

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 9월 4일 (04.09.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/133294 A1

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/80 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
C09K 11/08 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/001501
- (22) 국제출원일: 2014년 2월 25일 (25.02.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0020754 2013년 2월 26일 (26.02.2013) KR
- (71) 출원인: 포항공과대학교 산학협력단 (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) [KR/KR]; 790-784 경상북도 포항시 남구 청암로 77, Gyeongsangbuk-do (KR). 서울바이오시스 주식회사 (SEOUL BIOSYS CO., LTD.) [KR/KR]; 425-851 경기도 안산시 단원구 산단로 163 번길 65-16, 1B-36, Gyeonggi-do (KR). 주식회사 포스코엘이디 (POSCO LED COMPANY LTD.) [KR/KR]; 463-400 경기도 성남시 분당구 판교로 255, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 허종 (HEO, Jong); 790-751 경상남도 포항시 남구 지곡로 155 교수아파트 8-503, Gyeongsangnam-do (KR). 소병진 (SO, Byoung Jin); 403-773 인천시 부평구 원적로 361 한화 1 단지아파트 101-303, Incheon (KR). 이승철 (LEE, Seung Ryeol); 790-390 경상남도 포항시

남구 지곡로 212 번길 10 포항공과대학교 남자기숙사 14-306, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인에이아이피 (AIP PATENT & LAW FIRM); 135-933 서울시 강남구 테헤란로 8길 21 신원빌딩 8층, Seoul (KR).

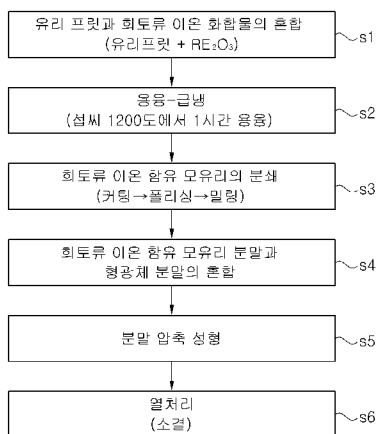
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: GLASS-PHOSPHOR COMPOSITE CONTAINING RARE-EARTH ION AND LIGHT-EMITTING DIODE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 희토류 이온 함유 유리-형광체 복합체 및 이를 포함하는 발광다이오드



- S1 ... Mix glass frit and rare-earth ion compound (glass frit + RE₂O₃)
S2 ... Melting-quick cooling (melting for one hour at 1200°C)
S3 ... Pulverize mother glass containing rare-earth ion (cutting -> polishing -> milling)
S4 ... Mix mother glass powder containing rare-earth ion and phosphor powder
S5 ... Compress and mold powder
S6 ... Annealing (sintering)

(57) Abstract: A method for manufacturing a glass-phosphor composite containing rare-earth ion is disclosed, and the method comprises: a mother glass manufacturing step for manufacturing mother glass containing rare-earth ion; a mixing step for mixing the mother glass containing rare-earth ion and a phosphor in a powder state; and a composite manufacturing step for manufacturing a phosphor-glass composite by using mixed powder of the mother glass containing rare-earth ion and the phosphor.

(57) 요약서: 희토류 이온 함유 유리-형광체 복합체 제조방법이 개시되며, 상기 제조방법은, 희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 모유리 제조단계와, 상기 희토류 이온 함유 모유리와 형광체를 분말 상태로 혼합하는 혼합단계와, 상기 희토류 이온 함유 모유리와 상기 형광체의 혼합 분말을 이용하여 형광체-유리 복합체를 제조하는 복합체 제조단계를 포함한다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 희토류 이온 함유 유리-형광체 복합체 및 이를 포함하는 발광다이오드

기술분야

- [1] 본 발명은 발광다이오드 기술에 관한 것으로서, 더 상세하게는, 희토류 이온 함유 유리-형광체 복합체와 이러한 유리-형광체 복합체의 제조기술에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 조명용 소자로 개발되는 백색 발광다이오드(Light Emitting Diode; LED)는 빛의 3원색의 조합으로 구현되며, 청색 LED칩과 황색 형광체의 조합을 이용하는 방식이 가장 보편적이다. 황색 형광체로는 Ce를 함유한 YAG(Yttrium Aluminum Garnet)계열 형광체가 대표적이며 TAG(Terbium Aluminum Garnet)계, 실리케이트 계, 질화물계 등 다양한 형광체가 개발, 이용되고 있다. 또한 색 재현성 향상을 위해 적색과 녹색 형광체를 조합하여 이용하는 방법에 대한 개발도 진행 중이다.
- [3] 하지만 백색 LED용 형광체 재료 중 가장 초기부터 이용된 YAG 계열 형광체가 재료의 안정성과 높은 광 변환 효율 등 여러 가지 장점이 있어 현재 판매되는 백색 LED 제품의 대부분은 YAG 계열 형광체를 이용하고 있다. 이러한 형광체는 분말 형태로 에폭시 또는 실리콘 바인더와 혼합하여 청색 LED 상부에 도포된 형태로 이용된다. 백색 LED는 LCD 후면 광원, 보조 조명 및 각종 표시등에 이용되고 있으며 주 조명용 백색 LED도 개발, 판매되고 있다.
- [4] 조명용 백색 LED에 이용되는 YAG 형광체의 경우 형광 효율이 높고 결합 구조가 안정하여 형광체의 수명이 길다는 장점이 있지만, 청색광을 흡수하여 변환, 방출하는 황색광의 스펙트럼은 적색 영역의 빛이 녹색 영역의 빛보다 상대적으로 적은 색 불균형 현상이 나타난다. 이로 인해 청색 LED칩과 협력하여 백색 LED를 구현할 때 청색을 띤 백색, 색 온도가 높은 냉백색광이 구현된다. 전체적인 색상 비율 불균형으로 인해 이를 조명 소자로 이용할 시 색 재현성이 저하되게 되며, 조명 소자의 신뢰도 저하로 이어지게 된다. 이는 형광체 담지 재료의 종류에 상관없이 형광체의 고유 특성으로 인해 발생하는 현상이지만, 유리 재료를 형광체 바인더로 이용할 경우 유리 재료의 조성을 변화시킴으로써 광학적 특성을 조절하기 용이하다는 장점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 형광체 함유 유리, 즉, 유리-형광체 복합체를 제조하는 방법으로 석출법, 증착법, 소결법 등이 이용될 수 있다. 이 중 소결법은 형광체 분말과 유리 프리트 분말을 혼합하여 소결하는 방법이다. 형광체 분말과 유리 프리트 분말을 포함하는

소결체가 제조된 후, 이를 연마하여 두께를 조절함으로써, 발광다이오드, 특히, 백색 발광다이오드에 적용 가능한 유리-형광체 복합체를 만들 수 있다. 정해진 크기로 잘라진 유리-형광체 복합체는 LED칩, 특히, 청색 LED 칩 위에 부착될 수 있다. 이 경우, 재료의 손실이 발생하는 연마 공정과 LED 칩에 대한 부착 공정이 별도로 요구되어 제조 공정이 복잡해질 수 있다.

- [6] 유기 담지체를 이용하는 기존 기술의 심각한 문제점 중 하나는, 유기 담지체에 두 가지 이상의 형광체를 혼합하여 이용하여야 하므로, 광 손실이 크고 높은 효율을 기대할 수 없다는 것이다.
- [7] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 희토류 이온을 첨가한 유리 프리트를 이용하여 유리 담지체 자체에 형광 특성을 부여하고, 이를 통해, 광 손실을 줄이고 효율을 높인 발광다이오드용 유리-형광체 복합체 및 이를 포함하는 발광다이오드를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 측면에 따라 유리-형광체 복합체 제조방법이 제공되며, 상기 유리-형광체 복합체 제조방법은, 희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 모유리 제조단계와; 상기 희토류 이온 함유 모유리와 형광체를 분말 상태로 혼합하는 혼합단계와; 상기 희토류 이온 함유 모유리와 상기 형광체의 혼합 분말을 이용하여 유리-형광체 복합체를 제조하는 복합체 제조단계를 포함한다.
- [9] 일 실시예에 따라, 상기 모유리 제조단계는 유리 프리트와 희토류 이온 화합물을 분말 상태로 혼합한 후 용융-급냉법을 이용하여 상기 희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 것을 포함한다.
- [10] 일 실시예에 따라, 상기 모유리 제조단계는 유리 프리트와 희토류 이온 화합물을 분말 상태로 혼합한 후 소결법을 이용하여 상기 희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 것을 포함한다.
- [11] 일 실시예에 따라, 상기 형광체는 $(YA)_3(AlB)_5O_{12}:(RE)^{3+}$ 의 분자식으로 표시되는 형광체 재료를 포함하며, 여기에서, A는 란타늄 원소 및 Tb, Sr, Ca, Ba, Mg, Zn 중 적어도 하나의 금속 원소를 포함하고, B는 Si, B, P, Ga 중 적어도 하나의 원소를 포함되며, RE는 란타늄 희토류 금속 원소를 나타낸다.
- [12] 일 실시예에 따라, 상기 형광체는 $C_2SiO_4:(RE)^{2+}$, $C_3SiO_5:(RE)^{3+}$ 의 분자식으로 표시되는 형광체 재료를 포함하며, 여기에서, C는 Mg, Ca, Sr, Ba 중 적어도 하나의 금속 원소를 포함하고, RE는 란타늄 희토류 금속 원소를 나타낸다.
- [13] 일 실시예에 따라, 상기 희토류 이온 함유 모유리 제조에 이용되는 유리 재료는 Pb, Bi, Ti, Ga 중 적어도 하나를 포함하는 금속 원소 산화물과 B, P, Si, Ge 중 적어도 하나를 포함하는 유리 형성 원소 산화물 및 알칼리 또는 알칼리토 금속 원소 산화물을 포함한다.
- [14] 일 실시예에 따라, 상기 희토류 이온 함유 모유리 제조를 위해 첨가되는 희토류 화합물은 Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 중 적어도 하나를 포함하는

희토류 산화물, 불화물, 황화물 또는 할로겐화물로 구성된다.

[15] 일 실시예에 따라, 상기 혼합 단계에서 상기 유리-형광체 복합체 내 형광체 함유량은 5~30wt%일 수 있다.

[16] 일 실시예에 따라 상기 희토류 이온 함유 모유리의 제조에 이용되는 유리 프리트는 300~800°C의 유리 전이점을 가지며, 200~600°C 소결 가능 온도를 갖는다.

[17] 일 실시예에 따라, 상기 모유리 제조단계는 유리 프리트와 희토류 이온 화합물을 분말 상태로 혼합하는 것을 포함하되, 상기 희토류 이온 화합물의 첨가 농도는 몰 비율을 기준으로 0.05~15mol%일 수 있다.

[18] 일 실시예에 따라, 상기 희토류 이온 함유 모유리에 제조에 이용되는 유리 프리트의 굴절율은 상기 형광체 굴절률 이상인 것이 좋다.

[19] 일 실시예에 따라, 상기 복합체 제조단계는 상기 희토류 이온 함유 모유리와 상기 형광체의 혼합 분말을 압축 성형한 후 열처리하는 것을 포함한다.

[20] 본 발명의 다른 측면에 따라, 전술한 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체가 제공된다.

[21] 본 발명의 또 다른 측면에 따라, 기판과; 상기 기판에 실장되는 LED칩과; 상기 LED칩으로부터의 광이 통과하는 위치에 설치된 유리-형광체 복합체를 포함하며, 상기 유리-형광체 복합체는 전술한 방법에 의해 제조되는 것일 수 있다. 이때, 상기 유리-형광체 복합체는 반구 형태를 가지며, 상기 기판 상에 상기 LED칩 주위를 감싸도록 배치된다. 그리고 상기 유리-형광체 복합체는 200-600°C 소결 가능 온도를 가지질 수 있으며, 상기 소결 가능 온도에서 지지체에 부착될 수 있다.

발명의 효과

[22] 본 발명에 따르면, 유리 프리트에 희토류 이온을 첨가한 모유리를 유리-형광체 복합체의 유리 담지체로 이용함으로써, 유리 담지체 자체에 형광 특성을 부여할 수 있고, 외부 기지 재료의 종류 및 화학적 특성에 상관없이 동일한 광학적 특성을 구현할 수 있다. 유리 담지체를 이용하는 유리-형광체 복합체는 기존의 유기 담체를 이용하는 방식에 비해 기계적, 열적, 광화학적 안정성을 확보할 수 있다는 장점이 있다. 또한 유리 담지체를 이용할 경우, 전술한 것과 같이 담지체 자체에 형광 특성을 부여하는 것이 가능하며, 이는 기존의 유기 담지체에 두 가지 이상의 형광체를 혼합하여 이용하는 방식에 비해 형광체로 인한 광 손실이 적기 때문에 더 높은 효율을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광다이오드를 도시한 단면도이고,

[24] 도 2는 희토류 이온 함유 유리-형광체 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이고,

[25] 도 3은 희토류 이온을 첨가한 모유리의 사진 및 형광 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이며,

- [26] 도 4 형광체 분말과 희토류 함유 유리의 혼합 분말로 제조한 압축 시편 및 열처리 후 시편의 사진이며,
- [27] 도 5는 희토류 이온을 첨가한 유리 프릿 모재료를 이용하여 제조된 형광체 함유 유리 시편과 청색 LED칩을 이용하여 구현한 백색광의 색상 특성을 설명하기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 다음에 소개되는 실시예들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위한 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 이하 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 그리고 도면에 있어서, 구성요소의 폭, 길이, 두께 등은 편의를 위해 과장되어 표현될 수 있다.
- [29] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광다이오드를 도시한 단면도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광다이오드(1)는 기판(2)과, 상기 기판(2) 상에 실장된 LED칩(4)과, 상기 LED칩(4)의 광을 투과하도록 배치된 유리-형광체 복합체(6)를 포함한다.
- [30] 상기 유리-형광체 복합체(6)는 반구 형태를 가지며 상기 기판(2)에 부착되어 상기 LED칩(4)의 주위를 둘러싼다. 대안적으로, 상기 LED칩(4)의 상부면에 유리-형광체 복합체(6)가 직접 부착될 수도 있다. 상기 기판(2)은 평판 형태를 가질 수 있으며, 대안적으로, LED칩을 수용하는 캐비티가 형성된 리플렉터 형태를 가질 수 있다. 도전성 패턴들 또는 리드 단자들이 상기 기판(2)에 형성된다. 또한 상기 유리-형광체 복합체(6)는 예컨대, YAG:Ce³⁺와 같은 형광체 재료(61)를 포함하며, 상기 형광체 재료는 유리 담지체(62)에 고르게 분산되어 있다. 상기 유리 담지체는 희토류 이온의 첨가에 의해 자체적으로 형광 특성을 갖는다.
- [31] 상기 LED칩은 형광체에 따라 청색 LED칩 또는 UV LED칩으로 선택되어 적용될 수 있다. 청색 LED칩 적용시, 상기 유리-형광체 복합체(6)는 일부 청색광을 황색광으로 변환하는 형광체가 선택되며, UV LED칩 적용시, 상기 유리-형광체 복합체는 UV광을 적, 청, 녹색의 가시광선으로 변환하는 형광체가 선택된다. 상기 유리-형광체 복합체(6)는 상기 LED칩(4)에 대하여 부착되거나 또는 이격되어 있을 수 있다. 다만, 상기 유리-형광체 복합체(6)는 상기 LED칩(4)으로부터의 광이 통과하는 위치에 놓인다.
- [32] 도 2는 희토류 이온 함유 유리-형광체 복합체의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [33] 도 2에 도시된 바와 같이, 유리-형광체 복합체의 제조방법은 희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 단계(s1, s2)와, 희토류 이온 함유 모유리를 분말화하고 이 분말화된 희토류 이온 함유 모유리와 분말 상태의 형광체를 혼합하는 단계(s3,

s4)와, 상기 혼합하는 단계에서 얻어진 혼합 분말을 이용하여 유리-형광체 복합체를 제조하는 단계(s5, s6)를 포함하는 단계를 포함한다.

- [34] 상기 희토류 이온 함유 모유리의 제조 단계에서는, 먼저 희토류 이온 화합물, 즉, 희토류 이온 화합물의 모재로 조성을 유리 프리트 분말과 혼합한다(s1). 유리 프리트 분말 재료로는 300~800°C의 유리 전이점을 가지며 200~600°C에서 소결 가능한 것이 선택된다. 바람직하게는, Pb, Bi, Ti, Ga 등의 금속 원소 산화물과 B, P, Si, Ge 등의 유리 형성 원소 산화물 및 Na, K, Ca 등의 알칼리 또는 알칼리토 금속 원소 산화물로 구성된 유리 프리트 분말 재료가 이용될 수 있다. 희토류 이온 화합물로는 Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 등의 희토류 산화물, 불화물, 황화물, 할로겐화물로 구성된 재료가 이용될 수 있다. 희토류 이온 화합물의 첨가 농도는 몰 비율을 기준으로 0.05~15mol%의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [35] 하나의 실시예에 따라, 희토류 이온 화합물, 예컨대, RE₂O₃ 1~13mol%가 유리 프리트 분말에 첨가, 혼합된다.
- [36] 다음, 희토류 이온 함유 산화물 또는 불화물이 첨가된 유리 프리트를 용융 후 급냉하는 용융-급냉법을 이용하여 희토류 이온 함유 모유리를 제조한다(s2). 대안적으로, 희토류 이온 분말과 유리 프리 분말의 혼합 후 소결법을 이용하여 희토류 이온 함유 모유리를 제조할 수도 있다.
- [37] 도 3은 희토류 이온을 첨가한 모유리의 사진 및 형광 스펙트럼을 설명하기 위한 도면이다. 도 3을 참조하면, 희토류 이온을 첨가한 모유리에 청색 LED 광원을 조사하였을 때 육안으로 적색광을 관찰할 수 있었으며 약 590, 640, 710nm의 적색광 영역에서 형광 피크가 나타난다.
- [38] 상기 유리 프리트의 용융은 대략 1200°C 온도에서 1시간 동안 수행될 수 있다.
- [39] 다시 도 2를 참조하면, 전술한 것과 같이 제조된 희토류 이온 함유 모유리를 분쇄하여 분말로 제조한다(s3). 다음 희토류 이온 함유 모유리 분말과 형광체 분말을 형광체 분말을 혼합하여, 형광체와 희토류 이온 함유 모유리의 혼합 분말을 제조한다(s4). 혼합 분말 제조에는 볼 밀링이 이용될 수 있다.
- [40] 이때, (YA)₃(AlB)₅O₁₂:(RE)³⁺의 분자식을 갖는 형광체 재료가 이용될 수 있다. 여기에서, A는 란타넘족 원소 및 Tb, Sr, Ca, Ba, Mg, Zn 등의 금속 원소가, B에는 Si, B, P, Ga 등의 원소가 포함되며, RE는 란타넘족 희토류 금속 원소를 나타낸다. 다른 예에 따라, C₂SiO₄:(RE)²⁺, C₃SiO₅:(RE)³⁺의 분자식을 갖는 형광체 재료가 이용될 수 있다. 여기에서, C에는 Mg, Ca, Sr, Ba 등의 금속 원소가 포함되고 RE는 란타넘족 희토류 금속 원소를 나타낸다.
- [41] 상기 형광체 재료의 굴절율은 전술한 유리 프리트의 굴절률이 형광체 재료의 굴절률과 유사하거나 큰 것이 바람직하다.
- [42] 한편, 형광체-유리 혼합 분말이 얻어지면, 이 혼합 분말을 압축 성형하여, 압축 분말 성형 시편(이하, '압축 분말 성형물'이라 함)을 제조한다(s5). 다음, 압축 분말 성형물을 열처리하여 희토류 이온이 함유된 유리-형광체 복합체 시편을 제조한다(s6).

- [43] 형광체-유리 형광체 복합체 내 형광체 함유량은 총 체적을 기준으로 5~30%이며, 몰 중량이 형광체와 유사한 유리 프리트를 이용할 때, 형광체-유리 형광체 복합체 내에는 5~30wt%의 형광체가 함유된다.
- [44] 도 4는 형광체 분말과 희토류 함유 모유리의 혼합 분말로 제조한 압축 시편 및 열처리 후 시편의 사진이다. 열처리 후 시편은 압축 분말 시편에 비해 두께와 크기가 감소하였으며, 이를 연마하여 청색 LED와 복합 구동함으로써 백색광을 구현할 수 있다. 발광다이오드 패키지와 형광체 함유 유리를 접합하는데는 유기 수지를 이용하거나 국부 가열을 통한 접합, 세라믹 시멘트 등의 방식을 이용될 수 있다. 유리-형광체 복합체는 도 4에 도시된 것과 같이 평판의 형태를 갖도록 제조될 수 있지만, LED칩의 주위를 둘러싸는 반구 형태로 형성되는 것이 바람직하다.
- [45] 도 5는 희토류 이온을 첨가한 유리 프리트 모재료를 이용하여 제조된 형광체 함유 유리 시편, 즉, 유리-형광체 복합체와 청색 LED칩을 이용하여 구현한 백색광의 색상 특성을 설명하기 위한 도면이다. 유리 프리트 내의 희토류 함량을 증가시킴으로써 백색광의 색좌표가 적색 영역으로 이동하였다. 이를 확장하여 유리 프리트 내에 다양한 희토류 이온을 첨가함으로써 백색광의 색상 특성을 조절할 수 있다.
- [46] 본 발명은 형광 및 색상 특성에 있어 개선의 여지가 있는 유리-형광체 복합체의 모유리 재료에 희토류 이온을 첨가하는 기술을 제안한다. 통상의 형광체 함유 유리를 제조하는 공정과 유사한 간단한 공정을 이용하여서 높은 제품 수율을 기대할 수 있고, 단일 형광체 함유 유리에 비해 세밀한 색상 조절이 가능하기 때문에 발광 다이오드 및 형광체로부터의 색 재현성을 향상시켜 발광 다이오드 기반 백색 광원의 이용 가능 분야를 확장할 수 있다.

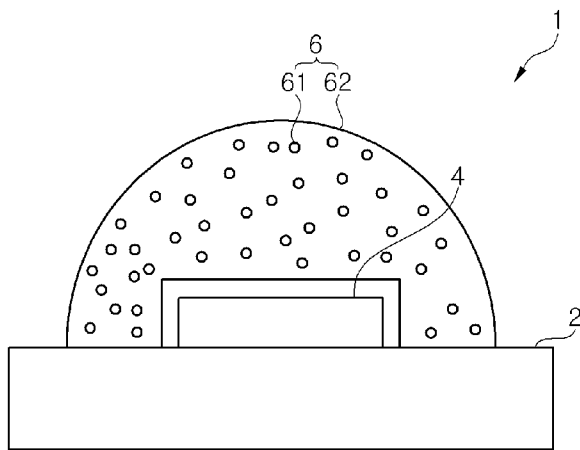
[47]

청구범위

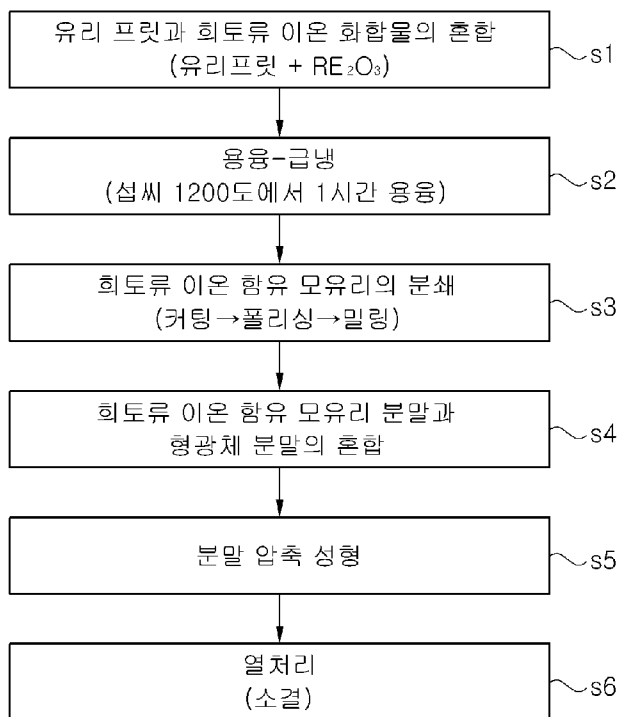
- [청구항 1] 유리-형광체 복합체 제조방법에 있어서,
희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 모유리 제조단계;
상기 희토류 이온 함유 모유리와 형광체를 분말 상태로 혼합하는
혼합단계; 및
상기 희토류 이온 함유 모유리와 상기 형광체의 혼합 분말을
이용하여 유리-형광체 복합체를 제조하는 복합체 제조단계를
포함하는 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 모유리 제조단계는 유리 프릿과 희토류
이온 화합물을 분말 상태로 혼합한 후 용융-급냉법을 이용하여
상기 희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 것을 특징으로 하는
유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 모유리 제조단계는 유리 프릿과 희토류
이온 화합물을 분말 상태로 혼합한 후 소결법을 이용하여 상기
희토류 이온 함유 모유리를 제조하는 것을 특징으로 하는
유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 형광체는 $(YA)_3(AIB)_5O_{12}:(RE)^{3+}$ 의
분자식으로 표시되는 형광체 재료를 포함하며, 여기에서, A는
란탄족 원소 및 Tb, Sr, Ca, Ba, Mg, Zn 중 적어도 하나의 금속
원소를 포함하고, B는 Si, B, P, Ga 중 적어도 하나의 원소를
포함되며, RE는 란탄족 희토류 금속 원소를 나타내는 것을
특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 형광체는 $C_2SiO_4:(RE)^{2+}$, $C_3SiO_5:(RE)^{3+}$ 의
분자식으로 표시되는 형광체 재료를 포함하며, 여기에서, C는 Mg,
Ca, Sr, Ba 중 적어도 하나의 금속 원소를 포함하고, RE는 란탄족
희토류 금속 원소를 나타내는 것을 특징으로 하는 유리-형광체
복합체 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 희토류 이온 함유 모유리 제조에
이용되는 유리 재료는 Pb, Bi, Ti, Ga 중 적어도 하나를 포함하는
금속 원소 산화물과 B, P, Si, Ge 중 적어도 하나를 포함하는 유리
형성 원소 산화물 및 알칼리 또는 알칼리토 금속 원소 산화물을
포함하는 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 희토류 이온 함유 모유리 제조를 위해
첨가되는 희토류 화합물은 Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb
중 적어도 하나를 포함하는 희토류 산화물, 불화물, 황화물 또는
할로젠화물로 구성된 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체
제조방법.

- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 혼합 단계에서 상기 유리-형광체 복합체 내 형광체 함유량은 5~30wt%인 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 희토류 이온 함유 모유리의 제조에 이용되는 유리 프리트는 300~800°C의 유리 전이점을 가지며, 200~600°C 소결 가능 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 상기 모우리 제조단계는 유리 프리트와 희토류 이온 화합물을 분말 상태로 혼합하는 것을 포함하되, 상기 희토류 이온 화합물의 첨가 농도는 몰 비율을 기준으로 0.05~15mol%인 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 희토류 이온 함유 모유리에 제조에 이용되는 유리 프리트의 굴절율은 상기 형광체 굴절률 이상인 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서, 상기 복합체 제조단계는 상기 희토류 이온 함유 모유리와 상기 형광체의 혼합 분말을 압축 성형한 후 열처리하는 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 1 내지 청구항 12에 기재된 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 유리-형광체 복합체.
- [청구항 14] 기판;
상기 기판에 실장되는 LED칩; 및
상기 LED칩으로부터의 광이 통과하는 위치에 설치된, 청구항 13에 기재된 유리-형광체 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광다이오드.
- [청구항 15] 청구항 14에 있어서, 상기 유리 형광체 복합체는 반구 형태를 가지며, 상기 기판 상에 상기 LED칩 주위를 감싸도록 배치된 것을 특징으로 하는 발광다이오드.
- [청구항 16] 청구항 14에 있어서, 상기 유리-형광체 복합체는 200~600°C 소결 가능 온도를 가지며, 상기 소결 가능 온도에서 지지체에 부착되는 것을 특징으로 하는 발광다이오드.

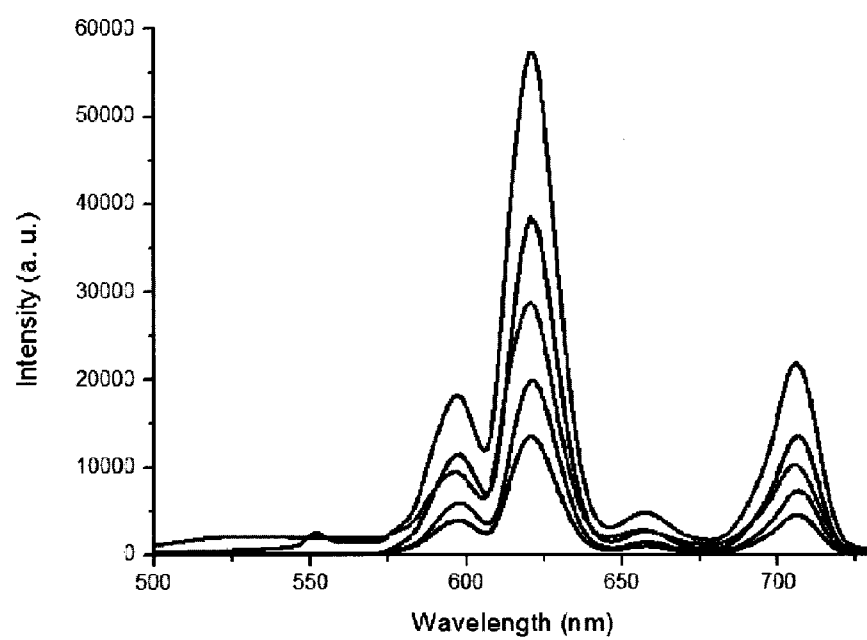
[Fig. 1]



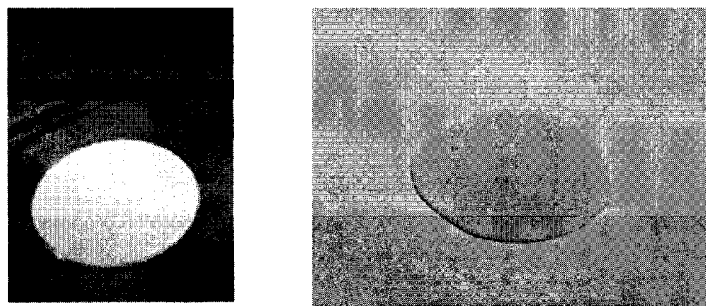
[Fig. 2]



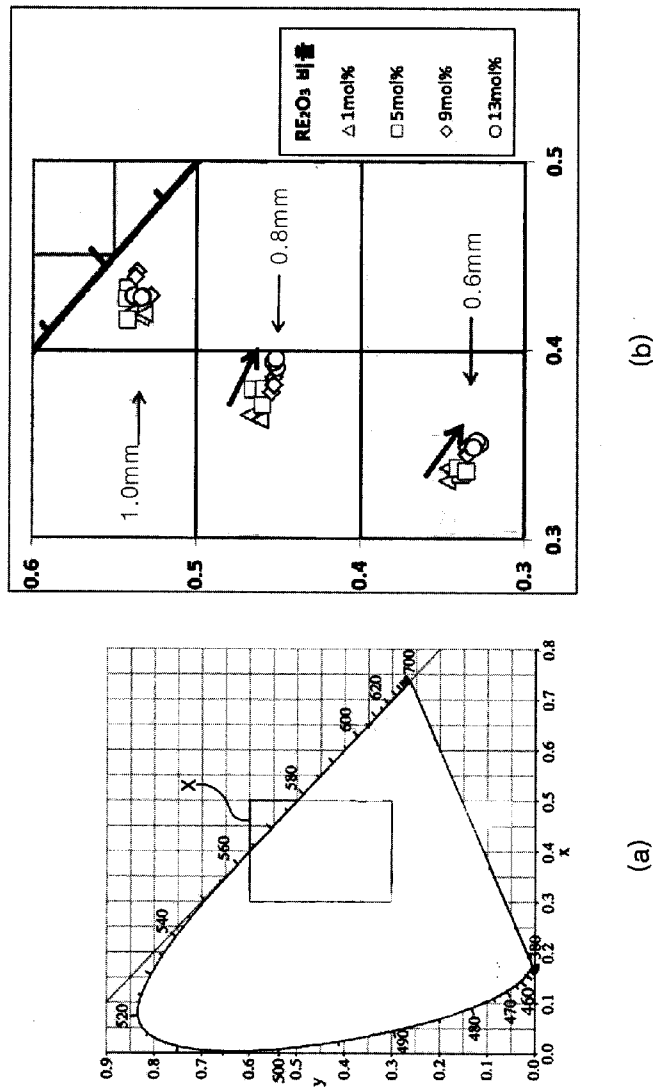
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/80(2006.01)i, C09K 11/08(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K 11/80; H05B 33/00; C03C 8/14; B32B 17/06; G01J 1/58; H05B 33/04; H01L 21/00; C09K 11/08; H01L 33/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: phosphor-glass composite, glass containing rare earth ion, glass frit, phosphor, LED

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HEO, Jong et al., "Glass matrices containing rare-earth ions for white light-emitting diodes with high color rendering indices." The Electrochemical Society. 2012, abstract. See abstract.	1-12
Y	US 2004-0212302 A1 (LETZ, Martin et al.) 28 October 2004 See abstract; paragraphs [0005], [0006] and [0054]; and claims 1, 10-12, 23, 24 and 26. See page 1.	1-12
A	US 2012-0107622 A1 (BORRELLI, Nicholas Francis et al.) 03 May 2012 See abstract; paragraphs [0006] and [0034]; claim 12; and tables 1-3.	1-12
A	US 7989236 B2 (YAMAGUCHI, Seiji et al.) 02 August 2011 See abstract; columns 5 and 6; and claims 13 and 17.	1-12
A	US 4550256 A (BERKSTRESSER, George W. et al.) 29 October 1985 See column 3.	1-12
A	LEE, Yi Kwon et al., "Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications." Optics Letters. 2012, vol. 37, no. 15, pp. 3276-3278. See pages 3276 and 3277.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 JUNE 2014 (05.06.2014)

Date of mailing of the international search report

09 JUNE 2014 (09.06.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	YI, Seung Ryeol et al., "Stable and color-tailorable white light from blue LEDs using color-converting phosphor-glass composites." Journal of the American Ceramic Society. 23 December 2013 (E-pub.), vol. 97, no. 2, pp. 342-345. See pages 342-345.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/001501

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **14-16**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 14 to 16 refer to claim 13 which does not satisfy the provisions of PCT Rule 6.4(a). Thus, the matter for which protection is sought is not clearly indicated.(PCT Article 6)

3. ☒ Claims Nos.: **13**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/001501

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2004-0212302 A1	28/10/2004	DE 10311820 A1 US 2005-0253113 A1	30/09/2004 17/11/2005
US 2012-0107622 A1	03/05/2012	CN 103189326 A EP 2632868 A1 JP 2014-500214 A KR 10-2014-0009987 A TW 201219338 A WO 2012-058040 A1	03/07/2013 04/09/2013 09/01/2014 23/01/2014 16/05/2012 03/05/2012
US 7989236 B2	02/08/2011	CN 101471417 A CN 101471417 B JP 2009-177131 A JP 5371359 B2 US 2009-0186433 A1	01/07/2009 30/03/2011 06/08/2009 18/12/2013 23/07/2009
US 4550256 A	29/10/1985	EP 0142931 A1 EP 0142931 B1 JP 60-144381 A	29/05/1985 30/12/1986 30/07/1985

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C09K 11/80(2006.01)i, C09K 11/08(2006.01)i, H01L 33/50(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C09K 11/80; H05B 33/00; C03C 8/14; B32B 17/06; G01J 1/58; H05B 33/04; H01L 21/00; C09K 11/08; H01L 33/50 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유리-형광체 복합체, 희토류 이온 함유 유리, 유리 프린트, 형광체, LED		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	허종 외 1명, 'Glass matrices containing rare-earth ions for white light-emitting diodes with high color rendering indices.' The Electrochemical Society. 2012년, 요약. 요약 참조.	1-12
Y	US 2004-0212302 A1 (LETZ, MARTIN 외 8명) 2004.10.28 요약; 단락 [0005], [0006] 및 [0054]; 및 청구항 1, 10-12, 23, 24 및 26 참조. 페이지 1 참조.	1-12
A	US 2012-0107622 A1 (BORRELLI, NICHOLAS FRANCIS 외 3명) 2012.05.03 요약; 단락 [0006] 및 [0034]; 청구항 12; 및 표 1-3 참조.	1-12
A	US 7989236 B2 (YAMAGUCHI, SEIJI 외 4명) 2011.08.02 요약; 컬럼 5 및 6; 및 청구항 13 및 17 참조.	1-12
A	US 4550256 A (BERKSTRESSER, GEORGE W. 외 2명) 1985.10.29 컬럼 3 참조.	1-12
A	이일권 외 4명, 'Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications.' Optics Letters. 2012년, 37권, 15호, 페이지 3276-3278. 페이지 3276 및 3277 참조.	1-12
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 06월 05일 (05.06.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 06월 09일 (09.06.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 홍성란 전화번호 +82-42-481-5405 

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
PX	이승렬 외 2명, 'Stable and color□tailorable white light from blue LEDs using color□converting phosphor-glass composites.' Journal of the American Ceramic Society. 2013년 12월 23일 (E-pub.), 97권, 2호, 페이지 342-345. 페이지 342-345 참조.	1-12

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☒ 청구항: 14-16
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제14항 내지 16항은 PCT 규칙 제6.4조(a)의 규정을 충족시키지 않는 청구항 제13항을 인용하고 있어 보호받고자 하는 사항이 명확히 기재되어 있지 않습니다(PCT 조약 제6조).
3. ☒ 청구항: 13
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☐ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2004-0212302 A1	2004/10/28	DE 10311820 A1 US 2005-0253113 A1	2004/09/30 2005/11/17
US 2012-0107622 A1	2012/05/03	CN 103189326 A EP 2632868 A1 JP 2014-500214 A KR 10-2014-0009987 A TW 201219338 A WO 2012-058040 A1	2013/07/03 2013/09/04 2014/01/09 2014/01/23 2012/05/16 2012/05/03
US 7989236 B2	2011/08/02	CN 101471417 A CN 101471417 B JP 2009-177131 A JP 5371359 B2 US 2009-0186433 A1	2009/07/01 2011/03/30 2009/08/06 2013/12/18 2009/07/23
US 4550256 A	1985/10/29	EP 0142931 A1 EP 0142931 B1 JP 60-144381 A	1985/05/29 1986/12/30 1985/07/30