



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월26일  
(11) 등록번호 10-1756275  
(24) 등록일자 2017년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/59 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)  
 C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/77 (2006.01)  
 H01L 33/50 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7019295  
 (22) 출원일자(국제) 2010년11월24일  
 심사청구일자 2015년08월03일  
 (85) 번역문제출일자 2012년07월20일  
 (65) 공개번호 10-2012-0106861  
 (43) 공개일자 2012년09월26일  
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/068102  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/085849  
 국제공개일자 2011년07월21일  
 (30) 우선권주장  
 10 2009 055 185.9 2009년12월22일 독일(DE)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 WO2008015207 A1\*  
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
 오스람 옵토 세미컨덕터스 게엠베하  
 독일 레겐스부르크 라이브니츠슈트라쎄 4 (우:93055)  
 (72) 발명자  
 피틀러, 팀  
 독일 81369 뮌헨 하우프슈트라쎄 9  
 예르만, 프랑크  
 독일 86343 쾨니히스브룬 달리엔베크 5체  
 슈트라우스, 요르크  
 독일 86179 아우크스부르크 레아르슈트라쎄 11  
 (74) 대리인  
 특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 11 항

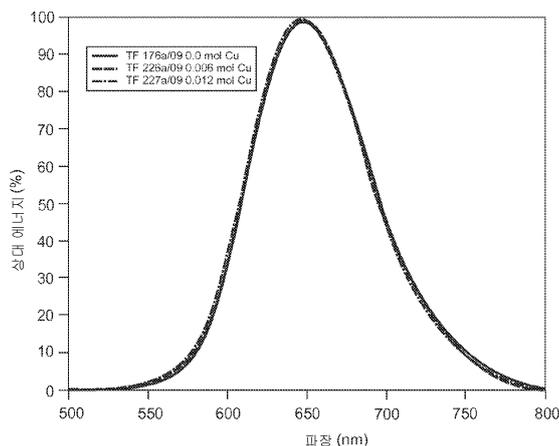
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 발광단 및 이러한 발광단을 함유하는 광원

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 양이온(M) 및 활성제(D)를 포함하고, 소정 비율(x)의 양이온이 Cu에 의해 치환되는, 니트라이드 또는 옥시니트라이드 발광단의 부류로부터의 신규한 발광단에 관한 것이다. 본 발명에 따른 발광단은 광원에 적합하다.

대표도 - 도3



(56) 선행기술조사문헌

JP2004182780 A

WO2006077740 A1

JP2006274265 A

US20090152575 A1

US8093798 B1

US8808577 B1

US6682663 B1

US6657379 B1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

하기 화학식 중 하나를 갖는 발광단(luminophore):



여기서, M은 Sr, Ca 및 Ba 중 하나 이상이고,

z는 0 내지 0.9이고, y는 0 내지 0.3이고,

(Ca<sub>1-z</sub>Sr<sub>z</sub>), (Ca<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>) 또는 M 중 비율 x가 Cu에 의해 대체되고,

(Ca<sub>1-z</sub>Sr<sub>z</sub>), (Ca<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>) 또는 M 중 Cu의 비율 x는 0.05 mol% 내지 5 mol% 범위 내에 있고,

D는 Eu 단독이거나, Ce, Sm, Yb 및 Tb의 계열로부터 하나 이상의 원소와 조합된다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1항에 있어서, D는 Eu인 것을 특징으로 하는 발광단.

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

제 1항에 있어서, D의 비율이 0.2 mol% 내지 15 mol% 범위 내에 있음을 특징으로 하는 발광단.

**청구항 6**

제 1항에 있어서, 발광단이 타입 Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:Eu의 칼신(calsin)임을 특징으로 하는 발광단.

**청구항 7**

제 1항에 있어서, x가 0.2 mol% 내지 5 mol% 범위 내에 있음을 특징으로 하는 발광단.

**청구항 8**

제 1항, 제 3항, 제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에서 청구된 발광단을 포함하는 광원.

**청구항 9**

제 8항에 있어서, 광원이 전환형 LED, 형광등 또는 고압 방전 램프임을 특징으로 하는 광원.

**청구항 10**

제 1 방사선을 방출하는 칩, 및 칩의 전방에 배열되고, 제 1항, 제 3항, 제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에서 청구된 발광단을 함유하며 칩의 제 1 방사선의 적어도 일부를 제 2 방사선으로 전환시키는 층을 갖는 전환형 LED.

**청구항 11**

제 10항에 있어서, (Lu,Y,Gd)<sub>3</sub>(Al,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce가 추가의 발광단으로서 사용되어 백색을 생성함을 특징으로 하는,

전환형 LED.

**청구항 12**

제 10항에 있어서, 발광단이 Cu로 개질된 CaAlSiN<sub>3</sub>:Eu임을 특징으로 하는, 전환형 LED.

**청구항 13**

제 1항에 있어서,

x가 0.05 mol% 내지 5 mol% 범위 내에 있고, 발광단이 타입 Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> (0.5%)의 칼신인 발광단.

**청구항 14**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 청구항 제 1 항의 전제부에 따른 발광단(luminophore), 및 이러한 발광단을 함유하는 제 8항에 따른 광원, 특히 전환형 LED(Conversion-type LED)에 관한 것이다. 특히, 일반 조명 용으로 전환형 LED가 적합하다.

**배경 기술**

[0002] EP 1 696 016는 적색 발광단으로서 칼신(calsin)을 사용하는 전환형 LED를 기술하고 있다. 본원에서 사용되는 용어 칼신은 CaAlSiN 니트라이드를 의미한다.

**발명의 내용**

[0003] 본 발명의 목적은 니트라이드 발광단의 특성이 특정 용도에 특이적으로 맞추어질 수 있는, 제 1항의 전문에 따른 발광단을 제공하는 것이다.

[0004] 상기 목적은 제 1항의 특징부에 의해 달성된다.

[0005] 특히 유리한 구체예는 종속항에 기재된다.

[0006] 본 발명에 따르면, 신규한 니트라이드 또는 옥시니트라이드 발광단, 예를 들어, 칼신 또는 니트리도실리케이트 M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu가 제공된다. 다수의 이러한 발광단, 특히 타입 M<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:D(여기서, D는 활성제이다)의 니트라이드는 LED에서 작동시 전환율 손실이 상당하다. 단시간(전형적으로 1000 시간) 내에, 이러한 LED는 전환 효율을 50% 까지 잃는다. 이것은 색좌표(color location)의 두드러진 불안정성을 유발한다. 백색 LED는 일반 조명 용으로 더욱 더 중요시되고 있다. 특히 낮은 색 온도, 우수한 색 재현성, 및 동시에 고효율을 갖는 온백색 LED(warm white LED)에 대한 수요가 증가하고 있다. 낮은 에너지 효율의 범용 백열등을 앞으로 금지하려는 배경으로 인해, 가능한 최상의 색재현율(color reproduction: CRI)을 갖는 대안의 광원이 꾸준히 중요시 되고 있다. 많은 소비자들은 백열등과 유사한 스펙트럼을 갖는 발광단에 가치를 둔다.

[0007] 발광단은 다음과 같은 일련의 요건들에 부합해야 한다: 화학적 영향, 예를 들어, 산소에 대한, 습도에 대한, 그리고 캐스팅 물질과의 상호작용에 대한, 그리고, 또한 방사선에 대한 매우 높은 저항성. 시스템 온도가 상승함에 따라 안정한 색좌표를 보장하기 위해, 매우 낮은 수준의 온도 켄칭 거동(temperature quenching behavior)을 나타내는 발광단이 또한 요구된다.

[0008] 본 발명은 구리 이온을 결정 격자에 도입함으로써 개선된 특성을 갖는 니트라이드 또는 옥시니트라이드의 물질 군으로부터 발광단을 제공하는 것에 기초한다. Cu는 이러한 경우 도펀트로서 작용하는 것이 아니라, 호스트 격자(host lattice)의 한 성분으로서 작용한다.

[0009] 이러한 타입의 Cu-개질된 발광단은 특히, Eu 단독으로 도핑되거나, 다른 활성제, 예컨대:

[0010] 니트라이드 발광단 시스템, 예컨대 M<sub>2</sub>-xCu<sub>x</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu(여기서, M = (Sr, Ca, Ba)임)(이 경우, 발광단의 기본 타입은 US 6 682 663로부터 공지되어 있음), 및 Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>AlSiN<sub>3</sub>:Eu(이 경우, 발광단의 기본 타입은 EP 169016로

부터 공지되어 있음); 및

- [0011] 옥시니트라이드 발광단, 예컨대  $M_{1-x}Cu_xSi_2N_2O_2:Eu$ (여기서,  $M = (Sr, Ca, Ba)$ 임)(이 경우, 발광단의 기본 타입은 WO 2004/03019로부터 공지되어 있음), 및 또한 알파-SiAlONe(이 경우, 발광단의 기본 타입은 US 6 657 379로부터 공지되어 있음)과 함께 도핑되는 발광단이다. 상세하게는, 본원에서 고려되는 것은 화학식  $M_{p/2}Si_{12-p-q}Al_{p+q}O_qN_{16-q}:Eu^{2+}$ (여기서  $M =$  개개의 또는 Sr 및 Mg와 조합되는 Ca이고,  $q$ 는 0 내지 2.5의 범위이고,  $p$ 는 0.5 내지 3의 범위이다)이 속하는 기본 타입이다. 바람직하게는,  $p$ 에 대해 보다 높은 값, 구체적으로 2 내지 3의 범위가 선택되고,  $q$ 에 대한 상대적은 낮은 값, 구체적으로 0 내지 1의 범위가 선택된다. 순수한 Al 대신에, 특히 20 mol% 이하의 Ga 비율로 Al 및 Ga의 혼합물이 사용된다.
- [0012] 일반적으로, Eu의 비율은 양이온(M)의 0.2 mol% 내지 15 mol%, 특히 0.5 mol% 내지 8 mol %의 범위 내이다. 호스트 격자내 Cu의 비율은 바람직하게는 0.05 mol% 내지 5 mol%의 범위 내이다.
- [0013] 이러한 타입의 발광단이 백색 LED 및 주문형 컬러(color-on-demand) LED에 사용된다. 다수의 특허들이 호스트 격자에 대해 이물질인 이온의 도입을 통한 발광단 화학 양론에서의 변동, 및 이에 의해 달성되는 특성에서의 변화를 기술하고 있다.
- [0014] 구리 원소는 CRT 발광단 황화아연의 도핑 원소로서 사용된다. WO2006/068360에서, 구리는 옥사이드 발광단 시스템의 격자 성분으로서 기술되어 있다. 구리의 니트라이드 또는 옥시니트라이드 발광단으로의 도입은 이전에는 보고되지 않았다. 알칼리 토류 이온과 비교하여 구리 이온의 전하, 전기음성도(electronegativity) 및 이온 반경과 같은 상이한 특성 때문에, 니트라이드 또는 옥시니트라이드 발광단의 결정 격자에 Cu 이온이 내포됨으로써, 발광단의 특성은 표적화된 방식으로 영향받을 수 있다. 따라서, 방출 밴드의 위치 및/또는 형태가 구리의 내포와 이에 따른 결정장 갈라짐(crystal-field splitting) 변경에 의해 영향받을 수 있다. 또한, 효율, 흡수 특성 및 입자 형태가 또한 수정될 수 있다. 예시적 구체예로서,  $CaAlSiN_3$ 의 활성제 유로프의 방출에 대한 단파 변위(short-wave displacement)가 구리 이온의 격자 내로의 내포에 의해 일어날 수 있다.
- [0015] 바람직하게는, Cu는  $CaAlSiN$  니트라이드에, 특히  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}$ 에 내포되기에 적합하며, Ca를 대신하는 Cu의 비율은 바람직하게는 0.2 mol% 내지 5 mol%의 범위이다. 칼슘은 Sr 및 Ba에 의해 부분적으로, 특히 30 mol% 이하의 비율로 치환될 수 있다. Sr의 경우, 상기 비율은 90 mol% 이하일 수 있다. 이러한 발광단의 자극은 바람직하게는 UV 및 단파 청색 영역, 특히 360 nm 내지 440 nm 범위의 단파 방사선으로 일어난다.

**도면의 간단한 설명**

- [0016] 본 발명은 이제 예시적 구체예를 참조하여 더욱 자세히 기술될 것이다. 도면에서,
  - 도 1은 전환형 LED이고;
  - 도 2는 적용된 발광단 혼합물이 제거된 LED 모듈이고;
  - 도 3은 타입  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}(0.5\%)$ 의 발광단의 방출을 비교한 것이고;
  - 도 4는 타입  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}(0.5\%)$ 의 발광단의 명도를 비교한 것이고;
  - 도 5는 타입  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}(0.5\%)$ 의 발광단의 우세 파장에서의 변화를 비교한 것이고;
  - 도 6은 타입  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}(0.5\%)$ 의 발광단의 상대 명도에서의 변화를 비교한 것이고;
  - 도 7은 타입  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}(0.5\%)$ 의 발광단의 우세 파장에서의 변화를 비교한 것이고;
  - 도 8은 타입  $Ca(1-x)Cu_xAlSiN_3:Eu^{2+}(0.5\%)$ 의 발광단의 방출을 비교한 것이고;
  - 도 9는 공지된 온백색 LED와 비교한, 신규한 발광단에 기초한 온백색 LED의 방출 스펙트럼에 대한 그래프도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 도 1은 공지된 RGB 시스템에 기초한 백색광에 대한 전환형 LED의 디자인을 도시한 것이다. 광원은 435 nm 내지 455 nm 범위, 예를 들어 445nm에서 피크 방출 파장을 갖는 InGaN 타입의 청색-방출 칩(1)을 지닌 반도체 부품이며, 이는 리세스(9) 영역에서 불투명한 기본 하우징에 내장된다. 칩(1)은 본딩 와이어(bonding wire)(14)를 통해 제 1 단자(3)에 연결되고, 제 2 단자(2)에는 직접 연결된다. 리세스(9)는 주 성분으로서 실리콘(60 중량%

내지 90 중량%) 및 발광단 안료(6) (대략 15% 내지 40 중량%)를 함유하는 캐스팅 화합물(5)로 채워진다. 제 1 발광단은 녹색-방출 가넷(garnet) 발광단  $\text{Lu}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}(\text{LuAGaG})$ 이고, 제 2 발광단으로서는 적색-방출 알루미늄-니트라이드실리케이트  $\text{Ca}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}(0.5\%)$ 이다. 리세스는 칩(1) 또는 안료(6)로부터 제 1 및 제 2 방사선에 대한 반사기(reflector)로서 작용하는 벽(17)을 갖는다.

- [0018] 발광단 혼합물을 분산물로서, 박막 등으로서 LED 상에 직접 사용하거나, 공지되어 있는 그 자체로서 LED 앞에 배열된 별개의 지지체 상에 사용하는 것은 사실상 가능하다. 도 2는 기관(21) 상에 다양한 LED(24)를 갖는 그러한 모듈(20)을 도시한 것이다. 측벽들(22) 및 덮개판(23)을 갖는 하우징이 그 위에 설치된다. 발광단 혼합물은 본원에서 측벽, 및 무엇보다도 투명한 덮개판(23) 둘 모두 상에서 층(25)으로서 적용된다. 그 밖의 적합한 광원은 신규한 발광단이 단독으로 또는 다른 발광단과 함께 제 1 방사선을 전환시키는데 사용될 수 있는 형광등 또는 고압 방전 램프이다.
- [0019] 기본 구조 타입 ' $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ '의 개질된 발광단의 예는  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 이다.
- [0020] 도 3은 가변 x에 의한 일련의 Cu 농도에 있어서 타입  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 의 발광단의 방출 스펙트럼을 도시한 것이다. x 라인은 0.012 mol 이하의 범위내에 있다.
- [0021] 낮은 치환 수준을 갖는 방출은 거의 변하지 않은 반면, 높은 Cu 수준의 경우, 방출이 단파장 방향으로 이동되는 것으로 본원에서 밝혀졌다.
- [0022] 도 4는 가변 x에 의한 일련의 Cu 농도에 있어서 칼신  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 내 Cu 이온의 내포로부터의 명도 개선을 도시한 것이다.
- [0023] 낮은 치환 수준의 경우, 명도가 감소한다. 명도는 상대적으로 높은 Cu 농도에서 다시 예상밖으로 증가한다.
- [0024] 도 5는  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 에서 구리의 내포를 통해 우세 파장의 변화를 나타낸다.
- [0025] 낮은 치환 수준의 경우, 우세 파장이 일정하게 유지된다. 보다 높은 Cu 농도의 경우, 우세 파장이 단파장 방향으로 이동된다.
- [0026] 도 6은 전구체로서 불화구리( $\text{CuF}_2$ )를 사용하는,  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 내 구리 내포로 인해 명도가 개선됨을 나타낸다
- [0027] 치환 수준이 증가함에 따라, 명도가 증가한다. 최대치가 매우 광범위하고, 대략 4mol% 내지 10mol%, 즉, 0.05mol 내지 0.1mol의 범위에 이른다.
- [0028] 도 7은 전구체로서 불화구리( $\text{CuF}_2$ )를 사용하는,  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 내 구리 내포로 인해 우세 파장이 변화함을 나타낸다.
- [0029] 낮은 치환 수준의 경우 우세 파장은 일정하게 유지되고, Cu 옥사이드의 사용과 유사하게 상대적으로 높은 Cu 농도에서는 단파장 방향으로 선형 방식으로 이동한다.
- [0030] 도 8은 전구체로서 불화구리( $\text{CuF}_2$ )를 사용하는, 발광단  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}_{2+(0.5\%)}$ 의 방출 스펙트럼을 나타낸다.
- [0031] 낮은 치환 수준의 경우, 방출은 거의 변하지 않은 채로 있지만, 높은 Cu 농도의 경우, 방출 최대치가 단파장 방향으로 이동된다.
- [0032] 사용될 수 있는 구리 공급원은 구리의 할라이드, 니트라이드 및 옥사이드, 및 원소 구리이다. 바람직하게는, 구리의 할라이드, 예를 들어,  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ 가 사용되는데, 그 이유는 이들 화합물이 반응성이고, 발광단의 특성에 악영향을 미칠 수 있는 어떠한 산소를 도입하지 않는다는 이점을 갖기 때문이다.
- [0033] 구리 이온은 바람직하게는 (옥시-) 니트라이드 호스트 격자에서, 또한 구리 니트라이드에서와 같이 산화가 +1을 취한다. 일가 구리 이온에 의해 이가 알칼리 토류 이온의 전하-중성 치환(charge-neutral substitution)을 달성하기 위해, 삼가 금속 이온, 예컨대, Ce, La, Pr, Y, Nd, Gd, Ho, Sm, Er, Lu, Dy, Tb, Tm, Yb에 의한 유사한 수의 알칼리 토류 이온의 치환이 유리하다. 또한, 예를 들어,  $\text{CaAlSiN}$  및 알파-SiAlON 시스템에서는, 알루미늄/규소의 비를 조절함으로써 전하 중성을 달성할 가능성이 존재한다. 또한, 이러한 조절은 격자에서 질소-산소 교환에 의해 이루어질 수 있다.
- [0034] Cu-치환된 발광단을 제조하기 위해, 예를 들어, 추출물의 증발에 의한 가스성 성분들의 손실을 최소화시키는 어닐링 박스(annealing box)가 사용되는 것이 바람직하다. 이로써 합성 온도에서 매우 휘발성인 구리 화합물이

반응 구역에 보유된다. 이는, 합성이 로(furnace) 내 가스 흐름과 대체적으로 무관함을 의미하는 것이다. 이러한 타입의 도가니는 예를 들어, 몰리브덴 또는 텅스텐으로 제조된 파이프, 및 양 측면으로부터 기밀 밀봉 방식으로 파이프 상에서 밀려지는, 한 측면이 폐쇄되어 있는 산화알루미늄으로 제조된 두개의 실린더를 포함할 수 있다. 발광단  $\text{Ca}(1-x)\text{Cu}_x\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}(0.5\%)$ 의 실제 구체예에서, 개시 시에 10.219 g의 질화칼슘, 10.309 g의 질화규소, 9.036 g의 질화알루미늄, 0.242 g의 불화구리(II) 및 0.194 g의 산화유로퓸이 칭량되고, 균질화된다. 글러브 박스에서, 혼합물은 성긴(loose) 공급 물질로서 몰리브덴 시트 금속으로 제조된 튜브에 배치되고, 양 말단은 각각 한 쪽에 막혀있는 산화알루미늄으로 된 실린더로 기밀하게 밀봉된다. 샘플의 가열은 3cm 내지 6cm 범위의 직경을 갖는 산화알루미늄으로 된 작업관을 갖는 관형 로에서 일어난다. 작업관은 0.5 ℓ/min 내지 3 ℓ/min 범위의 속도로 질소에 의한 가열 공정을 통해 플라싱(flushing)된다. 가열은 대략 200 K/min 내지 500 K/min로 1550℃ 내지 1680℃ 범위의 평탄 온도로 수행되고, 체류 시간은 수시간이고, 냉각은 가열에 대해 유사하게 신속하게 일어난다. 냉각된 발광단은 모르타르 밀(mortar mill)에서 분쇄되고, 54 μm 시브 스크린 게이 지(sieve screen gauze)로 체질(sieving)된다. 체질된 물질은 밀봉된 도가니에 다시 배치되고, 다시 동일한 온도 프로파일을 사용하여 가열되고, 이후 분쇄되고, 체질된다.

[0035] 도 9는 두개의 발광단에 기초한 온백색 LED의 스펙트럼을 나타낸다. 제 1 발광단은  $\text{Lu}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 이고, 제 2 발광단은 포물레이션 화학량론:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{AlSiN}_3-2/3\text{xF}_2\text{x}:\text{Eu}(0.5\%)$ (여기서,  $x = 0.012$ 임)을 갖는 본 발명에 따른 발광단이다. 상기 포물레이션 화학량론은 반드시, 그리고 필연적으로 가열 중 생성되는 화합물의 화학량론에 부합하지는 않는다.

[0036] 문헌에서, 화합물  $\text{LiSi}_2\text{N}_3$ 은 공지되어 있으며, 화합물  $\text{Li}_{1-2x-y}\text{Ca}_y\text{Eu}_x\text{Si}_{2-y}\text{Al}_y\text{N}_3$ 이 존재하고, 황색빛으로 빛남을 알 수 있다(참조: J. Solid State Chem., vol. 182-2 (2009), pp. 301-311). 그러나, 상기 발광은 매우 광대역이고, 이에 따라 대부분의 적용에 이용가능하지 않다.

[0037] 그러나, 이론적으로 고려될 수 있는 화합물인  $\text{CuSi}_2\text{N}_3$ 의 유사한 합성은 아직 성공하지 못하였다. 그러나, 놀랍게도, 신규한 포물레이션(특히  $\text{CuF}_2$ 를 통합 합성)으로 매우 효율적이고, 협대역인 타입  $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Al}_{1-x}\text{Si}_{1+x}\text{N}_3:\text{Eu}^{2+}$  (다른 니트라이드 및 옥시니트라이드와 함께)의 발광단 화합물을 생성하는 것이 가능하였다. 예를 들어, Al/Si 비를 변경함으로써 전하가 보상되는, 일가 Cu를 지닌 이러한 타입의 화합물은 이전에는 공지된 바 없다. x가 작은 수치인 경우라면, Al/Si 비는 과량의 Ca 및 Al(아마도 Ca 및  $\text{AlF}_3$  형태의)가 증발되어 버리기 때문에 반드시 조절될 필요는 없다.

[0038] 표 1은  $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$  부류의 적색 발광단을 갖는 혼합물과 비교하여, 본 발명에 따른 적색 발광단 및 Lu-Ga-Al 가넷으로부터 제조된 발광단 혼합물을 갖는 LED의 색 재현율을 나타낸다. 단지 8가지 시험 색을 고려한 Ra8 값 뿐만 아니라 Ra14 값 둘 모두 90을 현저히 초과한다. 강렬한 적색의 경우, 종래 기술과의 차이가 특히 두드러진다.

표 1

[0039] LED 타입	청색 LED, 대략 440nm에서의 피크 방출율	청색 LED, 대략 440nm에서의 피크 방출율
제 1 발광단	$\text{LuAGaG}:\text{Ce}$	$\text{LuAGaG}:\text{Ce}$
제 2 발광단	$(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$	$(\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{AlSiN}_3-2/3\text{xF}_2\text{x}:\text{Eu}(0.5\%)$ (여기서, $x = 0.012$ 임)
Ra(8)	83	96
Ra(14)	77	95
R 9(강렬한 적색)	12	92

[0040] 하기 청구항 번호로 열거되는 발명의 본질적 특징은 다음과 같다:

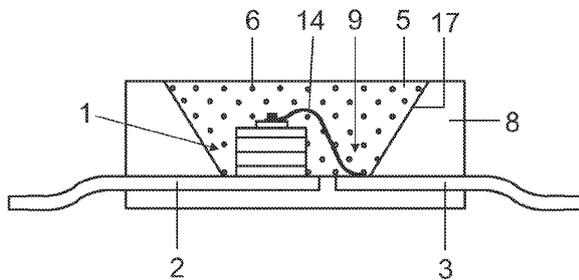
[0041] 1. 하나 이상의 양이온(M) 및 활성제(D)를 지닌, 니트라이드 또는 옥시니트라이드 발광단(luminophore) 부류로부터의 발광단으로서, 소정 비율(x)의 양이온이 Cu로 대체되고, 활성제(D)가 Eu, Ce, Sm, Yb 및 Tb 계열로부터의 하나 이상의 원소인 발광단.

[0042] 2. 제 1항에 있어서, 발광단이 니트리도실리케이트, 옥시니트리도실리케이트, 개질된  $\text{CaAlSiN}$ , 또는 알파- $\text{SiAlON}$ 임을 특징으로 하는 발광단.

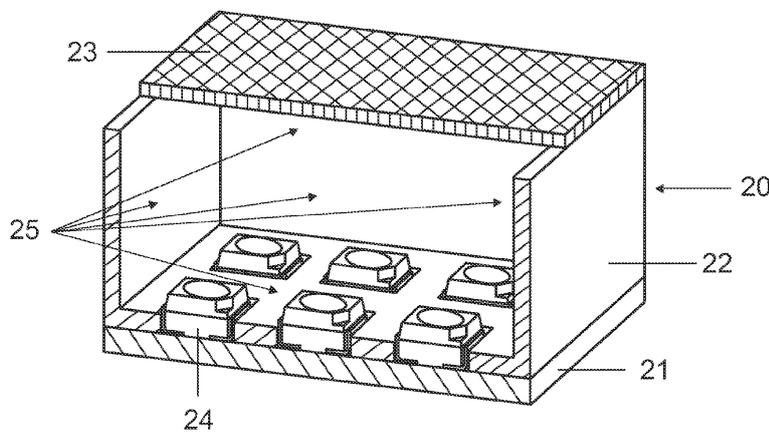
- [0043] 3. 제 1항에 있어서, 발광단이 활성제로서 Eu를 포함함을 특징으로 하는 발광단.
- [0044] 4. 제 1항에 있어서, 양이온(M) 중 Cu의 비율이 0.05 mol% 내지 5 mol% 범위 내에 있음을 특징으로 하는 발광단.
- [0045] 5. 제 1항에 있어서, 활성제(D)의 비율이 0.2 mol% 내지 15 mol% 범위 내에 있음을 특징으로 하는 발광단.
- [0046] 6. 제 1항에 있어서, 발광단이 타입  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{AlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}$ 의 칼신(calsin)임을 특징으로 하는 발광단.
- [0047] 7. 제 1항에 있어서, 양이온(M) 중 Cu의 비율이 0.2 mol% 내지 5 mol% 범위 내에 있음을 특징으로 하는 발광단.
- [0048] 8. 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에서 청구된 발광단을 포함하는 광원.
- [0049] 9. 제 8항에 있어서, 광원이 전환형 LED, 형광등 또는 고압 방전 램프임을 특징으로 하는 광원.
- [0050] 10. 제 1 방사선을 방출하는 칩, 및 칩의 전방에 배열된 발광단을 함유하며 칩의 제 1 방사선의 적어도 일부를 제 2 방사선으로 전환시키는 층을 갖는 전환형 LED로서, 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 발광단이 사용되는, 전환형 LED.
- [0051] 11. 제 10항에 있어서,  $(\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 가 추가의 발광단으로서 사용되어 백색을 생성함을 특징으로 하는, 전환형 LED.
- [0052] 12. 제 10항에 있어서, 제 1 발광단이 Cu로 개질된  $\text{CaAlSi}_3\text{N}_3:\text{Eu}$ 임을 특징으로 하는, 전환형 LED.

도면

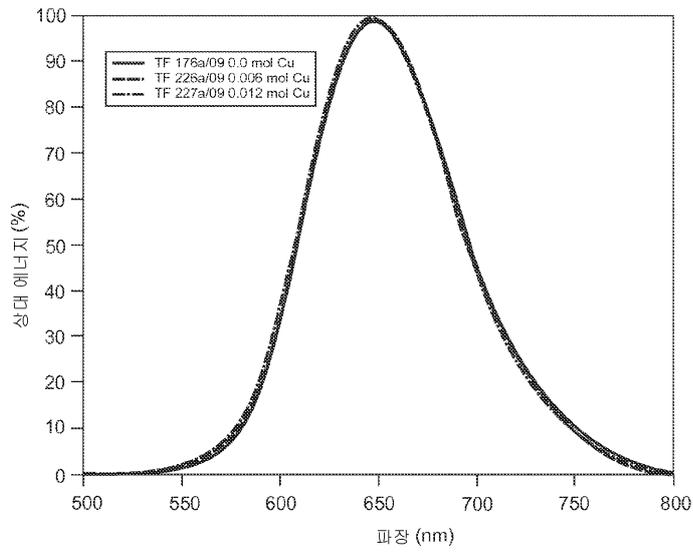
도면1



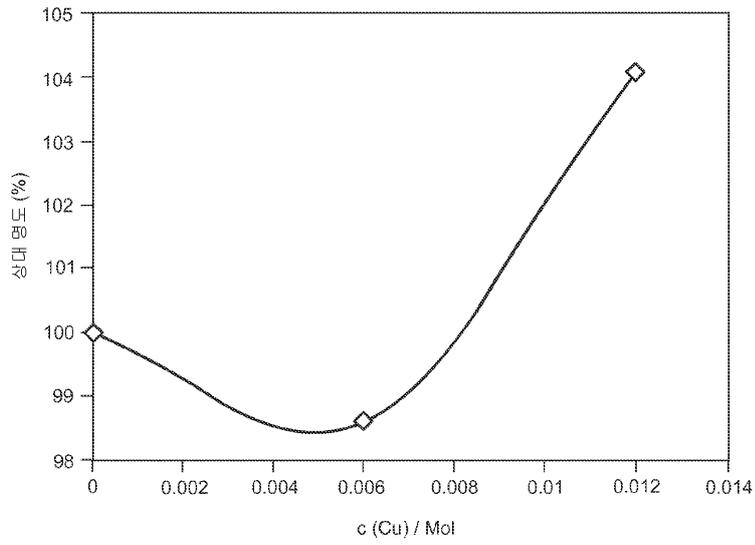
도면2



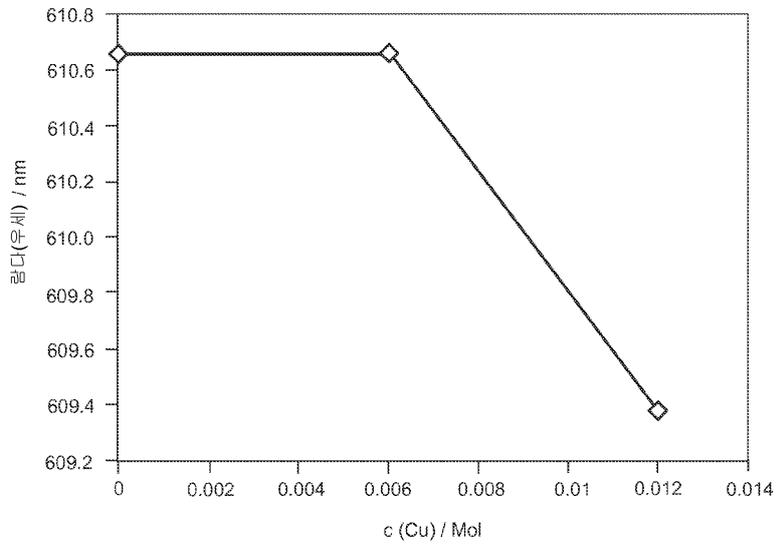
도면3



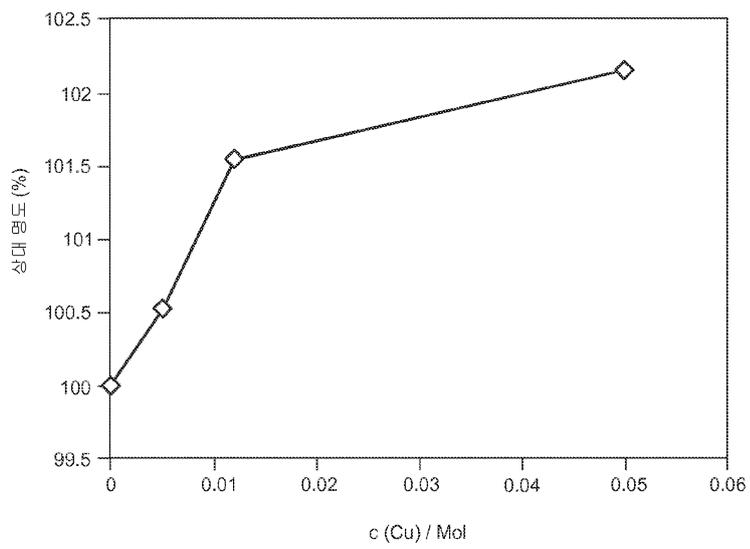
도면4



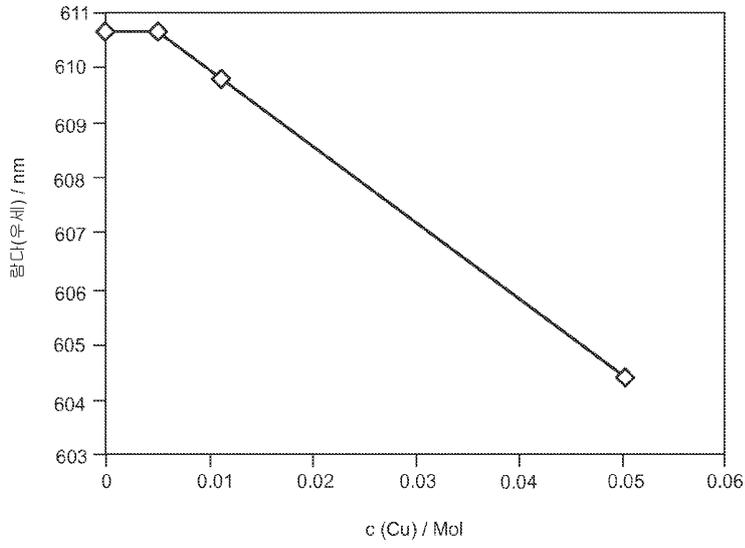
도면5



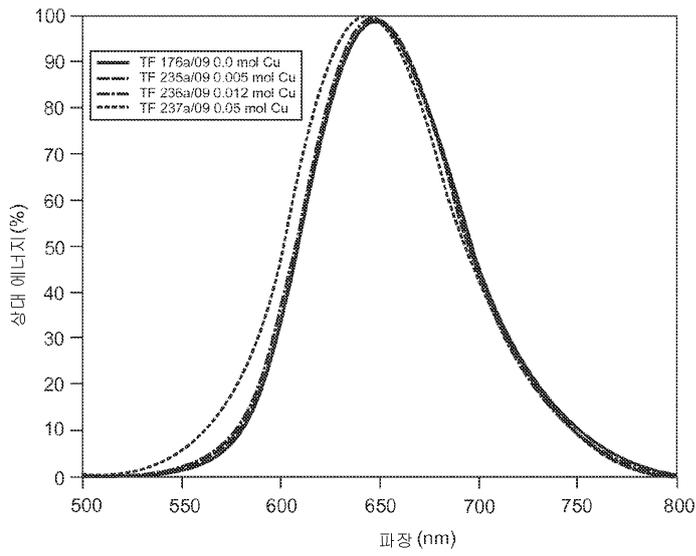
도면6



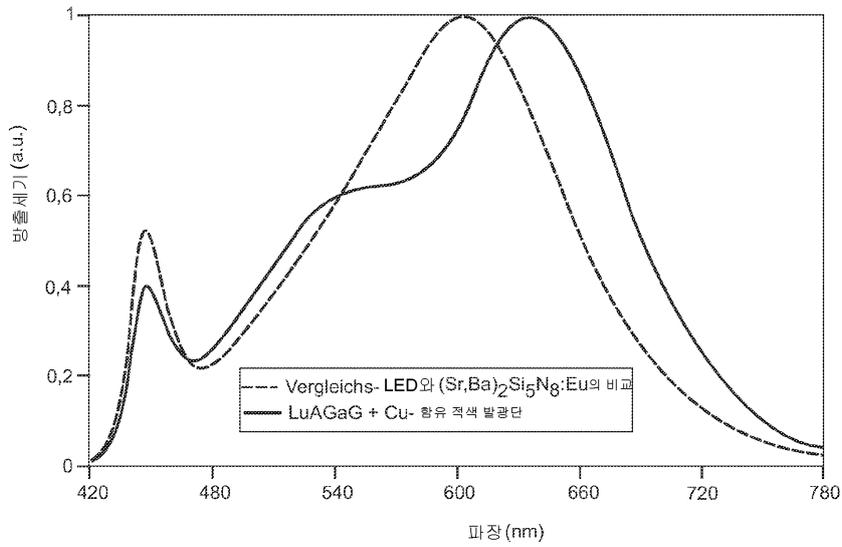
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제10항

【변경전】

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 발광단

【변경후】

제 1항, 제 3항, 제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에서 청구된 발광단

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제8항

【변경전】

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에서 청구된 발광단

【변경후】

제 1항, 제 3항, 제 5항 내지 제 7항 중 어느 한 항에서 청구된 발광단