 재료가 방사선 소스의 빔 경로에서 후방에 배치된 발광 재료의 방사선의 부분을 흡수하면 바람직하지만, 이것이 요구되지 않는다.

[0316] 도 69 및 도 70에는, 제 1 매트릭스 재료(50)가 포팅제으로서 또는 패드로서 방사선 소스(35) 상부에 배치된 본 발명에 따른 제 1 발광 재료(40)를 가진 조명 장치의 상이한 실시 형태들이 도시된다. 이런 구성은 사이 공간(60)에 의해 간접 필터 또는 필터 유리(70)로부터 분리된다. 유리 플레이트, 포팅제 내의 필터 유리 입자 또는 방사선을 흡수하는 필터링 제 2 발광 소자로서 존재할 수 있는, 필터 유리는 예컨대 변환된 광의 특정 파장 범위를 흡수하거나 또는 1차 방사선의 변환되지 않은 성분들을 흡수하기 위해 사용될 수 있고, 그럼으로써 이런 조명 장치들이 1차 방사선으로부터 2차 방사선으로 거의 완전한 변환을 위해 사용될 수 있다. 제 2 발광 재료도 포함할 수 있는, 필터 입자들과 제 1 발광 재료의 조합과 관련해서, 2014년 4월 17일자 독일 특허 출원 DE 10 2014 105 588.8의 전체 내용이 참고될 수 있다.

[0317] 도 71 및 도 72는 발광 재료들을 포함하는 층들이 사이 공간(60)에 의해 서로 이격되어 있는, 본 발명에 따른 발광 재료를 가진 조명 장치들의 추가 실시 형태들을 도시한다. 상기 2개의 도면들의 개별 장치에서, 제 1 발광 재료(40)와 제 2 발광 재료(45)는 각각 교환될 수 있다.

[0318] 도 73a 및 도 73b는 각각 섬광등 적용에 적합한 조명 장치(30)의 실시 형태를 획단면도로 도시한다. 2개의 방사선 소스들(35)은 LED 칩으로서 리플렉터 포트(65) 내에 배치되거나 (도 73a) 또는 2개의 별도의 리플렉터 포트(65) 내에 존재한다 (도 73b). 2개의 LED 칩 상에 발광 재료 입자(40) 및 (45)가 배치되고, 이 경우 LED 칩은 그 빔 경로 내에 상이한 발광 재료 혼합물/발광 재료를 갖는다. 이로 인해, 예컨대 상이한 색 온도 및/또는 색의 광을 방출하는 (예컨대 차가운 백색 및 따뜻한 백색 또는 엠버) 2개의 LED 또는 LED 모듈이 조명 장치 내에 존재할 수 있다. 빔 경로 내에서 발광 재료들/발광 재료 혼합물들 후방에 접속된 렌즈(75)는 2개의 LED들 또는 LED-모듈들로부터 방출된 방사선의 혼합을 위해 사용되므로, 2개의 LED 또는 LED 모듈의 방사선의 혼합으로부터 나타나는 조명 장치의 총 방출이 외부 관찰자에 의해 감지된다. 따라서, 상이한 구동 전류에 의한 2개의 LED 또는 LED 모듈의 작동에 의해, 조명 장치에 의해 방출되는 총 방출이 그 색 및/또는 색 온도와 관련해서 개별적으로 조정될 수 있다.

[0319] 하기에서, 본 발명에 따른 발광 재료들의 실시 형태들이 전술한 공개 내용에 대해 대안적 특성화에 의해 설명되지만, 상기 특성화는 전술한 공개 내용과 일치한다.

[0320] 발광 재료가 제공된다. 또한, 상기 발광 재료의 제조 방법 및 상기 발광 재료의 용도가 제공된다.

[0321] 해결해야 할 과제는 비교적 스펙트럼 협대역으로 적색 스펙트럼 범위에서 방출하는 발광 재료를 제공하는 것이다.

[0322] 상기 과제는 특히 독립 청구항들의 특징들을 포함하는 발광 재료, 제조 방법 및 용도에 의해 해결된다. 바람직한 개선예들은 종속 청구항들의 대상이다.

[0323] 적어도 하나의 실시 형태에 따라 발광 재료는 적색 광을 방출하도록 구성된다. 적색 광은 발광 재료가 585 nm (포함) 내지 640 nm의, 특히 590 nm(포함) 내지 615 nm의 주파장을 가진 방사선을 방출하는 것을 의미한다.

[0324] 상기 주파장은 특히 하나의 직선과 CIE-표준 색상표의 스펙트럼 색 선과의 교점으로서 주어진 파장이다. 상기 직선은 CIE-표준 색상표 내의 백색 점으로부터 방사선의 실제 색도 좌표를 통해 연장한다. 일반적으로 주파장은 최대 세기의 파장과는 다르다. 특히 적색 스펙트럼 범위의 주파장은 최대 세기의 파장보다 작은 파장에 놓인다.

[0325] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, 발광 재료는 일반식 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 을 갖는다. 발광 재료는 예컨대 불순물들 형태의 추가의 원소들을 포함하는 것이 가능하다. 불순물들은 함께 최대 0.1 퍼밀 또는 10 ppm(parts per million)의 발광 재료의 중량부를 갖는다.

[0326] 발광 재료의 적어도 하나의 실시 형태에 따라, $x > 0.8$ 또는 $x \geq 0.82$ 또는 $x \geq 0.85$ 또는 $x \geq 0.89$ 이다. 대안으로서 또는 추가로 $x \leq 1$ 또는 $x < 1$ 또는 $x \leq 0.98$ 또는 $x \leq 0.95$ 또는 $x \leq 0.92$ 이다.

[0327] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, Eu로 치환되는 Sr-격자 위치의 비율은 적어도 0.01% 또는 0.1% 또는 0.35% 또는 0.5%이다. 대안으로서 또는 추가로 상기 비율은 최대 10% 또는 5% 또는 3% 또는 2.2% 또는 1.8%이다.

[0328] 적어도 하나의 실시 형태에 따라 발광 재료는 X선 구조 분석에서, 사방정계의 표시가 결정학적 셀에 기초하면,

밀러의 인덱스 **1 2 1**을 가진 반사를 나타낸다. 상기 표시에는 **1 2 1**과 같은 등방 대칭의 표시가 포함된다.

[0329] 적어도 하나의 실시 형태에 따라 발광 재료는 적색 광의 방출을 위해 그리고 바람직하게는 청색 광에 의한 여기를 위해 구성되고, 일반식 $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$, $0.8 < x \leq 1$ 을 갖는다. 0.1%(포함) 내지 0.5%의 Sr-격자 위치의 비율이 유로퓸으로 치환된다. X선 구조 분석에서 발광 재료는 사방정계 표시에서 밀러의 인덱스 **1 2 1**을 가진 반사를 나타낸다.

[0330] 자외선 스펙트럼 범위 내지 청-녹색 스펙트럼 범위에서 여기 가능하며 적색 광을 방출하는 발광 재료는 백색 발광 다이오드의 제조를 위해 매우 중요하다. 특히 낮은 색 온도를 가진 발광 다이오드, 소위 따뜻한 백색 방출 발광 다이오드, 및/또는 높은 연색 지수를 가진 발광 다이오드의 경우, 이런 발광 재료가 필요하다. 많은 다른 적용에서도, 예컨대 디스플레이-백 라이팅, 소위 컬러-온-디멘드(Color-On-Demand) 적용을 위해 또는 오렌지색 및 적색 완전 변환 발광 다이오드를 위해 이런 발광 재료가 필요하다. 유기 발광 다이오드(OLED)와 조합해서 사용하는 것도 가능하다. 여기에 설명된 발광 재료는 이런 적용을 위해 사용될 수 있다.

[0331] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, 발광 재료는 분말 디프락토그램에서 단색 $Cu-K_{\alpha 1}$ -방사선으로 조사시, 발광 재료의 조성에 따라 36.7° 내지 37.0° 의 각(2θ)에서 반사를 나타낸다. 상기 반사의 정확한 위치는 발광 재료의 일반식 내의 파라미터 x에 따라 결정된다. 특히 주반사와 관련해서 상기 반사의 세기는 바람직하게는 적어도 0.3% 또는 0.5% 및/또는 최대 10% 또는 8% 또는 5% 또는 4%이다.

[0332] 적어도 하나의 실시 형태에 따라 발광 재료의 주파장은 적어도 596 nm 또는 598 nm 이다. 대안으로서 또는 추가로 주파장은 최대 606 nm 또는 604 nm 이다. 최대 세기의 파장은 예컨대 적어도 605 nm 또는 610 nm 및/또는 최대 630 nm 또는 625 nm 이다.

[0333] 적어도 하나의 실시예에 따라, 발광 재료는 적어도 70 nm 또는 75 nm 또는 78 nm의 스펙트럼 반치전폭(약어: FWHM, Full-width at half maximum)을 갖는다. 상기 스펙트럼 폭은 바람직하게는 최대 90 nm 또는 87 nm 또는 84 nm 또는 82 nm이다.

[0334] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, 발광 재료는 청색 스펙트럼 범위에서 흡수 최대치, 특히 상대 흡수 최대치를 갖는다. 청색 스펙트럼 범위는 특히 적어도 400 nm 및/또는 최대 480 nm의 파장을 나타낸다. 예컨대, 흡수 최대치는 적어도 410 nm 또는 420 nm 및/또는 최대 450 nm 또는 440 nm 이다.

[0335] 발광 재료의 스펙트럼 특성에 대한 상기 값들은 특히 실온에서, 즉 약 300 K에서 적용된다.

[0336] 또한, 상기 발광 재료의 제조 방법이 제공된다. 따라서, 발광 재료의 특징들은 제조 방법에 대해서도 공개되며, 반대로도 마찬가지이다.

[0337] 적어도 하나의 실시 형태에서, 제조 방법은 적어도 하기 단계를, 바람직하게는 제시된 순서대로 포함한다:

[0338] A) Sr, Al, Si 및 Eu에 대한 그리고 선택적으로 Ca에 대한, 고체로 존재하는 추출물들의 제공 단계,

[0339] B) 상기 추출물들의 혼합 단계,

[0340] C) 성형 가스 분위기 하에서 상기 추출물들을 적어도 1,500 °C로 가열하여 어닐링 케익을 성형하는 단계, 및

[0341] D) 상기 어닐링 케익을 분쇄하여 발광 재료를 형성하는 단계.

[0342] 제조 방법의 적어도 하나의 실시 형태에 따라 적어도 단계 C) 또는 모든 단계들은 대기압에서 실시된다. 특히 제조 방법은 고압 조건 하에서 이루어지지 않는다. 바람직하게는 대기압 및/또는 총 압력은 0.9 바아(포함) 내지 1.5 바아 또는 0.95 바아 내지 1.05 바아이다.

[0343] 스트론튬, 알루미늄 및/또는 칼슘의 추출물로서 그리고 소스로서, 각각의 순수한 금속들 또는 상응하는 금속들과의 금속 합금들이 사용될 수 있다. 마찬가지로, 추출물로서 규화물, 질화물, 산화질화물, 할로겐화물 및/또는 이들 금속들의 산화물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 화합물들의 혼합물들이 사용될 수 있다.

[0344] 발광 재료의 제조를 위한 실리콘의 추출물로서 또는 소스로서, 실리콘 금속 화합물, 실리콘 질화물, 알카리토 규화물, 실리콘 디이미드 또는 이들 화합물의 혼합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는 실리콘 질화물 및/또는 실리콘 금속이 사용된다.

[0345] Eu의 추출물로서 또는 소스로서, 유로퓸 금속, 유로퓸 합금, 유로퓸 산화물, 유로퓸 질화물 또는 유로퓸 할로겐

화물이 사용될 수 있다. 마찬가지로 상기 화합물들의 혼합물들이 사용될 수 있다. 바람직하게는 유로퓸 산화물이 유로퓸의 추출물로서 사용된다.

[0346] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, 용융제 및/또는 용제가 결정화도의 개선을 위해 및/또는 결정 성장의 지원을 위해 사용된다. 이를 위해, 바람직하게는 사용된 알칼리토금속의 염화물, 불화물, 할로겐화물 및/또는 봉소 함유 화합물이 사용된다. 2개 또는 복수의 용융제 또는 용제로 이루어진 조합물도 사용될 수 있다. 특히, 용융제 및/또는 용제로서 하기 재료 중 적어도 하나가 사용된다: LiF, LiCl, NaF, NaCl, SrCl₂, SrF₂, CaCl₂, CaF₂, BaCl₂, BaF₂, NH₄Cl, NH₄F, KF, KC1, MgF₂, MgCl₂, AlF₃, H₃BO₃, B₂O₃, Li₂B₄O₇, NaBO₂, Na₂B₄O₇, LiBF₄.

[0347] 적어도 하나의 실시예에 따라, 특히 Sr, Ca, Al 및/또는 Si 그리고 Eu에 대한 출발 물질들이 발광 재료의 일반식에 따라 칭량된다. 알칼리토류 성분들은 합성 동안 경우에 따라 발생하는 증발 손실을 보상하기 위해 초과량으로 칭량될 수 있다.

[0348] 적어도 하나의 실시예에 따라, 단계 D) 다음에 단계 E)가 이어진다. 단계 E)에서, 발광 재료의 추가의 어닐링(템퍼링이라고도 할 수 있음)이 실시된다. 상기 어닐링은 특히 적어도 1500 °C의 온도에서 그리고 바람직하게는 질소 분위기 또는 성형 가스 분위기 하에서 이루어진다. 성형 가스는 N₂ 및 H₂의 혼합물을 말한다. 단계 c) 및/또는 단계 E)에서 적어도 1500 °C의 온도는 바람직하게는 적어도 4 시간 또는 6 시간 동안 가해진다. 예컨대, 단계 C) 및 E)에서 각각 1650°C±50°C의 온도가 가해진다.

[0349] 적어도 하나의 실시예에 따라 추출물의 혼합은 볼 분쇄기에서 또는 텁블링 혼합기에서 이루어진다. 혼합 프로세스에서는, 많은 에너지가 혼합물 내로 도입됨으로써 추출물의 분쇄가 나타나도록 조건들이 선택되는 것이 바람직할 수 있다. 이에 따라 높아지는 혼합물의 균일성 및 반응도가 발광 재료의 특성에 긍정적인 영향을 줄 수 있다.

[0350] 걸보기 밀도의 의도된 변화에 의해 또는 추출물 혼합물의 응집의 변형에 의해, 2차 상의 생성이 줄어들 수 있다. 또한, 입자 크기 분포, 입자 형태학 및/또는 발광 재료의 수율이 영향을 받을 수 있다. 이를 위해 특히 적합한 기술들은 적합한 첨가제의 사용 하에 체 거름 및 과립화이다.

[0351] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, 특히 텅스텐, 몰리브덴 또는 봉소질화물로 이루어진 도가니 내에서 텁퍼링이 이루어진다. 텁퍼링은 바람직하게는 기밀한 퍼니스 내에서 질소 분위기에서 또는 질소/수소 분위기에서 이루어진다. 상기 분위기는 유동적이거나 고정적일 수 있다. 탄소는 미세하게 분포된 형태로 퍼니스 챔버 내에 존재할 수 있다. 결정화도 또는 입자 크기 분포를 개선하기 위해 발광 재료의 여러 번의 텁퍼링도 가능하다. 다른 장점은 더 낮은 결합 밀도가 발광 재료의 개선된 광학 특성 및/또는 발광 재료의 더 높은 안정성을 수반할 수 있다는 것이다. 텁퍼링들 사이에 발광 재료가 다양한 방식으로 처리될 수 있거나 발광 재료에 용융제와 같은 물질이 첨가될 수 있다.

[0352] 발광 재료의 분쇄를 위해 모르타르 분쇄기, 유동층 분쇄기 또는 볼 분쇄기가 사용될 수 있다. 분쇄시, 생성된 스플리터 입자의 비율을 가급적 작게 유지해야 하는데, 그 이유는 스플리터 입자가 발광 재료의 광학 특성을 열화시킬 수 있기 때문이다.

[0353] 발광 재료는 추가로 세척될 수 있다. 이를 위해 발광 재료는 물 속에서 또는 염산, 질산, 불산, 황산, 유기 산 또는 이들의 혼합물과 같은 수성 산 속에서 세척될 수 있다. 발광 재료는 대안으로서 또는 추가로 알칼리 용액, 예컨대 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수성 암모니아 용액 또는 이들의 혼합물 속에서 세척될 수 있다. 대안으로서 또는 추가로, 아세톤, 프로판을 및/또는 페놀과 같은 유기 용매 속에서의 세척도 가능하다. 세척은 바람직하게는 분쇄 후에 이루어진다.

[0354] 적어도 하나의 실시 형태에 따라, 텁퍼링, 추가의 어닐링, 분쇄, 체거름 및/또는 세척에 의해, 2차 상, 유리 상 또는 다른 불순물의 제거 및 그에 따른 발광 재료의 광학 특성의 개선이 이루어진다. 상기 처리에 의해, 의도한 대로 작은 발광 재료 입자들을 분리하고 입자 크기 분포를 적용에 대해 최적화하는 것도 가능하다. 또한, 상기 처리에 의해 발광 재료 입자의 표면이 의도대로 변화될 수 있고, 예컨대 입자 표면으로부터 특정 성분의 제거가 이루어질 수 있다. 이 처리는 후속하는 처리와 함께, 발광 재료의 안정성을 개선한다.

[0355] 또한, 상기 발광 재료의 용도가 제공된다. 용도에 대한 특징들은 제조 방법 및 발광 재료에서도 공개되어 있고, 반대로도 마찬가지이다.

[0356] 적어도 하나의 실시 형태에서, 발광 재료는 발광 다이오드에 사용된다. 발광 다이오드는 작동 중에 청색 스펙

트럼 범위에서 방출하는 적어도 하나의 반도체 칩을 포함한다. 발광 재료는 빔 경로를 따라 반도체 칩 후방에 배치된다.

[0357] 반도체 칩에 의해 생성된 청색 광은 발광 재료에 의해 부분적으로 또는 완전히 흡수되고, 적색 광으로 변환된다. 특히, 녹색 및/또는 황색 광을 생성하기 위해 추가의 발광 재료가 존재할 수 있다. 또한, 발광 다이오드에 의해 바람직하게는, 반도체 칩의 청색 광 및 발광 재료의 변환된 방사선 그리고 추가의 발광 재료의 녹색 및/또는 황색 광을 포함하는 혼합 방사선이 방출된다.

[0358] 하기에서, 여기에 설명된 발광 재료가 도면을 참고로 실시예로 상세히 설명된다. 동일한 도면 부호들은 개별 도면들에서 동일한 부재를 지시한다. 그러나, 척도에 맞게 도시되어 있지 않으며, 오히려 개별 부재들이 더 나은 이해를 위해 과도한 크기로 도시되어 있다.

[0359] 도 74는 여기에 설명된 발광 재료의 실시예들 및 변형예들의 초기 중량 그리고 및 그 방출된 색도 좌표를 나타낸 표이다.

[0360] 도 75 내지 도 87은 청색 광에 의한 여기 시에, 여기에 설명된 발광 재료의 특성들의 개략도이다.

[0361] 도 88 내지 도 90은 여기에 설명된 발광 재료의 X선 구조 분석으로부터 얻어진 데이터이다.

[0362] 도 91은 여기에 설명된 발광 재료의 구조의 개략도이다.

[0363] 도 92는 여기에 설명된 발광 재료의 변형예의 구조를 나타낸 개략도이다.

[0364] 여기에 설명된 발광 재료의 실시예는 하기와 같이 제조된다:

[0365] 일반식 $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$ 의 발광 재료의 합성을 위한 추출물로는, 구성 원소, 즉 Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , AlN 및 Si_3N_4 의 이원성 질소가 사용된다. 이들이 산화에 매우 민감한 그리고 가수분해에 민감한 물질이기 때문에, 소위 글로브-박스에서, N_2 -분위기 하에서 $O_2 < 1 \text{ ppm}$ 및 $H_2O < 1 \text{ ppm}$ 으로 처리된다. 추가로, Eu^{2+} 로 도핑을 위해 Eu_2O_3 가 사용된다. 청량이 이루어지면, 하기 원소 비율이 주어진다:

[0366] $Ca : Sr : Al : Si : Eu = (1-x) : x : 1 : y$, 여기서 y 는 도핑율, 즉 Eu 로 치환되는 Sr -격자 위치의 비율에 상응한다. 추가로, 상이한 용제가 첨가된다(도 74의 표 참고). 추출물 혼합물은 상기 원자 비율을 유지하면서 50 - 100 g의 총 초기 중량으로 스케일링된다(도 74의 표 참고).

[0367] 추출물 혼합물은 ZrO_2 -구와 함께 PET-혼합 용기 내로 넣어지고 6시간 동안 글로브 박스 내의 롤러 벤치 상에서 혼합된다. 그리고 나서, 볼들이 혼합물로부터 제거되고, 분말이 폐쇄된 폴리브텐 도가니 내로 이송된다. 상기 도가니는 텅스텐 오버-도가니, 즉 텅스텐으로 이루어진 개방된 반원 튜브 내로 삽입되고, 튜브 퍼니스 내로 이송된다. 튜브 퍼니스는 작동 시간 동안 92.5% N_2 및 7.5% H_2 를 포함하는 3 l/min 성형 가스로 관류된다. 튜브 퍼니스 내에서 혼합물은 250 K/h의 속도로 1650°C로 가열되고, 상기 온도로 4시간 동안 유지되며, 후속해서 250 K/h로 50°C로 냉각된다. 형성된 어닐링 케익은 퍼니스의 냉각 후에 거내지고, 모르타르 분쇄기에 의해 분쇄되며 30 μm 의 메시 크기를 가진 체에 의해 걸러진다. 체 분획(sieve fraction) < 31 μm 은 사용된 발광 재료이다.

[0368] 체 거름 다음에, 선택적으로 추가의 어닐링, 템퍼링 및/또는 세척이 이어진다.

[0369] 예시적인 초기 중량 m (g), 및 460 nm에서 청색 광으로 여기 시에 그리고 청색 광의 완전 흡수 시에, CIE-표준 색상표에서 각각의 발광 재료의 방출 스펙트럼의 결과하는 색도 좌표 CIE x, CIE y가 도 74의 표에 제시된다. 표의 실시예에 대해 $0.8 \leq x \leq 1$ 이 적용된다.

[0370] 도 75 내지 도 78에는 발광 재료에 의해 방출된 방사선의 특성들이 제시된다.

[0371] 도 75에는 방출 스펙트럼이 그리고 도 76에는 $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$ -발광 재료의 리미션 스펙트럼이 도시된다. 세기 (I) 및 반사율(R)에 대한 파장들(λ)이 도시된다. 방출 스펙트럼은 $x = 0.9$ 를 가진 발광 재료의 기대하지 않은 스펙트럼 협대역 방출을 나타낸다. 동시에, $x = 0.9$ 를 가진 발광 재료는 강한 흡수를 나타낸다(도 3 참고). 흡수는 근사적으로 $1 - R$ 로서 나타난다.

[0372] 도 77에는 Sr-함량, 즉 $Sr_xCa_{1-x}AlSiN_3:Eu$ 내의 파라미터 x에 대한 방출의 스펙트럼 반치전폭 FWHM의 의존성이 나타난다. 80%의 Sr-함량까지, 즉 $x = 0.8$ 까지, x의 증가에 따라 반치전폭 FWHM의 매우 적은 변화가 나타난다.

놀랍게도, Sr-함량 > 80%부터 갑자기 반치전폭 FWHM의 급감소가 나타난다.

[0373] 도 78에는, 도 77과 유사하게, 파라미터 x에 따른 스펙트럼 반치전폭 FWHM이 도시된다. 추가로, 발광 재료에 의해 방출된 스펙트럼의 주파장(Idom) 및 Eu-함량이 제시된다. 놀랍게도, 유사한 주파장(Idom)에서 90% Sr을 가진 발광 재료는 더 적은 Sr-비율을 가진 종래의 발광 재료에 비해 훨씬 더 작은 반치전폭 FWHM을 나타낸다. 반치전폭 FWHM의 급감소는 시료의 사용된 Eu-함량과 거의 무관하다.

[0374] $x \geq 0.8$ 을 가진 발광 재료는 방출의 작은 반치전폭 FWHM 및 매우 높은 발광 효율 LER와 더불어 높은 내부 양자 효율 QI 및 외부 양자 효율 QE를 나타낸다(도 79의 표 참고). 또한, 상대 휘도(B)가 제시된다. 외부 양자 효율 QE를 계산하기 위해, 450 nm 내지 470 nm 범위의 리미션의 평균값이 사용되었고, 상기 측정은 460 nm의 여기 파장에서 압축된 분말 정제에서 이루어졌다.

[0375] 도 80에는 따뜻한 백색 광을 방출하는 상이한 발광 다이오드(LED)의 변환 효율의 비교가 도시된다. 2개의 발광 재료로 이루어진 혼합물이 각각 사용되었고, 녹색 광을 방출하는 발광 재료(G)는 변함없고 적색 방출 발광 재료 R는 변했다. 가로 좌표축에는 적색 방출 발광 재료 R의 유형이 제시된다. 세로 좌표축에는 상대 효율 E이 제시된다. 발광 재료의 여기는 446 nm의 주파장을 가진 청색 방출 반도체 칩에 의해 이루어졌다.

[0376] 모든 발광 재료 혼합물은 CIE-표준 색상표에서 색도 좌표가 약 2700 K의 상관된 색 온도(CCT)를 가진 플랑크에 거의 도달하도록 설정되었다. 모든 측정된 LED의 연색 지수(CRI)는 80 ± 1 이다. 사용된 모든 적색 발광 재료 R은 약 600.5 nm \pm 1 nm의 유사한 주파장을 나타낸다.

[0377] 도 80에 제시된 바와 같이, 발광 재료 혼합물에 대한 추가 정보는 도 81의 표에 나타난다. 추가로, 상대 효율 (E), 발광 재료 농도(c) 그리고 녹색 발광 재료(G) 및 적색 발광 재료(R)의 양 비율(V)이 제시된다.

[0378] 도 82에는 따뜻한 백색 광을 생성하는 상이한 LED의 변환 효율 및 연색 지수의 비교가 제시된다. 2개의 발광 재료로 이루어진 혼합물이 각각 사용되었고, 녹색 발광 재료(G)는 일정하게 유지되고 적색 발광 재료(R)는 도 81의 표와 유사하게 변했다. 모든 발광 재료 혼합물들은 색도 좌표가 약 2700 K의 상관된 색 온도(CCT)를 가진 플랑크에 거의 도달하도록 설정되었다. 90% Sr을 가진 새로운 유형의 발광 재료를 가진 따뜻한 백색 광을 생성하는 LED의 효율(E: 바아로 표시)은 단지 80% Sr을 가진 적색 발광 재료를 가진 LED보다 훨씬 더 높은 효율 및 향상된 연색 지수 CRI(마름모로 표시)를 나타낸다.

[0379] 도 82의 LED-측정에 대한 추가의 데이터는 도 81의 표와 유사하게 도 83의 표에 나타난다. 90% Sr을 가진 새로운 유형의 적색 발광 재료를 가진 약 2700 K의 상관된 색 온도 CCT에서 따뜻한 백색 광을 생성하는 LED의 효율 (E)은 여기서도 훨씬 더 높아지고, 또한 증가된 연색 지수 CRI가 달성될 수 있다.

[0380] 재료 시스템 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 으로 이루어진 적색 발광 재료는 공기 습도에 대한 발광 재료의 노화 안정성을 평가하기 위해 가수분해 테스트되었다(도 84 참고). 이를 위해, 상응하는 발광 재료 분말이 40 시간 동안 130°C 및 100% 상대 습도로 저장되었다. 450 nm 내지 470 nm의 청색 스펙트럼 범위에서 발광 재료의 흡수(A)는 상기 처리 전 및 후에 측정되었다. 가수분해, 즉 물의 존재 하에 발광 재료의 분해에 대한 발광 재료의 안정성의 척도는 청색 스펙트럼 범위에서 흡수력의 감소이다. Sr-함량의 증가에 따라 먼저 가수분해 민감성의 급상승이 나타난다. 그러나, 놀랍게도 90% Sr을 가진 새로운 발광 재료는 80% Sr-비율을 가진 발광 재료보다 더 가수분해 안정적이다.

[0381] 도 85에는 2개의 적색 발광 재료의 열 소염(thermal Quenching)이 서로 비교 도시되어 있다. 2개의 발광 재료는 약 600 nm의 주파장을 가진 유사한 방출 색을 갖는다. 놀랍게도, 높은 Sr-함량을 가진 새로운 발광 재료는 더 높은 Eu-함량에도 불구하고 기준 발광 재료에 비해 온도 증가에 따라 방출 세기(I)의 더 작은 감소를 나타낸다.

[0382] 도 86에는 활성제로서 Eu 함량에 따른 상대 방출 세기(I)가 도시되어 있다. Eu-함량은 퍼센트로 표시된다.

[0383] 시스템 $\text{CaAlSi}_3:\text{Eu}$ 로 이루어진 발광 재료에 대해 문헌에는 활성제 함량의 증가에 따라, 특히 $> 0.8\%$ Eu에 따라 변환 효율이 정체한다는 것이 보고된다(EP 2 135 920 A1의 표 1 참고).

[0384] 놀랍게도, 높은 Sr-함량을 가진 새로운 발광 재료는 그와 다른 거동을 나타낸다. Eu-함량의 증가에 따라 방출 세기(I)가 Eu-함량 $> 1\%$ 에서도 거의 선형으로 증가한다. 이 특성은 적용에 있어서 다양한 기술적 장점, 특히 더 적은 발광 재료 수요 및 더 큰 CIE x를 가진 색도 좌표를 달성할 수 있는 가능성을 제공한다.

[0385] 도 87에는 새로운 발광 재료 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$, $X = 0.9$ 에 대해 활성제 함량 y에 대한 방출의 주파장(Idom)의

의존성이 도시된다. 활성제 함량의 증가에 따라 루미네센스 신호가 대략 선형으로 더높은 파장으로 이동된다. 이로 인해, 예컨대 따뜻한 백색 광을 방출하는 LED의 연색 지수 CRI가 높아질 수 있다(도 80 내지 도 82에 따른 LED 실시예 참고).

[0386] 도 88에는 여기에 설명된 합성에 의해 제조된 발광 재료 $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 의 X선 분말 디프락토그램이 도시된다. 놀랍게도, Sr-질화물, Ca-질화물, AlN, Si_3N_4 및 Eu_2O_3 으로 제조된 발광 재료는 대기압 하에서 X선 그래프로 위상 변이되지 않는다. AlN 또는 $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 과 같은 2차 상의 반사는 관찰되지 않는다.

[0387] 도 89에는 전술한 합성에 의해 제조된, x에 대한 상이한 값을 가진 발광 재료 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 의 X선 분말 디프락토그램이 도시된다. $x > 0.8$ 치환율부터 36.7° 내지 37.0° 의 2θ 에서 추가의 반사(R)의 발생이 관찰된다. 상기 반사는 공지된 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 의 구조 모델로 설명될 수 없다. 반사(R)는 데이터 뱅크로부터 어떤 접속에 도 할당될 수 없다.

[0388] 사방정계 표시에서 상기 반사(R)는 격자 평면 **1 2 1**로부터 나온다. 상기 반사의 정확한 위치는 치환율(x)에 의존한다. 상기 반사가 경우에 따라 식별되지 않는 외부 위상(foreign phase)의 반사(R)이라면, 상기 이동이 기대되지 않을 것이다.

[0389] 여기에 설명된 새로운 발광 재료의 구조를 나타내기 위해, 하기에 설명된 단계들이 실시되었다. 결과의 요약, 중요한 R-값 및 미세화된 기본 파라미터는 도 90의 표에 제시된다.

[0390] 1) ICSD 98-041-9410으로부터 공지된 상 $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$, ICSD 98-060-8626으로부터 AlN, 및 ICSD 98-004-1402로부터 SrF_2 로 리트벨트(Rietveld) 미세화가 실시되었다. $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ 의 결정 구조 데이터는 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.89}\text{Eu}_{0.01}\text{AlSiN}_3$ 로서 조정되었다.

[0391] 2) 모든 반사는 프로파일 파라미터 핏(profile parameter fit)에 의해, 모든 반사의 FWHM이 동일하게 조정되었다. 경우에 따라 예컨대 SrF_2 및 AlN과 같은 외부 위상에 할당된 반사는 상기 조사로부터 제거되었다. 나머지 반사는 격자 파라미터 조사를 위해 사용되었다. 이런 격자 파라미터 조사 결과, 거의 모든 반사가 소멸 조건 없이 원래의 셀로 나타내질 수 있다. 이러한 이유 때문에, 다음 단계에서 리트벨트 미세화가 원래 구조로, 그러나 공간군(P1)으로 이동되어, 실시되었다.

[0392] 3) 더 낮은 대칭의 공간군(P1)으로 이동되었던 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3$ 에 대해 문헌에 공지된 구조 모델을 기반으로 하는 실험 데이터의 테스트 목적용 미세화가 실시되었다(이전 단계 2 참고). 상기 미세화는 수렴되지만, 관찰된 반사(R)를 설명하지 못한다.

[0393] 4) 추가의 관찰된 반사를 설명하기 위해, 공지된 CaAlSiN_3 -구조와는 다른 새로운 구조 모델이 작성되었다. 여기에 설명된 발광 재료의 새로운 구조 모델은 이미 앞에 공지된 CaAlSiN_3 -구조와는 명백히 다르다. 결정학적 의미에서 이는 오버 구조 변형이다. 상기 구조는 CaAlSiN_3 의 구조로부터 대칭의 감소에 의해 유도된다. 새로운 발광 재료에 대한 이렇게 유도된 구조 모델에서는 적어도 하나의 추가로 관찰된 반사(R)가 양호하게 설명될 수 있다.

[0394] 새로운 발광 재료의 상기 구조 모델은 전술한 단계 3)의 구조 모델과는 다르다. 단계 3)에서는 대안적인, 낮은 대칭의 공간군에서 CaAlSiN_3 의 공지된 구조 모델만이 설명되었다. CaAlSiN_3 와는 다른 새로운 구조 모델의 실제 도입에 의해서야 실험적으로 관찰된 반사, 특히 새로운 반사(R)의 양호한 설명이 이루어진다.

[0395] 이를 위해 특히, 원래 공간군($\text{Cmc}2_1$)에서 혼합 점유되며 대칭의 이유로 4개의 알칼리토 원소를 동시에 나타내는, Sr/Ca 혼합 점유된 위치는 4개의 개별 위치로 분할될 필요가 있다. 종래의 발광 재료의 모델에서 총 4개의 위치가 Sr 및 Ca로 혼합 점유된다. 새로운 발광 재료의 모델에서 위치들 중 3개가 Sr로만 점유되고, 위치들 중 단 하나는 Sr 및 Ca로 혼합 점유된다.

[0396] 따라서, 도시된 새로운 반사(R)는 P1에서 나타내질 수 있지만 $\text{Cmc}2_1$ 에서는 이 공간군에 대한 소멸 조건에 맞지 않기 때문에 나타내질 수 없는 오버 구조 반사이다.

[0397] 공간군($\text{Cmc}2_1$)에서 공지된 구조 모델을 기반으로 하는 관찰된 분말 X선 데이터의 미세화는 상기 단계 1에 따라,

도 17의 제 1 컬럼의 품질 팩터를 야기한다. 낮은 대칭의 공간군(P1)에서 동일한 공지된 구조 모델의 대안적 설명은 상기 단계 3에 따라, 도 90의 제 3 컬럼에 제시된 유사한 품질 팩터를 야기한다. CaAlSiN_3 와는 다른 새로운 구조 모델에 의한 설명에 의해서야, 모든 관찰된 반사의 완전한 설명이 이루어지고, 상기 단계 4에 따라 현저히 개선된 품질 팩터가 달성된다.

[0398] 도 91에는 $x \geq 0.8$ 을 가진 새로운 발광 재료의 구조 모델이 개략적인 사시도로 도시된다. 어둡게 표시된 위치들은 Sr 로만 점유된다. 하얗게 표시된 위치는 Ca/Sr 로 혼합 점유된다.

[0399] 이에 비해, 도 92에 따른 사시도에는 작은 x 를 가진 CaAlSiN_3 -발광 재료의 구조가 공간군 $\text{Cmc}2_1$ 에 도시된다. 4개의 Ca/Sr -혼합 점유된 위치가 어둡게 도시되어 있다.

[0400] 여기에 설명된, 새로운 발광 재료는 특히 하기 장점을 제공한다:

[0401] - 방출의 더 적은 반치전폭 및 그에 수반된, 동일한 주파장에서 더 높은 발광 효율,

[0402] - 높은 양자 효율 및 변환 효율과 동시에 $> 0.8\%$ 를 가진 Eu 의 더 높은 활성제 농도를 구현할 수 있는 가능성, 그에 따라 나타나는 LED 용도에서 더 적은 발광 재료 수요 및 더 간단해진 처리 가능성,

[0403] - 낮은 Sr -함량을 가진 종래의 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 에 비해 습기에 대한 향상된 노화 안정성, 및

[0404] - 온도 안정성의 개선.

[0405] 여기에 설명된 본 발명은 실시예를 참고로 한 설명에 의해 제한되지 않는다. 오히려, 모든 새로운 특징 및 특징들의 모든 조합이 청구범위들 또는 실시예들에 명확히 제시되지 않더라도, 본 발명은 모든 새로운 특징 및 특징들의 모든 조합을 포함하고, 이는 특히 청구범위 내의 특징들의 모든 조합을 포함한다.

하기에, 바람직한 실시형태들이 제시된다:

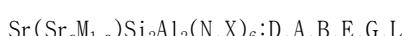
1. 조성에서 적어도 원소 D, 원소 A1, 원소 AX, 원소 SX 및 원소 NX[D는 Mn , Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Tb , Dy , Ho , Er , Tm 알칼리 금속(Li , Na , K , Rb , Cs) 및 Yb 의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, A1은 D에 포함되지 않은 2가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며, SX는 4가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내고, AX는 3가 금속들의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타내며, NX는 O, N, S, C, Cl, F의 그룹으로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소를 나타냄]를 포함하며 $\text{Sr}(\text{Sr}_{a}\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 과 동일한 결정 구조를 가진 무기 물질을 함유하는, 발광 재료.

2. 상기 실시형태에 따른 발광 재료로서, 상기 무기 물질은 하기 일반식으로 표시되는, 발광 재료:



상기 식에서, $a+b \leq 1$ 및 $c+d \leq 1$, 파라미터 a, b, c, d, e, f 및 g 는 하기 조건을 충족시키고 $0 \leq a \leq 0.5$; $0 \leq c \leq 0.5$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq d \leq 1$; $a+c > 0$; $b+d < 2$; $0.1 \leq e \leq 8$; $0.1 \leq f \leq 16$; $0.8(f + 4/3 e + 2/3(b+d)) \leq g$; 및 $g \leq 1.2(f + 4/3 e + 2/3(b+d))$, 여기서 $0 \leq a \leq 0.1$ 및 $0 \leq c \leq 0.1$ 일 수 있음.

3. 하기 일반식을 가진 발광 재료:



상기 식에서, M은 Ca, Ba, Mg로부터 단독으로 또는 조합해서 선택되고, A는 M 및 D와 상이한 2가의 금속들으로부터 선택되며, B = 3가의 금속, E = 1가의 금속, G = 4가의 원소 및 L = 3가의 원소임.

4. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료로서, 일반식 $\text{A1}(\text{Al}_{1-a}\text{M}_{1-a})\text{Si}_2\text{AX}_2\text{NX}_6 : \text{D}$ 을 가진 발광 재료.

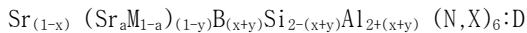
5. 상기 실시형태에 따른 발광 재료로서, 상기 식에서 파라미터 a는 0.6 내지 1.0 또는 0.8 내지 1.0인 발광 재료.

6. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료로서, 하기 일반식을 가진 발광 재료:



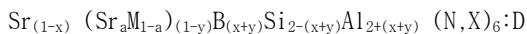
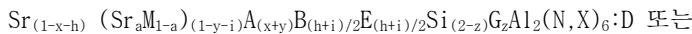
상기 식에서, M은 Ca, Ba, Mg로부터 단독으로 또는 조합해서 선택되고, A는 M과 상이한 2가의 금속들, 예컨대 Cu, Zn 또는 그 조합물로부터 선택되며, B = 3가의 금속들, 예컨대 La이고, E = 1가의 금속들, 예컨대 Li이며, 여기서 $0 \leq x+y \leq 0.4$, 바람직하게는 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 및 $0 \leq h+i \leq 0.4$, 바람직하게는 $0.04 \leq h+i \leq 0.3$ 임.

7. 상기 실시형태 1 내지 5 중 하나에 따른 발광 재료로서, 하기 일반식을 가진 발광 재료:



상기 식에서, B = 3가의 금속들, 예컨대 La이고, $0 \leq x+y \leq 0.4$, 바람직하게는 $0.04 \leq x+y \leq 0.3$ 임.

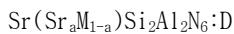
8. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료로서, 하기 일반식을 가진 발광 재료:



상기 식에서, M은 Ca, Ba, Mg로부터 단독으로 또는 조합해서 선택되고, A는 M과 상이한 2가의 금속들, 예컨대 Cu, Zn 또는 그 조합물로부터 선택되며, B = 3가의 금속들, 예컨대 La이고 E = 1가의 금속들, 예컨대 Li이며, 여기서 D = Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 알칼리금속 및 Yb의 그룹으로부터 선택된, 바람직하게는 Eu, Ce, Li, Mn 및 그 조합물들로부터 선택된 하나, 2개 또는 복수의 원소임.

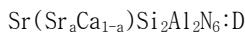
9. 상기 실시형태에 따른 발광 재료로서, 상기 식에서 D = Eu 및 하나 또는 복수의 알칼리 금속, 바람직하게는 Li인, 발광 재료.

10. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료로서, 하기 일반식을 가진 발광 재료:



상기 식에서, M은 Ca, Ba, Zn, Mg의 그룹으로부터 선택됨.

11. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료로서, 하기 일반식을 가진 발광 재료:



상기 식에서, D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu의 그룹으로부터 각각 단독으로 또는 조합해서 선택된 적어도 하나의 활성화 원소임.

12. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료로서, 상기 활성화 원소의 농도는 알칼리토금속의 농도와 관련해서 0.1 몰% 내지 20 몰%, 바람직하게는 0.1% 내지 10 몰% 또는 1 몰% 내지 10 몰%인, 발광 재료.

13. 상기 실시형태들 중 하나에 따른 발광 재료의 제조 방법으로서,

A) Sr, Al, Si 및 Eu에 대해 그리고 선택적으로 Ca에 대해 고체로 존재하는 추출물들 및 경우에 따라 원소 A, B, E, L 및 G에 대한 추출물들의 제공 단계,

B) 상기 추출물들의 혼합 단계,

C) 불활성 가스 분위기, 바람직하게는 질소 분위기 하에서 또는 성형 가스 분위기 하에서 상기 추출물들을 적어도 1,500 °C로 가열하여 어닐링 케익을 성형하는 단계, 및

D) 상기 어닐링 케익을 분쇄하여 발광 재료를 형성하는 단계

를 포함하는 발광 재료의 제조 방법.

14. 상기 실시형태에 따른 제조 방법으로서,

Sr, Al 및/또는 Ca에 대한 추출물로서 순수한 금속, 금속 합금, 규화물, 질화물, 수소화물, 산화질화물, 산화물, 할로겐화물 또는 이들의 혼합물이 사용되고,

Si에 대한 추출물로서 실리콘 금속, 실리콘 질화물, 알칼리토 규화물, 실리콘 디이미드 또는 이들의 혼합물이 사용되며, 그리고

Eu에 대한 추출물로서 하기 재료들,

유로퓸 금속, 유로퓸 산화물, 유로퓸 질화물, 유로퓸 수소화물 또는 유로퓸 할로겐화물 중 적어도 하나가 사용되는, 제조 방법.

15. 상기 실시형태 13 또는 14 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

단계 C)에서 용융제로서 및/또는 용제로서 하기 물질들

LiF, LiCl, NaF, NaCl, SrCl2, SrF2, CaCl2, CaF2, BaCl2, BaF2, NH4Cl, NH4F, KF, KCl, MgF2, MgCl2, AlF3, H3BO3, B2O3, Li2B4O7, NaBO2, Na2B4O7, LiBF4, NH4HF2, NaBF4, KBF4, 및 EuF3

중 적어도 하나가 첨가되는, 제조 방법.

16. 상기 실시형태 13 내지 15 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

단계 E)에서, 단계 D)에 후속해서, 성형 가스 분위기 하에서 적어도 1,500°C의 온도에서 상기 발광 재료의 어닐링이 이루어지는, 제조 방법.

17. 상기 실시형태 13 내지 16 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

단계 C) 및/또는 단계 E)에서 적어도 1,500°C의 온도가 적어도 2 시간 동안 유지되는, 제조 방법.

18. 상기 실시형태 13 내지 17 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

추출물로서 Ca3N2, Sr3N2, AlN, Si3N4 및 Eu2O3, 및 경우에 따라 Mn2O3, CuO, Zn3N2, La2O3, Li2B4O7 및 흑연이 사용되고,

하기 원자 비가 주어지도록 청량이 이루어지며,

$Sr : Ca : Al : Si : Eu = (1+a) : (1-a) : 2 : 2 : y$,

상기 식에서, y는 Eu로 치환된 2가의 격자 위치의 비율이고,

단계 B)는 산소 없이 그리고 물 없이 질소 분위기 내에서 실시되고,

용제로서 AlF3, Li2B4O7 및/또는 LiBF4가 첨가되고,

단계 C)는 적어도 3 시간 동안 1650°C±50°C의 온도에서 N2/H2-분위기 하에서 실시되고,

적어도 단계 C)는 0.9 바아 이상 1.5 이하의 압력에서 실시되는, 제조 방법.

19. 상기 실시형태 1 내지 12 및 20 내지 21 중 하나에 따른 발광 재료의 용도로서,

상기 발광 다이오드는 작동 중에 청색 광을 방출하는 적어도 하나의 반도체 칩을 포함하고, 상기 발광 재료가 빔 경로를 따라 상기 반도체 칩 후방에 배치되는, 용도.

20. 일반식 $Sr(Sr_aM_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 의 발광 재료로서, 상기 식에서 M은 Ca, Ba, Zn, Mg 및/또는 Li의 그룹으로부터 선택되는 발광 재료.

21. 상기 실시형태에 따른 발광 재료로서,

상기 식에서, D는 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로부터 선택되고, 바람직하게는 D = Ce 및 Eu인, 발광 재료.

22. 조명 장치(30)로서,

- 300 nm 내지 570 nm의 파장 범위의 1차 복사선을 방출하는 복사선 소스(35),

- 상기 1차 복사선 소스(35)의 빔 경로에 배치되며, 상기 1차 복사선의 적어도 일부를 570 nm 내지 800 nm, 바람직하게는 580 nm 내지 700 nm, 더 바람직하게는 590 nm 내지 650 nm의 오렌지 내지 적색 파장 범위의 2차 복사선으로 변환시키는, 실시형태 1 내지 12와 실시형태 20 및 21 중 어느 한 항에 따른 제 1 발광 재료(40)를 포함하는 조명 장치.

23. 상기 실시형태에 따른 조명 장치(30)로서,

- 상기 1차 복사선 소스의 빔 경로 내에 배치되며 제 1 발광 재료와는 다른 방출을 갖는 제 2 발광 재료(45)를 더 포함하는 조명 장치.

24. 상기 실시형태 22 또는 23 중 하나에 따른 조명 장치(30)로서,

- 상기 2차 복사선의 빔 경로 내에 배치되며 상기 2차 복사선의 적어도 일부를 흡수하고 변환시키는 제 2 발광 재료(45)를 더 포함하는 조명 장치.

25. 상기 실시형태 22 내지 24 중 하나에 따른 조명 장치(30)로서,

상기 제 2 발광 재료는 원소 M, A, D, E 및 X를 포함하며 CaAlSiN_3 와 동일한 결정 구조를 갖고, 상기 M은 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소이고, A는 M과 상이한 2가의 금속 원소들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소이고, D는 4가의 금속 원소들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소이며, E는 3가의 금속 원소들로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소이고, X는 O, N 및 F로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소인, 조명 장치.

26. 상기 실시 형태 22 내지 24 중 하나에 따른 조명 장치(30)로서,

상기 제 2 발광 재료는 일반식:



을 갖고, 상기 식에서 X = 할로겐화물, N 또는 2가의 원소이고, D = 3가 또는 4가의 원소이며, RE = 활성제로서 희토류 금속, 특히 선택적인 Co-도편트를 갖는 Cer인, 조명 장치.

27. 상기 실시 형태 22에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 일반식 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{D})_5(\text{O}, \text{X})_{12}:\text{RE}$ 의 제 2 발광 재료를 포함하며,

상기 식에서, X = 할로겐화물 또는 2가의 원소이고, D = 3가의 또는 4가의 원소이며, RE = 활성제로서 희토류 금속, 특히 선택적인 Co-도편트를 갖는 Cer이고,

- 상기 제 2 발광 재료는 상기 1차 복사선 소스(35)의 빔 경로 내에 배치되는, 조명 장치.

28. 상기 실시 형태에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 상기 제 2 발광 재료는 일반식 $\text{Lu}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 또는 $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 를 갖고, 희토류 금속에 대해 0.5 - 5 몰%, 바람직하게는 0.5 - 2 몰%의 Cer-비율을 갖고, 0 내지 0.5, 바람직하게는 0.15 내지 0.3의 갈륨 비율 x을 가지는, 조명 장치.

29. 상기 실시 형태 22에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 상기 제 2 발광 재료는 일반식 $(\text{Gd}, \text{Y})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, 또는 $(\text{Tb}, \text{Y})_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 를 갖고, 1.5 - 5 몰%, 바람직하게는 2.5 - 5 몰%의 Cer-비율 및 0 내지 0.5, 바람직하게는 0 내지 0.1의 갈륨 비율 x을 가지는, 조명 장치.

30. 상기 실시 형태 26 내지 29 중 하나에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 추가로 제 2 복사선 소스가 존재하고, 상기 제 2 복사선 소스의 빔 경로에 발광 재료가 배치되며, 상기 발광 재료는 그 1차 복사선을 2차 복사선으로 변환시키고,

- 상기 제 1 및 상기 제 2 복사선 소스의 2차 복사선의 혼합에 의해 상기 조명 장치의 총 방출 복사선이 나타나

는, 조명 장치.

31. 상기 실시 형태에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 상기 제 2 복사선 소스의 변환된 복사선의 색 범위는 상기 제 1 복사선 소스의 변환된 복사선의 색 범위와는 상이한, 조명 장치.

32. 상기 실시형태에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 상기 제 1 및 제 2 복사선 소스는 상이한 전류 세기로 작동될 수 있고, 상기 제 1 및 제 2 복사선 소스의 상이한 전류 세기에 의해 상기 조명 장치의 총 방출 복사선의 색 범위가 조절 가능한, 조명 장치.

33. 상기 실시형태 31 또는 32에 따른 조명 장치(30)로서,

섬광등 적용에 적합하고,

- 상기 제 1 및 제 2 복사선 소스의 발광 재료의 후방에 광학 요소, 바람직하게는 렌즈가 배치되고, 상기 렌즈는 상기 제 1 및 제 2 복사선 소스의 2차 복사선을 총 방출 복사선을 형성하면서 혼합하는, 조명 장치.

34. 상기 실시형태 22에 따른 CRI ≥ 80 을 가진 백색 광을 생성하는 조명 장치로서,

- 제 1 발광 재료는 일반식 $\text{Sr}(\text{Sr}_a\text{Ca}_{1-a})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{D}$ 를 가지며, 상기 식에서 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 이고,

- 제2 발광 재료로서 일반식 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}; \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 의 가넷이 존재하고, 상기 식에서 RE = 희토류 금속, 바람직하게는 Ce인, 조명 장치.

35. 상기 실시형태에 따른 CRI ≥ 80 을 가진 백색 광을 생성하는 조명 장치로서,

상기 제 2 발광 재료는 일반식 $\text{Y}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5(\text{O})_{12}:\text{Ce}$ 을 갖고, 여기서 Ga의 비율은 $0.2 \leq x \leq 0.6$, 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.35 \leq x \leq 0.45$ 인, 조명 장치.

36. 상기 실시형태 22에 따른 CRI ≥ 90 을 가진 백색 광을 생성하는 조명 장치로서,

- 상기 복사선 소스(35)는 430 nm 내지 470 nm, 바람직하게는 440 nm 내지 460 nm 파장 범위의 1차 복사선을 방출하고,

- 제 2 발광 재료로서 일반식 $(\text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Tb})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$, 바람직하게는 $(\text{Lu}, \text{Y})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5(\text{O})_{12}:\text{RE}$ 의 가넷이 존재하고, 상기 식에서, RE = 희토류 금속, 바람직하게는 Ce인, 조명 장치.

37. 상기 실시형태에 따른 CRI ≥ 90 을 가진 백색 광을 생성하는 조명 장치로서,

- 제 1 발광 재료에서 금속은 M, Sr 및 Ca이고, 파라미터 a에 대해 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 가 적용되고, 상기 활성제 D의 비율은 $\geq 1.5\%$, 바람직하게는 $\geq 3.5\%$, 더 바람직하게는 $\geq 4.5\%$ 인, 조명 장치.

38. 상기 실시형태 22 내지 24 중 하나에 따른 조명 장치로서,

- 상기 제 2 발광 재료는 하기 발광 재료들,

- 일반식 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_8\text{N}_{8-z}:\text{Eu}$, $0 < z \leq 4$ 의 베타-SiAlON,

- 양자 점으로서 나노-반도체 재료,

- 일반 조성 $\text{AE}_{2-x}\text{RE}_x\text{SiO}_{4-x}\text{N}_x:\text{Eu}$, AE = Sr, Ca, Ba, Mg, RE = 희토류 금속 또는 일반 조성 $\text{AE}_{2-x}\text{RE}_x\text{Si}_{1-y}\text{O}_{4-x-2y}\text{N}_x:\text{Eu}$ 의 니트리도-오르토실리케이트

의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 발광 재료인, 조명 장치.

39. 상기 실시형태 23 또는 24 중 하나에 따른 조명 장치로서,

백 라이팅 적용에 적합하고,

- 상기 제 1 발광 재료는 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 를 가지며, 상기 식에서 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 그리고 상기 활성제 D의 비율은 ≥ 2 몰%, 바람직하게는 ≥ 3 몰%, 더 바람직하게는 ≥ 4 몰%이고,
- 상기 제 2 발광 재료는 일반식 $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)O_{12}:Ce$, $0.2 \leq x \leq 0.6$, 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.5$, 더 바람직하게는 $0.3 \leq x \leq 0.45$ 또는 $Lu_3(Al_{1-x}Ga_x)O_{12}:Ce$, $0 \leq x \leq 0.6$, 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.4$, 더 바람직하게는 $0 \leq x \leq 0.25$ 을 갖고, 각각 희토류 금속에 대해 $0.5 - 5$ 몰%, 바람직하게는 $0.5 - 3$ 몰%, 더 바람직하게는 $0.5 - 2.5$ 몰%의 Cer-비율을 가지는, 조명 장치.

40. 상기 실시 형태 23 또는 24 중 하나에 따른 조명 장치로서,

백 라이팅 적용에 적합하고,

- 상기 제 1 발광 재료는 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 를 가지며, 상기 식에서 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 그리고 상기 활성제 D의 비율은 ≥ 4 몰%, 바람직하게는 ≥ 8 몰%, 더 바람직하게는 ≥ 10 몰%이고,
- 상기 제 2 발광 재료는 베타-SiAlON $Si_{6-x}Al_xO_yN_{8-y}:RE_z$ 를 갖고, 상기 식에서 $0 < x \leq 4$, $0 < y \leq 4$, $0 < z < 1$ 그리고 RE는 희토류 금속들로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소, 바람직하게는 적어도 Eu 및/또는 Yb를 포함하는, 조명 장치.

41. 상기 실시 형태 23 또는 24 중 하나에 따른 조명 장치로서,

백 라이팅 적용에 적합하고,

- 상기 제 1 발광 재료는 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 를 가지며, 상기 식에서 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 그리고 상기 활성제 D의 비율은 ≥ 4 몰%, 바람직하게는 ≥ 8 몰%, 더 바람직하게는 ≥ 10 몰%이고,
- 상기 제 2 발광 재료는 일반식 $AE_{2-x}L_xSiO_{4-x}N_x:RE$ 및/또는 $AE_{2-x}L_xSi_{1-y}O_{4-x-2y}N_x:RE$ 및/또는 $AE_2SiO_4:RE$ 를 가지며, 상기 식에서 AE는 Mg, Ca, Sr, Ba로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소를 포함하고, RE는 희토류 금속들로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소, 바람직하게는 적어도 Eu를 포함하며, L은 RE와 상이한 희토류 금속들로부터 선택된 하나 또는 복수의 원소를 포함하고, $0 < x \leq 0.1$, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 그리고 $0 < y \leq 0.1$, 바람직하게는 $0.002 \leq y \leq 0.02$ 인, 조명 장치.

42. 상기 실시 형태에 따른 조명 장치로서,

백 라이팅 적용에 적합하고,

- 상기 제 2 발광 재료는 AE로서 적어도 Sr 및 Ba를 포함하고, Sr과 Ba의 비율에 대해 $0.5 \leq Ba:Sr \leq 2$, 바람직하게는 $0.75 \leq Ba:Sr \leq 1.25$ 가 적용되는, 조명 장치.

43. 상기 실시 형태 23 또는 24 중 하나에 따른 조명 장치로서,

백 라이팅 적용에 적합하고,

- 상기 제 1 발광 재료는 일반식 $Sr(Sr_aCa_{1-a})Si_2Al_2N_6:D$ 를 가지며, 상기 식에서 $0.7 \leq a$, 바람직하게는 $0.8 \leq a$, 더 바람직하게는 $0.84 \leq a$ 이고 상기 활성제 D의 비율은 ≥ 4 몰%, 바람직하게는 ≥ 8 몰%, 더 바람직하게는 ≥ 10 몰%이고,
- 상기 제 2 발광 재료는 1차 복사선에 의한 여기 시에 500 - 560 nm, 바람직하게는 510 - 550 nm, 더 바람직하게는 520 - 540 nm의 피크 파장을 가진 녹색 내지 황색 스펙트럼 범위의 2차 복사선을 방출하는 그룹 II-VI 화합물 및/또는 그룹 III-V 화합물 및/또는 그룹 IV-VI 화합물 및/또는 금속-나노결정을 포함하는 나노 결정질 재료의 형태로 양자점들을 포함하는, 조명 장치.

44. 상기 실시 형태 22 내지 43 중 하나에 따른 조명 장치로서, 상기 제 1 발광 재료(40)는 제 1 매트릭스 재료(50) 내에 매립되는, 조명 장치.

45. 상기 실시 형태에 따른 조명 장치로서, 상기 제 1 매트릭스 재료(50)는 유리, 실리콘, 에폭시수지, 폴리실라잔, 폴리메타크릴레이트 및 폴리카보네이트 및 이들의 조합물들로 이루어진 재료 그룹으로부터 선택되는, 조명 장치.

46. 상기 실시형태 22 내지 43 중 하나에 따른 조명 장치로서,

- 상기 제 1 및/또는 상기 제 2 발광 재료는 입자로서 존재하고, 5 내지 30 μm 의 평균 입자 크기를 가지는, 조명 장치.

47. 상기 실시형태 22 내지 43 중 하나에 따른 조명 장치로서,

상기 제 1 및/또는 제 2 발광 재료(40)는 세라믹 컨버터 요소로서 존재하는, 조명 장치.

48. 상기 실시형태 23 내지 43 중 하나에 따른 조명 장치로서,

상기 제 2 발광 재료(45)는 제 2 매트릭스 재료(55) 내에 매립되는, 조명 장치.

49. 상기 실시형태 23 내지 43 중 하나에 따른 조명 장치로서,

상기 제 1 발광 재료(40) 및 상기 제 2 발광 재료(45)는 서로 혼합되는, 조명 장치.

50. 상기 실시형태 22 내지 49 중 하나에 따른 조명 장치로서,

상기 제 1 발광 재료(40) 및/또는 상기 제 2 발광 재료(45)는 상기 복사선 소스로부터 이격되는, 조명 장치.

51. 상기 실시형태 22 내지 50 중 하나에 따른 조명 장치로서,

상기 복사선 소스는 LED, OLED 또는 레이저를 포함하는, 조명 장치.

52. 상기 실시형태 22 내지 51 중 하나에 따른 조명 장치로서,

상기 1차 복사선 및/또는 부분적으로 상기 2차 복사선을 흡수하는 필터 또는 필터 입자가 추가로 존재하는, 조명 장치.

53. 적색 광을 방출하기 위한 발광 재료로서,

일반식 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 을 가지며,

상기 식에서 $0.8 < x \leq 1$ 이고,

Sr , Ca 및/또는 Sr/Ca 격자 위치의 0.1% 이상 5% 이하가 Eu 로 치환되고,

X선 구조 분석에서 상기 발광 재료가 사방정계 표시에서 밀러의 인덱스 1 2 1를 가진 반사(R)를 나타내는, 발광 재료.

54. 상기 실시형태에 따른 발광 재료로서,

$0.85 \leq x \leq 0.95$ 이고,

Sr 격자 위치의 0.35% 이상 2.2% 이하가 Eu 로 치환되는, 발광 재료.

55. 상기 실시형태 53 또는 54 중 하나에 따른 발광 재료로서,

상기 발광 재료는 $\text{Cu}-\text{K}_{\alpha 1}$ -복사선에 의한 단색 조사 시에 분말 디프락토그램에서 36.7° 내지 37.0° 의 2θ 일 때 밀러의 인덱스 1 2 1를 가진 반사(R)를 나타내는, 발광 재료.

56. 상기 실시형태에 따른 발광 재료로서,

상기 반사(R)는 주반사와 관련해서 0.3% 이상 8% 이하의 세기를 나타내는, 발광 재료.

57. 상기 실시형태 53 내지 56 중 하나에 따른 발광 재료로서,

상기 발광 재료는 596 nm 이상 606 nm 이하의 주파장을 갖고,

상기 발광 재료에 의해 방출된 복사선 스펙트럼의 폭은 75 nm 이상 87 nm 이하의 반치전폭이며, 상기 발광 재료는 410 nm 이상 450 nm 이하의 파장 범위에서 상대 흡수 최대치를 갖고 복사선 방출을 위해 청색 광으로 여기될

수 있는, 발광 재료.

58. 상기 실시형태 53 내지 57 중 하나에 따른 발광 재료의 제조 방법으로서,

A) Sr, Al, Si 및 Eu에 대한 그리고 선택적으로 Ca에 대한, 고체로 존재하는 추출물들의 제공 단계,

B) 상기 추출물들의 혼합 단계,

C) 질소 분위기 하에서 또는 성형 가스 분위기 하에서 상기 추출물을 적어도 1,500 °C로 가열하여 어닐링 케이크를 성형하는 단계, 및

D) 상기 어닐링 케이크를 분쇄하여 발광 재료를 형성하는 단계

를 포함하는 발광 재료의 제조 방법.

59. 상기 실시형태에 따른 제조 방법으로서,

Sr, Al 및/또한 Ca에 대한 추출물들로서, 순수한 금속, 금속 합금, 규화물, 질화물, 산화질화물, 산화물, 할로겐화물 또는 이들의 혼합물이 사용되고,

Si에 대한 추출물로서, 실리콘 금속, 실리콘 질화물, 알카리토류 규화물, 실리콘 디이미드 또는 이들의 혼합물이 사용되며,

Eu에 대한 추출물로서, 유로퓸 금속, 유로퓸 산화물, 유로퓸 질화물 또는 유로퓸 할로겐화물 중 적어도 하나가 사용되는, 제조 방법.

60. 상기 실시 형태 58 또는 59 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

단계 C)에서 용융제로서 및/또는 용제로서, LiF, LiCl, NaF, NaCl, SrCl₂, SrF₂, CaCl₂, CaF₂, BaCl₂, BaF₂, NH₄Cl, NH₄F, KF, KCl, MgF₂, MgCl₂, AlF₃, H₃BO₃, B₂O₃, Li₂B₄O₇, NaBO₂, Na₂B₄O₇, LiBF₄ 중 적어도 하나가 첨가되는, 제조 방법.

61. 상기 실시형태 58 내지 60 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

단계 E)에서, 단계 D)에 후속해서, 상기 발광 재료의 어닐링이 성형 가스 분위기 하에서 적어도 1,500°C의 온도에서 이루어지는, 제조 방법.

62. 상기 실시형태 58 내지 61 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

단계 C)에서 및/또는 단계 E)에서 적어도 1,500°C의 온도가 적어도 2 시간 동안 유지되는, 제조 방법.

63. 상기 실시형태 58 내지 62 중 하나에 따른 제조 방법으로서,

추출물로서 Ca₃N₂, Sr₃N₂, AlN, Si₃N₃ 및 Eu₂O₃가 사용되고,

하기 원자 비가 주어지도록 청량이 이루어지며,

Ca : Sr : Al : Si : Eu = (1-x) : x : 1 : 3 : y,

상기 식에서, y는 Eu로 치환된 Sr-격자 위치의 비율이고,

단계 B)는 산소 없이 그리고 물 없이 질소 분위기 내에서 실시되고,

용제로서 AlF₃, Li₂B₄O₇ 및/또는 LiBF₄가 첨가되고,

단계 C)는 적어도 3 시간 동안 1650°C±50°C의 온도에서 N₂/H₂-분위기 하에서 실시되고,

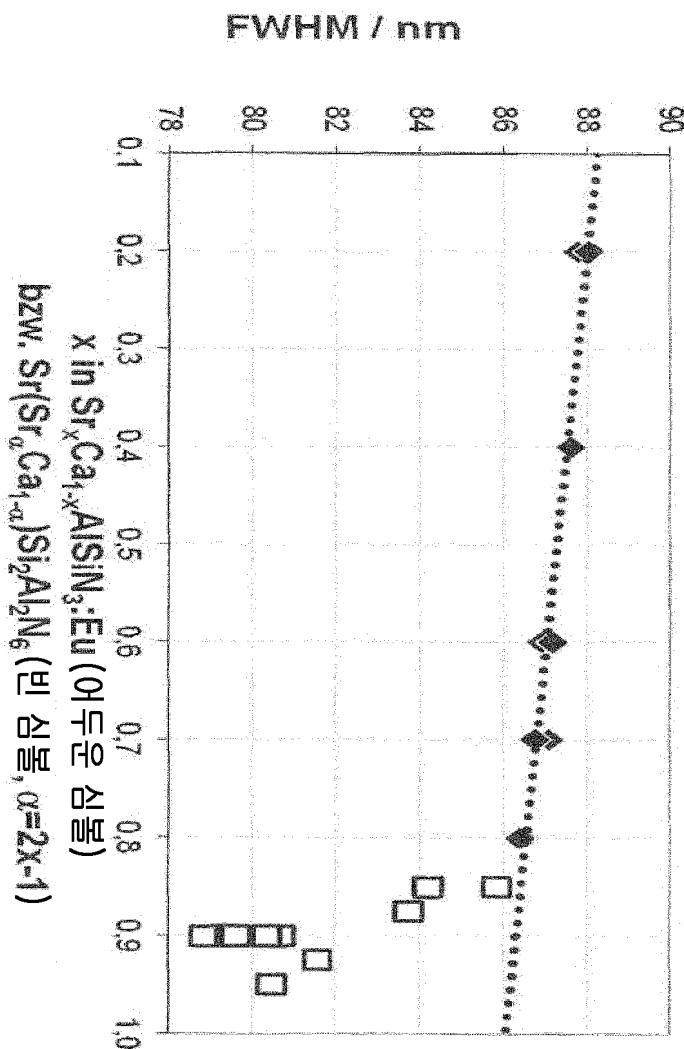
적어도 단계 C)는 0.9 바이 이상 1.5 바이 이하의 압력에서 실시되는, 제조 방법.

64. 상기 실시형태 53 내지 57 중 하나에 따른 발광 재료의 용도로서,

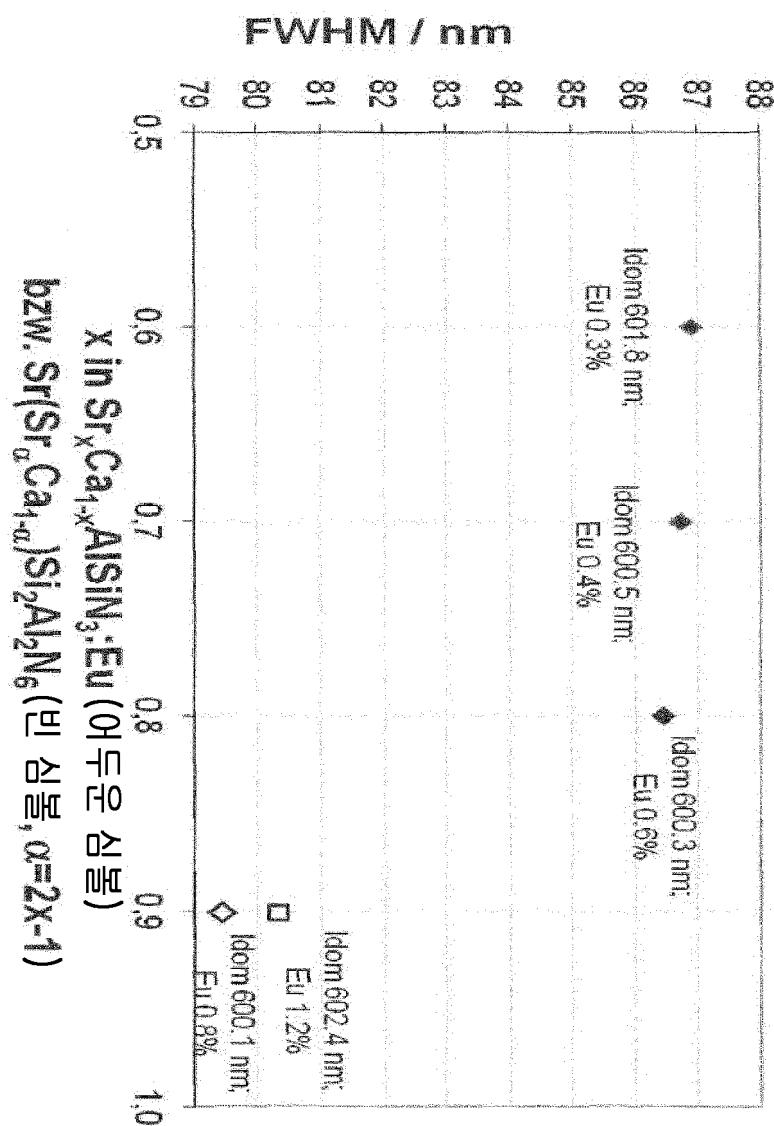
상기 발광 다이오드는 작동 동안 청색 광을 방출하는 적어도 하나의 반도체 칩을 포함하고, 상기 발광 재료는 빔 경로를 따라 상기 반도체 칩의 후방에 배치되는, 발광 재료의 용도.

도면

도면1



도면2



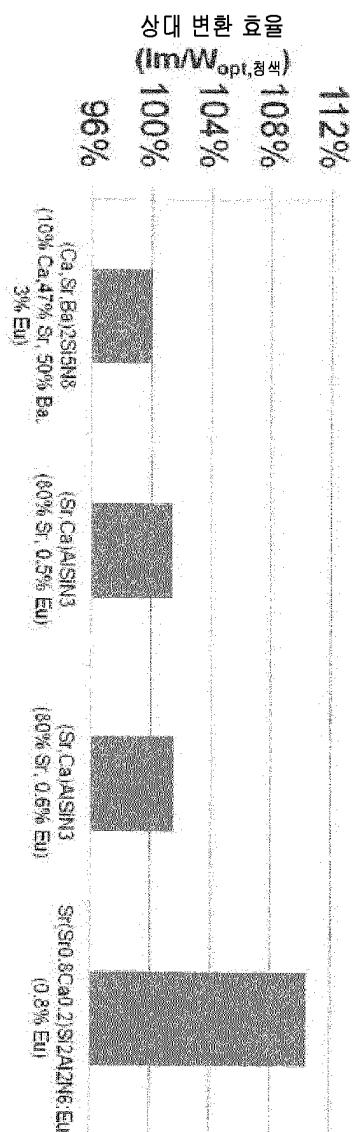
bzw. $\text{Sr}(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ (빈 심볼, $\alpha=2x-1$)

x in $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ (어두운 심볼)

도면3

	x	y	λ _{em} /nm	FWHM/nm	QI	OE	LER	B
(Sr _{0.7} Ca _{0.3})AlSiN ₃ :Eu (0.4%)	0.628	0.370	600.5	86.7	100%	100%	100%	
(Sr _{0.8} Ca _{0.2})AlSiN ₃ :Eu (0.6%)	0.628	0.371	600.3	86.5	99%	110%	101%	111%
Sr(Sr _{0.5} Ca _{0.5})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (0.8%)	0.626	0.372	600.1	79.5	99%	113%	110%	125%
(Sr _{0.6} Ca _{0.4})AlSiN ₃ :Eu (0.4%)	0.639	0.359	603.1	87.2	100%	100%	100%	100%
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (1.2%)	0.637	0.362	602.4	80.4	99%	113%	111%	126%

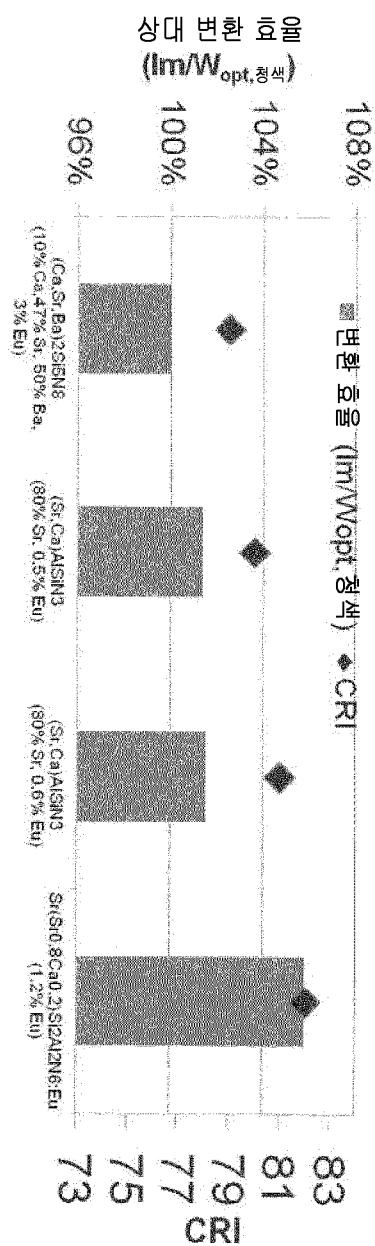
도면4



도면5

비고	첨색 LED $\lambda_{\text{dom}} / \text{nm}$	녹색 인	적색 인	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$ (적색 인)	인 능도	비 CIE CIE CIE CCT / K			CRI rel. eff.	
						비 CIE x	비 CIE y	비 CIE z		
비교 예 1	446	$(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	$(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_3\text{N}_4$ (10% Ca, 4.7% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601.5	15.5%	4.451	0.461	0.408	2669	79 100.0%
비교 예 2	446	$(\text{Lu,Ca})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (95% Ga, 2.5% Ce)	$(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_3\text{N}_4$ (80% Sr, 0.5% Eu)	599.4	16.0%	2.51	0.459	0.416	2754	80 101.4%
비교 예 3	446	$(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	$(\text{Sr,Ca})_2\text{Si}_3\text{N}_4$ (80% Sr, 0.5% Eu)	600.3	16.8%	2.61	0.461	0.408	2655	81 101.5%
실시 예 1	446	$(\text{Lu,Ce})_2(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (25% Ga, 2.5% Ce)	$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_2\text{Si}_3\text{Al}_2\text{N}_6\text{Eu}$ (0.8% Eu)	600.1	16.7%	3.71	0.462	0.411	2684	79 110.4%

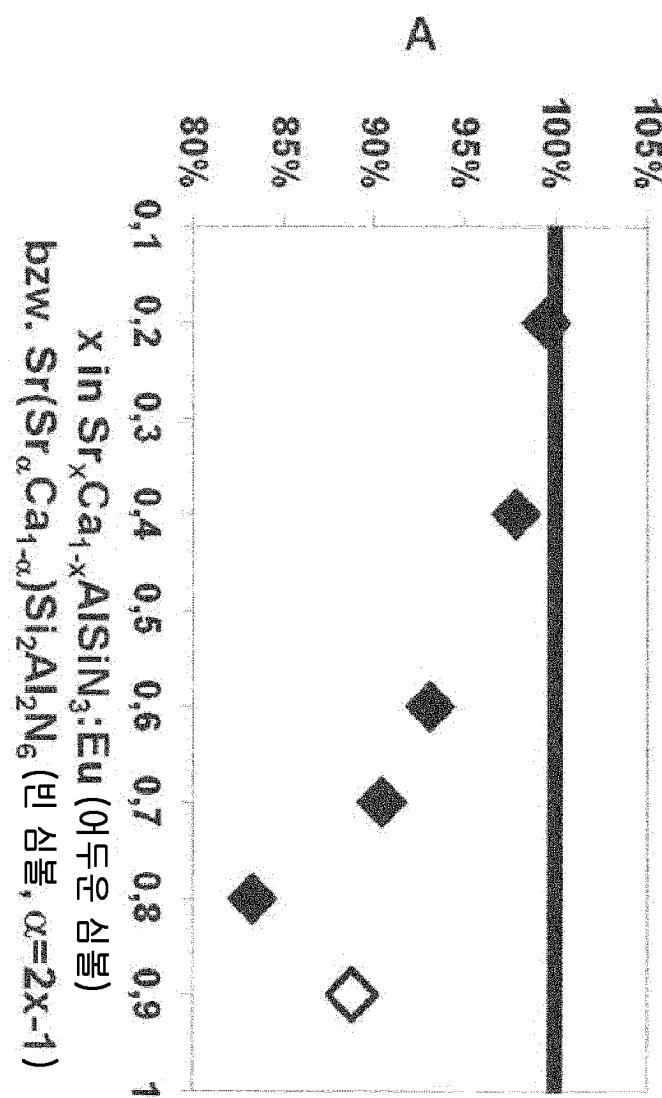
도면6



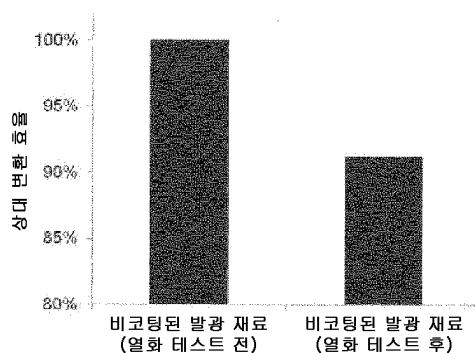
도면7

비고	정색 LED $\lambda_{\text{peak}} / \text{nm}$	녹색 인 ($\lambda_{\text{peak}} / \text{nm}$)	적색 인 ($\lambda_{\text{peak}} / \text{nm}$)	인 농도	비 비	CIE x	CIE y	CCT / K	CRI	rel. eff.
						$\lambda_{\text{peak}} / \text{nm}$	비 비			
비교예 1	446	(Lu,Ce) ₂ (Al,Ga) ₁ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ce ₂ Si ₃ Ba ₂ Si ₂ N ₆ (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601.5	15.5%	4.451	0.461	0.408	2669	79 100.0%
비교예 3	446	(Lu,Ce) ₂ (Al,Ga) ₁ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN ₆ (80% Sr, 0.5% Eu)	598.4	18.0%	2.51	0.459	0.416	2754	80 101.4%
비교예 4	446	(Lu,Ce) ₂ (Al,Ga) ₁ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN ₆ (80% Sr, 0.5% Eu)	600.3	16.8%	2.61	0.461	0.408	2655	81 101.5%
실시예 2	446	(Lu,Ce) ₂ (Al,Ga) ₁ O ₁₂ (25% Ga, 2.5% Ce)	Sr(Sn ₂ Ce ₂) ₂ Al ₂ N ₆ Eu	602.4	16.5%	5.51	0.462	0.408	2649	82 105.8%

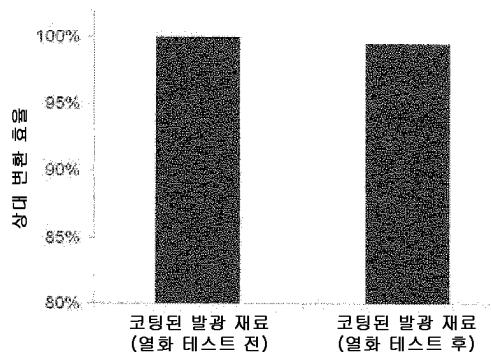
도면8



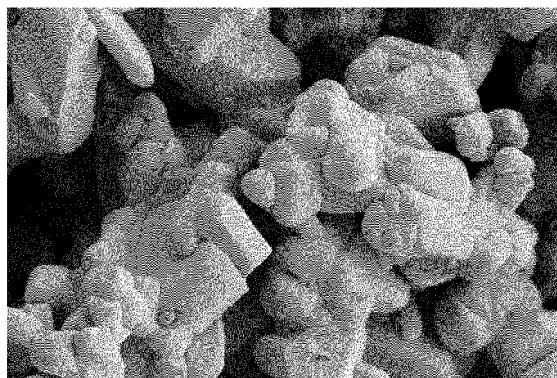
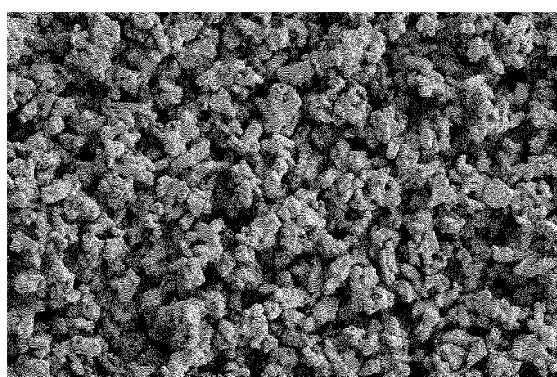
도면9a



도면9b

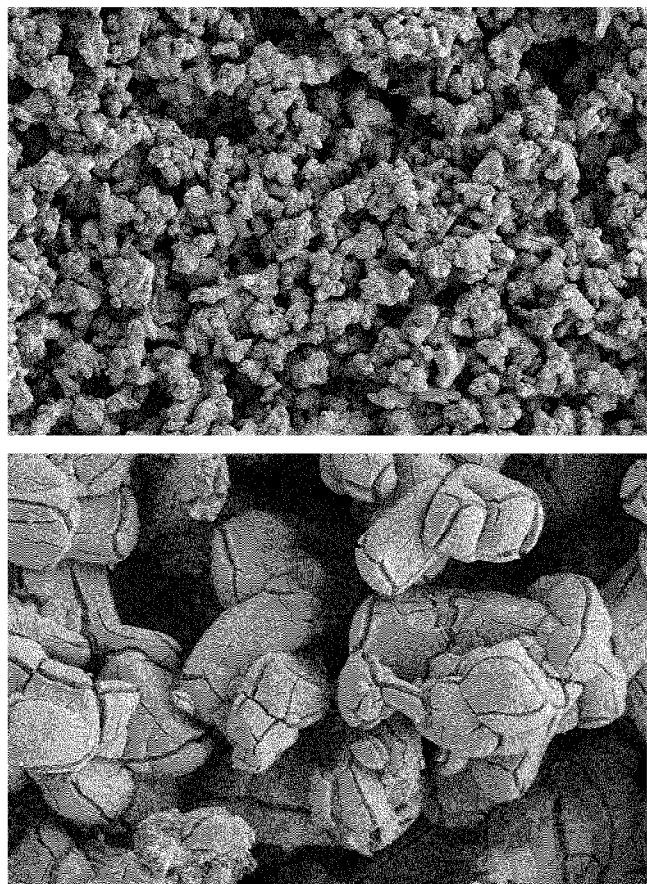


도면10a



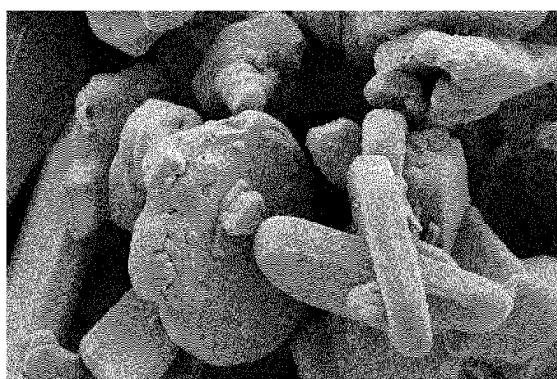
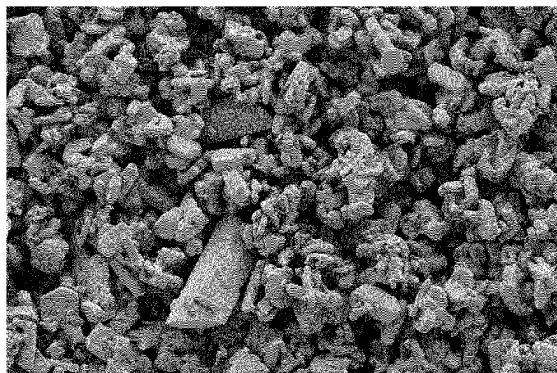
비코팅
열화 테스트 전

도면10b



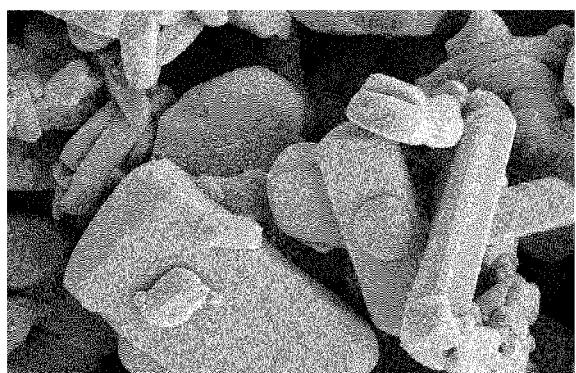
비코팅
열화 테스트 후

도면11a



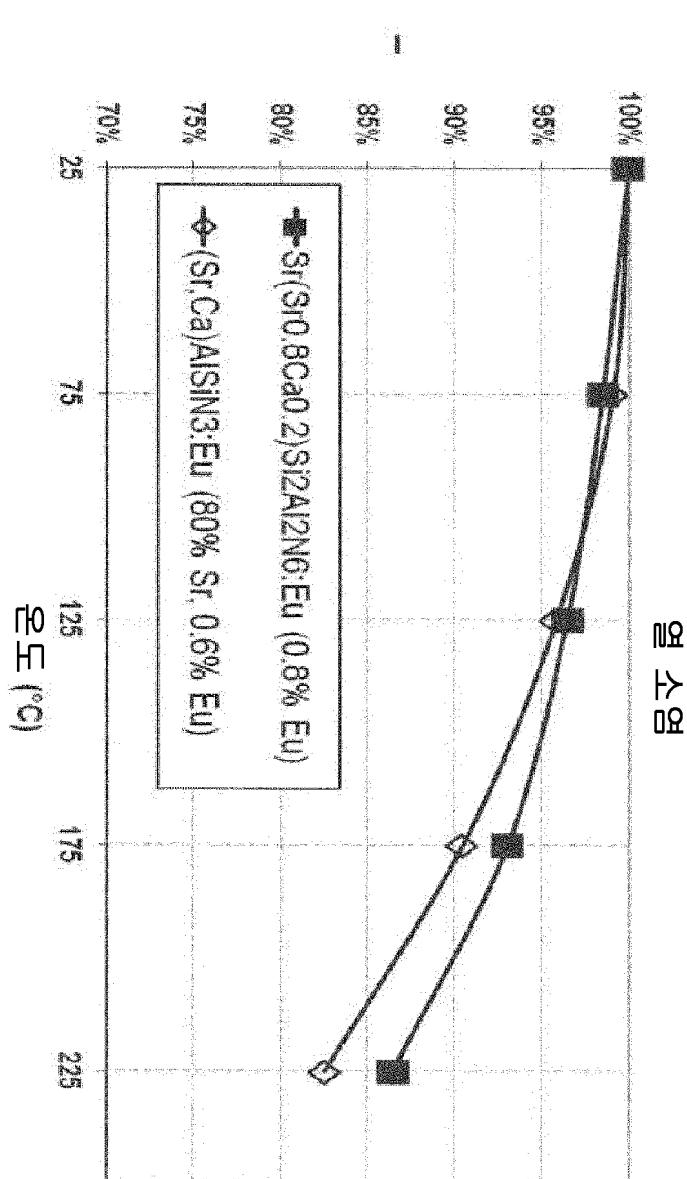
코팅
열화 테스트 전

도면11b

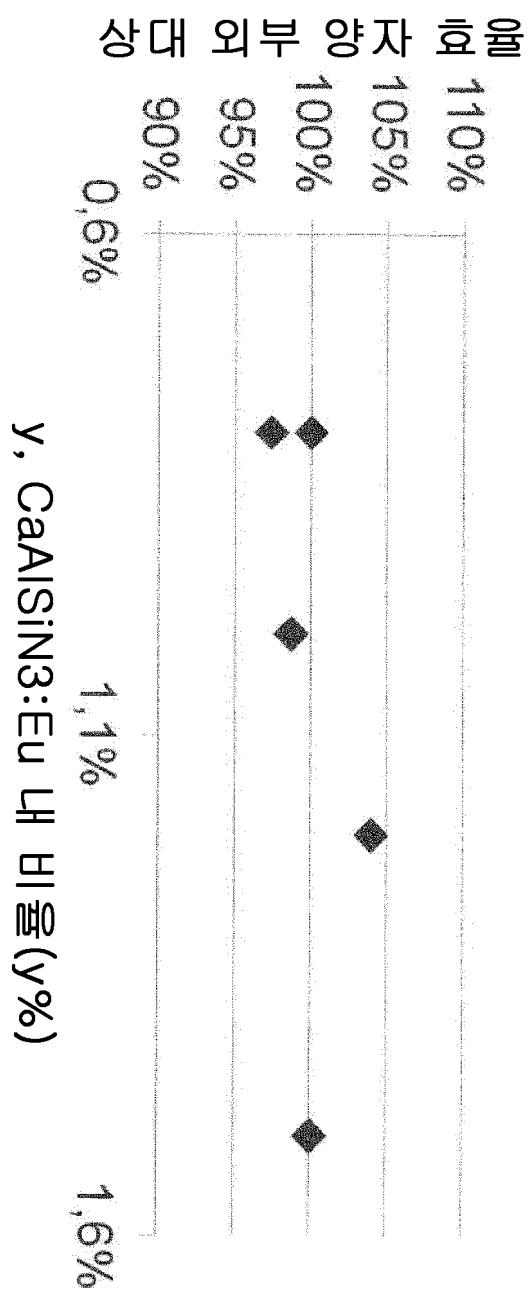


코팅
열화 테스트 후

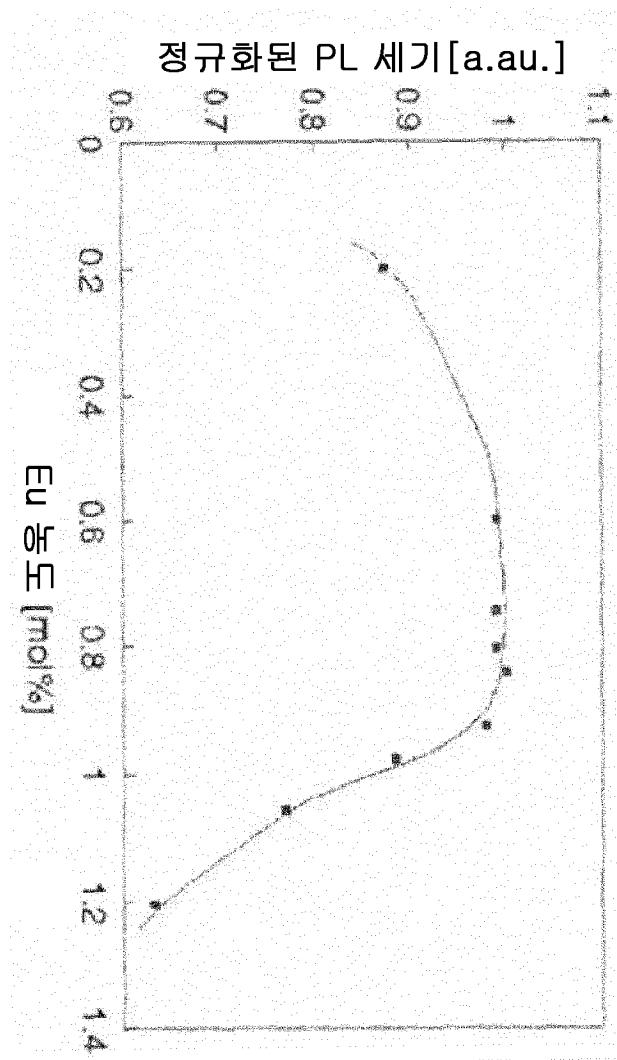
도면12



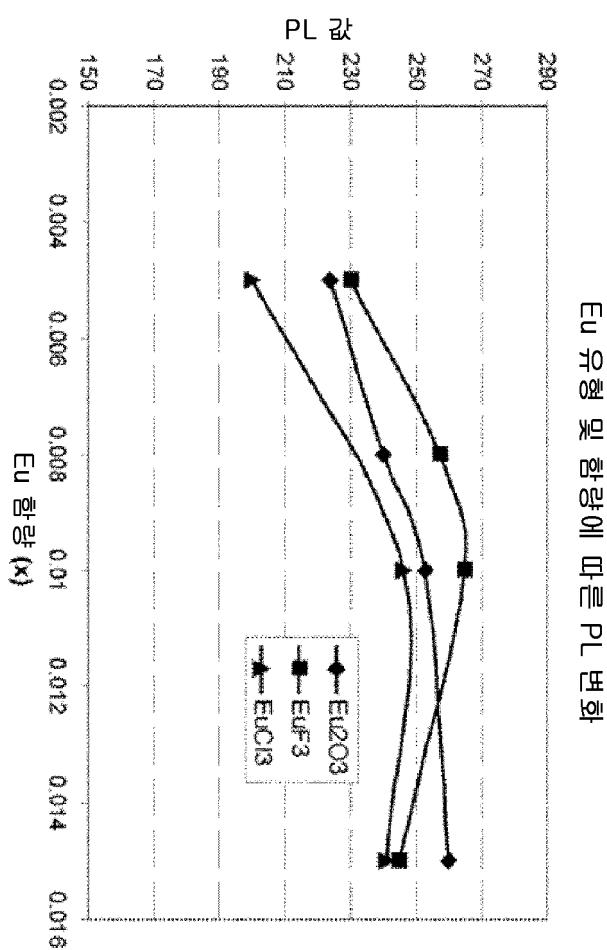
도면13



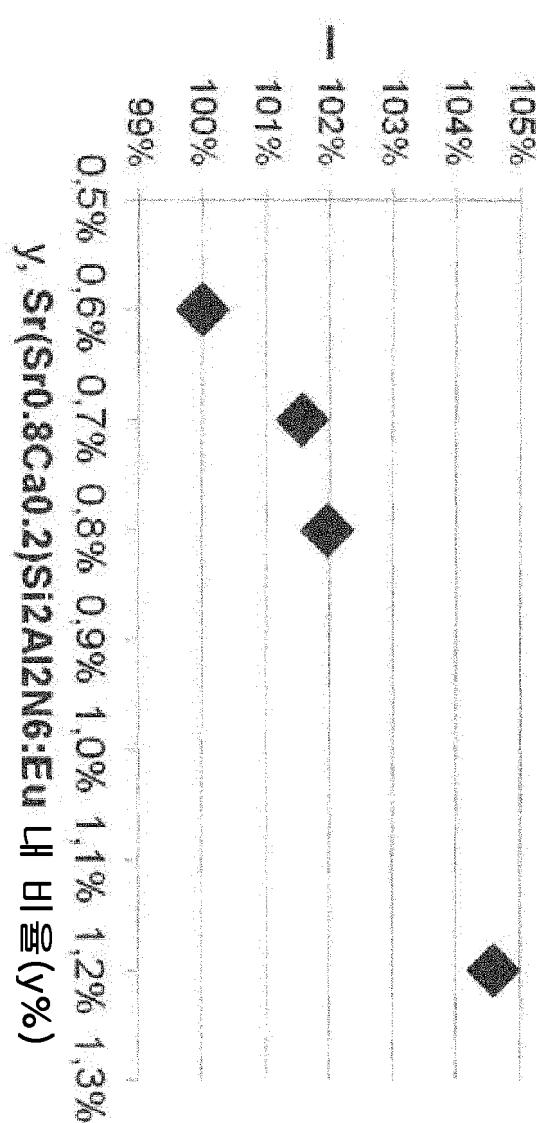
도면14



도면15

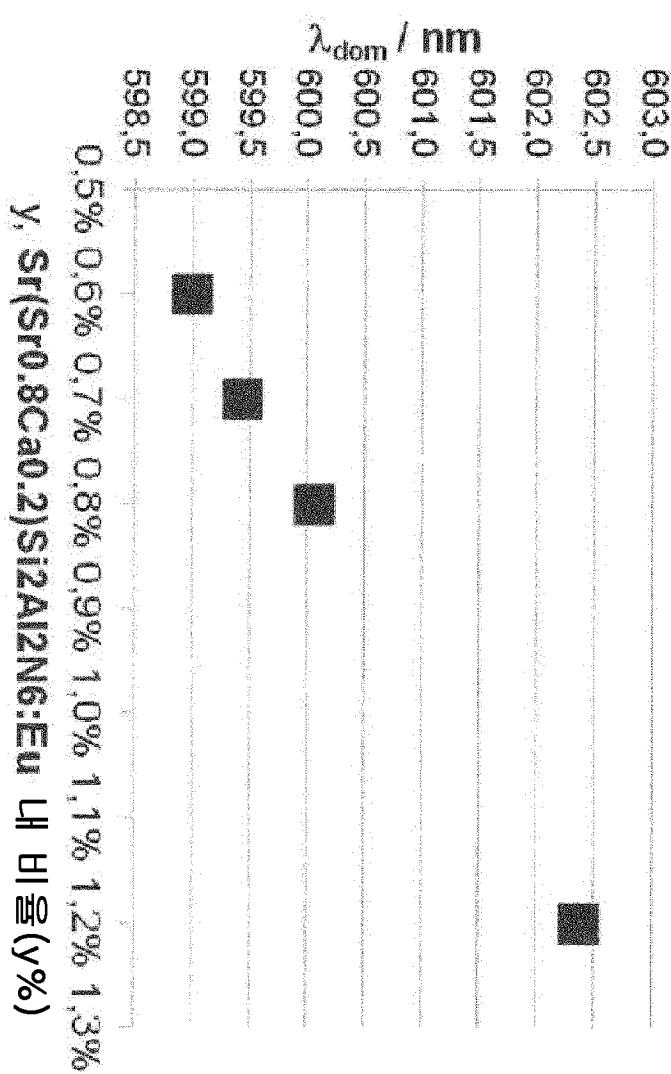


도면16

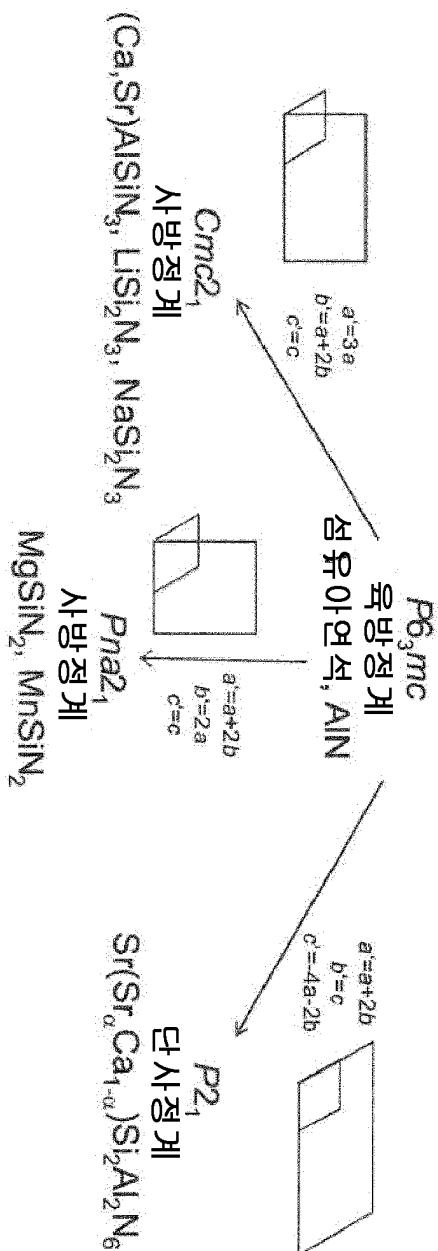


y, Sr(Sr0.8Ca0.2)Si2Al2N6:Eu 내 비율(y%)

도면17



도면18

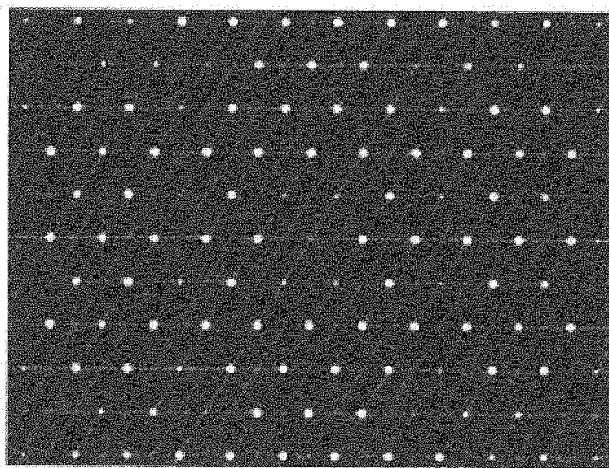


도면19

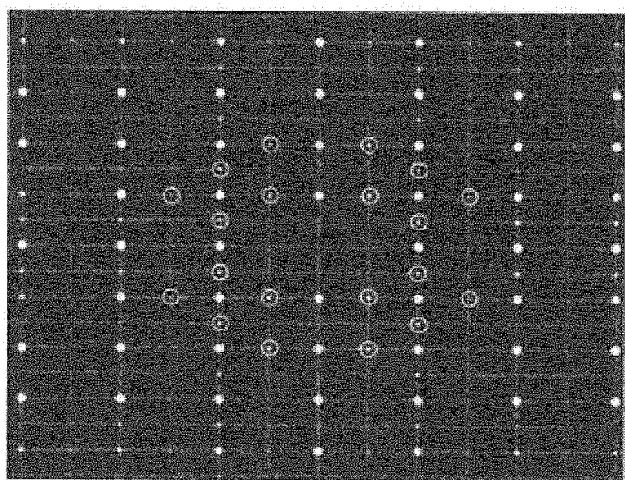
ICSD-데이터 베이스의 구조 데이터; 공간군 $Cmc2_1$ 에서의 일부 화합물,
모두 $NaSiO_3$ - 구조 유형

식	a (Å)	b (Å)	c (Å)	참고문헌 데이터
$Ca(Al_{0.4}Si_{1.6})N_3$	9.7558	5.6473	5.0524	Chem. Mater. (1,1999)-(2008), 20, p6704-p6714]
$(Ca_{0.8}Ce_{0.1}Li_{0.1})Al_{0.8}Si_{1.2}N_3$	9.795	5.6465	5.0590	Chem. Mater. (1,1999)-(2008), 20, p6704-p6714]
$(Sr_0.2Ca_{0.8})Al(Si)N_3$	9.813	5.6667	5.08378	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434-439
$(Sr_0.2Ca_{0.8})Al(Si)N_3$	9.8297	5.6879	5.1085	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434-439
$(Sr_{0.245}Ca_{0.211})Al(Si)N_3$	9.8152	5.7364	5.14905	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434-439
$Li_{0.9}Ca_{0.05}Eu_{0.05}Al_{0.9}Si_{1.9}N_3$	9.2204	5.3107	4.7861	Journal of Sol. State Chem. (2009), 182 (2), p301 - 311
$Sr_{1.952}(AlSi)N_3$	9.8087	5.756	5.16614	Journal of Alloys Compd. (2009), 475, p434-439
$(Sr_{0.95}Eu_{0.05})Al(Si)N_3$	9.843	5.7603	5.177	Journal of Sol. State Chem. (2009), 181 (8), p1848 - 1852

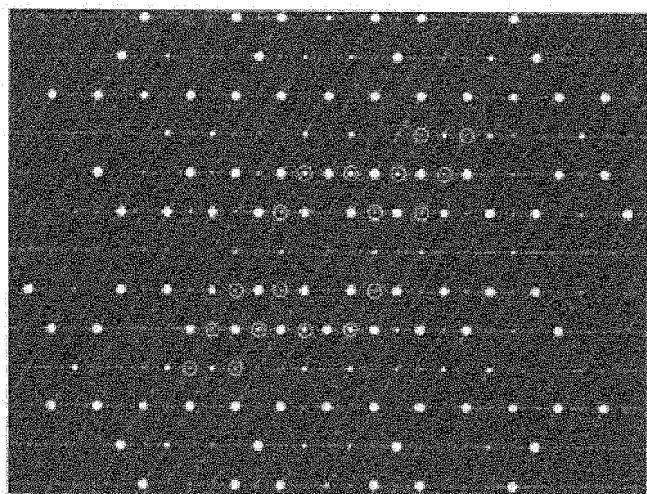
도면20a



도면20b



도면20c



도면21

신규 구조 $\text{Sr}(\text{Sr}_{\alpha} \text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 의
단결정 회절 분석 해결책

X-선 사진상 해결책의 상세 내용	
	적자 파라미터
<i>a</i>	574.93(3) pm
<i>b</i>	516.35(3) pm
<i>c</i>	1138.1(2) pm
β	120.341(2)°
식 단위 Z	2
방사선	Mo K_{α} , $\lambda = 71.073$ pm
측정된/독립 반사	8331/ 2053
역 공간의 측정된 색선	$-8 < h < 8; -7 < k < 8; -16 < l < 17$
$R_{\text{obs}}/wR_{\text{obs}}$	6.46%/11.38%
GOF	1.97

도면22

신규 구조 $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 에서 상호 간 거리신규 구조 $\text{Sr}(\text{Sr}_\alpha\text{Ca}_{1-\alpha})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$ 에서 주요 원자 상호 간 거리

Si/Al_1 -	$\text{N}1$	175 pm	Si/Al_2 -	$\text{N}1$	202 pm	Si/Al_3 -	$\text{N}1$	169 pm
	$\text{N}2$	181 pm		$\text{N}2$	176 pm		$\text{N}3$	194 pm
	$\text{N}3$	188 pm		$\text{N}4$	178 pm		$\text{N}4$	183 pm
	$\text{N}5$	182 pm		$\text{N}6$	171 pm		$\text{N}5$	167 pm
Si/Al_4 -	$\text{N}2$	187 pm	Sr_1	$\text{N}1$	259 pm	Sr_2/Ca_2	$\text{N}2$	250 pm
	$\text{N}3$	159 pm		$\text{N}3$	263 pm		$\text{N}4$	281 pm

	$\text{N}4$	202 pm		$\text{N}5_1$	264 pm		$\text{N}6_1$	253 pm
$\text{N}6$	192 pm		$\text{N}5_2$	270 pm		$\text{N}6_2$	272 pm	
			$\text{N}5_3$	277 pm		$\text{N}6_3$	263 pm	
			$\text{N}5_4$	297 pm				

도면23

공간군:	$F\bar{3}2_1$
결정 시스템:	단사정계
구조 유형:	$Sr(Sr_x Ca_{1-x})Si_2Al_2N_6$
각자 표리미터:	
a = 574.93 pm	
b = 516.35 pm	
c = 1138.1 pm	
α = 120.341°	

Atom Wyck. s.o.f. x y z $B/10^4 \text{ Em}^2$
 A11 2a 0,5000 0,0349 0,9792 0,1792 0,6948
 A12 2a 0,5000 0,0324 0,9726 0,6794 0,6948
 M13 2a 0,5000 0,6773 0,8289 0,9455 0,6948
 M14 2a 0,5000 0,6615 0,0371 0,2226 0,6948
 S11 2a 0,5000 0,0349 0,9764 0,9792 0,1792 0,6948
 S12 2a 0,5000 0,0324 0,9720 0,6794 0,6948
 S13 2a 0,5000 0,6773 0,8289 0,9455 0,6948
 S14 2a 0,5000 0,6615 0,0371 0,3226 0,6948
 N1 2a 1,0000 0,1210 0,6220 0,2134 0,8212 0,7224 0,8212
 N2 2a 1,0000 0,0830 0,6560 0,4870 0,8212 0,6260 0,8212
 N3 2a 1,0000 0,6260 0,6560 0,7640 0,8212 0,6260 0,8212
 N4 2a 1,0000 0,6620 0,6540 0,2575 0,8212 0,6620 0,8212
 N5 2a 1,0000 0,7950 0,6950 0,0212 0,8212 0,7950 0,8212
 S21 2a 1,0000 0,7870 0,0170 C, 5132 0,8212 0,7870 0,8212
 S22 2a 0,6240 0,6694 0,4882 0,5016 1,0264 0,6240 0,4882
 Ca2 2a 0,3750 0,4982 0,4982 0,5016 1,0264 0,3750 0,4982

Sr(Sr_xCa_{1-x})Si₂Al₂N₆의 결정학적 데이터

문헌에 공지된 $Sr(Sr_x Ca_{1-x})Si_2Al_2N_6$ 의 결정학적 데이터

(구조 데이터 세이스 ICSD 41-9410)

공간군: $Cm\bar{3}2_1$

결정 시스템: 단사정계

구조 유형: $NaAlSiO_3$

각자 표리미터:

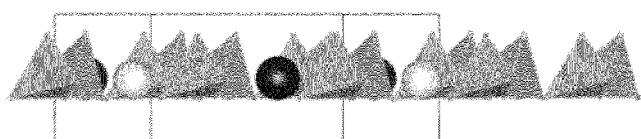
 a = 984.3 pm b = 576.03 pm c = 517.7 pm

결정학적 파라미터 (단결정학)

본 발명에 따른 신규 발광 재료의
결정학적 데이터/위치 파라미터(좌측)
- 및 비교로서 문헌에 공지된
발광 재료 $SrAlSiN_3$ 의

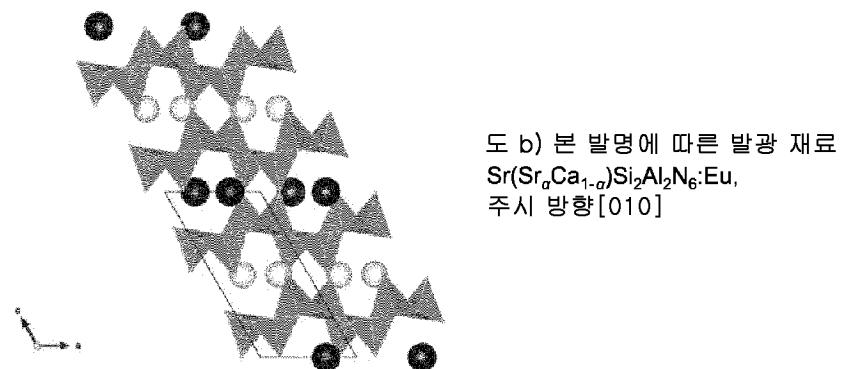
결정학적 데이터/위치 파라미터(우측)

도면24a

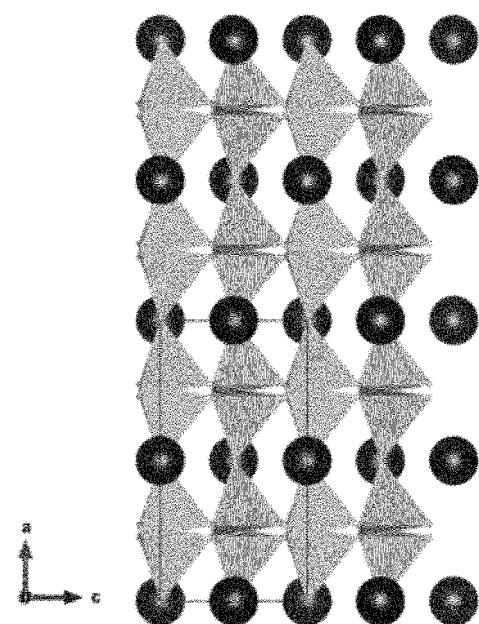


도 a) a) 다른 발광 재료
Sr(Sr_xCa_{1-x})Si₂Al₂N₆:Eu, 총들을 바라봄

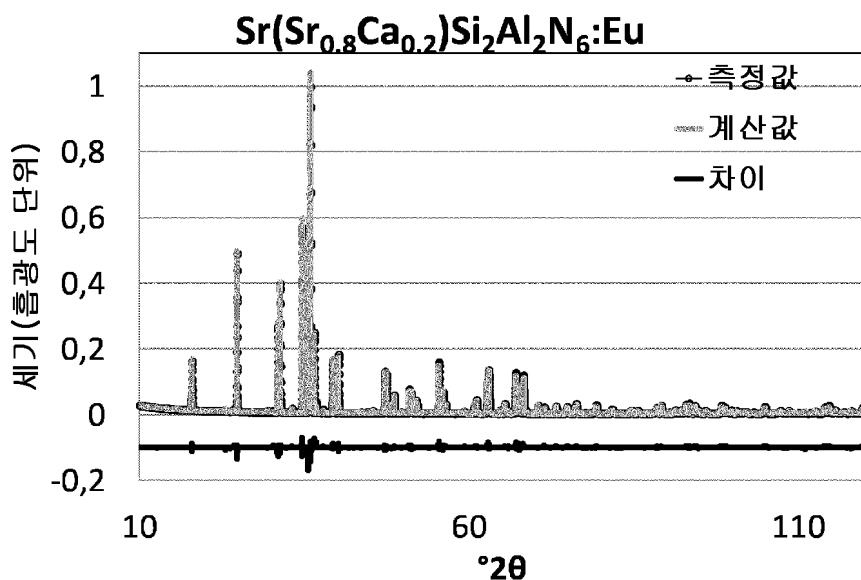
도면24b



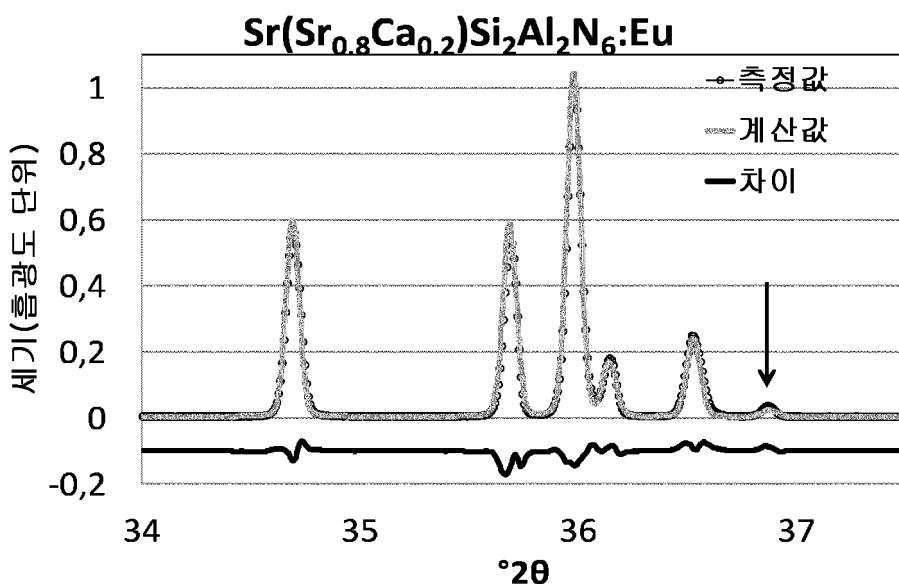
도면24c



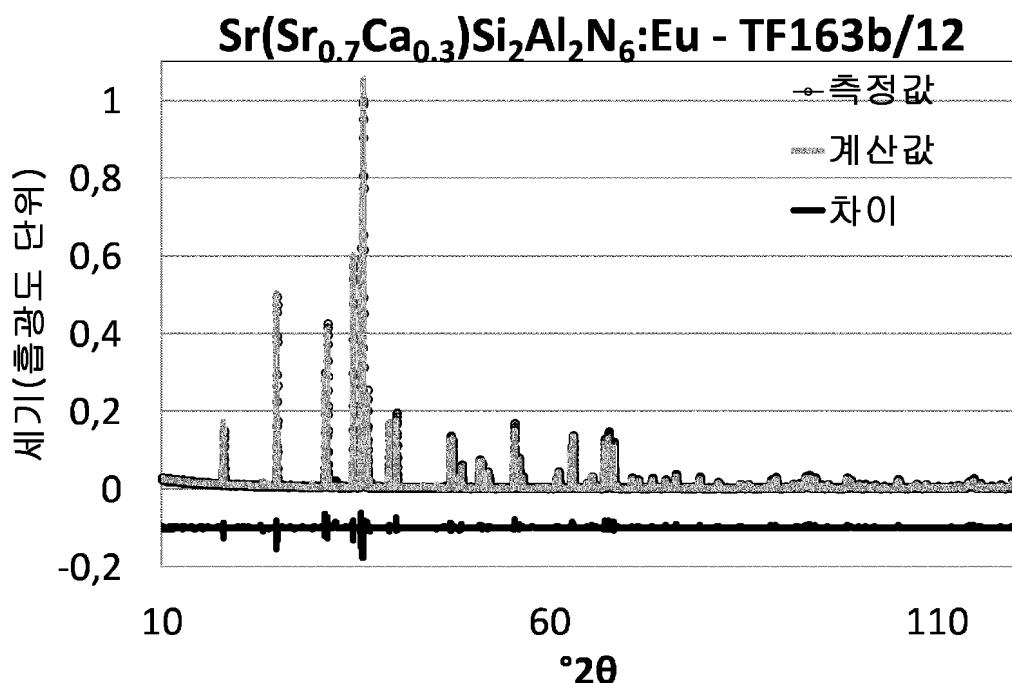
도면25



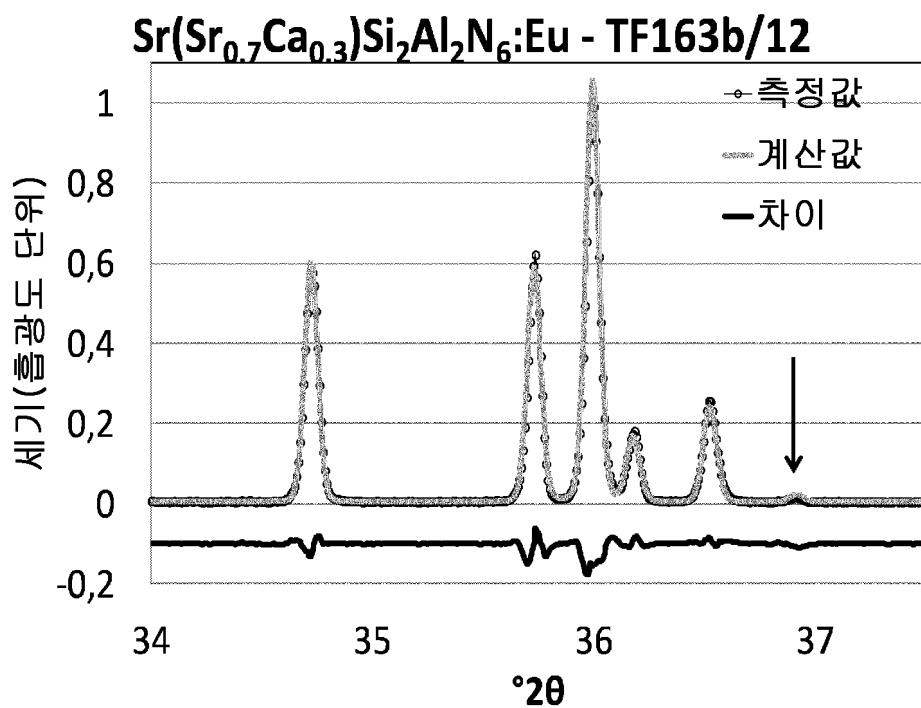
도면26



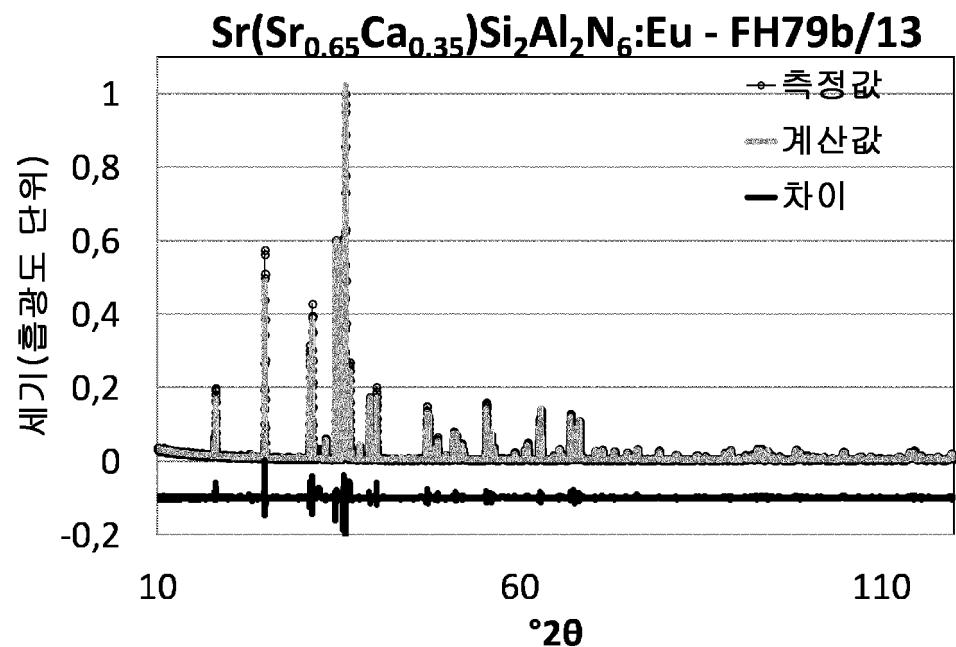
도면27



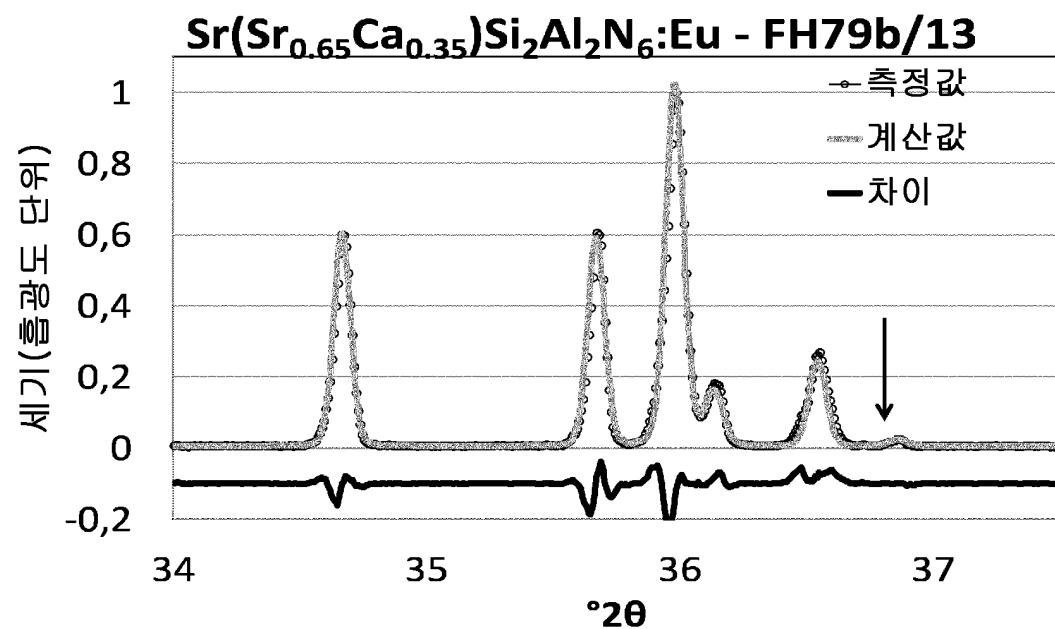
도면28



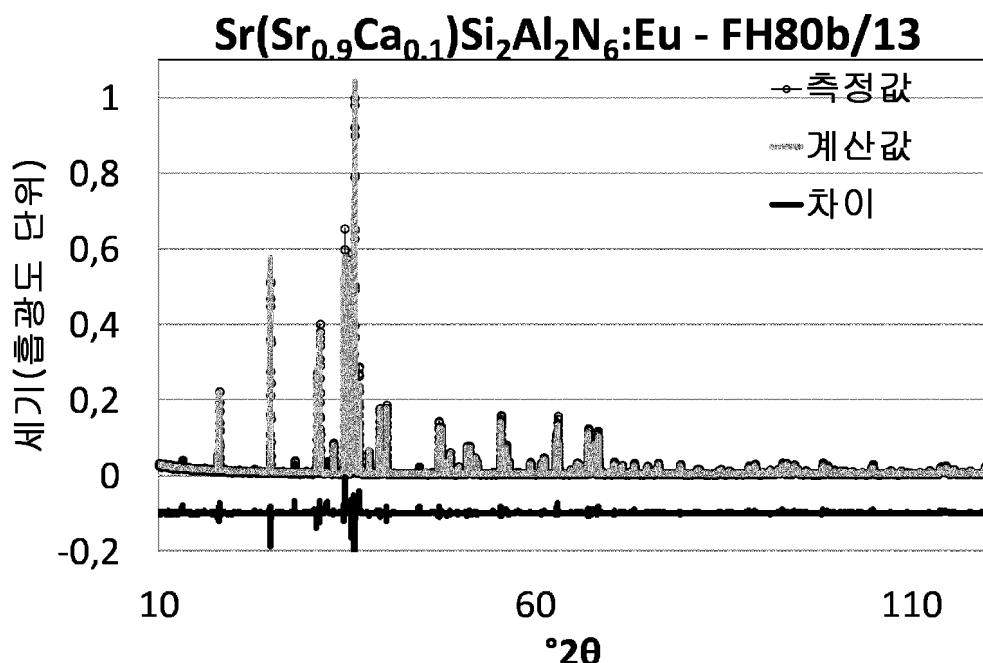
도면29



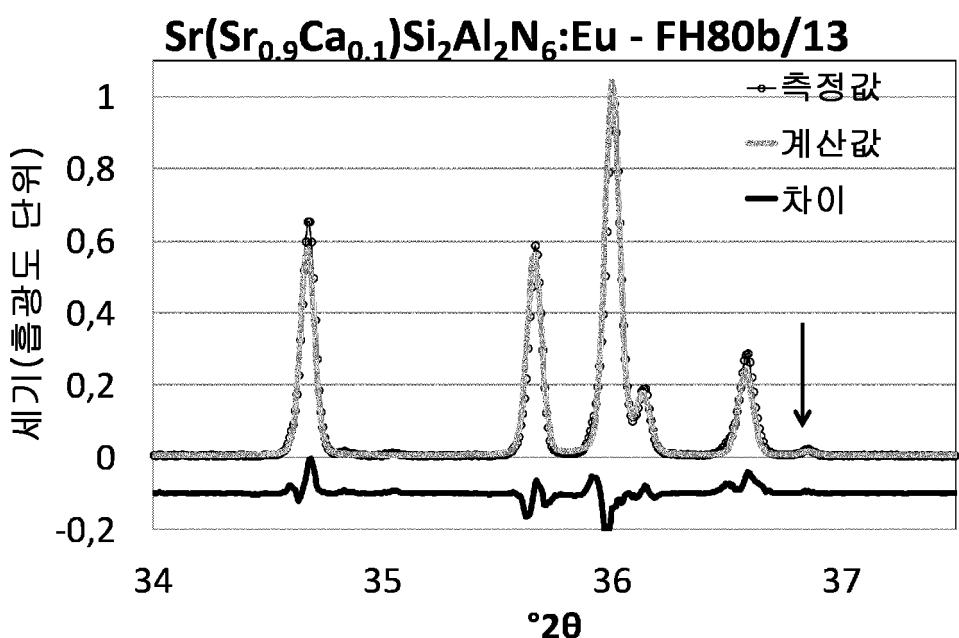
도면30



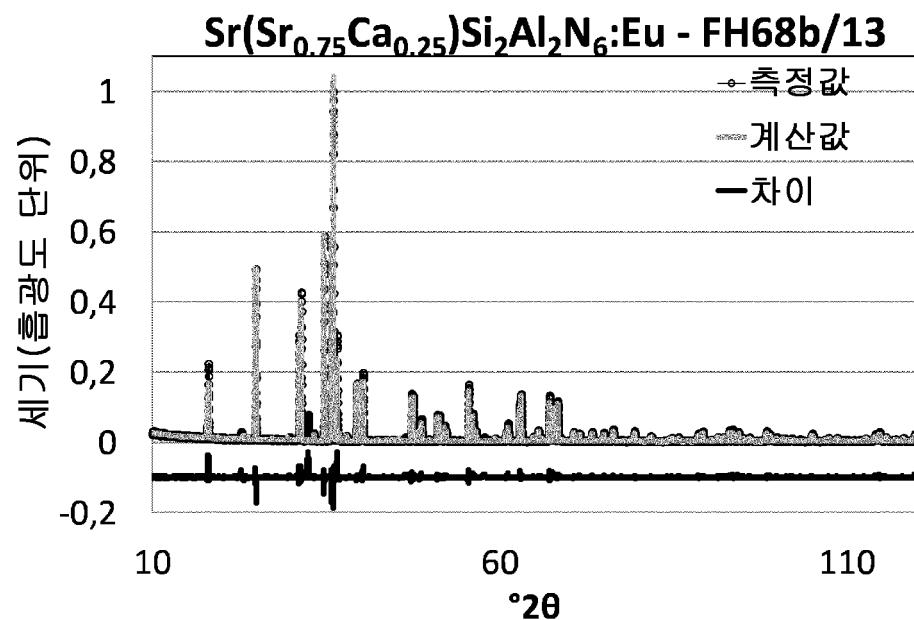
도면31



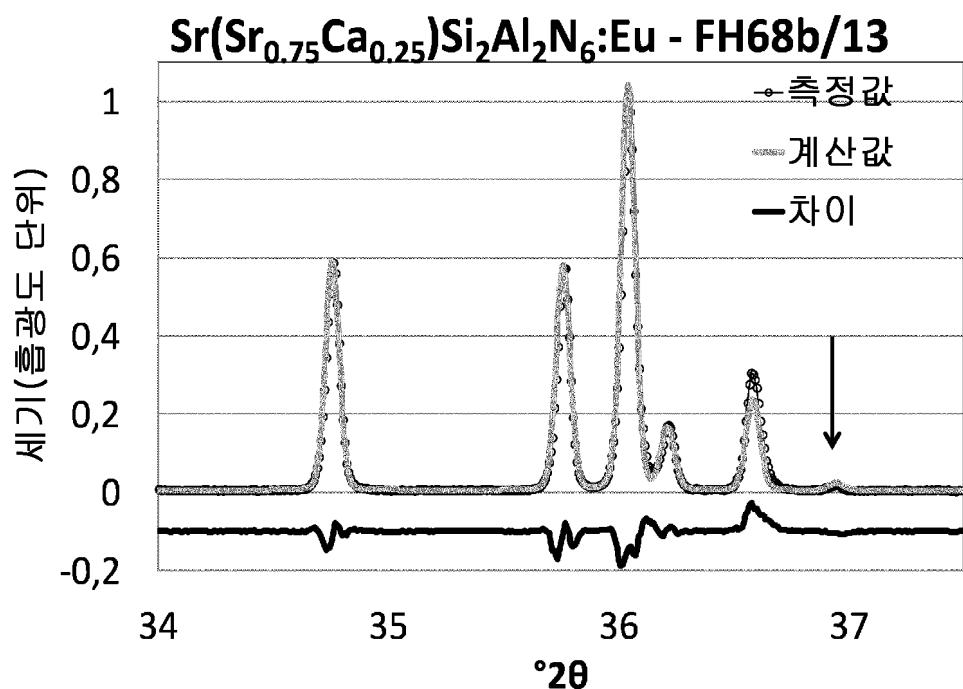
도면32



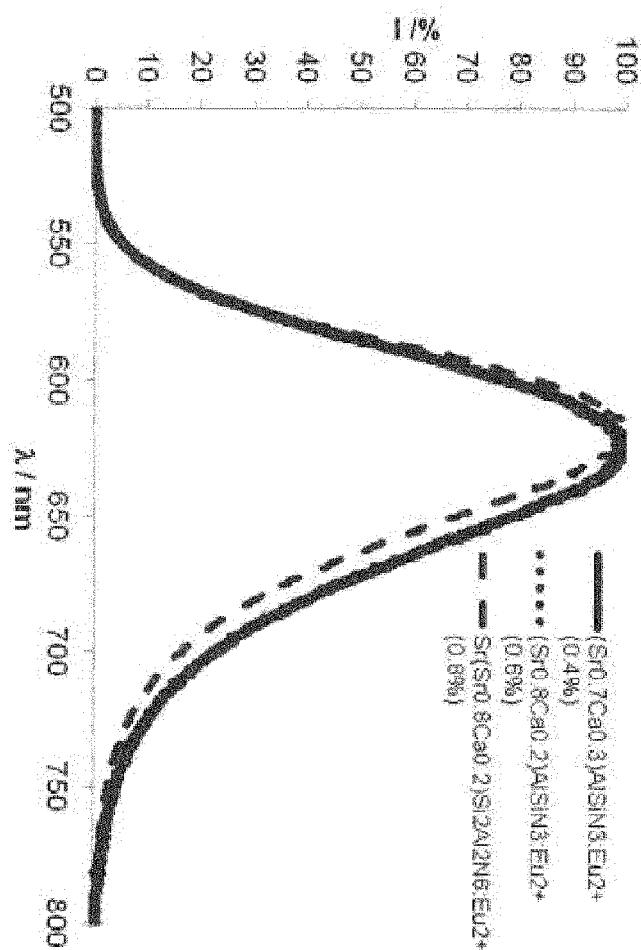
도면33



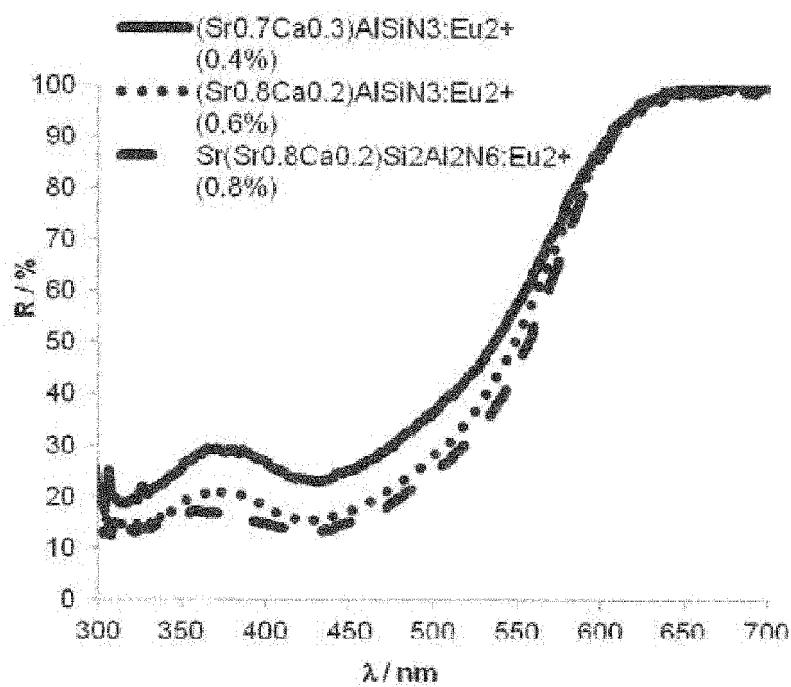
도면34



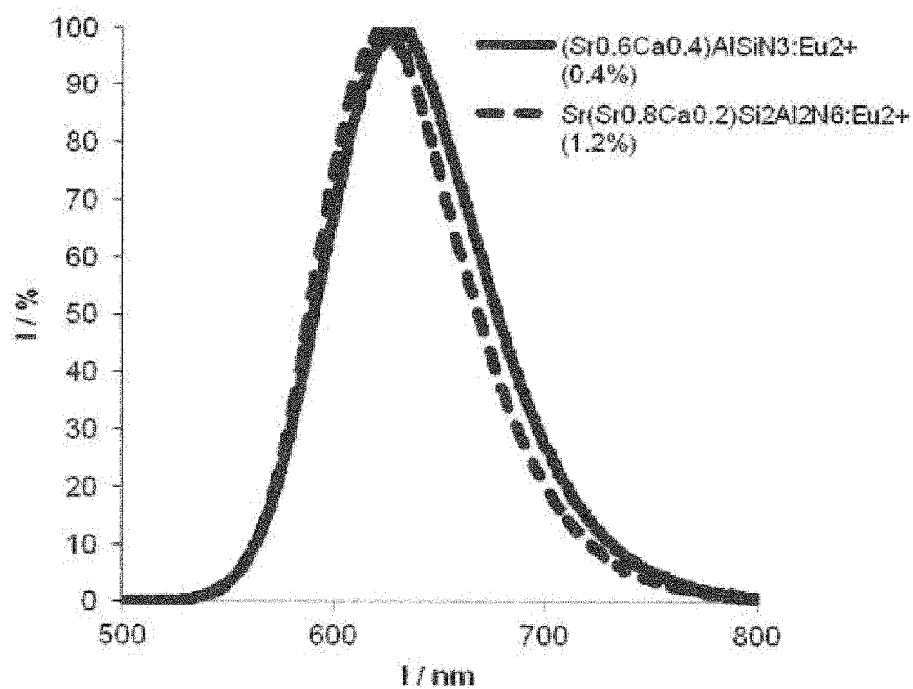
도면35a



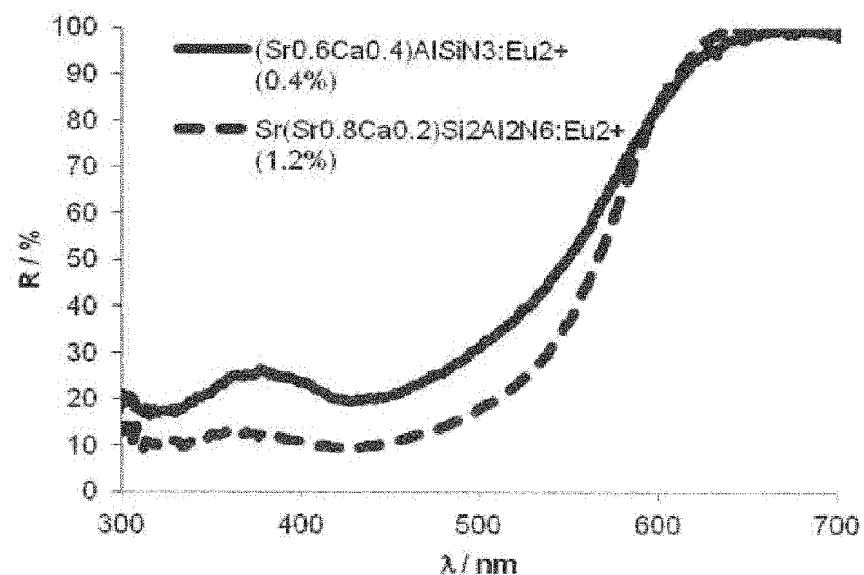
도면35b



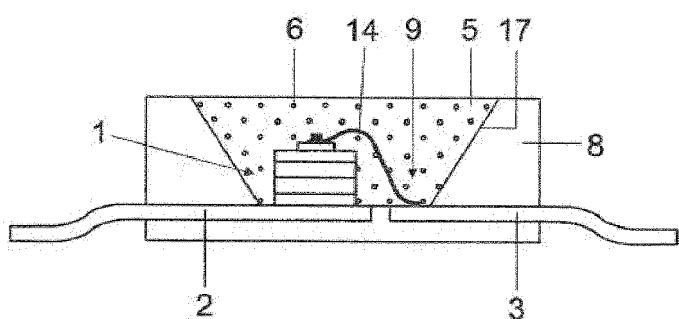
도면36a



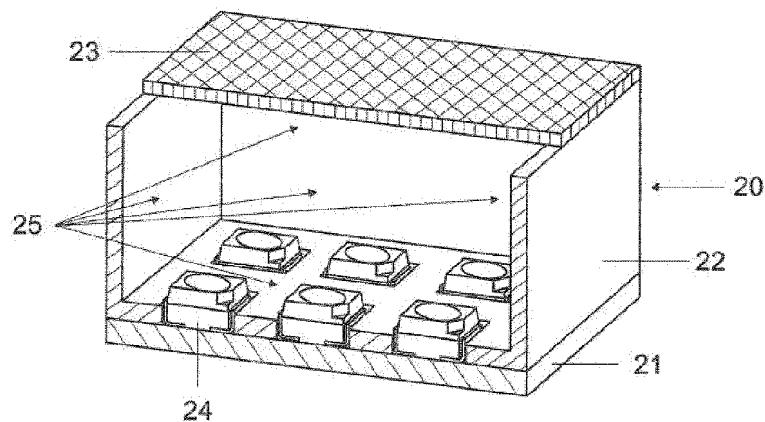
도면36b



도면37



도면38



도면39aa

조성 Ca _{1-x} Si _x AlSiN ₃ yEu 또는 Sr(Si _a Ca _{1-a})Si ₂ Al ₂ N ₆ yEu (a=2x-1)	초기 종량 / g										광학 특성						
	Hf \times Y	X	Ca3N2	Si3N2	AlF3	SiF2	BaF2	Li2Ba4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	총개	CIE x	CIE y		
FH 005_13 0.6%	0.8	2,746	21,552	0.875	0.436	0	0	12,993	11,104	0.293	50	0.632	0.365				
FH 006_13 0.6%	0.8	2,730	21,428	0.290	1,301	0	0	12,978	11,040	0.292	50	0.632	0.365				
FH 007_13 0.6%	0.8	2,728	21,416	0.232	1,387	0	0	12,911	11,034	0.292	50	0.634	0.364				
FH 008_13 0.6%	0.8	2,748	21,564	0.934	0.349	0	0	13,000	11,111	0.294	50	0.632	0.365				
FH 009_13 0.6%	0.8	2,738	21,492	1,163	0	0	0	12,957	11,357	0.293	50	0.631	0.366				
FH 010_13 0.6%	0.8	2,646	20,769	1,124	1,682	0	0	12,521	10,975	0.283	50	0.631	0.366				
FH 011_13 0.6%	0.8	2,574	20,202	1,641	2,454	0	0	12,179	10,676	0.275	50	0.633	0.364				
FH 012_13 0.6%	0.8	2,506	19,665	2,129	3,185	0	0	11,855	10,392	0.268	50	0.632	0.364				
FH 013_13 0.6%	0.8	2,731	21,434	0	0	0	0	1,285	12,922	11,326	0.292	50	0.635	0.363			
FH 014_13 0.6%	0.8	2,735	21,463	0.581	0	0	0	12,939	11,342	0.292	50	0.633	0.364				
FH 015_13 0.6%	0.8	2,719	21,340	0.000	0.864	0	0	0	12,865	11,277	0.290	50	0.634	0.364			
FH 016_13 0.6%	0.8	2,725	21,389	0.387	0.578	0	0	0	12,895	11,303	0.291	50	0.633	0.364			
FH 029_13 0.6%	0.8	2,671	20,961	0	0	0	0	0	12,637	11,077	0.285	50	0.633	0.364			
FH 030_13 0.6%	0.8	2,704	21,223	0.574	0	1,199	0	0	12,795	11,215	0.289	50	0.631	0.366			
FH 031_13 0.6%	0.8	2,689	21,103	0.000	0.854	1,193	0	0	12,722	11,152	0.287	50	0.630	0.367			
FH 032_13 0.6%	0.8	2,701	21,195	0.000	0	1,198	0	0	12,778	11,200	0.289	50	0.636	0.361			
FH 037_13 0.4%	0.6	5,741	16,896	0.305	1,368	0	0	0	13,581	11,905	0.204	50	0.636	0.360			
FH 038_13 0.4%	0.6	5,738	16,886	0.244	1,458	0	0	0	13,573	11,897	0.204	50	0.635	0.361			
FH 039_13 0.4%	0.6	5,776	16,999	0.920	0.459	0	0	0	13,664	11,977	0.206	50	0.637	0.359			
FH 040_13 0.4%	0.6	5,779	17,009	0.982	0.367	0	0	0	13,672	11,984	0.206	50	0.638	0.358			
FH 041_13 0.4%	0.6	5,793	17,048	0.000	0	0	0	0	1,239	13,703	12,011	0.206	50	0.636	0.359		
FH 042_13 0.4%	0.6	5,793	17,049	0.615	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
FH 043_13 0.4%	0.6	5,758	16,946	0	0.915	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
FH 044_13 0.4%	0.6	5,785	17,025	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			

도면39ab

조성 Ca _{1-x} Si _x Al ₂ N _{6-y} Eu 또는 Sr _{1-x} Ca _x Si ₂ Al ₂ N _{6-y} Eu (a=2x-1)												광학 특성			
초기 증량 / g															
테스트	y	x	Ca3N2	Si3N2	AlF3	SiF2	BaF2	Li2BaO7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	총계	CIE x	CIE y
FH_046_13	0.4%	0.6	5.747	16.913	0	1.205	0	0.418	0	13.555	11.917	0.205	50	0.639	0.358
FH_047_13	0.4%	0.6	5.737	16.885	0	1.458	0	0.245	0	13.573	11.897	0.204	50	0.639	0.356
FH_048_13	0.4%	0.6	5.782	17.117	0	0	0	0.421	0.905	13.679	11.986	0.206	50	0.640	0.356
FH_049_13	0.4%	0.6	5.780	17.011	0	0	0	0.247	1.096	13.674	11.986	0.206	50	0.640	0.356
FH_050_13	0.4%	0.6	5.793	17.050	0.809	0	0	0.421	0	13.707	12.013	0.206	50	0.639	0.357
FH_051_13	0.4%	0.6	5.793	17.049	0.984	0	0	0.248	0	13.707	12.013	0.206	50	0.639	0.358
FH_052_13	0.4%	0.6	5.770	16.980	0.408	0.611	0	0.411	0	13.651	11.964	0.205	50	0.639	0.358
FH_053_13	0.4%	0.6	5.725	17.196	0.486	0.778	0	0.245	0	13.545	11.871	0.204	50	0.639	0.358
FH_058_13	0.4%	0.6	5.704	17.134	0.906	0.606	0	0.122	0	13.446	11.828	0.203	50	0.636	0.360
FH_059_13	0.4%	0.6	5.753	17.280	0.000	1.100	0	0.123	0	13.611	11.929	0.205	50	0.637	0.360
FH_060_13	0.4%	0.6	5.793	17.049	1.107	0.000	0	0.124	0	13.707	12.013	0.206	50	0.638	0.358
FH_061_13	0.4%	0.6	5.722	17.186	0.818	0.548	0	0.122	0	13.537	11.864	0.204	50	0.638	0.359
FH_064_13	0.8%	0.8	2.791	21.907	0.119	0	0	0	0	13.209	11.577	0.398	50	0.634	0.364
FH_065_13	1.0%	0.8	2.786	21.863	0.118	0	0	0	0	13.183	11.554	0.496	50	0.638	0.360
FH_066_13	1.2%	0.8	2.780	21.820	0.118	0	0	0	0	13.157	11.531	0.594	50	0.641	0.357
FH_067_13	1.2%	0.9	1.354	23.908	0.115	0	0	0	0	12.814	11.230	0.579	50	0.633	0.366
FH_068_13	1.2%	0.875	1.704	23.397	0.116	0	0	0	0	12.898	11.310	0.582	50	0.636	0.362
FH_069_13	1.2%	0.85	2.058	22.878	0.117	0	0	0	0	12.983	11.378	0.586	50	0.640	0.358
FH_070_13	1.2%	0.825	2.417	22.353	0.117	0	0	0	0	13.069	11.454	0.580	50	0.642	0.356
FH_079_13	1.2%	0.925	1.009	24.413	0.114	0	0	0	0	12.731	11.158	0.575	50	0.628	0.370
FH_080_13	1.2%	0.95	0.668	24.912	0.114	0	0	0	0	12.649	11.086	0.571	50	0.626	0.372
FH_081_13	1.5%	0.8	2.772	21.756	0.118	0	0	0	0	13.118	11.497	0.740	50	0.645	0.353
FH_082_13	2.0%	0.8	2.759	21.649	0.117	0	0	0	0	13.053	11.440	0.982	50	0.654	0.345
TF_88112	0.5%	0.7	8.632	39.518	0.244	0	0	0	0	27.227	23.866	0.512	100	0.635	0.364
TF_93112	0.6%	0.8	5.594	43.903	0.238	0	0	0	0	26.488	23.200	0.598	100	0.638	0.361
TF_99112	0.5%	0.7	8.632	39.518	0.244	0	0	0	0	27.227	23.866	0.512	100	0.632	0.366

도면39ac

회 수	조성 도		조성 도										광학 특성		
	Ca _{1-x} Si _x AlSiN _{3-y} Eu	Si(Si _x Ca _{1-x})Si ₂ Al ₂ N _{6-y} Eu (a=2x-1)	조기 증량 / g										CIE x	CIE y	
	x	y	Ca3N2	Si3N2	AlF3	SrF2	BaF2	Li2B4O7	LiBF4	Si3N4	AlN	Eu2O3	총계	CIE x	CIE y
TF 100/12	0.6%	0.8	5.594	43.903	0.238	0	0	0	0	26.468	23.200	0.598	100	0.628	0.371
TF 103/12	0.5%	0.8	5.600	43.947	0.238	0	0	0	0	26.494	23.223	0.499	100	0.624	0.375
TF 131/12	0.6%	0.9	2.724	48.097	0.231	0	0	0	0	25.774	22.592	0.582	100	0.622	0.377
TF 132/12	0.7%	0.9	2.721	48.050	0.231	0	0	0	0	25.749	22.570	0.678	100	0.624	0.375
TF 133/12	0.8%	0.9	2.719	48.004	0.231	0	0	0	0	25.724	22.543	0.774	100	0.626	0.372
TF 161/12	1.0%	0.9	2.713	47.911	0.231	0	0	0	0	25.674	22.505	0.966	100	0.635	0.364
TF 162/12	1.2%	0.9	2.708	47.818	0.230	0	0	0	0	25.625	22.461	1.157	100	0.637	0.362
TF 163/12	0.6%	0.85	4.140	46.028	0.235	0	0	0	0	26.116	22.892	0.580	100	0.624	0.374
TF 168/12	0.9%	0.9	2.716	47.957	0.231	0	0	0	0	25.699	22.527	0.870	100	0.629	0.370
TF 169/12	1.2%	0.95	1.337	49.826	0.227	0	0	0	0	25.295	22.173	1.142	100	0.631	0.368

도면39ba

도면39bb

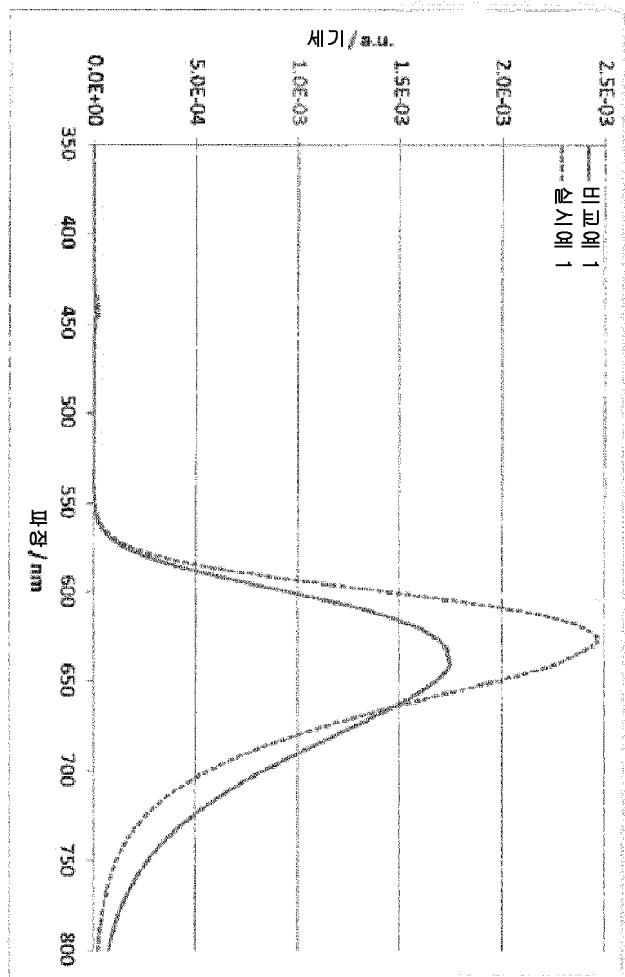
도면39bc

도면39bd

도면40a

		$\lambda_{\text{nom}}^{\text{NCS LED}}$	발광 재료	발광 재료 능도	x	y	$\Phi_{\text{e}}(\text{표준자})$	$\Phi_{\text{V}}(\text{표준자})$
							$\Phi_{\text{e}}(\text{부 표준자})$	$\Phi_{\text{V}}(\text{부 표준자})$
비교 01	447,6	(Ca _{0,1} Sr _{0,4} Ba _{0,5}) ₂ Si ₅ N ₈ :Eu (6%)	20 %	0,661	0,335	100 %	100 %	100 %
실시 01	446,9	Sr(Sr _{0,8} Ca _{0,2}) Si ₂ Al ₂ N ₆ : Eu (2%)	21,5 %	0,659	0,335	113 %	145 %	

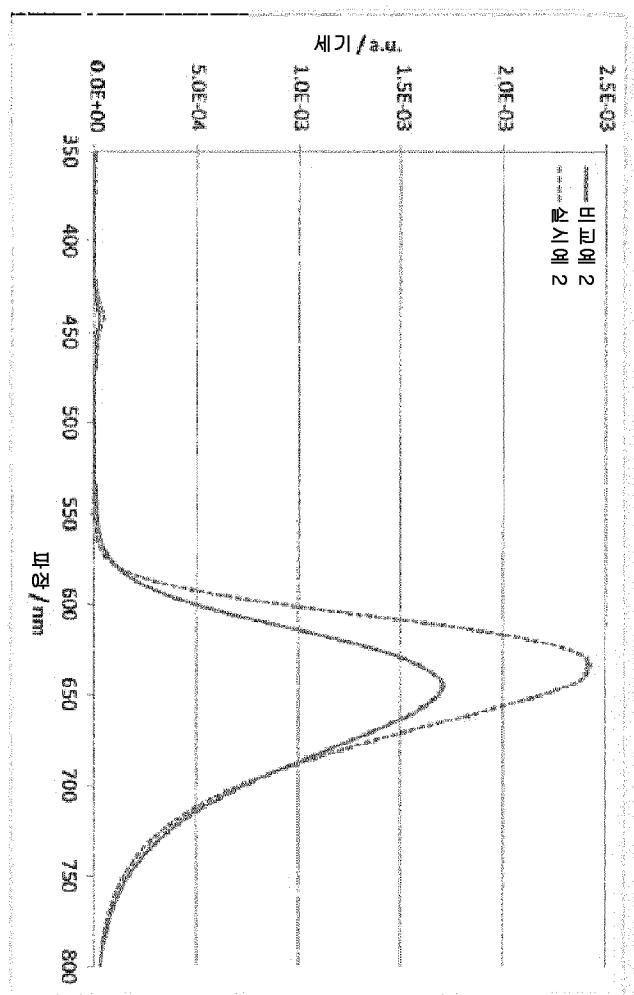
도면40b



도면41a

비교예 2	447,5	CaAlSi(N,O) ₃ Eu (0,4%)	발광재로		Y	$\Phi_{\text{부포장재}}$	$\Phi_{\text{부포장재}}$
			발광재로	홀드			
실시예 2	446,9	Sr(Si _{0,8} Ca _{0,2})Si ₂ Al ₂ N ₆ Eu (5%)	17 %	0,670	0,317	133 %	160 %

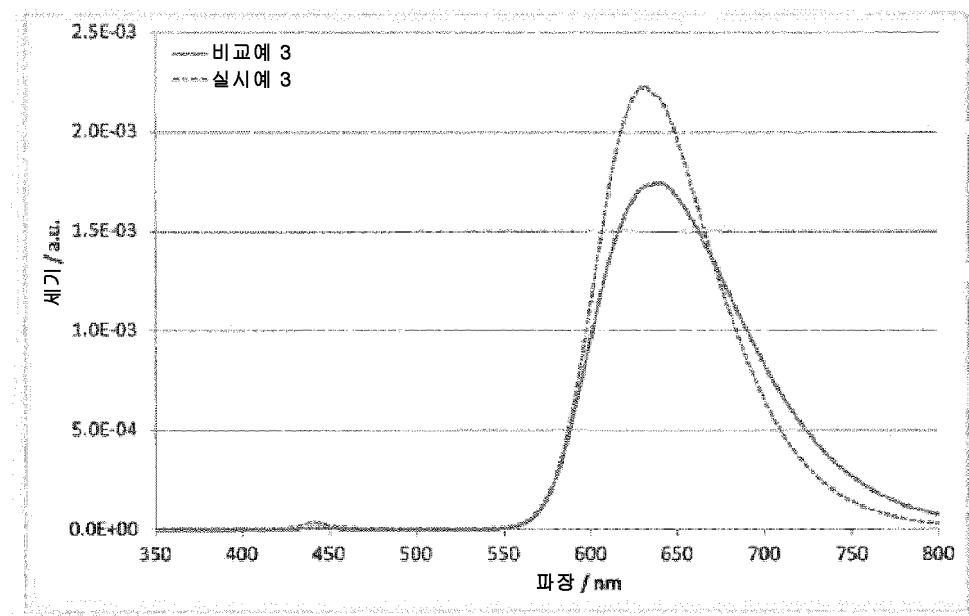
도면41b



도면42a

제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	비교 예 3 447.6	비교 예 3 447.6	발광 재료의 비율	발광 재료 비율	발광 재료의 비율	발광 재료 비율
제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율
제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율	제 1 발광 재료 발광 재료의 비율	제 2 발광 재료 발광 재료 비율

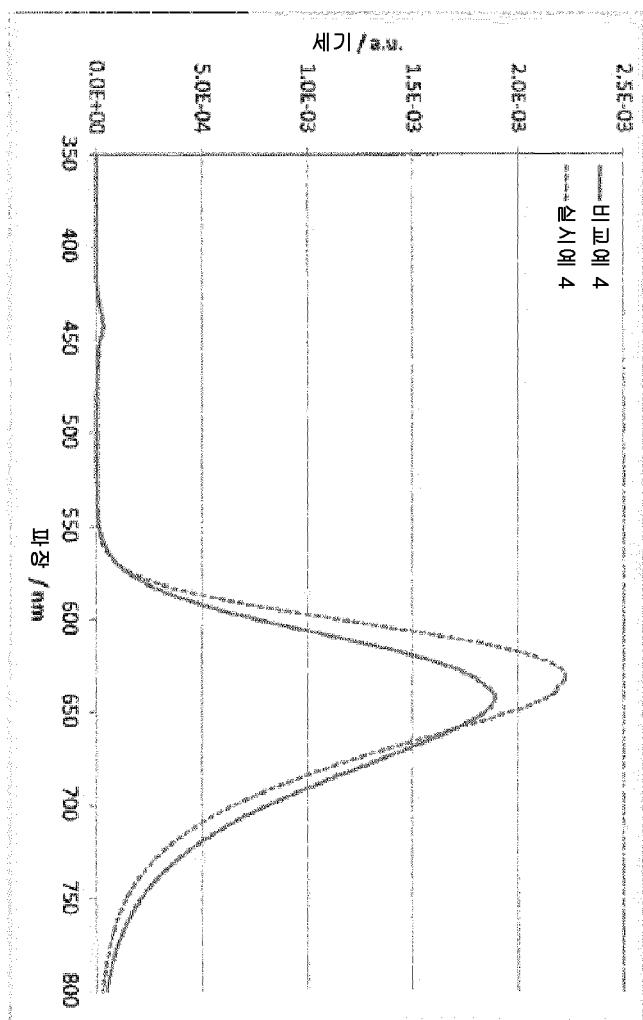
도면42b



도면43a

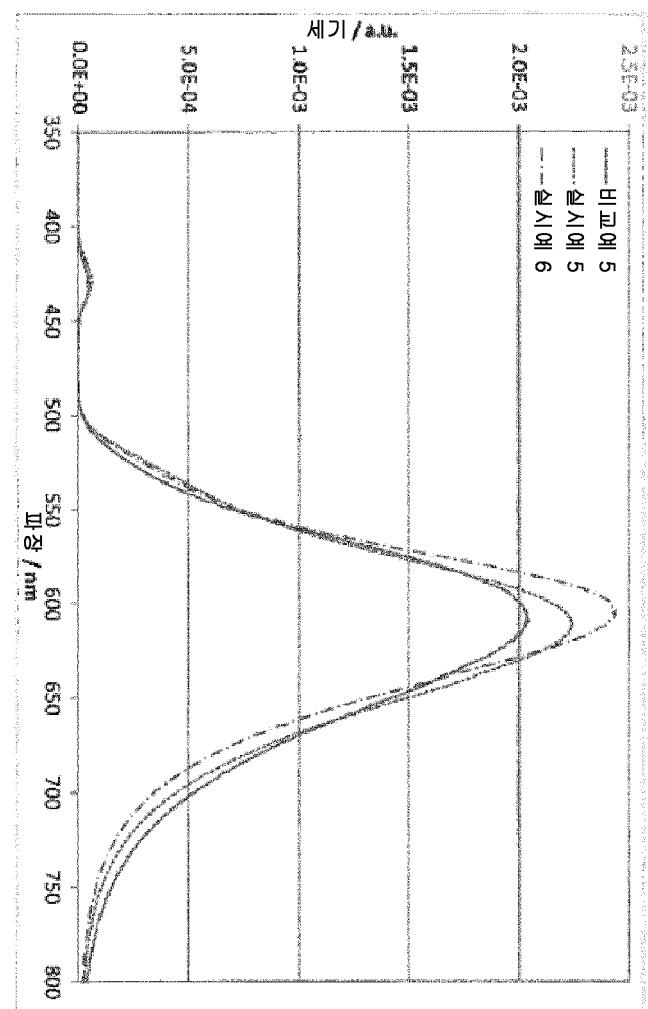
비교 예 4	447.1	CaAlSi(N,O) ₃ :Eu (0.4%)	(Ca _{0.1} Si _{0.4} Ba _{0.5}) ₂ Si ₆ N ₈ :Eu (4%)	제 1 발광 재료		제 2 발광 재료		발광 재료의 비율	발광 재료의 농도	X	Y	Φ _Φ (조명제)	Φ _V (조명제)
				λ _{emit} (nm)	LED)	제 1 발광 재료	제 2 발광 재료						
실 시 예 4	447.0	CaAlSi(N,O) ₃ :Eu (0.4%)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ : Eu (2%)	0.5/1	21.5 %	0.661	0.330	107 %	129 %			Φ _Φ (무-포팅제)	Φ _V (무-포팅제)

도면43b



도면44a

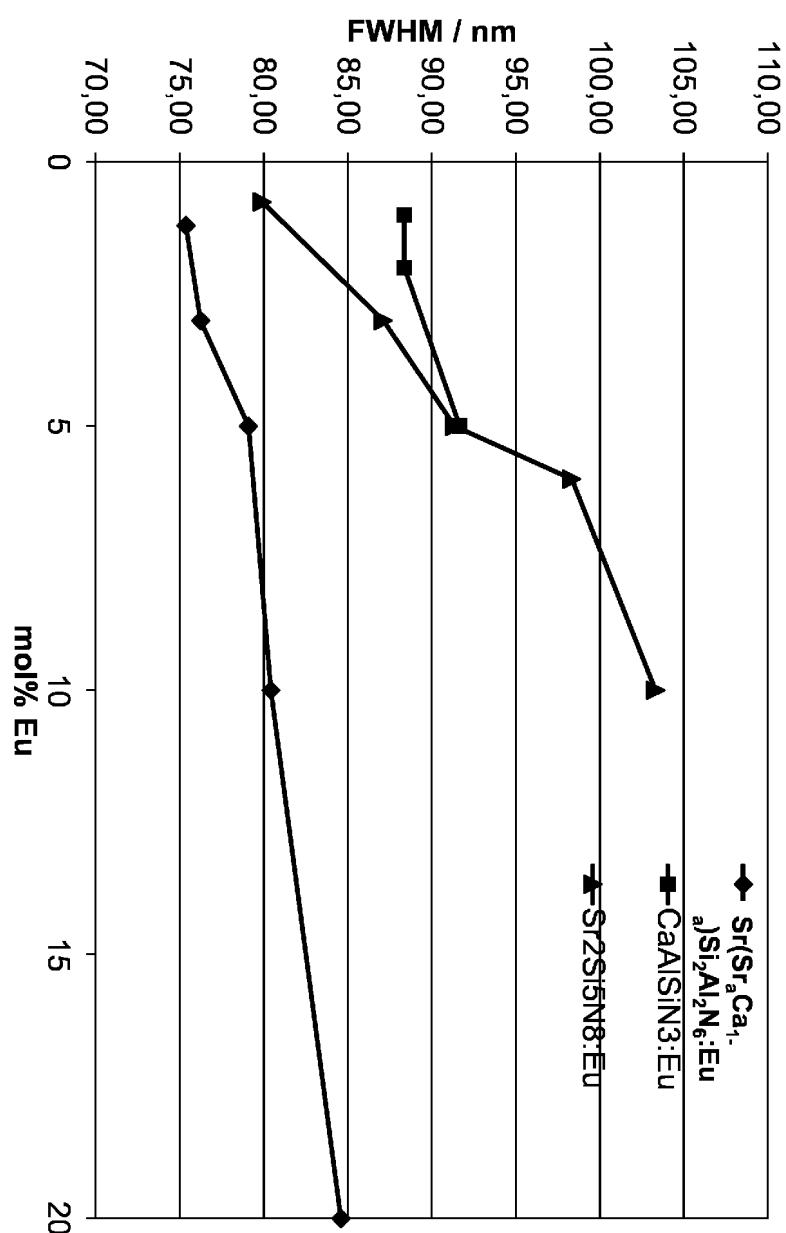
도면44b



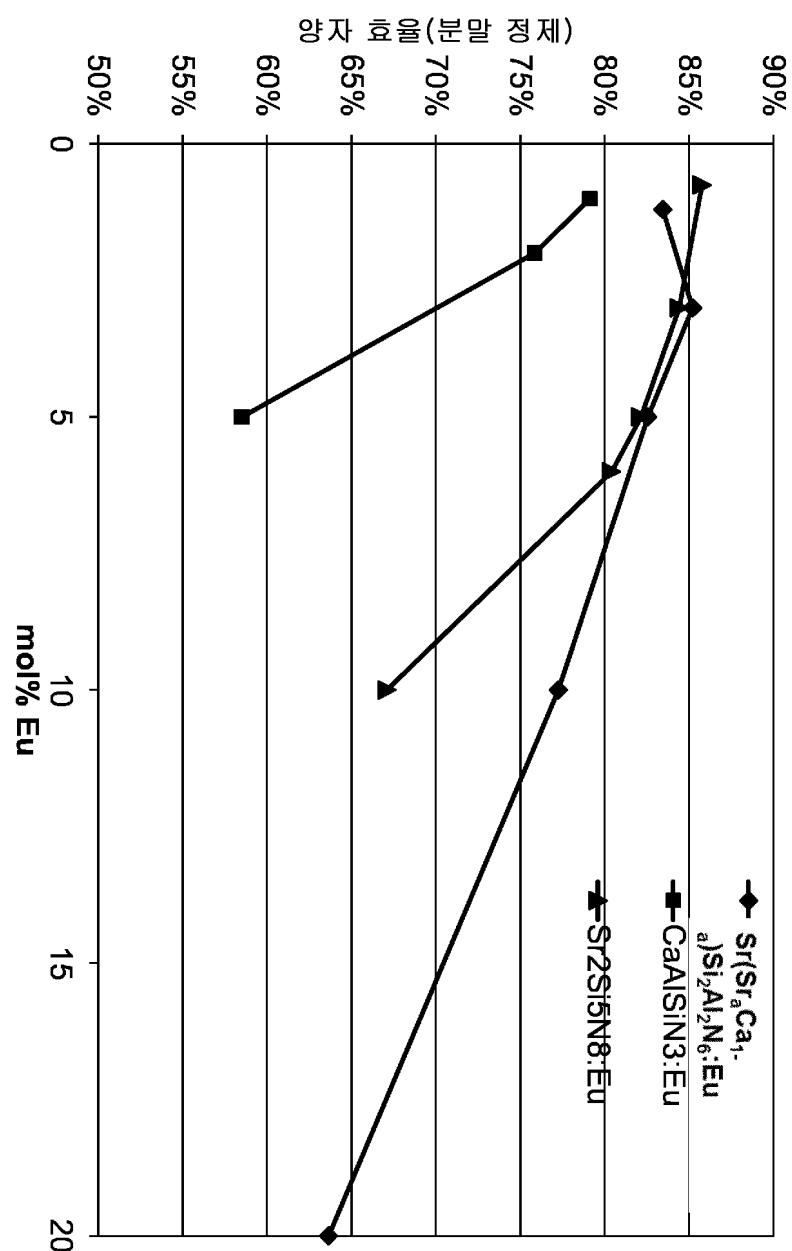
도면45a

제작 일자	발광 색상	발광 색상 농도 (증량%)	λ _{dom}	CIE- x	CIE- y
2023.08.15	적색 발광 재료의 조성	(증량%)	λ _{dom}	CIE- x	CIE- y
2023.08.15	446.9 Sr(Sr _{0.86} Ca _{0.14})Si ₂ Al ₂ N ₆ ·Eu (10% Eu)	15.5%	621.2 nm	0.682	0.307
2023.08.15	446.9 Sr(Sr _{0.86} Ca _{0.14})Si ₂ Al ₂ N ₆ ·Eu (10% Eu)	17.0%	621.2 nm	0.690	0.306
2023.08.15	446.9 Sr(Sr _{0.86} Ca _{0.14})Si ₂ Al ₂ N ₆ ·Eu (20% Eu)	19.3%	632.3 nm	0.698	0.291

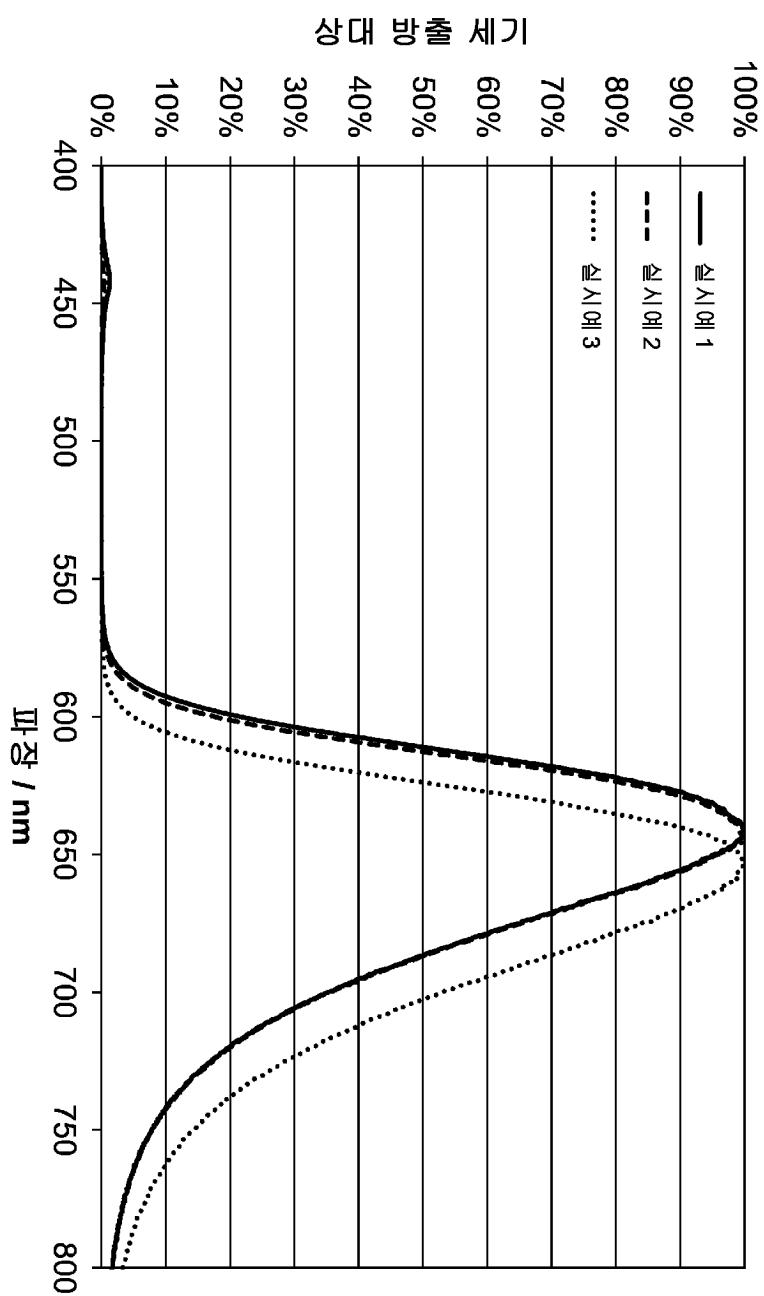
દોષ 45b



도면45c



도면45d



도면46a

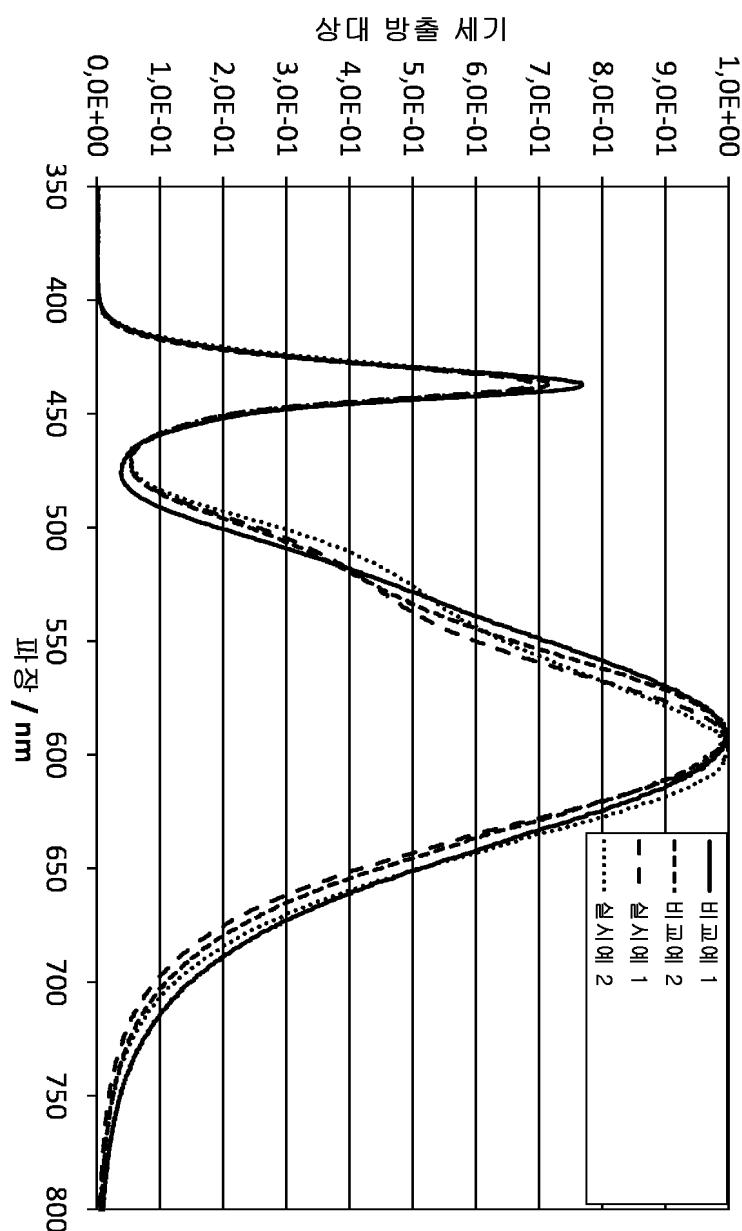
도면46b

예	CIE-x	CIE-y	CRI	Rel. Φ_v (총전동 표기지)	
				\mathcal{I}/Φ_v (부정면 표기지)	\mathcal{I}/Φ_v (부정면 표기지) (직접 표기)
비교예 1	0,435	0,403	69	100%	100%
비교예 2	0,433	0,405	69	104,1%	103,4%
실시예 1	0,435	0,401	70	103%	103,4%
실시예 2	0,434	0,402	76	100,6%	100,7%
실시예 3	0,435	0,402	75	102,1%	102,4%
실시예 4	0,434	0,403	74	101,2%	101,1%

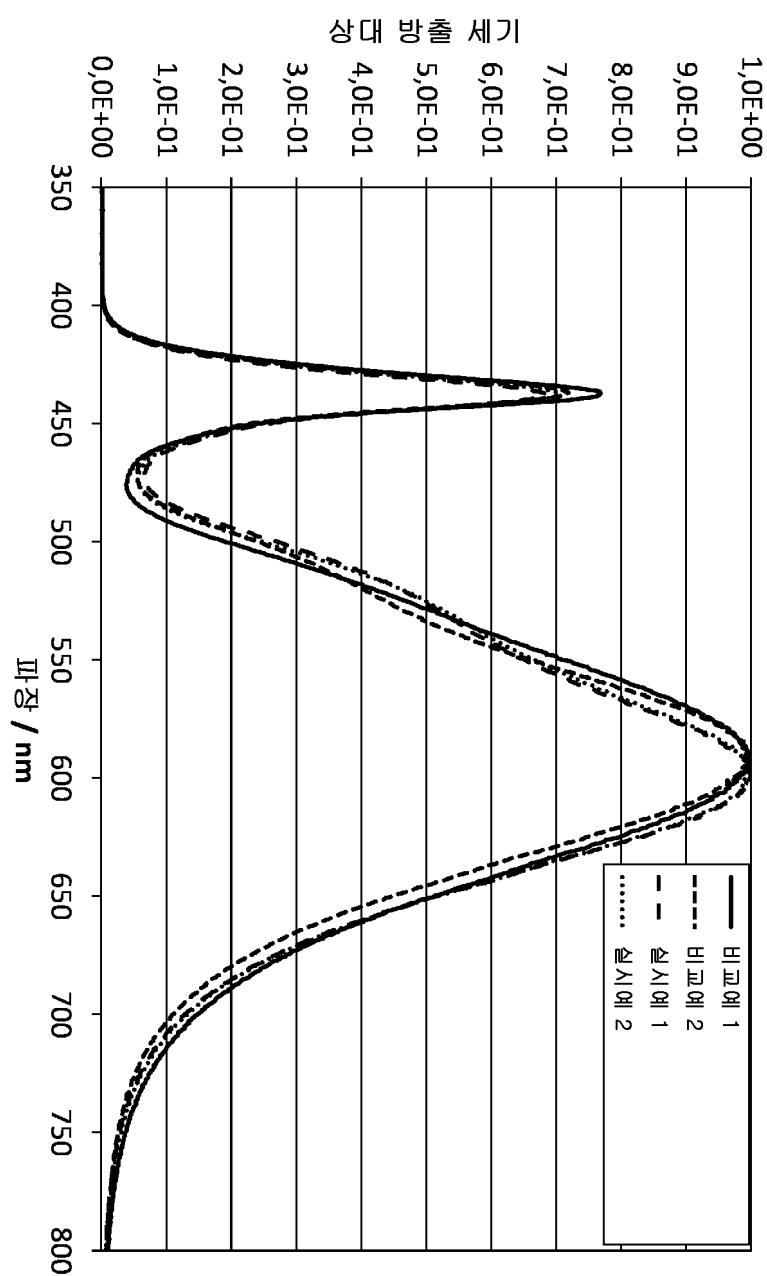
도면46c

예	CIE-x	CIE-y	CRI	Rel. Φ_v (온전한 조명체)		Rel. Φ_v (온전한 조명체)	
				Φ_v (온전한 조명체)	Φ_v (부정한 조명체)	Φ_v (온전한 조명체)	Φ_v (부정한 조명체)
비교예 1	0,430	0,401	69	100%	100%	100%	100%
비교예 2	0,429	0,402	69	104.4%	104.6%	104.4%	104.6%
실시예 1	0,433	0,399	71	104.1%	105.4%	104.1%	105.4%
실시예 2	0,430	0,400	75	101.6%	101.9%	101.6%	101.9%
실시예 3	0,432	0,400	75	104.4%	105.4%	104.4%	105.4%
실시예 4	0,431	0,401	74	102.7%	103.5%	102.7%	103.5%

도면46d



도면46e



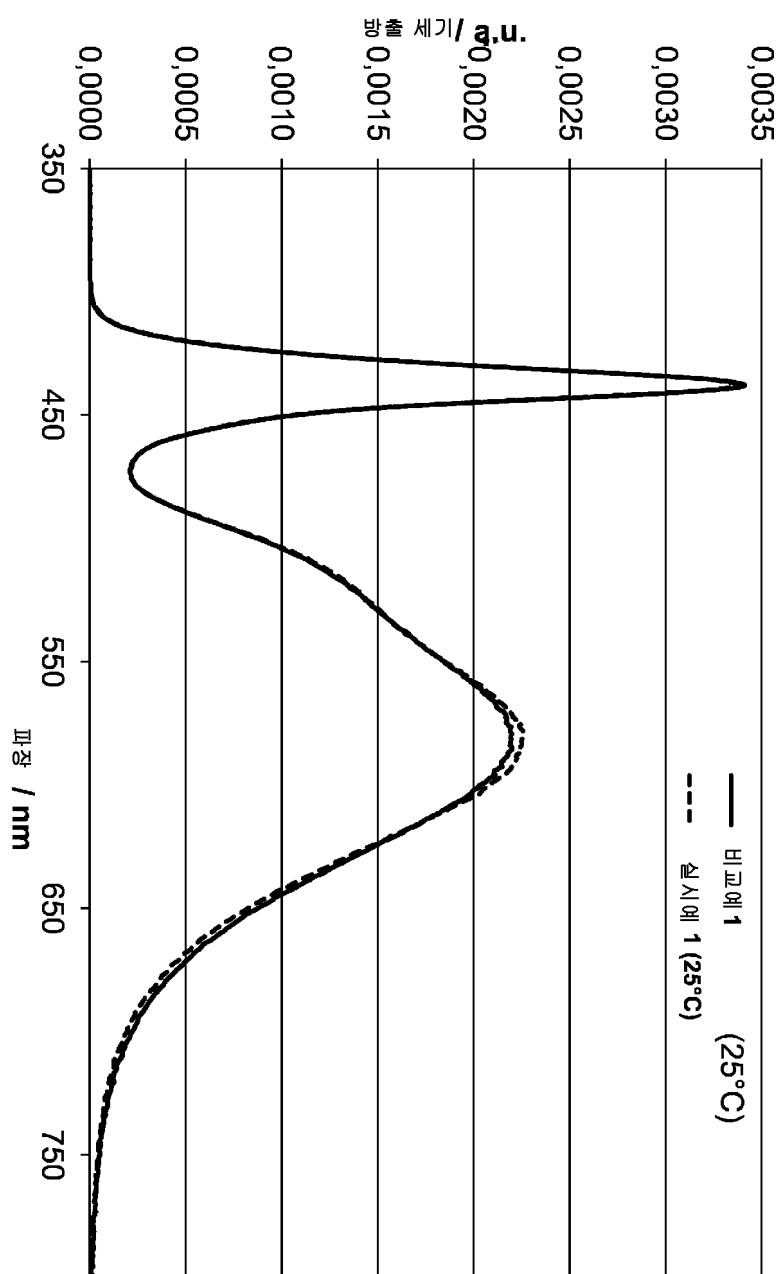
도면47a

	상대 밝기 표기식 (%L _u)	상대 푸른색 표기식 (%a _u)	상대 주황색 표기식 (%b _u)	CIE-x	CIE-y	CRI
1. 비교	0,379	0,377	71			100%
2. 실사	0,380	0,378	70			100,7%
3. 실사						101,3%

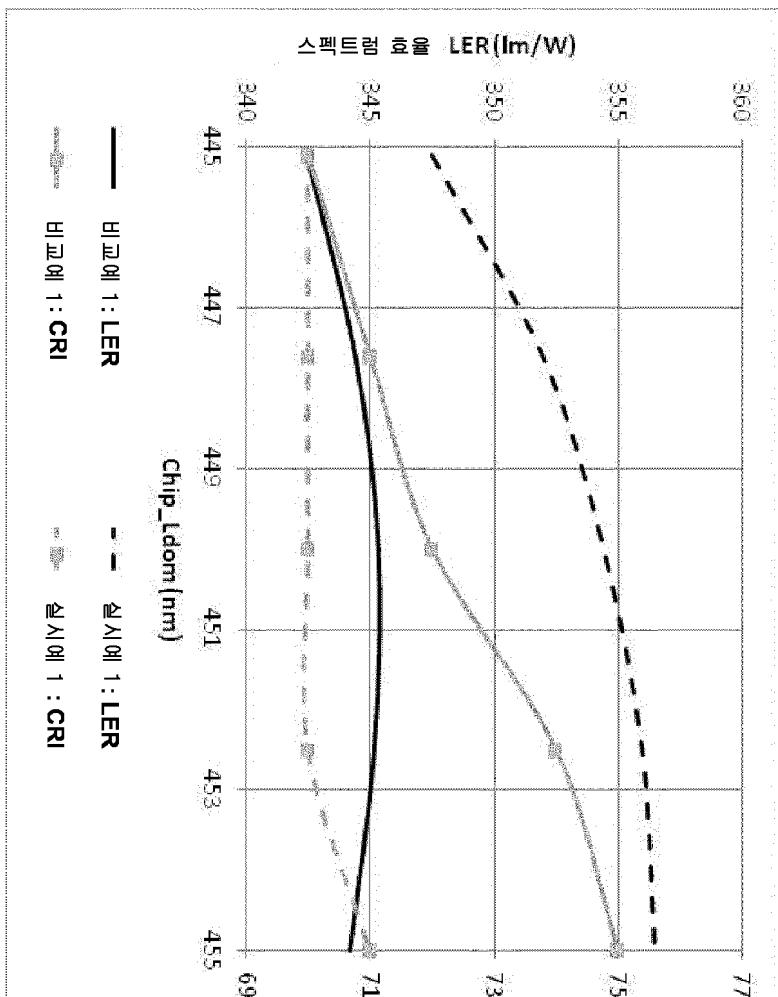
도면47b

제품명	T (°C)	λ_{dom}	CIE-x	CIE-y	CRI	상대 Φ (충전된 포트제) / $\Phi_{\text{비트}}(\text{명령}}}$ 포트제)	상대 비율
비교제 1	25	444.8	0.372	0.368	71	100%	100%
85	447.8	0.369	0.370	72	101.6%	100.9%	
실제제 1	25	445.0	0.373	0.370	71	101.3%	101.5%
85	448.0	0.368	0.371	71	101.3%	101.6%	

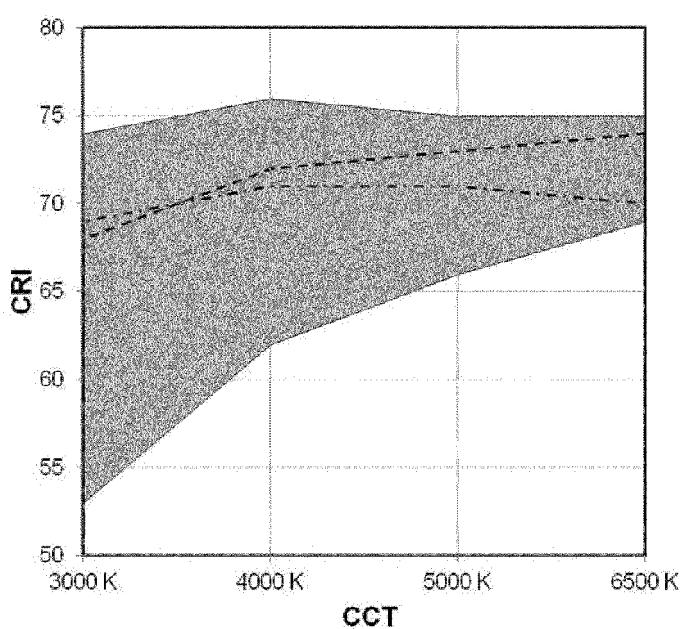
도면47c



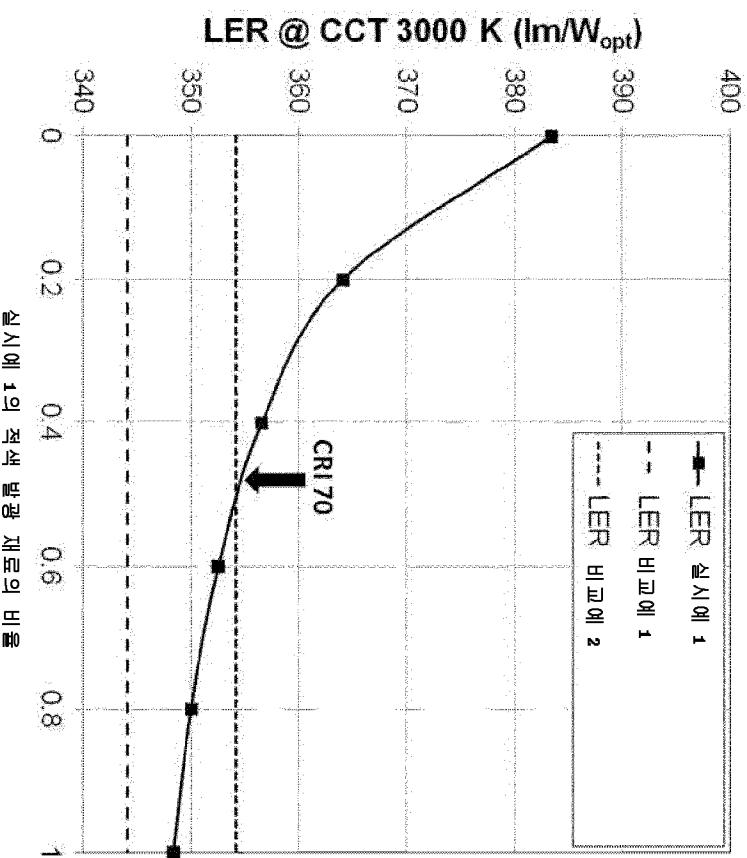
도면47d



도면47e

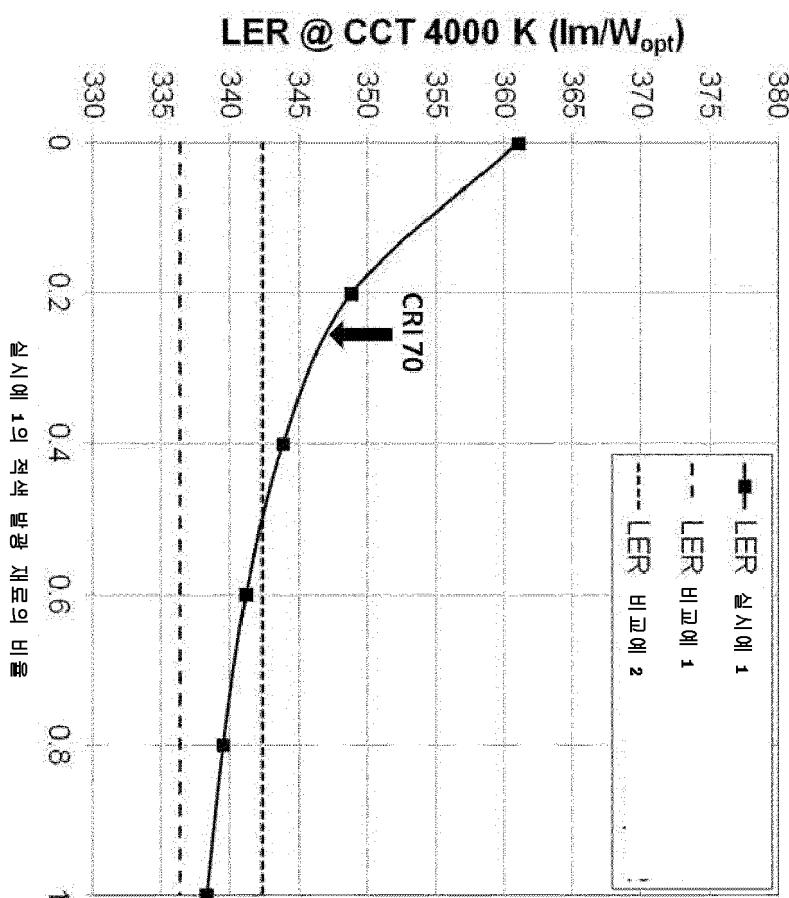


도면47f

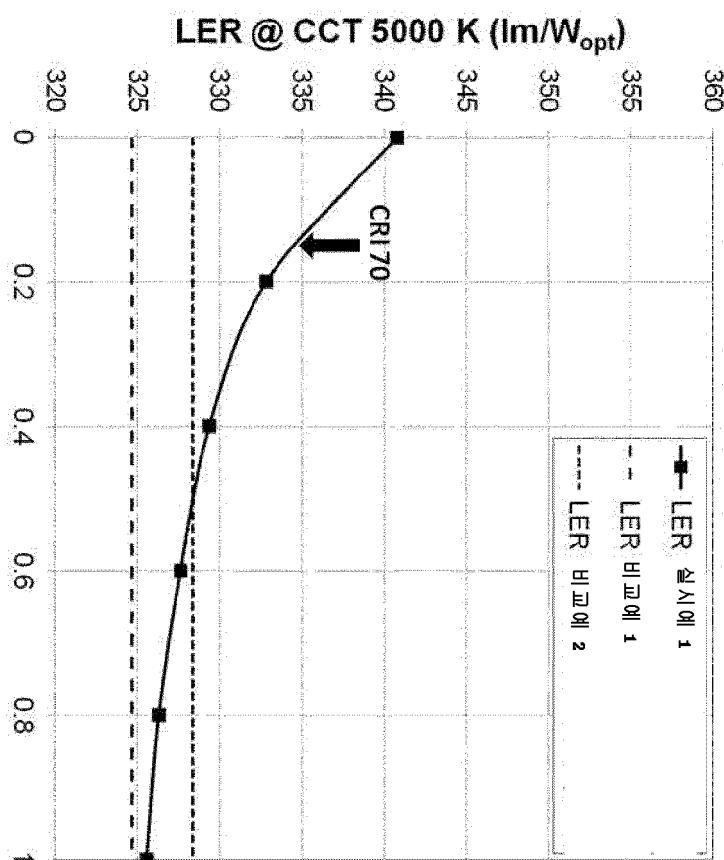


실시에 1의 적색 발광 재료의 비율

도면47g

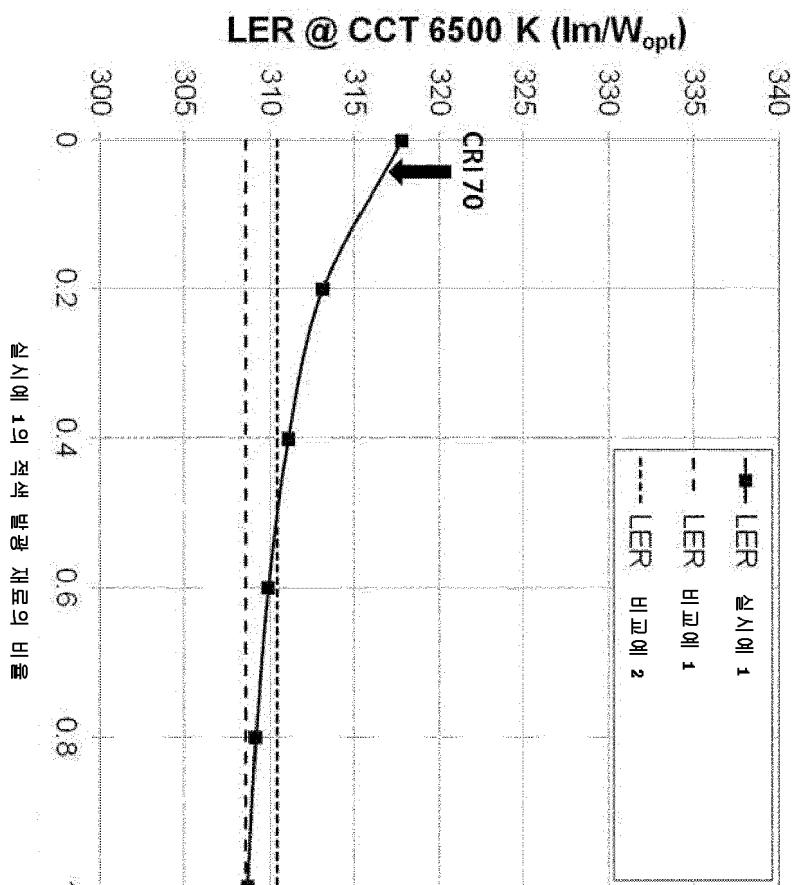


도면47h



실시예 1의 적색 발광 재료의 비율

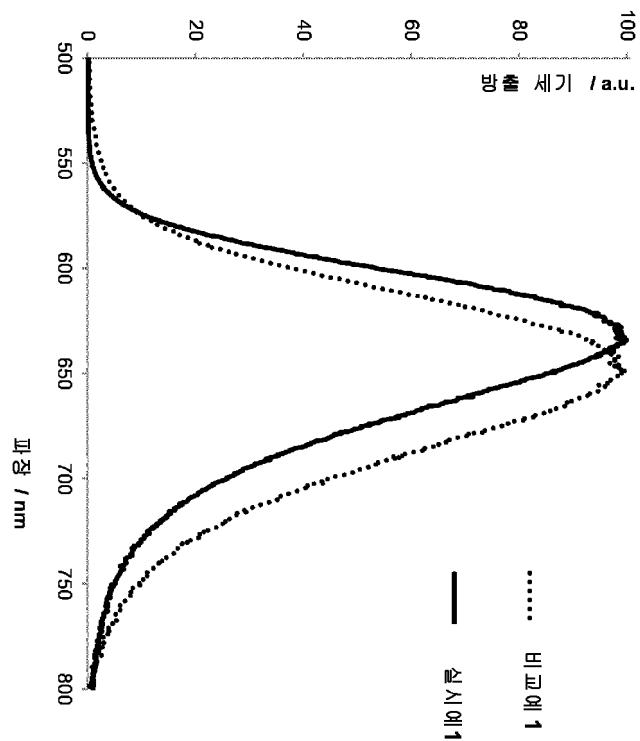
도면47i



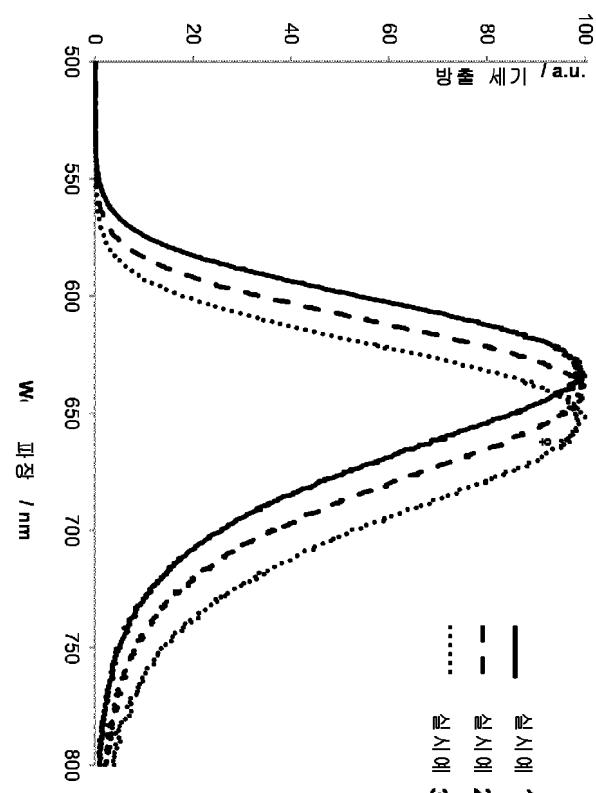
도면48a

인	공정 조성	CIE x CIE y	주 파장 / nm	FWHM / nm	LER / lm/W	상대 LER	상대 ext. QE
비교 예 1	CaAlSiN3:Eu	0,656 0,341	607,9	89	132	100%	100%
실시 예 1	Sr(Sr0.8Ca0.2)Si2Al2N6:Eu (3.7%)	0,659 0,340	608,2	78	172	130%	125%
실시 예 2	Sr(Si0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (10%)	0,675 0,324	613,4	80	127	96%	120%
실시 예 3	Sr(Si0.86Ca0.14)Si2Al2N6:Eu (20%)	0,687 0,311	618,8	85	88	66%	99%

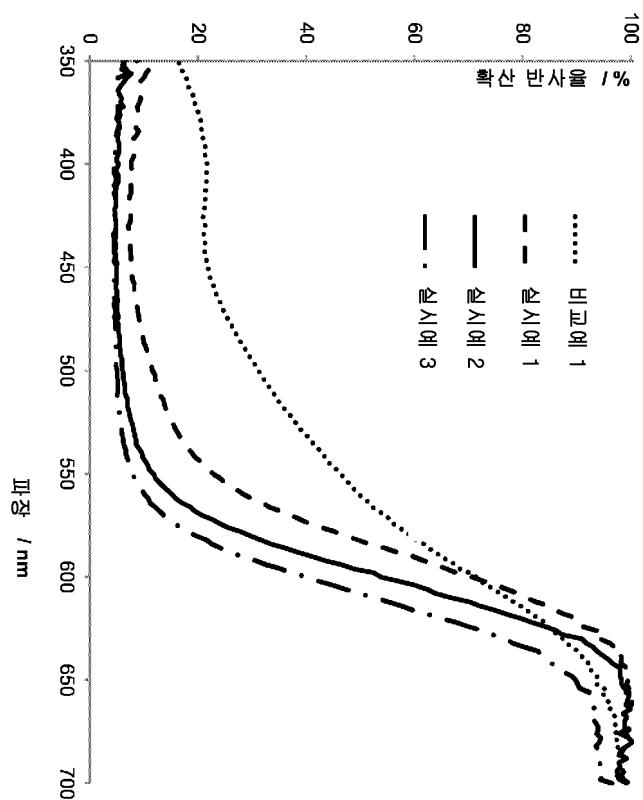
도면48b



도면48c



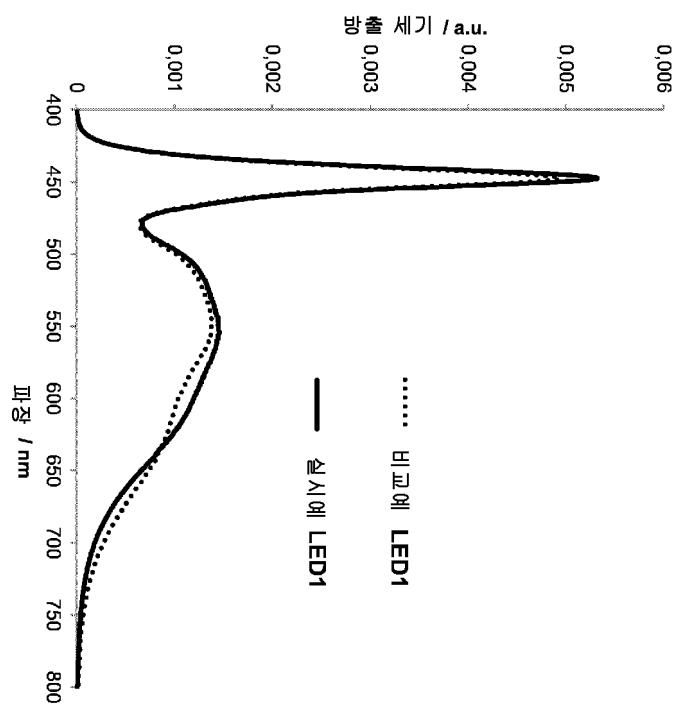
도면48d



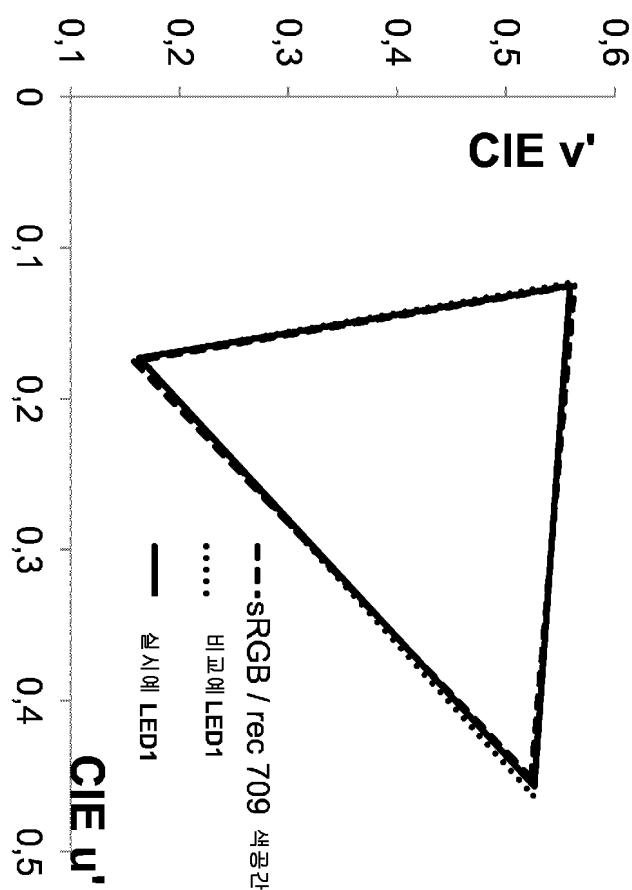
도면48e

해결책	비교에 LED1	실시예 LED1
LED 주파장 / nm	452.3	452.3
느색 인	LuAG:Ce	LuAG:Ce
적색 인	CaAlSiN3:Eu	CaAlSiN3:Eu (3.7%)
총 인	11.8%	13.0%
느색 비	6.3:1	3:1
느색 비	0.286 / 0.273	0.286 / 0.272
CIE x/y (비필터링)	0.200 / 0.431	0.201 / 0.430
CIE u'v' (비필터링)	0.653 / 0.330	0.650 / 0.333
CIE x/y (적색 채널, 필터링)	0.292 / 0.590	0.295 / 0.587
CIE x/y (녹색 채널, 필터링)	0.149 / 0.063	0.149 / 0.062
CIE u'v' (적색 채널, 필터링)	0.463 / 0.525	0.456 / 0.526
CIE u'v' (녹색 채널, 필터링)	0.123 / 0.559	0.125 / 0.559
CIE u'v' (청색 채널, 필터링)	0.173 / 0.164	0.173 / 0.163
x/y 색 공간에서 색재현율 증침 대 sRGB/rec.709	98.2%	98.0%
u'v' 색 공간에서 색재현율 증침 대 sRGB/rec.709	98.7%	98.3%
상대 변환 효율	100%	105%
상대 LER	100%	104%

도면48f

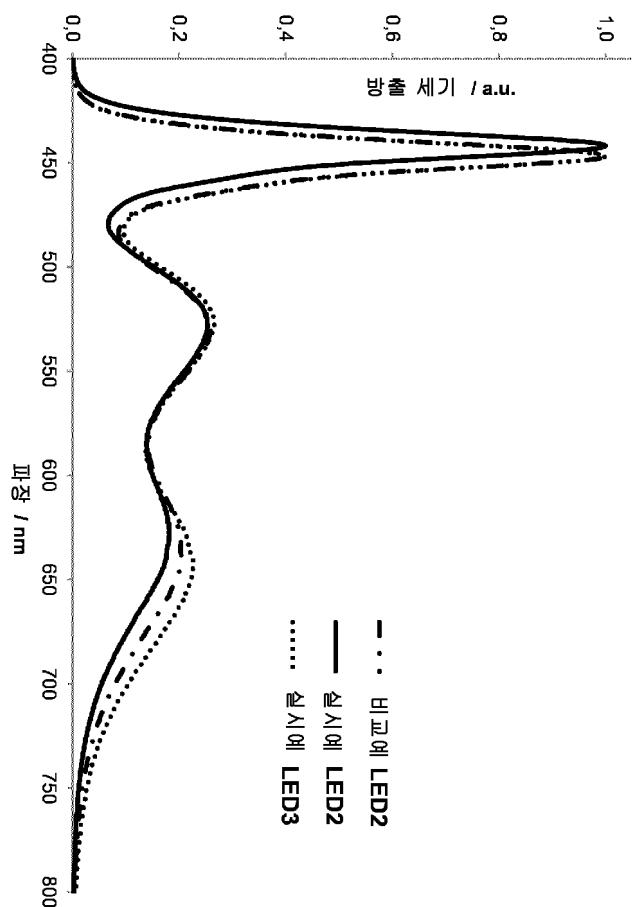


도면48g

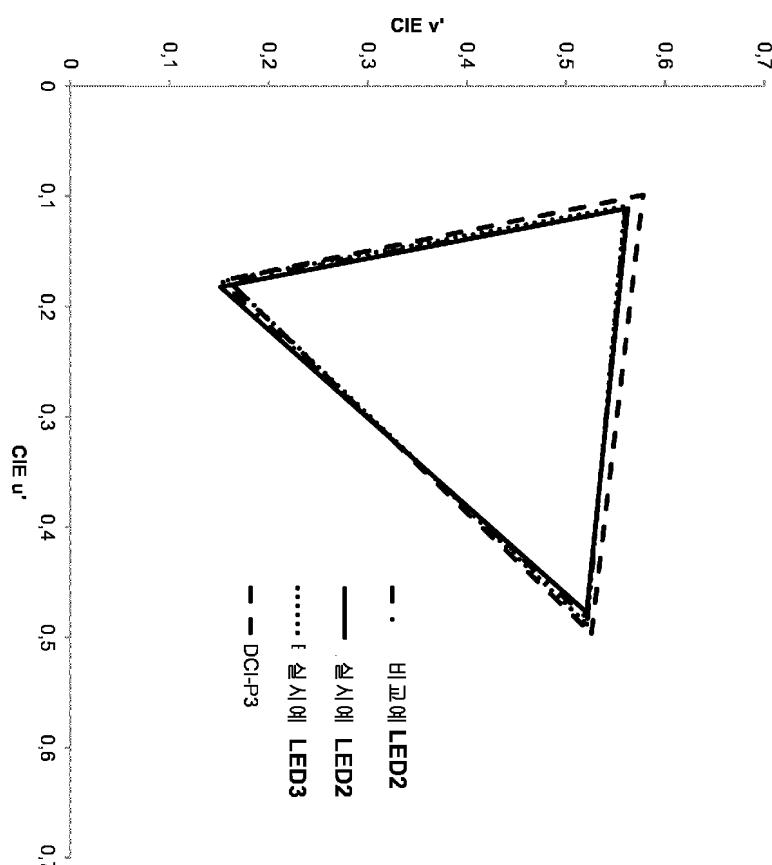


도면48h

해결책	비교제	LED2	실시제	LED2	실시제	LED3
LED 주 파장 / nm	450.6	446.9	450.7			
녹색 인	Nitrido-Orthosilicate:Eu	Nitrido-Orthosilicate:Eu	Nitrido-Orthosilicate:Eu			
적색 인	CaAlSiN ₃ :Eu	Sr(Sr _{0.86} Ca _{0.14})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (10%)	Sr(Sr _{0.86} Ca _{0.14})Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu (20%)			
총 인 농도	9.3%	8.8%	11.0%			
녹/적 비	2.2:1	13.5:1	12.2:1			
CIE x/y (비필터링)	0.274 / 0.247	0.273 / 0.249	0.274 / 0.249			
CIE u/v (비필터링)	0.202 / 0.410	0.200 / 0.412	0.201 / 0.412			
CIE x/y (적색 채널, 필터링)	0.663 / 0.319	0.657 / 0.319	0.666 / 0.316			
CIE x/y (녹색 채널, 필터링)	0.271 / 0.604	0.271 / 0.613	0.265 / 0.604			
CIE x/y (청색 채널, 필터링)	0.151 / 0.057	0.154 / 0.057	0.150 / 0.060			
CIE u/v (적색 채널, 필터링)	0.483 / 0.522	0.477 / 0.521	0.488 / 0.521			
CIE u/v (녹색 채널, 필터링)	0.112 / 0.560	0.111 / 0.562	0.109 / 0.559			
CIE u/v (청색 채널, 필터링)	0.178 / 0.153	0.182 / 0.151	0.175 / 0.158			
x/y 색 공간에서 색재현율 증침 대 DCI-P3	81.6%	81.7%	82.7%			
u/v 색 공간에서 색재현율 증침 대 DCI-P3	89.4%			91.7%		

도면48*i*

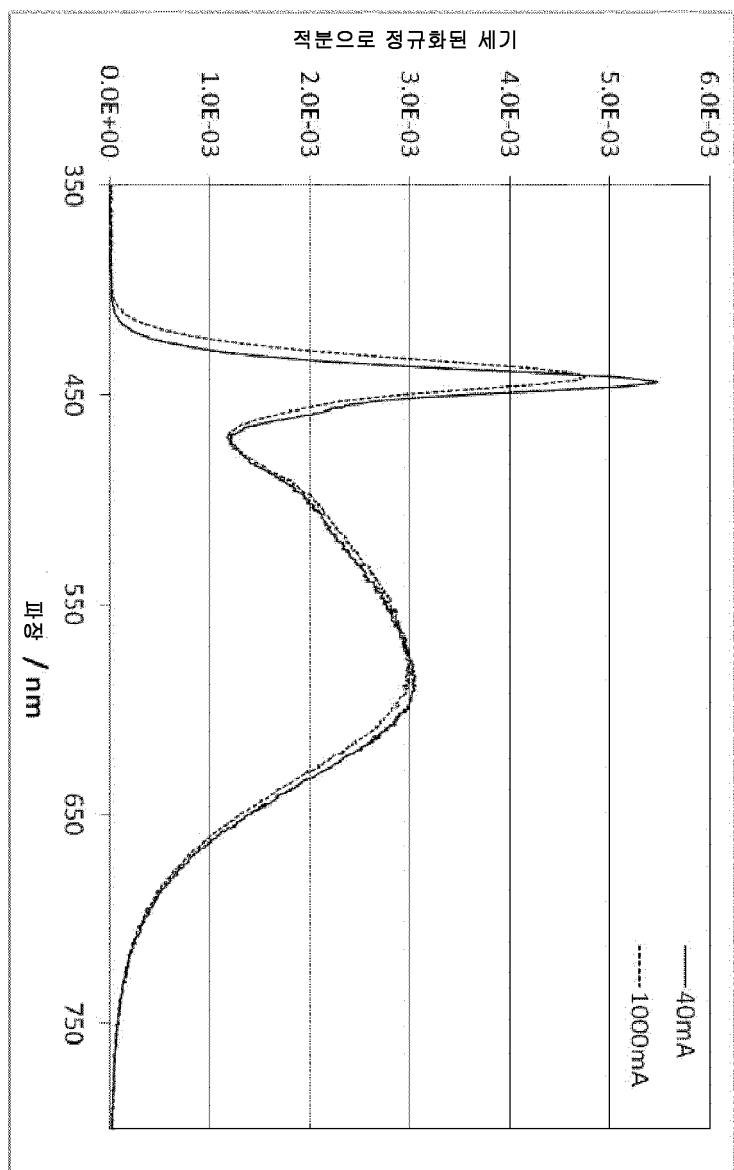
도면48j



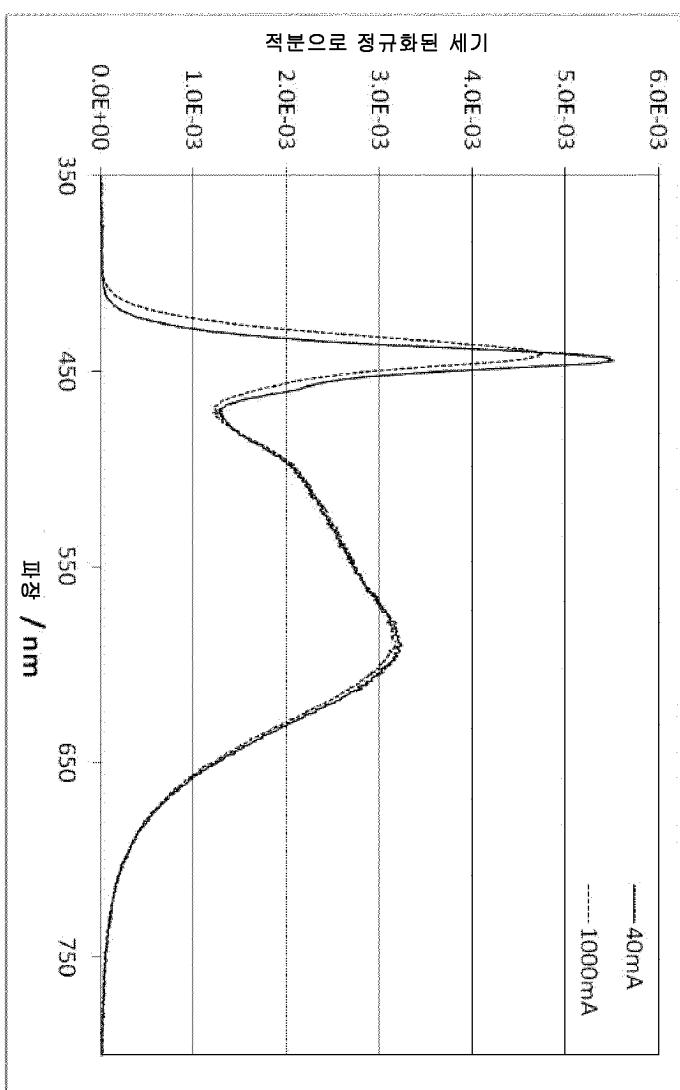
도면49a

전류 /mA	CIE-x		CIE-y		CIE-x'		CIE-y'		$\Phi_{e/증전류}$ 표정제 Φ_e (투명한 표정제)	상대 비율 (발광 효율)
	(비교 예 1)	(비교 예 1)	(실시 예 1)							
40	0,346	0,350	0,346	0,348	101,2%	101,6%				
100	0,346	0,351	0,346	0,349	101,3%	101,5%				
200	0,346	0,351	0,346	0,350	101,3%	101,5%				
350	0,345	0,352	0,346	0,350	101,4%	101,4%				
500	0,344	0,352	0,345	0,350	101,6%	101,3%				
700	0,343	0,352	0,345	0,350	101,9%	101,3%				
1000	0,342	0,351	0,344	0,350	102,1%	101,2%				

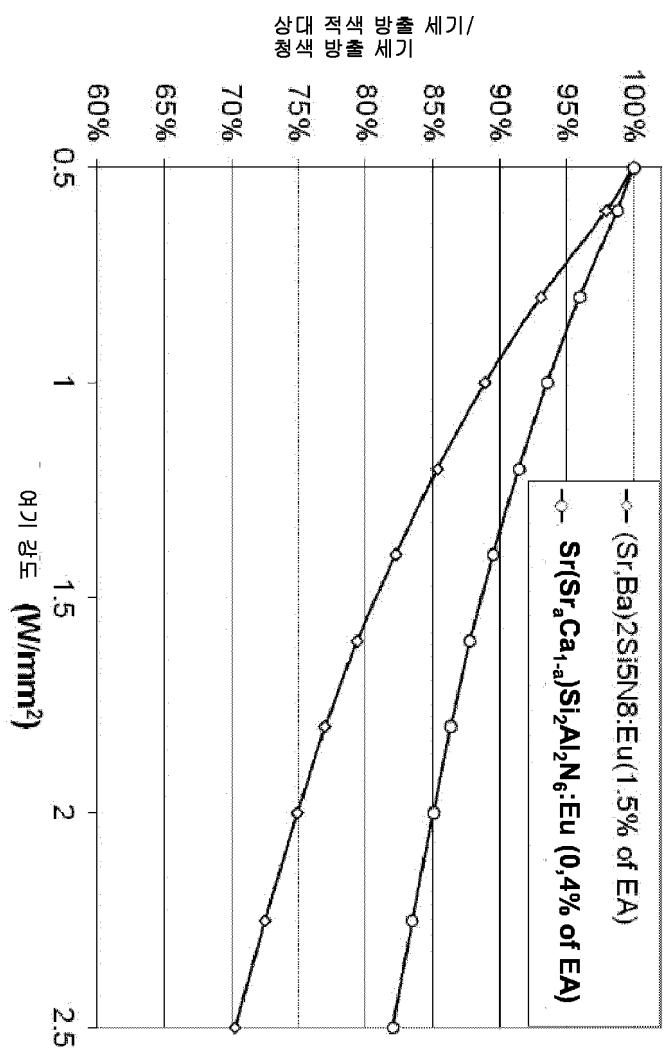
도면49b



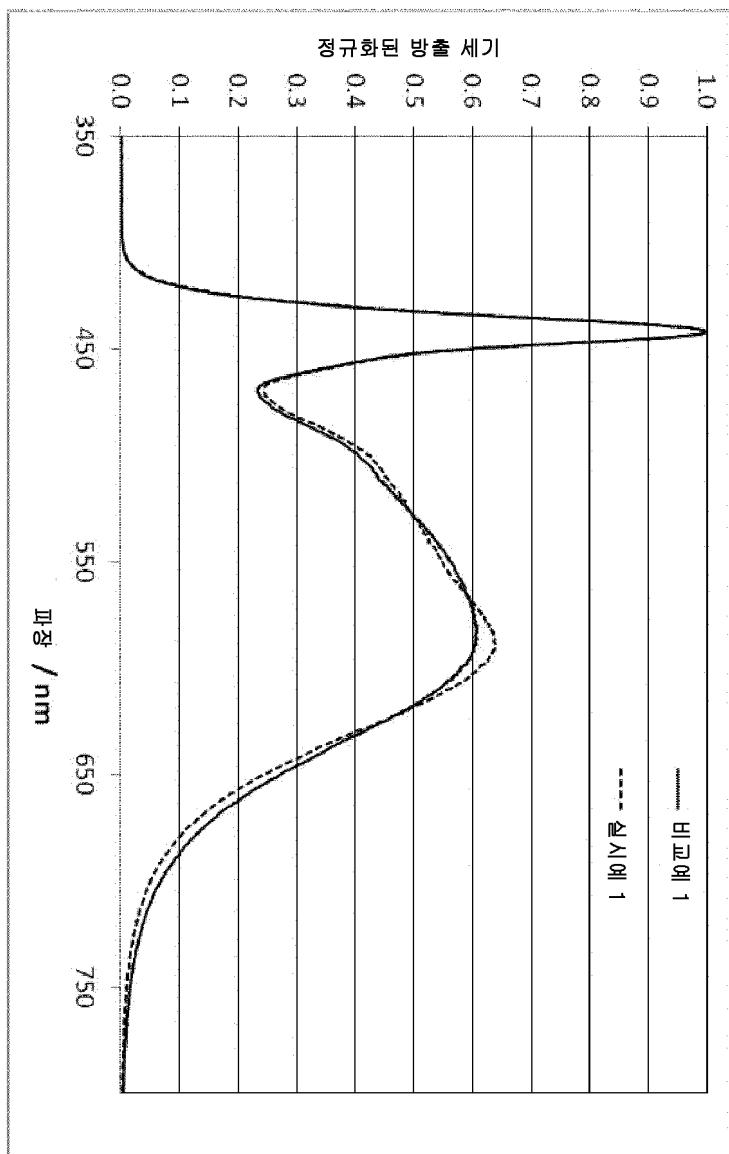
도면49c



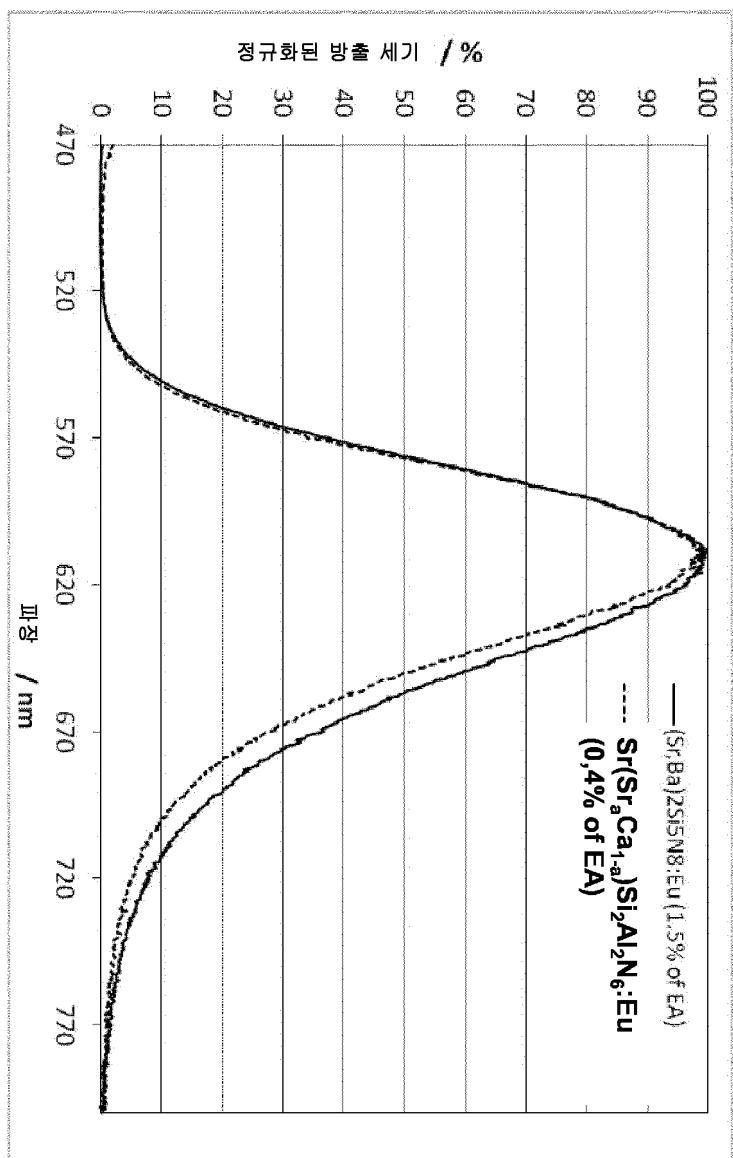
도면49d



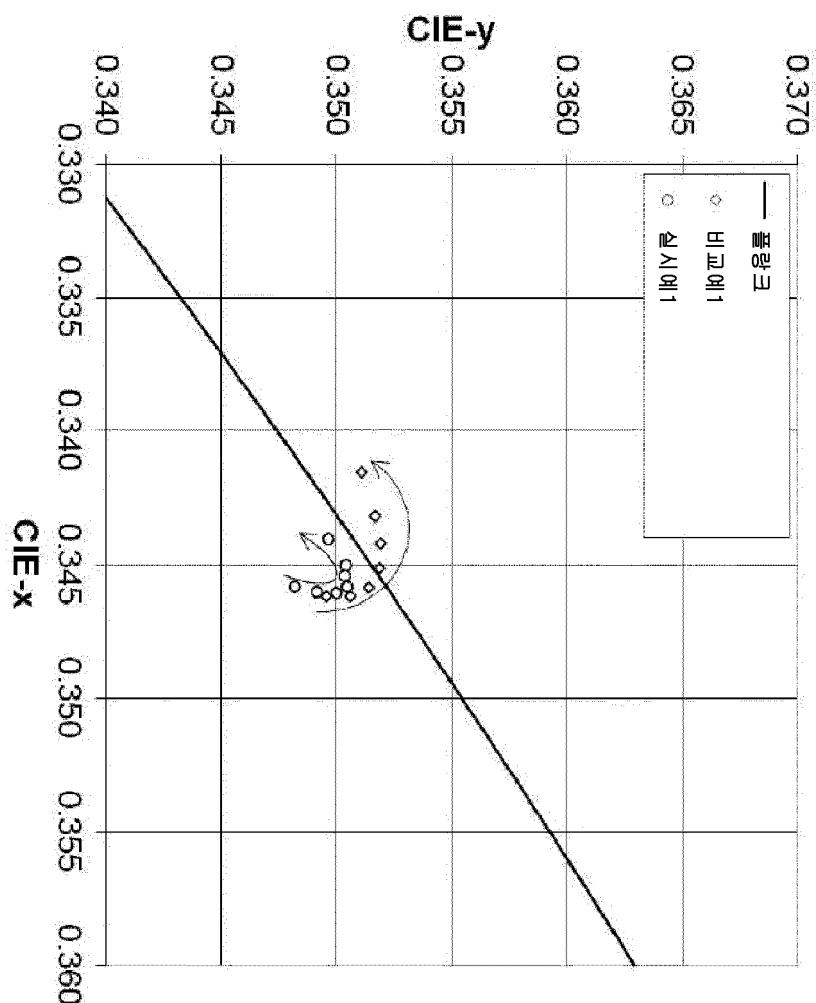
도면49e



도면49f



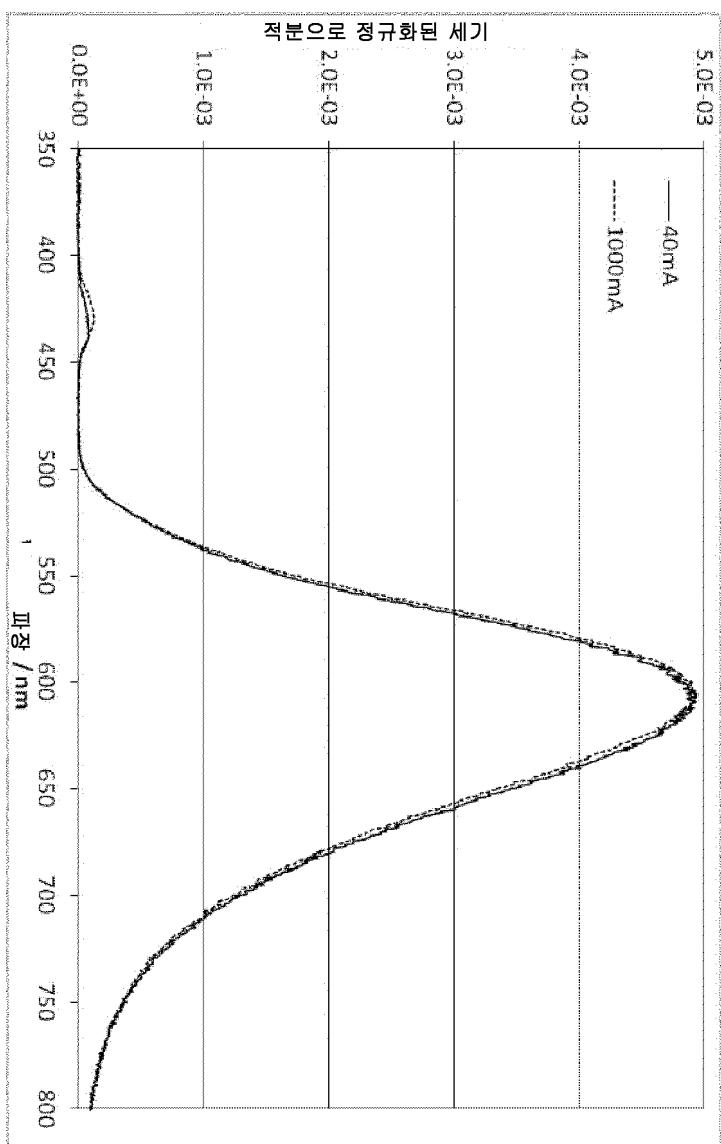
도면49g



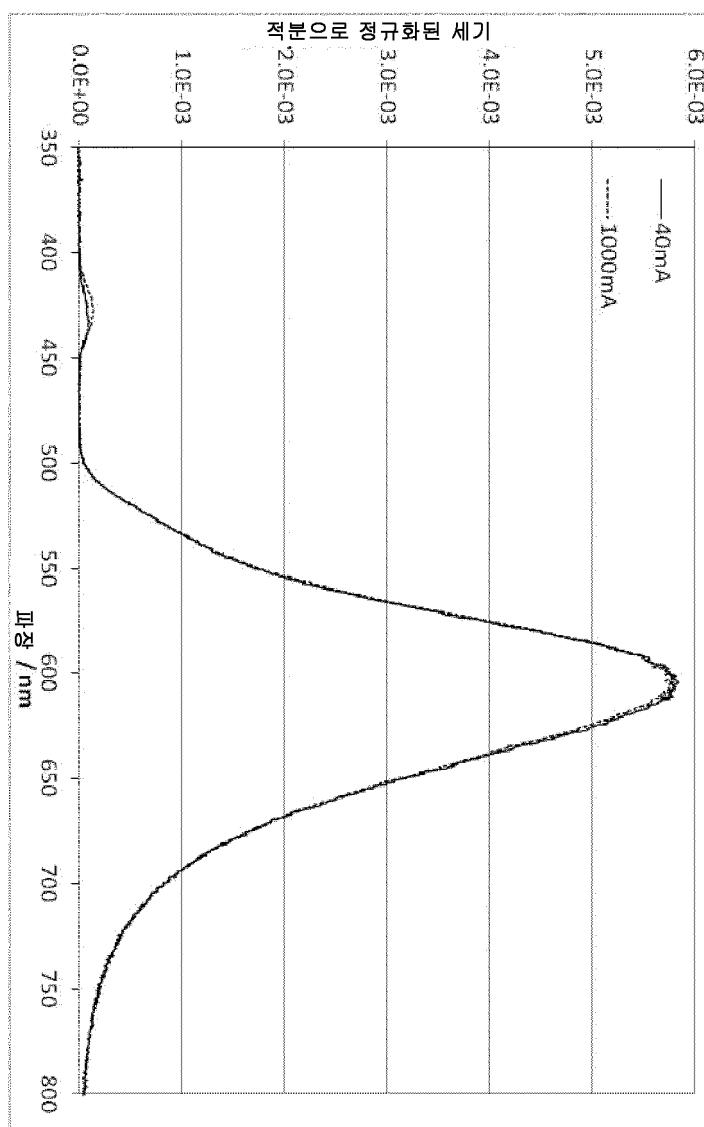
도면50a

Strom/mA	CE-x		CE-y		CE-x		CE-y		$\Phi_{\text{a}}(\text{총전류})$ 포팅제) / $\Phi_{\text{a}}(\text{트명한})$ 포팅제)
	(비교례 2)	(비교례 2)	(비교례 2)	(실시례 2)					
40	0,563	0,430	0,562	0,429	116,2%	110,4%			
100	0,563	0,430	0,562	0,428	116,1%	110,3%			
200	0,562	0,430	0,561	0,428	116,5%	110,1%			
350	0,561	0,430	0,561	0,428	117,1%	109,7%			
500	0,561	0,431	0,561	0,429	118,3%	109,5%			
700	0,560	0,431	0,560	0,429	118,9%	109,1%			
1000	0,559	0,432	0,559	0,429	117,0%	108,5%			

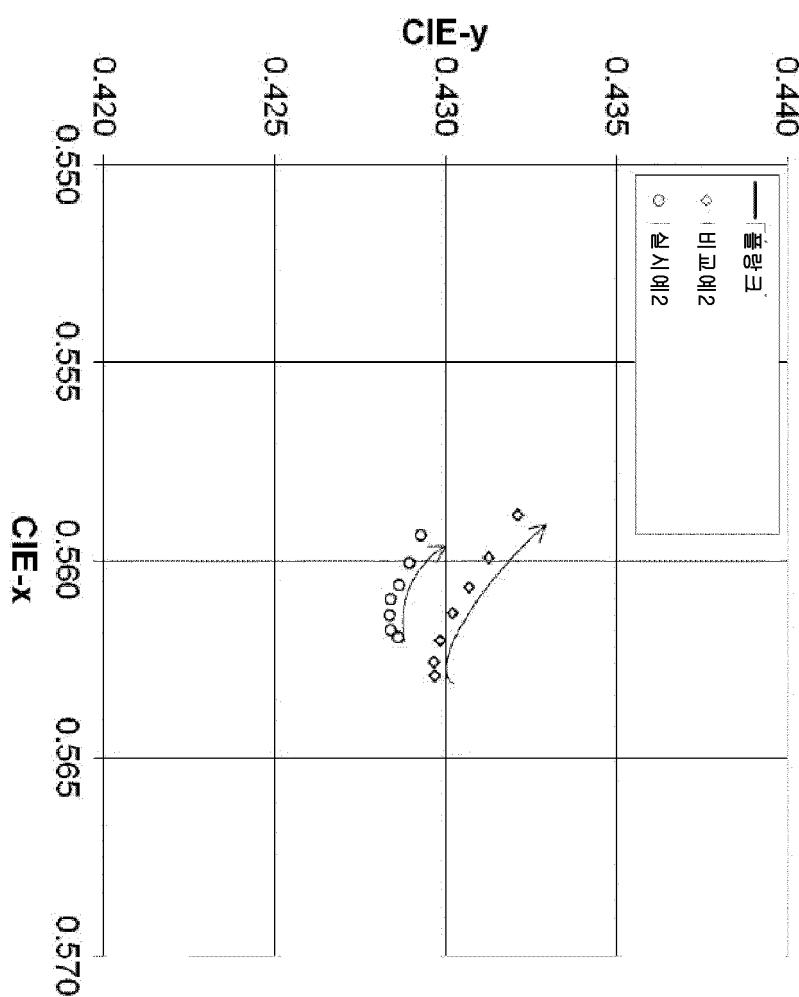
도면50b



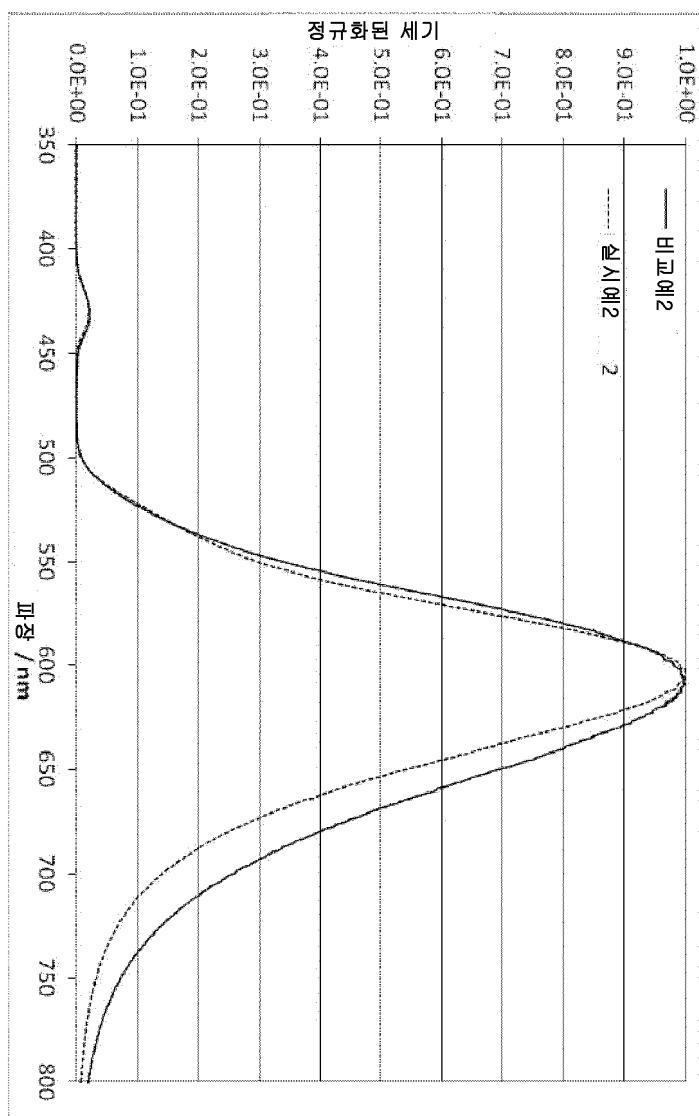
도면50c



도면50d

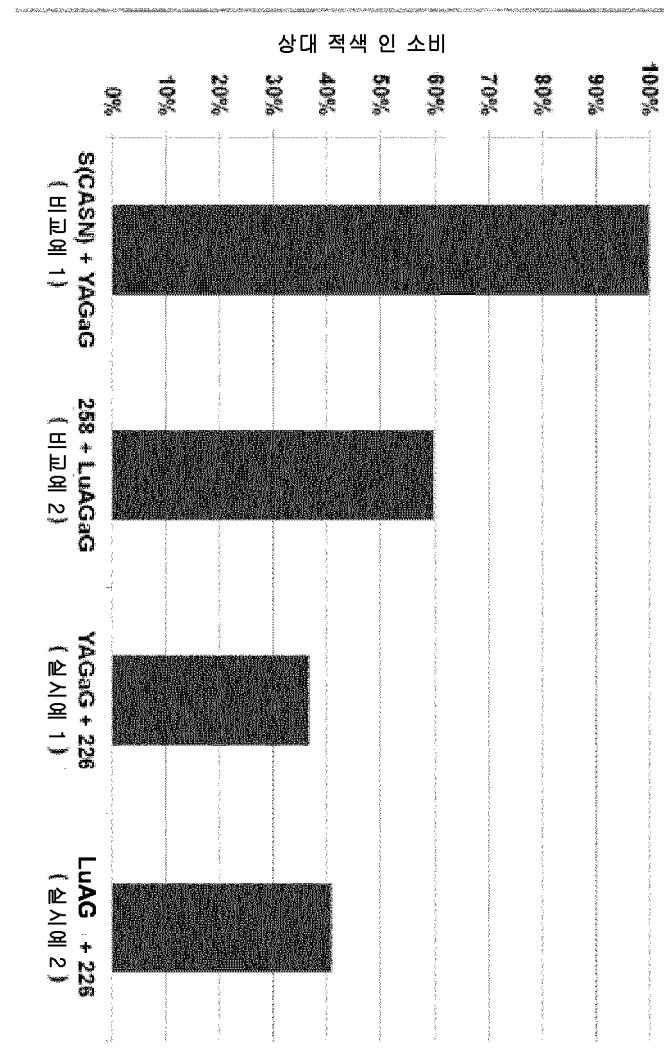


도면50e

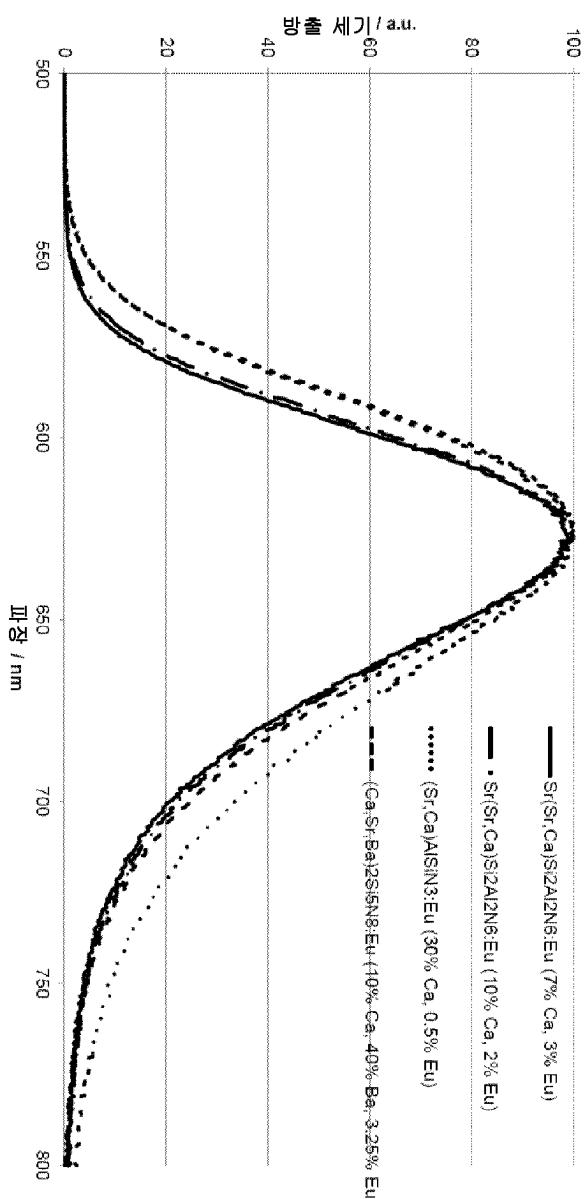


도면51a

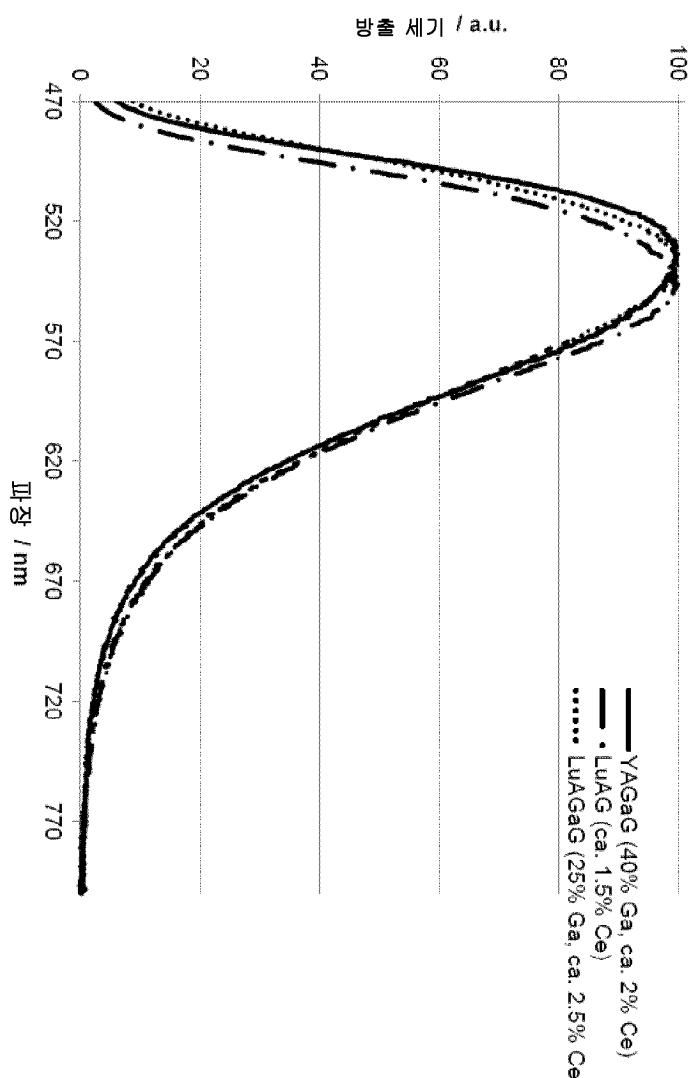
도면51b



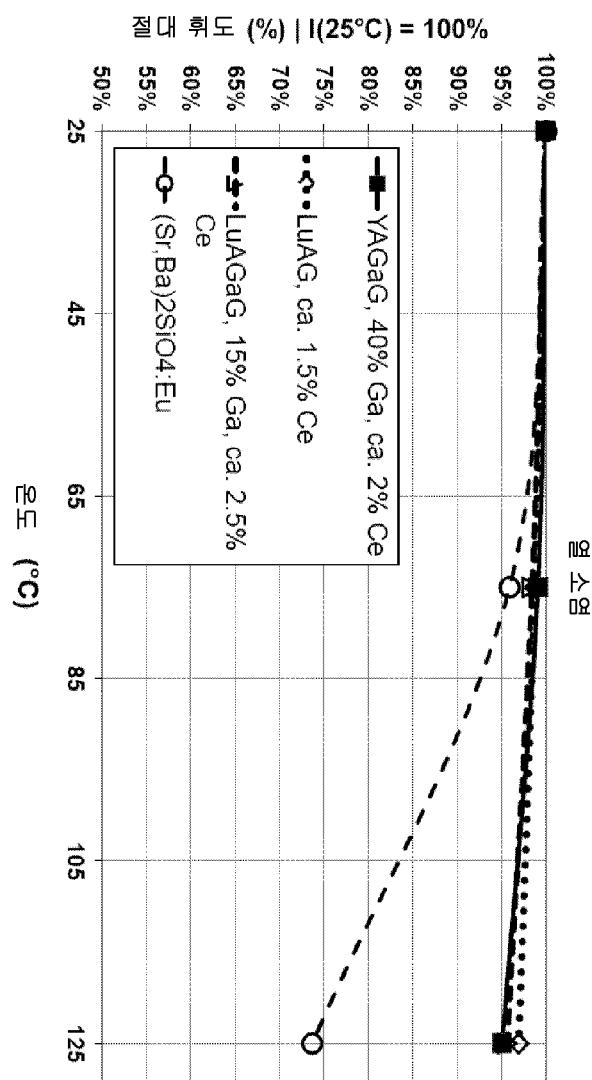
도면51c



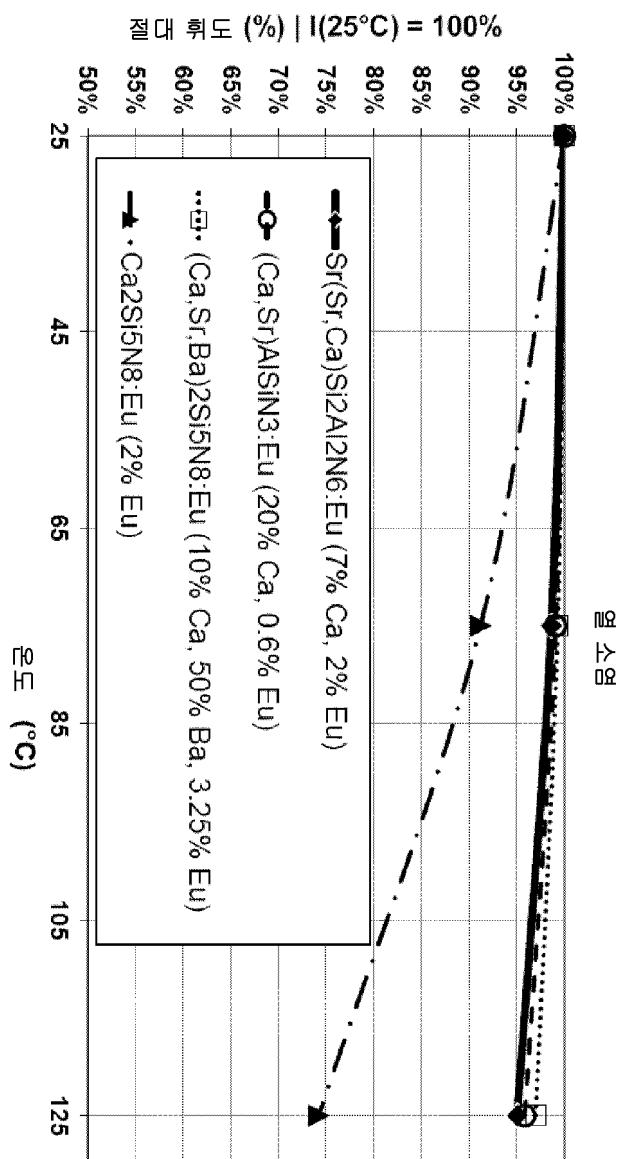
도면51d



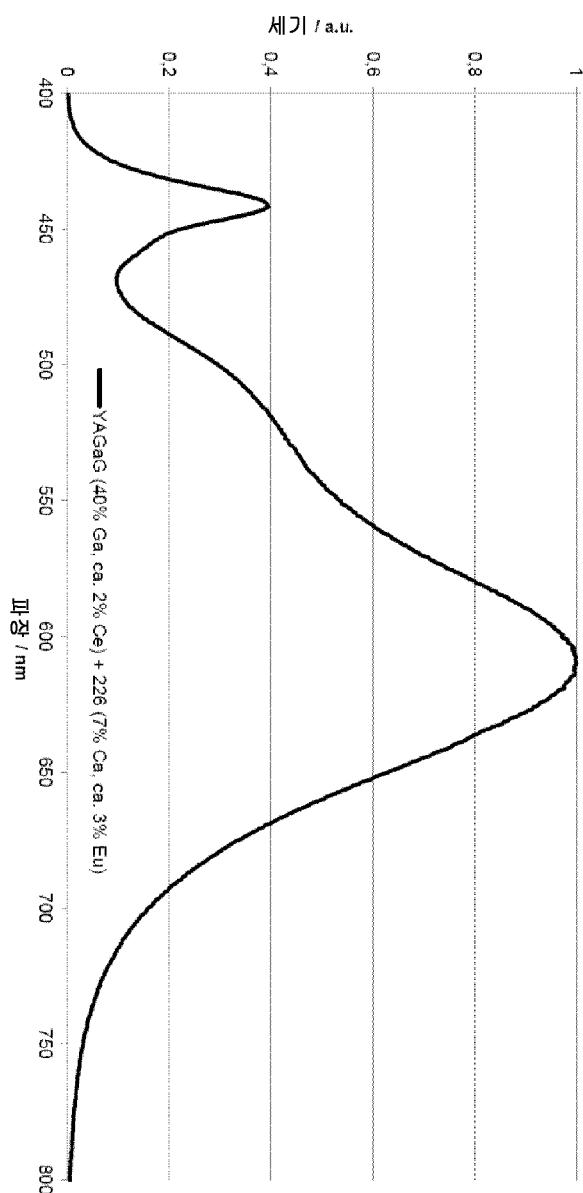
도면51e



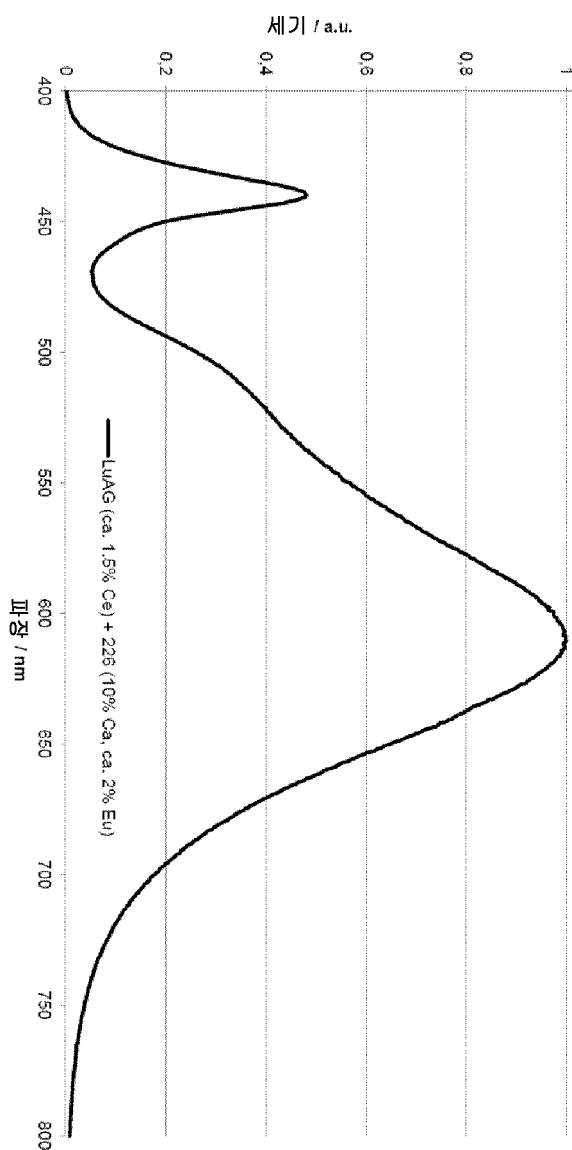
도면51f



도면51g



도면51h



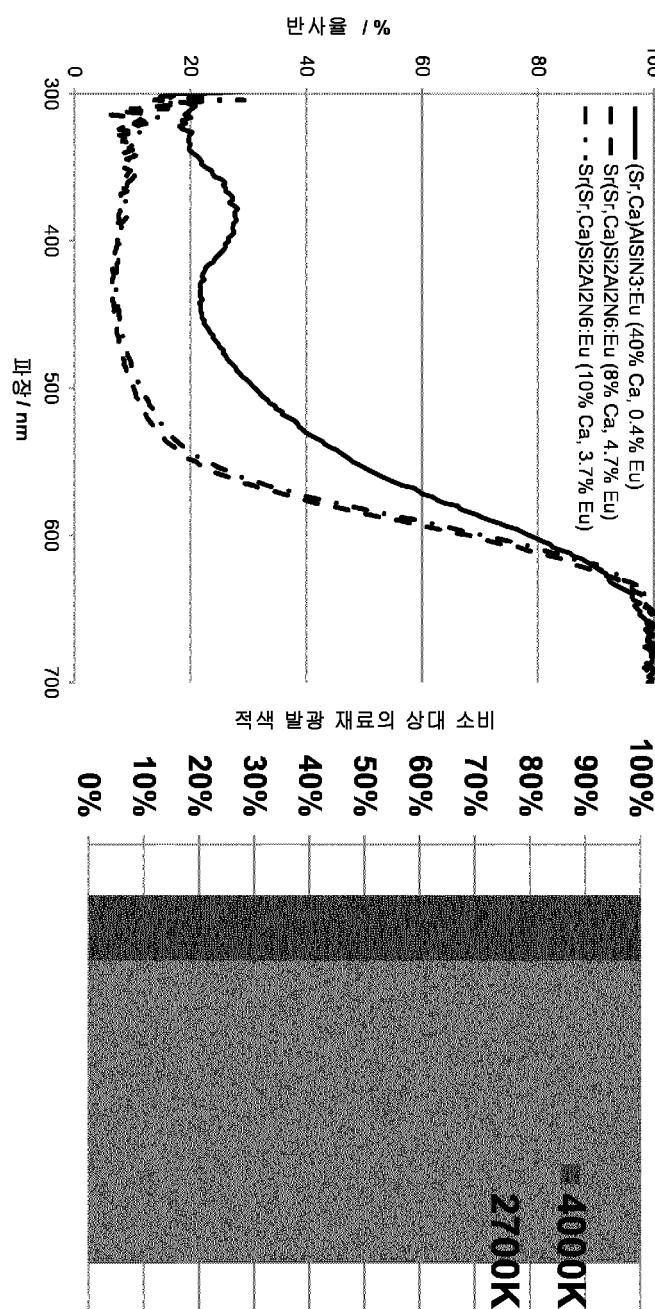
도면52a

예	LED 표장 I_{dom}/nm	LED 표장		총 농도	색/비	절대 농도 색	절대 농도 색	CCT / K	CRI	R9	상대 변환 효율
		녹색	적색								
비교예 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ ·0.4% Eu	18.0%	2.78	13.2%	4.8%	2673	92	55	100%
실시예 1	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.84} Ca _{0.16})Al ₂ Si ₂ N ₆ ·4.7% Eu	18.8%	12.60	17.4%	1.4%	2711	91	42	109%
실시예 2	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2% Ce)	Sr(Sr _{0.84} Ca _{0.16})Al ₂ Si ₂ N ₆ ·4.7% Eu	20.3%	15.00	19.0%	1.3%	2707	93	49	105%
실시예 3	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 2% Ce)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Al ₂ Si ₂ N ₆ ·3.7% Eu	20.5%	12.40	19.0%	1.5%	2670	91	40	107%
실시예 4	446	(Lu,Ce) ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ (25% Ga, ca. 1.8% Ce)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Al ₂ Si ₂ N ₆ ·3.7% Eu	20.5%	13.00	19.0%	1.5%	2726	92	44	109%

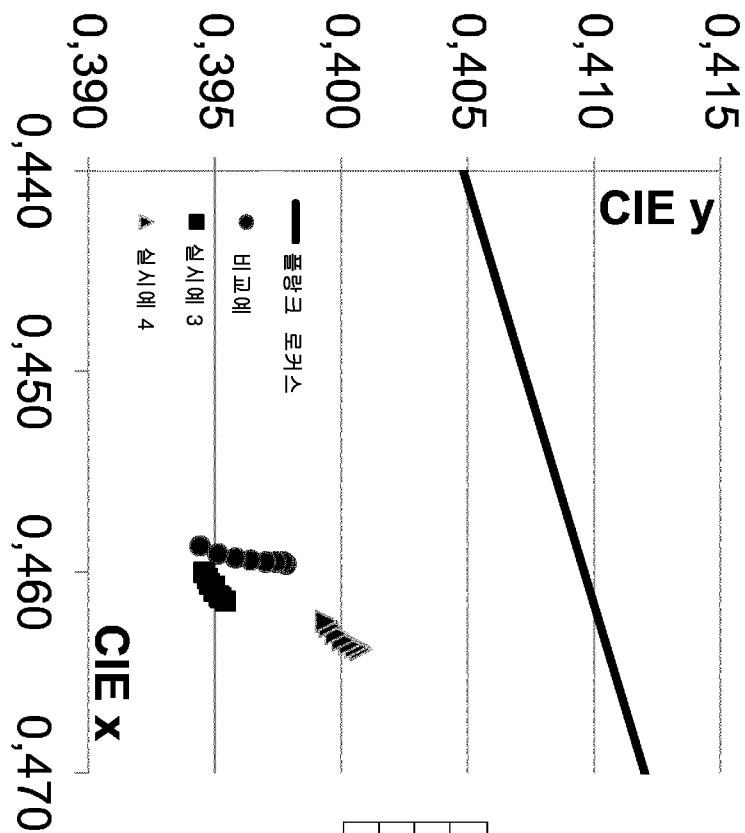
도면52b

예	LED 표정 I_{dom} / nm	녹색, 적색	총 농도 비	녹/적 비	절대 농도 비 색	절대 농도 비 색	CCT / K	CRI	R9	번환 효율	
비교 예 1	446 (Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Sr0.4Ca0.6)AlSiN3:0.4% Eu	18.0% 18.8%	2.78 12.60	13.2% 17.4%	4.8% 1.4%	2673 2711	92 91	55 42	100% 109%
실시 예 1	446 (Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4.7% Eu									-
비교 예 1	446 (Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	(Sr _{0.4} Ca _{0.6})AlSiN ₃ :0.4% Eu		13.2%	3.87	10.5%	2.7%	3974	90	61	100%
실시 예 1	446 (Lu,Ce)3(Al,Ga)5O12 (25% Ga, ca. 2.5% Ce)	Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Al ₂ Si ₂ N ₆ :4.7% Eu		13.5%	16.00	12.7%	0.8%	3986	90	50	106%

도면52c

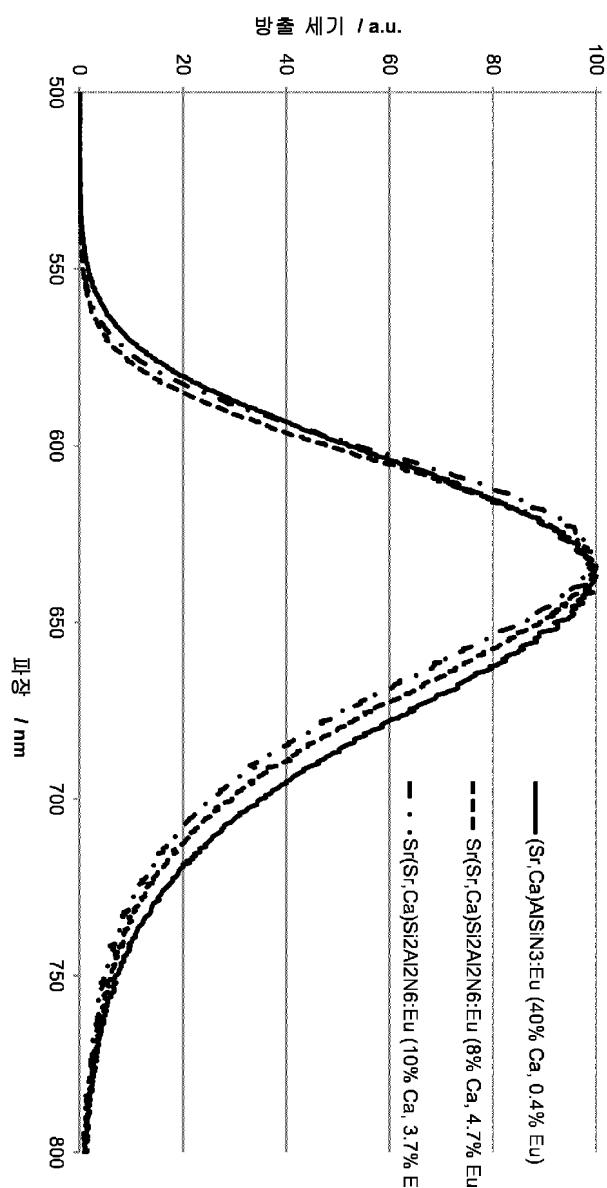


도면52d

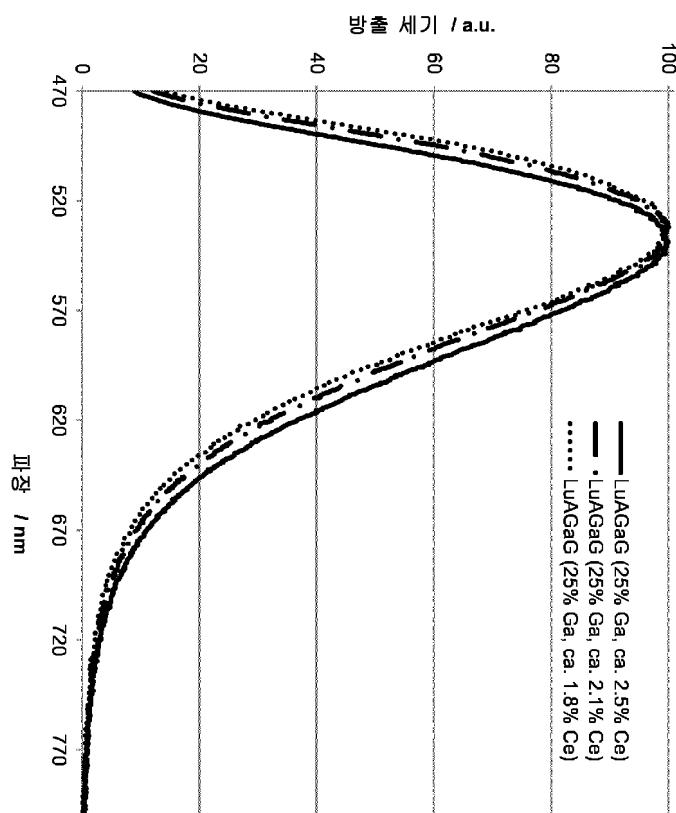


마찰한 백색 샘플	$[(\Delta CIE_x)^2 + (\Delta CIE_y)^2]^{1/2}$
비교 샘플 1	0,004
실시 샘플 3	0,001
실시 샘플 4	0,002

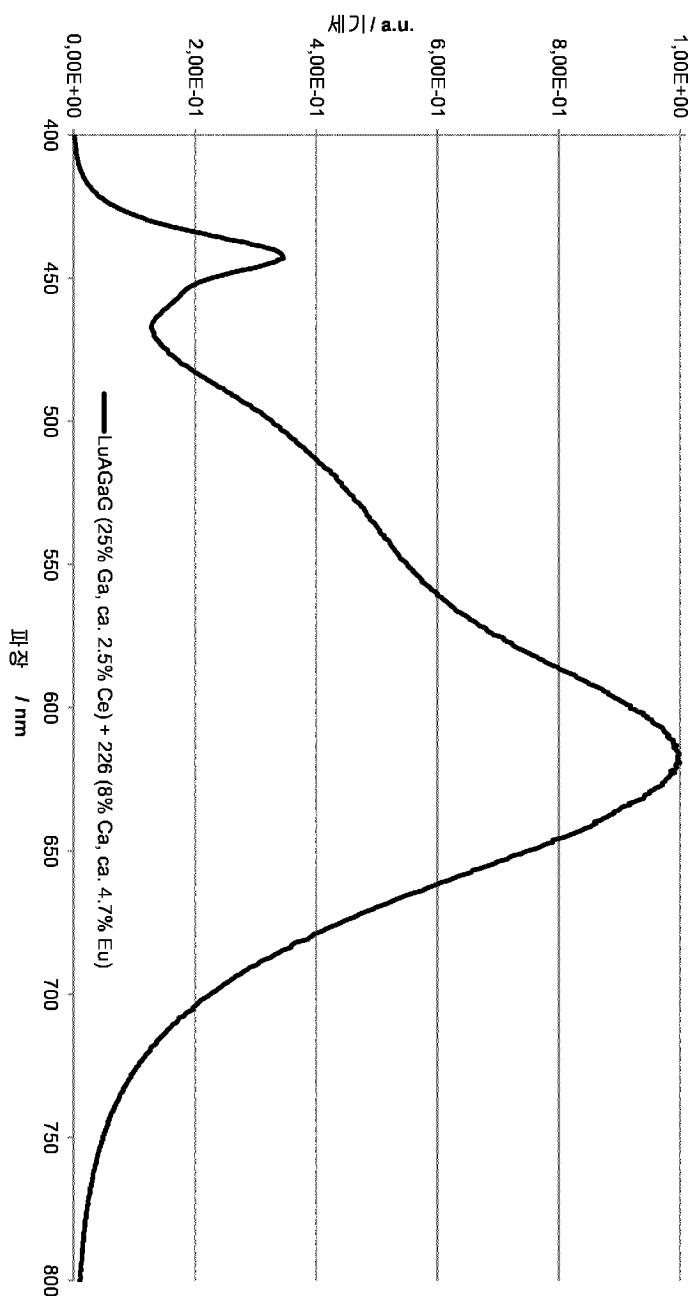
도면52e



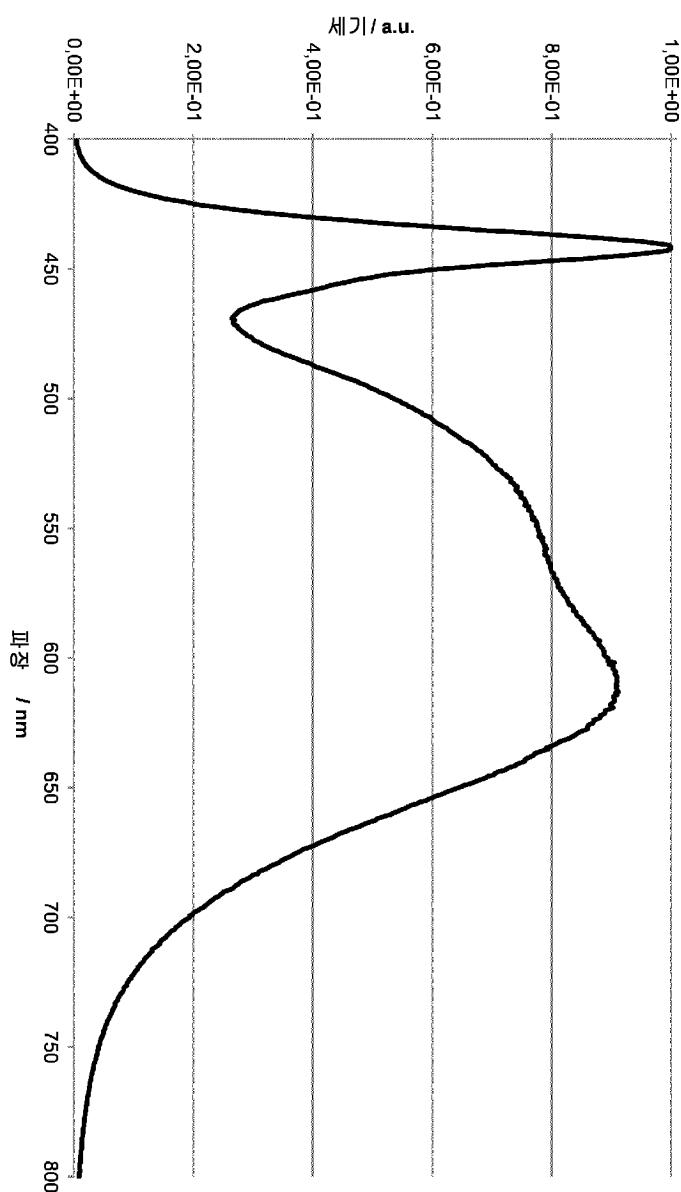
도면 52f



도면52g



도면52h



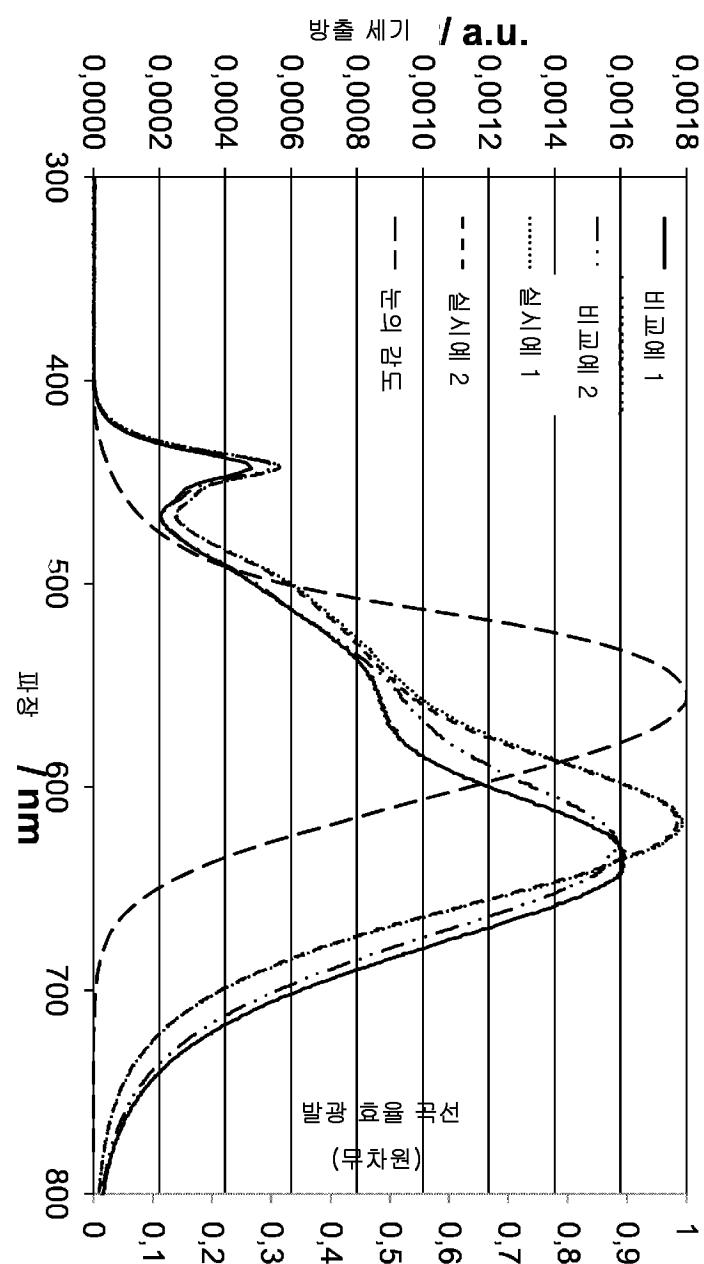
도면53a

제작 조건	제작 조건	제작 조건	제작 조건	제작 조건	제작 조건	제작 조건
01. 황-녹색 발광 (350mA 정류의 조성 LED)	02. 오렌지-적색 발광 제료의 조성	03. 황-녹색 발광 제료의 조성	04. 황-녹색 제조 조건	05. 황-녹색 제조 조건	06. 황-녹색 제조 조건	07. 황-녹색 제조 조건
비교 예 1	447	$Lu_{0.5}(Al_{0.75}Ga_{0.25})_5O_4$ 2: Ce (2% Ce)	CaAlSi(N, O) ₃ : Eu (0,4% Eu)	-	21,5%	24,1
비교 예 2	447	$Lu_{0.5}(Al_{0.75}Ga_{0.25})_5O_4$ 2: Ce (2,0 % Ce)	(Ca _{0.025} Si _{0.475} Ba _{0.5}) ₂ Si ₅ N ₈ : Eu (2,5% Eu)	CaAlSi(N, O) ₃ : Eu (0,4% Eu)	19,0%	3,6,0,2,0,8
실시 예 1	447	$Lu_{0.5}(Al_{0.75}Ga_{0.25})_5O_4$ 2: Ce (2% Ce)	(Si _{10.5} Ba _{0.5}) ₂ Si ₅ N ₈ : Eu (1% Eu)	Si(Si _{0.8} Ca _{0.2}) Si ₂ Al ₂ N ₆ : Eu (4,5% Eu)	20,6%	13,7,0,14,0,86
실시 예 2	447	$Lu_{0.5}(Al_{0.75}Ga_{0.25})_5O_4$ 2: Ce (2 % Ce)	Si(Si _{0.88} Ca _{0.14})Si ₂ A I ₂ N ₆ : Eu (0,8% Eu)	Si(Si _{0.80} Ca _{0.2}) ₂ Si ₂ Al ₂ N ₆ : Eu (4,5% Eu)	20,6%	13,6,0,11,0,89

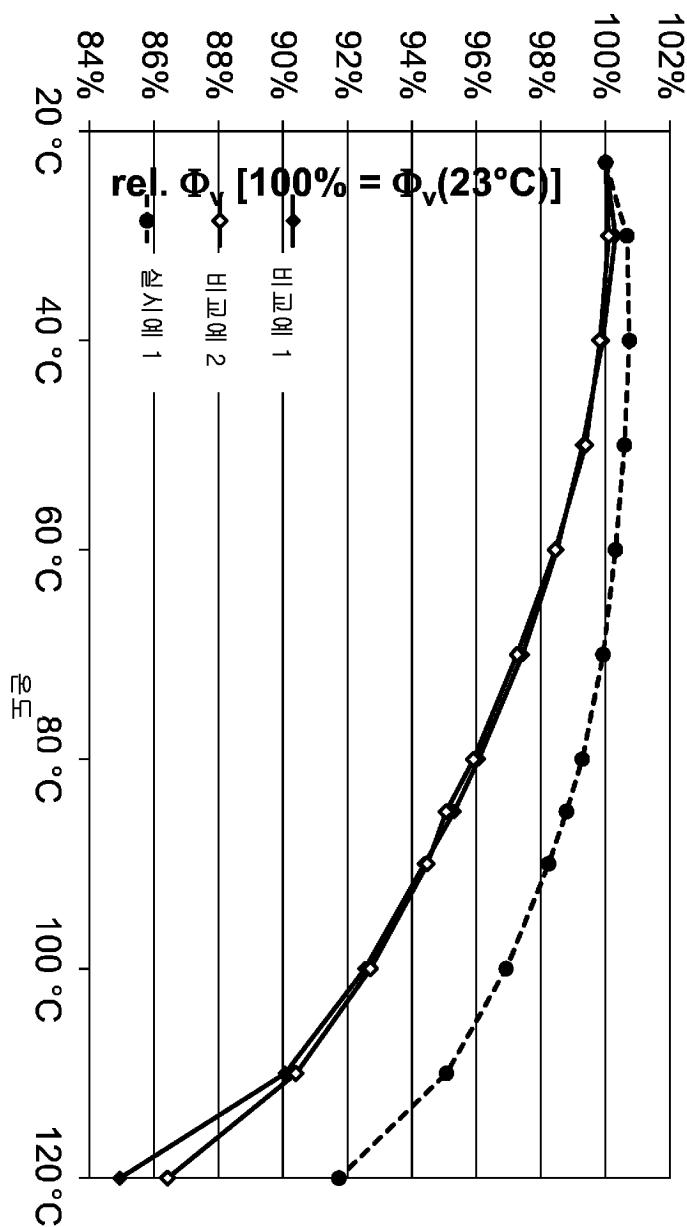
도면53b

제	CIE-x	CIE-y	CRI	상대 Φ_e (충전된 포팅제)/ Φ_e (특명한 포팅제)	상대 Φ_e (충전된 포팅제)/ Φ_e (특명한 포팅제)
비교제 1	0,460	0,411	97	100%	100%
비교제 2	0,459	0,412	94	107,5%	105,9%
실시제 1	0,460	0,413	92	120,9%	115,7%
실시제 2	0,460	0,409	92	120,2%	114,7%
					104,8%

도면53c



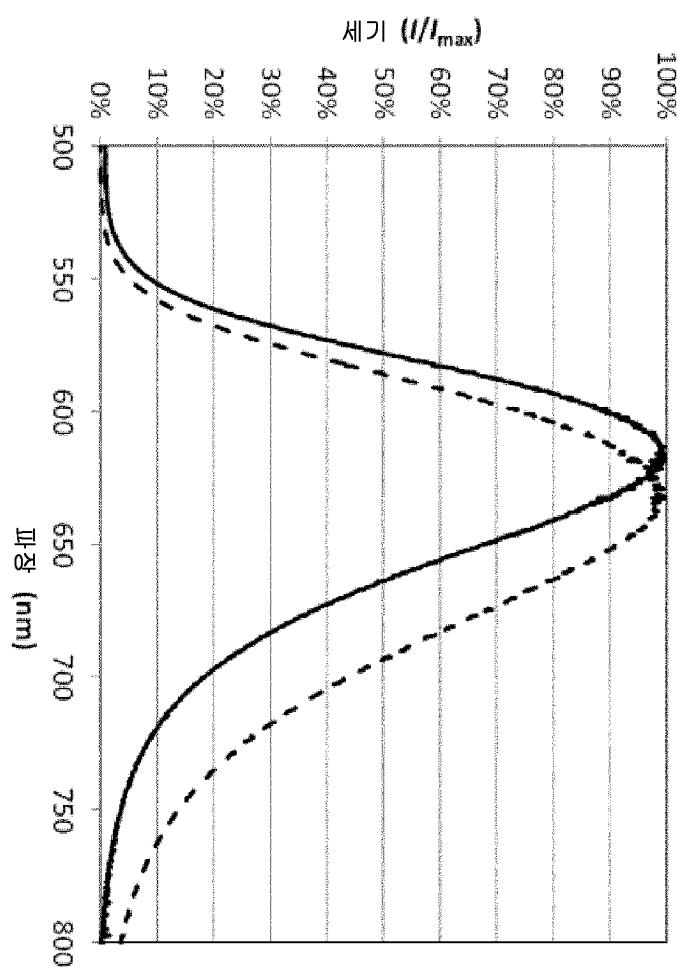
도면53d



도면54

비교 예 6	$(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ (1,2%)	601 nm	0.273	100 %
실시 예 7	$\text{Si}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6:\text{Eu}$ (1,2%)	597 nm	0.389	142 %

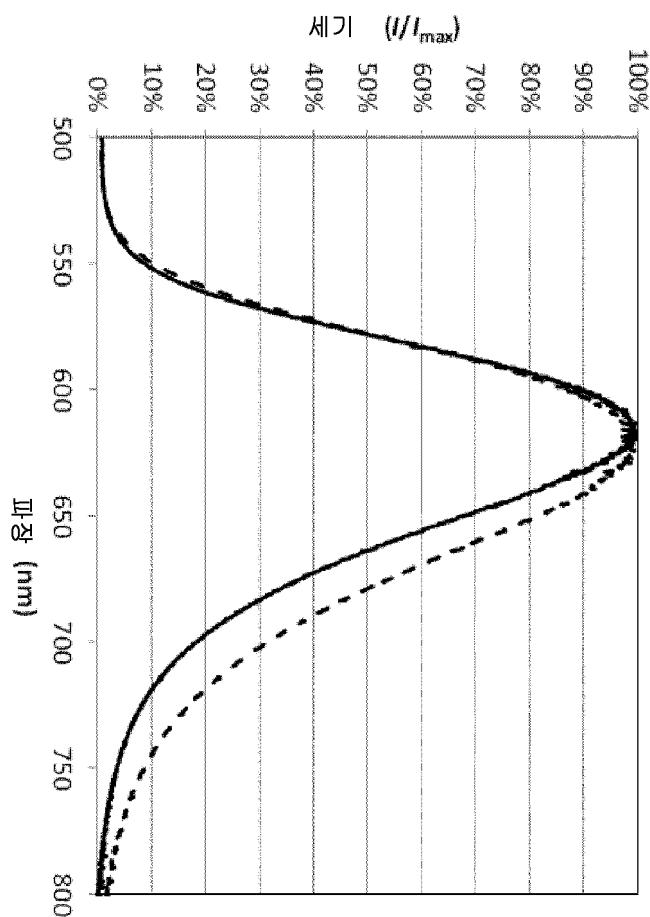
도면55



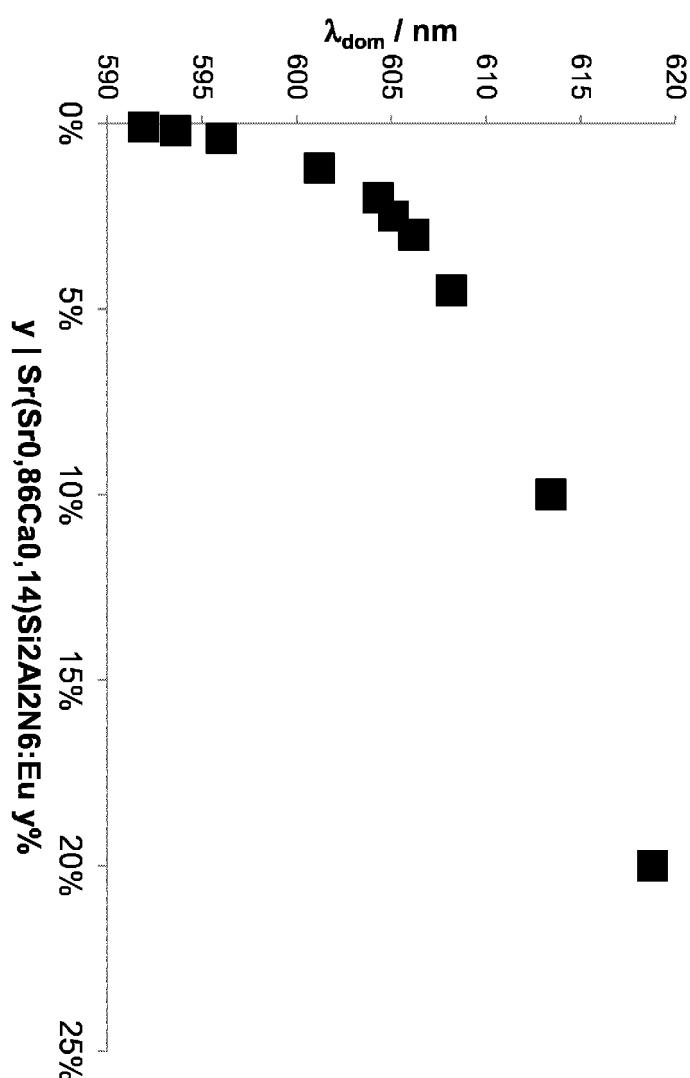
도면56

	발광 재료	λ_{em}	미률	상대 비율
비교 예 7	$(\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.4}\text{Ba}_{0.5})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{-Eu}$ (4%)	597 nm	0.343	100 %
실시예 8	$\text{Si}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{-Eu}$ (1,2%)	597 nm	0.389	113 %

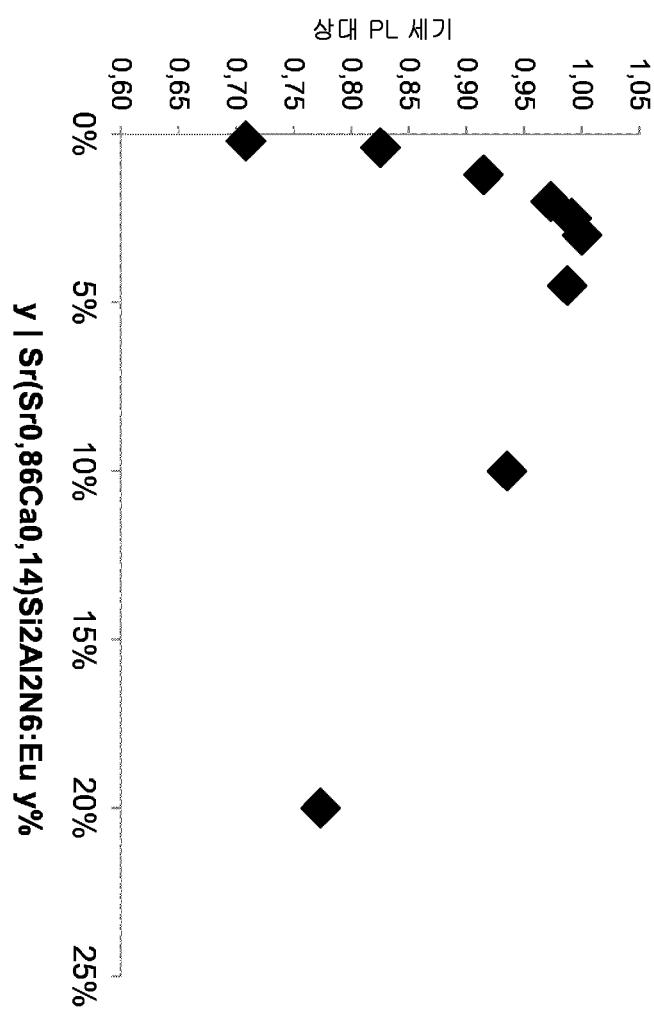
도면57



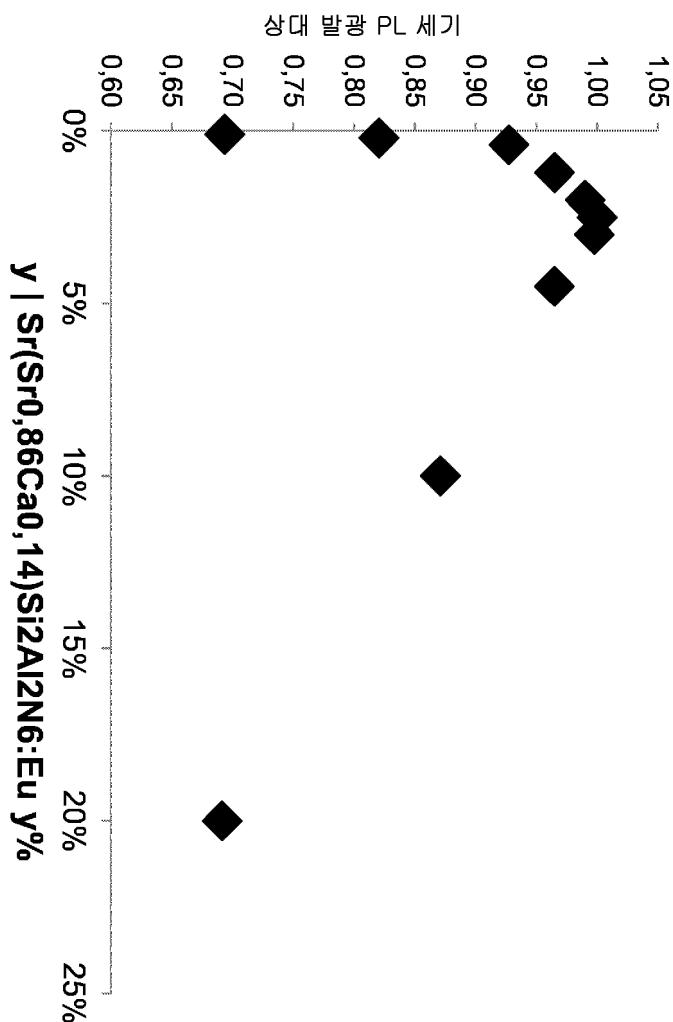
દોર્ય 58a



도면58b



도면58c

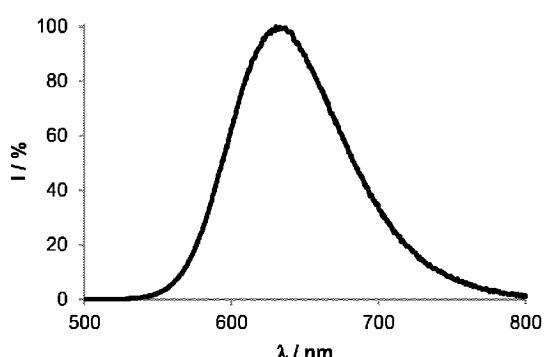


도면59a

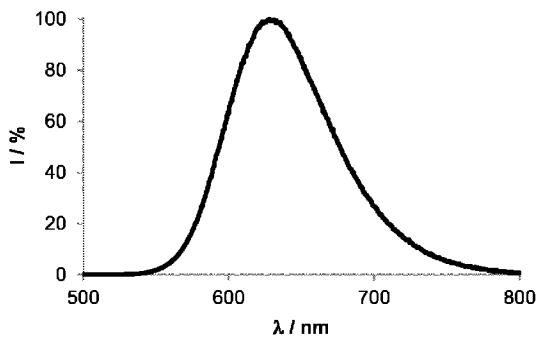
공정 조성	R(450-470)	CIE x	CIE y	vs	Idom [nm]	FWHM [nm]
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{(1-y)}\text{Cu}_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$: 2% Eu (x+y=0.2)	15,6%	0,646	0,352	0,260	604,8	90,0
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{(1-y)}\text{Zn}_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$: 2% Eu (x+y=0.2)	14,8%	0,648	0,350	0,275	605,4	83,2
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})_{(1-y)}(\text{La Li})_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$: 2% Eu (x+y=0.2)	11,4%	0,640	0,353	0,183	604,5	146,0
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.14})_{(1-y)}(\text{La Li})_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$: 3% Eu (x+y=0.04)	10,6%	0,648	0,349	0,215	605,6	103,3
$\text{Sr}_{(1-x)}(\text{Sr}_{0.85}\text{Ca}_{0.14})_{(1-y)}\text{Al}_{(x+y)}\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$: 3% Eu (x+y=0.2)	10,0%	0,654	0,352	0,234	604,8	100,3

도면59b

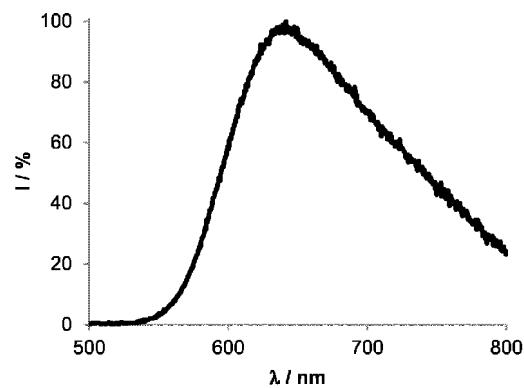
— $\text{Sr}(1-x)(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})(1-y)\text{Cu}(x+y)\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6$: 2% Eu (x+y=0.2)



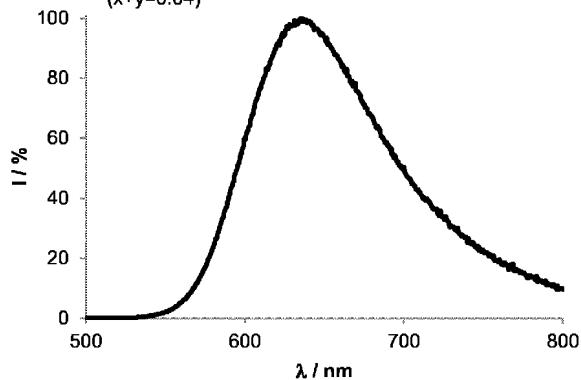
도면59c

— Sr_(1-x)(Sr_{0.8}Ca_{0.2})(1-y)Zn_(x+y)Si₂Al₂N₆ : 2% Eu (x+y=0.2)

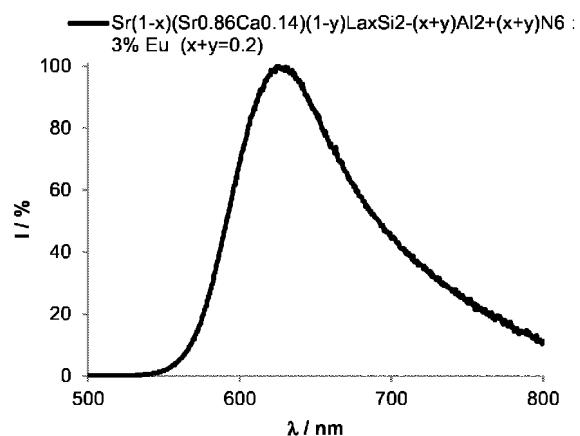
도면59d

— Sr_(1-x)(Sr_{0.8}Ca_{0.2})(1-y)(LaLi)_(x+y)Si₂Al₂N₆ : 2% Eu (x+y=0.2)

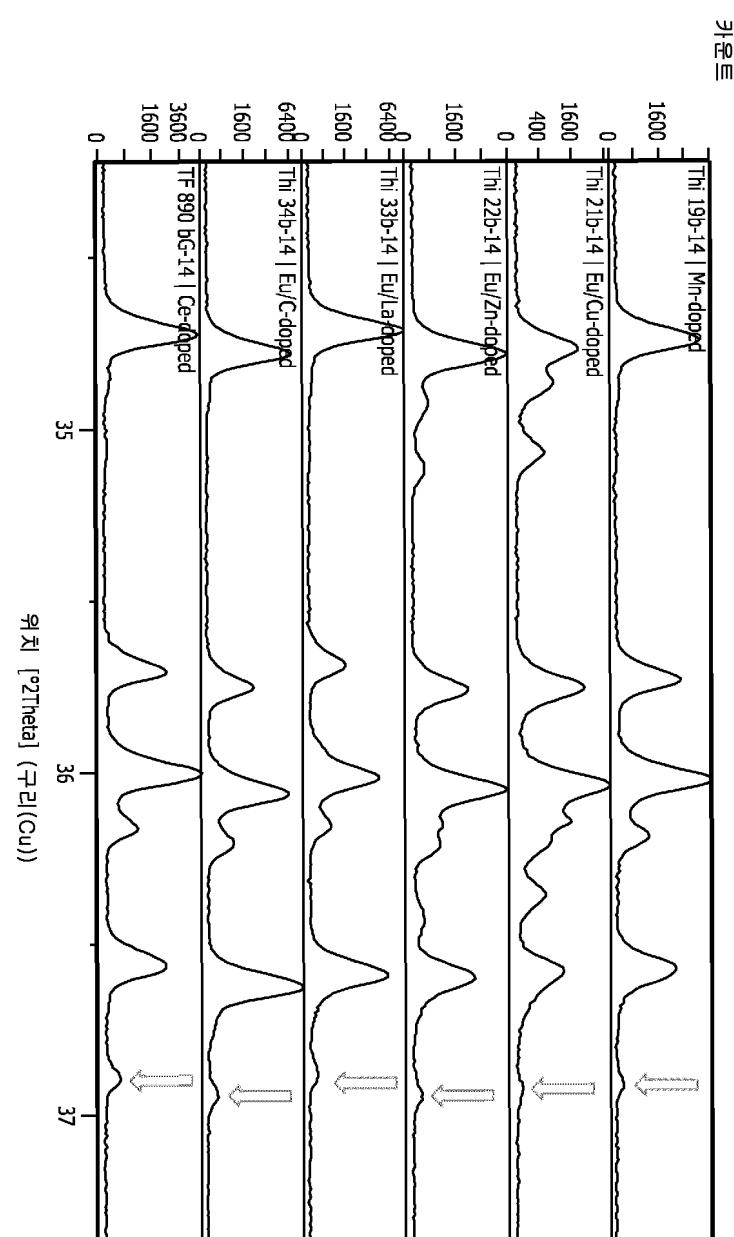
도면59e

— Sr_(1-x)(Sr_{0.86}Ca_{0.14})(1-y)(La Li)_(x+y)Si₂Al₂N₆ : 3% Eu (x+y=0.04)

도면59f



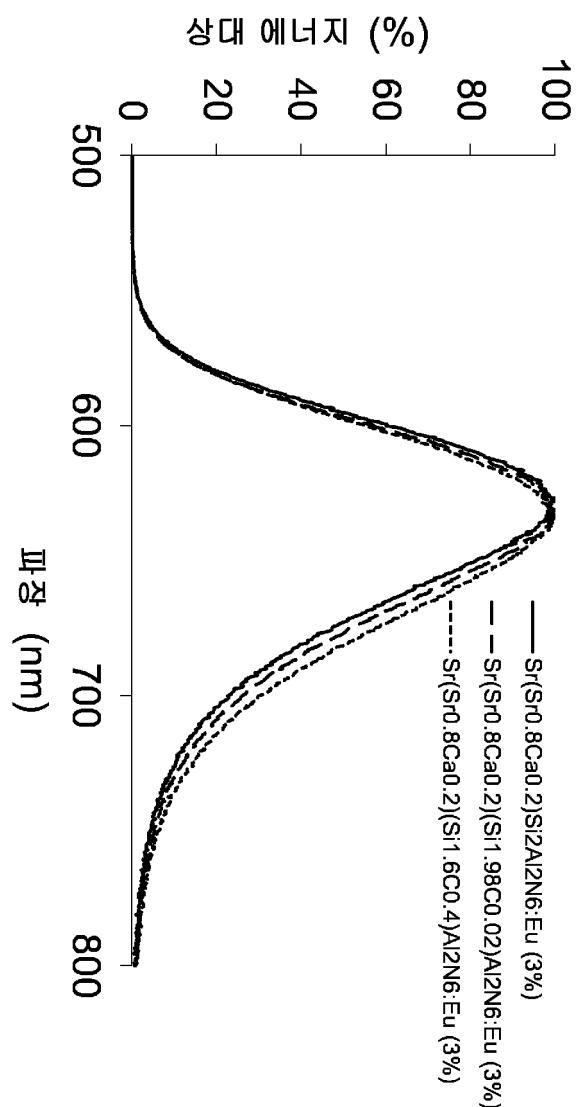
도면59g



도면60a

공정 조성	R[450-470)	CIE-X:	CIE-Y:	Vs	dom [nm]	Centroid WL [nm]	FWHM [nm]
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})Si ₂ Al ₂ N ₆ : 3% Eu	7,2%	0,653	0,346	0,275	606,4	641,1	77,6
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})(Si _{1,98} C _{0,02})Al ₂ N ₆ : 3% Eu	7,8%	0,656	0,343	0,258	607,3	643,8	79,8
Sr(Sr _{0.8} Ca _{0.2})(Si _{1,60} C _{0,40})Al ₂ N ₆ : 3% Eu	8,2%	0,656	0,343	0,245	607,3	646,2	83,5

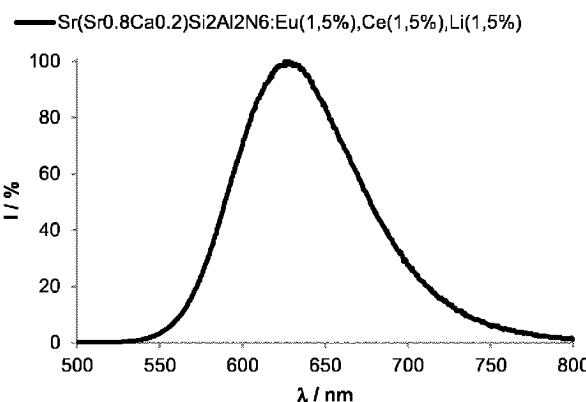
도면 60b



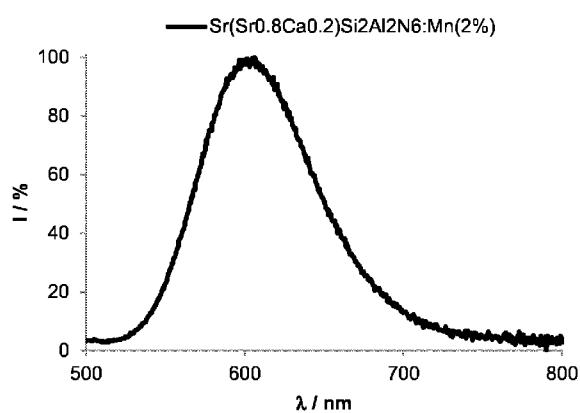
도면61a

공정 조성	R(450-470)	ClE-x:	ClE-y:	Vs	Idon [nm]	FWHM [nm]
Sr _{0.8} Ca _{0.2} Si ₂ Al ₂ N ₆ :Eu(1,5%),Ce(1,5%),Li(1,5%)	13,3%	0,638	0,36	0,292	602,8	88,0
Sr _{0.8} Ca _{0.2} Si ₂ Al ₂ N ₆ :Mn(2%)	79,6%	0,573	0,423	0,480	590,1	85,5
Sr _{0.8} Ca _{0.2} Si ₂ Al ₂ N ₆ :Ce(1%)	45,2%	0,452	0,524	0,611	572,4	126,9

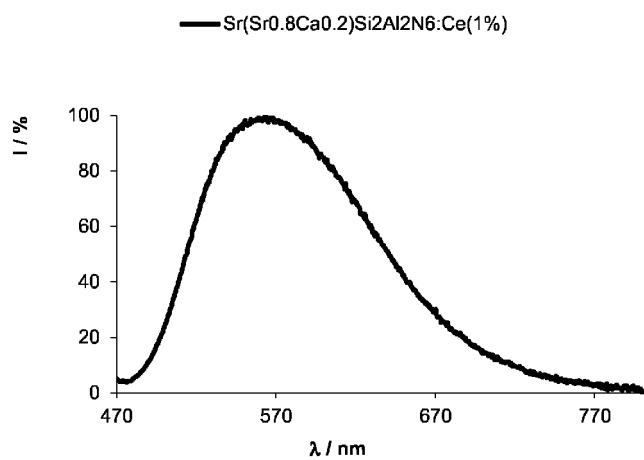
도면61b



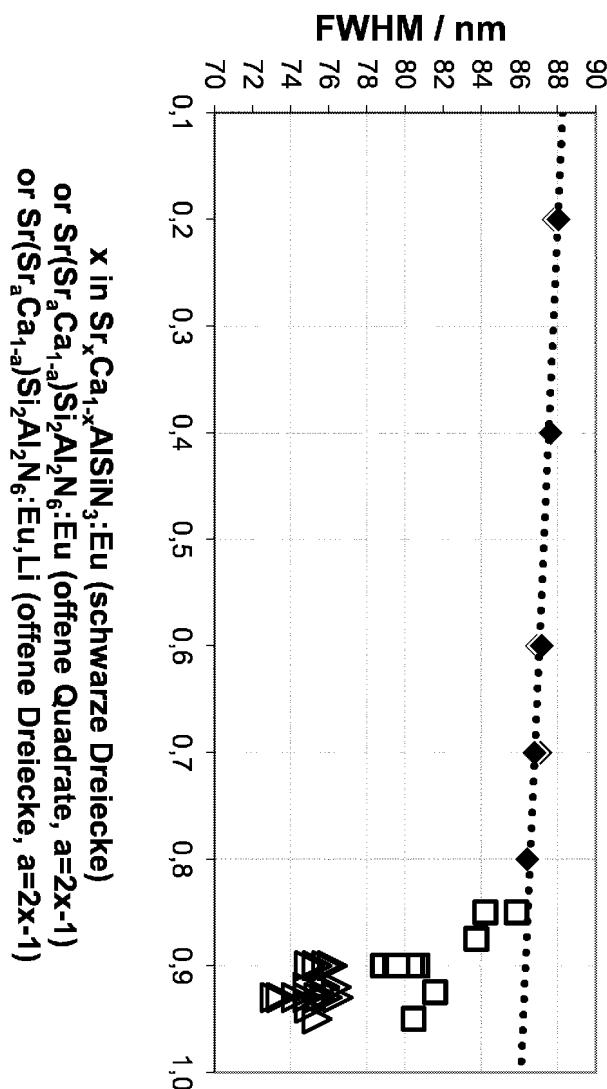
도면61c



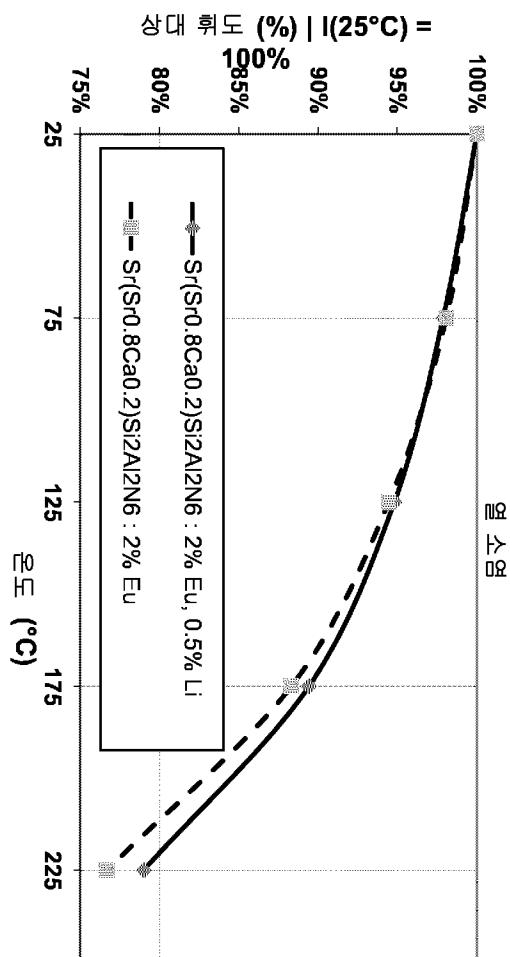
도면61d



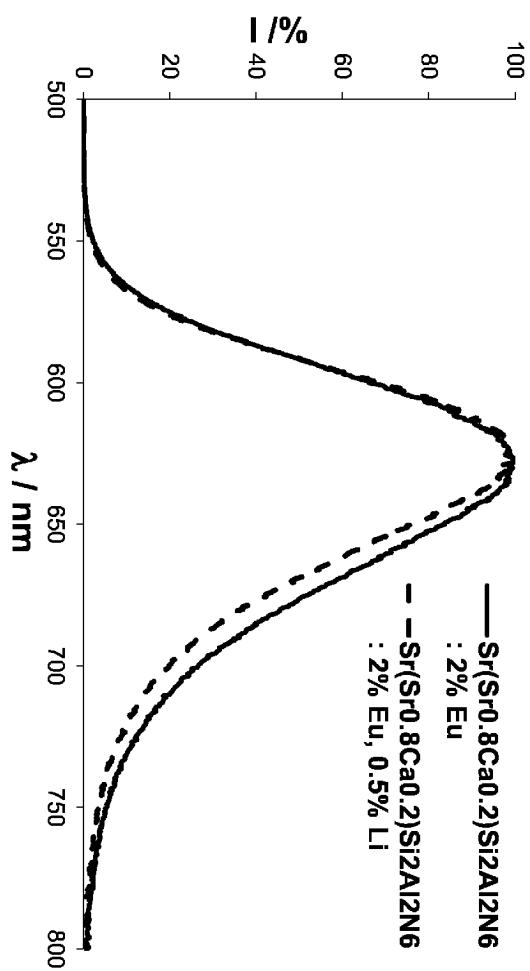
도면62a



도면62b



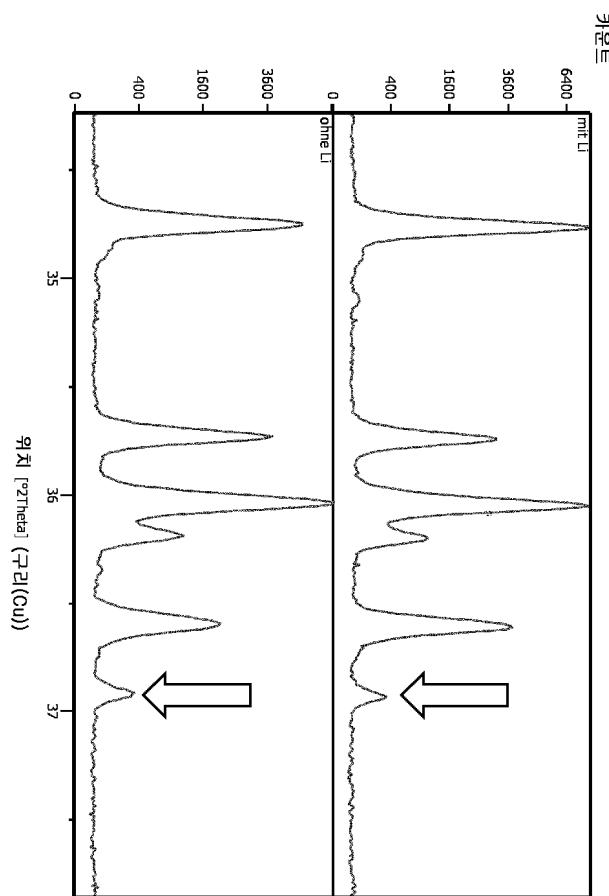
도면62c



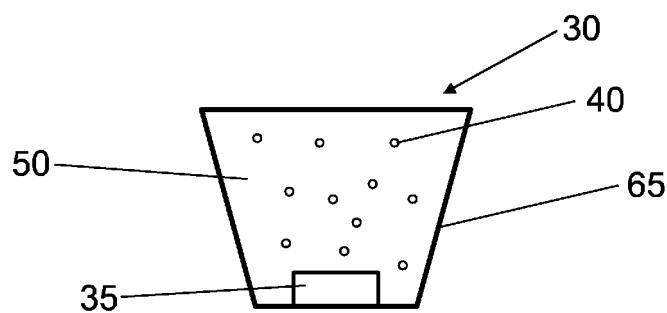
도면62d

조성	rel. Q.E.	CIE-x:	CIE-y:	vs	Centroid WL [nm]	λ_{dom} [nm]	FWHM
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{-Eu (2%)}, \text{Li (0.5%)}$	107%	0,645	0,353	0,304	637,1	604,6	77,4
$\text{Sr}(\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Si}_2\text{Al}_2\text{N}_6\text{-Eu (2%)}$	100%	0,644	0,355	0,284	641,0	604,1	84,5

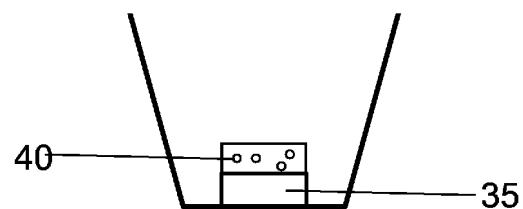
도면62e



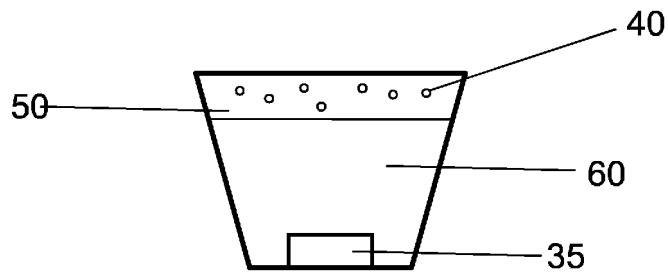
도면63



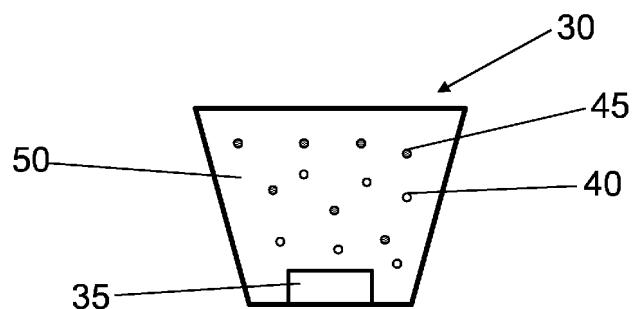
도면64



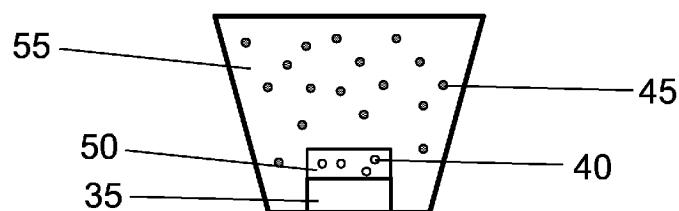
도면65



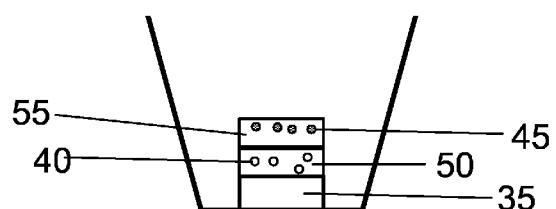
도면66



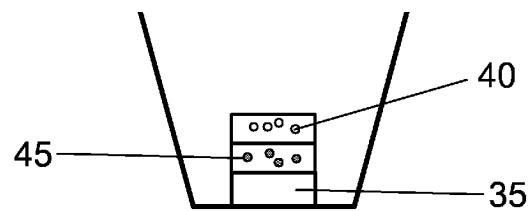
도면67



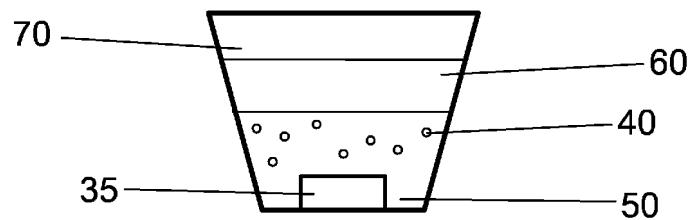
도면68a



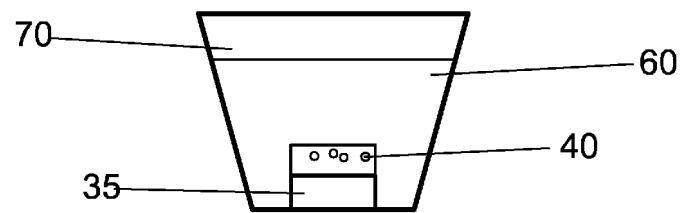
도면68b



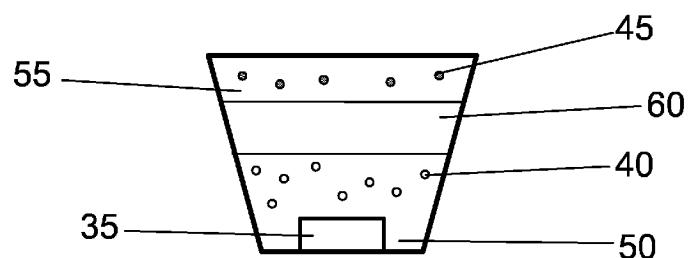
도면69



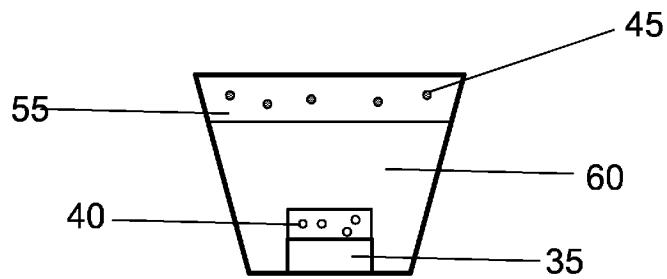
도면70



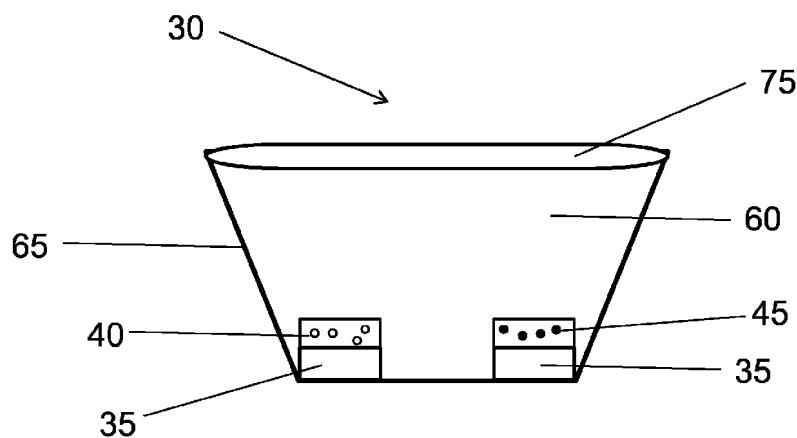
도면71



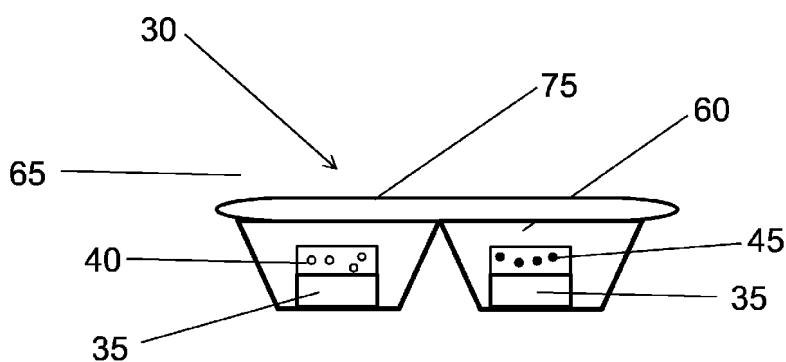
도면72



도면73a



도면73b



도면74a

번호	C _{31-x} Sr _x AlSiN ₃ -Eu _y										m/g			색도 측정	
	Y	X	Ca ₃ N ₂	Sr ₃ N ₂	AlF ₃	SrF ₂	BaF ₂	Li ₂ B ₄ O ₇	LiBF ₄	Si ₃ N ₄	AlN	Eu ₂ O ₃	CIE X	CIE Y	
1	0.6%	0.8	2.746	21.552	0.875	0.436	0	0	12.993	11.104	0.293	0.632	0.365		
2	0.6%	0.8	2.730	21.428	0.290	1.301	0	0	12.918	11.040	0.292	0.632	0.365		
3	0.6%	0.8	2.729	21.416	0.232	1.387	0	0	12.911	11.034	0.292	0.634	0.364		
4	0.6%	0.8	2.748	21.564	0.934	0.349	0	0	13.000	11.111	0.294	0.632	0.365		
5	0.6%	0.8	2.738	21.492	1.163	0	0	0	12.957	11.357	0.293	0.631	0.366		
6	0.6%	0.8	2.646	20.769	1.124	1.682	0	0	12.521	10.975	0.283	0.631	0.366		
7	0.5%	0.8	2.574	20.202	1.641	2.454	0	0	0	12.179	10.676	0.275	0.633	0.364	
8	0.5%	0.8	2.506	19.665	2.129	3.185	0	0	0	11.855	10.392	0.268	0.632	0.364	
9	0.6%	0.8	2.731	21.434	0	0	0	0	1.295	12.922	11.326	0.292	0.635	0.363	
10	0.6%	0.8	2.735	21.463	0.581	0	0	0	0.648	12.939	11.342	0.292	0.633	0.364	
11	0.5%	0.8	2.719	21.340	0.000	0.864	0	0	0.645	12.865	11.277	0.290	0.634	0.364	
12	0.5%	0.8	2.725	21.389	0.387	0.578	0	0	0.432	12.895	11.303	0.291	0.633	0.364	
13	0.5%	0.8	2.671	20.961	0	0	2.369	0	0	12.637	11.977	0.285	0.633	0.364	
14	0.5%	0.8	2.704	21.223	0.574	0	1.199	0	0	12.795	11.215	0.289	0.631	0.366	
15	0.5%	0.8	2.689	21.103	0.000	0.857	1.193	0	0	12.722	11.152	0.287	0.630	0.367	
16	0.6%	0.8	2.701	21.195	0.000	0	1.198	0	0.640	12.778	11.200	0.289	0.636	0.361	
17	0.5%	0.6	5.741	16.896	0.305	1.368	0	0	0	13.591	11.905	0.204	0.636	0.360	
18	0.4%	0.6	5.738	16.886	0.244	1.458	0	0	0	13.573	11.897	0.204	0.635	0.361	
19	0.4%	0.6	5.776	16.999	0.920	0.459	0	0	0	13.564	11.977	0.206	0.637	0.359	
20	0.4%	0.6	5.779	17.009	0.982	0.367	0	0	0	13.672	11.984	0.206	0.638	0.358	
21	0.4%	0.6	5.793	17.048	0.000	0	0	0	1.239	13.703	12.011	0.206	0.636	0.359	
22	0.4%	0.6	5.793	17.049	0.615	0	0	0	0.620	13.704	12.012	0.206	0.640	0.356	
23	0.4%	0.6	5.758	16.946	0	0.915	0	0	0.616	13.621	11.940	0.205	0.639	0.357	
24	0.4%	0.6	5.785	17.025	0	0	0	0.619	0.686	13.665	11.995	0.206	0.642	0.354	

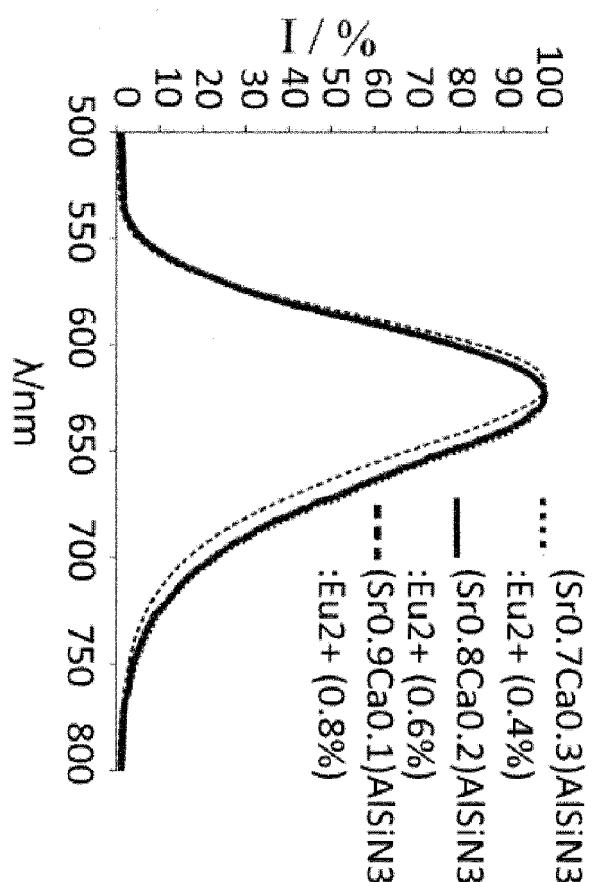
도면74b

25	0.4%	0.6	5,747	16,913	0	1,205	0	0,418	0	13,595	11,917	0,205	0,639	0,358
26	0.4%	0.6	5,737	16,885	0	1,458	0	0,245	0	13,573	11,897	0,204	0,639	0,358
27	0.4%	0.6	5,782	17,017	0	0	0	0,421	0,905	13,679	11,990	0,206	0,640	0,356
28	0.4%	0.6	5,780	17,011	0	0	0	0,247	1,096	13,674	11,986	0,206	0,640	0,356
29	0.4%	0.6	5,793	17,050	0,809	0	0	0,421	0	13,707	12,013	0,206	0,639	0,357
30	0.4%	0.6	5,793	17,049	0,984	0	0	0,248	0	13,707	12,013	0,206	0,639	0,358
31	0.4%	0.6	5,770	16,980	0,408	0,611	0	0,411	0	13,651	11,984	0,205	0,639	0,358
32	0.4%	0.6	5,725	17,196	0,486	0,728	0	0,245	0	13,545	11,871	0,204	0,639	0,358
33	0.4%	0.6	5,704	17,134	0,906	0,606	0	0,122	0	13,496	11,828	0,203	0,636	0,360
34	0.4%	0.6	5,753	17,280	0,000	1,100	0	0,123	0	13,611	11,939	0,205	0,637	0,360
35	0.4%	0.6	5,793	17,049	1,107	0,000	0	0,124	0	13,707	12,013	0,206	0,638	0,358
36	0.4%	0.6	5,722	17,186	0,818	0,548	0	0,122	0	13,537	11,864	0,204	0,638	0,359
37	0.8%	0.8	2,791	21,907	0,119	0	0	0	0	13,209	11,577	0,398	0,634	0,364
38	1,0%	0.8	2,786	21,863	0,118	0	0	0	0	13,183	11,554	0,496	0,638	0,360
39	1,2%	0.8	2,780	21,820	0,118	0	0	0	0	13,157	11,531	0,594	0,641	0,357
40	1,2%	0.9	1,354	23,908	0,115	0	0	0	0	12,814	11,230	0,579	0,633	0,366
41	1,2%	0,875	1,704	23,397	0,116	0	0	0	0	12,898	11,304	0,582	0,636	0,362
42	1,2%	0,85	2,058	22,878	0,117	0	0	0	0	12,983	11,378	0,586	0,640	0,358
43	1,2%	0,825	2,417	22,353	0,117	0	0	0	0	13,069	11,454	0,590	0,642	0,356
44	1,2%	0,925	1,009	24,413	0,114	0	0	0	0	12,731	11,158	0,575	0,628	0,370
45	1,2%	0,95	0,668	24,912	0,114	0	0	0	0	12,649	11,086	0,571	0,626	0,372
46	1,5%	0.8	2,772	21,756	0,118	0	0	0	0	13,118	11,497	0,740	0,645	0,353
47	2,0%	0.8	2,759	21,649	0,117	0	0	0	0	13,053	11,440	0,982	0,654	0,345
48	0,5%	0.7	8,632	39,518	0,244	0	0	0	0	27,227	23,866	0,512	0,635	0,364
49	0,6%	0.8	5,594	43,903	0,238	0	0	0	0	26,468	23,200	0,598	0,638	0,361
50	0,5%	0.7	8,632	39,518	0,244	0	0	0	0	27,227	23,866	0,512	0,632	0,366

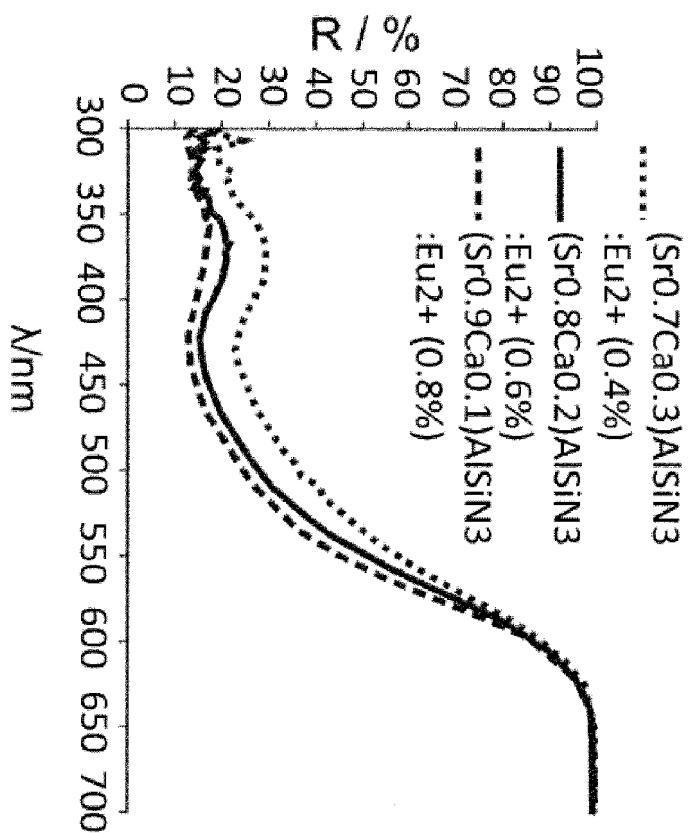
도면74c

51	0.6%	0,8	5,594	43,903	0,238	0	0	0	26,486	23,200	0,598	0,628	0,371
52	0.5%	0,8	5,600	43,947	0,238	0	0	0	26,494	23,223	0,499	0,624	0,375
53	0.6%	0,9	2,724	48,097	0,231	0	0	0	25,774	22,592	0,582	0,622	0,377
54	0.7%	0,9	2,721	48,050	0,231	0	0	0	25,749	22,570	0,678	0,624	0,375
55	0.8%	0,9	2,719	48,004	0,231	0	0	0	25,724	22,548	0,774	0,626	0,372
56	1.0%	0,9	2,713	47,911	0,231	0	0	0	25,674	22,505	0,986	0,635	0,364
57	1.2%	0,9	2,708	47,818	0,230	0	0	0	25,625	22,461	1,157	0,637	0,362
58	0.6%	0,85	4,140	46,028	0,235	0	0	0	26,116	22,892	0,590	0,624	0,374
59	0.9%	0,9	2,716	47,957	0,231	0	0	0	25,699	22,527	0,870	0,629	0,370
60	1.2%	0,95	1,337	49,826	0,227	0	0	0	25,295	22,173	1,142	0,631	0,368

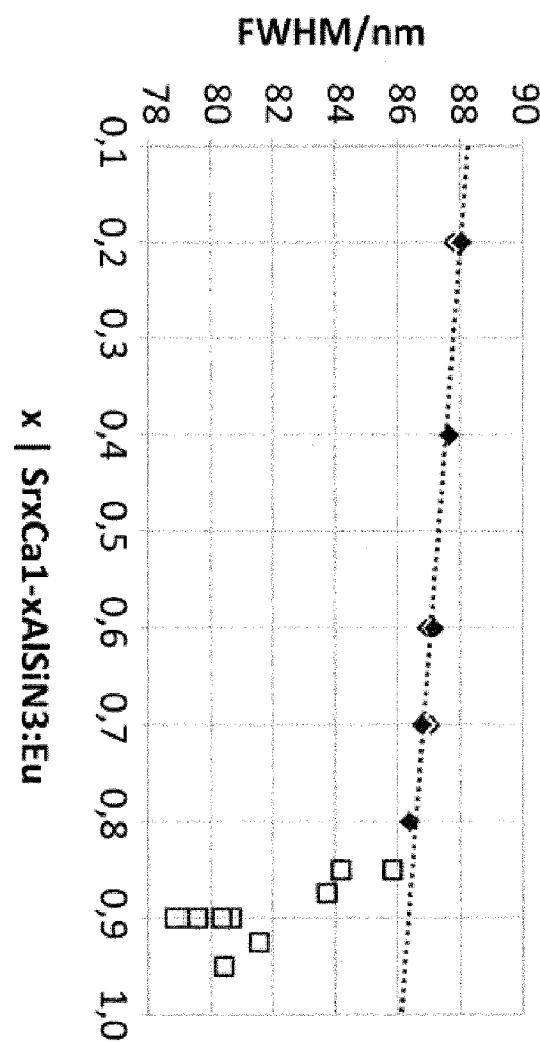
도면75



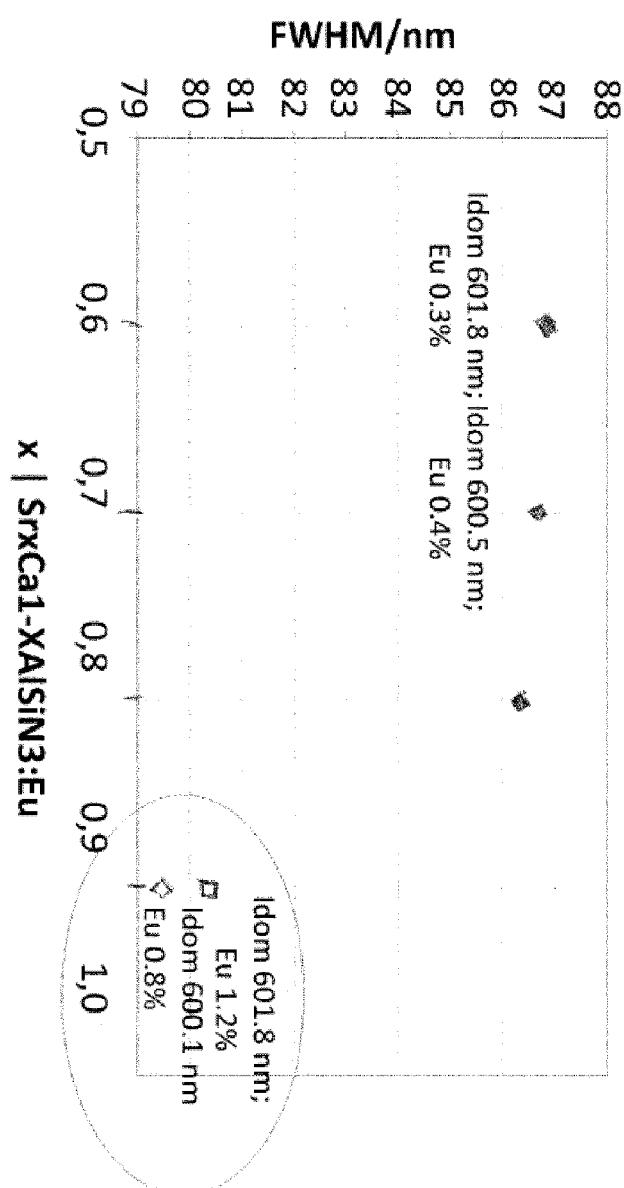
도면76



도면77



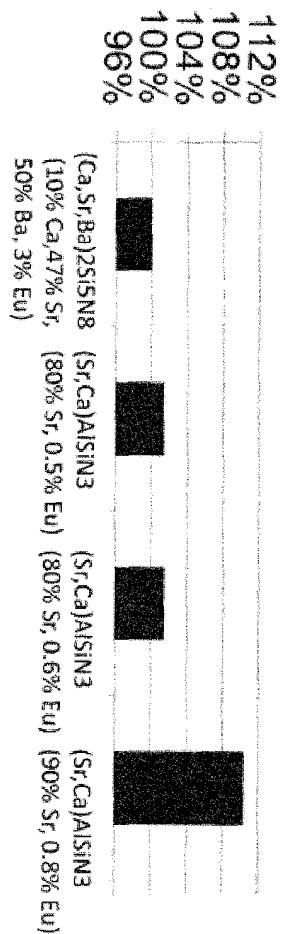
도면78



દોષ 79

	x	y	Idom/nm	FWHM/nm	QI	QE	LER	B
(Sr0.7Ca0.3)AlSiN3:Eu (0.4%)	0,628	0,37	600,5	86,7	100%	100%	100%	100%
(Sr0.8Ca0.2)AlSiN3:Eu (0.6%)	0,628	0,371	600,3	86,5	99%	110%	101%	111%
(Sr0.9Ca0.1)AlSiN3:Eu (0.8%)	0,626	0,372	600,1	79,5	99%	113%	110%	125%

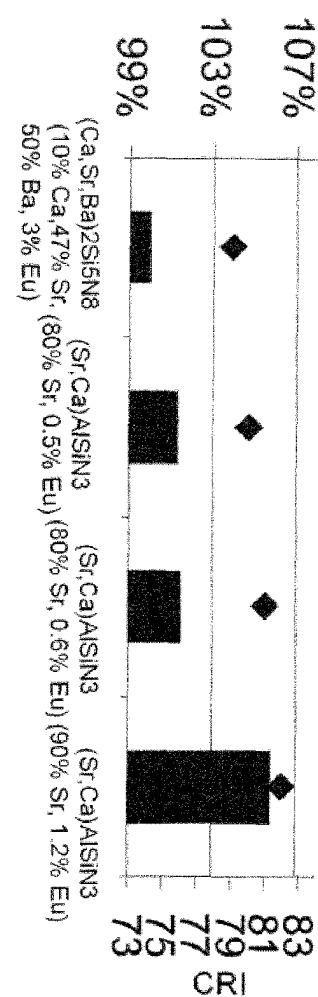
도면80



도면81

G	R	Idom/nm	C	V	CIE x	Cie y	CCT/K	CRI	E
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba)2Sr5N8 (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601,5	15,50%	4,45:1	0,461	0,408	2669	79	100,00%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0,5% Eu)	599,4	18,00%	2,5:1	0,459	0,416	2754	80	101,40%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0,6% Eu)	600,3	16,80%	2,6:1	0,461	0,408	2655	81	101,50%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (90% Sr, 0,8% Eu)	600,1	16,70%	3,7:1	0,462	0,411	2681	79	110,40%

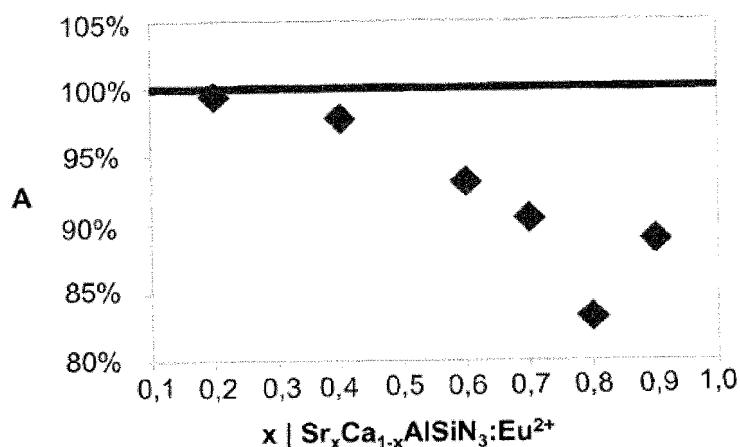
도면82



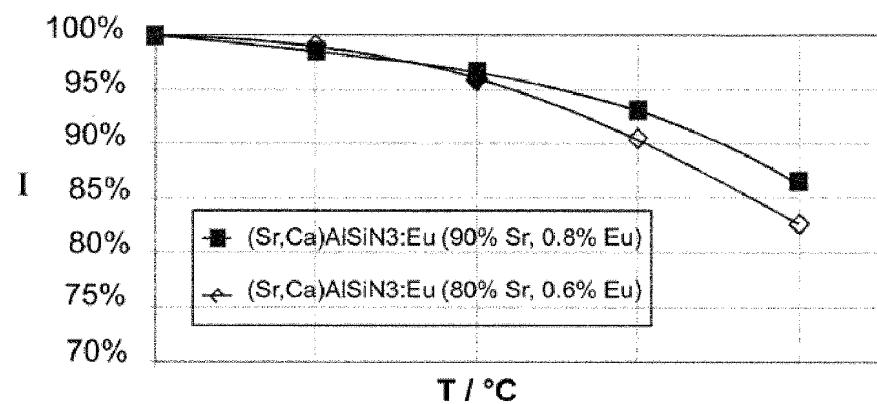
도면83

G	R	Idom/nm	c	v	CIE x	CIE y	CCT/K	CRI	E
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Ca,Sr,Ba)2Si5N8 (10% Ca, 47% Sr, 50% Ba, 3% Eu)	601,5	15.50%	4,45:1	0.461	0.408	2669	79	100,00%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.5% Eu)	599,4	18,00%	2,5:1	0.459	0.416	2754	80	101,40%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (80% Sr, 0.6% Eu)	600,3	16,80%	2,6:1	0.461	0.408	2655	81	101,50%
(Lu,Ce)3(Al,Ga)5012 (25% Ga, 2.5% Ce)	(Sr,Ca)AlSiN3 (90% Sr, 1.2% Eu)	602,4	16,50%	5,5:1	0,462	0,408	2649	82	105,80%

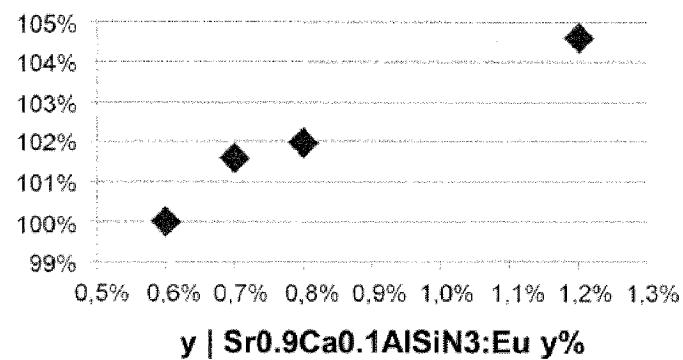
도면84



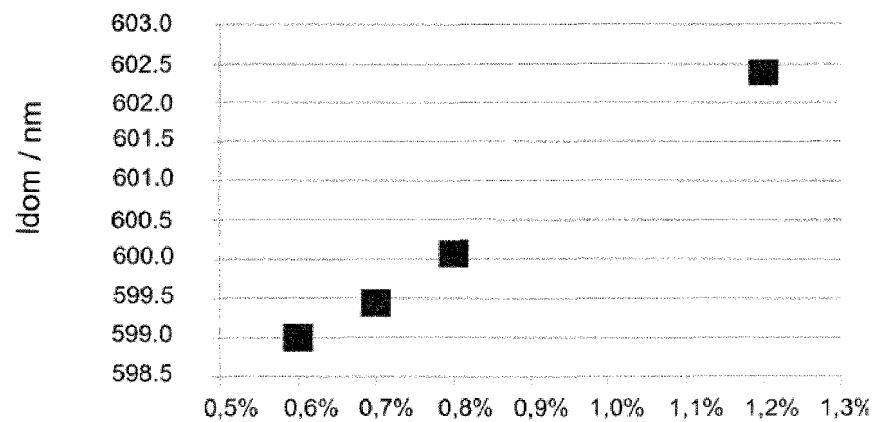
도면85



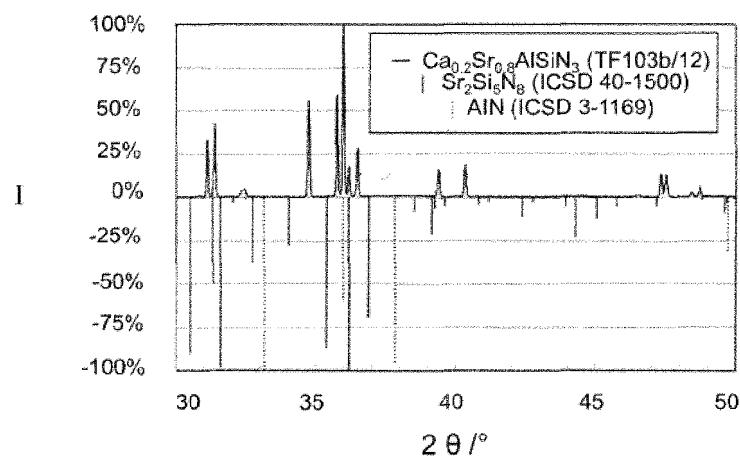
도면86



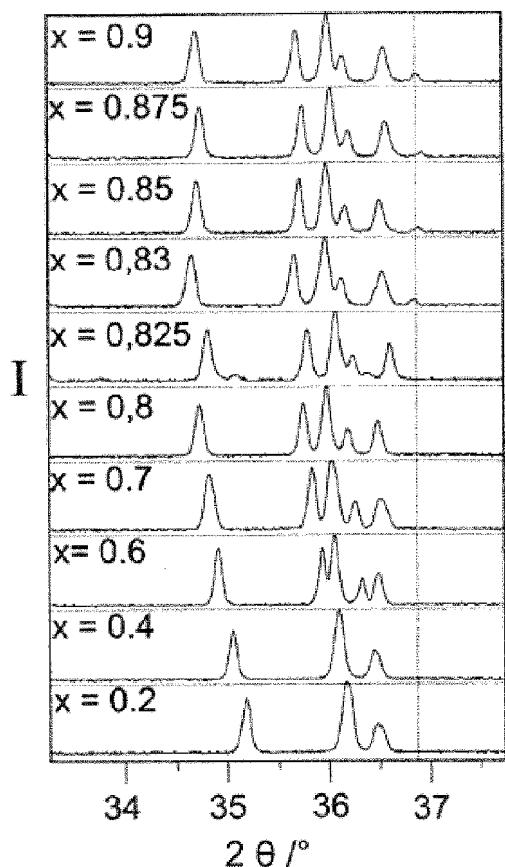
도면87



도면88



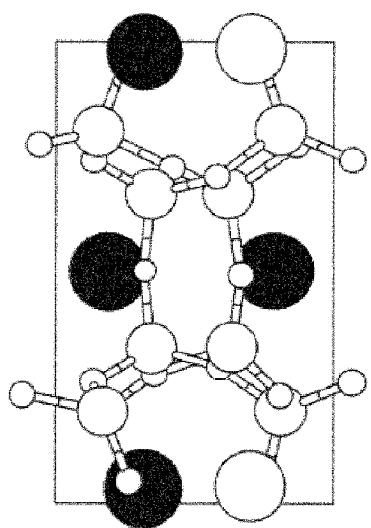
도면89



도면90

공간군	$Cmc2_1$	셀 위치	$P1$ (Ca 하나의 위치에서만, 미세화도지 않음)	$P1$ 최종 미세화
격자 파라미터				
a	9.821 Å	9.825 Å	9.821 Å	9.821 Å
b	5.749 Å	5.752 Å	5.749 Å	5.749 Å
c	5.163 Å	5.165 Å	5.163 Å	5.163 Å
V			291.5 Å ³	291.5 Å ³
품질 파라미터				
R_p	7.2%		7.1%	6.2%
R_{wp}	11.1%		11.0%	9.6%
R_{bragg}	5.6%		5.6%	3.7%

도면91



도면92

