(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0052778
(43) 공개일자 2022년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 33/50 (2010.01) *H01L 33/00* (2010.01)
H01L 33/44 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01L 33/504 (2013.01)
H01L 33/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0137102
(22) 출원일자 2020년10월21일
심사청구일자 2020년10월21일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김영국
경상남도 창원시 마산회원구 양덕서로 30 (양덕동, 메트로시티)
백연경
경상남도 창원시 성산구 대암로 253 (성주동, 프리빌리지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

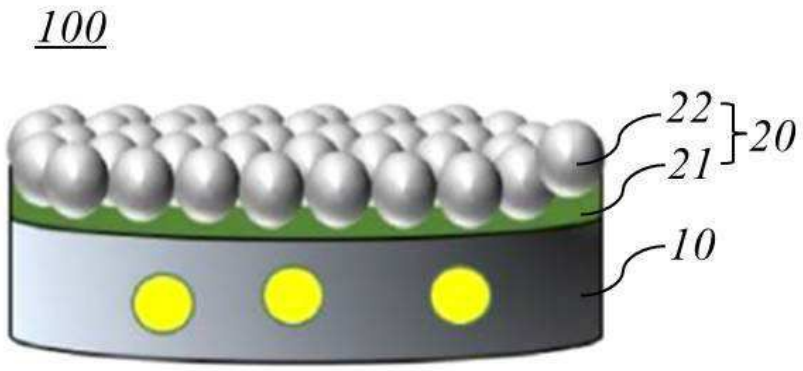
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **코팅층을 포함하는 형광체 플레이트 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 백색 발광소자**

(57) 요 약

본 발명은 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 백색 발광소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트에 있어서 상기 코팅층은 형광체 플레이트층 상에 배치되는 산화물층; 및 상기 산화물층 상에 배치되는 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층;을 포함하는 형광체 플레이트에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01L 33/44 (2013.01)
(72) 발명자
이정구
부산광역시 동래구 쇠미로 72

송병관
경상남도 김해시 능동로7번길 4-5 (삼문동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415136250
과제번호 10047778
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 고출력 LED 패키지용 고내열성 색변환 세라믹 복합 소재
기 여 율 50/100
과제수행기관명 (주)베이스
연구기간 2014.11.01 ~ 2015.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711121322
과제번호 2020M3H4A2084780
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노미래소재원천기술개발(R&D)
연구과제명 소형모터용 희소자원 배제형 세라믹 영구자석 소재 신공정기술 개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2020.07.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

코팅층을 포함하는 형광체 플레이트에 있어서,

상기 코팅층은,

형광체 플레이트층 상에 배치되는 산화물층; 및

상기 산화물층 상에 배치되는 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층;을 포함하는, 형광체 플레이트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화물층은 규소계 산화물을 포함하는, 형광체 플레이트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 형광체 플레이트는

상기 산화물층 및 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층의 계면에, 다공성 불화 마그네슘(MgF_2) 내에 산화물이 침습되어 있는 확산층을 더 포함하는, 형광체 플레이트.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 확산층에서 상기 산화물은 깊이방향으로 농도 구배를 갖는, 형광체 플레이트.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 확산층의 두께는 5nm 내지 30nm인, 형광체 플레이트.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 불화 마그네슘(MgF_2)층은 1.1 내지 1.3의 굴절률을 갖는, 형광체 플레이트.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불화 마그네슘(MgF_2)층의 두께는 30nm 내지 120nm인, 형광체 플레이트.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 산화물층의 두께는 5nm 내지 35nm인, 백색 LED용 형광체 플레이트.

제1항에 있어서,

청구항 9

코팅층을 포함하는 형광체 플레이트를 제조하는 방법으로서,

형광체 플레이트층 상에 산화물 전구체 용액을 코팅하여 제1 코팅층을 형성하는 단계;

상기 제1 코팅층 상에 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 코팅하여 제2 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 소결하는 단계;를 포함하며,

제1항의 형광체 플레이트를 제조하는 것을 특징으로 하는, 형광체 플레이트의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 산화물 전구체 용액은 유기 규소 화합물인, 형광체 플레이트의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 콜로이드 용액은

마그네슘 화합물, 불소 화합물 및 용매를 혼합 및 열처리하여 형성하는, 형광체 플레이트의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 열처리는 100℃ 내지 180℃의 온도에서 수행되는, 형광체 플레이트의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 소결은 250℃ 내지 350℃에서 수행되는, 형광체 플레이트의 제조방법.

청구항 14

제1항의 형광제 플레이트;를 포함하는 발광소자.

발광소자.

청구항 15

광원; 및

상기 광원으로부터 입사된 광의 색을 변화시키는 제1항의 형광제 플레이트;를 포함하는 백색 발광소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 백색 발광소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 발광 다이오드(LED: Light Emitting Diode)는 전기에너지가 광 에너지로 변환되는 특성의 소자로서, 화합물 반도체의 조성비를 조절함으로써 다양한 색상구현이 가능하다.

[0004] 발광 다이오드는 예를 들어, 질화물 반도체는 높은 열적 안정성과 폭넓은 밴드갭 에너지에 의해 광소자 및 고출력 전자소자 개발 분야에서 큰 관심을 받고 있다. 특히, 질화물 반도체를 이용한 청색(Blue) 발광 다이오드, 녹색(Green) 발광 다이오드, 자외선(UV) 발광 다이오드 등은 현재 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0006] 한편, 백색광을 방출하는 백색 발광다이오드(white LED, wLED)는 형광체를 도포하여 형광체로부터 발광하는 2차 광원을 이용하는 방법으로서, 청색 발광 다이오드에 황색을 내는 형광체(예를 들어, YAG:Ce)를 장착하여 백색광을 얻는 방식으로 사용되는 것이 일반적이다.

[0007] 이를 위해 종래의 경우, 청색 LED에 황색 또는 녹색과 적색의 형광체를 유기 바인더와 혼합하여 도포하는 형태가 주로 사용되었다. 이러한 유기 바인더로는 주로 에폭시(epoxy)나 실리콘(silicone) 계열이 사용되었다. 이러한 방식은 형광체를 유기 바인더와 혼합하여 청색 LED 칩에 도포하기가 용이하여 양산성이 높고 제조원가 또한 저렴하여 백색 LED 제조에 절리 사용되어왔다.

[0008] 하지만 유기 바인더는 UV나 150℃ 이상의 온도에 장시간 노출될 경우 바인더가 황색 또는 갈색으로 변하는 현상이 발생하며, 이는 LED의 수명을 저하시키는 문제가 있다. 또한, 유기 바인더의 점도로 인해 내부 형광체가 이동하여 LED의 색이 위치별로 다르게 나타나는 현상도 발생하며, 유기 바인더에 형광체가 균질하게 혼합되지 않을 경우 LED 칩마다 색 좌표 차이가 발생하게 되어 품질을 저하된다.

[0009] 이에, 최근 고출력 백색 LED의 요구와 더불어 상기와 같은 물성적인 한계를 갖는 유기 바인더를 대체하기 위한 기술개발이 요구되는 상황이다.

[0011] 유기 바인더을 대체하는 물질로서 세라믹 재료로 구성된 무기질 색변환 소재가 개발되고 있다. 무기질 색변환 소재는 열적·화학적 내구성이 우수하여 변색 우려가 없으며, 균질성이 우수하여 색이 위치별로 다르게 나타나는 현상 및 LED 칩마다 색 좌표 차이가 발생하지 않는 장점이 있다.

[0012] 현재 개발되고 있는 무기질 색변환 소재는 크게 PC(Phosphor Ceramic), PGC(Phosphor Glass Ceramic), PiG(Phosphor in Glass) 및 BGP(Bulk Glass Phosphor)의 네 가지로 분류될 수 있다.

[0013] PC(Phosphor Ceramic), PGC(Phosphor Glass Ceramic)는 황색 형광체인 YAG:Ce3+을 고온·고압에서 소성하여 매우 얇은 투명 세라믹으로 제조하여 이를 청색 LED 위에 사용한 형태이고, PGC(Phosphor Glass Ceramic)는 형광체를 형성하는 조성을 용융하여 유리를 제조한 뒤, 이를 열처리를 통해 YAG:Ce3+와 같은 형광체 상을 유리 내에 형성시킨 형태이고, PiG(Phosphor in Glass)는 형광체를 유리분말(글래스 프릿)과 섞어 일정한 온도에서 소성하여 색변환 소재를 제조한 담지 형태이고, BGP(Bulk Glass Phosphor)는 형광체와 같이 광변환이 가능한 활성이온 또는 나노결정 등을 유리 소재 내에 담지시킨 형태이다.

[0014] 이 중 PC를 제외한 나머지 형태는 모두 유리 재료를 활용한 것으로 기존 유기 바인더 및 PC를 대체할 수 있는 기술로 주목받고 있으며, 특히 PiG는 형광체의 열화가 발생하지 않는 800℃ 이하의 온도에서 형광체 및 유리분말 소재에 따라 상압 및 대기 소결이 가능하여 다른 형태보다 비교적 간단한 공정으로 제조가 가능하여 양산 및 경제성을 확보할 수 있어, 무기 색변환 소재 중에서 가장 유망한 형태로서 여겨지고 있다.

[0015] 이와 관련된 종래의 기술로 대한민국 공개번호 제10-2013-0059674호는 리플렉터 컵; 상기 리플렉터 컵의 바닥부에 실장된 청색 발광 다이오드; 및 상기 리플렉터 컵 상에 상기 청색 발광 다이오드와 이격된 프리트 글라스 플레이트를 포함하되, 상기 프리트 글라스 프레이트는 황화물 형광체와 다른 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 remote-type의 구조의 발광소자를 개시한 바 있다.

[0017] 이와 같이 형광체 및 유리분말(글래스 프릿)으로 이루어진 형광체 플레이트를 청색 발광 다이오드와 이격하여 배치한 remote-type의 구조의 백색 LED는 자동차 헤드램프, LCD-TV용 백라이트, 일반조명 등으로 실용화되고 있으나, 형광체 플레이트와 공기층과의 굴절률 차이로 인해 형광체 플레이트의 반사율이 높고 투과율이 낮아 궁극적으로 백색 LED의 발광효율을 저하시키는 문제가 있어 이를 해결하기 위한 방법이 요구되는 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0019] (특허문헌 0001) 대한민국 공개번호 제10-2013-0059674호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 일 측면에서의 목적은

[0021] 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 백색 발광소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0023] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0024] 일 측면에서는

[0025] 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트에 있어서,

[0026] 상기 코팅층은,

[0027] 형광체 플레이트층 상에 배치되는 산화물층; 및

[0028] 상기 산화물층 상에 배치되는 다공성 불화 마그네슘(MgF2)층;을 포함하는, 형광체 플레이트가 제공된다.

[0030] 상기 산화물층은 규소계 산화물을 포함할 수 있다.

[0032] 상기 형광체 플레이트는 상기 산화물층 및 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층의 계면에, 다공성 불화 마그네슘(MgF_2) 내에 산화물이 침습되어 있는 확산층을 더 포함할 수 있다.

[0034] 상기 확산층에서의 상기 산화물은 깊이방향으로 농도 구배를 가질 수 있다.

[0035] 상기 확산층의 두께는 5nm 내지 30nm일 수 있다.

[0037] 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층의 두께는 30nm 내지 120nm일 수 있다.

[0038] 상기 산화물층의 두께는 5nm 내지 35nm일 수 있다.

[0040] 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층은 1.1 내지 1.3의 굴절률을 가질 수 있다.

[0042] 다른 일 측면에서는,

[0043] 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트를 제조하는 방법으로서,

[0044] 형광체 플레이트층 상에 산화물 전구체 용액을 코팅하여 제1 코팅층을 형성하는 단계;

[0045] 상기 제1 코팅층 상에 불화 마그네슘(MgF2) 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 코팅하여 제2 코팅층을 형성하는 단계; 및

[0046] 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 소결하는 단계;를 포함하며,

[0047] 상기 형광체 플레이트를 제조하는 것을 특징으로 하는, 형광체 플레이트의 제조방법이 제공된다.

[0049] 상기 산화물 전구체 용액은 유기 규소 화합물일 수 있다.

[0050] 상기 콜로이드 용액은 마그네슘 화합물, 불소 화합물 및 용매를 혼합 및 열처리하여 형성할 수 있으며, 이때 상기 열처리는 100℃ 내지 180℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0052] 상기 소결은 250℃ 내지 350℃에서 수행될 수 있다.

[0054] 또 다른 일 측면에서는

[0055] 는 제1항의 형광제 플레이트;를 포함하는 발광소자가 제공된다.

[0057] 또한 다른 일 측면에서는

[0058] 광원; 및

[0059] 상기 광원으로부터 입사된 광의 색을 변화시키는 제1항의 형광제 플레이트;를 포함하는 백색 발광소자가 제공된다.

발명의 효과

[0061] 일 측면에서 제공되는 형광체 플레이트는 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층의 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층이 낮을 굴절율을 가짐으로써 형광체 플레이트층에서 형광이 반사되는 것을 현저히 줄일 수 있으며, 형광체 플레이트 자체의 양자 수율을 높일 수 있다. 그 결과 상기 형광체 플레이트를 포함하는 백색 발광소자의 발광 효율을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0062] 또한, 상기 코팅층의 상기 산화물층은 형광체 플레이트층과 쉽게 탈리될 수 있는 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층을 형광체 플레이트층에 보다 강하게 결합시킬 수 있어, 코팅층의 내마모성을 향상시킬 수 있다. 그 결과 상기 형광체 플레이트를 포함하는 백색 발광소자의 발광 효율을 장시간 안정적으로 유지할 수 있다.

[0063]

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 일 측면에 따른 형광체 플레이트를 나타낸 모식도이고,

도 2는 청색 LED칩 상에 일 측면에 따른 형광체 플레이트를 리모트 타입(remote type)으로 배치한 백색 발광소자(wLED)를 나타낸 모식도이고,

도 3은 다른 일 측면에 따른 형광체 플레이트의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이고,

도 4는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 일 측면에 따른 형광체 플레이트의 표면을 관찰한 사진이고,

도 5는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 일 측면에 따른 형광체 플레이트의 단면을 관찰한 사진이고,

도 6은 에너지 분산 X-선 분광분석기(EDS)를 이용하여 일 측면에 따른 형광체 플레이트의 깊이 방향으로의 원소 분포를 분석한 결과 그래프이고,

도 7은 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 광학 반사율(R) 및 투과율(T)을 개략적으로 나타낸 모식도이고,

도 8은 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 파장에 대한 광학 반사율(R) 및 투과율(T)을 나타낸 그래프이고,

도 9는 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 파장에 따른 발광 세기를 나타내는 광 발광(PE) 스펙트럼이고,

도 10은 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 구동 전압 3.0~3.25V에서의 파장에 따른 발광 세기를 나타내는 전장발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼이고,

도 11은 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 0~250mA의 구동 전류 범위에서의 발광 속도(luminous flux, Φ) 및 발광 효율(luminous efficacy, LE)을 나타낸 그래프이고,

도 12는 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 색 좌표를 표시한 그래프이고,

도 13은 실시 예 및 비교 예의 형광체 플레이트의 내마모성을 평가를 위해 표면을 일정 하중으로 스크래치 한 후의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0067] 일 측면에서는,

[0068] 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트에 있어서,

[0069] 상기 코팅층(20)은,

[0070] 형광체 플레이트층 상에 배치되는 산화물층(21); 및

[0071] 상기 산화물층 상에 배치되는 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층(22);을 포함하는, 형광체 플레이트(100)가 제공된다.

[0073] 도 1은 일 측면에서 제공되는 형광체 플레이트(100)를 나타내는 모식도이고, 도 2는 상기 형광체 플레이트(100)를 청색 발광 다이오드(LED) 칩 상에 리모트 타입(remote-type)으로 배치한 형태를 나타낸 모식도이다.

[0075] 일 측면에서 제공되는 형광체 플레이트(100)는 발광 소자에서 사용되는 색변환 소자로서, 광원에서 출사되는 광을 다른 파장의 광으로, 보다 바람직하게는 백색광으로 변환시키는 색변환 소자일 수 있다.

[0076]

[0077] 도 1을 참조하면, 일 측면에서 제공되는 형광체 플레이트(100)는 형광체 플레이트층(10) 및 코팅층(20)을 포함한다.

[0078] 이때, 상기 형광체 플레이트층(10)은 형광체가 분산된 플레이트로서, 종래의 PC(Phosphor Ceramic), PGC(Phosphor Glass Ceramic), PiG(Phosphor in Glass) 및 BGP(Bulk Glass Phosphor) 중 어느 하나의 유형일 수 있으며, 보다 바람직하게는 형광체 및 글래스 프릿(glass frit)이 혼합되어 플레이트 형태를 형성한 PiG(Phosphor in Glass) 형태일 수 있다.

[0079] 상기 PiG(Phosphor in Glass) 형태의 형광체 플레이트층(10)은 형광체 및 글래스 프릿을 혼합한 혼합물을 제조하고, 상기 혼합물을 소정의 형상으로 압축 성형 및 열처리를 수행하고, 폴리싱 등의 표면처리를 수행하여 획득될 수 있다.

[0080] 이때, 상기 "글래스 프릿(glass frit)"은 분말 형태의 유리 소재로서, 바람직하게는 800℃ 이하의 온도, 보다 바람직하게는 450℃ 내지 800℃의 온도에서 용융하는 분말 형태의 유리 소재를 의미할 수 있으며, 예를 들어, 평균 입경이 2㎛ 내지 20㎛인 SiO_2-B_2O_3-ZnO계 분말일 수 있다.

[0082] 또한, 상기 형광체 플레이트층(10)에 포함된 형광체는 흡수한 광을 다른 파장의 광으로 변환시켜 방출하는 공지된 다양한 물질이 사용될 수 있고, 바람직하게는 250nm 내지 1000nm의 파장 대역의 광을 흡수하여 300nm 내지 800nm의 파장 대역의 광을 방출할 수 있는 물질일 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 형광체는 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$(YAG:Ce), $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$(CASN), $Tb_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, $(Sr,Ba,Ca)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$, $CaAlSiN_3:Eu^{2+}$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, Ca-alpha-SiAlON:$Eu^{2+}$, Beta-SiAlON:$Eu^{2+}$, $(Ca,Sr,Ba)_2P_2O_7:Eu^{2+}$,$(Ca,Sr,Ba)_2P^2O_7:Eu^{2+},Mn^{2+}$, $(Ca,Sr,Ba)_5(PO4)_3Cl:Eu^{2+}$, $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$, $(Ca,Sr,Ba)_3SiO_5:Eu^{2+}$, $(Ca,Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$,$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$, $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn^{2+}$, $SrAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$, $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$, $YBO_3:Tb^{3+}$, $LuBO_3:Tb^{3+}$, $Y_2O_3:Eu^{3+}$,$Y_2SiO_5:Eu^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$, YBO3:Eu^{3+}, $Y_{0.65}Gd_{0.35}BO_3:Eu^{3+}$, $GdBO_3:Eu^{3+}$및 $YVO_4:Eu^{3+}$으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 제한된 것은 아니다.

[0085] 일 측면에 따른 형광체 플레이트(100)는 상기 형광체를 포함하는 형광체 플레이트층(10) 상에 배치된 코팅층(20)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0086] 상기 코팅층(20)은 상기 형광체 플레이트층(10)의 적어도 일면에 형성된 것으로, 상기 형광체 플레이트층(10) 상에 배치되는 산화물층(21) 및 상기 산화물층(21) 상에 배치되는 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)을 포함할 수 있다.

[0088] 상기 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)은 다공 구조로 인해, 벌크(bluk) 형태의 불화 마그네슘(MgF_2) 박막 대비 낮은 굴절률을 가질 수 있다.

[0089] 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)은 평균 입경이 5nm 내지 20nm인 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자가 충전되어 있는

층일 수 있다.

[0090] 이때, 상기 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자는 바람직하게는 중앙이 비어있는 중공구 형태(hollow shape)일 수 있고, 보다 바람직하게는 상기 중앙의 구멍을 제외한 영역(쉘 영역)의 두께가 약 4nm 내지 8nm일 수 있다.

[0091] 상기 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)은 상기 중공구 형태의 나노입자로 이루어짐으로써, 나노입자들 사이의 공극 이외에 중앙의 빈 공간에 의해 다공성이 보다 높을 수 있으며, 이를 통해 보다 낮은 굴절률을 가질 수 있다.

[0092] 상기 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)의 공극률(prosity)은 0.4 내지 0.6일 수 있고, 굴절률은 1.1 내지 1.3일 수 있다.

[0094] 일 측면에 따른 형광체 플레이트(100)의 표면에는 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)이 형성되어 있으며, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)은 공기(굴절률=약 1)와의 굴절률 차이가 보다 작아, 상기 형광체 플레이트층(10)의 형광체로부터 발생된 광이 반사되는 것을 최소화할 수 있어, 상기 형광체의 양자 수율을 높일 수 있고, 궁극적으로 일 측면에 따른 형광체 플레이트(100)를 포함하는 발광소자의 발광 효율을 보다 향상시킬 수 있다.

[0096] 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)의 두께는 30nm 내지 120nm일 수 있다.

[0097] 상기 두께는 상기 형광체의 양자 수율을 높이고, 발광 소자의 발광 효율을 향상시키기 위한 것으로, 만약, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)의 두께가 30nm 미만인 경우, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)에 의해 형광체의 양자 수율이 향상되는 정도가 미비할 수 있고, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)의 두께가 120nm를 초과하는 경우, 상기 코팅층(20)의 투과율(T)이 낮아져 궁극적으로 소자의 발광 효율이 저하되는 문제가 발생될 수 있다.

[0099] 한편, 상기 코팅층(20)은 형광체 플레이트층(10)과의 결합력을 향상시키기 위한 층으로서, 상기 형광체 플레이트층(10) 상에 배치되는 산화물층(21)을 포함한다.

[0100] 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)은 다공성 구조로 인해 벌크 구조의 불화 마그네슘(MgF_2) 박막 대비 굴절률을 보다 낮출 수 있어 발광 효율을 향상시킬 수 있는 반면, 이러한 다공성 구조는 상기 형광체 플레이트층(10)과의 결합력을 저하시켜, 스크래치 등의 외력에 의해 손상되는 문제가 발생될 수 있다.

[0102] 일 측면에 따른 형광체 플레이트(100)는 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22) 및 형광체 플레이트층(10) 사이에 산화물층(21)을 포함함으로써, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22) 및 형광체 플레이트층(10) 사이의 결합력을 향상시킬 수 있으며, 궁극적으로 상기 형광체 플레이트(100)의 성능 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0104] 상기 산화물층(21)은 SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, HfO_2, Ga_2O_3, GeO_2, SnO_2, B_2O_3, In_2O_3로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22) 및 형광체 플레이트층(10) 사이의 결합력을 향상시키는 동시에 상기 산화물층(21)에 의한 광 투과율이 낮아지거나 또는 광 반사율이 높아지는 문제를 발생시키지 않기 위해 SiO_2 등의 규소계 산화물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

[0105] 상기 산화물층(21)은 1.3 내지 1.4의 굴절률을 가질 수 있다.

[0106] 일 측면에 따른 형광체 플레이트(100)는 글래스 프릿에 의해 약 1.6의 굴절률을 갖는 형광체 플레이트층(10) 상에 상기 형광체 플레이트층(10)보다 낮은 굴절률 즉, 1.3 내지 1.4의 굴절률을 갖는 산화물층(21)을 형성하고, 상기 산화물층(21)상에 상기 산화물층(21)보다 낮은 굴절율 즉, 1.1 내지 1.3의 굴절률을 갖는 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)을 다층 구조로 형성함으로써, 반사율(R)을 낮추고 투과율(T)을 높일 수 있어 궁극적으로 상기 형

광체 플레이트(100)를 장착한 발광소자의 발광효율을 보다 높일 수 있다.

[0107] **(상기 밑줄 친 부분의 설명이 적절한 지 검토하여 주시기 바랍니다)**

[0109] 상기 산화물층(21)의 두께는 5nm 내지 35nm일 수 있다.

[0110] 상기 산화물층(21)의 두께가 5nm 미만인 경우, 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22) 및 형광체 플레이트층(10) 사이의 결합력이 향상되는 정도가 미비할 수 있고, 상기 산화물층(21)의 두께가 35nm를 초과할 경우, 결합력이 더욱 향상되는 효과가 미비한 반면 코팅층(20) 전체의 두께가 두꺼워져 코팅층(20)의 광 투과율(T)을 저하시켜 궁극적으로 발광 효율을 저하시키는 문제가 발생될 수 있다.

[0112] 한편, 상기 코팅층(20)은 상기 산화물층(21) 및 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)의 계면에, 다공성 불화 마그네슘(MgF_2) 내에 산화물이 침습되어 있는 확산층을 더 포함할 수 있다.

[0113] 상기 확산층은 상기 산화물층(21) 및 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)을 형성하는 과정에서 형성된 층일 수 있다.

[0114] 상기 확산층을 통해 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)이 상기 산화물층(21)에 보다 강하게 결합될 수 있어 궁극적으로 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22) 및 형광체 플레이트층(10) 사이의 결합력을 보다 향상시킬 수 있다.

[0116] 상기 확산층은 평균 입경이 5nm 내지 20nm인 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자들 사이에 형성된 공극 중 적어도 일부에 산화물이 충전되어 있는 층일 수 있다.

[0117] 상기 확산층에서의 상기 산화물은 깊이 방향으로 농도 구배를 가질 수 있으며 보다 바람직하게는 상기 산화물층(21)에서 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)으로 의 방향으로 갈수록 보다 낮은 농도의 산화물을 포함할 수 있다.

[0119] 일 측면에 따른 형광체 플레이트(100)는 코팅층(20)을 포함함으로써, 형광체 플레이트층(10)에서 발생된 광이 반사되는 것을 현저히 줄일 수 있어, 양자 수율을 높일 수 있는 동시에 형광체 플레이트층과 보다 강하게 결합되어 있어, 성능 안정성이 우수한 장점이 있다. 이에, 상기 형광체 플레이트를 포함하는 백색 발광소자의 발광효율을 현저히 향상시킬 수 있고, 상기 발광 효율을 장시간 안정적으로 유지시킬 수 있다.

[0121] 다른 일 측면에서는

[0122] 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트를 제조하는 방법으로서,

[0123] 형광체 플레이트층 상에 산화물 전구체 용액을 코팅하여 제1 코팅층을 형성하는 단계;

[0124] 상기 제1 코팅층 상에 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 코팅하여 제2 코팅층을 형성하는 단계; 및

[0125] 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 소결하는 단계;를 포함하며,

[0126] 상기 형광체 플레이트를 제조하는 것을 특징으로 하는, 형광체 플레이트의 제조방법이 제공된다.

[0128] 이하, 다른 일 측면에 따른 형광체 플레이트의 제조방법을 도면을 참조하여 각 단계 별로 상세히 설명한다.

[0130] 도 3은 다른 일 측면에 따른 형광체 플레이트의 제조방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0131] 도 3을 참조하면, 먼저 형광체 플레이트층 상에 산화물 전구체 용액을 코팅하여 제1 코팅층을 형성하는 단계를

수행할 수 있다.

[0132] 상기 단계는 형광체 플레이트층(10) 상에 산화물층(21)을 형성하기 위한 단계일 수 있다.

[0133] 이때, 상기 형광체 플레이트층(10)은 상기 형광체 플레이트층(10)은 형광체가 분산된 플레이트로서, 종래의 PC(Phosphor Ceramic), PGC(Phosphor Glass Ceramic), PiG(Phosphor in Glass) 및 BGP(Bulk Glass Phosphor) 중 어느 하나의 유형일 수 있으며, 보다 바람직하게는 형광체 및 글래스 프릿(glass frit)이 혼합되어 플레이트 형태를 형성한 PiG(Phosphor in Glass) 형태일 수 있다.

[0134] 상기 산화물 전구체 용액은 Si, Al, Ti, Zr, Hf, Ga, Ge, Sn, B, In_3로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 유기 규소 화합물을 포함하는 용액일 수 있다.

[0135] 상기 유기 규소 화합물은 알콕시실란을 포함할 수 있고, 예를 들어, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 프로필트리에톡시실란, 프로필트리프로폭시실란, 프로필트리부톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디메틸디프로폭시실란, 디메틸디부톡시실란, 디에틸디메톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 디에틸디프로폭시실란, 디에틸디부톡시실란, 메틸에틸디메톡시실란, 메틸프로필디에톡시실란등일 수 있다.

[0136] 상기 단계는 형광체 플레이트층 상에 산화물 전구체 용액을 도포한 후 건조하여 제1 코팅층을 형성할 수 있다.

[0137] 이때, 상기 도포는 스핀 코트법이나 딥 코트법을 통해 수행할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며 다른 용액 코팅 공정이 사용될 수 있다.

[0138] 또한, 상기 건조는 도포된 막을 예를 들어, 100℃ 내지 200℃의 온도에서 열처리하는 방법으로 수행될 수 있다. 하지만, 상기 건조 온도는 이에 제한되지 않는다.

[0139] 다음, 상기 제1 코팅층 상에 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 코팅하여 제2 코팅층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.

[0140] 상기 단계는 상기 산화물층(21) 상에 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층을 형성하기 위한 단계일 수 있다.

[0141] 상기 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액은 마그네슘 화합물과 불소 화합물을 용매 중에 혼합하여 제조할 수 있다.

[0142] 이때, 상기 마그네슘 화합물로는 마그네슘을 포함하는 아세트산염, 염화물, 알콕사이드 등을 이용할 수 있고, 상기 불소 화합물로는 불화수소산 수용액 (불산), 무수 불화수소, 트리플루오로아세트산 등을 이용할 수 있고, 용매로는 알코올 등의 유기 용매를 사용할 수 있다.

[0143] 보다 바람직하게는 상기 마그네슘 화합물로는 마그네슘 아세테이트일 수 있고, 상기 불소 화합물은 불화수소산일 수 있으며, 상기 용매는 메탄올일 수 있다.

[0144] 메탄올은 증발 속도가 높아, 코팅층 형성시 증발 속도가 빠르고 균일한 두께의 코팅층을 형성하는 것이 어렵기 때문에, 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자 형성 후 보다 증기압이 낮은 프로판올, 부탄올 등의 고급 알코올 등의 용매로 치환하는 것이 바람직할 수 있다.

[0146] 상기 단계는 바람직하게는 마그네슘 화합물과 불소 화합물을 용매와 혼합한 후, 가압 처리 또는 열처리할 수 있고, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 180℃의 온도에서 열처리하는 방법으로 제조할 수 있다.

[0147] 이는 결정성이 높은 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자를 형성하기 위한 것일 수 있다. 상기 단계에서 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자의 결정성을 높게 함으로써, 불화 마그네슘(MgF_2)층 형성시 나노입자끼리 유착되어 치밀화되는 것을 억제할 수 있으며, 이로써 충분한 기공을 형성하여 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층을 형성할 수 있다.

[0148] 한편, 상기 마그네슘 화합물의 마그네슘에 대한, 상기 불소 화합물의 불소의 몰 비(F/Mg)는 1.8 내지 2.0일 수 있다. F/Mg 비가 1.8 미만이면 얻어지는 막이 치밀해지기 쉬움과 함께 굴절률이 높아지기 쉽고, F/Mg 비가 2.0 초과이면 콜로이드용액의 겔화가 발생하는 문제가 있다.

[0150] 상기 제2 코팅층은 제1 코팅층 상에 상기 콜로이드 용액을 도포한 후 건조하여 형성할 수 있다.

[0151] 이때, 상기 도포는 제1 코팅층에서와 같이 스핀 코트법이나 딥 코트법을 통해 수행할 수 있으나 이에 제한된 것은 아니며 다른 용액 코팅 공정이 사용될 수 있다.

[0152] 또한, 상기 건조는 도포된 막을 예를 들어, 100℃ 내지 200℃의 온도에서 열처리하는 방법으로 수행될 수 있다. 하지만, 상기 건조 온도는 이에 제한되지 않는다.

[0154] 다음, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

[0155] 상기 소결은 상기 제1 코팅층의 산화물 전구체로부터 산화물층(21)을 형성하고 상기 콜로이드 용액으로부터 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)을 형성하는 단계로 기 산화물층(21)이 형성되는 과정에서 형광체 플레이트층(10) 및 불화 마그네슘층(22)의 결합을 향상시킬 수 있다.

[0156] 상기 소결은 100℃ 내지 500℃에서 수행할 수 있고, 150℃ 내지 450℃에서 수행될 수 있고, 200℃ 내지 400℃에서 수행할 수 있고, 250℃ 내지 350℃에서 수행할 수 있다.

[0157] 상기 소결 시간은 특별히 제한되는 것은 아니나 예를 들어, 0.1 내지 3시간동안 수행될 수 있고, 0.5 내지 2시간 동안 수행할 수 있고, 0.8 내지 1.5시간 동안 수행할 수 있다.

[0158] 상기 단계에서 불화 마그네슘(MgF_2) 나노입자들 사이의 공극에 산화물이 침습됨으로서, 산화물층이 형성되는 과정에서 산화물층(21) 및 불화 마그네슘(MgF_2)층(22)의 계면에, 다공성 불화 마그네슘(MgF_2) 내에 산화물이 침습되어 있는 확산층이 형성될 수 있다.

[0160] 다른 일 측면에서 제공되는 형광체 플레이트의 제조방법은 산화물층 및 상기 불화 마그네슘(MgF_2)층을 포함하는 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트를 제조하는 방법으로서, 형광체 플레이트층(10)에서 발생된 광이 반사되는 것을 현저히 줄임으로써 형광체의 양자 수율을 높일 수 있는 불화 마그네슘(MgF_2)층을 형광체 플레이트층과 보다 강하게 결합시킬 수 있어, 성능 및 성능 안정성이 우수한 형광체 플레이트를 제조할 수 있다.

[0162] 다른 일 측면에서는

[0163] 상기 형광제 플레이트;를 포함하는 발광소자가 제공된다.

[0165] 상기 발광소자는 발광다이오드(LED), 레이저다이오드, 면발광 레이저다이오드, 무기 일렉트로루미네선스 소자, 또는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 포함하는 다양한 LED응용제품을 포함할 수 있다.

[0167] 또한, 다른 일 측면에서는

[0168] 광원; 및

[0169] 상기 광원으로부터 입사된 광의 색을 변화시키는 상기 형광제 플레이트;를 포함하는 백색 발광소자가 제공된다.

[0171] 이때, 상기 광원은 300nm 내지 470nm 파장의 광을 발광하는 발광 다이오드일 수 있고, 420nm 내지 470nm 파장의 광을 발광하는 청색 발광다오드(LED) 또는 UV 발광 다이오드(LED)일 수 있다.

[0172] 상기 백색 발광 다이오드는 발광다이오드, 레이저다이오드, 면발광 레이저다이오드, 무기 일렉트로루미네선스 소자, 또는 유기 일렉트로루미네센스 소자를 포함할 수 있다.

[0174] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0175] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0177] <실시 예 1> 형광체 플레이트 제조

[0178] 단계 1: 이하의 방법으로 형광체 플레이트층(10)을 제조하였다.

[0179] $BaO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$계 조성의 글래스 프릿과 황색 형광체 분말인 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$(YAG:Ce) 형광체 3 중량%를 혼합하고, 혼합물을 디스크 형태로 압축한 후 압축된 디스크를 대기 중 600℃에서 약 30분간 소결하였으며, 소결된 디스크를 다이아몬드 절단기로 절단한 후 연마하여 0.5mm 크기로 형성하였다. 이후, 디스크의 표면을 1㎛의 다이아몬드 슬러리로 연마하여 PiG 형태의 형광체 플레이트층을 제조하였다.

[0181] 단계 2: 12mmol의 마그네슘 아세테이트 수화물($Mg(CH_3COO)_2.4H2O$, 99%, Junsei chemicals)을 50mL의 메탄올과 상온에서 격렬히 교반하여 마그네슘 아세테이트를 제조하였다. 이후, 상기 마그네슘 아세테이트에 1mL의 불산(HF, 48%, Sigma-Aldrich)을 첨가한 후 약 1시간 동안 교반하여 투명한 MgF_2 전구체 용액을 제조하였다. 이때, MgF_2의 화학양론적 비(Mg:F=1:2)는 메탄올 기반의 용액에서 분산성이 매우 안좋기 때문에, 균일한 MgF_2 용액을 제조하기 위해 상기 불소(F) 및 마그네슘(Mg)의 원자비(F/Mg)는 1.8을 유지하도록 하였다

[0182] 상기 제조된 MgF_2 전구체 용액을 고압멸균기(autoclave)에 넣은 후 140℃에서 약 24시간 동안 처리한 후 약 60℃에서 1시간 동안 건조시켜 3중량%의 결정성 MgF_2 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 제조하고, 상기 콜로이드 용액 내 MgF_2 나노입자를 보다 균일하게 분산시키기 위해, 2-프로판올 및 메탄올을 등 몰로 혼합한 용매에 희석하였다.

[0184] 단계 3: 스핀 코팅기를 이용하여 상기 제조한 PiG 형광체 플레이트층의 일면상에 희석시키지 않은 테트라에톡시실란(99%, Sigma-Aldrich)을 도포한 후, 120℃의 핫 플레이트에서 건조시켰다. 이후, 상기 MgF_2 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 1000rpm의 속도로 30초 동안 도포한 후, 120℃의 핫 플레이트에서 건조시켰다. 이후, 대기 중 300℃ 온도에서 약 1시간 동안 소결하여 MgF_2 층/SiO_2/PiG 구조의 형광체 플레이트(coated-MgF_2, SiO_2)를 제조하였다.

[0186] <비교 예 1>

[0187] 상기 실시 예 1에서 단계 2 및 3을 수행하지 않았으며, 이에, 코팅층이 형성되지 않은 PiG 형광체 플레이트(uncoated)를 제조하였다.

[0189] <비교 예 2>

[0190] 상기 실시 예 1의 단계 3에서, PiG 형광체 플레이트층의 일면 상에 테트라에톡시실란(99%, Sigma-Aldrich)을 코팅하지 않고, 바로 MgF_2 나노입자를 포함하는 콜로이드 용액을 코팅하는 것으로 변경하는 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, MgF_2 층/PiG 구조의 형광체 플레이트(coated-MgF_2)를 제조하였다.

[0192] <실험 예 1> 표면 형상

[0193] 실시 예 1에서 제조한 형광체 플레이트의 표면을 투과전자 현미경(TEM, JEOL JEM-2100F)으로 관찰하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0194] 도 4(a)는 투과전자 현미경으로 관찰한 형광체 플레이트의 표면을 나타낸 사진이고, 도 4(b)는 보다 고배율로 관찰한 사진으로, 도 4(a) 및 4(b)에 나타난 바와 같이, 상기 형광체 플레이트의 표면에는 중앙이 비어있는 중공구 형태(hollow shape)의 평균 직경이 약 10 nm인 결정형 MgF_2 나노입자가 형성되어 있음을 알 수 있다. 상기 입자의 비어있는 부분을 둘러싼 영역(쉘 영역)의 두께는 약 6nm임을 알 수 있다.

[0196] <실험 예 2> 공극률(porosity) 및 굴절률(refractive index)

[0197] 실시 예 1에서 제조한 형광체 플레이트에서의 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층에 대해, 공극율(porosity) 및 굴절률(refractive index)을 이하의 방법으로 계산하였다.

[0198] (1) 공극률(f_p, porosity)

[0199] MgF_2 나노입자 쉘의 두께= 2nm

[0200] 중공구 입자에서 쉘 영역의 부피 분율(f_v)

[0201] $$= \frac{4}{3}\Pi((5nm)^3-(3nm)^3)/\frac{4}{3}\Pi((5nm)^3)=1-(3/5)^3=0.7840$$

[0202] 균일 적층 조건에서의 구의 충전밀도(f_{pd})=0.7405

[0203] 매우 느슨한 무작위 충전 조건에서의 구의 충전밀도(f_{pl})=0.56

[0204] 고밀도 충전 조건(dense packing condition)에서의 중공구 형태의 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층의 기공율(porosity)=1-(f_v x f_{pd})= 0.4194

[0205] 느슨한 무작위 충전 조건(loose random packing condition)에서의 중공구 형태의 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층의 공극율(f_p, porosity)=1-(f_v x f_{pl})= 0.5610

[0207] 상기 계산된 바와 같이, 고밀도 충전 조건에서 계산된 상기 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층의 공극률(f_p)은 약 0.42임을 알 수 있다.

[0209] (2) 굴절률(n_{tf}, refractive index)

[0210] 상기 공극률을 반영하여 상기 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층의 굴절률(n_{tf})을

[0211] 이하의 식 1로 계산하였다.

[0212] <식 1>

[0213] $$n_{tf}=\sqrt{(n_{bulk}^2-1)(1-f_p)+1}$$

[0214] n_{bulk}=벌크 MgF_2의 굴절률= 약 1.37

[0215] f_p=0.42

[0216] 상기 식 1을 통해 계산된 다공성 불화 마그네슘(MgF_2)층의 굴절률(n_{tf})은 약 1.21로 계산되었다.

[0218] <실험 예 3> 단면 형상 및 원소 분포

[0219] 실시 예 1에서 제조한 형광체 플레이트의 단면 형상 및 원소 분포를 확인하기 위해, 투과전자현미경(TEM) 및 에

너지 분산 X-선 분광분석기(EDS)를 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0220] 도 5의 좌측 저배율 사진의 화살표로 표시된 부분에서 형광체 플레이트층에 포함된 형광체 물질이 관찰됨을 확인할 수 있으며, 우측 고배율 사진은 좌측에 표시된 영역(빨간 네모)을 확대하여 관찰한 것으로, 우측 사진에서 나타난 봐와 같이 형광체 플레이트층 상에 2개의 층이 형성되었음을 알 수 있다. 상기 2개의 층은 약 20nm 및 약 70nm의 두께로 형성되었음을 알 수 있다.

[0221] 도 6은 실시 예 1에서 형광체 플레이트의 두께 방향으로의 원소 분포를 나타낸 그래프로, 도 6에 도시된 바와 같이, Si가 약 40nm 이상의 거리에서 원소량이 급격히 떨어져 60nm 이상이 되면 코팅층이 존재하지 않는 부분과 거의 동일해짐을 알 수 있으며, 이로부터 확산층의 두께가 약 20nm인 것으로 예상해볼 수 있다.

[0222] 상기 결과로부터 약 20nm의 산화물층(21), 약 20nm의 확산층 및 약 50nm의 불화마그네슘(Mgf_2)층이 형성된 것을 알 수 있다.

[0223] **(상기 밑줄 친 부분의 설명이 적절한 지 검토하여 주시기 바랍니다)**

[0225] <실험 예 4> 반사율(R, reflectance) 및 투과율(T, transmittance)

[0226] 실시 예 1, 비교 예 1 및 비교 예2의 형광체 플레이트의 광학 반사율(R) 및 투과율(T)을 아래의 천이행렬법(TMM, transfer matrix method)으로 계산하였으며, 그 결과를 도 7 및 8에 나타내었다.

[0227] 공기/비교 예 1의 형광체 플레이트 계면에서의 전자기장은 매트리스(E_k,H_k)로 표현될 수 있고, 공기/실시 예1의 형광체 플레이트 계면에서의 전자기장은 이하의 식 2로 표시되는 특징적 매트리스(E_0,H_0)로 표현될 수 있고 이를 마지막 계면(E_k)에서의 전기장으로 정규화하면, 아래의 식 3으로 표시될 수 있으며, 다층 코팅층을 갖는 형광체 플레이트의 반사율(R) 및 투과율(T)은 이하의 식 4로부터 얻을 수 있다.

[0228] <식 2>

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \prod_{j}^{k} \begin{bmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{Y_j}\sin\delta_j \\ iY_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_K \\ H_K \end{bmatrix}$$

[0229]

[0230] δ_1=위상두께

[0231] $\delta_j = (2\pi/\lambda) n_j d_j \cos\theta$

[0232] λ=파장,θ=입사각, n_j=j번째층의굴절률, d_j=j번째층의두께

[0233] Y_j=j번째계면에서의자기장값을전기장값으로나눈값(*opical-admittance*)

[0234] <식 3>

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \prod_{j}^{k} \begin{bmatrix} \cos\delta_j & \frac{i}{Y_j}\sin\delta_j \\ iY_j\sin\delta_j & \cos\delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ Y_K \end{bmatrix}$$

[0235]

[0236] 여기서, B 및 C는 각각 정규화된 첫 번째 계면에서의 전기장 및 자기장을 나타냄

[0237] <식 4>

$$R = \left| \frac{Y_0 B - C}{Y_0 B + C} \right|^2 \quad T = \frac{4 Y_0 Y_K}{|Y_0 B + C|^2}$$

[0238]

[0239] Y_0=공기/실시 예 1의 형광체 플레이트 계면에서의 광학 어드미턴스

[0241] 도 7은 실시 예 1, 비교 예1 및 2의 형광체 플레이트 및 이의 반사율(R) 및 투과율(T)을 개략적으로 나타낸 모식도이고, 도 8은 실시 예 1, 비교 예1 및 2의 형광체 플레이트의 파장에 따른 반사율(R) 및 투과율(T)을 나타낸 그래프이다.

[0242] 도 7 및 8에 나타낸 바와 같이, 코팅층을 포함하지 않는 비교 예 1 대비 코팅층을 포함하는 비교 예 2 및 실시 예1의 형광체 플레이트의 반사율(R)은 현저히 감소하고 투과율(T)은 현저히 증가한 것을 알 수 있으며, 이를 통해, 코팅층을 포함함으로써, PiG의 양자 수율을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, 비교 예 2 대비 실시 예 1에서의 PiG의 양자 수율이 일부 향상된 것을 알 수 있다.

[0244] <실험 예 5> 광 발광(PL) 특성

[0245] 실시 예 1 및 비교 예 1의 형광체 플레이트의 광 발광 특성을 비교하기 위하여, 형광 분광계 시스템((FS-2, SINCO Korea)을 이용하여 여기 파장을 450nm로 하여 광 발광(Photoluminescence, PL)을 측정하고, 절대 양자 수율은 형광 분광계((Fluorolog3, Horiba)로 측정하여 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0246] 도 9에 도시된 바와 같이, 코팅층이 형성되지 않은 비교 예 1의 형광체 플레이트 대비 실시 예1의 코팅층을 포함하는 형성체 플레이트에서 광 발광 특성이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.

[0247] 이는, 실시 예 1의 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트의 경우, 공기 및 코팅층 사이의 계면에서 입사된 광이 반사되는 것을 최소화할 수 있고 투과율을 증가시킬 수 있어 보다 많은 양자가 형광체 입자에 흡수될 수 있고, 보다 많은 양자를 흡수한 형광체 입자는 또한 보다 많은 광을 방출할 수 있기 때문에 결과적으로 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트에서 광 발광 특성이 향상된 것으로 볼 수 있다.

[0248] 또한, 비교 예 1 및 실시 예 1의 형광 양자 수율(fluorescence quantum yield, QY)은 각각 30% 및 45%로, 코팅층을 포함함으로써, 양자 수율이 현저히 향상된 것을 알 수 있다.

[0250] <실험 예 6> 백색 발광 다이오드(wLED)의 발광 특성

[0251] 투명 실리콘 수지를 이용하여 상기 실시 예 1 및 비교 예 1의 형광체 플레이트에서 제조한 형광체 플레이트를 청색 상용 LED((PP465-8L61-Star, Photron)의 표면에 부착하여 백색 발광 다이오드(wLED)를 제조하여 구동 전압 3.0~3.25V에서의 파장에 따른 발광 세기를 나타내는 전장발광(electroluminescence, EL) 스펙트럼을 도 10에 나타내고, 발광 속도(luminous flux, ϕ) 및 발광 효율(luminous efficacy, LE)를 각각 도 11에 나타내었으며, 각각의 색 좌표(chromaticity)를 도 12에 나타내었다.

[0252] 도 10의 전장발광(EL) 스펙트럼은 청색 LED의 직접 발광 및 형광 플레이트에 의해 변환된 발광을 포함한다.

[0253] 도 10에서 나타난 바와 같이, 구동 전압 3.0~3.25V에서의 파장에 따른 발광 세기를 분석한 결과, 실시 예 1 및 비교 예1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED 모두에서, 구동 전압이 높을수록 발광 세기가 커짐을 알 수 있으며, 비교 예 1의 형광 플레이트를 사용한 wLED 대비 실시 예 1의 형광 플레이트를 사용한 wLED에서 발광 세기가 보다 커짐을 알 수 있다.

[0254] 실시 예 1 및 비교 예1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED의 광학 특성을 정량분석하기 위해 발광 속도(luminous flux)를 측정한 결과, 도 11에 나타난 바와 같이, 구동 전류(I)가 증가함에 따라 발광 속도(ϕ)가 선형적으로 증가함을 알 수 있으며, 이때 실시 예 1 및 비교 예1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED의 그래프의 발광 속도-구동전류(ϕ-I)그래프의 기울기 값(Δ)은 각각 126lm/A 및 110lm/A로, 비교 예 1 대비 실시 예 1의 형

광체 플레이트를 장착한 wLED에서 약 15% 높은 값을 가짐을 알 수 있다.

[0255] 또한, 실시 예 1 및 비교 예1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED의 발광 효율(LE)을 측정한 결과, 도 11에 나타난 바와 같이, 최대 값이 각각 48.41m/W 및 42.11m/W으로 약 16mA에서 발생 되었으며, 구동 전류가 약 211mA까지 증가할 때까지 실시 예 1 및 비교 예1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED의 발광 효율은 약 34.41m/W 및 29.81m/W로 강하됨을 알 수 있다.

[0256] 이를 통해, 비교 예 1 대비 실시 예 1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED에서 전체 구동 전류 범위에서 보다 높은 발광 효율이 나타남을 알 수 있다.

[0257] 또한, 비교 예 1 대비 실시 예 1의 형광체 플레이트를 장착한 wLED의 발광색을 CIE1931을 기반으로 하는 색 좌표(chromaticity)에 나타낸 결과, 도 12에 나타난 바와 같이, 비교 예 1 대비 실시 예 1의 색 좌표 차이가 약 0.01 미만으로 색 좌표값이 매우 유사함을 알 수 있다. 이를 통해, 코팅층을 포함하더라도 발광색상이 달라지지 않음을 알 수 있다.

[0258] 상기 결과를 통해, 일 측면에 따른 형광체 플레이트는 코팅층을 포함함으로써, 색 좌표 변화없이 발광 효율을 약 15% 이상 더 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0260] <실험 예 6> 형광체 플레이트의 내마모성 평가

[0261] 코팅층 유무에 따른 형광체 플레이트의 내마모성을 비교 평가하기 위해, 실시 예 1 및 비교 예 1의 형광체 플레이트의 내마모성을 광학 필름에 대해 설정된 테스트 표준(ISO9211-4)를 기반으로 마모 평가를 수행하였다.

[0262] 도 13은 크로크미터(crockmeter) 사용하여 5N의 하중으로 스크래치를 수행한 후 표면 사진으로, 도 13(a)에 나타난 바와 같이, 비교 예 1의 형광체 플레이트 표면에는 다수의 스크래치가 형성된 반면, 도 13(b)에 나타난 바와 같이, 실시 예 1의 형광체 플레이트 표면에는 스크래치가 발생되지 않음을 알 수 있다.

[0263] 이를 통해, 실시 예 1의 코팅층을 포함하는 형광체 플레이트는 비교 예 1의 형광체 플레이트 대비 내마모성이 현저히 우수함을 알 수 있다.

부호의 설명

[0265] 10: 형광체 플레이트층

20: 코팅층

21: 산화물층

22: 불화 마그네슘(MgF_2)층

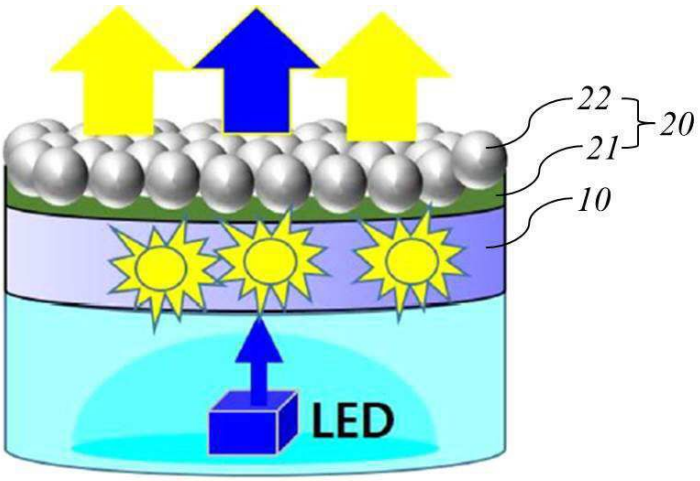
100: 형광체 플레이트

도면

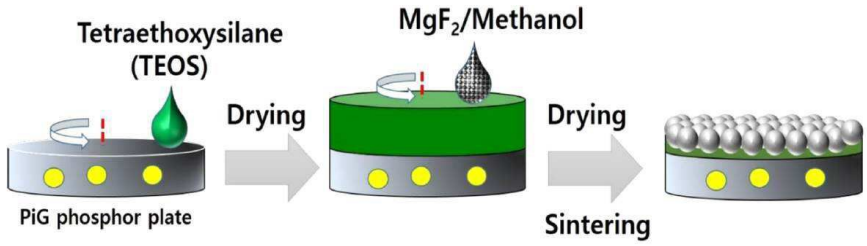
도면1



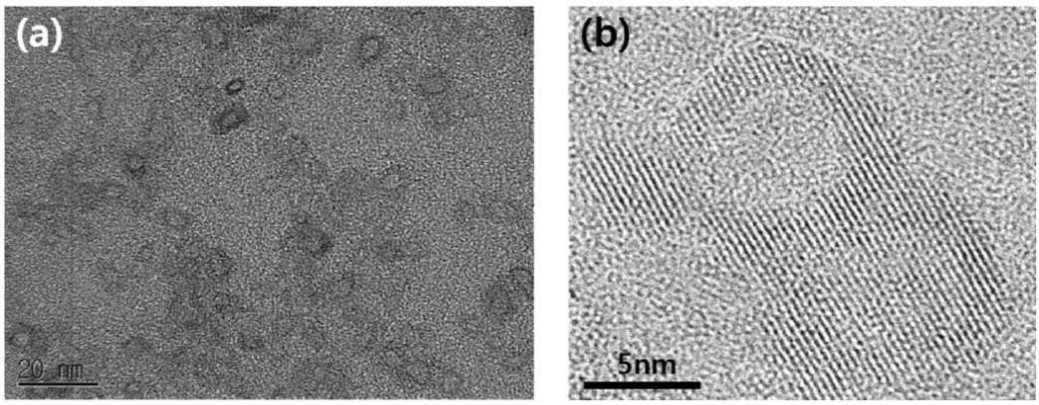
도면2


22
21
20
10
LED

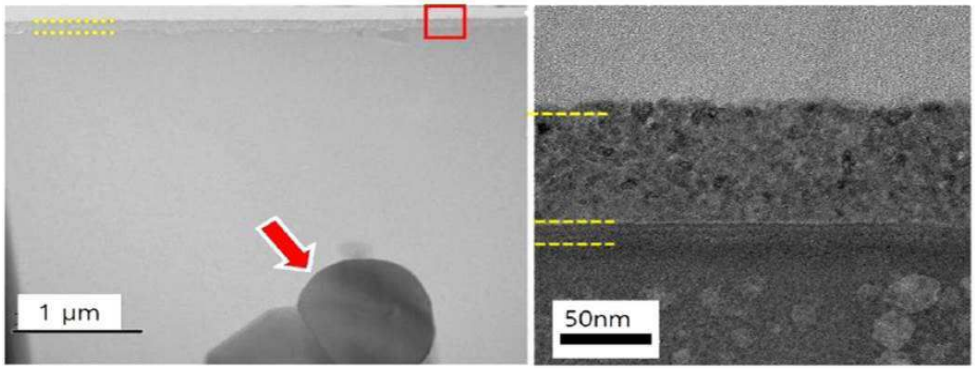
도면3


Tetraethoxysilane
(TEOS)
PiG phosphor plate
Drying
MgF2/Methanol
Drying
Sintering

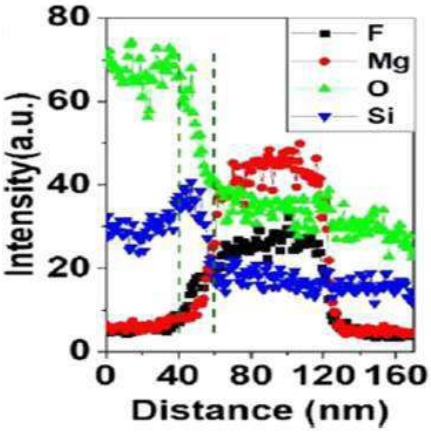
도면4


(a)
20 nm
(b)
5nm

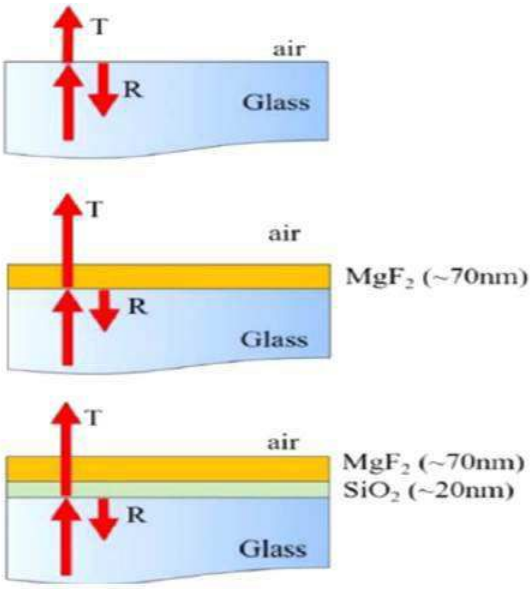
도면5


1 μm
50nm

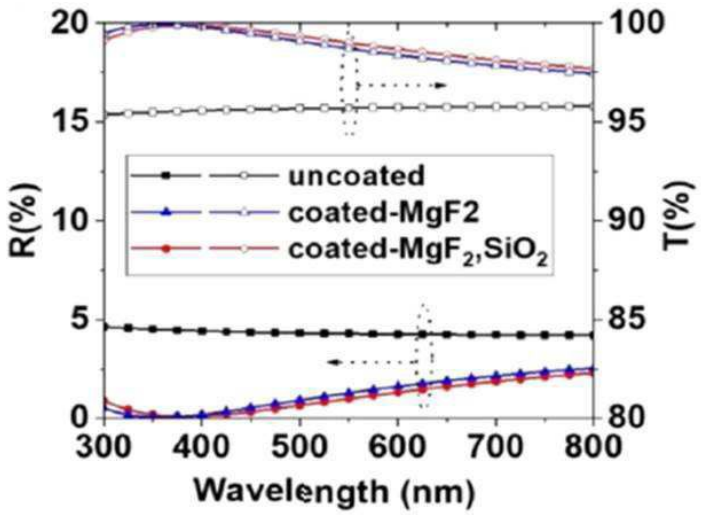
도면6


80
60
40
20
0
Intensity(a.u.)
0 40 80 120 160
Distance (nm)
F
Mg
O
Si

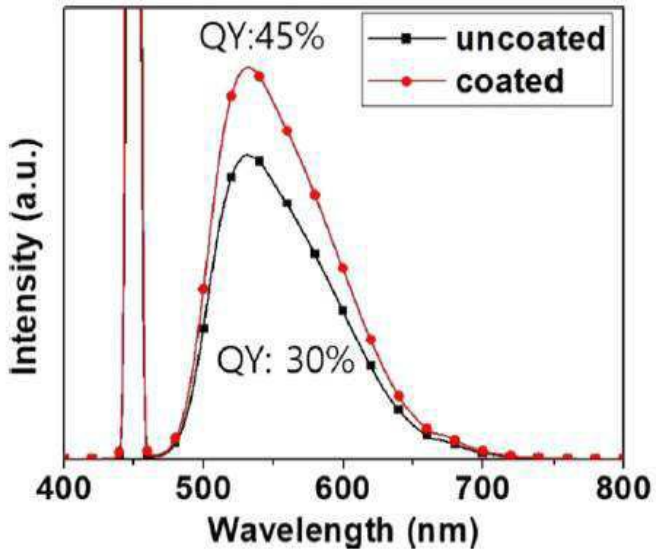
도면7


T
air
R
Glass
T
air
MgF2 (~70nm)
R
Glass
T
air
MgF2 (~70nm)
SiO2 (~20nm)
R
Glass

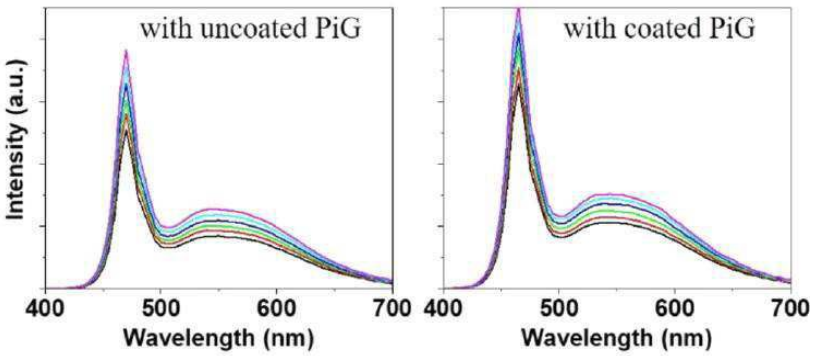
도면8


20
15
10
5
0
100
95
90
85
80
R(%)
T(%)
uncoated
coated-MgF2
coated-MgF2,SiO2
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

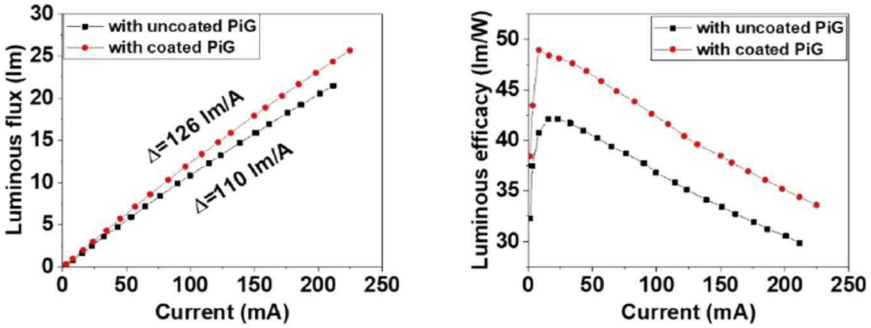
도면9


QY:45%
uncoated
coated
QY: 30%
Intensity (a.u.)
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

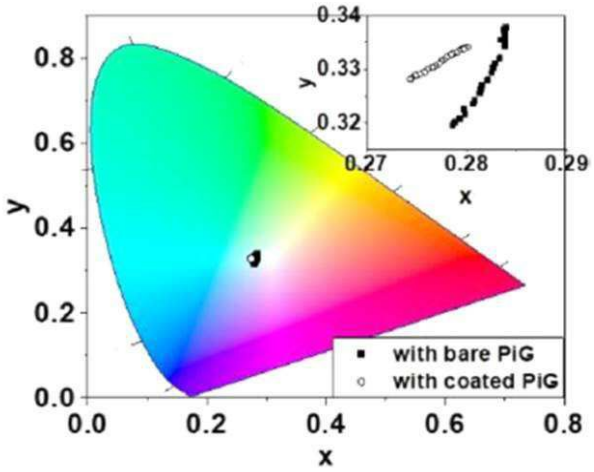
도면10


with uncoated PiG
with coated PiG
Intensity (a.u.)
400
500
600
700
Wavelength (nm)

도면11



도면12



도면13

