



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월06일
(11) 등록번호 10-0935301
(24) 등록일자 2009년12월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/89 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0001175

(22) 출원일자 2009년01월07일

심사청구일자 2009년01월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR100533922 B1

KR100537725 B1

(73) 특허권자

부경대학교 산학협력단

부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자

문병기

부산광역시 금정구 구서동 선경3차 아파트
307-1503

정중현

부산광역시 수영구 광안2동 SK뷰아파트 103-2202

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최한수

전체 청구항 수 : 총 8 항

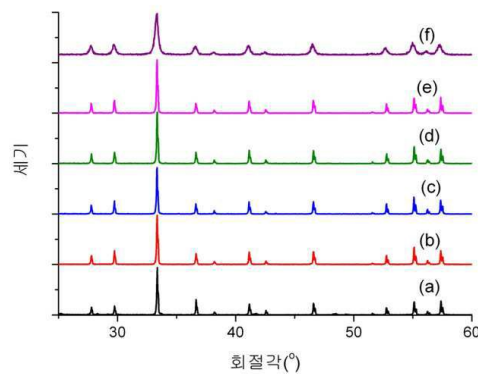
심사관 : 문선흡

(54) 이트륨이나 안티몬을 팔면체 양이온 자리에 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체 및 이를 이용한 백색 발광 엘이디

(57) 요약

본 발명은 청색 LED와 함께 사용되어 백색 LED를 구현하기 위한 황색 형광체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가넷 구조의 팔면체 양이온 자리에 이트륨(Y)이나 안티몬(Sb)이 치환된 희토류 알루미늄 가넷계 황색 형광체로서 종래의 YAG계 형광체보다 적색 파장영역에서 형광이 우세하며, 형광효율은 거의 동등하거나 우수한 새로운 형광 물질에 관한 것이다. 본 발명의 황색형광체를 사용하여 색지수가 높고 색온도가 낮은 백색 LED를 제작할 수 있다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

박진영

부산광역시 사하구 장림2동 현대아파트 3동 413호

정홍채

경상남도 진주시 신안동 신안주공아파트 210동 701호

특허청구의 범위

청구항 1

가넷 구조의 팔면체 양이온 자리에 이트륨(Y)이나 안티몬(Sb)을 치환한 것으로서 하기의 <화학식 1> 로 표시되는 물질인 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

<화학식 1>



(여기서, OT는 이트륨(Y) 및 안티몬(Sb) 중에서 선택된 어느 하나이며, RE는 Y, Tb, Gd 중에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 이루어지며, TR은 Al, Ga, In, Sc, Sb, As, Cr 중에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 이루어진다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 RE에는 La, Sm, Pr, Dy, Eu 을 포함하는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 적어도 하나 이상이 5 mol% 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 OT는 이트륨(Y)이고, x의 범위는 $0.01 < x < 0.99$ 인 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

청구항 4

제 3항에 있어서,

Al, Ga, In 을 포함하는 금속원소의 화학적 함량(mol)에 대한 Y, Gd, Tb, Ce를 포함하는 희토류 금속의 화학적 함량(mol)의 비가 0.6보다 큰 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 OT는 안티몬(Sb)이고, x는 $0.01 < x \leq 2$ 인 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

청구항 6

제 5항에 있어서,

Al, Ga, In을 포함하는 금속원소의 화학적 함량(mol)에 대한 Y, Gd, Tb, Ce, Sb를 포함하는 희토류 금속의 화학적 함량(mol)의 비가 0.6보다 큰 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중에서 선택되는 어느 하나의 항에 있어서,

형광 흡수파장의 범위가 420~500 nm 이고, 형광의 발광영역이 470~700 nm 인 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체.

청구항 8

제 1항 내지 제 6항 중에서 선택되는 어느 하나의 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체와 청색 LED를 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 LED.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 백색 발광다이오드(White Light Emitting Diode)의 형광체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 종래보다 색지수, 색온도 및 발광 특성이 획기적으로 개선된 백색 LED 용 황색 형광체로서 가넷 구조의 팔면체 자리에 이트륨이나 안티몬을 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체 및 이를 이용한 백색 발광 LED에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 발광 다이오드(LED)란 갈륨,비소 등의 화합물에 전류를 흘려 빛을 발산하는 반도체소자의 일종으로서 각종 전자기기의 깜박이는 지시등, 대형 전광판, TV 리모컨 등에 사용된다. 이러한 LED는 전력소비가 백열전구의 약 20%에 불과한데다 수명이 10만시간(형광등의 100배)에 달해 한 번 설치하면 교체나 유지보수가 거의 필요 없다는 장점이 있다. 현재 주목받고 있는 고휘도 LED는 청색 LED와 백색 LED가 있는데, 청색 LED는 휴대폰 키패드 및 LCD 액정표시장치의 백라이트(backlight) 광원으로 사용되고 있으며, 가로등, 진열장의 조명등으로도 사용되고 있다. 또한, 백색 LED는 실내 조명기구로 사용이 가능한 것으로 일본의 니치아, 미국의 HP, 독일의 오스람이 생산하고 있다. 백색 LED는 기존의 광원에 비하여 극소형으로 소비전력이 적고 수명이 반영구적이며 예열 시간이 없어 빠른 응답속도를 가질 뿐만 아니라 자외선과 같은 유해파 방출이 적고, 수은 및 방전용 가스를 사용하지 않아 환경 친화적인 조명 광원으로 기대되고 있다.
- <3> 흰빛을 내는 백색 LED를 구현하는 방법으로는 청색 또는 자색 LED 칩에 형광물질을 결합하여 백색을 얻는 단일 칩 방법과 서로 보색관계에 있는 2개의 LED를 결합하거나 몇 개의 LED 칩을 조합하여 백색을 얻는 멀티칩 방법이 있다. 후자의 방법으로 백색광을 구현하는 경우 발광소자(LED)의 색조나 휘도 등의 분산으로 인하여 원하는 백색을 발생시키기 어렵다는 문제가 있으며, 또한 발광소자가 각각 상이한 재료로 형성되는 경우 각 발광소자의 구동전력 등이 달라 각각의 소자에 소정의 전압을 인가할 필요가 있어 구동회로가 복잡하게 된다는 문제가 있다. 그리고 발광소자가 반도체 발광소자이므로 각각의 온도특성 및 시간 경과에 따른 변화가 달라 색조가 사용환경에 따라 변화하거나 각 발광소자에 의해서 발생하는 광을 균일하게 혼색시킬 수 없어 색 얼룩이 생기는 등 문제가 있다.
- <4> 전술한 멀티 칩 방식의 백색광 구현방법의 문제점을 해결하기 위하여 일본의 니치아사에 의하여 일본 특허청에 출원된 특개평 5-152609호, 특개평 7-99345호, 특개평 7-176794호 등에서는 발광소자로서 청색계 발광이 가능한 발광소자를 이용하고 이러한 발광소자에 그 발광을 흡수하여 황색계 광을 발광시키는 분말을 포함한 수지를 몰딩함으로써 백색계 광을 발광시킬수 있는 백색 LED 구현 기술을 개시하고 있다.
- <5> 이와 같은 종래의 백색 LED에서는 청색 LED에 결합하는 황색 형광체로서 가넷계 형광체나 실리케이트계 및 SiAlON계 형광체를 사용하고 있다. 그 중에서 SiAlON 계 화합물은 합성온도가 높고, 질소(N)를 포함하고 있어 합성물의 균일도가 높지 않으며, 실리케이트계는 합성은 용이하나 형광효율이 상대적으로 낮다. 가넷계 형광체인 황색 발광 YAG 계 형광체는 형광효율이 높고, 널리 사용되고 있으나 적색파장 영역의 형광이 부족하다. 종래의 가넷계 형광체를 사용하는 백색 LED는 차가운 백색(cold white)광을 방출하는 백색 LED가 되며, 색지수(CRI)가 낮고 색온도가 높다는 단점이 있다. 색지수가 낮은 기존의 백색 LED는 고압수은등을 사용하는 가로등, 형광등을 사용하는 진열장 등에 사용될 수 있으나, 가정에서 주로 사용되는 백열등을 대체하기에는 부족하다. 따라서, 현재까지 개발된 가넷계 형광체보다 발광효율이 더 우수하고 적색파장 영역의 발광특성이 우수한 형광체의 개발이 요구되고 있다. 현재 백색광의 구현에 주로 사용되는 가넷계와 실리케이트계 및 SiAlON계 형광체는 이러한 요구조건을 충족시키는데 한계가 있으며, 새로운 형광모체와 활성이온을 함유한 신규의 형광체의 개발이 절실히 요청되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <6> 본 발명의 목적은 황색 형광체의 적색파장 영역의 형광을 증대하기 위하여, 격자상수가 큰 새로운 희토류알루미늄 가넷을 제공하는 것이다. 즉, 본 발명에서는 종래의 YAG 계와는 달리 Sb를 포함하고 있거나, Y의 함량을 높게 하여 형광체를 구현함으로써 종래의 YAG 계 보다 형광효율이 높거나 거의 동등하며, 적색 파장영역에서의 발광특성이 특히 우수하여 색지수가 높고 색온도가 낮은 백색 LED를 구현하기 위한 황색 형광체를 제공하

는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <7> 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 가넷 구조의 팔면체 양이온 자리에 이트륨(Y)이나 안티몬(Sb)을 치환한 것으로서 하기의 <화학식 1>로 표시되는 물질인 것을 특징으로 하는 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체를 제공한다.
- <8> <화학식 1>
- <9> $RE_3(OT_xTR_{2-x})Al_3O_{12} : Ce^{3+}$ ($x: 0.01 < x \leq 2$)
- <10> (여기서, OT는 이트륨(Y) 및 안티몬(Sb) 중에서 선택된 어느 하나이며, RE는 Y, Tb, Gd 중에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 이루어지며, TR은 Al, Ga, In, Sc, Sb, As, Cr 중에서 선택되는 적어도 하나 이상으로 이루어진다.)
- <11> 상기 RE에는 La, Sm, Pr, Dy, Eu 을 포함하는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 적어도 하나 이상이 5 mol% 이하로 포함될 수 있다.
- <12> 상기 OT가 이트륨(Y)인 경우 x의 범위는 $0.01 < x < 0.99$ 이고, 상기 OT가 안티몬(Sb)인 경우 x는 $0.01 < x \leq 2$ 이다.
- <13> 상기 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 Al, Ga, In을 포함하는 금속원소의 화학적 함량(mol)에 대한 Y, Gd, Tb, Ce, Sb를 포함하는 희토류 금속의 화학적 함량(mol)의 비가 0.6보다 큰 것을 특징으로 한다.
- <14> 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 형광 흡수파장의 범위가 420~500 nm 이고, 형광의 발광영역이 470~700 nm 인 것을 특징으로 한다.
- <15> 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 상기 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체와 청색 LED를 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 LED가 제공된다.

효과

- <16> 본 발명의 이트륨(Y)이나 안티몬(Sb)을 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 청색 영역에서 높은 흡수 피크를 나타내며, 황색과 적색 파장영역에서 종래의 가넷계 형광체보다 형광이 우수하다. 또한, 기존의 가넷계(YAG) 형광체에 비하여 발광 휘도가 우수하므로 청색 발광 LED와 조합하여 사용하는 경우 발광효율이 대단히 우수하다. 아울러, 본 발명의 Y, Sb를 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 적색 파장영역의 형광효율이 가넷계 형광체에 비하여 우수하므로 청색 발광 LED와 결합하여 색지수가 우수하고 색온도가 낮은 백색 발광 LED를 제작하는 것이 가능하다는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <17> 본 발명은 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체에 관한 것으로서 희토류알루미늄 가넷 구조의 팔면체 자리의 양이온을 이트륨(Y)이나 안티몬(Sb)으로 치환하여 적색영역의 발광 특성이 우수하도록 한 신물질에 관한 것이다. 일반적으로 희토류알루미늄 가넷계 화합물은 다음과 같은 특징을 갖는다.
- <18> (1) 가넷의 화학식
- <19> 가넷(garnet)는 자연에서 산출되는 결정구조 중의 하나이다. 자연적인 가넷은 $X_3Y_2(SiO_4)_3 = X_3Y_2Si_3O_{12}$ 의 화학식을 가지고 있으며 네소실리케이트(nesosilicate)라 불린다. 네소실리케이트는 주요 구성성분에 따라 파이로프(pyrope, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$), 알만딘(almandine, $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$), 스페살타이트(spessartite, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$), 안드라타이트(Andradite, $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$), 그로술라(grossular, $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$), 우바로마이트(uvarovite, $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$)로 크게 나눈다.
- <20> (2)가넷의 구조
- <21> 가넷은 8개의 양이온과 12개의 산소원자가 결합하여 1개의 분자가 되며, 체중심입방체(body centered cubic)의 결정구조를 가진다. 결정구조학적인 1개의 단위(unit cell)는 8개의 가넷 분자, 즉 160개의 원자로 이루어진다. 화학식 $X_3Y_2Si_3O_{12} = X_3Y_2Z_3O_{12}$ 에서 양이온 X는 8개의 산소가 배위한 XO_8 구조의

십이면체(dodecahedron)를 형성하며, Y는 6개의 산소를 배위한 YO₆의 팔면체(octahedron), Z는 4개의 산소를 배위한 ZO₄의 사면체(tetrahedron)를 형성한다. 또, X, Y, Z 양이온을 각각 C, A, D 위치의 양이온이라 부르며, 가넷의 일반적인 화학식을 C₃A₂D₃O₁₂로 표시한다. X₃Y₂Si₃O₁₂로 표시되는 네오실리케이트 구조에서 A(X) 양이온이 +3가의 전하를 가지고, D(Z) 양이온은 +4가, C(X) 양이온은 +2가의 전하를 가진다. 가넷계의 큰 특징 중 하나는 A자리(팔면체자리) 양이온이 +3가이며, 대부분의 가넷에서 이를 만족한다. C자리(십이면체 자리)와 D자리(사면체) 양이온의 전하 합은 +6가를 이루고 있으며, D자리의 양이온은 C자리의 양이온에 비하여 크기(이온반경)가 작다.

<22> (3)희토류알루미늄 가넷계 화합물

<23> YAG(Y₃Al₅O₁₂ = Y₃Al₂Al₃O₁₂), GAG(Gd₃Al₂Al₃O₁₂), TAG(Tb₃Al₂Al₃O₁₂), GGG(Gd₃Ga₂Ga₃O₁₂), GSGG(Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂) 등은 십이면체 자리와 사면체자리 양이온이 각각 +3가의 전하를 가지는 인공적인 가넷계이다. 십이면체 자리에는 희토류 +3가의 이온이, 사면체자리에는 크기가 작은 +3가의 양이온인 Al³⁺, Ga³⁺이, 팔면체자리에는 중간크기의 +3가 양이온인 Al³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺ 이온이 치환되어 있다. 이러한 인공적인 가넷계는 희토류 이온을 십이면체 양이온 위치에 치환하기 쉽고, 형광효율이 높아 레이저 물질 등으로 널리 응용되고 있으며, 본 발명에서는 이를 희토류 알루미늄 가넷이라 명칭한다. YAG:Ce은 이 희토류알루미늄 가넷계의 대표적인 황색 형광체이다.

<24> YAG, TAG, GAG는 십이면체 자리에 Y, Tb, Gd가 각각 차지하고 있는 같은 결정 가넷구조의 물질이며, 각각의 격자상수는 12.01Å 12.02Å 12.10Å로 알려져 있다. 이는 같은 결정구조의 십이면체 자리에 치환된 양이온의 크기에 의해서 나타난다. Ce을 첨가한 YAG, TAG, GAG의 형광스펙트럼은 YAG -->TAG-->GAG 순서로 적색영역으로 이동한다.(참고문헌: Chien-Chih Chiang, Ming-Shyong Tsai, Min-Hsiung Hon, Journal of the Electrochemical Society, 154(10) J326-J329(2007), Chien-Chih Chiang, Ming-Shyong Tsai, Min-Hsiung Hon, Journal of the Electrochemical Society, 155(6) B517-B520(2008)) 이는 격자상수가 큰 가넷에 첨가된 Ce³⁺ 이온의 황-리(Huyang-Rhys) 수가 큰 것에 기인한 것이다. GAG는 형광스펙트럼은 연색지수가 높은 백색 LED의 황색 형광체로 적합하나, 화학적 안정성이 낮고, 형광효율이 낮아 형광체로 활용되지 못하고 있다.

<25> (4)양이온의 자리

<26> 십이면체 자리와 사면체자리에 +3가 이온이 치환된 가넷계에서 각각의 양이온의 크기를 아래의 <표 1>에서 비교하였다. 양이온의 평균반지름은 CRC 핸드북(Handbook of Chemistry and Physics, Dvide R. Lide edi., 84th, 2003-2004, CRC Press.)에서 인용하였으며, 배위수(coordination number, CN)가 4, 6, 8은 각각 사면체, 팔면체, 십이면체 양이온 자리를 의미한다.

<27> <표 1> (양이온의 이온 반지름)

<28>

	Al ³⁺	Ga ³⁺	Sc ³⁺	In ³⁺	Sb ³⁺	Y ³⁺	Tb ³⁺	Gd ³⁺
CN=4	0.39	0.47	0.75	0.62				
CN=6	0.54	0.62	0.87	0.80	0.76	0.90	0.92	0.94
CN=8						1.02	1.04	1.05

<29> (위의 표에서 배위한 산소의 수(CN)에 따라 나타내었다. 작은 크기의 이온의 경우에는 CN=8인 상태를 가질 수 없으며, 큰 이온은 CN=4인 상태로 존재할 수 없다.)

<30> 표의 +3 양이온들의 크기에 따르면, Al³⁺, Ga³⁺ 등 작은 양이온은 CN=4인 사면체자리에 들어갈 수 있으며, 큰 양이온인 Y³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺ 등 희토류 이온은 CN=8인 십이면체 자리에 들어갈 수 있다. CN=6인 팔면체 자리에는 중간크기의 양이온이 들어갈 수 있으나, 십이면체 자리와 팔면체 자리의 양이온의 크기에 따라 달라질 수 있다.

<31> (5)팔면체자리 양이온

<32> 일반적으로 팔면체 자리에는 Al³⁺, Ga³⁺, Sc³⁺ 등의 3가의 양이온이 안정되게 치환될 수 있다. Y³⁺를 팔면체 자리에 부분적으로 치환한 가넷이 보고되어 있으며, 그의 화학식은 Y₃(YA1)Al₃O₁₂ 같다. Y₃(YA1)Al₃O₁₂은 4YA1O₃로 표현할 수 있으며, 화학적 조성이 YA1O₃인 페로브스카이트와 같다. 그러나, 이것의 x-선 회절패턴은 orthorhombi

c인 페로브스카이트(YAlO_3)와 다르며, 큐빅(cubic)인 가넷($\text{Y}_3(\text{YAl})\text{Al}_3\text{O}_{12}$)과 같다. 케이쓰(Keith) 등과 야마구치(Yamaguchi) 등은 이 물질을 가넷 고용체(solid solution)라 하였다.(참고문헌: M.L. Keith and Rustum Roy, Journal of the Mineralogical Society of America, vol.39, No.1-2(1954) p1-23, O. Yamaguchi, K. Matui and K.Shimizu, Ceramic International vol. 11, no.3(1985) p107-108)

<33>

(6) 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체

<34>

가넷에 첨가한 Ce^{3+} 은 C 자리에 치환되어 C_{2h} 의 대칭성의 결정장을 받는다.

<35>

C_{2h} 의 결정장에서 Ce^{3+} 의 여기상태인 $5d^1$ 준위는 분리(splitting)되며, 바닥상태인 $4f^1$ 에 대하여 스톡스 쉬프트(Stokes shift:이동)가 발생한다. 스톡스 쉬프트의 크기는 황-리(Huyang-Rhys) 수와 관계한다. 스톡스 쉬프트의 크기에 따라 Ce^{3+} 의 형광파장이 결정되며, 스톡스 쉬프트가 클수록 Ce^{3+} 의 형광파장은 적색영역으로 이동한다. 이때 스톡스 쉬프트의 크기는 가넷의 격자상수에 의해 달라지며, 격자상수가 클수록 스톡스 쉬프트가 크고 형광은 적색 파장영역으로 이동한다.

<36>

본 발명은 가넷에 첨가된 Ce^{3+} 의 형광특성을 이용한 것으로, Ce^{3+} 을 첨가한 희토류알루미늄 가넷계에서 팔면체자리 양이온인 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} 보다 큰 Y^{3+} , Sb^{3+} 를 치환하여 격자상수가 큰 가넷 구조를 형성하고, 적색영역에서의 형광이 증가한 황색 형광체를 제조한 것이다.

<37>

본 발명에서는 황색 형광체의 모체가 되는 새로운 희토류알루미늄계 가넷을 개발하기 위해 팔면체 자리에 Y^{3+} , Sb^{3+} 를 부분적으로 치환한다. 종래의 발명에 속하는 모든 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 팔면체자리 양이온을 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} 으로 치환한 것에 해당한다. 팔면체 자리 양이온을 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} 보다 큰 Y^{3+} , Sb^{3+} 으로 부분적으로 치환하면 종래의 가넷보다 격자상수가 큰 가넷을 개발할 수 있다. 격자상수가 큰 가넷에 첨가된 Ce^{3+} 의 형광은 적색영역에서 우수하며, 이를 사용하여 연색지수가 높은 백색 LED를 만들 수 있다.

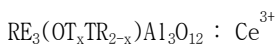
<38>

본 발명에서는 전술한 목적을 달성하기 위하여, 희토류알루미늄 가넷 구조의 팔면체 자리 양이온을 Y나 Sb로 치환한 황색 형광체를 제공하는데, 여기서, 상기 가넷계 형광체는 하기의 <화학식 1>로 표시된다.

<39>

<화학식 1>

<40>



<41>

여기서, OT는 이트륨(Y)이나 안티몬(Sb) 중의 하나에서 선택되며, OT가 이트륨(Y)인 경우에 $0.01 < x < 0.99$ 의 범위이고, OT가 안티몬(Sb)인 경우에는 $0.01 < x \leq 2$ 인 범위를 가진다.

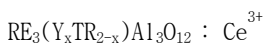
<42>

즉, OT가 이트륨(Y)인 경우에 본 발명의 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 하기의 <화학식 2>로 표시된다.

<43>

<화학식 2>

<44>



<45>

여기서, RE는 Y, Tb, Gd 중에서 선택되는 적어도 하나이거나 또는 이들의 조합으로 이루어진다. 또한 La, Sm, Pr, Dy, Eu 등의 희토류 원소가 5 mol% 이하로 미량 포함될 수 있다. TR은 Al, Ga, In, Sc, Sb, As, Cr 중에서 선택되는 적어도 하나이거나 또는 이들의 조합으로 이루어진다. 여기서, $0.01 < x < 0.99$ 의 범위를 가진다.

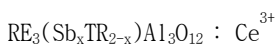
<46>

그리고 OT가 안티몬(Sb)인 경우에 본 발명의 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 하기의 <화학식 3>로 표시된다.

<47>

<화학식 3>

<48>



<49>

여기서, RE는 Y, Tb, Gd 중에서 선택되는 적어도 하나이거나 또는 이들의 조합으로 이루어진다. 또한 La, Sm, Tb, Pr, Dy, Eu 등의 희토류 원소가 5 mol% 이하로 미량 포함될 수 있다. TR은 Al, Ga, In, Sc, Sb, As, Cr 중에서 선택되는 적어도 하나이거나 또는 이들의 조합으로 이루어진다. 여기서, $0.01 < x \leq 2$ 의 범위를

가진다.

- <50> 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 백색 LED용 Y, Sb를 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체에 관하여 상술한다.
- <51> 본 발명에 따른 희토류알루미늄 가넷계 황색형광체는 가넷구조의 팔면체자리에 Y나 Sb를 포함하고 있으며, Ce^{3+} 을 활성이온으로 첨가하여 황색 파장영역에서 형광을 발광하며, Tb, Sm, Dy, Eu, Cr 등의 부활제를 동시에 첨가하여 형광의 발광효율을 높이고, 적색영역의 형광을 우수하게 하였다.
- <52> 종래 YAG:Ce계의 형광 흡수피크는 470 nm이고 형광파장은 530~550 nm 이나, 본 발명의 황색형광체의 형광 흡수 파장은 420~500 nm 영역에 있고, 형광 흡수피크는 430~495 nm의 범위에 있으며, 형광파장의 피크는 540 nm 이상으로서 형광체의 흡수파장과 방출파장의 차이인 스톡스 쉬프트(stokes shift)가 종래의 YAG:Ce에 비하여 크다. 형광파장이 YAG:Ce에 비하여 상대적으로 적색 파장영역으로 이동하였으며, 이러한 황색형광체를 이용하면 색지수가 높은 백색 LED를 제작할 수 있게 된다.
- <53> 본 발명의 황색 형광체는 알루미늄가넷계를 합성하는 전통적인 합성방법인 고상반응법(solid state reaction)으로 합성할 수 있으나, 전구체의 혼합을 좀더 균일하게 할 수 있는졸-겔(sol-gel)법, 연소(combustion)법, 수열반응법, 솔보써멀(solvothermal) 반응법, 알콕사이드(alkoxide)법 등이 적당하다. 또한 크기가 조절된 구형의 입자를 합성하기 위한 열분무법(spray-pyrolysis)를 사용하여 합성하는 것이 보다 바람직하다. 합성과정의 온도를 낮추고, 입자의 형성을 증대하는 방법으로 NH_4Cl , NH_4F , $LiCH_3COO$ 등의 반응 보조물과 유기물을 첨가하여 합성할 수 있다. 합성을 위한 전구체는 합성방법에 따라 적절히 선택할 수 있다. 또한 Ce의 형광효율을 증대하기 위하여 합성 후 환원처리과정이 포함될 수 있으며, 백색 LED에 적용하기 위해서 분쇄하고, 입자를 정제하는 과정 및 건조하는 과정을 포함한다.
- <54> 이상과 같은 단계를 거치면 본 발명의 Y, Sb를 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체가 획득된다.
- <55> 종래의 YAG:Ce 형광체는 540 nm를 피크로 하는 형광스펙트럼을 가지는데, YAG:Ce 형광체와 470 nm의 청색 LED로 사용하여 SMD 방법으로 제작한 백색 LED의 발광은 색온도가 높고 색지수가 낮아서 차가운 백색(cold white)라 불리우는데, 이를 극복하기 위해서는 적색 파장영역의 형광이 우수한 형광체의 개발이 요청된다. 종래 가넷계의 형광체에서는 Y 원자의 자리에 Gd, Tb, La 등을 치환한 형광체를 합성하여 적색영역의 형광효율을 증대시키는 시도가 있었으나 이러한 방법은 적색영역의 형광은 상대적으로 우수하나, 전체적인 형광효율은 감소하여 결국 색지수를 높이지는 못하는 결과가 된다는 단점이 있었다.
- <56> 또한 종래의 YAG는 매우 안정한 결정상을 이루므로 Y 원자 자리(십이면체 양이온 자리)에 크기가 다른 Tb를 치환하여도 Ce^{3+} 이온에 작용하는 결정장의 변화가 미미하여 형광파장의 적색이동이 작으며, Gd, La 등을 치환한 경우 모체 원소의 치환에 따른 Ce^{3+} 이온의 형광이 오히려 감쇠(quenching)하여 전체적인 형광효율의 감소가 나타나는 문제가 있다. 그러나 YAG의 팔면체자리에 Y, Sb 등을 치환하면 가넷의 격자상수가 크게 바뀌고 활성이온 Ce^{3+} 에 작용하는 결정장이 변하여 Ce^{3+} 이온의 에너지준위가 달라져 Ce^{3+} 이온의 형광이 적색파장영역으로 이동한다.
- <57> (1) Y^{3+} 을 팔면체자리에 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체
- <58> 황색 형광체의 모체가 되는 새로운 가넷을 개발하기 위해 팔면체 자리의 Al을 Y로 치환하여 $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$ 인 물질을 합성하였다. $x=0.01$ 에서 1까지의 $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$ 는 모두 가넷 구조이다. 그러나, x 가 0.8 이상일 때는 고온에서 분해되었으며, x 가 0.8 이하일 때는 1600 이상의 온도에서도 가넷 결정상이 안정되게 유지하였다. 또한 Ce를 첨가한 $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}:Ce$ 는 YAG:Ce과 같은 황색 형광체였으며, x 가 증가할수록 격자상수가 커지고, 형광의 중심파장은 적색 파장영역으로 이동하였다.
- <59> 본 발명의 황색형광체가 가지는 가장 큰 특징은 도 1에서 (b)-(f)의 화합물처럼 가넷에 함유된 Al에 대한 Y의 화학적 함량(mol)의 비가 $3/5=0.6$ 보다 크다는 것이다. 일반적인 $Y_3Al_5O_{12}=YAG$ 에서는 Al에 대한 Y의 화학적 함량(mol)의 비가 $3/5=0.6$ 이다. 후술할 Sb^{3+} 을 팔면체자리에 치환한 희토류알루미늄계 황색 형광체에서도, 함유된 Sb를 포함하는 희토류 금속의 양이 Al, Ga, In 등 금속원소의 양에 대하여 $3/5=0.6$ 보다 큰 것을 특징으로 한다. 가넷에 함유된 금속원소의 화학적 함량은 XRF(x-ray fluorescence spectrometer), AA(atomic

absorption spectrometer) 등 분석장치를 이용하여 측정할 수 있다.

- <60> $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$ 를 새로운 형광모체의 기본적인 골격으로 하여, Y 자리에 Tb, Gd 등으로 일부 치환하거나, 팔면체 자리의 Al 대신에 Ga, In, Lu 등을 추가로 치환한 가넷구조의 황색 형광체를 합성하는 것이 가능하였다.
- <61> 도 1a는 $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴이며, (a)x=0.0, (b)x=0.2, (c)x=0.3, (d)x=0.4, (e)x=0.5, (f)x=1.0이다. 도 1b는 가넷의 주 회절피크인 (420) 피크 부근에서 회절 모양을 확대하여 나타낸 그래프이다. X-선 회절에서 회절각 θ 와 격자상수 d는 Bragg의 회절식, $2d\sin\theta=n\lambda$ 로 주어지므로, 회절피크의 각이 감소하면, 격자상수는 증가한다. 치환한 Y의 양에 따른 조성을 화학식으로 표시하면 (a) $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, (b) $Y_{3.2}Al_{4.8}O_{12}:Ce$, (c) $Y_{3.3}Al_{4.7}O_{12}:Ce$, (d) $Y_{3.4}Al_{4.6}O_{12}:Ce$, (e) $Y_{3.5}Al_{4.5}O_{12}:Ce$, (f) $Y_4Al_4O_{12}:Ce = 4 YAlO_3:Ce$ 와 같다. (f)에서와 같이 $Y_3Al_2Al_3O_{12}(YAG)$ 의 팔면체자리 원소인 Al의 절반을 Y으로 치환하여도 안정되게 가넷 구조를 형성함을 알 수 있다. 입자의 평균 크기는 0.5-3 μm 이다.
- <62> 도 2a 및 도 2b는 각각 $Y_3(Y_{0.3}Al_{1.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼이며, $Y_3(Y_{0.3}Al_{1.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 화학적 조성은 도 1a 및 도 1b의 (c)의 물질과 같다. 형광 여기스펙트럼은 YAG:Ce와 거의 같으며, 형광 스펙트럼에서 적색파장 영역의 형광이 증가하였다.
- <63> 도 3a는 $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Y_{0.3}Al_{1.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴이다. (a) $Y_3Al_2Al_3O_{12}:Ce$, (b)x=0.2, (c)x=0.3, (d)x=0.4, (e)x=0.5 이며, 도 3b는 garnet의 주 회절피크인 (420) 피크 부근에서 회절 모양을 확대하여 나타낸 그래프이다. Y을 치환한 Tb의 함량이 증가할수록 (420)회절피크의 각이 작아지며, 격자상수가 증가한다. 팔면체자리에 치환한 Y의 함량을 0.3으로 고정하고, 십이면체 자리의 Tb 함량을 0.2에서 0.5로 변화한 것이며, 모든 화합물의 결정구조는 거의 가넷이다.
- <64> 도 4a 및 4b는 각각 $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}Al_{1.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼이다. 형광 여기스펙트럼에서 280nm 부근의 피크는 Tb^{3+} 에 의한 것이다.
- <65> 도 5a 및 도 5b는 각각 $Y_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴과 형광스펙트럼의 그래프이다. $Y_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 격자상수는 약 12.045 Å으로 YAG:Ce에 비하여 크며, 형광스펙트럼도 적색영역으로 이동하였다.
- <66> 도 6은 $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴의 그래프이며, 도 7a 및 도 7b는 $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 격자상수는 약 12.089 Å이며, orthorhombic 구조의 물질에 일부분 생성되었음을 알 수 있다. 형광 여기스펙트럼에서는 280nm 부근의 Tb^{3+} 에 의한 흡수가 있다.
- <67> (2) Sb^{3+} 를 팔면체자리에 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색형광체
- <68> 가넷 구조에서 팔면체 자리는 +3가의 전하를 가진 이온이 주로 들어가며, 희토류알루미늄 가넷계에서는 +3가의 이온이 치환하여, AO_6 의 팔면체를 형성한다. 주로 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} 등 IIIB족, Sc^{3+} 등 IIIA 족, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} 등 천이금속 이온이 팔면체 자리에 들어가는 것으로 알려져 있다. VB족인 Sb(antimony)는 +3가와 +5가의 상태가 안정적으로 존재할 수 있으며, 전술한 <표 1>에서와 같이 Sb^{3+} 이온이 팔면체 양이온자리에 치환되면 그 크기가 In^{3+} , Sc^{3+} , Lu^{3+} , Y^{3+} 보다 작아서 가넷 구조의 팔면체 자리에 들어갈 수 있다. 본 발명에서는 가넷의 팔면체 자리에 Sb를 치환한 $Y_3(Sb_xAl_{2-x})Al_3O_{12}$ 를 합성하였으며, x=0에서 2까지 안정한 가넷구조를 형성하였다. $Y_3(Sb_xAl_{2-x})Al_3O_{12}:Ce$ 는 새로운 황색 형광체이다. $Y_3(Sb_xAl_{2-x})Al_3O_{12}:Ce$ 를 새로운 형광모체의 기본적인 골격으로 하여, Y 자리에 Tb, Gd 등으로 일부 치환하거나, 팔면체자리의 Al 대신에 Ga, In, Lu 등을 추가로 치환한 가넷구조의 황색형광체를 합성하였다.
- <69> 도 8은 $Y_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴을 나타낸 그래프이다. $Y_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 는 팔면체자리의 Al 위치에 Sb를 치환한 것이며, 격자상수는 12.014Å이다. 이것의 형광 여기스펙트럼과 형광스펙트럼의 그래프는 도 9a 및 도9b와 같다.

<70> 도 10은 $Tb_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴을 나타낸 그래프이며, 도 11a 및 11b는 각각 $Tb_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. $Tb_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 격자상수는 12.079Å이다. 형광 여기스펙트럼에서는 Tb^{3+} 에 의한 흡수피크를 볼 수 있으며, 형광의 피크는 약 554nm이고, 적색영역의 형광이 YAG:Ce에 비하여 상대적으로 강하였다.

<71> 도 12a 및 12b는 각각 $Y_3(SbGa)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. $Y_3(SbGa)Al_3O_{12}:Ce$ 의 격자상수는 12.054Å이다. 적색 영역에서 형광의 세기가 상대적으로 낮으며, 520nm 근처의 피크가 보인다.

<72> 도 13은 $Gd_3(SbGa)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴을 나타낸 그래프이고, 도 14a 및 도 14b는 각각 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. $Gd_3(SbGa)Al_3O_{12}:Ce$ 의 격자상수는 12.162Å이다. 형광 여기스펙트럼에서 275nm의 피크는 모체인 Gd^{3+} 의 흡수에 의한 것이다. 형광의 피크는 560nm에 근접해 있으며, 620nm 부근의 적색영역에도 강한 피크가 존재한다.

산업이용 가능성

<73> 본 발명의 Y, Sb를 치환한 희토류알루미늄 가넷계 황색 형광체는 백색 LED를 구현함에 있어서 종래의 가넷계 형광체보다 형광효율이 높고, 적색과장 영역에서 발광특성이 특히 우수하여 색지수가 높고 색온도가 낮은 특성이 있으므로, 종래의 가넷계 형광체를 대체할 수 있으며, 종래의 조명기구 등을 대체하는 발광수단으로서 전기, 전자기기분야 및 조명기구 등을 포함한 전 산업분야에서 매우 광범위하게 적용이 가능하다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

<74> 도 1은 $Y_3(Y_xAl_{2-x})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴을 나타낸 그래프이고, 도 1b는 가넷의 주 회절피크인 (420) 피크 부근에서 회절 모양을 확대하여 나타낸 그래프이다.

<75> 도 2a 및 도 2b는 각각 $Y_3(Y_{0.3}Al_{1.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광여기스펙트럼과 형광스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<76> 도 3a는 $(Y_{1-x}Tb_x)_3(Y_{0.3}Al_{1.7})AlO_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴을 나타낸 그래프이고, 도 3b는 garnet의 주 회절피크인 (420) 피크 부근에서 회절 모양을 확대하여 나타낸 그래프이다.

<77> 그림 4a 및 4b는 각각 $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}Al_{1.7})AlO_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<78> 도 5a 및 도 5b는 각각 $Y_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴과 형광스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<79> 도 6은 $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 X-선 회절패턴의 그래프이다.

<80> 도 7a 및 도 7b는 각각 $(Y_{0.5}Tb_{0.5})_3(Y_{0.3}GaAl_{0.7})Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<81> 도 8은 $Y_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴을 나타낸 그래프이다.

<82> 도 9a 및 도 9b는 각각 $Y_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<83> 도 10은 $Tb_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴을 나타낸 그래프이다.

<84> 도 11a 및 도 11b는 각각 $Tb_3(SbAl)Al_3O_{12}:Ce$ 의 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

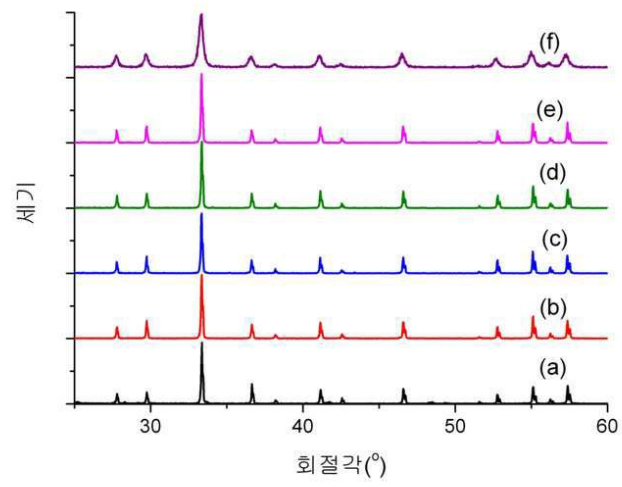
<85> 도 12a 및 12b는 각각 $Y_3(SbGa)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

<86> 도 13은 $Gd_3(SbGa)Al_3O_{12}:Ce$ 의 x-선 회절패턴을 나타낸 그래프이다.

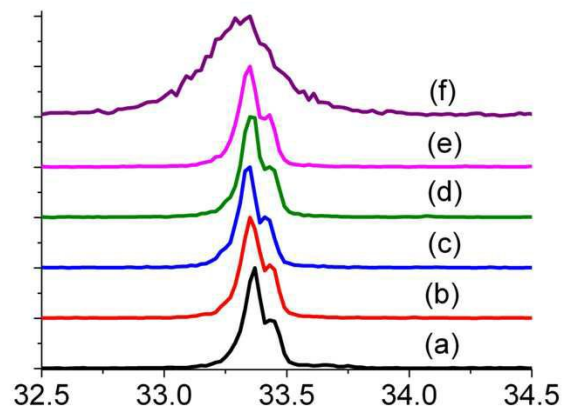
<87> 도 14a 및 도 14b는 각각 형광 여기스펙트럼과 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도면

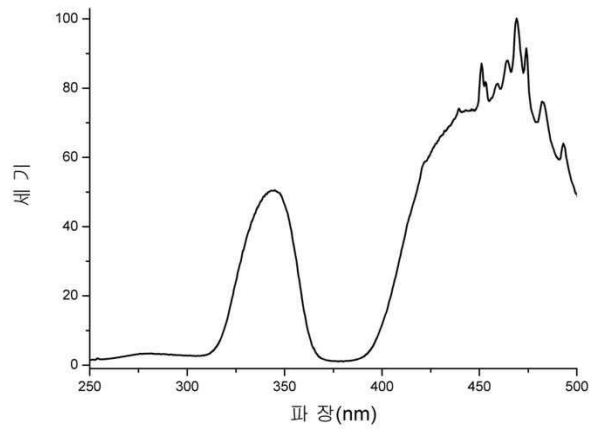
도면1a



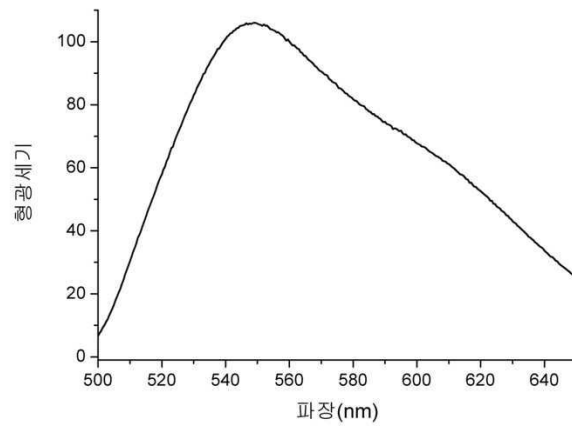
도면1b



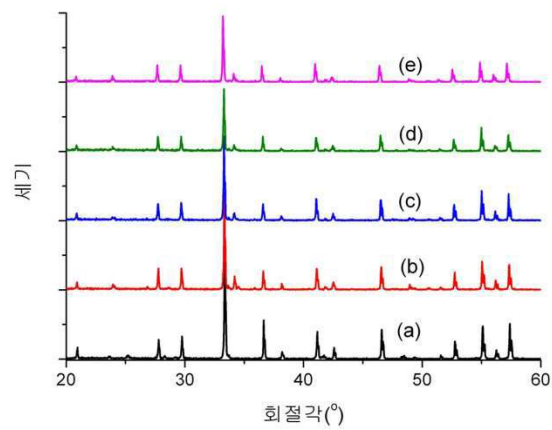
도면2a



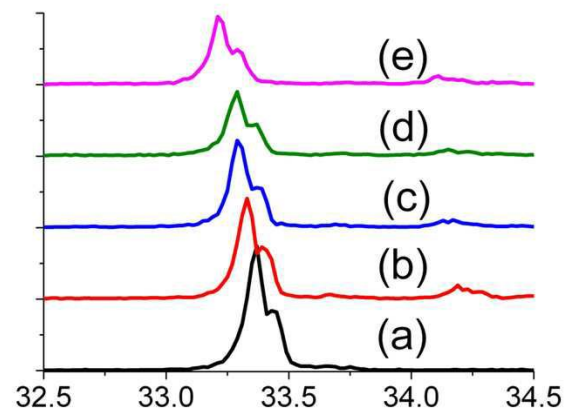
도면2b



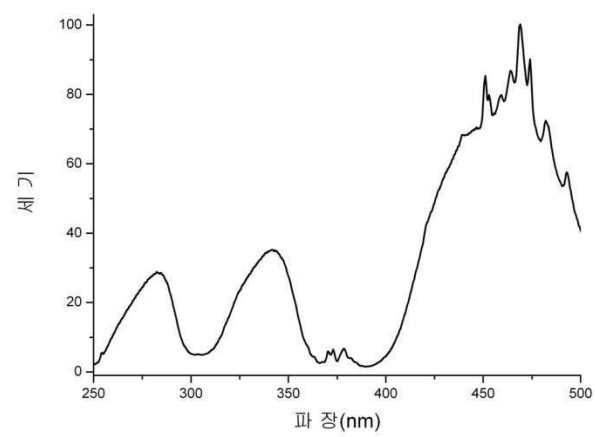
도면3a



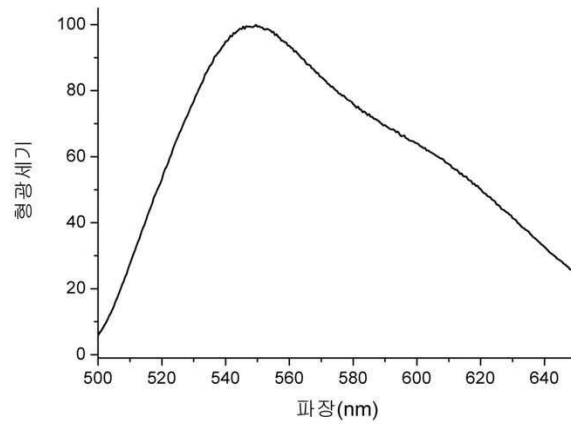
도면3b



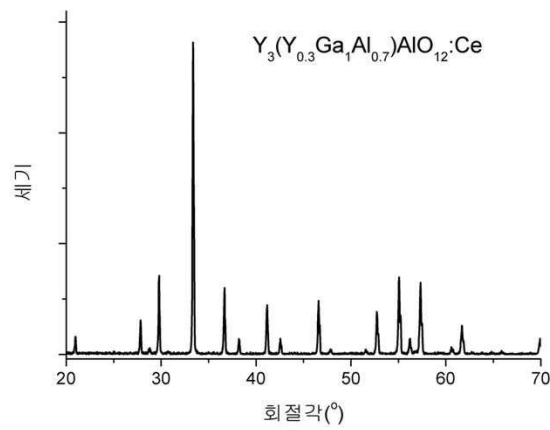
도면4a



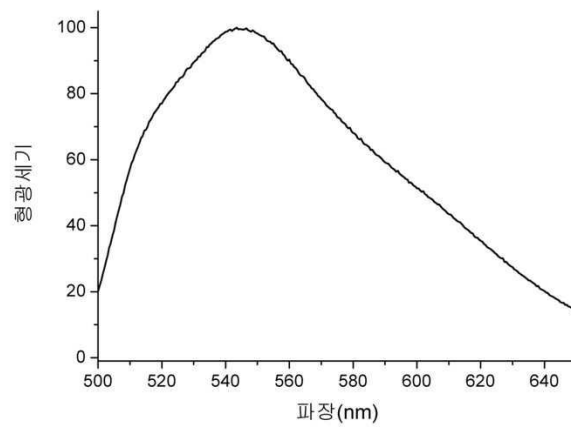
도면4b



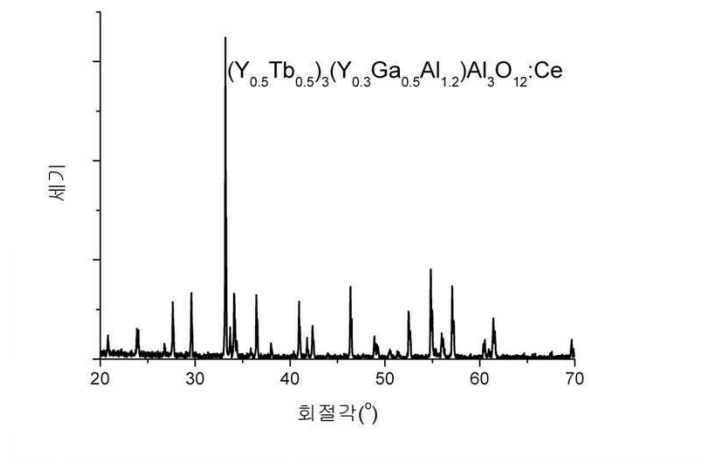
도면5a



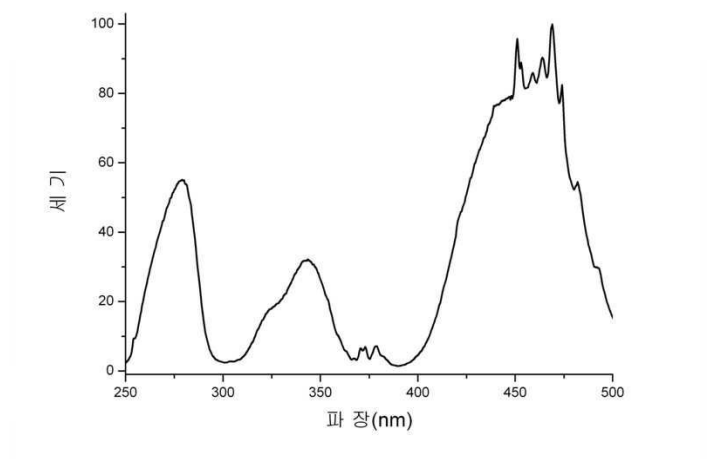
도면5b



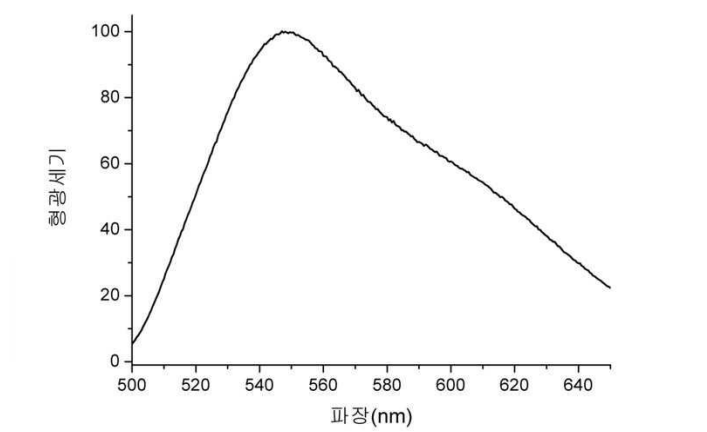
도면6



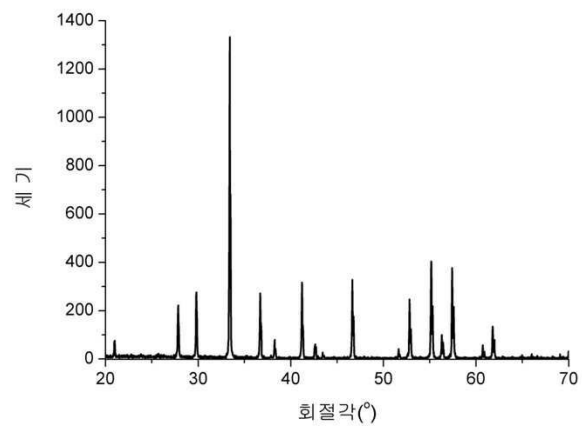
도면7a



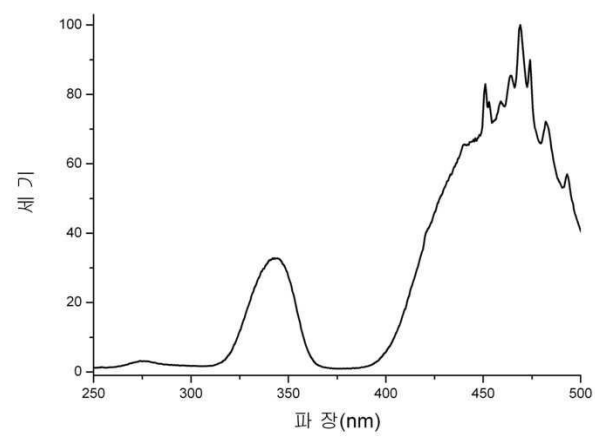
도면7b



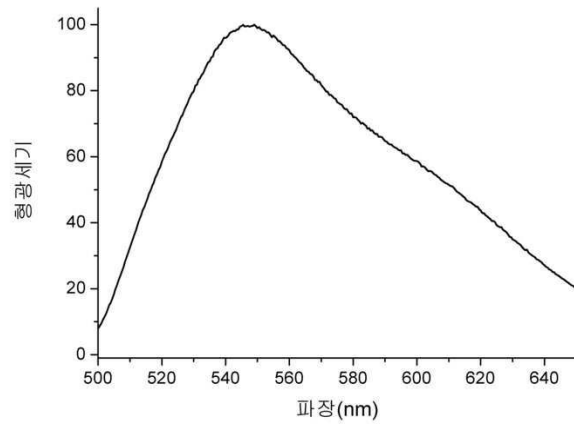
도면8



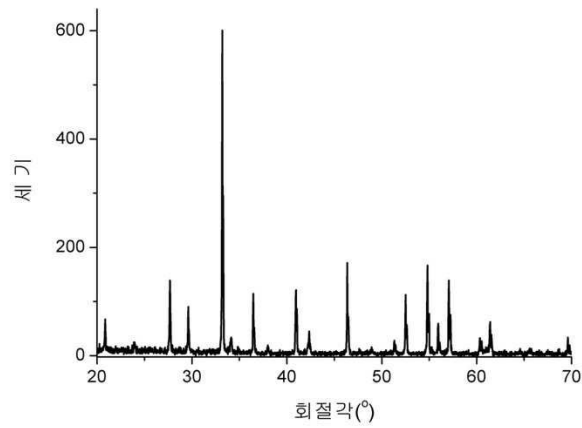
도면9a



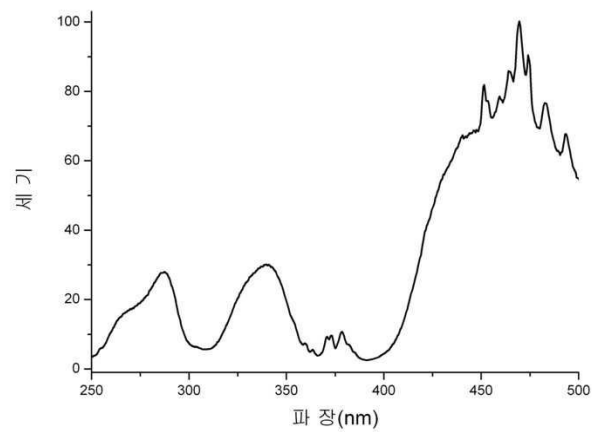
도면9b



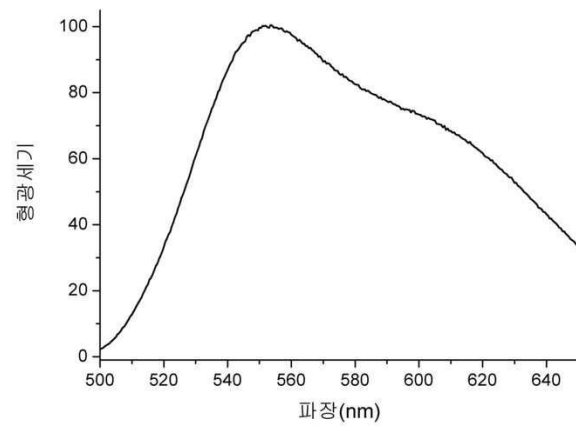
도면10



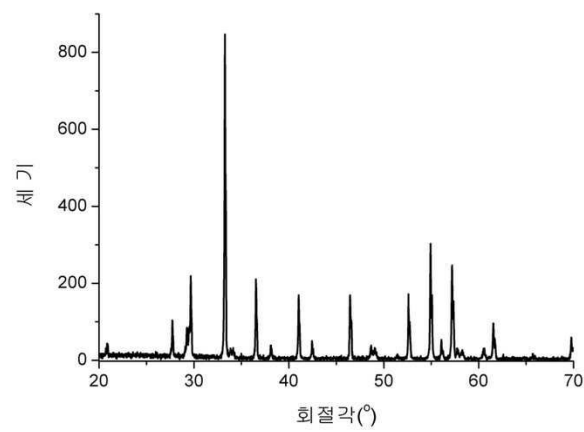
도면11a



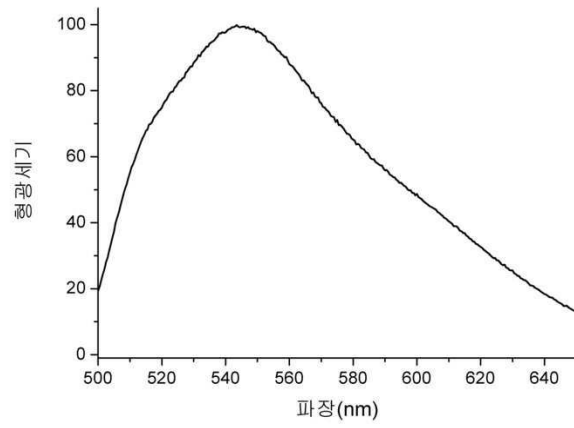
도면11b



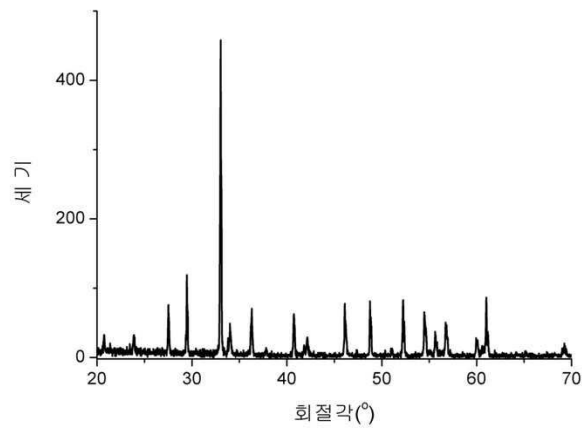
도면12a



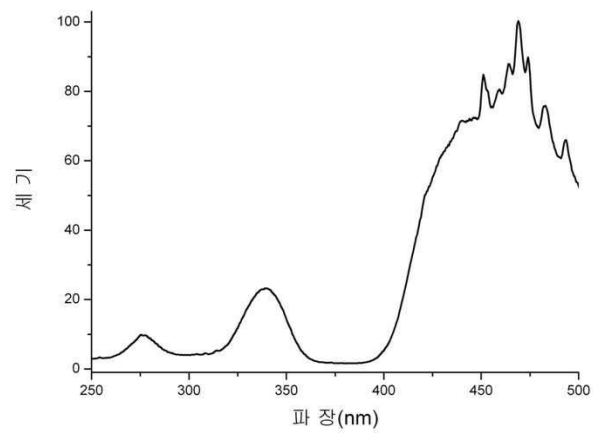
도면12b



도면13



도면14a



도면14b

