



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월07일

(11) 등록번호 10-1955643

(24) 등록일자 2019년02월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09K 11/08* (2006.01) *C09K 11/55* (2006.01)  
*C09K 11/64* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7018287(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2011년07월13일  
 심사청구일자 2016년07월12일
- (85) 번역문제출일자 2014년07월01일
- (65) 공개번호 10-2014-0100977
- (43) 공개일자 2014년08월18일
- (62) 원출원 특허 10-2013-7001221  
 원출원일자(국제) 2011년07월13일  
 심사청구일자 2013년12월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2011/043887
- (87) 국제공개번호 WO 2012/009455  
 국제공개일자 2012년01월19일
- (30) 우선권주장  
 13/181,226 2011년07월12일 미국(US)  
 61/364,321 2010년07월14일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌  
 Journal of Rare Earth. 2007, Vol. 25, pp.  
 692-696\*  
 KR1020070106536 A\*  
 KR100793082 B1  
 EP01432773 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 15 항

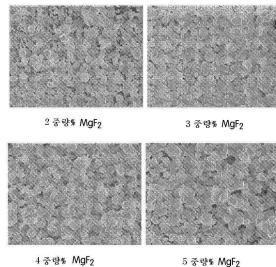
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 범용 백라이트 용도에서의 녹색 발광용 가넷계 인광체

**(57) 요약**

본 명세서에는 식  $(\text{Lu}_{1-a-b-c}\text{Y}_a\text{Tb}_b\text{A}_c)_3(\text{Al}_{1-d}\text{B}_d)_5(\text{O}_{1-e}\text{C}_e)_{12}:\text{Ce},\text{Eu}$ 를 지니는 녹색 발광용 가넷계 인광체가 개시되어 있으며, 여기서, 식 중, A는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고; B는 Ga 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택되며; C는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 1$ ;  $0 < c \leq 0.5$ ;  $0 \leq d \leq 1$ ; 및

(뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1

상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  
 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 형태

$0 < e \leq 0.2$ 이다. 이들 인광체는 알칼리 토류 원소와 할로겐의 양쪽을 내포하는 속성에 의해 당업계에 있어서의 어떠한 것과도 구별된다. 그들의 피크 발광 파장은 약 500nm 내지 540nm 사이에 있을 수 있고; 일 실시형태에서, 인광체  $(\text{Lu}, \text{Y}, \text{A})_3(\text{Al})_5(\text{O}, \text{F}, \text{Cl})_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 는 540nm에서 발광을 지닌다. 발광 피크의 FWHM은 80nm 내지 150nm 사이에 놓인다. 본 발명의 녹색 가넷 인광체는, 백색 광을 발생하기 위하여,  $\text{CaAlSiN}_3$  등과 같은 적색-발광용 질화물계 인광체와 배합될 수 있다.

(72) 발명자

정, 시판

미국 캘리포니아주 94568 더블린 팟츠윌리엄 스트리트 4333

리, 이-천

미국 캘리포니아주 94506 덴빌 트리쉬 레인 30

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

루테늄, 세륨, 적어도 하나의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소, 및 적어도 하나의 할로겐으로 이루어진, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체로서, 상기 인광체는, 380nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 510nm 내지 535nm 범위의 피크 발광 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 여기 방사선은 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 것인, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 알칼리 토금속은 Sr, Ba 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 할로겐은 염소인 것인, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 할로겐은 불소인 것인, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체.

#### 청구항 6

하기 식을 지니는 알루미네이트를 포함하는 녹색 발광 인광체:



식 중,

A는 Y, Sc, Gd, Tb 또는 Lu 중 적어도 하나이고;

B는 Mg, Sr, Ca 또는 Ba 중 적어도 하나이며;

C는 F, Cl 또는 Br 중 적어도 하나이고;

$0 < x \leq 0.5$ ;

$0 < y \leq 0.5$ ;

$2 \leq m \leq 4$ ;

$10 \leq n \leq 14$ ;

단, n은 12가 아니며,

상기 녹색 발광 인광체는, 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 510nm 내지 535nm 범위의 피크 발광 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인, 녹색 발광 인광체.

#### 청구항 7

280nm보다 큰 파장을 지니는 방사선을 제공하도록 구성된 방사선원;

루테늄, 세륨, 적어도 하나의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소, 및 적어도 하나의 할로겐으로 이루어진, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체; 및

녹색 발광 인광체 또는 황색 발광 인광체 중 적어도 하나를 포함하되,

상기 인광체는 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 510nm 내지 535nm 범위의 피크 발광 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인 백색 LED.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 적어도 하나의 알칼리 토금속은 Sr, Ba 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 백색 LED.

#### 청구항 9

제7항에 있어서, 상기 적어도 하나의 할로겐은 염소인 것인, 백색 LED.

#### 청구항 10

제7항에 있어서, 상기 적어도 하나의 할로겐은 불소인 것인 백색 LED.

#### 청구항 11

루테늄, 적어도 하나의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소, 및 적어도 하나의 할로겐으로 이루어진, 세륨-활성화된 녹색 발광 루테늄 알루미네이트 인광체를 포함하되, 상기 인광체는 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 510nm 내지 535nm 범위의 피크 발광 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인 범용 조명 장치(general lighting device).

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 적어도 하나의 알칼리 토금속은 Sr, Ba 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 범용 조명 장치.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 적어도 하나의 할로겐은 염소인 것인, 범용 조명 장치.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 적어도 하나의 할로겐은 불소인 것인, 범용 조명 장치.

#### 청구항 15

하기 식을 지니는 할로겐화 알루미네이트를 포함하는 녹색 발광 인광체를 포함하는 범용 조명 장치:



식 중,

A는 Lu, Sc, Gd 또는 Tb 중 적어도 하나이고;

B는 Mg, Sr, Ca 또는 Ba 중 적어도 하나이며;

C는 F, Cl 또는 Br 중 적어도 하나이고;

$0 < x \leq 0.5$ ;

$0 < y \leq 0.5$ ;

2 ≤ m ≤ 4;

10 ≤ n ≤ 14;

단, m은 3이 아니며,

상기 녹색 발광 인광체는 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 510nm 내지 535nm 범위의 퍼크 발광 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것이다.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

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

### **발명의 설명**

#### **기술 분야**

#### **우선권 주장**

[0001] 본 출원은, 미국 특허 출원 제61/364,321호(발명의 명칭: "GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS", 발명자: Yusong Wu 등, 출원일: 2010년 7월 14일)에 대한 우선권을 주장하는 미국 특허 출원 제13/181,226호(발명의 명칭: "GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS", 발명자: Yusong Wu 등 출원일: 2011년 7월 12일)의 우선권의 이익을 주장한다.

#### **발명의 기술분야**

[0004] 본 발명의 개시내용의 실시형태는 일반적으로 다수의 상이한 기술 분야, 특히 백라이트 용도에 적용가능한 녹색 발광용 가넷계 인광체(green-emitting, garnet-based phosphor)에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 개시 내용은 루테튬계 가넷에 관한 것이다.

### **배경 기술**

[0005] 본 발명의 실시형태는 세륨-도핑된, 가넷계 인광체에 관한 것이다. YAG:Ce는 이러한 인광체의 일례이고, 소위 "백색 광 LED"로부터 백색 광을 발생하는 이 화합물은 상업적 시장에서 한동안 이용되어 왔다. 이 후자의 용어는, 발광 다이오드가 인간의 눈에 의해 백색으로 인지되는 파장의 조합이 아니라 특정 단색성 컬러의 광을 방출하므로 부정확한 명칭이지만, 이 용어는 그럼에도 불구하고 조명 산업의 어휘에 단단히 자리 잡고 있다.

[0006] 다른 인광체 호스트, 특히 규산염, 황산염, 질화규산염(nitridosilicate) 및 산질화규산염(oxo-nitridosilicate)에 기초한 것들과 비교해서, YAG:Ce는 청색 광에 의해 여기될 때 비교적 높은 흡수 효율을 지녀, 높은 온도 및 습도 환경에서 안정적이며, 높은 양자 효율(QE>95%)을 지니므로, 모든 백색이 광범위한 발광스펙트럼을 표시한다.

[0007] YAG:Ce 인광체를 이용함에 있어서 단점이 있고, 또한 소정의 용도에 있어서도 있다면, 이 인광체의 피크 발광은 예를 들어 백라이트 용도에 있어서의 발광원으로서 이용하기에는 너무 길다(즉, 적색으로 너무 깊다).

[0008] YAG:Ce에 대한 대체물은, YAG:Ce와 동일한 결정성 구조, 이트륨계 화합물과 유사한 온도 및 습도 안정성, 마찬가지로 양자 효율을 지니는, 세륨 도핑된  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  화합물(LAG:Ce)이다. 이를 유사성에도 불구하고, LAG:Ce는 그의 YAG 상대와는 상이한 피크 발광 파장을 나타내며; 루테튬의 경우에, 이 피크 파장은 약 540nm이다. 그러나, 이 발광 파장은 여전히 백라이트 용도에서 이용하기에 충분히 짧지 않다.

[0009] 이와 같이 해서, 당해 기술분야, 특히 백라이트 기술과 관련된 분야에서 필요로 하는 것은, YAG:Ce 혹은 LAG:Ce의 것보다 짧은 피크 발광 파장과 가넷 구조를 지니는 인광체이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 개시내용의 실시형태는 일반식  $(\text{Lu}_{1-a-b-c}\text{Y}_a\text{Tb}_b\text{A}_c)_3(\text{Al}_{1-d}\text{B}_d)_5(\text{O}_{1-e}\text{C}_e)_{12}:\text{Ce}, \text{Eu}$ 를 지니는 녹색 발광용 가넷계 인광체에 관한 것으로, 여기서, 식 중, A는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고; B는 Ga 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택되며; C는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 1$ ;  $0 < c \leq 0.5$ ;  $0 \leq d \leq 1$ ; 및  $0 < e \leq 0.2$ 이다. 단독으로 혹은 조합하여 이용되는, 알칼리 토류 원소 Mg, Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나일 수 있는 "A" 원소는, 보다 짧은 값으로의 파장 이동에 있어서 매우 효과적이다. 이를 화합물은 "할로겐화 LAG계" 가넷으로 본 명세서에서 지칭될 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 대안적인 실시형태에서, 본 발명의 녹색 가넷은 식  $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{A})_x(\text{Al})_5(\text{O}, \text{F}, \text{Cl})_{12+(3/2)x}$ 로 표시될 수 되, 단 x는 3이 아니며, 약 2.5 내지 약 3.5의 범위이다. 이 부문에 기재된 첫번째 식에서와 같이, A는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이트륨과 루테튬의 총량에 비해서 0 이상 약 0.5까지의 화학량론적인 함량 범위이다. 이트륨과 루테튬은 서로 호환가능하다. 이를 화합물은 YAG 및 LAG에 기초한 "비정수 화학량론적 화합물"로서 본 개시내용에서 일괄적으로 기재될 수 있다.

[0012] 대안적인 실시형태에 있어서, 본 발명의 녹색 발광용 가넷계 인광체는 식  $(\text{Y}, \text{A})_3(\text{Al}, \text{B})_5(\text{O}, \text{C})_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 로 기재될 수 있으며, 식 중, A는 Tb, Gd, Sm, La, Lu, Sr, Ca 또는 Mg(이들 원소의 조합을 포함함) 중 적어도 하나이고, Y에 대한 이들 원소의 치환량은 화학량론적 방식으로 약 0.1 내지 약 100퍼센트 범위이다. B는 Si, Ge, B, P 및 Ga(이들의 조합을 포함함) 중 적어도 하나이고, Al에 대한 이들 원소 치환체의 양은 화학량론적으로 약 0.1 내지 약 100퍼센트 범위이다. C는 F, Cl, N 및 S(이들의 조합을 포함함) 중 적어도 하나이고, 산소에 대한 치환량은 화학량론적으로 약 0.1 내지 약 100퍼센트 범위이다.

[0013] 대안적인 실시형태에 있어서, 본 발명의 녹색 발광용 가넷계 인광체는 식  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Al}_5(\text{O}_{1-y}\text{C}_y)_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 로 기재될 수 있으며, 여기서, x 및 y는 각각 약 0.001 내지 약 0.2의 범위이다. 본 실시형태의 변형예에 있어서, 가넷계 인광체는 식  $(\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x)_z\text{Al}_5(\text{O}_{1-y}\text{C}_y)_{12+(3/2)z}:\text{Ce}^{3+}$ 로 표시될 수 있으며, 여기서, z는 본 실시형태에서 3은 아니며 약 2.5 내지 약 3.5의 범위이다. 이를 실시형태에서, 구성 원소는 이트륨, 바륨, 알루미늄, 산소 및 불소이다.

[0014] 본 발명의 녹색-발광용, 가넷계 인광체는 레이저 혹은 LED(또는 임의의 이러한 기타 수단)에 의해 발광된 청색광에 의해 여기될 수 있고, 또한 황색-녹색-발광용 규산염 인광체 및/또는 적색-발광 질화물계 인광체 중 어느 한쪽(또는 양쪽 모두)과 조합하여 이용될 수 있다. 적색 질화물은, 임의선택적 할로겐을 더 포함하는,  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 를 지닐 수 있고, 여기서, 적색 질화물 인광체의 산소 불순물 함량은 약 2중량% 이하일 수 있다.

## 발명의 효과

[0015] 백라이트 기술과 관련된 분야에서, YAG:Ce 혹은 LAG:Ce의 것보다 짧은 피크 발광 파장과 가넷 구조를 지니는 인광체를 제공할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은,  $\text{MgF}_2$  첨가제의 양이 증가함에 따라서 입자 크기가 커지고, 더욱 균질하게 되는 것을 예시한, 상이한

MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 SEM 형태를 도시한 도면;

도 2는 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 예시적인 Y<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 x-선 회절(XRD) 패턴의 시리즈;

도 3은 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 예시적인 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 x-선 회절(XRD) 패턴의 시리즈;

도 4는 5중량% MgF<sub>2</sub> 및 5중량% SrF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 예시적인 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 x-선 회절(XRD) 패턴의 시리즈;

도 5는 상이한 수준의 MgF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 일련의 예시적인 Y<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 발광 스펙트럼(이 발광 스펙트럼은 청색 LED에 의해 해당 인광체를 여기시킴으로써 얻어짐);

도 6은 청색 LED 여기 하의 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 일련의 예시적인 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 정규화된 발광 스펙트럼;

도 7은 청색 LED 여기 하의 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 발광 스펙트럼;

도 8은 청색 LED 여기 하의 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 정규화된 발광 스펙트럼; 그 결과는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 발광 피크가 소정량의 MgF<sub>2</sub> 첨가제에 의해서 단파장으로 이동하고, MgF<sub>2</sub> 첨가제의 양이 많아질수록 보다 짧은 발광 피크 파장으로 되는 것을 나타냄;

도 9는 5중량% MgF<sub>2</sub> 및 5중량% SrF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 정규화된 발광 스펙트럼(여기서 인광체는 청색 LED에 의해 여기되었음); 그 결과는 첨가제로서 할로겐화염을 함유하지 않는 대조군 샘플과 비교된 것이고; 해당 결과는 발광 피크가 SrF<sub>2</sub> 합성된 화합물에 의한 것보다 MgF<sub>2</sub> 합성된 화합물에 의해 보다 단파장으로 이동하는 것을 나타냄;

도 10은 SrF<sub>2</sub> 첨가제의 농도가 증가함에 따라서 일련의 예시적인 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 발광 파장이 어떻게 감소하는지를 나타내는 도면;

도 11은 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 일련의 예시적인 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 정규화된 여기 스펙트럼으로, 이 여기 스펙트럼은 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도가 증가될 때 더욱 좁게 되는 것을 나타냄;

도 12는 5중량% MgF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 예시적인 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 인광체의 온도 의존성;

도 13은 5중량% SrF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 식 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 지니는 예시적인 녹색 발광용 가넷계 인광체를 포함하는 백색 LED의 스펙트럼을 나타낸 도면으로; 백색 LED는 또한 식 (Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지니는 적색 인광체를 포함하며, 녹색 인광체와 적색 인광체의 양쪽 모두가 청색 광을 발광하는 InGaN LED에 의해 여기될 경우, 얻어지는 백색 광은 색 특성 CIE x=0.24 및 CIE y=0.20을 지녔음;

도 14는, 이하의 성분들: 청색 InGaN LED, 3 혹은 5중량% 첨가제를 지니는 식 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 지니는 녹색 가넷, 식 (Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지니는 적색 질화물 또는 식 (Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지니는 규산염을 지니는 백색 LED의 스펙트럼이고, 여기서 백색 광은 색 좌표 CIE(x=0.3, y=0.3)를 지님;

도 15는, 이 경우에 3,000K에서 측정된, 도 14의 백색 LED 시스템의 스펙트럼.

### 발광을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 회토류 세륨(YAG:Ce)으로 활성화된 이트륨 알루미늄 가넷 화합물은, 소망의 용도가 고 전력 LDE 조명, 혹은 비 특이적인 범용 속성의 차가운 백색 조명(cool white lighting)이라면 만들 수 있는 인광체의 최상의 선택지들 중 하나이다. 사람들이 여기서 기대하는 바와 같이, 청색 광 및 여기 방사선을 공급하는 LED 칩의 경우, 그리고 이 칩과 조합하여 이용되어, 칩에 의해 여기되고, 칩과 조합하여 이용되며, 얻어지는 제품 광의 전형적인 황색/녹색 성분을 공급하는 인광체의 경우의 양쪽 모두에 있어서, 고도로 효과적인 구성요소용의 일반적인 조명에서의 요구조건이다.

[0018] 이 개시 내용의 이전의 부문에서 논의된 바와 같이, YAG:Ce은 약 95%보다 많은 양자 효율을 지니는, 이 바람직한 높은 효율을 입증하고 있고, 따라서 이 수치를 향상시키는 것은 어려운 과제인 것처럼 보일 것이다. 그러나, LED 칩의 효율이 발광 파장의 감소에 따라 증가하는 것은 당업계에서 공지되어 있고, 따라서 어쨌든 이론적으로, 일반적인 조명 시스템의 효율은, 보다 짧은 파장에서 발광하는 LED 칩과 쌍을 이루는 인광체가 이를 보다 짧은 파장에 의해 여기될 수 있다면 증대될 것임은 명백할 것이다. 이 전략에 의한 문제는, 불운하게도, 그의 청색 여기 방사선의 파장이 약 460nm 이하의 레벨로 저감될 경우 YAG:Ce 인광체의 발광 효율이 저감된다는 점이다.

[0019] 물론, 이러한 영향은, YAG:Ce가 실제로 단지 약 450 내지 460nm 이상의 발광 파장을 지니는 LED 칩과 쌍을 이루어야만 한다는 점이다. 그러나, 인광체의 여기 방사선의 광자 에너지가 활성자 양이온(세륨)을 둘러싸고 있는 음이온성 다면체(이 경우에 산소 원자를 포함함) 구조에 강하게 의존하는 것은 당업계에 또한 공지되어 있다. 이것은, 가넷계 인광체의 여기 범위가 YAG:Ce 인광체에 대해서 보다 단파장 쪽으로 연장될 수 있다면 시스템의 효율이 증대될 수 있다는 것을 수반한다. 이와 같이 해서, 본 발명의 목적은 이 음이온성 다면체의 구조와 속성을 인광체가 전통적인 YAG:Ce의 것보다 단파장으로 보이길 "요망하는" 여기 범위로 이동시키도록 변경하는 한편 그 동안에 가넷이 표시되는 우수한 특성을 유지(또는 더욱 향상)시키는 것을 포함한다.

[0020] 본 발명의 개시내용은 이하의 부문으로 나뉠 것이다: 우선, 본 발명의 녹색 가넷의 화학적 설명(화학량론적식)이 부여된 후에 가능한 합성 방법의 간단한 설명이 이어질 것이다. 본 발명의 녹색 가넷의 구조가, 그 다음에, 소정의 할로겐 도편트의 내포 시 파장 및 광발광 변화를 포함하는 실험적 데이터에 대한 그의 관계와 함께 논의될 것이다. 마지막으로, 이를 녹색 가넷의 역할은 백색 광 조명에서 다루어질 수 있고, 백라이드 용도가 예시적인 데이터와 함께 제시될 것이다.

#### 본 발명의 녹색 가넷의 화학적 설명

[0022] 본 발명의 녹색 발광용 가넷은 알칼리 토류 및 할로겐 구성성분의 양쪽을 모두 포함한다. 이들 도편트는, 목적으로 하는 광발광 강도 및 스펙트럼 특성을 달성하는 데 이용되지만, 동시적인 알칼리 토류 및 할로겐 치환이 자체-함유된 전하 밸런스를 제공한다는 사실도 또한 우연적이다. 부가적으로, 단위 셀의 크기로의 전체적인 변화에 관한 다른 유리한 보상이 있을 수 있고: Y에 대한 Lu의 치환이 셀의 크기를 확대시키는 경향이 있을 수 있지만, 그 반대 효과가 Y에 대한 알칼리 토류의 치환에서(몇몇 경우에 임의의 비율로), 또한 마찬가지로 산소에 대한 할로겐의 치환에서 일어날 수 있다.

[0023] 본 발명의 인광체의 식을 설명하는 데는 몇 가지 방법이 있다. 일 실시형태에서, 황색 대 녹색 발광용 세륨-도핑된, 가넷계 인광체는 식  $(Lu_{1-a-b-c}Y_aTb_bA_c)_3(Al_{1-d}B_d)_5(O_{1-e}Ce_e)_{12}:Ce, Eu$ 로 기재될 수 있으며, 여기서 A는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고; B는 Ga 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택되며; C는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고;  $0 \leq a \leq 1$ ;  $0 \leq b \leq 1$ ;  $0 < c \leq 0.5$ ;  $0 \leq d \leq 1$ ; 및  $0 < e \leq 0.2$ 이다. 단독으로 혹은 조합해서 이용되는 알칼리 토류 원소 Mg, Sr, Ca 및 Ba 중 어느 하나일 수 있는 "A" 원소는 파장을 보다 짧은 값으로 이동시키는 데 있어서 매우 효과적이다. 이를 화합물은 본 개시내용에 있어서 "할로겐화 LAG계" 가넷으로 지칭될 것이다.

[0024] 대안적인 실시형태에 있어서, 본 발명의 녹색 가넷은 식  $(Y, Lu, A)_x(Al)_5(O, F, Cl)_{12+(3/2)x}$ 로 표시될 수 있되; 단 x는 3은 아니며, 약 2.5 내지 약 3.5의 범위이다. 이 부문에서 기재된 첫번째 식에서와 마찬가지로, A는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이트륨과 루테튬의 총량에 대해서 0 이상에서 약 0.5까지의 화학량론적 함량의 범위이다. 이트륨과 루테튬은 서로 호환가능하다. 이를 화합물은 본 개시내용에 있어서 일괄적으로 YAG 및 LAG에 의거한 "비정수 화학량론적 화합물"이라 기재될 수 있다.

[0025] 대안적인 실시형태에 있어서, 본 발명의 녹색 발광용 가넷계 인광체는 식  $(Y, A)_3(Al, B)_5(O, C)_{12}:Ce^{3+}$ 로 기재될 수 있으며, 여기서 A는 Tb, Gd, Sm, La, Lu, Sr, Ca 및 Mg(이들 원소의 조합을 포함함) 중 적어도 하나이고, Y에 대한 이들 원소의 치환량은 화학량론적 방식으로 약 0.1 내지 약 100퍼센트의 범위이다. B는 Si, Ge, B, P 및 Ga(이들의 조합을 포함함) 중 적어도 하나이고, Al에 대한 이들 원소의 치환량은 화학량론적으로 약 0.1 내지 약 100퍼센트의 범위이다. C는 F, Cl, N 및 S(이들의 조합을 포함함) 중 적어도 하나이고, 산소에 대한 치환량은 화학량론적으로 약 0.1 내지 약 100퍼센트의 범위이다.

[0026] 대안적인 실시형태에 있어서, 본 발명의 녹색 발광용 가넷계 인광체는 식  $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}C_y)_{12}:Ce^{3+}$ 로 기재될 수

있고, 여기서 x와 y는 각각 약 0.001 내지 약 0.2의 범위이다. 본 실시형태의 변형에 있어서, 가넷계 인광체는 식  $(Y_{1-x}Ba_x)_zAl_5(0_{1-y}C_y)_{12+(3/2)z}:Ce^{3+}$ 로 표시될 수 있고, 여기서 z는 본 실시형태에서는 3은 아니며, 약 2.5 내지 약 3.5의 범위이다. 이들 실시형태에 있어서, 구성원소가 이트륨, 바륨, 알루미늄, 산소 및 불소인 경우, 인광체는 약 440 내지 약 470nm의 파장 범위의 방사선에 의해 여기가능하고, 약 540 내지 약 560nm 범위의 결과로서 퍼크 발광 파장을 나타낸다.

#### [0027] 합성

[0028] 액체 혼합 수법뿐만 아니라 고상 반응 기전을 비롯하여 임의의 많은 방법이 본 발명의 녹색 발광용 가넷계 인광체를 합성하는 데 이용될 수 있다. 액체 혼합은 공침 및 졸-겔 수법 등과 같은 방법을 포함한다.

[0029] 제조법의 일 실시형태는 이하의 단계를 포함하는 고상 반응 기전을 내포한다:

[0030] (a) 소정량의 출발 물질인  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ , 루테튬의 질산염, 탄산염, 할라이드 및/또는 산화물을 비롯한 루테튬염, 및  $M^{2+}X_2$ (여기서, M은 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 2가의 알칼리 토금속이고, X는 F 및 Cl로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐임)를 배합하여 출발 분말의 혼합물을 형성하는 단계;

[0031] (b) 단계 (a)로부터의 출발 분말의 혼합물을, 볼 밀링 등과 같은 임의의 종래의 방법을 이용해서 건조 혼합하는 단계로서, 볼 밀링을 이용하는 전형적인 혼합 시간이 약 2시간 이상(일 실시형태에는 약 8시간)인 것인 혼합 단계;

[0032] (c) 단계 (b)로부터의 혼합된 출발 분말을 약 1400°C 내지 약 1600°C의 온도에서 약 6 내지 약 12시간 동안 환원 분위기 중에서(이 분위기의 목적은 암모니아계 화합물의 환원을 위한 것임) 소결시키는 단계;

[0033] (d) 단계 (c)로부터의 소결 생성물을 분쇄하고 물로 세척하는 단계; 및

[0034] (e) 단계 (d)로부터 세척된 생성물을 건조시키는 단계(여기서, 건조 조건은 약 150°C의 온도에서 약 12시간의 시간으로 구성될 수 있음).

[0035] 본 발명의 가넷은 또한 액체 혼합 수법에 의해서 합성될 수 있다. 공침을 이용한 식  $Lu_{2.985}Ce_{0.015}Al_5O_{12}$ 를 지니는 비할로겐화 LAG 화합물의 합성의 일례는, Li 등의 논문[명칭: "Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes," *J. Am. Ceram. Soc.* **89** [7] 2356-2358 (2006)]에서 H.-L.이라 기재되어 있었다. 이들 비할로겐화 LAG 화합물은 알칼리 토류 성분을 함유하지 않았다. 상기 논문은, 유사한 공침법이 알칼리 토류 성분을 지니는 본 발명의 개시내용의 할로겐화 LAG를 생성하는 데 이용될 수 있다는 것이 상정되므로, 그의 전문이 본 명세서에 병합된다.

[0036] 졸-겔 수법을 이용하는 할로겐화 YAG 화합물의 합성의 일례는 미국 특허 제6,013,199호(발명자: E. McFarland 등, 출원인: Symyx Technologies, 발명의 명칭: "Phosphor materials")에 기재되어 있다. 이들(가능하게는) 할로겐화 YAG 화합물은 알칼리 토류 성분을 함유하지 않았다. 이 특허는, 마찬가지 졸-겔 법이 알칼리 토류 성분을 지니는 본 발명의 개시내용의 할로겐화 YAG 화합물을 생성하는 데 이용될 수 있다는 것이 상정되므로, 그의 전문이 본 명세서에 병합된다.

[0037] 도 1은 위에서 기재된 고상 기전을 통해서 합성된 상이한  $MgF_2$  첨가제 농도를 지니는 예시적인  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  인광체의 SEM 형태를 도시하고 있다. 주사 전자 현미경(SEM)에 의해 드러나는 바와 같은 상기 형태는,  $MgF_2$  첨가제의 양이 증가함에 따라서 입자 크기가 보다 크고 보다 균질해지는 것을 나타낸다.

#### [0038] 본 발명의 녹색 가넷의 결정 구조

[0039] 본 발명의 녹색 가넷의 결정 구조는, YAG 화합물에 대해서 잘 연구되어 있는, 이트륨 알루미늄 가넷,  $Y_3Al_5O_{12}$  등의 것과 동일하며, 본 발명의 가넷은 공간 그룹 Ia3d (번호 230)에 속한다. 이 공간 그룹은, YAG에 대한 것과 마찬가지로, Y. Kuru 등에 의해 논문["Yttrium Aluminum Gamet as a Scavenger for Ca and Si," *J. Am. Ceram. Soc.* **91** [11] 3663-3667 (2008)]에서 논의되어 있다. Y. Kuru 등에 의해 기재된 바와 같이, YAG는 단위 셀 당 160개의 원자(8 정식 단위)로 구성된 복합 결정을 지니며, 여기서  $Y^{3+}$ 는 다중도 24, 위크오프 문자(Wyckoff letter) "c" 및 부위 대칭도 2.22의 위치를 차지하고,  $O^{2-}$  원자는 다중도 96, 위크오프 문자 "h" 및 부위 대칭도 1의 위치를 차지한다. 2개의  $Al^{3+}$  이온은 팔면체의 16(a) 위치에 위치되어 있는 반면, 나머지 3개

의  $\text{Al}^{3+}$  이온은 사면체의 24(d) 부위에 위치되어 있다.

[0040] YAG 유닛 셀의 격자 파라미터는  $a=b=c=1.2008\text{nm}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  이다. 이트륨에 대한 루테튬의 치환이 유닛 셀의 크기를 확대시킬 것으로 예상되는 한편, 유닛 셀 축들 사이의 각도는 변할 것으로 예상되지 않으며, 상기 물질은 그의 입방체 특성을 유지할 것이다.

[0041] 도 2는 상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는 일련의 예시적인  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 x-선 회절(XRD) 패턴을 도시하고 있으며, 이는 알칼리 토류 및 할로겐( $\text{MgF}^2$ ) 성분의 첨가가 어떻게 높은 각도 회절 피크를 보다 높은 값의  $2\theta$ 로 이동시키는지를 나타내고 있다. 이것은 격자 상수가 알칼리 토류/할로겐을 지니지 않는 YAG 성분에 비해서 작아지는 것을 의미하고, 또한  $\text{Mg}^{2+}$ 가,  $\text{Y}^{3+}$  위치를 차지하는, 결정 격자 내로 편입되고 있는 것을 나타낸다.

[0042] 도 3은, 이번에 일련의 화합물이 상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  인광체인 것을 제외하고, 도 2와 유사한 방식으로 일련의 예시적인 인광체의 x-선 회절(XRD) 패턴을 도시하며, 여기서 이트륨계 화합물보다 오히려 루테튬계 화합물이 연구되고 있다.

[0043] 도 4는 5중량%  $\text{MgF}_2$  및 5중량%  $\text{SrF}_2$  첨가제를 지니는 일련의 예시적인  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  인광체의 x-선 회절(XRD) 패턴을 도시하며; 이 실험은 Mg 성분 대 Sr 성분의 비교를 나타내고 있다. 이 데이터는,  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  격자 내에  $\text{MgF}_2$  첨가제를 지님으로써, 높은 각도 회절 피크가 보다 큰 값의  $2\theta$ 로 이동하는 것을 나타내며, 이는 격자 상수가 보다 작아지는 것을 의미한다. 대안적으로,  $\text{SrF}_2$  첨가제에 의해, 높은 각도 회절 피크가 보다 작은 값의  $2\theta$ 로 이동하며, 이는 격자 상수가 증가하는 것을 의미한다.  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{Sr}^{2+}$ 의 양쪽 모두가  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  격자 내로 편입되고 있고,  $\text{Lu}^{3+}$  위치를 차지하는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 이들 피크 위치의 이동은, 이온 반경이  $0.72\text{\AA}$ 인  $\text{Mg}^{2+}$ 가  $\text{Lu}^{3+}(0.86\text{\AA})$ 보다 작은 반면  $\text{Sr}^{2+}(1.18\text{\AA})$ 가  $\text{Lu}^{3+}$ 보다 크기 때문에 일어난다.

#### 광학적 특성에 대한 알칼리 토류 및 할로겐 영향의 기전

[0045] 본 발명의 일 실시형태에 있어서,  $\text{Ce}^{3+}$ 는 가넷계 인광체에서 발광 활성제이다.  $\text{Ce}^{3+}$  이온의 4f와 5d 에너지 준위 간의 전이는 청색 광을 지니는 인광체의 여기에 상당하며; 인광체로부터의 녹색 광 발광은 동일한 전자 전이로부터의 결과이다. 가넷 구조에 있어서,  $\text{Ce}^{3+}$ 는 6개의 산소 이온의 다가 음이온 구조에 의해 형성된 팔면체 부위의 중심에 위치된다. 결정장 이론(crystal field theory)에 따르면, 주변 음이온(또한 리간드라고도 기재될 수 있음)은 중심 양이온의 5d 전자에 대한 정전 전위를 유도한다. 5d 에너지 준위 분할은  $10Dq$ 이고, 여기서  $Dq$ 는 특정 리간드 종에 따라서 공지되어 있다. 분광화학 시리즈로부터, 할라이드의  $Dq$ 는 산소의 것보다 작고, 이에 따라서, 산소 이온이 할라이드 이온에 의해 대체된 경우, 이에 대응해서  $Dq$ 가 감소될 것이라는 결론으로 된다.

[0046] 이것에 함축된 의미는, 밴드 갭 에너지; 즉, 4f 전자 준위와 5d 전자 준위 간의 에너지 차가 활성자 이온 둘레의 다가 음이온 케이지 내에서 할라이드에 의한 산소의 치환에 따라 증가될 것이라는 점이다. 그 이유는 발광 피크가 할로겐 치환에 따라 보다 단파장으로 이동되기 때문이다. 동시에, 팔면체 부위를 형성하는 산소 다가 음이온 구조 내의 할라이드 이온의 도입에 따라서, 대응하는 양이온이 또한 Lu/Y 함량의 부분을 대체할 수 있다. Lu/Y를 대체하는 양이온이 보다 작은 양이온이라면, 그 결과는 이 스펙트럼의 청색 단부 쪽으로의 발광 피크의 이동일 것이다. 방출된 발광은 만약 그렇지 않았다면 일어나게 되는 것보다 단파장을 지닐 것이다. 이와 대조적으로, Lu/Y를 대체하는 양이온이 예컨대 Sr 혹은 Ba 등과 같은 보다 큰 양이온이라면, 그 결과는 그 스펙트럼의 적색 단부 쪽으로의 발광 피크의 이동일 것이다. 이 경우에, 방출된 발광은 보다 긴 파장을 지닐 것이다.

[0047] 알칼리 토류 치환체로서의 Mg는, 할라이드의 효과와 조합하여, 청색-이동이 바람직하다면 Sr보다 좋은 선택지일 것이고, 이것은 본 발명의 개시내용의 이하의 부분에서 실험적으로 표시될 것이다. 또, LAG 발광 피크가 스핀-웨도 결합으로 인한 이중항(doublet)인 것은 공지되어 있다. 청색-이동이 일어남에 따라서, 보다 단파장을 지니는 발광이 편중되고, 이에 대응해서 그의 강도가 증가한다. 이 경향은 발광의 청색-이동에 도움을 줄 뿐만 아니라, 광 발광을 증대시킨다.

[0048] 도 5는 상이한 수준의  $\text{MgF}_2$  첨가제를 지니는 일련의 예시적인  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  인광체의 발광 스펙트럼이며, 이

발광 스펙트럼은 청색 LED를 지니는 해당 인광체를 여기시킴으로써 얻어진 것이다. 이 데이터는  $MgF_2$ 의 양의 증가에 따라서 광발광 강도가 증가하고 피크 발광 파장이 보다 짧은 값으로 이동하는 것을 나타낸다. 도 5에는 도시되어 있지 않지만, 본 발명자들은 출발 분말에  $BaF_2$ 의 5중량% 첨가에 대한 데이터를 가지고 있으며; 이 인광체는 3가지 마그네슘-함유 인광체에 대해서 광발광 강도의 유의한 증가를 보였고, 피크 발광 파장은 1중량% 샘플의 것과 대략 동일하였다.

[0049] 도 5로부터의 데이터의 정규화된 버전이 도 6에 도시되어 있다. 도 6은 청색 LED 여기 하의 상이한  $MgF_2$  첨가제 농도를 지니는 동일한 일련의 예시적인  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  인광체의 정규화된 발광 스펙트럼이지만, 여기서는 광발광 강도를 단일 값으로 정규화하는 것은,  $MgF_2$  첨가제의 양의 증가에 따라서  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 발광 피크가 단파장으로 이동하는 것을 강조한다.  $MgF_2$  첨가제의 양이 많아짐에 따라서, 보다 짧은 발광 피크 파장으로 된다. 이것은, 이하에 입증되는 바와 같이,  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  인광체에 의해 입증되는 것과 같은 경향이다.

[0050] 도 7은, 상이한 수준의  $MgF_2$  첨가제 농도를 지니는 일련의 예시적인  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  인광체의 발광 스펙트럼이며, 이 발광 스펙트럼은 청색 LED를 지니는 인광체를 여기시킴으로써 얻어진 것이다. 이 데이터는, 이트륨계 화합물보다 오히려 루테튬계화합물이 연구되고 있는 것을 제외하고 도 5의 것과 유사하다. 이트륨 데이터에 의한 것과 마찬가지로, 루테튬에 대한 이 데이터는, 광발광 강도에 대한 이들 경향은 아마도 유사하지 않더라도, 발광 파장의 이동에 대해서 유사한 경향을 보인다.

[0051] 도 7의  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  발광 스펙트럼은 피크 발광 파장에 대한 할로겐 염의 부가 효과를 강조하도록 정규화되어 있고; 이 데이터의 정규화된 버전이 도 8에 도시되어 있다. 이트륨 경우에서처럼, 피크 발광은  $MgF_2$  첨가제의 양의 증가에 따라서 보다 단파장으로 이동하며; 즉,  $MgF_2$  첨가제의 양이 많아질수록, 발광 피크 파장은 짧아진다.  $MgF_2$  첨가제의 양을 0(무첨가)에서 약 5중량%의 첨가제로 증가할 때의 파장 이동량은 약 550nm에서 약 510nm까지의 약 40nm인 것으로 관찰되었다.

[0052] 도 5 내지 도 8의 그래프의 각각은 첨가제 농도의 증가에 따른 일련의 인광체 조성으로서 그들 각각의 스펙트럼을 표시한 것으로, 그 농도는 무첨가에서 시작해서 상기 일련의 최고 농도가 5중량%에서 종료된다.  $SrF_2$  첨가제와  $MgF_2$  첨가제와의 비교; 즉, Sr 알칼리 토류 및 불소 함량을 지니는 인광체와 Mg 알칼리 토류 및 불소 함량을 지니는 인광체와의 비교를 강조하기 위하여, 이들 인광체는 도 9에 함께, 즉, 첨가제 무첨가 인광체, 5중량%  $SrF_2$ 를 지니는 인광체 및 5중량%  $MgF_2$ 를 지니는 인광체로서 도시되어 있다. 인광체는 샘플  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 에 의거하고 있다.

[0053] 도 9에 있어서의 발광 스펙트럼 데이터는 할로겐 및 알칼리 토류의 내포에 의해 부여되는 광학 특성에 대한 효과를 더 알맞게 강조하기 위하여 정규화되어 있다. 청색 LED에 의해 여기된 경우, 그 결과는 발광 피크가  $MgF_2$  및  $SrF_2$ 의 첨가에 따라서 보다 단파장 쪽으로 이동하는 것을 예시하고 있다. 첨가제를 지니지 않는  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  샘플은 약 550nm에서 피크 발광 파장을 도시하고 있고, 5중량%  $SrF_2$  첨가제에 의해 피크 발광 파장은 약 535nm로 이동하고, 5중량%  $MgF_2$  첨가제에 의해 파장은 훨씬 더 약 510nm로 이동한다.

[0054] 도 10은  $SrF_2$  첨가제의 농도가 증가함에 따라서 일련의 예시적인  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  인광체의 발광 파장이 어떻게 감소하는지를 나타낸다. 피크 발광 파장은  $SrF_2$  첨가제의 양의 함수로서 도시되어 있고; 1, 2, 3 및 5중량%의  $SrF_2$  첨가제 함량을 지니는 샘플이 테스트되었다. 그 결과는 피크 발광 파장이 1 및 2중량% 샘플에 대한 것과 대략 동일하고, 파장은 약 535nm이며;  $SrF_2$  첨가제가 3중량%로 증가함에 따라서, 피크 발광 파장은 약 533nm로 감소되는 것을 나타낸다.  $SrF_2$  첨가제를 5중량%로 더욱 증가시킴에 따라서, 피크 파장은 가파르게 약 524nm로 강하한다.

#### 여기 스펙트럼 및 온도 의존성

[0056] 도 11은 상이한  $MgF_2$  첨가제 농도를 지니는 일련의 예시적인  $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$  인광체의 정규화된 여기 스펙트럼으로, 이 여기 스펙트럼은  $MgF_2$  첨가제 농도가 증가될 때 보다 좁게 되는 것을 나타낸다. 이 데이터는, 본 발

명의 녹색 가넷이 약 380 nm 내지 약 480nm 범위의 광대역의 광장을 나타내며, 그 광장에 걸쳐서 인광체가 여기될 수 있는 것을 나타낸다.

[0057] 본 발명의 가넷 인광체의 열 안정성은 5중량% MgF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 화합물 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 함유하는 루테튬에 의해 예시되며; 그의 열 안정성은 도 12에서 시판의 인광체 Ce<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>와 비교되어 있다. Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 화합물의 열 안정성이 YAG보다 훨씬 양호하다는 것이 관찰될 수 있다.

#### 백라이트 및 백색 광 조명 시스템으로의 용도

[0059] 본 발명의 추가의 실시형태에 따르면, 본 발명의 녹색 가넷은 통상 "백색 LED"로 공지된, 백색 광 조명 시스템에서 그리고 디스플레이 용도에 대한 백라이트 구성 형태에서 이용될 수 있다. 이러한 백색 광 조명 시스템은 약 280nm보다 큰 광장을 지니는 방사선을 방출하도록 구성된 방사선원; 및 상기 방사선원으로부터 방사선의 적어도 일부를 흡수하여 480nm 내지 약 650nm 범위의 피크 광장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 할라이드 음이온 도핑된 녹색 가넷 인광체를 포함한다.

[0060] 도 13은 5중량% SrF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 식 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 지니는 예시적인 녹색 발광용 가넷계 인광체를 포함하는 백색 LED의 스펙트럼을 나타낸다. 이 백색 LED는 또한 식 (Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지니는 적색 인광체를 포함한다. 녹색 가넷 인광체와 적색 질화물 인광체의 양쪽 모두가 청색 광을 발광하는 InGaN LED에 의해 여기될 경우, 얻어지는 백색 광은 색 좌표 CIE x=0.24 및 CIE y=0.20을 지닌다. 도 13의 샘플은 황색-녹색 규산염을 함유한다.

[0061] 도 14는 이하의 성분들: 청색 InGaN LED, 3 혹은 5중량% 첨가제를 지니는 식 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 지니는 녹색 가넷, 식 (Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지니는 적색 질화물 또는 식 (Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지니는 규산염을 지니는 백색 LED의 스펙트럼이고, 여기서 백색 광은 색 좌표 CIE(x=0.3, y=0.3)를 지닌다. 가장 현저한 이중 피크를 나타내는 샘플은 "EG3261 + R640"이라 표기된 것이며, 여기서 EG3261 표기는 약 640nm에서 방출하는 적색 R640 (Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 인광체와 조합한, (Sr<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 인광체를 나타낸다. LAG(3 중량% MgF<sub>2</sub>) + R640 및 LAG(5중량% SrF<sub>2</sub>) + R640으로 표기된 두 피크는 당업계에서 바람직한 속성인 광장 범위 500 내지 650nm에 걸쳐서 인식되는 백색 광의 훨씬 더 균일한 발광을 입증한다.

[0062] 도 15는 이 예에서는 3,000K에서 측정되는, 도 14의 백색 LED 시스템의 스펙트럼이다.

[0063] 본 발명의 실시형태에 있어서, 녹색 가넷과 함께 이용될 수 있는 적색 질화물은, 일반식 (Ca<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>를 지닐 수 있으며, 여기서, 적색 질화물은 임의선택적 할로겐을 더 포함할 수 있고, 적색 질화물 인광체의 산소불순물 함량은 약 2중량% 이하일 수 있다.

#### 표 형태의 광학 및 물리적 데이터

[0065] 예시적인 데이터의 개요가 이하의 두 표에서 표로 작성되어 있다. 표 1은 3가지의 상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 수준을 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>계 인광체의 테스트 결과이다. 표 2는 4가지 상이한 SrF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>계 화합물의 테스트 결과를 표로 작성하고 있다. 이들 결과는, Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 중의 MgF<sub>2</sub> 및 SrF<sub>2</sub> 첨가제가 발광 피크 광장을 보다 짧은 광장으로 이동시키며, 여기서 발광 강도가 MgF<sub>2</sub> 및 SrF<sub>2</sub> 농도의 증가에 따라 증가하는 것이 요약되고 확인되어 있다. 입자 크기는 또한 MgF<sub>2</sub> 및 SrF<sub>2</sub> 첨가제 농도가 증가함에 따라서 증가한다.

표 1

상이한 수준의 MgF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 의 테스트 결과

| MgF <sub>2</sub><br>(중량%) | CIE x  | CIE y  | 발광 피크 파장 (nm) | 상대 강도 (%) | 입자 크기<br>D50 (μm) |
|---------------------------|--------|--------|---------------|-----------|-------------------|
| 1                         | 0.3635 | 0.5862 | 526.88        | 58.04     | 4.01              |
| 2                         | 0.3554 | 0.5778 | 529.56        | 78.47     | 7.38              |
| 3                         | 0.3336 | 0.5776 | 514.22        | 105.13    | 9.30              |

[0066]

표 2

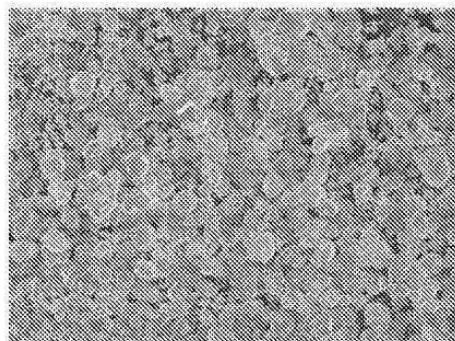
상이한 수준의 SrF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 의 테스트 결과

| SrF <sub>2</sub><br>(중량%) | CIE x  | CIE y  | 발광 피크<br>파장 (nm) | 상대 강도 (%) | 입자 크기<br>D50 (μm) |
|---------------------------|--------|--------|------------------|-----------|-------------------|
| 1                         | 0.3677 | 0.5732 | 534.64           | 71.65     | 3.84              |
| 2                         | 0.3677 | 0.5732 | 534.64           | 85.82     | 5.24              |
| 3                         | 0.3555 | 05718  | 532.43           | 112.40    | 9.90              |
| 5                         | 0.3405 | 0.5748 | 523.44           | 107.67    | 11.38             |

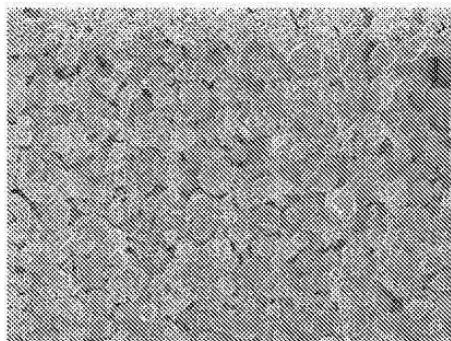
[0067]

도면

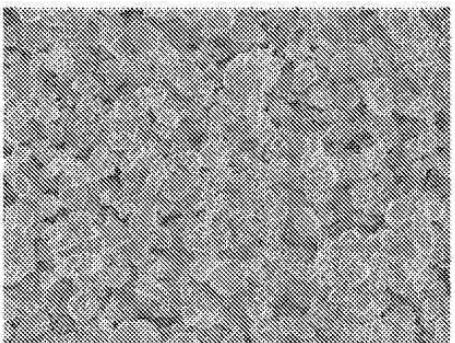
도면1



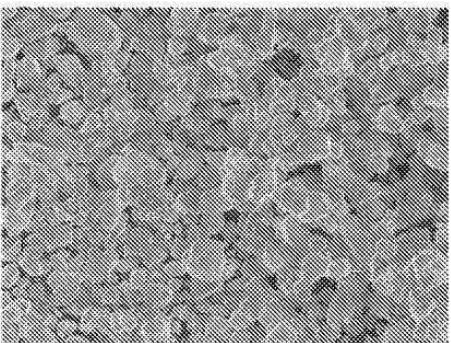
2 중량% MgF<sub>2</sub>



3 중량% MgF<sub>2</sub>



4 중량% MgF<sub>2</sub>

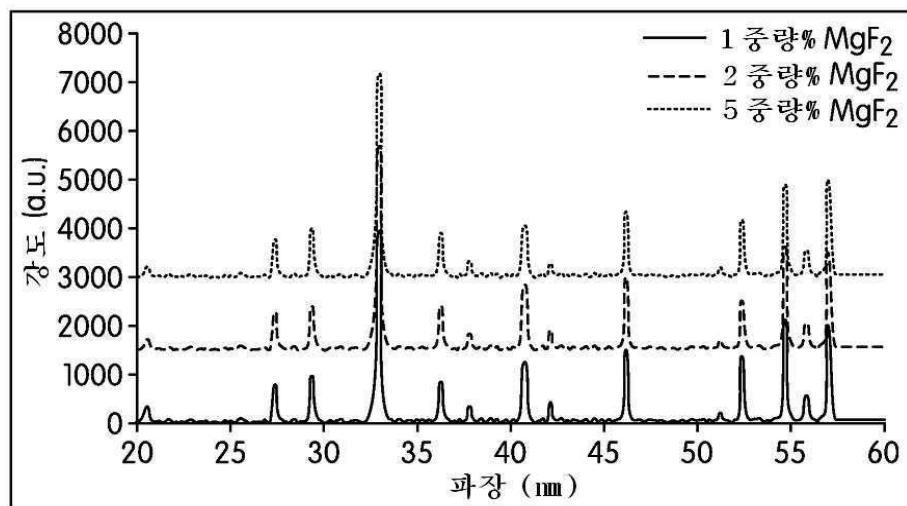


5 중량% MgF<sub>2</sub>

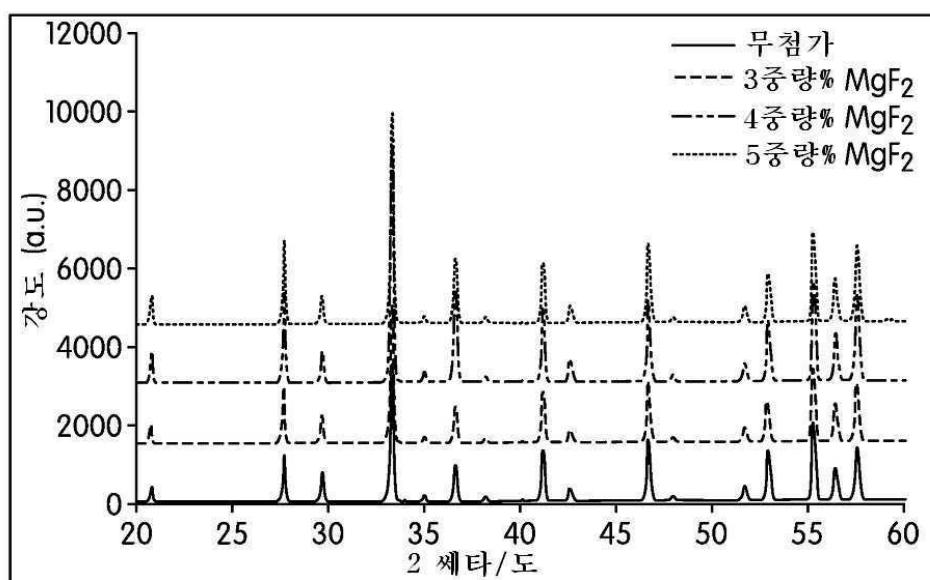
상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는

Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 의 SEM 형태

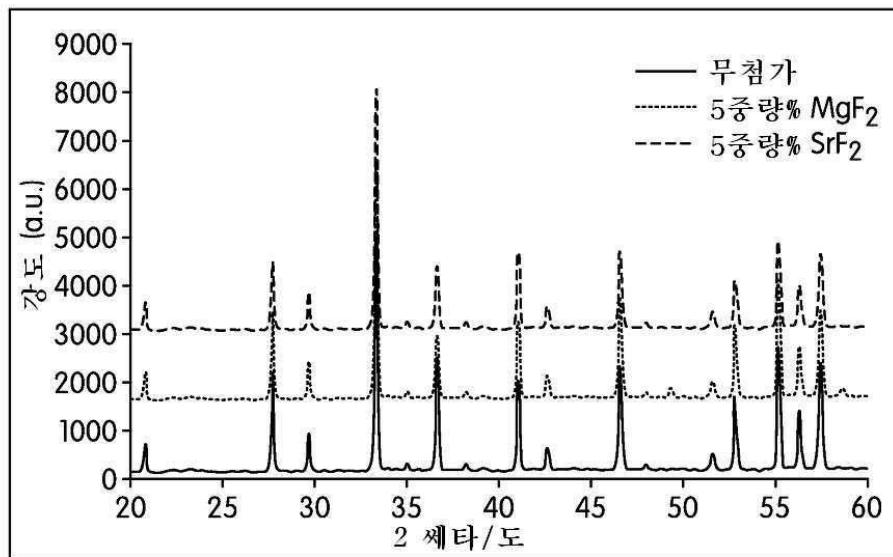
## 도면2

상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 XRD 패턴

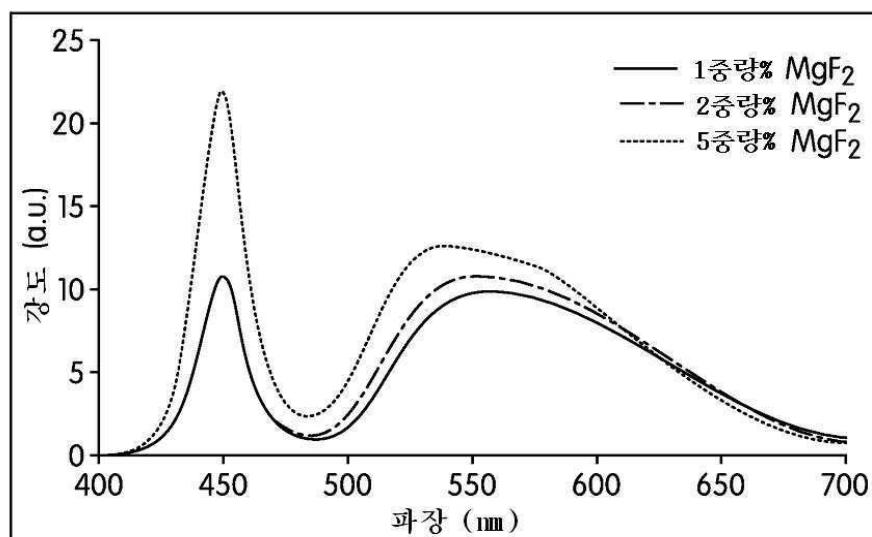
## 도면3

상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 XRD 패턴

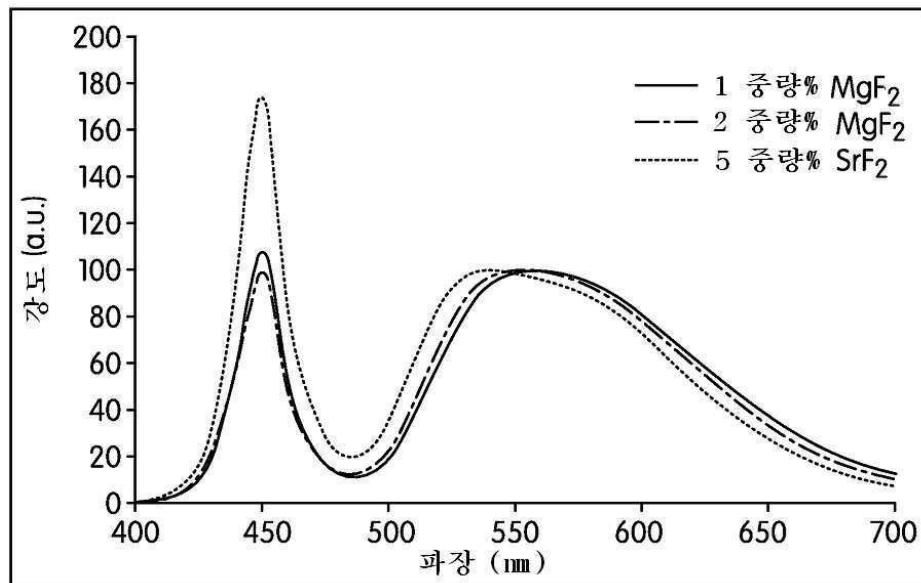
## 도면4

5중량% MgF<sub>2</sub> 및 5중량% SrF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 4XRD 패턴

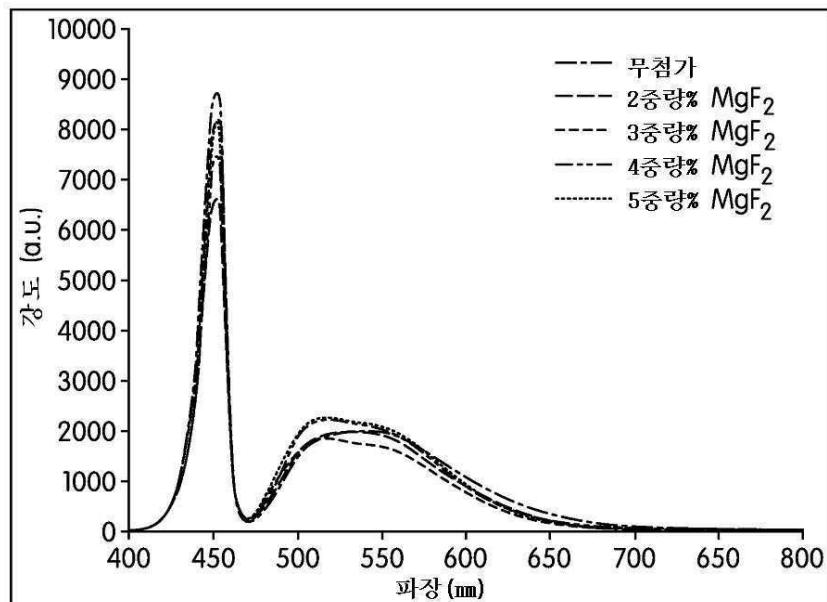
## 도면5

상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 Y<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 발광 스펙트럼

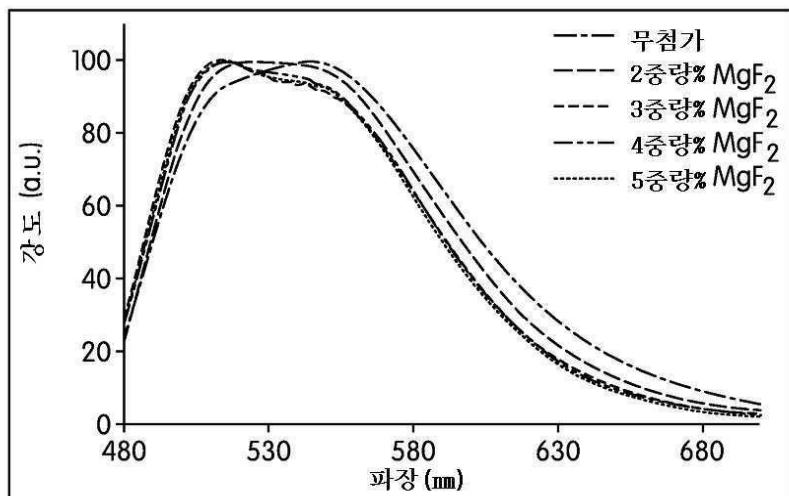
## 도면6

상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 정규화된 발광 스펙트럼

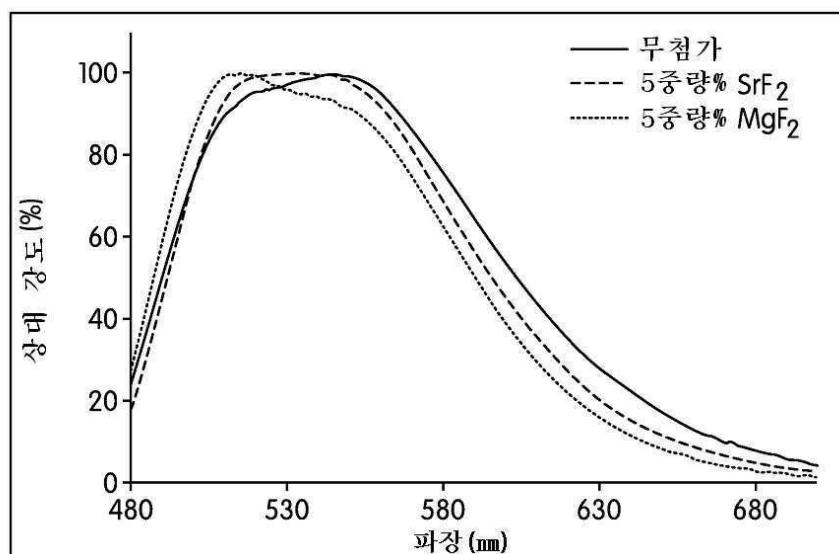
## 도면7

상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 발광 스펙트럼

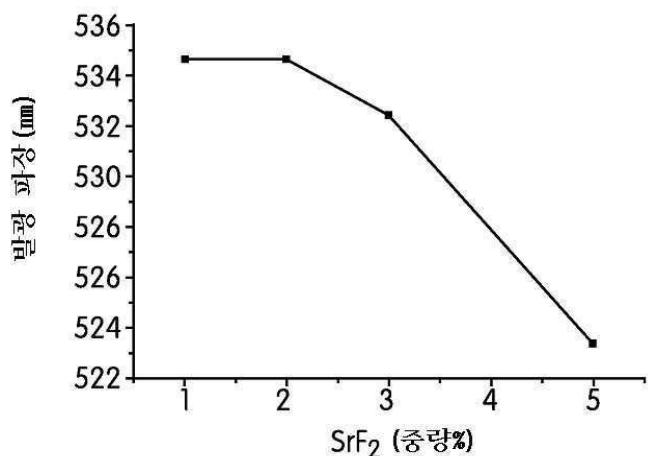
## 도면8

상이한  $\text{MgF}_2$  첨가제 농도를 지니는  $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 정규화된 발광 스펙트럼

## 도면9

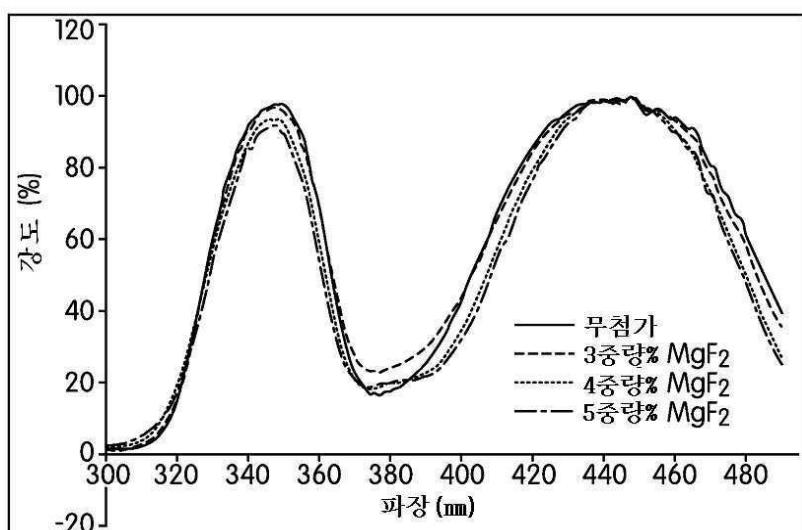
상이한 5중량%  $\text{MgF}_2$  및 5중량%  $\text{SrF}_2$  첨가제를 지니는  
 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  의 정규화된 발광 스펙트럼

도면10



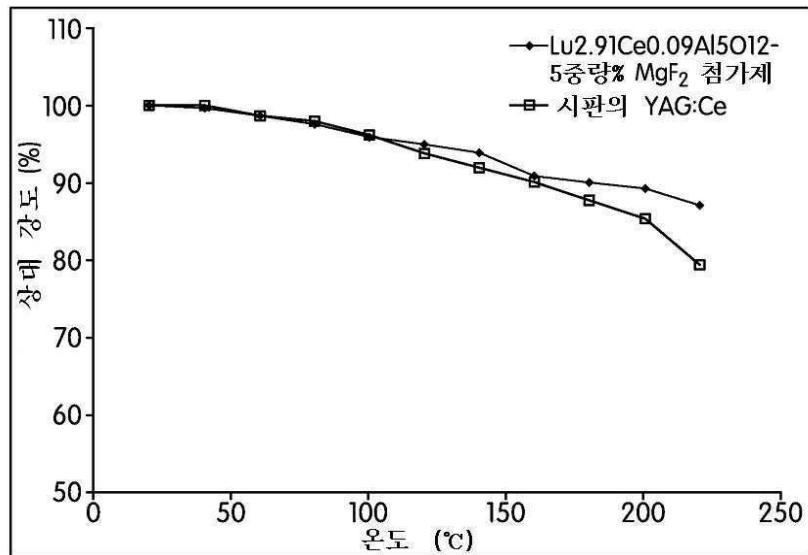
Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 대 SrF<sub>2</sub> 첨가제 농도의 발광 파장

도면11



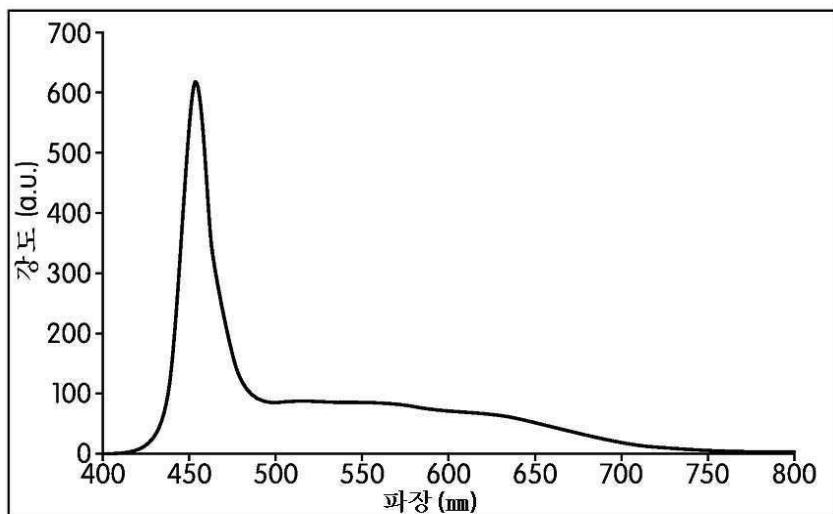
상이한 MgF<sub>2</sub> 첨가제 농도를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 정규화된 여기 스펙트럼

## 도면12



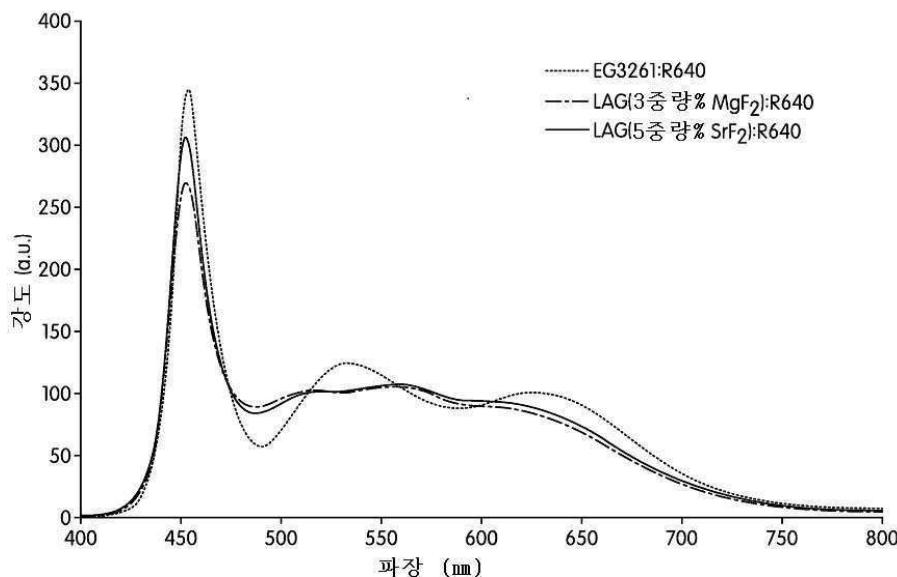
시판의 YAG:Ce 인광체와 비교한 5중량% MgF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 의 온도 의존성

## 도면13



청색 InGaN LED, 적색 인광체 (Ca<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>)AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> 및 5중량% SrF<sub>2</sub> 첨가제를 지니는 Lu<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 를 함유하는 백색 LED의 스펙트럼

## 도면14



## 도면15

