



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월30일
(11) 등록번호 10-0771779
(24) 등록일자 2007년10월24일

(51) Int. Cl.

C09K 11/80(2006.01) C09K 11/77(2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0105378

(22) 출원일자 2005년11월04일

심사청구일자 2005년11월04일

(65) 공개번호 10-2007-0048374

공개일자 2007년05월09일

(56) 선행기술조사문헌

JP2002-363555

KR2004-0018085

(73) 특허권자

삼성전기주식회사

경기도 수원시 영통구 매탄동 314

(72) 발명자

손종락

경기 수원시 영통구 영통동 992-10번지 202호

나자로프 미하일

경기 수원시 영통구 매탄3동 314번지 삼성전기(주)내

윤철수

경기 수원시 영통구 영통동 972-2 벽적골8단지아파트 841동1004호

(74) 대리인

특허법인 씨엔에스·로고스

전체 청구항 수 : 총 8 항

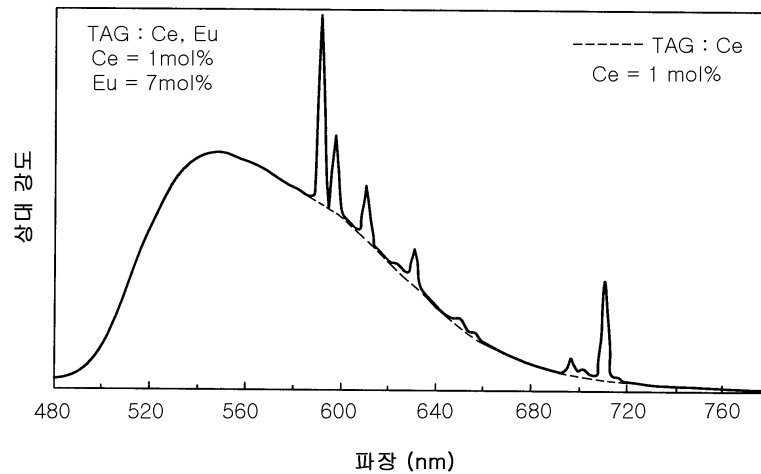
심사관 : 이옥주

(54) 황색 형광체 및 이를 이용한 백색 발광 장치

(57) 요약

적색 파장 부분이 보강된 황색 형광체 및 이를 이용한 백색 발광 장치를 제공한다. 본 발명에 따른 황색 형광체는, $Tb_xAl_5O_{12}:Ce_y, Eu_z$ 의 화학식을 갖고, 상기 화학식에서 x, y, z는 $2.4 \leq x \leq 2.998$, $0.001 \leq y \leq 0.3$, $0.001 \leq z \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

$Tb_xAl_5O_{12}:Ce_y, Eu_z$ 의 화학식을 갖고,

상기 화학식에서 x, y, z 는 $2.4 \leq x \leq 2.998$, $0.001 \leq y \leq 0.3$, $0.001 \leq z \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 하는 황색 형광체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 y 는 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 황색 형광체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 z 는 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 을 만족하는 것을 특징으로 하는 황색 형광체.

청구항 5

삭제

청구항 6

청색 광원; 및

상기 청색 광원 위에 분포된 황색 형광체를 포함하되,

상기 황색 형광체는 $Tb_xAl_5O_{12}:Ce_y, Eu_z$ 의 화학식을 갖고, 상기 화학식에서 x, y, z 는 $2.4 \leq x \leq 2.998$, $0.001 \leq y \leq 0.3$, $0.001 \leq z \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 하는 백색 발광 장치.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 청색 광원은 청색 LED인 것을 특징으로 하는 백색 발광 장치.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 청색 LED는 420 내지 480nm의 피크 방출 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 백색 발광 장치.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 청색 LED 상에 형성된 몰딩 물질을 더 포함하고,

상기 황색 형광체는 상기 몰딩 물질에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 백색 발광 장치.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 몰딩 물질은, 에폭시 수지, 실리콘 수지 또는 에폭시와 실리콘의 하이브리드 수지인 것을 특징으로 하는 백색 발광 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <13> 본 발명은 황색 형광체 및 이를 이용한 백색 발광 장치에 관한 것으로, 특히 적색 파장 부분이 보강됨으로써 우수한 연색 지수와 색재현성을 구현하는 황색 형광체 및 이를 이용한 백색 발광 장치에 관한 것이다.
- <14> 최근 발광 다이오드(LED; Light Emitting Diode)가 LCD 디스플레이의 백라이트(backlight) 광원 및 차세대 조명용 광원으로서 주목받고 있다. 특히, LED를 사용한 백색 발광 장치가 집중적으로 연구되고 있으며, 고품질 고효율의 백색 발광 장치를 구현하기 위해, LED 구조 자체에 대한 연구와 함께 다양한 형광체에 대한 연구가 진행되고 있다.
- <15> LED를 사용하여 백색 발광 장치를 구현하는 방법 중 현재 보편적으로 사용하고 있는 방법은, 청색 LED 위에 황색 형광체를 도포하는 방법이다. 그 황색 형광체로서는 YAG:Ce, TAG:Ce 또는 규산염 형광체가 주로 사용되고 있다. 특히, YAG:Ce 또는 TAG:Ce는 Ce의 발광 특성을 이용한 우수한 형광체로서, 청색광을 여기광으로 사용한다. 그러나, 이러한 종래의 황색 형광체는 황색 발광 부분의 단일 스펙트럼만을 가지고 있어서, 적색 파장 부분의 보강을 필요로 한다.
- <16> 도 1은 종래의 황색 형광체, 특히 TAG:Ce 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다. 도 1을 참조하면, 종래의 TAG:Ce 형광체는 600nm 이상의 적색 파장 영역에서는 특히 취약한 발광 강도를 나타낸다. 따라서, 적색 LED 칩과 TAG:Ce로 된 황색 형광체를 사용하여 우수한 연색지수를 얻기 위해서는 적색 파장 부분이 보강되어야 한다.
- <17> 이러한 적색 파장 부분의 취약성을 보강하기 위해서, 황색 형광체에 적색 형광체를 첨가하는 방법이 연구되고 있다. 그러나, 2종 형광체를 사용하는 방법은 발광 특성의 감소를 초래한다. 또한, 2종 형광체의 서로 다른 밀도로 인하여, 2종의 형광체가 몰딩 수지내에서 불균일하게 분포하게 된다. 따라서, 적색 파장 부분이 충분히 보강되어진 황색 형광체가 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <18> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 우수한 연색지수를 구현할 수 있도록 적색 파장 부분이 보강된 황색 형광체를 제공하는 것이다.
- <19> 본 발명의 다른 목적은 상기 황색 형광체를 사용함으로써 우수한 연색지수 및 색재현성을 구현하는 백색 발광 장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <20> 상술한 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 황색 형광체는, $Tb_xAl_5O_{12}:Ce_y, Eu_z$ 의 화학식을 갖고, 상기 화학식에서 x, y, z는 $2.4 \leq x \leq 2.998$, $0.001 \leq y \leq 0.3$, $0.001 \leq z \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 한다.
- <21> 이 경우, 상기 황색 형광체의 화학식은 TAG:Ce,Eu로 표현할 수도 있다.
본 발명의 일 실시형태에 따르면, 이 경우, 상기 형광체 내의 Ce의 함유량은 1 내지 10몰%(즉, $0.01 \leq y \leq 0.1$)일 수 있다. 또한, 상기 형광체 내의 Ce의 함유량이 1 내지 10몰%인 경우, Eu의 함유량은 1 내지 10몰%(즉, $0.01 \leq z \leq 0.1$)일 수 있다.
- <22> 본 발명에 따르면, Eu는 상기 형광체의 적색 파장 부분을 보강하는 부활성제로 작용한다. 상기 형광체 내의 Eu

함유량이 커질수록, Eu로 인해 적색 파장 부분에서 보강되는 효과는 상대적으로 커진다. 반면에, 상기 형광체 내의 Ce의 함유량이 커질수록, Eu로 인한 적색 파장 부분의 보강 효과는 상대적으로 작아진다. 따라서, 상기 형광체의 Ce 함유량과 Eu 함유량을 적절히 제어함으로써, 적색 파장 부분을 충분히 보강할 수 있다.

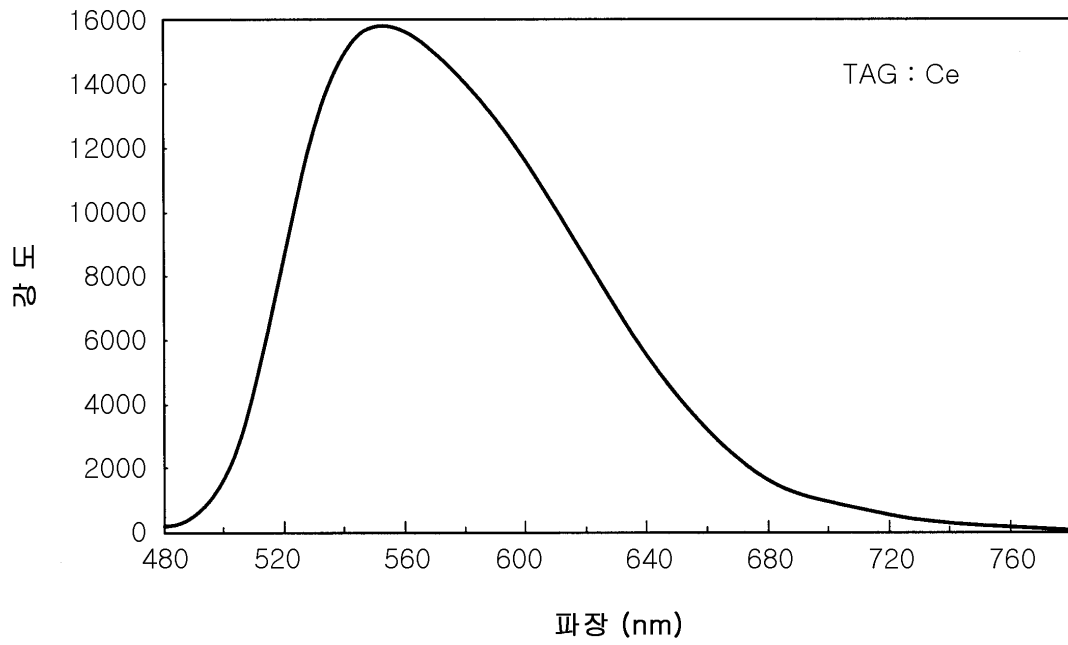
- <23> 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에 따른 백색 발광 장치는, 청색 광원과; 상기 청색 광원 위에 분포된 황색 형광체를 포함하되, 상기 황색 형광체는 $Tb_xAl_3O_{12}:Ce_y, Eu_z$ 의 화학식을 갖고, 상기 화학식에서 x, y, z는 $2.4 \leq x \leq 2.998$, $0.001 \leq y \leq 0.3$, $0.001 \leq z \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 한다.
- <24> 삭제
- <25> 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 청색 광원은 청색 LED이다. 이 경우, 상기 청색 LED는 420 내지 480nm의 피크 방출 파장을 가질 수 있다. 상기 백색 발광 장치는 상기 청색 LED 상에 형성된 몰딩 물질을 더 포함하고, 상기 황색 형광체는 이 몰딩 물질에 분산되어 있을 수 있다. 상기 몰딩 물질로는, 에폭시 수지 또는 실리콘 수지 또는 에폭시와 실리콘의 하이브리드 수지를 사용할 수 있다. 다른 방안으로서, 청색 LED 대신에 청색 발광 램프 등의 다른 종류의 청색 광원을 사용할 수도 있다.
- <26> 본 발명에 따르면, 황색 형광체 자체에 의하여, 종래 취약하였던 적색 파장 부분을 보강할 수 있게 된다. 이에 따라, 별도의 적색 형광체를 사용할 필요 없이 황색 형광체만으로도 우수한 연색지수 및 색재현성을 갖는 백색 발광 장치를 구현할 수 있게 된다.
- <27> 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 실시형태를 상세히 설명한다. 이하에서 설명되는 실시형태는 예시적인 것이며, 본 발명에서 벗어나지 않는 한 다양한 변형예, 수정예가 가능하다.
- <28> 도 2 내지 도 5는 활성제인 Ce가 1몰%로 함유되어 있는 TAG:Ce,Eu 형광체들의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 특히 청색 LED에의 적용성을 확인하기 위해, 이 발광 스펙트럼들은 460nm 파장의 여기광을 이용하여 얻은 것이다.
- <29> 먼저, 도 2는 부활성제인 Eu가 7몰%로 함유된 TAG:Ce,Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 2를 참조하면, 도 1에 도시된 종래의 TAG:Ce 형광체와 달리, 적색 파장 영역에 Eu 부활성제로 인한 발광 피크(peaks)들이 형성된다. 즉, 도 2의 발광 스펙트럼(TAG:Ce,Eu의 스펙트럼)은, 종래의 TAG:Ce의 스펙트럼(점선)에 Eu 발광 피크들이 부가된 형태를 나타낸다. 약 591nm, 597nm, 610nm, 631nm, 696nm 및 710nm에서 Eu로 인한 발광 피크가 형성된다. Eu 발광 파장(Eu 발광 피크가 형성된 파장)에 형성된 Eu 발광 피크들은 황색 형광체의 적색 부분을 보강하는 역할을 한다.
- <30> 도 3 내지 도 5는 각각 부활성제인 Eu가 5몰%, 3몰% 및 1몰%로 함유된 TAG:Ce,Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 3 내지 도 5에 도시된 바와 같이, 부활성제인 Eu의 함유량이 다르더라도, Eu 발광 파장은 거의 차이가 없다. 따라서, 도 3 내지 도 5의 실시형태에서도, 약 591nm, 597nm, 610nm, 631nm, 696nm 및 710nm에서 Eu 발광 파장이 형성되어 적색 파장 부분을 보강하고 있다.
- <31> 도 2 내지 도 5에 도시된 바와 같이, Ce 활성제의 함유량이 일정하게(특히, Ce의 함유량을 1몰%) 고정된 경우, Eu 부활성제의 함유량이 작을수록 Eu 발광 파장의 강도는 상대적으로 작아진다. 따라서, 도 2 내지 도 5 중에서 특히 도 2의 경우(Ce가 1몰%, Eu가 7몰%인 경우), Eu로 인한 적색 부분의 보강 효과가 가장 크게 나타난다.
- <32> 도 6 내지 도 9는 활성제인 Ce가 3몰%로 함유되어 있는 TAG:Ce,Eu 형광체들의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 특히, 도 6 내지 도 9는 각각 Eu가 7몰%, 5몰%, 3몰% 및 1몰%로 함유된 TAG:Ce,Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 6 내지 도 9의 실시형태에서도, 적색 파장 부분에서 Eu 발광 파장이 형성된다. 도 2 내지 도 5에서와 마찬가지로, 도 6 내지 도 9에서도 약 591nm, 597nm, 610nm, 631nm, 696nm 및 710nm에서 Eu 발광 파장이 형성된다. 이 실시형태에서도, Ce의 함유량이 일정할 경우(Ce의 함유량은 3몰%), Eu의 함유량이 작아질수록 Eu 발광 파장의 강도는 상대적으로 작아진다.
- <33> 도 10 내지 도 13은 활성제인 Ce가 5몰%로 함유되어 있는 TAG:Ce,Eu 형광체들의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 특히, 도 10 내지 도 11은 각각 Eu가 7몰%, 5몰%, 3몰% 및 1몰%로 함유된 TAG:Ce,Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 10 내지 도 13에 나타난 바와 같이, Ce의 함유량이 일정할 경우(Ce의 함유량은 5몰%), Eu의 함유량이 작아질수록 Eu 발광 파장의 강도는 상대적으로 작아진다.
- <34> 도 2 내지 도 5의 발광 스펙트럼(Ce의 함유량이 1몰%임)과, 도 6 내지 도 9의 발광 스펙트럼(Ce의 함유량이 3몰

%임)과, 도 10 내지 도 13의 발광스펙트럼(Ce의 함유량이 5몰%임)을 상호 비교해 보면, TAG:Ce 황색 형광체에 Eu 부활성제를 첨가함으로써 고유한 파장값들(591nm, 597nm, 610nm, 631nm, 696nm 및 710nm)에서 Eu 발광 파장이 형성됨을 알 수 있다.

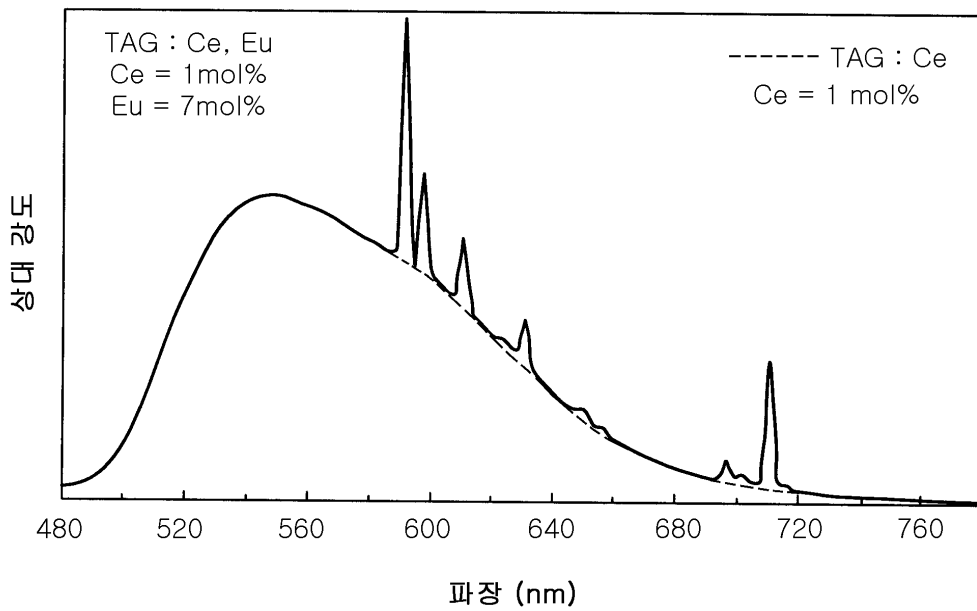
- <35> 또한, Ce의 함유량이 일정할 경우, Eu의 함유량이 증가할수록 Eu 발광 파장의 강도는 증가한다. 즉, Eu의 함유량이 증가할수록 적색 파장 부분을 보강하는 효과도 증가함을 알 수 있다. 이에 더하여, Ce의 함유량이 증가할수록 Eu 부활성제로 인한 Eu 발광 파장의 상대적 강도(TAG:Ce, Eu 형광체 전체 강도와 대비한 Eu 발광 파장의 상대적 강도)는 감소하며, 이에 따라 적색 부분의 보강 효과가 감소한다. 따라서, TAG:Ce, Eu 형광체의 Ce 함유량과 Eu 함유량을 조절함으로써, 최적의 색재현성을 구현하도록 적색 파장 부분을 적절히 보강할 수 있게 된다.
- <36> 도 14는 TAG:Ce 형광체의 발광 강도에 대한 TAG:Ce, Eu 형광체의 상대적 발광 강도를 나타내는 그래프이다. 특히 도 14는 Ce 및 Eu의 함유량에 따른 TAG:Ce, Eu의 상대적 강도(TAG:Ce에 대비한 TAG:Ce, Eu의 상대적 발광 강도)의 변화를 나타내고 있다.
- <37> 도 14를 참조하면, 동일한 Ce 함유량에서 Eu 함유량이 증가할수록 TAG:Ce, Eu 형광체의 Eu 발광 파장의 상대적 강도(따라서, 적색 파장 부분의 보강 정도)는 증가함을 알 수 있다. 예를 들어, Ce의 함유량이 3몰%로 일정할 때, (TAG:Ce에 대비한) 3몰% Eu에서의 Eu 발광 파장의 상대적 강도는 약 10%이며 5몰% Eu에서의 Eu 발광 파장의 상대적 강도는 약 25%이다.
- <38> 또한, 활성제인 Ce의 함유량이 증가할수록 TAG:Ce, Eu 형광체의 Eu 발광 파장의 상대적 강도(따라서, 적색 파장 부분의 보강 정도)는 감소함을 알 수 있다. 예를 들어, Eu의 함유량이 5몰%일 때, 1몰% Ce에서의 Eu 발광 파장의 상대적 강도는 약 50%이며 5몰% Ce에서의 Eu 발광 파장의 상대적 강도는 약 10%이다. 이것은, Ce의 함유량이 증가할수록 Eu 발광 파장의 실제 강도에 비하여 Ce 활성제에 의한 실제 강도는 더 커지기 때문이다.
- <39> 따라서, Eu 함유량의 증가 및/또는 Ce의 함유량의 감소를 통해, Eu 발광 파장의 상대적 강도(따라서, 적색 파장 부분의 보강 정도)를 높일 수 있다. 이와 반대로 Eu 함유량의 감소 및/또는 Ce 함유량의 증가를 통해, Eu 발광 파장의 상대적 강도(따라서 적색 파장 부분의 보강 정도)를 낮출 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따르면, 활성제인 Ce와 부활성제인 Eu 함유량의 적절한 조절에 의해 최적의 색재현성을 얻을 수 있도록 적색 파장 부분의 보강 정도를 제어할 수 있다. 특히, 황색 형광체로서의 특성을 유지하면서도 적색 파장 부분의 충분한 보강을 위해서는, Ce의 함유량은 1몰% 내지 30몰%이고, Eu의 함유량은 1몰% 내지 30몰%이다.
- <40> 도 15는 청색 LED에 TAG:Ce, Eu 황색 형광체를 적용한 백색 발광 장치의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 15의 발광 스펙트럼을 얻기 위해서, GaN계 청색 LED 위에 TAG:Ce, Eu 형광체가 분산된 몰딩 수지를 도포하였다. 도 15의 스펙트럼에서 왼쪽 부분에 나타나는 발광 피크는 LED칩에서 출사된 청색광의 발광 피크를 나타낸다. 도 15에 도시된 바와 같이, TAG:Ce, Eu를 청색 LED에 적용한 경우에도, TAG:Ce, Eu 자체의 발광 스펙트럼(도 2 내지 도 13 참조)과 마찬가지로, 적색 파장 영역에 해당하는 약 591nm, 597nm, 610nm, 631nm, 696nm 및 710nm에서 Eu 발광 파장이 관찰된다. 이와 같이 백색 발광 장치에서 TAG:Ce, Eu 형광체를 사용함으로써, 적색 파장부분에 개선된 발광 스펙트럼을 얻을 수 있게 된다.
- <41> TAG:Ce, Eu 형광체를 제조하기 위해서 고상법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 테르븀(Tb) 원료로서 Tb₄O₇을 사용하고, 알루미늄 원료로서 Al₂O₃, 세륨 원료로서 CeO₂, 유로퓸(Eu) 원료로서 Eu₂O₃를 사용할 수 있다. 이와 달리, 각 원소의 원료로서, 산화물 대신에 질화물, 염화물, 황화물 또는 수산화물을 사용할 수도 있다. 용제로서는 BaF₂, LiF 또는 H₃BO₃ 등을 사용할 수 있다. 상기 원료와 용제를 알코올 및 수화물에 분산시킨 후, 이 분산물을 교반하여 적절히 혼합된 혼합물을 얻는다. 그 후, 알코올과 수화물을 증발시키고, H₂ 및 N₂ 가스 분위기의 1000 내지 1700℃의 고온에서 일정 시간 가열하여 상기 증발된 결과물을 환원시킨다. 이에 따라, TAG:Ce, Eu 형광체가 얻어진다.
- <42> 삭제
- <43> 도 16은 본 발명의 일 실시형태에 따른 백색 발광 장치의 단면도이다. 도 16을 참조하면, 발광 장치(100)는 케이싱(101)의 오목부에 청색 LED(108)가 배치되어 있다. 상기 청색 LED(108)로는 420 내지 480nm의 청색광을 발하는 갈륨질화물계 LED를 사용할 수 있다. 케이싱(101)의 오목부의 측면은 반사면을 형성한다. 케이싱(101)에 설치된 단자 전극(102)은 본딩 와이어(109)를 통해서 청색 LED(108)와 접속하게 된다. LED(108) 상에는 LED(108)를 봉지하는 몰딩 수지가 형성되어 있다. 이 몰딩 수지로는, 에폭시 수지, 실리콘 수지 또는 에폭시와

도면

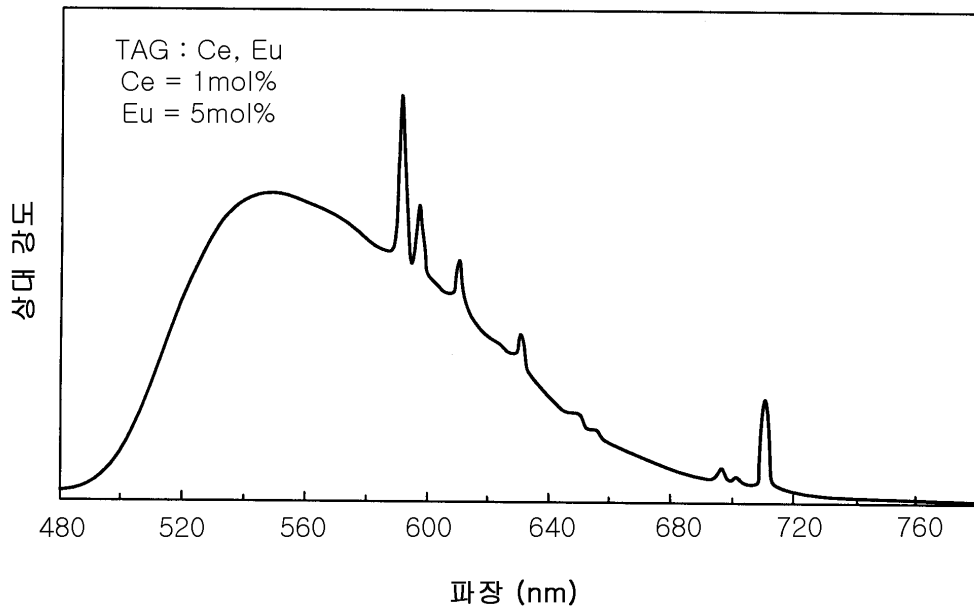
도면1



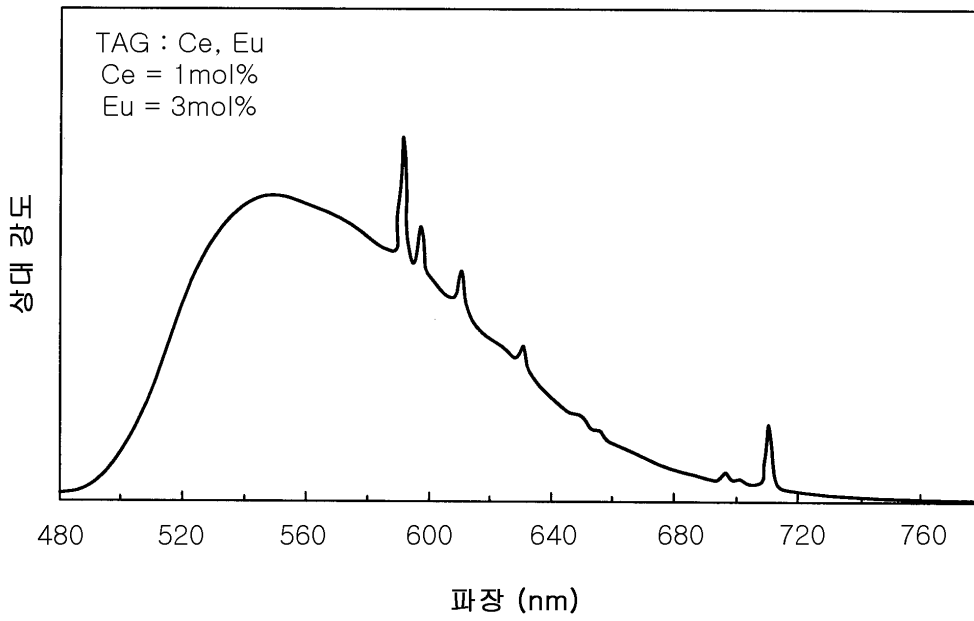
도면2



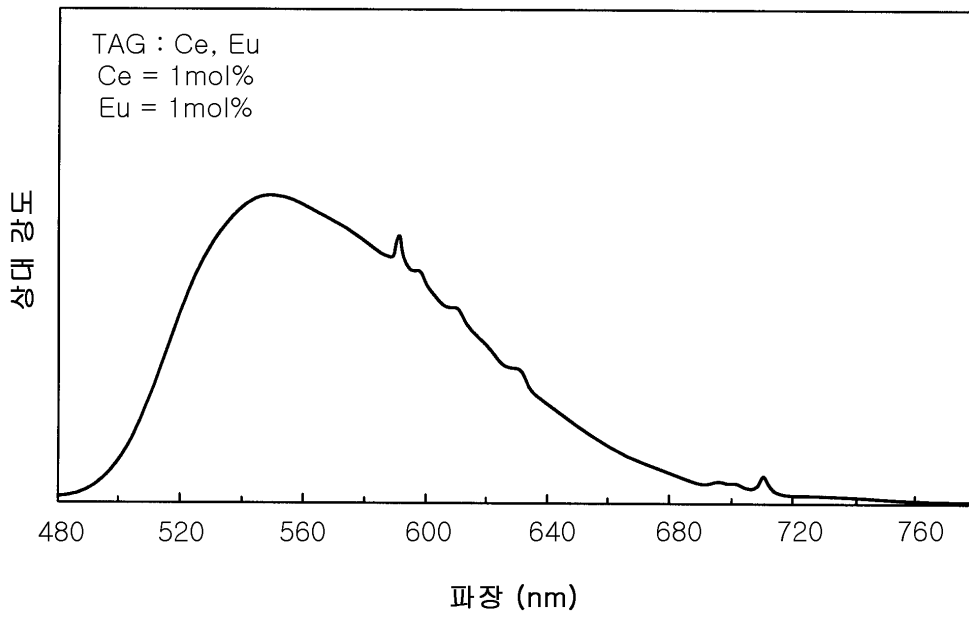
도면3



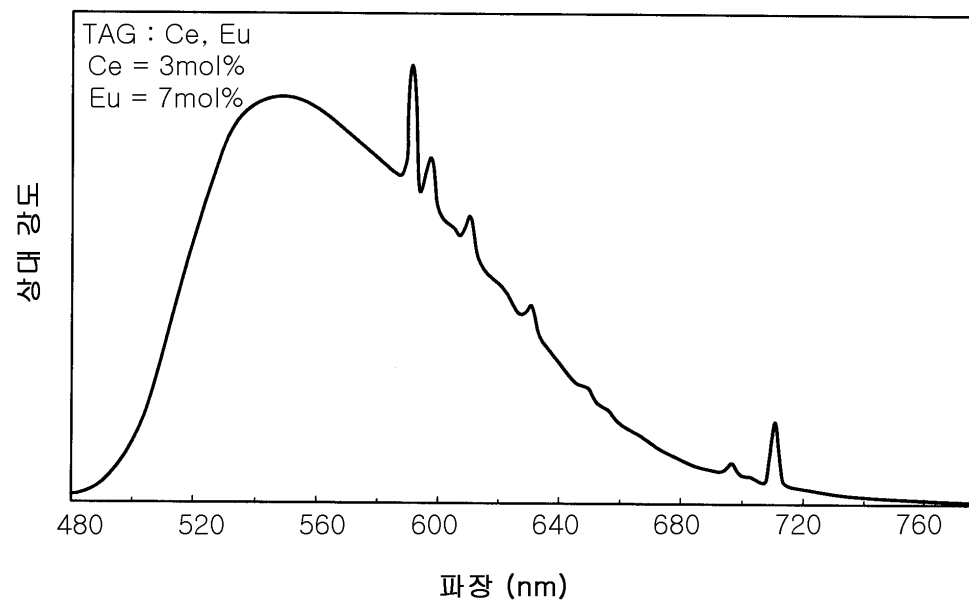
도면4



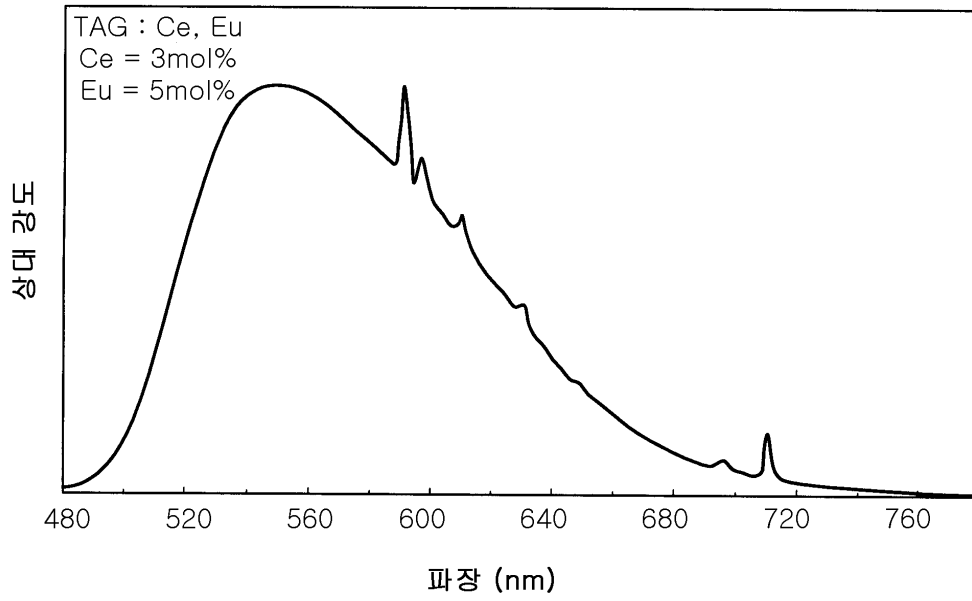
도면5



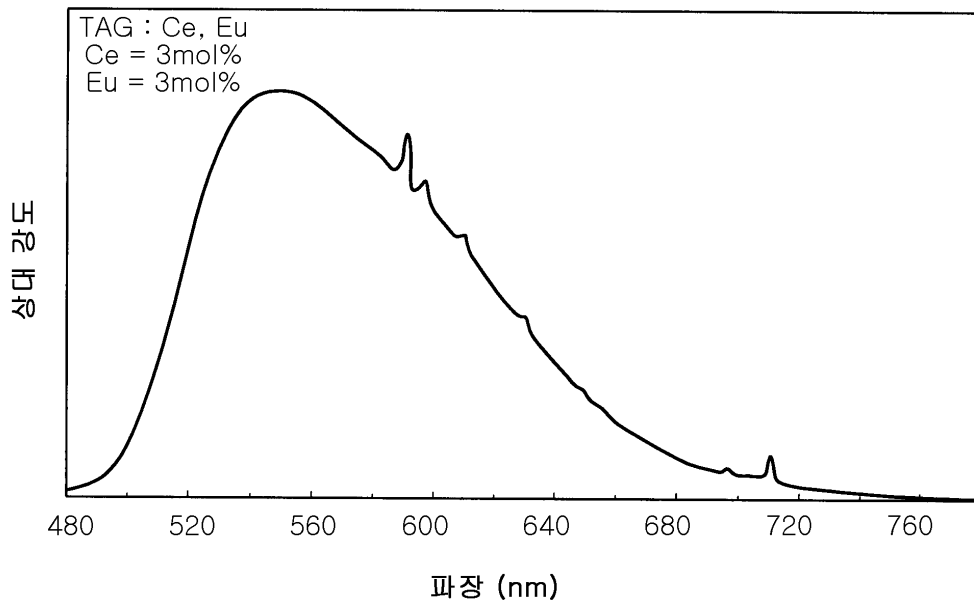
도면6



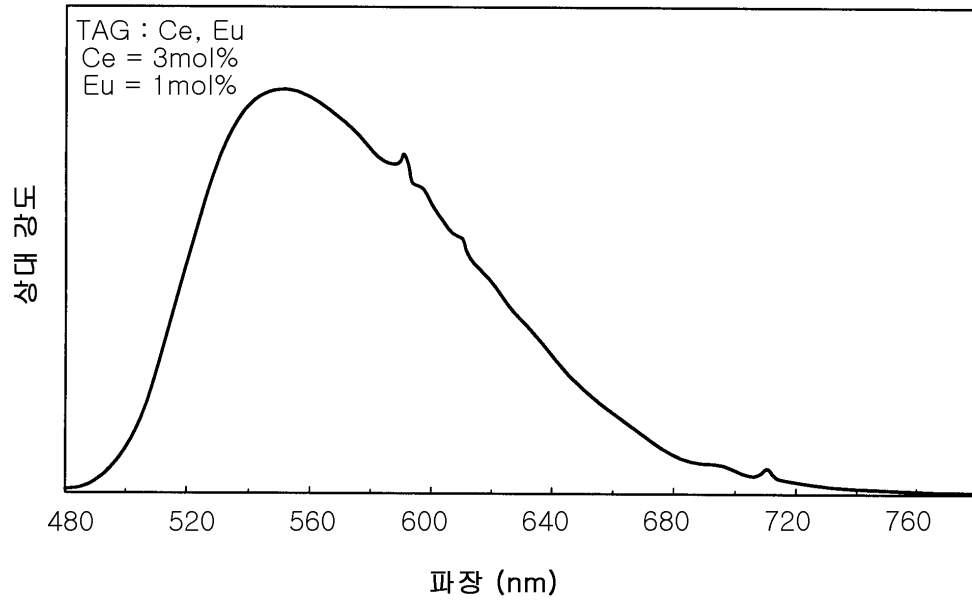
도면7



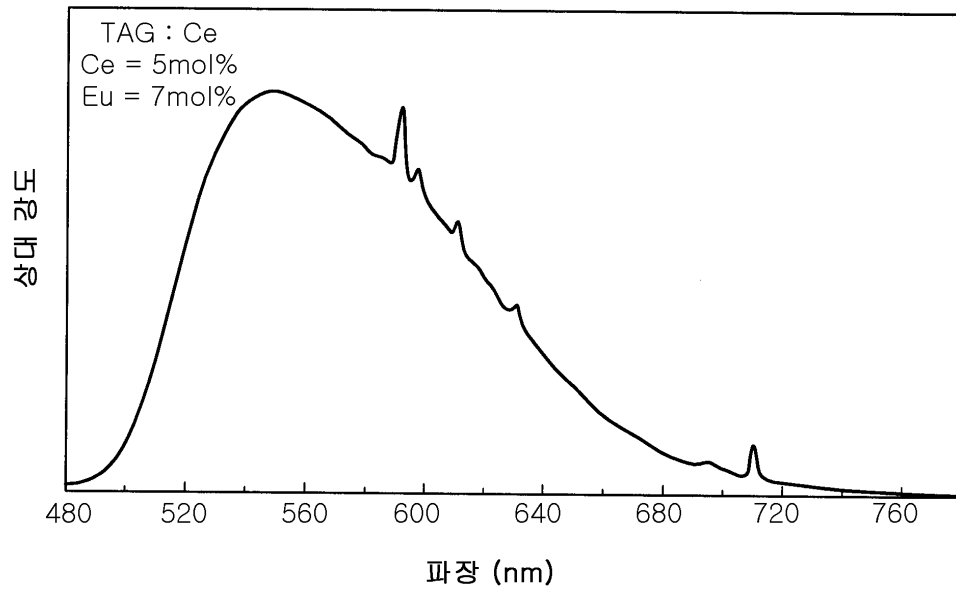
도면8



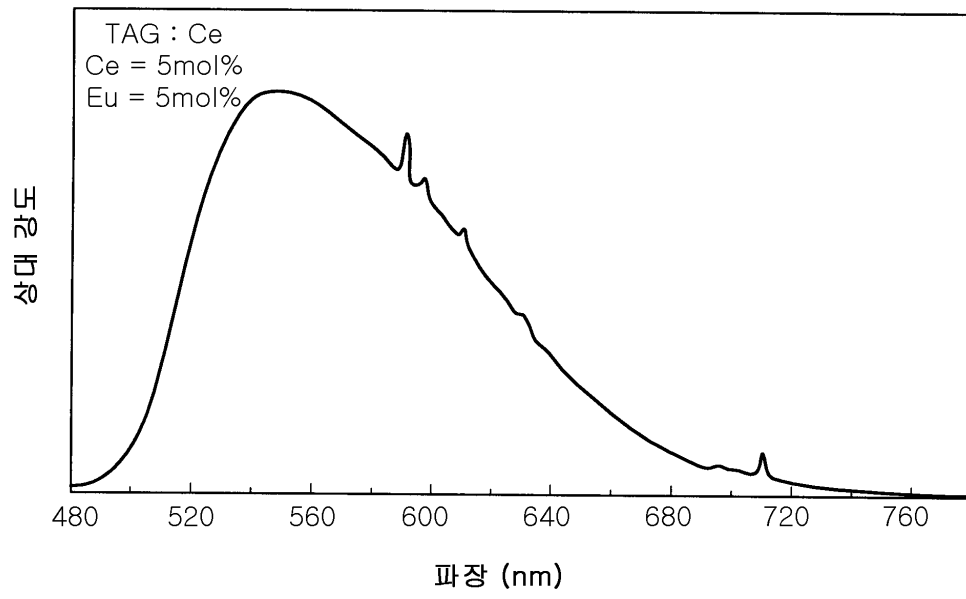
도면9



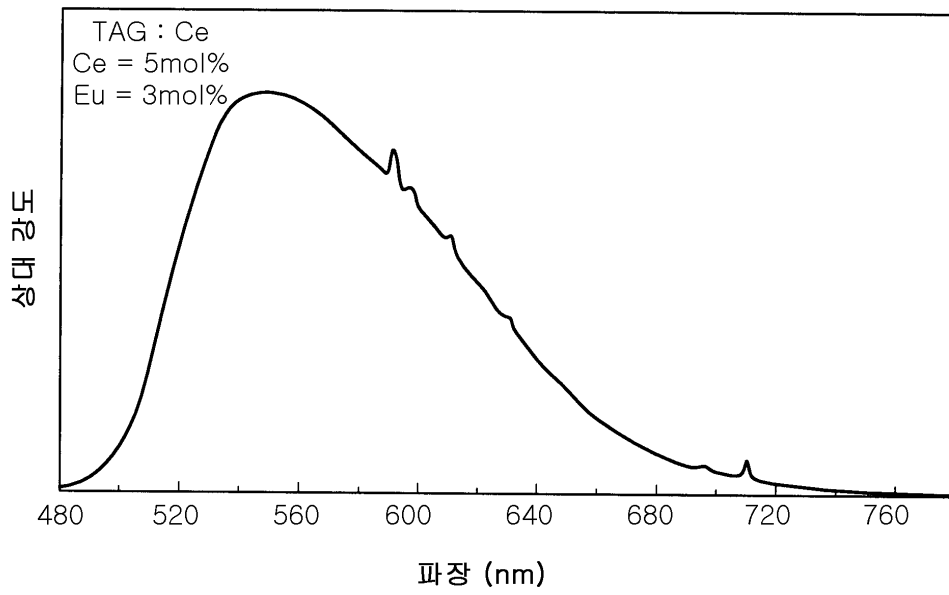
도면10



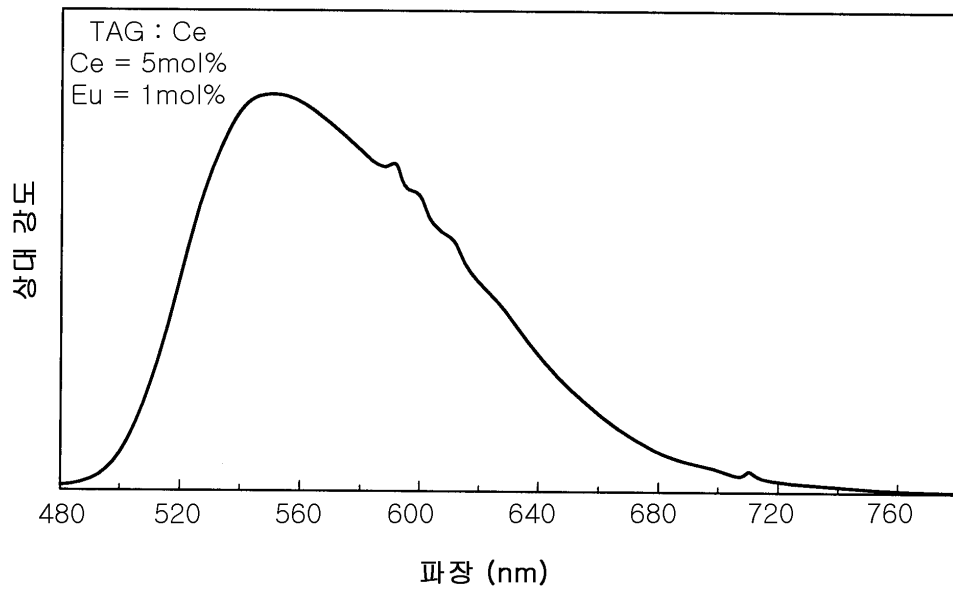
도면11



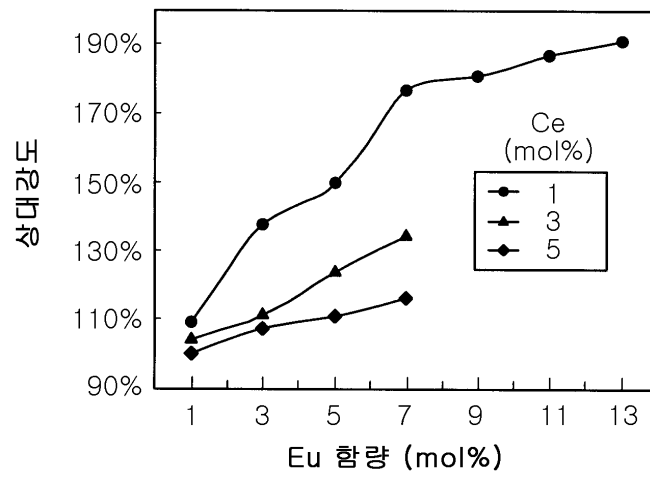
도면12



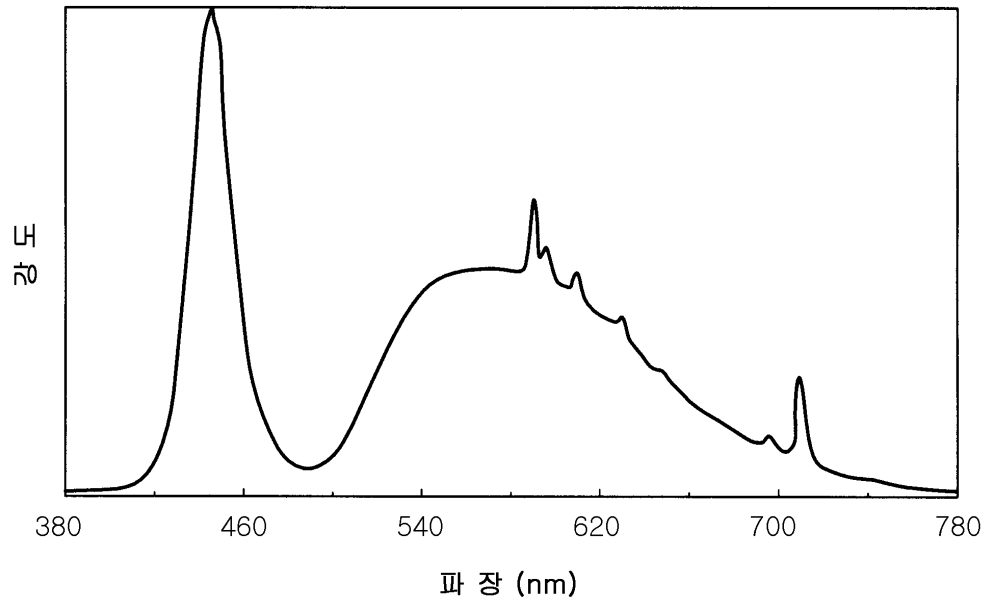
도면13



도면14



도면15



도면16

