



등록특허 10-2443826



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월16일
(11) 등록번호 10-2443826
(24) 등록일자 2022년09월13일

- (51) 국제특허분류 (Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/61* (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01) *H01L 33/52* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/025 (2021.01)
C09K 11/616 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7019884
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월16일
심사청구일자 2019년10월16일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월20일
- (65) 공개번호 10-2016-0105430
- (43) 공개일자 2016년09월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/070465
- (87) 국제공개번호 WO 2015/102876
국제공개일자 2015년07월09일
- (30) 우선권주장
6152/CHE/2013 2013년12월30일 인도(IN)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2012178574 A*
JP2013533363 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 12 항

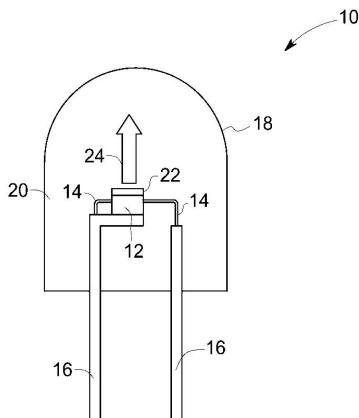
심사관 : 송이화

(54) 발명의 명칭 내습성 인광체 조성을 및 관련 방법

(57) 요약

고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를, 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어지는 인광체 조성물로서, 상기 식에서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것인 인광체 조성물을 제공한다. 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물은 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮은 수용해도를 갖는다. 상기 인광체 조성물을 포함하는 조명 장치도 제공한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 33/501 (2013.01)

H01L 33/52 (2013.01)

(72) 발명자

남말와르 프라산트 쿠마르

인도 카르나타카주 방갈로르 이피아이피 제이에프
더블유티씨 피에이치2 122 엠알엘 지이 글로벌 리
서치

하누만타 라비쿠마르

인도 카르나타카주 방갈로르 지이 인디아 테크놀로
지 센터 지이 글로벌 리서치

퍼피 제임스 에드워드

미국 12309 뉴욕주 니스카유나 원 리서치 씨클 지
이 글로벌 리서치

가르시아 플로렌시오

미국 12309 뉴욕주 니스카유나 1 리서치 씨클

명세서**청구범위****청구항 1**

K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 및 이들의 조합으로부터 선택되는 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물인 켈로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 코어의 코어-셀 구조 입자를 포함하는 인광체 조성물로서,

상기 망간 무함유 착불화물이 망간 무함유 불화물의 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 양으로 K_2SiF_6 를 더 포함하는 인광체 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

광원; 및

상기 광원에 방사선에 의해 연결되는, 제1항의 인광체 조성물
을 포함하는 조명 장치.

청구항 6

삭제

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 광원이 370 nm~500 nm 범위에서 피크 파장을 갖는 방사선을 방출하는 반도체 발광 다이오드(LED)인 조명 장치.

청구항 8

제5항에 있어서, 하우징 내에서 광원 및 인광체 조성물을 둘러싸는 봉지재를 더 포함하는 조명 장치.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 인광체 조성물은 광원의 표면 상에 배치되는 것인 조명 장치.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 인광체 조성물이 봉지재 내에 분산되어 있는 것인 조명 장치.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 인광체 조성물이 Ce^{3+} 에 의해 활성화된 가넷, Eu^{2+} 에 의해 활성화된 알칼리 토금속 오르토실리케이트, 또는 Ce^{3+} 에 의해 활성화된 $(Sr,Ca,Ba)_3(Si,Al)O_4(F,O)$ 를 더 포함하는 것인 조명 장치.

청구항 12

K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 및 이들의 조합으로부터 선택되는 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액을, 고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 인광체와 배합하여 슬러리를 형성하는 단계로서, 상기 망간 무함유 착불화물이 망간 무함유 불화물의 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 양으로 K_2SiF_6 를 더 포함하는 단계;

상기 슬러리를 여과하는 단계; 및

상기 슬러리로부터 생성물을 단리하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제12항에 있어서, 포화 용액의 제조가, 적어도 HF, HCl, NH_4HF_2 , 및 NH_4F 로 이루어진 군으로부터 선택되는 산 중의 포화 용액을 제조하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 배합이, 연속 교반하면서 용기 내의 고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 에 상기 포화 용액을 주입하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 생성물을 단리하는 단계가 슬러리를 건조시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를, K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 및 이들의 조합으로부터 선택되는 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어지는 인광체 조성물로서, 상기 망간 무함유 착불화물이 망간 무함유 불화물의 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 양으로 K_2SiF_6 를 더 포함하는 것인 인광체 조성물.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 일반적으로 적색 발광 인광체에 관한 것이고, 특히, 내습성 적색 발광 인광체에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 내습성 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 및 이것의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] Mn^{4+} 에 의해 활성화된 착불화물 재료를 베이스로 하는 적색 발광 인광체, 예컨대 미국 특허 제7,358,542호, 미국 특허 제7,497,973호, 및 미국 특허 제7,648,649호에 기재된 것들은, 현재의 형광 램프, 백열 램프 및 할로겐 램프에 의해 발생되는 것과 동등하게, 청색 LED로부터 따뜻한 백색광(혹체 궤적 상에서 CCTs<5000 K, 연색 평가지수(color rendering index; CRI)>80)을 얻기 위해, YAG:Ce 또는 다른 가넷 조성물 등의 황색/녹색 발광 인광체와 함께 사용될 수 있다. 이를 재료는 청색광을 강하게 흡수하여 약 610~635 nm에서 효율적으로 방출하며, 진적색/NIR 방출이 거의 없다.

[0003] Mn^{4+} 도핑 불화물 호스트를 이용하는 조명 시스템의 효율 및 CRI는 매우 높을 수 있지만, 한 가지 잠재적 제약은 사용 조건 하에서의 이들의 분해에 대한 감수성이다. 미국 특허 제8,252,613호에 기재된 바와 같이, 포스트 합성 공정 단계를 이용하여 이 분해를 감소시킬 수 있다. 그러나, 개선된 성능과 안정성을 갖는 이들 재료의 개발이 요망된다.

발명의 내용

[0004] 일 양태에서, 본 발명은 망간 무함유 착불화물로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 의 입자를 포함하는 인광체 조성물에 관한 것이다. 상기 망간 무함유 착불화물은 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 조성물을 포함한다. 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물은 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮은 수용해도를 갖는다.

[0005] 일 양태에서, 본 발명에 따른 조명 장치는 광원 및 이 광원에 방사선에 의해 연결되는 인광체 조성물을 포함한다. 상기 인광체 조성물은 망간 무함유 착불화물로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 의 입자를 포함한다. 상기 망간 무함유 착불화물은 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물을 포함하며, 상기 식에서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물은 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮은 수용해도를 갖는다.

[0006] 또 다른 양태에서, 본 발명은 인광체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은, 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액을, 고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 인광체와 배합하여 슬러리를 형성하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물은 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮은 수용해도를 갖는다. 상기 방법은 슬러리를 여과하는 단계 및 슬러리로부터 생성물을 단리하는 단계를 더 포함한다.

[0007] 일 양태에서, 본 발명은 고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를, 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어지는 인광체 조성물에 관한 것이며, 여기서, 상기 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물은 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮은 수용해도를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0008] 본 발명의 전술한, 그리고 다른 특징들, 양태들 및 이점들은, 첨부하는 도면을 참조하여 후술하는 상세한 설명을 읽을 때 더 잘 이해될 것이다. 도면에서,

도 1은 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 인광체 조성물의 현미경 사진이고;

도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따른, 식 I의 망간 무함유 착불화물로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 의 입자를 포함하는 인광체 조성물의 현미경 사진이며;

도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 조명 장치의 개략적 단면도이고;

도 4는, 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 조명 장치의 개략적 단면도이며;

도 5는, 본 발명의 또 다른 실시형태에 따른 조명 장치의 개략적 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 명세서 및 청구범위 전반에서 사용되는 바와 같이, 근사적 표현은, 이것이 관련되어 있는 기본 기능에 있어서의 변화를 야기하지 않으면서 허용 가능하게 변화될 수 있는 임의의 정량적 표시를 수식하기 위해 적용될 수 있다. 따라서, "약"과 같은 용어 또는 용어들로 수식된 값은 특정된 바로 그 값에 한정되지 않는다. 일부 경우, 근사적 표현은 값을 측정하기 위한 장치의 정밀도에 상응할 수 있다. 하기의 명세서 및 청구범위에 있어서, 단수 형태는, 그 내용이 명백히 다른 것을 나타내지 않는다면, 복수 형태를 포함한다.
- [0010] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "인광체", "인광체 조성물" 또는 "인광체 재료"는 단독 인광체 조성물과 내습성 인광체 조성물 둘 다를 나타내기 위해 사용될 수 있으며, 일부 실시형태에서는, 코팅된 인광체 조성물을 나타내기 위해 사용될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 인광체 조성물은 고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어진다. 망간 무함유 착불화물은 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물을 포함하고, 여기서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일 실시형태에서, 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물의 수용해도는 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮다. 본 발명자들은, 얻어진 인광체 조성물이 망간 무함유 착불화물로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 의 입자를 포함하여, 수분에 의한 분해에 대해 높은 내성을 제공한다고 생각한다. 도 1 및 2는 각각, 제조된 그대로의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ (선행 기술에 공지됨)의 현미경 사진과, 실시예와 관련하여 아래에 기재하는 바와 같이, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, K_3AlF_6 를 포함하는 포화 용액 1과 배합하여 제조한 인광체 조성물의 현미경 사진을 도시한다. 도 2의 현미경 사진은 실질적으로 코팅된 입자를 보여주고 있는 것이 분명하다.
- [0012] 인광체 조성물은 코어-쉘 구조를 가질 수 있는 것으로 생각된다. 코어 인광체, 즉 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 입자의 실질적으로 전부가 망간 무함유 재료("쉘 인광체"로도 칭해짐)로 코팅될 수 있다. 유익하게, 코팅은, 코어 입자에 비해, 고온 다습 조건 하에서 현저히 더 낮은 분해를 나타냄으로써 대기 중 수분의 영향으로부터 코어 입자를 보호할 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 모든 입자가 망간 무함유 착불화물로 커버될 수 있다. 그러나, 소수의 입자가 처리공정 조건 하에 완전히 커버되지 않는다면, 인광체의 전체 특성은 대부분의 용도에 대하여 불리하게 영향을 받을 것이다.
- [0013] 본원에서 사용되는 바와 같이, 착불화물은, 리간드로서 작용하는 플루오라이드 이온에 의해 둘러싸이고, 필요에 따라, 반대 이온(예를 들어, 상기 예에서 "A" 또는 "E")에 의해 전하가 상쇄되는, 하나 이상의 배위 중심(예를 들어, 상기 예에서 "M")을 포함하는 배위 화합물이다. 이러한 착불화물은 액티베이터 이온, 예를 들어 망간 이온(Mn^{4+})을 추가로 포함할 수 있고, 망간 도핑 불화물 인광체로서 칭해질 수도 있다. 액티베이터 이온(Mn^{4+})은 또한 배위 중심으로서 작용하여, 호스트 격자의 중심의 일부, 예를 들어 M을 치환시킨다. (반대 이온을 포함한) 호스트 격자는 액티베이터 이온의 여기 및 방출 특성을 추가로 바꿀 수 있다.
- [0014] $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 인 망간 도핑 코어 불화물의 개별 입자들을 코팅하는 데 다양한 망간 무함유 착불화물이 사용될 수 있다. 또한, 격자 파라미터 및 굴절률 등의 다양한 특징들의 부정합을 피하기 위해(그렇지 않으면, 형성된 코팅 인광체 조성물의 발광 특성에 불리한 영향을 줄 수 있음), 코어 물질의 호스트 조성물(예를 들어, K_2SiF_6)의 사용이 망간 무함유 코팅을 위한 바람직한 선택이 될 수 있다. 그러나, K_2SiF_6 는 물에 의한 가용성/물과의 반응성으로 인하여, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를 코팅하기 위한 적합한 코팅 재료가 되지 못할 수 있다. K_2SiF_6 는, 특히 물과 반응하여 습한 분위기 하에 분해될 수 있다.
- [0015] 본원에서 사용되는 바와 같이, "수용해도" 또는 "물에 의한 가용성"은 물에 의한 조성물의 가용성뿐만 아니라 조성물의 물과의 반응성을 의미한다. 일 실시형태에서, 조성물은 물에 용해될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 조성물은 물과 화학적으로 반응할 수 있다. 예를 들어, K_2SiF_6 는 물에 용해되지 않고, 그 대신 물과 반응하여 약

간의 침전물/생성물을 생성할 수 있다.

[0016] 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K, Rb, Cs, Li, Mg, Ag 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, La, 란타나이드, Bi 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 다수의 망간 무함유 착불화물이, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 인광체와 배합하기 위해 그 상용성에 대하여, 예를 들어, 호스트 재료 K_2SiF_6 와의 격자 정합에 대하여, 그리고 수분 저항률을 분석하기 위해 그 수용해도에 대하여 연구되어 왔다.

[0017] 하기 표 1은 (실시예와 관련하여 아래에 기재하는 바와 같이 측정한) 격자 파라미터 및 수용해도와 함께 식 I의 망간 무함유 착불화물 조성물의 몇 가지 예를 제시한다. 조성물 샘플 2~7은, K_2SiF_6 의 것과 비슷한 격자 파라미터를 가지며, 허용될 수 있는 K_2SiF_6 와의 격자 정합을 가질 수 있는 것으로 관찰되었다. 또한, 샘플 2, 4 및 7은 K_2SiF_6 보다 더 낮은 수용해도를 갖는다.

표 1

샘플	인광체 조성물	격자 파라미터	수용해도
1	K_2SiF_6	8.184	11 %
2	K_3AlF_6	8.405	1 %
3	Na_3AlF_6	7.962	12 %
4	K_2NaAlF_6	8.122	2 %
5	Rb_3AlF_6	8.5	-
6	$NaAg_2AlF_6$	7.94	22 %-
7	K_2LiAlF_6		5.21
8	Na_2LiAlF_6	7.639	3.5 %
9	Li_3AlF_6	11.98	-
10	Cs_2KAlF_6	8.88	-
11	Cs_2RbAlF_6	9.05	-
12	Cs_3AlF_6	9.212	-
13	$KMgAlF_6$	9.95	-

[0018]

[0019] 따라서, 본 발명의 몇몇 실시형태는, 고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를, 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어지는 인광체 조성물을 제공한다. A는 Li, Ag, 또는 이들의 조합을 약 50%의 양으로 더 포함할 수 있다.

[0020] 일부 실시형태에서, 인광체 조성물은 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 입자를 포함하며, 상기 식에서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 특정 실시형태에서, 망간 무함유 불화물은 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 조성물을 포함한다. 또한, 일부 실시형태에서, K_2SiF_6 의 수용해도 보다 낮은 수용해도를 갖는 식 I: $A_3[MF_6]$ 의 망간 무함유 착불화물 조성물이 바람직하다. K_3AlF_6 및 K_2NaAlF_6 는 K_2SiF_6 의 수용해도보다 낮은 수용해도를 갖는다.

[0021] 일부 실시형태에서, 망간 무함유 착불화물은 K_2SiF_6 를 추가로 포함할 수 있다. K_2SiF_6 의 양은, 이하에 상세히 기재하는, K_2SiF_6 입자를 코팅하기 위한 $A_3[MF_6]$ 의 포화 용액을 제조하면서 첨가할 수 있다.

[0022] 다양한 출발 물질, 적절한 산화수의 망간 액티베이터를 제공하기 위한 방법 등에 따라서, 망간 도핑 또는 망간 무함유 불화물 화합물의 제조를 위해 다양한 방법이 이용될 수 있다. 바람직한 방법 중 몇 가지는 미국 특허 제 7,497,973호에 기재되어 있다.

[0023] 본 발명의 실시형태에 의해 제공되는 내습성의 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 인광체 조성물은, 생성물의 다양한 흡수 대역에 상응하는 전자기 여기에 대해 강한 적색 발광 특성을 갖는다. 이러한 인광체는 조명 또는 디스플레이 시스템

에 바람직하게 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시형태는 광원에 방사선에 의해 연결되는 인광체 조성물을 포함하는 조명 장치에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에 따른 조명 장치 또는 발광 어셈블리 또는 램프(10)의 단면도가 도 3에 도시되어 있다. 조명 장치(10)는 발광 다이오드(LED) 칩(12)으로서 도시된 반도체 방사선원, 및 LED 칩에 전기적으로 부착된 리드(14)를 포함한다. 리드(14)는 더 두꺼운 리드 프레임(들)(16)에 의해 지지된 얇은 와이어여도 좋고, 또는 리드는 자립형 전극이어서 리드 프레임이 생략되어도 좋다. 리드(14)는 LED 칩(12)에 전류를 공급함으로써, 칩이 방사선을 방출할 수 있게 한다.

[0025] LED 칩(12)은, 방출된 방사선이 인광체 위로 향하게 될 때 백색광을 생성할 수 있는 임의의 반도체 청색 또는 자외 광원일 수 있다. 구체적으로, 반도체 광원은, 약 250 nm 초과 약 550 nm 미만의 발광 파장을 갖는, 식 $In_iGa_jAl_kN$ (여기서, $0 \leq i; 0 \leq j; 0 \leq k$ 및 $i + j + k = 1$)의 질화물 화합물 반도체를 베이스로 하는 청색 발광 LED 반도체 다이오드일 수 있다. 더 구체적으로, 칩(12)은 약 400 nm~약 500 nm에서 피크 발광 파장을 갖는 근 자외선 또는 청색 발광 LED일 수 있다. 더욱 더 구체적으로, 칩(12)은 약 440 nm~460 nm 범위에서 피크 발광 파장을 갖는 청색 발광 LED일 수 있다. 그러한 LED 반도체는 선행 기술에 공지되어 있다.

[0026] 본원에 개시된 본 발명의 예시적인 구조에 관한 일반적인 설명은 무기 LED에 기반한 광원에 대한 것이지만, 달리 언급하지 않는다면, LED 칩은 유기 발광 구조 또는 다른 방사선원으로 대체될 수 있고, LED 칩 또는 반도체를 언급한 것은 단지 임의의 적절한 방사선원의 대표예를 언급한 것임을 이해해야 한다.

[0027] 조명 장치(10)에서, 인광체 재료(22)는 LED 칩(12)의 표면 상에 배치되고 칩(12)에 방사선에 의해 연결된다. 인광체 재료(22)는 임의의 적절한 방법에 의해 LED(12) 상에 침적될 수 있다. 인광체 재료(22)는 상기에 언급한 망간 무함유 불화물 인광체 층에 의해 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 입자를 포함하는 조성물을 포함한다. "방사선에 의해 연결되는(radiationally coupled)"이란 LED 칩(12)으로부터 나온 방사선이 인광체에 전달되고 그 인광체가 상이 한 파장의 방사선을 방출하는 것을 의미한다. 특정 실시형태에서, LED 칩(12)은 청색 LED이고, 인광체 재료(22)는 본 발명의 양태들에 따른 레드 라인 발광 인광체와 황색-녹색 인광체, 예컨대 세륨 도핑 이트륨 알루미늄 가넷, Ce:YAG의 블렌드를 포함한다. LED 칩(12)에 의해 방출된 청색광은 인광체 재료(22)에 의해 방출된 적색 및 황색-녹색광과 혼합되고, 그 발광[화살표(4)로 표시됨]은 백색광으로서 나타난다.

[0028] 도 3을 참조하면, LED 칩(12)은, LED 칩과 봉지재(20)를 둘러싸는 엔벨로프(18) 내에 봉입될 수 있다. 엔벨로프(18)는, 예를 들어, 유리 또는 플라스틱일 수 있다. LED 칩(12)은 봉지재(20)에 의해 둘러싸여질 수 있다. 봉지재(20)는 저온 유리이거나, 열가소성 또는 열경화성 폴리머, 또는 당업계에 공지된 수지, 예를 들어, 실리콘 또는 에폭시 수지일 수 있다. 또한, 산란 입자가 봉지재(20) 내에 매립될 수 있다. 산란 입자는, 예를 들어, 알루미나 또는 티타니아일 수 있다. 산란 입자는, LED 칩으로부터 방출된 방향성 광을, 바람직하게는 흡수량을 무시 할 수 있을 정도로 하여 효과적으로 산란시킨다. 대안적인 실시형태에서, 램프(10)는 외부 엔벨로프(18) 없이 봉지재만을 포함하여도 좋다. LED 칩(12)은, 예를 들어, 리드 프레임(16)에 의해, 자립형 전극에 의해, 엔벨로프(18)의 기부에 의해, 또는 쉘 또는 리드 프레임에 장착된 페데스탈(도시되지 않음)에 의해 지지될 수 있다.

[0029] 도 4는 본 발명의 바람직한 양태에 따른 조명 장치의 제2의 바람직한 구조를 예시한다. 도 3~5의 상응하는 번호[예를 들어, 도 3의 (12)와 도 4의 (112)]는, 달리 명시하지 않는다면, 각각의 도면의 상응하는 구조를 가르킨다. 도 4의 실시형태의 구조는 도 3의 구조와 유사하되, 다만, 인광체 재료(122)가, LED 칩(112) 상에 직접 형성되는 것이 아니라 봉지재(12) 내에 산재되어 있다. 인광체(분말 형태)(122)는 봉지재(120)의 단일 영역 내에, 또는 더 바람직하게는, 봉지재의 전체 부피에 걸쳐, 산재될 수 있다. LED 칩(112)에 의해 방출되는 방사선(화살표 (126)으로 나타냄)은 인광체(122)에 의해 방출되는 광과 혼합되고, 혼합광은 백색광(124)으로서 나타난다. 인광체를 봉지재(120) 내에 산재시키고자 할 경우, 인광체 분말을 폴리머 전구체에 첨가하여 LED 칩(112) 주변에 로딩할 수 있다. 그 후, 폴리머 전구체를 경화시켜 폴리머를 고화시킬 수 있다. 트랜스퍼 몰딩과 같은 다른 공지된 인광체 산재 방법도 이용될 수 있다.

[0030] 도 5는, 본 발명의 몇 가지 바람직한 양태에 따른 조명 장치의 제3의 가능한 구조를 예시한다. 도 5에 도시된 실시형태의 구조는 도 3의 구조와 유사하되, 다만, 인광체 재료(222)가, LED 칩(212) 상에 형성되는 것이 아니라 엔벨로프(218) 표면 상에 코팅된다. 인광체 재료(222)는 엔벨로프(218)의 내면 상에 코팅되는 것이 바람직하지만, 필요에 따라 인광체가 엔벨로프의 외면 상에 코팅되어도 좋다. 인광체(222)는 엔벨로프의 전체 표면 상에 코팅되어도 좋고 엔벨로프 표면의 위쪽 부분에만 코팅되어도 좋다. LED 칩(212)에 의해 방출된 방사선(226)은 인광체(222)에 의해 방출된 광과 혼합되고, 혼합광은 백색광(224)으로서 나타난다. 물론, 도 3~5의 구조가 조

합되어, 인광체가 임의의 2개 또는 3개 모두의 위치에 위치하거나, 또는 임의의 적절한 위치에, 예컨대 엔벨로프로부터 떨어져, 또는 LED와 통합된 상태로 위치할 수도 있다.

[0031] 일부 실시형태에서, 인광체 재료는 색점, 색온도 또는 연색성을 원하는 대로 생성하기 위해 몇 종의 추가 인광체를 포함할 수 있으며, 즉, 조명 장치에 인광체의 블렌드가 사용될 수 있다. 약 250~550 nm 범위에서 방사선을 방출하는 청색 또는 근자외선 LED와 조합된 조명 장치에 사용되는 경우, 그 어셈블리에 의해 방출되는 광은 백색광이 된다. 발생된 광의 백색을 요구에 맞추거나 더 높은 CRI원을 얻기 위해, 녹색, 청색, 오렌지색 또는 다른 색상의 인광체와 같은 다른 인광체도 블렌드에 사용될 수 있다.

[0032] 코팅된 인광체 조성물과 함께 사용되는 적절한 인광체로는 이하의 것들을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다:

((Sr_{1-x}(Ca, Ba, Mg, Zn)_x)_{1-(x+w)}(Li, Na, K, Rb)_wCe_x)₃(Al_{1-y}Si_y)O_{4+y+3(x-w)}F_{1-y-3(x-w)},
 $0 < x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq w \leq x$;
(Ca, Ce)₃Sc₂Si₃O₁₂ (CaSiG);
(Sr,Ca,Ba)₃Al_{1-x}Si_xO_{4+x}F_{1-x}:Ce³⁺ ((Ca, Sr, Ce)₃(Al, Si)(O, F)₅ (SASOF));
(Ba,Sr,Ca)₅(PO₄)₃(Cl,F,Br,OH):Eu²⁺,Mn²⁺; (Ba,Sr,Ca)BPO₅:Eu²⁺,Mn²⁺;
(Sr,Ca)₁₀(PO₄)₆*vB₂O₃:Eu²⁺ (여기서, $0 < v \leq 1$); Sr₂Si₃O₈*2SrCl₂:Eu²⁺;
(Ca,Sr,Ba)₃MgSi₂O₈:Eu²⁺,Mn²⁺; BaAl₈O₁₃:Eu²⁺; 2SrO*0.84P₂O₅*0.16B₂O₃:Eu²⁺;
(Ba,Sr,Ca)MgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺,Mn²⁺; (Ba,Sr,Ca)Al₂O₄:Eu²⁺; (Y,Gd,Lu,Sc,La)BO₃:Ce³⁺,Tb³⁺;
ZnS:Cu⁺,Cl⁻; ZnS:Cu⁺,Al³⁺; ZnS:Ag⁺,Cl⁻; ZnS:Ag⁺,Al³⁺; (Ba,Sr,Ca)₂Si_{1-x}O_{4-2x}:Eu²⁺
(여기서, $0 \leq x \leq 0.2$); (Ba,Sr,Ca)₂(Mg,Zn)Si₂O₇:Eu²⁺; (Sr,Ca,Ba)(Al,Ga,In)₂S₄:Eu²⁺;
(Y,Gd,Tb,La,Sm,Pr,Lu)₃(Al,Ga)_{5-x}O_{12-3/2x}:Ce³⁺ (여기서, $0 \leq x \leq 0.5$);
(Ca,Sr)₈(Mg,Zn)(SiO₄)₄Cl₂:Eu²⁺,Mn²⁺; Na₂Gd₂B₂O₇:Ce³⁺,Tb³⁺;
(Sr,Ca,Ba,Mg,Zn)₂P₂O₇:Eu²⁺,Mn²⁺; (Gd,Y,Lu,La)₂O₃:Eu³⁺,Bi³⁺;
(Gd,Y,Lu,La)₂O₂S:Eu³⁺,Bi³⁺; (Gd,Y,Lu,La)VO₄:Eu³⁺,Bi³⁺; (Ca,Sr)S:Eu²⁺,Ce³⁺;
SrY₂S₄:Eu²⁺; CaLa₂S₄:Ce³⁺; (Ba,Sr,Ca)MgP₂O₇:Eu²⁺,Mn²⁺; (Y,Lu)₂WO₆:Eu³⁺,Mo⁶⁺;
(Ba,Sr,Ca)_βSi_γN_μ:Eu²⁺ (여기서, $2\beta + 4\gamma = 3\mu$); Ca₃(SiO₄)Cl₂:Eu²⁺;
(Lu,Sc,Y,Tb)_{2-u-v}Ce_vCa_{1+u}Li_wMg_{2-w}P_w(Si,Ge)_{3-w}O_{12-u/2} (여기서, $0.5 \leq u \leq 1$, $0 < v \leq 0.1$, 및
 $0 \leq w \leq 0.2$); (Y,Lu,Gd)_{2-φ}Ca_φSi₄N_{6+φ}C_{1-φ}:Ce³⁺, (여기서, $0 \leq \phi \leq 0.5$); (Lu,Ca, Li,Mg,Y),
Eu²⁺ 및/또는 Ce³⁺로 도핑된 α-SiAlON; β-SiAlON:Eu²⁺; (Ca,Sr)AlSiN₃:Eu²⁺
(Ca,Sr,Ba)SiO₂N₂:Eu²⁺,Ce³⁺, 3.5MgO*0.5MgF₂*GeO₂:Mn⁴⁺; Ca_{1-c-f}Ce_cEu_fAl_{1+c}Si_{1-e}N₃,
(여기서, $0 \leq c \leq 0.2$, $0 \leq f \leq 0.2$); Ca_{1-h-r}Ce_hEu_rAl_{1-h}(Mg,Zn)_hSi₃N₃, (여기서, $0 \leq h \leq 0.2$, $0 \leq r \leq 0.2$);
Ca_{1-2s}Ce_s(Li,Na)_sEu_tAlSiN₃, (여기서, $0 \leq s \leq 0.2$, $0 \leq f \leq 0.2$, $s+t > 0$); 및 Ca_{1-φ}Eu_φ
(Li,Na)_χEu_φAl_{1+σ-χ}Si_{1-σ+χ}N₃, (여기서, $0 \leq σ \leq 0.2$, $0 \leq χ \leq 0.4$, $0 \leq φ \leq 0.2$).

[0033]

특히, 코팅된 인광체 조성물과의 블렌드에 사용하기에 적합한 인광체는 다음과 같다:

(Ca, Ce)₃Sc₂Si₃O₁₂ (CaSiG);
(Sr,Ca,Ba)₃Al_{1-x}Si_xO_{4+x}F_{1-x}:Ce³⁺ ((Ca, Sr, Ce)₃(Al, Si)(O, F)₅ (SASOF));
(Ba,Sr,Ca)₂Si_{1-x}O_{4-2x}:Eu²⁺ (여기서, $0 \leq x \leq 0.2$);
(Y,Gd,Tb,La,Sm,Pr,Lu)₃(Al,Ga)_{5-x}O_{12-3/2x}:Ce³⁺ (여기서, $0 \leq x \leq 0.5$);
(Ba,Sr,Ca)_βSi_γN_μ:Eu²⁺ (여기서, $2\beta + 4\gamma = 3\mu$); Y,Lu,Gd)_{2-φ}Ca_φSi₄N_{6+φ}C_{1-φ}:Ce³⁺, (여기서,
 $0 \leq \phi \leq 0.5$); β-SiAlON:Eu²⁺; 및 (Ca,Sr)AlSiN₃:Eu²⁺.

[0034]

더 특히, LED 칩에 의해 여겨될 때 황색-녹색광을 발광하는 인광체, 예를 들어 Ce 도핑 YAG, (Y,Gd,Tb,La,Sm,Pr,Lu)₃(Al,Ga)_{5-x}O_{12-3/2x}³⁺:Ce³⁺ (여기서, $0 \leq x \leq 0.5$)가, 코팅된 인광체 조성물과의 인광체 블렌드에 포함될 수 있다.

[0035]

인광체 블렌드 중의 개별 인광체 각각의 비는 원하는 광출력의 특성에 따라 달라질 수 있다. 다양한 실시형태의

인광체 블렌드 중의 개별 인광체의 상대 비율은, 그 발광이 블렌딩되어 LED 조명 장치에 사용될 때 CIE 색도도상에 소정의 x 및 y 값의 가시광이 생성되도록 조정될 수 있다. 생성된 광은, 예를 들어, 약 0.30~약 0.55 범위의 x 값과 약 0.30~약 0.55 범위의 y 값을 가질 수 있다. 그러나, 언급한 바와 같이, 인광체 조성물 중의 각각의 인광체의 정확한 실체와 양은 최종 사용자의 요구사항에 따라 바뀔 수 있다.

[0038] 일 실시형태는 인광체 조성물의 제조 방법을 제공한다. 이 방법은 $K_2SiF_6 \cdot Mn^{4+}$ 입자를, 식 I: $A_3[MF_6]$ (여기서, A는 Na, K, Rb 및 이들의 조합으로부터 선택되고, M은 Al, Ga, In, Sc, Y, Gd 및 이들의 조합으로부터 선택됨)의 조성물을 포함하는 땅간 비함유 착불화물과 배합하는 단계를 포함한다. 식 I의 땅간 무함유 불화물의 포화 용액은 먼저 산 중에서 제조될 수 있다. 포화 용액의 제조에 사용되는 산의 예로는 HF, HCl, NH_4HF_2 , NH_4F 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 몇몇 경우, 과잉 산을 중화시키기 위해 상기 용액에 추가분의 K_2SiF_6 를 첨가할 수 있다. 통상적으로, 약 30 중량%의 K_2SiF_6 를 첨가할 수 있다. 임의의 과잉 산, 비용해 불화물 조성물, 또는 이들 둘 다를 제거하기 위해 용액을 추가로 여과할 수 있다. 그 후, 포화 용액을 고체 형태의 $K_2SiF_6 \cdot Mn^{4+}$ 인광체와 배합하고, 소정 시간 동안 교반하여 슬러리를 형성한다. 이 방법은, 건조 전에 생성물을 단리하기 위한 여과 및 세척 단계를 추가로 포함한다. 세척 단계는 갈변 현상을 피하기 위해 생성물을 아세톤으로 세척하는 것을 포함할 수 있다. 그 후, 생성물을 건조시켜 결과적인 인광체 조성물을 회수할 수 있다. 이 생성물을 드라이 박스 분위기에서 건조시켜, $K_2SiF_6 \cdot Mn^{4+}$ 의 코팅 입자를 가질 수 있는 결과적인 인광체 조성물의 분말을 회수 또는 생성할 수 있다. 생성물의 건조는 약 10°C~약 300°C에서, 더 구체적으로 약 50°C~약 200°C에서 수행될 수 있다.

실시예

[0040] 하기 실시예는 단지 예시적인 것으로, 청구된 발명의 범위를 어떠한 식으로든 한정하려는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0041] 인용된 미국 특허 제7,497,973호에 기재된 절차에 따라, 약 70°C의 건조 온도로 HF 용액 중에서 K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 및 땅간 도핑 K_2SiF_6 를 제조하였다.

용해도 테스트

[0043] 각각 0.1 g의 K_3AlF_6 및 K_2NaAlF_6 를 10 ml의 물과 배합하였다. 이들 혼합물을 약 24시간 동안 유지한 후 여과하였다. 여과된 분량의 인광체를 다시 칭량하여 수용해도를 계산하였다.

K_3AlF_6 를 포함하는 포화 용액 1의 제조

[0045] 70~90°C의 수욕 중에서, 15 g의 K_3AlF_6 를 약 48% HF 100 ml에 혼입하여 포화 용액을 제조하였다. 이 용액을 여과하여 임의의 과잉 K_3AlF_6 를 제거하였다.

K_3AlF_6 를 포함하는 포화 용액 2의 제조

[0047] 70~90°C의 수욕 중에서, 15 g의 K_3AlF_6 를 약 48% HF 100 ml에 혼입하여 포화 용액을 제조하였다. 이 용액을 여과하여 임의의 과잉 K_3AlF_6 를 제거하였다. 4.5 g의 K_2SiF_6 를 K_3AlF_6 포화 용액 100 ml 중에 혼입하였다. 이 용액을 다시 여과하여, 임의의 과잉 K_2SiF_6 를 제거하였다.

K_2NaAlF_6 를 포함하는 포화 용액 3의 제조

[0049] 70~90°C의 수욕 중에서, 6 g의 K_2NaAlF_6 를 약 48% HF 100 ml에 혼입하여 포화 용액을 제조하였다. 이 용액을 여과하여 임의의 과잉 K_2NaAlF_6 를 제거하였다.

K_2NaAlF_6 를 포함하는 포화 용액 4의 제조

[0051] 70~90°C의 수욕 중에서, 6 g의 K_2NaAlF_6 를 약 48% HF 100 ml에 혼입하여 포화 용액을 제조하였다. 이 용액을 여과하여 임의의 과잉 K_2NaAlF_6 를 제거하였다. 이 용액을 여과하여 임의의 과잉 K_2NaAlF_6 를 제거하였다. 4.5 g의 K_2SiF_6 를 K_2NaAlF_6 의 포화 용액 100 ml 중에 혼입하였다. 이 용액을 다시 여과하여, 임의의 과잉 K_2SiF_6 를 제거하

였다.

[0052] $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 의 코팅된 입자를 포함하는 인광체 조성물의 제조:

[0053] 샘플 1: 포화 용액 1을 비이커 내의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 분말 3 g에 주입하고, 이것을 수육, 또는 어떤 경우에는 유육에 배치하였다. 주입하는 동안 용액을 연속적으로 교반하였다. 이 혼합물을 약 1분~약 5분 동안 실온에서 교반하였다. 회수된 슬러리를 여과한 후 아세톤으로 세척하였다. 얻어진 생성물을 드라이 박스 분위기에서 약 100°C로 최종 건조시켰다.

[0054] 샘플 2, 3, 및 4는 샘플 1에 대해 기재된 것과 동일한 공정에 의해 포화 용액 2, 3, 및 4를 사용하여 제조하였다.

[0055] 비교 샘플의 제조: 70~90°C의 수육에서 15 g의 K_2SiF_6 를 약 48% HF 100 ml에 혼입하여 포화 용액을 제조하였다. 이 용액을 여과하여, 임의의 과잉 K_2SiF_6 를 제거하였다. 그 후, 샘플 1과 관련하여 기재한 것과 동일한 공정에 의해, 포화 용액을 3 g의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 분말과 배합하였다.

[0056] 수분 테스트: 25%의 물과 나머지의 IPA를 사용하여 물과 IPA의 혼합물을 제조하였다. 물과 IPA를 60 ml 보틀에서 5분 동안 혼합하였다. 샘플 1~4와 비교 샘플 각각 1 g을 IPA와 물의 혼합물에 별도로 첨가한 후, 샘플 1~4와 비교 샘플 각각을 임의의 매체 없이 랙밀(rack mill)에서 롤링하였다. 그 후 이들 샘플을 15시간 동안 유지하였다.

[0057] 열안정성 테스트: 샘플 1~4 및 비교 샘플을 구리 도가니에 두었다가, 석영 도가니에 넣어 아르곤 분위기 하에 약 2시간 동안 약 400°C의 온도에 적용하였다.

분광광도계 측정(발광 강도 측정)

[0059] 그 후, 상기 샘플들에 대해, 형광 분광광도계를 사용하여 발광 강도 측정을 위해 분석하였다. 발광 강도는 모든 샘플에 대해 450 nm 여기에서 측정하였다. 하기 표 2는, 수분 테스트 및 열안정성 테스트를 거친 후의 샘플 1~4와 비교 샘플에 대한 발광 강도 측정, 즉, 양자 효율(QE) 및 흡광도(Abs)를 제시한다. K_3AlF_6 및 K_2NaAlF_6 를 포함하는 망간 무함유 불화물로 코팅된 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 입자를 포함하는 샘플 1~4가 비교 샘플과 유사한 양자 효율을 나타내었다는 것이 관찰되었으며, 이는 샘플 1~4가 코어 인광체 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 의 발광 특성을 유지하였다는 것을 의미한다. 또한, 샘플 1~4는, K_3AlF_6 및 K_2NaAlF_6 의 낮은 수용해도로 인해, 망간 도핑 코어 재료 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 및 비교 샘플에 비해 높은 신뢰성(예를 들어, 고온 다습 조건에서의 높은 안정성)을 갖는 것으로 예상된다.

표 2

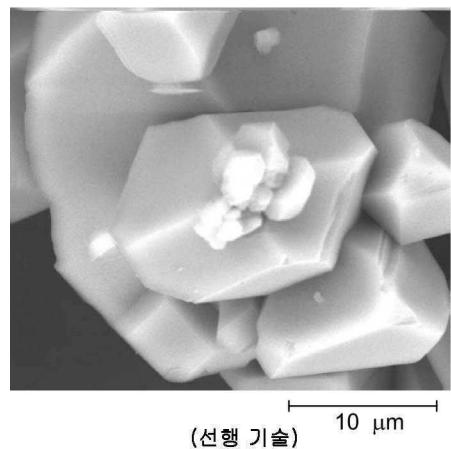
	샘플	QE	Abs
수분 테스트 후	샘플 1	101	70
	샘플 2	94	69
	샘플 3	96	72
	샘플 4	104	69
	비교 샘플	96	72
열안정성 테스트 후	샘플 1	95	59
	샘플 2	107	55
	샘플 3	105	54
	샘플 4	116	50
	비교 샘플	98	57

[0060]

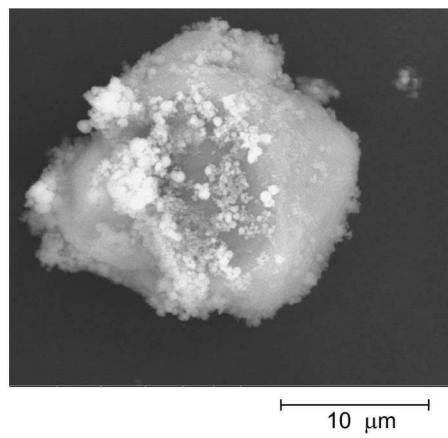
[0061] 지금까지 본 발명의 특정한 특징들만 예시하고 설명하였지만, 당업자라면 다수의 변형 및 변경을 알 것이다. 따라서, 첨부된 청구범위는 본 발명의 진정한 사상에 속하는 모든 변형 및 변경을 포함하는 것을 의도하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

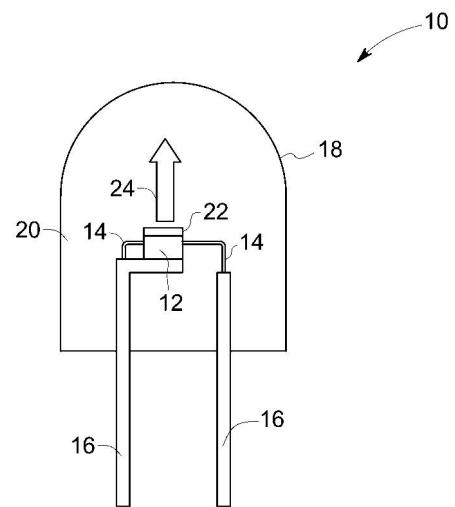
도면1



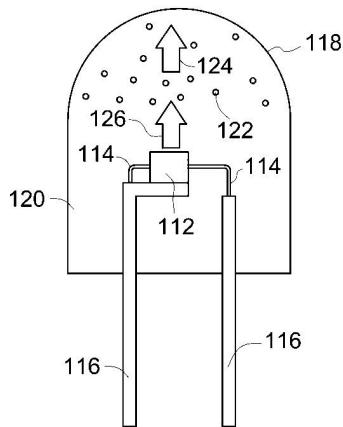
도면2



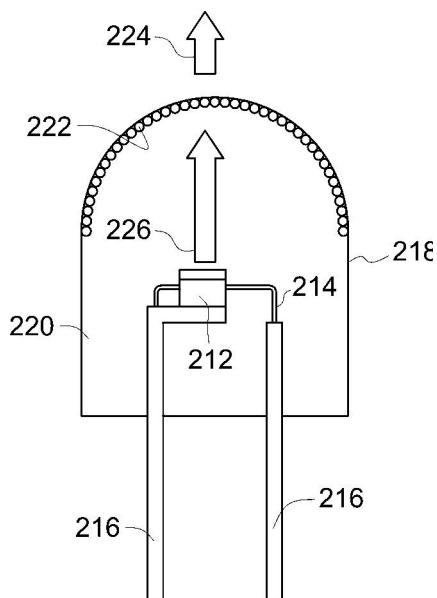
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 17

【변경전】

고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를, K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 및 이들의 조합으로부터 선택되는 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어지는 인광체 조성물로서, 상기 망간 무함유 착불화물이 망간 무함유 불화물의 중량을 기준으로 50 중량 미만의 양으로 K_2SiF_6 를 더 포함하는 것인 인광체 조성물.

【변경후】

고체 형태의 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 를, K_3AlF_6 , K_2NaAlF_6 및 이들의 조합으로부터 선택되는 조성물을 포함하는 망간 무함유 착불화물의 포화 용액과 배합하는 것으로부터 얻어지는 인광체 조성물로서, 상기 망간 무함유 착불화물이 망간 무함유 불화물의 중량을 기준으로 50 중량% 미만의 양으로 K_2SiF_6 를 더 포함하는 것인 인광체 조성물.