



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 0000년00월00일
(11) 등록번호 10-1136744
(24) 등록일자 2012년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/55 (2006.01) C09K 11/59 (2006.01)
C09K 11/77 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0110558
(22) 출원일자 2011년10월27일
심사청구일자 2011년10월31일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006124674 A*
JP2007223864 A
US20080048151 A1
JP2005248184 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (공동, 충남대학교)
(72) 발명자
원창환
대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트
109-301
원형일
대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트
109-301
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 15 항

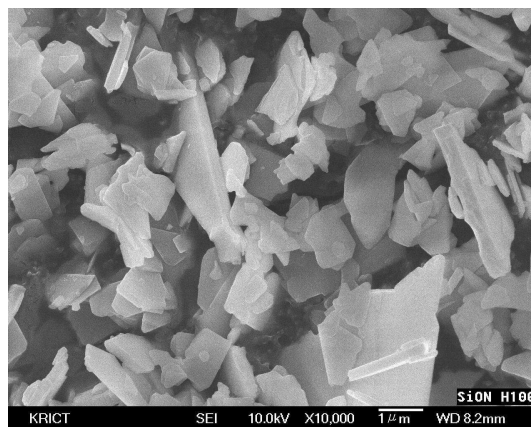
심사관 : 소재현

(54) 발명의 명칭 판상형 실리콘 산질화물계 형광체와 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 $(\text{Me}_{1-x}\text{Re}_x)_3\text{Si}_6\text{O}_{15-3y}\text{N}_{2y}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 5$)의 조성을 갖는 실리콘 산질화물계 형광체와 그의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 제조된 실리콘 산질화물계 형광체는 판상형을 가지는 작은 입자로 고순도로 단순하고 짧은 공정으로 제조되어 이를 채용한 발광 소자와 LED 패키지는 칩장이 없고 균일한 층을 형성할 수 있다.

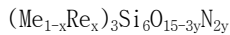
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 알칼리 토금속 산화물, 희토류 금속 산화물, 알칼리 토금속 할로겐화물, 실리콘 원 및 환원제의 반응혼합물을 제공하는 단계;
- b) 상기 반응 혼합물을 고압반응기내에서 질소분위기하에 자전 연소반응을 수행하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 생성물을 세척하고 침출하는 단계;를 포함하는 하기 구조를 갖는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.



(Me는 알칼리 토금속이고, Re는 희토류 금속이며, Si는 실리콘 원소, O는 산소 원소이며, N은 질소 원소이고, $0 < x < 1$, $0 < y < 5$ 를 만족한다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

$0 < x < 0.5$, $1 \leq y < 5$ 인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

실리콘 산질화물계 형광체는 분말이 판상형인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

실리콘 산질화물계 형광체는 분말크기가 $20.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

알칼리토금속 산화물은 마그네슘산화물, 칼슘산화물, 스트론튬산화물 및 바륨산화물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

희토류 금속 산화물은 La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 및 Lu_2O_3 에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

희토류 금속 산화물은 알칼리금속 산화물 1몰을 기준으로 $0.01 \sim 3$ 몰인 것을 특징으로 하는 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

알칼리 토금속 할로겐화물은 MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, MgI_2 , CaI_2 , SrI_2 및 BaI_2 에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

실리콘원은 실리콘 분말(Si), 규산화물(SiO_2), 나트륨규소불화물(Na_2SiF_4) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

환원제는 아지드화 리튬(LiN_3), 아지드화 나트륨(NaN_3), 아지드화 칼륨(KN_3), 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

질소압력은 0.5 ~ 5 Mpa인 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

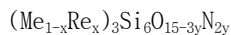
청구항 12

제 1항에 있어서,

침출은 염산용액 또는 황산용액으로 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 12항중 어느 한 항에 따라 제조되어 하기 조성식을 갖는 실리콘 산질화물계 형광체.



(Me는 알칼리 토금속이고, Re는 희토류 금속이며, Si는 실리콘 원소, O는 산소 원소이며, N은 질소 원소이고, $0 < x < 1$, $0 < y < 5$ 를 만족한다.)

청구항 14

제 13항의 실리콘 산질화물계 형광체를 함유하는 발광소자.

청구항 15

제 13항의 실리콘 산질화물계 형광체를 함유하는 LED패키지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 실리콘 산질화물계 형광체와 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 형광체란 다양한 에너지를 흡수하여 그 자체물질이 갖고 있는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지로 전환시키는 물질로 전계 방출 디스플레이, 발광 다이오드 표시장치 및 발광 다이오드 백라이트 등에 이용되고 있다.

[0003] 형광체를 제조하는 방법은 크게 고상(solid state), 액상(liquid state), 기상(gas state)법이 있다.

[0004] 일반적으로 디스플레이 및 램프용 형광체로 사용되고 있는 분말들은 대부분 고온에서 장시간의 열처리 과정과

반복되는 밀링 공정을 거치는 고상법에 의해 제조되고 있다. 이러한 고상법에 의해 제조되어지는 형광체 분말들은 그 물질에 따라서 얻어지는 형상 및 입도분포 등이 많은 영향을 받아 형광체 분말들의 형태 및 크기 조절이 어려운 단점이 있다.

[0005] 또한, 액상법은, 예를 들어, 공침법과 수열 합성법 등이 있으며 공침법은 낮은 온도에서 균일한 크기의 형광체를 제조할 수 있으나, 형광체가 다성분계 화합물일 경우 상분리 및 합성 공정 등의 추가적 공정을 수행해야 하는 문제점이 있다. 수열 합성법은 전구체 용액과 여러 제조 환경을 조절하여 실질적 균일한 크기의 입자를 제조할 수 있으나, 제조된 입자의 응집력이 강하기 때문에 입자의 제어가 어려운 문제점이 있다.

[0006] 기상법은, 예를 들면, 분무 열분해법(spray pyrolysis)이 있다. 그러나 구형의 입자와 각 입자 간의 분산이 좋은 형광체 입자를 얻을 수 있으나, 제조된 입자의 속이 비어있기 때문에, 디스플레이에 형광체로서 이용할 경우, 광효율이 저하되는 문제점이 있었다.

[0007] 이러한 종래의 문제점으로 인해 산질화물 및 질화물 형광체 합성에 있어서 전구체를 질화시키는 질화법이 관심을 받고 있다. 질화법은 질화물질을 얻기 위한 전구체로서 질화물을 사용하는 것이 아닌 금속 또는 산화물 등을 사용하는 것을 말하는데 이러한 일례로 한국등록특허공보 984273호에 $Me_{2-x}Re_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$ ($0 < x < 0.5$, $0 \leq y < 1$)의 조성을 갖는 희토류 금속이 도핑된 알칼리 토금속 실리콘 질화물 형광체 분말을 개시하고 있다.

[0008] 그러나 형광체의 발광 휘도뿐만 아니라 분말의 형태 및 크기가 매우 중요한 변수로 인식되고 있는 상황에서 이러한 분말의 형태 및 크기가 우수한 형광체의 요구가 여전히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제984273호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 $(Me_{1-x}Re_x)_3Si_6O_{15-3y}N_{2y}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 5$)의 조성을 가지는 실리콘 산질화물계 형광체 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한 본 발명은 $(Me_{1-x}Re_x)_3Si_6O_{15-3y}N_{2y}$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 5$)의 조성을 가지는 판상형(flake type) 실리콘 산질화물계 형광체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 실리콘 산질화물계 형광체를 포함하는 발광 소자 및 LED패키지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 하기 구조를 만족하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법은,

[0014] $(Me_{1-x}Re_x)_3Si_6O_{15-3y}N_{2y}$

[0015] (Me는 알칼리 토금속이고, Re는 희토류 금속이며, Si는 실리콘 원소, O는 산소 원소이며, N은 질소 원소이고, $0 < x < 1$, $0 < y < 5$ 를 만족한다.)

[0016] a) 알칼리 토금속 산화물, 희토류 금속 산화물, 알칼리 토금속 할로겐화물, 실리콘원 및 환원제의 반응혼합물을 제공하는 단계;

[0017] b) 상기 반응 혼합물을 고압반응내에서 질소분위기하에 자전 연소반응을 수행하는 단계;

[0018] c) 상기 단계의 생성물을 세척하고 침출하는 단계;를 포함한다.

[0019] 또한 상기 식에서, 화학적으로 안정한 화합물로서 우수한 광효율을 가지기 위해서 $0 < x < 0.5$, $1 \leq y \leq 4$ 인 것이 바람직하다.

- [0020] 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 분말이 판상형인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 상기 식을 만족하며 분말이 판상형으로 높은 비표면적을 가져 이를 포함하는 발광소자나 LED패키지에 중량대비 효율이 우수하며 침강으로 인한 효율 저하 문제를 개선할 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 분말크기가 $20.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 보다 바람직하게 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 판상형으로 분말크기가 $3.0\mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법에 사용되는 알칼리토금속 산화물은 마그네슘산화물, 칼슘산화물, 스트론튬산화물 및 바륨산화물에서 선택되는 하나이상일 수 있으며 구체적으로, MgO , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , MgO , CaO , SrO , BaO , MgO_2 , CaO_2 , SrO_2 및 BaO_2 에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물이다.
- [0025] 희토류 금속 산화물은 La_2O_3 , CeO_2 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 및 Lu_2O_3 에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 알칼리토금속 산화물은 MgO , CaO , SrO , BaO , MgO_2 , CaO_2 , SrO_2 및 BaO_2 이고, 희토류 금속 산화물은 La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 인 것이 보다 바람직하다.
- [0027] 본 발명에 사용되는 희토류 금속 산화물은 우수한 광효율을 얻기위한 가장 적합한 입자를 얻기 위해 알칼리금속 산화물 1몰을 기준으로 0.01 ~ 3몰을 사용할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 사용되는 알칼리 토금속 할로겐화물은 제한이 있는 것은 아니나 MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , MgBr_2 , CaBr_2 , SrBr_2 , BaBr_2 , MgI_2 , CaI_2 , SrI_2 및 BaI_2 에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있으며 좋기로는 MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , MgBr_2 , CaBr_2 , SrBr_2 , BaBr_2 일 수 있으며, 상기 알칼리금속 산화물 1몰을 기준으로 4.0 ~ 20.0몰을 사용할 수 있다.
- [0029] 상기 실리콘원은 실리콘 분말(Si), 실리콘산화물(SiO_2) 및 소듐실리콘불화물(Na_2SiF_4)에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있으며, 둘이상의 혼합물을 사용하는 경우 상기 화학식에서 보는 바와 같이 전체 실리콘의 몰수가 6이 되도록 한다. 이러한 실리콘원을 사용함으로써 종래의 실리콘질화물보다 경제적인 측면에서 장점을 가지며 특히 실리콘 분말의 경우 본 발명이 제안하는 자전연소반응에 반드시 필요한 발열반응을 일으키는 주된 재료이며 실리콘 분말의 크기는 활발한 연소반응을 일으키기에 적절한 크기로 $0.1\sim 15\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법에 사용되는 환원제는 환원제는 아지드화 리튬(LiN_3), 아지드화 나트륨(NaN_3), 아지드화 칼륨(KN_3), 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 알칼리 토금속 산화물, 알칼리 토금속 할로겐화물, 희토류 금속 산화물을 환원시키는 역할을 한다. 자전연소반응 후 환원제는 LiF , LiCl , NaF , NaCl , KF , KCl , LiBr , NaBr , KBr 로 변환되며 상기 (c)단계의 침출로 제거된다.
- [0031] 본 발명의 반응혼합물은 상기 알칼리 토금속 산화물, 희토류 금속 산화물, 할로겐화물, 실리콘원 및 환원제를 단순히 혼합함에 의해 제조될 수 있으며 이러한 혼합은 기존에 사용되는 모든 방법으로 가능하나 신속한 공정과 균일한 혼합을 위하여 볼밀에 의한 혼합이 바람직하다.
- [0032] 상기 볼밀 등의 혼합에 의해 얻어진 반응 혼합물은 실린더형 또는 직육면체형 컵에 채워져서 펠렛 형태로 만들어 질 수 있다.
- [0033] 상기 컵은 종이, 금속 또는 석영등 다양한 종류의 성분으로부터 제조될 수 있으며, 얻어진 펠렛의 밀도는 $0.7 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$, 바람직하게는 $0.9 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ 를 가질 수 있다.
- [0034] 펠렛화된 반응혼합물은 금속선 저항에 의한 열원으로부터 상기 펠렛이 착화가 되어 연소반응이 개시될 수 있다.
- [0035] 본 발명에서 사용되는 연소공정은 고압조건하에서 수행되므로, 고압반응기가 필요하며, 질소분위기에서 반응하여야 한다. 본 발명에서 사용되는 질소의 반응압력은 $0.5 \sim 5\text{MPa}$, 바람직하게는 $1 \sim 3\text{MPa}$ 일 수 있다.
- [0036] 상기 자전 연소반응은 자체 유지(self-sustaining) 반응으로서 착화반응에 의해 반응이 시작되면 이후에는 외

부의 열원이 필요하지 않고 0.1 ~ 0.5 cm/sec의 속도로 반응원료를 따라 신속히 반응하게 된다.

- [0037] 또한 본 발명의 실리콘 산질화물계 형광체는 자전 연소반응을 진행한 후 생성물을 세척하고 침출하여 얻을 수 있다.
- [0038] 상기 세척은 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있으며 증류수가 바람직하며 1회 이상 세척하는 것도 가능하다.
- [0039] 침출 또한 통상적인 방법을 사용하는 것이 가능하며 불순물로 인해 제조된 실리콘 산질화물계 형광체의 광효율 저하를 막기 위해서 염산용액 또는 황산용액으로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0040] 또한, 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 상기 구조식을 갖는 실리콘 산질화물계 형광체를 제공하며 이를 함유하는 발광소자 및 LED패키지를 제공한다.
- [0041] 본 발명에 따라 제조된 상기 구조식을 갖는 실리콘 산질화물계 형광체는 종래 형광체의 일반적인 형상과 달리 판상형을 갖는 것으로 이러한 형상이 만들어 지는 이유는 일례를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0042] 상기 연소반응 중 다음과 같은 반응식에서 생성된 Ma_2SiO_3 (Ma는 알칼리금속) 및 $\text{Ma}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Ma는 알칼리금속)가 분말의 형성과정 중에 참여하여 실리콘 산질화물의 입자의 성장을 판상형으로 유도하기 때문인 것으로 여겨진다.
- [0043] 이에 본 발명의 실리콘원으로 사용된 산화실리콘과 환원제는 판상형 입자제조에 매우 중요한 역할을 한다고 할 수 있다.
- [0044] $\text{Ma}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ma}_2\text{SiO}_3$ 식(1)
- [0045] $\text{Ma}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ma}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 식(2)
- [0046] (상기 식 (1) 및 (2)에서 Ma는 알칼리금속이다.)
- [0047] 또한, 본 발명에 따라 제조된 상기 구조식을 갖는 실리콘 산질화물계 형광체는 분말 형상이 판상형을 갖기 때문에 비표면적이 높아 이를 포함하는 발광소자 및 LED패키지의 효율을 높일 수 있다.
- [0048] 즉, LED패키지의 제조 과정에서 형광체와 투명실리콘을 섞어 형광체를 실리콘에 고르게 분산시킨 후 이를 LED기판위에 부착시키는 과정으로 진행된다.
- [0049] 이러한 과정에 따라 제조된 LED기판에서 나오는 빛을 형광체가 흡수하여 형광체 고유의 파장으로 발산을 하게 되는 데, 형광체의 비표면적이 높으면 LED 기판에서 나오는 빛을 흡수하는 면이 많아지게 되고 발산하는 빛의 양도 역시 많아지게 되어 적은양의 형광체로도 많은 양의 빛을 발산하여 LED의 효율을 높이는 장점이 있다.
- [0050] 이러한 측면에서 본 발명에 따라 제조된 높은 비표면적을 갖는 판상형 실리콘 산질화물계 형광체를 채용한 발광소자 및 LED패키지는 중량대비 높은 효율을 가지게 된다.
- [0051] 본 발명에 따라 제조된 상기 구조식을 만족하는 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법은 형광체 분말입자크기를 제어할 수 있으며 제조되는 형광체의 순도가 높은 장점이 있다.
- [0052] 또한 본 발명에 따라 제조된 실리콘 산질화물계 형광체의 제조방법은 기존의방법에 비해 공정이 매우 단순하고 공정 시간이 짧고, 열효율 및 생산성이 우수하여 제조 원가를 절감할 수 있는 장점이 있다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체 분말은 알칼리 토금속과 희토류 금속의 종류 및 농도에 따라 발광영역이 청녹색에서 황색에까지 분포한다.
- [0054] 또한 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 판상형으로 비표면적이 우수하여 중량대비 광효율이 높다.
- [0055] 또한 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 자전 연소반응에 의해 제조되어 형광체 분말의 입자크기를 서브마이크론에서 마이크로 단위로 제어할 수 있다.
- [0056] 또한 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체는 순도가 매우 높고 기존의 제조공정에 비해 공정이 매우 단순하고 공정 시간이 짧으며, 열효율 및 생산성이 우수하여 제조 원가를 절감할 수 있다.
- [0057] 또한 본 발명에 따른 실리콘 산질화물계 형광체를 포함하는 발광 소자 및 LED패키지는 발광영역이 청녹색에서

황색에까지 분포하며 효율이 높은 장점을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
 도 2는 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
 도 3은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 주사전자현미경사진이며,
 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 X-선 회절분석 결과를 도시한 도면이며,
 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이며,
 도 6은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이며,
 도 7은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
 도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 LED PKG 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] [실시예 1]
 [0060] 과산화스트론튬(SrO_2 , Acros, 1314-18-7), 산화유로븀(Eu_2O_3 , Alfa Aesar, 1308-96-9), 실리콘(Si , 삼전화학, S2381), 산화실리콘(SiO_2 , Junsei, 53120-1250), 아지드화나트륨(NaN_3 , 대정화금, 255S0074), 염화스트론튬(SrCl_2 , 대정화금, 7667-4400) 분말을 0.25 : 0.075 : 1.0 : 2.0 : 2.5 : 1.5의 몰비로 칭량한 후, 지르코니아 볼을 원료의 1/2 무게비로 혼합하여 볼밀기로 24시간 동안 혼합하였다. 혼합물을 고순도 알루미늄 내화물 용기에 넣어 5Mpa로 가압하여 적층한 후, 반응기에 넣고, 질소 가스를 충전-진공배출하는 퍼징과정을 3회 이상 반복한 후, 반응기 내부를 5 Mpa의 질소 가스로 충전 유지시켰다. 적층된 원료의 일부분을 열선을 이용하여 점화시켜 자전 반응이 일어나도록 하여 분말을 합성하였다. 합성된 분말을 2 내지 3회 수세한 후, pH 1의 HCl 용액과 혼합하여 2시간 동안 교반한 후, 분말을 분리 회수하여 워싱하였다. 이후, 회수된 분말을 100℃에서 2시간 동안 건조하여 실리콘 산질화물 분말을 제조하였다.
- [0061] [실시예 2]
 [0062] 산화바륨(BaO , 대정화금, 03838), 산화유로븀, 실리콘, 산화실리콘, 아지드화나트륨, 염화스트론튬 분말을 0.25 : 0.075 : 1.0 : 2.0 : 2.5 : 1.5의 몰비로 칭량하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 산질화물 분말을 제조하였다.
- [0063] [실시예3]
 [0064] 과산화바륨(BaO_2 , Kanto, 04041-01), 산화유로븀, 실리콘, 산화규소, 아지드화나트륨, 염화바륨(BaCl_2 , 대정화금, 2003-4405) 분말을 0.25 : 0.075 : 1.0 : 2.0 : 2.5 : 1.5의 몰비로 칭량하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 산질화물 분말을 제조하였다.
- [0065] 상기의 실시예 1 내지 3에서 얻어진 실리콘 산질화물계 분말에 대해서, X-ray 회절분석에 의한 화학조성의 분석하여 도 5에 나타내었으며, 전자현미경에 의한 입자형태 관찰은 도 1 내지 도 3에 나타내었다.
- [0066] 또한 상기의 실시예 1 내지 3에서 얻어진 실리콘 산질화물계 분말을 BET 분석에 의해 비표면적을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0067]

항목	비표면적(m^2/g)
표준샘플(SiAlON, DENKA사)	0.511
실시예1	4.768
실시예2	4.762
실시예3	4.821

[0068]

표 1에서 보이는 바와 같이 표준샘플(SiAlON, DENKA사)에 비하여 상기 실시예 1 내지 3의 산질화물계 형광체 분말의 비표면적이 상당히 높음을 알 수 있다.

[0069]

또한, 실시예 1 내지 3에서 제조한 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 형광 특성을 평가하기 위해서, 형광측정장치(JASCO사 제 FP-6500)를 이용하여, 검출 파장 520~560nm에 있어서의 여기스펙트럼과 여기파장 450nm에 있어서의 발광스펙트럼을 측정하였으며 그 결과를 도 6 내지 도 8에 나타내었으며, 도 6~7에 알 수 있듯이 제조된 분말의 발광스펙트럼은 청녹색영역에서 황색영역까지 구현됨을 알 수 있다.

[0070]

또한 450~452.5nm블루칩위에 실시예 1에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 LED패키지(LED PKG)적용 시 비교샘플과의 광특성을 비교하여 그 결과를 하기 표2에 나타내었다.

표 2

[0071]

Sample	CIE-x	CIE-y	Intensity(%)	사용된 중량(wt%)
비교샘플(SiAlON, DENKA사)	0.237	0.302	100	11.5
실시예1(H106)	0.249	0.302	102	6.5

[0072]

표2는 450~452.5nm블루칩위에 실시예 1에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 LED PKG적용 시 비교샘플과의 광특성 비교를 나타낸 것으로 이 때 블루칩 위의 주체(산질화물계 형광체), 경화제, 산질화물계 형광체의 조성비는 아래와 같다.((비교샘플 DENKA), 10 : 10 : 2.6), ((본 제품 실시예1(H106)), 10 : 10 : 1.4).

[0073]

표2의 결과를 보면 비교샘플과 본 발명에 의해 제조된 분말을 비교했을 때 본 발명에 의해 제조된 분말을 비교샘플의 약 50%만 첨가해도 동일 색좌표가 구현되며, LED제품의 발광강도가 약 2%증가함을 알 수 있다. 따라서 본제품은 양산시 중량비에 의한 원가 절감이 현저함을 알 수 있다.

[0074]

또한, 도 1 내지 도 3에서 알 수 있듯이, 본 발명의 제조방법에 의해 분말의 평균입자크기가 $3.0\mu m$ 이하의 실리콘 산질화물 분말이 제조됨을 알 수 있으며 합성된 분말이 입자간 뭉침이 적고 입자형상이 판상을 가짐을 알 수 있다.

[0075]

도 4는 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 실리콘 산질화물 분말의 X-선회절 결과를 도시한 도면으로 도면에서 보이는 바와 같이 다른 분순물을 함유하지 않는 결정질의 순수한 실리콘 산질화물이 제조됨을 알 수 있다.

[0076]

도 8은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 LED PKG 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 도 8에서 알 수 있듯이 생성된 스펙트럼의 면적을 비교샘플과 비교할 때 본발명의 실시예 2에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 스펙트럼 면적이 더 넓은 것을 보여주며 이는 실시예 2에서 제조된 실리콘 산질화물계 형광체 분말의 발광강도가 더 높다는 것을 보여준다.

[0077]

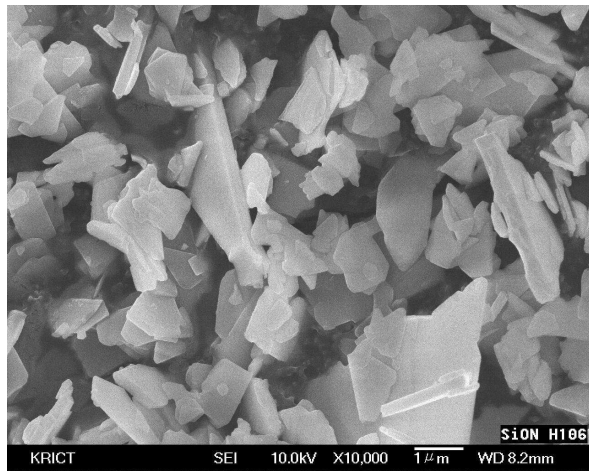
이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0078]

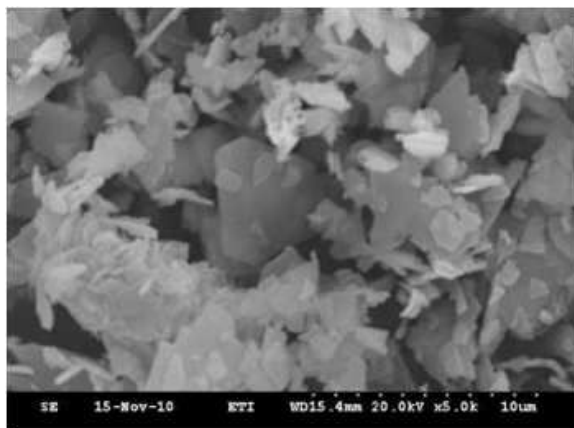
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

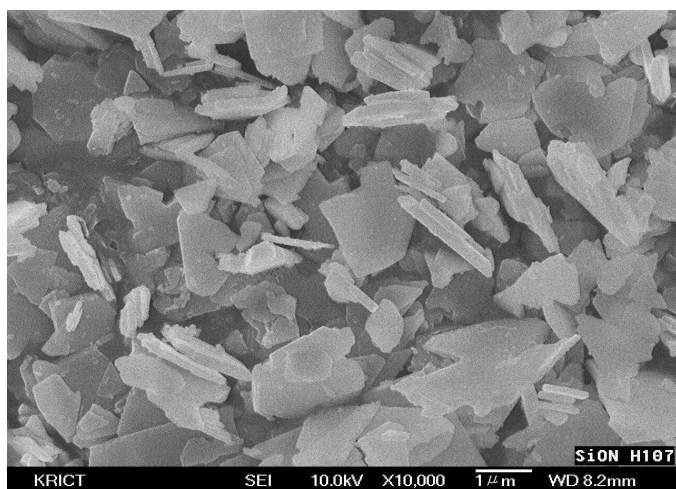
도면1



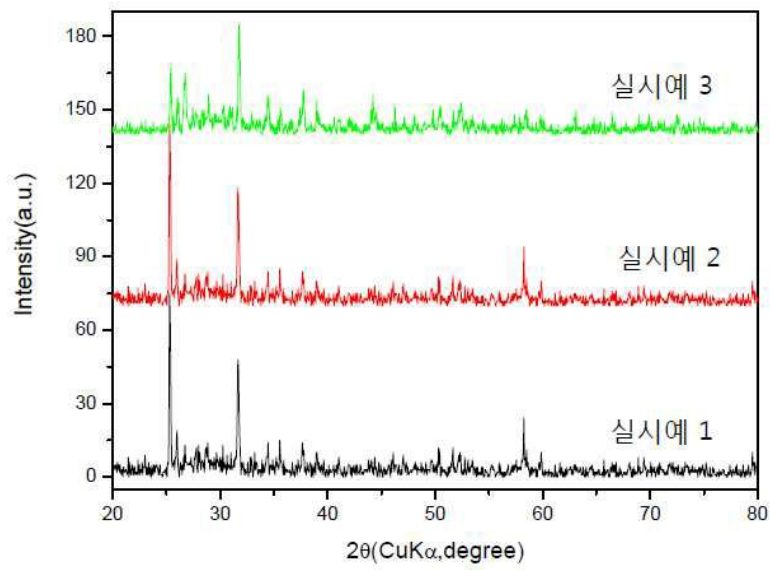
도면2



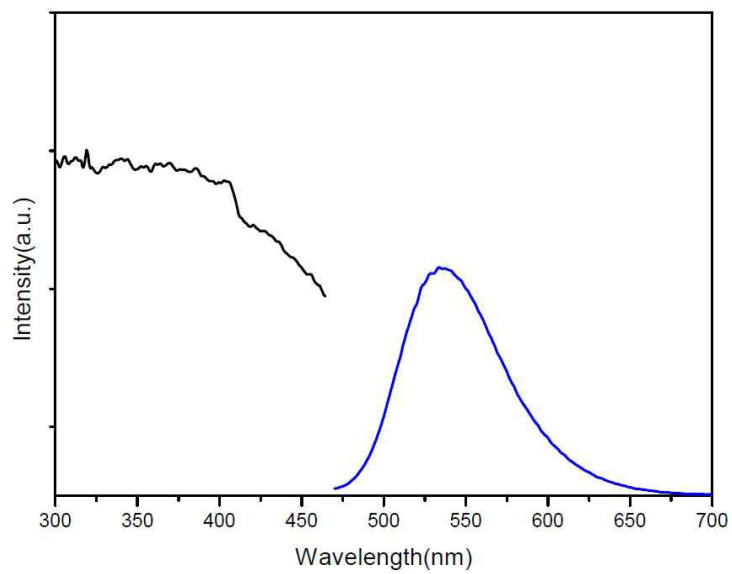
도면3



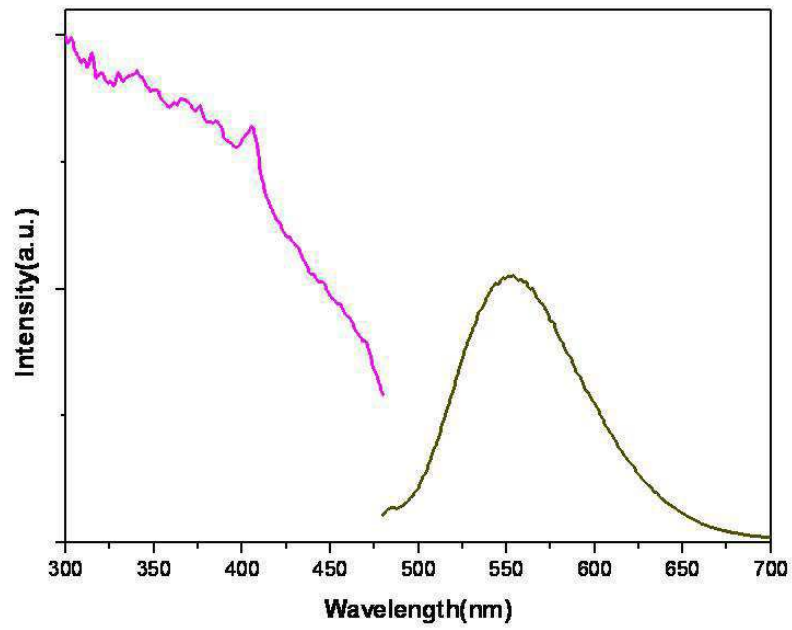
도면4



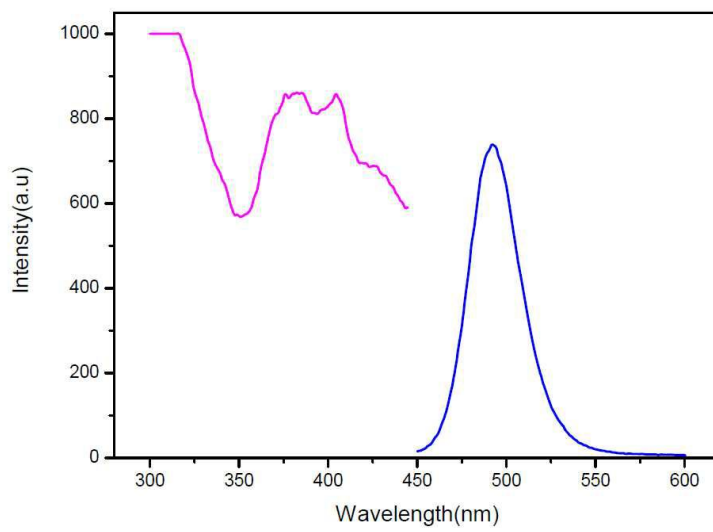
도면5



도면6



도면7



도면8

