(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0005965
(43) 공개일자 2017년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
C09K 11/57 (2006.01) *C09K 11/59* (2006.01)
H01L 33/50 (2010.01) *H05B 33/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C09K 11/0833 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0096123
(22) 출원일자 2015년07월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
박종원
서울특별시 은평구 갈현로17나길 31 204호 (구산동,우공아트빌)
김운석
경기도 수원시 영통구 영통로102번길 37-26 A동 404호 (망포동,하우빌)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

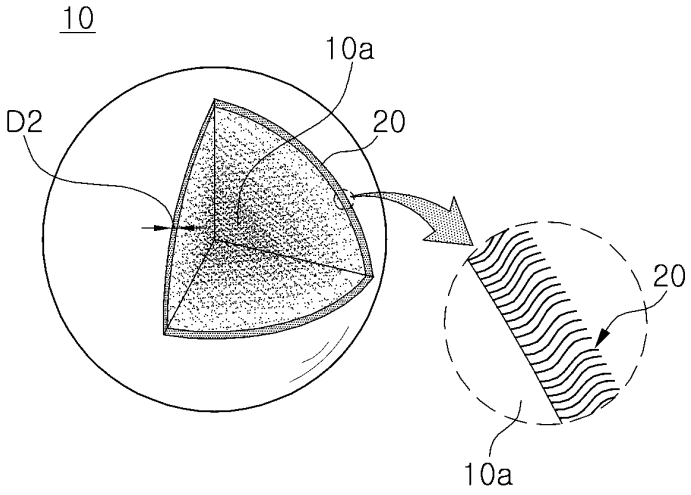
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **불화물계 형광체, 불화물계 형광체 제조방법 및 발광장치**

(57) 요 약

본 발명의 실시예에 따른 불화물계 형광체는, 조성식 $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$로 표현되는 불화물 입자들, 및 불화물 입자들의 표면에 물리적으로 흡착되어 소수성을 갖게 하는 유기 물질을 포함하며, 조성식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족하며, 불화물 입자들은 각각 중심에서부터 표면까지 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로 감소한다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
C09K 11/57 (2013.01)
C09K 11/59 (2013.01)
H01L 33/50 (2013.01)
H05B 33/14 (2013.01)
(72) 발명자
김태훈
경기도 수원시 영통구 매여울로53번길 46-12 202호 1층뒤편 (매탄동)
유지호
서울특별시 서초구 방배중앙로11길 29
윤철수
경기도 수원시 영통구 이의동 에듀타운로 101 에듀하임 106동 1004호

명 세 서

청구범위

청구항 1

조성식 $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$로 표현되는 불화물 입자들; 및

상기 불화물 입자들의 표면에 물리적으로 흡착되어 소수성을 갖게 하는 유기 물질을 포함하며,

상기 조성식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족하며,

상기 불화물 입자들은 각각 중심에서부터 표면까지 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로(gradually) 감소하는 불화물계 형광체.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 불화물 입자의 중심으로부터 표면까지의 평균 Mn^{4+} 농도 감소율은 약 0.4 at. %/ ㎛ 내지 0.8 at. %/ ㎛의 범위인 불화물계 형광체.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 불화물 입자는 중심에서 Mn^{4+}의 농도는 약 3 at. % 내지 5 at. %인 불화물계 형광체.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 불화물 입자는 중심과 표면에서의 Mn^{4+}의 농도의 차이가 약 2 at. % 내지 4 at. %인 불화물계 형광체.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 불화물 입자의 평균 입도(D50)는 5 ㎛ 내지 25 ㎛인 불화물계 형광체.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 유기 물질은 지방산 물질인 불화물계 형광체.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 유기 물질은 올레산(oleic acid)인 불화물계 형광체.

청구항 8

제1 항에 있어서,

상기 불화물 입자는 $K_2SiF_6:Mn_z^{4+}$인 불화물계 형광체.

청구항 9

발광소자; 및

상기 발광소자로부터 방출되는 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하고,

상기 파장변환부는, 조성식 $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$로 표현되는 불화물 입자들, 및 상기 불화물 입자들의 표면에 물리적으로 흡착된 소수성을 갖게 하는 유기 물질을 포함하며,

상기 조성식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족하며,

상기 불화물 입자들은 각각 중심에서부터 표면으로 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로 감소하는 발광장치.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 파장변환부는, 상기 발광소자로부터 방출된 광을 흡수하여 녹색광을 방출하는 녹색 형광체를 더 포함하는 발광장치.

청구항 11

하기 화학식 1로 표시되는 불화물계 형광체 제조방법으로서,

M을 함유한 제1 원료 물질 및 망간 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계;

상기 제1 용액에, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 제2 용액 및 상기 제1 원료 물질을 순차적으로 투입하여 침전물을 형성하는 단계;

상기 침전물을 수거하는 단계;

상기 침전물에, 상기 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입하여 제3 용액을 준비하는 단계; 및

상기 제3 용액에, 상기 제2 용액을 투입하여 불화물 입자들을 형성하는 단계를 포함하는 불화물계 형광체 제조방법.

[화학식 1]

$A_xMF_y:Mn_z^{4+}$

(상기 화학식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족함)

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 침전물을 형성하는 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질은 상기 제1 용액과 상기 제2 용액이 반응한 후 잔존하는 A^{+} 및 Mn^{4+}과 반응하는 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 13

제11 항에 있어서,

상기 불화물 입자들을 형성하는 단계에서, 상기 제2 용액 내의 상기 제2 원료 물질은 상기 침전물에 잔존하는 Mn^{4+}과 반응하는 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 14

제11 항에 있어서,

상기 침전물을 수거함으로써, 상기 침전물을 포함하는 용액 내에 존재하는 Mn^{4+}을 제거하는 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 15

제11 항에 있어서,

상기 불화물 입자들을 세정하는 단계; 및

세정된 상기 불화물 입자들을 유기 용매에 투입하여 상기 불화물 입자들의 표면에 유기 물질 물리적 흡착시키는 단계를 더 포함하는 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 16

제15 항에 있어서,

상기 불화물 입자들과 상기 유기 물질의 몰 비는 1:1 내지 1:1.5의 범위인 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 17

제11 항에 있어서,

상기 불화물 입자들을 세정하는 단계 이후에,

상기 불화물 입자들을 건조 및 열처리 하는 단계를 더 포함하는 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 18

제11 항에 있어서,

상기 침전물을 형성하는 단계 및 상기 불화물 입자들을 형성하는 단계에서,

상기 제2 용액은, 제1 용액 및 상기 제3 용액 각각에 복수 회로 분할하여 투입되는 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 19

제11 항에 있어서,

상기 침전물을 형성하는 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질의 부피는, 상기 제1 용액 내의 상기 제1 원료 물질의 부피의 15 % 내지 25 %의 범위인 불화물계 형광체 제조방법.

청구항 20

하기 화학식 1로 표시되는 불화물계 형광체 제조방법으로서,

M을 함유한 제1 원료 물질 및 망간 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계;

상기 제1 용액에, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 제2 용액을 투입하여 불화물 입자들을 형성하는 단계;

상기 제1 입자들을 포함하는 상기 제1 용액과 상기 제2 용액의 혼합 용액에, 상기 제1 원료 물질을 투입하여 상기 불화물 입자들을 성장시키는 단계;

상기 불화물 입자들을 수거하는 단계;

상기 불화물 입자들에, 상기 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입하여 제3 용액을 준비하는 단계; 및

상기 제3 용액에, 상기 제2 용액을 투입하여 상기 불화물 입자들을 성장시키는 단계를 포함하고,

상기 불화물 입자들은 성장하면서, Mn^{4+}의 농도가 점진적으로 감소하는 불화물계 형광체 제조방법.

[화학식 1]

$A_xMF_y:Mn_z^{4+}$

(상기 화학식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족함)

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 불화물계 형광체, 불화물계 형광체 제조방법 및 발광장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 발광소자는 전류가 가해지면 전자와 정공의 재결합 원리를 이용하여 광을 방출하며, 낮은 소비전력, 고휘도, 소형화 등의 여러 장점 때문에 광원으로서 널리 사용되고 있다. 특히, 질화물계 발광소자가 개발된 후에는 활용범위가 더욱 확대되어 백라이트 유닛, 가정용 조명장치, 자동차 조명 등으로 채용되고 있다.

[0003] 이러한 반도체 발광소자를 이용한 발광장치는, 여기광을 제공하는 발광소자와 상기 발광소자에서 방출된 광으로부터 여기되어 파장변환된 광을 방출하는 형광체를 구비하여 원하는 색특성을 갖도록 구현될 수 있다. 이에 따라, 색재현성과 신뢰성 등의 관점에서 우수한 특성을 제공하는 형광체 및 이러한 형광체를 이용한 발광장치에 대한 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제 중 하나는, 신뢰성이 향상된 불화물계 형광체 및 그 제조

방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 목적 중 다른 하나는, 이러한 불화물계 형광체를 이용하며, 신뢰성이 향상된 발광장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체는, 조성식 $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$로 표현되는 불화물 입자들, 및 상기 불화물 입자들의 표면에 물리적으로 흡착되어 소수성을 갖게 하는 유기 물질을 포함하며, 상기 조성식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족하며, 상기 불화물 입자들은 각각 중심에서부터 표면까지 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로(gradually) 감소한다.

[0007] 일 예로, 상기 불화물 입자의 중심으로부터 표면까지의 평균 Mn^{4+} 농도 감소율은 약 0.4 at. %/ ㎛ 내지 0.8 at. %/ ㎛의 범위일 수 있다.

[0008] 일 예로, 상기 불화물 입자는 중심에서 Mn^{4+}의 농도는 약 3 at. % 내지 5 at. %일 수 있다.

[0009] 일 예로, 상기 불화물 입자는 중심과 표면에서의 Mn^{4+}의 농도의 차이가 약 2 at. % 내지 4 at. %일 수 있다.

[0010] 일 예로, 상기 불화물 입자의 평균 입도(D50)는 5 ㎛ 내지 25 ㎛일 수 있다.

[0011] 일 예로, 상기 유기 물질은 지방산 물질일 수 있다.

[0012] 일 예로, 상기 유기 물질은 올레산(oleic acid)일 수 있다.

[0013] 일 예로, 상기 불화물 입자는 $K_2SiF_6:Mn_z^{4+}$일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치는, 발광소자, 및 상기 발광소자로부터 방출되는 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하고, 상기 파장변환부는, 조성식 $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$로 표현되는 불화물 입자들, 및 상기 불화물 입자들의 표면에 물리적으로 흡착된 소수성을 갖게 하는 유기 물질을 포함하며, 상기 조성식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족하며, 상기 불화물 입자들은 각각 중심에서부터 표면으로 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로 감소한다.

[0015] 일 예로, 상기 파장변환부는, 상기 발광소자로부터 방출된 광을 흡수하여 녹색광을 방출하는 녹색 형광체를 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 불화물계 형광체 제조방법으로서, M을 함유한 제1 원료 물질 및 망간 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계, 상기 제1 용액에, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 제2 용액 및 상기 제1 원료 물질을 순차적으로 투입하여 침전물을 형성하는 단계, 상기 침전물을 수거하는 단계, 상기 침전물에, 상기 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입하여 제3 용액을 준비하는 단계, 및 상기 제3 용액에, 상기 제2 용액을 투입하여 불화물 입자들을 형성하는 단계를 포함한다.

[0017] [화학식 1]

[0018] $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$

[0019] (상기 화학식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족함)

[0020] 일 예로, 상기 침전물을 형성하는 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질은 상기 제1 용액과 상기 제2 용액이 반응한 후 잔존하는 A^+ 및 Mn^{4+}과 반응할 수 있다.

[0021] 일 예로, 상기 불화물 입자들을 형성하는 단계에서, 상기 제2 용액 내의 상기 제2 원료 물질은 상기 침전물에

잔존하는 Mn^{4+}과 반응할 수 있다.

[0022] 일 예로, 상기 침전물을 수거함으로써, 상기 침전물을 포함하는 용액 내에 존재하는 Mn^{4+}을 제거할 수 있다.

[0023] 일 예로, 상기 불화물 입자들을 세정하는 단계, 및 세정된 상기 불화물 입자들을 유기 용매에 투입하여 상기 불화물 입자들의 표면에 유기 물질 물리적 흡착시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0024] 일 예로, 상기 불화물 입자들과 상기 유기 물질의 몰 비는 1:1 내지 1:1.5의 범위일 수 있다.

[0025] 일 예로, 상기 유기 물질은 올레산일 수 있다.

[0026] 일 예로, 상기 불화물 입자들을 세정하는 단계 이후에, 상기 불화물 입자들을 건조 및 열처리 하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0027] 일 예로, 상기 침전물을 형성하는 단계 및 상기 불화물 입자들을 형성하는 단계에서, 상기 제2 용액은, 제1 용액 및 상기 제3 용액 각각에 복수 회로 분할하여 투입될 수 있다.

[0028] 일 예로, 상기 제2 용액은 분할하여 투입되어, 순차적으로 불화물 시드들을 형성하고, 상기 불화물 시드들을 성장시키며, 상기 성장된 불화물 시드들의 침전을 유도할 수 있다.

[0029] 일 예로, 상기 침전물을 형성하는 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질의 부피는, 상기 제1 용액 내의 상기 제1 원료 물질의 부피의 15 % 내지 25 %의 범위일 수 있다.

[0030] 일 예로, 상기 제3 용액에 투입되는 상기 제2 용액 중의 상기 제2 원료 물질의 중량은, 상기 제1 용액에 투입되는 상기 제2 용액 중의 상기 제2 원료 물질의 중량의 40 % 내지 60 %의 범위일 수 있다.

[0031] 일 예로, 상기 망간 화합물은 A_xMnF_y 조성을 갖는 망간 불화물을 포함할 수 있다.

[0032] 일 예로, 상기 제1 원료 물질은 H_xMF_y, A_xMF_y 및 MO_2 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 원료 물질은 AHF_2를 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법은, 하기 화학식 1로 표시되는 불화물계 형광체 제조방법으로서, M을 함유한 제1 원료 물질 및 망간 화합물을 포함하는 제1 용액을 준비하는 단계, 상기 제1 용액에, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 제2 용액을 투입하여 불화물 입자들을 형성하는 단계, 상기 제1 입자들을 포함하는 상기 제1 용액과 상기 제2 용액의 혼합 용액에, 상기 제1 원료 물질을 투입하여 상기 불화물 입자들을 성장시키는 단계, 상기 불화물 입자들을 수거하는 단계, 상기 불화물 입자들에, 상기 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입하여 제3 용액을 준비하는 단계, 및 상기 제3 용액에, 상기 제2 용액을 투입하여 상기 불화물 입자들을 성장시키는 단계를 포함하고, 상기 불화물 입자들은 성장하면서, Mn^{4+}의 농도가 점진적으로 감소한다.

[0034] [화학식 1]

[0035] $A_xMF_y:Mn_z^{4+}$

[0036] (상기 화학식에서, A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종이며, M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종이고, A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$을 만족하고, F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$을 만족함)

발명의 효과

[0037] 활성제의 조성비가 중심으로부터 표면으로 갈수록 낮아지게 함으로써, 신뢰성이 개선된 불화물계 형광체 및 발광장치가 제공될 수 있으며, 불화물계 형광체 제조방법이 제공될 수 있다.

[0038] 본 발명의 다양하면서도 유익한 장점과 효과는 상술한 내용에 한정되지 않으며, 본 발명의 구체적인 실시예를 설명하는 과정에서 보다 쉽게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 입자의 개략적인 부분 절단 사시도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 입자의 개략적인 부분 절단 사시도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체의 Mn^{4+}의 농도를 나타내는 그래프이다.

도 6는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체의 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치의 개략적인 단면도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치의 개략적인 단면도이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치에 채용 가능한 파장변환 물질을 설명하기 위한 CIE 좌표계이다.

도 10 및 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체를 적용한 백색광 발광장치의 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

도 12 및 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 광원모듈의 개략적인 단면도이다.

도 14 내지 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 백라이트 유닛들의 개략적인 단면도이다.

도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 디스플레이 장치의 개략적인 분해사시도이다.

도 20은 본 발명의 실시예에 따른 조명 장치의 개략적인 분해사시도이다.

도 21은 본 발명의 실시예에 따른 조명 장치의 개략적인 분해사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 다음과 같이 설명한다.

[0041] 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형되거나 여러 가지 실시예가 조합될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면 상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[0042] **불화물계 형광체 및 그 제조방법**

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 입자의 개략적인 부분 절단 사시도이다.

[0044] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 입자(10)는 $A_xMF_y:Mn^{4+}$로 표현되는 불화물을 포함하며, 상기 조성식은 아래의 조건을 만족할 수 있다.

[0045] 1) A는 Li, Na, K, Rb, Cs 중 선택된 적어도 1종임;

[0046] 2) M은 Si, Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중 선택된 적어도 1종임;

[0047] 3) A의 조성비(x)는 $2 \leq x \leq 3$의 범위임; 및

[0048] 4) F의 조성비(y)는 $4 \leq y \leq 7$의 범위임.

[0049] 상기 조성식으로 표시되는 불화물계 형광체 입자(10)는, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, $K_2TiF_6:Mn^{4+}$, $K_2SnF_6:Mn^{4+}$, $Na_2TiF_6:Mn^{4+}$, $Na_2ZrF_6:Mn^{4+}$, $K_3SiF_7:Mn^{4+}$, $K_3ZrF_7:Mn^{4+}$ 및 $K_3SiF_5:Mn^{4+}$를 포함할 수 있다. 불화물계 형광체 입자(10)는 자외선 영

역에 걸쳐 청색 영역까지의 파장에 의해 여기되어 적색 발광을 제공할 수 있다. 예를 들어, 불화물계 형광체 입자(10)는 300 nm 내지 500 nm 범위에 피크 파장을 갖는 여기광을 흡수하여 620 nm 내지 640 nm 범위에서 피크 파장을 갖는 광을 방출하는 형광체를 적색 형광체를 제공할 수 있다.

[0050] 불화물계 형광체 입자(10)는 중심(10C)에서부터 표면(10S)까지 활성제인 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로(gradually) 감소한다. 본 명세서에서, 점진적으로 감소한다는 것은, 소정 두께 이상으로 농도가 균일하게 유지되는 영역 없이 계속해서 연속적으로 감소하는 것을 의미한다. 예를 들어, 불화물계 형광체 입자(10)는 중심(10C)에서 표면(10S)을 향하는 방향을 따라, 입도(D1)의 10 %를 초과하는 길이의 영역에서 균일한 농도를 갖지 않을 수 있다. 불화물계 형광체 입자(10)의 평균 Mn^{4+} 농도 감소율, 즉 전체 두께에서의 농도 감소율은 약 0.4 at. %/㎛ 내지 0.8 at. %/ ㎛일 수 있다. 다만, 농도 감소율은 전체 두께에 대하여 일정하지 않을 수 있다. 예를 들어, 불화물계 형광체 입자(10)의 중심(10C)에서부터 표면(10S)까지의 Mn^{4+} 농도 감소율은 영역에 따라 약 0.1 at. %/ ㎛ 내지 1.5 at. %/ ㎛의 범위일 수 있다.

[0051] 또한, 불화물계 형광체 입자(10)의 중심(10C)에서, Mn^{4+}의 농도는 약 3 at. % 내지 5 at. %일 수 있으며, 표면(10S)에서 Mn^{4+}의 농도는 약 1.5 at. % 이하일 수 있다. 불화물계 형광체 입자(10)의 중심(10C)과 표면(10S)에서의 Mn^{4+}의 농도의 차이는 약 2 at. % 내지 4 at. %일 수 있다.

[0052] 불화물계 형광체 입자(10)의 입도(D1)는 5 ㎛ 내지 25 ㎛의 범위일 수 있다.

[0053] 본 실시예의 불화물계 형광체 입자(10)는 이와 같이 표면(10S)을 향하여 Mn^{4+}의 농도가 감소되는 조성을 가지므로, 불화물계 형광체 입자(10)의 수분 취약성이 개선될 수 있으며, 신뢰성이 확보될 수 있다.

[0054] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0055] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법은, M을 함유한 제1 원료 물질을 불산 용액에 투입하는 단계(S110), 망간 화합물을 투입하는 단계(S120), A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입하는 단계(S130), M을 함유한 제1 원료 물질을 투입하는 단계(S140), 형성된 침전물을 수거하는 단계(S150), M을 함유한 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입하는 단계(S160), A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입하는 단계(S170), 및 불화물 입자를 수거 및 세정하는 단계(S180)를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 단계들은 상온에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0057] 먼저, M을 함유한 제1 원료 물질을 불산 용액에 투입하는 단계(S110)가 수행될 수 있다.

[0058] 상기 제1 원료 물질은 H_xMF_y, A_xMF_y 및 MO_2 중 적어도 하나일 수 있으며, 예를 들어, H_2SiF_6 또는 K_2SiF_6일 수 있다. 상기 제1 원료 물질을 불산 용액에 투입한 후에 잘 용해될 수 있도록 수분 동안 교반(stirring)할 수 있다.

[0059] 다음으로, 상기 불산 용액에 망간 화합물을 투입하는 단계(S120)가 수행될 수 있다.

[0060] 이에 의해, M을 함유한 제1 원료 물질 및 망간 화합물을 포함하는 제1 용액이 제조될 수 있다.

[0061] 상기 망간 화합물은, Mn^{4+}을 함유한 화합물로 예를 들어, A_xMnF_y 조성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 망간 화합물은 K_2MnF_6일 수 있다. S110 단계에서와 유사하게, 상기 제1 원료 물질이 용해된 불산 용액에 상기 망간 화합물을 투입하고 충분히 용해되도록 교반할 수 있다.

[0062] 본 실시예에서는, 불산 용액에 M을 함유한 제1 원료 물질과 망간 화합물을 순차적으로 투입한 것으로 예시하였으나, 이와 달리, 다른 투입 순서로 상기 제1 용액을 제조할 수도 있다. 예를 들어, 다른 실시예에서는, 불산 용액에 망간 화합물을 먼저 투입한 후에, M을 함유한 제1 원료 물질을 투입할 수도 있다.

[0063] 다음으로, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입하는 단계(S130)가 수행될 수 있다.

[0064] 즉, 상기 제1 용액에, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 제2 용액을 투입하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 제2 원료 물질은 AHF_2, 예를 들어, KHF_2일 수 있으며, 포화 용액(saturation solution) 상태이거나 분말 상태일 수 있다.

[0065] 각 원료 물질의 농도가 불산 용액의 용해도 한계에 근접하면서 오렌지색의 침전물이 형성될 수 있다. 상기 침전물은 Mn^{4+} 활성화된 불화물($A_xMF_y:Mn^{4+}$)일 수 있다. 예를 들어, 제1 및 제2 원료 물질로 H_2SiF_6 및 KHF_2를 사용하고, Mn^{4+} 함유 화합물로 K_2MnF_6를 사용할 경우에, 상기 침전물은 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$로 표시되는 불화물일 수 있다.

[0066] 본 단계에서, 상기 용액에는 상기 침전물들과 함께 반응되지 않은 A^+ 및 Mn^{4+}이 잔존한다.

[0067] 본 단계에서, 반응에 필요한 시간 정도의 투입 간격으로, 제2 원료 물질의 투입량을 분할하여 투입함으로써 불화물의 입도를 제어할 수 있다. 투입 횟수, 투입량 및 투입 간격 등을 조절하여 평균 입도와 입도 분포를 제어할 수 있다. 예를 들어, 4회로 나누어 투입하는 경우, 1차 투입되는 제2 원료 물질에 의해 불화물 시드들이 형성되고, 2차 및 3차로 투입되는 제2 원료 물질에 의해 시드가 성장되며, 4차로 투입되는 제2 원료 물질에 의해 성장된 시드들의 침전이 유도될 수 있다.

[0068] 다음으로, 상기 용액에 M을 함유한 제1 원료 물질을 투입하는 단계(S140)가 수행될 수 있다.

[0069] 상기 제1 원료 물질은 상기 S110의 단계에서 사용된 물질과 동일한 물질일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 제1 원료 물질은 H_xMF_y 및 A_xMF_y 중 적어도 하나일 수 있으며, 예를 들어, H_2SiF_6 또는 K_2SiF_6일 수 있다. 상기 제1 원료 물질을 상기 용액에 투입한 후에 잘 용해될 수 있도록 수분 동안 교반할 수 있다.

[0070] 본 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질은 상기 용액 내에 잔존하는 A^+ 및 Mn^{4+}과 반응하여 상기 침전물을 성장시킬 수 있다. 따라서, 본 단계에서 형성되는 영역은 Mn^{4+}의 농도가 상대적으로 낮을 수 있다. 예를 들어, 상기 S130 단계에서 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$가 합성된 경우, 본 단계에서 H_2SiF_6 용액을 추가로 공급하면 잔여 KHF_2 및 Mn^{4+}와 반응하여 K_2SiF_6를 생성하여 상기 S130 단계에서 형성된 불화물의 표면에 쉘(shell) 형태로 성장될 수 있다.

[0071] 본 실시예에서는, 상기 S130 단계 후에 상기 제2 원료 물질이 잔존하는 경우를 예시하였으나, 상기 제1 원료 물질이 잔존할 수도 있다. 이 경우에는, 본 단계에서, 제1 원료 물질이 아닌 A를 함유한 제2 원료 물질을 추가로 투입할 수도 있다.

[0072] 본 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질의 양은, 상기 S110 단계에서 상기 제1 용액에 투입된 상기 제1 원료 물질의 양보다 적을 수 있으며, 예를 들어, 부피로 15 % 내지 25 %의 범위일 수 있다.

[0073] 다음으로, 형성된 침전물을 수거하는 단계(S150)가 수행될 수 있다.

[0074] 상기 침전물은 상기 S130 단계를 통해 침전되기 시작하여 형성된 것으로, 상기 침전물의 표면에 잔존하는 Mn^{4+}도 수거될 수 있다. 반면, A^+와 같은 상기 제2 원료 물질은 상기 S140 단계에서 거의 소진되어 잔존하지 않을 수 있다.

[0075] 본 단계에서, 불산을 제거하고, 상기 침전물을 수거함으로써 불산 용액 내에 잔존하는 Mn^{4+}도 함께 제거될 수 있다. 따라서, 상기 침전물의 표면에 잔존하는 소량의 Mn^{4+}만이 후속 공정에서 반응에 이용되므로, 후속에서 성장되는 형광체 영역에서 Mn^{4+}의 농도를 더욱 낮출 수 있게 된다.

[0076] 다음으로, 상기 침전물에 M을 함유한 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입하는 단계(S160)가 수행될 수 있다. 이에 의해, 제3 용액이 제조될 수 있다.

[0077] 상기 제1 원료 물질은 S110 및 S140의 단계에서 사용된 물질과 동일한 물질일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0078] 본 단계에서 투입되는 상기 제1 원료 물질의 양은, 상기 S110 단계에서 상기 제1 용액에 투입된 상기 제1 원료 물질의 양보다 적을 수 있으며, 예를 들어, 부피로 15 % 내지 25 %의 범위일 수 있다.

[0079] 다음으로, 상기 제3 용액에, A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입하는 단계(S170)가 수행될 수 있다.

[0080] 즉, 상기 제3 용액에 A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액인 상기 제2 용액을 다시 투입하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 제2 용액은 상기 S130 단계에서와 동일한 제2 원료 물질을 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 본 단계에서, 반응에 필요한 시간 정도의 투입 간격으로, 제2 원료 물질의 투입량을 분할하여 투입함으로써 형성되는 불화물 입자의 입도를 제어할 수 있다.

[0081] 본 단계에서 투입되는 상기 제2 원료 물질의 양은, 상기 S130 단계에서 상기 제1 용액에 투입된 상기 제2 원료 물질의 양보다 적을 수 있으며, 예를 들어, 중량으로 40 % 내지 60 %의 범위일 수 있다.

[0082] 상기 제2 원료 물질은 상기 침전물과 함께 잔존한 Mn^{4+} 및 상기 제3 용액 내의 상기 제1 원료 물질과 반응하여 상기 침전물의 불화물들에 쉘 형태로 형성되어 불화물 입자를 형성할 수 있다. 상기 S150 단계에서의 상기 침전물과 구별하기 위하여, 본 단계에서 형성되는 최종적인 형광체 입자를 편의상 불화물 입자로 지칭하지만, 본 발명의 불화물계 형광체는 상기 침전물로부터 성장되어 본 단계에서 최종적으로 형성되는 불화물계 물질을 포함하며, 각 단계에서 지칭되는 명칭에 의해 한정되지 않는다.

[0083] 다음으로, 불화물 입자를 수거 및 세정하는 단계(S180)가 수행될 수 있다.

[0084] 세정 공정은, 불산 용액 및/또는 아세톤 용액을 세정액으로 이용하여 수행될 수 있다. 세정 공정은, 예를 들어, 약 49 %의 고농도 불산수용액으로 상기 침전물을 교반함으로써 수행될 수 있으며, 이에 의해, 상기 불화물 입자들에 존재하는 불순물 및 잔여하는 제1 및 제2 원료 물질 등이 제거될 수 있다. 일 실시예에서, 상기 세정 공정은 서로 다른 세정액을 이용하여 복수회로 수행될 수도 있다.

[0085] 이후에, 세정된 불화물 입자들을 건조시켜 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체를 얻을 수 있다. 선택적으로, 불화물 입자들을 건조시킨 후, 약 100 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서 열처리 공정을 더 수행할 수도 있다.

[0086] 상기 단계들에 의해, 망간 함량이 표면으로 갈수록 낮아지는 불화물계 형광체가 제조될 수 있다. 본 실시예에 의하면, Mn^{4+}를 함유하는 망간 화합물을 상기 S120 단계에서 한 차례 투입하고 상기 제1 및 제2 원료 물질의 투입 횟수 및 투입량을 조절함으로써, Mn^{4+}의 농도가 계속적으로 감소하는 환경에서 형광체 입자를 성장시킬 수 있다.

[0087] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 입자의 개략적인 부분 절단 사시도이다.

[0088] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 입자(50)는 $A_xMF_y:Mn^{4+}$로 표현되는 불화물 입자(10a) 및 불화물 입자(10a)의 표면에 흡착된 유기 물질들(20)을 포함한다.

[0089] 불화물 입자(10a)는 불화물계 형광체 입자(50)의 코어로 도 1의 실시예의 불화물계 형광체 입자(10)와 동일한 구성일 수 있다. 따라서, 불화물 입자(10a)는 중심에서 표면까지 Mn^{4+}의 농도가 점진적으로 감소하는 조성을 가질 수 있다. 즉, 본 실시예의 불화물계 형광체 입자(50)는 도 1의 실시예의 불화물계 형광체 입자(10)에 유기

물질들(20)이 추가된 구조를 가질 수 있다.

[0090] 유기 물질들(20)은 불화물 입자(10a)의 표면에 물리적으로 흡착되어 불화물 입자(10a)를 보호할 수 있다. 유기 물질들(20)은 소수성(hydrophobic)의 말단(tail)을 갖는 물질일 수 있다. 따라서, 불화물계 형광체 입자(50)의 표면이 소수성을 갖게 되어 수분에 대한 저항성이 더욱 증가할 수 있다.

[0091] 예를 들어, 유기 물질들(20)은 카르복실기(-COOH), 및 아민기($-NH_2$) 중 적어도 하나의 작용기를 가지며, 탄소수 4~18인 유기화합물을 포함할 수 있다. 특히, 유기 물질들(20)은 지방산 물질, 예를 들어 $C_{18}H_{34}O_2$ 조성을 갖는 올레산(oleic acid)일 수 있다. 이 경우, 유기 물질(20) 하나의 길이는 수 나노미터 이하일 수 있으므로, 유기 물질(20)에 의한 코팅층의 두께(D2)도 수 나노 미터 내지 수십 나노 미터의 범위일 수 있다. 예를 들어 상기 두께(D2)는 5 nm 이하일 수 있다.

[0092] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0093] 도 4를 참조하면, 먼저 도 2를 참조하여 상술한 S110 내지 S180 단계가 동일하게 수행되어 불화물 입자가 제조될 수 있다.

[0094] 다음으로, 세정된 불화물 입자에 유기 용매 및 유기 물질을 투입하여 불화물 입자를 유기 물질로 코팅하는 단계(S190)가 수행될 수 있다.

[0095] 상기 유기 용매는 유기 물질이 충분히 분산될 수 있는 용매가 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 용매는 아세톤일 수 있다. 상기 유기 물질은 상기 불화물 입자의 표면에 물리적으로 흡착가능한 물질일 수 있다. 상기 유기 물질은 카로복실기(-COOH) 및 아민기($-NH_2$) 중 적어도 하나의 작용기를 가지며, 탄소수 4~18인 유기 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 유기 물질은 올레산일 수 있다.

[0096] 투입되는 유기 물질의 양은, 불화물 입자와 유기 물질의 몰 비가 1:2보다 작은 범위, 예를 들어 1:1 내지 1:1.5의 범위에서 선택될 수 있으며, 하기에 표 1을 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 유기 물질의 양이 상기 범위보다 많은 경우, 형광체의 유동성이 감소하고, 형광체를 이용한 LED의 고온 구동 성능이 저하될 수 있다.

[0097] 다음으로, 유기 물질이 코팅된 불화물 입자인 불화물계 형광체 입자를 세정하는 단계(S200)가 수행될 수 있다.

[0098] 본 세정공정에서는, 과량으로 투입된 유기물질로 인해 발생된 잔여물을 아세톤 용매를 이용하여 제거할 수 있다.

[0099] 이후에, 세정된 불화물계 형광체 입자들을 건조시켜 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체를 얻을 수 있다. 선택적으로, 불화물계 형광체 입자들을 건조시킨 후, 약 100 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서 열처리 공정을 더 수행할 수도 있다.

[0100] 유기 물질의 코팅은 이와 같이 불화물계 형광체의 합성 과정의 일부로 수행되며, 별도의 추가적인 장치를 사용하지 않고 수 분 동안의 혼합 시간만으로 코팅을 수행할 수 있어, 공정 효율이 향상될 수 있다.

[0101] **불화물계 형광체의 특성**

[0102] 표 1은 비교예와 실시예의 불화물계 형광체의 표면에서의 Mn^{4+}의 함량, 내부 양자 효율(internal quantum efficiency, IQE), 중앙값(median)을 의미하는 평균 입도(D50) 및 흡수율을 나타낸다. Mn^{4+}의 농도는 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM) 설비를 이용하여 EDS(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)를 통해 분석하였다.

[0103] 비교예는 내부에서 Mn^{4+} 농도가 변화하지 않는 불화물계 형광체이고, 실시예는 도 1 및 도 2를 참조하여 상술한 불화물계 형광체(10) 및 도 3 및 도 4를 참조하여 상술한 불화물계 형광체(50)의 불화물 입자(10a)에 해당한다.

[0104] 구체적으로, 비교예는 K_2MnF_6 2.97 g을 불산 360 mL에 투입한 후, 34 % H_2SiF_6를 30 m mol 투입한 후, KHF_2가 포화 상태인 불산 180 mL를 투입하여 제조하였다. 실시예는, 도 2의 제조방법으로, S110 단계에서 34 % H_2SiF_6 63 mL와 불산 720 mL를 혼합하고, S120 단계에서 K_2MnF_6 2.97 g을 투입한 후, S130 단계에서 KHF_2 75.9 g을 48 %의 불산 142 mL에 용해시킨 제2 용액을 15 mL 먼저 투입한 후, 55 mL씩 5분 간격으로 3회 더 투입하여 제조하였다. 다음으로, S140 단계에서 34 % H_2SiF_6를 12 mL 투입하고, S160 단계에서 불산 360 mL와 34 % H_2SiF_6 12 mL 투입하였으며, S170 단계에서 KHF_2 37.95 g을 48 %의 불산 71 mL에 용해시킨 제2 용액을 30 mL씩 5분 간격으로 투입하였다.

표 1

[0105]

	표면에서의 Mn^{4+} 농도	IQE	D50	흡수율
비교예	2.0 at. %	0.823	15.4 ㎛	0.70
실시예	1.0 at. %	0.901	15.1 ㎛	0.68

[0106] 표 1을 참조하면, 실시예의 경우, 표면에서의 Mn^{4+} 농도가 약 1.0 at. %으로 비교예의 절반 정도의 농도를 나타내었다. 또한, 실시예는 상대적으로 큰 0.9 이상의 IQE를 나타내었다. D50 및 흡수율은 비교예와 실시예가 서로 유사한 값을 나타내었다. 이와 같이, 실시예의 경우, 표면에서의 Mn^{4+} 농도가 낮으므로, 수분 취약 특성이 개선되어 IQE가 향상되는 것으로 생각할 수 있다.

[0107] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체의 Mn^{4+}의 농도를 나타내는 그래프이다.

[0108] 도 5를 참조하면, 비교예 및 실시예의 형광체들에서, 형광체의 표면으로부터 중심을 향하여 거리에 따른 Mn^{4+} 농도의 변화가 나타난다. Mn^{4+}의 농도는 집속 이온 빔(Focused Ion Beam, FIB) 설비를 이용하여 단면을 절단한 후, EDS를 통해 분석하였다.

[0109] 도 5에 나타난 것과 같이, 비교예의 경우 Mn^{4+} 농도는 약 1 at. % 내지 2 at. %의 범위에서 크게 변화하지 않는 경향을 보였다. 반면, 실시예의 경우, 6 ㎛인 지점 또는 6 ㎛와 7 ㎛의 사이에 중심이 있는 것으로 볼 수 있으며, 중심 또는 중심에 가까운 영역에서 약 4 at. %의 높은 농도를 나타내고, 표면에 가까운 영역에서는 약 1 at. %의 농도를 나타내었다. 또한, 실시예의 경우, 중심에서 표면을 향하여 연속적으로 Mn^{4+} 농도가 감소하였으며, 1 ㎛ 이상 균일하거나 일정한 농도를 갖는 영역이 나타나지 않았다.

[0110] 표 2는 서로 다른 조건으로 제조된 본 발명의 실시예들의 IQE 및 D50을 나타낸다.

[0111] 실시예 1은 도 1 및 도 2를 참조하여 상술한 것과 같은 불화물계 형광체로, 유기 물질을 코팅하지 않은 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 조성의 불화물계 형광체이다.

[0112] 실시예 2 내지 4는 불화물계 입자와 유기 물질의 몰 비율을 다르게 하여 유기 물질을 코팅한 불화물계 형광체들이다. 구체적으로, 실시예 2 내지 4는 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 불화물 입자 30 g을 올레산으로 코팅하였으며, 아세톤 용매 500 mL에 올레산을 각각 43 mL, 64 mL 및 85 mL 공급하여 코팅하였다. 이에 따라, 불화물 입자와 유기 물질의 몰 비가 각각 1:1, 1:1.5 및 1:2의 비율이 되도록 유기 물질이 공급되었다. 적외선 분광(FT-IR) 분석에 의해, 실시예 2 내지 4에서 C-H 결합을 확인하였으며, 투입되는 올레산의 양이 증가됨에 따라, 신호의 세기도 증가하

여 강한 코팅이 형성됨을 확인하였다.

표 2

[0113]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
IQE	0.901	0.907	0.905	0.911
D50	15.10㎛	15.05 ㎛	15.20 ㎛	15.12 ㎛

[0114] 표 2를 참조하면, 실시예들에서, IQE는 0.9 이상의 높은 값을 나타내었으며, D50은 약 15 ㎛ 정도로 나타났다. 특히, 실시예들 사이에 IQE와 D50의 유의차가 없음을 알 수 있다. 이는 유기 물질이 수 나노미터의 상대적으로 얇은 길이를 가져, 얇게 코팅되기 때문에, 형광체의 광 특성이나 입도 특성을 변화시키지 않음을 의미한다.

[0115] 다만, 별도로 도시하지는 않았으나, 이하에서 도 10 및 도 11을 참조하여 설명하는 것과 유사하게 LED 패키지에 대한 고온 구동 시험을 수행한 결과, 상대적으로 유기 물질의 양이 상대적으로 많은 경우 고온 구동 특성이 저하되는 것으로 나타났다. 이는 실시예에서 이용한 유기 물질인 올레산이 열에 약하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 따라서, 흡착/코팅을 위해 사용하는 유기 물질의 양은, 불화물 입자와 유기 물질의 몰 비가 1:2보다 작은 범위, 예를 들어 1:1 내지 1:1.5의 범위에서 선택될 수 있다.

[0116] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체의 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

[0117] 도 6을 참조하면, 고온 및 고습의 조건 하에서 수행된 제조된 불화물계 형광체의 보존 테스트 결과가 나타난다. 구체적으로, 85 ℃의 온도 및 85 % 습도 하에서 불화물계 형광체가 파우더 상태로 3시간 동안 보존되었다.

[0118] 비교예는 상술한 것과 같이 내부에서 Mn^{4+} 농도가 변화하지 않는 불화물계 형광체이고, 실시예 1은 도 1 및 도 2를 참조하여 상술한 것과 같은 불화물계 형광체로, 유기 물질을 코팅하지 않은 $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ 조성의 불화물계 형광체이며, 실시예 2는 도 3 및 도 4를 참조하여 상술한 것과 같은 불화물계 형광체로, 유기 물질인 올레산을 코팅한 불화물계 형광체이다.

[0119] 상술한 실시예 및 비교예 1 및 2에 대해서 보존 테스트를 수행한 결과, 비교예에서는 IQE가 시간에 따라 급격하게 감소하여, 최종적으로 처음의 약 70 %의 수준으로 감소하였다. 하지만, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따른 불화물계 형광체에서는 IQE의 감소 정도가 작았으며, 실시예 1에서 약 3 %의 수준에서 감소하였다. 특히, 유기 물질을 코팅한 실시예 2의 경우 IQE가 거의 감소되지 않았으며, 3시간 후에도 약 0.3 % 수준으로 감소하였다.

[0120]

[0121] 이는 본 발명의 실시예들에 따른 불화물계 형광체가 비교예에 비하여 낮은 표면 Mn^{4+} 함량을 갖기 때문일 수 있다. $K_2SiF_6:Mn^{4+}$은 하기의 반응식 1과 같이 수분과 반응할 수 있다.

[0122] [반응식 1]

[0123] $$20K_2Si_{0.9}Mn_{0.1}F_6 + 8H_2O \rightarrow 18K_2SiF_6 + 2KMnO_4 + 2KHF_2 + 8HF + 3H_2$$

[0124] 상기 반응식 1과 같이, 불화물계 형광체의 Mn이 수분과 반응하여 산화물($KMnO_4$)을 형성하며, 이로 인해 형광체 특성이 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 불화물계 형광체와 같이 표면에서의 Mn^{4+}의 함량이 상대적으로 낮은 경우 불화물계 형광체의 수분 취약 특성이 개선될 수 있다. 또한, 실시예 2와 같이 유기 물질이 코팅된 경우, 불화물계 형광체의 표면이 소수성을 갖게 되어 수분 취약 특성이 더욱 개선될 수 있다.

[0125] **불화물계 형광체를 포함하는 발광장치**

[0126] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치의 개략적인 단면도이다.

[0127] 도 7을 참조하면, 발광장치(100)는 기판(101), 기판(101) 상에 배치되는 발광소자(130) 및 파장변환부(150)를 포함할 수 있다. 또한, 발광장치(100)는 발광소자(130)와 전기적으로 연결되는 한 쌍의 리드 프레임(111, 112), 컵 형상을 가지는 몸체부(120) 및 발광소자(130)와 리드 프레임(111, 112)을 연결하는 도전성 와이어(W)를 포함할 수 있다. 따라서, 발광장치(100)는 발광소자 패키지를 구성할 수 있다.

[0128] 기판(101)은 불투명 수지 또는 반사율이 큰 수지로 성형될 수 있으며, 사출공정이 용이한 폴리머 수지로 이루어질 수도 있다. 또한, 기판(101)은 세라믹으로 이루어질 수 있으며, 이 경우 열방출이 용이할 수 있다. 실시예에 따라, 기판(101)은 배선 패턴이 형성된 인쇄회로기판일 수 있다.

[0129] 한 쌍의 리드 프레임(111, 112)은 기판(101) 상에 배치되며, 발광소자(130)에 구동전원을 인가하기 위하여 발광소자(130)와 전기적으로 연결될 수 있다. 리드 프레임(111, 112)은 도전성 와이어(W)를 통하여 발광소자(130)와 전기적으로 연결될 수 있으며, 외부 전기신호를 인가하기 위한 단자로서 이용될 수 있다. 이를 위하여, 리드 프레임(111, 112)은 도전성이 우수한 금속으로 이루어질 수 있다. 실시예에 따라, 발광소자(130)는 도전성 와이어(W)에 의하지 않고 리드 프레임(111, 112)과 직접 접촉되어 연결될 수도 있다.

[0130] 몸체부(120)는 기판(101) 및 리드 프레임(111, 112) 상에 배치되며 발광소자(130)를 수용하는 캐비티(cavity)를 형성할 수 있다. 몸체부(120)는 빛의 반사 효율이 향상되도록 컵 형상을 가질 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 실시예에 따라, 몸체부(120)는 기판(101)과 일체로 이루어져 패키지 본체를 구성할 수도 있다.

[0131] 발광소자(130)는 기판(101)의 상면에 배치되며, 전기 신호 인가 시 빛을 방출하는 전기방출(electroluminescent) 소자일 수 있다. 발광소자(100)는 청색광을 방출할 수 있다. 예를 들어, 발광소자(130)는 에피택셜 성장된 반도체층을 포함하는 반도체 발광소자일 수 있다. 또한, 발광소자(130)는 복수개의 나노 발광구조물들을 포함하는 나노 발광소자일 수 있다.

[0132] 파장변환부(150)는 몸체부(120)에 의해 형성되는 캐비티 내에 배치되며, 봉지층(152), 봉지층(152) 내에 분산되는 불화물계 형광체(154) 및 녹색 형광체(156)를 포함할 수 있다. 불화물계 형광체(154)는 상술한 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체이다. 파장변환부(150)는 발광소자(130)에서 방출되는 여기광에 의해 여기되어 파장변환된 가시광을 방출할 수 있다. 예를 들어, 발광소자(100)에서 방출되는 청색광에 의해 불화물계 형광체(154) 및 녹색 형광체(156)가 여기되어 각각 적색광 및 녹색광을 방출할 수 있다. 봉지층(152)은 투광성 수지로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 에폭시, 실리콘(silicone), 변형 실리콘, 우레탄수지, 옥세탄수지, 아크릴, 폴리카보네이트, 폴리이미드 및 이들의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0133] 본 실시예에서, 불화물계 형광체(154)는 낮은 표면 Mn^{4+} 농도를 가지므로, 수분에 강한 특성을 나타내어, 별도의 커버 글래스와 같은 파장변화부를 보호하는 부재가 없더라고 신뢰성이 확보될 수 있으며, 공정이 단순화될 수 있다.

[0134] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치의 개략적인 단면도이다.

[0135] 도 8을 참조하면, 발광장치(100a)는 기판(101), 기판(101) 상에 배치되는 제1 및 제2 발광소자(132, 134), 보호층(140) 및 파장변환부(150a)를 포함할 수 있다. 또한, 발광장치(100)는 제1 및 제2 발광소자(132, 134)와 전기적으로 연결되는 한 쌍의 리드 프레임(111, 112), 컵 형상을 가지는 몸체부(120) 및 제1 및 제2 발광소자(132, 134)와 리드 프레임(111, 112)을 연결하는 도전성 와이어(W)를 포함할 수 있다.

[0136] 본 실시예의 발광장치(100a)는 도 7의 실시예에서와 달리, 제1 및 제2 발광소자(132, 134)와 같이 두 개의 발광소자가 기판(101)에 실장될 수 있다. 제1 및 제2 발광소자(132, 134)는 서로 다른 파장의 광을 방출할 수 있다. 예를 들어, 제1 발광소자(132)는 녹색광을 방출하고, 제2 발광소자(134)는 청색광을 방출할 수 있다.

이에 따라, 파장변환부(150a)는 봉지층(152) 및 본 발명의 실시예에 따른 불화물계 형광체(154)만을 포함할 수 있다.

[0137] 보호층(140)은 파장변환부(150a)의 적어도 일 면 상에 배치될 수 있다. 본 실시예에서, 보호층(140)은 파장변환부(150a)의 하면, 즉 파장변환부(150a)와 기판(101)의 사이에 배치되었으나, 보호층(140)의 배치는 실시예에 따라 다양하게 변화될 수 있다. 예를 들어, 보호층(140)은 파장변환부(150a)의 상면 및 하면에 모두 배치되거나, 파장변환부(150a) 전체를 둘러싸도록 배치될 수도 있다.

[0138] 보호층(140)은 불화물계 형광체(154)를 외부 환경, 특히 수분으로부터 보호하여 발광장치(100a)의 신뢰성을 확보하게 할 수 있다. 따라서, 보호층(140)은 수분 침투를 방지할 수 있는 방습성 물질로 이루어질 수 있으며, 보호층(140)의 두께는 도면에 도시된 것에 한정되지 않는다. 본 발명의 실시예에 따른 발광장치(100a)에서, 불화물계 형광체(154)는 망간 함량이 상대적으로 낮아 수분 취약 특성이 개선될 수 있으며, 보호층(140)을 추가적으로 사용함으로써 신뢰성이 더욱 향상될 수 있다. 다만, 보호층(140)은 선택적 구성으로 실시예에 따라 생략될 수 있다.

[0139] 보호층(140)은 예를 들어, 에폭시, 실리콘, 변형 실리콘, 우레탄수지, 옥세탄수지, 아크릴, 폴리카보네이트, 폴리이미드 등과 같은 수지 물질로 이루어질 수 있다. 이 경우, 보호층(140)의 굴절율은 봉지층(152)의 굴절률과 다를 수 있으며, 이에 의해 광추출 효율이 개선될 수 있다. 또는, 보호층(140)은 불소 계열 및 실리카 계열 코팅제로 이루어진 코팅층일 수 있다.

[0140] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 발광장치에 채용 가능한 파장변환 물질을 설명하기 위한 CIE 좌표계이다.

[0141] 도 7 및 도 8의 발광소자(130, 134)가 청색 광을 발광하는 경우, 황색, 녹색, 적색 형광체 중 적어도 하나를 포함한 발광장치(100, 100a)는 형광체의 배합비를 조절하여 다양한 색 온도의 백색광을 방출할 수 있다. 예를 들어, 황색 형광체에 녹색 및/또는 적색 형광체를 추가로 조합하여 백색 광의 색온도 및 연색성(Color Rendering Index, CRI)을 조절할 수 있다.

[0142] 청색 발광소자에 황색, 녹색, 적색 형광체 및/또는 녹색, 적색 발광소자의 조합으로 만들어지는 백색광은 2개 이상의 피크 파장을 가지며, 도 9에 도시된 것과 같이, CIE 1931 좌표계의 (x, y) 좌표가 (0.4476, 0.4074), (0.3484, 0.3516), (0.3101, 0.3162), (0.3128, 0.3292), (0.3333, 0.3333)을 잇는 선분 영역 내에 위치할 수 있다. 또는, (x, y) 좌표가 상기 선분과 흑체 복사 스펙트럼으로 둘러싸인 영역에 위치할 수 있다. 백색광의 색온도는 1500 K 내지 20000 K의 범위에 해당한다.

[0143] 도 9에서 상기 흑체 복사 스펙트럼 하부에 있는 점 E(0.3333, 0.3333) 부근의 백색광은 상대적으로 황색계열 성분의 광이 약해진 상태로 사람이 육안으로 느끼기에는 보다 선명한 느낌 또는 신선한 느낌을 가질 수 있는 영역의 조명 광원으로 사용 될 수 있다. 따라서 상기 흑체 복사 스펙트럼 하부에 있는 점 E(0.3333, 0.3333) 부근의 백색광을 이용한 조명 제품은 식료품, 의류 등을 판매하는 상가용 조명으로 효과가 좋다.

[0144] 상기 발광장치에 사용될 수 있는 형광체로 다음과 같은 형광체가 사용될 수 있다. 적색 형광체의 경우에, 상술된 실시예들에 따른 불화물 형광체가 사용될 수 있다. 즉, 불화물계 형광체(154)는 조성식 $A_xMF_y:Mn^{4+}$로 표시되는 불화물 형광체를 포함하며, 예를 들어, $K_2SiF_6:Mn^{4+}$, $K_2TiF_6:Mn^{4+}$, $NaYF_4:Mn^{4+}$, $NaGdF_4:Mn^{4+}$일 수 있다. 또한, 파장변환부(150, 150a)는 아래에 예시된 다른 형광체를 더 포함할 수 있다.

[0145] 산화물계: 황색 및 녹색 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$, $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$

[0146] 실리케이트계: 황색 및 녹색 $(Ba,Sr)_2SiO_4:Eu$, 황색 및 등색 $(Ba,Sr)_3SiO_5:Ce$

[0147] 질화물계: 녹색 β-SiAlON:Eu, 황색 $La_3Si_6N_{11}:Ce$, 등색 α-SiAlON:Eu

[0148] **불화물계 형광체를 포함하는 발광장치의 특성**

[0149] 도 10 및 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 불화물계 형광체를 적용한 백색광 발광장치의 신뢰성을 나타내는 그래프이다.

[0150] 평가에 사용된 백색광 발광장치는, 446 nm 내지 450 nm의 피크 파장을 갖는 청색광을 방출하는 발광소자, 약 540 nm의 피크 파장을 갖는 녹색광을 방출하는 β-사이알론 형광체 및 적색광을 방출하는 불화물계 형광체를 포함한다. 비교예, 실시예 1 및 실시예 2는, 각각 도 6에서 설명한 것과 같은 비교예, 실시예 1 및 실시예 2의 불화물계 형광체를 포함하는 백색광 발광장치에 해당한다.

[0151] 도 10 및 도 11을 참조하면, 백색광 발광장치의 동작 특성이 나타나며, 각각 시간에 따른 휘도 변화 및 색좌표 이동 정도인 ΔCx를 나타낸다. 신뢰성 평가는, 85 ℃의 온도 및 85 % 습도 하에서, 6 V 및 150 mA의 동작 조건으로 수행되었다.

[0152] 도 10과 같이, 휘도 변화는, 처음을 기준으로 할 때 500 시간 경과 후, 비교예에서 88.6 %로 저하되었으며, 실시예 1의 경우 94.1 %로 약 5.9 % 저하되어 상대적으로 높은 신뢰성 특성을 나타내었다. 또한, 실시예 2의 경우 96.1 %로 약 3.9 % 저하되어 가장 우수한 특성을 나타내었다.

[0153] 도 11과 같이, 색좌표(ΔCx)의 변화는, 500 시간 경과 후, 비교예에서 -0.0149 변화하였으며, 실시예 1 및 2에서 각각 -0.0077 및 -0.0064로 상대적으로 변화폭이 적었으며, 유기 물질을 코팅한 실시예 2에서 가장 우수한 특성을 나타내었다.

[0154] **불화물계 형광체를 포함하는 광원모듈, 백라이트 유닛, 디스플레이 장치 및 조명 장치**

[0155] 도 12 및 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 광원모듈의 개략적인 단면도이다.

[0156] 도 12를 참조하면, LCD 백라이트용 광원모듈(500)은, 회로 기판(510) 및 회로 기판(510) 상에 실장된 복수의 백색광 발광장치들(100b)의 배열을 포함할 수 있다. 회로 기판(510) 상면에는 백색광 발광장치(100b)와 접속되는 도전 패턴이 형성될 수 있다.

[0157] 각각의 백색광 발광장치(100b)는, 도 7를 참조하여 설명된 발광장치와 달리, 청색광을 방출하는 발광소자(130)가 회로 기판(510)에 COB(Chip On Board) 방식으로 직접 실장되는 구조를 가질 수 있다. 각각의 백색광 발광장치(100b)는 별도의 반사벽을 갖지 않으며, 파장변환부(150b)가 렌즈 기능을 갖는 반구형상으로 구비되어 넓은 지향각을 나타낼 수 있다. 이러한 넓은 지향각은, LCD 디스플레이의 두께 또는 폭을 감소시키는데 기여할 수 있다.

[0158] 도 13을 참조하면, LCD 백라이트용 광원모듈(600)은, 회로 기판(610) 및 회로 기판(610) 상에 실장된 복수의 백색광 발광장치들(100c)의 배열을 포함할 수 있다. 각각의 백색광 발광장치(100c)는 패키지 본체(125)의 반사컵 내에 실장된 청색광을 방출하는 발광소자(130) 및 이를 봉지하는 파장변환부(150c)를 구비할 수 있다. 파장변환부(150c)에는 적색광을 방출하는 불화물계 형광체(154) 및 녹색 형광체(156)가 분산될 수 있으며, 일 실시예에서는 황색 또는 황등색 형광체가 더 포함될 수 있다.

[0159] 도 14 내지 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 백라이트 유닛들의 개략적인 단면도이다.

[0160] 도 14를 참조하면, 백라이트 유닛(1000)은 회로기판(1002), 회로기판(1002) 상에 실장된 광원(1001) 및 상부에 배치된 하나 이상의 광학 시트(1003)를 포함할 수 있다.

[0161] 광원(1001)은 본 발명에 따른 코팅된 불화물 형광체를 함유한 백색 발광장치이며, 광원(1001)이 회로기판(1002)

상에 실장된 모듈은 도 12 및 도 13에 예시된 광원 모듈일 수 있다.

[0162] 본 실시예에 채용된 회로기판(1002)은 메인 영역에 해당되는 제1 평면부(1002a)와 그 주위에 배치되어 적어도 일부가 꺾인 경사부(1002b)와, 경사부(1002b)의 외측인 회로 기판 (1002)의 모서리에 배치된 제2 평면부(1002c)를 가질 수 있다.

[0163] 제1 평면부(1002a) 상에는 제1 간격(d1)에 따라 광원이 배열되며, 경사부(1002b) 상에도 제2 간격(d2)으로 하나 이상의 광원(1001)이 배열될 수 있다. 제1 간격(d1)은 제2 간격(d2)과 동일할 수 있다. 경사부(1002b)의 폭(또는 단면에서는 길이)은 제1 평면부(1002a)의 폭보다 작으며 제2 평면부(1002c)의 폭에 비해 길게 형성될 수 있다. 또한, 제2 평면부(1002c)에도 필요에 따라 적어도 하나의 광원이 배열될 수 있다. 경사부(1002b)의 기울기는 제1 평면부(1002a)를 기준으로 0 ° 보다 크며 90 ° 보다는 작은 범위 안에서 적절하게 조절할 수 있다.

[0164] 회로 기판(1002)은 이러한 구조를 취함으로써 광학시트(1003)의 가장자리 부근에서도 균일한 밝기를 유지할 수 있다.

[0165] 도 15를 참조하면, 백라이트 유닛(1200)은 기판(1202) 위에 실장된 광원(1201)이 측 방향으로 빛을 방사하며, 이렇게 방사된 빛은 도광판(1203)에 입사되어 면광원의 형태로 전환될 수 있다. 도광판(1203)을 거친 빛은 상부로 방출되며, 광추출 효율을 향상시키기 위하여 도광판(1203)의 하면에는 반사층(1204)이 배치될 수 있다.

[0166] 도 16 내지 도 18의 백라이트 유닛들(1500, 1600, 1700)은 파장변환부(150)(도 7 참조)가 발광장치(1505, 1605, 1705)의 내부에 배치되지 않고, 발광장치(1505, 1605, 1705)의 외부에서 백라이트 유닛들(1500, 1600, 1700) 내에 배치되어 광을 변환시킬 수 있다.

[0167] 도 16을 참조하면, 백라이트 유닛(1500)은 직하형 백라이트 유닛으로, 파장변환부(1550), 파장변환부(1550)의 하부에 배열된 광원모듈(1510) 및 광원모듈(1510)을 수용하는 바텀케이스(1560)를 포함할 수 있다. 또한, 광원모듈(1510)은 인쇄회로기판(1501) 및 인쇄회로기판(1501) 상면에 실장된 복수의 발광장치들(1505)을 포함할 수 있다. 발광장치(1505)는 도 7 및 도 8의 발광장치(100, 100a) 중 어느 하나에서, 파장변환부(150, 150a)가 생략된 형태의 발광장치를 포함할 수 있다.

[0168] 본 실시예의 백라이트 유닛(1500)에서는, 바텀케이스(1560) 상에 파장변환부(1550)가 배치될 수 있다. 파장변환부(1550)는 도 7의 파장변환부(150)와 유사하게 불화물계 형광체를 포함할 수 있다. 따라서, 광원모듈(1510)로부터 방출되는 광의 적어도 일부가 파장변환부(1550)에 의해 파장 변환될 수 있다. 파장변환부(1550)는 별도의 필름으로 제조되어 적용될 수 있으나, 도시되지 않은 광확산판과 일체로 결합된 형태로 제공될 수 있다.

[0169] 도 17 및 도 18을 참조하면, 백라이트 유닛(1600, 1700)은 에지형 백라이트 유닛으로, 파장변환부(1650, 1750), 도광판(1640, 1740), 도광판(1640, 1740)의 일 측에 배치되는 반사부(1620, 1720) 및 광원(1605, 1705)을 포함할 수 있다.

[0170] 광원(1605, 1705)에서 방출되는 광은 반사부(1620, 1720)에 의해 도광판(1640, 1740)의 내부로 안내될 수 있다. 도 17의 본 백라이트 유닛(1600)에서, 파장변환부(1650)는 도광판(1640)과 광원(1605)의 사이에 배치될 수 있다. 도 18의 본 백라이트 유닛(1700)에서, 파장변환부(1750)는 도광판(1740)의 광 방출면 상에 배치될 수 있다.

[0171] 광원(1605, 1705)은 도 7 및 도 8의 발광장치(100, 100a) 중 어느 하나에서, 파장변환부(150, 150a)가 생략된 형태의 발광장치를 포함할 수 있다.

[0172] 도 19는 본 발명의 일 실시예에 따른 디스플레이 장치의 개략적인 분해사시도이다.

[0173] 도 19를 참조하면, 디스플레이 장치(2000)는, 백라이트 유닛(2200), 광학시트(2300) 및 액정 패널과 같은 화상 표시 패널(2400)을 포함할 수 있다.

[0174] 백라이트 유닛(2200)은 바텀케이스(2210), 반사판(2220), 도광판(2240) 및 도광판(2240)의 적어도 일 측면에 제공되는 광원모듈(2230)을 포함할 수 있다. 광원모듈(2230)은 인쇄회로기판(2001) 및 발광장치(2005)를 포함할 수 있으며, 발광장치(2005)는 도 7 및 도 8의 발광장치(100, 100a) 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 특히, 발광장치(2005)는 광방출면에 인접한 측면으로 실장된 사이드 뷰타입 발광장치일 수 있다. 또한, 실시예에 따라, 백라이트 유닛(2200)은 도 14 내지 도 18의 백라이트 유닛(1000, 1200, 1500, 1600, 1700) 중 어느 하나로 대체될 수 있다.

[0175] 광학시트(2300)는 도광판(2240)과 화상 표시 패널(2400)의 사이에 배치될 수 있으며, 확산시트, 프리즘시트 또는 보호시트와 같은 여러 종류의 시트를 포함할 수 있다.

[0176] 화상 표시 패널(2400)은 광학시트(2300)를 출사한 광을 이용하여 영상을 표시할 수 있다. 화상 표시 패널(2400)은 어레이 기판(2420), 액정층(2430) 및 컬러 필터 기판(2440)을 포함할 수 있다. 어레이 기판(2420)은 매트릭스 형태로 배치된 화소 전극들, 상기 화소 전극에 구동 전압을 인가하는 박막 트랜지스터들 및 상기 박막 트랜지스터들을 작동시키기 위한 신호 라인들을 포함할 수 있다. 컬러 필터 기판(2440)은 투명기판, 컬러 필터 및 공통 전극을 포함할 수 있다. 상기 컬러 필터는 백라이트 유닛(2200)으로부터 방출되는 백색광 중 특정 파장의 광을 선택적으로 통과시키기 위한 필터들을 포함할 수 있다. 액정층(2430)은 상기 화소 전극 및 상기 공통 전극 사이에 형성된 전기장에 의해 재배열되어 광투과율을 조절할 수 있다. 광투과율이 조절된 광은 컬러 필터 기판(2440)의 상기 컬러 필터를 통과함으로써 영상을 표시할 수 있다. 화상 표시 패널(2400)은 영상 신호를 처리하는 구동회로 유닛 등을 더 포함할 수 있다.

[0177] 본 실시예의 디스플레이 장치(2000)에 따르면, 상대적으로 작은 반치폭을 가지는 청색광, 녹색광 및 적색광을 방출하는 발광장치(2005)를 사용하므로, 방출된 광이 컬러 필터 기판(2440)을 통과한 후 높은 색순도의 청색, 녹색 및 적색을 구현할 수 있다.

[0178] 도 20은 본 발명의 실시예에 따른 조명 장치의 개략적인 분해사시도이다.

[0179] 도 20을 참조하면, 조명장치(3000)는 일 예로서 벌브형 램프로 도시되어 있으며, 광원모듈(3003)과 구동부(3008)와 외부접속부(3010)를 포함한다. 또한, 외부 및 내부 하우징(3006, 3009)과 커버부(3007)와 같은 외형 구조물을 추가적으로 포함할 수 있다. 광원모듈(3003)은 도 7 및 도 8의 발광장치(100, 100a)와 동일하거나 유사한 구조를 가지는 반도체 발광소자(3001)와 그 반도체 발광소자(3001)가 탑재된 회로기판(3002)을 포함할 수 있다. 본 실시예에서는, 1개의 반도체 발광소자(3001)가 회로기판(3002) 상에 실장된 형태로 예시되어 있으나, 필요에 따라 복수 개로 장착될 수 있다. 또한, 반도체 발광소자(3001)가 직접 회로기판(3002)에 실장되지 않고, 패키지 형태로 제조된 후에 실장될 수도 있다.

[0180] 외부 하우징(3006)은 열방출부로 작용할 수 있으며, 광원모듈(3003)과 직접 접촉되어 방열효과를 향상시키는 열방출판(3004) 및 조명장치(3000)의 측면을 둘러싸는 방열핀(3005)을 포함할 수 있다. 커버부(3007)는 광원모듈(3003) 상에 장착되며 볼록한 렌즈형상을 가질 수 있다. 구동부(3008)는 내부 하우징(3009)에 장착되어 소켓구조와 같은 외부접속부(3010)에 연결되어 외부 전원으로부터 전원을 제공받을 수 있다. 또한, 구동부(3008)는 광원모듈(3003)의 광원(3001)을 구동시킬 수 있는 적정한 전류원으로 변환시켜 제공하는 역할을 한다. 예를 들어, 이러한 구동부(3008)는 AC-DC 컨버터 또는 정류회로부품 등으로 구성될 수 있다.

[0181] 또한, 도면에는 도시되지 않았으나, 조명장치(3000)는 통신 모듈을 더 포함 할 수도 있다.

[0182] 도 21은 본 발명의 실시예에 따른 조명 장치의 개략적인 분해사시도이다.

[0183] 도 21을 참조하면, 본 실시예에 따른 조명장치(4000)는 광원모듈(4203), 몸체부(4304), 구동부(4209)를 포함할 수 있으며, 광원모듈 (4203)을 커버하는 커버부(4207)를 더 포함할 수 있다. 조명장치(4000)는 바(bar)-타입 램프로, 형광등과 유사한 형상을 가질 수 있으며, 형광등과 유사한 광특성을 갖는 광을 방출할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0184] 광원모듈(4203)은 실장기판(4202) 및 실장기판(4202) 상에 장착되는 복수의 발광소자들(4201)을 포함할 수 있다. 복수의 발광소자들(4201)은 도 7 및 도 8의 발광장치(100, 100a)와 동일하거나 유사한 구조를 가질 수 있다. 또는 광원모듈(4203)은 도 12 및 도 13의 LCD 백라이트용 광원모듈(500, 600)을 채용할 수 있다.

[0185] 발광소자(4201)는 실장기판(4202) 상에 접착부재를 매개로 접착될 수 있으며, 접착부재는 산란패턴을 가질 수 있다.

[0186] 몸체부(4304)는 광원모듈(4203)을 일면에 장착하여 고정시킬 수 있다. 몸체부(4304)는 지지 구조물의 일종으로 히트 싱크를 포함할 수 있다. 몸체부(4304)는 광원모듈(4203)에서 발생되는 열을 외부로 방출할 수 있도록 열전도율이 우수한 재질로 이루어질 수 있으며, 예를 들어, 금속 재질로 이루어질 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다. 몸체부(4304)는 광원모듈(4203)의 실장기판(4202) 형상과 대응하여 전체적으로 길이가 긴 막대 형상을 가질 수 있다. 광원모듈(4203)이 장착되는 일면에는 광원모듈(4203)을 수용할 수 있는 리세스(4214)가 형성될 수 있다. 몸체부(4304)의 적어도 하나의 외측면에는 각각 방열을 위한 복수의 방열 핀(4224)이 돌출되어 형성될 수 있다. 리세스(4214)의 양 측에서, 몸체부(4304) 외측면에는 각각 몸체부(4304)의 길이 방향을 따라서 연장된 걸림 홈(4234)이 형성될 수 있다. 걸림 홈(4234)에는 커버부(4207)가 체결될 수 있다. 몸체부(4304)의 길이 방향의 적어도 일 단은 개방되어, 몸체부(4304)는 적어도 일 단이 개방된 파이프 형태의 구조를 가질 수 있다.

[0187] 구동부(4209)는 몸체부(4304)의 길이 방향의 개방된 단부에 구비되어 광원모듈(4203)에 구동전원을 공급할 수 있다. 구동부(4209)는 외부로 돌출된 전극 핀(4219)을 포함할 수 있다.

[0188] 커버부(4207)는 몸체부(4304)에 체결되어 광원모듈(4203)을 커버할 수 있다. 커버부(4207)는 광이 투과될 수 있는 재질로 이루어질 수 있다. 커버부(4207)는 광이 외부로 전체적으로 균일하게 조사될 수 있도록 반원 형태의 곡면을 가질 수 있다. 몸체부(4304)와 체결되는 커버부(4207)의 하면에는 몸체부(4304)의 걸림 홈(4234)에 맞물리는 돌기(4217)가 커버부(4207)의 길이 방향을 따라서 형성될 수 있다.

[0189] 본 실시예에서는 커버부(4207)가 반원 형태의 구조를 가지는 것으로 예시하고 있으나, 커버부(4207)의 형상은 이에 한정되지 않으며 광이 조사되는 조명 설계에 따라서 다양하게 변경될 수 있다. 예를 들어, 커버부(4207)는 평평한 사각 형태의 구조 또는 다른 다각 형태의 구조를 가질 수도 있다.

[0190] 본 발명은 상술한 실시예 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.

부호의 설명

[0191] 100, 100a, 100b, 100c: 발광장치

101: 기판

111, 112: 리드 프레임

120: 몸체부

130: 발광소자

140: 보호층

150: 파장변환부

152: 봉지층

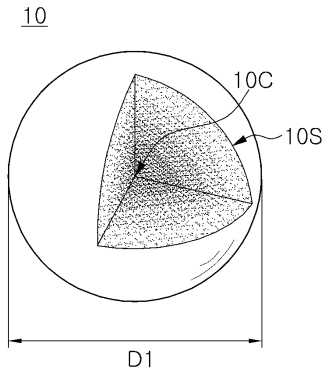
154: 불화물계 형광체

155: 코팅층

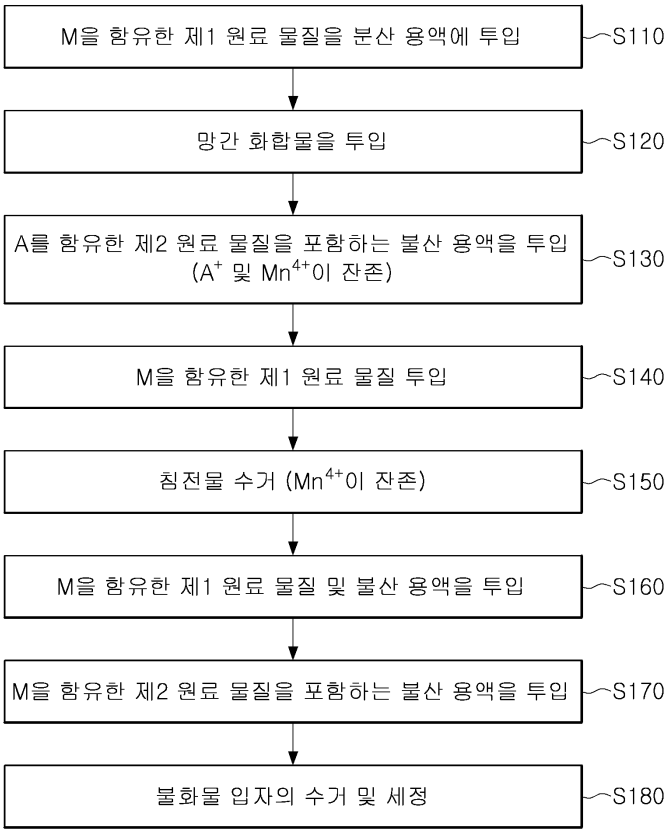
156: 녹색 형광체

도면

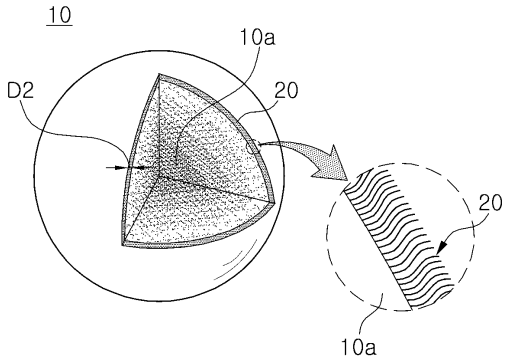
도면1


10
10C
10S
D1

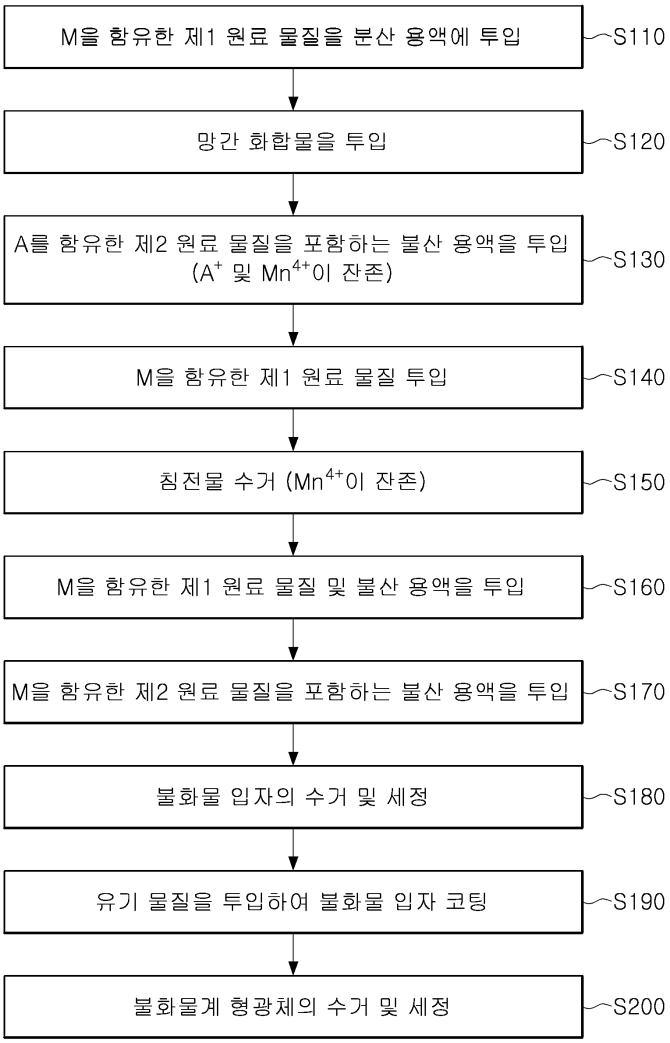
도면2


M을 함유한 제1 원료 물질을 분산 용액에 투입
S110
망간 화합물을 투입
S120
A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입
(A+ 및 Mn4+이 잔존)
S130
M을 함유한 제1 원료 물질 투입
S140
침전물 수거 (Mn4+이 잔존)
S150
M을 함유한 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입
S160
M을 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입
S170
불화물 입자의 수거 및 세정
S180

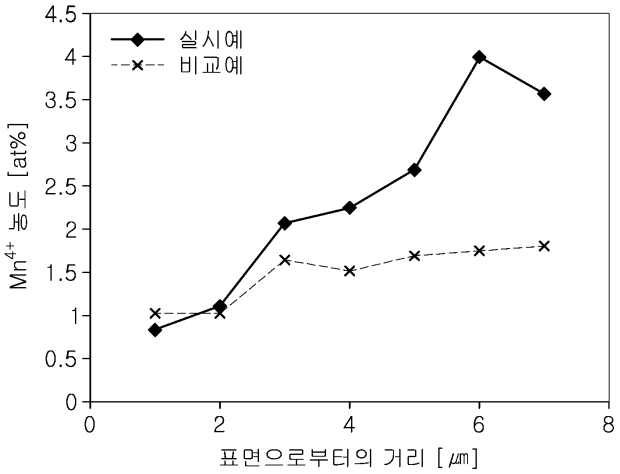
도면3


10
10a
D2
20
20
10a

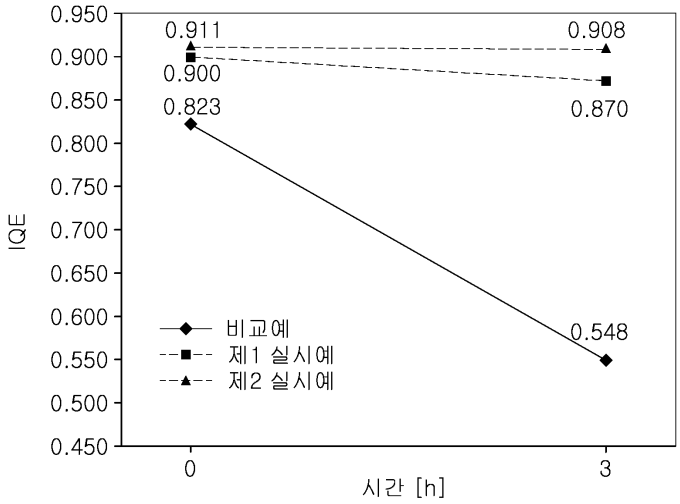
도면4


M을 함유한 제1 원료 물질을 분산 용액에 투입
S110
망간 화합물을 투입
S120
A를 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입 (A+ 및 Mn4+이 잔존)
S130
M을 함유한 제1 원료 물질 투입
S140
침전물 수거 (Mn4+이 잔존)
S150
M을 함유한 제1 원료 물질 및 불산 용액을 투입
S160
M을 함유한 제2 원료 물질을 포함하는 불산 용액을 투입
S170
불화물 입자의 수거 및 세정
S180
유기 물질을 투입하여 불화물 입자 코팅
S190
불화물계 형광체의 수거 및 세정
S200

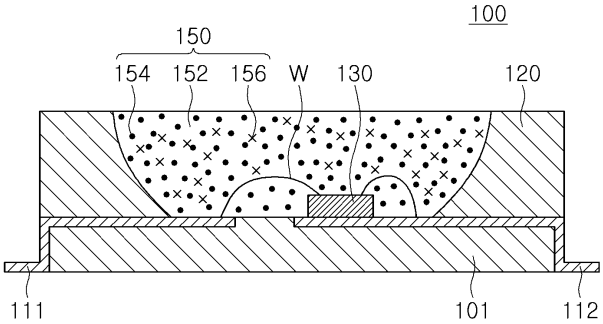
도면5


실시예
비교예
Mn^{4+} 농도 [at%]
표면으로부터의 거리 [㎛]
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
0
2
4
6
8

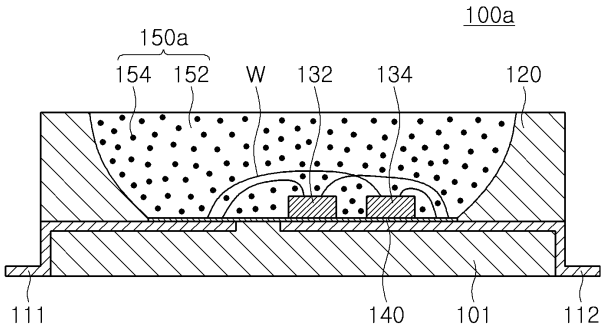
도면6


0.911
0.908
0.900
0.870
0.823
0.548
비교예
제1 실시예
제2 실시예
IQE
시간 [h]
0.950
0.900
0.850
0.800
0.750
0.700
0.650
0.600
0.550
0.500
0.450
0
3

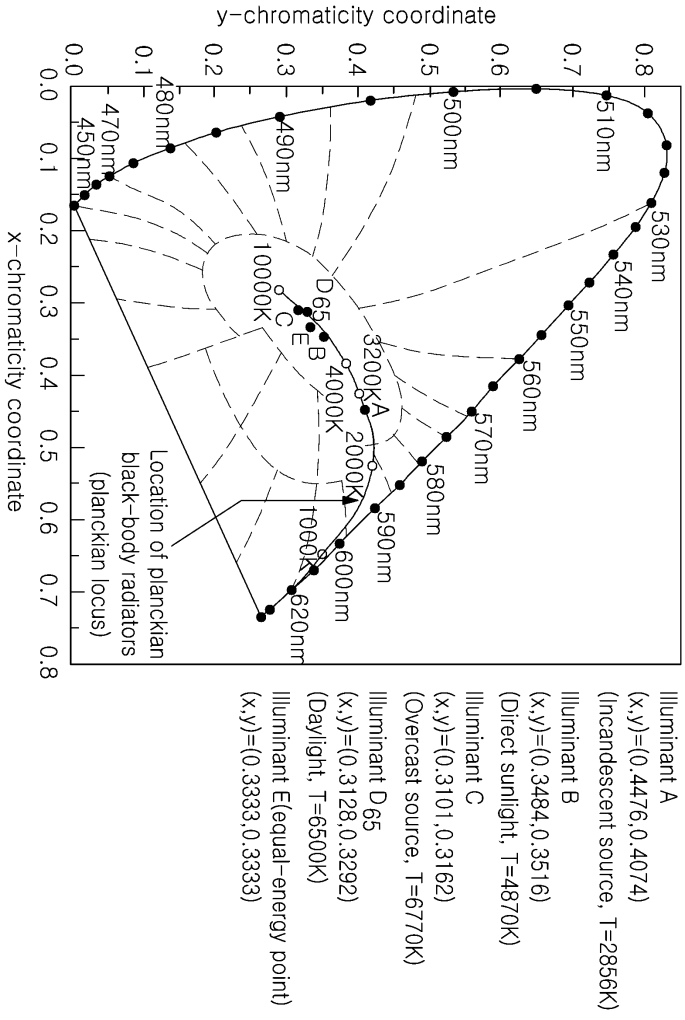
도면7


100
150
154
152
156
W
130
120
111
101
112

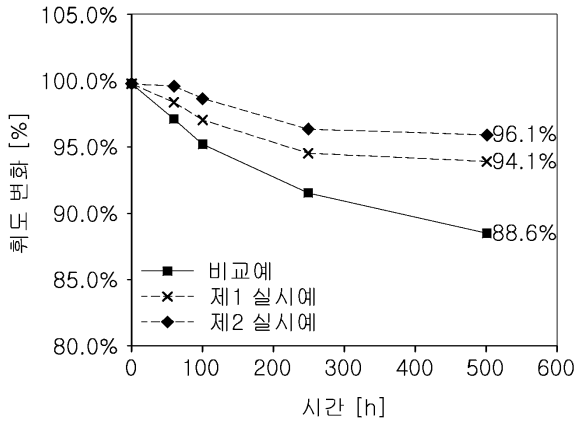
도면8


100a
150a
154
152
W
132
134
120
111
140
101
112

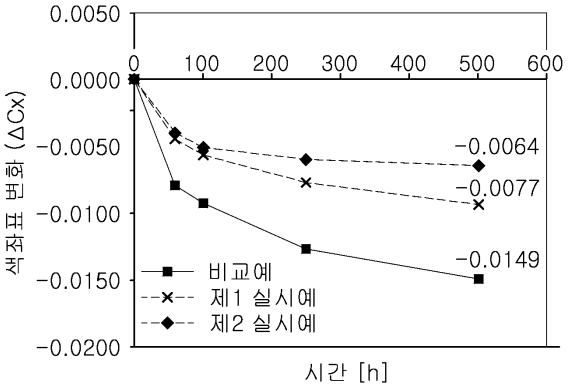
도면9


y-chromaticity coordinate
x-chromaticity coordinate
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
480nm
490nm
500nm
510nm
530nm
540nm
550nm
560nm
570nm
580nm
590nm
600nm
620nm
470nm
450nm
10000K
C
D65
E
B
3200K
A
4000K
2000K
1000K
Location of planckian
black-body radiators
(planckian locus)
Illuminant A
(x,y)=(0.4476,0.4074)
(Incandescent source, T=2856K)
Illuminant B
(x,y)=(0.3484,0.3516)
(Direct sunlight, T=4870K)
Illuminant C
(x,y)=(0.3101,0.3162)
(Overcast source, T=6770K)
Illuminant D65
(x,y)=(0.3128,0.3292)
(Daylight, T=6500K)
Illuminant E(equal-energy point)
(x,y)=(0.3333,0.3333)

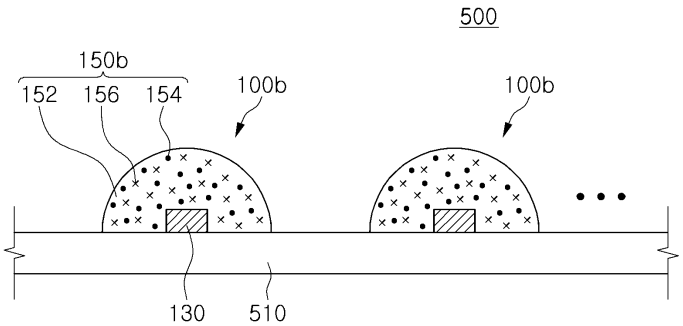
도면10



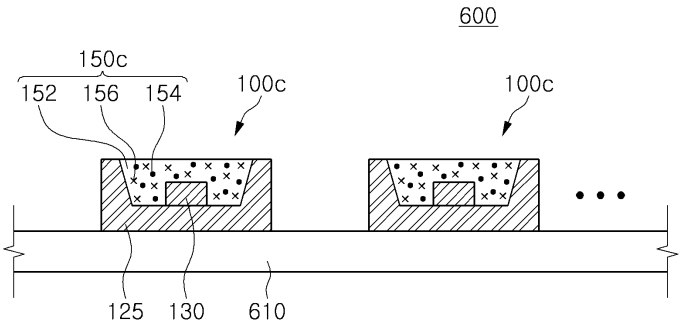
도면11



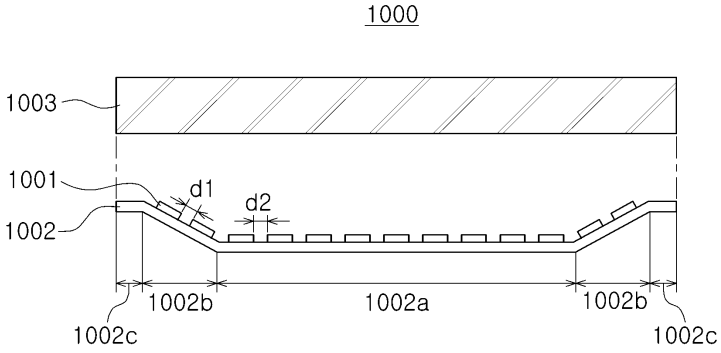
도면12



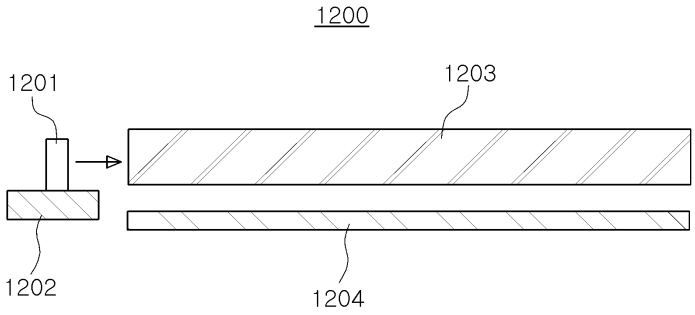
도면13



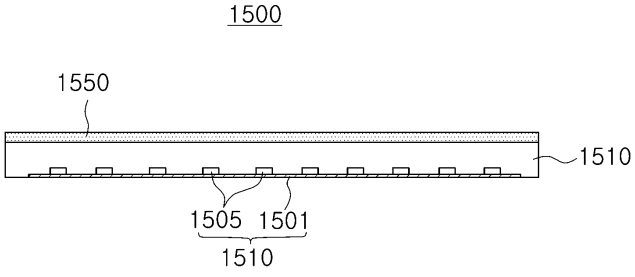
도면14



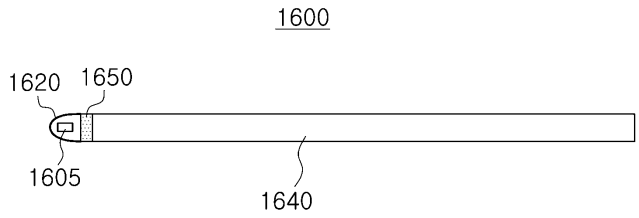
도면15



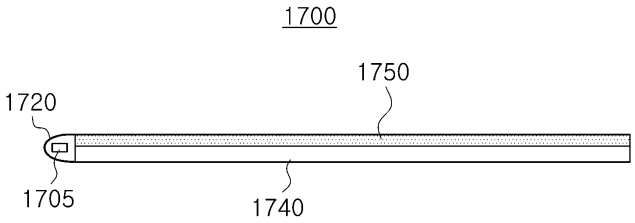
도면16



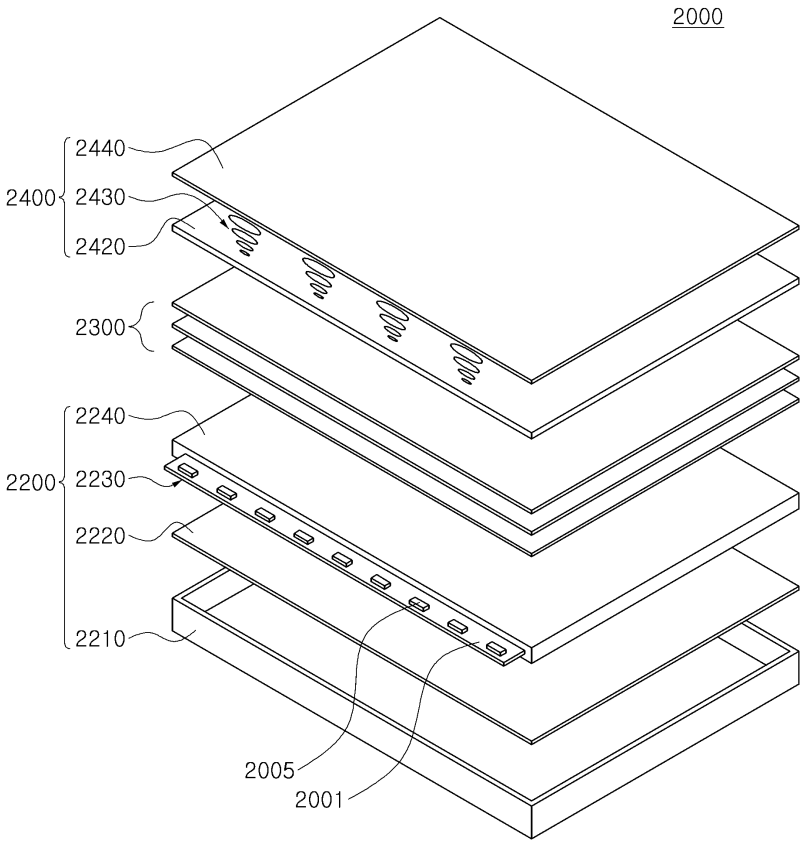
도면17



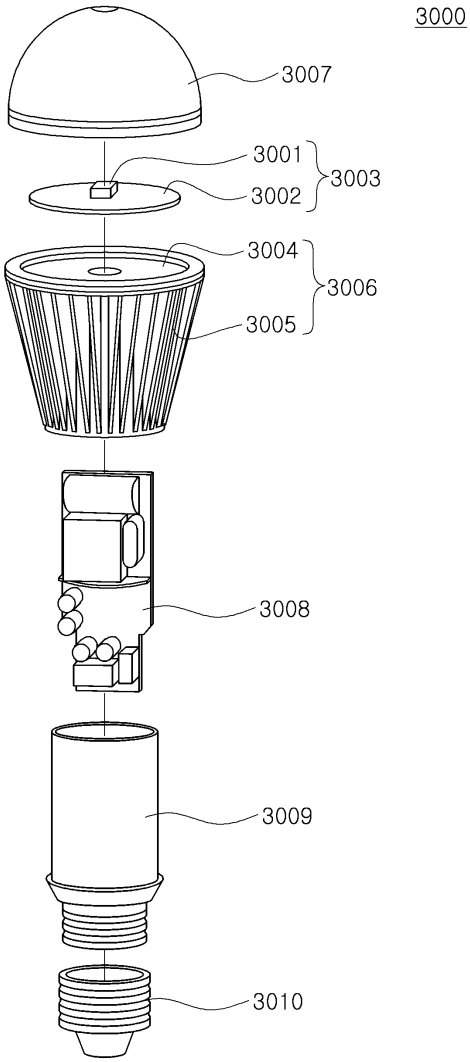
도면18



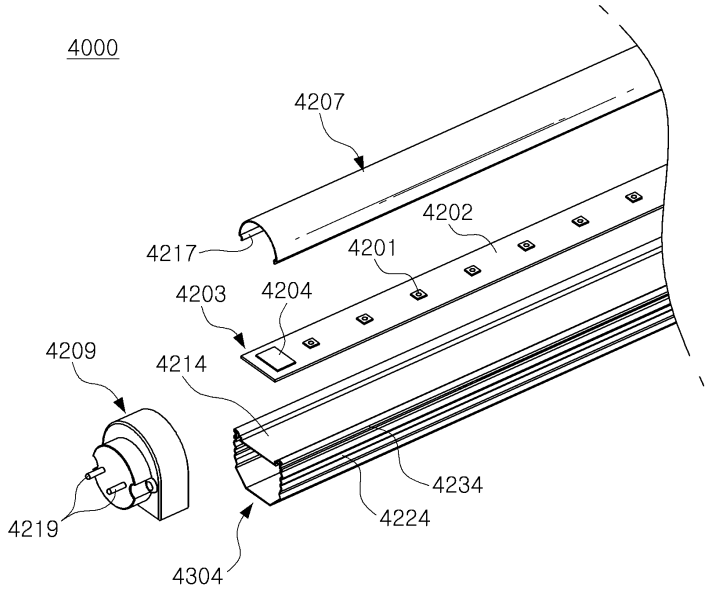
도면19



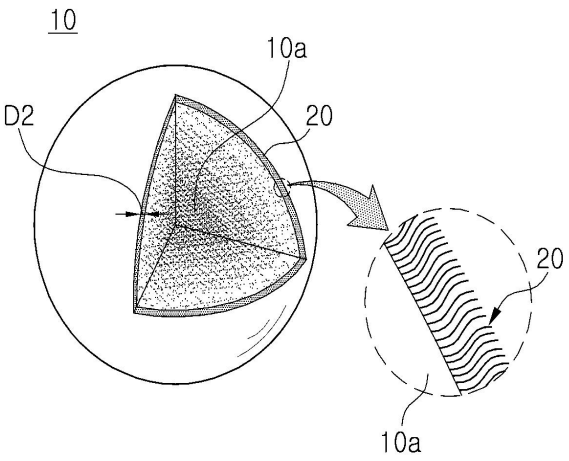
도면20



도면21


4000
4207
4202
4217
4201
4203
4204
4209
4214
4234
4224
4219
4304

专利名称(译)	标题：氟化物基荧光材料，氟化物基荧光材料的制造方法和发光装置		
公开(公告)号	KR1020170005965A	公开(公告)日	2017-01-17
申请号	KR1020150096123	申请日	2015-07-06
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星电子有限公司		
[标]发明人	PARK JONG WON 박종원 KIM WOON SEOK 김운석 KIM TAE HOON 김태훈 YOU JI HO 유지호 YOON CHUL SOO 윤철수		
发明人	박종원 김운석 김태훈 유지호 윤철수		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/59 C09K11/57 C09K11/08 H01L33/50 H05B33/14		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/59 C09K11/57 C09K11/0833 H01L33/50 H05B33/14		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

4+ 根据本发明实施方案的氟化物基荧光材料包括由组成式AxMFy：Mnz表示的氟化物颗粒和物理吸附在氟化物颗粒表面上以使其疏水的有机材料。在组成式中，A代表Li，选自Si，Ti，Zr，Hf，Ge和Sn中的至少一种，A的组成比（x）为2≤X≤4+ 如图3所示，F的组成比（y）满足4≤Y≤7，并且Mn的浓度从各氟化物颗粒的中心到表面逐渐减少。 Yoon Cheol Soo