



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0139858
 (43) 공개일자 2013년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/08 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7004250
 (22) 출원일자(국제) 2011년06월24일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년02월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/003132
 (87) 국제공개번호 WO 2012/010244
 국제공개일자 2012년01월26일
 (30) 우선권주장
 10 2010 031 755.1 2010년07월21일 독일(DE)

(71) 출원인
메르크 파텐트 게엠베하
 독일 64293 다름슈타트 프랑크푸르터 스트라세 250
 (72) 발명자
포스그뢰네 팀
 독일 64372 오버-람슈타트 클라우데-모네트-백 22
빈클러 홀거
 독일 64291 다름슈타트 릴리-프링스하임-백 17
페트리 랄프
 독일 64347 그리샤임 모차르트슈트라세 8아
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **알루미늄에이트 발광성 물질**

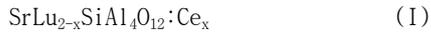
(57) 요약

본 발명은 일반 식 (I) $\text{SrLu}_{2-x}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}_x$ (I) 의 화합물들, 및 형광 물질들의 제조 방법, 및 변환 형광 물질들로서 또는 램프들에서의 상기 형광 물질들의 이용에 관한 것으로, 여기서 x 는 0.01 내지 0.15 범위로부터의 값을 나타낸다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 식 I 의 화합물.



식 중,

x 는 0.01 내지 0.15 범위로부터의 값을 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

x 가 0.015 내지 0.12 범위로부터, 바람직하게는 0.016 내지 0.10 범위로부터의 값을 나타내는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 화합물의 제조 방법으로서,

다음의 방법 단계들:

- a) 루테튬-, 세륨-, 알루미늄-, 스트론튬- 및 실리콘-함유 재료들의 혼합,
- b) 적어도 하나의 추가의 무기 및/또는 유기 물질의 첨가, 및
- c) 세륨-활성화 화합물의 열 후처리 (thermal aftertreatment) 를 포함하는, 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 화합물은 졸겔법들, 침전법들 (precipitation methods) 및/또는 건조법들, 바람직하게는 스프레이 건조에 의한 무기 및/또는 유기 금속염들 및/또는 희토염들로부터의 습식 화학법들에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 무기 또는 유기 물질 (방법 단계 b) 은 암모늄 할라이드들, 알칼리 토금속 플루오라이드들, 이를테면 칼슘 플루오라이드, 스트론튬 플루오라이드 또는 바륨 플루오라이드, 보레이트들, 붕산, 카보네이트들, 바람직하게는 암모늄 하이드로젠카보네이트, 알코올레이트들, 이를테면 옥살레이트들, 및/또는 규산 에스테르들, 이를테면 TEOS 의 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 식 I 의 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 적색 방출 형광체 (phosphor) 를 포함하는, 혼합물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 적색 방출 형광체는 Ce-도핑 가넷들, Eu-도핑 티오갈레이트들, Eu-도핑 술포셀레나이드들 및 Eu- 및/또는 Ce-도핑 니트라이드들, 옥시니트라이드들, 알루미늄니트라이드들 및/또는 Mn(IV)-도핑 옥사이드들 및/또는 플루오라이드들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 적색 방출 형광체는 니트라이드 형광체들, 바람직하게는 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$, $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu$, $(Ca, Sr; Ba)SiN_2:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)_6Si_3O_6N_4:Eu$ 또는 $(Ca, Sr, Ba)_{2-x/2}Si_5N_{8-x}O_x:Eu$ 로부터 선택되고, 식 중, x 는 0.01 내지 3 범위로부터의 수치를 나타내는 것을 특징으로 하는 혼합물.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 제조 방법으로서,

상기 식 I 의 적어도 하나의 화합물은 적어도 하나의 적색 방출 형광체와 혼합되는 것을 특징으로 하는 화합물의 제조 방법.

청구항 10

반도체, 및

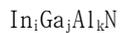
제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 식 I 의 적어도 하나의 형광체와, 적어도 하나의 적색 방출 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 광원.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 반도체는,

특히, 식



의 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 니트라이드인 것을 특징으로 하는 광원.

식 중, $0 \leq i$, $0 \leq j$, $0 \leq k$, 및 $i + j + k = 1$ 이다.

청구항 12

특히 디스플레이 디바이스들의 백라이팅을 위한 조명 유닛으로서,

상기 조명 유닛은,

제 10 항 또는 제 11 항에 기재된 적어도 하나의 광원을 포함하는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 형광체와 상기 광원 사이의 광학 커플링은 도광 장치에 의해 달성되는 것을 특징으로 하는 조명 유닛.

청구항 14

백라이팅을 갖는, 특히 액정 디스플레이 디바이스 (LC 디스플레이) 인 디스플레이 디바이스로서,

상기 디스플레이 디바이스는,

제 12 항 또는 제 13 항에 기재된 적어도 하나의 조명 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 디바이스.

청구항 15

발광성 다이오드로부터 청색 방출 또는 근 UV 방출의 부분적 또는 완전한 변환을 위한 변환 형광체로서의 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 적어도 하나의 화합물의 이용.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄이이트 화합물들, 이들 화합물들의 제조 공정들, 및 변환 형광체 (phosphor) 들로서 또는 램프 들에서의 이들의 이용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LED 는 조명 수단으로서 그리고 또한 액정 디스플레이 (LC 디스플레이) 에서의 백라이트업으로서의 이용 모두에 대한 중요성이 증가하고 있다. 이러한 신규 광원들은 종래의 냉음극 형광 램프 (CCFL) 에 비해 보다 긴 수명, 포텐셜 에너지 절감, (CCFL 에서의 수은과 같은) 해로운 내용물의 부재와 같은 다수의 이점들을 갖는다.

[0003] 고 항온 효율을 가져야 하고 화학적으로 안정적이어야 하는 LED 에서의 형광체들에 대한 높은 요구가 이루어진다. 조성물 $M Ln_2 QR_4 O_{12}$ 를 갖는 형광체들, 예를 들어, $BaY_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$, $SrY_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ 및 $BaLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ 이, US 2004/0062699 에 공지되어 있는데, 여기서 M 은 원소들 Mg, Ca, Sr 또는 Ba 중 적어도 하나를 나타내고, Ln 은 원소들 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu 중 적어도 하나를 나타내고; Q 는 원소들 Si, Ge, Sn, 및 Pb 중 하나를 나타내며, 마지막으로 R 은 원소들 B, Al, Ga, In 및 Tl 중 적어도 하나를 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 공지된 시스템들보다 더 높은 광 효율을 갖는 알루미늄이이트 형광체들을 개발하는 것이다.
 [0005] 놀랍게도, $SrLu_2$ 알루미늄이이트 형광체가 상기 언급된 형광체들보다 더 높은 광 효율을 가지며 또한 더 높은 온도 안정성 (TQ_{50}) 을 갖는다는 것을 현재 알아냈다.

과제의 해결 수단

[0006] 따라서, 본 발명의 제 1 실시형태는 식 I 의 화합물이다.
 [0007] $SrLu_{2-x}SiAl_4O_{12}:Ce_x$ (I)
 [0008] 여기서, x 는 0.01 내지 0.15 범위로부터의 값을 나타낸다.
 [0009] x 는 바람직하게는 0.015 내지 0.12 범위로부터, 특히 바람직하게는 0.016 내지 0.10 범위로부터의 값을 나타낸다.
 [0010] 본 발명에 따른 형광체들은 소량으로 채용될 때에도 양호한 LED 품질을 나타낸다. LED 품질은, 예를 들어, 컬러 렌더링 인덱스 (colour rendering index), TQ_{50} 값 및 CIE x 및 CIE y 좌표들에서의 컬러 포인트와 같은 종래 파라미터들을 통해 여기에서 설명된다.
 [0011] 컬러 렌더링 인덱스 또는 CRI 는, 인공 광원의 컬러 재현 충실도를 태양광 및/또는 필라멘트 광원의 그것과 비교하는 (후자의 2개는 100 의 CRI 를 갖는다), 당업자에게 친숙한 무차원 조명 양이다.
 [0012] TQ_{50} 값은, 형광체 또는 LED 의 방출 스펙트럼이 0 °C 의 온도에서 갖는 세기의 50% 를 여전히 갖고 있는 온도이다.
 [0013] CIE x 및 CIE y 는, 당업자에게 친숙한 표준 CIE 컬러 차트 (여기에서는 표준 관측자 1931) 에서의 좌표들을 나타내고, 그에 의해 광원의 컬러가 설명된다. 상기 언급된 모든 광 품질들은 당업자에게 친숙한 방법들에 의한 광원의 방출 스펙트럼들로부터 계산된다.
 [0014] 본 출원의 맥락에서, 녹색 방출 또는 녹색 광은 세기 최대값이 508 nm 와 550 nm 사이의 파장에 있는 광을 나타내고, 이에 대응하여, 황색은 최대값이 551 nm 와 585 nm 사이의 파장에 있는 광을 나타내고, 적색은 최대값이 610 nm 와 670 nm 사이의 파장에 있는 광을 나타낸다.
 [0015] 또한, 본 발명은 식 I 의 화합물의 제조 공정에 관한 것이다.

- [0016] 이를 위해, 단계 a) 에서, 루테튬-, 세륨-, 알루미늄-, 스트론튬- 및 실리콘-함유 재료들이 혼합되고, 단계 b) 에서, 적어도 하나의 추가의 무기 또는 유기 물질이 또한 그 혼합물에 첨가된 후에, 단계 c) 에서, 그 혼합물에 열 후처리 (thermal aftertreatment) 가 바람직하게는 환원 조건 하에서 행해진다.
- [0017] 상기 언급된 열 처리는 적어도 부분적으로 환원 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 단계 b) 에서, 그 반응은 보통 900 °C 초과 온도에서 수행되고, 1000 °C 초과 온도에서 수행되는 것이 바람직하며, 1100 °C 내지 1500 °C 의 범위에서 수행되는 것이 특히 바람직하다. 환원 조건은 여기에서, 예를 들어, 일산화탄소, 포밍 (forming) 가스 또는 수소 또는 적어도 진공 또는 산소-결핍 분위기를 이용하여, 바람직하게는 아르곤의 스트림에서, 바람직하게는 Ar/H₂ 의 스트림에서 그리고 특히 바람직하게는 Ar/H₂ (90 내지 70 : 10 내지 30) 의 스트림에서 확립된다. 또한, 열 후처리는 바람직한 다단 절차, 특히 2단 절차를 갖는 하나 이상의 단계들에서 수행될 수 있다.
- [0018] (단계 b) 에서) 채용된 무기 또는 유기 물질은 암모늄 할라이드들, 바람직하게는 암모늄 클로라이드, 알칼리 토 금속 플루오라이드들, 이틀테면 칼슘 플루오라이드, 스트론튬 플루오라이드 또는 바륨 플루오라이드, 보레이트들, 붕산, 카보네이트들, 바람직하게는 암모늄 하이드로젠카보네이트, 알코올레이트들, 이틀테면 옥살레이트들, 및/또는 규산, 이틀테면 테트라에틸 오소실리케이트 (TEOS) 의 균으로부터의 물질이다.
- [0019] 본 발명에 따른 형광체들은 습식 화학법들 또는 고상 (solid-state) 확산법 (혼합 및 소성) 중 어느 하나에 의해 제조될 수 있고, 여기서 졸겔법들, 공침법들 및/또는 건조법들, 바람직하게는 스프레이 건조에 의한 무기 및/또는 유기 금속염들 및/또는 회토염들로부터의 습식 화학법들이 바람직하다.
- [0020] 일반적으로, 습식 화학적 제조는, 종래의 고상 확산법보다, 본 발명에 따른 형광체가 제조되는 결과적인 재료들이 화학량론적 조성, 입자 크기 및 입자들의 형태에 대해 더 큰 균일성을 갖는다는 이점을 갖는다.
- [0021] 예를 들어, 루테튬 클로라이드, 세륨 클로라이드, 알루미늄 클로라이드, 스트론튬 클로라이드, 테트라에틸 오소실리케이트 및 암모늄 하이드로젠카보네이트 용액의 혼합물로 이루어진 형광체들의 수성 전구체 (형광체 전구체들) 의 습식 화학적 전처리에 다음의 공지된 방법들이 바람직하다:
- [0022] • NH₄HCO₃ 용액을 이용하는 공침 (예를 들어, *Jander, Blasius Lehrbuch der analyt. u. prep. anorg. Chem. 2002 [Blasius's Textbook of Analyt. and Prep. Inorg, Chem 2002]* 참조)
- [0023] • 시트르산 및 에틸렌 글리콜의 용액을 이용하는 페치니 공정 (예를 들어, *Annual Review of Materials Research Vol. 36: 2006, 281 내지 331* 참조)
- [0024] • 우레아를 이용하는 연소 공정
- [0025] • 수성 또는 유기염 용액들 (시작 재료들) 의 스프레이 건조
- [0026] • 수성 또는 유기염 용액들 (시작 재료들) 의 스프레이 열분해
- [0027] • 질산염 용액들의 증발 및 잔류물의 열 변환
- [0028] 상기 언급된 공침에서, TEOS/NH₄HCO₃ 용액이, 예를 들어, 상응하는 형광체 시작 재료들의 클로라이드 용액들에 첨가되어, 형광체 전구체의 형성을 유발하고, 그 형광체 전구체가 그 후에 일단 또는 다단 열처리에 의해 형광체로 변환된다. 본 발명에 의하면 이 방법이 특히 바람직하다.
- [0029] 페치니 공정에서, 시트르산 및 에틸렌 글리콜로 이루어진 침전제가, 예를 들어, 상응하는 형광체 시작 재료들의 질산염 용액에 실온에서 첨가되고, 그 혼합물이 그 후에 가열된다. 점도의 증가가 형광체 전구체의 형성을 유발한다.
- [0030] 공지된 연소 공정에서는, 예를 들어, 상응하는 형광체 시작 재료들의 질산염 용액들이 물에 용해되고, 그 용액이 그 후에 환류되고, 우레아가 첨가되어, 형광체 전구체의 느린 형성을 초래한다.
- [0031] 스프레이 열분해는, 다양한 방법으로 가열된 반응 공간 (반응기) 에 용액, 현탁물 또는 분산물을 스프레이하는 것 및 고체 입자들의 형성 및 퇴적을 특징으로 하는 에어로졸 공정들 중 하나이다. 고온 가스 온도 < 200 °C 에서의 스프레이 건조와는 대조를 이루어, 고온 공정으로서의 스프레이 열분해는, 용매의 증발 이외에도, 사용된 시작 재료들 (예를 들어, 염들) 의 열 분해 및 물질들 (예를 들어, 산화물들 또는 혼합된 산화물들) 의 재

형성을 수반한다.

- [0032] 상기 언급된 6개의 공정 변형예들은, 전체 범위가 본 발명의 문맥에 참조로서 포함된 WO 2007/144060 (Merck)에 상세히 기재되어 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 녹색 방출 형광체들은 적색 방출 형광체들과 혼합되어, 일반적인 조명과 LCD 백라이트의 용도에 매우 적합한 혼합물들을 형성할 수 있다.
- [0034] 따라서, 본 발명의 추가의 실시형태는 식 I의 적어도 하나의 화합물 및 적어도 하나의 적색 방출 형광체를 포함하는 혼합물이며, 여기서 후자는 Ce-도핑 가넷들, Eu-도핑 티오갈레이트들, Eu-도핑 술포셀레나이드들 및 Eu-및/또는 Ce-도핑 니트라이드들, 옥시니트라이드들, 알루미늄니트라이드들 및/또는 Mn(IV)-도핑 옥사이드들 및/또는 플루오라이드들로부터 선택되는 것이 바람직하다. 적색 방출 형광체가 니트라이드 형광체들, 바람직하게는 $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu$, $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)SiN_2:Eu$, $(Ca, Sr, Ba)_6Si_3O_6N_4:Eu$, $A_{2-0.5y-x}Eu_xSi_5N_{8-y}O_y$ (여기서, A는 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 하나 이상의 원소들을 나타내고, x는 0.005 내지 1 범위로부터의 값을 나타내며, y는 0.01 내지 3 범위로부터의 값을 나타낸다), 또는 상기 화합물들의 변이체로서, 개개의 격자 위치들이 다른 화학 원소들, 이를테면, 알칼리 금속들, 알루미늄, 갈륨 또는 가돌리늄에 의해 치환되거나 또는 이런 타입의 추가 원소들이 도펀트로서 결함 (flaw)을 차지하는, 상기 화합물들의 변이체로부터 선택되는 것이 특히 바람직할 수도 있다. 당업자에게 공지되어 있고 적합한 재료 시스템들은 실리콘니트라이드들 및 알루미늄실리콘니트라이드들 (Xie, Sci. Technol. Adv. Mater. 2007, 8, 588 내지 600 참조): 1-1-2-니트라이드들, 이를테면, 예를 들어, $CaSiN_2:Eu^{2+}$ (Le Toquin, Cheetham, Chem. Phys. Lett. 2006, 423, 352), 2-5-8-니트라이드들, 이를테면, $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (Li 이외, Chem. Mater. 2005, 15, 4492), 및 알루미늄실리콘니트라이드들, 이를테면, $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$ (K. Uheda 이외, Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, H22) 이다.
- [0035] 화합물 $A_{2-0.5y-x}Eu_xSi_5N_{8-y}O_y$ (여기서, A는 Ca, Sr, Ba로부터 선택된 하나 이상의 원소들을 나타내고, x는 0.005 내지 1 범위로부터의 값을 나타내며, y는 0.01 내지 3 범위로부터의 값을 나타낸다) 이 특허 출원 EP10000933.1에 기재되어 있고 아래에서 식 II의 화합물로 지칭된다. 화합물은 적어도 하나의 추가의 실리콘- 및 산소- 함유 화합물을 갖는 혼합물에서 또는 순수한 물질로서 여기에서 존재할 수 있으며, 적어도 하나의 추가의 실리콘- 및 산소- 함유 화합물이 식 II의 화합물의 제조의 반응 부산물이고 이것은 식 II의 화합물의 응용 관련 광학 특성들에 악영향을 미치지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명은 또한 식 II의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이고, 그 혼합물은, 단계 a)에서, 바이너리 니트라이드들 (binary nitrides), 할라이드들, 및 옥사이드들 또는 이들의 상응하는 반응성 형태들로부터 선택된 적합한 시작 재료들이 혼합되고, 단계 b)에서, 그 혼합물이 환원 조건 하에서 열처리되는 공정에서 의해 획득가능하다.
- [0036] 본 발명에 따른 식 II의 화합물에서, 바람직한 실시형태들에서 A는 Sr을 나타내는 한편, 바람직한 실시형태들에서 x는 0.01 내지 0.8 범위로부터, 바람직하게는 0.02 내지 0.7 범위로부터 그리고 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.6 범위로부터 그리고 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.4 범위로부터의 값을 나타내고, 바람직한 실시형태들에서 y는 0.1 내지 2.5 범위로부터, 바람직하게는 0.2 내지 2 범위로부터 그리고 특히 바람직하게는 0.22 내지 1.8 범위로부터의 값을 나타낸다.
- [0037] 식 II의 형광체들의 제조를 위해, 바이너리 니트라이드들, 할라이드들, 및 옥사이드들 또는 이들의 상응하는 반응성 형태들로부터 선택된 적합한 시작 재료들이 단계 a)에서 혼합되고, 단계 b)에서 그 혼합물이 환원 조건 하에서 열처리된다. 상기 언급된 열 처리에서, 이것은 적어도 부분적으로 환원 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 단계 b)에서, 그 반응은 보통 800 °C 초과 온도에서, 바람직하게는 1200 °C 초과 온도에서 그리고 특히 바람직하게는 1400 °C 내지 1800 °C 범위에서 수행된다. 환원 조건은 여기에서, 예를 들어, 일산화탄소, 포밍 가스 또는 수소 또는 적어도 진공 또는 산소-결핍 분위기를 이용하여, 바람직하게는 질소의 스트림에서, 바람직하게는 N_2/H_2 의 스트림에서 그리고 특히 바람직하게는 $N_2/H_2/NH_3$ 의 스트림에서 확립된다. 순수한 형태의 식 II의 화합물들을 제조하려고 한다면, 이것은 시작 재료 화학량론의 정밀한 제어를 통해 또는 유리 형상 부분들로부터의 식 II의 화합물들의 결정들의 기계적 분리에 의해 수행될 수 있다. 그 분리는, 예를 들어, 당업자에게 공지된 분리 방법에 의해, 상이한 밀도, 입자 형상 또는 입자 크기를 통해 수행될 수 있다.

- [0038] 본 발명에 의하면, 식 I 의 화합물 (또는 형광체) 및 적어도 하나의 적색 방출 형광체는 보통 여기에서 20 : 1 내지 1 : 1 중량비로 존재한다. 본 발명에 의하면, 식 I 의 적어도 하나의 형광체 및 적어도 하나의 적색 방출 형광체는 10 : 1 내지 3 : 1 그리고 특히 바람직하게는 6 : 1 내지 4 : 1 중량비로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명은 또한 식 I 의 적어도 하나의 화합물 (또는 형광체) 이 적어도 하나의 적색 방출 형광체와 혼합되는 형광체 혼합물의 제조 공정에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명에 따른 형광체들의 입자 크기는 보통 50 nm 와 30 μ m 사이, 바람직하게는 1 μ m 과 20 μ m 사이에 있다.
- [0041] 추가의 바람직한 실시형태에서, 입자 형태의 형광체들은 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ 및/또는 Y₂O₃ 와 이들의 혼합 옥사이드들로 이루어지는 연속 표면 코팅을 갖는다. 이 표면 코팅은, 코팅 재료들의 굴절률의 적합한 그레이딩 (grading) 을 통해, 굴절률이 환경에 매칭될 수 있다는 이점을 갖는다. 이 경우에, 형광체의 표면에서의 광의 산란이 감소되고 더 큰 비율의 광이 형광체 내로 침투할 수 있고 거기에서 흡수 및 변환될 수 있다. 또한, 굴절률 매칭된 표면 코팅은 더 많은 광이 형광체로부터 커플링되는 것을 가능하게 하는데, 왜냐하면 내부 전반사가 감소되기 때문이다.
- [0042] 또한, 형광체가 캡슐화되어야 하는 경우에는 연속 층이 유리하다. 이것은 직접적인 환경 (immediate environment) 에서 확산하는 물 또는 다른 재료들에 대한 형광체 또는 그의 부분들의 민감성에 대항하기 위하여 필요할 수도 있다. 단한 셀을 갖는 캡슐화의 추가적 이유는 칩에서 발생된 열로부터 실제 형광체의 열적 디커플링이다. 이 열은 형광체의 형광광 수율의 감소를 초래하고 또한 형광 광의 컬러에 영향을 미칠 수도 있다. 마지막으로, 이러한 타입의 코팅은 형광체에서 발생하는 격자 진동이 환경으로 전파되는 것을 방지함으로써 형광체의 효율이 증가되는 것을 가능하게 한다.
- [0043] 또한, 형광체들은 형광체 조성물의 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, ZrO₂ 및/또는 Y₂O₃ 또는 이들의 혼합 옥사이드들로 이루어지는 다공질 표면 코팅을 갖는 것이 바람직하다. 이들 다공질 코팅들은 단일 층의 굴절률을 더 감소시키는 가능성을 제공한다. 이러한 타입의 다공질 코팅들은, 전체 범위가 본 출원의 문맥에 참조로서 포함된 WO 03/027015 에 기재된 것과 같은 3개의 종래 방법들에 의해 제조될 수 있다: 유리의 식각 (예를 들어, 소다 석회 유리 (US 4019884 참조)), 다공질 층의 도포, 및 다공질 층과 식각 동작의 조합.
- [0044] 추가의 바람직한 실시형태에서, 형광체 입자들은, 바람직하게는 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어지는, 환경에 화학적 본딩을 용이하게 하는 작용기들을 지니는 표면을 갖는다. 이들 작용기들은, 예를 들어, 옥소기들을 통해 본딩되고 에폭시드들 및/또는 실리콘들에 기초한 바인더들의 성분들에 링크들을 형성할 수 있는 에스테르들 또는 다른 유도체들일 수 있다. 이 타입의 표면들은 바인더들의 형광체들의 균질한 혼합이 용이해지는 이점을 갖는다. 또한, 형광체/바인더 시스템의 유동학적 특성 그리고 또한 가용 시간 (pot live) 은 그에 의해 어느 정도 조정될 수 있다. 따라서, 혼합물들의 공정이 단순화된다.
- [0045] LED 칩에 도포된 본 발명에 따른 형광체 층은 바람직하게는 벌크 캐스팅에 의해 도포되는 실리콘 및 균질한 형광체 입자들의 혼합물로 이루어지고 실리콘은 표면 장력을 갖기 때문에, 이 형광체 층은 미세한 레벨에서 균일하지 않거나 또는 그 층의 두께는 전체에 걸쳐 일정하지 않다. 이것은 일반적으로 또한, 형광체가 벌크 캐스팅 공정에 의해 도포되는 것이 아니라, 대신에 고농도의 박형 형광체 층이 정전기 방법의 도움으로 칩의 표면에 직접 도포되는 소위 칩-레벨 변환 공정에서 도포되는 경우에 그러하다.
- [0046] 상기 언급된 공정의 도움으로, 임의의 원하는 외형의 형광체 입자들, 이를테면, 구형 입자들, 플레이크들 및 구조화된 재료들 및 세라믹들을 제조하는 것이 가능하다.
- [0047] 추가의 바람직한 실시형태로서 플레이크형 형광체들의 제조는 상응하는 금속 염들 및/또는 희토염들로부터 종래의 공정들에 의해 수행된다. 제조 공정은, 전체 범위가 본 출원의 문맥에 참조로서 포함된 EP 763573 및 DE 102006054331 에 상세하게 기재되어 있다. 이들 플레이크형 형광체들은, 수성 분산물 또는 현탁물에서 침전 반응에 의해 형광체 층으로 매우 큰 종횡비, 원자적으로 매끄러운 표면 및 조정가능한 두께를 갖는 예를 들어, 운모, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, 유리 또는 TiO₂ 플레이크들을 포함하는, 천연 또는 합성 제조된, 고도로 안정한 지지체 또는 기판을 코팅하는 것에 의해 제조될 수 있다. 운모, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, 유리 또는 TiO₂ 또는 이들의 혼합물들 이외에, 플레이크들은 또한 형광체 재료 자체로 이루어질 수도 있거나 또는 하나의 재료로부터 만들어질 수도 있다. 플레이크 자체가 단순히 형광체 코팅을 위한 지지체 역할을 하면, 후자는 LED 의 주 방사선 (primary radiation) 에 투명하거나 또는 주 방사선을 흡수하고 이 에너지를 형광체 층으로 전달하는 재료로 이

루어져야 한다. 플레이크형 형광체들은 수지 (예를 들어, 실리콘 또는 에폭시 수지) 에 분산되고, 이 분산물이 LED 칩에 도포된다.

- [0048] 플레이크형 형광체들은 50 nm 내지 약 20 μm , 바람직하게는 150 nm 와 5 μm 사이의 두께로 큰 산업적 규모로 제조될 수 있다. 여기에서 그 직경은 50 nm 내지 20 μm 이다.
- [0049] 이것은 일반적으로, 1 : 1 내지 400 : 1 그리고 특히 3 : 1 내지 100 : 1 의 중량비 (직경 대 입자 두께의 비) 를 갖는다.
- [0050] 플레이크 치수들 (길이 \times 폭) 은 배열에 의존한다. 플레이크들은 또한, 특히 이들이 특히 작은 치수들을 가지면, 변환 층 내에서 산란의 중심으로서 적합하다.
- [0051] LED 칩을 향하는 본 발명에 따른 플레이크형 형광체의 표면에는 LED 칩에 의해 방출된 주 방사선에 대해 반사방지 작용을 갖는 코팅이 제공될 수 있다. 이것은 주 방사선의 후방 산란의 감소를 유발하여, 후자가 본 발명에 따른 형광체 몸체 내로 더 양호하게 커플링되는 것을 가능하게 한다.
- [0052] 이 목적으로, 예를 들어, 다음의 두께 d 를 가져야 하는 매칭된 굴절률의 코팅이 적합하다: $d = [\text{LED 칩의 주 방사선의 파장}/(4 * \text{형광체 세라믹의 굴절률})]$, 예를 들어, Gerthsen, Physik [Physics], Springer Verlag, 18th Edition, 1995 참조. 이 코팅은 또한, 소정의 작용성을 달성하기 위하여 플레이크형 형광체의 표면의 구조화를 또한 포함하는 광자 결정들로 이루어질 수도 있다.
- [0053] 세라믹 몸체들 형태의 본 발명에 따른 형광체들의 제조는, 전체 범위가 본 출원의 문맥에 참조로서 포함된 DE 102006037730 (Merck) 에 기재된 공정과 유사하게 수행된다. 이 공정에서, 형광체는 상응하는 시작 재료들과 도펀트들을 혼합하여 습식 화학법들에 의해 제조된 후에, 등방압 가압이 수행되고, 균질한 박형 및 비다공질 플레이크 형태의 칩의 표면에 직접 도포된다. 따라서, 형광체의 여기 (excitation) 및 방출의 위치 의존적 변화는 존재하지 않고, 이는 형광체가 제공된 LED 가 일정한 컬러의 균질한 광 콘 (cone) 을 방출하고 높은 광출력을 갖는다는 것을 의미한다. 세라믹 형광체 몸체들은, 예를 들어, 수 100 nm 내지 약 500 μm 의 두께의 플레이크들로서 큰 산업적 규모로 제조될 수 있다. 플레이크 치수들 (길이 \times 폭) 은 배열에 의존한다. 칩에의 직접 도포의 경우에, 플레이크의 크기는, 이에 대응하여 또는 적합한 칩 배열 (예를 들어, 플립칩 배열) 로 칩 표면의 약 10 % 내지 30 % 의 소정의 오버사이즈 (oversize) 를 갖는 칩 치수 (약 100 $\mu\text{m} * 100 \mu\text{m}$ 내지 수 mm^2) 에 따라 선택되어야 한다. 형광체 플레이크가 마무리된 LED 상에 설치되면, 모든 사출 광 콘은 플레이크를 통과한다.
- [0054] 세라믹 형광체 몸체의 측 표면들은 경금속 또는 귀금속, 바람직하게는, 알루미늄 또는 은으로 코팅될 수 있다. 금속 코팅은 형광체 몸체로부터 측방향으로 광이 사출되지 않는 효과를 갖는다. 측방향으로 사출되는 광은 LED 로부터 커플링되는 광속을 감소시킬 수 있다. 세라믹 형광체 몸체의 금속 코팅은 로드 (rod) 또는 플레이크를 제공하기 위하여 등방압 가압 후의 공정 단계에서 수행되고, 여기서 로드 또는 플레이크는 옵션적으로 금속 코팅 전에 필요 크기로 절단될 수 있다. 이를 위해, 측 표면들이, 예를 들어, 실버 니트레이트 및 글루코스를 포함하는 용액으로 적셔진 후에, 상승된 온도에서 암모니아 분위기에 노출된다. 예를 들어, 은 코팅이 이 공정에서 측 표면 상에 형성된다.
- [0055] 다르게는, 무전류 금속화 공정 (currentless metallisation process) 들이 또한 적합하다 (예를 들어, Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie [Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter Verlag or Ullmanns Enzyklopadie der chemischen Technologie [Ullmann's Encyclopaedia of Chemical Technology] 참조).
- [0056] 세라믹 형광체 몸체는, 필요한 경우, 물-유리 용액을 이용하여 LED 칩의 베이스보드 (baseboard) 에 부착될 수 있다.
- [0057] 추가의 실시형태에서, 세라믹 형광체 몸체는 LED 칩 반대 측 상의 구조화된 (예를 들어, 피라미드형) 표면을 갖는다. 이것은 가능한 한 많은 광이 형광체 몸체로부터 커플링되는 것을 가능하게 한다. 형광체 몸체 상의 구조화된 표면은 구조화된 압력 플레이트를 갖는 압축 몰드를 이용하여 등방압 가압을 수행하여 구조를 표면 내로 엠보싱하여 제조된다. 가장 박형의 가능한 형광체 몸체들 또는 플레이크들을 제조할 목적이면, 구조화된 표면들이 바람직하다. 가압 조건들은 당업자에게 공지되어 있다 (J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials], Chapter 4, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998 참조). 사용된 가압 온도는 가압될 물질의 융점의 2/3 내지 5/6 인 것이 중요하다.

- [0058] 또한, 본 발명에 따른 형광체들은 약 410 nm 내지 530 nm, 바람직하게는 430 nm 내지 약 500 nm 에 이르는, 넓은 범위에 걸쳐 여기될 수 있다. 따라서, 이들 형광체들은 LED들 또는 (예를 들어, Hg 에 기초한) 종래의 방전 램프들과 같은 UV 방출 광원 또는 청색 방출 광원에 의한 여기뿐만 아니라, 451 nm 의 청색 In³⁺ 라인을 이용하는 것들과 같은 광원들에 적합하다.
- [0059] 또한, 본 발명은 광원에 관한 것으로서, 그 광원은 반도체, 및 식 I 의 적어도 하나의 형광체와, 적어도 하나의 적색 방출 형광체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이 광원 유닛은 바람직하게는 백색 방출이거나 또는 소정의 컬러 포인트를 갖는 광을 방출한다 (컬러-온-디맨드 원리).
- [0060] 또한, 본 발명은 광원에 관한 것으로서, 그 광원은 반도체 및 식 I 의 적어도 하나의 형광체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 컬러-온-디맨드 개념은 하나 이상의 형광체들을 사용하는 pcLED (= phosphor-converted LED) 를 사용하여 소정의 컬러 포인트를 갖는 광의 생성을 의미하는 것으로 간주된다. 이 개념은, 예를 들어, 조명되는 회사 로고, 상표 등에 대한, 예를 들어, 소정의 기업 디자인을 생성하기 위해 사용된다.
- [0062] 본 발명에 따른 광원의 바람직한 실시형태에서, 반도체는, 특히, 식
- [0063] In_iGa_jAl_kN (여기서, 0 ≤ i, 0 ≤ j, 0 ≤ k, 및 i + j + k = 1)
- [0064] 의 발광성 인듐 알루미늄 갈륨 니트라이드이다.
- [0065] 본 발명에 따른 광원의 추가의 바람직한 실시형태에서, 광원은 ZnO, TCO (transparent conducting oxide), ZnSe 또는 SiC 에 기초한 발광성 장치이거나 또는 유기 광 방출 층 (OLED) 에 기초한 장치이다.
- [0066] 본 발명에 따른 광원의 추가의 바람직한 실시형태에서, 광원은 전계발광 (electroluminescence) 및/또는 광발광 (photoluminescence) 을 나타내는 광원이다. 또한, 광원은 또한 플라즈마 또는 방전 광원일 수도 있다.
- [0067] 이러한 타입의 광원의 가능한 형태들은 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 다양한 구조의 광 방출 LED 칩들 일 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 형광체들은 수지 (예를 들어, 에폭시 또는 실리콘 수지) 에 분산될 수 있거나, 또는 적합한 크기 비율의 경우에는 용도에 따라 광원에 직접 배열되거나 또는 다르게는 그로부터 멀리 떨어져 배열될 수 있다 (후자의 배열은 또한 "원거리 형광체 기술" 을 포함한다). 원거리 형광체 기술의 이점들은 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들어, 다음의 공개물에 의해 밝혀져 있다: Japanese Journ. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005). L649 내지 L651.
- [0069] 본 발명은 또한, 상술된 적어도 하나의 광원을 포함하는 것을 특징으로 하는, 특히 디스플레이 디바이스들의 백라이트를 위한 조명 유닛, 및 이러한 타입의 적어도 하나의 조명 유닛을 포함하는 것을 특징으로 하는, 백라이트를 갖는 대응하는 디스플레이 디바이스, 특히 액정 디스플레이 디바이스 (LC 디스플레이) 에 관한 것이다.
- [0070] 또한, CRI (= 컬러 렌더링 인덱스) > 60, 바람직하게는 > 70, 더욱 바람직하게는 > 80 을 갖는 것을 특징으로 하는, 특히 일반 조명을 위한 조명 유닛이 바람직하다. 그러나, 본 발명에 따른 녹색 형광체가 LED 에서 적색 형광체들과 부가적으로 결합되는 경우에는 CRI 값 > 80 이 단지 달성될 수 있다.
- [0071] 추가의 실시형태에서, 형광체와 광원 사이의 조명 유닛의 광학 커플링이 도광 장치에 의해 달성되는 것이 바람직하다.
- [0072] 이것은 광원이 중심 위치에 설치되고 예를 들어 광섬유와 같은 도광 디바이스들에 의해 형광체에 광학적으로 커플링되는 것을 가능하게 만든다. 이런 방법으로, 광 스크린을 형성하도록 배열될 수 있는 하나 또는 다양한 형광체들, 및 광원에 커플링되는 광 도파관으로 단순히 이루어지는 조명 의도에 적합한 램프들을 달성하는 것이 가능하다. 이런 방법으로, 전기적 설치에 유리할 수 있는 위치에 강한 광원을 배치하고, 추가의 전기적 케이블링 없이, 그러나 대신에 오직 광 도파관들을 놓는 것에 의해, 임의의 원하는 위치들에서 광 도파관들에 커플링되는 형광체들을 포함하는 램프들을 설치하는 것이 가능하다.
- [0073] 본 발명은 또한 발광성 다이오드로부터 청색 방출 또는 근 UV 방출의 부분적 또는 완전한 변환을 위한 본 발명에 따른 형광체들의 이용에 관한 것이다.
- [0074] 청색 방출 또는 근 UV 방출의 가시 백색 방사선으로의 변환을 위한 본 발명에 따른 형광체들의 이용이 또한 바

람직하다. "컬러-온-디맨드" 개념에 따라 주 방사선의 소정의 컬러 포인트로의 변환을 위한 본 발명에 따른 형광체들의 이용이 또한 바람직하다.

[0075] 본 발명은 또한, 예를 들어, 아연 설파이드 또는 Mn^{2+} , Cu^+ 또는 Ag^+ 로 도핑된 아연 설파이드가 황색-녹색 영역에서 방출하는 방출체로서 채용되는 예를 들어 (조명 필름 또는 광 필름으로서도 공지되어 있는) 전계발광 필름과 같은 전계발광 재료에서의 본 발명에 따른 형광체들의 이용에 관한 것이다. 전계발광 필름의 응용 분야들은, 예를 들어, 디스플레이 및/또는 제어 엘리먼트들에서, 예를 들어, 자동차, 열차, 선박 및 항공기 또는 또한 가전 제품, 정원 장비, 측정 기구 또는 스포츠 및 레저 장비에서, 광고, 액정 디스플레이 스크린 (LC 디스플레이) 및 박막 트랜지스터 (TFT) 디스플레이에서의 디스플레이 백라이팅, 자기 조명 차량 번호 판 (self-illuminating vehicle licence plate), (내분쇄성 및 미끄럼 방지 라미네이트 (slip-proof laminate) 와 조합되는) 플로어 그래픽스이다.

[0076] 다음의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것이다. 그러나, 그 실시예들은 결코 제한적인 것으로 간주되어서는 안된다. 조성물들에서 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 성분들은 공지되어 있고 상업적으로 입수가능하거나 또는 공지된 방법으로 합성될 수 있다. 실시예들에 표시된 온도들은 항상 °C 단위이다. 또한, 상세한 설명 그리고 또한 실시예들 양자 모두에서, 조성물에서의 성분들의 첨가된 양은 항상 총 100 % 가 된다는 것은 말할 필요도 없다. 주어진 퍼센트 데이터는 항상 주어진 맥락에서 고려되어야 한다. 그러나, 그것들은 보통 항상 표시된 부분량 또는 전체량의 중량에 관한 것이다.

[0077] 추가 코멘트가 없더라도, 당업자는 상기 설명을 그의 가장 넓은 범위에서 이용할 수 있으리라는 것이 가정된다. 따라서, 바람직한 실시형태들은 절대적으로 결코 제한적이지 않은 설명적인 개시로 단순히 간주되어야 한다. 상기에서 그리고 아래에서 언급되는 모든 출원 및 공개물들의 완전한 개시 내용은 본 출원에 참조로서 포함된다. 다음의 실시예들은 본 발명을 예시하려는 것이다. 그러나, 그 실시예들은 결코 제한적인 것으로 간주되어서는 안된다. 조성물들에서 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 성분들은 공지되어 있고 상업적으로 입수가능하거나 또는 공지된 방법으로 합성될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0078] **도 1:** 본 발명에 따른 형광체 (a) $SrLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ (545 nm 에서의 피크; 정규화 세기 1.03) 의 방출 스펙트럼과, US 2004/0062699 에 따른 형광체 (b) $BaY_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ (552 nm 에서의 피크; 정규화 세기 0.83) 와의 비교를 도시한 것이다.

(방출 측정은, 각 경우, 실온에서 Edinburgh Instruments OC290 스펙트로미터를 이용하여 450 nm 의 여기로 형광체의 광학적으로 무한한 두께의 층 상에서 수행되었다.)

도 2: 본 발명에 따른 형광체 (a) $SrLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ (545 nm 에서의 피크; 정규화 세기 1.03) 의 방출 스펙트럼과, US 2004/0062699 에 따른 형광체 (b) $SrY_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ (549 nm 에서의 피크; 정규화 세기 0.90) 와의 비교를 도시한 것이다.

(방출 측정은, 각 경우, 실온에서 Edinburgh Instruments OC290 스펙트로미터를 이용하여 450 nm 의 여기로 형광체의 광학적으로 무한한 두께의 층 상에서 수행되었다.)

도 3: 본 발명에 따른 형광체 (a) $SrLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ (545 nm 에서의 피크; 정규화 세기 1.03) 의 방출 스펙트럼과, US 2004/0062699 에 따른 형광체 (b) $BaLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ (536 nm 에서의 피크; 정규화 세기 0.91) 와의 비교를 도시한 것이다.

(방출 측정은, 각 경우, 실온에서 Edinburgh Instruments OC290 스펙트로미터를 이용하여 450 nm 의 여기로 형광체의 광학적으로 무한한 두께의 층 상에서 수행되었다.)

도 4: 본 발명에 따른 형광체 (a) $SrLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ 의 방출 스펙트럼 (여기 450 nm) 의 온도 안정성 (TQ₅₀) 과, $SrY_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ 와의 비교를 도시한 것이다.

(TQ 측정은 Oxford Instruments 로부터의 Microstat N 을 갖는 Edinburgh Instruments FLS920 에서 수행되었다. 사용된 여기원은 OSRAM 450Xe 고압 방출 램프이었고, 사용된 검출기는 Hamamatsu R2658P 단일 광자 멀티플라이어이었다. 이 측정은 250 K 내지 500 K 의 50K 단계들, 안정화 시간 100초 동안

수행되었다.)

도 5: 본 발명에 따른 형광체 (a) $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 의 방출 스펙트럼 (여기 450 nm) 의 온도 안정성 (T_{Q50}) 과, $\text{BaY}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 와의 비교를 도시한 것이다.

(TQ 측정은 Oxford Instruments 로부터의 Microstat N 을 갖는 Edinburgh Instruments FLS920 에서 수행되었다. 사용된 여기원은 OSRAM 450Xe 고압 방출 램프이었고, 사용된 검출기는 Hamamatsu R2658P 단일 광자 멀티플라이어이었다. 이 측정은 250 K 내지 500 K 의 50K 단계들, 안정화 시간 100초 동안 수행되었다.)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0079] 실시예들

[0080] 실시예 1: 하이드로젠카보네이트 침전을 통한 $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 의 제조

[0081] 227 ml 의 에탄올, 85 ml 의 탈이온수 및 34 ml 의 테트라에틸 오소실리케이트가 처음에 도입되고, 53 ml 의 암모니아 용액 (25%) 이 30 초 동안 첨가된다. 유백색 현탁물을 제공하면서, 이 혼합물이 pH 11.9 에서 추가 30 분 동안 교반된다.

[0082] 60.1 g 의 염산 (25%) 을 첨가함으로써 7 의 pH 가 5 분 동안 확립된다. 537.6 g 의 암모늄 하이드로젠카보네이트가 3000 ml 의 따뜻한 탈이온수에 용해되고 SiO_2 현탁물에 첨가된다.

[0083] 129.8 g 의 루테튬 클로라이드 헥사하이드레이트, 2.53 g 의 세륨 클로라이드 헵타하이드레이트, 164.2 g 의 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트 및 45.3 g 의 스트론튬 클로라이드 헥사하이드레이트가 600 ml 의 탈이온수에 용해된다. 결과적인 용액이 방울단위로 하이드로젠카보네이트/ SiO_2 현탁물에 45 분 동안 첨가되고, 이 혼합물이 추가 30 분 동안 교반된다. 고체가 석선으로 여과되고 120 °C 에서 건조 캐비닛에서 건조된다.

[0084] 결과적인 전구체가 4 시간 동안 1100 °C 에서 실험실 분위기 하에서 예비-하소된다.

[0085] 산출물: 125 g 의 얼은 황색 분말.

[0086] 예비-하소된 전구체가 4 시간 동안 1400 °C 에서 80% Ar/20% H_2 하에서 HT-하소된다. 냉각 후, 형광체가 그라인딩되고 20 μ 체를 통해 분류된다.

[0087] 실시예 2: 고상 확산 반응 (혼합 및 소성) 을 통한 $\text{SrLu}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiAl}_4\text{O}_{12}$ 의 제조

[0088] 66.29 g 의 루테튬 옥사이드, 1.17 g 의 세륨 디옥사이드, 34.66 g 의 알루미늄 옥사이드, 25.09 g 의 스트론튬 카보네이트, 10.21 g 의 실리콘 디옥사이드 및 10 g 의 암모늄 클로라이드를 PE 병에 계량해 덜어낸다. 이 병을 비틀어 닫고, 이 혼합물이 롤러 벤치에서 8 시간 동안 균질화된다.

[0089] 결과적인 전구체가 4 시간 동안 1100 °C 에서 실험실 분위기 하에서 예비-하소된다. 예비-하소된 전구체가 그 후에 4 시간 동안 1400 °C 에서 80% Ar/20% H_2 하에서 하소된다. 냉각 후, 형광체가 그라인딩되고 20 μ 체를 통해 분류된다.

[0090] 혼합물에 대한 니트라이드 형광체의 제조

[0091] 실시예 3A: $\text{Sr}_{1.8}\text{Si}_5\text{N}_{7.6}\text{O}_{0.4}\cdot\text{Eu}$ 의 제조

[0092] 13.96 g 의 Sr_3N_2 , 0.996 g 의 EuN 및 4.512 g 의 실리콘 디옥사이드를 계량해 덜어내고 질소 충전 글로브박스에서 혼합한다. 결과적인 혼합물은 몰리브덴 도가니 내로 도입되고 관형 노로 옮겨진다. 그 후에, 그 혼합물은 8 시간 동안 1600 °C 에서 질소/수소 분위기 하에서 하소된다. 냉각 후에, 원 형광체 (crude phosphor) 가 제거되고, 모르타르에서 잠시 그라인딩되고 몰리브덴 도가니 내로 다시 도입되고, 이는 그 후에 고압 오븐으로 옮겨지고, 여기서 형광체는 8 시간 동안 1600 °C 에서 65 bar 의 질소 압력 하에서 다시 하소된다.

[0093] 냉각 후에, 형광체는 제거되고 100 ml 의 1 몰의 염산에서 현탁된다. 결과적인 현탁물은 3 시간 동안 교반되고, 그 후에 교반기는 스위치 오픈된다. 수 분 후에, 상청액 (supernatant) 을 따라내고, 나머지 잔류물

을 다시 탈이온수에 녹이고, 석션으로 여과되고, 중성 (neutral) 이 될 때까지 탈이온수로 세정되고 건조된다.

[0094] **실시예 3B: $Sr_2Si_5N_7.666O_{0.5}:Eu$ 의 제조**

[0095] 17.84 g 의 Sr_3N_2 , 2.655 g 의 EuN, 22.21 g 의 실리콘 니트라이드 및 1.502 g 의 실리콘 디옥사이드를 계량해 덜어내고 질소 충전 글로브박스에서 혼합한다. 결과적인 혼합물은 몰리브덴 도가니 내로 도입되고 관형 노로 옮겨진다. 그 후에, 그 혼합물은 8 시간 동안 1600 °C 에서 질소/수소 분위기 하에서 하소된다. 냉각 후에, 원 형광체가 제거되고, 모르타르에서 잠시 그라인딩되고 몰리브덴 도가니 내로 다시 도입되고, 이는 그 후에 고압 오븐으로 옮겨지고, 여기서 형광체는 8 시간 동안 1600 °C 에서 65 bar 의 질소 압력 하에서 다시 하소된다.

[0096] 냉각 후에, 형광체는 제거되고 100 ml 의 탈이온수에서 현탁된다. 결과적인 현탁물은 30 분 동안 교반되고, 그 후에 교반기는 스위치 오프된다. 수 분 후에, 상청액을 따라내고, 나머지 잔류물을 다시 탈이온수에 녹이고, 석션으로 여과되고, 중성이 될 때까지 탈이온수로 세정되고 건조된다.

[0097] **실시예 3C: 형광체 $Sr_2Si_5N_8:Eu$ 의 제조**

[0098] 1.84 g 의 Sr_3N_2 , 0.166 g 의 EuN 및 2.33 g 의 실리콘 니트라이드를 계량해 덜어내고 질소 충전 글로브박스에서 혼합한다. 결과적인 혼합물은 몰리브덴 도가니 내로 도입되고 관형 노로 옮겨진다. 그 후에, 그 혼합물은 8 시간 동안 1600 °C 에서 질소/수소 분위기 하에서 하소된다. 냉각 후에, 원 형광체가 제거되고, 모르타르에서 잠시 그라인딩되고 몰리브덴 도가니 내로 다시 도입되고, 이는 그 후에 고압 오븐으로 옮겨지고, 여기서 형광체는 8 시간 동안 1600 °C 에서 65 bar 의 질소 압력 하에서 다시 하소된다.

[0099] 냉각 후에, 형광체는 제거되고 100 ml 의 탈이온수에서 현탁된다. 결과적인 현탁물은 30 분 동안 교반되고, 그 후에 교반기는 스위치 오프된다. 수 분 후에, 상청액을 따라내고, 나머지 잔류물을 다시 탈이온수에 녹이고, 석션으로 여과되고, 중성이 될 때까지 탈이온수로 세정되고 건조된다.

[0100] **실시예 3D: 형광체 $(Sr,Ca)AlSiN_3:Eu$ 의 제조**

[0101] 2.22 g 의 Sr_3N_2 , 0.33 g 의 Ca_3N_2 , 0.05 g 의 EuN, 1.23 g 의 AlN 및 1.4 g 의 실리콘 니트라이드를 계량해 덜어내고 질소 충전 글로브박스에서 혼합한다. 결과적인 혼합물은 보론 니트라이드 도가니 내로 도입되고 HIP (hot isostatic press) 로 옮겨진다. 500 bar 의 질소 압력이 확립되었고, 그 후에 이 재료는 1700 °C 로 가열되었고 이 온도에서 4 시간 동안 컨디셔닝되었으며, 그 동안 압력이 1740 bar 로 상승하였다. 냉각 및 통풍 후에, 그 재료가 제거되었고 100 ml 의 탈이온수에서 현탁되었다. 결과적인 현탁물은 30 분 동안 교반되고, 그 후에 교반기는 스위치 오프된다. 수 분 후에, 상청액을 따라내고, 나머지 잔류물을 다시 탈이온수에 녹이고, 석션으로 여과되고, 중성이 될 때까지 탈이온수로 세정되고 건조된다.

[0102] **4. 형광체 혼합물의 제조**

[0103] **실시예 4.1: $SrLu_{1.98}Ce_{0.02}SiAl_4O_{12}$ 니트라이드**

[0104] 실시예 1로부터의 10 g 의 형광체가 실시예 3C 로부터의 1g 의 형광체와 긴밀히 혼합 (intimately mixing) 된다.

[0105] 실시예 1 및 실시예 3A 또는 실시예 1 및 실시예 3B 또는 실시예 1 및 실시예 3D 로부터의 형광체들을 포함하는 혼합물이 유사하게 제조된다.

[0106] **실시예 5: 광 방출 다이오드의 제조**

[0107] 실시예 4.1 로부터의 형광체 혼합물이 텀블 혼합기 (tumble mixer) 에서 2-성분 실리콘 (Dow Corning 으로부터의 OE 6550) 과 혼합되어, 동량의 형광체 혼합물이 실리콘의 2-성분에서 분산되고; 실리콘에서 형광체 혼합물의 총 농도가 8 중량% 가 되도록 한다.

[0108] 2 형광체 함유 실리콘 성분들의 각각 5 ml 가 서로 균질하게 혼합되고 디스펜서로 옮겨진다. $100 \mu m^2$ GaN 칩을 포함하는, OSA optoelectronics, Berlin 으로부터의 빈 LED 패키지들이 디스펜서의 도움으로 충전된다. 그 후에, LED들은, 150 °C 에서 1 시간 동안 실리콘을 고화시키기 위해 가열 챔버에 놓여진다.

표 1

조성물	방출 최대값 [nm]	CIE 1931 x, y	TQ ₅₀ 값 [°C]	광 세기*
SrLu _{1,98} Ce _{0,02} SiAl ₄ O ₁₂	545	0.387 0.560	341	1.03
BaY _{1,98} Ce _{0,02} SiAl ₄ O ₁₂	552	0.429 0.543	289	0.84
SrY _{1,98} Ce _{0,02} SiAl ₄ O ₁₂	549	0.430 0.544	257	0.90
BaLu _{1,98} Ce _{0,02} SiAl ₄ O ₁₂	536	0,361 0,567	302	0.86

[0109]

[0110] * 광 세기 값들은 방출 스펙트럼들로부터 결정되었다 (도 1 내지 도 3 참조)

[0111] 표 1 은 US 2004/0062699 에 따른 공지된 형광체들에 대한 SrLu_{1,98}Ce_{0,02}SiAl₄O₁₂ 의 광 특성들을 도시한 것이다.

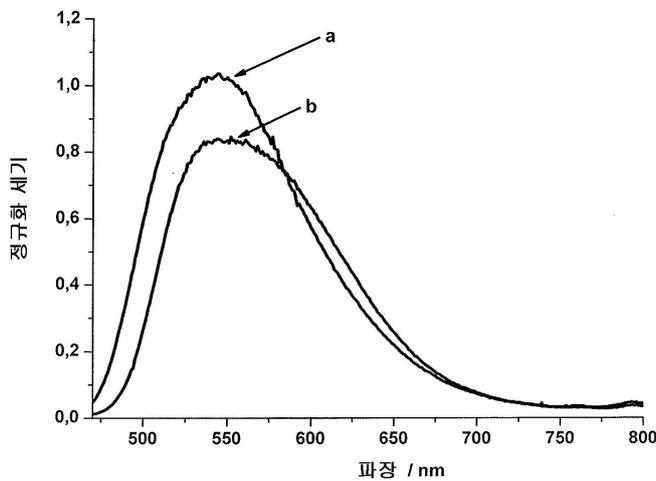
[0112] CIE x 및 CIE y 는, 당업자에게 친숙한 표준 CIE 컬러 차트 (여기에서는 표준 관측자 1931) 에서의 좌표들을 나타낸 것이고, 그에 의해 광원의 컬러가 설명된다.

[0113] 상기 언급된 모든 광 품질들은 당업자에게 친숙한 방법들에 의한 광원의 방출 스펙트럼들로부터 계산된다.

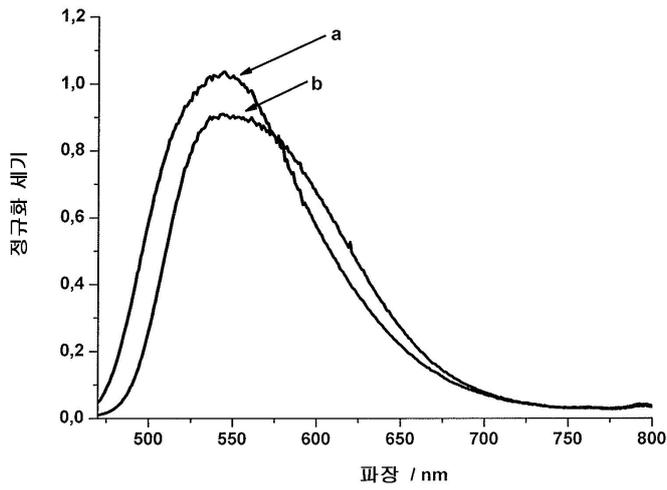
[0114] TQ₅₀ 값은, 형광체 또는 LED 의 방출 스펙트럼이 0 °C 의 온도에서 갖는 세기의 50% 를 여전히 갖고 있는 온도이다.

도면

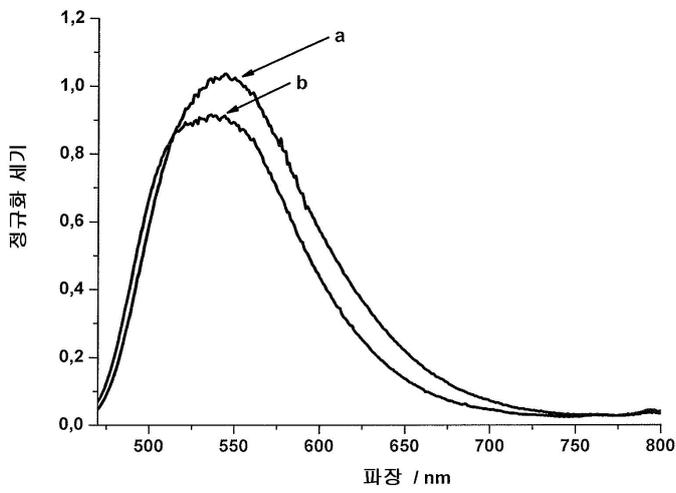
도면1



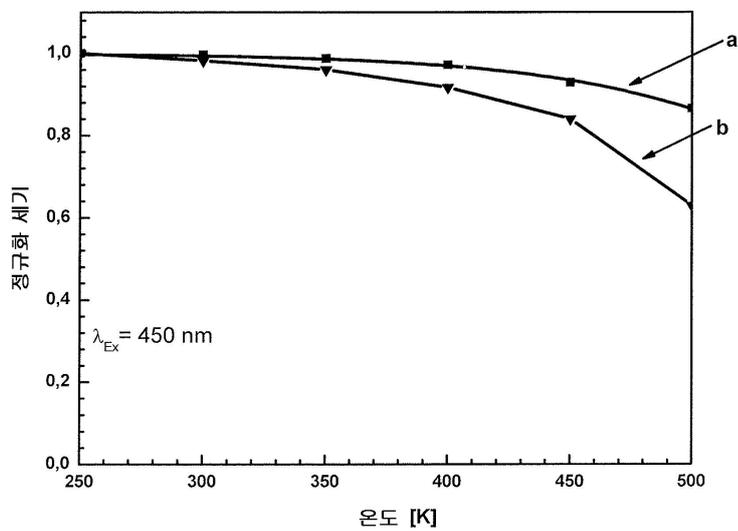
도면2



도면3



도면4



도면5

