

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호
WO 2011/105836 A2

PCT

(43) 국제공개일
2011년 9월 1일 (01.09.2011)

- (51) 국제특허분류:
C09K 11/86 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001304
- (22) 국제출원일: 2011년 2월 24일 (24.02.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0017302 2010년 2월 25일 (25.02.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 대전 유성구 장동 100번지, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 김창해 (KIM, Chang Hae) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 138 동 1402 호, 305-333 Daejeon (KR). 최강식 (CHOI, Kang Sik) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 100번지 한국화학연구원 창조관 320 호, 305-343 Daejeon (KR). 유화성 (YOU, Hwa Sung) [KR/KR]; 대

전광역시 유성구 장동 신성로 19 한국화학연구원 기숙사 창조관, 305-343 Daejeon (KR). 이정표 (LEE, Jung Pyo) [KR/KR]; 충청북도 옥천군 옥천읍 마암리 102-5, 373-808 Chungbuk (KR). 채혜원 (CHAE, Hye Won) [KR/KR]; 경기도 고양시 일산서구 주엽 2 동 문춘마을 2 단지아파트 205 동 702 호, 411-741 Gyeonggi-do (KR). 문인모 (MUN, In Mo) [KR/KR]; 충청남도 공주시 월미동 150-1, 314-160 Chungcheongnam-do (KR). 정우철 (JEONG, Woo Chul) [KR/KR]; 인천광역시 서구 검암동 512-1 번지 삼보해피하임 302 동 602 호, 404-847 Incheon (KR).

(74) 대리인: 한라특허법인 (HALLA PATENT & LAW FIRM); 서울시 강남구 도곡동 949-3 캠프양재타워 9층, 135-270 Seoul (KR).

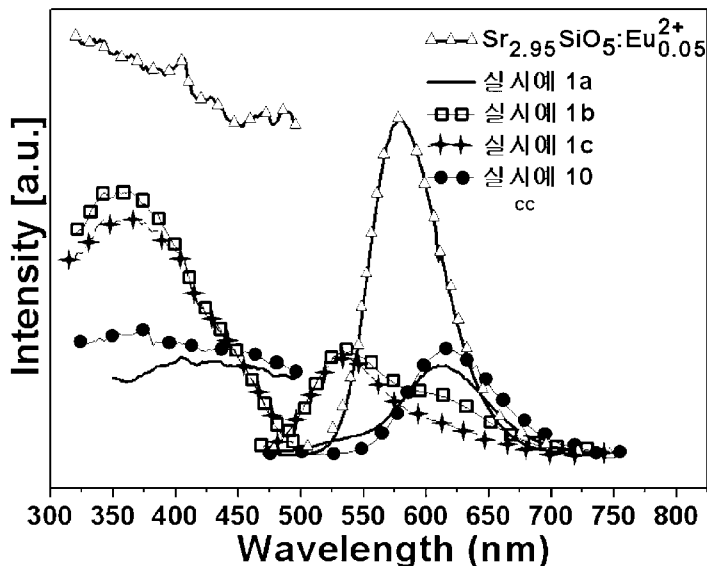
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING NITRIDE-BASED PHOSPHORS USING SILICATE-BASED PRECURSORS

(54) 발명의 명칭: 실리케이트계 전구체를 이용한 질화물계 형광체의 제조방법

[Fig. 1]



CC ... Embodiment

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing nitride-based phosphors, and more particularly, to a method for preparing nitride-based phosphors using europium as an active agent, and firing silicate-based precursors which contain, as main components, alkaline earth metals and silicon and which serve as raw materials, together with a compound of silicon nitride (Si_3N_4) alone or a mixture of silicon nitride (Si_3N_4) and silicon dioxide (SiO_2).

(57) 요약서: 본 발명은 질화물계 형광체의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유로피움을 활성제로 사용하고, 알칼리토금속과 규소를 주성분으로 하는 실리케이트계 전구체를 원료물질로 사용하여 질화규소(Si_3N_4) 단독 화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 이산화규소(SiO_2)의 혼합물과 소성시켜 질화물계 형광체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

WO 2011/105836 A2



OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 실리케이트계 전구체를 이용한 질화물계 형광체의 제조방법

기술분야

[0001] 본 발명은 알칼리토금속과 규소를 주성분으로 하는 실리케이트계 전구체를 질화규소(Si_3N_4) 단독 화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 이산화규소(SiO_2)의 혼합물과 소성시켜 질화물계 형광체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002]

배경기술

[0003] 최근 세계적으로 활발하게 연구가 진행되고 있는 백색 발광 다이오드(Light Emission Diode, LED)의 제작 기술은 크게 3가지가 대별될 수 있다. 첫째, 적색, 청색 및 녹색 발광 다이오드 칩들을 한 패키지 안에 실장하고 각각의 칩을 제어함으로써 백색 발광 소자를 제작하는 기술; 둘째, 자외선 발광 다이오드 칩에 적색, 청색 및 녹색 발광 특성을 갖는 형광체를 도포하여 백색 발광 소자를 제작하는 기술; 및 셋째, 청색 발광 다이오드 칩에 황색 발광 특성을 갖는 형광체를 도포하여 백색 발광 소자를 제작하는 기술이다.

[0004] 상기한 종래의 기술 중, 다이오드 칩만을 사용하는 첫 번째 백색 발광 소자의 제작 기술은 각각의 칩의 동작 전압이 불균일하고 주변 온도에 따라 각각의 칩의 출력이 변함으로써 색 좌표가 달라지기 때문에 각각의 색을 균일하게 혼합하도록 제어하는데 어려움이 있어 순수 백색광을 얻기가 힘들었다. 또한, 각각의 발광 다이오드 칩의 동작 전압에 따른 문제점을 해결하기 위해서는 각각의 다이오드 칩에 대한 전기적 특성들을 고려한 별도의 동작 회로가 필요하고 이를 제어해야 하기 때문에 제조과정이 복잡할 뿐 아니라 고휘도 백색광을 구현하기에는 소비전력의 측면에서 비효율적이었다.

[0005] 상기와 같은 문제점으로 인하여, 현재 백색 발광 소자 생산업체들은 자외선 발광 다이오드 칩에 적색, 청색 및 녹색 발광 특성을 갖는 형광체들이 일정한 비율로 혼합된 형광체를 도포하는 두 번째 제작 기술, 또는 청색 발광 다이오드 칩에 황색 발광 특성을 갖는 형광체를 도포하는 세 번째 제작 기술을 주로 이용하고 있다. 이러한 방법은 상기 적색, 청색 및 녹색 발광 다이오드 칩을 각각 이용하는 첫 번째 기술보다 공정이 단순하고, 경제적인 장점이 있고, 형광체의 발광되는 빛을 이용하여 가변혼색이 가능하기 때문에 색 좌표를 맞추기가 용이하고 다양한 색 구현이 가능한 장점이 있다.

[0006] 특히, 청색 발광 다이오드 칩 위에 유로피움을 활성제로 사용하고, 알칼리토금속을 함유한 실리케이트계 형광체를 이용하는 방법과 관련하여 다수의 특허가 출원되어 있다. 예를 들면, 대한민국 특허공개 제2003-67,609호, 제2006-15,036호 및 제2002-25,696호 등에서는 주로 460 nm 영역에서 청색으로

발광하는 갈륨나이트라이드(GaN) LED 칩과 황색으로 발광하는 YAG : Ce³⁺ (Yttrium Aluminum Garnet) 형광체를 이용하여 백색을 구현하고자 하였다. 또한, 대한민국 특허공개 제2006-111,116호에서는 (Sr_{1-x-y}A_x)₂SiO_z:Eu_y (A는 Mg, Ca, Sr, Br 및 Ra으로 이루어진 군에서 선택된 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속이며, 0≤x<1이고, 0.001≤y≤0.3 이고, Z는 1 내지 5의 정수이다.)의 화학식을 갖는 형광체를 개시하고 있다. 상기 형광체는 x가 특히, 0≤x≤0.35인 경우에는 약 300 nm 내지 480 nm 범위에서 흡수피크를 나타내고, 약 500 nm 내지 680 nm 범위에서 발광피크를 나타내는 황색 발광을 나타내고 있다.

- [0007] 이와 같이 단파장 범위를 갖는 발광 다이오드 칩 위에 형광체를 도포하여 백색광을 구현하는 방법은 형광체의 여기 파장과 광원 파장이 정확하게 일치하여야 한다. 이들 파장이 서로 일치하지 않을 경우 형광체의 여기 효율이 낮아 휘도가 매우 낮고, 색 좌표 편차가 심하게 된다. 또한, 녹색 발광 실리콘계 형광체를 이용하여 발광 소자를 구현할 수도 있는데, 보통 Eu²⁺ 이온을 활성제로 사용하고 A₂SiO₄:Eu²⁺의 화학식을 갖는 녹색 형광체가 사용된다(상기 화학식의 "A"는 "Sr", "Ba", "Ca", "Mg" 등의 2종 이상의 화합물을 의미하며, Eu²⁺외에 다른 이온이 co-doping 되는 경우도 있음).
- [0008] 기존의 실리콘계 형광체들은 이렇게 백색 발광 소자의 구현에 매우 유동적이고 효율적인 특징을 가지고 있기는 하나, 백색 발광 소자에 사용되어지는 자외선 또는 청색 발광 다이오드 칩의 성능이 지속적으로 향상되고 있음을 감안할 때 이에 적합하게 형광체에 대해서도 보다 높은 광 변환 효율이 요구된다. 자외선 또는 청색 발광 다이오드 칩에 형광체 도포가 기반인 백색 발광 소자는 기본적으로 칩 자체의 광이 높아지면 그에 따른 형광체가 변환해야 할 광량이 증가하므로 형광체의 사용량은 당연히 증가하게 된다. 그러나, 백색 발광 소자 장치에 형광체가 차지할 수 있는 공간이 제한적이므로 광 변환 효율을 충족시키지 못하면 형광체 입자들 사이에서 일어나는 물리적인 문제점으로 인해 백색 발광 소자의 효율을 저하시키는 문제점이 발생한다. 이러한 문제점은 광 변환 효율이 높다고 알려진 질화물계 형광체 사용에 의해 해결될 수 있다.

- [0009] 질화물계 형광체(nitride phosphor)는 일본 니치아화학 공업(주)(NICHIA CHEM IND LTD) 등을 비롯하여 이미 많은 연구가 진행되어 왔고(일본특허공개 2008-163259호, 2007-131794호 및 국제공개특허 WO 2006/077740호), 산업적으로도 다수 사용되어지고 있다. 하지만, 높은 광 변환 효율을 갖는 질화물계 형광체를 제조하기 위해서는 공기 중에서 쉽게 산화되므로 취급이 까다로운 순수 금속 물질을 원료 물질로 사용하거나 소성 분위기가 고온 및 고압 조건을 유지하므로 일반적인 장비로는 접근하기 어려운 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해, 형광체의 제조방법으로서 CRN 방법(Carbothermal Reduction Nitridation Method), GRN 방법(Gas Reduction Nitridation Method) 등이 연구되어지고 있으나, 아직 그 기술수준이 미흡하여 상업적으로 이용하기에는

한계가 있다. 산질화물계 형광체(oxynitride phosphor) 역시 질화물계 형광체에 비해 비교적 합성이 용이하나, 합성용량이 증가에 따른 시료의 합성대기 조건을 충족시키기 위해서는 고온, 고압의 상태를 만들어 주어야 하며 이를 충족하지 못하면 시료의 합성대기 표면 혹은 안쪽에 심하게 불균일한 모폴로지(Morphology) 현상이 일어난다.

[0010]

발명의 요약

기술적 과제

[0011] 본 발명은 알칼리토금속과 규소를 주성분으로 하는 실리케이트계 전구체를 원료물질로 사용하고 있어 취급이 용이하고, 이 원료물질을 안정적인 조건하에서 질화시켜 질화물계 형광체를 제조하는 방법 제공을 목적으로 한다.

[0012] 즉, 본 발명은 질화법(nitridation method)으로 CRN 방법 또는 GRN 방법을 적용하는 대신에 특정 조성의 실리케이트계 전구체에 질화규소(Si_3N_4)를 첨가하는 방법을 사용하여 안정적인 조건하에서 대용량의 질화물계 형광체를 제조하는 것이 가능하다. 특히, 실리케이트계 전구체를 질화시키는 과정에서 질화규소(Si_3N_4)와 함께 이산화규소(SiO_2)를 첨가하여 소성하게 되면, 사용한 실리케이트계 전구체가 같아도 형광체의 질소와 산소의 비율이 제어된 형광체 제조가 가능한 효과를 얻을 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기한 제조방법으로부터 제조된 질화물계 형광체를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0014]

과제 해결 수단

[0015] 본 발명은 하기 화학식 1의 조성을 가지는 실리케이트계 전구체를 질화규소(Si_3N_4) 단독 화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 이산화규소(SiO_2)의 혼합물과 함께 소성하여, 질화물계 형광체를 제조하는 방법을 그 특징으로 한다.

[0016] [화학식 1]

[0017] $(\text{M1}_{16-x-y}\text{M2}_y)\text{Si}_a\text{O}_b\text{X}_c:\text{Eu}^{2+}_z$

[0018] 상기 화학식 1에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택된 할로젠 이온이고, $0 \leq x \leq 16$, $0 \leq y \leq 16$, $0 \leq z \leq 3$, $0.9 < a \leq 6$, $3 \leq b \leq 24$, $0 \leq c \leq 8$ 이고, 단 $0 \leq x+y \leq 16$ 이다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기한 제조방법으로부터 제조된 하기 화학식 2로 표시되는 질화물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 산질화물로부터 선택된 단일 조성 또는 혼합조성을 이루고 있는 질화물계 형광체를 그 특징으로 한다.

[0020] [화학식 2]

[0021] $(\text{M1}, \text{M2})_{2-z}\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}_z$

[0022] 상기 화학식 2에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로

이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 < z \leq 2$ 이다.

[0023] [화학식 3]

[0024] $(M1, M2)_{x-z} Si_a O_b N_c : Eu_z$

[0025] 상기 화학식 3에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 < x \leq 3$, $0 < z \leq 3$, $2 \leq a \leq 6$, $2 \leq b \leq 12$, $0 < c \leq 4$ 이고, 단 $0 < x - z \leq 3$ 이다.

[0026]

발명의 효과

[0027] 본 발명은 원료물질로 사용된 실리케이트계 전구체를 구성하는 알칼리토금속의 종류와 함량 조절에 의해서, 제조된 질화물계 형광체의 발광 파장 제어가 가능한 효과가 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 부활성제로서 유로피움(Eu^{2+}) 이외에도 추가로 이트륨(Y), 세륨(Ce), 란탄(La), 망간(Mn) 및 사마륨(Sm) 중에서 선택된 단일 또는 2종 이상의 부활성제를 선택 사용하여, 제조된 질화물계 형광체의 발광 파장 변화 및 휘도를 향상시키는 효과가 있다.

[0029] 또한, 본 발명은 질화제로서 사용되는 질화규소(Si_3N_4)의 첨가량 또는 소성온도 등의 조절에 의해서, 제조된 질화물계 형광체의 발광 파장 제어가 가능한 효과가 있다.

[0030] 또한, 본 발명은 질화규소(Si_3N_4)의 첨가량 또는 소성온도 등의 조절에 의해 단일 상 또는 두 종류 이상의 혼합 상으로 존재하는 형태의 형광체 제조가 가능한 효과가 있고, 이는 백색광 소자 구현 시 발광 파장이 다른 형광체의 혼합과정을 생략할 수 있어 공정을 단순화하는 부가 효과가 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 질화규소(Si_3N_4)와 함께 추가로 이산화규소(SiO_2)를 첨가하여 소성하게 되면, 제조된 질화물계 형광체에 사용한 실리케이트계 전구체가 같아도 형광체의 질소와 산소의 비율이 제어된 형광체 제조가 가능한 효과가 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 제조방법으로 제조된 질화물계 형광체는 발광 다이오드, 레이저 다이오드, 면 발광 레이저 다이오드, 무기 일렉트로루미네센스 소자, 또는 유기 일렉트로루미네센스 소자와 같은 발광 소자 제작에 유용하다.

[0033]

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 실시예 1a, 1b 및 1c와, 실시예 10에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.

[0035] 도 2는 실시예 1a 및 1c에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.

[0036] 도 3은 실시예 2d 및 실시예 11에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.

[0037] 도 4는 실시예 2a, 2b, 2c, 2d 및 2e에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.

[0038] 도 5는 실시예 3c 및 실시예 12에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.

- [0039] 도 6은 실시예 3a, 3b 및 3c에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0040] 도 7은 실시예 4d 및 실시예 13에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.
- [0041] 도 8은 실시예 4a, 4b, 4c, 4d 및 4e에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0042] 도 9는 실시예 5e 및 실시예 14에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.
- [0043] 도 10은 실시예 5a, 5b, 5c, 5d 및 5e에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0044] 도 11은 실시예 6d 및 실시예 15에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.
- [0045] 도 12는 실시예 6a, 6b, 6c, 6d 및 6e에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0046] 도 13은 실시예 7b 및 실시예 16에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.
- [0047] 도 14는 실시예 7a, 7b 및 7c에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0048] 도 15는 실시예 8b 및 실시예 17에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.
- [0049] 도 16은 실시예 8a, 8b 및 8c에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0050] 도 17은 실시예 9a, 9b 및 실시예 18에서 제조된 형광체의 발광스펙트럼이다.
- [0051] 도 18은 실시예 9a 및 9b에서 제조된 형광체의 XRD 패턴 그래프이다.
- [0052] 도 19는 패키지 형태의 백색 발광 다이오드의 개략도이다.
- [0053] 도 20은 탑 백색 발광 다이오드의 개략도이다.
- [0054] [도면의 주요부분에 대한 부호의 설명]
- [0055] 1: 자외선 발광 칩 2: 은(Ag) 페이스트
- [0056] 3: 삼원색 형광 물질 4: 금(Au) 와이어
- [0057] 5: 에폭시 6: 리드 프레임
- [0058] 도 21은 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 및 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 혼합상 형광체를 에폭시 수지 중량 대비 1:0.3 중량비 및 1:0.4 중량비로 혼합 사용하여 제작한 백색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0059]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [0060] 본 발명에 따른 질화물계 형광체의 제조방법은 과정별로 보다 세분화하면 하기와 같은 3단계 과정을 포함하여 이루어진다.
- [0061] 상기 화학식 1의 조성을 갖는 실리케이트계 전구체에 질화규소(Si_3N_4) 단독 화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 이산화규소(SiO_2)의 혼합물을 첨가하여 혼합하는 1단계;
- [0062] 상기 1단계의 혼합물을 오븐에서 100°C 내지 150°C 온도로 건조하는 2단계; 및
- [0063] 상기 2단계의 건조된 혼합물을 부피비가 75 ~ 95 : 25 ~ 5 부피%인 질소와 수소의 혼합 가스 분위기 및 1200°C 내지 1600°C 온도 조건하에서 소성하여, 상기 화학식 2 또는 3으로부터 선택된 단일 조성 또는 혼합 조성의 질화물계 형광체를 제조하는 3단계.
- [0064] 이러한 본 발명에 따른 질화물계 형광체의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0065] 제 1단계는 원료물질로 사용된 실리케이트계 전구체와 질화규소(Si_3N_4) 단독

화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 이산화규소(SiO_2)의 혼합물을 혼합하는 단계이다.

[0066] 본 발명이 원료물질로 사용하는 실리케이트계 전구체는 알칼리토금속과 규소를 주성분으로 포함한다. 알칼리토금속은 마그네슘(Mg), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca) 및 바륨(Ba) 중에서 선택된 1종 이상의 금속이 사용되며, 사용되는 알칼리토금속의 종류 및 함량 조절에 의해 형광체의 발광 파장 제어도 가능하다.

[0067] 또한, 상기 실리케이트계 전구체는 필요에 따라 활성제로서 유로피움(Eu^{2+})이 포함 또는 비포함될 수도 있다. 만약, 유로피움이 비포함된 실리케이트계 전구체를 선택 사용하는 경우에는 본 발명의 제 1단계에 따른 혼합과정에서 활성제를 추가로 포함시키도록 한다. 본 발명이 사용하는 활성제는 유로피움(Eu)을 필수성분으로 하며, 필요에 따라 유로피움(Eu)과 함께 부활성제로 이트륨(Y), 세륨(Ce), 란탄(La), 망간(Mn) 및 사마륨(Sm) 중에서 선택된 단일 또는 2종 이상의 부활성제를 추가로 사용하여 형광체의 발광 파장 및 휘도를 변화시킬 수도 있다.

[0068] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 실리케이트계 전구체를 보다 구체적으로 예시하면 하기 화학식 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 1f, 1g, 1h, 및 1i로 각각 나타낼 수 있다.

[0069] [화학식 1a]

[0070] $(\text{M1}, \text{M2})_{3-x-z} \text{SiO}_{5-b} : \text{Eu}^{2+}_z$

[0071] 상기 화학식 1a에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq z \leq 3$ 이고, 단 $z \leq 3-x$ 이다.

[0072] [화학식 1b]

[0073] $(\text{M1}, \text{M2})_{3-z} \text{SiO}_5 : \text{Eu}^{2+}_z$

[0074] 상기 화학식 1b에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 3$ 이다.

[0075] [화학식 1c]

[0076] $(\text{M1}, \text{M2})_{2-z} \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}_z$

[0077] 상기 화학식 1c에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 2$ 이다.

[0078] [화학식 1d]

[0079] $(\text{M1}, \text{M2})_{3-x-z} \text{MgSi}_2\text{O}_6 : \text{Eu}^{2+}_z$

[0080] 상기 화학식 1d에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 알칼리토금속 이온과 Eu^{2+} 으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속이온이고, $0 \leq x \leq 1$, $7 \leq b \leq 8$, $0 \leq z \leq 1$ 이다.

[0081] [화학식 1e]

[0082] $(\text{M1}, \text{M2})_{3-z} \text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}_z$

- [0083] 상기 화학식 1e에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0084] [화학식 1f]
- [0085] $(M1, M2)_{2-z}MgSi_2O_7:Eu^{2+}_z$
- [0086] 상기 화학식 1f에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0087] [화학식 1g]
- [0088] $(M1, M2)_{8-x-z}Mg_cSi_aO_bX_d:Eu^{2+}_z$
- [0089] 상기 화학식 1g에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택된 할로젠 이온이고, $0 \leq x \leq 5$, $1 \leq a \leq 4$, $4 \leq b \leq 16$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < d \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0090] [화학식 1h]
- [0091] $(M1, M2)_{3-z}SiO_4Cl_2:Eu^{2+}_z$
- [0092] 상기 화학식 1h에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0093] [화학식 1i]
- [0094] $(M1, M2)_{8-z}MgSi_4O_{16}Cl_2:Eu^{2+}_z$
- [0095] 상기 화학식 1i에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [0096] 상기한 실리케이트계 전구체와 질화규소(Si_3N_4) 그리고 이산화규소(SiO_2) 및/또는 활성제 및/또는 부활성제를 혼합하는 방법은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 막자유발, 습식 불밀 또는 건식 불밀 등의 방법을 이용할 수 있다. 또한, 상기 실리케이트계 전구체와 질화규소(Si_3N_4)의 혼합은 특별한 용매 사용 없이 분말 상태로 혼합할 수 있고, 또는 용매를 사용하여 슬러리 상태로 혼합할 수도 있다. 혼합에 사용되는 용매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 증류수, 탄소수가 1 내지 4개인 저급 알콜 또는 아세톤 등을 사용할 수 있다.
- [0097] 제 2단계는 상기의 혼합물을 건조하는 단계이다.
- [0098] 상기 건조는 소성 전에 이루어지는 과정으로, 혼합물 중에 포함된 수분 및 용매를 증발 제거하기 위하여 실시한다. 상기 건조 온도는 100°C 내지 150°C 범위를 유지한다. 이때, 건조온도가 100°C 미만인 경우에는 수분 및 용매가 완전히 증발하지 않고 남아 있어 소성 과정에서 부산물을 생성시킬 염려가 있으며, 건조온도가 150°C 를 초과하여 고온을 유지하면 수분 및 용매가 형광체 구성 성분과 반응하여 부산물을 생성할 수 있다.
- [0099] 제 3단계는 상기의 건조 혼합물을 소성하여 질화물계 형광체 분말을 제조하는 단계이다.

[0100] 상기 소성은 질소와 수소의 혼합가스 분위기 하에서 열처리하는 바, 이미 환원이 되어있는 실리케이트계 전구체의 활성제가 산화되는 것을 방지하고, 질화물계 형광체에 환원이 이루어진 상태로 치환되게 하기 위한 단계이다. 보다 구체적으로 상기 소성은 질소와 수소가 75 ~ 95 : 25 ~ 5 부피%의 부피비를 이루는 혼합가스 분위기 하에서 1200°C 내지 1600°C 온도로 열처리함으로써 이루어진다. 혼합가스의 부피비에 있어, 수소의 부피비가 5 부피% 미만인 경우에는 상기 형광체의 환원이 온전히 유지되지 않아 질화물계의 결정이 완전하게 생성되지 않을 수 있으며, 수소의 부피비가 25 부피%를 초과하는 경우에는 상기 혼합가스가 고온에서 반응하기 때문에 폭발의 위험이 있을 수 있다. 또한, 열처리 온도가 1200°C 미만인 경우 때때로 질화물계 형광체가 생성되지 못하는 경우가 생길 수 있으며, 때로는 첨가된 질화규소(Si_3N_4)가 실리케이트계 전구체와 반응하지 못하고 미반응물로 남아 불순물로 작용하여 발광휘도의 감소에 따른 발광 효율이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 그리고, 열처리 온도가 1600°C를 초과하는 경우 때때로 질화물계 형광체의 결정이 유리화되어 녹게 되고, 형광체 분말을 제조하기 어렵게 되어 분말의 크기를 제어하기가 어려운 문제점이 발생할 수 있다.

[0101] 상기 소성하여 제조된 질화물계 형광체는 볼 밀 또는 제트 밀 등을 사용하여 분쇄될 수 있다. 분쇄 및 소성은 2회 이상 반복될 수도 있다. 필요하다면, 제조된 형광체를 세정할 수도 있다. 구체적으로 세정은 소성하여 얻은 형광체를 산과 접촉시키는 것을 포함하며, 때로는 세정의 결과로 형광체의 휘도가 향상되거나 또는 형광체의 온도 특성이 향상되는 효과를 기대할 수도 있다. 형광체를 산과 접촉시키는 방법은 구체적으로 산에 형광체를 침지시키는 방법, 교반하면서 산에 형광체를 침지시키는 방법, 및 습식 볼 밀에 산과 형광체를 혼합하는 방법 등이 사용될 수 있다. 좋기로는 교반을 수행하면서 산에 형광체를 침지시키는 방법이 바람직하다. 세정에 사용되는 산의 선택에 특별한 제한을 두고 있지는 않으며, 구체적으로는 아세트산, 옥살산 등의 유기산 또는 염산, 질산, 황산 등의 무기산이 사용될 수 있고, 좋기로는 염산, 질산 및 황산 중에서 선택된 무기산을 사용하는 것이고, 특히 좋기로는 염산 또는 질산을 사용하는 것이다. 세정에 사용되는 산의 수소 이온 농도는 그 취급상 바람직하게는 대략 0.001 mol/L 내지 2 mol/L 범위이다. 산의 온도는 실온(약 25°C)이며, 필요하다면, 그 산은 대략 30°C 내지 80°C 온도로 가열하여 사용할 수도 있다. 산과 형광체의 접촉 시간은 통상 1초 내지 약 10시간 정도이다.

[0102] 이상의 제조방법을 통하여 제조된 질화물계 형광체는 350 내지 550 nm 파장영역에서 여기되어, 495 내지 630 nm 파장영역에서 중심파장을 갖는 발광특성을 가진다. 또한, 본 발명의 제조방법을 통하여 제조되는 형광체는 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 단일 조성을 가지는 형광체로 제조되거나 또는 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 조성을 가지는 2종 이상의 형광체 혼합물로 제조될 수 있다. 따라서, 제조된 형광체의 발광 스펙트럼은 단일 발광피크 또는 다중

발광피크를 나타낼 수 있다. 다중 발광피크의 발견은 반응원료로 사용된 실리콘이트계 전구체와 반응생성물로 얻어진 질화물계 형광체의 혼합물 존재로 인한 것일 수 있고, 또는 서로 다른 조성의 질화물계 형광체 혼합물의 생성으로 인한 것일 수 있다.

[0103] 한편, 본 발명은 상기 화학식 2 또는 3으로부터 선택된 단일 조성 또는 혼합 조성의 질화물계 형광체를 이용하여 제작된 발광 소자를 그 특징으로 한다. 본 발명에 따른 질화물계 형광체는 고연색성을 가지는 백색광 소자에 단독 사용이 가능하고, 다른 형광체와의 혼합사용이 또한 가능하다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 질화물계 형광체는 우수한 색 연색성, 내구성 및 고 휘도가 요구되는, 발광 다이오드, 레이저 다이오드, 면 발광 레이저 다이오드, 무기 일렉트로루미네선스 소자, 또는 유기 일렉트로루미네선스 소자와 같은 발광 소자에 유용하게 적용될 수 있다. 발광 소자에 사용되는 질화물계 형광체의 크기는 5 내지 20 μm 의 범위가 바람직하다. 이때, 형광체의 크기가 5 μm 미만인 경우에는 휘도저하의 문제점이 발생하고, 20 μm 초과인 경우에는 발광 장치에 적용이 어려운 문제점이 발생할 수도 있다.

[0104] 상기 발광소자의 한 예로서, 발광 다이오드는 광을 내는 광원, 상기 광원을 지지하는 기판(substrate) 및 상기 광원 주위를 몰딩한 몰딩부재를 포함하여 이루어진다. 즉, 본 발명의 질화물계 형광체와 몰딩부재인 투명 수지를 포함하는 발광소자용 코팅 형광체 조성물이 상기 발광다이오드 칩의 주위를 몰딩함으로써 발광 다이오드를 구성할 수 있다. 이때, 상기 발광소자용 코팅 형광체 조성물은 본 발명에 따른 방법에 의한 질화물계 형광체와 투명 수지를 발광 소자의 적용 분야에 따라 일정 함량비로 포함될 수 있다. 투명 수지와 질화물계 형광체의 혼합비는 1:0.01 내지 10 중량비, 바람직하기로는 1:0.1 내지 1 중량비 범위를 유지하도록 한다. 상기 투명 수지는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 요소수지 및 아크릴 수지 등이 사용될 수 있다. 상기 몰딩부재에는 단일구조와 다중구조의 여부와 상관없이, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 형광체가 한 가지 이상 반드시 포함된다.

[0105] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예 및 실험예를 통하여 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 본 발명에 따른 발광다이오드의 구성은 기술적 사상의 범위 내에서도 여러 가지의 부가, 변경 및 삭제가 얼마든지 가능함은 명백하다.

[0106]

[0107] 이하, 본 발명은 하기 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108]

[0109] [실시예]

[0110]

[0111] 실시예 1 내지 18. 질화물계 형광체 분말의 제조

[0112] 하기 표 1 또는 표 2에 나타낸 바와 같은 조성을 가지는 실리케이트계 전구체, 질화규소(Si_3N_4), 이산화규소(SiO_2), 및 유로피움(Eu^{2+}) 활성제를 혼합하고, 50 mL의 에탄올에 넣어 볼밀을 이용하여 1시간 동안 혼합하였다. 상기 혼합물을 100°C 건조기에서 6시간 동안 건조시켜 에탄올을 완전히 휘발시켰다. 용매가 완전히 건조된 상기 혼합 재료는 알루미나 도가니 또는 질화보론 도가니에 넣어 1200 내지 1600°C에서 3 시간 내지 5 시간 동안 소성하였다. 이때, 수소 50 cc/min 및 질소 150 cc/min이 혼합된 혼합가스를 공급함으로써 환원분위기에서 열처리가 되도록 하였다. 소성이 완료되면, 형광체 입자의 크기가 20 μm 이하가 되도록 분쇄하여 형광체 분말을 얻었다.

[0113] 하기 표 1에는 유로피움(Eu^{2+})이 포함된 실리케이트계 전구체를 이용하여 형광체 분말을 제조한 대표적인 예를 나타낸 것이다.

[0114]

[0115]

[Table 1]

구분	실리케이트계 전구체	사용량(g)			소성 온도 (°C)	형광체 조성
		전구체	Si ₃ N ₄	SiO ₂		
실시예 1	Sr _{2.95} SiO ₅ :Eu ²⁺ _{0.05}	1a : 1.7633	1a : 0.2337	-	a : 1400	Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺
		1b : 1.1389	1b : 0.8611	-	b : 1350	Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ , SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
		1c : 0.9372	1c : 1.0628	-	c : 1350	SrSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
실시예 2	Ba _{2.95} SiO ₅ :Eu ²⁺ _{0.05}	2a : 1.8816	2a : 0.1184	-	1350	BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
		2b : 1.8350	2b : 0.1650	-		
		2c : 1.695	2c : 0.3048	-		
		2d : 1.4710	2d : 0.5290	-		
		2e : 1.3797	2e : 0.6203	-		
실시예 3	Ba _{1.9} SiO ₄ :Eu ²⁺ _{1.1}	3a : 1.8396	3a : 0.1604	-	1350	(BaEu)Si ₂ O ₂ N ₂
		3b : 1.5852	3b : 0.4148	-		
		3c : 1.3927	3c : 0.6073	-		
실시예 4	Ba _{1.99} SiO ₅ :Eu ²⁺ _{0.01}	4a : 1.8614	4a : 0.1403	-	1350	BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
		4b : 1.8614	4b : 0.4209	-		
		4c : 1.8614	4c : 0.7015	-		
		4d : 1.8614	4d : 0.9821	-		
		4e : 1.8614	4e : 1.2627	-		
실시예 5	Sr _{2.9} MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ _{0.1}	5a : 1.8853	5a : 0.0623	-	1350	SrMg _{0.99} Si ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
		5b : 1.8853	5b : 0.1869	-		
		5c : 1.885	5c : 0.3115	-		
		5d : 1.8853	5d : 0.4361	-		
		5e : 1.8853	5e : 0.5607	-		
실시예 6	Ba _{2.997} MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ _{0.003}	6a : 1.8614	6a : 0.0623	-	1350	BaMg _{0.99} Si ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
		6b : 1.8614	6b : 0.1869	-		
		6c : 1.8614	6c : 0.3115	-		
		6d : 1.8614	6d : 0.4361	-		
		6e : 1.8614	6e : 0.5607	-		
실시예 7	Ca _{2.7} Sr _{0.2} SiO ₄ Cl ₂ :Eu ²⁺ _{0.1}	7a : 1.6613	7a : 0.3387	-	1250	CaSi ₂ O ₂ N ₂ Cl _{0.667} :Eu ²⁺
		7b : 1.2409	7b : 0.7591	-		
		7c : 0.9903	7c : 1.0097	-		
실시예 8	Ca _{7.9} Mg _{0.7} Si ₄ O ₁₆ Cl ₂ :Eu ²⁺ _{0.1}	8a : 1.3016	8a : 0.6984	-	1300	CaMg _{0.08} Si ₂ O ₂ N ₂ Cl _{0.25} :Eu ²⁺
		8b : 1.1659	8b : 0.8341	-		
		8c : 1.0558	8c : 0.9442	-		
실시예 9	Ba _{1.95} SiO ₄ :Eu ²⁺ _{0.05}	9a : 1.0538	9a : 0.4078	0.1871	1300	Ba ₃ Si ₆ O ₉ N ₄ :Eu ²⁺
		9b : 1.03237	9b : 0.2568	0.3667	1300	Ba ₃ Si ₆ O ₁₂ N ₂ :Eu ²⁺

[0116] 하기 표 2에는 유로피움(Eu²⁺)이 포함되지 않은 실리케이트계 전구체를 이용하여 형광체 분말을 제조한 대표적인 예를 나타낸 것이다.

[0117]

[0118]

[Table 2]

구분	실리케이트계 전구체	사용량 (g)				소성 온도 (℃)	형광체 조성
		전구체	Si ₃ N ₄	SiO ₂	Eu ₂ O ₃		
실시예 10	Sr ₃ SiO ₅	1.3488	0.1697	-	0.0319	1450	Sr ₂ Si ₃ N ₈ :Eu ²⁺
실시예 11	Ba ₃ SiO ₅	1.1226	0.0483 0	-	0.0202	1350	BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
실시예 12	Ba ₂ SiO ₄	0.8649	0.3558	-	0.4909	1350	(BaEu)Si ₂ O ₂ N ₂
실시예 13	Ba ₂ SiO ₄	1.1296	0.4646	-	0.0291	1350	BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
실시예 14	Sr ₃ MgSi ₂ O ₈	1.1289	0.4725	-	0.0222	1350	SrMg _{0.33} Si ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
실시예 15	Ba ₃ MgSi ₂ O ₈	1.1869	0.3986	-	0.0187	1350	BaMg _{0.33} Si ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺
실시예 16	Ca _{2.8} Sr _{0.2} Si ₄ O ₄ Cl ₂	0.9480	0.7091	-	0.0267	1300	CaSi ₂ O ₂ N ₂ Cl _{0.667} :Eu ²⁺
실시예 17	Ca ₈ Mg _{0.7} Si ₄ O ₁₆ Cl ₂	0.9844	0.6769	-	0.0106	1300	CaMg _{0.08} Si ₂ O ₂ N ₂ Cl _{0.25} :Eu ²⁺
실시예 18	Ba ₂ SiO ₄	1.0212	0.2520	0.3598	0.0263	1325	Ba ₃ Si ₆ O ₁₂ N ₂ :Eu ²⁺

[0119] [실험예]

[0120]

[0121] 실험예 1. 형광체의 광학적 특성 분석

[0122] 상기 실시예에서 얻어진 각각의 질화물계 형광체 분말 각각에 대한 450 nm의 여기 파장에서 갖는 발광 스펙트럼과 XRD 패턴은 첨부도면 도 1 내지 도 18으로 나타내었다. 발광 파장의 스펙트럼 및 휘도는 PSI社 광발광(Photoluminescence) 장비를 사용하여 측정하였다. XRD 패턴은 Rikacu-D/max-2200v X-ray diffractometer 기기를 이용하여 측정하였다.

[0123] 첨부도면의 발광 스펙트럼으로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 질화물계 형광체는 450 nm 여기파장에 의하여 495 내지 620 nm의 파장 범위에서 중심파장을 갖는 발광을 함을 알 수 있다. 이것은 다른 구조의 실리케이트계 전구체에도 적용될 수 있어 다양한 색상을 구현할 수 있는 형광체 제조 방법으로 다양한 응용이 가능하다.

[0124] 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조한 질화물계 형광체는 알칼리토금속의 종류와 함량 변화, 질화규소(Si₃N₄) 및 이산화규소(SiO₂)의 첨가량 변화에 따라 형광체의 발광 파장이 변화되며, 부활성제의 선택적 사용에 의해서도 형광체의 발광 파장 변화 및 휘도 증가의 효과가 있음을 알 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 각종 발광 소자에 적용하였을 때, 우수한 소비전력을 나타낼 것으로 기대된다.

[0125]

[0126] 실험예 2: 백색 발광 다이오드의 제작

[0127] 첨부도면 도 19와 도 20은 패키지 형태의 백색 발광 다이오드와 탑 백색 발광 다이오드의 개략도를 나타낸 것이다. 이러한 백색 발광 다이오드는 전극을 가지며, 은(Ag) 페이스트로 접착 고정된 LED 칩을 가지며, 상기 LED 칩은 금(Au) 와이어에 의해 전극에 전기적으로 접속되고 있다. 상기 LED 칩은 홀컵 내에 수용되고, 상기 홀컵은 투명 수지인 에폭시 수지와 형광체를 1:0.3 중량비 및

1:0.4 중량비로 혼합하여 포함시켰다. 혼합한 형광체를 홀컵에 주입하여 140°C에서 경화시켰다. 이렇게 최종 제품으로 제조하였다. 이때, 도 19에서 혼합물 경화부는 리플렉터 내에 형성되었다.

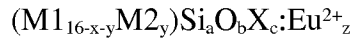
- [0128] 첨부도면 도 21은 상기 표 1의 실시예 1b에서 제조된 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 및 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 혼합상 형광체를 사용하여 제작된 백색 발광 다이오드에 대한 발광 스펙트럼이다. 도 21에 의하면, 발광 파장 범위가 450 nm에서 700 nm 이상까지로 색 재현력이 좋은 백색 발광다이오드 구현이 가능함을 알 수 있고, 에폭시 수지와 형광체를 1:0.3 중량비 사용하여 제작된 백색 발광 다이오드가 보다 더 발광 효율이 우수함을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식 1의 조성을 가지는 실리케이트계 전구체를
질화규소(Si_3N_4) 단독 화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와
이산화규소(SiO_2)의 혼합물과 함께 소성하는 과정을 포함하는
질화물계 형광체의 제조방법 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택된 할로젠 이온이고, $0 \leq x \leq 16$, $0 \leq y \leq 16$, $0 \leq z \leq 3$, $0.9 < a \leq 6$, $3 \leq b \leq 24$, $0 \leq c \leq 8$ 이고, 단 $0 \leq x+y \leq 16$ 이다.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서,

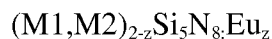
상기 화학식 1의 조성에서 $z=0$ 인 실리케이트계 전구체는 추가로 활성제로서 유클로피움(Eu)을 포함시켜 소성하는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법.

[청구항 3]

청구항 1 또는 2항에 있어서,

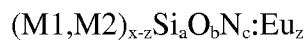
상기 질화물계 형광체는 하기 화학식 2로 표시되는 질화물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 산질화물로부터 선택된 단일 조성 또는 혼합조성을 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 < z \leq 2$ 이다,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 < x \leq 3$, $0 < z \leq 3$, $2 \leq a \leq 6$, $2 \leq b \leq 12$, $0 < c \leq 4$ 이고, 단 $0 < x-z \leq 3$ 이다.

[청구항 4]

청구항 3항에 있어서,

상기 화학식 1의 조성을 갖는 실리케이트계 전구체에 질화규소(Si_3N_4) 단독 화합물 또는 질화규소(Si_3N_4)와 이산화규소(SiO_2)의 혼합물을 첨가하여 혼합하는 1단계;

상기 1단계의 혼합물을 오븐에서 100°C 내지 150°C 온도로

건조하는 2단계; 및

상기 2단계의 건조된 혼합물을 부피비가 75 ~ 95 : 25 ~ 5 부피%인 질소와 수소의 혼합 가스 분위기 및 1200°C 내지 1600°C 온도 조건하에서 소성하여, 상기 화학식 2로 표시되는 질화물 또는 상기 화학식 3으로 표시되는 산질화물로부터 선택된 단일 조성 또는 혼합조성의 질화물계 형광체를 제조하는 3단계; 를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법.

[청구항 5]

청구항 4에 있어서,

상기 화학식 1의 조성에서 $z=0$ 인 실리케이트계 전구체는 제 1단계에서 추가로 활성제로서 유로피움(Eu)을 포함시켜 혼합하는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법.

[청구항 6]

청구항 2 또는 5항에 있어서,

상기 활성제로서 유로피움(Eu)과 함께 이트륨(Y), 세륨(Ce), 란탄(La), 망간(Mn) 및 사마륨(Sm) 중에서 선택된 단일 또는 2종 이상의 부활성제를 추가로 더 사용하는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법.

[청구항 7]

청구항 4에 있어서,

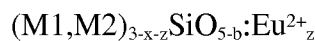
상기 1단계에서는 증류수, 탄소수가 1 내지 4개인 알콜 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일 용매 또는 2종 이상의 혼합용매를 사용하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법.

[청구항 8]

청구항 1에 있어서,

상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1a의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :

[화학식 1a]



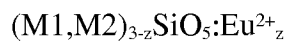
상기 화학식 1a에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq z \leq 3$ 이다.

[청구항 9]

청구항 8에 있어서,

상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1b의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 3$ 이다.

- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,
 상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1c의 조성을 가지는
 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :
 [화학식 1c]
 $(M1, M2)_{2-z}SiO_4:Eu^{2+}_z$
 상기 화학식 1c에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg,
 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의
 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 2$ 이다.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,
 상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1d의 조성을 가지는
 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :
 [화학식 1d]
 $(M1, M2)_{3-x-z}MgSi_2O_6:Eu^{2+}_z$
 상기 화학식 1d에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca,
 Sr 및 Ba로 이루어지는 알칼리토금속 이온과 Eu^{2+} 으로 이루어지는
 군에서 선택된 1종 이상의 금속이온이고, $0 \leq x \leq 1$, $7 \leq b \leq 8$, $0 \leq z \leq 1$
 이다.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서,
 상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1e의 조성을 가지는
 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :
 [화학식 1e]
 $(M1, M2)_{3-z}MgSi_2O_8:Eu^{2+}_z$
 상기 화학식 1e에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca,
 Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속
 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서,
 상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1f의 조성을 가지는
 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :
 [화학식 1f]
 $(M1, M2)_{2-z}MgSi_2O_7:Eu^{2+}_z$
 상기 화학식 1f에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca,
 Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속
 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,
 상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1g의 조성을 가지는
 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :
 [화학식 1g]
 $(M1, M2)_{8-x-z}Mg_cSi_aO_bX_d:Eu^{2+}_z$

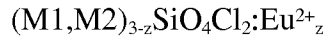
상기 화학식 1g에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어지는 군에서 선택된 할로젠 이온이고, $0 \leq x \leq 5$, $1 \leq a \leq 4$, $4 \leq b \leq 16$, $0 \leq c \leq 1$, $0 < d \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$ 이다.

[청구항 15]

청구항 14에 있어서,

상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1h의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :

[화학식 1h]



상기 화학식 1h에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.

[청구항 16]

청구항 14에 있어서,

상기 실리케이트계 전구체는 하기 화학식 1i의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체의 제조방법 :

[화학식 1i]



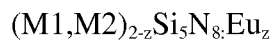
상기 화학식 1i에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 \leq z \leq 1$ 이다.

[청구항 17]

청구항 1에 의하여 제조된,

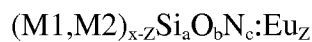
하기 화학식 2로 표시되는 질화물 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 산질화물로부터 선택된 단일 조성 또는 혼합조성을 이루고 있는 것을 특징으로 하는 질화물계 형광체 :

[화학식 2]



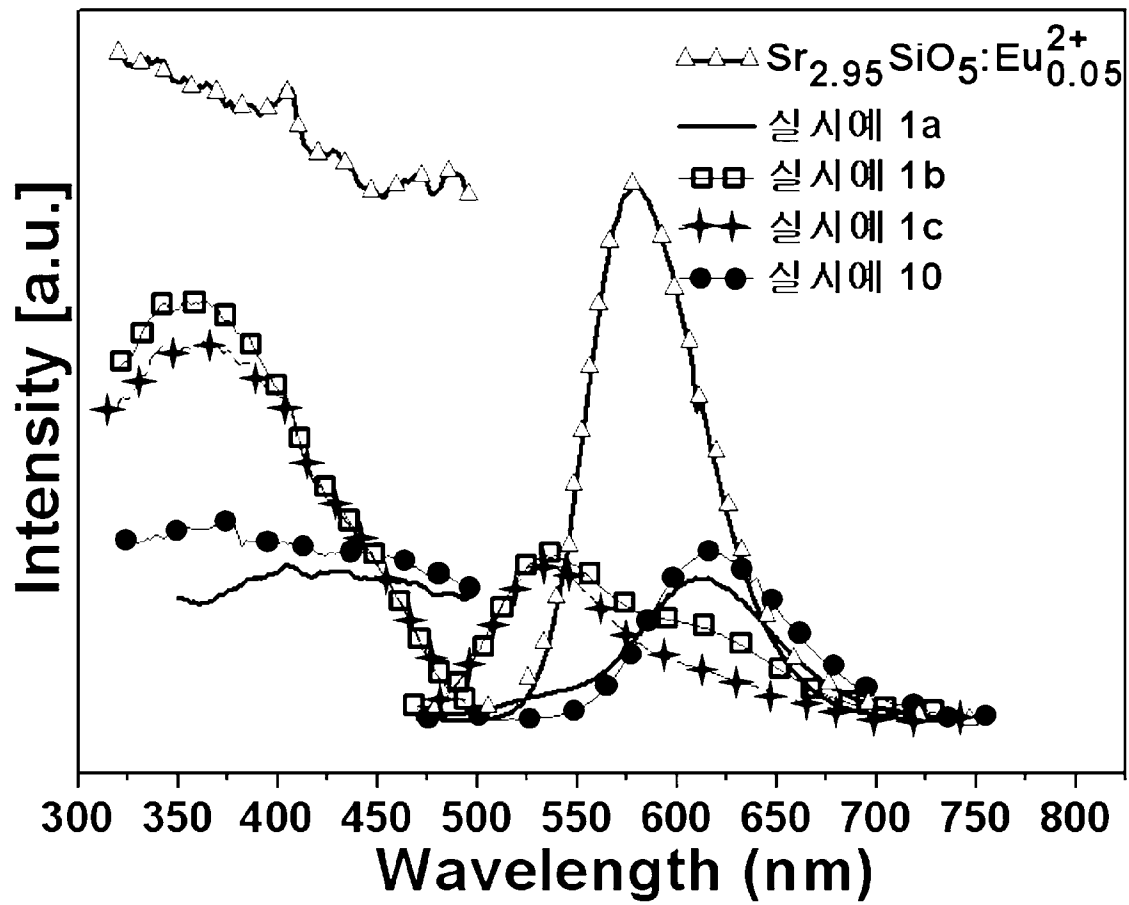
상기 화학식 2에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 < z \leq 2$ 이다,

[화학식 3]

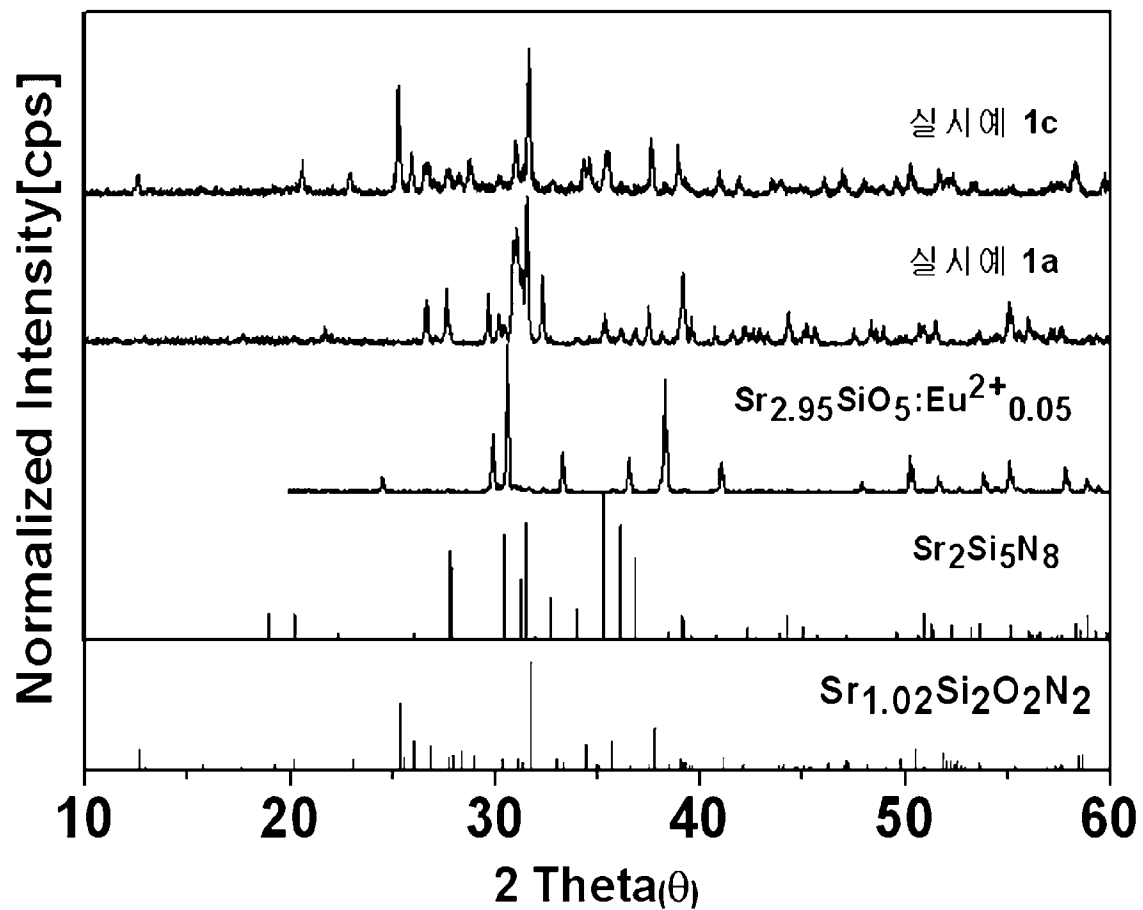


상기 화학식 3에서, M1 및 M2는 서로 같거나 다른 것으로서 Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 알칼리토금속 이온이고, $0 < x \leq 3$, $0 < z \leq 3$, $2 \leq a \leq 6$, $2 \leq b \leq 12$, $0 < c \leq 4$ 이고, 단 $0 < x - z \leq 3$ 이다.

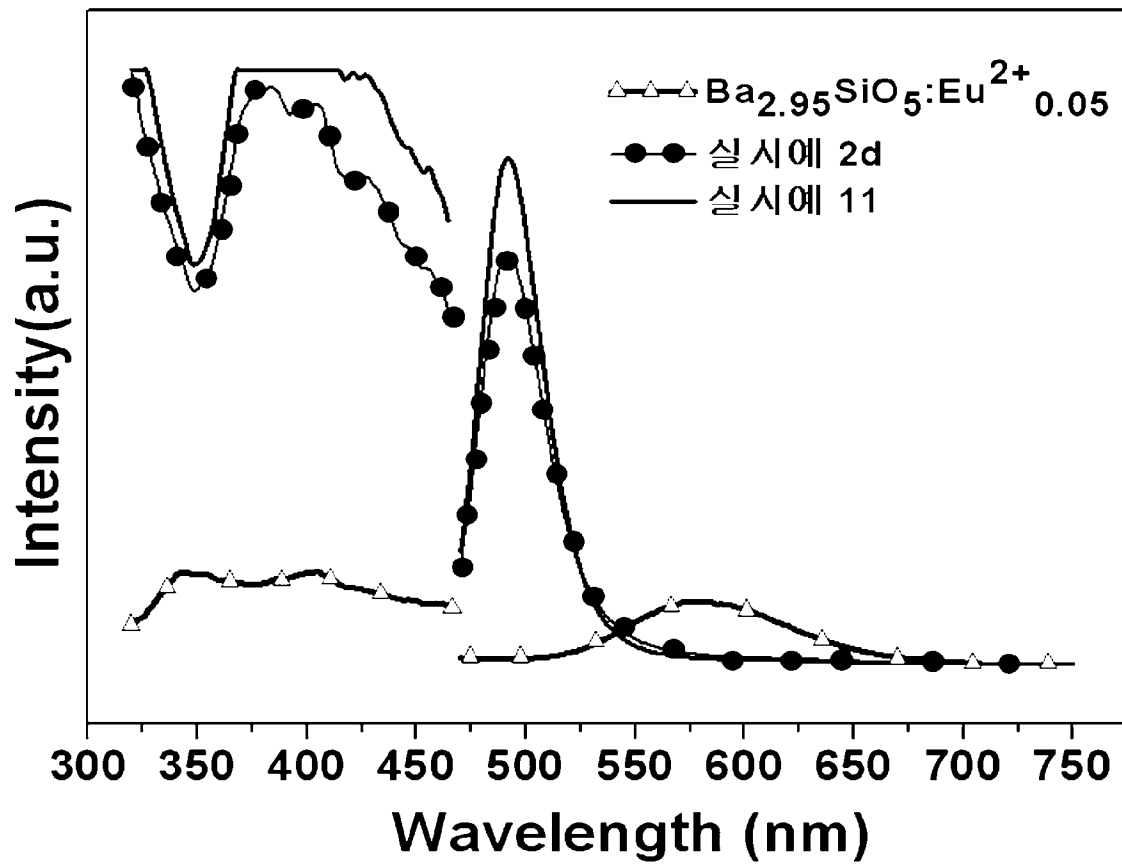
[Fig. 1]



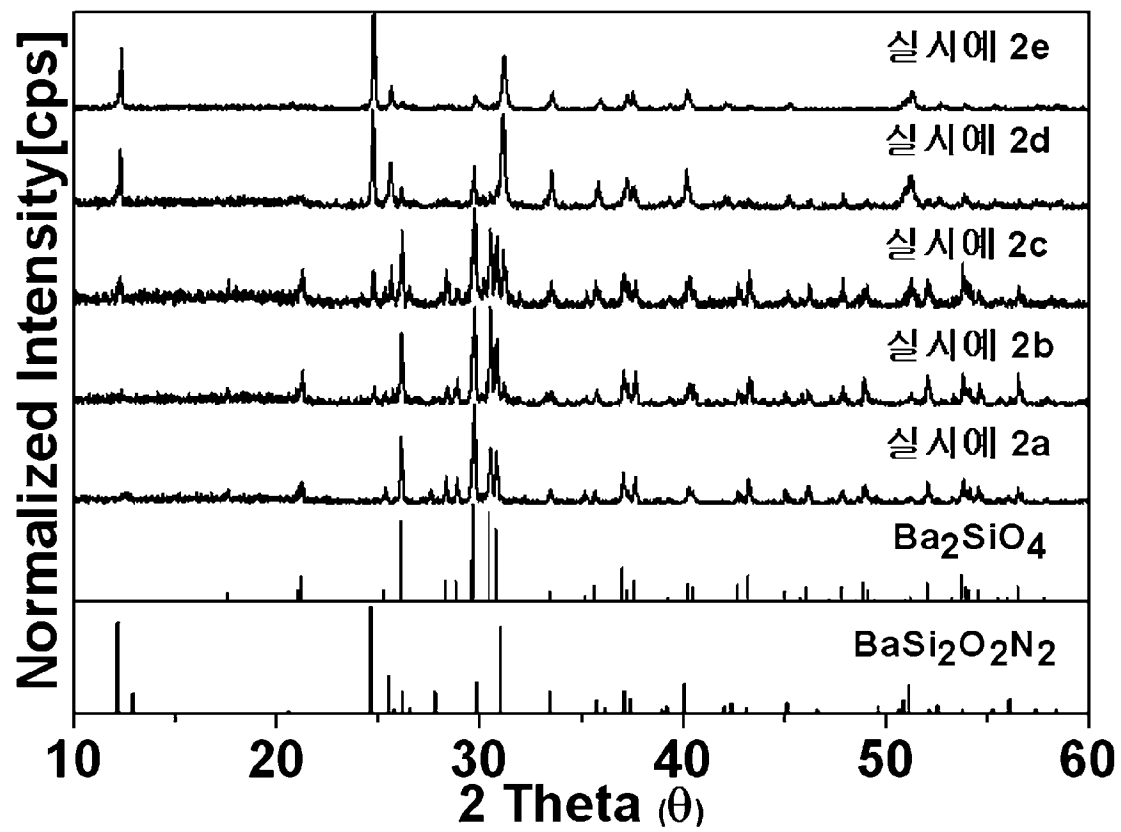
[Fig. 2]



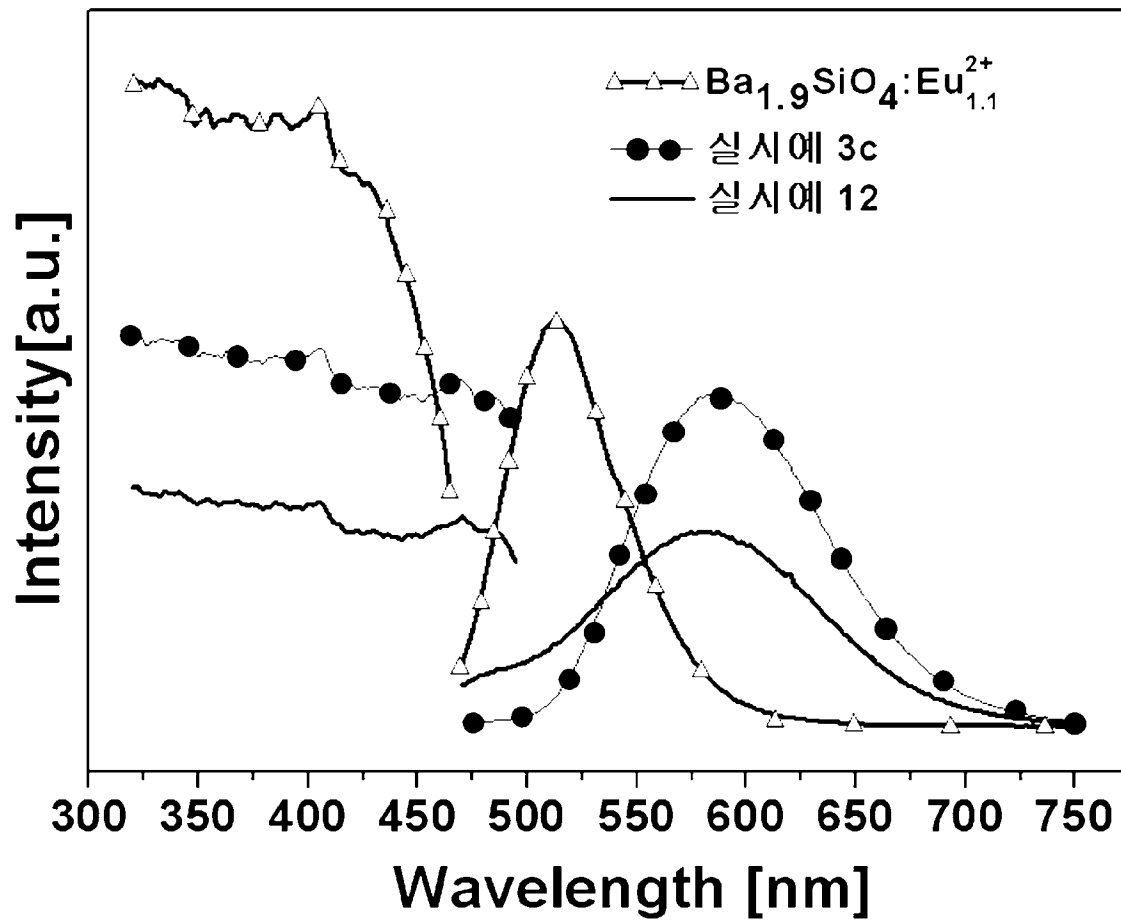
[Fig. 3]



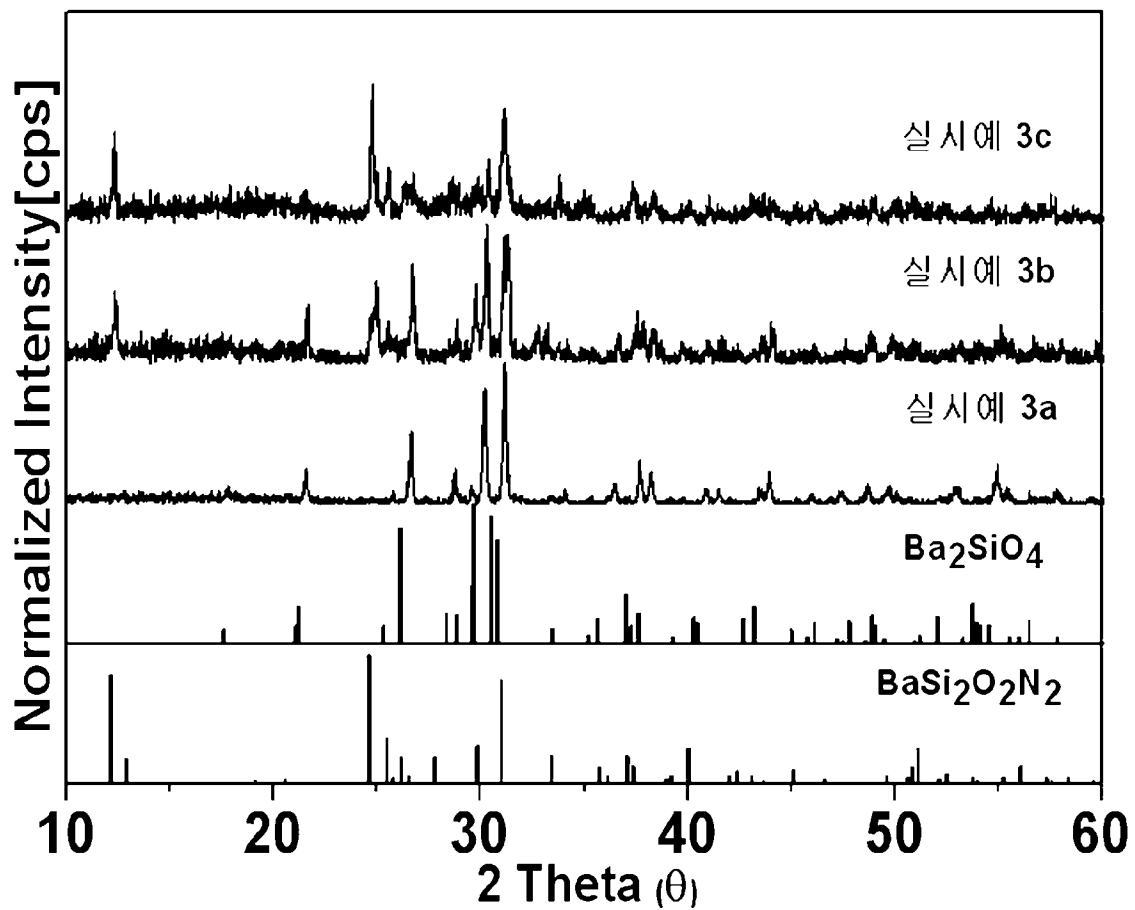
[Fig. 4]



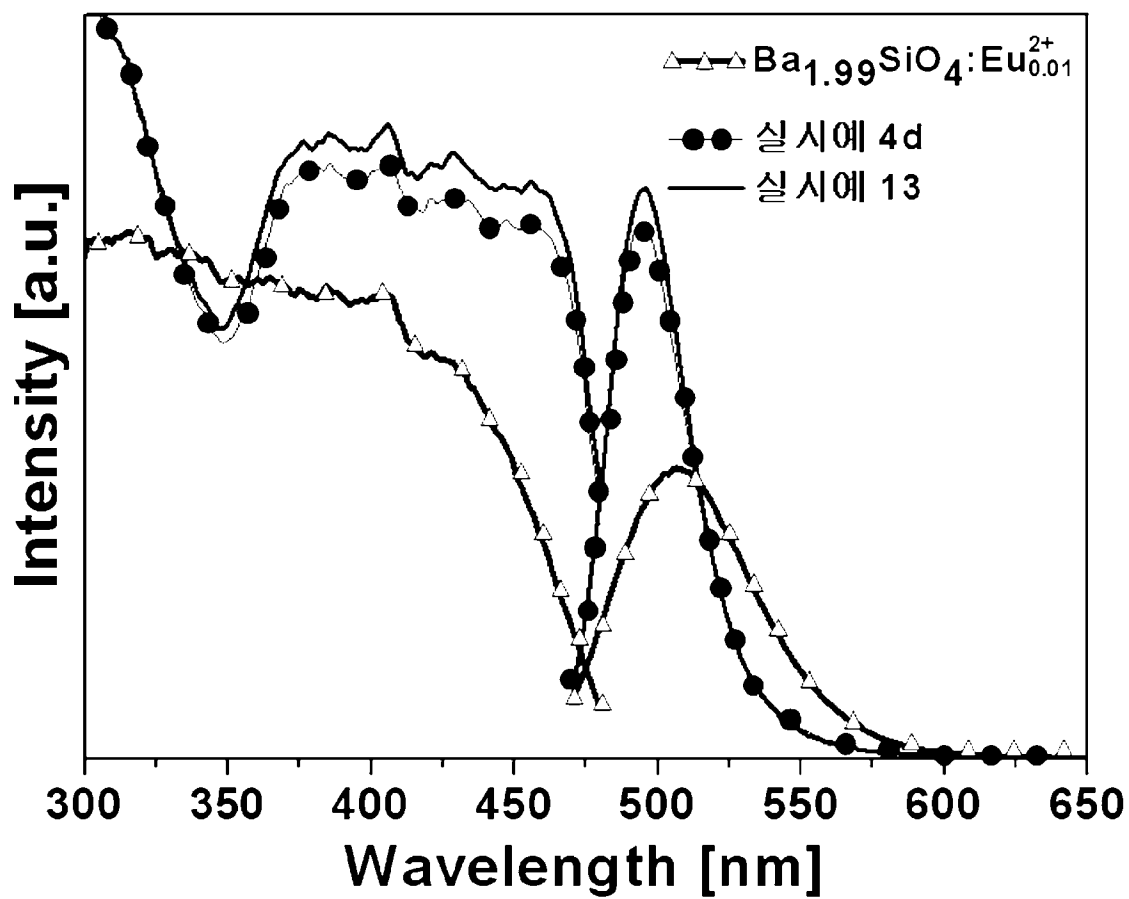
[Fig. 5]



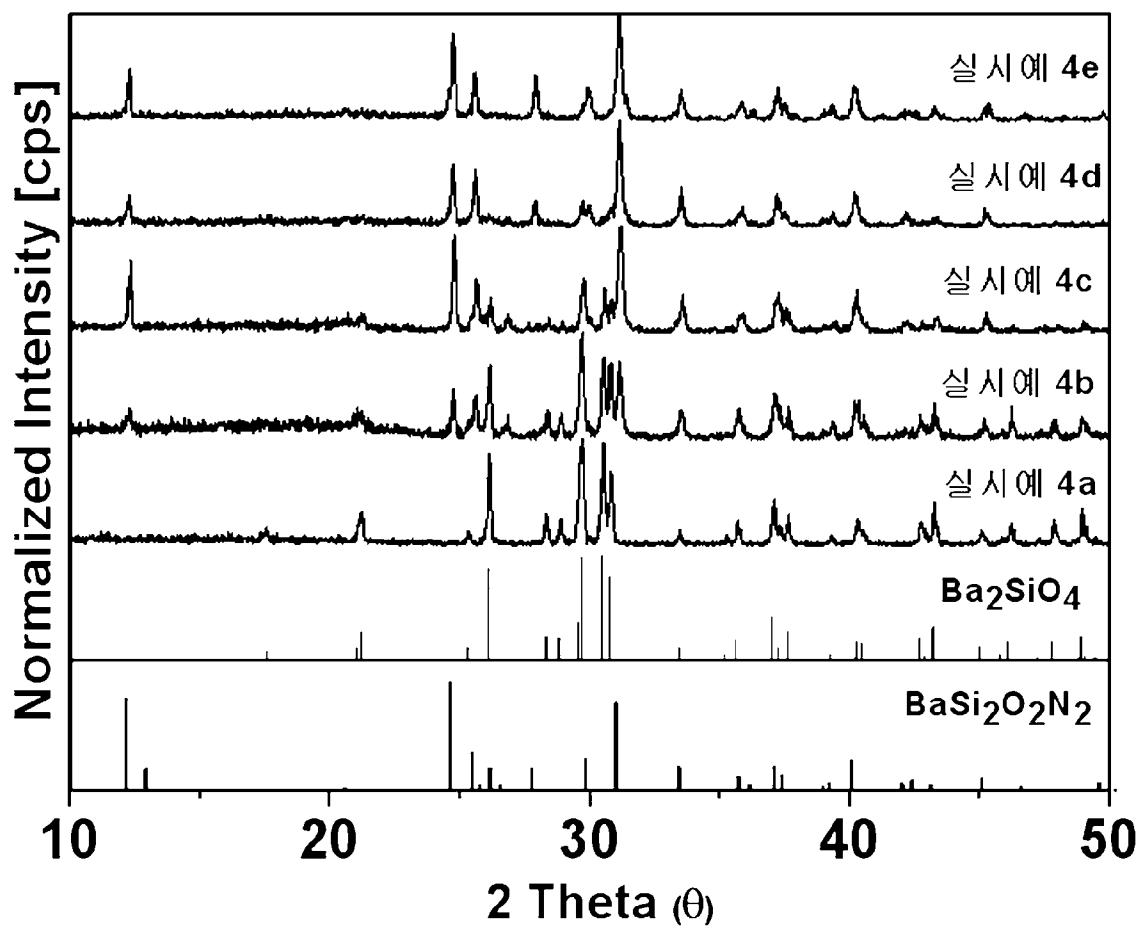
[Fig. 6]



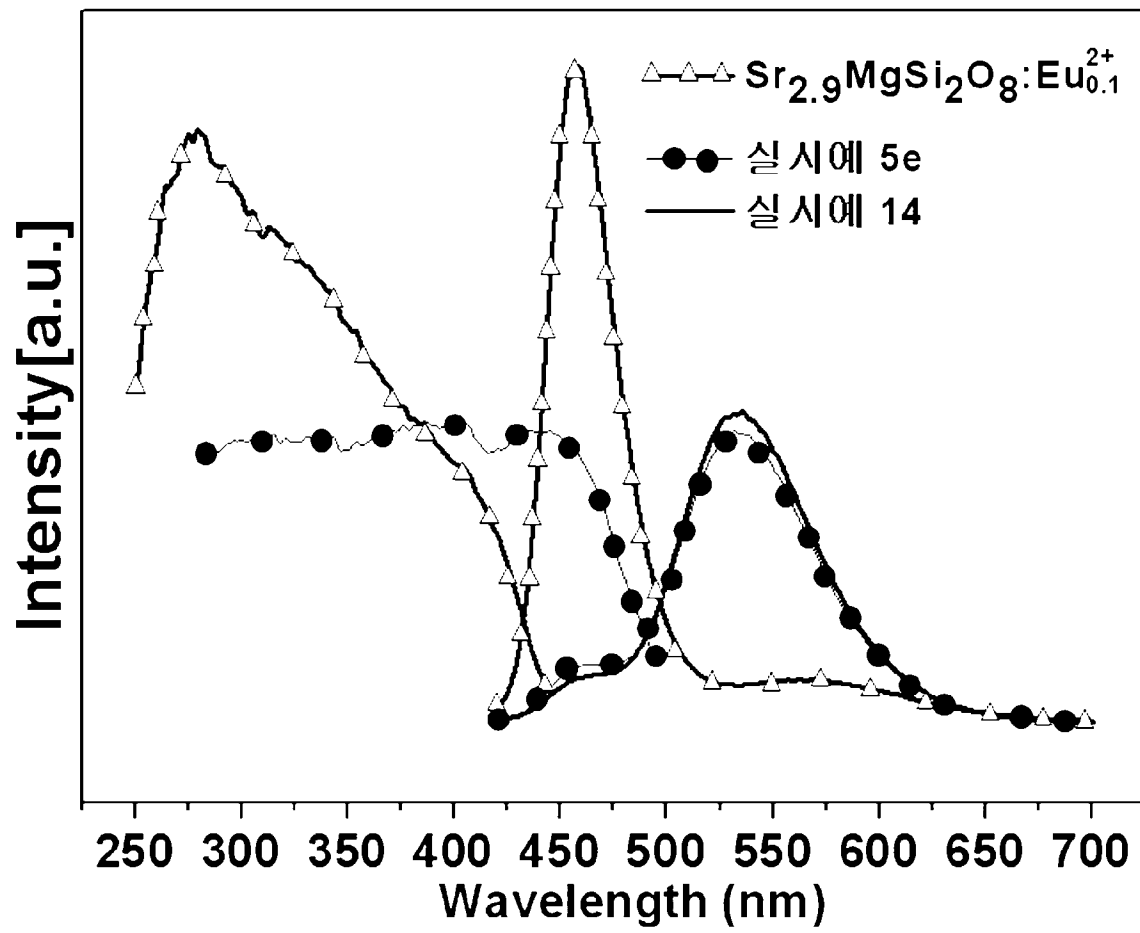
[Fig. 7]



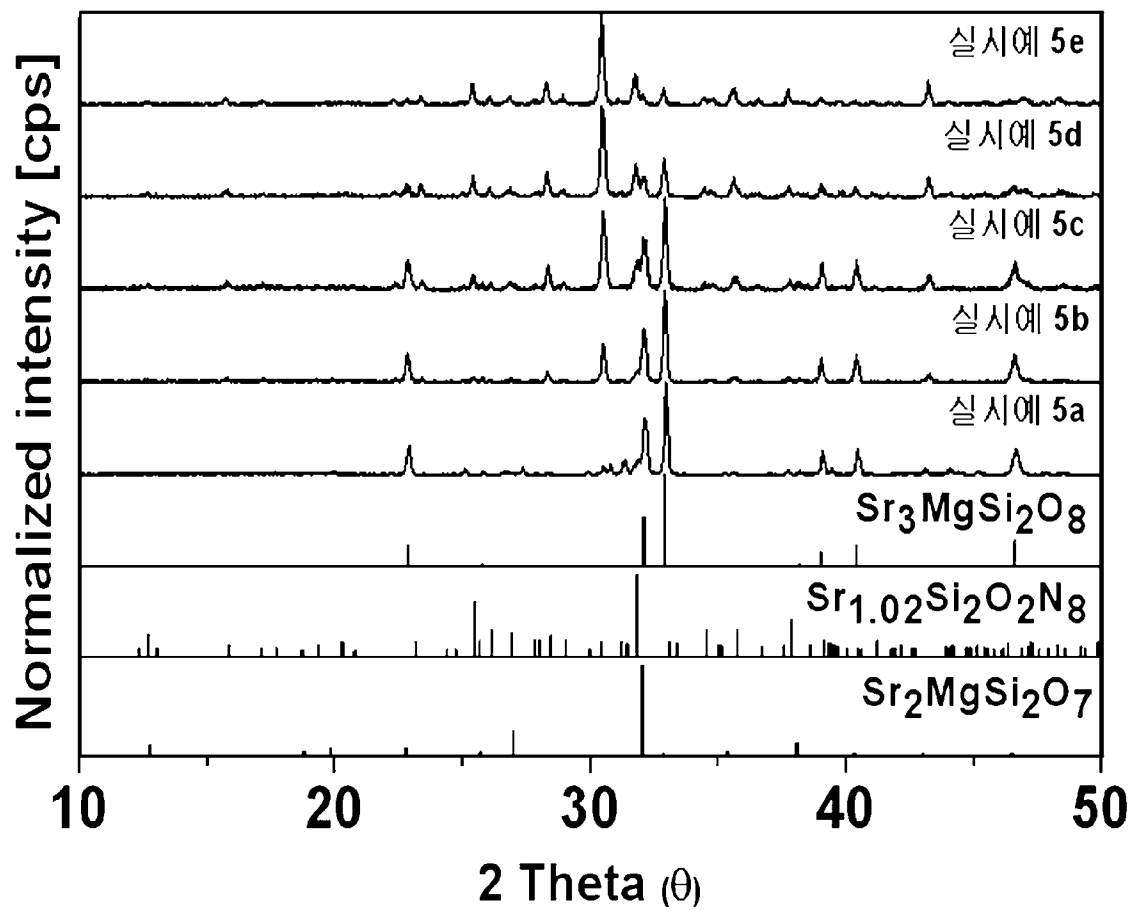
[Fig. 8]



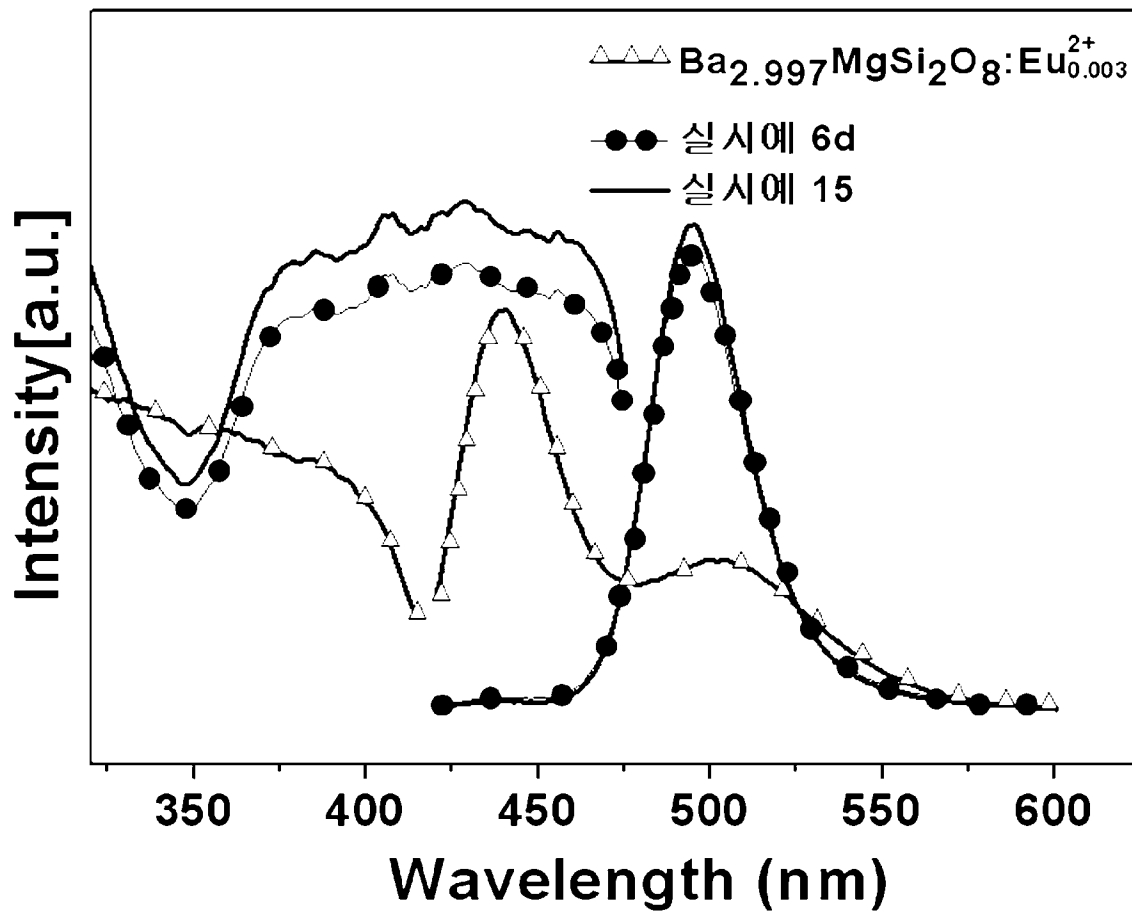
[Fig. 9]



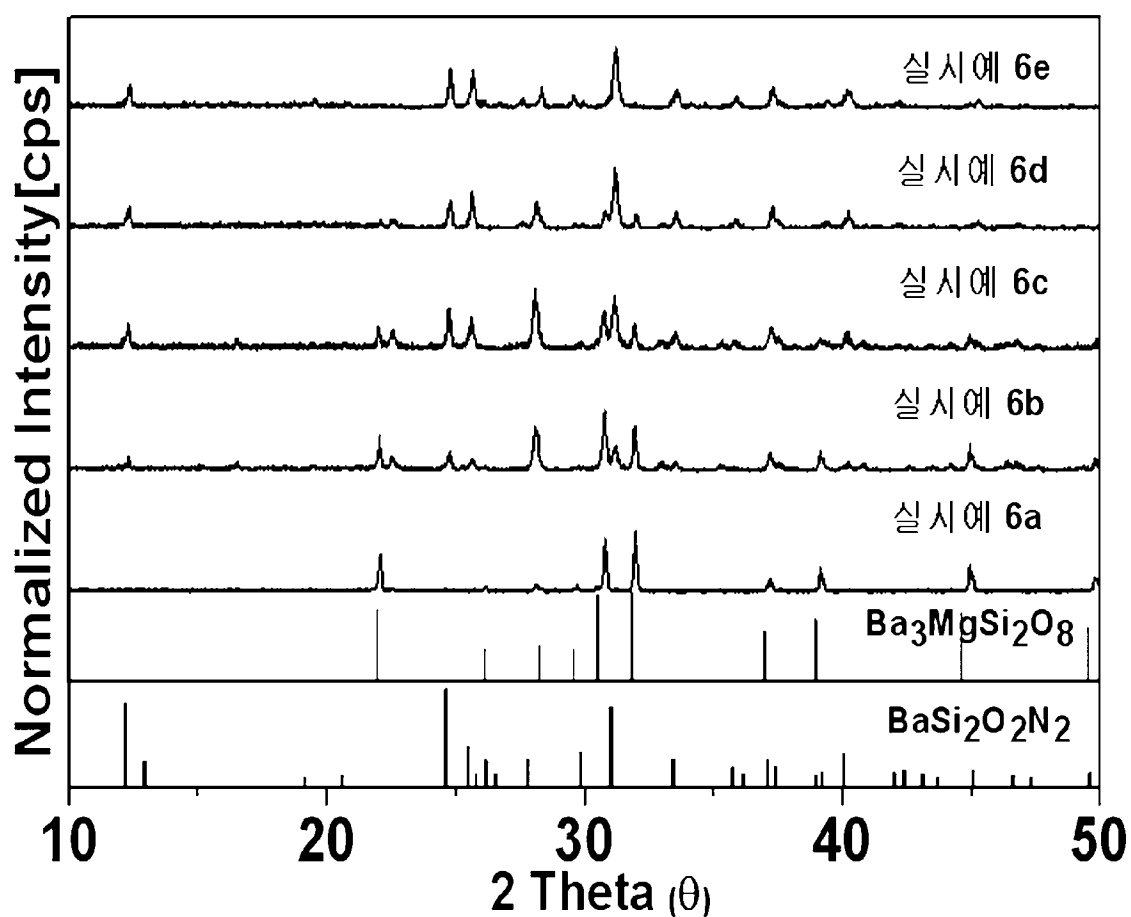
[Fig. 10]



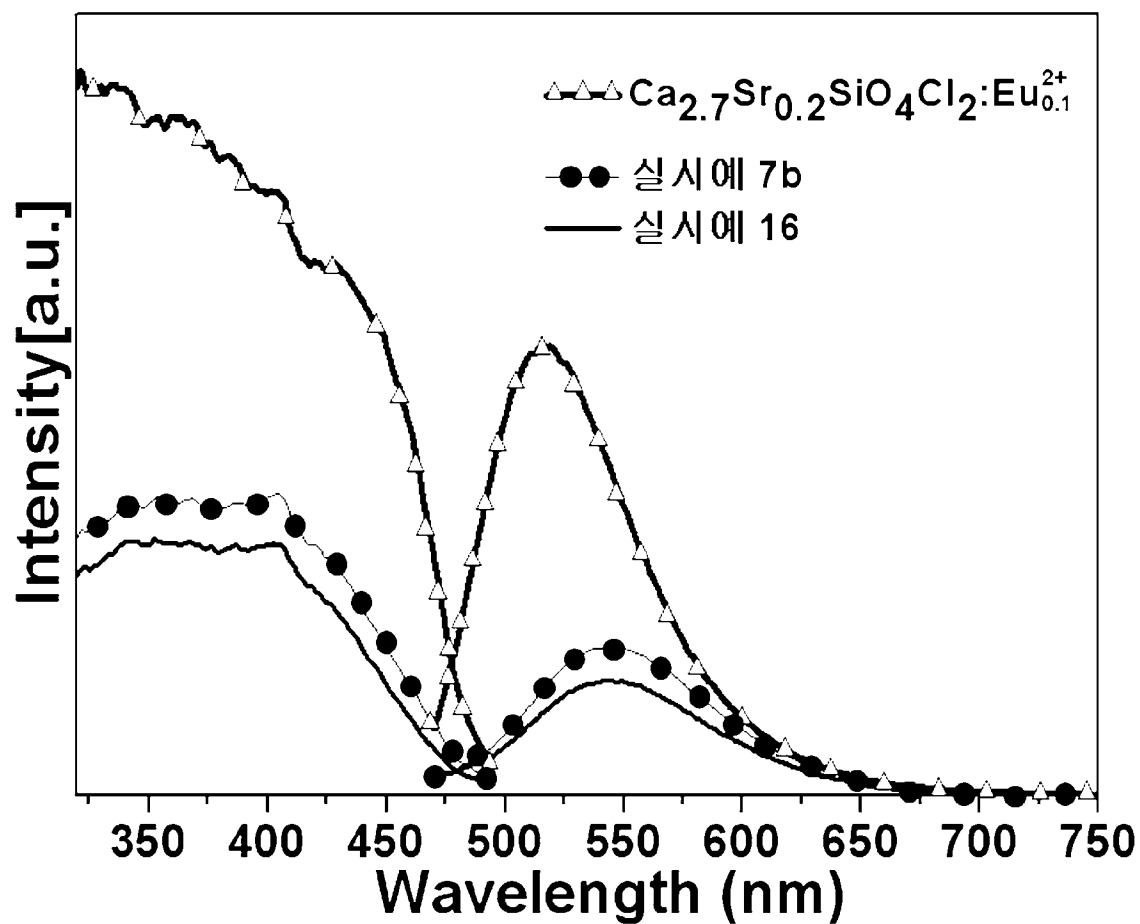
[Fig. 11]



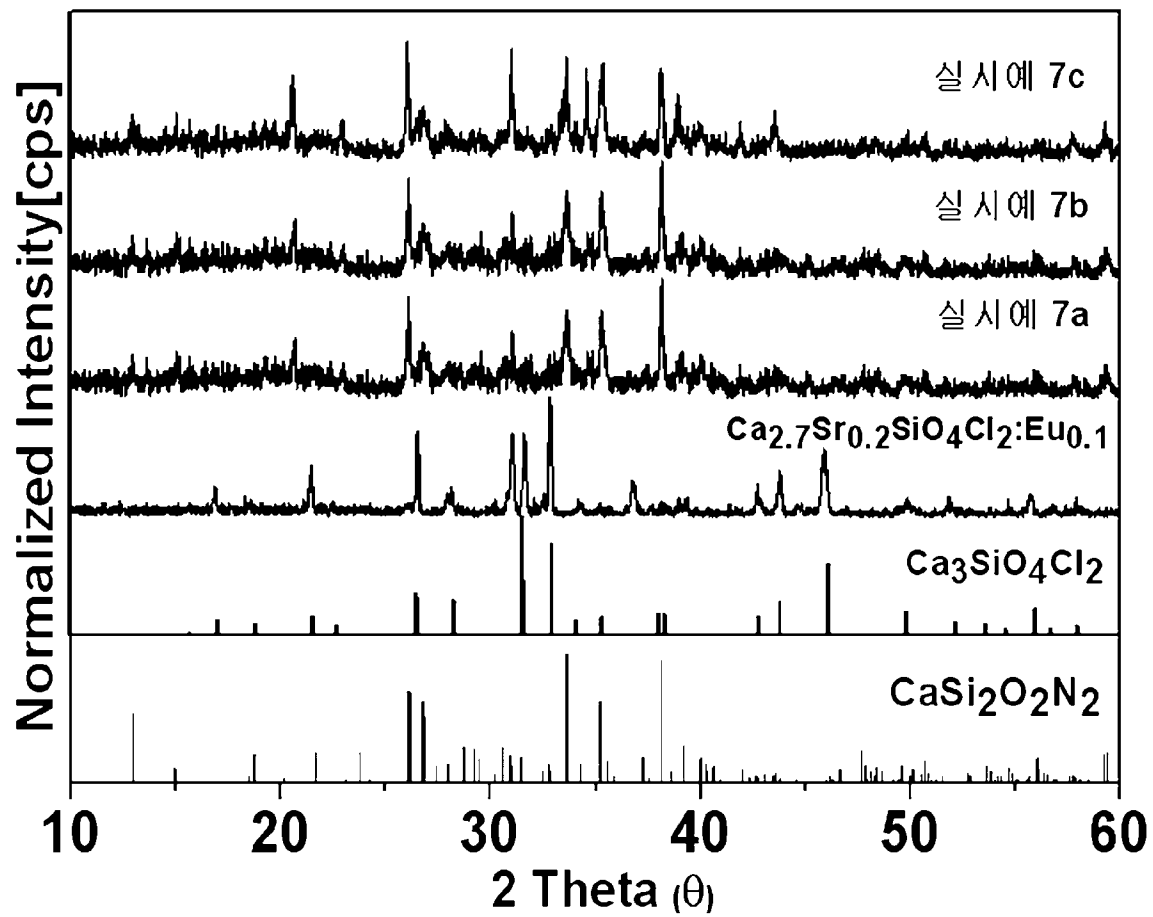
[Fig. 12]



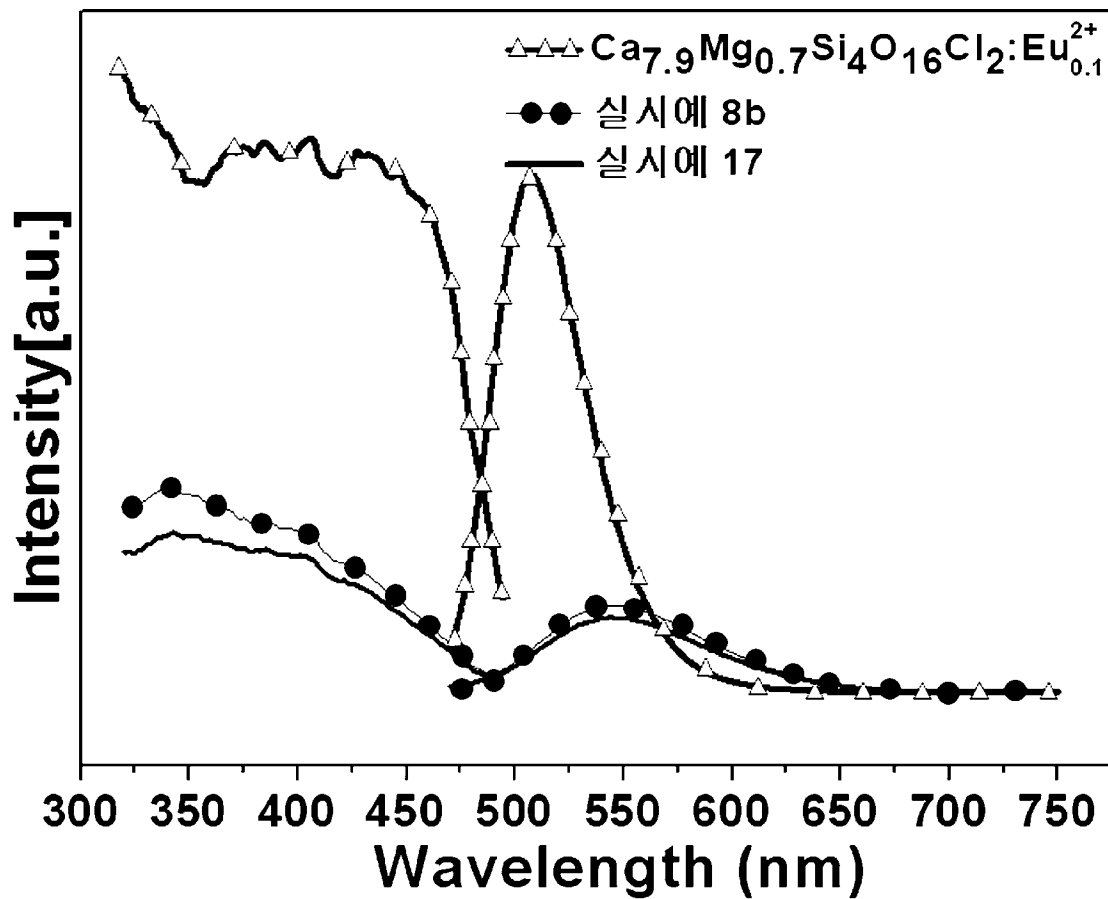
[Fig. 13]



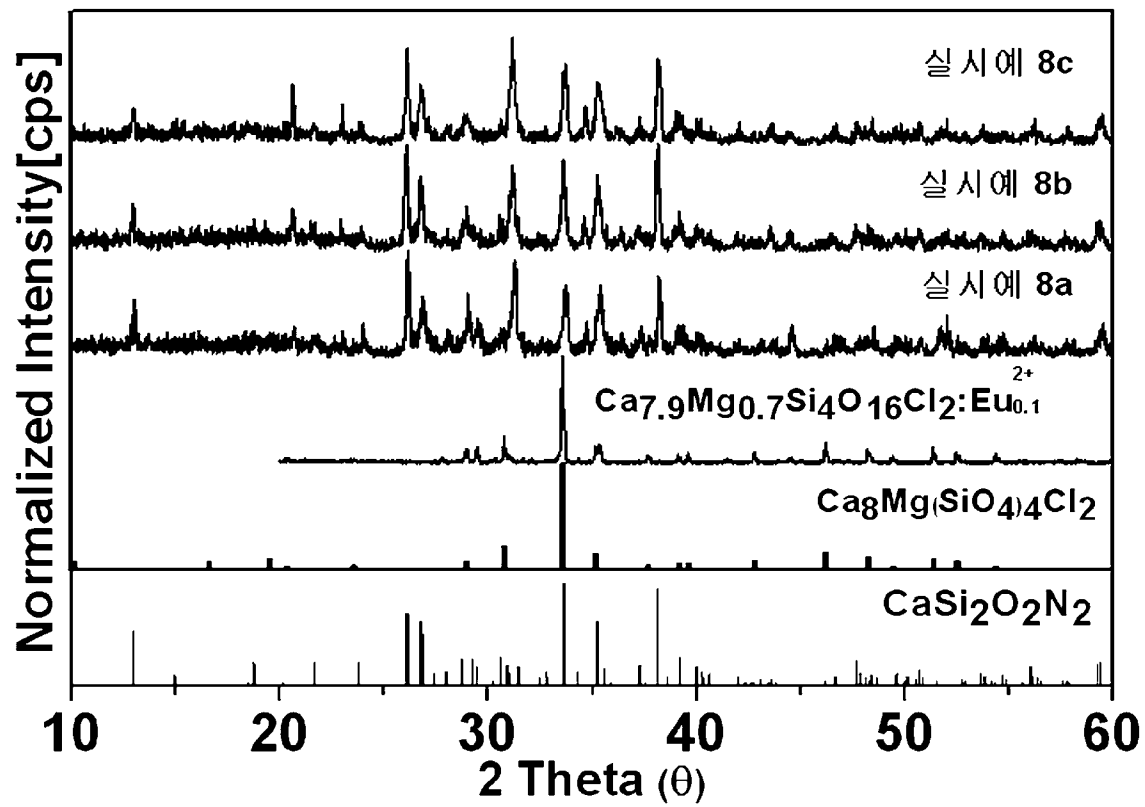
[Fig. 14]



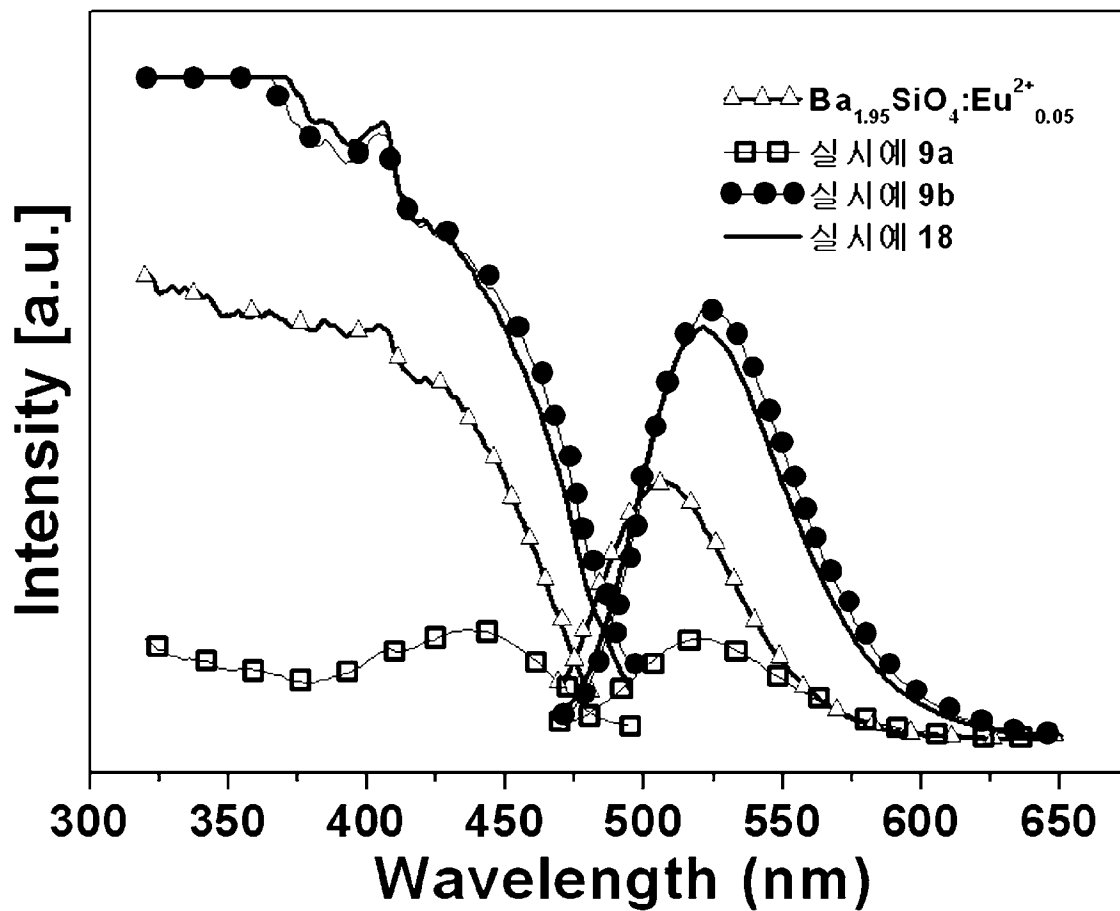
[Fig. 15]



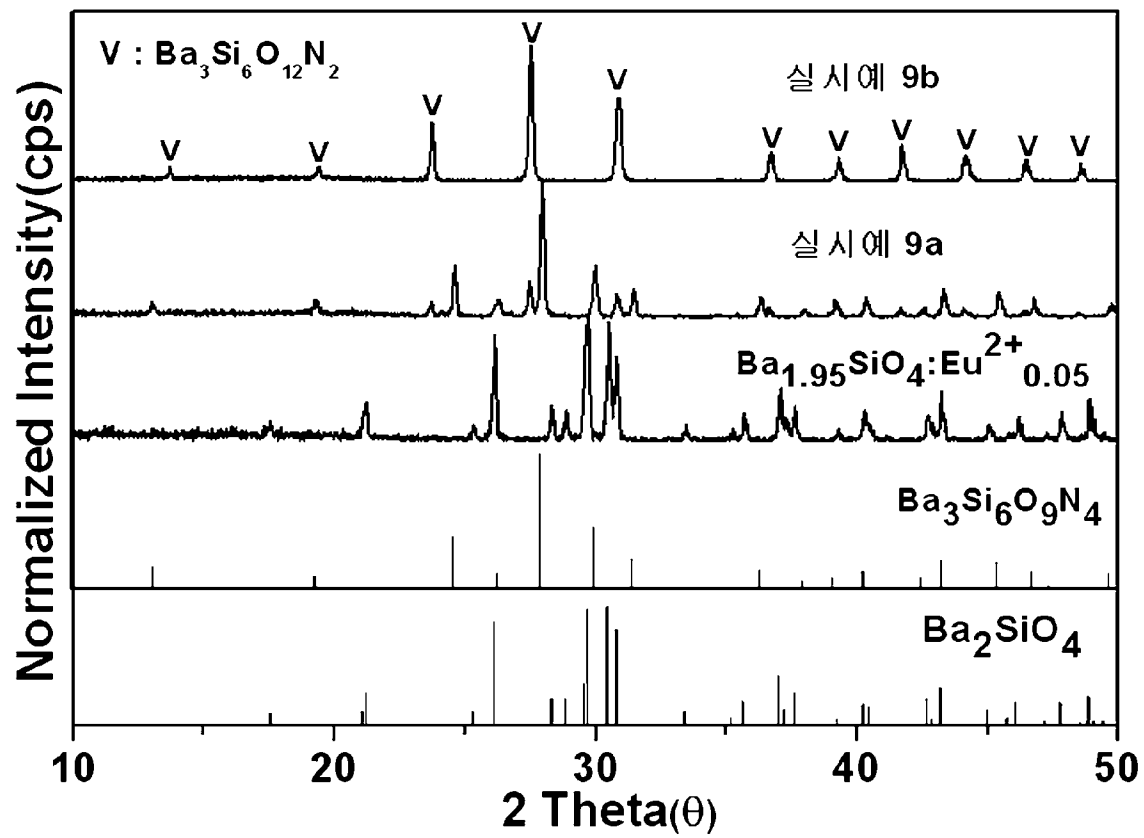
[Fig. 16]



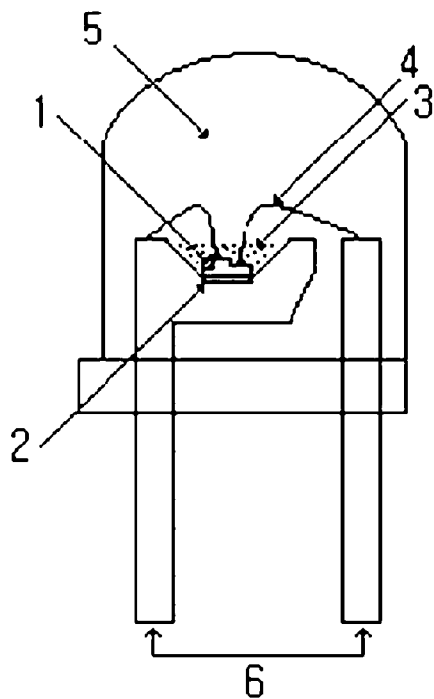
[Fig. 17]



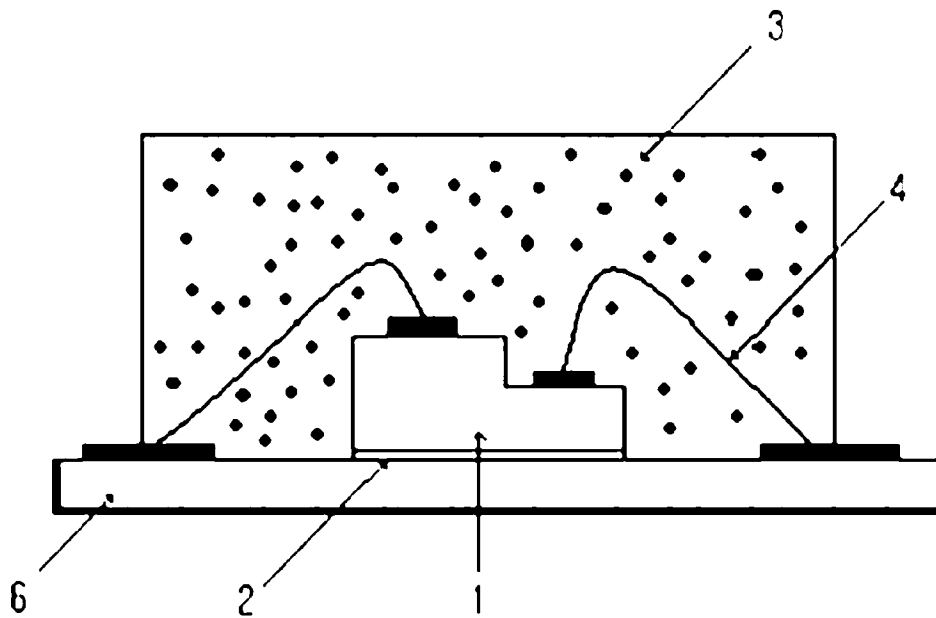
[Fig. 18]



[Fig. 19]



[Fig. 20]



[Fig. 21]

