



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월12일
(11) 등록번호 10-0802831
(24) 등록일자 2008년02월01일

(51) Int. Cl.

C09K 11/77 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-0042597
(22) 출원일자 2003년06월27일
심사청구일자 2006년06월27일
(65) 공개번호 10-2004-0002788
(43) 공개일자 2004년01월07일
(30) 우선권주장
10/064,285 2002년06월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현
EP 622440

(73) 특허권자

제너럴 일렉트릭 캄파니

미합중국 뉴욕, 쇼넥테디, 원 리버 로우드

(72) 발명자

세틀러아난트아크유트

미국뉴욕주12309

니스카유나오차드파크드라이브2081

스리바스타바알록마니

미국뉴욕주12309니스카유나필로메나로드1378

코만조홀리안

미국뉴욕주12309니스카유나이스턴파크웨이2506

(74) 대리인

김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 4 항

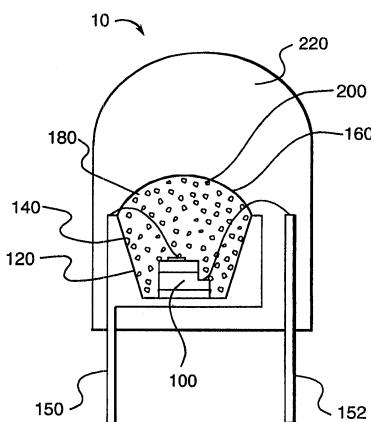
심사관 : 이옥주

(54) 알칼리 토금속 및 III B족 금속의 산화물을 함유하는 형광체 및 그를 포함하는 광원

(57) 요약

형광체(phosphor)는 최소한 유로퓸을 포함하는 희토류 금속 이온으로 활성화되며, 스트론튬, 바륨, 칼슘 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속의 산화물, 및 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함한다. 이러한 형광체는 양이온 및 음이온의 비율이 화학량론적이 아니라는 특징이 있다. 이러한 형광체는 근자외선(근-UV) 내지 청색광 범위에서 효과적으로 여기될 수 있다. 하나 이상의 이러한 형광체를 하나 이상의 발광 다이오드(100)와 함께 함유하는 블랜드는 고발광성 및 높은 연색 평가지수(color-rendering index)를 갖는 광원(10)을 제공할 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

$\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} , 및 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 를 포함하는 형광체 블랜드.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

(a) 약 315nm 내지 약 480nm 범위의 광장을 갖는 방사선을 방출할 수 있는 하나 이상의 LED(100); 및

(b) 투명한 물질(180), 및 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} , 및 $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 를 포함하는 형광체 블랜드의 입자(200)를 포함하는 형광체 캐스팅(160)을 포함하는, 광원(10).

청구항 60

제 59 항에 있어서,

형광체 캐스팅(160)이 광-산란 물질의 입자를 추가로 포함하는 광원(10).

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

(a) 약 315nm 내지 약 480nm 범위의 광장을 갖는 방사선을 방출할 수 있는, 반사 패널에 부착된 다수의 LED(100); 및

(b) 중합체성 결합제, 및 그 안에 분산되어 있고, $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} , 및 $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 를 포함하는 형광체 블랜드의 입자(200)를 포함하며, 상기 LED로부터 방출된 방사선의 방향으로 배치되는 형광체 퍼막(180)을 포함하는, 광원(10).

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<5>

본 발명은 희토류 이온으로 활성화된 알칼리 토금속 및 IIIB족 금속의 산화물을 함유하는 형광체에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 적어도 유로퓸(Eu) 이온(여기서, 양이온 및 음이온의 비는 화학양론적이 아니다)으로 활성화된 알칼리 토금속 및 IIIB족 금속의 산화물을 함유하는 형광체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 형광체를 포함하는 광원에 관한 것이다.

<6>

형광체는 일부의 전자기 스펙트럼에서 방사선 에너지를 흡수하고 또 다른 일부의 전자기 스펙트럼에서는 에너지를 방출하는 발광 재료이다. 하나의 중요한 부류의 형광체는 매우 높은 화학적 순도 및 소량의 다른 원소(소위 "활성화제")를 첨가하여 그들을 효과적인 형광물질로 전환시킨 제어된 조성을 갖는 결정성 무기 화합물이다. 활성화제와 무기 화합물의 올바른 조합으로, 발광 색상을 제어할 수 있다. 가장 유용하고 널리 알려진 형광체는 가시범위 밖의 전자기 방사선에 의해 여기되어 전자기 스펙트럼의 가시범위에서 방사선을 방출한다. 잘 알려진 형광체는 수은 증기 방출 램프에 사용되어 여기된 수은 증기에 의해 방출된 자외선("UV", ultraviolet)을 가시 광선으로 전환시키는데 사용되어 왔다. 다른 형광체들은 (음극선관내에 사용된) 전자 또는 x-선(예를 들면, x-선 검출 시스템내의 신틸레이터)에 의해 여기되었을 때 가시광선을 방출할 수 있다.

<7>

형광체를 사용하는 발광장치의 효율은 여기 방사선의 광장과 방출된 방사선의 광장의 차가 좁아질수록 증가한다. 따라서, 백색 광원의 효율을 향상시키기 위하여, 근자외선(near-UV) 내지 청색 가시광 범위의 광장을 갖는 유도 방사선의 공급원 및 그러한 광장에 반응하는 형광체의 개발에 노력을 기울여 왔다. "근-UV"(근자외선)이란 용어는 약 315 nm 내지 약 400 nm 범위의 광장을 갖는 UV 방사선을 의미한다. 발광 다이오드 ("LED(light-emitting diode)") 기술에 있어서의 최근의 발전의 결과로 근-UV 내지 청색 범위에서 발광하는 효과적인 LED가 개발되었다. 근 UV 내지 청색광 범위에서 방사선을 방출하는 이러한 LED를 이하에서는 "UV/청색 LEDs"라 지칭할 것이다. 본원에서 사용된 바와 같이, UV/청색 LED는 근 UV 범위, 청색광 범위, 또는 근 UV 내지 청색광 범위까지의 광범위한 범위의 광장을 갖는 방사선을 방출할 수 있다. 발광 기술이 향상됨으로써 이러한 UV/청색 LEDs 방사선원으로부터 방출된 방사선에 의해 유도되어 다양한 색상의 LEDs를 생성하기 위한 형광체에 유연하게 사용할 수 있는 형광체의 범위를 제공하게 되었다. 이러한 형광체는 UV/청색 LEDs로 부터의 방출과 결합되었을 경우 적은 양의 전력을 소비하는 효과적이고 긴 영구적인 발광장치를 제공할 수 있다.

<8>

인듐, 알루미늄 및 갈륨의 질화물의 조합물을 기초로 하는 많은 근 UV/청색 LEDs가 최근에 발견되었다. 예를 들어, 미국 특허 제 5,777,350 호에서는 약 380 nm 내지 약 420 nm의 광장 범위에서 방출하는, 인듐 및 갈륨 질화물 및 p- 및 n-형 AlGaN의 다수의 층을 포함하는 LED를 개시하였다. 이러한 LED의 활성층을 다른 물질로 도핑시켜 UV 내지 청색 광장내에서 LED 피크 방출 광장을 이동시킬 수 있다. 미국 특허 제 5,998,925 호에는 청색광 광장내의 피크 방출 광장을 갖는 LED를 세륨으로 활성화된 황색광-방출 이트륨 알루미늄 가넷 형광체 ("YAG:Ce")의 퍼막과 결합시켜 백색광을 생성시키는 것으로 개시되어 있다. 백색광 장치에 대한 대부분의 필요

성이 LED-계 장치에 의해 충족될 수 있지만, YAG:Ce가 단지 청색광 범위내의 방사선에 의해 여기될 수 있는 유일한 황색광-방출 형광체라는 이유로 UV/청색 LED를 형광체와 결합하는데 대한 가능성이 제한되어 왔다.

<9> 백색광은 또한 청색광, 녹색광 및 적색광을 혼합함으로써 생성시킬 수도 있다. 그러므로, 근 UV 내지 청색광 범위에서 여기될 수 있고 이러한 색상들을 방출할 수 있는 신규의 효과적인 형광체를 제공하는 것이 바람직하다. 널리 알려져 있는 녹색-방출 형광체가 중간-UV 파장 범위(약 200 - 300nm)에서 크게 여기될 수 있기 때문에 효과적인 녹색-방출 형광체를 제공하는 것이 특히 바람직하다. 또한, UV/청색 LEDs와 결합되어 고효율 및/또는 높은 연색 평가지수(color-rendering index)(“CRI”)를 갖는 백색광을 생성할 수 있는 신규의 형광체 블랜드를 제공하는 것도 바람직하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 본 발명은 근 UV 내지 청색 범위의 파장(약 315 nm 내지 약 480 nm)을 갖는 방사선에 의해 여기되어 약 480 nm 내지 약 600 nm 범위의 녹색 내지 황색 가시광을 효율적으로 방출할 수 있는, 희토류 금속 이온으로 활성화된 희토류 이온으로 활성화된 알칼리 토금속 및 IIIB족 금속의 산화물을 함유하는 형광체를 제공한다. 일반적으로, 본 발명의 형광체는 활성화제로서 작용하는 최소한의 유로퓸 이온으로 도핑된 알칼리 토금속 및 IIIB족 금속의 산화물이다. 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 가돌리늄, 디스포로슘, 훌뮴, 에르븀, 틸뮴, 이테르븀 및 루테튬의 이온으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 다른 희토류 금속 이온을 조-활성화제(co-activator)로서 포함할 수 있다. 본 발명의 형광체는 하기 화학식(1)을 갖는다:

화학식 1



<12> 상기 식에서,

<13> M 은 Sr, Ba, Ca 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 알칼리 토금속이고;

<14> RE 는 최소한 유로퓸을 포함하는 희토류 금속이고;

<15> D 는 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 그들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 원소 주기율표의 IIIB족 금속이고;

<16> $0.001 < x < 0.3$ 이며;

<17> y 는 $0.75 < y < 1$ 및 $1 < y < 1.1$ 로 이루어진 군중에서 선택된 조건을 만족한다.

<18> 본 발명의 한가지 양태에 있어서, 형광체는 마그네슘을 더 포함할 수 있다.

<19> 본 발명의 다른 양태에 있어서, 최소한 유로퓸으로 활성화된, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 IIIB족 금속의 산화물을 포함하는 형광체를 제조하는 방법은 (a) 최소한 유로퓸을 포함하는 하나 이상의 희토류 금속; 스트론튬, 바륨, 칼슘 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속; 및 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 IIIB족 금속의 화합물을 형광체의 최종 조성이 달성되도록 선택되는 양으로 제공하는 단계; (b) 임의적으로, 스트론튬, 바륨, 칼슘, 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 희토류 금속으로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 금속의 할라이드로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 용제 화합물(fluxing compound)을 첨가하는 단계; (c) 이러한 화합물들을 함께 혼합하는 단계; 및 (d) 생성된 혼합물을 최소한의 유로퓸으로 활성화된, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함하는 형광체로 전환시키는데 충분한 온도에서 및 시간동안 상기 혼합물을 환원 대기중에서 연소시키는 단계를 포함한다.

<20> 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 본 발명의 방법은 혼합물의 화합물을 환원 대기중에서 연소시키기 이전에 산소-함유 화합물로 전환시키는 단계를 더 포함한다.

<21> 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 가시광선을 방출하는 광원은 UV/청색 LED 및 최소한 유로퓸으로 활성화된, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함하는 최소한의 상기 형광체를 포함한다.

<22> 본 발명의 특징 및 잇점들은 하기의 본 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면(도면에서, 동일한 번호는 유사한 요소를 지칭한다)으로부터 자명해질 것이다.

발명의 구성 및 작용

<23> 본 발명은 근 UV 내지 청색 범위(약 315nm 내지 약 480nm)의 광장을 갖는 방사선에 의해 효과적으로 여기시킬 수 있고 약 480nm 내지 약 600nm 범위의 녹색 내지 황색 가시광선에서 효과적으로 방출할 수 있는 형광체를 제공한다. "전자기 방사선(electromagnetic radiation)", "방사선(radiation)" 및 "광선(light)"이란 용어는 본 원에서는 UV 내지 진홍색 범위(약 100nm 내지 약 800nm)의 광장을 갖는 전자기 방사선을 의미하는 것으로 상호 교환적으로 사용된다. 특히, 본 발명의 형광체는 인간의 육안의 최대 감도의 범위에서 피크 방출을 갖는다. 이러한 개시내용에서, 금속은 O가 금속보다는 반대 이온과의 조합된 형태로 존재한다. 본 발명의 형광체는 최소한의 유로퓸을 포함하는 하나 이상의 희토류 금속 이온으로 도핑된, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함한다. 이러한 형광체는 하기 화학식 1을 갖는다:

<24> 화학식 1

<25> $(M_{1-x}RE_x)_yD_2O_4$

<26> 상기 식에서,

<27> M은 Sr, Ba, Ca 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 알칼리 토금속이고;

<28> RE는 최소한 유로퓸을 포함하는 희토류 금속이고;

<29> D는 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 그들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 원소 주기율표의 IIIB족 금속이고;

<30> $0.001 < x < 0.3$ 이며;

<31> y는 $0.75 < y < 1$ 및 $1 < y < 1.1$ 로 이루어진 군중에서 선택된 조건을 만족한다.

<32> 본 발명의 바람직한 실시태양에 있어서, 형광체는 하기 화학식 2를 갖는다:

화학식 2

<33> $(Sr_{1-x}Eu_x)_yAl_2O_4$

<34> 상기 식에서,

<35> $0.001 < x < 0.3$ 이며;

<36> y는 $0.75 < y < 1$ 및 $1 < y < 1.1$ 로 이루어진 군중에서 선택된 조건을 만족한다.

<37> 본 발명의 다른 실시태양에 있어서, 형광체는 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 가돌리늄, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 텐븀, 이테르븀 및 루테튬의 이온으로 이루어진 군중에서 선택된 또 다른 희토류 금속 이온으로 더 공-활성화된다. 이러한 다른 희토류 금속 이온은 알칼리 토금속 및 희토류 금속의 총량의 약 0.001 내지 약 30 원자%, 바람직하게는 약 0.001 내지 약 20 원자%, 보다 바람직하게는 약 0.001 내지 약 10 원자%를 차지한다. 바람직한 공-활성화제는 디스프로슘이다.

<38> 본 발명의 또 다른 양태에서, 형광체는 알칼리 토금속의 약 0.001 내지 약 20 원자% 양의 마그네슘을 더 포함할 수 있다.

<39> 최소한 유로퓸으로 활성화된, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함하는 본 발명의 형광체는 고상 반응(solid-state reaction)으로 제조할 수 있다. 이러한 방법은 (a)(1) 최소한 유로퓸을 포함하는 하나 이상의 희토류 금속; (2) 스트론튬, 바륨, 칼슘 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속; 및 (3) 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 IIIB족 금속의 산소-함유 화합물을 형광체의 최종 조성이 달성되도록 선택되는 양으로 제공하는 단계; (b) 상기 산소-함유 화합물을 함께 혼합하여 혼합물을 형성시키는 단계; 및 (c) 생성된 혼합물을 최소한 유로퓸으로 활성화된, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함하는 형광체로 전환시키는데 충분한 온도에서 및 시간동안 상기 혼합물을 환원 대기중에서 연소시키는 단계를 포함한다.

<40> 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 방법은 화합물을 함께 혼합하기 이전에 스트론튬, 바륨, 칼슘, 알루미늄, 갈

륨, 인듐, 유로퓸 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 금속의 할라이드를 산소-함유 화합물에 용제로서 첨가하는 단계를 더 포함한다. 이러한 할라이드는 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 20 중량% 이하, 바람직하게는 약 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 5 중량% 이하의 양으로 첨가할 수 있다. 바람직한 할라이드는 불화물(fluoride)이다.

<41> 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 본 발명의 방법은 하나 이상의 추가의 희토류 금속의 하나 이상의 산소-함유 화합물을 혼합 이전에 산소-함유 화합물의 혼합물에 첨가하는 단계를 더 포함한다. 하나 이상의 추가의 희토류 금속은 형광체내에서 공-활성화제로서 작용하며, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 가돌리늄, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 틀륨, 이테르븀 및 루테튬으로 이루어진 군중에서 선택된다.

<42> 바람직한 실시태양에서, 산소-함유 화합물은 산화물이다.

<43> 본 발명의 또 다른 양태에 있어서, 산소-함유 화합물은 탄산염, 질산염, 질화물, 황산염, 아황산염, 염소산염, 과염소산염, 옥시할라이드, 아세테이트, 시트레이트, 유기산의 염 및 이들의 조합물과 같이 산화물로 분해되는 화합물일 수 있다. 산소-함유 화합물은 그들이 약 400°C 내지 약 900°C 범위의 온도에서 분해되도록 선택되는 것이 바람직하다. 이러한 분해는 전형적으로는 환원 대기중에서의 연소단계 이전에 공기중에서 또는 공기와 질소, 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤, 크세논 및 이들의 혼합물과 같은 불활성가스의 혼합물중에서 수행한다.

<44> 이러한 화합물들은 고속 블렌딩기 또는 리본 블렌딩기중에서 교반하거나 블렌딩하는 방법을 비롯한 특정의 기계적 방법에 의해 함께 혼합할 수 있지만, 이러한 방법에 국한되는 것은 아니다. 산소-함유 화합물은 볼 밀(bowl mill), 해머 밀(hammer mill) 또는 제트 밀(jet mill)내에서 함께 배합하고 분쇄할 수 있다. 이러한 혼합은 특히 후속 침전을 위하여 산소-함유 화합물의 혼합물을 용액으로 제조하는 경우에는 습식 밀링에 의해 수행할 수 있다. 습식 밀링을 위한 용매는 메탄올, 에탄올 또는 프로판올과 같은 알콜일 수 있다. 혼합물이 습윤된 경우, 연소단계 이전에 이를 일차적으로 건조시킬 수 있다.

<45> 산소-함유 화합물 또는 그의 분해 생성물인 산화물의 혼합물은 약 900°C 내지 약 1300°C, 바람직하게는 약 1000°C 내지 약 1200°C의 온도에서 이러한 혼합물을 최종 형광체로 전환시키기에 충분한 시간동안 연소시킨다. 이러한 연소단계는 바람직하게는 교반하거나 혼합하여 기체-고체 접촉을 양호하게 촉진시키면서 배치식 또는 연속식 공정으로 처리할 수 있다. 연소시간은 연소시킬 혼합물의 양, 연소장치를 통한 기체의 처리속도, 및 연소장치내에서의 기체-고체 접촉 품질에 좌우된다. 전형적으로, 적절한 연소시간은 약 1분 내지 약 10시간이다. 환원 대기는 전형적으로는 임의로는 질소, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논 또는 이들의 조합물과 같은 불활성 기체로 희석시킨 수소, 일산화탄소 또는 이들의 조합물과 같은 환원성 기체를 포함한다. 적합한 환원 대기는 약 1 내지 3 부피%의 질소중 산소를 포함한다. 다른 방법으로는, 혼합물을 함유하는 도가니를 고순도의 탄소 입자를 함유하는 제 2의 밀폐된 도가기내에 팩킹시킨 다음 제한된 양의 공기중에서 연소시켜 탄소 입자를 공기중에 존재하는 산소와 반응시킴으로써 요구되는 양의 일산화탄소를 발생시킴으로써 환원 대기를 제공할 수 있다. 이러한 연소단계는 실질적으로는 항온이나, 또는 실온으로부터 램프되어 연소도중에 최종 연소온도에서 유지될 수 있는 온도에서 수행할 수 있다. 다른 방법으로, 이러한 연소단계는 2단계 이상의 온도에서 수행할 수 있으며, 각 단계는 상이한 환원 대기중에서 수행할 수 있다.

<46> 도 1은 개략적으로 기술된 바와 같이 고상(solid-state) 반응에 의해 생성된 형광체 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 의 여기 및 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. 이러한 샘플을 제조하는 경우, 혼합물의 총 중량을 기준으로 약 2 중량% 양의 불화알루미늄을 용제로서 사용하였다. 혼합물은 1 부피%의 질소중 산소를 포함하는 대기하에서 탄소 입자로 팩킹된 제 2 도가기내에 배치된 제 1 도가기내에서 약 1100°C의 온도에서 연소시켰다. 이때 형광체는 약 350nm 내지 약 430nm의 파장 범위에서 효율적으로 여기된다는 사실에 주목해야 한다. 형광체는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 ("SAE")의 약 65-70%의 상대 양자 효율, 약 80%의 405nm에서의 흡수율, 및 $x = 0.276$ 및 $y = 0.571$ 의 CIE 좌표를 갖는다.

<47> 다른 방법으로, 형광체는 습식법으로 제조할 수 있다. 유로퓸을 포함하는 하나 이상의 희토류 금속; 스트론튬, 바륨, 칼슘 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속; 및 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 IIIB족 금속중의 하나 이상의 화합물은 질산염, 황산염, 아세테이트, 시트레이트, 염소산염, 과염소산염, 옥시할라이드 또는 유기 화합물과 같은, 수용액중에서 가용성인 산화물 외의 다른 산화물일 수 있다. 이러한 유기 화합물의 비제한적 실례는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 모노카복실산 및 디카복실산의 금속염, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유하는 디카복실산의 에스테르, 1개 또는 2개의 방향족 고리를 가진 방향족 산의 금속염, 금속 아세틸아세토네이트, 1 내지 6개의 탄소원자를

함유하는 금속 알콕사이드, 및 금속 폐녹사이드이다. 예를 들어, 유로퓸을 포함하는 하나 이상의 희토류 금속; 스트론튬, 바륨, 칼슘 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속; 및 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 IIIB족 금속의 화합물을 블렌딩하여 질산 용액과 같은 산에 용해시킨다. 본 발명의 한가지 실시태양에 있어서, 화합물들중의 하나 이상, 바람직하게는 IIIB족 화합물은 할라이드, 바람직하게는 불화물이다. 산 용액의 세기는 화합물을 신속하게 용해시키도록 선택되며, 이러한 선택은 본 기술분야의 전문가에게는 자명하다. 이어서, 수산화암모늄을 교반하면서 이러한 금속을 함유하는 산 용액에 증가시키면서 침가하여 침전이 완결될 때까지 선택된 원소를 함유하는 수산화물의 혼합물을 침전시킨다. 전형적으로, 이러한 단계는 용액중의 혼합물의 pH가 8 이상으로 상승하는 경우에 완결시킨다. 또한, 탄산암모늄 또는 옥살산암모늄과 같은 다른 암모늄 화합물을 사용하여 선택된 원소의 화합물을 침전시킬 수도 있다. 메탄올아민, 에탄올아민, 프로판올아민, 디메탄올아민, 디에탄올아민, 디프로판올아민, 트리메탄올아민, 트리에탄올아민 또는 트리프로판올아민과 같은 유기 염기가 수산화암모늄 대신에 사용될 수 있다. 침전물을 여과하고 세척한 다음 임의로는 공기중에서 건조시킨다. 임의로는, 침전물을 공기 또는 공기와 불활성 기체의 혼합물중 약 400°C 내지 약 900°C 사이의 온도에서 물질을 거의 완전하게 탈수시키고 사용된 특정의 유기 물질을 분해시키는데 충분한 시간동안 가열할 수 있다. 이러한 가열단계 이전에 건조된 침전물을 밀링하거나 분쇄하는 것이 바람직 할 수 있다. 분해후, 혼합물은 실질적으로는 최소한의 유로퓸, 하나 이상의 알칼리 토금속 및 하나 이상의 IIIB족의 산화물을 포함한다. 이어서, 건조된 침전물 또는 분해된 침전물을 상술한 바와 같이 환원 대기중에서 연소시킨다.

<48> 본 발명의 형광체는 고발광성 및 고CRI를 갖는 광원에 사용되는 다른 형광체와 블렌딩할 수 있다. 하기 표 1은 본 발명의 형광체 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 를 포함하는 블랜드 및 종래 기술의 형광체를 포함하는 블랜드의 시뮬레이션 결과를 비교한 것이다. 표 1에서, "HALO", "SAE", "SECA" 및 "BAMn"은 각각 형광체 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$, Eu^{2+} (황색-적색 영역에서 방출), $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ (청색-녹색 영역에서 방출), $(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ (청색 영역에서 방출), 및 $(\text{Ba},\text{Ca},\text{Sr})\text{Mg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} (녹색 영역에서 방출)를 나타낸다.

표 1

<49>

블랜드	발광성 (1m/W _{electrical})	CRI	적색(%)	녹색(%)	청색(%)
HALO/SAE	296	75	15.1	6.92	2.95
HALO/SECA/BAMn	306	93	15.7	6.54	7.97
HALO/SECA/ $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$	318	87	14.1	9.25	7.8

<50>

본 발명의 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 및 HALO 와 SECA 형광체의 또 다른 블랜드의 스펙트럼 전력 분포의 시뮬레이션 결과는 HALO 형광체의 약 90%의 양자 효율, 약 77%의 405nm에서의 흡수율, 약 340 1m/W_{electrical}의 발광성, 82의 CRI, 약 4000 K의 상관 색 온도, 및 x = 0.387 및 y = 0.395의 CIE 좌표를 나타내었으며, 이는 흑체 위치상에 근접하게 이러한 광원을 위치시켰다. 이러한 블랜드의 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼이 도 2 및 도 3에 도시되어 있다. 이러한 형광체 블랜드의 스펙트럼 전력 분포는 형광 램프와 유사한 조도를 제공할 수 있다.

<51>

LED-계 백색광-방출장치

<52>

약 350nm 내지 약 450nm의 범위에서 근 UV 내지 청색광을 방출하는 LED를 포함하는 장치내에서 본 발명의 형광체 및 청색, 황색 및 적색 영역에서 방출하는 다른 선택된 형광체를 포함하는 형광체 블랜드의 혼입은 전기 전력을 효율적으로 사용하는 백색 광원을 제공하여야만 한다. 이러한 블랜드는 바로 위에서 기술한 블랜드일 수 있다. 청색광-방출 형광체(약 400nm 내지 약 480nm의 범위에서 피크 방출)의 비제한적인 예는 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl},\text{F},\text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 및 $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 이다. 청색-녹색광-방출 형광체(약 480nm 내지 약 500nm의 범위에서 피크 방출)의 비제한적인 예는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ ("SAE"), $2\text{Sr}00.84\text{P}_2\text{O}_50.16\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$, MgWO_4 ,

BaTiP_2O_8 및 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})\text{:Sb}^{3+}$, Mn^{2+} 이다. 녹색광-방출 형광체(약 500nm 내지 약 550nm의 범위에서 피크 방출)의 비제한적인 예는 $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ("LAP"), $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{:Tb}^{3+}$, 및 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}\text{:Ce}^{3+}$, Tb^{3+} ("CBT")이다. 황색-오렌지광-방출 형광체(약 550nm 내지 약 630nm의 범위에서 피크 방출)의 비제한적인 예는 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ ("YAG:Ce") 및 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+} , Sb^{3+} 이다. 적색광-방출 형광체(약 610nm 내지 약 700nm의 범위에서 피크 방출)의 비제한적인 예는 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{:Sn}^{2+}$, $\text{YBO}_3\text{:Eu}^{3+}$, 및 $3.5\text{MgO}0.5\text{MgF}_2\text{GeO}_2\text{:Mn}^{4+}$ 이다.

<53> 백색 광원을 제작하여 하나의 UV/청색 LED를 사용하여 점 광원 장치를 제공하거나 또는 다수의 UV/청색 LED를 사용하여 큰-면적 조명장치를 제공할 수 있다. "큰-면적(large-area)"이란 용어는 약 10cm² 보다 큰 것을 의미한다.

<54> 도 4에 도시된 바와 같은 본 발명의 한가지 실시태양에 있어서, 백색 광원(10)은 약 350nm 내지 약 450nm의 범위에서 근 UV 내지 청색광을 방출하는 LED(100) 및 본 발명의 형광체를 포함하는 형광체 블랜드를 포함한다. LED(100)는 LED(100)에 인접한 위치에 반사면(140)을 가진 컵(120)내에 실장되어 있다. 백색광-방출장치에 적합한 UV/청색 LED는 본원에서 참고로 인용된, 상기에서 언급된 미국 특허 제 5,777,350 호에서와 같은 InGaN 반도체계 LED이다. 또한, 다양한 금속으로 도핑된 GaN 반도체를 기본으로 하는 LED와 같은 다른 UV/청색 LED를 사용하여 큰 밴드갭을 제공할 수도 있다. LED(100)에 전기 전력을 공급하기 위하여 전기 리이드(150 및 152)가 구비되어 있다. 투명한 캐스팅(160)은 에폭시, 실리콘 또는 유리(180)를 포함하며, 여기에서 본 발명의 형광체 블랜드의 입자(200)가 실질적으로 균일하게 분산된다. 다른 방법으로는, 형광체 입자를 LED(100)상에 적용하거나 또는 투명 캐스팅(160)의 단지 일부분에 분산시킬 수 있다. 또한, 폴리카보네이트와 같은 다른 투명한 중합체를 사용하여 투명 캐스팅을 형성시킬 수도 있다. 또한, TiO_2 또는 Al_2O_3 와 같은 광 산란 물질의 입자를 형광체 입자중에서 투명 캐스팅내에 포함시켜 광원(10)으로부터 방출된 광선의 균일성을 향상시킬 수 있다. LED의 InGaN 능동층의 조성 및 캐스팅내에 적용된 형광체의 양은 형광체에 의해 흡수되지 않은 LED에 의해 방출된 청색광의 일부 및 형광체 블랜드에 의해 방출된 넓은-스펙트럼 광선이 결합되어 목적하는 색 온도 및 CRI를 갖는 백색 광원(10)이 제공되도록 선택될 수 있다. 본원에 개시된 바와 같은 백색 광원은 백 라이팅 또는 일반적인 발광 목적에 적합하다.

<55> 일반적인 발광용의 큰-면적 백색 광원은 반사성 패널상에 다수의 청색 LED를 배치하고, 개개의 LED에 적절한 전기 리이드를 제공하고, 본 발명의 형광체 블랜드 및 에폭시와 같은 중합체성 결합제를 포함하는 피막을 적용한 다음, 투명하고 밀폐된 셀내에 결합 구조물 전체를 밀봉시킴으로써 제조할 수 있다. 형광체 블랜드/중합체 피막을 개개의 LED상에 직접 적용하거나 또는 패널 표면 전체에 적용할 수 있다. 전자의 경우, 형광체 블랜드를 LED상에 적용한 후에 패널 표면 전체에 추가의 중합체 피막을 적용할 수 있다. 또한, TiO_2 또는 Al_2O_3 와 같은 광 산란 고체의 입자를 중합체 매트릭스내에 제공하여 장치로부터 방출되는 광선의 균일성을 향상시킬 수 있다.

<56> 지금까지 다양한 실시태양을 기술하였지만, 본 기술분야의 전문가들은 명세서의 내용으로부터 요소, 변수, 등가물 또는 개량물의 다양한 조합을 만들 수 있을 것이며, 그것이 여전히 첨부된 특허청구의 범위에 정의된 바와 같은 본 발명의 범주에 속하는 것임을 잘 알 것이다.

발명의 효과

<57> 최소한 유로퓸을 포함하는 희토류 금속 이온으로 활성화된, 스트론튬, 바륨, 칼슘, 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 알칼리 토금속, 및 알루미늄, 갈륨, 인듐 및 이들의 조합물로 이루어진 군중에서 선택된 하나 이상의 IIIB족 금속의 산화물을 포함하는 본 발명의 형광체는 근자외선(근-UV) 내지 청색광 범위에서 효과적으로 여기될 수 있다. 하나 이상의 이러한 형광체를 하나 이상의 발광 다이오드(100)와 함께 함유하는 블랜드는 고발광성 및 높은 연색 평가지수를 갖는 광원(10)을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 형광체 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ 의 여기 및 방출 스펙트럼을 나타낸다.

<2> 도 2는 $\text{Sr}_{0.8}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}\text{:Mn}^{2+}$, Eu^{2+} 및 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{OH})\text{:Eu}^{2+}$ 로 이루어진 형광체 블랜드의 흡

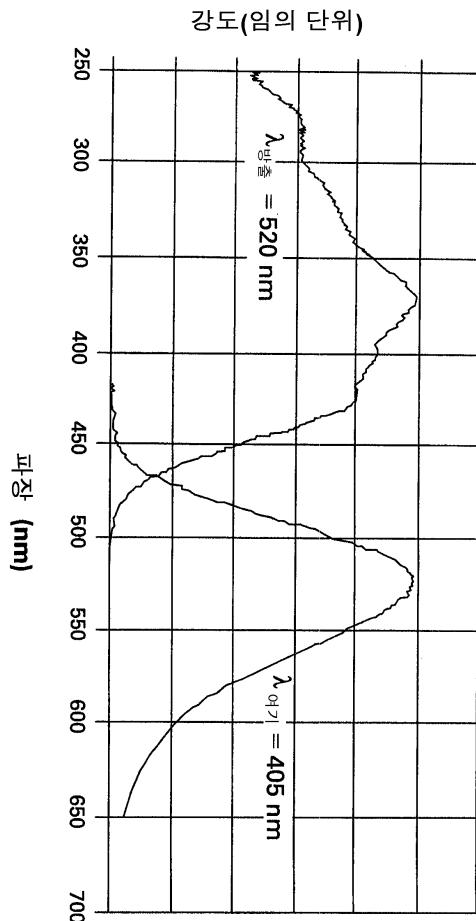
수 스펙트럼을 나타낸다.

<3> 도 3 은 도 2 의 형광체 블랜드의 방출 스펙트럼을 나타낸다.

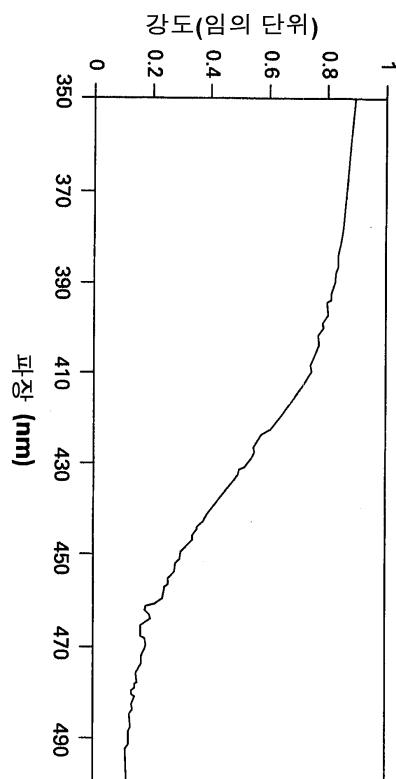
<4> 도 4 는 LED 및 하나 이상의 본 발명의 형광체를 포함하는 광원의 한가지 실시태양을 나타낸다.

도면

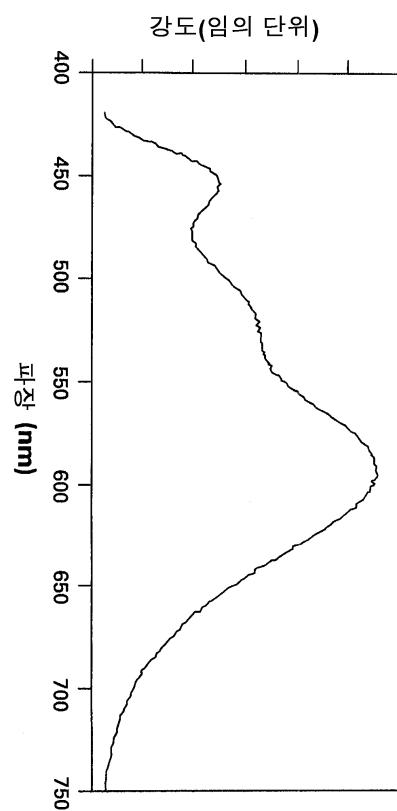
도면1



도면2



도면3



도면4

