



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월28일  
(11) 등록번호 10-2344653  
(24) 등록일자 2021년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/77 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)  
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/44 (2006.01)  
C23C 16/442 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)  
G02F 1/1335 (2019.01) H05B 33/12 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/7734 (2021.01)  
C09K 11/025 (2021.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7014460  
(22) 출원일자(국제) 2014년10월02일  
심사청구일자 2019년09월25일  
(85) 번역문제출일자 2016년05월31일  
(65) 공개번호 10-2016-0081945  
(43) 공개일자 2016년07월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/002685  
(87) 국제공개번호 WO 2015/062697  
국제공개일자 2015년05월07일

(30) 우선권주장  
61/898,682 2013년11월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100100898 A\*  
KR1020130110101 A\*  
US20120199793 A1  
JP2013528684 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
리텍-페어피겐스페어발통스게젤샤프트 엠베하  
독일 17489 그라이프스발트 지텐스알레 1  
(72) 발명자  
빈클러 홀거  
독일 64291 다름스타트 릴리-프링샤임-백 17  
데이비스 모니카  
미국 매사추세츠주 02420-3707 렉싱턴 헤이즈 레  
인 26  
(74) 대리인  
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

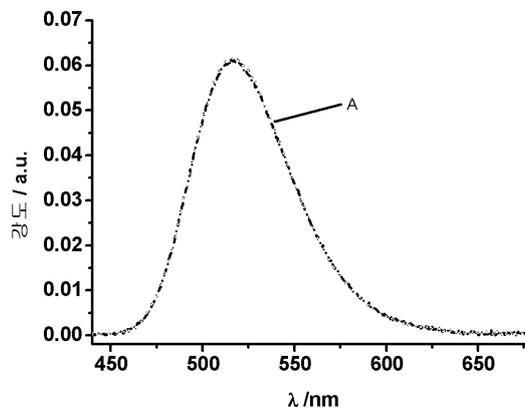
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 실리케이트 인광체

(57) 요약

본 발명은 산화 알루미늄의 코팅을 포함하는 유로퓸-도핑된 실리케이트 인광체, 이들 화합물의 제조 방법, 및 전환 인광체로서 또는 램프에서 이의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

*C23C 16/403* (2013.01)  
*C23C 16/4417* (2013.01)  
*C23C 16/442* (2013.01)  
*C23C 16/45525* (2013.01)  
*G02F 1/1336* (2021.01)  
*H05B 33/12* (2013.01)

(72) 발명자

**함펠 크리스토프**

독일 65936 프랑크푸르트 암 마인 린덴사이트스트  
라쎄 17

**오폴카 안드레아**

독일 18516 수이데르홀쯔 알터 술백 5

**페트리 칼프**

독일 64347 그리샤임 킨지크백 14

**쇠트 올라프**

독일 17493 그라이프스발트 헬싱키링 16아

**테브즈 스테판**

독일 17489 그라이프스발트 다이흐스트라쎄 25

**검프 크리스토퍼**

미국 콜로라도주 80027 루이스빌 오울 드라이브  
740

**킹 데이빗**

미국 매사추세츠주 02021 캔튼 로버츠 로드 6

**스펜서 조셉 에이**

미국 콜로라도주 80503 롱몬트 아레초 드라이브  
4100

**설리반-트루질로 카산드라**

미국 콜로라도주 80003 아바다 펜튼 스트리트 6705

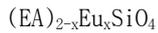
**명세서**

**청구범위**

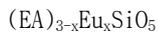
**청구항 1**

하기 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 인광체로서, 상기 화합물이 원자층 증착 처리에 의해 증착된 산화 알루미늄(알루미나)의 코팅을 함유하되, 상기 알루미나의 증착물은 등각 코팅을 형성하고, 상기 코팅의 가장 두꺼운 영역이 가장 얇은 영역의 3배 이하인, 인광체:

[화학식 I]



[화학식 II]



[화학식 III]



상기 식에서,

EA는 Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 하나 이상의 원소를 의미하고, 추가적으로 Zn, Mg 및/또는 Cu를 함유할 수 있고;

x는  $0.01 \leq x \leq 0.25$  범위의 값을 의미하고;

y는  $0 \leq y \leq 0.1$  범위의 값을 의미한다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

EA가 Ba, Sr, Ca, Ba + Sr, Ba + Ca, Ba + Ca, Sr + Ca 및 Ba + Sr + Ca로부터 선택되고, Zn, Mg 및/또는 Cu가 임의의 이들 조합에 추가적으로 존재할 수 있는, 인광체.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

x가  $0.03 \leq x \leq 0.20$  범위의 값인, 인광체.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

코팅이 0.5 내지 100 nm의 두께를 갖는, 인광체.

**청구항 5**

- a) 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 제공하는 단계; 및
- b) 원자층 증착 처리를 통해 상기 화합물의 표면 상에 산화 알루미늄층을 형성하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 인광체의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

산화 알루미늄층의 형성이

- b1) 퍼지/유동화 기체를 도입하는 단계;
- b2) 담체 기체 및 제1시약의 혼합물을 도입하는 단계;
- b3) 퍼지/유동화 기체를 도입하고/하거나 진공 상태를 만들어 과량의 제1시약 및 반응 부산물을 제거하는 단계;
- b4) 담체 기체 및 제2시약의 혼합물을 도입하는 단계;
- b5) 퍼지/유동화 기체를 도입하고/하거나 진공 상태를 만들어 과량의 제2시약 및 반응 부산물을 제거하는 단계; 및
- b6) 목적하는 코팅 두께를 획득할 때까지 단계 b2) 내지 b5)를 반복하는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

아르곤, 질소, 다른 불활성 기체 또는 불활성 기체의 혼합물이 퍼지/유동화 기체로 사용되고, 아르곤, 질소, 다른 불활성 기체 또는 불활성 기체의 혼합물이 담체 기체로 사용되는, 방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

트라이알킬 알루미늄, 트라이메틸 알루미늄, 트리에틸 알루미늄, 알루미늄 트라이할라이드, 또는 알루미늄 트라이클로라이드가 제1시약으로서 사용되고, 물, 산소 플라즈마 중, 오존 또는 알코올로부터 선택된 산화제가 제2시약으로서 사용되는, 방법.

**청구항 9**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 인광체 및 하나 이상의 추가적 인광체를 포함하는 혼합물.

**청구항 10**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 인광체를 포함하는 성형체.

**청구항 11**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

전환 인광체로서 사용되거나, 발광 다이오드로부터 청색 또는 근-UV 방출의 부분 또는 완전 전환을 위하여 사용되거나, 또는 전자발광 물질 또는 전자발광 필름에 사용되는, 인광체.

**청구항 12**

반도체, 및

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 인광체 또는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 인광체를 포함하는 성형체

를 포함하는 광원.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

반도체가 발광 인듐 알루미늄 갈륨 니트라이드인, 광원.

**청구항 14**

제12항에 따른 하나 이상의 광원을 포함하는 조명 유닛.

**청구항 15**

제14항에 따른 하나 이상의 조명 유닛을 함유하는 디스플레이 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 산화 알루미늄의 코팅을 포함하는 यू로퓴-도핑된 실리케이트 인광체, 이들 인광체의 제조 방법, 및 전환 인광체로서 또는 램프에서 이의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 스펙트럼의 청색 및/또는 UV 영역에서 여기될 수 있는 무기 형광 분말이 인광체-전환된 LED(간략히 pc-LED)를 위한 인광체로서 사용하기 위해 중요하다. 많은 pc-LED용 인광체 시스템이 개시되어 있고, 예를 들어 알칼리 토금속 오쏘-실리케이트, 알칼리 토금속 옥시-오쏘-실리케이트, 티오갈레이트, 가넷 및 니트라이드이고, 이들 각각은  $Ce^{3+}$  또는  $Eu^{2+}$ 로 도핑된다.

[0003] 실리케이트 화합물은 pc-LED에서 전환 인광체로서 사용되어 왔다. 매우 효율적인 이들 인광체를 사용하여, 430 내지 650 nm 범위의 방출 파장이 조성물의 변화에 의해 이용가능하다. 실리케이트-계 인광체, 예컨대 오쏘-실리케이트( $EA_2SiO_4:Eu^{2+}$ , 이때, EA = Ca, Sr, Ba의 알칼리 토류의 군; 또는  $EA_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ ) 및 옥시-오쏘-실리케이트( $EA_3SiO_5:Eu^{2+}$ )는 LED 및 다른 광원에 대한 중요한 다운 컨버터(down converter)이다. 이들 물질은 (근-)UV 및 청색 내지 녹색빛 광에 의해 여기될 수 있고 펌핑 광(pumping light)을 청색 내지 주황색(오쏘-실리케이트) 또는 황색-주황색 내지 짙은 주황색-적색(옥시-오쏘-실리케이트) 범위의 방출로 전환한다.

[0004] 그러나, 이들 물질의 단점은 이들의 수분에 대한 민감성이고, 고온 및 고습도에서 작동시 이들 물질 중 일부는 조명 장치에서 불량한 안정성을 보인다. 특히, 결정 격자에 높은 바륨 함량을 갖는 화합물은 물에 접촉시 점진적으로 가수분해된다. 이는 결정 격자의 파괴를 야기하여 인광체가 급격하게 강도를 잃도록 만든다.

[0005] 또한, 강도를 감소시킬 뿐만 아니라, 특히 고습도 및 고온에서 구동시 시간이 지남에 따른 이들 물질에 대한 방출 색상의 변화를 관찰할 수 있다. 그러나, 백색 LED에서 사용하기 위해, 인광체의 방출 색상이 시간이 지남에 따라 변하지 않은 상태로 유지되는 것이 중요하다. 그렇지 않으면, LED는 LED의 수명 이내에 이의 색점을 변화시키고, 이는 매우 바람직하지 않은 효과이다.

[0006] 따라서, 안정성(흔히 신뢰도(reliability)로도 지칭됨)의 과제를 극복하고 이들 물질의 신뢰도를 개선하기 위한 해결책을 찾는 것이 바람직하다.

[0007] 그렇게 하는 한가지 방법은 인광체 입자의 표면을 코팅하는 것이다. 이렇게 하는 이유는 물과의 반응, 및 공기, 다른 산화제 또는 오염물과의 반응에 대한 입자 보호를 포함한다. 코팅 조성물 중 이러한 목적을 위해 ZnO, MgO,  $In_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  및  $SiO_2$ 가 사용된다.

[0008] 화학적 증기 증착(CVD) 및 졸-겔 방법이 이들 유형의 코팅을 제공하는데 사용되어 왔다. 효과적이기 위해, 도포된 코팅은 가능한 한 균일하고 얇아야 한다. 또한, 코팅 처리가 개별적 입자를 응집시켜 보다 큰 응집체의 형성을 야기하지 않음이 유익하다. 목적하는 바보다 훨씬 큰 직경을 갖는 것 이외에, 이들 응집체는 흔히 쪼개지는 경향이 있어 쪼개진 영역의 코팅에서 결함을 드러낸다. 기저 입자는 이들 결함이 발생한 곳에서 물, 산화제 및 다른 물질로부터의 공격의 대상이 된다. CVD 또는 졸-겔 기술 둘다 응집체가 용이하게 이들 처리에서 형성하는 경향이 있기 때문에 전적으로 충분하지 못하다. 또한, 적용된 반응물 중 단지 일부가 실제로 인광체 입자의 표면에 도포되기 때문에, 이들 방법은 비교적 많은 양의 원재료를 요구한다. 매우 흔히, 이들 처리에 의해 도포된 물질은 인광체 입자의 표면 상에 필름을 형성하는 것 대신에 분리된 입자를 형성한다. KR 2010-0002649는 습식-화학적 처리를 통해 금속 산화물, 특히 SnO,  $TiO_2$  또는  $SiO_2$ 로 코팅된 다양한 실리케이트 인광체를 기재한다. KR 2008-0056818은 습식-화학적 처리를 통해  $Al_2O_3$ 로 코팅된 인광체, 특히 티오갈레이트 인광체를 기재한다. KR 2008-0062619는 석출 처리에 의한, 실리케이트 인광체를 비롯한 많은 인광체의 코팅 방법을 기재

한다. 코팅의 균질성 및 인광체 물질의 신뢰도에 관한 추가적으로 목적하는 개선이 여전히 존재한다.

**발명의 내용**

[0009] 본 발명의 목적은 수분에 대한 방출 강도의 개선된 안정성 및 동시에 시간에 따른 방출의 색점의 개선된 안정성을 갖는 알칼리 토금속 오쏘-실리케이트 및 옥시-오쏘-실리케이트 인광체를 개발하는 것이다. 본 발명의 추가적 목적은 이들 개선된 알칼리 토금속 오쏘-실리케이트 및 옥시-오쏘-실리케이트 인광체의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 알칼리 토금속 오쏘-실리케이트 또는 옥시-오쏘-실리케이트 인광체 및 추가적 인광체의 혼합물을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 추가적 목적은 이들 인광체의 다양한 용도를 보여주는 것이다.

[0010] 놀랍게도, 소위 원자층 증착(ALD) 처리를 통해 도포된 산화 알루미늄을 포함하는 코팅을 포함하는 यू로퓼-도핑된 알칼리 토금속 오쏘-실리케이트 및 옥시-오쏘-실리케이트 인광체가 상기에 언급된 문제점을 해결하고 방출 강도에 관한 수분에 대한 개선된 안정성 및 개선된 색 안정성을 보여줌을 발견하였다. 최신 기술이 특히 방출의 색점의 안정성에 대한 임의의 효과를 보여주지 않기 때문에, 이는 놀라운 효과이다. 이러한 처리에서, 알루미늄을 포함하는 층은 실리케이트 분말의 표면에서 성장된다. 제조 방법은 인광체의 성능에 상당한 영향을 미치고, 상기에 기재된 최신 기술에 따라 습식-화학적 처리에 의해 코팅된 인광체는 본 발명에 따른 인광체와 상이하다.

**도면의 간단한 설명**

[0011] 도 1:

- a) ALD-처리된[실시예 1에 따른 100 주기 코팅] 및 515 nm의 피크 파장을 갖는 미처리된 오쏘-실리케이트 분말의 형광 방출 스펙트럼. 강도 및 방출 밴드 모양은 증착 처리 후 변하지 않은 상태로 남아있다. A: 인광체의 방출 밴드, 430 nm에서 여기됨; 회색 곡선: ALD 처리된 오쏘-실리케이트; 흑색 곡선: 미처리된 오쏘-실리케이트.
- b) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 1000시간) 도표: ALD 처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(휘도)(실시예 1에 따름, 곡선 A) 대 515 nm에서 발광하는 미처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(곡선 B): ALD 처리된 인광체의 LED 강도는 거의 변하지 않은 상태로 유지된다; 반면, 미처리된 인광체를 갖춘 LED의 휘도는 감소된다.
- c) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 1000시간) 도표: LED 색점 CIE 1931 x, y는 - ALD 처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED(실시예 1에 따름)의 CIE 1931 x/y인 A/B 515 nm에서 발광하는 미처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y인 C/D에 따라 변한다: ALD 처리된 인광체를 갖는 LED의 행동은 거의 변하지 않은 상태로 유지된다. 반면, 미처리된 인광체를 갖는 LED는 신뢰도 시험 동안 색점의 큰 이동을 나타낸다.

도 2:

- a) 미처리된, 습식-화학적 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅된 분말(실시예 5에 따름) 및 565 nm의 피크 파장을 갖는 ALD 처리된 오쏘-실리케이트(실시예 2에 따름) 분말의 형광 방출 스펙트럼, 450 nm에서 여기됨: 강도 및 방출 밴드 모양은 코팅 후 변화되지 않은 상태로 유지된다.
- b) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 2000시간) 도표: 습식-화학적 처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(휘도)(실시예 5에 따름, 곡선 B) 대 ALD 처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(실시예 2에 따름, 곡선 A) 및 565 nm에서 발광하는 미처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(곡선 C): ALD 처리된 인광체를 갖춘 LED 강도는 거의 변하지 않은 상태로 유지된다; 반면, 습식-화학적 처리된 인광체 및 미처리된 인광체를 갖춘 LED의 휘도는 감소된다.
- c) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 2000시간) 도표: LED 색점 CIE 1931 x, y은 - ALD 처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED(실시예 2에 따름)의 CIE 1931 x/y인 A/B, 565 nm에서 발광하는 미처리된 오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y인 C/D, 565 nm에서 발광하는 습식-화학적 처리된 오쏘-실리케이트(실시예 5에 따름)를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y인 E/F에 따라 변한다: ALD 처리된 인광체를 갖춘 LED의 행동은 거의

변하지 않은 상태로 유지된다. 반면, 미처리된 인광체 및 습식-화학적 처리된 인광체를 갖춘 LED는 신뢰도 시험 동안 큰 색점 이동을 나타낸다.

도 3:

a) ALD-처리된[실시에 3에 따른 100 주기의 코팅] 옥시-오쏘-실리케이트 분말 및 585 nm의 피크 파장을 갖는 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트 분말의 형광 방출 스펙트럼: 강도 및 방출 밴드 모양은 증착 처리 후 거의 변하지 않은 상태를 유지하였다. A: 인광체의 방출 밴드, 450 nm에서 여기됨; 회색 곡선: ALD 처리된 옥시-오쏘-실리케이트; 흑색 곡선: 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트.

b) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 1000시간) 도표: ALD 처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED(실시에 3에 따름)의 강도(휘도) 대 585 nm에서 발광하는 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(곡선 B): ALD 처리된 인광체를 갖춘 LED의 강도는 거의 변하지 않은 상태로 유지된다; 반면, 미처리된 인광체를 갖춘 LED의 휘도는 감소한다.

c) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 1000시간) 도표: LED 색점 CIE 1931 x, y는 - 실시에 3에 따른 ALD 처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y인 A/B 및 585 nm에서 발광하는 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y인 C/D에 따라 변한다: ALD 처리된 인광체를 갖춘 LED의 행동은 거의 변하지 않은 상태로 유지된다. 반면, 미처리된 인광체를 갖춘 LED는 신뢰도 시험 동안 색점의 큰 붕괴를 나타낸다.

도 4:

a) 600 nm의 피크 파장을 갖는 ALD-처리된[실시에 4에 따른 100 주기 코팅] 옥시-오쏘-실리케이트 분말 및 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트 분말의 형광 방출 스펙트럼: 강도 및 방출 밴드 모양은 증착 처리 후 거의 변하지 않은 상태로 유지된다. A: 인광체의 방출 밴드, 450 nm에서 여기됨; 회색 곡선: ALD 처리된 옥시-오쏘-실리케이트; 흑색 곡선: 미처리된 옥시-오쏘 실리케이트.

b) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 1000시간) 도표: 실시에 4에 따른 ALD 처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(휘도) 대 600 nm에서 발광하는 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 강도(곡선 B): ALD 처리된 인광체를 갖춘 LED의 강도는 거의 변하지 않은 상태로 유지된다; 반면, 휘도 미처리된 인광체를 갖춘 LED의 휘도는 감소된다.

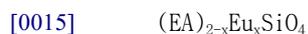
c) LED 신뢰도 시험(85°C, 85% 상대 습도, 저장 시간(t) = 1000시간) 도표: LED 색점 CIE 1931 x, y는 - 실시에 4에 따른 ALD 처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y 인 A/B 및 600 nm에서 발광하는 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트를 갖춘 LED의 CIE 1931 x/y인 C/D에 따라 변한다: ALD 처리된 인광체를 갖춘 LED의 행동은 거의 변하지 않은 상태로 유지된다. 반면, 미처리된 인광체를 갖춘 LED는 신뢰도 시험 동안 색점의 큰 붕괴를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

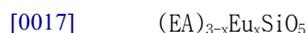
[0012] 원자층 증착은 초박 필름 증착 처리이고, 이는 문헌, 예컨대 문헌[George, Chem. Rev. 2010, 110, 111-131]에 상세히 기재되어 있다. 이러한 기체상 처리는 고도로 패터닝된 웨이퍼, 예컨대 반도체 장치에서 초미세 분말 및 나노 물질까지의 물질 상에 코팅을 수행하는데 사용되어 왔다. 이러한 기술에 의한 미세 분말의 코팅은 문헌[King et al., Powder Technology 221 (2012) 13-25]에 상세히 기재되어 있고 US 6,613,383, US 6,713,177 및 US 6,913,827에도 기재되어 있다.

[0013] 따라서, 본 발명은 하기 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 포함하는 인광체로서, 상기 화합물이 ALD 처리에 의해 증착된 산화 알루미늄(알루미나)의 코팅을 함유하는, 인광체에 관한 것이다:

[0014] [화학식 I]



[0016] [화학식 II]



[0018] [화학식 III]

- [0019]  $(EA)_{3-x-y}MgEu_xMn_ySi_2O_8$
- [0020] 상기 식에서,
- [0021] EA는 Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 하나 이상의 원소를 의미하고, Zn, Mg 및/또는 Cu를 추가적으로 함유할 수 있고;
- [0022] x는  $0.01 \leq x \leq 0.25$  범위의 값을 의미하고;
- [0023] y는  $0 \leq y \leq 0.1$  범위의 값을 의미한다.
- [0024] EA가 Zn을 함유하는 경우, Zn의 함량은 바람직하게  $\leq 5\%$ , 특히  $\leq 1\%$ 이다. EA가 Mg를 함유하는 경우, Mg의 함량은 바람직하게  $\leq 1\%$ , 특히  $\leq 0.1\%$ 이다. EA가 Cu를 함유하는 경우, Cu는 바람직하게  $Cu^{2+}$ 로서 존재하고, Cu의 함량은 바람직하게  $\leq 5\%$ , 특히  $\leq 1\%$ 이다. 백분율은 인광체에 존재하는 모든 EA 원자에 관한 것이고, 따라서 원자%이다.
- [0025] 화학식 III의 화합물은 Mn을 함유하고, 즉,  $y \neq 0$ 인 경우, Mn의 함량은 바람직하게  $0.002 \leq y \leq 0.25$ , 특히  $0.02 \leq y \leq 0.20$ 으로 한정된다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 인광체는 ALD 처리에 의해 알루미늄으로 코팅된 화학식 I, II 또는 III의 화합물로 이루어진다.
- [0027] 화학식 I, II 및 III에서 EA는 바람직하게 Ba 단독, Sr 단독, Ca 단독, Ba + Sr, Ba + Ca, Sr + Ca 및 Ba + Sr + Ca로부터 선택된다. 임의의 이들 실시양태에서, Zn, Mg 및/또는 Cu가 추가적으로 존재할 수 있다. EA는 특히 바람직하게 Ba 및 Sr로부터 선택된 하나 이상의 원소를 의미한다. 모든 Ba:Sr 비가 이용가능하고 인광체의 목적하는 방출색에 따라 바람직할 수 있다. 따라서, Ba:Sr 비는 0:1 내지 1:0이다.
- [0028] 화학식 I, II 또는 III의 화합물이 Ca를 함유하는 경우, Ca의 함량은 모든 원자 EA를 기준으로 바람직하게 25% 이하이다.
- [0029] x는 바람직하게  $0.03 \leq x \leq 0.20$  범위의 값이고, 특히 바람직하게  $0.04 \leq x \leq 0.13$  범위의 값이다.
- [0030] 유로퓸은 바람직하게 배타적으로 본 발명에 따른 화학식 I, II 및 III의 화합물에서 이가 형태이다.
- [0031] 화학식 I의 화합물은 505 내지 615 nm 범위의 방출 파장, 즉, 녹색 내지 주황색을 갖는다. 화학식 II의 화합물은 585 내지 605 nm 범위의 방출 파장을 갖는다. 화학식 III의 화합물은, 이들이 도판트로서 단지 Eu를 함유하는 경우 430 내지 460 nm 범위의 방출 파장을 갖고, 이들이 도판트로서 추가적으로 Mn을 함유하는 경우, 추가적으로 620 내지 650 nm 범위의 방출 파장을 갖는다. ALD 처리에 의해 도포된 알루미늄의 코팅을 갖는 본 발명에 따른 인광체의 방출 파장은 각각 코팅되지 않은 화학식 I, II 및 III의 화합물의 방출 파장과 비교하여 변하지 않는다, 즉, 코팅 처리가 초기 방출색에 임의의 영향을 미치지 않는다.
- [0032] 본원에 있어서, 청색 광은 광발광 강도 최대값이 420 내지 459 nm의 파장에서 존재하는 광으로서 여겨지고, 청록색 광은 광발광 강도 최대값이 460 내지 505 nm의 파장에서 존재하는 광으로서 여겨지고, 녹색 광은 광발광 강도 최대값이 506 내지 545 nm의 파장에서 존재하는 광으로서 여겨지고, 황색 광은 광발광 강도 최대값이 546 내지 565 nm의 파장에서 존재하는 광으로서 여겨지고, 주황색 광은 광발광 강도 최대값이 566 내지 600 nm의 파장에서 존재하는 광으로서 여겨지고, 적색 광은 광발광 강도 최대값이 601 내지 670 nm의 파장에서 존재하는 광으로서 여겨진다.
- [0033] 본 발명에 따른 인광체는 약 390 내지 530 nm의 넓은 범위, 및 특히 화학식 I 및 II에 따른 인광체에 대해 410 내지 약 500 nm 및 화학식 III의 인광체에 대해 약 290 내지 약 410 nm에서 여기될 수 있다. 이들 인광체는 UV- 또는 청색-발광 광원, 예컨대 LED 또는 종래의 에너지-방전 램프(예를 들어 Hg를 기재로 함)뿐만 아니라, 451 nm에서 청색  $In^{3+}$  라인을 활용하는 광원에 적합하다.
- [0034] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따른 인광체뿐만 아니라 코팅 도포 전 화학식 I, II 및 III의 화합물은 미립자 형태이다. 산화 알루미늄의 코팅의 도포 전, 화학식 I, II 또는 III의 화합물의 입자 크기는 일반적으로 50 nm 내지 30  $\mu m$ , 바람직하게 1  $\mu m$  내지 20  $\mu m$  범위이다. 이들 값은 쿨터 계수기(Coulter Counter) 측정에 의해 결정된 평균 용적 측정 입자 크기( $d_{50}$ )에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 코팅은 0.5 내지 100 nm, 보다 바람직하게 2 내지 75 nm, 가장 바람직하게 3

내지 50 nm, 특히 5 내지 20 nm의 두께를 갖는다.

- [0036] 본 발명의 추가적 실시양태에서, 본 발명에 따른 인광체는 이들의 소수성 성질을 증가시키고 가수분해에 대한 추가적 보호를 제공하기 위해 소수성 화합물로 추가로 처리된다. 소수성 화합물은 편리하게 ALD 처리의 마지막 단계로서 적용된다. 적합한 소수성 화합물은 하나 이상의 알킬 또는 플루오로알킬 기, 및 입자의 표면 상의 표면 종과 반응할 수 있고 입자 표면에 대한 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 작용기를 포함한다. 적합한 작용기의 예는 Si-H 또는 Si-Hal(이때, Hal은 Cl, Br 또는 I임) 작용성을 갖는 실란 또는 실록산 기이다. 또한, 소수성 코팅은 다른 방법에 의해 도포될 수도 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 인광체 입자는 바람직하게 에폭시 또는 실리콘 수지로 이루어진 환경에 대한 화학적 결합을 용이하게 하는 작용기를 지니는 표면을 가질 수 있다. 이들 작용기는 예를 들어 에스터 또는 다른 유도체일 수 있되, 이는 옥소 기를 통해 결합되고 에폭사이드 및/또는 실리콘을 기재로 한 결합체의 구성성분에 대한 연결을 형성할 수 있다. 이러한 유형의 표면은 결합체로의 인광체의 균일한 혼입이 용이하게 된다는 유리점을 갖는다. 또한, 그렇게 함으로써 인광체/결합체 시스템의 유동학적 특성 및 포트 수명은 특정한 정도로 조절될 수 있다. 따라서, 혼합물의 처리가 간단해진다.
- [0038] 본 발명에 따른 인광체는 하기에 보다 상세히 설명될 바와 같이 놀랍게도 수분과의 접촉에 대한 높은 저항성을 갖고, 안정한 방출색과 함께 시간에 따른 색점 변화가 거의 없음을 보여준다.
- [0039] 상기에 설명되고 하기에 보다 상세히 나타낸 본 발명에 따른 인광체의 특성은 ALD 처리에 의해 코팅된 인광체에 독특하다.
- [0040] 또한, 본 발명은
- [0041] a) 화학식 I, II 또는 III의 화합물을 제공하는 단계; 및
- [0042] b) 원자층 증착 처리를 통해 화합물의 표면 상에 산화 알루미늄(알루미나)의 층을 형성하는 단계
- [0043] 를 포함하는, 본 발명에 따른 인광체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0044] 화학식 I, II 및 III의 화합물은 그 자체로 공지되어 있거나, 이들 중 적어도 일부는 상업적으로 입수가능하다. 이들 화합물의 합성을 위해 임의의 방법이 사용될 수 있다. 바람직하게, 화합물은 일반적으로 용융제로 일반적으로 사용되는 하나 이상의 추가적 무기 또는 유기 물질의 첨가와 함께 유로퓸- 및 규소-함유 화합물(바람직하게 산화물, 탄산염 또는 옥살산염)을 바륨- 및/또는 스트론튬- 및/또는 칼슘- 및 임의적으로 아연-, 마그네슘- 및/또는 구리-함유 물질(마찬가지로 바람직하게 산화물, 탄산염 또는 옥살산염)과 혼합하고 혼합물을 열적 처리함으로써 제조된다. 각각의 유로퓸, 규소, 바륨, 스트론튬, 아연 및/또는 칼슘의 산화물 또는 탄산염이 각각의 경우 특히 바람직하게 사용된다. 화학식 III의 화합물의 경우, 마그네슘-함유 화합물, 바람직하게 MgO 또는 MgCO<sub>3</sub>, 특히 MgCO<sub>3</sub>가 추가적으로 사용된다. 또한, 화학식 III의 Mn-함유 화합물의 경우, 망간-함유 화합물이 추가적으로 사용된다.
- [0045] 반응은 일반적으로 800°C 초과, 바람직하게 1200°C 초과, 특히 바람직하게 1300 내지 1500°C의 온도에서 수행된다.
- [0046] 상기 열적 처리는 바람직하게 적어도 부분적인 환원 조건하에 수행된다. 적어도 부분적인 환원 조건은 예를 들어 일산화 탄소를 사용하여, 기체 또는 수소를 형성하거나(환원 조건), 적어도 진공 또는 산소-결핍 대기에 의해(부분적 환원 조건) 설정된다. 환원 대기는 바람직하게 질소/수소 대기, 특히 바람직하게 N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>의 스트림(바람직하게 90:10 내지 70:30 범위)에 의해 설정된다.
- [0047] 임의적으로 사용된 용융제는 바람직하게 암모늄 할로겐화물, 특히 염화 암모늄, 알칼리 토금속 불화물, 예컨대 불화 칼슘, 불화 스트론튬 또는 불화 바륨, 탄산염, 특히 탄산수소 암모늄, 또는 다양한 알콕사이드 및/또는 옥살산염의 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이다. 그러나, 용융제로서 상기 알칼리 토금속 불화물을 사용하는 경우, 이들의 비는 각각 화학식 I, II 및 III의 구성성분의 화학양론적 비에 포함되어야 한다. 염화 암모늄이 특히 바람직하게 사용된다.
- [0048] 화학식 I, II 및 III의 화합물은 바람직하게 상기에 기재된 고체-상태 확산 방법에 의해 제조된다. 그러나, 인광체가 상응하는 무기 및/또는 유기 염으로부터 졸-겔 처리, 공동 침전 처리 및/또는 건조 처리를 통해 습식-화학적 방법에 의해 제조될 수 있는 방법도 공지되어 있다. 화학식 I, II 및 III의 화합물의 임의의 제조 방법이 고체-상태 확산 방법의 대안으로서 사용될 수 있다.

- [0049] 원자층 증착(ALD) 처리는 예를 들어 US 2012/0199793 A1(콜로라도 대학교)에 기재되어 있다. ALD 처리는 2개 이상의 상이한 반응물이 코팅층을 형성하는데 필요함을 특징으로 한다. 반응물은 반응 구역에 개별적으로 순차적으로 기체 상으로 도입된다. 반응물의 과량은 후속 반응물의 도입 전에 반응 구역으로부터 제거된다. 반응 부산물도 시약의 도입 사이에 제거된다. 이러한 절차는 반응이 기체 상에서보다 인광체 입자의 표면에서 발생함을 보장한다. 기체 상 반응, 예컨대 화학적 증기 증착(CVD) 처리에서 발생하는 반응은 여러 이유로 바람직하지 않다. CVD 반응은 입자 응집을 야기하고 평평하지 않은 비-등각(non-conformal) 코팅을 형성하고 목적하지 않은 부산물의 형성 때문에 목적하는 바보다 많은 양의 원재료를 사용하는 경향이 있다.
- [0050] 과량의 반응물의 제거를 추가적으로 보조하기 위해 퍼지 기체가 전형적으로 반응물의 교대하는 공급물 사이에 도입된다. 일반적으로 퍼지 기체와 동일하나 반드시 동일한 것은 아닌 담체 기체가 일반적으로 각각의 반응물이 도입되는 시간 동안 도입된다. 담체 기체는 (1) 과량의 반응물 및 반응 부산물의 제거를 용이하게 함, (2) 반응 구역에 걸쳐 반응물을 분배하여 모든 입자 표면을 반응물에 노출시킴을 보조함, 및 (3) 모든 입자 표면이 반응물에 노출되도록 인광체 입자를 유동화시킴을 비롯한 여러 기능을 수행할 수 있다.
- [0051] 반응물의 도입의 전형적 패턴은 하기와 같다:
- [0052] 1. 퍼지/유동화 기체를 도입한다.
- [0053] 2. 담체 기체 및 제1시약의 혼합물을 도입한다.
- [0054] 3. 퍼지/유동화 기체를 도입하고/하거나 진공 상태를 만들어 과량의 제1시약 및 반응 부산물을 제거한다.
- [0055] 4. 담체 기체 및 제2시약의 혼합물을 도입한다.
- [0056] 5. 퍼지/유동화 기체를 도입하고/하거나 진공 상태를 만들어 과량의 제2시약 및 반응 부산물을 제거한다.
- [0057] 6. 목적하는 코팅 두께를 수득할 때까지 단계 2 내지 5를 반복한다.
- [0058] 언급한 바와 같이, 동일한 물질을 퍼지/유동화 기체 및 각각의 담체 기체로서 사용할 수 있다. 또한, 상이한 물질 또는 물질의 조합을 사용하는 것도 가능하다. 바람직한 퍼지/유동화 및 담체 기체는 질소 또는 아르곤이다.
- [0059] 이러한 원자층 제어된 성장 기술은 반응 주기 당 약 0.3 nm 이하의 두께로 증착물의 형성을 허용하고, 따라서 증착물 두께에 대한 극도로 미세한 조절의 수단을 제공한다. 반응은 자기-제한되고, 대부분의 경우 목적하는 두께를 달성할 때까지 증착된 물질의 추가적 층의 순차적 증착이 반복될 수 있다.
- [0060] 반응 순서를 개시하기 전에 입자를 처리하여 입자 표면 상에 흡착될 수 있는 휘발 물질을 제거하는 것이 바람직하다. 이는 입자를 고온 및/또는 진공에 노출시킴으로써 용이하게 수행될 수 있다. 또한, 일부 경우, 전구체 반응이 수행되어 바람직한 작용기를 입자의 표면 상에 도입할 수 있다.
- [0061] 반응 조건은 주로 2개의 기준을 충족하도록 선택된다. 제1기준은 시약이 반응의 조건하에 기체여야 한다는 것이다. 따라서, 온도 및 압력 조건은 반응물이 휘발되도록 선택된다. 제2기준은 반응성 중 하나이다. 조건, 특히 온도는 필름-형성 시약 사이의(또는 제1-도입된 시약 및 입자 표면의 반응의 개시에서) 목적하는 반응이 상업적으로 합리적인 속도로 발생하도록 선택된다.
- [0062] 반응의 온도는 250 내지 700 K 범위일 수 있다. 온도는 바람직하게 약 475 K 이하, 보다 바람직하게 425 K 이하이다. 이를 초과하는 온도는 입자의 발광 능력을 파괴하거나 약화시키는 호스트 물질의 결정질 격자로부터 발광 중심의 확산을 야기하는 경향이 있다.
- [0063] 구체적 온도 및 압력 조건은 특정 반응 시스템에 좌우될 것이고, 이는 기체 반응물을 제공하는데 필요한 것으로 남아있기 때문이다. 부압이 일반적으로 필요할 것이다.
- [0064] ALD 반응을 수행하는데 적합한 기구는 모든 입자 표면이 시약에 노출되기 위해 입자가 분리되는 것을 허용하는 기구이다. 기재 입자를 시약에 노출시키기 위한 하나의 편리한 방법은, 입자의 유동베드를 형성한 후에 다양한 시약을 차례로 반응 조건하에 상기 유동베드에 통과시키는 것이다. 미립자 물질의 유동화 방법이 주지되어 있고, 일반적으로 다공성 플레이트 또는 스크린 상에 입자를 지지함을 포함한다. 유동화 기체는 위쪽을 향하여 플레이트 또는 스크린을 통과하여 입자를 다소 들어올리고 베드의 부피를 확장한다. 적절한 확장에 의해, 입자는 매우 유체로서 행동한다. 시약은 입자의 표면과의 반응을 위해 베드에 도입될 수 있다. 본 발명에서, 또한, 유동화 기체는 미반응된 시약 및 휘발물 또는 기체 반응 생성물을 제거하기 위한 불활성 퍼지 기체로서

작용할 수 있다.

- [0065] 또한, 반응은 회전 실린더 용기 또는 회전 튜브에서 수행될 수 있다. 회전 반응기는 기재 입자를 함유하는 할로우 튜브를 포함한다. 반응기는 입자가 중력 작용을 통해 튜브를 통과하도록 수평 위치의 각에 유지될 수 있다. 이러한 경우, 반응기 각은 반응기를 통과하는 미립자의 유속을 결정한다. 반응기는 개별적 입자를 고르게 분배하고 모든 입자를 시약에 노출시키기 위해 회전될 수 있다. 반응기 설계는 기질 입자가 근접한 플러그-유동 조건에서 유동하는 것을 허용하고, 연속 작동에 특히 적합하다. 또한, 회전 실린더 용기는 양쪽 말단 상에 밀폐될 수 있고, 기체가 회전 실린더 용기 안팎으로 유동하는 것을 허용하는 다공성 금속 벽을 갖는다. 이러한 회전 반응기는 고정된 반응물 노출 및 인광체 입자의 배취식 처리를 위해 편리하다.
- [0066] 반응의 진행은 기술, 예컨대 전송 푸리에(Fourier) 변환 적외선 기술, 투과 전자 분광법, 주사 전자 현미경법, 오제(Auger) 전자 분광법, x-선 형광법, x-선 광전자 분광법 및 x-선 회절을 사용하여 모니터링될 수 있다.
- [0067] 화학식 I, II 및 III의 실리케이트 화합물 모두는 표면 상에 -OH 작용기를 함유하고, 이는 부위로서 적합할 수 있고, 이러한 부위를 통해 제1-도포된 ALD 시약이 기질 입자에 결합될 수 있다. 이들 작용기는 일반적으로 화합물의 합성 및 이의 대기 조건에의 노출로부터 존재할 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 ALD 방법에 의해 도포된 코팅은 산화 알루미늄(알루미나)을 함유한다. 바람직하게, 코팅은 배타적으로 알루미나로 이루어진다.
- [0069] ALD 방법의 장점은 이러한 처리가 매우 작은 두께에서 고도로 균일한 필름을 형성할 수 있다는 것이다. 필름 두께는 수행되는 반응 주기의 수를 통해 제어된다. 필름 두께는 원소 조성 분석, 투과 전자 현미경법, 에너지-분산 x-선 분광법, 적용 시험, 다른 방법 또는 이들의 조합을 통해 측정된다.
- [0070] 미립자는 바람직하게 알루미나층이 증착된 후 비-응집된다. "비-응집된"은 입자가 입자의 코팅 처리 동안 현저한 양의 응집체를 형성하지 않음을 의미한다. (a) 코팅의 증착의 결과로서 평균 입자 크기가 약 5% 이하, 바람직하게 약 2% 이하, 보다 바람직하게 약 1% 이하 증가하지 않는 경우(입자 크기 외의 코팅 자체에 기인하는 증가 및 미세 입자 외에 유동 조건 및 여과에 기인한 감소) 또는 (b) 2 중량% 이하, 바람직하게 1 중량% 이하의 입자가 알루미나층의 증착 처리 동안 응집되는 경우, 입자는 비-응집되는 것으로 여겨진다. 이는 입자 크기 분포 분석, 이미지화, 적용 시험 또는 이들의 조합에 의해 확인될 수 있다.
- [0071] 바람직한 실시양태에서, 알루미나의 증착물은 등각 코팅을 형성한다. "등각"은, 코팅된 화합물의 표면 모양이 아래에 있는 화합물 표면의 모양과 면밀히 유사하도록 코팅의 두께가 입자의 표면에 걸쳐 비교적 균일함을 의미한다(예를 들어, 코팅의 가장 두꺼운 영역이 가장 얇은 영역의 3x 이하(바람직하게 2x 이하, 특히 1.5x 이하)임). 등각성은 방법, 예컨대 10 nm 미만의 분해능을 갖는 투과 전자 분광법(TEM)에 의해 결정된다. 보다 낮은 분해능 기술은 이러한 규모에서 비-등각 코팅으로부터 등각을 구별할 수 없다. 화합물은 바람직하게 실질적으로 핀홀 또는 결합없이 코팅된다. 이들 특성은 ALD 방법을 사용하여 달성된다.
- [0072] 알루미나 코팅은 하기와 같은 두 부분(AB)으로 이루어진 반응 순서를 사용하여 표면 하이드록시 기를 갖는 입자 상에 제조될 수 있다. 별표(\*)는 입자 또는 코팅의 표면에 존재하는 원자를 지시한다. X는 대체될 수 있는 친핵성 기이다. 하기 반응은 평형이 아니고, 단지 입자의 표면에서의 반응의 일반적 원리를 보여주는 것으로 의도된다.
- [0073] [반응식 A1]
- [0074]  $Si-O-H^* + AlX_3 \rightarrow Si-O-AlX^* + HX$
- [0075] [반응식 B1]
- [0076]  $Si-O-AlX^* + H_2O \rightarrow Si-O-AlOH^* + HX$
- [0077] Si-O-H는 실리케이트 인광체의 표면을 지시한다. 반응 A1에서, 시약 AlX<sub>3</sub>는 입자의 표면 상의 하나 이상의 Si-O-H기와 반응하여 형태 -Al-X를 갖는 새로운 표면 기를 생성한다. Al은 하나 이상의 산소 원자를 통해 입자와 결합된다. -Al-X 기는 반응 B1에서 물과 반응하여 하나 이상의 하이드록시 기를 생성할 수 있는 부위를 나타낸다. 반응 B1에서 형성된 하이드록시 기는 작용기로서 제공될 수 있고, 이를 통해 반응 A1 및 B1가 반복될 수 있고, 그때마다 새로운 Al 원자의 층이 첨가된다. 이러한 축합 반응은 필요에 따라 예를 들어 고온 및/또는 감압에서 어닐링함으로써 촉진될 수 있다.

- [0078] 이들 반응은 문헌[A. C. Dillon et al., Surface Science 322, 230 (1995)] 및 [A. W. Ott et al., Thin Solid Films 292, 135 (1997)]에 보다 상세히 기재되어 있다.
- [0079] 알루미늄을 제조하는 Al/B1 유형의 구체적 반응 순서는 하기와 같다:
- [0080] [반응식 A1A]
- [0081]  $Al(CH_3)_3 + H_2O \rightarrow Al-OH + CH_4$
- [0082] [반응식 B1A]
- [0083]  $Al-OH + Al(CH_3)_3 \rightarrow Al-O-Al(CH_3)_2 + CH_4$
- [0084] 이러한 반응의 특정 순서는 알루미늄을 증착시키는데 특히 바람직하고, 이는 반응이 350° K 미만의 온도에서조차도 진행되기 때문이다. 알루미늄 트라이클로라이드 또는 다른 알루미늄 트라이할라이드뿐만 아니라 트라이에틸 알루미늄(TEA) 또는 다른 트라이알킬 알루미늄이 트라이메틸 알루미늄(TMA) 대신 사용될 수 있다. 다른 산화제, 예컨대 산소 플라즈마 라디칼, 오존, 알코올, 산소 동위원소를 함유하는 물 등이 일반적 물 대신 사용될 수 있다.
- [0085] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 1 내지 1000 주기, 매우 바람직하게 10 내지 500 주기, 특히 바람직하게 50 내지 200 주기의 많은 주기가 수행될 수 있다.
- [0086] 본 발명에 따른 인광체는 전환 인광체로서 사용될 수 있다. 또한, 이들은 다른 인광체와 혼합될 수 있고, 특히, 이들이 비교적 높은 상대적 함량의 바륨( $\lambda_{max} < 545$  nm)을 바람직하게 적색-발광 인광체와 함께 갖는 경우, 이들 유형의 혼합물은 일반적 조명(예를 들어 온-백색(warm-white) LED) 및 LCD 백라이트에서의 적용을 위해 매우 적합하다.
- [0087] 따라서, 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 하나 이상의 인광체, 및 하나 이상의 추가적 인광체, 바람직하게 적색-발광 또는 주황색-발광 인광체(본 발명에 따른 인광체가 녹색- 또는 황색-발광 인광체인 경우) 또는 녹색-발광 또는 청록색-발광 인광체(본 발명에 따른 인광체가 주황색- 또는 적색-발광 인광체인 경우)를 포함하는 혼합물에 관한 것이다.
- [0088] 적합한 적색-발광 또는 주황색-발광 인광체는 Eu-도핑된 실포셀레나이드, Eu- 및/또는 Ce-도핑된 니트라이드, 옥시니트라이드, 알루미늄실리코니트라이드, Mn(IV)-도핑된 옥사이드 및/또는 플루오라이드 및/또는 옥시-오쏘-실리케이트로부터 선택되고, 이들은 본 발명에 따른 코팅된 화합물일 수 있다. 당업자에게 공지된 적합한 물질 시스템은 실리코니트라이드 및 알루미늄실리코니트라이드(문헌[Xie, Sci. Technol. Adv. Mater. 2007, 8, 588-600] 참조); 2-5-8 니트라이드, 예컨대  $(Ca, Sr, Ba)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ (문헌[Li et al., Chem. Mater. 2005, 15, 4492]); 알루미늄실리코니트라이드, 예컨대  $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$ (문헌[K. Uheda et al., Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, H22]); 또는 개별적 격자 위치가 다른 화학적 원소, 예컨대 알칼리 금속, 알루미늄, 갈륨 또는 가돌리늄으로 대체되거나 이들 유형의 추가적 원소가 도판트로서 결합을 차지하는 화합물의 변형체이다. 추가적 바람직한 적색 인광체는 화학식  $(EA)_xEu_y(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$ 의  $\alpha$ -SiAlON이다. 화학식  $(EA)_{2-0.5y-x}Eu_xSi_5N_8-yO_y$  및  $(EA)_{2-x+1.5z}Eu_xSi_5N_{8-2/3x-z}O_x$ 의 화합물(이때, EA는 Ca, Sr 및 Ba로부터 선택된 하나 이상의 원소를 의미하고, x는 0.005 내지 1 범위의 값이고, y는 0.01 내지 3 범위의 값이고, z는 0 내지 2 범위의 값임)이 추가로 바람직하다. 이들 화합물은 SiO<sub>2</sub> 및/또는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 추가로 함유할 수 있다. 이러한 유형의 화합물은 EP 2528991에 보다 상세히 기재되어 있다. 이들 화합물에서, EA는 바람직한 실시양태에서 Sr을 의미하는 반면, x는 바람직한 실시양태에서 0.01 내지 0.8 범위, 바람직하게 0.02 내지 0.7 범위, 특히 바람직하게 0.05 내지 0.6 범위, 특히 바람직하게 0.1 내지 0.4 범위의 값이고, y는 바람직한 실시양태에서 0.1 내지 2.5 범위, 바람직하게 0.2 내지 2 범위, 특히 바람직하게 0.22 내지 1.8 범위의 값이고, z는 바람직한 실시양태에서 0 내지 1 범위의 값, 특히 0이다.
- [0089] 녹색-발광 인광체는 바람직하게 가넷, 예컨대 LuAG, LuGaAG, YAG, YGaAG, Gd-도핑된 LuAG, Gd-도핑된 YAG(추가적으로 알칼리 토류 할로겐화물, 예컨대 BaF<sub>2</sub>를 함유할 수 있음), 오쏘-실리케이트(본 발명에 따른 화합물로도 코팅될 수 있음) 또는  $\beta$ -SiAlON으로부터 선택된다.

[0090] 또한, 본 발명에 따른 인광체와 조합으로 사용되는 추가적 인광체는 코팅, 특히 산화 알루미늄의 코팅, 바람직하게 ALD 처리에 의해 도포된 코팅을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 이는 특히 추가적 인광체가 실리케이트 인광체인 경우이다.

[0091] [표 1]

[0092] 본 발명에 따른 인광체와 조합으로 사용될 수 있는, 적색, 주황색, 녹색 및 청록색 방출 인광체

조성	방출색	$\lambda_{max}$ [nm]
$LaAl(Si_{6-z}Al_z)-(N_{10-z}O_z):Ce$	청록색	460 - 500
$CaSi_2O_{2-z}N_{2+2/3z}:Eu$	녹색	534 - 562
$\gamma-AlON:Mn-Mg$	녹색	512
$(Ba_{1-x}Sr_x)_2SiO_4:Eu$	녹색	520 - 560
$SrGa_2S_4:Eu$	녹색	535
$SrSi_2N_2O_2:Eu$	녹색	535 - 554
$SrAlSi_4N_7:Eu$	청록색 및 적색	500, 632
$Ba_2ZnS_3:Ce, Eu$	청록색 및 적색	498, 655
$(Sr_{1-x}Ca_x)_2SiO_4:Eu$	주황색	560 - 600
$MgS:Eu$	주황색	580
$Sr_3SiO_5:Eu$	주황색	570
$Ca_2BO_3Cl:Eu$	주황색	573
$Li-\alpha-SiAlON:Eu$	주황색	573
$CaAlSiN_3:Ce$	주황색	580
$SrLi_2SiO_4:Eu$	주황색	562
$Ca_2SiS_4:Eu$	주황색 내지 적색	550, 660
$Y_3Mg_2AlSi_2O_{12}:Ce$	주황색 내지 적색	600
$(Ca_{1-x}Sr_xBa_y)_2Si_5N_8:Eu$	주황색 내지 적색	580 - 640
$(Ca_{1-x}Sr_x)AlSiN_3:Eu$	적색	630 - 650
$Lu_2CaMg_2Si_3O_{12}:Ce$	적색	605
$Sr_3(Al_2O_5)Cl_2:Eu$	적색	610
$Sr_2Si_5N_8:Eu$	적색	625
$CaSiN_2:Ce$	적색	625
$SrSiN_2:Eu$	적색	670 - 685
$(Ca_{1-x}Sr_x)S:Eu$	적색	610 - 655
$SrSiO_5:Ce, Li$	청록색 내지 적색	465 - 700
$Ca-\alpha-SiAlON:Eu$	청록색 내지 적색	500 - 700
$MgSiN_2:Mn$	황색 내지 적색	550 - 800

[0093]

[0094] 본 발명에 따른 하나 이상의 인광체 및 하나 이상의 추가적 인광체, 특히 하나 이상의 적색-발광 또는 녹색-발광 인광체를 포함하는 본 발명에 따른 혼합물에서, 본 발명에 따른 인광체 및 추가적 인광체의 비는 인광체의 총 중량을 기준으로 본 발명에 따라 25:1 내지 1:1이다. 본 발명에 따라, 본 발명에 따른 하나 이상의 인광체 및 하나 이상의 추가적 인광체, 특히 하나 이상의 녹색-황색-발광 또는 주황색-적색-발광 인광체가 녹색-황색 발광 인광체 대 주황색-적색-발광 인광체의 비가 이들 인광체의 총 중량을 기준으로 10:1 내지 3:1, 특히 바람직하게 6:1 내지 4:1의 중량비로 존재하는 것이 바람직하다.

[0095] 본 발명에 따른 인광체는 특히 유리하게 상기에 이미 언급된 광-발광 다이오드(LED), 특히 pc-LED에 사용될 수 있다.

[0096] LED에서 사용하기 위해, 본 발명에 따른 인광체는 임의의 목적하는 다른 외형, 예컨대 구체 입자, 플레이크 및 구조화된 물질 및 세라믹으로도 전환될 수 있다. 이들 모양은 일반적으로 용어 "성형체"하에 요약된다. 본원에서 성형체는 바람직하게 "인광체 바디(body)"이다.

[0097] 따라서, 본 발명에 따른 인광체는 특히 바람직하게 본 발명에 따른 실리케이트 인광체를 포함하는 성형체 또는 인광체 바디로 사용된다.

[0098] 본 발명에 따른 인광체를 포함하는 세라믹 인광체 바디의 제조는 바람직하게 DE 10349038에 기재된 방법과 유사하게 수행된다. 따라서, 상기 특허 명세서에 그 전체가 본원에 참고로 포함된다. 이러한 방법에서, 인광체는 등압 압축되고 균일하고 얇고 비-다공성의 플레이크의 형태인 칩의 표면에 직접 도포된다. 인광체의 여기 및

방출의 위치-의존적 변형은 존재하지 않으며, 이는 함께 제공된 LED가 일정한 색의 균일한 광 콘을 발광하고 높은 광 출력을 가짐을 의미한다. 세라믹 인광체 바디는 큰 산업적 규모에서 예를 들어 플레이크로서 수 백 nm 내지 약 500 μm의 두께로 제조될 수 있다. 플레이크 치수(길이 x 너비)는 배열에 의존적이다. 칩에 직접 도포하는 경우, 플레이크의 크기는 적합한 칩 배열(예를 들어 플립-칩 배열)을 갖는 칩 표면의 약 10 내지 30%의 특정 오버사이즈를 갖는 칩 치수(약 100 μm \* 100 μm 내지 수 mm<sup>2</sup>)에 따라 또는 이에 상응하게 선택되어야 한다. 인광체 플레이크가 완성된 LED 위에 설치되는 경우, 모든 사출 광 콘(light cone)은 플레이크를 통과한다.

[0099] 세라믹 인광체 바디의 측 표면은 경금속 또는 귀금속, 바람직하게 알루미늄 또는 은으로 코팅될 수 있다. 금속 코팅은 광이 인광체 바디로부터 측면으로 사출되지 않는 효과를 갖는다. 측면으로 광 사출은 LED로부터 커플링될 광속을 감소시킬 수 있다. 세라믹 인광체 바디의 금속 코팅은 등압 압축 후 처리 단계에서 수행되어 막대 또는 플레이크를 제공하되, 막대 또는 플레이크는 임의적으로 금속 코팅 전 필요한 크기로 잘릴 수 있다. 이를 위하여, 측 표면을 질산 은 및 글루코스를 포함하는 용액으로 적신 후에 암모니아 대기에 고온에서 노출시킨다. 은 코팅은 예를 들어 이러한 처리로 측 표면 상에 형성된다. 대안적으로, 무전류 금속화 처리도 적합하고, 예를 들어 문헌[Holleman-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)]을 참조한다.

[0100] 세라믹 인광체 바디는 필요에 따라 물-유리 용액을 사용하여 베이스보드로서 역할을 하는 LED 칩에 고정된다.

[0101] 바람직한 실시양태에서, 세라믹 인광체 바디는 LED 칩 맞은편 면 상에 구조화된(예를 들어 피라미드형) 표면을 갖는다. 이는 인광체 바디로부터 커플링됨을 가능한 한 간단하게 함을 가능하게 한다. 인광체 바디 상의 구조화된 표면은 구조화된 압력 플레이트를 갖는 압축 몰드를 사용하여 등압 압축을 수행하여 구조를 표면에 엠보싱함으로써 제조된다. 가능한 한 얇은 인광체 바디 또는 플레이크를 제조하는 것이 목적인 경우 구조화된 표면이 바람직하다. 압축 조건은 당업자에게 공지되어 있다(문헌[J. Kriegsmann, Technische keramische Werkstoffe [Industrial Ceramic Materials], Chapter 4, Deutscher Wirtschaftsdienst, 1998] 참조). 사용된 압축 온도가 압축된 물질의 용점의 2/3 내지 5/6이어야 함이 중요하다.

[0102] 그러나, 본 발명에 따른 인광체를 광-발광 다이오드에 적용하는 실시양태도 가능하되(LED 칩으로서 GaN 칩을 사용한 실시예 4 참조), 이때 본 발명에 따른 인광체를 포함하도록 의도된, 도포될 인광체층이 벌크 캐스팅, 바람직하게 실리콘 또는 에폭시 수지 및 균일한 실리콘이트 인광체 입자의 혼합물로부터의 벌크 캐스팅에 의해 도포된다.

[0103] 또한, 본 발명은 반도체 및 본 발명에 따른 하나 이상의 인광체를 포함하는 광원에 관한 것이다.

[0104] 반도체, 및 본 발명에 따른 하나 이상의 인광체 및 하나 이상의 주황색-적색-발광 또는 녹색-황색-발광 인광체를 포함하는 광원이 본원에서 특히 바람직하다. 이러한 광원은 바람직하게 백색-발광이거나 특정 색점을 갖는 광을 발광한다(요청에 따른 색(color-on-demand) 원리). 요청에 따른 색 개념은 하나 이상의 인광체를 사용한 pc-LED(= 인광체-전환된 LED)를 사용한 특정 색점을 갖는 광의 제조를 의미한다.

[0105] 본원에 사용된 적색-발광 및 녹색-발광 인광체는 바람직하게 상기에 이미 보다 상세히 기재된 적색-발광 및 녹색-발광 인광체이다.

[0106] 본 발명에 따른 광원의 바람직한 실시양태에서, 반도체는 발광 인듐 알루미늄 갈륨 니트라이드, 특히 화학식 In<sub>i</sub>Ga<sub>j</sub>Al<sub>k</sub>N(이때, 0 ≤ i이고 0 ≤ j이고 0 ≤ k이고 i + j + k = 1임)의 것이다. 이들은 다양한 구조의 광-발광 LED 칩일 수 있다.

[0107] 본 발명에 따른 광원의 추가적 바람직한 실시양태에서, 광원은 ZnO, TCO(투명한 전도성 산화물), ZnSe 또는 SiC를 기반으로 한 발광 배열 또는 유기 광-발광층(OLED)을 기반으로 한 배열이다.

[0108] 본 발명에 따른 광원의 추가적 바람직한 실시양태에서, 광원은 전자발광 및/또는 광발광을 나타내는 공급원이다. 또한, 광원은 플라즈마 또는 방전 공급원 또는 레이저일 수 있다.

[0109] 본 발명에 따른 인광체는 수지(예를 들어 에폭시 또는 실리콘 수지)에 분산될 수 있거나, 적합한 크기 비의 경우 적용에 따라 광원 상에 직접 배열되거나 대안적으로 그로부터 원격(remote) 배열된다(후자의 배열은 "원격 인광체 기술"도 포함한다). 원격 인광체 기술의 장점은 당업자에게 공지되어 있고 예를 들어 문헌[Japanese J. of Appl. Phys. Vol. 44, No. 21 (2005), L649-L651]에 밝혀져있다.

- [0110] 또한, 실리케이트 인광체 또는 본 발명에 따른 실리케이트 인광체를 포함하는 인광체 혼합물과 반도체 사이의 상기에 기재된 조명 유닛의 광학 커플링이 광-전도성 배열에 의해 달성될 수 있다. 이는 반도체가 중심 위치에 설치되고 광-전도성 장치, 예컨대 광학 섬유에 의해 인광체에 광학적으로 커플링되도록 하는 것을 가능하게 만든다. 이러한 방식으로, 단지 하나 이상의 인광체로 이루어진, 조명 의도에 적합한 램프를 수득하는 것이 가능하고, 이는 광 스크린, 및 광원에 커플링되는 광학 도파관을 형성하도록 배열될 수 있다. 이러한 방식으로, 강력한 광원을 전기 설비에 유리한 위치에 두는 것이 가능하고 추가적 전기 케이블류가 광학 도파관을 단지 설치함으로써 임의의 목적하는 위치에서 광학 도파관에 커플링하는 인광체를 포함하는 램프를 설치하는 것이 가능하다.
- [0111] 또한, 본 발명은 특히 디스플레이 장치의 백라이팅을 위한 조명 유닛에 관한 것이고, 이는 상기에 기재된 하나 이상의 광원 및 본 발명에 따른 하나 이상의 인광체를 포함한다. 이러한 유형의 조명 유닛은 백라이팅을 갖는 디스플레이 장치, 특히 액정 디스플레이 장치(LC 디스플레이)에 주로 사용된다. 따라서, 또한, 본 발명은 이러한 유형의 디스플레이 장치에 관한 것이다.
- [0112] 또한, 본 발명은 바람직하게 발광 다이오드로부터 청색 또는 근-UV 방출의 부분적 또는 완전한 전환을 위한 전환 인광체로서 본 발명에 따른 인광체의 용도에 관한 것이다. 본원에 있어서 근-UV 방출은 370 내지 419 nm의 파장 범위에서의 방출을 의미한다.
- [0113] 또한, 청색 또는 근-UV 방출의 백색 가시광선으로의 전환을 위한 본 발명에 따른 인광체의 용도가 바람직하다.
- [0114] 또한, 예를 들어 황화 아연, 또는  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^+$  또는  $Ag^+$ 로 도핑된 황화 아연이 황색-녹색 영역에서 발광하는 에미터로서 사용되는 전자발광 물질, 예컨대 전자발광 필름(조명 필름으로도 공지됨)에서 본 발명에 따른 인광체의 용도가 본 발명에 따라 유리하다. 전자발광 필름의 적용 영역은 예를 들어 광고, 액정 디스플레이 스크린(LC 디스플레이) 및 얇은-필름 트랜지스터(TFT) 디스플레이에서의 디스플레이 백라이팅, 자기-조명 비휘발 검사증 플레이트, 바닥 그래픽(내분쇄성 및 미끄럼-방지 라미네이트와 조합됨), 자동차, 기차, 선박 및 항공기에서 디스플레이 및/또는 제어 요소, 또는 가전 제품, 정원 장비, 측정 기구 또는 스포츠 또는 레저 장비이다.
- [0115] ALD 처리에 의해 알루미늄으로 코팅되지 않은 본 발명에 따른 화학식 I, II 및 III의 실리케이트 인광체와 비교시, 본 발명에 따른 인광체는 수분에 대한 우수한 저항성을 갖고, 이는 대기 수분과 접촉하는 긴 기간에 걸쳐 인광체의 강도의 하락을 영구히 감소시킨다.
- [0116] 또한, 본 발명에 따른 인광체는 ALD 처리로 알루미늄으로 코팅되지 않은 상업적으로 입수가능한 실리케이트 인광체의 방출 최대값과 비교시 최대값이 이동하거나 감소되지 않은 방출 스펙트럼을 가져 시간에 따른 안정한 색점을 나타낸다.
- [0117] 본 발명에 따른 인광체는 종래의 화학식 I, II 또는 III의 화합물이 사용된 모든 종래의 적용 미디어에 성공적으로 사용될 수 있다.
- [0118] 하기 실시예는 본 발명은 예시하는 것으로 의도된다. 그러나, 이들은 조금도 제한하는 것으로 여겨져서는 안된다. 구성물에 사용될 수 있는 모든 화합물 또는 구성성분은 공지되어 있거나 상업적으로 입수가능하고 공지된 방법에 의해 합성될 수 있다. 실시예에서 지시된 온도는 °C 단위이다. 또한, 설명부 및 실시예 둘다에서, 구성물에 첨가된 구성성분의 양은 항상 총 합이 100%임이 당연하다. 주어진 백분율 데이터는 항상 주어진 상황에서 고려되어야 한다. 그러나, 이들은 일반적으로 항상 지시된 부분적 양 또는 총량의 중량에 관련된다.
- [0119] 추가적 언급없이도, 당업자는 상기 설명부를 이의 가장 넓은 범위에서 활용할 수 있을 것이다. 따라서, 바람직한 실시양태는 단지 서술적 개시내용으로서 여겨져야 하고, 이는 전적으로 아무런 제한을 하지 않는다. 상기 및 하기에 언급된 모든 출원 및 문헌의 완전한 개시내용은 참고로 본원에 포함된다.
- [0120] **실시예**
- [0121] ALD-처리된 실리케이트 인광체의 향상된 안정성을 하기 실시예에 의해 증명하였다:
- [0122] **실시예 1: 100 주기의 코팅에 의해 안정화된 방출 피크 파장 515 nm의 ALD-처리된 오쏘-실리케이트와 515 nm 파장의 미처리된 순수한 오쏘-실리케이트의 비교**
- [0123] 사용된 오쏘-실리케이트는 화학식  $Ba_{1.8}Sr_{0.15}SiO_4:Eu_{0.05}$ 를 갖는다.
- [0124]  $Al_2O_3$  코팅의 증착:

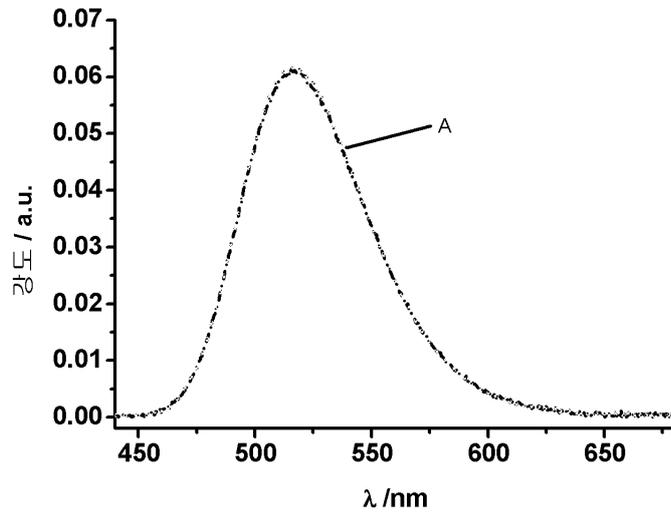
- [0125] 트라이메틸알루미늄 및 수증기를 사용하여 ALD 필름을 증착하였다. 100회의 A-B 주기를 감압 및 180℃에서 500 mL 스테인리스 강 유동베드 반응기 내에서(600 g 배취) 수행하였다. 전구체를 질소 퍼지 사이에 교대로 투여하여 CVD가 아닌 ALD 반응을 보장하였다. N<sub>2</sub>를 담체 기체로 사용하였다.
- [0126] **실시예 2: 100 주기의 코팅에 의해 안정화된 방출 피크 파장 565 nm의 ALD-처리된 오쏘-실리케이트와 565 nm 파장의 미처리된 순수한 오쏘-실리케이트의 비교**
- [0127] 사용된 오쏘-실리케이트는 화학식 Ba<sub>0.35</sub>Sr<sub>1.59</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.06</sub>를 가졌다.
- [0128] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 증착:
- [0129] 트라이메틸알루미늄 및 수증기를 사용하여 ALD 필름을 증착하였다. 100회의 A-B 주기를 감압 및 180℃에서 2 L 및 8 L 스테인리스 강 유동베드 반응기 내에서(각각 5 kg 및 17 kg 배취) 수행하였다. 전구체를 질소 퍼지 사이에 교대로 투여하여 CVD가 아닌 ALD 반응을 보장하였다. N<sub>2</sub>를 담체 기체로 사용하였다.
- [0130] **실시예 3: 585 nm에서 발광하고 100회의 코팅 주기에 의해 안정화된 ALD-처리된 옥시-오쏘-실리케이트와 585 nm 파장의 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트의 비교**
- [0131] 사용된 옥시-오쏘-실리케이트는 화학식 Ba<sub>0.10</sub>Sr<sub>2.86</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sub>0.04</sub>를 가졌다.
- [0132] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 증착:
- [0133] 트라이메틸알루미늄 및 수증기를 사용하여 ALD 필름을 증착하였다. 100회의 A-B 주기를 감압 및 180℃에서 500 mL 스테인리스 강 유동베드 반응기 내에서(600g 배취) 수행하였다. 전구체를 질소 퍼지 사이에 교대로 투여하여 CVD가 아닌 ALD 반응을 보장하였다. N<sub>2</sub>를 담체 기체로 사용하였다.
- [0134] **실시예 4: 600 nm에서 발광하는(100 주기에 의해 안정화된) ALD-처리된 옥시-오쏘-실리케이트와 600 nm 파장의 미처리된 옥시-오쏘-실리케이트의 비교**
- [0135] 사용된 옥시-오쏘-실리케이트는 화학식 Ba<sub>0.60</sub>Sr<sub>2.34</sub>SiO<sub>5</sub>:Eu<sub>0.04</sub>를 가졌다.
- [0136] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 증착:
- [0137] 트라이메틸알루미늄 및 수증기를 사용하여 ALD 필름을 증착하였다. 50회 및 100회 둘다의 A-B 주기를 감압 및 180℃에서 500 mL 스테인리스 강 유동베드 반응기 내에서(600 g 배취) 수행하였다. 전구체를 질소 퍼지 사이에 교대로 투여하여 CVD가 아닌 ALD 반응을 보장하였다. N<sub>2</sub>를 담체 기체로 사용하였다. 100 주기의 코팅을 2 L 및 8 L 배취(각각 5 kg 및 17 kg)에 대해 수행하였다.
- [0138] **실시예 5: 비교 실시예 - 종래 기술에 따른 습식-화학적 방법을 적용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 방출 피크 파장 565 nm의 오쏘-실리케이트의 코팅**
- [0139] 사용된 오쏘-실리케이트는 실시예 2의 것과 동일하다. 오쏘-실리케이트 인광체(15 g)를 활발한 교반하에 무수에탄올(135 ml)에 분산시켰다. 진한 NH<sub>3</sub> 용액(15 ml)을 단계적으로 첨가하고 30분 동안 교반한 후에, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*9H<sub>2</sub>O(2.208 g)를 현탁액에 첨가하였다. 현탁액을 2시간 동안 교반하고 이때 15분마다 30초의 초음파를 적용하였다. 이어서, 코팅된 인광체를 여과하고 에탄올-물 혼합물로 세척하고 건조하였다. 건조 후에, 350℃에서 하소를 적용한 후에 36 μm의 체별을 수행하였다.
- [0140] **실시예 6: 프로토타입 LED 제작**
- [0141] LED 신뢰도 시험을 위해 사용된 프로토타입 LED 를 하기와 같이 제작하였다: 실리콘 결합체(OE 6550, 다우 코닝(Dow Corning)) 및 실시예 1 및 5에 따른 인광체 또는 상응하는 코팅되지 않은 인광체를 100:10의 중량비로 혼합하였다. 슬러리를 체적 분배에 의해, 450 nm에서 발광하는(20 mA에서 작동) 청색 주형을 갖춘 3528 유형의 LED 빈 패키지에 충전하였다. 실리콘을 2시간 동안 150℃에서 경화시켰다.
- [0142] **실시예 7: LED 신뢰도 시험**
- [0143] 기재된 바와 같이 제작된 LED를 85℃/85% 상대 습도에서 작동하는 기후 챔버에 도입하였다. LED를 이들 조건하에 1000시간 이상 동안 저장하고 20 mA에서 구동하였다(일정한 작동). 이러한 기간 내에, 장치를 기후 챔버로

부터 수 회 제거하여 20 mA 구동 조건에서의 분광복사기에 의해 색도 및 LED 휘도를 특징화하였다. 측정을 완료한 후에, LED를 기후 챔버에 재설치하였다.

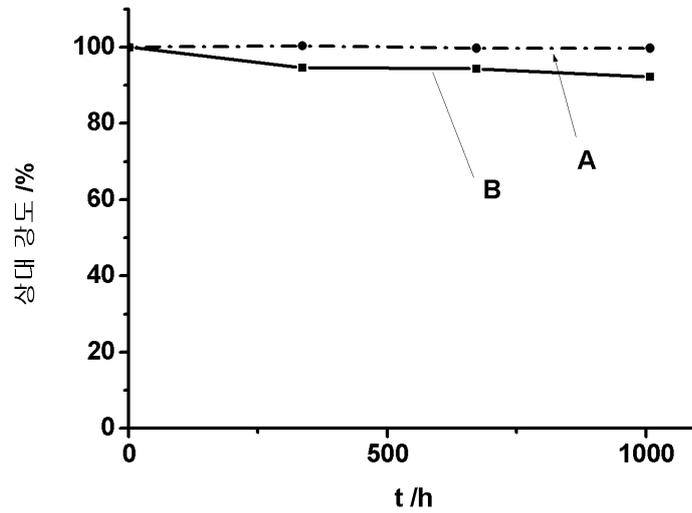
[0144] 문헌[E. Fred Schubert Light-Emitting Diodes", Cambridge University Press (2003)]에 따라, LED의 수명은 1000시간 이상이였다. 인간 눈은  $\Delta x = \Delta y \cong 0.004$ 의 색도 차이를 구별할 수 있다.

도면

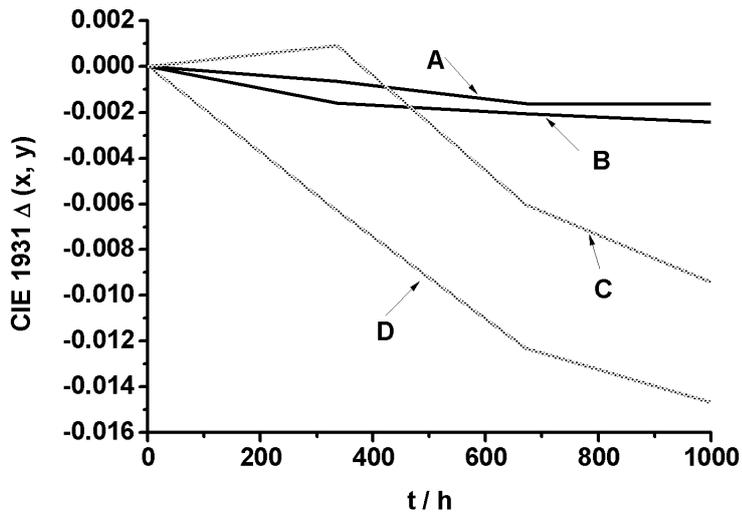
도면1a



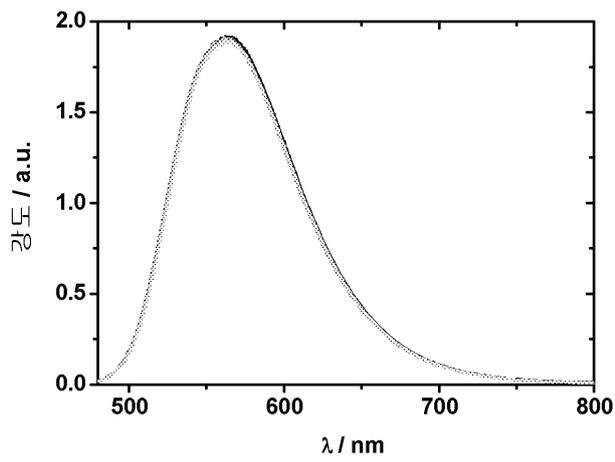
도면1b



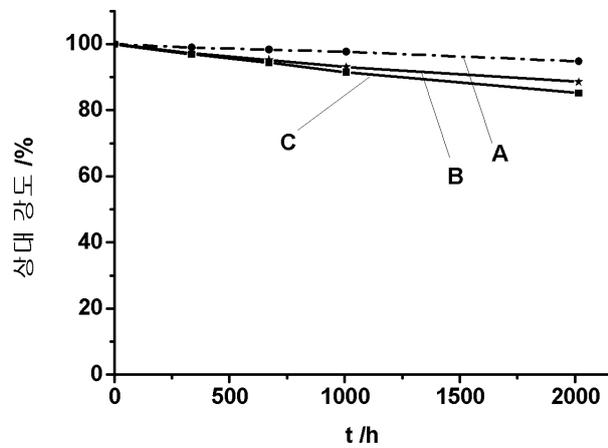
도면1c



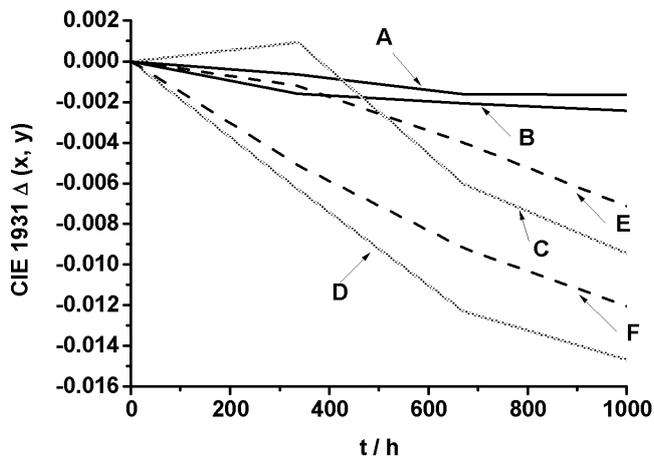
도면2a



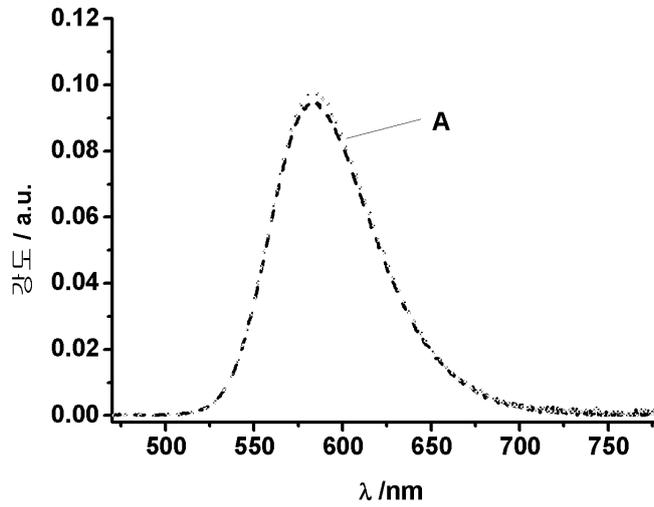
도면2b



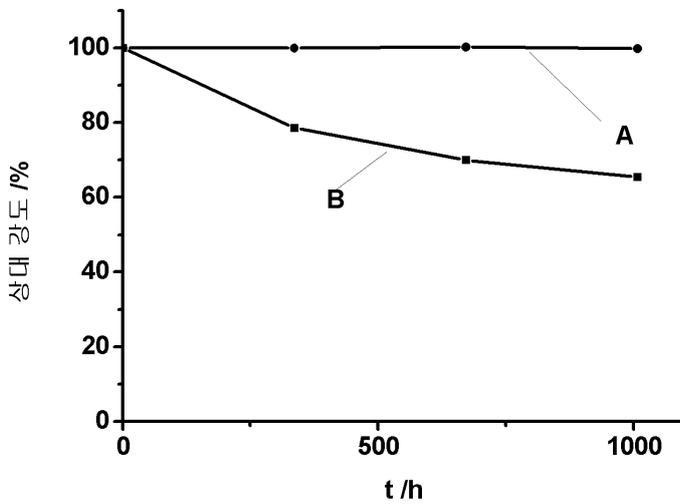
도면2c



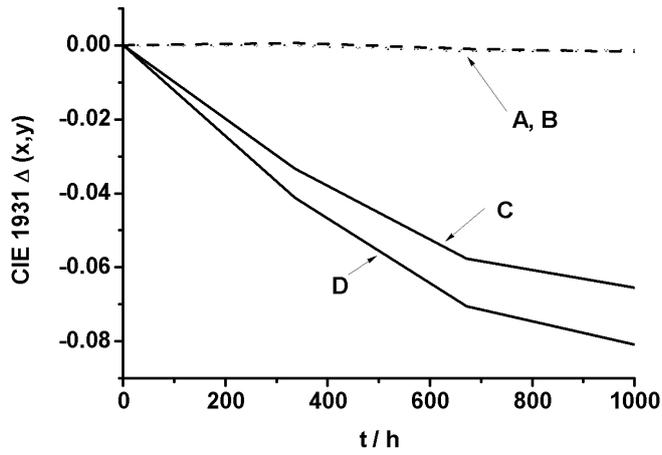
도면3a



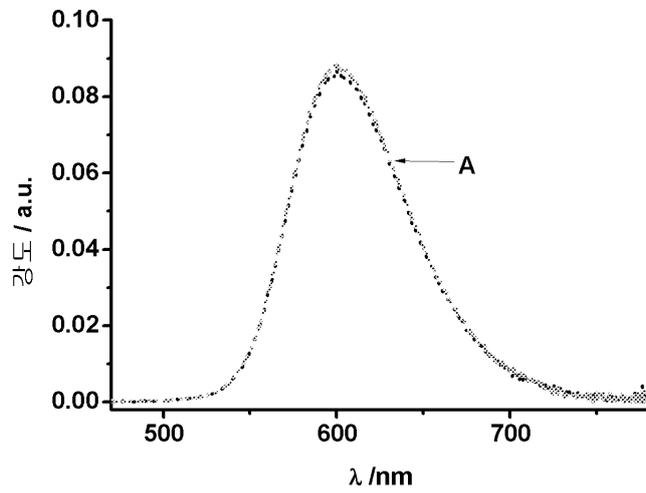
도면3b



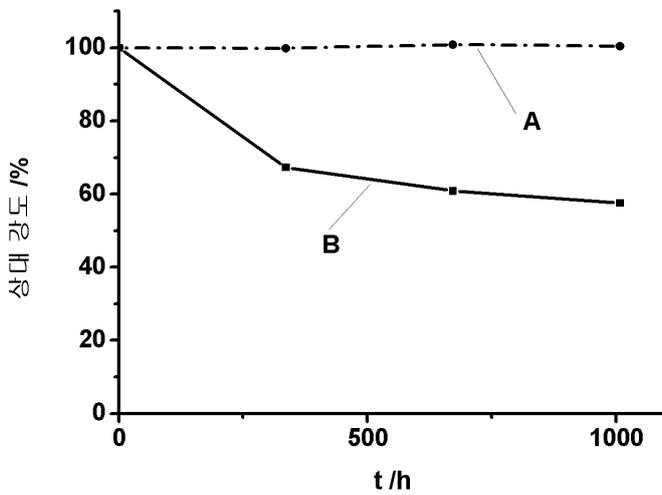
도면3c



도면4a



도면4b



도면4c

