



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월18일  
(11) 등록번호 10-2253459  
(24) 등록일자 2021년05월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
C09K 11/7731 (2013.01)  
H01L 33/502 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7026600
- (22) 출원일자(국제) 2019년01월31일  
심사청구일자 2020년09월15일
- (85) 번역문제출일자 2020년09월15일
- (65) 공개번호 10-2020-0111820
- (43) 공개일자 2020년09월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2019/052391
- (87) 국제공개번호 WO 2019/206475  
국제공개일자 2019년10월31일
- (30) 우선권주장  
18168998.5 2018년04월24일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌  
US20020166997 A1  
JP2009132928 A  
US20160244664 A1  
US20120126687 A1

- (73) 특허권자  
루미리즈 홀딩 비.브이.  
네덜란드 씨엘 스키폴 1118 에버트 반 드 벡스트  
라트 1 타워 비5 유닛 107 더 베이스
- (72) 발명자  
스트로벨, 필립-진  
독일 52062 아헨 필립스스트라세 8 루미레즈 저머  
니 게엠베하 - 인텔렉추얼 프라퍼티 - 내  
슈미트, 페터, 요세프  
독일 52068 아헨 필립스스트라세 8 루미레즈 저머  
니 게엠베하 - 인텔렉추얼 프라퍼티 - 내  
슈니크, 볼프강  
독일 52068 아헨 필립스스트라세 8 루미레즈 저머  
니 게엠베하 - 인텔렉추얼 프라퍼티 - 내
- (74) 대리인  
양영준, 백만기

전체 청구항 수 : 총 13 항

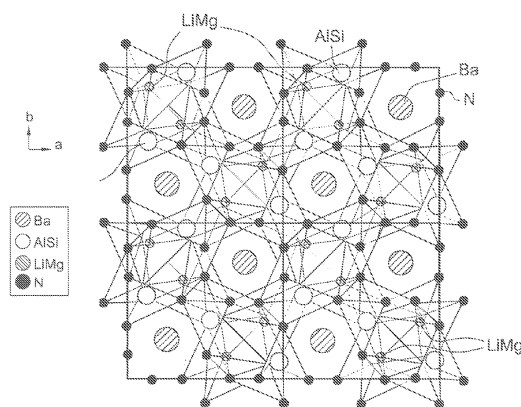
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 루미네선트 재료들

(57) 요약

본 발명의 실시예들은 n형 영역과 p형 영역 사이에 배치된 발광 층을 갖는 반도체 발광 디바이스를 포함한다. 발광 층은 제1 광을 방출한다. 디바이스는 제1 광의 경로 내에 배치되는  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 를 추가로 포함하고, 여기서 AE = Sr, Ba, Ca 중 하나 이상이다.  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 는 제1 광을 흡수하고 제2 광을 방출한다. 일부 실시예들에서, 제1 광 및 제2 광은 청색일 수 있다.

대표도 - 도1



**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

루미네선트 재료(luminescent material)로서,  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 를 포함하고, AE = Sr, Ba, Ca 중 하나 이상이고,  $0.002 < x \leq 0.4$ 인, 루미네선트 재료.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 루미네선트 재료는 440 - 470nm 범위 내의 피크 파장을 갖는 광을 방출하는, 루미네선트 재료.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 루미네선트 재료는 25-26nm의 반치 전폭(FWHM)의 스펙트럼 폭들을 갖는, 루미네선트 재료.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 루미네선트 재료는  $M_{1-x-y-z}A_aB_bC_dE_nN_{6-n}O_n:ES_x, RE_y$ 와 동일 구조인 결정 구조를 갖고:

- a. M은 Ca(칼슘), Sr(스트론튬), 및 Ba(바륨)로부터 선택된 2가 원소이고;
- b. Z는 Na(나트륨), K(칼륨), 및 Rb(루비듐)로부터 선택된 1가 원소이고;
- c. A는 Li(리튬), 및 Cu(구리)로부터 선택된 1가 원소이고;
- d. B는 Mg(마그네슘), Mn(망간), Zn(아연), 및 Cd(카드뮴)로부터 선택된 2가 원소이고;
- e. C는 B(붕소), Al(알루미늄), 및 Ga(갈륨)로부터 선택된 3가 원소이고;
- f. D는 Si(실리콘), Ge(게르마늄), Ti(티타늄), 및 Hf(하프늄)로부터 선택된 4가 원소이고;
- g. E는 P(인), V(바나듐), Nb(니오븀), 및 Ta(탄탈럼)로부터 선택된 5가 원소이고;
- h. ES는 Eu(유로퓸), Sm(사마륨), 및 Yb(이터븀)로부터 선택된 2가 희토류 원소이고;
- i. RE는 Ce(세륨), Pr(프라세오디뮴), Nd(네오디뮴), Sm(사마륨), Eu(유로퓸), Gd(가돌리늄), Tb(테르븀), Dy(디스프로슘), Ho(홀름), Er(에르븀), 및 Tm(툴륨)으로부터 선택된 3가 희토류 원소이고;
- j.  $0 \leq x \leq 0.2$ 이고;
- k.  $0 \leq y \leq 0.2$ 이고;
- l.  $0 < x+y \leq 0.4$ 이고;
- m.  $0 \leq z < 1$ 이고;
- n.  $x+y+z < 1$ 이고;
- o.  $0 \leq n < 0.75$ 이고;
- p.  $a+b=2$ 이고;
- q.  $c+d+e=4$ 이고;
- r.  $a+2b+3c+4d+5e+y-z=16-n$ 인, 루미네선트 재료.

**청구항 5**

제1항에 있어서, 상기 루미네선트 재료는 8배 배위(eightfold coordination)를 갖는 Eu(II) 활성화제 이온들에 의해 팜플레이트된 단일 사이트를 포함하는 격자 구조를 갖는, 루미네선트 재료.

**청구항 6**

디바이스로서,

- a. n형 영역과 p형 영역 사이에 배치되고 제1 광을 방출하는 발광 층을 포함하는 반도체 발광 디바이스; 및
  - b. 상기 제1 광의 경로 내에 배치되는 제1항에 따른 루미네선트 재료 - 상기 루미네선트 재료는 제1 광을 흡수하고 제2 광을 방출함 -
- 를 포함하는 디바이스.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 제1 광은 청색 광인, 디바이스.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 제2 광은 청색 광인, 디바이스.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 제1 광의 경로 내에 배치된 녹색 방출 루미네선트 재료 및 적색 방출 루미네선트 재료를 추가로 포함하는, 디바이스.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 적색 방출 루미네선트 재료는 상기 제2 광의 경로 내에 배치되는, 디바이스.

**청구항 11**

제6항에 있어서, 상기  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 는 세라믹체인, 디바이스.

**청구항 12**

제6항에 있어서, 상기  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 는 투명한 매트릭스 내에 배치된 분말인, 디바이스.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 투명한 매트릭스는 결정질 재료, 알칼리 토류 할로젠화물, 및 갈륨 플루오르화물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 디바이스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

**배경 기술**

발광 다이오드들(LED들), 공진 캐비티 발광 다이오드들(RCLED들), 수직 캐비티 레이저 다이오드들(VCSEL들), 및 에지 방출 레이저들을 포함하는 반도체 발광 디바이스들은 현재 가용한 가장 효율적인 광원들에 속한다. 가시 스펙트럼에 걸쳐 동작할 수 있는 고휘도 발광 디바이스들의 제조에서 현재 관심이 되고 있는 재료 계들은 III-V 족 반도체들, 특히 III-질화물 재료들이라고도 하는, 갈륨, 알루미늄, 및 질소의 2원, 3원, 4원 합금들을 포함한다. 전형적으로, III-질화물 발광 디바이스들은 금속 유기 화학 증착(MOCVD), 분자 빔 에피택시(MBE), 또는 다른 에피택셜 기술들에 의해 사파이어, 실리콘 탄화물, III-질화물, 또는 다른 적합한 기판 상에 상이한 조성 및 도펀트 농도들의 반도체 층들의 스택을 에피택셜 성장시킴으로써 제조된다. 스택은 보통, 예를 들어, 기판

[0001]

위에 형성된 Si로 도핑된 하나 이상의 n형 층, n형 층 또는 층들 위에 형성된 활성 층 내의 하나 이상의 발광 층, 및 예를 들어, 활성 영역 위에 형성된 Mg로 도핑된 하나 이상의 p형 층을 포함한다. 전기적 접점들이 n형 영역 및 p형 영역 상에 형성된다.

[0002] LED와 같은 발광 디바이스는 보통 인광체와 같은 과장 변환 재료와 조합된다. 청색-방출 인광체의 사용이 공지되어 있다. 예를 들어, US 7938,983은 이색성 및 다색성 백색-방출 인광체-변환 LED들을 교시하고 있다. "본 발명에 따른 백색-발광 조명 시스템은 유리하게는 이색성 백색 광을 형성하기 위해, UV 발광 다이오드에 의해 방출된 UV 방사선이 상보적 과장 범위들 내로 변환되도록 형광 재료를 선택함으로써 제조될 수 있다. 이 경우에, 호박색 및 청색 광은 형광 재료들에 의해 발생된다.... 청색 광은  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ ,  $Ba_5SiO_4(Cl,Br)_6Eu$ ,  $CaLa_2S_4:Ce$ ,  $(Sr,Ba,Ca)_5(PO_4)_3Cl:Eu$  및  $LaSi_3N_5:Ce$ 를 포함하는 그룹으로부터 선택된 청색 인광체를 포함하는 형광 재료들에 의해 생성된다."

[0003] "추가 실시예에서, 본 발명에 따른 백색-발광 조명 시스템은 유리하게는 예를 들어, 첨가 색 트리아드들 (triads), 예를 들어 청색, 녹색 및 적색에 의해 다색성 백색 광을 형성하기 위해, UV 방출 다이오드에 의해 방출된 UV 방사선이 상보적 과장 범위들 내로 변환되도록 형광 재료를 선택함으로써 생성될 수 있다."

[0004] WO 2012033122는 "기본 조성 식  $Sr_{3-x}MgSi_2O_8:Eu_x$ (여기서 x는 0.008 내지 0.110의 범위 내에 드는 수치 값을 나타냄)을 갖는 청색-발광 인광체가 메르위나이트(merwinite)의 것과 동일한 결정 구조를 갖고, 20-130°의 회절 각도 2θ에서의 X-레이 회절 패턴으로부터의 Le Bail 방법에 의해 결정된 것과 같은 0.080% 이하의 결정 격자 스트레인을 갖고, 여기서 X-레이 회절 패턴은 θ의 입사 각도를 갖는 CuKα 레이를 사용하여 결정된다. 청색-발광 인광체는 유리하게는 백색 LED 램프와 같은, 전기 전류의 도통 시에 350-430nm의 과장을 갖는 광을 방출할 수 있는 반도체 발광 요소를 포함하는 발광 디바이스를 위한 청색-발광 재료, 및 반도체 발광 요소에 의해 방출된 광으로의 여기 시에 청색 광을 방출할 수 있는 청색-발광 재료로서 사용될 수 있다."라고 교시하고 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0005] 도 1은  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 와 동일 구조인 결정 구조를 도시한다.

도 2는 LED의 단면도이다.

도 3은 LED와 직접 접촉하여 있는 과장 변환 구조를 갖는 디바이스의 단면도이다.

도 4는 LED에 근접하여 있는 과장 변환 구조를 갖는 디바이스의 단면도이다.

도 5는 LED와 이격된 과장 변환 구조를 갖는 디바이스의 단면도이다.

도 6은  $BaLi_2Be_4O_6:Eu$ 의 x-레이 회절 패턴을 도시한다.

도 7은  $BaLi_2Be_4O_6:Eu$ 의 여기 및 방출 스펙트럼들을 도시한다.

도 8은  $SrLi_2Be_4O_6:Eu$ 의 x-레이 회절 패턴을 도시한다.

도 9는  $SrLi_2Be_4O_6:Eu$ 의 여기 및 방출 스펙트럼들을 도시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0006] 본 발명의 실시예들은 청색 방출 인광체들  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ (AE = Sr, Ba, Ca 중 하나 이상;  $0.002 < x \leq 0.4$ )를 포함한다. 이들 협대역 청색 방출 인광체는 일부 실시예들에서 적어도 440nm, 일부 실시예들에서 적어도 450nm, 및 일부 실시예들에서 470nm보다 크지 않은 피크 과장을 갖고, 25-26nm의 반치 전폭(FWHM)의 스펙트럼 폭들을 갖는 청색 광을 방출할 수 있다. 협대역 폭은 UV-청색 범위 내의 피크 과장을 440nm의 최대 과장까지 갖는 광에 의해 청구된 인광체들의 여기를 가능하게 하는 매우 작은 스토크스 시프트(Stokes shift)에 의해 발생된다.

[0007] 청색 방출 인광체들은 예를 들어, 인광체 변환 LED에서 사용될 수 있다. 예를 들어, UV- 또는 청색-방출 LED는 예를 들어,  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 를 포함하는 적색, 녹색, 및 청색 방출 인광체 혼합물들을 펌프하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 디바이스는 이점들을 갖는다. 첫째로, 적색 및 녹색 인광체들과 조합된 종래의 청색 방출 LED와 비교할 때, 일부 실시예들에서 전체적인 효율이 펌프 LED 방출 과장의 변화에 관계없이 높은 색점 안정성의 장

점을 제공하면서 다운 변환 손실을 최소화함으로써 증가될 수 있다. 둘째로, 일부 실시예들에서, 필요한 청색 인광체의 양이 (예를 들어, 황색-녹색 광을 방출하기 위한) Ce-도핑된 가넷 인광체를 포함하는 디바이스들에서 감소되는데, 왜냐하면 440nm 또는 그 근처에서 방출하는 펄스 LED는 또한 가넷 인광체들을 여기서킬 수 있기 때문이다.

[0008] 일부 실시예들에서,  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 는 본원에 참조로 포함되는, US 20160244664에서 설명된 녹색 방출 질화물 인광체들과 동일 구조인 결정 구조에서 결정화한다. US 20160244664의 5번째 문단은 "일반적 조성  $M_{1-x-y-z}Z_zA_aB_bC_cD_dE_eN_{6-n}O_n:ES_x,RE_y$ (여기서 M은 Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨)로부터 선택된 2가 원소, Z는 Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐)로부터 선택된 1가 원소, A는 Li(리튬), Cu(구리)로부터 선택된 1가 원소, B는 Mg(마그네슘), Mn(망간), Zn(아연), Cd(카드뮴)로부터 선택된 2가 원소, C는 B(붕소), Al(알루미늄), Ga(갈륨)로부터 선택된 3가 원소, D는 Si(실리콘), Ge(게르마늄), Ti(티타늄), Hf(하프늄)로부터 선택된 4가 원소, E는 P(인), V(바나듐), Nb(니오븀), Ta(탄탈럼)로부터 선택된 5가 원소, ES는 Eu(유로퓸), Sm(사마륨) 및 Yb(이터븀)로부터 선택된 2가 희토류 원소, RE는 Ce(세륨), Pr(프라세오디뮴), Nd(네오디뮴), Sm(사마륨), Eu(유로퓸), Gd(가돌리늄), Tb(테르븀), Dy(디스프로슘), Ho(홀름), Er(에르븀), Tm(톨륨)으로부터 선택된 3가 희토류 원소임)에 의해 설명되는 새로운 부류의 인광체 재료들이 발견되었다. 조성 범위는 추가로 특히  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.2$ , 특히  $0 < x+y \leq 0.4$ ,  $0 \leq z < 1$ ,  $x+y+z < 1$ , 특히  $0 \leq n < 0.75$ ,  $a+b=2$ ,  $c+d+e=4$ , 및  $a+2b+3c+4d+5e+y-z=16-n$ 으로 정해진다."라고 교시하고 있다.

[0009] US 20160244664의 6번째 문단은 "이들 화합물은 지금까지 문헌에서 설명되지 않았던... 새로운 구조에서 결정화한다"라고 교시하고 있다. 결정 구조는 도 1에 도시된다. "이 구조에서, M과 Z는 8 N 리간드들(ligands)(트위스트된 큐브)에 의해 배위되지만, A, B, C, D, 및 E는 코너 및 에지-공유  $[XN_4]$  사면체(X=A, B, C, D, E) 내에 위치한다. 결과적인 상당히 응축된 호스트 격자는 적절한 크기의 양이온들을 상호교환함으로써 수정될 수 있다... 이들 치환은 (격자 파라미터들의 변화들을 야기하는) 결합 길이들의 변화 및 격자 내의 활성제 이온들의 에너지 상태들에 또한 영향을 주는 양이온-리간드 결합들의 분극의 변화들을 초래한다. 그러므로, Eu-배위 리간드들의 전하 밀도(A/B 서브격자 내의 전하 보상, 예를 들어, Li를 대체하는 Mg)를 증가시키기 위해 Si를 Al로 치환함으로써 또는 Ba를 격자의 수축 및 활성제-리간드 거리들의 단축을 야기하는 양이온들로 치환함으로써 더 긴 피크 파장들을 향해 예를 들어,  $BaLi_2Al_2Si_2N_6:Eu$ 의 방출 대역을 시프트하는 것이 가능하다. Eu 농도를 증가시키면 적색-시프트되고 확장된 방출 프로필을 초래하는데, 이는 많은  $Eu^{2+}$  인광체들에 대한 널리 공지된 효과이다. 양이온 크기 및 격자(A, B 대 C, D, E) 내의 상이한 유형들의 양이온 사이트들의 영향과 조합된 전하의 상이한 효과들은 스펙트럼 방출 형상 및 위치에 대한 다양한 조정 옵션들을 가능하게 한다."라고 교시하고 있다.

[0010]  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 의 좁은 방출 및 작은 스토크스 시프트는 여기된 활성제 상태의 기하학적 완화를 효과적으로 제한하는 8배 배위를 갖는  $Eu(II)$  활성제 이온들에 의해 팝플레이트된 단일 사이트를 생성하는 상당히 응축된, 강성의 호스트 격자 구조의 결과이다. 또한,  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 는 US 20160244664에서 설명된 동일 구조의 니트리도알루모실리케이트들(nitridoalumosilicates)에 대해 관찰된 호스트 격자 양이온 사이트들의 통계적 차이의 결과로서 방출의 불균일한 확장을 나타내지 않는다.

[0011]  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 의 방출 대역 위치는 더 큰 알칼리 토류 양이온 AE를 450 - 470nm 범위 내의 흡수 및 방출 대역들의 분광학적 적색 시프트에 이르게 하는 더 작은 것(Ba는 Sr보다 크지만 Sr은 Ca보다 큼)으로 대체함으로써 어느 정도까지 조정될 수 있다.

[0012]  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ (AE = Sr, Ba, Ca)는 예를 들어, 알칼리 토류(AE) 카보네이트들, 리튬 카보네이트 및 베릴륨 산화물을 포함하는 임의의 적합한 상업적으로 구득가능한 시작 화합물들로부터 준비될 수 있다. 도펀트 Eu는 예를 들어,  $Eu_2O_3$ ,  $EuF_3$  또는  $EuCl_3$ 을 포함하는 임의의 적합한 재료에 의해 도입될 수 있다. 예를 들어, 붕소 산화물,  $BaF_2$  또는  $LiF$ 와 같은, 플럭스들 및/또는 소결 산들과 같은 임의의 적합한 첨가제들이 첨가될 수 있다.

[0013]  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 는 일부 실시예들에서 분말 형태로 처리될 수 있다. 분말 형태의  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$ 의 특성들은 예를 들어, 광 흡수 특성들을 향상시키고/시키거나 분말의 안정성을 증가시키기 위해(즉, 루미네선스 기능의 저하를 감소시키거나 제거하기 위해) 입자 코팅들의 도포에 의해 공학적으로 조작될 수 있다. 분말 인광체는 실



리콘 또는 유리와 같은 비정질이고, 또는 칼슘 플루오르화물과 같은 알칼리 토류 할로겐화물과 같은 결정질인 (아래에 설명되는) 투명한 매트릭스 내에 배치될 수 있다.

- [0014]  $AE_{1-x}Li_2Be_4O_6:Eu_x$  분말들은 일부 실시예들에서 다결정 루미네센트 세라믹체들 로 처리될 수 있다. 본원에 사용된 것과 같이, "루미네센트 세라믹"은 자체 지지하는 모놀리식 슬랩 또는 타일인 구조(즉, 광원과 별도로 형성되고 취급될 수 있는 자체 지지하는 구조) 내로 형성된 인광체를 말한다. 인광체는 예를 들어, 분말 프레스되고 소결될 수 있으므로, 인광체 자체 이외에, 바인더 재료가 타일을 형성하기 위해 필요하지 않다. 루미네센트 세라믹은 치밀한 다결정 구조이다. 일부 실시예들에서, 루미네센트 세라믹은 루미네센트 세라믹 내의 다공성이 1 체적-%보다 많지 않게 제한되도록 치밀하다.
- [0015] 일부 실시예들에서, 루미네센트 세라믹은 다음과 같이 형성된다: 분말 인광체는 녹색체로 사전 치밀화되고 다결정 세라믹으로 소결된다. 녹색체로의 사전 치밀화(predensification)는 예를 들어, 프레스 또는 테이프 캐스팅을 포함하는 임의의 적합한 방법에 의해 이루어질 수 있지만, 소결은 정상 압력 조건들하에서 또는 가스 압력 조건들하에서, 질소 또는 형성 가스와 같은 불활성 가스 분위기에서 이루어질 수 있다. 루미네센트 세라믹은 일부 실시예들에서 800 - 1500°C 범위의, 일부 실시예들에서 1000 - 1350°C 범위의, 그리고 일부 실시예들에서 1100 - 1250°C 범위의 온도들에서 소성될 수 있다.
- [0016] 본원에 설명된 인광체들은 예를 들어, 발광 다이오드를 포함하는 광원에서 사용될 수 있다. 발광 다이오드에 의해 방출된 광은 본 발명의 실시예들에 따른 인광체에 의해 흡수되고 상이한 파장에서 방출된다. 도 2는 적합한 발광 다이오드의 하나의 예인, UV 또는 청색 광을 방출하는 III-질화물 LED를 도시한다.
- [0017] 아래의 예에서 반도체 발광 디바이스가 청색 또는 UV 광을 방출하는 III-질화물 LED이지만, 레이저 다이오드들과 같은 LED 이외의 반도체 발광 디바이스들 및 다른 III-V 재료들, III-인화물, III-비소화물, II-VI 재료를, ZnO, 또는 Si계 재료들 같은 다른 재료 계들로 만들어진 반도체 발광 디바이스들이 사용될 수 있다.
- [0018] 도 2는 본 발명의 실시예들에서 사용될 수 있는 III-질화물 LED(1)를 도시한다. 임의의 적합한 반도체 발광 디바이스가 사용될 수 있고 본 발명의 실시예들은 도 2에 도시된 디바이스로 제한되지 않는다. 도 2의 디바이스는 본 기술 분야에 공지된 것과 같이 성장 기관(10) 상에 III-질화물 반도체 구조(14)를 성장시킴으로써 형성된다. 성장 기관은 보통 사파이어이지만 예를 들어, SiC, Si, GaN, 또는 복합 기관과 같은 임의의 적합한 기관일 수 있다. III-질화물 반도체 구조가 성장되는 성장 기관의 표면은 성장 전에 패턴되고, 조면화 되고 (roughened), 또는 텍스처될 수 있고, 이는 디바이스로부터의 광 추출을 개선시킬 수 있다. 성장 기관에 대항하는 성장 기관의 표면(즉, 광의 대부분이 플립 칩 구성에서 추출되는 표면)은 성장 전 또는 후에 패턴되고, 조면화 되고, 또는 텍스처될 수 있고, 이는 디바이스로부터의 광 추출을 개선시킬 수 있다.
- [0019] 반도체 구조는 n형 영역과 p형 영역 사이에 샌드위치된 발광 또는 활성 영역을 포함한다. n형 영역(16)이 먼저 성장될 수 있고 예를 들어, 버퍼 층들 또는 핵형성 층들, 및/또는 n형일 수 있거나 의도적으로 도핑되지 않은, 성장 기관의 제거를 용이하게 하도록 설계된 층들과 같은 준비 층들, 및 발광 영역이 광을 효율적으로 방출하기 위해 바람직한 특정한 광학적, 물질적, 또는 전기적 특성들을 위해 설계된 n형 또는 심지어 p형 디바이스 층들을 포함하는 상이한 조성들 및 도펀트 농도의 다수의 층을 포함할 수 있다. 발광 또는 활성 영역(18)은 n형 영역 위에 성장된다. 적합한 발광 영역들의 예들은 단일의 두껍거나 얇은 발광 층, 또는 장벽 층들에 의해 분리된 다수의 얇거나 두꺼운 발광 층을 포함하는 다수의 양자 우물 발광 영역을 포함한다. p형 영역(20)이 다음에 발광 영역 위에 성장될 수 있다. n형 영역과 같이, p형 영역은 의도적으로 도핑되지 않을 층들, 또는 n형 층들을 포함하는, 상이한 조성, 두께, 및 도펀트 농도의 다수의 층을 포함할 수 있다.
- [0020] 성장 후에, p-접점이 p형 영역의 표면 상에 형성된다. p-접점(21)은 보통 반사 금속 또는 반사 금속의 전기이동을 방지하거나 감소시킬 수 있는 가드 금속과 같은 다수의 전도성 층을 포함한다. 반사 금속은 보통 은이지만 임의의 적합한 재료 또는 재료들이 사용될 수 있다. p-접점(21)을 형성한 후에, p-접점(21), p형 영역(20), 및 활성 영역(18)의 부분은 n-접점(22)이 형성되는 n형 영역(16)의 부분을 노출시키도록 제거된다. n-접점(22)과 p-접점(21)은 실리콘의 산화물 또는 기타 적합한 재료와 같은 유전체로 채워질 수 있는 갭(25)에 의해 서로 전기적으로 분리된다. 다수의 n-접점 비아가 형성될 수 있고; n-접점(22) 및 p-접점(21)은 도 2에 도시된 배열로 제한되지 않는다. n-접점 및 p-접점은 본 기술 분야에 공지된 것과 같이, 유전체/금속 스택으로 본드 패드들을 형성하기 위해 재분배될 수 있다.
- [0021] LED(1)와의 전기적 접속들을 형성하기 위해서, 하나 이상의 상호접속부(26 및 28)가 n-접점(22) 및 p-접점(21) 상에 형성되거나 그들에 전기적으로 접속된다. 상호접속부(26)는 도 5에서 n-접점(22)에 전기적으로 접속된다.

상호접속부(28)는 p-접점(21)에 전기적으로 접속된다. 상호접속부들(26 및 28)은 유전체 층(24) 및 갭(27)에 의해 n-접점(22) 및 p-접점(21)으로부터 그리고 서로로부터 전기적으로 분리된다. 상호접속부들(26 및 28)은 예를 들어, 솔더, 스티드 범프들, 금 층들, 및/또는 기타 적합한 구조일 수 있다.

- [0022] 기판(10)은 얇게 될 수 있거나 전체적으로 제거될 수 있다. 일부 실시예들에서, 얇게 함(thinning)에 의해 노출된 기판(10)의 표면은 광 추출을 개선시키기 위해 패터닝되고, 텍스처되고, 또는 조면화 될 수 있다.
- [0023] 임의의 적합한 발광 디바이스가 본 발명의 실시예들에 따라 광원들에서 사용될 수 있다. 본 발명은 도 2에 도시된 특정한 LED로 제한되지 않는다. 예를 들어, 도 2에 도시된 LED와 같은 광원은 블록(1)으로 다음의 도면들에 도시된다.
- [0024] 도 3, 4, 및 5는 LED(1)와 파장 변환 구조(30)를 조합한 디바이스들을 도시한다. 파장 변환 구조는 본원에 설명된 인광체들을 포함할 수 있다.
- [0025] 도 3에서, 파장 변환 구조(30)는 LED(1)에 직접 접속된다. 예를 들어, 파장 변환 구조는 도 2에 도시된 기판(10)에, 또는 기판(10)이 제거된다면, 반도체 구조에 직접 접속될 수 있다.
- [0026] 도 4에서, 파장 변환 구조(30)는 LED(1)에 근접하여 배치되지만, LED(1)에 직접 접속되지 않는다. 예를 들어, 파장 변환 구조(30)는 접착 층(32), 작은 공기 갭, 또는 기타 적합한 구조에 의해 LED(1)와 분리될 수 있다. LED(1)와 파장 변환 구조(30) 사이의 간격은 예를 들어, 일부 실시예들에서 500 $\mu$ m 미만일 수 있다.
- [0027] 도 5에서, 파장 변환 구조(30)는 LED(1)와 이격된다. LED(1)와 파장 변환 구조(30) 사이의 간격은 예를 들어, 일부 실시예들에서 수 밀리미터 정도일 수 있다. 이러한 디바이스를 "원격 인광체" 디바이스라고 할 수 있다. 원격 인광체 배열들은 예를 들어, 디스플레이들을 위한 백라이트들에서 사용될 수 있다.
- [0028] 파장 변환 구조(30)는 정사각형, 직사각형, 다각형, 육각형, 원형, 또는 기타 적합한 형상일 수 있다. 파장 변환 구조는 LED(1)과 동일한 크기이거나, LED(1)보다 크거나, LED(1)보다 작을 수 있다.
- [0029] 적합한 파장 변환 구조들의 예들은 위에 설명된 루미네선트 세라믹, 실리콘 또는 유리와 같은 투명한 재료 내에 배치되고 시트 내로 롤되고, 캐스트되거나, 아니면 형성된 후 개별적인 파장 변환 구조들 내로 싱글레이트되는 분말 인광체들과 같은, LED(1)와 분리되어 형성되는 구조들, 및 LED(1) 위에 라미네이트되거나 아니면 배치될 수 있는, 가요성 시트 내로 형성되는 실리콘과 같은 투명한 재료 내에 배치되는 분말 인광체들과 같은 파장 변환 재료들을 포함한다.
- [0030] 적합한 파장 변환 구조들의 예들은 실리콘과 같은 투명한 재료와 혼합되고, LED(1), 루미네선트 세라믹, 또는 기타 적합한 구조 위에 디스펜스되고, 스크린 프린트되고, 스텐실되고, 몰드되거나, 아니면 배치되는 분말 인광체들과 같은, LED(1) 또는 위에 설명된 루미네선트 세라믹들과 함께 제 위치에 형성되는 구조들, 및 전기영동, 증착, 또는 기타 적합한 유형의 퇴적에 의해 LED(1), 루미네선트 세라믹, 또는 기타 적합한 구조 상에 코팅된 파장 변환 재료들을 포함한다.
- [0031] 본원에 설명된 인광체들 외에, 파장 변환 구조(30)는 또한 예를 들어, 다른 인광체들, 유기 인광체들, 퀀텀 닷들, 유기 반도체들, II-VI 또는 III-V 반도체들, II-VI 또는 III-V 반도체 퀀텀 닷들 또는 나노결정들, 염료들, 폴리머들, 또는 발광하는 다른 재료들을 포함할 수 있다.
- [0032] 파장 변환 구조는 LED에 의해 방출된 광을 흡수하고 하나 이상의 상이한 파장의 광을 방출한다. LED에 의해 방출된 비변환된 광은 구조로부터 추출된 광의 최종 스펙트럼의 일부일 수 있지만, 반드시 그럴 필요는 없다. 본원에 설명된 청색 방출 인광체들 외에, 백색으로 보이는 광을 방출하는 디바이스의 경우, 파장 변환 구조는 예를 들어, 황색-방출 파장 변환 재료, 녹색-방출 파장 변환 재료, 및 적색-방출 파장 변환 재료 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 다른 색들의 광을 방출하는 파장 변환 재료들은 구조로부터 추출된 광의 스펙트럼을 맞추도록 첨가될 수 있다.
- [0033] 일부 실시예들에서, 예를 들어, 광학 성능을 개선시키는 재료들, 산란을 촉진하는 재료들, 및/또는 열적 성능을 개선시키는 재료들과 같은, 다른 재료들이 파장 변환 구조에 첨가될 수 있거나 LED(1)에 도포될 수 있다.
- [0034] 파장 변환 구조는 단일의 또는 다수의 파장 변환 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시예들에서, 본원에 설명된 청색 방출 인광체들은 다른 인광체들과 혼합되거나 혼합된 인광체의 단일 층을 갖는 파장 변환 구조 내에 형성될 수 있다. 일부 실시예들에서, 본원에 설명된 청색 방출 인광체들은 상이한 인광체들이 별개의 층들 내에 배치되는 파장 변환 구조의 일부일 수 있다. 별개의 층들은 동일한 유형의 파장 변환 층일 수 있거나, 상

이한 유형들의 층들이 조합될 수 있다. 예를 들어, 별개의 층들은 모두 투명한 매트릭스 내에 배치된 루미네센트 세라믹들 또는 분말들일 수 있거나, 하나의 별개의 층은 예를 들어, 투명한 매트릭스 내에 배치된 분말인 제 2의 별개의 층과 조합될 수 있는 루미네센트 세라믹일 수 있다. 일부 실시예들에서, 별개의 층들을 갖는 파장 변환 구조에서, 본원에 설명된 청색 방출 인광체들을 포함하는 층은 LED(1)에 가장 가깝게 배치되는데, 왜냐하면 인광체에 의해 방출된 청색 광이 다른 파장 변환 재료(들)를 펌프할 수 있기 때문이다.

[0035] 일부 실시예들에서, 본원에 설명된 것들과 같은 작은 스토크스 시프트의 포화된 청색 방출 인광체들은 오프-상태 백색 코팅들로서 사용될 수 있다. 오프-상태 코팅은 디바이스가 동작하지 않을 때 인광체 변환 LED의 외관을 변경한다. LED는 보통 주변 광을 흡수하고 황색 또는 적색 광을 방출할 수 있는 황색 및 녹색 인광체들로 코팅되는데, 이는 오프-상태에서 LED를 보는 사용자에게 매력이 없을 수 있다.

[0036] 예들

[0037] 일부 실시예들에서, 청색 방출 인광체는 BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu(1%)이다.

[0038] BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu(1%)는 다음과 같이 합성될 수 있다: 230.0g(1.5몰) BaO, 151.6g(6.06몰) BeO, 45.3g(1.52몰) Li<sub>2</sub>O, 및 2.7g(0.008몰) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 1100°C에서 1시간 동안 Ar 분위기에서 혼합되고 소결된다. 재료는 예를 들어, 불 밀링을 포함하는 임의의 적합한 기술에 의해 분해(de-aggregate)되거나 분말 형태로 밀링될 수 있는 블록형 입자들을 나타낸다.

[0039] 도 6은 가공되지 않은 인광체 분말 BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu의 x-레이 회절(XRD) 패턴(Cu Kα 방사선)(상부 곡선), Rietveld 정제(Cu Kα 방사선)(중간 곡선), 및 반사 위치들(하부 곡선, 별표들은 알려지지 않은 불순물 상태를 의미함)을 도시한다.

[0040] BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu는 셀 파라미터들 a = 7.2770Å 및 c = 8.8872Å을 갖는 공간 그룹 P4/ncc(번호 130)에서 결정화한다. P4/ncc는 INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY, Volume A1, SYMMETRY RELATIONS BETWEEN SPACE GROUPS. Eds. H. Wondratscheck and U. Mueller, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2004)에 따른 결정 격자의 대칭을 묘사하는 결정학적 공간 그룹의 심볼이다. 표 1은 BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 결정 구조의 원자 파라미터들을 요약한다. 원자는 특정한 Wyckoff 위치(Wyck.)를 갖는 격자 사이트를 차지하는 종들이다. 헤딩들 x/a, y/b 및 z/c는 격자 상수들 a, b, 및 c에 의해 정의되는 결정 격자 내의 원자 위치들의 좌표들을 참조한다. 정방정계 격자 계에서 a = b ≠ c 및 α = β = 90° 이다.

표 1

원자	Wyck.	x/a	y/b	z/c
Ba1	4c	¼	¼	0.32551(2)
Be1	16g	0.1207(3)	0.5337(3)	0.0766(2)
Li1	8f	0.3665(4)	0.6335(4)	¼
O1	16g	0.50530(15)	0.15991(16)	0.04538(12)
O2	8f	0.59636(15)	0.40364(15)	¼

[0041]

[0042] AELi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(AE=Sr,Ba)의 결정 구조는 BaLi<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>N<sub>6</sub>와 동일 구조이다. N-리간드들은 O와 교환되고, 혼합되고-차지된 Al/Si 사이트는 Be와 교환된다. 코너- 및 에지-공유 BeO<sub>4</sub>-사면체는 2개의 상이한 채널들을 형성하는 강성 네트워크를 구축한다. 제1 채널은 Li 원자들로 채워진다. Li 원자들은 O에 의한 4+1 배위 내에 있다. 제2 채널은 AE(AE=Sr,Ba) 원자들로 채워진다. AE는 배워된 8배이고, 배위 구조는 잘려진 정사각형 피라미드로서 묘사될 수 있다.

[0043] BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu의 에너지 분산형 X-레이 분광학(EDS) 스캔들은 1:6의 Ba:O 비를 나타낸다. BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu의 유도 결합 플라즈마 질량 분광학(ICP) 분석은 1.8:2:4.4의 Ba:Li:Be의 비를 나타낸다.

[0044] 도 7은 BaLi<sub>2</sub>Be<sub>4</sub>O<sub>6</sub>:Eu(1%)의 단결정 여기(좌측 곡선) 및 방출(우측 곡선) 스펙트럼들을 도시한다.



- [0045] 일부 실시예들에서, 청색 방출 인광체는  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}(1\%)$ 이다.
- [0046]  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}(1\%)$ 는 다음과 같이 합성될 수 있다: 155.4g(1.5몰)  $\text{SrO}$ , 151.6g(6.06몰)  $\text{BeO}$ , 45.3g(1.52몰)  $\text{Li}_2\text{O}$ , 및 2.7g(0.008몰)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 이 1100°C에서 0.5시간 동안 Ar 분위기에서 혼합되고 소결된다.
- [0047] 도 8은 가공되지 않은 인광체 분말  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}$ 의 XRD 패턴(Cu K $\alpha$  방사선)(상부 곡선), Rietveld 정제(Cu K $\alpha$  방사선)(중간 곡선), 및 반사 위치들(하부 곡선)을 도시한다.
- [0048]  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}$ 는 셀 파라미터들  $a = 7.1659\text{\AA}$  및  $c = 8.9085\text{\AA}$ 를 갖는 공간 그룹 P4/ncc(번호 130)에서 결정화하고  $\text{BaLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}$ 와 동일 구조이다.
- [0049] 표 2는  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}$  결정 구조의 원자 파라미터들을 요약한다.

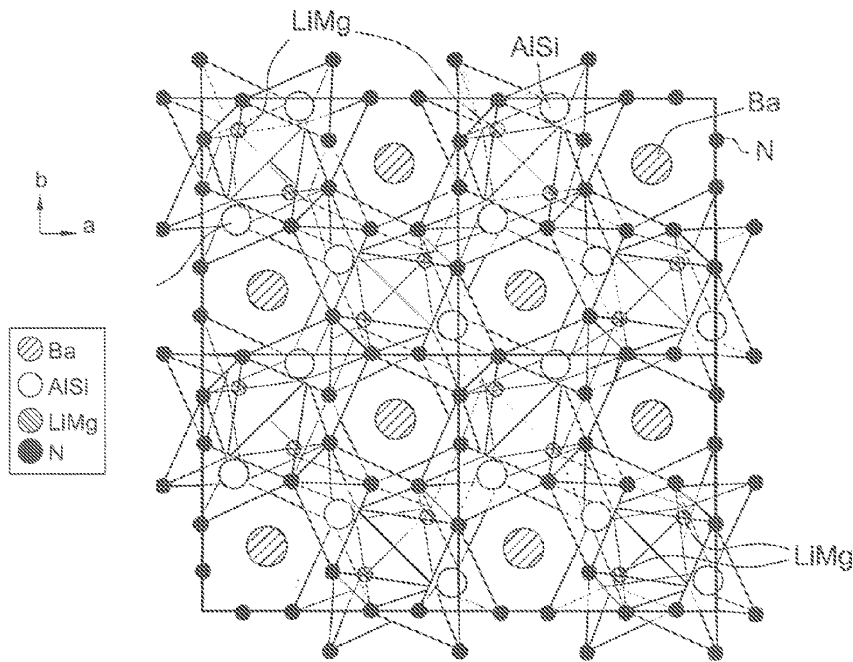
**표 2**

원자	Wyck.	x/a	y/b	z/c
Sr1	4c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.34572(3)
Be1	16g	0.1197(3)	0.5311(3)	0.0776(2)
Li1	8f	0.3697(4)	0.6303(4)	$\frac{1}{4}$
O1	16g	0.50309(13)	0.16231(15)	0.04168(10)
O2	8f	0.59096(15)	0.40904(15)	$\frac{1}{4}$

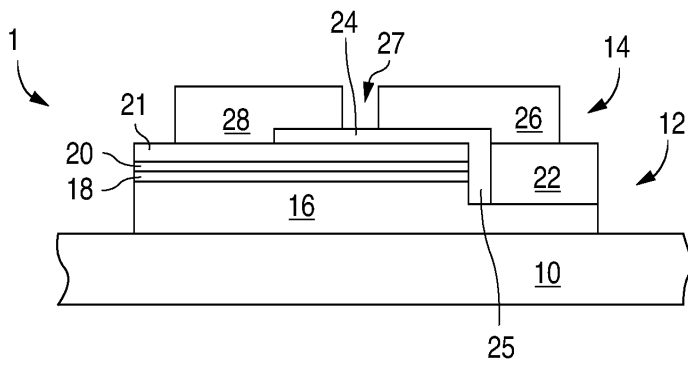
- [0050]
- [0051]  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}$ 의 EDS 스캔들은 1:4.7:0.007의 Sr:O:Eu 비를 나타낸다. ICP 분석은 1:1.5:3.6의 Sr:Li:Be의 비를 나타낸다.
- [0052] 도 9는  $\text{SrLi}_2\text{Be}_4\text{O}_6:\text{Eu}(1\%)$ 의 단결정 여기(좌측 곡선) 및 방출(우측 곡선) 스펙트럼들을 도시한다.
- [0053] 본 발명을 상세히 설명하였지만, 본 기술 분야의 통상의 기술자들은 본 개시내용이 주어지는 경우, 본원에 설명된 발명의 개념의 취지에서 벗어나지 않고서 본 발명에 대해 수정들이 이루어질 수 있다는 것을 알 것이다. 그러므로, 본 발명은 도시되고 설명된 특정한 실시예들에 제한되지 않는 것으로 한다.

도면

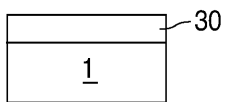
도면1



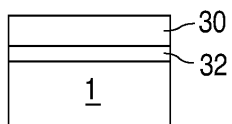
도면2



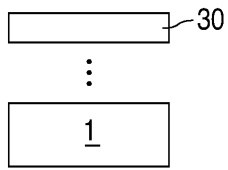
도면3



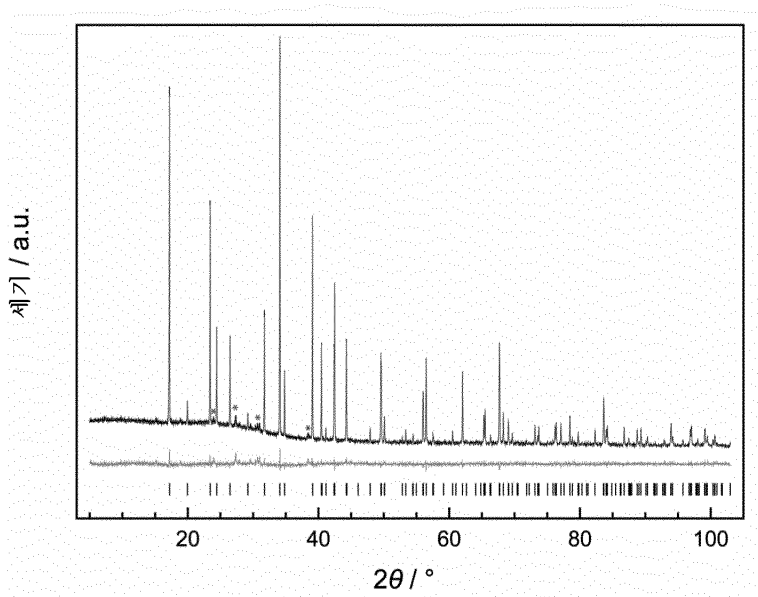
도면4



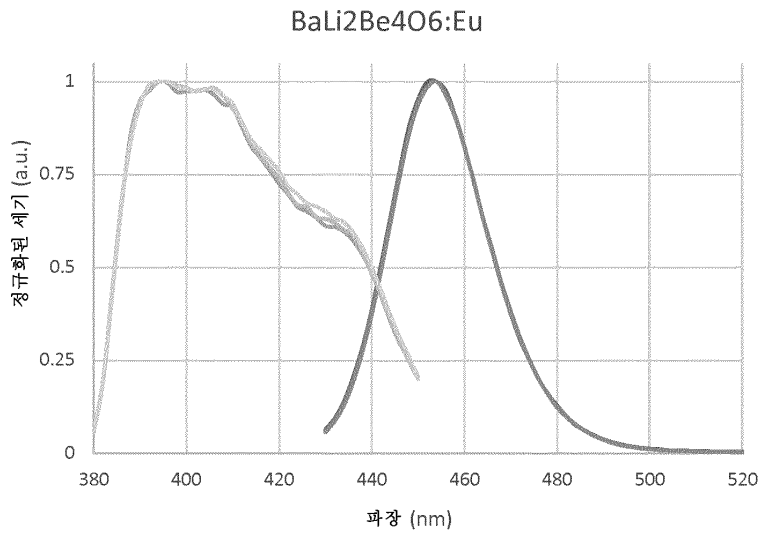
도면5



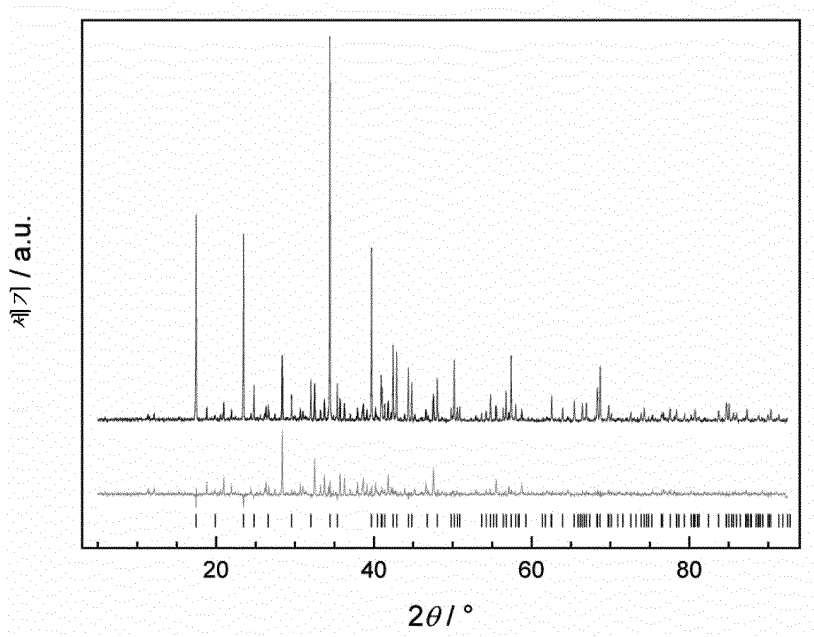
도면6



도면7



도면8



도면9

