(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월28일
(11) 등록번호 10-1487040
(24) 등록일자 2015년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/88 (2006.01) *C09K 11/80* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7020806
(22) 출원일자(국제) 2008년02월13일
심사청구일자 2013년02월13일
(85) 번역문제출일자 2009년10월05일
(65) 공개번호 10-2010-0015388
(43) 공개일자 2010년02월12일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/001074
(87) 국제공개번호 WO 2008/107062
국제공개일자 2008년09월12일
(30) 우선권주장
10 2007 010 719.8 2007년03월06일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
US20030001495 A1*
WO2006006099 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
메르크 파텐트 게엠베하
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250
(72) 발명자
빈클러 홀거
독일 64291 다름슈타트 릴리-프링스하임-벡 17
포스그륀네 팀
독일 64372 오버-람슈타트 발드뮐렌벡 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

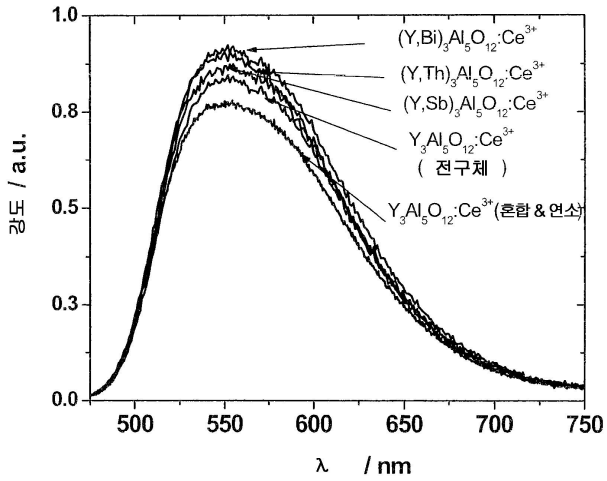
전체 청구항 수 : 총 25 항 심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **ＰＣＬＥＤ용 도핑된 가넷으로 형성된 인광체**

(57) 요 약

본 발명은 아래 식 (I) $(Y_a,Gd_b,Lu_c,Se_d,Sm_e,Tb_f,Pr_g,Th_h,Ir_i,Sb_j,Bi_k)_{3-x}(Al_l,Ga_m)_5O_{12}:Ce_x$ (식 중, a + b + c + d + e + f + g + h + i + j + k = 1, l + m = 1 및 x = 0.005 ~ 0.1 이 적용됨) 의 가넷 구조를 가지는 인광체 (luminophores) 에 관한 것이며, 상기 인광체의 제조 방법 및 근 UV 영역에 배치된 LED의 에미션 또는 청색 에미션의 변환 인광체로서의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자
쥐슈텔 토마스
독일 58455 비텐 아우프 뎀 캄프 7씨

뮐러 슈테파니
독일 48565 슈타인푸르트 안 데르 슈타트마우어 7

특허청구의 범위

청구항 1

아래 식 (I) 의 가넷 구조를 가지는, 인광체 (phosphor).

$(Y_a,Gd_b,Lu_c,Se_d,Sm_e,Tb_f,Pr_g,Th_h,Ir_i,Sb_j,Bi_k)_{3-x}(Al_l,Ga_m)_5O_{12}:Ce_x$ (I)

식 중,

a + b + c + d + e + f + g + h + i + j + k = 1

성분 Th^{3+}, Sb^{3+} 및/또는 Bi^{3+} 중 적어도 하나는 코도펀트로서 존재하고,

l + m = 1 및

x = 0.005 ~ 0.1

청구항 2

제 1 항에 있어서,

x = 0.02 ~ 0.05 인 것을 특징으로 하는 인광체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 식 (I)의 화합물은 아래 식 (II) ~ 식 (IV)의 화합물로부터 선택된 화합물인 것을 특징으로 하는 인광체.

$(Y_{1-x-y}Ce_xSb_y)_3Al_5O_{12}$ (여기서, $0.005 \leq x \leq 0.1$ 및 $0.001 \leq y \leq 0.005$) (II)

$(Y_{1-x-y}Ce_xBi_y)_3Al_5O_{12}$ (여기서, $0.005 \leq x \leq 0.1$ 및 $0.001 \leq y \leq 0.005$) (III)

$(Y_{1-x-y}Ce_xTh_y)_3Al_5O_{12}$ (여기서, $0.005 \leq x \leq 0.1$ 및 $0.001 \leq y \leq 0.005$) (IV)

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 인광체는 구조화된 표면을 가지는 것을 특징으로 하는 인광체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 인광체는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 의 나노입자나 그 혼합 산화물 또는 상기 인광체의 조성물을 포함하는 입자를 담지하는 거친 표면을 가지는 것을 특징으로 하는 인광체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 인광체는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 또는 그 혼합 산화물로 이루어지는 연속적인 표면 코팅을 가지는 것을 특징으로 하는 인광체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 인광체는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 또는 그 혼합 산화물로 이루어지거나, 또는 상기 인광체의 조성물로 이루어지는 다공성 표면 코팅을 가지는 것을 특징으로 하는 인광체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 인광체는 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어지는 환경에의 화학 결합을 용이하게 하는 관능기를 담지하는 표면을 갖는 것을 특징으로 하는 인광체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

습식 화학 방법 및 후속 열 후처리에 의해 알루미늄-, 이트륨- 및 세륨-함유 개시 재료와 적어도 하나의 Sb-, Bi-, Ir- 및/또는 Th-함유 코도펀트를 혼합하고, 옵션으로 Gd-, Lu-, Sc-, Sm-, Tb-, Pr- 및/또는 Ga-함유 재료를 더 혼합하여 획득가능한, 인광체.

청구항 10

제 1 항에 기재된 식 (I)의 가넷 구조를 가지는 인광체의 제조 방법으로서,

a) Y-, Al-, Ce-, Gd-, Lu-, Sc-, Sm-, Tb-, Pr- 및/또는 Ga-함유 재료로부터 선택된 적어도 3가지 개시 재료를 습식 화학 방법에 의해 혼합함으로써 인광체 전구체 현탁액 또는 용액으로부터 안티모니-, 비스무스-, 이리듐- 및/또는 토륨-함유 재료로 코-도핑된 세륨 활성화 인광체의 제조 공정 단계, 및

b) 안티모니, 비스무스, 이리듐 및/또는 토륨으로 코-도핑된 상기 인광체의 열 후처리 공정 단계를 구비하는, 인광체의 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 인광체 전구체는, 상기 a) 단계에서, 졸겔법, 침전법 및/또는 건조법을 통해, 유기 및/또는 무기 금속 및/또는 희토염으로부터 습식 화학 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 인광체의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 인광체의 표면은 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 의 나노입자 또는 그 혼합 산화물로 코팅되거나 또는 상기 인광체의 조성물의 나노입자로 코팅되는 것을 특징으로 하는 인광체의 제조 방법.

청구항 13

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 인광체의 표면에는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 또는 그 혼합 산화물의 연속 코팅이 제공되는 것을 특징으로 하는 인광체의 제조 방법.

청구항 14

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 인광체의 표면에는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 또는 그 혼합 산화물의 다공성 코팅 또는 상기 인광체의 조성물의 다공성 코팅이 제공되는 것을 특징으로 하는 인광체의 제조 방법.

청구항 15

에미션 최대가 410 nm ~ 530 nm 의 범위인 적어도 하나의 1차 광원 (primary light source) 을 가지는 조명 유닛으로서,

이 방사선은 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 인광체에 의해 부분적으로 또는 완전히 장파장 방사선으로 변환되는, 조명 유닛.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 1차 광원은 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 질화물, 특히 식 $In_iGa_jAl_kN$ (식 중, $0 \leq i$, $0 \leq j$, $0 \leq k$, 및 $i+j+k=1$) 인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 1차 광원은 ZnO, TCO (투명 도전성 산화물), ZnSe 또는 SiC 에 기반한 발광성 화합물인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 1차 광원은 유기 발광층에 기반한 재료인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 19

제 15 항에 있어서,

상기 1차 광원은 전계발광 및/또는 광발광을 나타내는 광원인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 20

제 15 항에 있어서,

상기 1차 광원은 플라즈마원 또는 방전원인 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 21

제 15 항에 있어서,

상기 인광체는 상기 1차 광원 상에 직접 및/또는 상기 1차 광원으로부터 떨어져 배열되는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 22

제 15 항에 있어서,

상기 인광체와 상기 1차 광원 사이의 광학 커플링은 광전도성 배열에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 23

발광성 다이오드로부터 청색 또는 근-UV 에미션의 부분 또는 완전 변환을 위한 변환 인광체로서의, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 식 (I)의 적어도 하나의 인광체를 이용하는 방법.

청구항 24

컬러-온-디맨드 컨셉에 의한 1차 방사선의 일정한 컬러 포인트로의 변환을 위한 변환 인광체로서의, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 식 (I)의 적어도 하나의 인광체를 이용하는 방법.

청구항 25

청색 또는 근-UV 에미션을 가시 백색 방사선으로 변환하기 위한, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 식 (I)의 적어도 하나의 인광체를 이용하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 Th^{4+}-, Sb^{3+}-, Ir^{3+}- 및/또는 Bi^{3+}- 코도핑된 가넷 (garnet) 으로 이루어지는 인광체, 그 조제, 및 백색 LED 용 LED 변환 인광체 또는 소위 컬러-온-디멘드 (colour-on-demand) 애플리케이션으로서의 그 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 컬러-온-디멘드 컨셉은 하나 이상의 인광체를 사용하는 pcLED (= 인광체 변환 LED) 에 의해 소정의 컬러 포인트의 광의 제조를 의미하는 것으로 여겨진다. 이 컨셉은, 예를 들어, 발광되는 회사 로고, 상표 등과 같은 어떤 기업 디자인을 제조하기 위해서 사용된다.

[0003] 순수 YAG:Ce 또는 그 유도체와 같은 가넷 구조를 가지는 종래 인광체는 최적의 분광 특성을 나타내지 않으며, 특히 고전력 LED 에서의 사용시 그러하다. 그 이유는 다음과 같다:

[0004] • 인광체의 표면은 1차 방사선의 많은 비율을 산란시키고, 이것은 이 비율이 인광체에 의해 흡수될 수 없다는 것을 의미한다.

[0005] • 인광체 입자에서 이온, 특히 활성체 이온의 비균질 분포는 내부 양자 수율을 저감시킨다.

[0006] • 300nm 미만의 작은 단결정 크기는 우세한 역할을 하는 표면 효과를 야기하며; 한편, 표면 상에 존재하는 흠결은 결정 격자에서 비복사 (radiationless) 재결합을 야기하며, 표면에 근접한 활성체 이온은 격자의 비균질 결정계에 존재하고, 변환 효과에 이용될 수 없거나 또는 표면으로의 에너지 이동을 통해서 변환 효과를 방지하며, 이는 비복사 (non-radiative) 재결합과 번갈아 관련된다.

[0007] • 인광체에서 제조되는 형광의 일정 비율은, 광학적 시너 (thinner) 환경에 대한 계면에서 전체가 반사되고 웨이브 전도 공정을 통해서 인광체에서 이동하고 재흡수를 통해서 최종 소실되기 때문에, 인광체를 남길 수 없다.

[0008] • 인광체에 입사되는 1차 방사선의 많은 비율은, 여기된 상태의 긴 수명 (Ce^{3+} 농도에 의존하는, 감쇠 시간 $\tau_{1/e}$ YAG:Ce = 63-67 ns, Weber M.J., Solid State commun. (1973) 12, 741 참조) 으로 인해 인광체가 포화되기 때문에 흡수될 수 없다.

[0009] EP-0142 931 은 가넷 구조를 가지는 인광체가 채용되고 기판 재료가 본질적으로 조성 $Y_3Al_5O_{12}$ 를 가지는 비주얼 디스플레이 디바이스를 개시한다.

[0010] EP-1095 998 은 조성 $A_3B_5O_{12}$:(Ce,Pr) 의 인광체를 개시하며, A는 그룹 Y, Tb, La 및/또는 Lu 로부터의 희토 금속이고, B는 Al 및/또는 Ga를 나타낸다.

[0011] WO 2005/061659 는 $A_3B_5O_{12}$(Ce,Pr,Eu) 타입의 가넷 구조를 가지는 인광체를 나타내며, 여기서 A는 희토 금속이고 B는 Al, Ga이며, 성분 B 중 일부는 Si로 교체된다.

[0012] 1차 방사선으로서 청색 에미팅 칩을 함유하는 백색 pcLED 에 현재 사용되는 인광체는 원칙적으로 YAG:Ce^{3+} 또는 그 유도체이거나, 또한 Eu^{2+} 로 도핑된 오르토실리케이트 $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4$ 이다. 인광체는 분말로서 산성 개시 재료를 혼합하고, 그 혼합물을 연마한 다음 그 혼합물을 1700℃까지의 온도로 오븐에서 수일까지 옵션인 환원 분위기에서 소성함으로써 고체 상태 확산 방법 (또한 "혼합 및 연소" 나 "혼합 & 연소" 로 알려짐) 에 의해 제조된다. 이것은 모폴로지, 입자 크기 분포 및 매트릭스 체적에서의 발광성 활성체 이온의 분포와 관련하여 비균질성을 가지는 인광체 분말을 제공한다. 또한, 통상적인 공정에 의해 조제된 이들 인광체의 모폴로지, 입자 크기 분포 및 추가 특성을 단지 불량하게 조절할 수 있고 재생산하기 어렵다. 따라서, 이들 입자는, 특히 비최적 및 비균질 모폴로지 및 입자 크기 분포를 가지는 이들 입자에 의한 LED 칩의 비균질 코팅과 같은 많은 단점을 가지는데, 이는 산란에 의한 높은 공정 손실을 야기한다. 또한 손실은, LED 칩의 인광체 코팅이 비균질일 뿐만 아니라 LED에서 LED로 재생산할 수 없다는 사실을 통해서 이들 LED 의 제조시 발생한다. 이것은 배치 내에서조차도 pcLED 로부터 에미팅된 광의 컬러 포인트를 변화시키게 한다. 이것은 LED 의

복잡한 분류 공정 (소위 비닝) 을 필요하게 한다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 상술한 단점 중 하나 이상을 가지지 않고 온-백색광을 제조하는 백색 LED 또는 컬러-온-디멘드 애플리케이션용 변환 인광체를 제공하는 것이다.

[0014] 놀랍게도, 본 발명의 목적은, 변환 인광체가 세륨으로 활성화된 Th^{3+}-, Sb^{3+}- 및/또는 Bi^{3+}- 코도핑된 가넷으로 이루어지고, 여기서 바람직한 도펀트는 적어도 100 ppm 농도로 존재한다는 점에서 상술한 단점을 우회함으로써 달성될 수 있다.

[0015] 더욱 놀라운 효과는, 본 발명에 의한 인광체가 고체 상태 확산 방법에 의해 조제된 코도핑되지 않은 YAG:Ce 인광체보다 더 높은 발광 강도를 가진다는 점에 있다 (도 1 및 도 2 참조).

[0016] 즉, 본 발명은 식 (I)의 가넷 구조를 가지는 인광체에 관한 것이다.

[0017] $(Y_a,Gd_b,Lu_c,Se_d,Sm_e,Tb_f,Pr_g,Th_h,Ir_i,Sb_j,Bi_k)_{3-x}(Al_l,Ga_m)_5O_{12}:Ce_x$ (I)

[0018] 식 중,

[0019] $a + b + c + d + e + f + g + h + i + j + k = 1$

[0020] $l + m = 1$ 및

[0021] $x = 0.005 \sim 0.1$.

[0022] 또한 여기서 가넷 구조는 자연스럽게, 이 결정이 전형적인 가넷 구조를 보유하는 한, 가넷의 이상적인 경우와 약간 상이한 흠결 또는 격자 결함에 기초한 구조를 의미한다. 전형적인 가넷 구조는 일반적으로 $A_3B_5O_{12}:D$ 를 의미하는 것으로 여겨지며, 여기서 A는 희토 금속 (RE); B는 Al, Ga; 및 D는 RE를 대신하는 활성체, 예를 들어, 세륨 등이다.

[0023] 세륨의 도핑 농도가 0.5 ~ 10 중량%인 것이 바람직하다. 2.0 ~ 5.0 중량% 인 것이 특히 바람직하고, 3.0 ~ 3.5 중량% 인 것이 가장 바람직하다. 3.0 ~ 3.5% 의 세륨 농도에서, 인광체의 증가된 흡수 및 이로써 증가된 광 수율이나 또는 더 우수한 휘도가 일반적으로 발생한다. 보다 높은 세륨 농도는 양자 수율을 감소시킬 수 있고 이로써 광수율을 번갈아 감소시킨다.

[0024] 흡수 및 에미션 스펙트럼, 열 퀀칭 (quenching) 거동 및 식 (I)의 발광 재료의 감쇠 시간 $\tau_{1/e}$ 는 3가 카티온의 정확한 조성물에 많이 의존한다. 상술한 분광 특성의 중요 요인은 Ce^{3+} 상의 도데카헤드론 위치의 결정계 강도 또는 Ce-O 결합의 공유 특성, 즉, 산소 아니온의 유효 음전하 및 아니온과 금속 오비탈의 오버랩이다.

[0025] 일반적으로, 결정계 강도를 상승시키거나 공유 특성을 상승시킴에 따라 Ce^{3+} 발광 밴드 ($[Xe]5d^1$ -> $[Xe]4f^1$ 전이) 가 적색 분광 영역으로 쉬프트되는 것을 관측할 수 있다. 이로써 상기 식 [I]의 조성물 또는 전자가 풍부한 ("쉽게 산화가능한") 3가 카티온에 의한 도핑이, 분광 특성이 이 방향으로 영향받게 한다.

[0026] 특별한 우선순위는 식 [I] 의 인광체에 제공되며, 식 [I]의 화합물은 식 [II] ~ 식 [IV] 의 화합물로부터 선택된 화합물이다:

[0027] $(Y_{1-x-y}Ce_xSb_y)_3Al_5O_{12}$ (여기서, $0.005 \le x \le 0.1$ 및 $0.001 \le y \le 0.005$) (II)

[0028] $(Y_{1-x-y}Ce_xBi_y)_3Al_5O_{12}$ (여기서, $0.005 \le x \le 0.1$ 및 $0.001 \le y \le 0.005$) (III)

[0029] $(Y_{1-x-y}Ce_xTh_y)_3Al_5O_{12}$ (여기서, $0.005 \le x \le 0.1$ 및 $0.001 \le y \le 0.005$) (IV)

[0030] 가넷 구조에서 구성성분 Bi, Sb 또는 Th 중 하나 이상의 비율의 증가는, 본 발명에 의한 인광체의 발광 파장을 적색 측으로 쉬프트시킨다. 이것은 온-백색광의 제조시 특히 중요하다. 컬러 재생이 높은 만족스러운 광의 제조를 위해, 상이한 인광체들, 즉, 녹색-쉬프트된 인광체, 예를 들어, $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$, 및 본 발명에 의한 인광체, 및 적색 인광체 (예를 들어, 유로퓸 도핑된 텅스테이트, 몰리브데이트 및/또는 포스페이트와 같은 높은 루멘 등가물에 기여할 수 있는 적색 밴드 또는 라인 에미터) 등의 혼합물을 채용하는 것이 이롭다. 또한, 청색-녹색 인광체, 예를 들어, $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$(LUAG:Ce) 등을 혼합하는 것도 가능하다. 이것은 태양의 VIS 일광 스펙트럼과 매우 유사한 대략 연속적인 에미션 스펙트럼에 일어난다.

[0031] 본 발명에 의한 인광체의 입자 크기는 50nm ~ 30㎛ 이고, 바람직하게 1㎛ ~ 20㎛ 이다.

[0032] 추가 실시형태에서, 식 (I)의 인광체는 하기의 인광체 재료 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수 있다: 산화물, 몰리브데이트, 텅스테이트, 바나데이트, 3족 질화물, (산)질화물, 각각 독립적으로 또는 Ce, Eu, Mn, Cr 및/또는 Bi 등의 하나 이상의 활성체 이온과의 그 혼합물.

[0033] 이것은, 소정 컬러 스페이스가 형성되어야 한다면 특히 이롭다.

[0034] 더욱 바람직한 실시형태에서, 인광체는 LED 칩의 반대 측에 구조화된 (예를 들어, 피라미드형) 표면을 가진다 (DE 102006054330.0 (Merck) 참조, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 통합됨). 이것은 가능한 한 많은 광이 인광체 밖으로 커플링되게 할 수 있다.

[0035] 인광체 상의 구조화된 표면은 이미 구조화된 적합한 재료를 이용한 후속 코팅에 의해 제조되거나, 또는 (포토)리소그래픽 공정, 에칭 공정에 의한 후속 공정에서, 또는 에너지 또는 재료 빔 또는 기계력 작용을 이용한 각인 공정에 의한 후속 공정에서 제조된다.

[0036] 더욱 바람직한 실시형태에서, 본 발명에 의한 인광체는 LED 칩의 반대측에 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO_2, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 의 나노입자나 이들 물질의 조합물 또는 인광체 조성물을 포함하는 입자를 담지하는 (carry) 거친 표면을 가진다. 여기서 거친 표면은 수 100nm 까지의 거칠기를 가진다. 코팅된 표면은, 총 반사가 감소 또는 방지될 수 있는 이점을 가지고, 광은 본 발명에 의한 인광체 밖으로 더 잘 커플링될 수 있다 (DE 102006054330.0 (Merck) 참조, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 통합됨).

[0037] 본 발명에 의한 인광체가 칩으로부터 이격되어 대면하는 표면 상에 굴절률 적응층을 구비하는 것이 더욱 바람직하며, 이것은 1차 방사선의 커플링-아웃 및/또는 인광체 소자에 의해 에미팅된 방사선을 단순화한다.

[0038] 더욱 바람직한 실시형태에서, 인광체는 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 또는 그 혼합 산화물로 이루어지는 연속적인 표면 코팅을 가진다. 이 표면 코팅은, 환경에 대한 굴절률의 적응이 코팅 재료의 굴절률의 적합한 등급을 통해 달성될 수 있다는 이점을 가진다. 이 경우, 인광체의 표면에서의 광의 산란은 감소되고, 광의 보다 많은 비율이 인광체로 침투하여 그곳에서 흡수 및 변환될 수 있다. 또한, 굴절률 적응된 표면 코팅은, 총 내부 반사가 감소되기 때문에 보다 많은 광이 인광체 밖으로 커플링될 수 있게 한다.

[0039] 또한, 인광체가 캡슐화되어야 한다면 연속층이 이롭다. 이것은, 바로 근처에서의 확산수 또는 다른 재료에 대한 인광체의 감도를 카운터하기 위해서 필요할 수도 있다. 연속적인 쉬스 (sheath) 에 의한 캡슐화에 대한 다른 이유는 칩에서 형성된 열로부터의 실제 인광체의 열 디커플링이다. 이 열은 인광체의 형광 수율을 감소시키고 또한 형광의 색상에 영향을 줄 수 있다. 마지막으로, 이러한 타입의 코팅은 인광체에서 형성하는 격자 진동이 주위로 전파하는 것을 방지함으로써 인광체의 효율이 증가되게 할 수 있다.

[0040] 또한, 인광체가 SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ZnO, ZrO_2 및/또는 Y_2O_3 또는 그 혼합 산화물로 이루어지거나 또는 인광체 조성물로 이루어지는 다공성 표면 코팅을 가지는 것이 바람직하다. 이들 다공성 코팅은 단일층의 굴절률을 더욱 감소시키는 가능성을 제공한다.

[0041] 이러한 타입의 다공성 코팅은 WO 03/027015 에 기재된 바와 같이 3가지 종래 방법에 의해 제조될 수 있으며, 이는 참조로써 그 전체가 본 출원의 내용에 통합된다: 유리 (예를 들어, 소다-라임 유리 (US 4019884 참조)) 에칭, 다공성층의 도포, 및 다공성층과 에칭 공정의 조합.

[0042] 더욱 바람직한 실시형태에서, 인광체는 환경에 대한 화학 결합을 용이하게 하며, 바람직하게 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어지는 관능기를 담지하는 표면을 가진다. 이들 관능기는 에스테르 또는 예를 들어 옥소기를 통해 결합되고 에폭시드 및/또는 실리콘에 기반한 바인더의 구성성분과의 링크를 형성할 수 있는 기타 유도체일 수 있다. 이러한 타입의 표면은, 인광체의 바인더로의 균질 혼합이 용이해진다는 장점을 가진다. 또한, 폿 리브 (pot lives) 및 또한 인광체/바인더 시스템의 레올러지 특성이 결과적으로 일정한 정도로 조절될 수 있다. 이로써 혼합물의 프로세싱이 간소화된다.

[0043] LED 칩에 도포되는 본 발명에 의한 인광체층은 바람직하게 실리콘 및 균질 인광체 입자의 혼합물로 이루어지고 실리콘이 표면 장력을 가지기 때문에, 이 인광체층은 미시적 수준 (microscopic level) 으로 불균일하거나, 또는 층의 두께가 전체에 걸쳐 일정하지 않다.

[0044] 본 발명은 또한 습식 화학 방법 및 후속 열 후처리에 의해 알루미늄-, 이트륨- 및 세륨-함유 개시 재료를 적어

도 하나의 안티모니-, 비스무스-, 이리듐- 및/또는 토륨-함유 코도펀트와 혼합하고, 옵션으로 가돌리늄-, 루테튬-, 셀레늄-, 사마륨-, 테르븀-, 프라세오디뮴- 및/또는 갈륨-함유 재료와 더 혼합하여 획득할 수 있는 가넷 구조를 갖는 인광체에 관한 것이다.

[0045] 상술한 바와 같이 인광체의 제조를 위한 개시 재료는 베이스 재료 (예를 들어, 알루미늄, 이트륨 및 세륨의 염 용액) 및 적어도 하나의 Sb-, Bi-, Ir- 또는 Th-함유 도펀트로 이루어지고, 옵션으로 Gd-, Lu-, Sc-, Sm-, Tb-, Pr- 및/또는 Ga-함유 재료로 또한 이루어진다. 적합한 개시 재료는 나이트레이트, 카보네이트, 히드로젠 카보네이트, 포스페이트, 카르복실레이트, 알코올레이트, 아세테이트, 옥살레이트, 할라이드, 술페이트, 유기-금속 화합물, 금속의 히드록시드 및/또는 옥시드, 준금속, 전이 금속 및/또는 희토류와 같은 무기 및/또는 유기 물질이며, 이는 무기 및/또는 유기 액체에서 용해 및/또는 현탁된다. 우선 순위는 필수 화학양론비로 상응하는 원소를 함유하는 혼합된 나이트레이트 용액, 클로라이드 또는 히드록시드 용액의 용도에 제공된다.

[0046] 본 발명은 또한 하기 공정 단계들을 구비하는 인광체의 제조 공정에 관한 것이다:

[0047] a) Y-, Al-, Ce-, Gd-, Lu-, Sc-, Sm-, Tb-, Pr- 및/또는 Ga-함유 재료로부터 선택된 적어도 3가지 개시 재료를 습식 화학 방법에 의해 혼합함으로써 인광체 전구체 현탁액 또는 용액으로부터 Sb-, Bi- 및/또는 Th-함유 재료로 코-도핑된 세륨 활성화 인광체의 제조,

[0048] b) Sb-, Bi- 및/또는 Th-코도핑된 인광체의 열 후처리.

[0049] 습식 화학 제조는 일반적으로 형성된 재료가 본 발명에 의한 인광체가 제조되는 입자의 모폴로지, 화학양론 조성및 입자 크기와 관련하여 보다 우수한 균일성을 가지는 종래 고체 상태 확산 방법에 비해 장점을 가진다.

[0050] 예를 들어, 이트륨 나이트레이트, 알루미늄 나이트레이트, 세륨 나이트레이트 및 비스무스 나이트레이트 용액의 혼합물로 이루어지는 인광체의 수성 전구체 (인광체 전구체) 의 습식 화학 전처리에 대해서, 하기의 공지된 방법이 바람직하다:

[0051] • NH_4HCO_3 용액과의 공침 (*예를 들어, Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. präp. anorg, Chem. [Textbook of Analyt. and Prep. Inorg. Chem.] 2002 참조*)

[0052] • 시트르산 및 에틸렌 글리콜의 용액을 이용한 페치니법 (*예를 들어, Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281-331 참조*)

[0053] • 우레아를 이용한 연소법

[0054] • 수성 또는 유기염 용액 (개시 재료) 의 분사-건조

[0055] • 수성 또는 유기염 용액 (개시 재료) 의 분사 열분해

[0056] • 나이트레이트 용액의 증발 및 잔여물의 열 변환

[0057] 상술한 공침에서, NH_4HCO_3 용액을 예를 들어 상응하는 인광체 개시 재료의 나이트레이트 용액에 첨가하여, 인광체 전구체를 형성한다.

[0058] 페치니법에 있어서, 시트르산 및 에틸렌 글리콜로 이루어지는 침전 시약을 예를 들어 상술한 상응하는 인광체 개시 재료의 나이트레이트 용액에 실온에서 첨가하고, 계속해서 그 혼합물을 가열한다. 점도가 상승하여 인광체 전구체를 형성한다.

[0059] 공지된 연소법에 있어서, 상술한 상응하는 인광체 개시 재료의 나이트레이트 용액을 예를 들어 물에 용해한 다음, 환류 하에서 끓이고 우레아로 처리하여, 인광체 전구체를 천천히 형성시킨다.

[0060] 분사 열분해는 에어로졸 방법 중 하나이며, 이것은 용액, 현탁액 또는 분산액을 다양한 방법으로 가열된 반응 공간 (반응기) 으로의 분사, 및 고체 입자의 형성 및 증착에 특징이 있다. 200℃ 미만인 고온 가스 온도를 사용하는 분사-건조와 달리, 고온 공정으로서의 분사 열분해에서, 용매의 증발 이외에, 사용되는 개시 재료 (예를 들어, 염) 의 열 분해 및 물질 (예를 들어, 산화물, 혼합 산화물) 의 재형성이 부가적으로 발생한다.

[0061] 상술한 6가지 방법 변형은 DE 102006027133.5 (Merck) 에 상세히 기재되며, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 통합된다.

[0062] 본 발명에 의한 인광체는 하기에 의한 여러가지 화학 습식 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0063] 1) 구성 성분을 균질하게 침전시킨 다음, 용매를 분리하고, 이후 단일단계 또는 다단계 열 후처리하며, 여기서 이들 단계들 중 한 단계는 환원 분위기에서 수행될 수 있고,

[0064] 2) 예를 들어, 분사 공정의 도움으로 혼합물을 정밀하게 분할하고, 용매를 제거하고, 이후 단일단계 또는 다단계 열 후처리하며, 여기서 이들 단계들 중 하나는 환원 분위기에서 수행될 수 있으며, 또는

[0065] 3) 예를 들어, 분사 공정의 도움으로 혼합물을 정밀하게 분할하고, 열분해와 관련하여 용매를 제거하고, 이후 단일단계 또는 다단계 열 후처리하며, 여기서 이들 단계들 중 하나는 환원 분위기에서 수행될 수 있고,

[0066] 4) 그 환경에 대한 굴절률 적응을 달성하기 위해서 방법 1-3의 도움으로 조제된 인광체를 후속 코팅함.

[0067] 인광체의 습식 화학 제조는 바람직하게 침전 및/또는 졸겔법에 의해 수행된다.

[0068] 상술한 열 후처리에서, 소성이 (예를 들어, 일산화 탄소, 형성 가스, 순수 수소 또는 적어도 진공이나 산소 결핍 분위기를 이용하는) 환원 조건 하에서 적어도 부분적으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0069] 일반적으로, 고체 상태 확산 방법에 의해 본 발명에 의한 인광체를 제조하는 것이 또한 가능하지만, 이것은 이미 언급된 단점을 유발한다.

[0070] 상술한 공정은 구 입자, 플레이크 또는 구조화된 재료 및 세라믹과 같이 인광체 입자의 임의의 원하는 외부 형상을 제조되게 할 수 있다.

[0071] 더욱 바람직한 실시형태로서, 플레이크 형태 인광체가 상응하는 금속 및/또는 희토염으로부터 종래 공정에 의해 제조된다. 제조 공정은 EP 763573 및 DE 102006054331.9 에 상세히 기재되어 있고, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 통합된다. 이들 플레이크 형태의 인광체는, 예를 들어, 매우 큰 애스펙트비, 원자력적으로 평활한 표면 및 조절가능한 두께를 가지는 마이카 플레이크, SiO_2 플레이크, Al_2O_3 플레이크, ZrO_2 플레이크, 유리 플레이크 또는 TiO_2 플레이크의 천연 또는 합성으로 제조되고 매우 안정한 지지체 또는 기판을 수성 분산액 또는 현탁액에서의 침전 반응에 의해 인광체층으로 코팅함으로써 제조될 수 있다. 마이카, ZrO_2, SiO_2, Al_2O_3, 유리 또는 TiO_2 또는 그 혼합물 이외에, 플레이크는 또한 인광체 재료 그 자체로 이루어질 수 있거나, 재료로부터 빌트업될 수 있다. 플레이크 자체가 단순히 인광체 코팅을 위한 지지체로서 작용한다면, 플레이크는 LED 로부터의 1차 방사선에 투명하거나, 또는 1차 방사선을 흡수하고 이 에너지를 인광체층에 전달하는 재료로 이루어져야 한다. 플레이크 형태의 인광체는 수지 (예를 들어, 실리콘 또는 에폭시 수지) 에서 분산되고, 이 분산액은 LED 칩에 도포된다.

[0072] 플레이크 형태의 인광체는 대규모 산업으로 두께 50nm ~ 약 20㎛, 바람직하게 150nm ~ 5㎛ 로 제조될 수 있다. 여기서 직경은 50nm ~ 20㎛ 이다.

[0073] 플레크 형태의 인광체는 일반적으로 애스펙트비 (입자 두께에 대한 직경의 비) 가 1:1 ~ 400:1 이고, 특히 3:1 ~ 100:1 이다.

[0074] 플레이크 크기 (길이×폭) 는 배열에 의존한다. 또한 플레이크는, 특히 특별히 작은 치수를 가진다면, 변환층 내에서 산란의 중심으로서 적합할 수 있다.

[0075] LED 칩에 대면하는 본 발명에 의한 플레이크 형태의 인광체의 표면에는 LED 칩에 의해 에미팅되는 1차 방사선과 관련하여 반사 감소 작용을 가지는 코팅이 제공될 수 있다. 이것은 1차 방사선의 후산란을 감소시키고, 본 발명에 의한 인광체 소자로의 1차 방사선의 커플링을 개선한다.

[0076] 이 목적에 적합한 것은, 예를 들어, 굴절률 적응된 코팅이며, 이는 다음 두께 d를 가져야 한다: d=[LED 칩으로부터의 1차 방사선의 파장/(4*인광체 세라믹의 굴절률)], 예를 들어, Gerthsen, Physik [Physics], Springer Verlag, 제 18판, 1995 참조. 이 코팅은 또한 광자 결정으로 이루어질 수 있고, 이는 또한 일정한 기능성을 달성하기 위해서 플레이크 형태의 인광체의 표면의 구조를 둘러싼다.

[0077] 세라믹 소자의 형태로의 본 발명에 의한 인광체의 제조는 DE 102006037730 (Merck) 에 기재된 공정과 유사하게 수행되고, 이는 참조로써 그 전체 범위가 본 출원의 내용에 통합된다. 여기서 인광체는 상응하는 개시 재료와 도펀트를 습식 화학 방법에 의해 혼합하고, 계속해서 혼합물을 이소스태틱 (isostatic) 하게 가압하며, 혼합물을 균질하고 박막이며 비다공성인 플레이크의 형태로 칩의 표면에 바로 도포함으로써 제조된다. 이로써

인광체의 여기 및 발광의 위치-의존적인 변화가 발생하지 않으며, 제공된 LED 가 일정한 컬러의 균질한 광 콘을 에미팅하게 하고 높은 발광력을 가지게 한다. 세라믹 인광체 소자는 대규모 산업으로 제조될 수 있고, 예를 들어, 두께 수 100nm ~ 약 500㎛ 의 플레이크로 제조될 수 있다. 플레이크 크기 (길이×폭) 는 배열에 의존한다. 칩에 직접 도포하는 경우, 플레이크의 크기는 적합한 칩 배열 (예를 들어, 플립-칩 배열) 또는 상응하는 경우 칩 표면의 약 10% ~ 30% 의 소정의 과도한 크기로 칩 크기 (약 100㎛ * 100㎛ ~ 수 mm^2) 에 따라서 선택되어야 한다. 인광체 플레이크가 마무리된 LED의 상부에 설치되는 경우, 모든 에미팅된 광 콘은 플레이크를 히팅한다.

[0078] 세라믹 인광체 소자의 측면은 경금속 또는 귀금속, 바람직하게는 알루미늄 또는 은으로 금속피복 (metallisation) 될 수 있다. 금속피복은 광이 인광체 소자로부터 측부로 빠져나가지 않는 효과를 가진다. 측부로 빠져나가는 광은 LED 밖으로 커플링되는 광 플럭스를 감소시킬 수 있다. 세라믹 인광체 소자의 금속피복은 이소스태틱 가압 이후 공정 단계에서 수행되어 로드 또는 플레이크를 제공하며, 여기서 원한다면 로드 또는 플레이크는 금속피복 이전에 필요한 크기로 절단될 수 있다. 결국, 측면은 예를 들어 글루코스 및 질화은 용액으로 습식되고, 계속해서 승온에서 암모니아 분위기에 노출된다. 이 공정 동안, 은 코팅이 예를 들어 측면에 형성한다.

[0079] 대안으로, 무전해 금속피복 공정이 적합하며, 예를 들어, Hollemann-Wiberg, 무기 화학의 교과서, Walter de Gruyter Verlag, 또는 Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology 를 참조한다.

[0080] 세라믹 인광체 소자는, 필요하다면, 물-유리 용액을 이용하여 LED 칩의 기판에 고정될 수 있다.

[0081] 다른 실시형태에서, 세라믹 인광체 소자는 LED 칩과의 반대측에 구조화된 (예를 들어, 피라미드형) 표면을 가진다. 이것은 인광체 소자 밖으로 커플링될 가능성이 있는 광을 최대한으로 할 수 있다. 인광체 소자의 구조화된 표면은 구조화된 가압판을 가지는 몰드를 사용하는 이소스태틱 가압을 수행하여, 표면에 구조를 엠보싱함으로써 제조된다. 목표가 가장 얇은 가능한 인광체 소자 또는 플레이크를 제조하는 것이라면, 구조화된 표면이 바람직하다. 가압 조건은 당업자에게 알려져 있다 (J. Kriegsmann, 산업적 세라믹 재료, 제 4 장, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998 참조). 적용되는 가압 온도가 가압되는 물질의 녹는점의 2/3 ~ 5/6 인 것이 중요하다.

[0082] 또한, 본 발명에 의한 인광체는 넓은 범위에 걸쳐 여기될 수 있으며, 이는 약 410nm ~ 530nm, 바람직하게 430nm ~ 약 500nm로 확장한다. 즉, 이들 인광체는 LED 또는 종래 방전 램프 (예를 들어 Hg에 기반함) 와 같이 UV 또는 청색-에미팅 1차 광원에 의해 여기되기에 적합할 뿐만 아니라, 451nm 에서 청색 In^{3+} 라인을 이용하는 것과 같은 광원에도 적합하다.

[0083] 본 발명은 또한 에미션 최대 또는 최소가 410nm ~ 530nm 범위이고, 바람직하게 430nm ~ 약 500nm 이며, 특히 바람직하게 440nm ~ 480nm 인 적어도 하나의 1차 광원을 가지는 조명 유닛에 관한 것으로, 여기서 1차 방사선은 본 발명에 의한 인광체에 의해 부분적으로 또는 전체적으로 장파장 방사선으로 변환된다. 이 조명 유닛은 바람직하게 백색광을 발광하고, 소정의 컬러 포인트를 가지는 광을 에미팅한다 (컬러-온-디멘드 원리). 본 발명에 의한 조명 유닛의 바람직한 실시형태는 도 3 ~ 도 14에 도시된다.

[0084] 본 발명에 의한 조명 유닛의 바람직한 실시형태에서, 광원은 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 질화물, 특히 식 $In_iGa_jAl_kN$ (식 중, $0 \leq i$, $0 \leq j$, $0 \leq k$, 및 $i+j+k=1$) 의 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 질화물이다. 이러한 타입의 광원의 가능성 있는 형태는 당업자들에게 알려져 있다. 그것은 각종 구조를 가지는 발광형 (light-emitting) LED 칩일 수 있다.

[0085] 본 발명에 의한 조명 유닛의 더욱 바람직한 실시형태에서, 광원은 ZnO, TCO (투명 전도성 산화물), ZnSe 또는 SiC 에 기반한 발광성 배열 또는 유기 발광층 (OLED) 에 기반한 배열이다.

[0086] 본 발명에 의한 조명 유닛의 더욱 바람직한 실시형태에서, 광원은 전계발광 및/또는 광발광을 나타내는 광원이다. 광원은 또한 플라즈마원 또는 방전원일 수 있다.

[0087] 본 발명에 의한 인광체는 수지에 분산되거나 또는 적합한 크기비로 제공될 수 있고, 애플리케이션에 따라 1차 광원 상에 직접 배열되거나 또는 1차 광원으로부터 이격되어 배열될 수 있다 (이격 배열은 또한 "리모트 인광체 테크놀로지" 를 포함함). 리모트 인광체 테크놀로지의 이점은 당업자들에게 알려져 있고, 예를 들어, 다음 문헌: Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005), L649-L651 에 서 밝혀진다.

[0088] 다른 실시형태에서, 인광체와 1차 광원 사이의 조명 유닛의 광학 커플링이 광-전도 배열에 의해 달성되는 것이 바람직하다. 이것은 1차 광원이 중심 위치에 설치되게 하고, 예를 들어, 광전도 섬유와 같은 광전도 디바이스를 통해 인광체에 광학적으로 커플링되게 할 수 있다. 이러한 식으로, 원하는 조명에 매칭되고, 배열되어 광 스크린을 형성할 수 있는 일 종의 인광체 소자들 또는 상이한 인광체 소자들과 1차 광원에 커플링되는 광 전도체로 단지 이루어지는, 램프가 달성될 수 있다. 이러한 식으로, 강한 1차 광원을 전기 설비에 유리한 위치에 배치하는 것이 가능하고, 추가 전기 케이블링 없이, 대신에 광 전도체를 배치하는 것만으로, 광 전도체에 커플링되는 인광체를 포함하는 램프를 임의의 원하는 위치에 설치하는 것이 가능하다.

[0089] 본 발명은 또한 발광성 다이오드로부터의 청색 또는 근-UV 에미션의 부분 또는 전체 변환을 위한 본 발명에 의한 인광체의 용도에 관한 것이다.

[0090] 본 발명에 의한 인광체는 또한 청색 또는 근-UV 발광을 가시 백색 방사선으로 변환하기 위해 바람직하게 사용된다. 본 발명에 의한 인광체는 또한 "컬러-온-디멘드" 컨셉에 의해 1차 방사선을 소정의 컬러 포인트로 변환하는데 바람직하게 사용된다.

[0091] 또한 본 발명은 예를 들어 전기발광 필름 (또한 라이팅 필름 또는 라이트 필름으로 알려짐) 과 같은 전기발광 재료에서 본 발명에 의한 인광체의 용도에 관한 것으로, 여기서, 예를 들어 황화 아연 또는 Mn^{2+}, Cu^{+} 또는 Ag^{+} 로 도핑된 황화 아연은 에미터로 채용되고, 이는 황색-녹색 영역에서 발광한다. 전기발광 필름의 응용 영역은, 디스플레이 및/또는 제어 소자, 예를 들어, 자동차, 기차, 배 및 항공기, 또한 가전 제품, 정원 시설, 측정 기구 또는 스포츠와 레져 설비에 있어서, 예를 들어, 광고, 액정 디스플레이 스크린 (LC 디스플레이) 및 박막 트랜지스터 (TFT) 디스플레이에서의 디스플레이 백라이팅, 자기-조명 자동차 등록판, (크러쉬-레지스턴트 (crush-resistant) 및 슬립 방지 적층체와 조합한) 플로어 (floor) 그래픽이다.

[0092] 하기 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것이다. 하지만, 결코 한정하는 것으로 간주되어서는 안된다. 조성물에 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 성분은 공지 및 시판되거나 또는 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 실시예에서 나타낸 온도는 항상 ℃로 제공된다. 또한, 상세한 설명 및 또한 실시예 모두에 있어서, 조성물 중 성분들의 첨가량을 항상 총 100%까지 첨가하는 것은 말할 것도 없다. 주어진 백분율 데이터는 항상 주어진 관계에서 고려되어야 한다. 하지만, 보통 표시된 부분량 또는 총량의 중량과 항상 관련된다.

실 시 예

[0093] **실시예 1: 습식 화학 방법에 의한 인광체 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Th_{0.001})_3Al_5O_{12}$ 의 제조**

[0094] 탄산수소 암모늄 537.6g을 탈이온수 3ℓ에 용해한다. 염화 알루미늄 6수염 205.216g, 염화 이트륨 6수염 151.522g, 염화 세륨 6수염 3.617g 및 염화 토륨(IV) 0.191g 을 탈이온수 약 400㎖에 용해하고, 탄산수소 용액에 빠르게 적하 첨가한다. 이 첨가 동안, 진한 암모니아의 첨가로 pH 를 pH 8 로 유지해야 한다. 추가 시간동안 그 혼합물을 계속해서 교반한다. 에이징 이후, 침전물을 여과하고 건조 캐비넷에서 약 120℃에서 건조한다.

[0095] 건조된 침전물을 모르타르 (mortar) 에서 연마하고, 계속해서 4시간 동안 대기 1000℃ 에서 소성한다. 계속해서 생성물을 모르타르에서 재연마하고, 8시간 동안 수소/아르곤 분위기 1700℃ 에서 소성한다.

[0096] **실시예 2: 습식 화학 방법에 의한 인광체 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Bi_{0.001})_3Al_5O_{12}$ 의 제조**

[0097] 탄산수소 암모늄 537.6g을 탈이온수 3ℓ에 용해한다. 염화 알루미늄 6수염 205.216g, 염화 이트륨 6수염 151.522g, 염화 세륨 6수염 3.617g 및 염화 비스무스(III) 0.161g 을 탈이온수 약 400㎖에 용해하고, 탄산수소 용액에 빠르게 적하 첨가한다. 이 첨가 동안, 진한 암모니아의 첨가로 pH 를 pH 8 로 유지해야 한다. 추가 시간동안 그 혼합물을 계속해서 교반한다. 에이징 이후, 침전물을 여과하고 건조 캐비넷에서 약 120℃에서 건조한다.

[0098] 건조된 침전물을 모르타르에서 연마하고, 계속해서 4시간 동안 대기 1000℃ 에서 소성한다. 계속해서 생성물을 모르타르에서 재연마하고, 8시간 동안 수소/아르곤 분위기 1700℃ 에서 소성한다.

[0099] **실시예 3: 습식 화학 방법에 의한 인광체 $(Y_{0.939}Ce_{0.06}Sb_{0.001})_3Al_5O_{12}$ 의 제조**

[0100] 탄산수소 암모늄 537.6g을 탈이온수 3ℓ에 용해한다. 염화 알루미늄 6수염 205.216g, 염화 이트륨 6수염

151.522g, 염화 세륨 6수염 3.617g 및 염화 안티모니(III) 0.116g 을 탈이온수 약 400㎖에 용해하고, 탄산수소 용액에 빠르게 적하 첨가한다. 이 첨가 동안, 진한 암모니아의 첨가로 pH 를 pH 8 로 유지해야 한다. 추가 시간동안 혼합물을 계속해서 교반한다. 에이징 이후, 침전물을 여과하고 건조 캐비넷에서 약 120℃에서 건조한다.

[0101] 건조된 침전물을 모르타르에서 연마하고, 계속해서 4시간 동안 대기 1000℃ 에서 소성한다. 계속해서 생성물을 모르타르에서 재연마하고, 8시간 동안 수소/아르곤 분위기 1700℃ 에서 소성한다.

[0102] **실시예 4: 혼합 & 연소 방법 (고체 상태 확산) 에 의한 YAG:Ce (Ce 도핑 농도 2%, $Y_{2.94}Al_5O_{12}:Ce_{0.06}^{3+}$) 의 제조**

[0103] 이산화 세륨 (CeO_2) 0.344g, 산화 이트륨 (Y_2O_3) 33.646g 및 산화 알루미늄 (Al_2O_3) 25.491g 을 중량 측정하고 물과 슬러리화한다. 모르타르 내의 소량의 물을 이용하여 이 혼합물을 습식-연마한다. 다음 슬러리를 챔버 로로 전달하고, 여기서 6시간의 주기에 걸쳐 1200℃ 온도 및 형성 가스 분위기에서 소성한다. 냉각 후, 재료를 다시 미세하게 연마하고, 8시간의 주기에 걸쳐 1700℃ 온도의 로에서 환원성 소성을 수행한다.

[0104] **실시예 5: 습식 화학 방법에 의한 YAG:Ce (Ce 도핑 농도 2%, $Y_{2.94}Al_5O_{12}:Ce_{0.06}^{3+}$) 의 제조**

[0105] 탄산수소 암모늄 537.6g을 탈이온수 3ℓ에 용해한다. 염화 알루미늄 6수염 205.216g, 염화 이트륨 6수염 153.242g 및 염화 세륨 6수염 3.617g 을 탈이온수 약 400㎖에 용해하고, 탄산수소 용액에 빠르게 적하 첨가한다. 이 첨가 동안, 진한 암모니아의 첨가로 pH 를 pH 8 로 유지해야 한다. 추가 시간동안 혼합물을 계속해서 교반한다. 에이징 이후, 침전물을 여과하고 건조 캐비넷에서 약 120℃에서 건조한다.

[0106] 건조된 침전물을 모르타르에서 연마하고, 계속해서 4시간 동안 대기 1000℃ 에서 소성한다. 생성물을 계속해서 모르타르에서 재연마하고, 8시간 동안 수소/아르곤 분위기 1700℃ 에서 소성한다.

[0107] **실시예 6 ~ 8: 혼합 & 연소 방법 (고체 상태 확산) 에 의한 인광체 ($(Y_{0.98-x}Ce_{0.02}Th_x)_3Al_5O_{12}$ (여기서, x = 0.001; x = 0.0025 및 x = 0.005) 의 제조**

[0108] 산화 감마-알루미늄 Al_2O_3 12.5mmol, 산화 이트륨 Y_2O_3 7.35mmol-x, 이산화 세륨 CeO_2 0.3mmol 및 산화 토륨 ThO_2 0.015mmol≤x≤0.075mmol 을 측량한다. 계속해서, 개시 재료를 아세톤과 슬러리화하고, 모르타르에서 철저히 연마한다. 제 1 소성 단계에서, 샘플을 2시간 동안 일산화 탄소 하에서 1200℃에서 가열한다. 모르타르에서 더욱 철저히 연마한 후, 제 2 소성 단계를 수행하고, 여기서 배치를 1650℃에서, 마찬가지로 4시간 동안 일산화 탄소 분위기 하에서 가열한다.

[0109] 모르타르에서 최종 연마한 후, 샘플을 X선 분말 회절분석법 (X-ray powder diffractometry), 발광 분광법 및 반사 분광법에 의해 특징짓는다.

도면의 간단한 설명

[0110] 이하, 진행중인 많은 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0111] 도 1은, 고체 상태 확산 반응 (혼합 & 연소) 에 의해 제조된 Ce를 2% 함유하는 시판되는 순수 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 및 습식 화학 방법에 의해 제조된 순수 YAG:Ce (전구체) 와 비교한 본 발명에 의한 인광체 $(Y,Bi)_3Al_5O_{12}:Ce$,$(Y,Th)_3Al_5O_{12}:Ce$ 및 $(Y,Sb)_3Al_5O_{12}:Ce$ 의 에미션 스펙트럼이다. 여기 파장은 450 nm 이다 (x 축: λ/nm = nm 에서의 파장; y 축: 강도/nm = 임의의 단위에서의 형광 강도).

[0112] 도 2a는 상이한 에미션 최대를 보다 잘 나타낸 에미션 스펙트럼의 확대도이다. 습식 화학 방법에 의해 제조되고 Bi, Th 또는 Sb로 도핑된 본 발명에 의한 인광체는 놀랍게도 고체 상태 확산 반응에 의해 제조된 시판되는 순수 YAG:Ce 및 습식 화학 방법에 의해 제조된 순수 YAG:Ce 보다 더 높은 형광 강도를 가진다.

[0113] (x,y) CIE 1937 색도 다이어그램에서의 컬러 포인트:

[0114] $(Y_{0.969}Ce_{0.02}X_{0.001})_3Al_5O_{12}$,

[0115] 식 중, X = Sb: (x/y) = 0.438/0.541,

[0116] 식 중, X = Bi: (x/y) = 0.440/0.539,

[0117] 식 중, X = Th: (x/y) = 0.439/0.541,

[0118] 고체 상태 확산 반응에 의해 제조되는 시판되는 YAG:Ce:

[0119] (x/y) = 0.435/0.541

[0120] 습식 화학 방법에 의해 제조되는 YAG:Ce:

[0121] (x/y) = 0.435/0.541

[0122] 도 2b는 코-도핑되지 않은 YAG:Ce 와 비교하여 고체 확산 반응 (혼합 & 연소) 에 의해 제조되는, 본 발명에 의한 인광체 $(Y,Bi)_3Al_5O_{12}$:Ce 및 $(Y,Th)_3Al_5O_{12}$:Ce 의 에미션 스펙트럼이다.

[0123] 도 3은 인광체 함유 코팅을 가지는 발광 다이오드를 나타낸 개략도이다. 컴포넌트는 방사선 소스로서 칩상의 발광 다이오드 (LED)(1) 를 포함한다. 발광 다이오드는 컵 형상의 반사판에 설치되고, 이는 조절 프레임 (2) 에 의해 홀딩된다. 칩 (1) 은 플랫 케이블 (7) 을 통해 제 1 콘택트 (6) 에 연결되고 제 2 전기 콘택트 (6') 에 직접 연결된다. 본 발명에 의한 변환 인광체를 포함하는 코팅은 반사판 컵의 내측 만곡에 도포된다. 인광체는 서로 분리되어 채용되거나 혼합되어 채용된다 (부품 번호의 리스트: 1 발광 다이오드, 2 반사판, 3 수지, 4 변환 인광체, 5 확산제, 6 전극, 7 플랫 케이블).

[0124] 도 4는 InGaN 타입의 COB (칩 온 보드) 패키지를 나타내며, 이는 백색광에 대해 광원 (LED) 으로서 작용한다 (1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 7 = 보드). 인광체는 바인더 렌즈에 분포되며, 이는 동시에 제 2 광학 소자를 나타내고, 렌즈로서 광 에미션 특성에 영향을 준다.

[0125] 도 5는 InGaN 타입의 COB (칩 온 보드) 패키지를 나타내며, 이는 백색광에 대해 광원 (LED) 으로서 작용한다 (1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 7 = 보드). 인광체가 얇은 바인더 층에 분포되어 LED 칩 상에 직접 배치된다. 투명 재료로 이루어지는 제 2 광학 소자가 그 위에 배치될 수 있다.

[0126] 도 6은 Golden Dragon® 패키지를 나타내며, 이는 백색광의 광원 (LED) 으로 작용한다 (1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 반사판과 캐비티에서의 변환 인광체). 변환 인광체는 바인더에 분산되며, 여기서 혼합물이 캐비티를 채운다.

[0127] 도 7은 Luxeon® 패키지를 나타내며, 여기서 1 = 하우징; 2 = 전기 연결부; 3 = 렌즈; 4 = 반도체 칩이다. 이 디자인은 플립-칩 디자인의 이점을 가지며, 칩으로부터의 보다 많은 비율의 광이 베이스 상의 반사판 및 투명 기판을 통해서 라이팅 목적을 위해 사용될 수 있다. 또한, 이 디자인에서는 열 방사가 유리하다.

[0128] 도 8은 패키지를 나타내며, 여기서 1 = 하우징; 2= 전기 연결부; 4 = 반도체 칩이며, 렌즈 아래의 캐비티는 본 발명에 의한 변환 인광체로 완전히 채워진다. 이 패키지는 보다 많은 양의 변환 인광체가 사용될 수 있다는 이점을 가진다. 또한, 리모트 (remote) 인광체로서의 역할도 할 수 있다.

[0129] 도 9는 SMD 패키지 (surface mounted package) 를 나타내며, 여기서 1 = 하우징; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환층이다. 반도체 칩은 본 발명에 의한 인광체로 완전히 피복된다. SMD 디자인은 작은 물리적 크기를 가지며, 이로써 종래 램프에 적합하다는 이점을 가진다.

[0130] 도 10은 T5 패키지를 나타내며, 여기서 1 = 변환 인광체; 2 = 칩; 3,4 = 전기 연결부; 5 = 투명 수지를 가진 렌즈이다. 변환 인광체는 LED 칩의 이면에 배치되며, 이것은 인광체가 금속 연결부를 통해 냉각된다는 이점을 가진다.

[0131] 도 11은 발광 다이오드의 개략도를 나타내며, 여기서 1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 5 = 결합 와이어이며, 인광체는 바인더에서 탑 글로브 (globe) 로서 도포된다. 인광체/바인더 층의 이 형태는 2차 광학 소자로서의 역할을 할 수 있으며, 예를 들어, 광 전파에 영향을 준다.

[0132] 도 12는 발광 다이오드의 개략도를 나타내며, 여기서 1 = 반도체 칩; 2,3 = 전기 연결부; 4 = 변환 인광체; 5 = 결합 와이어이며, 인광체는 바인더에서 박층으로 분산되어 도포된다. 예를 들어 렌즈와 같이 2차 광학 소자로서 역할을 하는 추가 콤포넌트가 이 층에 용이하게 적용될 수 있다.

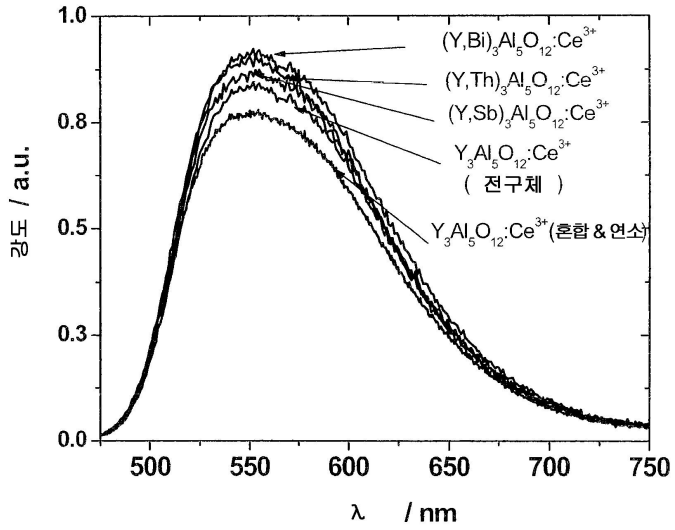
[0133] 도 13은 US-B 6,700,322 로부터의 원리에서 이미 공지된 바와 같이, 추가 애플리케이션의 예를 나타낸다. 본 발명에 의한 인광체는 여기서 OLED 와 함께 사용된다. 광원은 실제 유기 필름 (30) 및 투명 기판 (32) 으로 이루어지는 유기 발광 다이오드 (31) 이다. 특히, 필름 (30) 은, 예를 들어, PVK:PBD:쿠마린 (PVK는

폴리-(N-비닐카르바졸) 의 약자이고, PBD는 2-(4-비페닐)-5-(4-tert-부틸-페닐)-1,3,4-옥사디아졸의 약자이다) 에 의해 제조된, 청색 1차 광을 에미팅한다. 에미션은 부분적으로 황색으로 변환되고, 본 발명에 의한 인광체의 층 (33) 에 의해 형성된 커버층에 의해 2차로 광을 에미팅하여, 전체 백색 에미션은 1차 및 2차로 에미팅되는 광의 컬러 혼합에 의해 달성된다. OLED는 필수적으로 두 전극들 사이에 적어도 한 층의 발광성 폴리머로 이루어지거나 또는 소위 작은 분자들로 이루어지며, 전극은 애노드로서 예를 들어 ITO (인듐 주석 산화물의 약자) 와 같이 본래 잘 알려진 물질로 이루어지고, 캐소드로서 예를 들어 Ba 또는 Ca 와 같이 반응성이 높은 금속으로 이루어진다. 종종, 전극들 사이에 복수의 층이 또한 사용되며, 이는 정공수송층의 역할을 하거나 또는 작은 분자들의 영역에서 또한 전자수송층의 역할을 한다. 사용되는 에미팅 폴리머는 예를 들어 폴리플루오렌 또는 폴리스피로 물질이다.

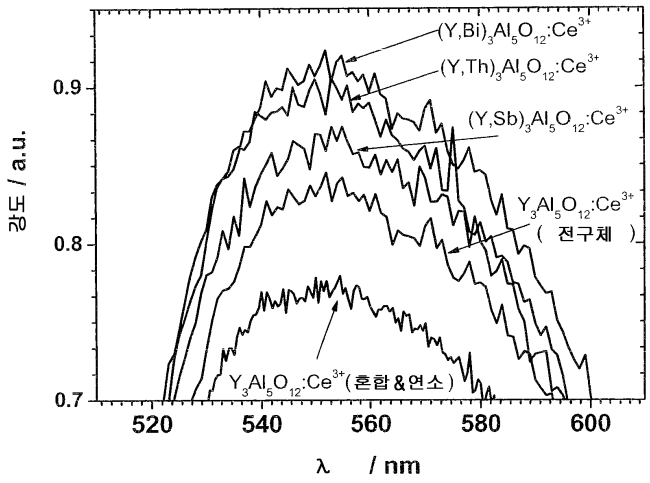
[0134] 도 14는 무-수은 가스 필링 (21) 을 구비한 저압 램프 (20) 를 나타내고 (개략적), 이것은 WO 2005/061659 와 유사하게 인듐 필링 및 버퍼 가스를 함유하며, 여기서 본 발명에 의한 인광체의 층 (22) 이 도포된다.

도면

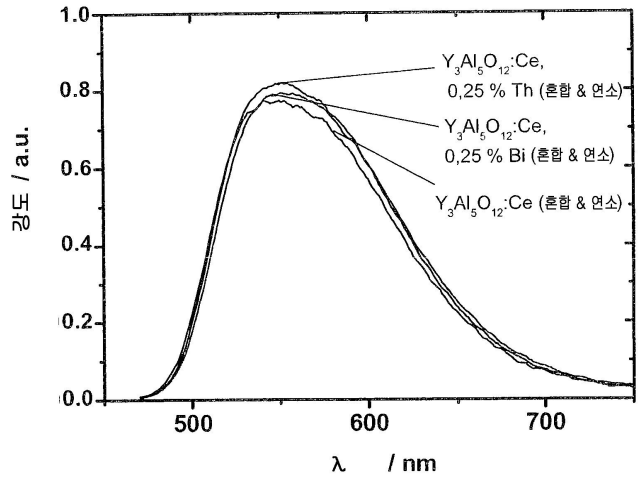
도면1



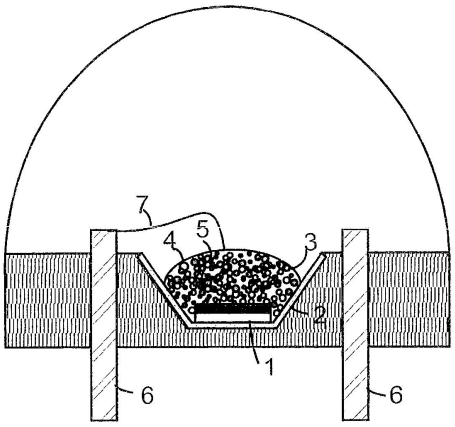
도면2a


(Y,Bi)3Al5O12:Ce3+
(Y,Th)3Al5O12:Ce3+
(Y,Sb)3Al5O12:Ce3+
Y3Al5O12:Ce3+
(전구체)
Y3Al5O12:Ce3+(혼합&연소)
강도 / a.u.
0.9
0.8
0.7
520
540
560
580
600
λ / nm

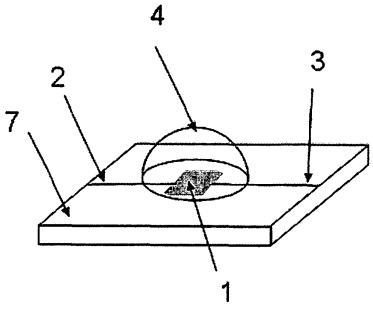
도면2b


Y3Al5O12:Ce,
0,25 % Th (혼합 & 연소)
Y3Al5O12:Ce,
0,25 % Bi (혼합 & 연소)
Y3Al5O12:Ce (혼합 & 연소)
강도 / a.u.
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
500
600
700
λ / nm

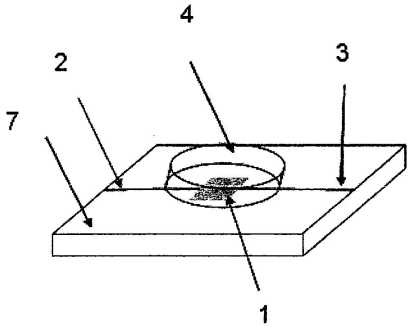
도면3



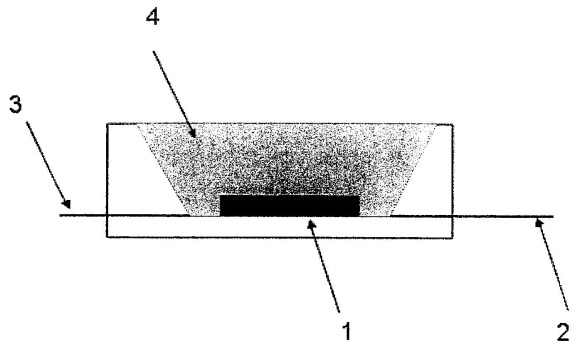
도면4



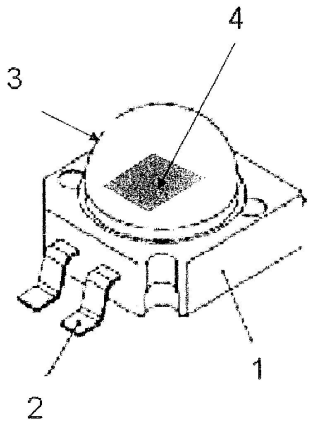
도면5



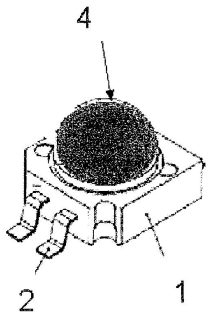
도면6



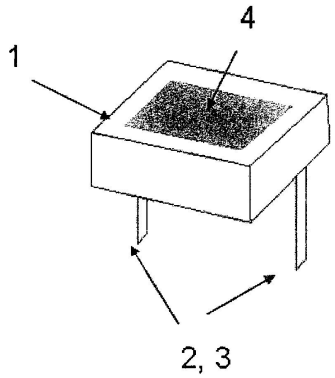
도면7



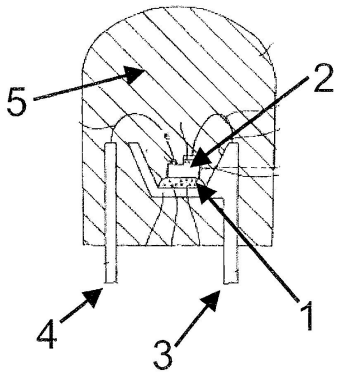
도면8



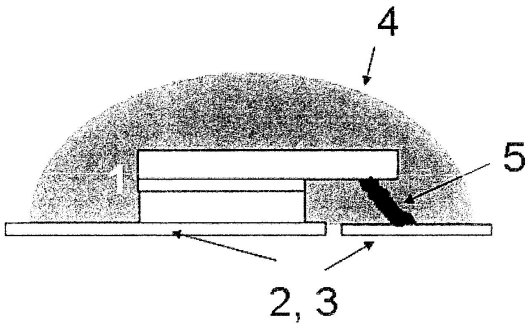
도면9



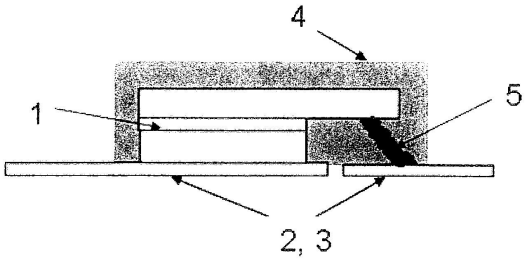
도면10



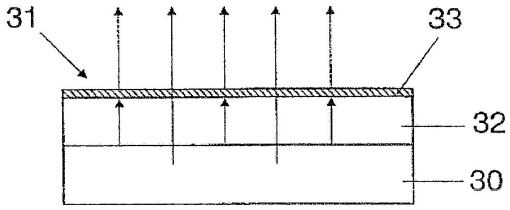
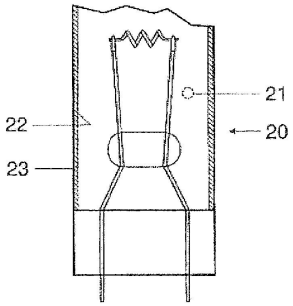
도면11



도면12



도면13



도면14