



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0111562  
(43) 공개일자 2013년10월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/77* (2006.01) *C09K 11/78* (2006.01)  
*C09K 11/80* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7011771
- (22) 출원일자(국제) 2011년09월16일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년05월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/004652
- (87) 국제공개번호 WO 2012/045393  
국제공개일자 2012년04월12일
- (30) 우선권주장  
10 2010 047 474.6 2010년10월06일 독일(DE)
- (71) 출원인  
메르크 파텐트 게엠베하  
독일 64293 다클스타트 프랑크푸르터 스트라세  
250
- (72) 발명자  
빈클리 홀거  
독일 64291 다클스타트 릴리-프링스하임-백 17  
위슈텔 토마스  
독일 58455 비텐 아우프 템 캄프 7  
블라이체 안드레  
독일 48565 슈타인푸르트 포겔장 41아
- (74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 Mn-활성 형광체

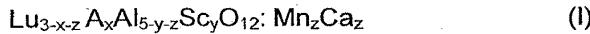
### (57) 요 약

본 발명은 일반식 (I)  $\text{Lu}_{3-x-z}\text{A}_x\text{Al}_{5-y-z}\text{Sc}_y\text{O}_{12}$ :  $\text{Mn}_z\text{Ca}_z$  (여기서 A 는 Y, Gd 또는 Tb 를 나타내고, x 는 0 내지 2.90 범위의 값을 나타내고, y 는 0 내지 0.50 범위의 값을 나타내고, z 는 0.005 내지 0.05 범위의 값을 나타낸다) 의 화합물들, 및 이 형광체들의 제조 공정, 그리고 변환 형광체들로서 및/또는 발광체들에서의 그들의 사용에 관한 것이다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 식 I 의 화합물로서,



여기서

A 는 Y, Gd 또는 Tb 를 나타내고,

x 는 0 내지 2.90 범위의 값을 나타내고,

y 는 0 내지 0.50 범위의 값을 나타내고,

z 는 0.005 내지 0.05 범위의 값을 나타내는, 화합물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

x 는 0 내지 2.0 범위의 값을 나타내고, 바람직하게는 0.10 내지 0.90 범위의 값을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 3

제 1 항 내지 제 2 항에 있어서,

y 는 0.10 내지 0.45 범위의 값을 나타내고, 바람직하게는 0.20 내지 0.40 범위의 값을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 제조 방법으로서,

a) 루테튬-, 스칸듐-, 칼슘-, 알루미늄-, 망간-, 이트륨-, 테르븀- 및/또는 가돌리늄-함유 재료들의 혼합 공정 단계,

b) 적어도 하나의 추가적인 무기 물질 및/또는 유기 물질의 첨가 공정 단계, 및

c) 상기 혼합물의 열처리 공정 단계를 포함하는, 화합물의 제조 방법.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 무기 물질 또는 유기 물질 (공정 단계 b) 은, 암모늄 할로겐화물들, 알칼리 토류 금속 불화물들 (이를 텐데 칼슘 불화물, 스트론튬 불화물 또는 바륨 불화물), 알칼리 토류 또는 알칼리 금속 보레이트류, 봉산, 알칼리 토류 또는 알칼리 금속 카보네이트류 또는 암모늄 탄산수소염, 시트르산, 알코올레이트류, 그리고 옥살레이트류 및/또는 실리케이트류 (예를 들면 TEOS) 의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물의 제조 방법.

### 청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 혼합물의 열처리는 복수의 단계들로 실시되며, 바람직하게는 2개의 단계들로 실시되는 것을 특징으로 하는 화합물의 제조 방법.

### 청구항 7

반도체; 및

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 식 I 의 적어도 하나의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는

광원.

### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 반도체는 발광 인듐 알루미늄 갈륨 질화물이고, 특히 식  $In_iGa_jAl_kN$  (여기서  $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ , 그리고  $i+j+k=1$ ) 의 발광 인듐 알루미늄 갈륨 질화물인 것을 특징으로 하는 광원.

### 청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 기재된 적어도 하나의 광원을 포함하는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 반도체와 형광체 (phosphor) 사이의 광학 커플링이 광전도 장치 (light-conducting arrangement)에 의해 실현되는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

### 청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 적어도 하나의 조명 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 디스플레이 디바이스, 특히 액정 디스플레이 디바이스 (LC 디스플레이).

### 청구항 12

발광 다이오드로부터 청색 또는 근자외선 방출의 부분적 또는 완전한 변환을 위한 변환 형광체로서의 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 적어도 하나의 화합물의 사용.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은  $Mn^{4+}$ -활성 형광체들, 이 화합물들의 제조 공정, 그리고 변환 형광체 (phosphor) 들로서 또는 램프에서의 그것의 사용에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 형광 (fluorescent) 광원들에서, 방출 디스플레이 스크린들에서 그리고 불가시 방사 또는 고에너지 파티클들을 가시광으로 변환하기 위한 신틸레이터 (scintillator) 결정들로서 발광 재료들이 사용된다. 이 분야에 광범위하게 사용된다고 발견된 재료들의 부류는,  $Ce^{3+}$ -도핑 가넷들, 특히  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  (YAG) 및  $(Gd_{1-x}Y_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:Ce$  (YAGaG:Ce) 이고, 여기서 스펙트럼의 최적화를 위해  $Lu^{3+}$  또는  $Tb^{3+}$  와 같은 추가적인 도핑들이 사용되고 있다.

[0003] 1996년에 처음으로, 즉, 수 칸델라 (candela) 의 광속 및 높은 에너지 효율을 갖는 청색 InGaN LED들의 공업용 구현 직후에, YAG:Ce 또는 YAGaG:Ce 를 사용한 청색 광의 부분적 변환에 의해 백색 LED들이 실현되었는데, 이는 이 형광체들의 황색-주황색 방출 컬러가 LED들의 청색 방출 컬러에 대한 보색이므로 백색 광이 추가적으로 획득될 수 있기 때문이다.

[0004] 지금까지, 모든 시판되는 백색 LED들은, YAG:Ce 또는 YAGaG:Ce 의 층으로 커버되는 청색-방출 InGaN 칩을 포함하고 있다. 한편, 이러한 접근법의 본질적인 문제점은 시야각에 대한 방출 컬러의 의존성이며, 이는 칩의 비균질 코팅의 결과이다. 다른 한편, 이색성 스펙트럼 (청색 + 황색-주황색)에 기초한 광원의 경우에 컬러 재현은 컬러 온도에 의존하며, 낮은 컬러 온도 ( $T_c < 5000$  K) 는 충분히 높은 컬러 재현 (CRI > 80) 으로 실현될 수 없다.

[0005] 그래서, 생성물 스펙트럼을 확장하기 위해 그리고 백색 LED들의 컬러 재현을 향상시키기 위해, 현재의 주요 목표는 삼색성 LED들의 실현이다. 이를 위해서, 높은 양자 수율 및 높은 루멘 당량 (lumen equivalent) 을 가

지며, 청색 스펙트럼 영역에서 높은 흡수를 갖는 녹색- 또는 황색- 및 적색-방출 형광체들이 제공되어야 한다.

[0006] 예를 들면,  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  및  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$  또는 이 발광단 (luminophore)들의 혼합물들과 같은 일련의 적합한 적색-방출 형광체들은, 다수의 특히 출원들에서 이 목적을 위해 이미 제안되어 있다.

[0007] 지금까지 채용된 적색-방출 형광체들의 문제점은 그들의 비교적 낮은 안정성이며, 이것은 황화물 또는 질화물 호스트 격자들의 가수분해 그리고 부분적으로  $\text{Eu}^{2+}$  활성제의 레독스 불안정성 (redox lability)에 부분적으로 기인한다. 또한, 그 루멘 당량  $200 \sim 270 \text{ lm/W}$ 는, 넓은 방출 대역 때문에,  $280 \sim 360 \text{ lm/W}$ 의  $\text{Eu}^{3+}$  형광체들에 관해 알려진 것만큼 높지는 않다. 따라서, 높은 루멘 당량을 갖는 LED들용의 효율적이고 적합한 적색-방출 형광체들에 대한 연구가 줄어들지 않고 계속되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

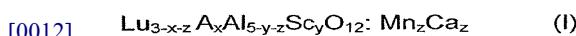
[0008] 본 발명의 목적은, 적색 발광을 가지며 온백색 광의 발생을 위한 고출력 pcLED들에서의 사용에 특히 적합한 루테튬-함유 가넷 형광체들을 개발하는 것이었다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 놀랍게도,  $\text{Mn}^{4+}$ -활성 루테튬-함유 가넷 형광체들이 상기 언급된 목적을 달성하는 것을 이제 발견하였다.

[0010] 여기서 3가의 알루미늄의 격자 사이트에서의 4가의 망간의 혼입은  $\text{Lu}^{3+}$  사이트에서의,  $\text{Ca}^{2+}$  또는  $\text{Sr}^{2+}$ 와 같은 2가의 이온의 혼입에 의해 보상되어야 한다.

[0011] 따라서, 본 발명의 제 1 실시형태는 식 I의 화합물이며,



[0012] 여기서

[0013] A는 Y, Gd 또는 Tb를 나타내고,

[0014] x는 0 내지 2.90 범위의 값을 나타내고,

[0015] y는 0 내지 0.50 범위의 값을 나타내고,

[0016] z는 0.005 내지 0.05 범위의 값을 나타낸다.

[0017] x는 바람직하게는 0 내지 2.0 범위의 값을 나타내고, 특히 바람직하게는 0.10 내지 0.90 범위의 값을 나타낸다.

[0018] y는 바람직하게는 0.10 내지 0.45 범위의 값을 나타내고, 특히 바람직하게는 0.20 내지 0.40 범위의 값을 나타낸다.

[0019] 본 발명에 따른 식 I의 화합물들은 또한 이하 간단히 형광체들이라고 지칭된다.

[0020] 본 발명에 따른 형광체들은 소량으로 채용될 때에도 양호한 LED 품질을 야기한다. LED 품질은, 예를 들면, CIE x 및 CIE y 좌표들에서의 색점 (colour point) 또는 연색 지수 (colour rendering index)와 같은 종래의 파라미터들에 의해 기술된다.

[0021] 연색 지수 또는 CRI는 당업자에게 친숙한 무차원 조명량이며, 이것은 인공 광원의 컬러 재현 충실도를 태양광 또는 필라멘트 광원의 컬러 재현 충실도와 비교한다 (태양광 또는 필라멘트 광원의 컬러 재현 충실도는 100의 CRI를 가진다).

[0022] CIE x 및 CIE y는 당업자에게 친숙한 표준 CIE 컬러 차트 (여기서 표준 관측자 1931)에서의 좌표들을 나타내며, 이것에 의해 광원의 컬러가 기술된다.

[0023] 상기 언급된 모든 양들은 당업자에게 친숙한 방법들에 의해 광원의 방출 스펙트럼으로부터 계산된다.

[0024] 이 출원의 문맥에서, 용어 적색 광은, 600 내지 680 nm의 파장에서 세기 최대가 존재하는 광에 적용된다.

- [0026] 본 발명은 또한,
- [0027] a) 루테튬-, 스칸듐-, 칼슘-, 알루미늄-, 망간-, 이트륨-, 테르븀- 및/또는 가돌리늄-함유 재료들의 혼합 단계,
- [0028] b) 적어도 하나의 추가적인 무기 물질 및/또는 유기 물질의 첨가 단계, 및
- [0029] c) 상기 혼합물의 열처리 단계
- [0030]를 포함하는 식 I 의 화합물의 제조 공정에 관한 것이다.
- [0031] 상기 언급된 열처리의 경우에, 반응은 일반적으로 800 °C 초과의 온도에서 실시된다. 열처리는 다단계 공정으로 실시되는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 2-단계 공정으로 실시되며, 즉, 먼저 900 °C 초과의 온도 공기 하에서 소성 (calcination) 이 실시되고, 후속하여 바람직하게는 1500 °C 초과, 특히 바람직하게는 T = 1600 내지 1800 °C 에서 소성이 실시된다. 대안적으로, 소성은 또한 환원 조건 하에서 (예를 들면, 일산화탄소, 포밍 가스 (forming gas), 또는 수소 또는 산소-결핍 분위기를 이용하여) 실시될 수 있다.
- [0032] (단계 b 에서) 채용된 무기 또는 유기 물질은, 암모늄 할로겐화물들, 알칼리 토류 금속 불화물들 (이를 테면 칼슘 불화물, 스트론튬 불화물 또는 바륨 불화물), 알칼리 토류 또는 알칼리 금속 보레이트류, 봉산, 알칼리 토류 또는 알칼리 금속 카보네이트류 또는 암모늄 탄산수소염, 시트르산, 알코올레이트류, 그리고 옥살레이트류 및/또는 실리케이트류 (예를 들면 TEOS) 의 그룹으로부터의 물질이다. 시트르산 및 옥살레이트를 첨가하는 것이 바람직하다. 옥살레이트는 선택적으로 이미 단계 a) 에서 첨가되어 있을 수도 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 형광체들은, (대응하는 알칼리 토류 금속들, 반금속들, 금속들 또는 희토류들의 산화물들, 니트레이트류, 카보네이트류 또는 할로겐화물들로부터 시작하는) 종래의 고체-상태 확산법에 의해 제조되거나 또는 줄-겔법, 공침전법 및/또는 전조법을 이용하여 무기 및/또는 유기 금속 및/또는 희토류 염들로부터의 습식-화학법들에 의해 제조될 수 있다. 본 발명에 따르면 습식-화학법이 바람직하며, 특히 바람직하게는 시트르산의 첨가를 이용한 습식-화학법들이다.
- [0034] 형광체들의 수계 전구체들을 통한 습식-화학 공정들에 있어서, 하기 방법들이 공지되어 있다:
- NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 용액을 이용한 공침전 (예를 들면, Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. **präp.** anorg. Chem. 2002 [Blasius's Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem. 2002] 참조)
- [0036] ● 시트르산 및 에틸렌 글리콜의 용액을 이용한 Pecchini 공정 (예를 들면, Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281-331 참조)
- [0037] ● 우레아를 이용한 연소 공정
- [0038] ● 수계 또는 유기 염 용액들 (시작 재료들)의 분무 건조
- [0039] ● 수계 또는 유기 염 용액들 (시작 재료들)의 분무 열분해
- [0040] ● 니트레이트 용액들의 증발 및 잔류물의 열적 변환
- [0041] ● 시트르산 또는 옥살레이트를 포함하는 용액을 이용한 침전
- [0042] 상기 언급된 공침전에서는, 예를 들면, 나중에 1-단계 또는 다단계 열처리에 의해 형광체로 변환되게 되는, 형광체 전구체의 형성을 야기하는, 대응하는 형광체 시작 재료들의 염화물 용액들에 TEOS/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 용액을 첨가한다.
- [0043] Pecchini 공정에서는, 예를 들면, 대응하는 형광체 시작 재료들의 니트레이트 용액들에 실온에서 시트르산 및 에틸렌 글리콜로 이루어진 침전 시약을 첨가하고, 그 혼합물을 후속하여 가열한다. 점도의 증가는 형광체 전구체의 형성을 야기한다.
- [0044] 공지된 연소 공정에서는, 대응하는 시작 재료들의, 예를 들면 니트레이트 용액들을 물에 용해하고, 그 후 그 용액을 환류하고, 우레아를 첨가하여, 형광체 전구체를 서서히 형성하는 것을 야기한다.
- [0045] 분무 열분해는, 다양한 방식으로 가열된 반응 공간 (반응기) 내로의 용액들, 혼탁물들 또는 분산물들의 분무 그리고 고체 파티클들의 형성 및 퇴적에 의해 특징지워지는, 에어로솔 공정들 중 하나이다. 200 °C 미만의 뜨거운 가스 온도에서의 분무 건조와는 대조적으로, 분무 열분해는, 고온 공정으로서, 용매의 증발뿐만 아니라 사용된 시작 재료들 (예를 들면 염들)의 열적 분해 그리고 물질들 (예를 들면 산화물들 또는 혼합 산화물들)의

개질을 수반한다.

- [0046] 시트르산 또는 옥살레이트의 용액을 이용한 침전의 경우에, 대응하는 시작 재료들의, 예를 들면 산화물들 또는 카보네이트 용액들을 진한  $\text{HNO}_3$  에 용해하고, 혼합물을 증발하거나 또는 필터링하기 이전에, 상기 언급된 용액을 후속하여 첨가한다. 본 발명에 따르면 이 방법이 바람직하다.
- [0047] 상기 언급된 공정 변형예들의 처음 6개는 WO 2007/144060 (Merck) 에 상세하게 기재되어 있고, 그 개시내용의 전체 범위가 참조로서 본 출원의 문맥에 통합되어 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 주황색/적색-방출 형광체들을 또한 녹색-방출 형광체들과 혼합하여, LCD 백라이팅 및 일반적 조명에서의 응용에 (예를 들면 온백색 LED들에) 매우 적합한 혼합물들을 제작할 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명의 다른 실시형태는 식 I 의 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 녹색-방출 형광체를 포함하는 혼합물이고, 여기서 녹색-방출 형광체는 Ce-도핑 가넷들, 바람직하게는  $\text{LuAG:Ce}$ ,  $(\text{Sr,Ca})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Eu}$ ,  $(\text{Sr,Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ , 또는  $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce,Na}$ 로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명에 따르면, 식 I 의 화합물 (또는 형광체) 및 적어도 하나의 녹색-방출 형광체는 일반적으로 여기서 중량비 20:1 내지 1:1로 존재한다. 본 발명에 따르면 식 I 의 적어도 하나의 형광체 및 적어도 하나의 녹색-방출 형광체가 중량비 10:1 내지 3:1로 존재하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 6:1 내지 4:1로 존재한다.
- [0051] 본 발명에 따른 형광체들의 파티클 사이즈는 일반적으로 50 nm 내지 30  $\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0052] 또한 바람직한 실시형태에 있어서, 파티클 형태의 형광체들은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  및/또는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  또는 이들의 혼합 산화물들로 이루어진 연속 표면 코팅을 가진다. 이러한 표면 코팅은, 코팅 재료들의 굴절률들의 적합한 그레이딩을 통해, 굴절률이 환경에 매칭될 수 있다는 이점을 가진다. 이 경우에, 형광체의 표면에서의 광의 산란이 감소되고, 보다 큰 비율의 광이 형광체 내에 침투하고, 거기에 흡수되고 변환될 수 있다. 또한, 내부 전반사가 감소되기 때문에 굴절률-매칭된 표면 코팅은 더 많은 광이 형광체 외부에 커플링될 수 있도록 한다.
- [0053] 게다가, 연속층은 형광체가 캡슐화되어야 하는 경우에 유리하다. 이것은 형광체 또는 그 일부의 감도를 당면한 환경에서의 확산하는 물 또는 다른 재료들에 대응시키기 위해 필수적일 수도 있다. 밀폐된 쉘을 이용한 캡슐화에 대한 추가적인 이유는, 칩에 발생되는 열로부터 실제 형광체의 열적 분리이다. 이러한 열은 형광체의 형광 광 수율의 감소를 야기하고 또한 그 형광 광의 컬러에 영향을 줄 수도 있다. 최종적으로, 이러한 타입의 코팅은 형광체에서 일어나는 격자 진동들이 환경으로 전파하는 것을 방지함으로써 형광체의 효율이 증가될 수 있도록 한다.
- [0054] 또한, 형광체들은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  및/또는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  또는 이들의 혼합 산화물들로 이루어지거나 또는 형광체 조성으로 이루어진 다공성 표면 코팅을 가지는 것이 바람직하다. 이를 다공성 코팅은 단일 층의 굴절률을 더욱 감소시킬 가능성을 제공한다. 이러한 타입의 다공성 코팅들은 WO 03/027015 (그 개시내용의 전체 범위가 참조로서 본 출원의 문맥에 통합되어 있음)에 기재된 바와 같은, 3개의 종래의 방법들: 유리의 에칭 (예를 들면 소다 석회 유리들 (US 4019884 참조)), 다공성 층의 공급, 그리고 다공성 층과 에칭 동작의 조합에 의해 제조될 수 있다.
- [0055] 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 형광체 파티클들은, 환경에 대한 화학적 결합을 용이하게 하는, 바람직하게는 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어진 작용기들을 담지하는 표면을 구비한다. 이를 작용기들은, 예를 들면, 에스테르류 또는 다른 유도체들일 수 있고, 이들은 옥소기들을 통해 결합되고 그리고 에폭시드류 및/또는 실리콘류에 기초한 바인더들의 구성요소들에 대한 링크들을 형성할 수 있다. 이러한 타입의 표면들은 형광체들의 바인더 내로의 균질한 혼입이 용이해진다는 이점을 가진다. 또한, 이에 따라 형광체/바인더 시스템의 유동학적 (rheological) 성질과 또한 가용 시간은 어느 정도까지 조절될 수 있다. 그리하여 혼합물들의 프로세싱이 간략화된다.
- [0056] LED 칩에 공급되는 형광체 층은 바람직하게 벌크 캐스팅에 의해 공급되는 균질한 형광체 파티클들과 실리콘의 혼합물로 이루어지고 그리고 실리콘이 표면 장력을 가지기 때문에, 이 형광체 층은 현미경 레벨에서 균일하지 않거나 또는 층의 두께가 전반적으로 일정하지 않다. 이것은 일반적으로 또한, 형광체가 벌크-캐스팅 공정

에 의해 공급되지 않고, 대신에 소위 칩-레벨 변환 공정으로 공급되는 경우이며, 칩-레벨 변환 공정에서는, 고도로 농축된 형광체 박층이 정전기적 방법들을 통해 칩의 표면에 직접 공급된다.

- [0057] 상기 언급된 공정을 통해, 형광체 파티클들의 임의의 원하는 외형, 이를 테면 구형 파티클들, 플레이크들 및 구조화된 재료들과 세라믹들을 제작할 수 있다.
- [0058] 다른 바람직한 실시형태로서 플레이크-형태 형광체들의 제조는 대응하는 금속 및/또는 희토류 염들로부터 종래 공정들에 의해 실시된다. 제조 공정은 EP 763573 및 DE 102006054331에 상세하게 기재되어 있고, 그 개시 내용의 전체 범위가 참조로서 본 출원의 문맥에 통합되어 있다. 이들 플레이크-형태 형광체들은, 수계 분산물 또는 혼탁물에서의 침전 반응에 의해 형광체 층에 대해 조절가능한 두께, 원자적으로 평활한 표면 및 매우 큰 애스펙트비를 가지며, 예를 들면, 운모,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , 유리 또는  $\text{TiO}_2$  플레이크들을 포함하는, 천연 또는 합성적으로 제조된, 고도로 안정한 지지체 또는 기판을 코팅함으로써 제조될 수 있다. 운모,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 유리 또는  $\text{TiO}_2$  또는 이들의 혼합물을 이외에도, 플레이크들은 또한 형광체 재료 자체로 이루어질 수도 있고, 또는 다른 재료로부터 빌드업될 수도 있다. 플레이크 자체가 단지 형광체 코팅을 위한 지지체로서 기능하는 경우에, 후자는 LED의 일차 방사에 대해 투명하거나, 또는 일차 방사를 흡수하여 이 에너지를 형광체 층에 전달하는 재료로 이루어져야 한다. 플레이크-형태 형광체들은 수지(예를 들면 실리콘 또는 에폭시 수지)에 분산되고, 이 분산물은 LED 칩에 공급된다.
- [0059] 플레이크-형태 형광체들은 50 nm 내지 약 20  $\mu\text{m}$ 의 두께의 큰 공업적 스케일로 제조될 수 있고, 바람직하게는 150 nm 내지 5  $\mu\text{m}$ 이다. 여기서 직경은 50 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0060] 이것은 일반적으로 1 : 1 내지 400 : 1, 특히 3 : 1 내지 100 : 1의 애스펙트비(직경 대 파티클 두께의 비율)를 갖는다. 플레이크 치수들(길이  $\times$  폭)은 구성에 의존한다. 특히 플레이크들이 특별히 작은 치수들을 가지는 경우에, 플레이크들은 또한 변환 층 내의 산란의 중심들로서 적합하다.
- [0061] LED 칩에 대면하는 본 발명에 따른 플레이크-형태 형광체의 표면은, LED 칩에 의해 방출되는 일차 방사에 대해 반사방지 작용을 가지는 코팅을 구비할 수 있다. 이것은 일차 방사의 후방산란의 감소를 야기하여, 후자가 본 발명에 따른 형광체 바디에 보다 양호하게 커플링될 수 있게 한다.
- [0062] 이 목적을 위해서는, 예를 들면, 하기 두께  $d$ 를 가지고 있어야 하는 매칭된 굴절률의 코팅들이 적합하며:  $d = [\text{LED 칩의 일차 방사의 파장} / (4 * \text{형광체 세라믹의 굴절률})]$ , 예를 들면, Gerthsen, Physik [Physics], Springer Verlag, 18th Edition, 1995를 참조한다. 이 코팅은 또한 광자 결정들로 이루어질 수도 있고, 이 코팅은 또한 어떤 기능을 실현하기 위해 플레이크-형태 형광체의 표면의 구조화를 포함한다.
- [0063] 세라믹 바디들의 형태의 본 발명에 따른 형광체들의 제조는 DE 102006037730(Merck)에 기재된 공정과 유사하게 실시되며, 그 개시내용의 전체 범위가 참조로서 본 출원의 문맥에 통합되어 있다. 이 공정에 있어서, 형광체는 대응하는 시각 재료들과 도편트들을 혼합함으로써 습식-화학법들에 의해 제조되고, 후속하여 등방 가압(isostatic pressing)되고, 균질하고 얇은 비단공성 플레이크의 형태로 칩의 표면에 직접 공급된다. 그리하여 형광체의 여기(excitation) 및 방출의 위치-의존적 변화가 없으며, 이것은 제공된 LED가 일정한 컬러의 균질한 광원뿔을 방출하고 높은 광 출력력을 가지는 것을 의미한다. 세라믹 형광체 바디들은 예를 들면, 수백 nm 내지 약 500  $\mu\text{m}$ 의 두께의 플레이크들로서, 큰 공업적 스케일로 제조될 수 있다. 플레이크 치수들(길이  $\times$  폭)은 구성에 의존한다. 칩에 직접 공급의 경우에, 플레이크의 사이즈는, 적합한 칩 구성(예를 들면 플립-칩 구성)을 갖는 칩 표면의 약 10% 내지 30%의 특정 오버사이즈를 갖는 칩 치수들(약 100  $\mu\text{m} * 100 \mu\text{m}$  내지 수  $\text{mm}^2$ )에 따라 또는 그에 상응하여 선택되어야 한다. 형광체 플레이크가 완성된 LED 위에 설치되는 경우에, 출사하는 광원뿔 모두가 플레이크를 통과한다.
- [0064] 세라믹 형광체 바디의 측부 표면들은 경금속 또는 귀금속, 바람직하게는 알루미늄 또는 은으로 코팅될 수 있다. 금속 코팅은 형광체 바디로부터 광이 측면으로 출사하지 않는 효과를 가진다. 측면으로 출사하는 광은, LED 외부에 커플링되는 광속을 감소시킬 수 있다. 세라믹 형광체 바디의 금속 코팅은 로드(rod)를 또는 플레이크들을 제공하기 위해 등방 가압 이후의 공정 단계에서 실시되고, 여기서 로드를 또는 플레이크들은 선택적으로 금속 코팅 이전에 필요한 사이즈로 절단될 수 있다.
- [0065] 이것을 위해, 측부 표면들은, 예를 들면, 질산은 및 글루코오스를 포함하는 용액으로 적셔지고, 후속하여 상승온도에서 암모니아 분위기에 노출된다. 은 코팅은, 예를 들면, 공정에서 측부 표면 상에 형성된다.

- [0066] 대안적으로, 무전류 금속화 공정들이 또한 적합하며, 예를 들면, Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganic Chemie [Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter Verlag or Ullmann's **Enzyklopädie** der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology] 를 참조한다.
- [0067] 세라믹 형광체 바디는, 필요에 따라, 물유리 (water-glass) 용액을 사용하여 LED 칩의 베이스보드에 고정될 수 있다.
- [0068] 다른 실시형태에 있어서, 세라믹 형광체 바디는 LED 칩의 반대 측 상에 구조화된 (예를 들면 피라미드형) 표면을 가진다. 이것은 가능한 한 많은 광이 형광체 바디 외부에 커플링될 수 있게 한다. 형광체 바디 상의 구조화된 표면은 구조화된 압력판을 갖는 압축 주형 (compression mould) 을 사용하여 등방 가압을 실시하고 그리하여 그 표면에 구조를 엠보싱함으로써 제조된다. 구조화된 표면은 가능한 한 가장 얇은 형광체 바디를 또는 플레이크들을 제작하는 것이 목표인 경우에 바람직하다. 가압 조건들은 당업자에게 공지되어 있다 (J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials], Chapter 4, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998 참조). 사용되는 가압 온도들이 가압될 물질의 융점의 2/3 내지 5/6 인 것이 중요하다.
- [0069] 또한, 본 발명에 따른 형광체들은, 약 410 nm 내지 530 nm 에 이르는, 바람직하게는 430 nm 내지 약 500 nm 에 이르는 얇은 범위에 걸쳐 여기될 수 있다. 그리하여, 이들 형광체들은, LED들 또는 종래의 방전 램프들 (예를 들면 Hg 기반의 것) 과 같은, 보라색- 또는 청색-방출 광원들에 의한 여기에 적합할 뿐만 아니라, 451 nm 에서의 청색  $In^{3+}$  라인을 이용하는 것들과 같은 광원들에 대해서도 역시 적합하다.
- [0070] 본 발명은 또한 반도체 그리고 식 I 의 적어도 하나의 화합물 또는 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광원에 관한 것이다.
- [0071] 본 발명은 또 반도체 그리고 식 I 의 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 녹색-방출 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광원에 관한 것이다. 이 조명 유닛은 바람직하게 백색-방출하거나 또는 특정 색점 (컬러-온-디멘드 원리) 을 갖는 광을 방출한다.
- [0072] 컬러-온-디멘드 개념은 하나 이상의 형광체들을 사용한 pcLED (= phosphor-converted LED) 를 사용하는 특정 색점을 갖는 광의 제작을 의미하도록 취해진다. 이러한 개념은, 예를 들면 조명있는 회사 로고들, 상표들 등에 대한, 예를 들면 특정 기업 디자인들을 제작하기 위해 사용된다.
- [0073] 본 발명에 따른 광원의 바람직한 실시형태에 있어서, 반도체는 발광 인듐 알루미늄 갈륨 질화물이고, 특히 식  $In_iGa_jAl_kN$  (여기서  $0 \leq i, 0 \leq j, 0 \leq k$ , 그리고  $i+j+k=1$ ) 의 발광 인듐 알루미늄 갈륨 질화물이다.
- [0074] 본 발명에 따른 광원의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 광원은 ZnO, TCO (transparent conducting oxide), ZnSe 또는 SiC 에 기초한 발광 장치 또는 유기 발광층 (OLED) 에 기초한 장치이다.
- [0075] 본 발명에 따른 광원의 다른 바람직한 실시형태에 있어서, 광원은 전계발광 및/또는 광발광을 발현하는 소스이다. 게다가, 광원은 또한 플라즈마 또는 방전 소스일 수도 있다.
- [0076] 이러한 타입의 광원들의 가능한 형태들은 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 다양한 구조의 발광 LED 칩들일 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 형광체들은 수지 (예를 들면 예폭시 또는 실리콘 수지) 에 분산되어 있거나, 또는 적합한 사이즈 비율의 경우에, 용도에 따라 광원 상에 직접 배치되거나 또는 대안적으로 광원으로부터 멀리 배치될 수 있다 (광원으로부터 멀리 배치는 또한 "리모트 형광체 기술" 을 포함한다). 리모트 형광체 기술의 이점은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들면, 문헌 Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005) L649-L651 에 의해 드러나 있다.
- [0078] 본 발명은 또한, 상기 기재된 적어도 하나의 광원을 포함하는 것을 특징으로 하는, 조명 유닛, 특히 디스플레이 디바이스들의 백라이팅용의 조명 유닛, 그리고 이러한 타입의 적어도 하나의 조명 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 백라이팅을 갖는, 대응하는 디스플레이 디바이스들, 특히 액정 디스플레이 디바이스들 (LC 디스플레이들) 에 관한 것이다.
- [0079] 게다가, CRI (= colour rendering index) > 60, 바람직하게는 > 70, 보다 바람직하게는 > 85 를 갖는 것을 특징으로 하는, 조명 유닛, 특히 일반적 조명용 조명 유닛이 바람직하다. 그러나, CRI 값 > 85 는 본 발명에

따른 식 I 의 적색 형광체가 추가적으로 LED 에서 녹색 형광체들과 조합될 경우에만 달성될 수 있다.

[0080] 다른 실시형태에 있어서, 형광체와 반도체 사이의 조명 유닛의 광학 커플링이 광전도 장치 (light-conducting arrangement) 에 의해 실현되는 것이 바람직하다.

[0081] 이것은 반도체가 중심 위치에 설치되고, 예를 들면 광섬유들과 같은 광전도 디바이스들에 의해 형광체에 광학적으로 커플링되는 것이 가능하도록 한다. 이처럼, 광원에 커플링되는 광도파로, 및 광 스크린을 형성하도록 배치될 수 있는, 단지 하나의 형광체 또는 다양한 형광체들로 이루어지는 조명 위시들 (lighting wishes) 에 적응된 램프들을 실현하는 것이 가능하다. 이러한 방식으로, 추가적인 전기적 케이블링 없이 그 대신에 광도파로들을 부설하는 것만으로 임의의 원하는 위치에 광도파로들에 커플링되는 형광체들을 포함하는 램프들을 설치하고 그리고 전기 설비에 유리한 위치에 강력한 광원을 배치하는 것이 가능하다.

[0082] 본 발명은 또한, 발광 다이오드로부터 청색 또는 근자외선 방출의 부분적 또는 완전한 변환을 위한 본 발명에 따른 형광체들의 사용에 관한 것이다.

[0083] 청색 또는 근자외선 방출의 가시광 백색 방사로의 변환을 위한 본 발명에 따른 형광체들의 사용이 또한 바람직하다. 일차 방사의 "컬러-온-디멘드" 개념에 따른 특정 색점으로의 변환을 위한 본 발명에 따른 형광체들의 사용이 또한 바람직하다.

[0084] 본 발명은 또한, 예를 들면, 아연 황화물, 또는  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^+$  또는  $Ag^+$  로 도핑된 아연 황화물이 방출체로서 채용되고, 황색-녹색 영역에서 방출하는, 예를 들면, 전계발광 필름들 (조명 필름들 또는 광 필름들이라고도 알려짐) 과 같은 전계발광 재료들에 있어서의 본 발명에 따른 형광체들의 사용에 관한 것이다. 전계발광 필름의 응용의 분야들은, 예를 들면, 광고, 액정 디스플레이 스크린들 (LC 디스플레이들) 에서의 디스플레이 백라이팅 및 박막 트랜지스터 (TFT) 디스플레이들, 디스플레이 및/또는 제어 엘리먼트들에서, 예를 들면 자동차들, 기차들, 선박들 및 항공기들, 또는 또한 가전제품, 정원 장비, 측정 기구들 또는 스포츠 및 레저 장비에서, 자체-조명 차량 라이센스 플레이트들, (일그라짐-저항 및 미끄럼-방지 라미네이트와 조합한) 플로어 그래픽스이다.

[0085] 하기 예들은 본 발명을 설명하기 위해 의도된 것이다. 그러나, 이들은 결코 한정으로서 간주되지 않아야 한다. 조성들 내에 사용될 수 있는 화합물을 또는 성분들 모두는 공지되어 시판되거나 또는 공지된 방법들에 의해 합성될 수 있다. 예들에서 나타낸 온도들은 항상 °C 이다. 게다가, 기재와 또한 예들에서, 조성들 내의 성분들의 침가량들은 항상 총 100 % 까지 침가된다는 것은 말할 필요도 없다. 주어진 퍼센트 데이터는 주어진 문맥에서 항상 고려되어야 한다. 그러나, 이들은 일반적으로 나타낸 부분량 또는 전체량의 중량에 관련된다.

[0086] 다른 언급이 없더라도, 당업자는 상기 기재를 최광의 범위로 이용할 수 있을 것임이 가정된다. 따라서, 바람직한 실시형태들은 어떤 식으로든 절대로 한정이 아닌 설명적 개시물로서 단지 고려되어야 한다. 상기 및 이하에 언급되는 출원들 및 문헌들 모두의 완전한 개시 내용이 이 출원에 참조로서 통합된다.

## 도면의 간단한 설명

[0087] 레이저 물리학에 있어서 일반적인 것처럼, 하기 16 개의 도면 설명들에서의 형광체 조성들은 각각의 경우에 생략된 표기로 나타내져 있음에 주목해야 한다. 이것은, 예를 들면,  $Lu_{2.995}Al_{4.995}O_{12}$ :  $Mn_{0.005}Ca_{0.005}$  가 " $Lu_3Al_5O_{12}$ :  $Mn^{4+}(0.1\%)$ ,  $Ca^{2+}(0.1\%)$ " 으로서 생략된 표기로 나타나 있음을 의미한다.

도 1a 는 참조  $Lu_3Al_5O_{12}$  의 회절 패턴과 비교해 볼 때 조성  $Lu_3Al_5O_{12}$ :  $Mn^{4+}(0.1\%)$ ,  $Ca^{2+}(0.1\%)$  의 형광체들의 X-선 회절 패턴들의 비교를 나타낸다. X-선 회절 패턴들은 Cu-K-알파 방사를 사용하여 Rigaku Miniflux II 로 기록되었다. 측정 범위  $2\theta$  는  $10^\circ \sim 60^\circ$  이었다.

도 1b 는  $Lu_3Al_5O_{12}$ :  $Mn^{4+}(0.1\%)$ ,  $Ca^{2+}(0.1\%)$  의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 (photomultiplier) 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 층에 대해 기록되었다.

도 1c 는  $Lu_3Al_5O_{12}$ :  $Mn^{4+}(0.1\%)$ ,  $Ca^{2+}(0.1\%)$  의 표준 방출 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분

말 충에 대해 기록되었다.

도 1d 는  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ :  $\text{Mn}^{4+}$ (0.1%),  $\text{Ca}^{2+}$ (0.1%) 의 반사 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Ulbricht 구체 (sphere) 에서 Edinburgh Instruments FS920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 2a 는 참조  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 회절 패턴과 비교해 볼 때 조성  $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 형광체들의 X-선 회절 패턴들의 비교를 나타낸다. X-선 회절 패턴들은 Cu-K-알파 방사를 사용하여 Rigaku Miniflux II 로 기록되었다. 측정 범위  $2\theta$  는  $10^\circ \sim 60^\circ$  이었다.

도 2b 는  $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 2c 는  $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 표준 방출 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 2d 는  $\text{Lu}_3\text{Al}_{4.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 반사 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Ulbricht 구체에서 Edinburgh Instruments FS920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 3a 는 참조  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 회절 패턴과 비교해 볼 때 조성 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 형광체들의 X-선 회절 패턴들의 비교를 나타낸다. X-선 회절 패턴들은 Cu-K-알파 방사를 사용하여 Rigaku Miniflux II 로 기록되었다. 측정 범위  $2\theta$  는  $10^\circ \sim 60^\circ$  이었다.

도 3b 는 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$ 의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 3c 는 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 표준 방출 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 3d 는 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 반사 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Ulbricht 구체에서 Edinburgh Instruments FS920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 4a 는 참조  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 회절 패턴과 비교해 볼 때 조성 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 형광체들의 X-선 회절 패턴들의 비교를 나타낸다. X-선 회절 패턴들은 Cu-K-알파 방사를 사용하여 Rigaku Miniflux II 로 기록되었다. 측정 범위  $2\theta$  는  $10^\circ \sim 60^\circ$  이었다.

도 4b 는 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 4c 는 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 표준 방출 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Edinburgh Instruments FL920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

도 4d 는 ( $\text{Lu}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}$ )<sub>3</sub> $\text{Al}_5\text{O}_{12}$ : $\text{Mn}(0.1\%)$ ,  $\text{Ca}(0.1\%)$  의 반사 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼은 실온에서 Hamamatsu 광전자증배관 및 Xe 고압 램프를 사용하여 Ulbricht 구체에서 Edinburgh Instruments FS920 분광기로 반무한 두께의 분말 충에 대해 기록되었다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0088] 예들

[0089] 예 1:  $\text{Lu}_{2.995}\text{Al}_{4.995}\text{O}_{12} : \text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$  의 제조

[0090] 5.0125 g (0.0126 mol) 의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0.0042g 의  $\text{CaCO}_3$  ( $4.2115 \times 10^{-5}$  mol) 및 0.0075g ( $4.2115 \times 10^{-5}$  mol) 의  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  을 가온하면서 진한  $\text{HNO}_3$  에 용해시킨다. 이 용액에 300 ml 의 물 내의 15.7827 g (0.0427 mol) 의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  를 첨가하고, 후속하여 10g 의 시트르산을 첨가하고, 30 분간 교반을 실시한다. 용액을 150 °C 건조기 (drying cabinet) 내에서 하룻밤 동안 건조하고, 결과적인 시트레이트 전구체를 정교하게 연마한다. 분말을 1000 °C 에서 3 시간 동안 소성한 후 1750 °C 공기 중에서 5 시간 동안 소성하였다.

[0091] 예 2:  $\text{Lu}_{2.995}\text{Al}_{4.495}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{12} : \text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$  의 제조

[0092] 5.0125 g 의  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  및 0.5808 g 의  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  을 가온하면서 진한  $\text{HNO}_3$  에 용해시킨 후, 0.0042 g 의  $\text{CaCO}_3$  을 첨가한다. 14.2028 g 의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  및 0.0075 g 의 망간 옥살레이트를 증류수에 용해시켜, 전구체 용액에 첨가한다. 이 용액에 10 g 의 시트르산을 첨가하고, 가온하면서 30 분간 교반한다. 용액을 130 °C 건조기 내에서 하룻밤 동안 증발시키고, 결과적인 시트레이트 전구체를 정교하게 연마한다. 분말을 1000 °C 에서 3 시간 동안 소성한 후 1700 °C 공기 중에서 4 시간 동안 소성하였다.

[0093] 예 3:  $\text{Lu}_{1.4975}\text{Y}_{1.4975}\text{Al}_{4.995}\text{O}_{12} : \text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$  의 제조

[0094] 2.507 g 의  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  및 1.4226 g 의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  을 가온하면서 진한  $\text{HNO}_3$  에 용해시키고, 4.2 mg 의  $\text{CaCO}_3$  을 첨가한다. 15.783 g 의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  및 7.5 mg 의 망간 옥살레이트를 증류수에 용해시켜, 전구체 용액에 첨가한다. 이 용액에 10 g 의 시트르산을 첨가하고, 가온하면서 30 분간 교반한다. 용액을 130 °C 건조기 내에서 하룻밤 동안 증발시키고, 결과적인 시트레이트 전구체를 연마한다. 분말을 1000 °C 에서 3 시간 동안 소성한 후 1700 °C 공기 중에서 4 시간 동안 소성하였다.

[0095] 예 4 :  $\text{Lu}_{1.4975}\text{Gd}_{1.4975}\text{Al}_{4.995}\text{O}_{12} : \text{Mn}_{0.005}\text{Ca}_{0.005}$  의 제조

[0096] 23.507 g 의  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  및 2.284 g 의  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  을 가온하면서 진한  $\text{HNO}_3$  에 용해시킨 후, 이 용액에 4.2 mg 의  $\text{CaCO}_3$  을 첨가한다. 15.783 g 의  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  및 7.5 mg 의 망간 옥살레이트를 증류수에 용해시켜, 전구체 용액에 첨가한다. 이 용액에 10 g 의 시트르산을 첨가하고, 가온하면서 30 분간 교반한다. 용액을 130 °C 건조기 내에서 하룻밤 동안 증발시키고, 결과적인 시트레이트 전구체를 연마한다. 분말을 1000 °C 에서 3 시간 동안 소성한 후 1700 °C 공기 중에서 4 시간 동안 소성하였다.

[0097] 예 5 : 발광 다이오드의 제조

[0098] 텁블 믹서 (tumble mixer) 내에서 예 1 내지 예 4로부터의 형광체와 2-성분 실리콘 (Dow Corning 으로부터의 OE6550) 을, 동일량의 형광체가 2 성분의 실리콘 내에 분산되도록 혼합하여, 실리콘 내의 형광체 혼합물의 전체 농도가 8 중량% 가 되게 한다.

[0099] 2종의 형광체-함유 실리콘 성분들 각각 5 ml 를 서로 균질하게 혼합하고, 디스펜서로 이송한다.  $100 \mu\text{m}^2$  GaN 칩을 포함하는, OSA optoelectronics, Berlin 로부터의 빛 LED 패키지들을 디스펜서의 도움으로 채운다. 그 후, LED들을 가열 챔버 내에 배치하여 150 °C 에서 1 시간 동안 실리콘을 고형화한다.

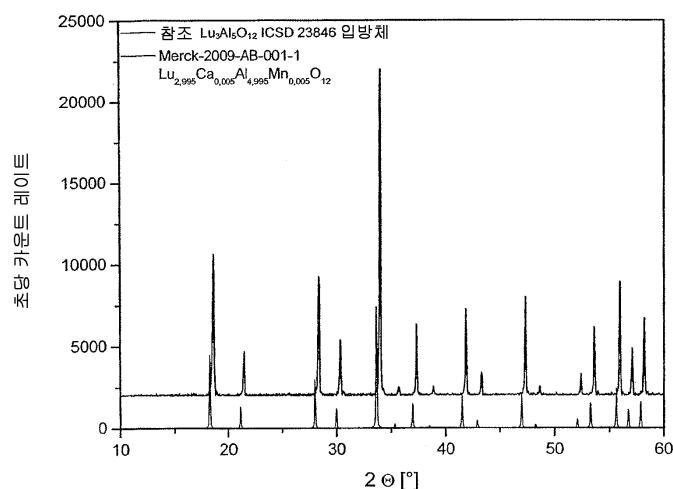
**표 1**

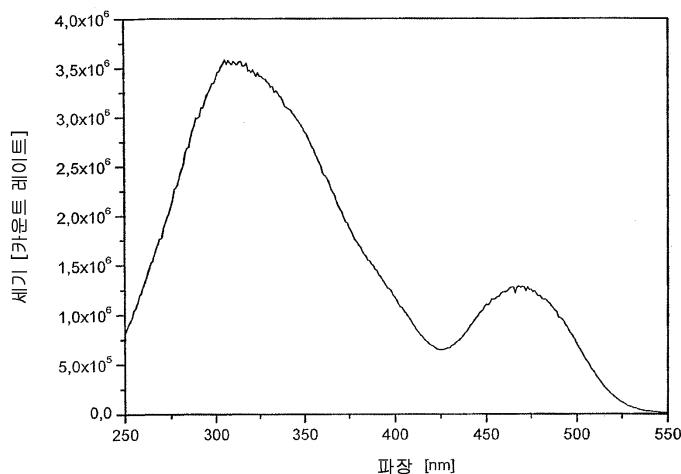
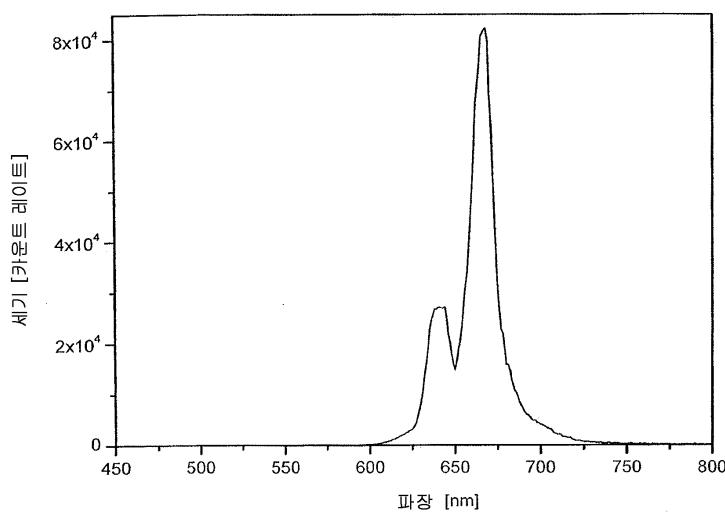
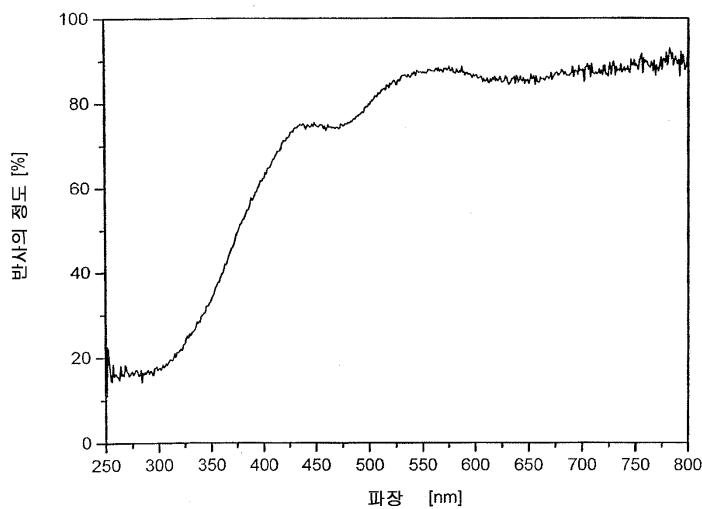
조성	방출 최대 [nm]	CIE 1931
Lu <sub>2.995</sub> Ca <sub>0.005</sub> Al <sub>4.995</sub> Mn <sub>0.005</sub> O <sub>12</sub>	664 637	X:0.713 Y:0.283
Lu <sub>2.995</sub> Ca <sub>0.005</sub> Al <sub>4.495</sub> Mn <sub>0.005</sub> Sc <sub>0.5</sub> O <sub>12</sub>	664 651 637	X:0.713 Y:0.283
Lu <sub>1.4975</sub> Y <sub>1.4975</sub> Ca <sub>0.005</sub> Al <sub>4.995</sub> Mn <sub>0.005</sub> O <sub>12</sub>	671 641	X:0.720 Y:0.277
Lu <sub>1.4975</sub> Gd <sub>1.4975</sub> Ca <sub>0.005</sub> Al <sub>4.995</sub> Mn <sub>0.005</sub> O <sub>12</sub>	674	X:0.717 Y:0.282

[0100]

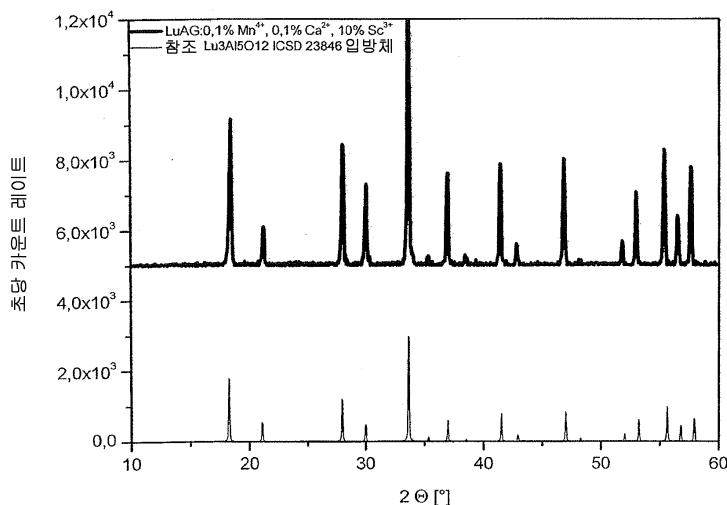
[0101] 표 1 은 본 발명에 따른 형광체들의 광학 성질들을 나타낸다.

[0102] CIE x 및 CIE y 는 당업자에게 친숙한 표준 CIE 컬러 차트 (여기서 표준 관측자 1931) 에서의 좌표들을 나타내며, 이것에 의해 광원의 컬러가 기술된다. 상기 언급된 모든 양들은 당업자에게 친숙한 방법들에 의해 광원의 방출 스펙트럼으로부터 계산된다.

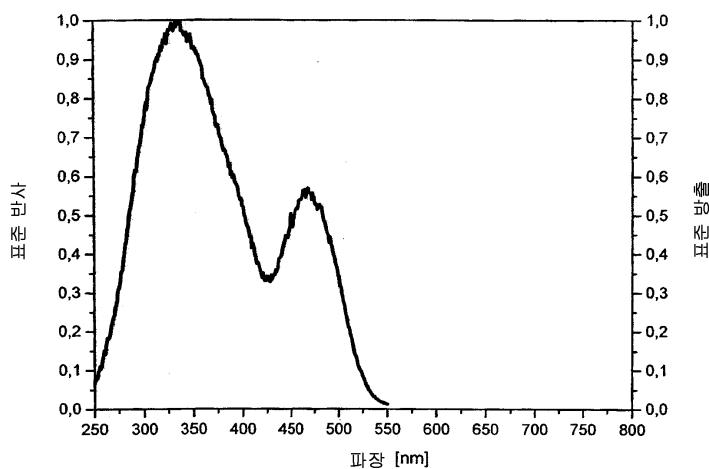
**도면****도면1a**

**도면1b****도면1c****도면1d**

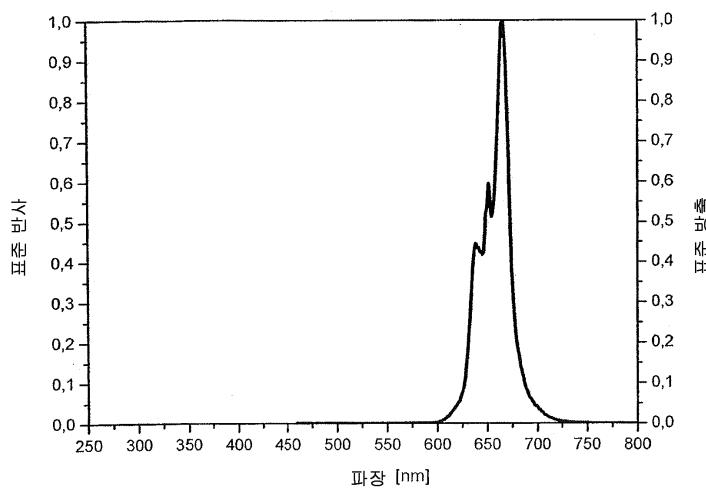
## 도면2a



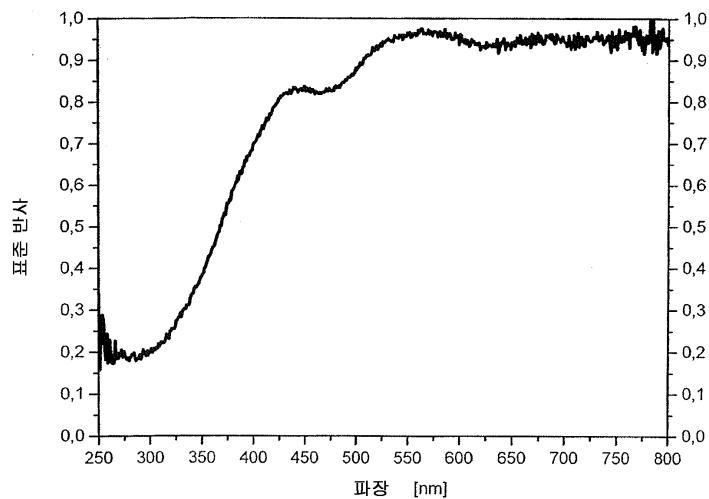
## 도면2b



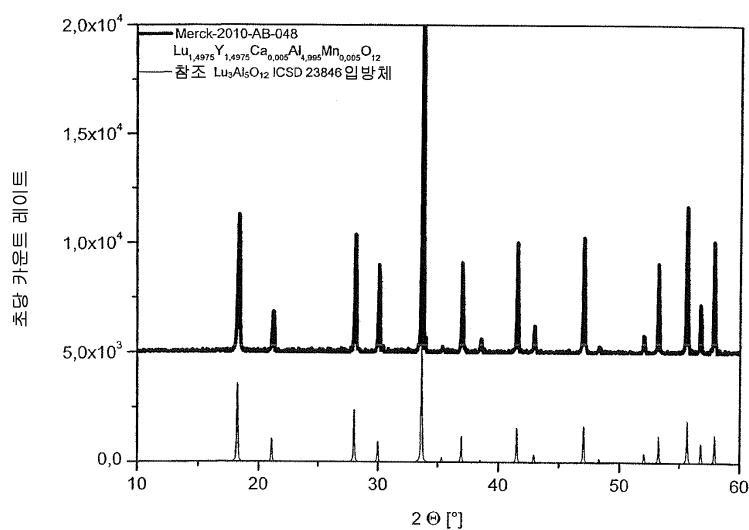
## 도면2c



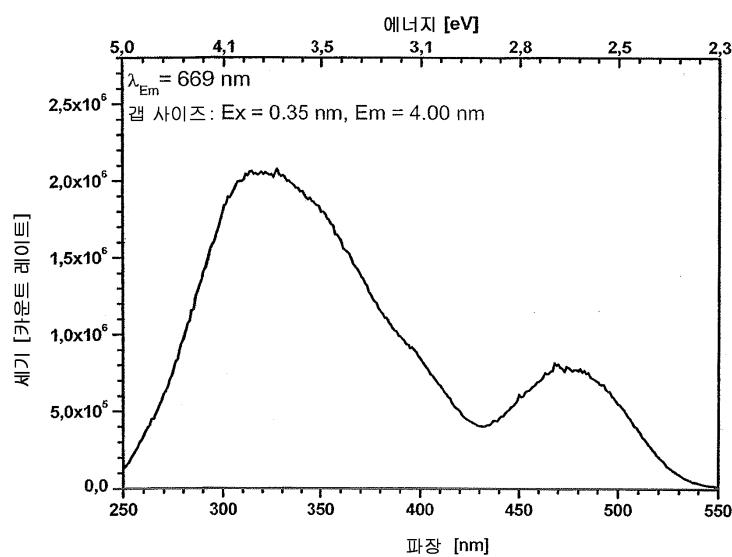
### 도면2d



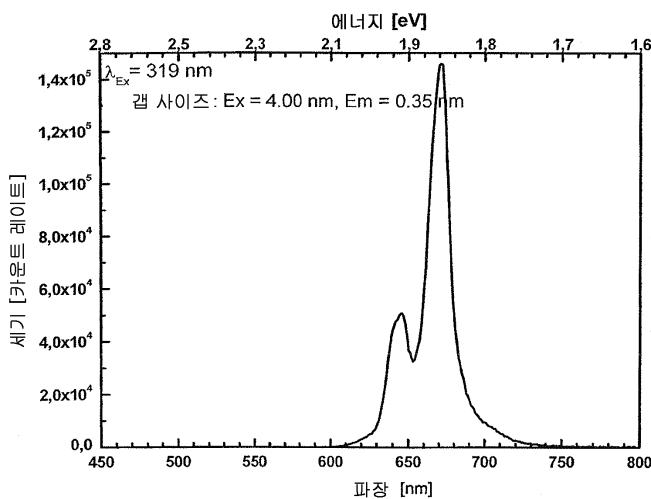
### 도면3a



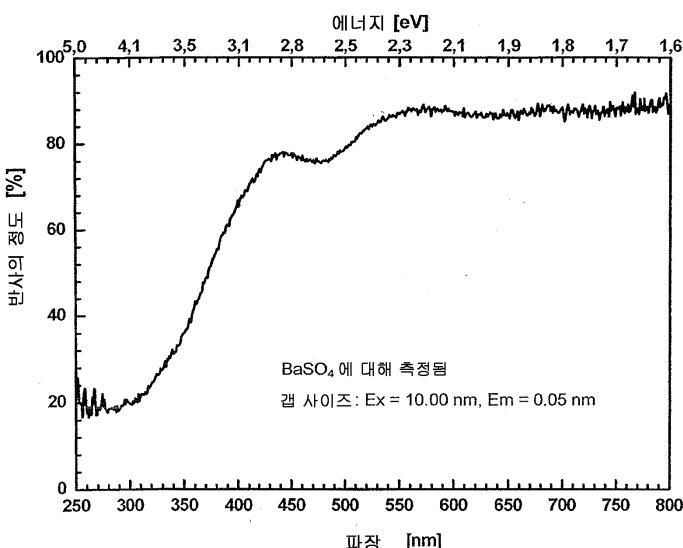
### 도면3b



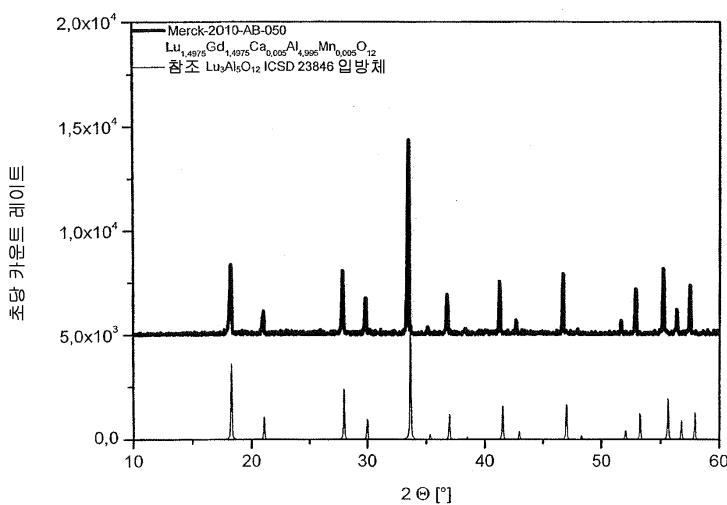
## 도면3c



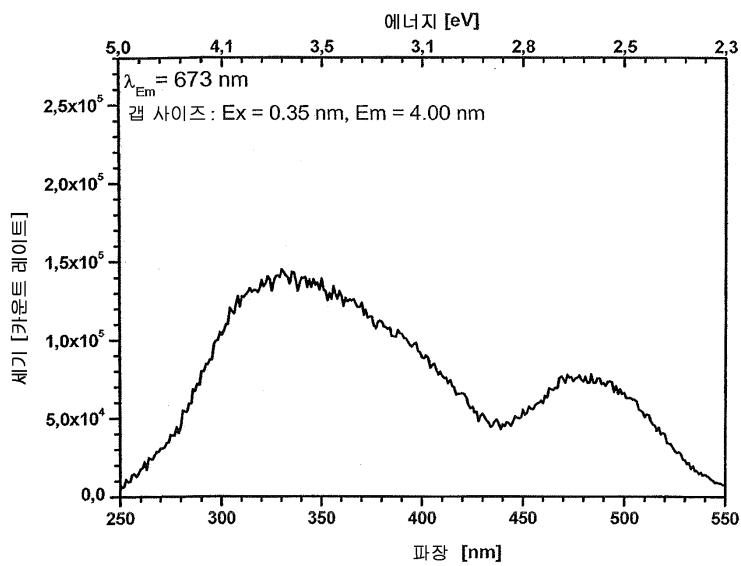
## 도면3d



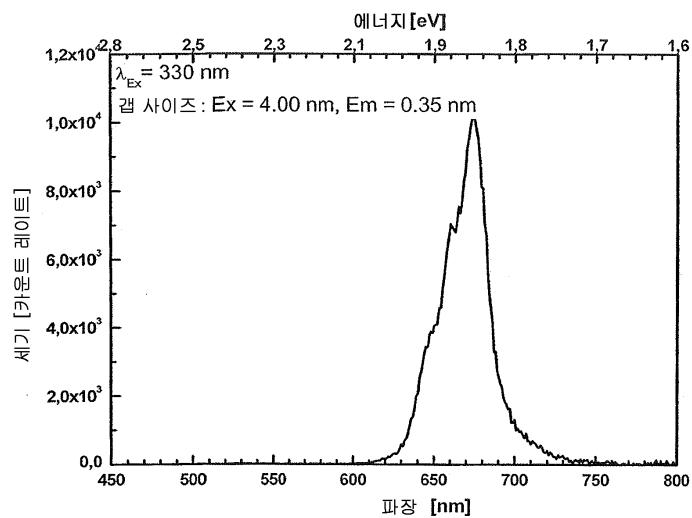
## 도면4a



## 도면4b



## 도면4c



도면4d

