



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0132575
(43) 공개일자 2012년12월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/08 (2006.01) C04B 35/653 (2006.01)
C09K 11/80 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7028148
- (22) 출원일자(국제) 2011년03월14일
심사청구일자 2012년10월26일
- (85) 번역문제출일자 2012년10월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/055935
- (87) 국제공개번호 WO 2011/125422
국제공개일자 2011년10월13일
- (30) 우선권주장
JP-P-2010-081016 2010년03월31일 일본(JP)
JP-P-2010-081024 2010년03월31일 일본(JP)

- (71) 출원인
우베 고산 가부시키키가이샤
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지
노 96
- (72) 발명자
오츠보 히데키
일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
우베고산 가부시키키가이샤 내
사카타 신이치
일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
우베고산 가부시키키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인아주양현

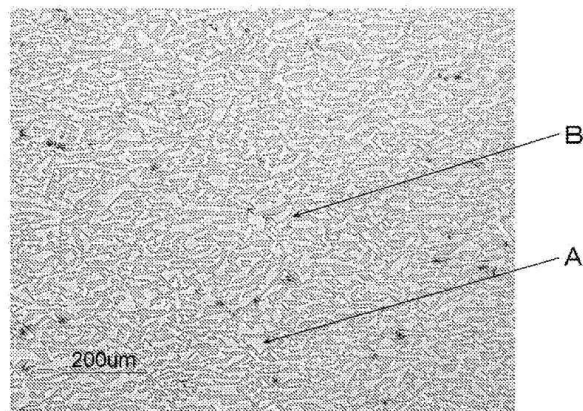
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **광변환용 세라믹 복합체, 그 제조방법, 및 그것을 구비한 발광 장치**

(57) 요약

본 발명은 Gd나 Ce의 비율을 많게 해서 형광의 피크 파장을 장파장 측으로 조정해도, 높은 방사속을 유지가능한 광변환용 세라믹 복합체, 그 제조방법, 및 그것을 구비한 발광 장치를 제공하는 것을 과제로 한다. 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 의하면, 적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직을 가진 특정 식으로 표시되는 조성물로 이루어진 응고체로서, 상기 제1상은 형광을 발하는 Ce에 의해 부활된 $Y_3Al_5O_{12}$ 상이고, 상기 제2상은 Al_2O_3 상이며, 상기 응고체의 단면의 97면적% 이상이 상기 제1상 및 상기 제2상인 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체, 또는 상기 제1상이 Gd 및 형광을 발하는 Ce에 의해 부활된 $Y_3Al_5O_{12}$ 상이고, 상기 제2상은 Al_2O_3 상이며, 상기 응고체의 단면의 97면적% 이상이 상기 제1상 및 상기 제2상인 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체가 가공된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이시토비 신이치

일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
우베고산 가부시키키가이샤 내

이치조노 야스유키

일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
우베고산 가부시키키가이샤 내

미야모토 노리후미

일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
우베고산 가부시키키가이샤 내

이바 히사요시

일본국 야마구치켄 우베시 오아자 코구시 1978-96
우베고산 가부시키키가이샤 내

특허청구의 범위

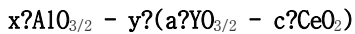
청구항 1

적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직을 가진 하기 식 1로 표시되는 조성물로 이루어진 응고체로서,

상기 제1상은 형광을 발하는 Ce에 의해 부활된(activated) $Y_3Al_5O_{12}$ 상이고, 상기 제2상은 Al_2O_3 상이며,

상기 응고체의 단면의 97면적% 이상이 상기 제1상 및 상기 제2상인 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체:

[식 1]



식 중, x, y, a 및 c는 몰분율이고, $0.770 < x < 0.835$, $0.002 \leq c < 0.012$, $x+y=1$ 및 $a+c=1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 파장 420nm 내지 500nm에 피크를 지니는 광을 흡수함으로써, 550nm 내지 565nm에 피크를 지니는 형광을 발하는 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체.

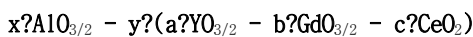
청구항 3

적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직을 가진 하기 식 2로 표시되는 조성물로 이루어진 응고체로서,

상기 제1상은 Gd 및 형광을 발하는 Ce에 의해 부활된 $Y_3Al_5O_{12}$ 상이고, 상기 제2상은 Al_2O_3 상이며,

상기 응고체의 단면의 97면적% 이상이 상기 제1상 및 상기 제2상인 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체:

[식 2]



식 중, x, y, a, b 및 c는 몰분율이고, $0.770 < x < 0.835$, $0 < b < 0.2$, $0 < c < 0.01$, $x+y=1$ 및 $a+b+c=1$ 이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 파장 420nm 내지 500nm에 피크를 지니는 광을 흡수함으로써, 550nm 내지 580nm에 피크를 지니는 형광을 발하는 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 광변환용 세라믹 복합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 발광 소자가 파장 420nm 내지 500nm에 피크를 지니는 광을 발하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 발광 소자가 발광 다이오드 소자인 것을 특징으로 하는 발광 장치.

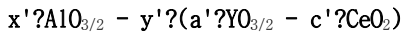
청구항 8

원료 산화물을 용해시키고, 1방향 응고법에 의해 용해물을 응고시켜서 광변환용 세라믹 복합체를 제조하는 방법

으로서,

상기 원료 산화물이 하기 식 3으로 표시되는 조성물이고, 또한 상기 1방향 응고법의 응고 방향에 부여되는 온도 저하 구배가 40℃/cm 이상 및 응고 방향으로의 이동 속도가 25mm/시간 이하인 것을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 기재된 광변환용 세라믹 복합체의 제조방법:

[식 3]



식 중, x', y', a' 및 c'는 몰분율이고, 0.770 < x' < 0.835, 0.004 ≤ c' < 0.04, x' + y' = 1 및 a' + c' = 1이다.

청구항 9

원료 산화물을 용해시키고, 1방향 응고법에 의해 용해물을 응고시켜서 광변환용 세라믹 복합체를 제조하는 방법으로서,

상기 원료 산화물이 하기 식 4로 표시되는 조성물이고, 또한 상기 1방향 응고법의 응고 방향에 부여되는 온도 저하 구배가 40℃/cm 이상 및 응고 방향으로의 이동 속도가 25mm/시간 이하인 것을 특징으로 하는, 제3항 또는 제4항에 기재된 광변환용 세라믹 복합체의 제조방법:

[식 4]



식 중, x', y', a', b' 및 c'는 몰분율이고, 0.770 < x' < 0.835, 0 < b' < 0.3, 0.001 ≤ c' < 0.04, x' + y' = 1 및 a' + b' + c' = 1이다.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 디스플레이, 조명 및 백라이트 광원 등에 이용될 수 있는 발광 다이오드 등에 이용되는 광변환용 세라믹 복합체, 그 제조방법, 및 그것을 구비한 발광 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 청색 발광 소자를 발광원으로 하는 백색 발광 장치의 개발 연구가 왕성하게 행해지고 있다. 특히 청색 발광 다이오드 소자를 이용한 백색 발광 다이오드는 경량으로, 수은을 사용하지 않고, 장수명이므로, 금후, 수요가 급속히 확대될 것으로 예측되고 있다. 또, 발광 소자로서 발광 다이오드 소자를 이용한 발광 장치를 발광 다이오드라 한다. 청색 발광 다이오드 소자의 청색광을 백색광으로 변환하는 방법으로서 가장 일반적으로 행해지고 있는 방법은, 청색과 보색 관계에 있는 황색을 혼색함으로써 의사적으로 백색을 얻는 것이다. 예를 들어, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 청색광을 발광하는 발광 다이오드 소자의 전면에, 청색광의 일부를 흡수해서 황색광을 발하는 형광체를 함유하는 코팅층을 준비하고, 그 앞에 광원의 청색광과 형광체로부터의 황색광을 혼색하는 몰드(mold)층 등을 설치함으로써, 백색 발광 다이오드를 구성할 수 있다. 형광체로서는 세륨으로 부활된(activated) YAG(Y₃Al₅O₁₂)(이하 "YAG:Ce"라 표기함) 분말 등이 이용된다.

[0003] 그러나, 특허문헌 1로 대표되는, 현재 일반적으로 이용되는 백색 발광 다이오드의 구조에서는, 형광체 분말을 에폭시 등의 수지와 혼합해서 도포하기 위하여, 형광체 분말과 수지의 혼합 상태의 균일성 확보 및 도포막의 두께의 안정화 등의 제어가 어렵고, 백색 발광 다이오드의 색 불균일, 편차가 생기기 쉬운 것이 지적되어 있다. 또한, 형광체 분말을 이용할 때 필요로 되는 수지는, 금속이나 세라믹에 비해서 내열성이 뒤떨어지므로, 발광 소자로부터의 열에 의한 변성으로 투과율의 저하를 일으키기 쉽다. 그 때문에, 현재 요구되고 있는 백색 발광 다이오드의 고출력화에 문제로 되고 있다.

[0004] 본 발명자들은, YAG:Ce 형광체 상과 Al₂O₃상을 함유하는 복수의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽혀서 형성되어 있는 응고체로 이루어진 광변환용 세라믹 복합체 및 청색 발광 소자와 상기 광변환용 세라믹 복합체를 이용해서 구성되는 백색 발광 장치를 제안하고 있다(특허문헌 2). 상기 광변환용 세라믹 복합체는, YAG:Ce 형광체 상이 균일하게 분포되므로, 균질한 황색형광을 안정적으로 얻을 수 있고, 또한 세라믹이기 때문

에 내열성이 우수하다. 또한, 그것 자체가 벌크체(bulk body)이므로, 특허문헌 1과 같이, 백색 발광 장치의 구성에 수지를 필요로 하지 않는다. 이 때문에, 백색 발광 장치는 불균일, 편차가 작고, 또 고출력화에 극히 바람직하다.

[0005] 청색 발광 다이오드 소자와 YAG:Ce 형광체를 이용한 백색 발광 장치에 있어서, 현재 일반적으로 사용되고 있는 청색 발광 다이오드 소자의 광은, 피크 파장이 460nm 부근인 청색(예를 들어, CIE 1931 색도좌표(이후, 색도좌표) $C_x=0.135$, $C_y=0.08$)이다. 이것은, YAG:Ce 형광체의 발광 효율이 이 파장 영역에서 높아지기 때문이다. 그런데, 발광 파장이 조정되어 있지 않은 YAG:Ce(이후, 무조정 YAG:Ce) 형광체의 형광의 색은, 피크 파장을 530 내지 545nm 부근에 지니는 황색(예를 들어, 색도좌표 $C_x=0.41$, $C_y=0.56$)이다. 이 때문에, 460nm 부근의 청색 발광 다이오드 소자로부터의 광과 무조정 YAG:Ce 형광체로부터의 광을 혼색했을 경우, 백색(예를 들어, 6000K: 색도좌표 $C_x=0.32$, $C_y=0.34$)보다 녹색 측으로 벗어나 버린다. 따라서, 이 구성에 의해 백색을 얻기 위해서는, 형광의 피크 파장이 보다 적색 측(장파장 측)에 있는 YAG:Ce 형광체를 이용할 필요가 있다.

[0006] YAG:Ce 형광체는, 부활제인 Ce 양을 증가시킴으로써, 형광 파장의 피크를 장파장 측으로 이동시키는 것이 공지 기술로서 알려져 있다(비특허문헌 1). 이것에 의해, YAG:Ce 형광체의 형광 파장의 피크를 560nm 부근까지 이동시킬 수 있다.

[0007] 또, YAG:Ce 형광체는, 예를 들어, Y 원소를 Gd 원소로 일부 치환함으로써, 형광 파장의 피크를 장파장 측으로 시프트시킬 수 있는 것이, 공지 기술로서 알려져 있다(비특허문헌 2, 3). 이와 같이 해서 형광 파장을 장파장 측으로 조정된 YAG:Ce 형광체와 청색 발광 다이오드 소자를 조합시켜서 백색 발광 다이오드를 구성하고, 백색(CIE 색도좌표 $C_x=0.33$, $C_y=0.33$)을 얻는 방법이 특허문헌 2에 제안되어 있다.

[0008] 특허문헌 2에 기재된 상기 광변환용 세라믹 복합체에 있어서도, 본 발명자들은, 응고체 전체의 조성을 조정함으로써, 형광 파장의 피크를 550 내지 560nm 또는 540 내지 580nm의 범위로 조정할 수 있는 것을 나타내고 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) JP 2000-208815 A
- (특허문헌 0002) WO 2004065324 A
- (특허문헌 0003) WO 2007051108 A

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) J Physics and Chemistry of Solids, vol. 65 (2004) p. 845-850
- (비특허문헌 0002) Material Integration, vol. 16, No. 7, (2003) p. 41-46
- (비특허문헌 0003) Japanese Journal of Applied Physics, vol. 71, No. 12 (2002) p. 1518-1522

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, 특허문헌 3에 기재된 방법에 의해 얻어진 광변환용 세라믹 복합체는, 광변환용 세라믹 복합체의 형광 파장의 피크를 장파장 측으로 조정하면, 얻어지는 백색광의 스펙트럼의 적분값(전체 방사속)이 작아진다.

[0012] 전체 방사속이 작아지는 이유로서, 이하의 이유가 고려된다. 광변환용 세라믹 복합체 1을 구성하는 산화물상은, YAG:Ce상, Al_2O_3 상, (Y, Ce)AlO₃상, (Y, Ce)₄Al₂O₉상, CeAl₁₁O₁₈상, Y₂O₃상 및 CeO₂상 등 중 적어도 2상이며, Gd 원소가 함유될 경우에는, YAG: (Gd, Ce)상, Al_2O_3 상, (Y, Gd, Ce)AlO₃상, (Y, Gd, Ce)₄Al₂O₉상, (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상, Y₂O₃상, Gd₂O₃상 및 CeO₂상 등 중 적어도 2상이지만, YAG:Ce상 및 YAG: (Gd, Ce)상, 및 Al_2O_3 상 이

외의 상은, 그 연속성이 낮은 것이 많고, 광을 산란시켜, 광의 투과율을 저하시키기 쉽다. 특히, YAG:Ce상의 Ce 분율, 그리고 YAG: (Gd, Ce)상의 Gd 및 Ce 분율을 크게 함으로써, 광변환용 세라믹 복합체의 형광의 피크 파장을 장파장 측으로 조정할 수 있지만, 광변환용 세라믹 복합체 전체의 조성에 있어서, Gd나 Ce의 비율이 커지고, Ce를 큰 비율로 함유하는 CeAlO₃상 및 CeAl₁₁O₁₈상 등, 그리고 Gd 및/또는 Ce를 큰 비율로 함유하는 (Gd, Ce)AlO₃상 및 (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상 등의 체적비율도 증대하는 경향이 있다. 이것에 의해, 백색광의 스펙트럼의 방사속이 저하하는 것으로 여겨진다.

[0013] 또, 특허문헌 2의 실시예 1에는, YAG:Ce상 및 Al₂O₃상만으로 구성되는 광변환용 세라믹 복합 재료가 개시되어 있다. 이 광변환용 세라믹 복합 재료 원료 조성은, 하기의 식 3으로 표시되는 조성식에 있어서, x'=0.8200, c'=0.0033이지만, 제조된 응고체에 있어서는, 그 YAG:Ce상의 Ce 분율이 낮기 때문에, 약 470nm의 청색광의 입사에 의해서 발하는 형광의 피크 파장이 530nm에 머무르고 있다.

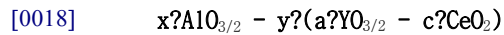
[0014] 따라서, 본 발명은, Gd나 Ce의 비율을 낮게 해서 형광의 피크 파장을 장파장 측으로 조정해도, 높은 방사속을 유지가능한 광변환용 세라믹 복합체, 그 제조방법 및 그것을 구비한 발광 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 이상의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은, 예의 연구를 거듭한 결과, YAG:Ce상 및 YAG: (Gd, Ce)상, 및 Al₂O₃상 이외의 상의 생성을 억제함으로써, 형광의 피크 파장을 장파장 측으로 조정해도 높은 방사속을 유지하는 광변환용 세라믹 복합체를 얻는 것이 가능한 것을 찾아냈다.

[0016] 즉, 본 발명은, 적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직을 지니는 식 1로 표시되는 조성물로 이루어진 응고체로서, 상기 제1상은, 형광을 발하는 Ce에 의해 부활된 Y₃Al₅O₁₂상이고, 상기 제2상은 Al₂O₃상이며, 상기 응고체의 단면의 97면적% 이상이 상기 제1상 및 상기 제2상인 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체이다:

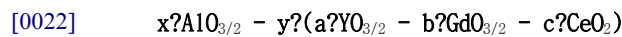
[0017] [식 1]



[0019] 식 중, x, y, a 및 c는 몰분율이고, 0.770<x<0.835, 0.002≤c<0.012, x+y=1 및 a+c=1이다.

[0020] 또, 본 발명은, 적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직을 가진 식 2로 표시되는 조성물로 이루어진 응고체로서, 상기 제1상은 Gd 및 형광을 발하는 Ce에 의해 부활된 Y₃Al₅O₁₂상이고, 상기 제2상은 Al₂O₃상이며, 상기 응고체의 단면의 97면적% 이상이 상기 제1상 및 상기 제2상인 것을 특징으로 하는 광변환용 세라믹 복합체이다:

[0021] [식 2]

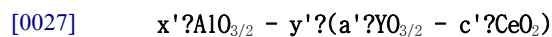


[0023] 식 중, x, y, a, b 및 c는 몰분율이고, 0.770<x<0.835, 0<b<0.2, 0<c<0.01, x+y=1 및 a+b+c=1이다.

[0024] 또, 본 발명은, 발광 소자와 상기 광변환용 세라믹 복합체를 구비하는 것을 특징으로 하는 발광 장치이다.

[0025] 또한, 본 발명은, 원료 산화물을 용해시키고, 1방향 응고법에 의해 용해물을 응고시켜서 광변환용 세라믹 복합체를 제조하는 방법으로서, 상기 원료 산화물이 하기 식 3으로 표시되는 조성물이며, 또한 상기 1방향 응고법의 응고 방향에 부여되는 온도 저하 구배가 40℃/cm 이상 및 응고 방향으로의 이동 속도가 25mm/시간 이하인 것을 특징으로 하는 상기 광변환용 세라믹 복합체의 제조방법이다:

[0026] [식 3]



[0028] 식 중, x', y', a' 및 c'는 몰분율이고, 0.770<x'<0.835, 0.004≤c'<0.04, x'+y'=1 및 a'+c'=1이다.

[0029] 또, 본 발명은, 원료 산화물을 용해시키고, 1방향 응고법에 의해 용해물을 응고시켜서 광변환용 세라믹 복합체를 제조하는 방법으로서, 상기 원료 산화물이 하기 식 4로 표시되는 조성물이며, 또한 상기 1방향 응고법의 응고

고 방향에 부여되는 온도 저하 구배가 40℃/cm 이상 및 응고 방향으로의 이동 속도가 25mm/시간 이하인 것을 특징으로 하는 상기 광변환용 세라믹 복합체의 제조방법이다:

[0030] [식 4]

[0031] $x' \text{AlO}_{3/2} - y' (a' \text{YO}_{3/2} - b' \text{GdO}_{3/2} - c' \text{CeO}_2)$

[0032] 식 중, x' , y' , a' , b' 및 c' 는 몰분율이고, $0.770 < x' < 0.835$, $0 < b' < 0.3$, $0.001 \leq c' < 0.04$, $x' + y' = 1$ 및 $a' + b' + c' = 1$ 이다.

발명의 효과

[0033] 이상과 같이, 본 발명에 따르면, Gd나 Ce의 비율을 많게 해서 형광의 피크 파장을 장파장 측으로 조정해도, 높은 방사속을 유지가능한 광변환용 세라믹 복합체, 그 제조방법, 및 그것을 구비한 발광 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 발광 장치의 실시형태를 나타낸 모식적 단면도;
- 도 2는 실시예 1에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 단면의 현미경 사진;
- 도 3은 실시예 2에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 단면의 현미경 사진;
- 도 4는 비교예 1에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 단면의 현미경 사진;
- 도 5는 실시예 7에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 단면의 현미경 사진;
- 도 6은 비교예 5에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 단면의 현미경 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0036] [광변환용 세라믹 복합체]

[0037] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직을 가진 식 1 또는 식 2로 표시되는 조성물로 이루어진 응고체이다. 「적어도 제1상 및 제2상의 2개로 이루어진 상의 산화물상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽힌 조직」이란, 도 2에 나타낸 바와 같이, 각 상 간에, 비정질 등의 경계상이 존재하지 않고, 산화물상끼리 직접 접해서 존재하고 있는 조직이다.

[0038] 식 1 중의 x , y , a , 및 c 는 다음 방법에 의해 구할 수 있다. 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 분쇄물을 탄산나트륨과 붕산으로 가열 용해시킨 후, 염산 및 황산을 가해서 가열 용해시킨다. 얻어진 용해물에 대해서, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES)을 행하여, Al, Y 및 Ce의 상대중량을 구하고, 그 결과로부터, x , y , a 및 c 를 산출한다.

[0039] 식 1 중의 x 가, 0.770 이하 또는 0.835 이상인 경우에는, 제1상 또는 제2상이 조대화하는 영역이 응고체에 광범위하게 생겨, 응고체에 균열이 발생하기 쉬워진다.

[0040] 식 1 중의 c 가 0.002보다 작아질 경우에는, 파장 420nm 내지 500nm에 피크를 지니는 광을 흡수함으로써 발하는 형광의 피크 파장이, 예를 들어 550nm 미만 등의 단파장으로 된다. c 가 0.012 이상으로 될 경우에는, 제1상 및 제2상 이외의 상인 CeAlO_3 상이나 $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 상 등의 복합 산화물상이 높은 체적 비율로 존재한다.

[0041] 또, 식 2 중의 x , y , a , b 및 c 는 다음 방법에 의해 구할 수 있다. 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 분쇄물을 탄산 나트륨과 붕산으로 가열 용해시킨 후, 염산 및 황산을 가해서 가열 용해시킨다. 얻어진 용해물에 대해서, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES)을 행하여, Al, Y, Gd 및 Ce의 상대중량을 구하고, 그 결과로부터, x , y , a , b 및 c 를 산출한다.

[0042] 식 2 중의 x 가 0.770 이하 또는 0.835 이상인 경우에는, 제1상 또는 제2상이 조대화하는 영역이 응고체에 광범위하게 생겨, 응고체에 균열이 발생하기 쉬워진다.

[0043] 식 2 중의 b 가, 0.2이상일 경우에는, 제1상 및 제2상 이외의 상인 $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{AlO}_3$ 상이나 $(\text{Gd}, \text{Ce})\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ 상 등

의 복합 산화물상이 높은 체적 비율로 존재한다.

- [0044] 식 2 중의 c가 0.01 이상으로 될 경우에는, 제1상 및 제2상 이외의 상인 CeAlO₃상이나 CeAl₁₁O₁₈상 등의 복합 산화물상이 높은 체적 비율로 존재한다.
- [0045] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 응고체의 단면의 97면적% 이상이 제1상 및 제2상이며, 98면적% 이상이 제1상 및 제2상인 것이 바람직하다. 97면적%보다 작아지면, 청색 발광 소자와 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체로부터 백색 발광 장치를 구성했을 경우에, 백색 발광 장치로부터 얻어지는 전체 방사속이 작아진다.
- [0046] 제1상 및 제2상 이외의 산화물상은, 일반적으로, CeAlO₃상, CeAl₁₁O₁₈상 및 (Y, Ce)AlO₃상 중 적어도 어느 1상의 복합 산화물상, 또는 Gd가 함유될 경우에는, (Gd, Ce)AlO₃상, (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상 및 (Y, Gd, Ce)AlO₃상 중 적어도 어느 1상의 복합 산화물상이다.
- [0047] 응고체의 단면의 제1상 및 제2상의 합계의 면적%는 다음과 같이 구할 수 있다. 우선, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 분쇄물의 X선 회절도에 의해, 본 광변환용 세라믹 복합체의 구성 상을 동정한다. 다음에, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 응고체에 수직인 단면을 경면 상태로 될 때까지 연마한다. 그 단면을 주사형 전자현미경에 의해 촬영한다. 이것에 의해, 구성 상의 조성의 차이가 흑백의 명도(백 내지 흑)의 차이로 나타나는 반사 전자상이 얻어지고, 구성 상의 차이를 그 명도에 따라서 명확히 식별할 수 있다. 그것과 동시에, 주사형 전자현미경에 부대되는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 장치에 의한 원소분석에 의해, 상기 반사 전자상과 동일 시야의 구성 원소 매핑(mapping)도를 얻는다. 이상의 결과로부터, 반사 전자상 상에서, 제1상(YAG:Ce상 또는 YAG: (Gd, Ce)상) 및 제2상(Al₂O₃상)을 명확히 한다. 게다가, 반사 전자상 상의 제1상으로 동정된 영역과 제2상으로 동정된 영역의 면적을 각각 측정하고, 그들과 반사 전자상 전체의 면적으로부터, 응고체의 단면의 제1상 및 제2상의 면적%를 구한다. 측정은, 적어도 5시야의 반사 전자상으로부터 행하고, 그 평균치를 응고체의 단면의 제1상 및 제2상의 면적%로 하는 것이 가능하다.
- [0048] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 파장 420 내지 500nm에 피크를 지니는 광(여기광)을 흡수함으로써, 550 내지 565nm에 피크를 지니는 형광을 발하는 것이 바람직하다. 또한, Gd가 함유될 경우에는, 파장 420 내지 500nm에 피크를 지니는 광(여기광)을 흡수함으로써, 550 내지 580nm에 피크를 지니는 형광을 발하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 황색형광을 효율적으로 얻을 수 있다. 여기광이 파장 400 내지 419nm, 또는 501 내지 530nm이어도 효율이 저하되지만, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는 형광을 방출할 수 있다. 또, 여기광이 파장 300 내지 360nm의 근자외광이라도, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는 형광을 방출할 수 있다. 형광의 피크 파장은, 일본 분광(日本分光) 제품 FP6500에 적분구를 조합시킨 고체 양자효율 측정장치에 의해 측정할 수 있다. 형광 보정은 부표준광원에 의해 보정을 행할 수 있다. 형광의 피크 파장은, 이용하는 측정 기기나 보정 조건 등에 따라 약간의 차이를 보이는 일이 있다.
- [0049] 본 발명에 관한 광변환용 세라믹 복합체가 발하는 형광의 피크 파장은, 일반적으로는, 제1상(YAG:Ce상)의 Y 부위의 Ce 치환량이 많을수록, 보다 장파장 측으로 시프트되고, 약 565nm까지 시프트시킬 수 있다. 또한, Ce 치환량은, 식 3 중의 c', 즉, Ce의 몰 분율과, 후술의 제조 조건에 의해 조정할 수 있다. 또, Gd가 함유될 경우에는, 제1상(YAG: (Gd, Ce)상)의 Y 부위의 Gd 및 Ce 치환량이 많을수록, 보다 장파장 측으로 시프트되고, 약 580nm까지 시프트시킬 수 있다. 또한, Gd 및 Ce 치환량은, 식 4 중의 b' 및 c', 즉, Gd 및 Ce의 몰 분율과, 후술하는 제조 조건에 의해 조정할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 판 형상 등의 적절한 형상으로 가공된 것이어도 된다. 광변환용 세라믹 복합체의 두께 등을 변경함으로써, 발광 장치에 이용할 경우, 색조를 용이하게 제어할 수 있고, 형상의 정밀도를 유지함으로써, 색조의 편차를 용이하게 작게 억제할 수 있다.
- [0051] [광변환용 세라믹 복합체의 제조방법]
- [0052] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 식 3 또는 식 4로 표시되는 원료 산화물을 용해시켜서, 소정 조건의 1방향 응고법에 의해 용해물을 응고시킴으로써 제작할 수 있다. 예를 들어, 소정 온도로 유지한 도가니에 주입한 원료 산화물의 용해물을, 냉각 온도를 제어하면서 냉각 응결(응고)시키는 간단한 방법으로 응고체를 얻을 수 있다. 1방향 응고법은, 고상/액상 계면에 최적의 온도구배를 부여하고, 결정 성장을 1방향으로 컨트롤해서 응고를 행하는 방법이다. 1방향 응고에 있어서는, 함유되는 결정 상은 단결정 상태로 연속적으로 성장한다.
- [0053] 원료 산화물은, 적어도 1개의 산화물상이 형광체 상이며, 또한 식 3 또는 식 4로 표시되는 조성물이면, 본원 출

원인이 먼저 개시한 세라믹 복합 재료(일본국 공개 특허 평7-149597호 공보, 공개 특허 평7-187893호 공보, 공개 특허 평8-81257호 공보, 공개 특허 평8-253389호 공보, 공개 특허 평8-253390호 공보 및 공개 특허 평9-67194호 공보, 및 이들에 대응하는 미국 출원(미국 특허 제5,569,547호, 미국 특허 제5,484,752호 및 미국 특허 제5,902,963호))를 이용할 수 있다. 이들 출원 및 특허의 개시 내용은 여기에 참조하여 본 출원에 포함되는 것이다.

- [0054] 1방향 응고에 있어서는, 응고 방향에 부여되는 온도 저하 구배 및 응고 방향으로의 이동 속도를 제어한다. 온도 저하 구배는, 40℃/cm 이상, 바람직하게는 50℃/cm 이상이다. 온도 저하 구배가 40℃/cm보다 낮다면, CeAlO₃상이나 CeAl₁₁O₁₈상, (Gd, Ce)AlO₃상이나 (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상 등의 복합 산화물상이 높은 체적 비율로 생성되어, 청색 발광 소자와 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체로 백색 발광 장치를 구성했을 경우에, 백색 발광 장치로부터 얻어지는 전체 방사속이 작아질 경우가 있다. 이동 속도는 25mm/시간 이하, 바람직하게는 2 내지 15mm/시간이다. 이동 속도가 25mm/시간을 초과하면, 상기와 마찬가지로, CeAlO₃상이나 CeAl₁₁O₁₈상, (Gd, Ce)AlO₃상이나 (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상 등의 복합 산화물상이 높은 체적 비율로 생성되어, 청색 발광 소자와 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체로 백색 발광 장치를 구성했을 경우에, 백색 발광 장치로부터 얻어지는 전체 방사속이 작아질 경우가 있다.
- [0055] 온도 저하 구배란, 예를 들어, 1방향 응고를, 용해물이 수용된 도가니의 이동, 또는 용해물의 끌어올림, 끌어내림에 의해 행할 경우에 있어서는, 응고 방향에 대해서 평행한 방향에 일정 간격으로 설치된 열전쌍 등으로 측정된 가열 수단의 1cm 마다의 온도차이다.
- [0056] 이동 속도란, 예를 들어, 1방향 응고를 도가니의 이동, 또는 용해물의 끌어올림, 끌어내림에 의해 행할 경우에 있어서는, 응고 방향에 대하여 평행한 방향으로 도가니 등이 이동하는 속도이다.
- [0057] 이상과 같은 원료 산화물의 조성과 소정 조건의 1방향 응고가 적절하게 조합되어서, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 주요 구성물인 응고체가 제조된다. 원료 산화물의 조성 및 1방향 응고법의 조건에 따라서는, 응고체의 표피 부분에, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체에 포함되지 않는 구성물이 생성한다. 이 경우, 응고체의 표피 부분을 제외한 주요 구성물만이 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체로 된다. 전술한 바와 같은 표피 부분의 체적비율은, 일반적으로 응고체 전체의 10% 이내이며, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체로서의 사용 시에는, 그 모두를 얼마나 절단 등에 의해 제거하면 된다. 표피 부분만이 본 발명의 광변환용 세라믹 복합체에 포함되지 않는 구성물인 것은, 공업적인 문제로는 되지 않는다.
- [0058] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 전술한 바와 같은 표피 부분을 포함하지 않는다. 따라서, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 조성(식 1 및 식 2)과 그 원료 산화물의 조성(식 3 및 식 4)은 반드시 일치하지는 않는다.
- [0059] [발광 장치]
- [0060] 본 발명에 따른 발광 장치는, 발광 소자와 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체를 구비한다. 발광 소자는, 파장 420nm 내지 500nm에 피크를 지니는 광을 발하는 발광 소자인 것이 바람직하다. 이 파장에 의해, 광변환용 세라믹 복합체의 제1상(형광체 상)을 여기시켜 형광이 얻어지기 때문이다. 파장은 440nm 내지 480nm에 피크를 지니는 것이 더욱 바람직하다. 제1상의 여기효율이 높고, 효율적으로 형광이 얻어지며, 발광 장치의 고효율화에 바람직하기 때문이다. 발광 소자로서는, 예를 들어, 발광 다이오드 소자 및 레이저광을 발생하는 소자를 들 수 있지만, 소형으로 저렴하기 때문에, 발광 다이오드 소자인 것이 바람직하다. 발광 다이오드 소자로서는 청색 발광 다이오드 소자인 것이 바람직하다.
- [0061] 광변환용 세라믹 복합체는, 파장 550 내지 565nm에 피크를 지니는 형광을 발하는 광변환용 세라믹 복합체, 또는 Gd가 함유될 경우에는 파장 550 내지 580nm에 피크를 지니는 형광을 발하는 광변환용 세라믹 복합체인 것이 바람직하다. 발광 장치는 백색 발광 장치인 것이 바람직하다.
- [0062] 본 발명에 따른 발광 장치는, 발광 소자로부터 발하는 광을 광변환용 세라믹 복합체에 조사하고, 광변환용 세라믹 복합체를 투과한 광 및 발광 소자로부터 출발하는 광을 광변환용 세라믹 복합체에 의해 파장변환된 형광을 이용한다.
- [0063] 본 발명에 따른 발광 장치로서는, 예를 들어, 도 1에 나타낸 발광 장치를 들 수 있다. 발광 장치(1)는, 파장 550 내지 565nm 또는 파장 550 내지 580nm에 피크를 지니는 황색형광을 발하는 광변환용 세라믹 복합체(2)와, 파장 420nm 내지 500nm에 피크를 지니는 광을 발하는 발광 소자(3)를 구비한다. 광변환용 세라믹 복합체(2)는

평판 형상으로 형성되어 있고, 그 양단부를 지그(4)가 지지하고 있다. 발광 소자(3)는, 평판 형상으로 형성되어 있고, 광변환용 세라믹 복합체(2) 아래 및 지그(4) 사이에, 어느 것에도 접하는 일없이 광변환용 세라믹 복합체(2)와 평행하게 되도록 배치되어 있다. 발광 소자(3)는 리드 와이어(5)를 개재해서 리드 전극(6)에 접속되어 있다. 발광 소자(3)는, 자색 내지 청색의 광을 발광하는 소자이며, 그 파장에 맞춰서 백색이 얻어지도록, 발광 소자(3)로부터 발하는 자색 내지 청색광을 형광 피크 파장의 조정을 행한 광변환용 세라믹 복합체(2)에 입사시킨다. 그것에 의해서 여기된 제1상(형광체 상)으로부터의 황색 형광과, 제2상(비형광체 상)으로부터의 자색 내지 청색의 투과 광이, 제1상과 제2상이 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽혀 균일하게 분포된 구조의 응고체 내를 통과함으로써, 광이 균질하게 혼합되어, 색 불균일이 적은 백색을 얻을 수 있다.

[0064] 이상과 같이, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 형광체 상을 포함하는 각 산화물상이, 단결정 상태로 연속적으로 또한 3차원적으로 상호 얽혀서 존재한다. 그 때문에, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체로부터는, 피크 파장 550 내지 565nm 또는 550 내지 580nm로 조정된 균질한 황색 형광을 효율적으로 안정적으로 얻을 수 있다. 또, 산화물 세라믹으로 구성되어 있기 때문에 내열성?내구성이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체는, 연속성이 낮은 제1상(YAG:Ce상 또는 YAG:(Gd, Ce)상) 및 제2상(Al₂O₃상) 이외의 상이 극히 적으므로, 광의 투과율이 높다. 그 때문에, 청색 발광 소자와 조합시켜서 백색 발광 장치를 구성할 경우에, 그 형광 파장에 관계없이, 백색광의 전체 방사속이 저하되지 않는다.

[0065] 본 발명에 따른 발광 장치는, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체를 구비하고 있으므로, 청색 발광 소자와 조합시켜서 고효율의 백색 발광 장치를 얻을 수 있다. 또, 본 발명에 따른 발광 장치는, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체를 구비하고 있으므로, 백색으로 조정가능하고, 색 불균일, 편차가 작으며, 광변환용 세라믹 복합체 자체가 벌크체이고 봉입 수지가 필요 없으므로 열?광에 의한 열화가 없이 고효율?고효율화가 가능하다.

[0066] **실시예**

[0067] (실시예 1)

[0068] α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x'=)0.7975몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y'=)0.2025×(a'=)0.996몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y'=)0.2025×(c'=)0.004몰로 되도록 칭량하였다. 이들 분말을 에탄올 중, 볼 밀(ball mill)에 의해서 16시간 습식 혼합한 후, 증발기를 이용해서 에탄올을 탈용매시켜 원료 분말을 얻었다. 원료 분말은, 진공화로 중에서 예비용해시켜 1방향 응고 원료로 하였다.

[0069] 다음에, 이 원료를 그대로 몰리브덴 도가니에 주입하고, 상부에 용해 유지 존이, 하부에 상하 방향(응고 방향)으로 100℃/cm의 온도구배가 설정된 냉각 존이 설치된 1방향 응고 장치의 용해 유지 존에, 몰리브덴 도가니를 세트하고, 1.33×10⁻³Pa(10⁻⁵Torr)의 압력 하에서 원료를 용해시켰다. 이어서, 동일한 분위기에 있어서, 몰리브덴 도가니를 7.5mm/시간의 속도로 하강시켜서, 몰리브덴 도가니를 하부로부터 냉각시킴으로써, 표피 부분(몰리브덴 도가니로부터 꺼낸 둥근 봉 형상의 응고체의 지름이 54mm인 경우, 표피로부터 1mm 정도 내측까지의 영역)이, YAG:Ce상, Al₂O₃상, CeAlO₃상 및 CeAl₁₁O₁₈상으로 이루어고, 표피 이외의 부분이 YAG:Ce상 및 Al₂O₃상으로 이루어진 실시예 1에 관한 응고체를 얻었다.

[0070] 응고체의 표피 이외의 부분의 응고 방향에 수직인 단면 조직의 현미경 사진을 도 2에 나타낸다. A의 검은 부분이 제2상(Al₂O₃상), B의 흰 부분이 제1상(YAG:Ce상)이다.

[0071] 이하와 같이 해서, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy, 그리고 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0072] 식 1 중의 x, y, a, 및 c:

[0073] 응고체의 표피 이외의 부분의 분쇄물을 탄산 나트륨과 붕산으로 가열 용해시킨 후, 염산 및 황산을 가해서 가열 용해시켰다. 얻어진 용해물에 대해서, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES)을 행하고, Al, Y 및 Ce의 상대중량을 구하고, 그 결과로부터, x, y, a 및 c를 산출하였다.

[0074] 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%):

[0075] 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 분쇄물의 X선회절도에 의해, 광변환용 세라믹 복합체의 구성 상을 동

정하였다. 다음에, 광변환용 세라믹 복합체의 응고체에 수직인 단면을 경면상태로 될 때까지 연마하고, 구성 상의 조성의 차이가 흑백의 명도(백 내지 흑)의 차이로 나타나는 상기 단면의 반사 전자상을 주사형 전자현미경에 의해 촬영하였다. 즉, 구성 상의 차이를 그 명도에 의해 명확히 식별할 수 있는 조직 화상을 얻었다. 그과 동시에, 상기 주사형 전자현미경에 부대되는 EDS 장치에 의한 원소분석에 의해, 상기 반사 전자상과 동일 시야의 구성 원소 매핑도를 얻었다. 이상의 결과로부터, 상기 반사 전자상 상에서, YAG:Ce상, Al₂O₃상, 및 그 밖의 상을 명확히 하였다. 게다가, 그 밖의 상과 동정된 영역의 면적을 측정하고, 그것과 상기 반사 전자상 전체의 면적으로부터, 응고체 단면 조직 화상 상의 「Ce에 의해 부활된 Y₃Al₅O₁₂상의 면적」과 「Al₂O₃상의 면적」을 합한 면적, 즉, 제1상 및 제2상의 합계 면적의 「응고체 단면전체의 면적」에 대한 비율을 산출하였다. 적어도 5시야의 반사 전자상으로부터 본 산출을 행하고, 그 평균치를 상기 각각의 비로 하였다. 이상의 결과를, 본 발명에 따른 광변환용 세라믹 복합체의 응고체 단면에 있어서의, 제1상 및 제2상의 합계 면적의 「응고체 단면전체의 면적」에 대한 비율(면적%)로 하였다.

[0076] 형광 피크 파장:

[0077] 응고체의 표피 이외의 부분으로부터 채취한 $\phi 16\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 의 원반 형상 시료에 대해서, 일본분광 제품인 고체 양자효율 측정장치를 이용해서, 여기광의 파장을 460nm로 해서 형광 특성 평가를 행하고, 형광 피크 파장을 측정하였다.

[0078] Cy 및 전체 방사속:

[0079] 도 1에 나타낸 바와 같은 발광 장치를 제작하였다. 광변환용 세라믹 복합체(2)는, 응고체의 표피 이외의 부분으로부터 채취한 $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.1$ 내지 0.8mm인 평판 형상 시료로 하였다. 발광 소자(3)는 파장 463nm의 청색광이 발광되는 LED로 하였다. LED를 발광시켜서 청색광을 평판 형상 시료의 밑면에 조사하고, 그 일부의 광을 입사시켜서, 평판 형상 시료의 밑면 이외의 면으로부터 방사하는 백색광의 색도좌표 및 전체 방사속을 적분구를 이용해서 측정하였다. 시료 두께의 증대와 함께 색도좌표 Cx 및 Cy의 값은 커지므로, Cx 및 Cy를 변수로 한 2축 그래프와, Cx 및 전체 방사속을 변수로 한 2축 그래프를 작성하고, 그 근사선으로부터 Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속을 구하였다. Cx=0.33일 때의 Cy가 작을수록, 시료의 형광 파장은 장파장의 경향이 있다. 전체 방사속은, 후술하는 비교예 2의 Cx=0.33일 때의 전체 방사속을 100으로 했을 경우의 값이다.

[0080] (실시예 2)

[0081] 원료를, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.7857몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.2143×0.993몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.2143×0.007몰로 하고, 몰리브덴 도가니의 하강 속도를 5mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 실시예 2에 관한 응고체를 얻었다. 응고체의 표피 이외의 부분의 응고 방향에 수직인 단면 조직의 현미경 사진을 도 3에 나타낸다. A의 검은 부분이 제2상(Al₂O₃상), B의 흰 부분이 제1상(YAG:Ce상)이다.

[0082] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0083] (실시예 3)

[0084] 원료를, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.7857몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.2143×0.989몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.2143×0.011몰로 하고, 몰리브덴 도가니의 하강 속도를 4mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 실시예 3에 관한 응고체를 얻었다.

[0085] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0086] (실시예 4)

[0087] 원료를, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.7857몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.2143×0.984몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.2143×0.016몰로 하고, 몰리브덴 도가니의 하강 속도를 3mm/시

간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 실시예 4에 관한 응고체를 얻었다. 응고체는, 표피 부분이 YAG:Ce상, Al₂O₃상, CeAlO₃상 및 CeAl₁₁O₁₈상으로 이루어지고, 표피 이외의 부분이 YAG:Ce상, Al₂O₃상 및 CeAlO₃상으로 구성되어 있었다.

- [0088] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0089] (실시예 5)
- [0090] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.7975몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.2025×0.989몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.2025×0.011몰로 하고, 몰리브덴 도가니의 하강 속도를 4.5mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 실시예 5에 관한 응고체를 얻었다.
- [0091] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0092] (실시예 6)
- [0093] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.811몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.189×0.984몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.189×0.016몰로 하고, 몰리브덴 도가니의 하강 속도를 3mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 실시예 6에 관한 응고체를 얻었다.
- [0094] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0095] (비교예 1)
- [0096] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.7800몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.2200×0.8500몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.2200×0.1500몰로 하고, 1방향 응고 장치의 냉각 존의 온도구배를 30℃/cm 및 몰리브덴 도가니의 하강 속도를 5mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 비교예 1에 관한 응고체를 얻었다. 응고체는 YAG:Ce상, Al₂O₃상 및 CeAl₁₁O₁₈상으로 구성되어 있었다.
- [0097] 응고체의 응고 방향에 수직인 단면 조직의 현미경 사진을 도 4에 나타낸다. A의 검은 부분이 Al₂O₃상, B의 흰 부분이 YAG:Ce상, 및 C의 회색 부분이 CeAl₁₁O₁₈상이다.
- [0098] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0099] (비교예 2)
- [0100] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.8200몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.1800×0.8750몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.1800×0.1250몰로 한 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 방법으로, 비교예 1과 마찬가지로 상으로 구성되는 비교예 2에 관한 응고체를 얻었다.
- [0101] 실시예 1과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 1 중의 x, y, a, 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0102] (비교예 3)
- [0103] 원료조성을, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 0.8550몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 0.1450×0.9900몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 0.1450×0.0100몰로 한 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로

방법으로, 비교예 3에 관한 응고체를 얻었다. 얻어진 응고체는, 그 하부 반 정도의 영역이 거칠고 큰 Al_2O_3 의 초정(primary crystal) 및 YAG:Ce상과 Al_2O_3 상으로 이루어진 공정 영역(eutectic region)으로 구성되며, 상부 반 정도의 영역이 YAG:Ce상, Al_2O_3 상 및 $CeAlO_3$ 상으로 구성되어 있었다. 또한, 얻어진 응고체는 다결정화되어, 복수의 균열을 지니고 있었다.

[0104] (비교예 4)

[0105] 원료를, $\alpha-Al_2O_3$ 분말(순도 99.99%)을 $AlO_{3/2}$ 환산으로 0.7200몰, Y_2O_3 분말(순도 99.9%)을 $YO_{3/2}$ 환산으로 0.2800×0.9900 몰 및 CeO_2 분말(순도 99.9%)을 0.2800×0.0100 몰로 한 이외에는, 비교예 1과 마찬가지로 방법으로, 비교예 4에 관한 응고체를 얻었다. 얻어진 응고체는, 그 하부 1/3 정도의 영역이 거칠고 큰 YAG:Ce의 초정 및 YAG:Ce상과 Al_2O_3 상으로 이루어진 공정 영역으로 구성되고, 상부 2/3 정도의 영역이 YAG:Ce상, Al_2O_3 상 및 $CeAlO_3$ 상으로 구성되어 있었다. 또한, 얻어진 응고체는 다결정화되어, 복수의 균열을 지니고 있었다.

표 1

| | x | y | a | c | (제1상+제2상)/ 응고체 단면 전체 (면적%) | 형광 피크파장 (nm) | Cy (Cx=0.33에서) | 전체 방사속 (Cx=0.33에서) |
|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|
| 실시예 1 | 0.791 | 0.209 | 0.998 | 0.002 | 100 | 551 | 0.400 | 125 |
| 실시예 2 | 0.777 | 0.223 | 0.996 | 0.004 | 100 | 555 | 0.383 | 123 |
| 실시예 3 | 0.780 | 0.220 | 0.994 | 0.006 | 100 | 558 | 0.376 | 122 |
| 실시예 4 | 0.770 | 0.230 | 0.992 | 0.008 | 99 | 562 | 0.365 | 119 |
| 실시예 5 | 0.788 | 0.212 | 0.994 | 0.006 | 100 | 559 | 0.375 | 120 |
| 실시예 6 | 0.803 | 0.197 | 0.992 | 0.008 | 99 | 563 | 0.363 | 117 |
| 비교예 1 | 0.780 | 0.220 | 0.850 | 0.150 | 92 | 558 | 0.377 | 85 |
| 비교예 2 | 0.821 | 0.179 | 0.875 | 0.125 | 95 | 550 | 0.410 | 100 |
| 비교예 3 | 균열이 많고, 품질의 편차가 커서, 광변환부재에 적합하지 않음 | | | | | | | |
| 비교예 4 | 균열이 많고, 품질의 편차가 커서, 광변환부재에 적합하지 않음 | | | | | | | |

[0106]

[0107] (실시예 7)

[0108] $\alpha-Al_2O_3$ 분말(순도 99.99%)을 $AlO_{3/2}$ 환산으로 (x')=0.7975몰, Y_2O_3 분말(순도 99.9%)을 $YO_{3/2}$ 환산으로 (y')=0.2025×(a')=0.921몰, Gd_2O_3 분말(순도 99.9%)을 $GdO_{3/2}$ 환산으로 (y')=0.2025×(b')=0.075몰 및 CeO_2 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.2025몰×(c')=0.004로 되도록 칭량하였다. 이들 분말을 에탄올 중, 볼 밀에 의해 16 시간 습식 혼합한 후, 증발기를 이용해서 에탄올을 탈용매시켜 원료 분말을 얻었다. 원료 분말은, 진공화로 중에서 예비용해시켜 1방향 응고 원료로 하였다.

[0109] 다음에, 이 원료를 그대로 몰리브덴 도가니에 주입하고, 상부에 용해 유지 존이, 하부에 상하 방향(응고 방향)에 $100^\circ C/cm$ 의 온도구배가 설정된 냉각 존이 설치된 1방향 응고 장치의 용해 유지 존에, 몰리브덴 도가니를 세트하고, $1.33 \times 10^{-3} Pa (10^{-5} Torr)$ 의 압력 하에서 원료를 용해시켰다. 이어서, 동일한 분위기에 있어서, 몰리브덴 도가니를 7.5mm/시간의 속도로 하강시켜서, 몰리브덴 도가니를 하부로부터 냉각시킴으로써, 표피 부분(몰리브덴 도가니로부터 꺼낸 둥근 봉 형상의 응고체의 지름이 54mm인 경우, 표피로부터 1mm 정도 내측까지의 영역)이 YAG: (Gd, Ce)상, Al_2O_3 상, (Gd, Ce) AlO_3 상 및 (Gd, Ce) $Al_{11}O_{18}$ 상으로 이루어지고, 표피 이외의 부분이 YAG: (Gd, Ce)상 및 Al_2O_3 상으로 이루어진 실시예 7에 관한 응고체를 얻었다.

[0110] 응고체의 표피 이외의 부분의 응고 방향에 수직인 단면 조직의 현미경 사진을 도 5에 나타낸다. A의 검은 부분은 제2상(Al_2O_3 상), B의 흰 부분이 제1상(YAG: (Gd, Ce)상)이다.

- [0111] 이하와 같이 해서, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 2 중의 x, y, a, b 및 c, 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0112] 식 2 중의 x, y, a, b 및 c는, 실시예 1과 마찬가지로, 유도 결합 플라즈마 발광 분광 분석(ICP-AES)을 행하고, Al, Y, Gd 및 Ce의 상대증량을 구하고, 그 결과로부터, x, y, a, b 및 c를 산출하였다. 형광 피크 파장은, 실시예 1과 마찬가지로 측정하였다. Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속은, 실시예 1과 마찬가지로 측정하였다. 단, 전체 방사속은, 후술하는 비교예 5의 Cx=0.33일 때의 전체 방사속을 100으로 했을 경우의 값이다.
- [0113] 응고체의 전체 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%)은, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 반사 전자상 상에서, YAG: (Gd, Ce)상, Al₂O₃상, 및 그 밖의 상을 명확히 하고, 게다가, 그 밖의 상과 동정된 영역의 면적을 측정하고, 그것과 상기 반사 전자상 전체의 면적으로부터, 응고체 단면 조직 화상 상의 「Gd 및 Ce에 의해 부활된 Y₃Al₅O₁₂상의 면적」과 「Al₂O₃상의 면적」을 합한 면적, 즉, 제1상 및 제2상의 합계 면적의 「응고체 단면전체의 면적」에 대한 비율을 산출하였다. 적어도 5시야의 반사 전자상으로부터 본 산출을 행하고, 그 평균치를 상기 각각의 비로 하였다.
- [0114] (실시예 8)
- [0115] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')=0.7857몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2143×(a')=0.918몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2143×(b')=0.075몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.2143몰×(c')=0.007로 해서 도가니 하강 속도를 6mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 7과 마찬가지로 방법으로, 실시예 8에 관한 응고체를 얻었다.
- [0116] 실시예 7과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 2 중의 x, y, a, b 및 c, 응고체의 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0117] (실시예 9)
- [0118] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')=0.7857몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2143×(a')=0.921몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2143×(b')=0.13몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.2143몰×(c')=0.01몰로 하고, 도가니 하강 속도를 4.5mm/시간으로 한 이외에는 실시예 7과 마찬가지로 방법으로, 실시예 9에 관한 응고체를 얻었다.
- [0119] 실시예 7과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 2 중의 x, y, a, b 및 c, 응고체의 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0120] (비교예 5)
- [0121] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')=0.8200몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y')=0.1800×(a')=0.84몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.1800×(b')=0.10몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.1800몰×(c')=0.06몰로 하고, 1방향 응고 장치의 응고 냉각 존의 온도구배를 30℃/cm로 해서, 도가니 하강 속도를 5mm/시간으로 한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로, 비교예 1에 관한 응고체를 얻었다. 응고체는, YAG: (Gd, Ce)상, Al₂O₃상 및 (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상으로 구성되어 있었다.
- [0122] 응고체의 응고 방향에 수직인 단면 조직의 현미경 사진을 도 6에 나타낸다. A의 검은 부분이 Al₂O₃상, B의 흰 부분이 YAG:Ce상, 및 C의 회색 부분이 (Gd, Ce)Al₁₁O₁₈상이다.
- [0123] 실시예 7과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 2 중의 x, y, a, b 및 c, 응고체의 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0124] (비교예 6)
- [0125] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')=0.8200몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로

(y')=0.1800×(a')0.921몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.1800×(b')0.20몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.1800몰×(c')0.03몰로 한 이외에는, 비교예 5와 마찬가지로 방법으로, 비교예 5와 마찬가지로 상으로 구성되는 비교예 6에 관한 응고체를 얻었다.

[0126] 실시예 7과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 2 중의 x, y, a, b 및 c, 응고체의 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0127] (비교예 7)

[0128] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')0.7800몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2200×(a')0.921몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2200×(b')0.6몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.2200몰×(c')0.15몰로 한 이외에는, 비교예 5와 마찬가지로 방법으로, 비교예 5와 마찬가지로 상으로 구성되는 비교예 7에 관한 응고체를 얻었다.

[0129] 실시예 7과 마찬가지로, 얻어진 응고체의 표피 이외의 부분에 대해서, 식 2 중의 x, y, a, b 및 c, 응고체의 단면에 차지하는 제1상 및 제2상의 합계 면적(면적%), 형광 피크 파장(nm), Cx=0.33일 때의 Cy 및 전체 방사속을 구하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0130] (비교예 8)

[0131] 원료를, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')0.8550몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y')=0.1450×(a')0.921몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.1450×(b')0.10몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.1450몰×(c')0.01몰로 한 이외에는, 비교예 5와 마찬가지로 방법으로, 비교예 5와 마찬가지로 상으로 구성되는 응고체를 얻었다. 얻어진 응고체는, 그 하부 반 정도의 영역이 거칠고 큰 Al₂O₃의 초정 및 YAG:Gd, Ce상과 Al₂O₃상으로 이루어진 공정 영역으로 구성되고, 상부 반 정도의 영역이 YAG:Gd, Ce상, Al₂O₃상 및 (Gd, Ce)AlO₃상으로 구성되어 있었다. 또한, 얻어진 응고체는 다결정화되어, 복수의 균열을 지니고 있었다.

[0132] (비교예 9)

[0133] 원료조성을, α-Al₂O₃ 분말(순도 99.99%)을 AlO_{3/2} 환산으로 (x')0.7200몰, Y₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 YO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2800×(a')0.921몰, Gd₂O₃ 분말(순도 99.9%)을 GdO_{3/2} 환산으로 (y')=0.2800×(b')0.10몰 및 CeO₂ 분말(순도 99.9%)을 (y')=0.2800몰×(c')0.01몰로 한 이외에는, 비교예 5와 마찬가지로 방법으로, 비교예 5와 마찬가지로 상으로 구성되는 응고체를 얻었다. 얻어진 응고체는, 그 하부 1/3 정도의 영역이 거칠고 큰 YAG:Gd, Ce의 초정 및 YAG:Gd, Ce상과 Al₂O₃상으로 이루어진 공정 영역으로 구성되고, 상부 2/3 정도의 영역이 YAG:Gd, Ce상, Al₂O₃상 및 (Gd, Ce)AlO₃상으로 구성되어 있었다. 또한, 얻어진 응고체는 다결정화되어, 복수의 균열을 지니고 있었다.

표 2

| | x | y | a | b | c | (YAG:Gd, Ce+Al ₂ O ₃) /응고체 단면 전체 (면적%) | 형광 피크 파장 (nm) | Cy (Cx=0.33에서) | 전체 방사속 (Cx=0.33에서) |
|-------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---|---------------------|-------------------|-----------------------|
| 실시예 7 | 0.792 | 0.208 | 0.943 | 0.055 | 0.002 | 100 | 561 | 0.371 | 134 |
| 실시예 8 | 0.781 | 0.219 | 0.939 | 0.057 | 0.004 | 100 | 567 | 0.36 | 131 |
| 실시예 9 | 0.777 | 0.223 | 0.906 | 0.088 | 0.006 | 100 | 575 | 0.321 | 130 |
| 비교예 5 | 0.823 | 0.177 | 0.84 | 0.1 | 0.06 | 94 | 563 | 0.355 | 100 |
| 비교예 6 | 0.818 | 0.182 | 0.77 | 0.2 | 0.03 | 95 | 563 | 0.357 | 102 |
| 비교예 7 | 0.775 | 0.225 | 0.35 | 0.6 | 0.15 | 90 | 579 | 0.302 | 67 |
| 비교예 8 | 균열이 많고, 품질의 편차가 커서, 광변환부재에 적합하지 않음 | | | | | | | | |
| 비교예 9 | 균열이 많고, 품질의 편차가 커서, 광변환부재에 적합하지 않음 | | | | | | | | |

[0134]

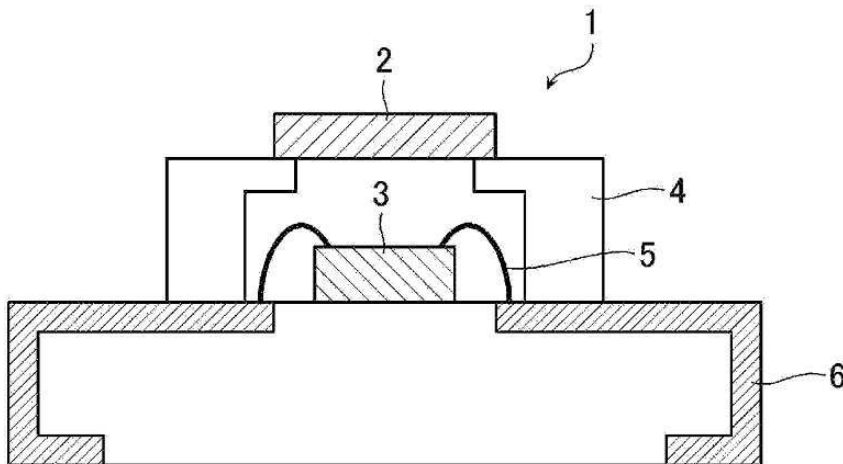
부호의 설명

[0135]

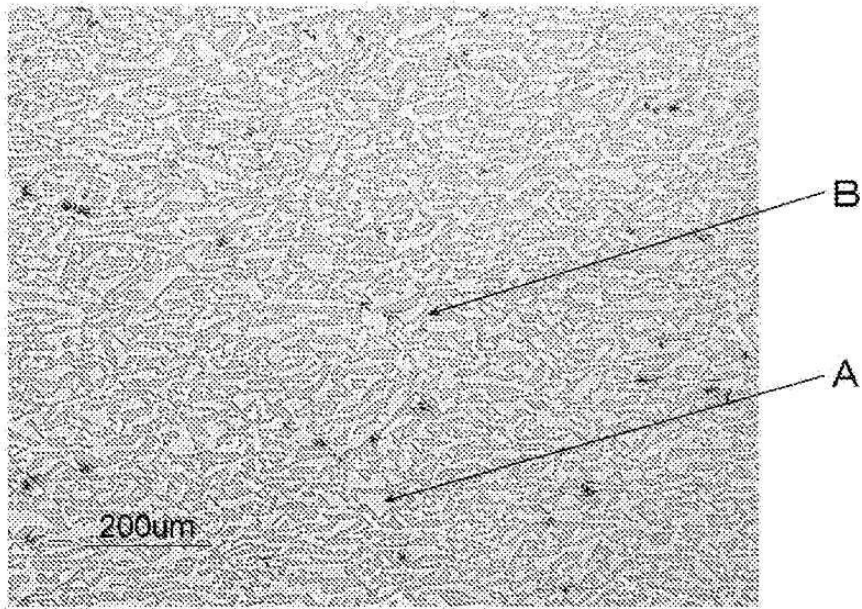
- 1: 발광 장치
- 2: 광변환용 세라믹 복합체
- 3: 발광 소자(발광 다이오드 소자)
- 4: 지그
- 5: 리드 와이어
- 6: 리드 전극

도면

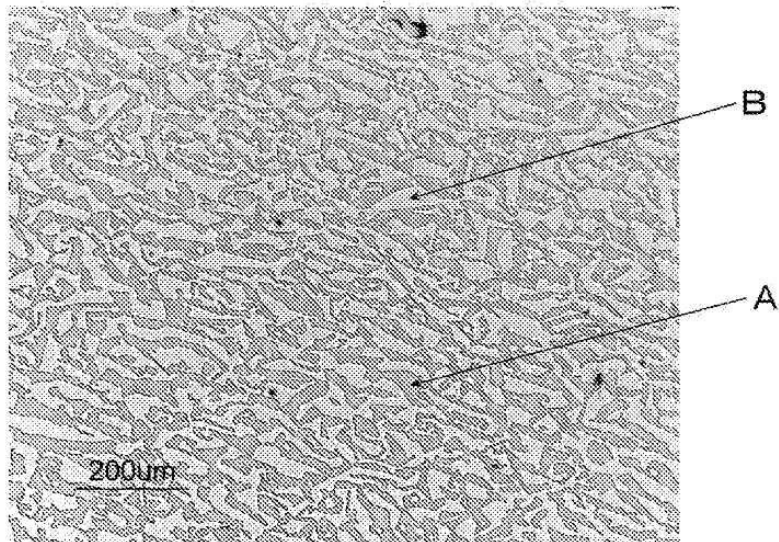
도면1



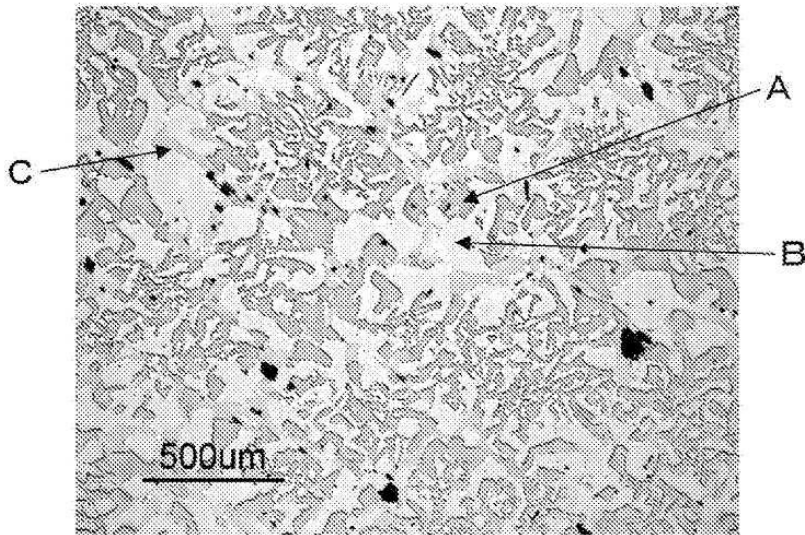
도면2



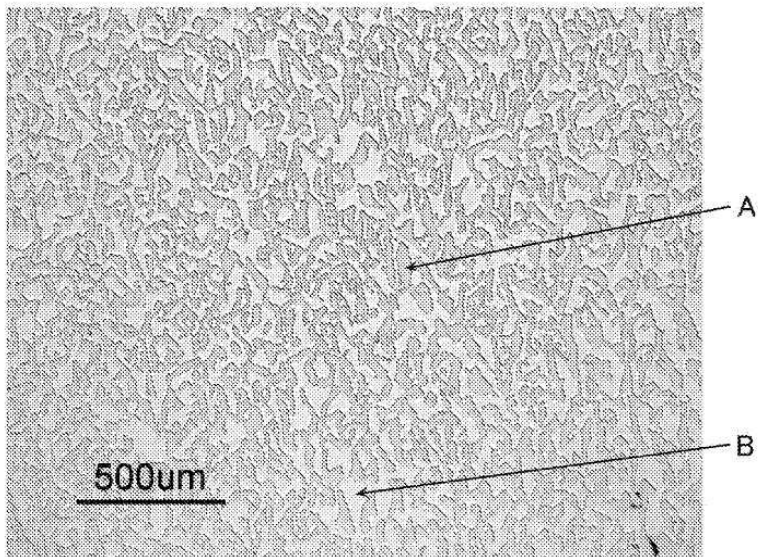
도면3



도면4



도면5



도면6

