



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월08일
(11) 등록번호 10-1915217
(24) 등록일자 2018년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/61 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7027761
(22) 출원일자(국제) 2012년01월19일
심사청구일자 2016년11월21일
(85) 번역문제출일자 2013년10월22일
(65) 공개번호 10-2014-0019400
(43) 공개일자 2014년02월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/021828
(87) 국제공개번호 WO 2012/128837
국제공개일자 2012년09월27일
(30) 우선권주장
13/069,756 2011년03월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100015323 A
JP2009528429 A
JP2011012091 A

(73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕 (우편번호 12345) 웨넥테디 원 리
버 로우드
(72) 발명자
셋루어 아난트 아쉬트
미국 뉴욕주 12309 니스카유나 원 리서치 서클 빌
딩 케이1-359 제너럴 일렉트릭 캄파니 글로벌 리
서치
라이언스 로버트 조셉
미국 뉴욕주 12309 니스카유나 원 리서치 서클 빌
딩 케이1-359 제너럴 일렉트릭 캄파니 글로벌 리
서치
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 최준례

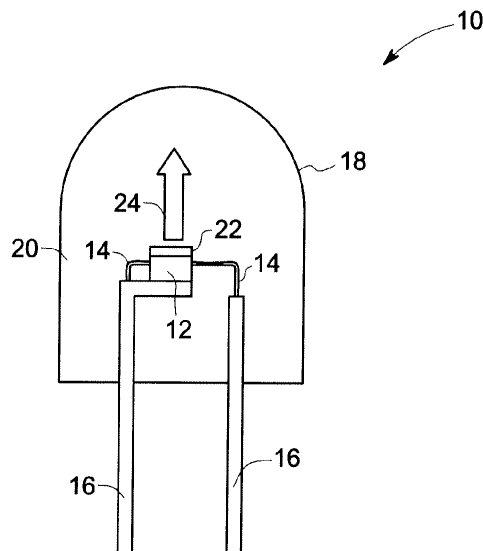
(54) 발명의 명칭 색 안정성 망간-도핑된 형광체

(57) 요약

색-안정성 Mn⁴⁺ 도핑된 형광체의 제조 방법은 하기 화학식 I의 형광체를 제공하는 단계; 및 미립 형태의 상기 형광체를 수성 불화수소산 중의 하기 화학식 II의 조성물의 포화 용액과 접촉시키는 단계를 포함한다. 특정 실시양태에서, M은 Si, Ge, Sn, Ti, Zr 또는 이들의 조합이다. 백색 빛을 발할 수 있는 조명 장치는 반도체 광원;

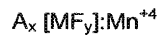
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

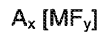


및 상기 광원에 복사선-결합되고 색-안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체를 포함하는 형광체 조성물을 포함한다:

[화학식 I]



[화학식 II]



상기 식에서,

A는 Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 또는 이들의 조합이고;

M은 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd 또는 이들의 조합이고;

R은 H, 저급 알킬 또는 이들의 조합이고;

x는 $[MF_y]$ 이온의 전하의 절대값이고;

y는 5, 6 또는 7이다.

(72) 발명자

데쉬판데 아니루다 라젠드라

미국 뉴욕주 12309 니스카유나 원 리서치 서클 빌
딩 케이1-359 제너럴 일렉트릭 캄파니 글로벌 리서
치

그리고로프 루드밀 슬라브체프

불가리아 불가리아 소피아 1000 윌리엄 글래드스톤
스트리트 15

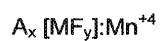
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 Mn^{+4} 도핑된 형광체(phosphor)를 제공하는 단계; 및
미립 형태의 상기 형광체를 수성 불화수소산 중의 하기 화학식 II의 조성물의 포화 용액과 접촉시키는 단계
를 포함하되, 상기 접촉시키는 단계가 20℃ 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행되는, 색-안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체
의 제조 방법:

[화학식 I]



[화학식 II]



상기 식에서,

A는 Na, K, Rb, Cs 또는 이들의 조합이고;

M은 Si, Sn, Ti, Zr, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd 또는 이들의 조합이고;

x는 $[\text{MF}_y]$ 이온의 전하의 절대값이고;

y는 6 또는 7이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

M이 Si, Sn, Ti, Zr 또는 이들의 조합인, 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

Mn^{+4} 도핑된 형광체가 $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Mn}^{+4}$ 이고, 화학식 II의 조성물이 K_2SiF_6 인, 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

접촉시키는 단계가 1분 내지 5시간 범위의 시간 동안 수행되는, 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

시간이 5분 내지 1시간의 범위인, 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

Mn^{+4} 도핑된 형광체를 제공하는 단계가, 60℃보다 높은 온도에서 수성 불화수소산 중의 화학식 I의 형광체의 용
액을 제공하고, 상기 용액을 30℃ 미만의 온도로 냉각시킴으로써, 상기 형광체를 상기 용액으로부터 미립 형태

로 침전시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

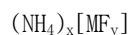
Mn^{+4} 도핑된 형광체를 제공하는 단계가, 화학식 I의 형광체 및 수성 불화수소산을 포함하는 용액을 제공하고, 상기 용액을 25℃ 내지 120℃ 범위의 온도로 유지하면서 상기 용액 중의 용매를 증발시킴으로써, 상기 형광체를 상기 용액으로부터 미립 형태로 침전시키는 것을 포함하는, 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

Mn^{+4} 도핑된 형광체를 제공하는 단계가, 하기 화학식 IIIa의 화합물 및 하기 화학식 IV의 화합물을 포함하는 제1 수성 불화수소산 용액을 제공하고, 상기 제1 용액을, 과잉의 A^{+} 이온을 함유하는 제2 수성 불화수소산 용액과 조합함으로써, 상기 Mn^{+4} 도핑된 형광체를 상기 조합된 용액으로부터 미립 형태로 침전시키는 것을 포함하는, 제조 방법:

[화학식 IIIa]



[화학식 IV]



청구항 9

제 8 항에 있어서,

A가 K, Na 또는 이들의 조합인, 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

화학식 IIIa의 화합물이 $(NH_4)_2[MF_6]$ 이고, 화학식 IV의 화합물이 $A_2[MnF_6]$ 인, 제조 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

화학식 IIIa의 화합물이 $(NH_4)_2SiF_6$ 이고, 화학식 IV의 화합물이 K_2MnF_6 인, 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 색 안정성 망간-도핑된 형광체에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 미국 에너지부가 부여한 계약번호 제 DOE DE-EE0003251 호 하에 정부의 지원으로 이루어졌다. 미국 정부도 본 발명에 특정의 권한을 가질 수 있다.

배경 기술

[0003] InGaN LED의 형광체 하향변환(downconversion)에 기초한 고체 상태 조명은 종래의 형광등 및 백열등을 대체하기 시작하였다. 발광 다이오드 및 레이저(본원에서 이들은 모두 일반적으로 LED로 칭함)를 비롯한 유색 반도체 발광 장치는 III족 내지 V족 합금(예컨대, 갈륨 니트라이드(GaN))으로 제조되었다. InGaN-계 LED로부터 방사되는 빛은 일반적으로 전자기 스펙트럼의 UV 및/또는 청색 범위에 존재한다. LED를 형광체 층으로 코팅하거나 씌워서 LED로부터 방사되는 빛을 조명에 유용한 빛으로 변환한다. LED로부터 방사되는 빛에 의해 여기된 형광체를 개재시킴으로써, 다른 파장의 빛, 예컨대 스펙트럼의 가시 영역의 빛을 생성할 수 있다. 유색 형광체는 사용자 정의 색상(custom color)을 생성하며 보다 높은 휘도를 발하고, 형광체에서 방사된 빛은, LED에서 나오는 빛과 함께, 백색 빛을 생성하는 데 사용될 수 있다. 가장 인기있는 백색 LED는 청색 발광 InGaN 칩에 기초한다. 청색 발광 칩은, 청색 빛의 일부를 보색(예컨대, 황록색) 빛으로 변환시키는 형광체 또는 형광체들의 블렌드로 코팅된다. 근 UV 영역(405 nm)에서 방사하는 LED는, 청색 또는 청록색 형광체 및 적색 발광물질을 포함하는 형광체 블렌드로 코팅된다. 이러한 형광체 및 LED 칩으로부터 방사되는 전체 빛은, 상응하는 색좌표(x 및 y) 및 상관 색온도(CCT)를 갖는 색점(color point)을 제공하며, 이의 스펙트럼 분포는 연색지수(Color Rendering

Index, CRI)로 측정되는 연색 능력을 제공한다.

- [0004] LED 및 기타 광원으로부터 생성되는 빛은 전형적으로 부산물로서 열을 발생시킨다. 고온에 노출된 형광체는 감소된 양자 효율을 가질 수 있다. 서로 다른 형광체의 양자 효율은 온도 상승에 따라 서로 다른 속도로 변할 수 있기 때문에, 장치에서 방사되는 빛은 어두울 수 있거나, 장치가 정상 상태 작동에 진입할 때에 색이 변할 수 있다. 또한, 몇몇 형광체는 고온 및 습기의 조건 하에 상당한 속도로 가수분해 반응을 겪는다. 따라서, LED-계 발광 시스템의 제조에서 개별적인 성분으로서 사용되거나 형광체 블렌드의 일부로서 사용될 수 있는 안정한 형광체 조성물에 대한 요구가 계속되고 있다. 이러한 물질은, 우수한 색 품질(CRI>80), 넓은 색 온도 범위, 및 온도 변화에 대한 비교적 비민감성 등의 바람직한 특성들을 갖는 더 넓은 어레이의 광원을 가능하게 한다.
- [0005] 적색 빛을 발하는 Mn^{+4} 도핑된 형광체가 형광체 블렌드에 사용되어왔다. 그러나, 이들 대부분의 물질은 높은 온도 및 높은 습도 환경에서 일부 불안정하다. 따라서, 형광체의 안정성을 개선하기 위한 새로운 방법을 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

- [0006] 따라서, 하나의 양태에서, 본 발명은 색 안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 하기 화학식 I의 형광체를 제공하는 단계; 및 미립 형태의 상기 형광체를 수성 불화수소산 중의 하기 화학식 II의 조성물의 포화 용액과 접촉시키는 단계를 포함한다:
- [0007] [화학식 I]
- [0008] $A_x [MF_y]:Mn^{+4}$
- [0009] [화학식 II]
- [0010] $A_x [MF_y]$
- [0011] 상기 식에서,
- [0012] A는 Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 또는 이들의 조합이고;
- [0013] M은 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Al, Ga, In, Sc, Y, La, Nb, Ta, Bi, Gd 또는 이들의 조합이고;
- [0014] R은 H, 저급 알킬 또는 이들의 조합이고;
- [0015] x는 $[MF_y]$ 이온의 전하의 절대값이고;
- [0016] y는 5, 6 또는 7이다.
- [0017] 특정 실시양태에서, M은 Si, Ge, Sn, Ti, Zr 또는 이들의 조합이다.
- [0018] 다른 양태에서, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 색-안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체, 및 상기 색-안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체를 함유하는 형광체 블렌드에 관한 것이다.
- [0019] 또 다른 양태에서, 본 발명은 백색 빛을 발할 수 있는 조명 장치에 관한 것이다. 이러한 조명 장치는, 반도체 광원; 및 상기 광원에 복사선-결합되고 본 발명에 따른 색-안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체를 포함하는 형광체 조성물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 본 발명의 상기 또는 다른 특징, 양태 및 이점은 하기 상세한 설명을 첨부된 도면과 함께 읽음으로써 더 잘 이해될 것이며, 이때 도면에 걸쳐 유사한 문자는 유사한 부분을 나타낸다.
- 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 조명 장치의 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시양태에 따른 조명 장치의 개략적인 단면도이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 조명 장치의 개략적인 단면도이다.

도 4는 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 조명 장치의 절개 측면도이다.

도 5는 표면 장착된 장치(surface-mounted device; SMD) 백라이트 LED의 개략적인 투시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 물의 존재 하에서의 Mn^{+4} 도핑된 형광체 내 망간의 산화는 망간 옥사이드/하이드록사이드 갈색 물체를 형성할 수 있으며, 이는 형광체의 발광 효율을 감소시킬 수 있다. 본 발명자들이 특정 이론에 구애받고자 하는 것은 아니지만, 본 발명의 방법이 형광체 입자들의 표면으로부터 망간의 적어도 일부를 제거하여, 발광 장치의 작동 조건 하에서 상기 Mn^{+4} 와 물의 접촉을 최소화할 수 있을 것으로 생각된다.

[0022] 화학식 I의 색 안정성 형광체의 예는 $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $K_2[SnF_6]:Mn^{4+}$, $Cs_2[TiF_6]$, $Rb_2[TiF_6]$, $Cs_2[SiF_6]$, $Rb_2[SiF_6]$, $Na_2[TiF_6]:Mn^{4+}$, $Na_2[ZrF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[ZrF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[BiF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[YF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[LaF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[GdF_6]:Mn^{4+}$, $K_3[NbF_7]:Mn^{4+}$, $K_3[TaF_7]:Mn^{4+}$ 를 포함한다. 특히, 화학식 I의 Mn^{+4} 도핑된 형광체는 $K_2SiF_6:Mn^{+4}$ 이고, 화학식 II의 조성물은 K_2SiF_6 이다.

[0023] 화학식 I의 Mn^{+4} 도핑된 형광체 내 망간의 공칭 함량은 전형적으로 형광체의 총 물수를 기준으로 약 1 몰% 내지 약 16 몰%, 특히 약 2 몰% 내지 약 12 몰%, 더욱 특히 약 8 몰% 내지 약 12 몰%의 범위이다. "공칭 함량"이란 형광체의 제조에 사용된 망간의 양을 의미한다. 형광체에 함유된 망간의 실제 양은 공칭 함량보다 적으며, 전형적으로 약 1 몰% 내지 약 6 몰%, 특히 약 2 몰% 내지 약 6 몰%의 범위이다. 예를 들어, 8 몰% 공칭 함량의 망간으로 제조된 $K_2[SiF_6]:Mn^{4+}$ (PFS)는 실제로는 단지 약 2 몰% 망간을 함유할 수 있다. 망간의 실제 양은 형광체에 원하는 특성을 달성하기까지 공칭 함량을 감안해서 조절할 수 있다.

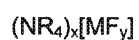
[0024] 본 발명의 방법에서, 미립 형태의 형광체가 화학식 II의 조성물의 포화 용액과 접촉하는 온도는 약 20℃ 내지 약 50℃의 범위일 수 있다. 색 안정성 형광체를 생성하는 데 필요한 시간은 약 1분 내지 약 5시간, 특히 약 5분 내지 약 1시간의 범위이다.

[0025] 본 발명의 방법에 사용된 수용액 중의 불화수소산의 농도는 전형적으로 약 20% w/w 내지 약 70% w/w, 특히 약 40% w/w 내지 약 70% w/w의 범위이다. 덜 농축된 용액은 더 낮은 수율의 형광체를 생성할 수 있다.

[0026] 화학식 II의 조성물의 포화 용액을 처리하기 위한 Mn^{+4} 도핑된 형광체는 임의의 적절한 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, US 7,497,973 및 US 7,648,649는 다수개의 화학식 I의 형광체를 합성하는 것을 개시하고 있다. 본 발명의 몇몇 실시양태에서, 형광체는, 약 60℃보다 높은 온도에서 수성 불화수소산 중의 화학식 I의 형광체 용액을 제공하고, 이 용액을 약 30℃보다 낮은 온도로 냉각시켜 형광체를 침전시킴으로써 제조된다. 다른 실시양태에서, 형광체는, 수성 불화수소산 중의 형광체 용액을 약 25℃ 내지 약 120℃ 범위의 온도로 유지하면서 상기 용액 중의 용매를 증발시킴으로써 제조된다. 상기 용액 중에는 필요에 따라 다른 용매 예컨대 알코올 또는 아세톤 등이 포함될 수 있다. 증발은 몇몇 실시양태에서는 실온(약 20 내지 25℃)에서 수행된다.

[0027] 또 다른 실시양태에서, 형광체는, 하기 화학식 III의 화합물 및 하기 화학식 IV의 화합물을 포함하는 제1 수성 불화수소산 용액을 제공함으로써 제조된다:

[0028] [화학식 III]



[0029]

[화학식 IV]



[0031]

- [0032] 상기 용액은 과잉의 A^+ 이온을 함유하는 제2 수성 불화수소산 용액과 조합된다. "과잉의 A^+ 이온"이라는 용어는 A^+ 이온의 화학양론적 양보다 많거나, 달리 말하면, 100% 수율의 형광체에 필요한 A^+ 이온 양보다 많음을 의미한다. 몇몇 실시양태에서는, 500% 과잉 양이 사용될 수 있지만, 더 많거나 더 적은 양이 사용될 수도 있다. 고농도의 A^+ 이온은 화학식 II의 호스트 물질과 형광체의 침전을 동시에 형성하게 된다. 과잉의 A^+ 이온이 "공통 이온 효과"에 의해 용해도를 초과하기 때문에 두 가지 염 모두 과포화된다. 특정 실시양태에서, A는 K, Na 또는 이들의 조합이다. 몇몇 실시양태에서, 화학식 III의 화합물은 $(NR_4)_2[MF_6]$ 이고, 화학식 IV의 화합물은 $A_2[MnF_6]$ 이다. 더욱 특히, A는 K이고, Mn^{+4} 도핑된 형광체는 $K_2SiF_6:Mn^{+4}$ 이고, 화학식 III의 화합물은 $(NH_4)_2SiF_6$ 이고, 화학식 IV의 화합물은 K_2MnF_6 이다.
- [0033] 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 조명 장치 또는 발광 어셈블리 또는 램프(10)가 도 1에 도시되어 있다. 조명 장치(10)는 반도체 광원인 발광 다이오드(LED) 칩(12) 및 상기 LED 칩에 전기적으로 연결된 리드(14)를 포함한다. 리드(14)는 더 두꺼운 프레임(들)(16)에 의해 지지되는 얇은 와이어이거나, 자립형 전극이거나, 리드 프레임은 생략될 수도 있다. 리드(14)는 LED 칩(12)에 전류를 제공해서 빛을 발하게 한다.
- [0034] 램프는, 방출된 복사선이 형광체를 향하는 경우에 백색 빛을 만들 수 있는 임의의 반도체 청색 또는 UV 광원을 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 이러한 반도체 광원은 다양한 불순물로 도핑된 청색 발광 LED이다. 따라서, LED는, 임의의 적합한 III-V, II-VI 또는 IV-IV 반도체 층에 기초한 것으로서 약 250 내지 550 nm의 발광 파장을 갖는 반도체 다이오드를 포함할 수 있다. 특히, LED는 GaN, ZnSe 또는 SiC를 포함하는 반도체 층을 하나 이상 함유할 수 있다. 예를 들면, LED는, 약 250 nm 초과 약 550 nm 미만의 발광 파장을 가지며 화학식 $In_iGa_jAl_kN$ (여기서, $0 \leq i$; $0 \leq j$; $0 \leq k$ 및 $i+j+k=1$)로 표시되는 니트라이드 화합물 반도체를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 칩은, 약 400 내지 약 500 nm 범위의 피크 발광 파장을 갖는 근-UV 또는 청색 발광 LED이다. 이와 같은 LED 반도체는 당해 분야에 공지되어 있다. 본원에서 광원은 편의상 LED로서 기재된다. 그러나, 본원에 사용된 상기 용어는 예를 들면 반도체 레이저 다이오드를 비롯한 모든 반도체 광원을 포함하는 의미이다. 또한, 본원에서 논의되는 본 발명의 예시적인 구조에 대해 일반적으로 논할 때는 무기 LED 계 광원에 대한 것이지만, 달리 기재되지 않는 한, LED 칩은 또 다른 광원으로 대체될 수 있으며 반도체, 반도체 LED 또는 LED 칩 중 어느 것을 지칭할 때에도 이는 단지 임의의 적절한 광원(예컨대 비-제한적으로는 유기 발광 다이오드)을 나타내기 위한 것임을 이해하여야 한다.
- [0035] LED 칩(12)은 셸(18) 내에 캡슐화될 수 있으며, 이때 셸(18)은 LED 칩 및 캡슐제 물질(20)을 둘러싸게 된다. 셸(18)은 예를 들면 유리 또는 플라스틱일 수 있다. 바람직하게는, LED(12)는 캡슐제(20) 내에서 실질적으로 중심에 위치해 있다. 캡슐제(20)는 바람직하게는 에폭시, 플라스틱, 저온 유리, 중합체, 열가소성, 열경화성 물질, 수지 또는 당해 분야에 공지된 다른 유형의 LED 캡슐화 물질이다. 임의적으로, 캡슐제(20)는 스핀-온(spin-on) 유리 또는 일부 다른 고 굴절률 물질이다. 바람직하게는, 캡슐제 물질(20)은 에폭시 또는 중합체 물질 예컨대 실리콘이다. 셸(18)과 캡슐제(20)는 모두 바람직하게는 LED 칩(12) 및 형광체 블렌드(22)(이는 본 발명에 따른 Mn^{+4} 도핑된 형광체를 함유함)에 의해 만들어진 빛의 파장에 대해 투명하거나 실질적으로 광 투과성이다. 다르게는, 램프(10)는 단지 외부 셸(18) 없이 캡슐제 물질만을 함유할 수 있다. LED 칩(12)은, 예를 들면 리드 프레임(16), 자립형 전극, 셸(18)의 바닥, 또는 상기 셸 또는 리드 프레임에 장착된 받침대(도시되어 있지 않음)에 의해 지지될 수 있다. 몇몇 실시양태에서, LED 칩(12)은 반사 컵(도시되어 있지 않음) 안에 장착된다. 상기 컵은 반사성 물질 예컨대 알루미늄, 티타니아 또는 기타 당해 분야에 공지된 유전체 미립, 특히 알루미늄으로 제조되거나 이로 코팅될 수 있다.
- [0036] 조명 장치(10)는, LED 칩(12)에 복사선-결합된 형광체 블렌드(22)를 포함한다. "복사선-결합된"이란 한 소자로부터 다른 소자로 빛이 투과되도록 소자들이 서로 결합되어 있는 것을 의미한다. 형광체 블렌드(22)는 임의의 적합한 방법에 의해 LED(12) 상에 침착된다. 예를 들면, 형광체(들)의 수계 현탁액을 형성하여 LED 표면에 형광체 층으로서 적용할 수 있다. 이러한 하나의 방법에서, 형광체 입자들이 무작위로 현탁되어 있는 실리콘 슬러리는 LED 주위에 위치한다. 이러한 방법은 단지 형광체 블렌드(22)와 LED(12)의 가능한 위치를 예시하고 있다. 따라서, 형광체 현탁액을 LED 칩(12) 상으로 코팅하고 건조시킴으로써 형광체 블렌드(22)를 LED 칩(12)의 발광 표면 위로 또는 그 위에 직접적으로 코팅할 수 있다. 셸(18) 및 캡슐제(20)는, 백색 빛(24)이 이들 소자들을 투과하도록 투명해야 한다. 비-제한적으로, 몇몇 실시양태에서, 형광체 조성물의 중간 입자 크기는 약 1 내지 약 25 μm , 특히 약 15 내지 약 20 μm 의 범위이다.

- [0037] 다른 실시양태에서, 형광체 블렌드(22)는 LED 칩(12) 위에 직접적으로 형성되는 대신에 캡슐제 물질(20) 내에 분산된다. 형광체(미립 형태)는 캡슐제 물질(20)의 단일 지역 내에 분산되거나 더 바람직하게는 캡슐제 물질의 전체 부피에 걸쳐 분산될 수 있다. LED 칩(12)에서 방사된 청색 빛은 형광체 블렌드(22)에서 방사된 빛과 혼합되고, 그 혼합된 빛은 백색 빛으로 보인다. 형광체가 캡슐제 물질(20) 내에 분산된 경우, 형광체 미립을 중합체 전구체에 첨가하고 LED 칩(12) 주위에 로딩한 후에 중합체 전구체를 경화시켜 상기 중합체 물질을 고화시킬 수 있다. 또한, 전달 로딩(transfer loading)과 같은 다른 공지의 형광체 분산 방법을 사용할 수도 있다.
- [0038] 또 다른 실시양태에서, 형광체 블렌드(22)는 LED 칩(12) 위로 형성하는 대신에 셀(18)의 표면 위로 코팅된다. 형광체 조성물은 바람직하게는 셀(18)의 내부 표면에 코팅되지만, 필요에 따라, 형광체는 셀의 외부 표면에 코팅될 수 있다. 형광체 블렌드(22)는 셀의 전체 표면에 코팅되거나 셀 표면의 상단 부분에만 코팅될 수 있다. LED 칩(12)에서 방사되는 UV/청색 빛은 형광체 블렌드(22)에서 방사되는 빛과 혼합되고, 그 혼합된 빛은 백색 빛으로 나타난다. 물론, 형광체는 임의의 2개 지점 또는 모든 3개 지점, 또는 임의의 다른 적절한 지점 예컨대 셀과 별도로 위치하거나 LED에 통합될 수도 있다.
- [0039] 도 2는 본 발명에 따른 시스템의 제2의 구조를 도시한다. 도 1 내지 4에서 상응하는 번호들(예컨대 도 1의 12와 도 2의 112)은 달리 기재되지 않는 한 각각의 도면에서 상응하는 구조에 관한 것이다. 도 2의 실시양태의 구조는 도 1의 것과 유사하다. 도 2의 실시양태의 구조는, 형광체 물질(122)이 LED 칩(112) 위에 바로 형성되는 대신에 캡슐제 물질(120) 내에 분산되는 점을 제외하고는, 도 1의 것과 유사하다. 형광체(미립 형태)는 캡슐제 물질의 단일 영역 내에 분산되거나 더 바람직하게는 캡슐제 물질의 전체 부피에 걸쳐 분산될 수 있다. LED 칩(112)에서 방사된 빛(화살표 126으로 표시됨)은 형광체(122)에서 방사된 빛과 혼합되고, 그 혼합된 빛은 백색 빛(124)으로서 나타난다. 형광체가 캡슐제 물질(120) 내에 분산되는 경우, 형광체 미립을 중합체 전구체에 첨가하여 LED 칩(112) 주위에 로딩할 수 있다. 이어서, 중합체 전구체를 경화시켜 상기 중합체를 고화시킬 수 있다. 다른 공지의 형광체 분산 방법, 예를 들면 전달 몰딩(transfer molding)을 사용할 수도 있다.
- [0040] 도 3은 본 발명에 따른 시스템의 제3의 가능한 구조를 도시한다. 도 3에 도시된 실시양태의 구조는, 형광체 물질(222)이 LED 칩(212) 위로 형성되는 대신에 엔빌로프(envelope)(218)의 표면 위로 코팅되는 점을 제외하고는, 도 1의 것과 유사하다. 형광체 물질(222)은 바람직하게는 엔빌로프(218)의 내부 표면에 코팅되지만, 필요에 따라, 형광체는 상기 엔빌로프의 외부 표면에 코팅될 수도 있다. 형광체(22)는 엔빌로프의 전체 표면 위에 코팅되거나 엔빌로프 표면의 상단 부분에만 코팅될 수도 있다. LED 칩(212)에서 방사된 빛(226)은 형광체(222)에서 방사된 빛과 혼합되고, 그 혼합된 빛은 백색 빛(224)을 만든다. 물론, 도 1 내지 3의 구조는 합쳐질 수 있고, 형광체는 임의의 2개 지점 또는 모든 3개 지점, 또는 임의의 다른 적절한 지점 예컨대 엔빌로프와 별도로 위치하거나 LED에 통합될 수 있다.
- [0041] 전술한 임의의 구조에서, 램프(10)(도 1에 예시된 바와 같음)는 또한 캡슐제 물질에 매립된 복수 개의 산란 입자들(도시되어 있지 않음)을 포함할 수 있다. 산란 입자들은, 예를 들면 알루미늄 또는 티타니아를 포함할 수 있다. 산란 입자들은 LED 칩에서 방사되는 방향성을 가진 빛을 효과적으로 산란시키면서도 그 흡수량은 바람직하게는 무시할만하다.
- [0042] 도 4에 제4의 구조로 도시한 바와 같이, LED 칩(412)은 반사 컵(430) 내에 장착될 수 있다. 상기 컵(430)은 반사성 물질, 예컨대 알루미늄, 티타니아 또는 기타 당해 분야에 공지된 유전체 물질, 특히 알루미늄으로 제조되거나 코팅될 수 있다. 도 4의 실시양태 구조의 나머지는 이전의 임의의 도면의 것과 동일하고, 2개의 리드(416), 전도성 와이어(432) 및 캡슐제 물질(420)을 포함할 수 있다. 반사 컵(430)은 제1 리드(416)에 의해 지지되고, 전도성 와이어(432)는 LED 칩(412)을 제2 리드(416)와 전기적으로 연결하는 데 사용된다.
- [0043] 또 다른 구조(특히 백라이트 제품의 경우)는, 예를 들면 도 5에 도시된 바와 같이, 표면 장착된 장치(SMD) 유형의 발광 다이오드(550)이다. 이러한 SMD는 "측면 발광형(side-emitting type)"이고 도광 부재(554)의 돌출부 위에 발광 창(552)을 가진다. SMD 유형의 발광 다이오드(550)는, 전기 전도성 패턴이 형성되어 있는 유리 에폭시 기판 위에 사전 형성된 LED를 플로우 솔더링(flow soldering) 기법 등에 의해 침착하고 이 LED를 창(552)으로 덮어서 제조할 수 있다. SMD 패키지는 전술한 LED 칩, 및 LED 칩에서 방사된 빛에 의해 여기된 형광체 물질을 포함할 수 있다.
- [0044] 350 내지 550 nm에서 방사되는 LED 및 하나 이상의 다른 적합한 형광체와 함께 사용되는 경우, 그러한 조명 시스템은 백색의 빛을 발할 것이며, 그 특징을 이하에서 더 상세하게 다룬다. 램프(10)는 또한 캡슐제 물질에 매립된 산란 입자들(도시되어 있지 않음)을 포함할 수 있다. 산란 입자들은, 예를 들면 알루미늄 또는 티타니아를 포함할 수 있다. 산란 입자들은 LED 칩에서 방사되는 방향성을 가진 빛을 효과적으로 산란시키면서도 그 흡

수량은 바람직하게는 무시할만하다.

[0045] 색 안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체 외에도, 형광체 블렌드(22)는 하나 이상의 다른 형광체를 포함할 수 있다. 약 250 내지 550 nm 범위의 청색 또는 근 UV LED 발광 빛과 함께 조명 장치를 사용하는 경우, 그 어셈블리에서 방사되는 생성 빛은 백색 빛일 것이다. 생성 빛의 백색 빛깔을 최적화해서 더 높은 CRI의 광원을 생성하기 위해, 녹색, 청색, 황색 또는 기타 유색 형광체와 같은 다른 형광체를 상기 블렌드에 사용할 수도 있다. 예컨대 250 내지 550 nm에서 방사되는 LED 칩과 함께 사용하는 경우, 조명 장치는 바람직하게는 LED 광선의 일부, 바람직하게는 모두를 청색 빛으로 변환시키고 그 후 다시 본 발명의 색 안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체 및 형광체 블렌드에 의해 효과적으로 변환될 수 있는 청색 형광체를 포함한다. 본 발명에 따른 형광체 블렌드에 사용하기에 적합한 형광체는, 비-제한적으로, $(Ba, Sr, Ca)_5(PO_4)_3(Cl, F, Br, OH):Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)BPO_5:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Sr, Ca)_{10}(PO_4)_6 \cdot v B_2O_3:Eu^{2+}$ (여기서 $0 < v = 1$); $Sr_2Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2:Eu^{2+}$; $(Ca, Sr, Ba)_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $BaAl_8O_{13}:Eu^{2+}$; $2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3:Eu^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4:Eu^{2+}$; $(Y, Gd, Lu, Sc, La)BO_3:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $ZnS:Cu^+, Cl^-$; $ZnS:Cu^+, Al^{3+}$; $ZnS:Ag^+, Cl^-$; $ZnS:Ag^+, Al^{3+}$; $(Ba, Sr, Ca)_2Si_{1-\xi}O_{4-27}:Eu^{2+}$ (여기서 $0 = \xi = 0.2$); $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7:Eu^{2+}$; $(Sr, Ca, Ba)(Al, Ga, In)_2S_4:Eu^{2+}$; $(Y, Gd, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_{5-\alpha}O_{12-3/2\alpha}:Ce^{3+}$ (여기서 $0 = \alpha = 0.5$); $(Ca, Sr)_8(Mg, Zn)(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $Na_2Gd_2B_2O_7:Ce^{3+}, Tb^{3+}$; $(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_3:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Gd, Y, Lu, La)VO_4:Eu^{3+}, Bi^{3+}$; $(Ca, Sr)S:Eu^{2+}, Ce^{3+}$; $SrY_2S_4:Eu^{2+}$; $CaLa_2S_4:Ce^{3+}$; $(Ba, Sr, Ca)MgP_2O_7:Eu^{2+}, Mn^{2+}$; $(Y, Lu)_2WO_6:Eu^{3+}, Mo^{6+}$; $(Ba, Sr, Ca)_\beta Si_\gamma N_\mu:Eu^{2+}$ (여기서 $2\beta + 4\gamma = 3\mu$); $Ca_3(SiO_4)Cl_2:Eu^{2+}$; $(Lu, Sc, Y, Tb)_{2-u-v}Ce_vCa_{1+u}Li_wMg_{2-w}P_w(Si, Ge)_{3-w}O_{12-u/2}$ (여기서 $-0.5 = u = 1$, $0 < v = 0.1$, 및 $0 = w = 0.2$); $(Y, Lu, Gd)_{2-\phi}Ca_\phi Si_4N_{6+\phi}C_{1-\phi}:Ce^{3+}$ (여기서 $0 = \phi = 0.5$); Eu^{2+} 및/또는 Ce^{3+} 로 도핑된 (Lu, Ca, Li, Mg, Y) 알파-SiAlON; $(Ca, Sr, Ba)SiO_2N_2:Eu^{2+}, Ce^{3+}$; $3.5MgO \cdot 0.5MgF_2 \cdot GeO_2:Mn^{4+}$; $Ca_{1-c-f}Ce_cEu_fAl_{1+c}Si_{1-c}N_3$ (여기서 $0 < c = 0.2$, $0 = f = 0.2$); $Ca_{1-h-r}Ce_hEu_rAl_{1-h}(Mg, Zn)_hSiN_3$ (여기서 $0 < h = 0.2$, $0 = r = 0.2$); $Ca_{1-2s-t}Ce_s(Li, Na)_sEu_tAlSiN_3$ (여기서 $0 = s = 0.2$, $0 = f = 0.2$, $s+t > 0$); 및 $Ca_{1-\sigma-\chi-\phi}Ce_\sigma(Li, Na)_\chi Eu_\phi Al_{1+\sigma-\chi}Si_{1-\sigma+\chi}N_3$ (여기서 $0 = \sigma = 0.2$, $0 < \chi = 0.4$, $0 = \phi = 0.2$)를 포함한다.

[0046] 형광체 블렌드 내 개별적인 형광체 각각의 비율은 원하는 광 출력의 특징에 따라 변할 수 있다. 다양한 실시양태의 형광체 블렌드 내 개별적인 형광체들의 상대적 비율은, 이들의 발광이 혼합되어 조명 장치에 사용되는 경우, CIE 색도(chromaticity) 상의 예정된 x와 y 값의 가시광선을 생성하도록 조정될 수 있다. 기재된 바와 같이, 바람직하게는 백색 빛이 생성된다. 이러한 백색 빛은, 예를 들면 약 0.30 내지 약 0.55 범위의 x 값 및 약 0.30 내지 약 0.55 범위의 y 값을 가질 수 있다. 그러나, 기재된 바와 같이, 형광체 블렌드 내 각각의 형광체의 정확한 실체 및 양은 최종 소비자의 요구에 따라 변할 수 있다.

[0047] 350 내지 550 nm에서 발광되는 LED 및 임의적으로는 하나 이상의 추가적인 형광체와 조합되는 경우, 본 발명에 따른 형광체의 사용은, 세륨 도핑된 터븀-알루미늄-가넷(TAG)-계 조명 장치에 비해, 더 높은 CRI 값 및 더 낮은 CCT를 갖는 백색 LED 장치를 제조할 수 있게 한다. 약 2500 내지 약 10000, 바람직하게는 2500 내지 4500 범위의 CCT 값 및 약 70 내지 95 범위의 높은 CRI 값을 갖는 LED 장치가 제조될 수 있다. 이는, LED 장치의 경우, 증가된 ccx 좌표 및 감소된 ccy 좌표를 CIE 색도 상에 생성하고, 결국 "더 따뜻한" 색상의 LED를 생성하게 된다.

[0048] 본 발명의 색 안정성 Mn^{+4} 도핑된 형광체는 전술된 것들 외에도 다른 제품에 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 물질은 형광등, 음극선관, 플라즈마 디스플레이 장치 또는 액정 디스플레이(LCD)에서의 형광체로서 사용될 수 있다. 상기 물질은 또한 전자기 열량계, 감마선 카메라, 컴퓨터 단층촬영 스캐너 또는 레이저에서의 조영제로서 사용될 수 있다. 이들 용도는 단지 예시적이며 비-제한적이다.

[0049] 실시예

[0050] 고온다습(HTHH) 시험 절차

[0051] 50 내지 75 중량%의 형광체가 로딩된 2-부품 실리콘 내로 미립을 혼입하였다. 이어서, 이러한 실리콘/미립 조성물을, 작은 압입의 Al 플라크 홀더 내에 붓고 450 nm 여기 하에서의 발광 및 반사(BaSO_4 표준시료에 대해)를 각 샘플에 대해 측정하였다. 플라크들 중 일부를 대조 샘플로서 무수 질소 하에 보관하고 저장하였다. 다른 플라크들은 약 80°C 및 약 80%의 상대 습도에서 에이징 처리하고, 소정 시간 후에, 노출된 플라크 및 대조 플라크 강도의 스펙트럼을 다시 측정하였다. 에이징 전후의 QE 비교는 샘플 감쇠의 척도이다.

[0052] **실시예 1:** 고온 결정화에 의한 PFS 형광체(8 몰% Mn)의 합성

[0053] 불화수소산(49 중량%, 79 mL)을 물(21 mL)에 첨가하여 물 중의 40% HF 용액을 형성하고, 이어서 HF 용액에 K_2SiF_6 (10 g, 0.454 몰)을 첨가하였다. 이 용액을 약 70 내지 80°C로 가열하고, K_2MnF_6 (1 g, 0.0040 몰)을 첨가하고 용해시까지 교반하였다. 이 용액을, -20°C에서 반 냉동의 40 부피% 아이소프로판올-물 용액 또는 -48°C에서 반 냉동의 58 부피% 에틸렌 글리콜-물 용액으로 구성된 차가운 욕조로 옮겼다. HF 용액을 냉각한 후, HF-형광체 슬러리를 플라스틱 비커 위 플라스틱 깔대기 내의 중간 다공성 여과지를 통해 여과하고 아세톤으로 세척하고 공기 건조하였다. PFS 형광체를 아르곤 분위기 하에 저장하였다.

[0054] **실시예 2:** 등온 결정화에 의한 Mn^{+4} 도핑된 PFS 형광체의 제조

[0055] 플라스틱 용기에서 약 70°C에서 출발 물질 K_2SiF_6 및 K_2MnF_6 (8 몰%)을 70% HF에 용해시켰다. 용액을 교반하는 중 일정하게 70°C에서 유지하면서 용매를 증발시켜 공칭 함량 8 몰%의 Mn을 함유하는 Mn^{+4} 도핑된 PFS 형광체를 결정화하였다. 용매를 제거한 후, 미립을 아세톤으로 세척하여 임의의 잔류하는 HF를 제거하고, 이어서 진공에서 여과하고 건조하였다.

[0056] **실시예 3:** Mn^{+4} 도핑된 PFS 형광체의 제조

[0057] 49% 수성 HF(100 mL) 중의 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (11.1 g, 0.454 몰)과 K_2MnF_6 (1 g, 0.00395 몰, 8 몰%)의 제1 용액을 실온에서 제조하였다. 49% HF(50 mL) 중의 KF(20 g)를 함유하는 제2 용액을 약 0°C로 냉각하였다. 교반하면서 제1 용액을 제2 용액에 붓고, Mn^{+4} 도핑된 PFS 형광체를 침전시켰다. 침전물을 아세톤으로 세척하여 임의의 잔류하는 HF를 제거하고, 이어서 진공에서 여과하고 건조하였다. 수율: 12.5g $\text{K}_2[\text{SiF}_6]:\text{Mn}^{+4}$ (85%).

[0058] **실시예 4:** 색 안정성 Mn^{+4} 도핑된 PFS 형광체의 제조

[0059] 100 mL의 40% HF에 K_2SiF_6 을 더 이상 용해될 수 없을 때까지(실온에서 약 1.75 g) 첨가함으로써 40% HF 중의 K_2SiF_6 의 포화 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 포화 용액에 실시예 3으로부터의 형광체 미립을 첨가하였다. 생성 슬러리를 약 15분 동안 교반하면서 실온으로 유지하였다. 처리된 형광체를 침강시키고 40% HF를 디캔팅하였다. 잔류 HF를 무수 아세톤으로 세척하여 제거하였다. 이어서, 처리된 형광체를 진공에서 여과하고 건조하였다.

[0060] **실시예 5:** HTHH 시험

[0061] 실시예 3과 4의 형광체를 상기 HTHH 시험 절차로 처리하였다. 약 48시간 후, 실시예 2의 처리된 형광체는 감쇠되었지만, 실시예 4의 처리된 형광체는 전혀 감쇠되지 않았다. 처리된 샘플의 QE는 초기에는 비-처리된 샘플의 QE보다 약 15 내지 20% 더 높았다. 또한, 비-처리된 PFS의 실제 색상은 더 진한 황색을 나타내었고 가시 범위에서 감소된 흡광도를 가졌다. HTHH 처리한 후, 비-처리된 형광체의 QE는 초기 값의 약 31 내지 33%인 반면, 처리된 물질의 경우, HTHH 후의 QE는 초기 값의 약 95%이었다. 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

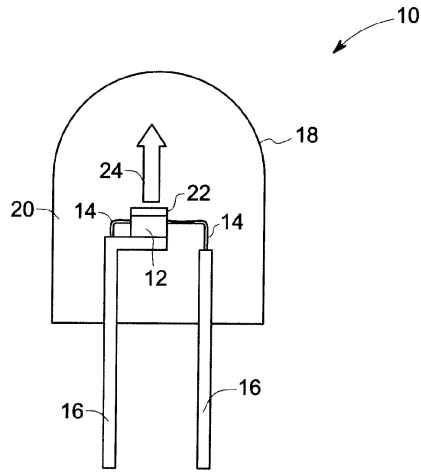
	초기 QE	48시간 후 QE(%)
실시예 3	80 내지 85	27
실시예 4	100	95

[0063] 본 발명의 일부 특징들만을 본원에서 예시하고 기술하였지만, 당해 분야 숙련자는 많은 변형 및 변경을 가할 수

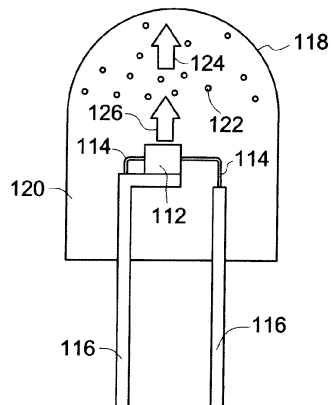
있을 것이다. 따라서, 첨부된 특허청구범위는 본 발명의 진의에 속하는 이러한 모든 변형 및 변경을 포괄하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

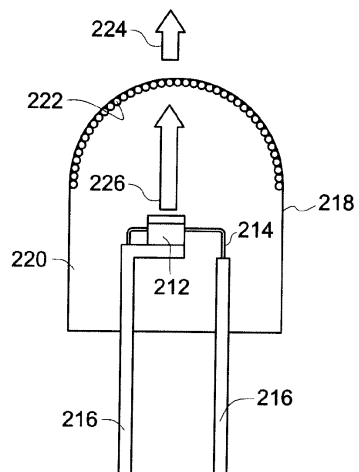
도면1



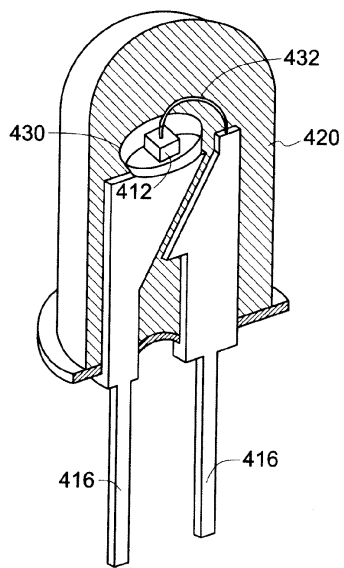
도면2



도면3



도면4



도면5

