



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0093521
(43) 공개일자 2009년09월02일

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0019078

(22) 출원일자 2008년02월29일

심사청구일자 2008년02월29일

(71) 출원인

부경대학교 산학협력단

부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내

(72) 발명자

문병기

부산 금정구 구서동 선경3차아파트 307-1503

정중현

부산 수영구 광안2동 SK뷰아파트 103-2202

(74) 대리인

최한수

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 백색 엘이디용 가넷계 결정 형광체 및 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 청색 LED와 함께 사용되어 백색 LED를 구현하기 위한 황색 형광체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 알루미늄가넷계이며, Ce을 첨가한 황색 형광체에 관한 것이다. 이 물질들은 단일 결정들이며, 뚜렷한 형상을 가진 다면체이다. 본 발명의 가넷계 형광체는 종래의 가넷계와는 결정구조가 상이하여 적색영역에서 발광 특성이 우수하며, 발광효율이 우수하다. 본 발명에서는 이러한 다면체 결정구조를 가지는 가넷계 형광체의 제조방법도 아울러 제시한다.

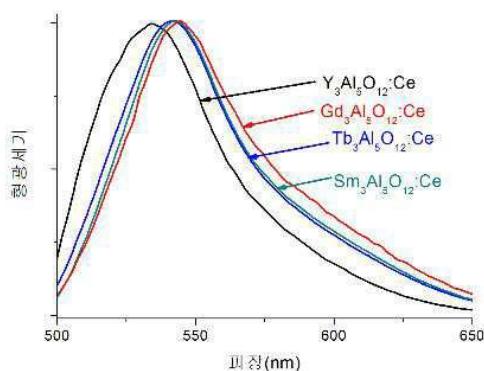
본 발명에서는 하기의 <화학식 1>로 표시되는 화합물로서 다면체의 결정구조를 가지는 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체 및 그의 제조방법이 제공된다.

<화학식>

$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

(여기서, Ln 은 Gd, Sm, Tb, Y 를 포함하여 구성되는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 어느 하나임)

대 표 도 - 도10



특허청구의 범위

청구항 1

하기의 <화학식 1>로 표시되는 화합물로서 다면체의 결정구조를 가지는 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체.

<화학식>

$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

(여기서, Ln은 Gd, Sm, Tb, Y를 포함하여 구성되는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 어느 하나임)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 형광체의 형광흡수파장은 420~500 nm 영역에 있고, 형광흡수의 피크파장이 430~495 nm 범위인 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 형광체는 470 nm의 광으로 여기하였을 때 형광의 발광영역이 470~700 nm의 파장영역에 이르며, 형광의 발광영역의 피크가 500~650 nm 범위 내인 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중의 어느 하나의 항에서 선택되는 백색 LED용 결정 형광체와 청색 LED를 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 백색 발광 LED.

청구항 5

하기의 <화학식 1>로 표시되는 가넷계 형광체의 제조방법에 있어서,

<화학식 1>

$\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

(여기서, Ln은 Gd, Sm, Tb, Y를 포함하여 구성되는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 어느 하나임)

(a) Ln의 전구체, Al의 전구체 및 Ce의 전구체를 용매에 균일하게 녹이는 전구체의 혼합단계; 및

(b) 상기 혼합 용액을 280~350 °C의 온도범위에서 열처리하여 다면체 결정으로 성장시키는 단계

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 Ln의 전구체는 희토류 무기염 또는 희토류 유기염 중에서 선택되고,

상기 Al의 전구체는 알루미늄알록사이드 중에서 선택되며,

상기 Ce의 전구체는 세륨 무기염 또는 세륨 유기염 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1>

본 발명은 발광다이오드(LED, Light Emitting Diode)의 형광체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 종래보다 색지수, 색온도 및 발광 특성이 획기적으로 개선된 백색 LED 용 다면체 결정구조의 황색 형광체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2>

발광 다이오드(LED)란 갈륨, 비소 등의 화합물에 전류를 흘려 빛을 발산하는 반도체소자의 일종으로서 각종 전자기기의 꼽박이는 작은 불빛, 대형 전광판, TV 리모컨 등에 사용된다. 이러한 LED는 전력소비가 백열전구의 약 20%에 불과한데다 수명이 10만시간(형광등의 100배)에 달해 한 번 설치하면 교체나 유지보수가 거의 필요 없다는 장점이 있다. 현재 주목받고 있는 고화도 LED는 청색 LED와 백색 LED가 있는데, 청색 LED는 휴대폰 키패드 및 LCD 액정표시장치의 백라이드(backlight) 광원으로 사용되고 있다. 또한, 백색 LED는 실내 조명기구로 사용이 가능한 것으로 일본의 니치아, 미국의 HP, 독일의 오스람이 생산하고 있다. 백색 LED는 기존의 광원에 비하여 극소형으로 소비전력이 적고 수명이 반영구적이며 예열시간이 없어 빠른 응답속도를 가질 뿐만 아니라 자외선과 같은 유해 방사선의 방출이 적고, 수은 및 방전용 가스를 사용하지 않아 환경 친화적인 조명 광원으로 기대되고 있다.

<3>

흰빛을 내는 백색 LED를 구현하는 방법으로는 청색 또는 자색 LED 칩에 형광물질을 결합하여 백색을 얻는 단일 칩 방법과 서로 보색관계에 있는 2개의 LED를 결합하거나 몇 개의 LED 칩을 조합하여 백색을 얻는 멀티칩 방법이 있다. 후자의 방법으로 백색광을 구현하는 경우 발광소자(LED)의 색조나 휘도 등의 분산으로 인하여 원하는 백색을 발생시키기 어렵다는 문제가 있으며, 또한 발광소자가 각각 상이한 재료로 형성되는 경우 각 발광소자의 구동전력 등이 달라 각각의 소자에 소정의 전압을 인가할 필요가 있어 구동회로가 복잡하게 된다는 문제가 있다. 그리고 발광소자가 반도체 발광소자이므로 각각의 온도특성 및 시간 경과에 따른 변화가 달라 색조가 사용환경에 따라 변화하거나 각 발광소자에 의해서 발생하는 광을 균일하게 혼색시킬 수 없어 색 얼룩이 생기는 등 문제가 있다.

<4>

전술한 멀티 칩 방식의 백색광 구현방법의 문제점을 해결하기 위하여 일본의 니치아사에 의하여 일본 특허청에 출원된 특개평 5-152609호, 특개평 7-99345호, 특개평 7-176794호 등에서는 발광소자로서 청색계 발광이 가능한 발광소자를 이용하고 이러한 발광소자에 그 발광을 흡수하여 황색계 광을 발광시키는 수지를 몰딩함으로써 백색계 광을 발광시킬 수 있는 백색 LED 구현 기술을 개시하고 있다.

<5>

이와 같은 종래의 백색 LED에서는 청색 LED에 결합하는 황색 형광체로서 가넷계 형광체나 실리카이트계 형광체를 사용하는데, 가넷계 형광체인 황색발광 YAG:Ce 형광체는 적색파장 영역의 형광이 부족하여 차가운 백색(cold white)광을 방출한다. 따라서 종래의 가넷계 형광체에 의한 백색광의 LED는 색지수가 낮고 색온도가 높다는 단점이 있다. 따라서, 현재까지 개발된 가넷계 형광체보다 발광효율이 더 우수하고 적색파장 영역의 발광특성이 우수한 형광체의 개발이 요구되고 있다. 현재 백색광의 구현에 주로 사용되는 가넷계와 실리카이트계 형광체는 이러한 요구조건을 충족시키는데 한계가 있으며, 새로운 결정구조를 가지는 형광모체와 활성이온을 함유한 신규의 형광체의 개발이 절실히 요청되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6>

본 발명의 목적은 종래의 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 와는 그 결정구조가 달라 결정구조가 안정적이면서도 형광효율이 높으며, 적색 파장영역에서 발광특성이 특히 우수하여 색지수가 높고 색온도가 낮은 백색 LED를 구현하기 위한 가넷계($Sm_3Al_5O_{12}:Ce$, $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$, $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$) 결정 형광체를 제공하는 것이다.

<7>

본 발명의 다른 목적은 종래 가넷계 황색 형광체의 제조방법에 비하여 제조온도가 낮아 열손실이 적으며, 별도의 분쇄과정이 필요 없어 공정이 간단한 가넷계 결정 황색 형광체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<8>

전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 하기의 <화학식 1>로 표시되는 화합물로서 다면체의 결정구조를 가지는 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체를 제시한다.

<9> <화학식>

<10> $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

<11> (여기서, Ln은 Gd, Sm, Tb, Y를 포함하여 구성되는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 어느 하나임)

<12> 여기서, 상기 형광체의 형광흡수파장은 420~500 nm 영역에 있고, 형광흡수의 피크파장이 430~495 nm 범위인 것이 바람직하다.

<13> 또한, 상기 형광체는 470 nm의 광으로 여기 하였을 때 형광의 발광영역이 470~700 nm의 파장영역에 이르며, 형광의 발광영역의 피크가 500~650 nm 범위 내인 것이 바람직하다.

<14> 본 발명의 다른 일 측면에 의하면, 상기 특징을 가지는 백색 LED용 결정 형광체와 청색 LED를 사용하여 형성되는 백색 발광 LED가 제공된다.

<15> 본 발명의 또 다른 일 측면에 의하면, 하기의 <화학식 1>로 표시되는 가넷계 형광체의 제조방법에 있어서,

<16> <화학식 1>

<17> $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

<18> (여기서, Ln은 Gd, Sm, Tb, Y를 포함하여 구성되는 희토류 원소 그룹에서 선택되는 어느 하나임)

<19> (a) Ln의 전구체, Al의 전구체 및 Ce의 전구체를 용매에 균일하게 녹이는 전구체의 혼합단계 및 (b) 상기 혼합용액을 280~350 °C의 온도범위에서 열처리하여 다면체 결정으로 성장시키는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 백색 LED용 가넷계 결정 형광체의 제조방법이 제시된다.

<20> 여기서, 상기 Ln의 전구체는 희토류 무기염 또는 희토류 유기염 중에서 선택되고, 상기 Al의 전구체는 알루미늄 알콕사이드 중에서 선택되며, 상기 Ce의 전구체는 세륨 무기염 또는 세륨 유기염 중에서 선택된다.

효과

<21> 본 발명의 가넷계 다면체 결정 형광체는 청색과 녹색 영역에서 높은 흡수피크를 나타내며, 황색과 적색 파장영역에서 종래의 가넷계 형광체보다 형광특성이 특히 우수하므로 청색 발광 LED와 결합하여 색지수가 우수하고 색온도가 낮은 백색 발광 LED를 제작하는 것이 가능하다는 장점이 있다.

<22> 본 발명의 가넷계 결정 형광체의 제조방법에 의하면 종래 가넷계 형광체의 제조공정에 비하여 상대적으로 저온 영역에서 제조가 가능하므로 에너지 효율이 우수하며, 다면체의 결정상으로 생성되므로 종래의 형광체와는 달리 별도의 분쇄과정이 필요 없게 되어 공정 수가 단축된다는 이점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<23> 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 백색 LED용 가넷계 결정 형광체 및 그 제조방법에 관하여 상술한다.

<24> 본 발명에 따른 황색 형광체는 하기의 화학식 1로 표시되는 가넷계 결정 형광체이다.

<25> <화학식 1>

<26> $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

<27> 상기식에서 Ln는 Gd, Sm, Tb, Y 등 희토류 원소이다.

<28> 백색 발광 LED는 청색 발광 LED와 황색 형광을 방출하는 형광체로 구성된다. 청색 발광 LED는 발광효율이 높으며 10만 시간 이상 사용할 수 있는 등 기술적인 문제가 거의 해결되었다. 이러한 백색 LED용 형광체에 대하여 근자에는 (i)현재까지 개발된 형광체보다 효율이 높고, (ii) 현재까지 개발된 가넷계 형광체보다 적색 파장 영역의 형광특성이 우수하여 따듯한 백색(warm white)의 백색 LED를 제작할 수 있는 형광체의 개발이 요구되고 있다.

<29> 기존의 야그계 형광체에서는 형광효율을 높이기 위하여 광활성 이온인 Ce^{3+} 의 보조제로서 다른 희토류 이온을 소량 첨가한다. 보조제로 첨가한 이온은 Ce^{3+} 의 광흡수효율을 증가시키거나 형광효율을 증가시키며 주로 Tb^{3+} ,

Ga^{3+} , Eu^{2+} 등이 이에 해당한다.

<30> 적색파장영역의 형광특성을 우수하게 하기 위해서는 (i) 적색파장영역에서 형광을 방출하는 이온(형광보조제)을 첨가하거나, (ii) Y 보다 큰 이온을 Y 자리에 치환하여 Ce^{3+} 의 결정장을 변화시키는 방법이 있다.

<31> 형광보조제로 첨가되는 이온은 적색파장영역에서 형광을 방출하는 원소들이며, Pr^{3+} , Cr^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} 등이 이에 해당한다. 그러나 형광보조제를 첨가한다고 하여도 적색 파장영역에서 형광특성이 뚜렷이 향상되었다는 결과는 현재까지 보고되지 않고 있다.

<32> 야그에 첨가한 Ce^{3+} 이온의 에너지는 Ce^{3+} 주위의 원자나 이온의 배치에 의하여 좌우된다. 이를 결정장이라 하며, 이웃한 원자의 거리, 대칭성에 따라 이온의 에너지 크기와 분리가 좌우된다. 야그에서 Ce^{3+} 주위에는 산소원자 8개가 이웃하고 있으며, 다음으로 Y 원자 12개가 자리한다. Ce^{3+} 이온의 에너지 준위는 Ce^{3+} 주위에 배치한 산소원자나 Y 등 양이온의 전하, 크기, 대칭성에 의해 직접적으로 영향을 받으며, 에너지 준위의 변화로 형광스펙트럼의 파장을 바꿀수 있다. 야그계 황색 형광체에서는 Y보다 큰 이온인 Tb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+} , ...등의 이온을 Y³⁺이온과 치환하여 형광스펙트럼을 변화시키고 있으며, 이들 이온의 치환량이 증가하면 Ce_{3+} 의 형광파장도 적색 영역으로 이동한다. Tb_{3+} 이온을 소량 치환하면 형광효율이 증가하고 형광파장의 적색이동이 나타난다. Tb_{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} 등의 치환량이 전체 몰수 대비 5%이상을 초과하면 형광파장이 적색이동 하지만 형광효율은 급격히 감소한다. 적색파장영역의 형광특성이 우수한 기준의 야그계 형광체는 양이온의 치환에 따른 형광파장의 적색이동을 이용한 것이며, 순수한 야그계 형광체에 비해서 형광 효율은 낮은 것이 사실이다. Y³⁺, Tb_{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , La^{3+} 등이 배위수 8의 환경에 있을 때 이온의 크기를 표 1에 나타내었다. 표 1은 CRC Handbook of Chemistry and Physics(84판)에서 발췌하였다.

<33> 표 1. 배위수가 8일때 희토류 이온의 크기

<34>

이온	Y^{3+}	Tb^{3+}	Gd^{3+}	Sm^{3+}	La^{3+}
반경(Å)	1.015	1.04	1.06	1.09	1.18

<35> 현재까지 개발된 백색 LED나 이를 응용한 고상 라이팅(solid state lighting)의 문제점 중 하나는 색온도가 높고, 색지수가 낮은 차가운 백색(cold white)이다. 이를 보완한 따듯한 백색(warm white)의 백색 LED는 현재 색지수를 높이기 위하여 효율이 낮은 황색 형광체를 사용하고 있으며, 이는 색지수와 형광효율이 동시에 우수한 형광모체를 개발하지 못한 결과에 기인하는 것이다.

<36> 종래의 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하는 온도는 1500°C 이상으로 알려져 있으며, $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 와 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하는 온도는 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하는 온도보다 높을 것으로 추정되어 왔으며 안정한 합성법이 알려져 있지 않고 있었다. 본 발명에서는 용매열(solvothothermal) 방법으로 280°C 내지 350°C의 낮은 온도에서 $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 와 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 결정을 직접 성장하는 방법을 개발하였다. Ce을 첨가한 $\text{Sm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 와 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 는 황색 형광체로 적색파장영역에서 발광특성이 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 에 비하여 매우 우수하였다. 이를 응용하면 색지수가 높으면서도 형광효율도 우수한 백색 LED를 제작하는 것이 가능하다.

<37> 알루미늄가넷계($\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)의 물질은 희토류 산화물(Ln_2O_3)과 알루미나(Al_2O_3)가 3:5의 몰비율로 구성되어 있으며 현재 매우 높은 온도에서 합성되고 있다. 희토류 원소가 16종(Sc, Y 포함)이므로 화학적으로는 16종의 $\text{Ln}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 가 존재할 수 있으나 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm 등 큰 이온의 가넷은 그 존재가 알려져 있지 않으며, 이온의 반지름이 클수록 가넷구조를 형성하기 어려운 것으로 알려져 있다.

<38> 백색 LED용 황색 형광체의 대표 물질인 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 에서는 형광파장을 적색이동시키기 위하여 이온반경이 큰 Gd, Sm, Tb 등의 물질을 Y 자리에 치환하고 있다. 그러나 Gd, Sm, Tb 등을 치환하면 형광파장은 적색이동하지만 형광효율이 감소하여 형광체로 사용하기 어렵다. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 에 Gd, Sm, Tb 등을 다량으로 치환하면, 결정구조의 무질

서도(disorder)가 증가하여 활성이온인 Ce^{3+} 의 형광효율이 감소하는 것으로 추정되고 있다. 따라서, 만약 이온반경이 큰 단일 원소로 구성된 가넷을 합성할 수 있으면 형광파장을 적색이동시킬 수 있으며, 단일 원소로 구성된 가넷은 구조적으로 안정하며 Ce^{3+} 의 형광효율 감소도 나타나지 않을 것이다. 본 발명에서는 이와같은 물리적인 분석에 따라 안정한 $Y_3Al_5O_{12}$, $Tb_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Al_5O_{12}$, $Sm_3Al_5O_{12}$ 등의 결정을 합성하였으며, 각각의 가넷에 Ce을 첨가하여 황색 형광체를 구현하였다. 그 중에서 $Sm_3Al_5O_{12}$ 은 아직까지 보고되지 않은 신규한 물질이며, Ce을 첨가한 $Gd_3Al_5O_{12}$ 황색 형광체도 알려지지 않은 물질이다. 각 물질의 형광스펙트럼은 예상과 같이 적색 이동하였으며 형광효율의 감소도 나타나지 않았다.

<39> 본 발명의 가넷계 결정 형광체는 (i)현재까지 개발되지 않은 새로운 형태의 형광체이다. (ii)기존의 YAG:Ce 형광체는 주로 구형이나 본 발명의 가넷계 결정 형광체는 다면체의 결정상태이다. (iii)본 발명의 가넷계 결정 형광체 중에서 $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce와 $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce는 적색 파장 영역에서 발광특성도 매우 우수하여 색지수가 높은 백색LED를 개발하는데 매우 적합하다.

<40> 본 발명에서는 후술할 형광체의 제조방법에 의하여 이러한 가넷계 결정 형광체를 합성하는 것이 가능하도록 하였으며, 결국 Ce^{3+} 을 첨가한 가넷계 다면체 결정 형광체를 제공할 수 있게 되었다. 본 발명의 형광체는 기존의 YAG:Ce 형광체와 비교하여 형광효율이 우수하며, 적색파장영역의 형광특성이 더 우수하다. 이러한 본 발명의 가넷계 결정 형광체의 우수성은 도면을 참조하여 후술한다.

<41> 본 발명의 알루미늄가넷계 황색 형광체를 제조하는 공정은 (1)전구체의 혼합과 (2)결정성장의 2 가지 과정으로 이루어져 있으며 그 자세한 공정은 다음과 같다.

<42> (1)전구체의 혼합 과정

<43> 본 발명의 알루미늄가넷계 형광체를 제조하기 위해서는 알코올에 희토류원소의 전구체, Al 알록사이드, Ce 전구체를 균일하게 녹이고 혼합한다. 희토류원소의 전구체와 Al의 전구체의 몰 비는 화학적 정량 비인 3:5=1:1.67이어야 하며 치환하는 원소의 종류나 양에 따라 전구체의 몰 비를 3:4.95에서 3:5.05까지 가감할 수 있다. 용매에 대한 전구체의 농도는 0.05 몰 농도보다 작을 때 합성한 반응물이 충분히 결정화되며, 전구체의 농도가 0.05 몰 농도보다 클 때는 결정화되지 않은 반응물이 남는다.

<44> 알루미늄가넷계 황색 형광체의 제조에 사용된 전구체는 희토류 원소의 초산염, 질산염, 아세틸아세토네이트염, 2에틸헥사노에트염 등의 희토류 유·무기염을 사용할 수 있다. 알루미늄을 포함한 전구체로는 알루미늄메톡사이드, 알루미늄에톡사이드, 알루미늄프로폭사이드, 알루미늄부톡사이드 등 알코올에 용해하거나 섞이는 알루미늄알록사이드가 이에 포함된다. 반응에 사용되는 용매는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올, 2-메톡시에탄올 등 알코올류와 앞에서 언급한 전구체를 용해할 수 있는 유기용매이다.

<45> (2) 결정성장과정

<46> 희토류원소의 전구체와 알루미늄의 전구체를 균일하게 섞은 용액을 고압반응기에 넣어서 가열하여 결정화한다. 이 반응과정에서 전구체가 열분해하며, 높은 온도의 열에너지와 높은 압력의 기계적 에너지에 의해 서서히 결정으로 성장한다. 유기용액을 용매로 하여 고온과 고압에서 결정을 성장하는 방법을 용매열(solvothermal) 결정성장이라 하며, 본 발명에서는 용매열(solvothermal) 방법으로 가넷 결정 형광체를 획득하였다.

<47> 결정을 성장시키는 온도는 280°C부터 350°C의 범위인 것이 좋으며, 24시간 이상의 시간 동안 가열한다. 결정성장의 온도와 압력은 용매의 종류와 용질의 양에 따라 가변할 수 있으며, 결정성장 시간도 가감할 수 있다. 결정성장의 시간은 성장된 결정의 수율에 관계한다. 그러나 결정성장의 온도가 높으면 고압반응기 안의 압력도 급격히 증가하므로 주의하여야 한다. 또한 고온에서 유기용매는 산화, 폭발등의 위험을 내포하므로 충분한 주의를 기울여야 한다. 결정성장 후 침전물을 취하고 용액은 따로 관리한다. 이 침전물에는 반응의 지꺼기와 불순물 등이 포함되어 있으므로 알코올과 물로 세척, 묽은 산으로 세척하고 공기중에서 건조한다. 다면체의 결정으로 성장한 알루미늄가넷계 형광체는 후열처리과정이나 환원과정이 필요하지 않으므로 종래에 비하여 매우 효율적이나 별도의 후열처리와 환원과정을 통하여 합성된 결정의 상태를 이완하고 침가한 Ce를 환원하는 것을 배제하는 것을 아니다.

<48> 이상과 같은 단계를 거치면 본 발명의 가넷계 결정 황색 형광체가 획득된다. 전통적인 고상반응법에서는 1500°C의 온도에서 YAG를 합성하고 있으나 본 발명의 가넷계 결정 황색 형광체 350 °C 이하의 온도에서도 합성이 가

능하므로 형광체의 합성과정에서 소요되는 에너지를 절약할 수 있다는 장점이 있다. Ce^{3+} 의 형광효율을 높이기 위해서는 합성과정에서 생성된 Ce^{4+} 를 환원하는 과정이 반드시 필요한데 종래의 YAG:Ce 형광체는 1500 °C의 온도에서 환원과정을 수행해야하나 본 발명의 가넷계 결정 형광체는 별도의 환원처리 과정이 필요하지 않으므로 종래의 YAG:Ce 제조공정에 비하여 에너지를 절약효과가 뛰어나다.

<49> 종래의 YAG:Ce 형광체는 535 nm를 피크로 하는 형광스펙트럼을 가지는데, YAG:Ce 형광체와 470 nm의 청색 LED를 사용하여 SMD 방법으로 제작한 백색 LED의 밸광은 색온도가 높고 색지수가 낮아서 차가운 백색(cold white)라 불리우는데, 이를 극복하기 위해서는 적색과장영역의 형광이 우수한 형광체의 개발이 요청되었던 것이다. 종래 가넷계의 형광체에서는 Y 원자의 자리에 Gd, Tb, La 등을 치환한 형광체를 합성하여 적색영역의 형광효율을 증대시키는 시도가 있었으나 이러한 방법은 적색영역의 형광은 상대적으로 우수하나, 전체적인 형광효율은 감소하여 결국 색지수를 높이지는 못하는 결과가 된다는 단점이 있었음은 이미 기술한 바 있다. 종래의 YAG는 매우 안정한 결정상을 이루므로 Y 원자 자리에 크기가 다른 Gd, Tb, La 등을 치환하여도 Ce^{3+} 이온에 작용하는 결정장의 변화가 미미하여 형광과장의 적색이동이 작으며, 모체 원소의 치환에 따른 Ce^{3+} 이온의 형광이 오히려 감쇄(quenching)하여 전체적인 형광효율의 감소가 나타나는 문제가 있다. 그러나 본 발명의 가넷계 결정 형광체인 $Sm_3Al_5O_{12}:Ce$, $Gd_3Al_5O_{12}:Ce$, $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ 는 형광과장이 적색영역으로 이동특성이 매우 뛰어나다..

<50> 도 1은 본 발명의 다면체 결정구조를 가지는 가넷계 형광체 입자들의 x선 회절패턴을 나타낸 그래프인데, 4가지 형광체의 결정구조는 체심입방의 가넷구조이다. (a)는 $Y_3Al_5O_{12}$ 이며 격자상수는 12.00 Å, (b)는 $Gd_3Al_5O_{12}$ 이며 격자상수는 12.12 Å, (c)는 $Tb_3Al_5O_{12}$ 이며 격자상수는 12.09 Å, (d)는 $Sm_3Al_5O_{12}$ 이며 격자상수는 12.10 Å 이다. $Sm_3Al_5O_{12}$ 는 지금까지 결정구조가 알려지지 않은 새로운 가넷계 물질이다. JCPDS에는 이와 유사한 분자식의 물질 ($Sm_2O_3+xA1_2O_3$, JCPDS 29-0080)이 보고되어 있으나 그 결정구조가 monoclinic(단사정계)으로 표시되어 있으며, 본 발명의 $Sm_3Al_5O_{12}$ 와는 전혀 다른 물질이다.

<51> 도 2a 내지 2c는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Y_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진이다. (a)는 투과전자현미경 사진이며, scale의 크기는 200nm이다. (b)는 (a)를 투과전자현미경으로 측정한 전자회절패턴이다. 개개의 입자가 결정화되었음을 나타낸다. 그림 (b)에서 (222)는 결정이 성장한 면 방향을 나타낸다. (c)는 SEM으로 측정한 사진이다. 성장한 YAG 결정은 200nm에서 400nm 정도의 크기를 가진다.

<52> 도 3a 및 3b는 본 발명에 따른 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프이다. 형광여기는 440nm에서 470nm의 파장 범위에서 피크를 가지며, 기존의 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 분말에 비하여 형광여기의 파장영역이 넓다. 형광스펙트럼의 피크는 535nm 이다.

<53> 도 4a 내지 4c는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Tb_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진이다. (a)는 투과전자현미경 사진이며, scale의 크기는 100nm이다. (b)는 (a)를 투과전자현미경으로 측정한 전자회절패턴이다. (a)의 작은 원 부분에 해당하는 전자회절 패턴이 (b)이며, 큰 원에 해당하는 전자회절의 패턴도 (b)와 같다. 즉 (a)에서는 여러 개의 다른 결정으로 보이나 한 개의 결정이 (a)처럼 성장하였음을 알 수 있다. (b)에서 (1-10)는 결정의 끝이 뾰족하게 성장한 면 방향을 나타낸다. (c)는 SEM으로 측정한 사진이며 성장한 $Tb_3Al_5O_{12}$ 결정은 별모양의 입체적인 형상을 가진다. 일반적으로 열처리(calcine)과정을 통하여 합성한 분말은 대부분이 구의 형상을 가지거나 직면을 가진 다면체이다. 본 발명의 가넷 결정은 350°C보다 낮은 온도의 용액에서 성장하였으므로 특정한 결정면 방향으로 선택적으로 성장하였으며, (c)와 같이 3차원의 별모양으로 보인다. 3차원의 별모양에서 각각의 성장방향이 서로 수직하게 발달하였음을 알 수 있다.

<54> 도 5a 및 5b는 본 발명에 따른 $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프이다. Ce을 첨가한 $Tb_3Al_5O_{12}$ 결정의 형광은 541.5nm에서 피크를 가지며, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 에 비하여 적색과장 영역에서 형광의 특성이 우수하며, 백색 LED의 색지수를 높일 수 있는 황색 형광체이다.

<55> 도 6a 내지 6c는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Gd_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진이다. (a)는 투과전자현미경 사진이며, scale의 크기는 500nm이다. (b)는 (a)를 투과전자현미경으로 측정한 전자회절패턴이다. $Gd_3Al_5O_{12}$ 도 (a)와 같이 형상이 뚜렷한 결정임을 알 수 있다. (b)에서 (1-10)는 결정의 끝이 뾰족하게 성장한 면 방향을 나타낸

다. (c)는 SEM으로 측정한 사진이며 성장한 $Gd_3Al_5O_{12}$ 결정은 별모양의 입체적인 형상을 가진다.

<56> 도 7a 및 7b는 본 발명에 따른 $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프이다. 형광파장의 피크가 544.5nm로 기존의 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce나 $Tb_3Al_5O_{12}$:Ce 보다 적색영역에 있으며, 적색파장 영역의 형광 특성이 두 물질보다 우수하다. $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce은 현재까지 보고가 되지 않은 새로운 황색 형광체이며, 이를 이용하여 백색 LED를 제작하면 백색 LED의 색지수를 높이고 색온도를 낮출 수 있다. 또한 $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce를 합성하는 온도가 350°C 이하로 저온이므로 합성과정에서 에너지를 절약할 수 있다. 합성과정이 단순하고, Ce을 환원하는 과정이 필요 없으므로 색지수가 높은 황색 형광체를 경제적으로 합성할 수 있다.

<57> 도 8a 및 8b는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Sm_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진이다. (a)는 투과전자현미경 사진이며, scale의 크기는 200nm이다. (b)는 SEM으로 측정한 사진이며 성장한 $Sm_3Al_5O_{12}$ 결정은 별모양의 입체적인 형상을 가진다. $Sm_3Al_5O_{12}$ 결정은 앞에서 설명한 것과 같이 아직까지 보고되지 않은 새로운 물질이며 본 발명에서 다면체의 결정으로 성장시켜 획득한 것이다.

<58> 도 9a 및 9b는 본 발명에 따른 $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프이다. 형광파장의 피크는 542.5nm이며, 기존의 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce, $Tb_3Al_5O_{12}$:Ce에 비하여 적색 파장영역에서 형광특성이 우수하다. $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce은 본 발명에서 개발한 새로운 형광모체의 새로운 황색 형광체이다. $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce의 형광특성을 이용하여 따듯한 (warm white) 백색의 백색 LED를 제작할 수 있다.

<59> 도 10은 본 발명에 따른 가넷계 결정 황색 형광체의 실시예 각각의 형광스펙트럼을 비교한 그래프이다. 형광의 최대 세기를 같게 조정하였으며, 형광스펙트럼의 적색이동을 나타내었다. 형광피크의 파장은 각각 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce는 535nm, $Tb_3Al_5O_{12}$:Ce는 541.5nm, $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce는 542.5nm, $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce는 544.5nm이다. 본 발명에서 처음으로 개발한 $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce와, $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce의 적색 파장영역에서 형광특성이 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce와 $Tb_3Al_5O_{12}$:Ce보다 우수함을 알 수 있다.

산업이용 가능성

<60> 본 발명의 가넷계 결정 황색 형광체는 백색 LED를 구현함에 있어서 종래의 가넷계 형광체보다 형광효율이 높고, 적색파장영역에서 발광특성이 특히 우수하여 색지수가 높고 색온도가 낮은 특성이 있으므로, 종래의 가넷계 형광체를 대체할 수 있으며, 종래의 조명기구 등을 대체하는 발광수단으로서 전기, 전자기기분야 및 조명기구 등을 포함한 전 산업분야에서 매우 광범위하게 적용이 가능하다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

<61> 도 1은 본 발명의 다면체 결정구조를 가지는 가넷계 형광체 입자들의 x선 회절패턴을 나타낸 그래프.

<62> 도 2a 내지 2c는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Y_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진.

<63> 도 3a 및 3b는 본 발명에 따른 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프.

<64> 도 4a 내지 4c는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Tb_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진.

<65> 도 5a 및 5b는 본 발명에 따른 $Tb_3Al_5O_{12}$:Ce 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프.

<66> 도 6a 내지 6c는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Gd_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진.

<67> 도 7a 및 7b는 본 발명에 따른 $Gd_3Al_5O_{12}$:Ce 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프.

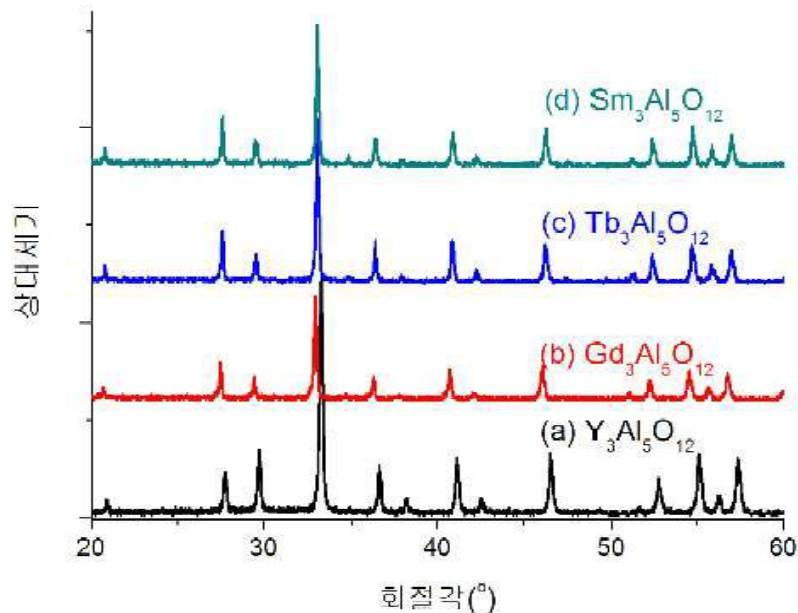
<68> 도 8a 및 8b는 전자현미경으로 측정한 본 발명에 따른 $Sm_3Al_5O_{12}$ 결정의 사진.

<69> 도 9a 및 9b는 본 발명에 따른 $Sm_3Al_5O_{12}$:Ce 결정의 형광여기 및 형광스펙트럼의 그래프.

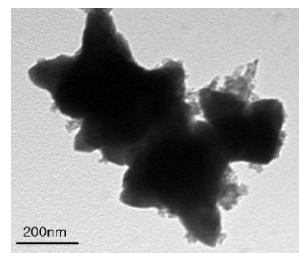
<70> 도 10은 본 발명에 따른 가넷계 결정 황색 형광체의 실시예 각각의 형광스펙트럼을 비교한 그래프.

도면

도면1



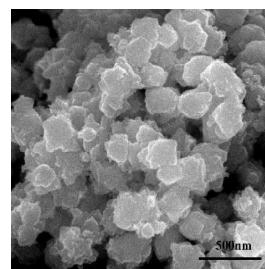
도면2a



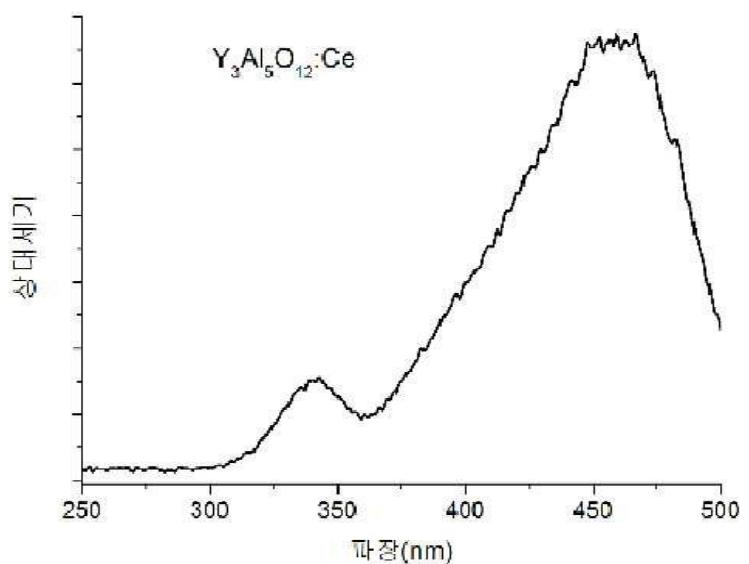
도면2b



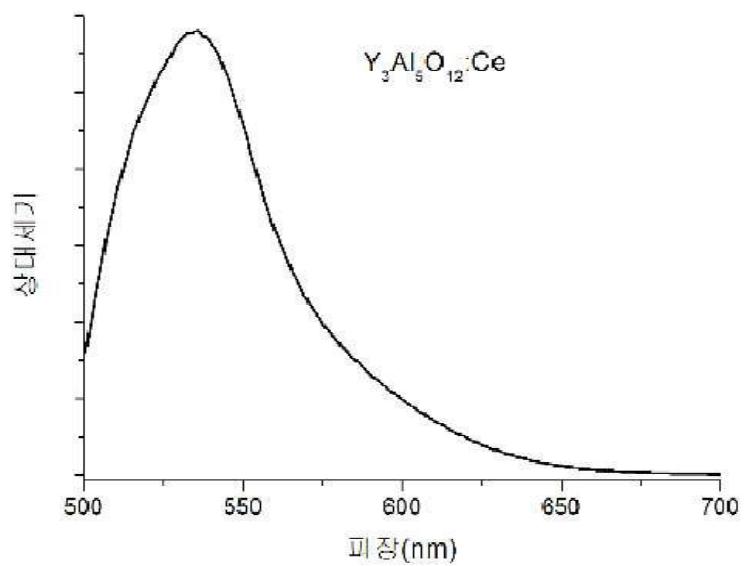
도면2c



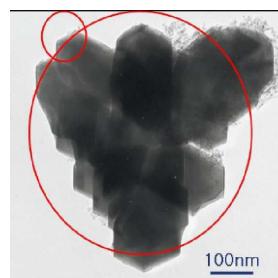
도면3a



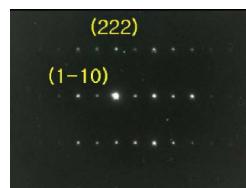
도면3b



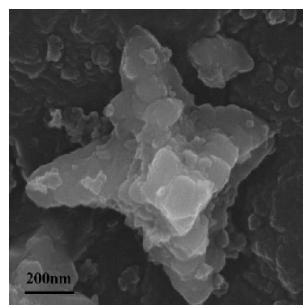
도면4a



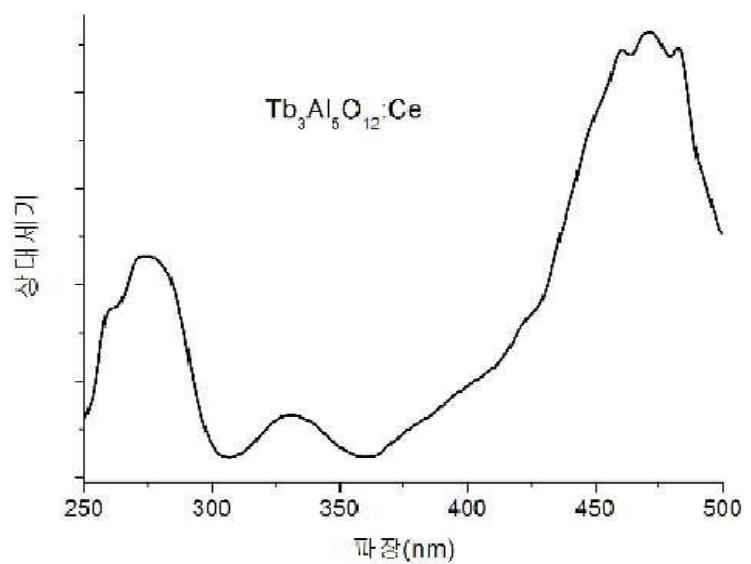
도면4b



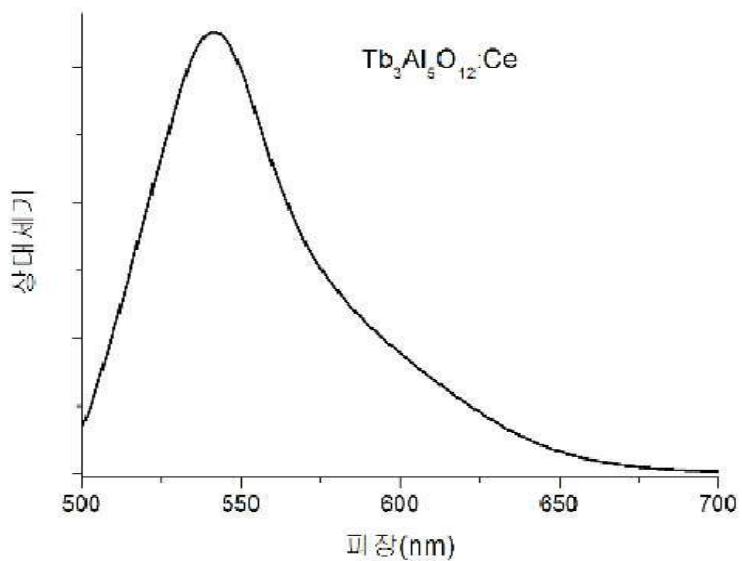
도면4c



도면5a



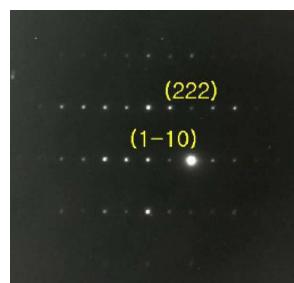
도면5b



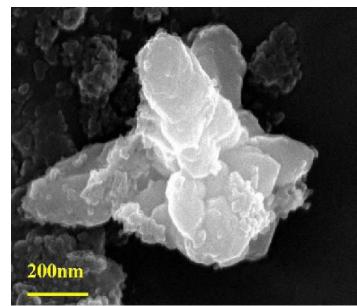
도면6a



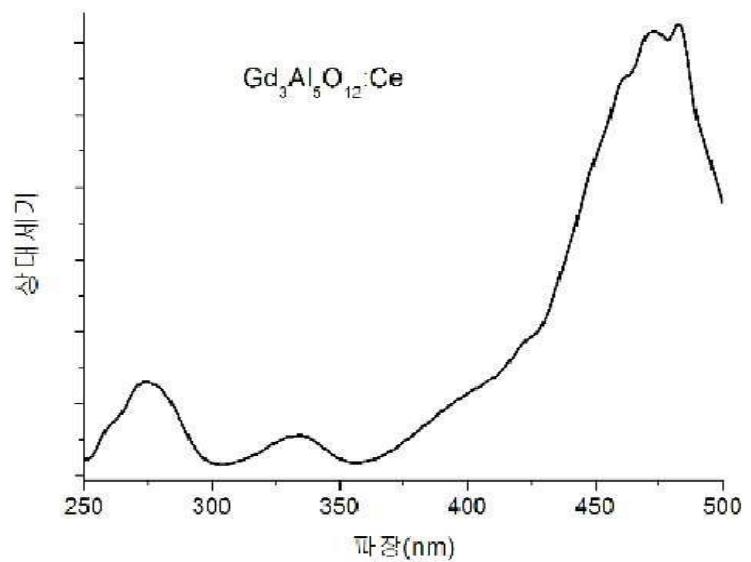
도면6b



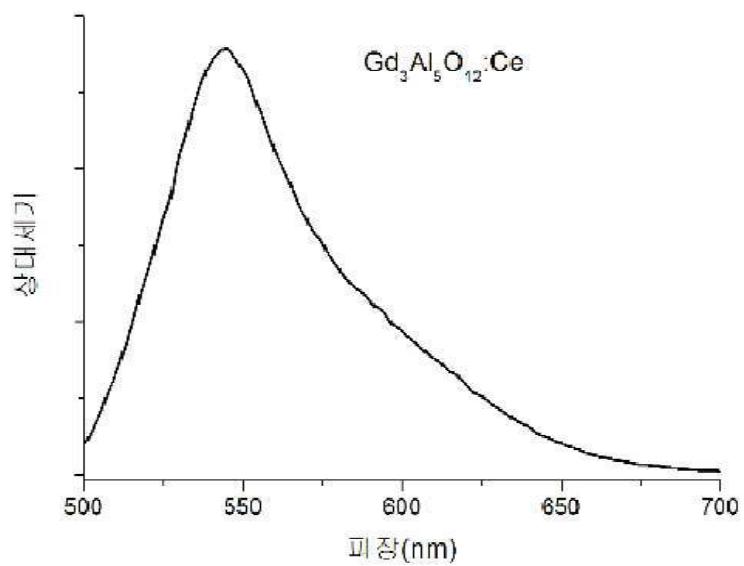
도면6c



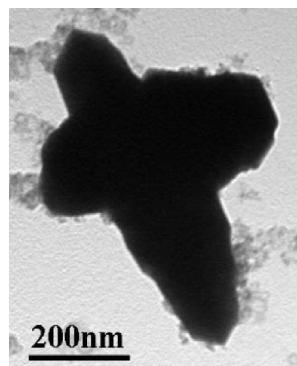
도면7a



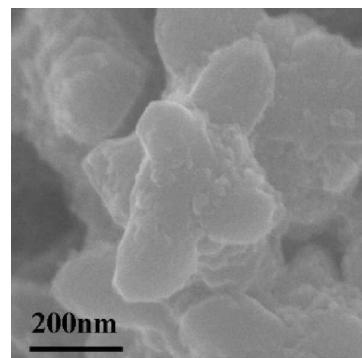
도면7b



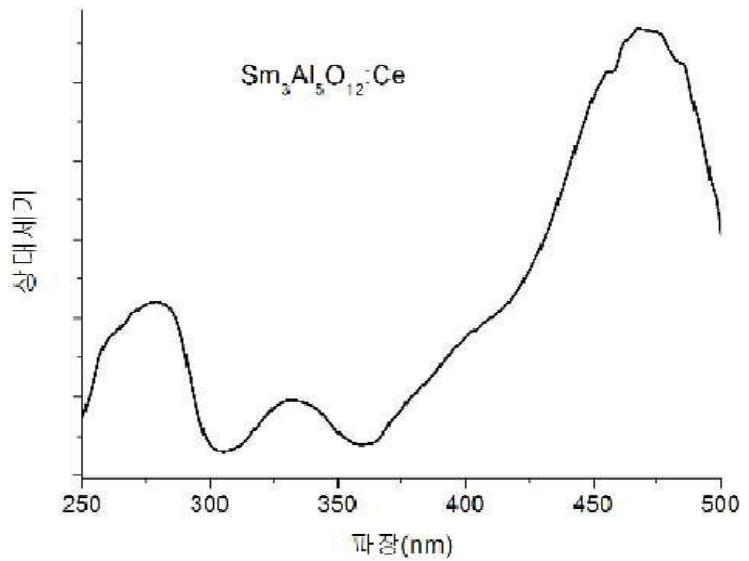
도면8a



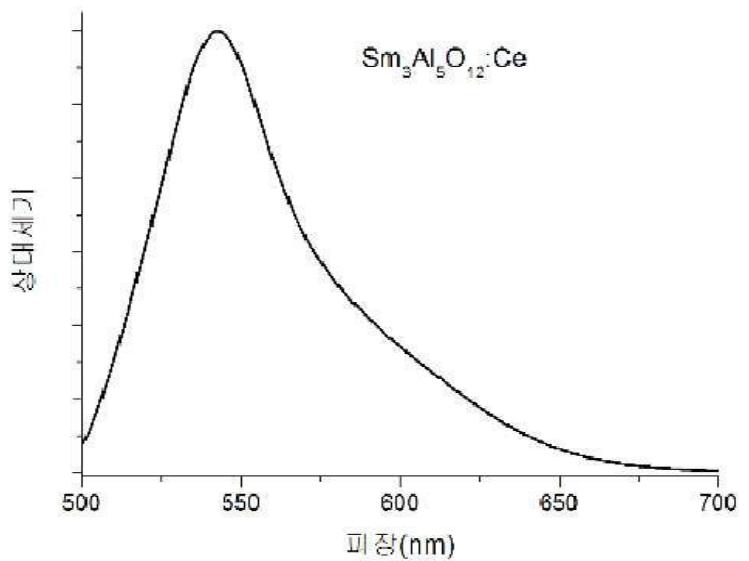
도면8b



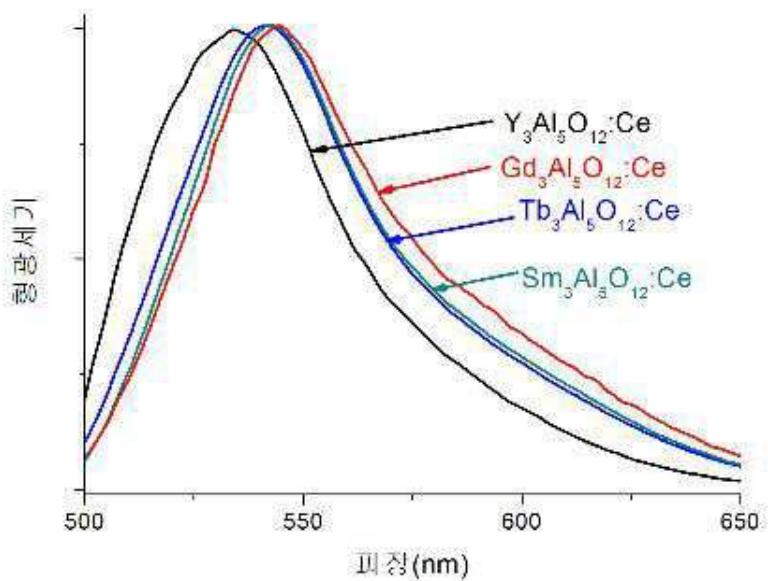
도면9a



도면9b



도면10



专利名称(译)	用于白光LED的石榴石基结晶荧光粉及其制造方法		
公开(公告)号	KR1020090093521A	公开(公告)日	2009-09-02
申请号	KR1020080019078	申请日	2008-02-29
申请(专利权)人(译)	釜庆大学产学合作基金会		
当前申请(专利权)人(译)	釜庆大学产学合作基金会		
[标]发明人	MUN BYEONG KI 문병기 JEONG JUNG HYUN 정중현		
发明人	문병기 정중현		
IPC分类号	C09K11/64		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	CHOI , HAN SOO		
其他公开文献	KR100950418B1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

黄色荧光体技术领域本发明涉及与蓝色LED组合使用以实现白色LED的黄色荧光体，更具体地，涉及添加有Ce的黄色荧光体。这些材料是单晶，具有不同形状的多面体。本发明的石榴石荧光材料具有与传统石榴石系统不同的晶体结构，因此在红色区域具有优异的发光特性并且发光效率优异。本发明还提出了一种制备具有这种多面体晶体结构的石榴石荧光材料的方法。本发明提供一种用于白色LED的石榴石晶体磷光体，其特征在于具有作为由下式(1)表示的化合物的多面体晶体结构及其制备方法。 <math>Ln_3Al_5O_{12} : Ce</math> (其中Ln是选自稀土元素组中的任何一种，包括Gd，Sm，Tb和Y)

