



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0093542
(43) 공개일자 2011년08월18일

(51) Int. Cl.

C09K 11/88 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0036181

(22) 출원일자 2010년04월20일

심사청구일자 2010년04월20일

(30) 우선권주장

1020100012141 2010년02월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김성현

서울특별시 강남구 대치6동 66 쌍용아파트 5동 1008호

유홍정

서울특별시 성북구 길음1동 래미안1차아파트 112동 1606호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

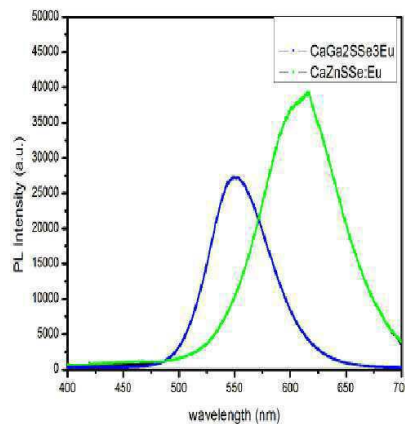
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 셀레나이드 계열 백색 발광 다이오드용 형광체 및 이를 포함하는 백색 발광 다이오드

(57) 요약

본 발명을 통해 개발된 Se 계열 무기 형광체는 조성비 및 합성 공정의 변화를 통해 쉽게 황색뿐 아니라 다른 발광 파장대의 형광체 합성도 가능한 장점이 있다. 본 발명을 통해 개발된 청색 및 녹색과 적색 형광체를 동시에 UV LED와 결합하여 백색 LED를 구현하면, 100 lm/W 이상의 고효율을 가지며, 연색지수 및 색상관 온도가 향상된 조명용으로 적합한 백색 LED 구현이 가능할 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정원근

서울특별시 송파구 신천동 파크리오 213-1903

김지현

인천광역시 부평구 부평동 동아아파트 38-1301

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009K000661

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 21C뉴프론티어연구개발사업

연구과제명 유무기 나노발광소재를 이용한 백색광용 고효율 에너지 절약소재 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

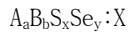
연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2010년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식의 셀레나이드(Se) 함유 백색 발광 다이오드용 형광체:

[화학식 1]



상기 A는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 중에서 선택되고;

상기 B는 Be, Al, Ga, In, Y, La, Gd, Zn, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi 중에서 선택되며;

상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고;

$1 \leq a \leq 2$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$ 이고,

상기 X는 총 몰수의 0.0001-10 몰%를 가지는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체.

청구항 2

다음 화학식을 갖는 셀레나이드 함유 백색 발광 다이오드용 형광체:

[화학식 2]



상기 A는 Ca, Cd, Ge, Ba, Sr 중에서 선택되고;

상기 B는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, In, Ge, Cu, Al 중에서 선택되며;

상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고;

상기 b는 1 내지 3의 수이고; 상기 x는 0 내지 1의 수이며; 상기 y는 1 내지 4의 수이고,

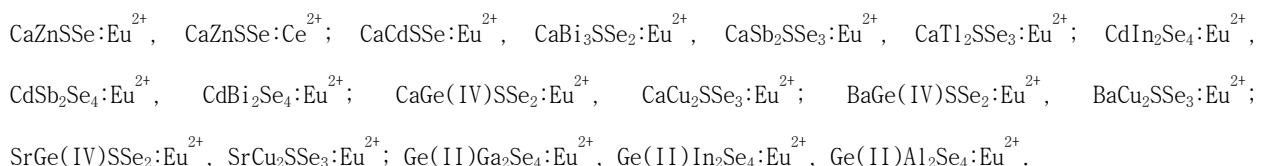
상기 X의 함량은 상기 형광체 전체 몰수를 기준으로 0.0001-10 몰%인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체.

청구항 3

제2항에 있어서, M이 Ca, Ba, Sr 중에서 선택되는 경우에 A는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, Ge, Cu 중에서 선택되고; M이 Cd인 경우에 B는 In, Sb, Bi 중에서 선택되며; M이 Ge인 경우에 A는 Ga, In, Al 중에서 선택되는 것을 특징으로 백색 발광 다이오드용 형광체.

청구항 4

상기 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체:



청구항 5

제4항에 있어서, 상기 형광체는 CaZnSSe:Eu^{2+} 또는 CaZnSSe:Ce^{2+} 인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체.

청구항 6

제4항에 따른 형광체를 적어도 하나를 포함하는 백색 발광 다이오드용 형광체 조성물.

청구항 7

제4항에 따른 형광체 중 적어도 하나를 포함하는 백색 발광 다이오드.

청구항 8

- (a) A의 전구체, B의 전구체, Se 파우더, X 할라이드를 용매에 넣고 초음파 세척기로 분산시키는 단계;
- (b) 상기 분산된 용액을 볼 밀을 이용하여 파쇄하고 혼합하는 단계;
- (c) 상기 파쇄되고 혼합된 용액을 여과하여 혼합된 반응물을 수득하고 건조시키는 단계;
- (d) 상기 반응 혼합물을 반응기에 넣고 질소와 수소의 혼합 기체를 흘려주면서 고온으로 반응시키는 단계를 포함하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법으로서,

[화학식 2]



상기 A는 Ca, Cd, Ge, Ba, Sr 중에서 선택되고;

상기 B는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, In, Ge, Cu, Al 중에서 선택되며;

상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고;

상기 b는 1 내지 3의 수이고; 상기 x는 0 내지 1의 수이며; 상기 y는 1 내지 4의 수이고,

상기 X의 함량은 상기 형광체 전체 몰수를 기준으로 0.0001-10 몰%인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법.

청구항 9

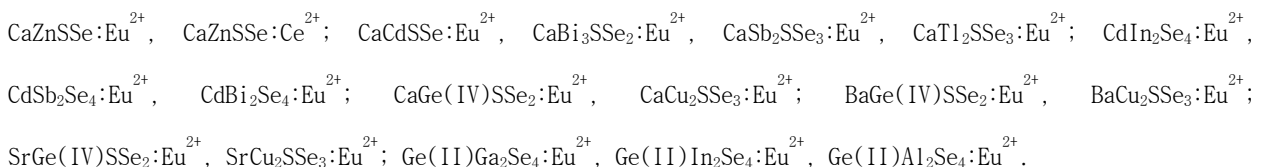
제8항에 있어서, 상기 A의 전구체 및 B의 전구체 중 적어도 하나는 이의 셀레늄화물인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, M이 Ca, Ba, Sr 중에서 선택되는 경우에 A는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, Ge, Cu 중에서 선택되고; M이 Cd인 경우에 B는 In, Sb, Bi 중에서 선택되며; M이 Ge인 경우에 A는 Ga, In, Al 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 백색 발광 다이오드용 형광체는 하기 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법:



청구항 12

제9항에 있어서, 상기 형광체는 $CaZnSSe:Eu^{2+}$ 또는 $CaZnSSe:Ce^{2+}$ 인 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 셀레나이드 계열 백색 발광 다이오드용 형광체 및 이를 포함하는 백색 발광 다이오드에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 절감 기술로 고효율 조명용 백색 발광 다이오드(LED)에 관한 연구가 국내외적으로 급증하고 있다. 기존 고에너지 소비형 조명 기구들을 대체할 100 lm/W 이상의 조명용 백색 발광 다이오드(LED) 보급을 위해서는 높은 광전환율의 형광체 개발과 형광체의 원천기술 확보를 통한 원가절감이 필수적이다. 현재 광전환율이 우수하다고 알려진 형광체인 YAG와 TAG와 같은 산화물 계열의 형광체에 관한 특허를 Nichia와 OSRAM에서 각각 국외 특허로 등록하여 생산 및 연구를 독점하고 있으며, 그 외 다른 국외 기업이나 연구소 등에서도 경쟁적으로 실리콘(SiO_x)을 비롯 질화물(N_x), 황화물(S_x), 및 산질화물(O_xN_y) 계열의 여러 형광체 연구를 통해 특허권 확보에 힘쓰고 있다.

[0003] 특히 한국특허 제0456430호(발명의 명칭: 백색 발광 소자용 야그계 황색 형광체의 제조 방법)에서는 산화이트륨(Y₂O₃), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화세륨(CeO₂)을 혼합하고, 상기 혼합물을 불화물 플럭스의 존재 하에 대기 중에서 1,400 내지 1,650 °C의 온도에서 소성시키고, 얻어진 소성물을 염산 용액으로 세정한 후 건조시키는 단계를 포함하는 야그 화합식 1의 야그(YAG)계 황색 형광체의 제조 방법에 대해 개시하고 있으며, 그 효과로서 발광 효율이 높고, GaN의 청색광을 여기원으로 한 백색 발광 소자의 백색광 구현에 특히 적합하다고 기재하고 있다.

[0004] 이와 같이, 현재 광 전환율이 우수하다고 알려진 형광체인 YAG와 같은 산화물계열의 형광체에 관한 특허를 Nichia와 OSRAM에서 각각 국외 특허로 등록하여 생산 및 연구를 독점하고 있는데, 그 외 다른 국외 기업이나 연구소 등에서도 경쟁적으로 실리콘(SiO_x)을 비롯 질화물(N_x), 황화물(S_x), 및 산질화물(O_xN_y) 계열의 여러 형광체를 대상으로 하고 있다.

[0005] 조명용 백색 LED의 보급을 위해서는 청색이나 UV LED 기판 제작 기술과 LED로부터 나오는 빛을 백색으로 전환해 주는 형광체 제조 기술이 매우 중요하다. 현재 국내외적으로 고효율 청색 및 UV LED 기판 제조 기술은 많이 확립된 상황이지만, 형광체에 대한 연구는 많이 부족한 실정이다. 특히 높은 광효율을 보이는 형광체는 YAG와 TAG로서, 이에 관한 모든 연구 및 생산 권리는 Nichia와 OSRAM에서 각각 가지고 있으며, 기타 외국 기업에서 이보다 낮은 형광체 효율을 갖는 실리콘계열 형광체에 관한 특허를 가지고 있다.

[0006] 현재 국내의 경우 형광체에 관한 해외 특허가 거의 없는 상태이며, 국내 백색 LED 소자 제조에 있어서도, 고효율 형광체인 YAG나 TAG 물질은 사용하지 못하고 주로 실리콘계열 형광체를 주로 사용하고 있다. 대표적으로 서울반도체는 Toyoda Gosei 형광체, 삼성전기는 Intermatix 형광체를 전량 수입에 의존하여 광소자를 제조하고 있는 실정이다.

[0007] 이와 같이, 기존의 발광 다이오드용 형광체 특허로 등록되었거나, 연구개발 성숙기 및 상용화된 YAG, TAG, 실리콘계열 계열 등의 형광체는 황색발광이 주를 이루고 있다. 황색발광 형광체와 청색 LED 결합 시, 백색광 구현이 가능하지만, 청색과 황색의 넓은 파장 간격으로 색 분리가 일어나서 동일한 색상의 백색 LED의 양산이 어려운 단점이 있다. 또한 청색 LED 여기율 한계로 인해 조명용 백색 LED에서 요구되는 100 lm/W 이상의 효율을 달성하기 어렵고, 조명용 광원에서 중요한 요소인 색상온도와 연색지수가 낮은 문제점이 있다.

[0008] 한편, 국내의 경우 2000년 초까지만 하더라도, LED 기판 제작에 많은 연구비와 시설투자가 이루어졌으나 최근에는 형광체 및 광소자 패키지분야에 대한 투자가 활발해 지고 있다. 한국 광기술원에 따르면 2008년 기준으로 국내 백색 LED 시장은 LED 기판에 약 1,900 억원, 형광체 및 패키지 기술에 4,227 억원의 시장이 형성된 것으로 보이며, 현재 백색 LED를 이용한 조명시장은 약 2,063 억원에 달하는 것으로 보고되어지고 있다. 특히 본 연구를 통해 개발된 무기형광체의 주된 목표인 조명용 백색 LED 시장은 LED 산업군 중에서 성장성이 가장 높은 분야로, 2010년에 6,651 억원으로 3배에 가까운 시장이 형성될 것으로 보이며, 2015년에는 3조 7000 억원대의 시장 형성이 예상되며, 전 세계적으로 15% 정도를 점유할 것으로 보인다.

[0009] 하지만 국내의 경우 형광체 시장은 매우 협소한 것으로 보이고 있다. (주)포스포가 유일하게 국내에서 LED용 형광체를 생산, 판매하고 있으며, 대주전자재료에서 형광체 사업을 위한 연구개발을 진행중이고, 삼성 SDI에서는 LED용이 아닌 PDP용 형광체를 소량 생산하는 것으로 알려지고 있다. 따라서 현재 국내 형광체 개발 및 판매사는 (주)포스포가 유일하며, 2006년 LG 이노텍과의 협력을 통해서 Force 4라는 이름으로 국내 및 PCT 특허 출원을 하였다. 하지만 포스포의 경우에도 황색 및 녹색 발광 형광체 개발 및 생산이 그치고 있으며, 생산되는 형광체의 종류도 10여 개에 지나지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 따라서 본 발명은 조성비 및 합성 공정의 변화를 통해 쉽게 황색뿐 아니라 다른 발광 파장대의 형광체 합성도 가능한 장점이 있는 Se 계열 무기 형광체를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 이러한 Se 계열 무기 형광체를 포함하는 백색 발광 다이오드용 조성물 및 이를 포함하는 백색 발광 다이오드를 개시한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 이러한 Se 계열 무기 형광체를 제조하는 방법을 개시하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 다음 화학식의 셀레나이드(Se) 함유 백색 발광 다이오드용 형광체를 개시한다.
- [0014] [화학식 1]
- [0015] $A_aB_bS_xSe_y:X$
- [0016] 상기 A는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 중에서 선택되고;
- [0017] 상기 B는 Be, Al, Ga, In, Y, La, Gd, Zn, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi 중에서 선택되며;
- [0018] 상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고;
- [0019] $1 \leq a \leq 2$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$ 이고,
- [0020] 상기 X는 총 몰수의 0.0001-10 몰%를 가진다.
- [0021] 본 발명의 다른 측면은 다음 화학식을 갖는 셀레나이드 함유 백색 발광 다이오드용 형광체를 개시한다.
- [0022] [화학식 2]
- [0023] $AB_bS_xSe_y:X$
- [0024] 상기 A는 Ca, Cd, Ge, Ba, Sr 중에서 선택되고;
- [0025] 상기 B는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, In, Ge, Cu, Al 중에서 선택되며;
- [0026] 상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고;
- [0027] 상기 b는 1 내지 3의 수이고; 상기 x는 0 내지 1의 수이며; 상기 y는 1 내지 4의 수이고,
- [0028] 상기 X의 함량은 상기 형광체 전체 몰수를 기준으로 0.0001-10 몰%이다.
- [0029] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 형광체 중 적어도 하나를 포함하는 백색 발광 다이오드용 형광체 조성물 또는 백색 발광 다이오드를 개시한다.
- [0030] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 아래 단계를 포함하는 백색 발광 다이오드 형광체의 제조방법을 개시한다.
- [0031] (a) A의 전구체, B의 전구체, Se 파우더, X 할라이드를 용매에 넣고 초음파 세척기로 분산시키는 단계;
- [0032] (b) 상기 분산된 용액을 볼 밀을 이용하여 파쇄하고 혼합하는 단계;
- [0033] (c) 상기 파쇄되고 혼합된 용액을 여과하여 혼합된 반응물을 수득하고 건조시키는 단계;
- [0034] (d) 상기 반응 혼합물을 반응기에 넣고 질소와 수소의 혼합 기체를 흘려주면서 고온으로 반응시키는 단계.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따른 Se 계열 무기 형광체는 조성비 및 합성 공정의 변화를 통해 쉽게 황색뿐 아니라 다른 발광 파장

대의 형광체 합성도 가능한 장점이 있다. 본 발명을 통해 개발된 청색 및 녹색과 적색 형광체를 동시에 UV LED와 결합하여 백색 LED를 구현하면, 100 lm/W 이상의 고효율을 가지며, 연색지수 및 색상관 온도가 향상된 조명용으로 적합한 백색 LED 구현이 가능할 것이다.

[0036] 즉, 본 발명은 기존 연구에서 사용되지 않았던, Se 계열의 새로운 조성을 갖는 고효율 무기형광체를 개발했다는 것에 큰 의의가 있다. 이는 현재 상용화되고 있는 형광체는 대부분 특허로 등록되어 있어서, 생산이나 연구에 제약이 있지만 본 연구를 통해 개발된 무기형광체는 특허 등 여러 제약으로부터 자유롭고 새로운 조성 및 구조의 물질이므로 원천기술 확보가 가능한 장점이 있다.

[0037] 본 발명에서는 기존의 특허로부터 자유로운 Se 계열 및 Ge, As, Sb가 치환된 새로운 구조의 고효율 청색, 녹색 및 적색발광의 형광체 개발을 하였다. 이는 형광체의 국산화 및 현재 5억6000만 달러에서 매년 15% 이상씩 확대되는 국내외 조명용 백색LED 시장에서 경제적 큰 경제적 부가가치를 창출할 것으로 보인다.

[0038] 본 발명에서는 기존의 특허로부터 자유로운 Se 계열 및 Ge, As, Sb가 치환된 새로운 구조의 고효율 청색, 녹색 및 적색발광의 형광체 개발을 하였다. 이는 형광체의 국산화 및 현재 5억6000만 달러에서 매년 15% 이상씩 확대되는 국내외 조명용 백색LED 시장에서 경제적 큰 경제적 부가가치를 창출할 것으로 보인다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 형광체에 대한 PL 측정 결과이다.

도 2와 도 3은 각각 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 형광체에 대한 소자 특성 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0041] 일 측면에 따르면, 본 발명은 다음 화학식의 셀레나이드(Se) 함유 백색 발광 다이오드용 형광체를 개시한다.

[0042] [화학식 1]

[0043] $A_aB_bS_xSe_y \cdot X$

[0044] 상기 A는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba 중에서 선택되고; 상기 B는 Be, Al, Ga, In, Y, La, Gd, Zn, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb, Bi 중에서 선택되며; 상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고; $1 \leq a \leq 2$, $1 \leq b \leq 3$, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$ 이고, 상기 X는 총 몰수의 0.0001-10 몰%를 가진다.1

[0045] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 다음 화학식을 갖는 셀레나이드 함유 백색 발광 다이오드용 형광체를 개시한다.

[0046] [화학식 2]

[0047] $AB_bS_xSe_y \cdot X$

[0048] 상기 A는 Ca, Cd, Ge, Ba, Sr 중에서 선택되고; 상기 B는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, In, Ge, Cu, Al 중에서 선택되며; 상기 X는 Eu, Ce, Cu, Ag, Al, Tb, Cl, Br, F, I, Mg, Pr, K, Na, and Mn 중에서 선택되고; 상기 b는 1 내지 3의 수이고; 상기 x는 0 내지 1의 수이며; 상기 y는 1 내지 4의 수이고, 상기 X의 함량은 상기 형광체 전체 몰수를 기준으로 0.0001-10 몰%이다.

[0049] 더욱 바람직한 구현예에 따르면, 상기에서 M이 Ca, Ba, Sr 중에서 선택되는 경우에 A는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, Ge, Cu 중에서 선택되고; M이 Cd인 경우에 B는 In, Sb, Bi 중에서 선택되며; M이 Ge인 경우에 A는 Ga, In, Al 중에서 선택되는 것이 본 발명이 목적하는 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0050] 더더욱 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 하기 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 다이오드용 형광체를 개시하며, 하기 군에서 선택된 형광체는 기존 문헌에 공개된 형광체에 비하여 본 발명이 목적하는 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0051] $CaZnSSe:Eu^{2+}$, $CaZnSSe:Ce^{2+}$; $CaCdSSe:Eu^{2+}$, $CaBi_3SSe_2:Eu^{2+}$, $CaSb_2SSe_3:Eu^{2+}$, $CaTl_2SSe_3:Eu^{2+}$; $CdIn_2Se_4:Eu^{2+}$, $CdSb_2Se_4:Eu^{2+}$, $CdBi_2Se_4:Eu^{2+}$; $CaGe(IV)SSe_2:Eu^{2+}$, $CaCu_2SSe_3:Eu^{2+}$; $BaGe(IV)SSe_2:Eu^{2+}$, $BaCu_2SSe_3:Eu^{2+}$;

$\text{SrGe(IV)SSe}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrCu}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$; $\text{Ge(II)Ga}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ge(II)In}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ge(II)Al}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$.

- [0052] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 형광체는 $\text{CaZnSSe}:\text{Eu}^{2+}$ 또는 $\text{CaZnSSe}:\text{Ce}^{2+}$ 인 것이 본 발명이 목적하는 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 특히, 상기 2개의 형광체는 발광효율, 연색지수 및 색상관 온도가 크게 향상된 효과를 보임을 확인하였다.
- [0053] 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 형광체를 적어도 하나를 포함하는 백색 발광 다이오드용 형광체 조성물을 개시한다.
- [0054] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 상기 형광체 중 적어도 하나를 포함하는 백색 발광 다이오드를 개시한다.
- [0055] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 백색 발광 다이오드용 형광체의 제조방법을 개시한다.
- [0056] (a) A의 전구체, B의 전구체, Se 파우더, X 할라이드를 용매에 넣고 초음파 세척기로 분산시키는 단계;
- [0057] (b) 상기 분산된 용액을 볼 밀을 이용하여 파쇄하고 혼합하는 단계;
- [0058] (c) 상기 파쇄되고 혼합된 용액을 여과하여 혼합된 반응물을 수득하고 건조시키는 단계;
- [0059] (d) 상기 반응 혼합물을 반응기에 넣고 질소와 수소의 혼합 기체를 흘려주면서 고온으로 반응시키는 단계.
- [0060] 여기서, 상기 A의 전구체 및 B의 전구체 중 적어도 하나는 이의 셀레늄화물을 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 하는 경우 두 전구체 모두 황화물을 사용하는 경우와는 달리 형광체를 제조함에 있어 목적하는 양론 비율 대로 매우 쉽게 조절할 수 있게 된다.
- [0061] 일 구현예에 따르면, M이 Ca, Ba, Sr 중에서 선택되는 경우에 A는 Zn, Cd, Bi, Sb, Tl, Ge, Cu 중에서 선택되고; M이 Cd인 경우에 B는 In, Sb, Bi 중에서 선택되며; M이 Ge인 경우에 A는 Ga, In, Al 중에서 선택되는 것이 본 발명이 목적하는 효과 및 상기 언급한 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 측면에서 바람직하다.
- [0062] 다른 구현예에 따르면, 상기 백색 발광 다이오드용 형광체는 하기 군에서 선택되는 것이 본 발명이 목적하는 효과 및 상기 언급한 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 측면에서 바람직하다.
- [0063] $\text{CaZnSSe}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaZnSSe}:\text{Ce}^{2+}$; $\text{CaCdSSe}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaBi}_3\text{SSe}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaSb}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaTl}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$; $\text{CdIn}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CdSb}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CdBi}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$; $\text{CaGe(IV)SSe}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaCu}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$; $\text{BaGe(IV)SSe}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{BaCu}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$; $\text{SrGe(IV)SSe}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{SrCu}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$; $\text{Ge(II)Ga}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ge(II)In}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ge(II)Al}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$.
- [0064] 일 구현예에 따르면, 상기 형광체는 $\text{CaZnSSe}:\text{Eu}^{2+}$ 또는 $\text{CaZnSSe}:\text{Ce}^{2+}$ 인 것이 본 발명이 목적하는 효과 및 상기 언급한 효과를 더욱 향상시킬 수 있다는 측면에서 바람직하다.
- [0065] 이하 본 발명의 여러 구현예 중 일부가 제시되어 있으나, 이는 본 발명을 설명하기 위한 목적에서 제시된 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 범위나 내용이 제한되거나 축소되어 해석될 수 없다.
- [0066] 실시예 1: $\text{CaZnSSe}:\text{Eu}^{2+}$ 의 합성
- [0067] 전구체로 사용될 반응물인 CaS 0.1 몰, ZnSe 0.1 몰, Se 파우더 0.5 몰, EuBr_3 0.01 몰을 용매인 에탄올에 넣고 30 분간 초음파 세척기에 분산시켰다. 반응물이 담긴 용액을 볼밀을 이용하여 24 시간 동안 파쇄하고 혼합하였다. 이 용액을 필터를 통해 걸러 섞인 상태의 반응물을 얻어낸 후 건조 오븐에서 5 시간 동안 건조시켰다. 그리고 이 혼합 반응물을 일정량 관형 석영 반응기에 위치시키고, 질소 95% 수소 5%의 혼합 기체를 100 mL/min의 속도로 흘려주면서 반응기 온도를 1000 °C로 유지하며 5 시간 동안 반응시켰다. 생성물을 냉각하고 나서 아세톤과 메탄올로 세척한 후 건조 오븐에서 건조시켜 원하는 목적 생성물을 수득하였다.
- [0068] 비교예 1: $\text{CaGa}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$ 의 합성

[0069] 미국특허 제7,109,648호에 기재된 내용에 준하는 방법으로 $\text{CaGa}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$ 을 제조하였다.

[0070] 실험예 1 및 비교실험예 1: 광발광 특성 관찰

[0071] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 형광체에 대하여 동일한 세기 및 파장의 UV 레이저(325 nm)를 조사하였을 때 PL 세기를 분석하고(필터 없음, 0.2 초 노출), 그 결과를 도 1 및 아래 표 1에 제시하였다.

[0072] 도 1 및 표1에 제시한 바와 같이, 실시예 1의 형광체($\text{CaZnSSe}:\text{Eu}^{2+}$)가 비교예 1에서 제조한 형광체($\text{CaGa}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$)에 비하여 동일한 여기원에서 발광 효율이 크게 향상된 것을 확인할 수 있다. 즉, PL 자료에서 확인할 수 있는 바와 같이 동일한 여기광을 받았을 때 좀 더 강한 광 발광을 하기 때문에 발광 효율이 크게 향상되었음을 확인하였다.

[0073] 실험예 2 및 비교실험예 2: 소자 특성 관찰

[0074] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 형광체를 사용하여 청색 LED로부터 어떠한 발광 특성을 보이는지에 대해 소자 특성을 관찰하였고, 그 결과를 각각 도 2 및 도 3에 제시하였다. 실시예 1의 형광체가 비교예 1의 형광체에 비하여 소자 특성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0075] 또한, 하기 표에 제시된 바와 같이 실시예 1에서 제조한 형광체가 녹색보다는 적색에 치우친 오렌지색 발광을 보여 적색 발광이 우수함을 확인하였고, 비교예 1의 형광체보다도 적색 발광이 두드러지므로 이로 인해 색 온도가 상승하여 좀더 따뜻한 느낌의 백색광을 구현 가능함을 확인하였다. 이를 통하여, 기타 다른 녹색 발광 형광체와 혼합하여 사용시 부족한 적색 발광을 보조할 수 있는 장점이 크다는 것을 알 수 있다.

표 1

Derived Data _μ	$\text{CaGa}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$ _μ					CaZnSSeEu^{2+} _μ				
Parameter _μ	20mA _μ	40mA _μ	60mA _μ	80mA _μ	100mA _μ	20mA _μ	40mA _μ	60mA _μ	80mA _μ	100mA _μ
색좌표 Chromaticity x coord _μ	0.2777 _μ	0.287 _μ	0.2888 _μ	0.2947 _μ	0.2996 _μ	0.2985 _μ	0.2954 _μ	0.2936 _μ	0.2905 _μ	0.2901 _μ
색좌표 Chromaticity y coord _μ	0.2774 _μ	0.2863 _μ	0.2867 _μ	0.2909 _μ	0.2939 _μ	0.3499 _μ	0.3487 _μ	0.3499 _μ	0.3529 _μ	0.3573 _μ
색 온도 Correlated Color Temperature (deg. K) _μ	7049.2 _μ	7218.7 _μ	7296.1 _μ	7418.2 _μ	7379.7 _μ	7922.9 _μ	8450.1 _μ	9195.4 _μ	9407.6 _μ	11132.5 _μ
발광 효율 Luminous Efficacy (lm/W) _μ	30.9 _μ	34.6 _μ	29.3 _μ	27.5 _μ	26.89 _μ	36.7 _μ	32.9 _μ	30.5 _μ	33.1 _μ	38.4 _μ
연색지수 Color Rendering Index Average (RA) _μ	57.3 _μ	56.3 _μ	56.5 _μ	56.8 _μ	57.7 _μ	61.5 _μ	60.6 _μ	60.2 _μ	59.8 _μ	59.6 _μ

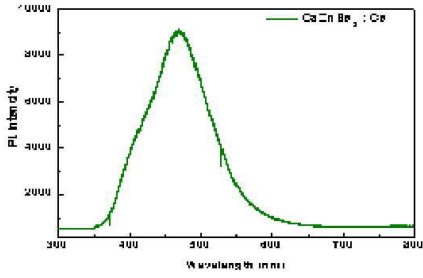
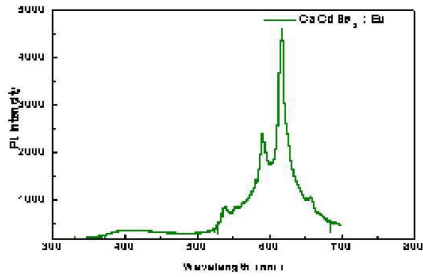
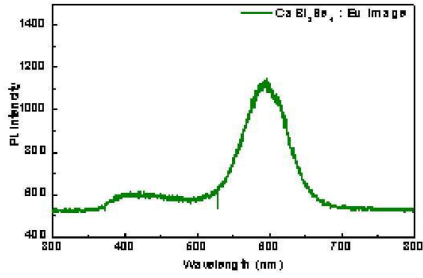
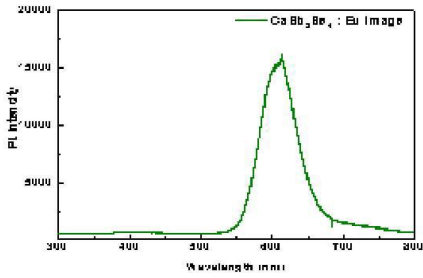
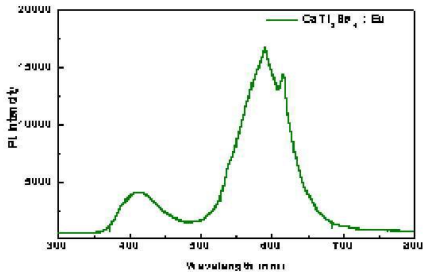
[0076]

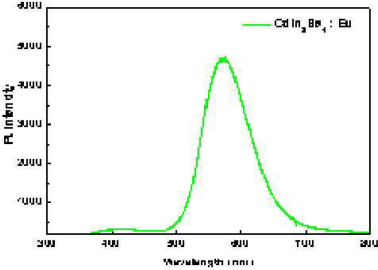
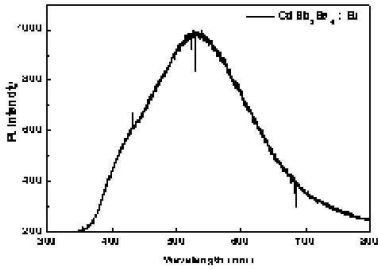
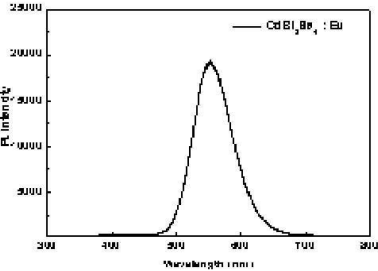
[0077] 실시예 2-9 및 실험예 2-9

[0078] 상기 실시예 1에 준하는 방법으로 하기 형광체를 제조하고 나서, 각각의 발광 특성을 관찰하였고, 그 결과를 하기 표에 나타내었다.

표 2

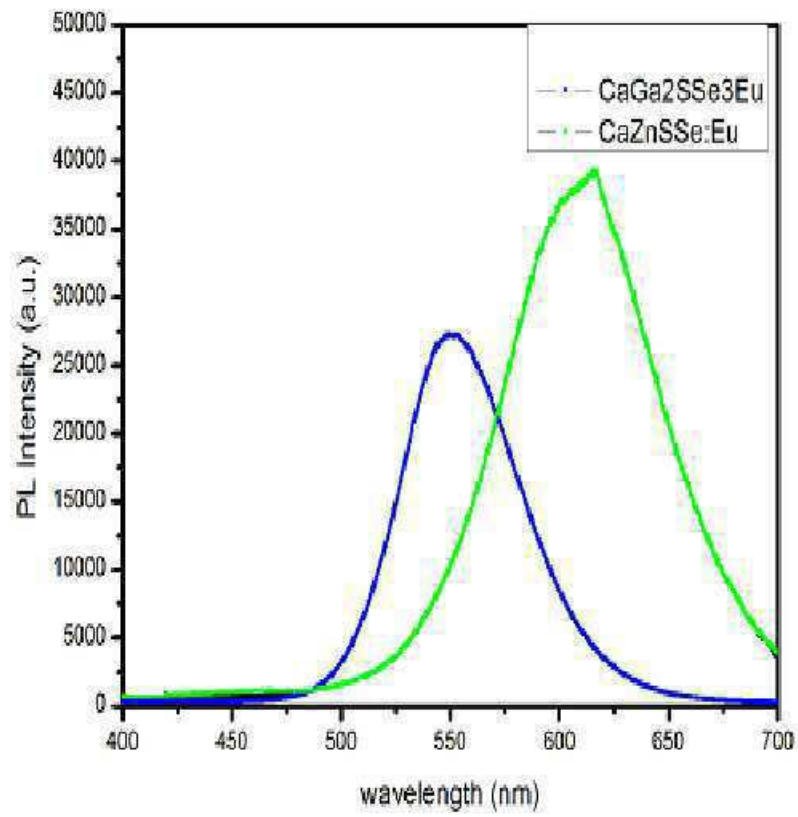
[0079]

$\text{CaZnSSe}:\text{Ce}^{2+}$	
$\text{CaCdSSe}:\text{Eu}^{2+}$	
$\text{CaBi}_3\text{SSe}_2:\text{Eu}^{2+}$	
$\text{CaSb}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$	
$\text{CaTi}_2\text{SSe}_3:\text{Eu}^{2+}$	

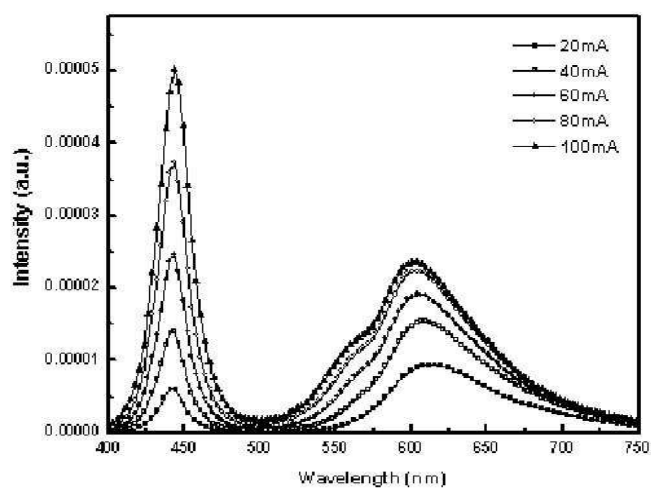
$\text{CdIn}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$	
$\text{CdSb}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$	
$\text{CdBi}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$	

도면

도면1



도면2



도면3

