



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월18일
 (11) 등록번호 10-2001718
 (24) 등록일자 2019년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
 C09K 11/7706 (2013.01)
 C09K 11/7715 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0161431
 (22) 출원일자 2016년11월30일
 심사청구일자 2017년09월12일
 (65) 공개번호 10-2018-0061837
 (43) 공개일자 2018년06월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 CN105561972 A*
 (뒷면에 계속)
 전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
 세종대학교산학협력단
 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
 (72) 발명자
 손기선
 서울특별시 강남구 언주로146길 18, 4동 302호
 김민석
 서울특별시 노원구 동일로208길 19, 211동 1315호
 (74) 대리인
 특허법인아이엠

심사관 : 최준례

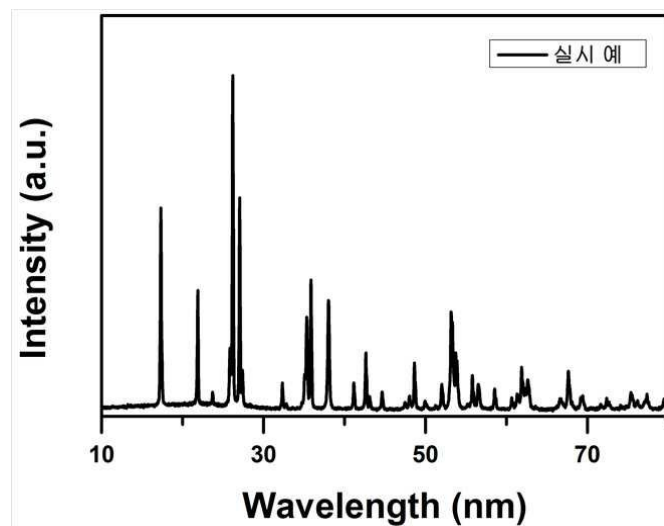
(54) 발명의 명칭 산화물계 형광체

(57) 요약

본 발명은 200~400nm 파장 범위의 자외선 여기광을 통해, 550 ~ 800nm 파장대의 광을 생성하는 산화물계 형광체 및 이를 포함하는 발광장치에 관한 것이다.

본 발명에 따른 산화물계 형광체는, Li, Ta, Ge 및 O를 함유하는 모체와, 를 함유하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 희토류 원소를 고용시킨 것으로서, 상기 모체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 희토류 원소는 Mn, Ce 및 Eu 으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/7735 (2013.01)
H01L 33/502 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020140050720 A*
JP2011021098 A
KR1020180047146 A
JP2003306675 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20150899
부처명	미래부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	일반 연구자 사업
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 기능성 무기소재 창제 연구
기 여 율	1/1
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2015.12.04 ~ 2021.12.03

명세서

청구범위

청구항 1

Li, Ta, Ge 및 O를 함유하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 희토류 원소를 고용시킨 형광체로서,
 상기 모체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ)가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고,
 상기 희토류 원소는 Mn, Ce 및 Eu 으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어지고,
 상기 모체에 함유된 Li, Ta 및 Ge의 비율이 1: 1: 1인, 산화물계 형광체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 산화물계 형광체는, 200 ~ 400nm의 피크 파장 범위를 갖는 여기광에 대하여, 550 ~ 800nm의 발광 피크 파장 범위를 나타내는, 산화물계 형광체.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 모체는, 단사정계(monoclinic) 결정구조인, 산화물계 형광체.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 모체의 격자상수는, $a = 7.589 \text{ \AA}$, $b = 8.130 \text{ \AA}$, $c = 7.509 \text{ \AA}$ 이며, 상기 격자상수는 상기 수치를 기준으로 10% 이하로 증감되게 변할 수 있는, 산화물계 형광체.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 산화물계 형광체의 평균 입도가 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 인, 산화물계 형광체.

청구항 10

여기광을 방출하는 발광소자; 및

상기 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부;를 포함하며,

상기 파장변환부는 Li, K, Ta, Ge, Si 및 O를 함유하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 희토류 원소를 고용시킨 형광체로서,

상기 모체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고,

상기 희토류 원소는 Mn, Ce 및 Eu 으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어지고,

상기 모체에 함유된 Li, Ta 및 Ge의 비율이 1: 1: 1인, 산화물계 형광체를 포함하는, 발광장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 발광소자는 자외선 발광다이오드인, 발광장치.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 새로운 결정구조를 갖는 형광체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내구성이 우수한 산화물로 이루어진 고 자외선 발광 다이오드를 여기원으로 할 때 적색 범위의 발광이 가능한 새로운 산화물계 형광체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 조명, LCD 백라이트, 자동차 조명용 등으로 각광을 받고 있는 백색 LED발광장치는, 통상 청색 또는 자외선을 방출하는 LED 발광소자와, 이 발광소자에서 방출하는 광을 여기원으로 하여 파장을 가시광선으로 변환시키는 형광체를 포함하여 이루어진다.

[0003] 이러한 백색 LED를 구현하는 방법으로 종래, 발광 소자로서 파장이 450 ~ 550nm인 InGaN계 재료를 사용한 청색 발광 다이오드를 사용하고 형광체로는 (Y,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂의 조성식으로 표현되는 황색발광의 YAG계 형광체를 사용한 것이 대표적인데, 이 백색 LED는 발광 소자로부터 방출된 청색광을 형광체층으로 입사시켜 형광체층 내에서 수회의 흡수와 산란을 반복하며 이 과정에서 형광체에 흡수된 청색광은 황색으로 파장변환이 이루어진 황색광과 입사된 청색광의 일부가 혼합되어 인간의 눈에는 백색으로 보이게 하는 것이다.

[0004] 그러나, 이러한 구조의 백색 LED는 빛에 적색 성분이 적고, 색 온도가 높으며, 적색 및 녹색 성분이 부족하여 연색성이 떨어지는 조명광 밖에 얻지 못한다는 문제점이 있다.

[0005] 또한, 가시광선을 여기광으로 사용하는 경우, 휘도가 높은 광원을 구현하는데 어려움이 있으므로, 이러한 문제점을 보완하기 위하여 자외선으로 여기 가능하며, 물질적으로 안정한 적색 형광체를 개발하여, 기존 LED의 부족한 점을 보완하기 위하여, 아래 특허문헌과 같은 다양한 형광체가 제시되고 있다.

[0006] 그러나 개발된 물질들은 각각 일정한 장점이 있는 반면, 물질적인 안정성 부족하거나, 제조공정이 복잡하거나, 휘도가 낮거나, 연색성이 낮은 등의 단점을 가지고 있어서, 연색성의 다양화를 위해서는, 화학적으로 안정하면서 다양한 발광파장을 갖는 형광체가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 공개특허공보 제2009-0069773호

(특허문헌 0002) 2. 대한민국 공개특허공보 제2010-0104896호

(특허문헌 0003) 3. 대한민국 공개특허공보 제2009-0049712호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 산화물로 이루어져 있어 화학적으로 안정하고, 자외선 광을 여기광으로 사용하여 적색 파장 범위의 발광이 이루어진 형광체로써 발광휘도가 우수하며, 기존에 알려져 있지 않은 새로운 결정구조를 갖는 형광체 및 이 형광체를 포함하는 발광장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1측면은, Li, Ta, Ge 및 O를 함유하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 희토류 원소를 고용시킨 형광체로서, 상기 모체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$ $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 희토류 원소는 Mn, Ce 및 Eu 으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어지는 산화물계 형광체를 제공하는 것이다.

[0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제2측면은, 여기광을 방출하는 발광소자 및 상기 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하며, 상기 파장변환부는 Li, Ta, Ge 및 O를 함유하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 희토류 원소를 고용시킨 형광체로서, 상기 모체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$ $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 희토류 원소는 Mn, Ce 및 Eu 으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어지는 산화물계 형광체를 포함하는 발광장치를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0011] Li, Ta, Ge, O을 모체로 하고 활성제를 이용한 형광체 조성물로서 X선 회절 패턴의 브래그 각도(2θ) 가 상기 각도범위에서 피크를 나타내는 형광체 조성물은 알려져 있지 않으므로, 본 발명에 따른 형광체 조성물은 신규한 물질이다.

[0012] 또한, 본 발명에 따른 형광체 조성물은 적색 형광체로 사용될 수 있으며, 광 효율이 우수하여 LED용 형광체 및 디스플레이용 형광체로 적합하게 사용될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명에 따른 형광체는 모체를 구성하는 구성 원소의 몰비 조절을 통해, Li 또는 Ge 자리에 산화수가 같은 물질을 치환하거나, 부활제의 도핑 농도를 조정함으로써, 발광파장 및 광효율 변화가 가능하여, 튜닝용 형광체로도 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체의 X선 회절 패턴을 표시한 것이다.
 도 2은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.
 도 3 은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 형광체의 X선 회절패턴 중에, 브래그 각도(θ)가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$ $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 부분을 표시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 산화물로 이루어져 있고, 적색 형광체로써 발광휘도가 우수하며, 기존의 적색 형광체의 조성 영역을 벗어나고, 결정 정보는 알려져 있지만 활성제를 이용하여 형광체로써 사용되지 않아 LED 분야와 디스플레이 형광체로써 적합하게 사용될 수 있는 형광체를 제공하는 것을 밝혀내고 본 발명에 이르게 되었다.

- [0016] 본 발명에 따른 형광체 조성물은, Li, Ta, Ge 및 O를 함유하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 희토류 원소를 고용시킨 것으로, 상기 모체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 $16.6^\circ \sim 18.1^\circ$, $21.2^\circ \sim 22.7^\circ$, $25.5^\circ \sim 27.0^\circ$, $26.2^\circ \sim 27.7^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.5^\circ$ 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 희토류 원소는 Mn, Ce 및 Eu 으로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상으로 이루어진다.
- [0017] 상기 형광체 조성물은 구체적으로 하기 [조성식 1]로 이루어질 수 있다.
- [0018] [조성식 1]
- [0019] $Li_aTa_bGe_cO_x \cdot Ln_z$
- [0020] ($0.5 \leq a \leq 1.5$, $0.5 \leq b \leq 1.5$, $0.5 \leq c \leq 1.5$, $2.5 \leq x \leq 7.5$, $0.001 \leq z/a \leq 0.2$)
- [0021] 또한, 상기 Ta와 Ge의 몰비는 b/c가 0.05 ~ 1의 범위에 있는 것이 본 발명에 따른 결정구조를 갖는 조성물을 제조하는데 있어 바람직하다.
- [0022] 또한, 상기 부활제(RE)의 고용량(z)은 몰비로 0.001보다 작을 경우 발광 원소의 부족으로 휘도가 충분하지 않고, 0.2를 초과할 경우 이른바 농도 소광(消光)의 효과로 인해 오히려 휘도가 감소하므로, 0.001~0.2의 범위에서 높은 휘도를 얻을 수 있어 바람직하고, 몰 비로 0.005~0.03 범위로 고용되는 것이 보다 바람직하다. 또한, 부활제로는 Mn이 가장 바람직하며, Mn에 Ce 및 Eu중에서 선택된 1종 이상의 원소를 코도핑(co-doping)할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 Li은 상기 모체의 결정구조를 유지하는 범위 내에서, K로 일부 대체될 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 Ge는 상기 모체의 결정구조를 유지하는 범위 내에서 Si로 일부 대체될 수 있다.
- [0025] 또한, 상기 희토류 원소는 상기 Ge (또는 Ge의 일부가 Si로 대체되는 경우 Si의 일부)로 몰 비율 20% 이하로 대체될 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따른 형광체 조성물의 모체는 단사정계(monoclinic) 결정구조일 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따른 형광체 조성물의 모체의 $a = 7.589 \text{ \AA}$, $b = 8.130 \text{ \AA}$, $c = 7.509 \text{ \AA}$ 이며, 상기 격자상수는 상기 수치의 10%이하로, 바람직하게는 5%이하의 변할 수 있으며, 이 경우에도 본 발명에 따른 형광체의 특성을 나타낼 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따른 형광체 조성물의 모체에 함유된 Li, Ta 및 Ge의 비율은 1:1:1인 것이 가장 바람직하다.
- [0029] 또한, 상기 형광체 조성물의 모체에 함유된 Li(K), Ta, Ge(Si), O의 비율((Li):(Ta):(Ge):(O))을 a:b:c:d라 할 때, 상기 비율은 1:1:1:5인 것이 가장 바람직하다.
- [0030] 또한, 상기 형광체 조성물은, 200 ~ 400nm의 피크 파장 범위를 갖는 자외선 여기광에 대하여, 550 ~ 800nm의 발광 피크 파장 범위를 나타낼 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 형광체는 200~400nm(바람직하게는 200~350nm)의 여기광에 대하여 600~800nm의 발광 피크파장을 나타낼 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 조성의 형광체는 단상(single phase)으로 이루어지는 것이 이상적이지만, 제조 과정에서 소량의 불가피한 비정질상이나 단사정계(monoclinic)가 아닌 기타 결정상이 포함될 수 있으며, 이러한 비정질상이나 기타 결정상을 포함하는 혼합물이라도 특성에 영향이 없는 한 일부 포함될 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 형광체의 평균 입도는 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하는데, 평균입도가 $1\mu\text{m}$ 보다 작으면 산란에 의한 광 흡수율이 저하되고, LED를 밀봉하는 수지로의 균일한 분산이 용이하지 않을 수도 있고, 평균 입도가 $20\mu\text{m}$ 를 초과하면 발광 강도 및 색조의 불균일이 발생할 경우가 있기 때문이다.
- [0034] 본 발명은, 여기광을 방출하는 발광소자; 및 상기 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부;를 포함하며, 상기 파장변환부는 상기 형광체 조성물을 포함하여 이루어지는 발광장치를 제공하면, 상기 발광소자는 200 ~ 400nm의 발광 파장의 여기광을 방출할 수 있는 자외선 발광다이오드일 수 있다.
- [0035] 이하, 보다 구체적인 실시 예를 참조하여 본 발명의 산화물계 형광체를 상세하게 설명한다.
- [0036] [실시예]

- [0037] 형광체 제조 원료로는 주요 성분인 Li, Ta, Ge, Mn의 경우, 탄산리튬(Li₂CO₃), 오산화탄탈(Ta₂O₅), 이산화게르마늄(GeO₂) 및 탄산망간(MnCO₃) 분말을 사용하였다.
- [0038] 상기 원료물질들은 주요 성분인 Li, Ta, Ge 및 Mn이 합성되었을 때, 소성의 조성이 되도록 Li₂CO₃, Ta₂O₅, GeO₂, MnCO₃을 칭량하여 혼합하는데, 이때 샘플당 혼합물의 양은 1g이 되도록 하였으며, 원료물질의 혼합작업은 대기 분위기에서 수행하였다.
- [0039] 이와 같이 얻어진 혼합물 샘플을 대기압 이상 20기압 이하의 산소 및 질소 가스를 주성분으로 하여 25부피% 이하의 O₂가 포함되는 산소 및 질소 가스 분위기에서 수행하는데, 이와 같이 산소 및 질소 가스 분위기에서 소성을 하게 되면 소성 중에 합성되는 산화물의 분해를 방지 또는 억제할 수 있고, 생성되는 산화물의 조성 편차를 줄일 수 있어 성능이 우수한 형광체 조성물을 제조할 수 있게 된다.
- [0040] 본 발명의 실시예에서는 전체 가스 대비 산소가스 21%, 질소 가스가 78% 이상으로 포함된 가스 분위기를 사용하였다.
- [0041] 또한, 소성온도는 1000 ~ 1200℃가 바람직하며 고품질의 형광체를 얻기 위해서는 1100℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 소성시간은 30분 ~ 100시간의 범위 내로 할 수 있는데, 품질과 생산성 등을 고려할 때 2시간 ~ 24시간이 바람직하다. 본 실시 형태에서는 상압 Air 가스 분위기 하에서 1100℃의 소성 온도로 4시간 동안 소성을 실시한 후 파쇄하여 형광체를 제조하였다.
- [0042] 구체적으로, 형광체 조성물의 원료분말은, Li₂CO₃0.1012g, Ta₂O₅0.6054g, GeO₂0.2866g, MnCO₃0.0067g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다.
- [0043] 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 산소 및 질소 혼합가스를 분당 500cc 흘려주어 1100℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 254nm 자외선 광원으로 여기시켰을 때, 아래 표 1과 같이, 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

표 1

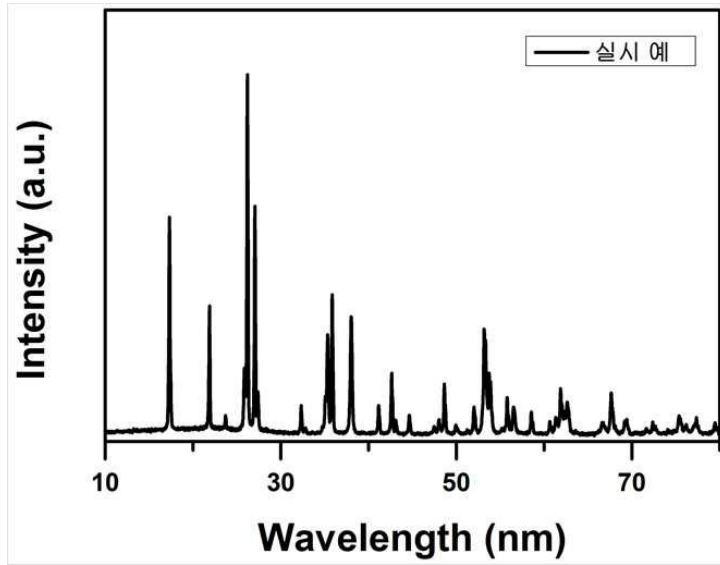
[0044] 원료 혼합비율 및 발광 피크 파장

	원료 (g)				부활제 몰비	발광파장 (nm)
	Li ₂ CO	Ta ₂ O ₅	GeO ₂	MnCO ₃		
실시예	0.1012	0.6504	0.2866	0.0067	0.01	650

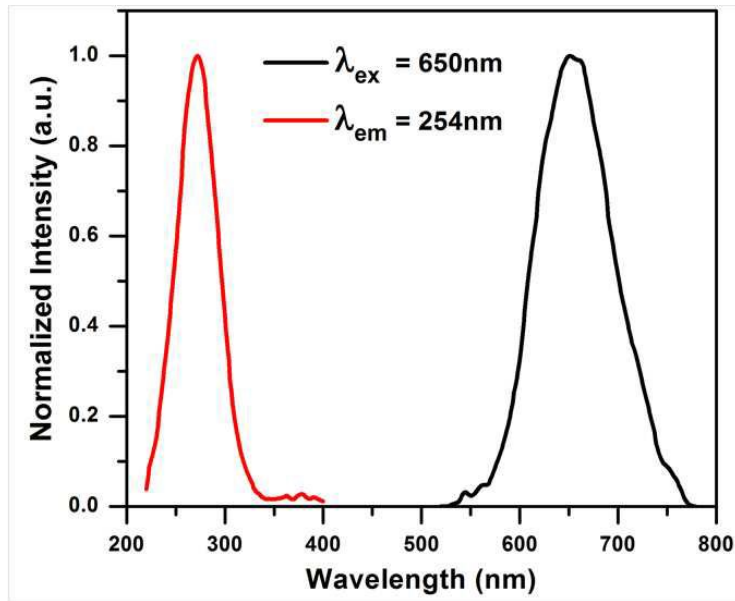
- [0045] 이상과 같이 제조된 형광체 조성물들을 도 2와 같이, PL 장치를 이용하여 발광특성을 분석하는 한편, 도 1과 같이, XRD를 통하여 결정 구조를 분석하였다.
- [0046] 도 1은 실시예에 따른 형광체 조성물의 X선 회절 결과를 나타낸 것으로 도 2의 PL 측정 결과도 이를 뒷받침한다.
- [0047] Li, Ta, Ge, 및 O를 기초로 하면서, 도 3에 나타난 바와 같이, X선 회절 패턴의 브래그 각도 (2θ) 가 16.6° ~18.1° , 21.2° ~22.7° , 25.5° ~27.0° , 26.2° ~27.7° 35.0° ~36.5° 인 범위에서 상대강도 5% 이상의 회절피크를 나타내는 결정구조를 갖는 모체를 구비한 형광체는 알려진 바가 없다.
- [0048] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

