



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0060601
(43) 공개일자 2013년06월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/77 (2006.01) *C09K 11/81* (2006.01)

H01L 33/00 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-0126742

(22) 출원일자 2011년11월30일

심사청구일자 2011년11월30일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)

(72) 발명자

장경혁

부산광역시 부산진구 국악로54번길 4 (연지동)

서효진

부산광역시 남구 용호1동 LG메트로시티 137동
2304호

유영문

서울특별시 관악구 봉천4동 풍림아이원아파트
201-204

(74) 대리인

특허법인 동원

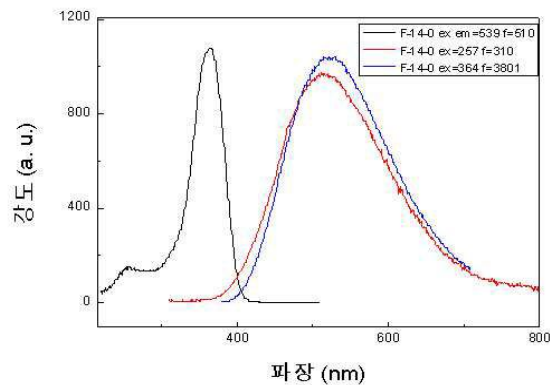
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 황색 형광체와 이를 이용한 발광장치

(57) 요약

본 발명은 화상 표시장치(display) 및 LED 형광 물질에 관련된 황색 형광 물질과 합성에 대한 것이다. 이 형광체의 화학식은 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2\text{:R}'$ (R은 희토류, Y, Sc, Ga 등의 전이금속 3가 양이온, 첨가되는 R'은 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 등의 3가 희토류 활성화제 이온, 단독 또는 활성화제 R' 이 첨가된 형광체 범위 R은 0-100 몰%) 이다. 이러한 형광체의 주 여기파장은 약 400 nm 부근이고 이 파장 범위는 근, 자외선-LED 칩으로 잘 여기 될 수 있다. 이 물질을 근, 자외선으로 여기하면 밝은 황색의 형광을 나타낸다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

화학식 $\text{CsK}_2\text{R}_{1-x}[\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4]_2\cdot x\text{R}'$

(R은 희토류 또는 Y, Sc, Ga 등의 3가 전이 금속,

R'은 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 등의 공동부활제 이온,

M은 P 등의 이온 물질,

x의 범위는 $0 \leq x \leq 100$,

y의 범위는 $0 \leq y \leq 0.3$)으로 표현되고,

피크 파장이 400 nm 부근인 제1발광스펙트럼을 갖는 광의 일부를 흡수하여, 500 내지 700 nm의 범위에 적어도 1 이상의 피크를 가진 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 형광체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 형광체는 800 도 이하에서 합성되는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3

400nm 부근에 피크 파장이 있는 제 1 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 발광 소자와,

상기 제 1 발광 스펙트럼을 갖는 광 중 적어도 일부를 흡수하여, 500 내지 700 nm의 파장 범위에 적어도 1 이상의 피크 파장이 있는 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 형광체를 포함하며,

상기 형광체는 제 1 항에 기재된 형광체가 사용되는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 발광 장치는

상기 제 1 발광 스펙트럼을 갖는 광 및

상기 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 광의 적어도 일부를 흡수하여,

적어도 하나 이상의 피크 파장을 갖는 제 3 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 형광체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발광장치는 상기 발광 소자의 광의 일부와,

상기 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 형광체의 광의 일부와,

상기 제 3 발광 스펙트럼을 갖는 형광체의 광의 일부 중

둘 이상의 광의 혼합에 의해, 백색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 LED 조명 등에 사용될 수 있는 황색 형광체로서, 더욱 상세하게는 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2:\text{R}'$ (R은 희토류, Y, Sc, Ga 등의 전이금속 3가 양이온, 첨가되는 R'은 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 등의 3가 희토류 활성화제 이온, 단독 또는 활성화제 R' 이 첨가된 형광체로 범위 R은 0-100 몰%) 형광체의 R 이온의 일부분을 R'이온으로 치환하여 활성화제인 R' 주위의 국부 구조를 변경시킴으로, 고휘도의 황색광을 구현하는데 요구되는 근,자외선 여기 광원에서 발광효율이 우수한 황색 형광체와 이를 이용한 발광장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체를 이용한 백색 LED는 전구(보급형 60W)에 비해 수명이 길고, 소형화가 가능하며, 저전압으로 구동할 수 있고 에너지 소모가 적기 때문에 가정용 형광등, LCD백라이트 등을 비롯한 조명 분야 전반에 걸쳐 대체 광원으로 주목을 받고 있다.

[0003] 현재 GaN 또는 InGaN을 이용하는 백색 LED의 제조방법은 대략 4가지의 방식으로 분류될 수 있는데, 청색 LED 칩이나 자외선 LED 칩 위에 형광체를 도포하여 백색을 얻는 2가지 방법과, 멀티 칩을 사용하는 형태로 2개 또는 3개의 각기 다른 색의 빛을 내는 LED칩을 조합하여 백색을 얻는 2가지 방법으로 나누어진다.

[0004] 최근 청색 발광 다이오드 위에 황색 발광 형광체를 코팅한 백색 발광 다이오드를 제조하는 기술이 가장 널리 연구되고 있다. 그 구조가 간단하여 제조하기 쉽고 고휘도의 백색광을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이 방법은 대한민국 공개특허공보 공개번호 특2003-0097609호(국제출원공개 W09805078호, 일본 니치아사)와 S. Nakamura의 저서(S. Nakamura, "The Blue Laser Diode", Springer-Verlag, P. 216-219, 1997)에 자세히 설명되어 있다. 발광 다이오드로부터 발광된 청색의 빛이 이트륨 알루미늄 가넷 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ YAG)의 형광체에 흡수된 후 황색의 빛을 발광하도록 하여, 청색과 황색의 빛의 조합에 의해 백색광이 만들어지도록 하는 것이다. 그러나 YAG계의 발광 형광체는 발광 파장의 특성상 적색 영역의 발광강도가 상대적으로 약해 우수한 연색(color rendering) 특성을 얻기가 어려우며 색 온도에 민감하므로, 조명 및 LCD 칼라 배경 광원으로는 적합하지 못한 문제가 있다. 이에 대하여, 한국화학연구원에서 Eu^{2+} 부활된 스트론튬 실리케이트 형광체($\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$)를 보고하였다.

[0005] 그러나 중심파장이 약 570 nm 정도이고 발광 폭이 좁아 황색이 아닌 오렌지색 발광을 나타내어 청색 발광 다이오드와 결합시 원하는 백색광을 얻을 수 없는 문제가 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 발광 밴드의 폭이 넓은 새로운 황색 발광 형광 물질이 절실히 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 공개번호 특2003-0097609호(2003,12,31)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 등록번호 제10-0574546호(2006,04,20)

(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 등록번호 제10-0511562호(2005,08,24)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술이 가지는 문제를 해결하기 위한 것으로, 질화갈륨계(GaN) 및 산화 아연계(ZnO) 청색 발광 다이오드(예: 300 ~ 430 nm)에 의해 여기 되어 500 ~ 700 nm 영역의 발광 파장대를 가지는 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2:\text{R}'$ 황색 형광체를 이용한 발광장치를 제안하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 청색광 및 장파장 자외선 발광 다이오드 및 상기 발광 다이오드에서 여기 되어 황색광을 발광할 수 있는 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2:\text{R}'$ 가 포함되는 발광 장치를 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명은 종래의 형광체에 비하여 넓은 파장의 발광 스펙트럼을 보이고 청색 발광 다이오드뿐 아니라 장파장 자외선 발광 다이오드(300 ~ 430 nm)를 이용하여 백색광을 구현할 수 있고 청색과 황색 발광 다이오드로

구현되는 백색광의 단점으로 지적되던 차가운 백색광을 따듯한 백색광의 형광체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 750 - 800도 쉰의 낮은 온도에서 물질 합성이 용이하며 처리과정이 단순하고 유독 물질이 나오지 않아 응용 제품의 형광체로서 적합한 황색 형광체를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 화학식 $\text{CsK}_2\text{R}_{1-x}[\text{V}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4]_2 \cdot x\text{R}'$ (R은 희토류 또는 Y, Sc, Ga 등의 3가 전이 금속, R'은 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 등의 공동부활제 이온, M은 P 등의 이온 물질, x의 범위는 $0 \leq x \leq 100$, y의 범위는 $0 \leq y \leq 0.3$)으로 표현되고, 피크 파장이 400 nm 부근인 제1발광스펙트럼을 갖는 광의 일부를 흡수하여, 500 내지 700 nm의 범위에 적어도 1 이상의 피크를 가진 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 형광체를 제공한다. 또한, 형광체는 800 도 이하에서 합성될 수 있다.

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 400nm 부근에 피크 파장이 있는 제 1 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 발광 소자와, 제 1 발광 스펙트럼을 갖는 광 중 적어도 일부를 흡수하여, 500 내지 700 nm의 파장 범위에 적어도 1 이상의 피크 파장이 있는 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 형광체를 포함하며, 형광체는 제 1 항에 기재된 형광체가 사용되는 것을 특징으로 하는 발광 장치를 제공한다.

[0013] 또한, 발광 장치는 제 1 발광 스펙트럼을 갖는 광 및 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 광의 적어도 일부를 흡수하여, 적어도 하나 이상의 피크 파장을 갖는 제 3 발광 스펙트럼을 갖는 광을 발광하는 형광체를 더 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 발광장치는 발광 소자의 광의 일부와, 제 2 발광 스펙트럼을 갖는 형광체의 광의 일부와, 제 3 발광 스펙트럼을 갖는 형광체의 광의 일부 중 둘 이상의 광의 혼합에 의해, 백색으로 발광할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2 \cdot \text{R}'$ 황색 형광체를 제조할 수 있었으며, 넓은 파장의 발광 스펙트럼을 가지고, 청색 발광 다이오드를 여기 에너지원으로 사용하여 효율적인 발광을 하는 황색 형광체를 얻을 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 형광체를 장파장 자외선 발광 다이오드에 적용하는 경우에도 고휘도의 백색광을 구현할 수 있다.

[0017] 본 발명의 형광체는 청색 발광 다이오드, 장파장 자외선 발광 다이오드 및 액정 디스플레이의 후면 광원에 적용되었을 때 높은 발광 효율 및 넓은 발광 밴드를 나타내어 조명, 노트북, 핸드폰 등의 액정 디스플레이용 후면광원으로 사용 시 특히 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2$ 의 여기 방출 스펙트럼, 흑색 방출 파장 539 nm에서 여기 스펙트럼, 적색 여기 광원 257 nm에서 방출 스펙트럼, 청색 여기 광원 364 nm에서 방출 스펙트럼,

도 2는 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2$ 의 XRD 패턴,

도 3은 여기 광원 266 nm, 방출 파장 530 nm에서 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2$ 의 수명시간,

도 4는 Eu와 Gd에 비에 따른 $\text{CsK}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{VO}_4]_2$ 의 방출파장 530 nm 여기 스펙트럼과 여기 파장 395 nm에서 방출 스펙트럼,

도 5는 근,자외선을 여기 광으로 하여 황색 빛을 내는 모습이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 관한 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2 \cdot \text{R}'$ 형광체의 제조방법과 분석결과에 대해 실시예를 통해 상세하게 설명하나, 본 발명은 하기 본 발명의 실시예에 한정되지 않는다.

[0020] 황색 빛을 내는 형광체는 아래와 같은 화학식 1을 가진다.

[0021] [화학식 1]

[0022] $CsK_2R_{1-x}[V_{1-y}M_yO_4]_2 \cdot xR'$

[0023] R은 희토류 또는 Y, Sc, Ga 등의 3가 전이 금속,

[0024] R'은 Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} 등의 공동부활제 이온,

[0025] M은 P 등의 이온 물질,

[0026] x의 범위는 $0 \leq x \leq 100$,

[0027] y의 범위는 $0 \leq y \leq 0.3$

[0028] 본 발명의 실시예에 따른 형광체는 고상합성법을 사용하였으며, 활성제인 유로퓸의 도핑량은 0몰%에서 100몰%로 변화시켰다.

[0029] 먼저, 원료물질로는 자체적으로 정제된 물질을 사용할 수도 있으나, 본 발명의 실시예에서는 탄산세슘 (Cs_2CO_3 , 시그마알드리치사, 순도 99.99%), 탄산포타슘(K_2CO_3 , 시그마알드리치사, 순도 99.9%), 가돌리움 산화물 (Gd_2O_3 , 시그마알드리치사, 순도 99.99%), 암모늄 메타 바나데이트(NH_4VO_3 , 시그마알드리치사, 순도 99.99%), 유로퓸 산화물(Eu_2O_3 , 시그마알드리치사, 순도 99.99%) 등 모두 시판되는 물질을 원료물질로 사용하였다.

[0030] 이와 같이 준비한 원료물질을 칭량한 후, 상온, 대기압에서 염화암모늄(Ammonium chloride)을 플럭스(flux)로 첨가한 후, 아게이트 몰탈로 아세톤과 함께 균질화 되도록 잘 혼합하였다.

[0031] 가열로에 혼합한 물질을 넣고, 공기 중 실온에서 300℃로 온도를 상승 후 6 시간 유지한 후, 실온까지 자연 냉각시킨다. 다시 실온에서 650 ℃로 온도를 상승 후 10 시간 유지한 후, 실온까지 자연 냉각시킨다. 다시 실온에서 750-780 ℃로 온도를 상승 후 20 시간 유지한 후, 자연 냉각시킨다.

[0032] 다시 아게이트 몰탈로 소성된 물질을 잘 분쇄하여 형광체 분말을 제조하였다.

[0033] [실시예 1 내지 10]

[0034] 본 발명의 실시예 1-10에서는 탄산세슘, 탄산포타슘, 가돌리움 산화물, 암모늄 메타 바나데이트, 유로퓸 산화물을 이용하여, 상기한 제조과정을 통해 활성제로 유로퓸이 도핑된 $CsK_2Gd_{1-x}[VO_4]_2$ 형광체에 Eu_x 의 도핑량이 상이하도록 하기 화학식 2의 조성물을 제조하였다.

[0035] [화학식 2]

[0036] $CsK_2Gd_{1-x}Eu_x[VO_4]_2$

[0037] 이 조성물에서 x는 다음의 표 1과 같도록 조절하였다.

표 1

[0038]

구분	Cs_2CO_3	K_2CO_3	Gd_2O_3	Eu_2O_3	NH_4VO_3
실시예 1	1	2	1	0	2
실시예 2	1	2	0.97	0.03	2
실시예 3	1	2	0.9	0.1	2

실시예 4	1	2	0.85	0.15	2
실시예 5	1	2	0.75	0.25	2
실시예 6	1	2	0.65	0.35	2
실시예 7	1	2	0.55	0.45	2
실시예 8	1	2	0.3	0.6	2
실시예 9	1	2	0.25	0.75	2
실시예 10	1	2	0	1	2

[0039] 또한, 비교를 위하여 상기한 제조과정을 통하여 실시예 1 처럼 Eu를 첨가하지 않은 $\text{CsK}_2\text{Gd}[\text{VO}_4]_2$ 형광체도 제조하였다.

[0040] 이상과 같이 제조한 형광체의 발광특성을 분석하기 위하여, PL 시스템을 사용하여 발광 및 여기 스펙트럼을 측정하였다. 여기 발광 및 여기 스펙트럼의 측정에는 제논 플래시 램프가 구비된 퍼킨-엘머 PL 시스템 (모델명 LS-500)를 사용하였으며 사용된 펄스 폭은 20 μsec 였다.

[0041] 40kV와 30mA의 Cu K α 선을 사용하여 X-선 회절을 통해 제조한 형광체의 상 분석을 행하였다.

[0042] 도 1은 실시예 1의 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2$ 의 여기, 방출 스펙트럼이다. 흑색은 방출 파장 539 nm에서 여기 스펙트럼이다. 적색 여기 광원 257 nm에서 방출 스펙트럼, 청색 여기 광원 364 nm에서 방출 스펙트럼이다. 본 발명의 실시예 1에 따른 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0043] 도 2는 실시예 1, 10의 R 이온 자리에 Gd와 Eu가 치환되었을 때의 $\text{CsK}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{VO}_4]_2$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

[0044] 도 3은 실시예 1의 여기 광원 266 nm, 방출 파장 530 nm에서 $\text{CsK}_2\text{R}[\text{VO}_4]_2$ 의 수명시간이다.

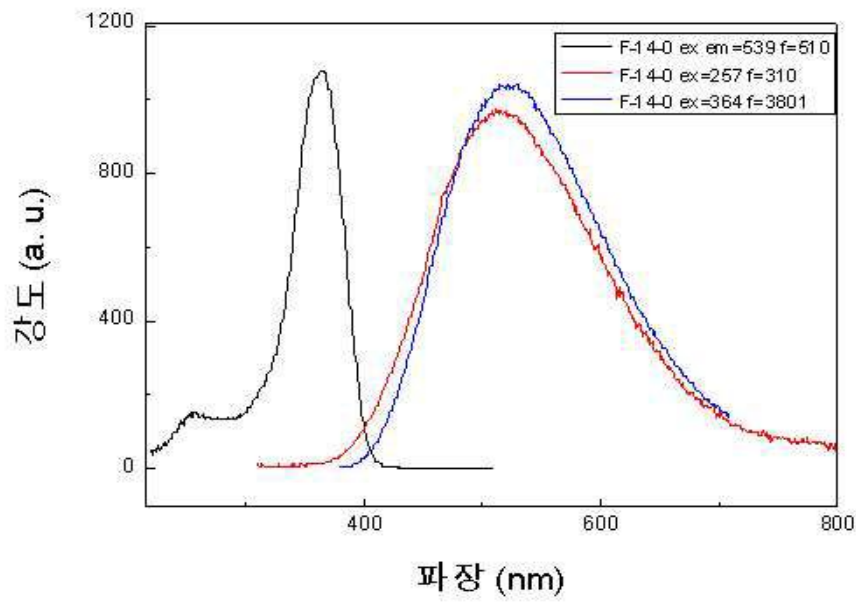
[0045] 도 4는 Eu와 Gd에 비에 따른 $\text{CsK}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x[\text{VO}_4]_2$ 의 방출파장 530 nm 여기 스펙트럼과 여기 파장 395 nm에서 방출 스펙트럼이다. 여기서 실시예 2, 3, 4의 경우이다.

[0046] 실시예 4일 경우 형광 강도가 감소하고 피크가 장파장 쪽으로 이동한다. 따라서 좋은 형광 강도를 유지하기 위해서는 $0.03 \leq x \leq 0.1$ 의 범위로 변경하는 것이 바람직하다.

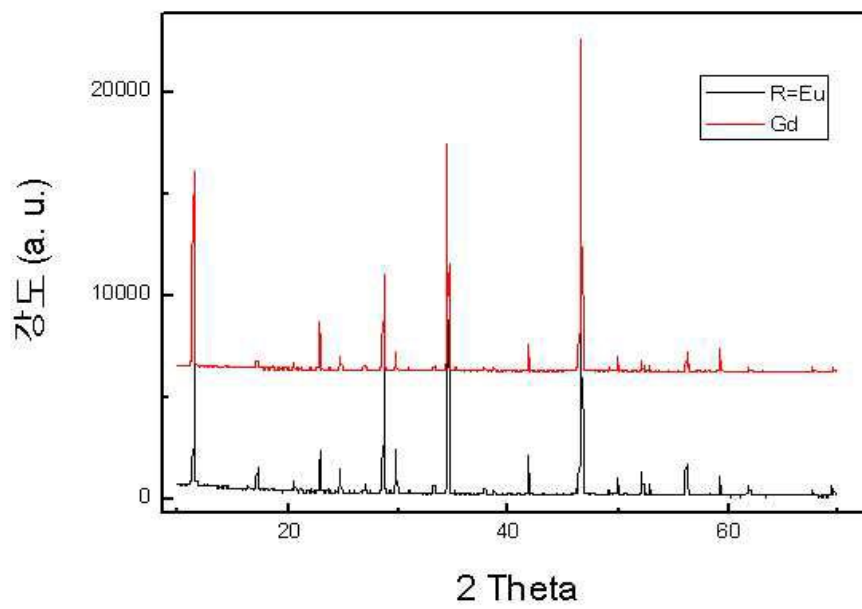
[0047] 도 5는 354 nm UV램프로 여기한 실시예 1(왼쪽)과 실시예 2(오른쪽)의 사진이다.

도면

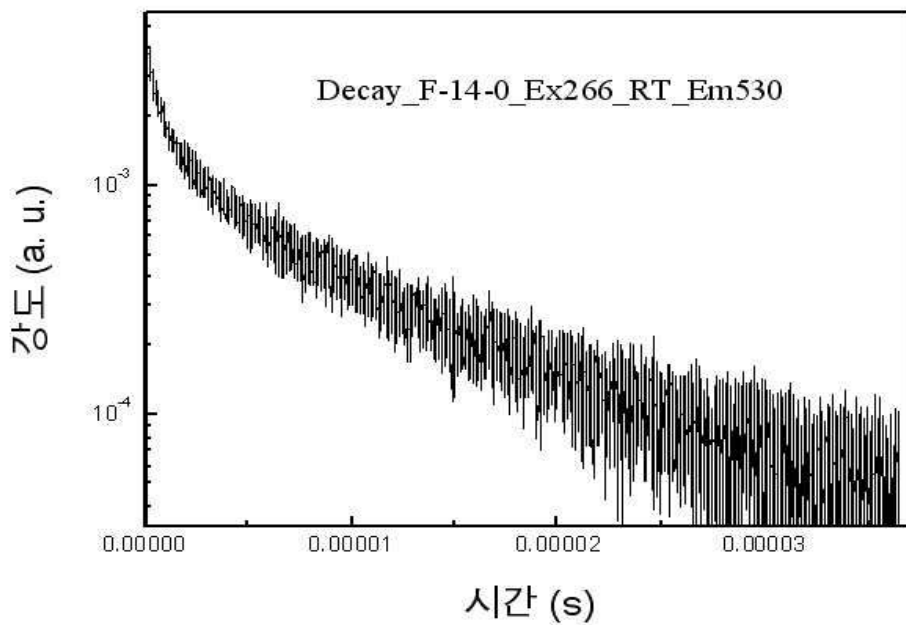
도면1



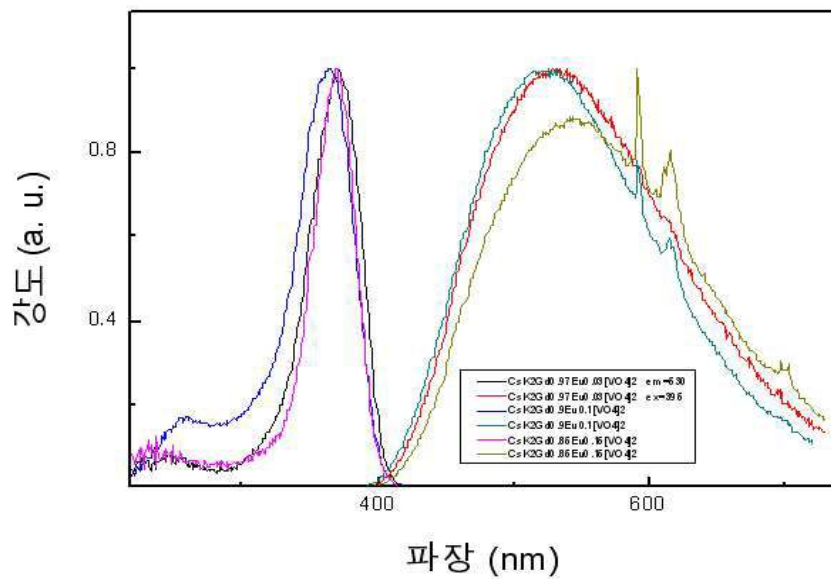
도면2



도면3



도면4



도면5

