



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월02일
(11) 등록번호 10-1260101
(24) 등록일자 2013년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/80 (2006.01) C09K 11/79 (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2009-7018346
(22) 출원일자(국제) 2008년04월03일
심사청구일자 2010년01월26일
(85) 번역문제출일자 2009년09월02일
(65) 공개번호 10-2010-0010922
(43) 공개일자 2010년02월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/056673
(87) 국제공개번호 WO 2008/132954
국제공개일자 2008년11월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-109270 2007년04월18일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020040093374 A*
KR1020060115354 A*
US06670748 B2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고
(72) 발명자
세토 다카토시
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시키키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기류즈겐큐센타 나이
기지마 나오토
일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸
1000반치 가부시키키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸
기류즈겐큐센타 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

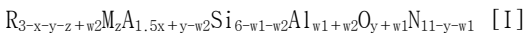
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 퇴-소재현

(54) 발명의 명칭 형광체 및 그 제조 방법, 형광체 함유 조성물, 발광 장치, 조명 장치, 화상 표시 장치, 그리고 절소 함유 화합물

(57) 요약

발하는 형광이 적색 성분을 많이 함유하고, 반값폭이 넓은 새로운 형광체를 제공하기 위해, 형광체에 식 [I] 로 나타내는 결정상을 함유시킨다.



(R 은 La, Gd, Lu, Y 및/또는 Sc 로 나타내고, M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및/또는 Tb 로 나타내고, A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및/또는 Zn 으로 나타내고, x, y, z, w1 및 w2 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

$$(1/7) \leq (3-x-y-z+w_2)/6 < (1/2)$$

$$0 < (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$$

$$0 < x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w_1 \leq 5$$

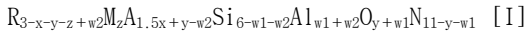
$$0 \leq w_2 \leq 5$$

$$0 \leq w_1+w_2 \leq 5)$$

특허청구의 범위

청구항 1

식 [I] 로 나타내는 결정상을 함유하고, 황색 내지 등색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 형광체.



(식 [I] 중,

R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고,

M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타내고,

A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 가의 금속 원소를 나타내고,

x, y, z, w₁ 및 w₂ 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

$$(1/7) \leq (3-x-y-z+w_2)/6 < (1/2)$$

$$0 < (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$$

$$0 < x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w_1 \leq 5$$

$$0 \leq w_2 \leq 5$$

$$0 \leq w_1 + w_2 \leq 0.4)$$

청구항 2

삭제

청구항 3

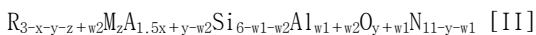
제 1 항에 있어서,

파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광색의 CIE 표준 표색계에서의 색도 좌표 x, y 가 $0.420 \leq x \leq 0.600$, $0.400 \leq y \leq 0.570$ 인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4

하기 식 [II] 로 나타내는 결정상을 함유하고,

그 결정상에 함유되는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금을 원료의 적어도 일부로서 이용하여 제조된 황색 내지 등색으로 발광하는 것을 특징으로 하는 형광체.



(식 [II] 중,

R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고,

M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타내고,

A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 가의 금속 원소를 나타내고,

x, y, z, w₁ 및 w₂ 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

$$(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$$

$$0 \leq (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$$

$$0 \leq x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w1 \leq 5$$

$$0 \leq w2 \leq 5$$

$$0 \leq w1 + w2 \leq 0.4$$

청구항 5

삭제

청구항 6

제 4 항에 있어서,

파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 스펙트럼이 하기 식 [B] 를 만족하는 것을 특징으로 하는 형광체.

$$I(B)/I(A) \leq 0.88 \quad [B]$$

(상기 식 [B] 에 있어서,

I(A) 는 500 nm 이상 550 nm 이하의 파장 범위에 존재하는, 최고 피크 파장에 있어서의 발광 강도를 나타내고,

I(B) 는, 그 최고 피크의 파장보다 45 nm 장파장측의 파장에 있어서의 발광 강도를 나타낸다)

청구항 7

제 4 항에 있어서,

CuK α 선 (1.54184Å) 를 이용하여 측정된 분말 X 선 회절 패턴에 있어서,

2 θ 가 17 ° 이상 20 ° 이하인 범위에 피크를 갖고, 또한,

2 θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하인 범위에 존재하는 피크의 하기 피크 강도비 (I) 가 0.05 이하인 것을 특징으로 하는 형광체.

여기에서, 상기의 피크 강도비 (I) 는, 2 θ 가 10 ° 이상 60 ° 이하의 범위의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2 θ 가 17 ° 이상 20 ° 이하의 범위에 존재하는 최강 피크의 높이 I_{max} 에 대한, 2 θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하의 범위에 존재하는 피크의 높이 I_p 의 비 (I_p)/I_{max} 이다. 또한, 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값을 사용하는 것으로 한다.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

CuK α 선 (1.54184Å) 를 이용하여 측정된 분말 X 선 회절 패턴에 있어서,

2 θ 가 17 ° 이상 20 ° 이하인 범위에 피크를 갖고, 또한,

2 θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하인 범위에 존재하는 피크의 하기 피크 강도비 (I) 가 0.05 이하인 것을 특징으로 하는 형광체.

여기에서, 상기의 피크 강도비 (I) 는, 2 θ 가 10 ° 이상 60 ° 이하의 범위의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서,

2θ 가 17° 이상 20° 이하의 범위에 존재하는 최강 피크의 높이 I_{\max} 에 대한, 2θ 가 21° 이상 24° 이하의 범위에 존재하는 피크의 높이 I_p 의 비 $(I_p)/I_{\max}$ 이다. 또한, 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값을 사용하는 것으로 한다.

청구항 9

제 4 항, 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 [II] 에 있어서, x 및 y 가 각각

$$0 < (1.5x + y - w_2)/6 < (9/2), \text{ 및}$$

$$0 < x < 3$$

을 만족하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 10

제 4 항, 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광색의 CIE 표준 표색계에 있어서의 색도 좌표 x , y 가

$$0.320 \leq x \leq 0.600,$$

$$0.400 \leq y \leq 0.570$$

인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 11

제 4 항, 제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

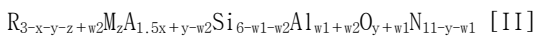
파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 피크의 반값폭이 100 nm 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 12

하기 식 [II] 로 나타내는 결정상을 함유하는 형광체의 제조 방법으로서,

원료의 적어도 일부로서 그 결정상에 함유되는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금을 사용하고,

그 합금을 질소 함유 분위기 하에서 소성하는 질화 처리 공정을 갖는 것을 특징으로 황색 내지 등색으로 발광하는 형광체의 제조 방법.



(식 [II] 중,

R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고,

M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타내고,

A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 가의 금속 원소를 나타내고,

x , y , z , w_1 및 w_2 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

$$(1/7) \leq (3-x-y-z+w_2)/6 < (1/2)$$

$$0 \leq (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$$

$$0 \leq x < 3$$

$$0 \leq y < 2$$

$$0 < z < 1$$

$$0 \leq w_1 \leq 5$$

$$0 \leq w_2 \leq 5$$

$$0 \leq w_1 + w_2 \leq 0.4)$$

청구항 13

제 12 항에 있어서,

원료로서 그 합금 및 질화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 형광체의 제조 방법.

청구항 14

제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항 또는 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 형광체와,

액체 매체를 함유하는 것을 특징으로 하는 형광체 함유 조성물.

청구항 15

제 1 발광체와, 그 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해 가시광을 발하는 제 2 발광체를 갖는 발광 장치로서, 그 제 2 발광체로서, 제 1 항, 제 3 항, 제 4 항, 제 6 항, 제 7 항 또는 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 형광체를 1 종 이상 함유하는 제 1 형광체를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

그 제 2 발광체로서, 그 제 1 형광체와는 발광 피크 파장이 상이한 1 종 이상의 형광체를 함유하는 제 2 형광체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

청구항 17

제 15 항에 기재된 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 하는 조명 장치.

청구항 18

제 15 항에 기재된 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

청구항 19

제 16 항에 기재된 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 하는 조명 장치.

청구항 20

제 16 항에 기재된 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

청구항 21

삭제

청구항 22

제 1 항에 있어서,

$w_1 + w_2 = 0$ 인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

R 전체량에 대해 La 가 70 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 24

제 4 항에 있어서,

$w_1 + w_2 = 0$ 인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 25

제 4 항에 있어서,

R 전체량에 대해 La 가 70 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 26

제 12 항에 있어서,

$w_1 + w_2 = 0$ 인 것을 특징으로 하는 형광체의 제조 방법.

청구항 27

제 12 항에 있어서,

R 전체량에 대해 La 가 70 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 복합 질화물, 산질화물 등의 질소 함유 화합물로 이루어지는 형광체 및 그 제조 방법, 형광체 함유 조성물, 그것을 사용한 발광 장치, 화상 표시 장치 그리고 조명 장치에 관한 것이다. 상세하게는, 제 1 발광체인 반도체 발광 소자 등의 여기 광원으로부터의 광의 조사에 의해 황녹색 내지 등색광(橙色光)을 발광하는 형광체, 그것을 함유한 형광체 함유 조성물, 그것을 사용한 고효율의 발광 장치, 화상 표시 장치 및 조명 장치, 그리고, 질소 함유 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 질화물은 제조가 용이한 점에서는 산화물에 뒤처지지만, 산화물이나 다른 무기 화합물에 없는 특성을 갖는 것이 적지 않은 것으로 알려져 있다. 현재 2 원계의 질화물인 Si_3N_4 나 BN, AlN, GaN, TiN 등은, 예를 들어 기판 재료나, 반도체, 발광 다이오드(light emitting diode; 이하, 적절히 「LED」로 약칭한다), 구조용 세라믹, 코팅제 등 여러가지 용도로 사용되고 있고, 공업적 규모로 생산이 실시되고 있다.

[0003] 또, 최근, 3 원계 이상의 원소로 구성되는 질화물에 대해 다양한 신규 물질이 제조되었다. 특히 최근에는, 질화 규소를 베이스로 한 다원계 질화물이나 산질화물에 있어서 우수한 특성을 갖는 형광체 재료가 개발되었다. 이들 형광체 재료는 청색 LED 또는 근자외(近紫外) LED 에 의해 여기되어, 황색 내지 적색의 발광을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0004] 상기와 같은 청색 LED 또는 근자외 LED 와 이들 형광체의 조합에 의해 백색으로 발광하는 발광 장치를 구성할 수 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1 에는 질화물계 반도체의 청색 LED 또는 LD 칩에 세륨 부활(付活) 이트륨·알루미늄·가넷계 형광체의 Y 의 일부를 Lu, Sc, Gd, 또는 La 로 치환시킨 형광체를 조합한 백색 발광 장치가 기재되어 있다. 이 백색 발광 장치에 의하면, LED 로부터 발생하는 청색광과 형광체로부터 발생하는 황색광의 혼색으로 백색의 광이 얻어진다. 또, 이 백색 발광 장치는 이미 표시 용도 등으로서 실용화되었다.

[0006] 한편, Ce 를 부활제로 한 질화물 또는 산질화물로 이루어지는 형광체로서 JEM 상 실리콘 산질화물을 모체로 한 것이 알려져 있다(비특허문헌 1).

[0007] 또, 질화물을 모체로 한 별도의 형광체로서는 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 가 알려져 있다(특허문헌 2).

[0008] 또한, 알칼리 토금속 원소, 3 가의 희토류 원소 및 규소를 함유하는 공지된 질화물로서, $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$ 및 $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$

은 그 공간군이 $P6_3mc$ 인 것으로 알려져 있고(비특허문헌 2), $BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})YbSi_6N_{11}$ 은 그 공간군이 $P2_13$ 인 것으로 알려져 있다 (비특허문헌 3).

[0009] 그러나, 특허문헌 1 에 기재된 백색 발광 장치는, 발하는 광의 연색성(演色性)이 낮아 조명 용도로서는 과제가 있었다. 즉, 상기 서술한 세륨 부활 이트륨·알루미늄·가넷계 형광체는 발광 스펙트럼 중에 적색의 성분이 적었다. 이로 인해, 세륨 부활 이트륨·알루미늄·가넷계 형광체와 청색 LED 를 조합했다고 해도, 온기가 느껴지는, 형광 램프라고 불리는 것의 전구색(JIS Z8110) 과 같이 색온도가 낮고, 또한, 연색성이 높은 조명광을 얻는 것은 어려웠다. 그로 인해, 세륨 부활 이트륨·알루미늄·가넷계 형광체보다 적색 성분을 많이 함유하고, 반값폭이 넓은 발광 스펙트럼을 갖는 형광체가 바람직하다.

[0010] 그런데, 비특허문헌 1 에 기재된 형광체는, 발광색은 청색 내지 녹색의 범위였다. 또, 특허문헌 2 에 기재된 형광체는 청색으로 발광되는 형광체이다. 또한, 비특허문헌 2, 3 중 어느 문헌에 있어서도, 이들 형광체로서의 특성에 대해서는 명기되어 있지 않다. 따라서, 특허문헌 1, 2 및 비특허문헌 1 ~ 3 등에 기재된 종래의 형광체에서는, 상기의 과제를 해결하는 것은 곤란하였다.

[0011] 특허문헌 1 : 일본 공개특허공보 평10-190066호

[0012] 특허문헌 2 : 일본 공개특허공보 2003-206481호

[0013] 비특허문헌 1 : 제316회 형광체 동학회 강연 예고, 23 페이지

[0014] 비특허문헌 2 : Zeitschrift fur Anorganische undAllgemeine Chemie, 1997년, 623 권, 212 페이지

[0015] 비특허문헌 3 : H.Huppertz, 박사 논문, Bayreuth 대학, 1997

발명의 상세한 설명

[0016] 본 발명은 상기의 과제를 감안하여 창안된 것으로, 반값폭이 넓은 새로운 형광체 및 그 제조 방법, 그것을 사용한 형광체 함유 조성물, 발광 장치, 조명 장치 및 화상 표시 장치, 그리고, 그것에 사용하는 질소 함유 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 본 발명자들은 상기 과제를 해결할 수 있도록 예의 검토한 결과, 지금까지 알려지지 않은 완전히 새로운 질화물 및 산질화물 등의 질소 함유 화합물을 알아내고, 이 질소 함유 화합물의 결정상을 함유하는 형광체가, 고성능의 황녹색 내지 등색 형광체로서 매우 우수한 특성을 나타내고, 발광 장치 등의 용도에 바람직하게 사용할 수 있는 것을 알아냈다. 또한, 제조 방법에 대해서도 검토하여 본 발명을 완성시켰다.

[0018] 즉, 본 발명의 형광체 (I) 은, 식 [I] 로 나타내는 결정상을 함유하는 것을 특징으로 한다 (청구항 1).

[0019] $R_{3-x-y-z+w2}M_zA_{1.5x+y-w2}Si_{6-w1-w2}Al_{w1+w2}O_yN_{11-y-w1}$ [I]

[0020] (식 [I] 중, R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고, M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타내고, A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 가의 금속 원소를 나타내고, x, y, z, w1 및 w2 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

[0021] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$

[0022] $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$

[0023] $0 < x < 3$

[0024] $0 \leq y < 2$

[0025] $0 < z < 1$

[0026] $0 \leq w1 \leq 5$

[0027] $0 \leq w2 \leq 5$

[0028] $0 \leq w1+w2 \leq 5$

- [0029] 이 때, 본 발명의 형광체 (I) 은, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 피크 파장이 480 nm 이상인 것이 바람직하다 (청구항 2).
- [0030] 또, 본 발명의 형광체 (I) 은, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 색의 CIE 표준 표색계에서의 색도 좌표 x, y 가 $0.420 \leq x \leq 0.600$, $0.400 \leq y \leq 0.570$ 인 것이 바람직하다 (청구항 3).
- [0031] 본 발명의 형광체 (II) 는, 하기 식 [II] 로 나타내는 결정상을 함유하고, 그 결정상에 함유되는 금속 원소를 2종 이상 함유하는 합금을 원료의 적어도 일부로서 이용하여 제조된 것을 특징으로 한다 (청구항 4).
- [0032] $R_{3-x-y-z+w2}M_zA_{1.5x+y-w2}Si_{6-w1-w2}Al_{w1+w2}O_{y+w1}N_{11-y-w1}$ [II]
- [0033] (식 [II] 중, R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고, M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타내고, A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 가의 금속 원소를 나타내고, $x, y, z, w1$ 및 $w2$ 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.
- [0034] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$
- [0035] $0 \leq (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$
- [0036] $0 \leq x < 3$
- [0037] $0 \leq y < 2$
- [0038] $0 < z < 1$
- [0039] $0 \leq w1 \leq 5$
- [0040] $0 \leq w2 \leq 5$
- [0041] $0 \leq w1+w2 \leq 5$
- [0042] 이 때, 본 발명의 형광체 (II) 는, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 피크 파장이 480 nm 이상인 것이 바람직하다 (청구항 5).
- [0043] 또, 본 발명의 형광체 (II) 는, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 스펙트럼이 하기 식 [B] 를 만족하는 것이 바람직하다 (청구항 6).
- [0044] $I(B)/I(A) \leq 0.88$ [B]
- [0045] (상기 식 [B] 에 있어서, I(A) 는, 500 nm 이상 550 nm 이하의 파장 범위에 존재하는, 최고 피크 파장에서의 발광 강도를 나타내고, I(B) 는, 그 최고 피크의 파장보다 45 nm 장파장측의 파장에 있어서의 발광 강도를 나타낸다)
- [0046] 또한, 본 발명의 형광체 (II) 는, CuK α 선 (1.54184Å) 를 이용하여 측정된 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2θ 가 17° 이상 20° 이하인 범위에 피크를 갖고, 또한, 2θ 가 21° 이상 24° 이하인 범위에 존재하는 피크의 하기 피크 강도비 (I) 이 0.05 이하인 것이 바람직하다 (청구항 7).
- [0047] 여기에서, 상기의 피크 강도비 (I) 은, 2θ 가 10° 이상 60° 이하인 범위의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2θ 가 17° 이상 20° 이하인 범위에 존재하는 최강 피크의 높이 I_{max} 에 대한, 2θ 가 21° 이상 24° 이하인 범위에 존재하는 피크의 높이 I_p 의 비 (I_p)/ I_{max} 이다. 또한, 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값을 사용하는 것으로 한다.
- [0048] 또, 본 발명의 형광체 (II) 는, 상기 식 [II] 에 있어서, x 및 y 가 각각 $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$, 및 $0 < x < 3$ 을 만족하는 것이 바람직하다 (청구항 8).
- [0049] 또한, 본 발명의 형광체 (II) 는, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광색의 CIE 표준 표색계에서의 색도

좌표 x, y 가 $0.320 \leq x \leq 0.600$, $0.400 \leq y \leq 0.570$ 인 것이 바람직하다 (청구항 9).

[0050] 또, 본 발명의 형광체 (II) 는, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광 피크의 반값폭이 100 nm 이상인 것이 바람직하다 (청구항 10).

[0051] 본 발명의 제조 방법은, 상기 식 [II] 로 나타내는 결정상을 함유하는 형광체의 제조 방법으로서, 원료의 적어도 일부로서 그 결정상에 함유되는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금을 사용하고, 그 합금을 질소 함유 분위기 하에서 소성하는 질화 처리 공정을 갖는 것을 특징으로 한다 (청구항 11).

[0052] 이 때, 원료로서, 그 합금 및 질화물을 사용하는 것이 바람직하다 (청구항 12).

[0053] 본 발명의 형광체 함유 조성물은, 상기 서술한 본 발명의 형광체 (I) 및/또는 형광체 (II) 와 액체 매체를 함유하는 것을 특징으로 한다 (청구항 13).

[0054] 본 발명의 발광 장치는, 제 1 발광체와, 그 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해 가시광을 발하는 제 2 발광체를 갖는 발광 장치로서, 그 제 2 발광체로서 본 발명의 형광체 (I) 및/또는 형광체 (II) 를 1 종 이상 함유하는 제 1 형광체를 함유하여 이루어지는 것을 특징으로 한다 (청구항 14).

[0055] 이 때, 본 발명의 발광 장치는, 그 제 2 발광체로서, 그 제 1 형광체와는 발광 피크 파장이 상이한 1 종 이상의 형광체를 함유하는 제 2 형광체를 함유하는 것이 바람직하다 (청구항 15).

[0056] 본 발명의 조명 장치는 본 발명의 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 한다 (청구항 16).

[0057] 본 발명의 화상 표시 장치는 본 발명의 발광 장치를 구비하는 것을 특징으로 한다 (청구항 17).

[0058] 본 발명의 질소 함유 화합물은 상기 식 [I] 로 나타내는 결정상을 함유하는 것을 특징으로 한다 (청구항 18).

[0059] 본 발명에 의하면, 적색 성분을 많이 함유하고, 반값폭이 넓은 형광을 발할 수 있는 새로운 형광체, 그것을 사용한 형광체 함유 조성물, 발광 장치, 조명 장치 및 화상 표시 장치, 그리고, 그것에 사용하는 질소 함유 화합물을 실현할 수 있다.

[0060] 또, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 형광체는, 발광 강도 등의 발광 특성에도 우수한 것이다.

실시예

[0097] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 그 요지를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

[0098] 또, 본 명세서에 있어서의 색명과 색도 좌표와의 관계는 모두 JIS 규격에 기초한다 (JIS Z8110 및 Z8701).

[0099] 또한, 본 명세서 중의 형광체의 조성식에 있어서, 각 조성식의 구분은 쉼표 (,) 로 나뉘 표시한다. 또, 콤마 (,) 로 나뉘 복수의 원소를 열기(列記)하는 경우에는, 열기된 원소 중 1 종 또는 2 종 이상을 임의의 조합 및 조성으로 함유하고 있어도 되는 것을 나타낸다. 예를 들어, 「(Ca, Sr, Ba)Al₂O₄:Eu」라는 조성식은 「CaAl₂O₄:Eu」와, 「SrAl₂O₄:Eu」와, 「BaAl₂O₄:Eu」와, 「Ca_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu」와, 「Sr_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu」와, 「Ca_{1-x}Ba_xAl₂O₄:Eu」와, 「Ca_{1-x-y}Sr_xBa_yAl₂O₄:Eu」를 모두 포괄적으로 나타내고 있는 것으로 한다 (단, 상기 식 중, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x + y < 1$).

[0100] [1. 형광체 (I)]

[1-1. 형광체 (I) 의 결정상]

[0102] 본 발명자들은, 신규한 형광체를 얻는 것을 목적으로 하고 희토류 원소와 알칼리 토금속 원소와 Si 의 질화물 및 산질화물계의 탐색을 실시한 결과, 하기 일반식 [I] 로 나타내는 조성 범위를 갖는 결정상을 함유하는 물질을 알아냈다.

[0103] 즉, 본 발명의 형광체 (I) 은, 하기 일반식 [I] 로 나타내는 결정상을 함유한다.

[0104] $R_{3-x-y-z+w}M_zA_{1.5x+y-w}Si_{6-w-1}Al_{w+1}O_{y+w+1}N_{11-y-w}$ [I]

[0105] (일반식 [I] 에 있어서, R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고, M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를

나타내고, A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 개의 금속 원소를 나타내고, x, y, z, w1 및 w2 는 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

[0106] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$

[0107] $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$

[0108] $0 < x < 3$

[0109] $0 \leq y < 2$

[0110] $0 < z < 1$

[0111] $0 \leq w1 \leq 5$

[0112] $0 \leq w2 \leq 5$

[0113] $0 \leq w1 + w2 \leq 5$

[0114] 이하, 일반식 [I] 로 나타내는 결정상에 대해 보다 상세하게 설명한다.

[0115] · R 에 대해 :

[0116] 일반식 [I] 에 있어서, R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타낸다. 그 중에서도, R 은 La, Lu, 및 Y 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소인 것이 바람직하고, 그 중에서도 La 인 것이 보다 바람직하다.

[0117] 또, R 은 1 종의 희토류 원소만을 이용해도 좋지만, 2 종 이상의 희토류 원소를 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. R 로서 2 종 이상의 희토류 원소를 사용함으로써 본 발명의 형광체 (I) 의 여기 파장이나 발광 파장을 조절할 수 있다.

[0118] 단, R 이 2 종 이상의 원소로 이루어지는 경우에는, La, Lu 및 Y 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소 (「제 1 원소」라고 한다) 를 함유함과 함께, 당해 제 1 원소를 R 전체량에 대해 통상적으로 70 몰% 이상, 그 중에서도 80 몰% 이상, 특히 95 몰% 이상 사용하는 것이 바람직하다. 이 때, 상기 R 중 제 1 원소 이외의 원소 (「제 2 원소」라고 한다) 는, 통상적으로 30 몰% 이하, 바람직하게는 20 몰% 이하, 보다 바람직하게는 5 몰% 이하가 된다. 이로써, 발광 강도를 향상시킬 수 있다.

[0119] · M 에 대해 :

[0120] 일반식 [I] 에 있어서, M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타낸다. 이 때, M 은 부활 원소로서 기능하는 것이다. 또, M 은 상기의 금속 원소 중, 1 종류만을 이용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0121] 그 중에서도, M 으로서는, 발광 효율 및 발광 피크 파장 면에서 적어도 Ce 를 함유하는 것이 바람직하고, Ce 만을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0122] 부활 원소인 Ce 는, 본 발명의 형광체 (I) 중에서, 적어도 그 일부가 3 개의 양이온으로서 존재하게 된다. 이 때, 부활 원소 Ce 는 3 개 및 4 개의 가수를 취할 수 있는데, 3 개의 양이온의 존재 비율이 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전체 Ce 량에 대한 Ce^{3+} 의 비율은 통상적으로 20 몰% 이상, 바람직하게는 50 몰% 이상, 보다 바람직하게는 80 몰% 이상, 특히 바람직하게는 90 몰% 이상이다.

[0123] 또, Ce 이외의 다른 부활 원소인 Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 에 대해서도 Ce 와 동일하게 가수가 상이한 양이온이 공존하는 경우가 있다. 이 경우, 각각의 원소에서 Eu^{2+} , Mn^{2+} , Yb^{2+} , Pr^{3+} 및 Tb^{2+} 의 존재 비율이 높은 것이 바람직하다. Eu^{2+} , Mn^{2+} 및 Pr^{3+} 에 있어서는, 구체적으로는 상기 Ce^{3+} 의 양으로서 설명한 것과 동일한 양을 들 수 있다. 또, Yb^{2+} 및 Tb^{2+} 에 있어서는, 구체적으로는, 각각의 전체 원소량에 대한 2 개의 양이온의 비율이, 통상적으로 10 몰% 이상, 바람직하게는 20 몰% 이상, 보다 바람직하게는 40 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 60 몰% 이상이다.

- [0124] 또한, 본 발명의 형광체 (I) 에 함유되는 전체 Ce 중의 Ce^{3+} 의 비율은, 예를 들어, X 선 흡수 미세 구조 (X-ray Absorption Fine Structure) 의 측정에 의해 조사할 수 있다. 즉, Ce 원자의 L3 흡수단을 측정하면, Ce^{3+} 와 Ce^{4+} 가 별도의 흡수 피크를 나타내므로, 그 면적으로부터 비율을 정량할 수 있다. 또, 본 발명의 형광체 (I) 에 함유되는 전체 Ce 중의 Ce^{3+} 의 비율은, 전자 스핀 공명 (ESR) 의 측정에 의해서도 알 수 있다.
- 또, 상기 서술한 M 에 대해, Ce 의 경우와 동일하게 X 선 흡수 미세 구조의 측정에 의해, 목적으로 하는 가수의 원자량을 측정할 수 있다.
- [0125] · A 에 대해 :
- [0126] 일반식 [I] 에 있어서, A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 개의 금속 원소를 나타낸다. 이 때, A 는 바람직하게는 Sr, Ca 및 Mg 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 개의 금속 원소이고, 보다 바람직하게는 Ca 및 Mg 이며, 더욱 바람직하게는 Ca 이다. 또한, 상기 A 로서는, 이들 원소 중 어느 1 종류만을 이용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0127] 상기 일반식 [I] 로 나타내는 결정상의 기본계는 SiN_4 사면체에 둘러싸여 R 과 A 가 공존하는 계이다. 일반식 [I] 로 나타내는 결정상에서는 3 개의 R 을 감소시켜 2 개의 A 를 증가시키는데 (이하, 이 치환을 「R-A 치환」이라고 한다), 이 때, R 의 감소분만큼 A 의 증가가 일어나는 것이 아니고, 그 1.5 배의 A 의 증가가 일어나므로써 전하 보상된다는 독특한 결정상이다.
- [0128] 또, 본 발명의 형광체 (I) 에서는, 상기 R-A 치환 이외의 방식에서 R 의 일부를 A 로 치환해도 되고, 그 경우, N 음이온이 R 치환 수만큼 O 음이온으로 치환된다.
- [0129] · Si 및 Al 에 대해 :
- [0130] 또한, 상기의 결정상의 기본계에 있어서는 Si 의 일부를 Al 로 치환시켜도 상관없다. 이로 인해, 일반식 [I] 에 Al 을 나타내고 있다. 이 때, N 음이온이 O 음이온으로 치환되거나, 및/또는, 2 개의 A 가 3 개의 R 로 치환된다.
- [0131] · x 의 범위에 대해 :
- [0132] 일반식 [I] 에 있어서, 1.5x 는 상기 R-A 치환에 의해 R 의 일부로 치환시킨 A 의 양을 나타내는 수치이고, 이때의 x 의 값은 0 보다 크고, 바람직하게는 0.002 이상, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 또, 3 미만, 바람직하게는 2.7 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하, 더욱 바람직하게는 2.2 이하의 수치이다. 부활 원소의 함유 비율이 너무 크면 농도 소광(消光)이 발생될 가능성이 있기 때문이다.
- [0133] · y 의 범위에 대해 :
- [0134] 일반식 [I] 에 있어서, y 는 상기 R-A 치환 이외의 방식에서 R 의 일부로 치환된 A 의 양을 나타내는 수치이고, 작을수록 바람직하는데, 통상적으로 0 이상, 바람직하게는 0.01 이상, 또, 통상적으로 2 미만, 바람직하게는 1.9 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이하, 더욱 바람직하게는 0.6 이하의 수치를 나타낸다.
- [0135] · z 의 범위에 대해 :
- [0136] 일반식 [I] 에 있어서, z 는 부활 원소 M 의 양을 나타내는 수치이고, 0 보다 크고, 바람직하게는 0.002 이상, 보다 바람직하게는 0.005 이상, 또, 1 미만, 바람직하게는 0.5 이하, 보다 바람직하게는 0.4 이하의 수치를 나타낸다. z 의 값이 너무 크면 농도 소광에 의해 발광 강도가 저하될 가능성이 있다.
- [0137] · w1 및 w2 의 범위에 대해 :
- [0138] 일반식 [I] 에 있어서, Al 의 치환 몰 수는 w1 및 w2 로 나타낸다. 이 w1 의 범위는 0 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 0.2 이상이고, 또, 5 이하, 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 이하이다. 한편, w2 의 범위는 0 이상, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 0.2 이상이고, 또, 5 이하, 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 이하이다.
- Al 의 치환에 의해 본 발명의 형광체 (I) 의 발광색의 색조를 조절할 수 있다. 또, w1 및 w2 를 상기의 범위로 함으로써 결정 구조를 유지한 채 발광색을 조절할 수 있다.
- [0139] · x, y 및 z 가 만족해야 하는 관계에 대해 :

- [0140] 또한, 일반식 [I] 에 있어서, 상기 서술한 x , y 및 z 는, 이하의 2 개의 식의 관계를 만족한다.
- [0141] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$
- [0142] $0 < (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$
- [0143] 즉, 일반식 [I] 에 있어서 「 $(3-x-y-z+w2)/6$ 」은 $1/7$ 이상, 또, $1/2$ 미만인 수치를 나타낸다.
- [0144] 또, 일반식 [I] 에 있어서 「 $(1.5x+y-w2)/6$ 」은 0 보다 크고, 또, $9/2$ 미만인 수치를 나타낸다.
- [0145] · $y+w1$ 의 범위에 대해 :
- [0146] 또한, 발광 강도의 관점에서, 일반식 [I] 에 있어서, 산소의 몰 수 ($y+w1$) 은 바람직하게는 2 미만, 보다 바람직하게는 1.7 미만, 더욱 바람직하게는 1.5 미만이다. 또, 제조하기 쉬운 관점에서, 상기의 산소의 몰 수 ($y+w1$) 는 바람직하게는 0.05 이상, 보다 바람직하게는 0.1 이상이다.
- [0147] · $w1+w2$ 의 범위에 대해 :
- [0148] 또, 발광 강도의 관점에서, 일반식 [I] 에 있어서, Al 의 몰 수 ($w1+w2$) 는 통상적으로 5 이하, 바람직하게는 3 이하, 보다 바람직하게는 1 이하이다. 한편, 하한으로서는, 제조하기 쉬운 관점에서 0 에 가까운 것이 바람직하고, 0 인 것이 특히 바람직하다.
- [0149] · 화학 조성의 예 :
- [0150] 상기 일반식 [I] 의 화학 조성 중, 바람직한 것의 구체예를 이하에 드는데, 본 발명의 형광체 (I) 이 갖는 결정상의 조성은 이하의 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0151] 일반식 [I] 의 화학 조성 중 산소가 혼합되어 있지 않은 것으로서 바람직한 예로서는, $La_{1.37}Ce_{0.03}Ca_{2.40}Si_6N_{11}$, $La_{2.15}Ce_{0.10}Ca_{1.23}Si_6N_{11}$, $La_{2.57}Ce_{0.03}Ca_{0.60}Si_6N_{11}$ 등을 들 수 있다. 또, 산소가 존재하는 예로서는 $La_{1.71}Ce_{0.1}Ca_{1.57}Si_6O_{0.44}N_{10.56}$, $La_{1.17}Ce_{0.03}Ca_{2.20}Si_6O_{1.00}N_{10.00}$, $La_{2.37}Ce_{0.03}Ca_{0.75}Si_6O_{0.30}N_{10.70}$ 등을 들 수 있다.
- [0152] · 결정상의 공간군 및 분말 X 선 회절 패턴에 대해 :
- [0153] 상기 서술한 일반식 [I] 로 나타내는 결정상은, 본질적으로는 알칼리 토금속 원소-희토류 금속 원소 (「Ln」이라고 한다) -Si-N 계 중에서 새로운 구조 (공간군과 사이트 구성비) 를 이루는 것이다. 이하, 이 결정상과 공지 물질의 결정상의 차이를 서술한다.
- [0154] 일반식 [I] 로 나타내는 결정상의 공간군은 $P4bm$ 또는 그 유사 공간군인 것에 반해, 공지된 $SrYbSi_4N_7$, $BaYbSi_4N_7$ 의 공간군은 $P6_3mc$ 이고 (비특허문헌 2 참조), 공지된 $BaEu(Ba_{0.5}Eu_{0.5})YbSi_6N_{11}$ 의 공간군은 $P2_13$ 이다 (비특허문헌 3 참조). 이와 같이, 일반식 [I] 로 나타내는 결정상은 종래 공지된 형광체와는 공간군이 크게 상이하다. 또, 일반식 [I] 로 나타내는 결정상은 그 베이스가 되는 분말 X 선 회절 패턴이 종래 공지된 형광체와는 크게 상이하고, 결정 구조가 상이한 것이 명백하다.
- [0155] 일반식 [I] 로 나타내는 결정상은 SiN_4 사면체에 둘러싸인 Si 보다 저가수인 양이온의 총 수가 SiN_4 사면체의 개수에 대해 $3/6$ 을 초과한 독특한 사이트 구성비를 이룬다. 한편, 공지된 Ce 부활 $La_3Si_6N_{11}$ 은 SiN_4 사면체에 둘러싸인 Si 보다 저가수인 양이온의 총 수가 SiN_4 사면체의 개수에 대해 정확히 $3/6$ 으로 되어 있고 (특허문헌 2 참조), 공지된 $LnAl(Si_{6-z}Al_z)N_{10-z}O_z$: Ce 형광체는 Si (또는 Al) N (또는 O) 4 사면체에 둘러싸인 Si 보다 저가수인 양이온의 총 수가 Si (또는 Al) N (또는 O) 4 사면체의 개수에 대해 $2/6$ 으로 되어 있다 (특허문헌 1 참조). 따라서, 일반식 [I] 로 나타내는 결정상과 종래 공지된 형광체는, 구조를 특징짓는 각 사이트의 구성비가 명백하게 상이하다.
- [0156] 본 발명의 형광체 (I) 의 분말 X 선 회절 패턴의 일례 (후술하는 실시예 8 에 대응) 를 도 5 에 나타낸다. 도 5 는 무배향인 입자의 집합체를 측정하여 얻어진 패턴이다. 본 발명의 형광체는 정방정(正方晶) 또는 그 유사 결정, $P4bm$ 과 그 유사 공간군으로 되어 있는데, Ca 등의 A 원소의 함유량이 증가함에 따라 정방정을 가정한 110 면 피크의 001 면 피크에 대한 상대 강도비가 커지는 경향이 있다. 본 발명의 형광체 (I) 에서는, 그 결정상의 기본 조성이 $Ca_{1.5x}La_{3-x}Si_6N_{11}$ 인 것이, 그 단일상을 세정한 시료의 원소 분석으로 판명되어 있다.

- [0157] 또, $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 이 되는 화학식은 Ca+La 의 사이트가 (3+0.5x) 와 3 을 초과하는 식이므로, $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 상의 La 사이트와는 상이한 사이트가 필연적으로 발생됨으로써 110 면 피크 강도가 상대적으로 격증(激增)되어 있는 것을 의미하고, $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 상과는 상이한 신규 결정상으로 되어 있다.
- [0158] · 일반식 [I] 의 결정상의 그 밖의 사항에 대해 :
- [0159] 또한, 본 발명의 형광체 (I) 은, 그 성능을 해치지 않는 한, 상기 식 [I] 로 나타내는 결정상의 구성 원소의 일부가 결손 또는 다른 원자로 치환되어 있어도 된다. 그 밖의 원소의 예로서는, 이하와 같은 것을 들 수 있다.
- [0160] 예를 들어, 일반식 [I] 에 있어서, M 의 위치에 Nd, Sm, Dy, Ho, Er 및 Tm 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 전이 금속 원소 또는 희토류 원소가 치환되어 있어도 된다. 그 중에서도, 희토류 원소인 Sm 및/또는 Tm 이 치환되어 있는 것이 바람직하다.
- [0161] 또한, 예를 들어, 일반식 [I] 에 있어서 Al 의 전부 또는 일부를 B 로 치환시켜도 상관없다. BN 용기에 원료를 넣고 소성하여 본 발명의 형광체 (I) 을 제조하는 경우, B 가 얻어지는 형광체에 혼입할 수 있으므로, 상기와 같이 Al 이 B 로 치환된 형광체가 제조될 수 있다.
- [0162] 또, 예를 들어, 일반식 [I] 에 있어서 O 및/또는 N 의 위치에, S, Cl 및/또는 F 등의 음이온이 치환되어 있어도 된다.
- [0163] 또한, 일반식 [I] 에 있어서, Si 의 일부를 Ge 및/또는 C 로 치환시킬 수 있다. 그 치환율은 10 몰% 이하가 바람직하고, 5 몰% 이하가 보다 바람직하고, 0 몰% 가 더욱 바람직하다.
- [0164] 또, 발광 강도의 대폭적인 감소를 초래하지 않는다는 이유에 의해, 일반식 [I] 에서의 R, A, Si, Al, O, N 의 각 사이트에는 5 몰% 이하로 원소가 치환되어 있어도 되고, 각 사이트에 10 몰% 이하로 결손이 일어나고 있어도 된다. 단, 양자 모두 0 몰% 가 보다 바람직하다.
- [0165] 단, 본 발명의 이점을 현저하게 얻기 위해, 당해 형광체 (I) 전체가, 상기 서술한 일반식 [I] 의 화학 조성을 갖는 결정상으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0166] [1-2. 형광체 (I) 의 특성]
- [0167] 본 발명의 형광체 (I) 은, 상기 서술한 일반식 [I] 로 나타내는 결정상을 함유하는 한, 그것이 갖는 특성에 제한은 없는데, 통상적으로는 이하에 설명하는 특성을 갖는다.
- [0168] [1-2-1. 형광체 (I) 의 발광색에 관한 특성]
- [0169] 본 발명의 형광체 (I) 은 통상적으로는 황색 ~ 등색으로 발광된다. 즉, 본 발명의 형광체 (I) 은 통상적으로는 황색 ~ 등색 형광체가 된다.
- [0170] 본 발명의 형광체 (I) 의 형광의 색도 좌표는, 통상적으로는 (x, y)=(0.420, 0.400), (0.420, 0.570), (0.600, 0.570) 및 (0.600, 0.400) 으로 둘러싸이는 영역 내의 좌표가 되고, 바람직하게는 (x, y)=(0.440, 0.430), (0.440, 0.530), (0.580, 0.530) 및 (0.580, 0.430) 으로 둘러싸이는 영역 내의 좌표가 된다. 따라서, 본 발명의 형광체 (I) 의 형광의 색도 좌표에서는, 색도 좌표 x 는 통상적으로 0.420 이상, 바람직하게는 0.440 이상이고, 통상적으로는 0.600 이하, 바람직하게는 0.580 이하이다. 한편, 색도 좌표 y 는, 통상적으로는 0.400 이상, 바람직하게는 0.430 이상, 또, 통상적으로 0.570 이하, 바람직하게는 0.530 이하이다.
- [0171] 또한, 형광의 색도 좌표는 후술하는 발광 스펙트럼으로부터 산출할 수 있다. 또한, 상기의 색도 좌표 x, y 의 값은 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광색의 CIE 표준 좌표계에서의 색도 좌표의 값을 나타낸다.
- [0172] [1-2-2. 발광 스펙트럼에 관한 특성]
- [0173] 본 발명의 형광체 (I) 이 발하는 형광의 스펙트럼 (발광 스펙트럼) 에 특별히 제한은 없는데, 황색 ~ 등색 형광체로서의 용도를 감안하면, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 경우의 그 발광 스펙트럼의 발광 피크 파장이 통상적으로 480 nm 이상, 바람직하게는 560 nm 이상, 더욱 바람직하게는 565 nm 이상, 보다 바람직하게는 570 nm 이상이며, 또, 통상적으로 680 nm 이하, 바람직하게는 650 nm 이하, 보다 바람직하게는 625 nm 이하인 범위에 있는 것이다.

- [0174] 또, 본 발명의 형광체 (I) 은, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 경우의 발광 피크의 발광 피크의 반값폭 (full width at half maximum; 이하 적절히 「FWHM」 이라고 한다) 이, 통상적으로는 130 nm 이상, 바람직하게는 140 nm 이상, 보다 바람직하게는 145 nm 이상이다. 이와 같이 반값폭이 넓음으로써, 본 발명의 형광체 (I) 을 청색 LED 등과 조합한 경우, 발광 장치 등의 연색성을 양호하게 할 수 있다. 또, 본 발명의 형광체 (I) 은, 황색의 파장 영역보다 장파장측 (630 nm ~ 690 nm 부근) 에도 충분한 발광 강도를 가지므로 청색 LED 와 조합했을 때, 전구색의 백색광이 얻어진다. 본 특성은 본 발명의 형광체 (I) 이 공지된 YAG : Ce 형광체를 크게 상회하고 있다 (시판되는 P46-Y3 에서 126 nm). 또한, 발광 피크의 반값폭의 상한에 제한은 없는데, 통상적으로 280 nm 이하이다.
- [0175] 본 발명의 형광체 (I) 의 발광 스펙트럼의 측정, 그리고 그 발광 영역, 발광 피크 파장 및 피크 반값폭의 산출은, 예를 들어, 실온 (통상적으로는 25 ℃) 에서 닛폰 분광사 제조 형광 측정 장치 등의 장치를 이용하여 실시할 수 있다.
- [0176] [1-2-3. 여기 파장]
- [0177] 본 발명의 형광체 (I) 을 여기하는 광의 파장 (여기 파장) 은 본 발명의 형광체 (I) 의 조성 등에 따라 여러가지인데, 통상적으로는 근자외 영역으로부터 청색 영역의 파장 범위의 광에 의해 바람직하게 여기된다. 여기 파장의 구체적인 범위를 들면, 통상적으로 300 nm 이상, 바람직하게는 340 nm 이상, 또, 통상적으로 500 nm 이하, 바람직하게는 480 nm 이하이다.
- [0178] [1-2-4. 중량 메디안경]
- [0179] 본 발명의 형광체 (I) 은, 그 중량 메디안경이 통상적으로 0.1 μm 이상, 그 중에서도 0.5 μm 이상, 또, 통상적으로 30 μm 이하, 그 중에서도 20 μm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 중량 메디안경이 너무 작으면, 휘도가 저하되어 형광체 입자가 응집되어 버리는 경향이 있다. 한편, 중량 메디안경이 너무 크면, 도포 불균일이나 디스펜서 등의 폐색이 발생하는 경향이 있다.
- [0180] [1-2-5. 내약품성]
- [0181] 본 발명의 형광체 (I) 은, 통상적으로는 내약품성이 우수하다. 예를 들어, 본 발명의 형광체 (I) 은, 상기 일반식 [I] 로 나타내는 결정상이, 산강도가 매우 강한 왕수에 용해되지 않고, 왕수에 침지된 후에도 형광을 발할 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 형광체 (I) 은 다양한 환경 하에서 사용할 수 있고, 공업적으로 매우 유용하다.
- [0182] [1-2-6. 온도 특성]
- [0183] 본 발명의 형광체 (I) 은 통상적으로 온도 특성도 우수하다. 구체적으로는 455 nm 의 파장의 광을 조사했을 경우의 25 ℃ 에서의 발광 스펙트럼 도면 중의 최대 발광 피크 강도값에 대한 130 ℃ 에서의 발광 스펙트럼 도면 중의 최대 발광 피크 강도값의 비율이, 통상적으로 60 % 이상이고, 바람직하게는 65 % 이상, 특히 바람직하게는 70 % 이상이다.
- [0184] 또, 통상적인 형광체는 온도 상승과 함께 발광 강도가 저하되므로, 그 비율이 100 % 를 초과하는 것은 생각되기 어려운데, 어떠한 이유에 의해 100 % 를 초과하는 경우가 있어도 된다. 단 150 % 를 초과하면, 온도 변화에 의해 색 어긋남을 일으키는 경향으로 된다.
- [0185] 또한, 상기 온도 특성을 측정하는 경우에는, 예를 들어, 발광 스펙트럼 측정 장치로서 오오츠카 전자 제조 MCPD7000 멀티 채널 스펙트럼 측정 장치, 페르체 소자에 의한 냉각 기구와 히터에 의한 가열 기구를 구비한 스테이지 및 광원으로서 150 W 크세논 램프를 구비하는 장치를 이용하여, 이하와 같이 측정할 수 있다.
- [0186] 스테이지에 형광체 샘플을 넣은 셀을 놓고, 온도를 20 ℃ 내지 180 ℃ 의 범위에서 변화시킨다. 형광체의 표면 온도가 25 ℃ 또는 130 ℃ 에서 일정해진 것을 확인한다. 이어서, 광원으로부터 회절 격자로 분광시켜 꺼낸 파장 455 nm 의 광으로 형광체를 여기하고 발광 스펙트럼 측정한다. 측정된 발광 스펙트럼으로부터 발광 피크 강도를 구한다. 여기에서, 형광체의 여기광 조사측의 표면 온도의 측정값은, 방사 온도계와 열전대에 의한 온도 측정값을 이용하여 보정한 값을 사용한다.
- [0187] [1-2-7. 양자 효율]
- [0188] 본 발명의 형광체 (I) 의 외부 양자 효율은 통상적으로 30 % 이상이고, 보다 바람직하게는 35 % 이상이며, 더욱 바람직하게는 40 % 이상이고, 특히 바람직하게는 43 % 이상이다. 고발광 강도의 발광 소자를 설계하기 위해

서는, 외부 양자 효율은 높을수록 바람직하다.

[0189] 또, 본 발명의 형광체 (I) 의 내부 양자 효율은 통상적으로 35 % 이상, 바람직하게는 40 % 이상, 보다 바람직하게는 45 % 이상, 더욱 바람직하게는 50 % 이상이다. 여기에서, 내부 양자 효율이란, 형광체가 흡수된 여기광의 광자 수에 대한 발광된 광자 수의 비율을 의미한다. 내부 양자 효율이 낮으면 발광 효율이 저하되는 경향이 있다.

[0190] 또한, 본 발명의 형광체 (I) 은 그 흡수 효율도 높을수록 바람직하다. 그 값은 통상적으로 70 % 이상, 바람직하게는 75 % 이상, 보다 바람직하게는 80 % 이상이다. 외부 양자 효율은 내부 양자 효율과 흡수 효율의 곱에 의해 구해지는 것으로서, 높은 외부 양자 효율을 갖기 위해서는 흡수 효율도 높은 것이 바람직하다.

[0191] (흡수 효율, 내부 양자 효율, 및 외부 양자 효율의 측정 방법)

[0192] 이하에, 형광체의 흡수 효율 α_q , 내부 양자 효율 η_i , 및, 외부 양자 효율 η_o 를 구하는 방법을 설명한다.

[0193] 먼저, 측정 대상이 되는 형광체 샘플 (예를 들어, 분말 형상 등) 을, 측정 정밀도가 유지되도록 충분히 표면을 평활하게 하여 셀에 채우고 적분구 등의 집광 장치에 장착한다. 적분구 등의 집광 장치를 사용하는 것은, 형광체 샘플에서 반사된 광자, 및 형광체 샘플로부터 형광 현상에 의해 방출된 광자를 모두 계상할 수 있도록 하는, 즉, 계상되지 않고 측정계 밖으로 날아가 버리는 광자를 없애기 위해서이다.

[0194] 이 적분구 등의 집광 장치에 형광체를 여기하기 위한 발광원을 장착한다. 이 발광원은, 예를 들어 Xe 램프 등이고, 발광 피크 파장이 예를 들어 파장이 455 nm 의 단색광이 되도록 필터나 모노크로미터 (회절 격자 분광기) 등을 이용하여 조정이 이루어진다. 이 발광 피크 파장이 조정된 발광원으로부터의 광을 측정 대상의 형광체 샘플에 조사하고, 발광 (형광) 및 반사광을 함유하는 스펙트럼을 분광 측정 장치, 예를 들어 오오즈카 전자 주식회사 제조 MCPD2000, MCPD7000 등을 이용하여 측정한다. 여기에서 측정되는 스펙트럼에는, 실제로는 여기 발광 광원으로부터의 광 (여기광) 중, 형광체에 흡수되지 않은 반사광과, 형광체가 여기광을 흡수하여 형광 현상에 의해 발하는 다른 파장의 광 (형광) 이 포함된다. 즉, 여기광 근방 영역은 반사 스펙트럼에 상당하고, 그보다 장파장 영역은 형광 스펙트럼 (여기에서는, 발광 스펙트럼이라고 부르는 경우도 있다) 에 상당한다.

[0195] 흡수 효율 α_q 는, 형광체 샘플에 의해 흡수된 여기광의 광자 수 N_{abs} 를 여기광의 전체 광자 수 N 으로 나눈 값이다.

[0196] 먼저, 후자의 여기광의 전체 광자 수 N 을, 다음과 같이 하여 구한다. 즉, 여기광에 대해 거의 100 % 의 반사율 (R) 을 가지는 물질, 예를 들어 Labsphere 제조 「Spectralon」 (파장 400 nm 의 여기광에 대해 98 % 의 반사율 (R) 을 가진다) 등의 반사판을, 측정 대상으로 하여 형광체 샘플과 동일한 배치로 상기 서술한 적분구 등의 집광 장치에 장착하고, 그 분광 측정 장치를 이용하여 반사 스펙트럼 $I_{ref}(\lambda)$ 를 측정한다. 이 반사 스펙트럼 $I_{ref}(\lambda)$ 로부터 구한 하기 (식 a) 의 수치는 N 에 비례한다.

수학식 1

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{식 a})$$

[0198] 여기에서, 적분 구간은 실질적으로 $I_{ref}(\lambda)$ 가 의미있는 값을 가지는 구간에서만 실시한 것이면 된다. 형광체 샘플에 의해 흡수된 여기광의 광자 수 N_{abs} 는 하기 (식 b) 로 구해지는 양에 비례한다.

수학식 2

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{식 b})$$

[0200] 여기에서, $I(\lambda)$ 는, 흡수 효율 α_q 를 구하는 대상으로 하고 있는 형광체 샘플을 장착했을 때의 반사 스펙트럼이다. (식 b) 의 적분 구간은 (식 a) 로 정해진 적분 구간과 동일하게 한다. 이와 같이 적분 구간을 한

정함으로써 (식 b)의 제 2 항은 측정 대상으로 하고 있는 형광체 샘플이 여기광을 반사시킴으로써 생긴 광자수에 대응한 것, 즉, 측정 대상으로 하고 있는 형광체 샘플로부터 발생되는 전체 광자 중 형광 현상에 유래하는 광자를 제거한 것에 대응한 것이 된다. 실제 스펙트럼 측정값은, 일반적으로는 λ 에 관한 어느 유한한 밴드 폭으로 나눈 디지털 데이터로서 얻어지므로, (식 a) 및 (식 b)의 적분은 그 밴드 폭에 기초한 합에 의해 구해진다.

[0201] 이상으로부터 $\alpha_q = N_{\text{abs}}/N = (\text{식 b})/(\text{식 a})$ 로 구해진다.

[0202] 다음으로, 내부 양자 효율 η_i 를 구하는 방법을 설명한다. η_i 는, 형광 현상에 유래하는 광자의 수 N_{PL} 를 형광체 샘플이 흡수한 광자의 수 N_{abs} 로 나눈 값이다.

[0203] 여기에서, N_{PL} 은 하기 (식 c)로 구해지는 양에 비례한다.

수학식 3

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{식 c})$$

[0205] 이 때, 적분 구간은 형광체 샘플의 형광 현상에 유래하는 광자가 갖는 파장 범위에 한정한다. 형광체 샘플로부터 반사된 광자의 기여를 $I(\lambda)$ 로부터 제거하기 때문이다. 구체적으로 (식 c)의 적분 구간의 하한은 (a)의 적분 구간의 상단을 취하고, 상한은 형광에서 유래한 광자를 포함하는 데 필요 충분한 범위로 한다.

[0206] 이상에 의해, 내부 양자 효율 η_i 는 $\eta_i = (\text{식 c})/(\text{식 b})$ 로 구해진다.

[0207] 또한, 디지털 데이터로 된 스펙트럼으로부터 적분을 실시하는 것에 관해서는, 흡수 효율 α_q 을 구한 경우와 동일하다.

[0208] 그리고, 상기와 같이 하여 구한 흡수 효율 α_q 와 내부 양자 효율 η_i 을 곱함으로써 외부 양자 효율 η_o 을 구한다. 혹은, $\eta_o = (\text{식 c})/(\text{식 a})$ 의 관계로부터 구할 수도 있다. η_o 는 형광에서 유래하는 광자의 수 N_{PL} 를 여기광의 전체 광자 수 N 으로 나눈 값이다.

[0209] [1-3. 본 발명의 형광체 (I)의 이점]

[0210] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 형광체 (I)은 적색 성분을 많이 함유하고, 반값폭이 넓은 형광을 발할 수 있다. 즉, 본 발명의 형광체 (I)은 적색의 장파장 영역에 충분한 발광 강도를 갖고, 또, 발광 스펙트럼에 있어서 매우 반값폭이 넓은 발광 피크를 갖는 광을 발할 수 있다. 따라서, 본 발명의 형광체 (I)을 백색 발광 장치에 적용한 경우에는, 그 백색 발광 장치는, 온기가 있는, 고연색성의 백색광을 발할 수 있게 된다.

[0211] 또, 본 발명의 형광체 (I)은, 통상적으로 근자외 발광 또는 청색 발광의 반도체 발광 소자로 특히 효율적으로 여기되고, 황색 ~ 등색의 형광을 발하는 형광체이다.

[0212] 또한, 본 발명의 형광체 (I)은, 통상적으로 종래부터 백색 발광 장치에 많이 사용되고 있는 YAG:Ce 형광체에 비해 온도 상승에 수반되는 발광 효율의 저하가 적다.

[0213] [1-4. 본 발명의 형광체 (I)의 용도]

[0214] 본 발명의 형광체 (I)의 용도에 제한은 없는데, 상기의 이점을 이용하여, 예를 들어, 조명, 화상 표시 장치 등의 분야에 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 일반 조명용 LED 중에서도 특히 고출력 램프, 특히 고휘도, 고연색으로 비교적 색온도가 낮은 전구색용 백색 LED를 실현하는 목적에 적합하다. 또, 상기와 같이 본 발명의 형광체 (I)이 온도 상승에 수반되는 발광 효율의 저하가 작기 때문에, 본 발명의 형광체 (I)을 발광 장치에 이용하면, 발광 효율이 높고, 온도 상승에 수반되는 발광 효율의 저하가 적고, 고휘도로 색재현 범위가 넓은 우수한 발광 장치를 실현할 수 있다.

[0215] 특히, 본 발명의 형광체 (I)은, 청색광 또는 근자외광으로 여기할 수 있다는 특성을 살려, 각종 발광 장치 (예를 들어, 후술하는 「본 발명의 발광 장치」)에 바람직하게 사용할 수 있다. 이 때, 조합하는 형광체의 종

류나 사용 비율을 조정함으로써 여러가지 발광색의 발광 장치를 제조할 수 있다. 특히, 본 발명의 형광체 (I) 은, 통상적으로는 황색 ~ 등색 형광체이므로, 청색광을 발하는 여기 광원과 조합하면, 백색 발광 장치를 제조할 수 있다. 이로써, 이른바 의사 백색 (예를 들어, 청색 LED 와 황색의 형광을 발하는 형광체 (황색 형광체) 를 조합한 발광 장치의 발광색) 의 발광 스펙트럼과 유사한 발광 스펙트럼을 얻을 수도 있다.

[0216] 또한, 상기의 백색 발광 장치에 적색 형광체를 조합하고, 추가로 필요에 따라 녹색 형광체를 조합하면, 적색의 연색성에 매우 우수한 발광 장치나 전구색 (온기가 있는 백색) 으로 발광되는 발광 장치를 실현할 수 있다. 근자외광을 발하는 여기 광원을 사용한 경우에는, 본 발명의 형광체 (I) 에 더하여 청색 형광체, 적색 형광체 및/또는 녹색 형광체의 발광 파장을 조정함으로써 원하는 발광색이 얻어지는 백색 광원으로 할 수 있다.

[0217] 또한, 발광 장치의 발광색으로서는 백색에 제한되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 형광체 (I) 을 파장 변환 재료로서 이용하여 발광 장치를 구성하는 경우, 본 발명의 형광체 (I) 이외에, 그 밖의 형광체 등을 조합하고, 형광체의 종류나 사용 비율을 조정함으로써 임의의 색으로 발광하는 발광 장치를 제조할 수 있다. 이렇게 하여 얻어진 발광 장치를 화상 표시 장치의 발광부 (특히 액정용 백라이트 등) 나 조명 장치로서 사용할 수 있다.

[0218] 그 밖의 형광체로서는, 예를 들어, 청, 청록, 초록, 황록, 적색, 또는 심적색의 발광을 나타내는 형광체가 바람직하다. 특히, 본 발명의 형광체 (I) 과, 녹색, 또는, 적색의 형광체와, 여기 광원으로서의 청색 발광 다이오드를 조합함으로써 백색의 발광 장치를 구성할 수 있으므로 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 형광체 (I) 과, 근자외 발광 다이오드와 청색 형광체와 적색 형광체와 녹색 형광체를 조합함으로써도 바람직한 백색의 발광 장치를 구성할 수 있다. 이들 백색 발광 장치에는, 적색 내지 심적색으로 발광되는 형광체를 추가함으로써 더욱 연색성을 향상시킬 수 있다.

[0219] [2. 형광체 (I) 의 제조 방법]

[0220] 본 발명의 형광체 (I) 의 제조 방법에 제한은 없고, 임의의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 원료로서 형광체 전구체를 준비하고, 그 형광체 전구체를 혼합하여 (혼합 공정), 혼합한 형광체 전구체를 소성하는 공정 (소성 공정) 을 거쳐 제조할 수 있다. 이하, 본 발명의 형광체 (I) 의 제조 방법의 일례로서 이 제조 방법 (이하, 적절하게 「본 발명에 관련된 제조 방법 (I)」이라고 한다) 에 대해 설명한다.

[0221] [2-1. 형광체 전구체의 준비]

[0222] 형광체 전구체로서는, 상기 서술한 식 [I] 에서의 M 의 원료 (이하 적절하게 「M 원」이라고 한다), R 의 원료 (이하 적절하게 「R 원」이라고 한다), A 의 원료 (이하 적절하게 「A 원」이라고 한다), Si 의 원료 (이하 적절하게 「Si 원」이라고 한다), Al 의 원료 (이하 적절하게 「Al 원」이라고 한다), O 의 원료 (이하 적절하게 「O 원」이라고 한다) 및 N 의 원료 (이하 적절하게 「N 원」이라고 한다) 를 준비한다.

[0223] 본 발명에 관련된 제조 방법 (I) 로 사용되는 M 원, R 원, A 원, Si 원, 및 Al 원으로서, 예를 들어, 이들 M, R, A, Si, 및 Al 각각의 질화물, $\text{Si}(\text{NH})_2$ 등의 질소 함유 화합물, 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 황화물, 옥살산염, 카르복실산염, 할로겐화물 등을 들 수 있다. 이들 화합물 중에서 질소, 수소 함유 질소, 암모니아, 아르곤 등의 조성 분위기의 종류에 따라 적절히 선택하면 된다.

[0224] M 원의 구체예를, M 의 종류별로 나누어 열거하면 이하와 같다.

[0225] 상기 M 원 중, Ce 원의 구체예로서는 CeO_2 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{수화물}$, CeCl_3 , CeF_3 , $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{수화물}$, CeN 등을 들 수 있다. 그 중에서도 CeO_2 , CeN 이 바람직하다.

[0226] Eu 원의 구체예로서는 Eu_2O_3 , $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, EuCl_2 , EuCl_3 , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EuN, EuNH 등을 들 수 있다. 그 중에서도 Eu_2O_3 , EuCl_2 등이 바람직하고, 특히 바람직하게는 Eu_2O_3 이다.

[0227] 또, Mn 원, Yb 원, Pr 원, Tb 원 등의 부활 원소의 원료의 구체예로서는, Eu 원의 구체예로서 든 각 화합물에 있어서, Eu 를 각각 Mn, Yb, Pr 또는 Tb 로 치환된 화합물을 들 수 있다.

[0228] R 원의 구체예를, R 의 종류별로 나누어 열거하면 이하와 같다.

[0229] 즉, R 원 중, La 원으로서, 예를 들어, 질화란탄, 산화란탄, 질산란탄, 수산화란탄, 옥살산란탄, 탄산란탄 등을 들 수 있고, 그 중에서도 질화란탄이 바람직하다.

- [0230] 또, R 원 중, Gd 원으로서는, 예를 들어, 질화가돌리늄, 산화가돌리늄, 질산가돌리늄, 수산화가돌리늄, 옥살산가돌리늄, 탄산가돌리늄 등을 들 수 있다.
- [0231] 또한, R 원 중, Lu 원으로서는, 예를 들어, 질화루테튬, 산화루테튬, 질산루테튬, 옥살산루테튬 등을 들 수 있다.
- [0232] 또, R 원 중, Y 원으로서는, 예를 들어, 질화이트륨, 산화이트륨, 질산이트륨, 옥살산이트륨, 탄산이트륨 등을 들 수 있다.
- [0233] 또한, R 원 중, Sc 원으로서는, 예를 들어, 질화스칸듐, 산화스칸듐, 질산스칸듐, 옥살산스칸듐 등을 들 수 있다.
- [0234] A 원의 구체예를, A 의 종류별로 나누어 열거하면 이하와 같다.
- [0235] 즉, A 원 중, Ba 원으로서는, 예를 들어, BaSiN_2 , Ba_3N_2 , 탄산바륨, 수산화바륨, 산화바륨, 질산바륨, 아세트산바륨, 옥살산바륨 등을 들 수 있다. 그 중에서도 BaSiN_2 , Ba_3N_2 가 바람직하다.
- [0236] 또한, Sr 원으로서는, 예를 들어, SrSiN_2 , Sr_3N_2 , 탄산스트론튬, 수산화스트론튬, 산화스트론튬, 질산스트론튬, 아세트산스트론튬, 옥살산스트론튬 등을 들 수 있다. 그 중에서도 SrSiN_2 , Sr_3N_2 가 바람직하다.
- [0237] 또, A 원 중, Ca 원으로서는, 예를 들어, CaSiN_2 , Ca_3N_2 , 탄산칼슘, 수산화칼슘, 산화칼슘, 질산칼슘, 아세트산칼슘, 옥살산칼슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도 CaSiN_2 , Ca_3N_2 가 바람직하다.
- [0238] 또한, A 원 중, Mg 원으로서는, 예를 들어, MgSiN_2 , Mg_3N_2 , 염기성 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질산마그네슘, 아세트산마그네슘, 옥살산마그네슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도 MgSiN_2 , Mg_3N_2 가 바람직하다.
- [0239] 또, A 원 중, Zn 원으로서는, 예를 들어, Zn_3N_2 , 탄산아연, 수산화아연, 산화아연, 질산아연, 아세트산아연, 옥살산아연 등을 들 수 있다. 그 중에서도 Zn_3N_2 가 바람직하다.
- [0240] Si 원의 구체예를 열거하면, CaSiN_2 , Si_3N_4 , SiO_2 , H_4SiO_4 , $\text{Si}(\text{NH})_2$, $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, CaSiN_2 , Si_3N_4 가 바람직하다.
- [0241] 또, Si_3N_4 로서는 반응성 면에서, 입경이 작은 것이 바람직하고, 발광 효율 면에서 순도가 높은 것이 바람직하다. 또한, 발광 효율 면에서는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 보다 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 가 바람직하고, 특히 불순물인 탄소 원소의 함유 비율이 적은 편이 바람직하다. 탄소 원자의 함유 비율은 적을수록 바람직하는데, 통상적으로는 0.01 중량% 이상이고, 통상적으로는 0.3 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 중량% 이하, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.03 중량% 이하이다. 탄소 함유량이 많으면 모체 결정이 착색되는 경향이 있고, 모체 결정이 착색되면 내부 양자 효율이 저하되는 경향이 있는데, 상기와 같은 탄소 함유량이 적은 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 를 사용하면, 모체 결정의 착색이 감소됨으로써 내부 양자 효율이 향상되고, 휘도가 향상되는 경향이 있다.
- [0242] Al 원의 구체예를 열거하면, AlN , CaAlSiN_3 , AlON , Al_2O_3 , Al, 수산화알루미늄, 질산알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0243] 또, R 원, A 원, Si 원, Al 원 및 M 원으로서 R, A, Si, Al 및 M 각각의 금속이나 합금도 들 수 있다.
- [0244] N 원의 예를 들면, 예를 들어, 수소 함유 질소 분위기나 암모니아 분위기 하에서 본 발명의 형광체 (I) 을 제조하는 경우에는, 분위기 중에서의 질소를 N 원으로서 사용할 수 있다. 그 경우, R 원, A 원, Si 원, Al 원 및 M 원으로서는 각각 상기의 화합물 모두를 들 수 있는데, 상기 중 질소 함유 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0245] 또, 예를 들어, 아르곤 분위기 하 또는 10 기압 이하 정도의 질소 분위기에서 본 발명의 형광체 (I) 을 제조하는 경우에는, 상기의 R 원, A 원, Si 원, Al 원 및 M 원 중 질소 함유 화합물을 N 원으로서 사용할 수 있다.
- [0246] 또한, 예를 들어, 10 기압 정도를 충분히 초과하고, 2000 기압 이하의 고압의 질소 분위기에서 본 발명의 형광

체 (I) 을 제조하는 경우에는, 질소 가스를 질소의 공급원으로서 사용할 수 있다. 이 경우, R 원, A 원, Si 원, Al 원 및 M 원으로서는, 예를 들어, R, A, Si, Al 및 M 각각의 금속 또는 합금을 사용할 수 있다. 이 경우의 질소압은, 발광 강도의 관점에서 40 기압 이상이 바람직하고, 80 기압 이상이 보다 바람직하다. 또, 공업적 제조상 바람직한 것을 말하면, 500 기압 이하가 바람직하고, 200 기압 이하가 보다 바람직하다.

[0247] 0 원의 예를 들면, 상기 서술한 R 원, A 원, Si 원, Al 원 및 M 원 중 산소 함유 화합물 등을 들 수 있다.

[0248] 또한, M 원, R 원, A 원, Si 원, Al 원, O 원 및 N 원은, 각각 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 어느 형광체 전구체가 M 원, R 원, A 원, Si 원, Al 원, O 원, 및 N 원 중 2 개 이상을 겸하고 있어도 된다.

[0249] 상기 각종 형광체 전구체에 있어서는, 순도가 높고, 보다 백색도가 높은 형광체 전구체를 사용하는 것이 얻어지는 형광체 (I) 의 발광 효율을 높이기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 380 nm ~ 780 nm 의 파장 범위에서의 반사율이 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상, 보다 바람직하게는 80 % 이상인 형광체 전구체를 사용하는 것이 바람직하다. 특별하게는, 본 발명의 형광체 (I) 의 발광 피크 파장에 가까운 파장인 525 nm 에 있어서, 그 형광체 전구체의 반사율은 60 % 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 % 이상, 더욱 바람직하게는 80 % 이상, 특히 바람직하게는 90 % 이상이다.

[0250] 또, 다수인 형광체 전구체 중에서도, 특히 Si_3N_4 는 반사율이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 당해 반사율을 만족하는 Si_3N_4 로서는, 불순물로서 함유되어 있는 탄소 원자의 함유 비율이 상기 서술한 범위에 들어가는 것을 사용할 수 있다.

[0251] 또한, 이와 같은 반사율은, 반사 스펙트럼 측정을 실시하면 되고, 그 측정 방법으로서, 상기 서술한 흡수 효율, 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율을 설명하는 항에서 기재한 것과 동일한 방법을 취하면 된다.

[0252] 또, 형광체 전구체 중에 함유되는 불순물 중, Fe, Co, Cr 및 Ni 에 관해서는, 통상적으로 1000 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 1 ppm 이하인 것이 사용된다.

[0253] 또한, 각 형광체 전구체 중의 산소 농도로서는, 통상적으로는 1000 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 10 ppm 이하, 특히 바람직하게는 1 ppm 이하인 것이 사용된다.

[0254] 또, 각 형광체 전구체의 중량 메디안경 (D_{50}) 으로서는, 통상적으로 0.1 μm 이상, 바람직하게는 0.5 μm 이상이고, 통상적으로 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 보다 바람직하게는 10 μm 이하, 더욱 바람직하게는 3 μm 이하인 것이 사용된다. 이 때문에, 형광체 전구체의 종류에 따라서는 미리 제트밀 등의 건식 분쇄기로 분쇄를 실시해도 된다. 이로써, 각 형광체 전구체의 혼합물 중에서의 균일 분산화를 도모하고, 또한, 형광체 전구체의 표면적 증대에 의한 혼합물의 고상 반응성을 높일 수 있어 불순물상의 생성을 억제할 수 있게 된다. 특히, 형광체 전구체 중에서도 질화물인 경우에는, 반응성의 관점에서 다른 형광체 전구체보다 소입경인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0255] 또, 각 형광체 전구체 중 조해성(潮解性)이 있는 것에 대해서는 무수물을 사용하는 것이 바람직하다.

[2-2. 혼합 공정]

[0257] 목적 조성이 얻어지는 바와 같이 형광체 전구체를 칭량하고 그것을 충분히 혼합한 후 도가니 등의 용기에 충전하고, 소정 온도, 분위기 하에서 소성하여 소성물을 분쇄, 세정시킴으로써 본 발명의 형광체 (I) 을 얻을 수 있다.

[0258] M 원, R 원, A 원, Si 원, Al 원, O 원, 및 N 원을 혼합하는 수법은 특별히 제한되지 않는데, 예로서는, 하기의 (A) 및 (B) 의 수법을 들 수 있다.

[0259] (A) 해머밀, 롤밀, 볼밀, 제트밀 등의 건식 분쇄기, 또는, 유발(乳鉢)과 유봉(乳棒) 등을 사용하는 분쇄와, 리본 블렌더, V 형 블렌더, 헨셀 믹서 등의 혼합기, 또는, 유발과 유봉을 사용하는 혼합을 조합하여, M 원, R 원, A 원, Si 원, Al 원, O 원, 및 N 원 등의 형광체 전구체를 분쇄 혼합하는 건식 혼합법.

[0260] (B) M 원, R 원, A 원, Si 원, Al 원, O 원, 및 N 원 등의 형광체 전구체에 물 등의 용매 또는 분산매를 첨가하고, 분쇄기, 유발과 유봉, 또는 증발 접시와 교반봉 등을 이용하여 혼합하고, 용액 또는 슬러리 상태로 한 후,

분무 건조, 가열 건조, 또는 자연 건조 등에 의해 건조시키는 습식 혼합법. 단, 용액으로서 안정적으로 존재할 수 없는 형광체 전구체에 관해서는, 이 방법을 적용하는 것은 곤란하다.

[0261] 또, 이들 각종 조건에 대해서는, 예를 들어, 불밀에 있어서 2 종의 입경이 상이한 불을 혼합하여 사용하는 등, 공지된 조건을 적절하게 선택할 수 있다.

[0262] 형광체 전구체의 혼합은, 질화물 원료가 수분에 의해 열화되지 않도록, 수분 관리된 N₂ 글로브 박스에서 믹서 혼합하는 것이 바람직하다. 혼합을 실시하는 작업장의 수분은 10000 ppm 이하가 좋고, 바람직하게는 1000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1 ppm 이하이다. 또, 동일한 작업장의 산소도, 통상적으로 1 % 이하, 바람직하게는 10000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 1000 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 100 ppm 이하, 특히 바람직하게는 10 ppm 이하이다.

[0263] 또, 상기의 혼합시에, 필요에 따라, 형광체 전구체를 체에 걸러도 된다. 이 경우, 각종 시판되는 체를 사용할 수 있는데, 금속 메시보다 나일론 메시 등의 수지제인 것을 사용하는 것이 불순물 혼합 방지 면에서 바람직하다.

[0264] 또, 이 때 형광체 전구체의 혼합물의 고상 반응성을 높여 불순물상의 생성을 억제하기 위해, 질화물을 혼합물 중에 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 이것을 실현하기 위한 구체적 수법으로서는, 예를 들어, 미리 질화물 이외의 형광체 전구체를 혼합하고 소성하여 분쇄시킨 것에 대해, 질화물을 혼합하여 소성시키도록 하는 방법을 들 수 있다. 또, 예를 들어 질화물을 미리 제트밀 등의 건식 분쇄기로 분쇄한 것을 형광체 전구체로서 사용하는 경우, 특히 질화물 분말의 표면적이 증대되게 되어, 질화물의 고상 반응성의 향상에도 기여하므로 특히 바람직하다. 또, 이들 예시한 방법은, 어느 하나를 단독으로 실시해도 되는데, 조합하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0265] [2-3. 소성 공정]

[0266] 소성 공정은 통상적으로, 상기 서술한 혼합 공정에 의해 얻어진 M 원, R 원, A 원, Si 원, Al 원, O 원, 및 N 원 등의 형광체 전구체의 혼합물을, 각 형광체 전구체와 반응성이 낮은 재료로 이루어지는 도가니나 트레이 등의 내열 용기 중에 넣어 가열시킴으로써 실시한다.

[0267] 이와 같은 소성시에 사용하는 내열 용기의 재질로서는, 예를 들어, 알루미늄, 석영, 질화붕소, 질화규소, 탄화규소, 마그네슘, 멀라이트 등의 세라믹, 백금, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈, 니오브, 이리듐, 로듐 등의 금속, 혹은, 그들을 주성분으로 하는 합금, 카본 (그래파이트) 등을 들 수 있다.

[0268] 이들 중에서도, 내열 용기로서는 질화붕소제, 알루미늄제, 질화규소제, 탄화규소제, 백금제, 몰리브덴제, 텅스텐제, 탄탈제의 내열 용기가 바람직하고, 질화붕소제 및 몰리브덴제인 것이 보다 바람직하다. 그 중에서도 질소-수소 환원 분위기에서의 소성 온도역에서 안정적인 알루미늄제인 것이 특히 바람직하다. 단, 형광체 전구체 등의 종류에 따라서는 알루미늄과 반응하는 경우도 있기 때문에, 그 경우에는 질화붕소제의 내열 용기를 사용하는 것이 바람직하다.

[0269] 또, 형광체 전구체를 상기 내열 용기 내에 충전할 때의 충전률 (이하, 「내열 용기 내 충전률」이라고 칭한다) 은, 소성 조건에 따라서도 상이한데, 후술하는 후처리 공정에 있어서 소성물을 잘 분쇄하지 못할 정도로 충전하면 되고, 통상적으로 10 체적% 이상, 통상적으로 90 체적% 이하이다. 또, 도가니에 충전된 형광체 전구체는 형광체 전구체의 입자끼리의 사이에 공극을 가지므로, 형광체 전구체가 충전된 체적 100 ml 당 형광체 전구체 자체의 체적으로서는, 통상적으로 10 ml 이상, 바람직하게는 15 ml 이상, 보다 바람직하게는 20 ml 이상이며, 또, 통상적으로 50 ml 이하, 보다 바람직하게는 40 ml 이하, 더욱 바람직하게는 30 ml 이하이다.

[0270] 또, 한번에 처리하는 형광체 전구체의 양을 늘리고 싶을 때는, 승온 속도를 감속시키는 등, 내열 용기 내에 열이 균일하게 퍼지도록 하는 것이 바람직하다.

[0271] 또, 내열 용기를 노 내에 충전할 때의 충전률 (이하 적절하게 「노 내 충전률」이라고 칭한다) 은, 노 내의 내열 용기 사이에 열이 균일해질 정도로 채우는 것이 바람직하다.

[0272] 또한, 상기 소성에 있어서, 소성로 중의 내열 용기의 수가 많은 경우에는, 예를 들어, 상기의 승온 속도를 늦추는 등, 각 내열 용기로의 열의 전달 정도를 균등하게 하는 것이, 불균일하지 않게 소성하기 위해서는 바람직하다.

[0273] 소성시의 온도 (최고 도달 온도) 는, 본 발명의 형광체 (I) 이 얻어지는 한 임의인데, 통상적으로 1300 ℃

이상, 바람직하게는 1700 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 1800 ℃ 이상, 또, 통상적으로 2300 ℃ 이하, 바람직하게는 2200 ℃ 이하인 범위이다. 소성 온도가 너무 낮거나 너무 높아도, 본 발명의 결정상의 생성이 곤란해지는 경향이 있다. 단, 상기에 기재된, 분위기 가스 중의 질소를 형광체 (I) 의 N 원으로서 사용하는 경우에는, 소성시의 온도는 통상적으로 1300 ℃ 이상, 바람직하게는 1400 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 1450 ℃ 이상, 또, 통상적으로 2300 ℃ 이하, 바람직하게는 2200 ℃ 이하의 범위이다.

[0274] 소성시의 승온 과정에 있어서는, 그 일부에서 감압 조건 하로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 바람직하게는 실온 이상이고, 바람직하게는 1500 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 1200 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 1000 ℃ 이하의 온도로 되어 있는 어느 하나의 시점에서, 감압 상태 (구체적으로는 통상적으로 10^{-2} Pa 이상 0.1 MPa 미만의 범위) 로 하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 계 내를 감압 하 후에 후술하는 불활성 가스 또는 환원성 가스를 계 내에 도입하고, 그 상태에서 승온을 실시하는 것이 바람직하다.

[0275] 이 때, 필요에 따라, 목적으로 하는 온도에서 1 분 이상, 바람직하게는 5 분 이상, 보다 바람직하게는 10 분 이상 유지해도 된다. 유지 시간의 상한은 통상적으로 5 시간 이하, 바람직하게는 3 시간 이하, 보다 바람직하게는 1 시간 이하이다.

[0276] 소성시의 압력은, 소성 온도 등에 따라서도 상이한데, 통상적인 경우, 간편함의 관점에서 상압에서 실시하는 경우가 많다. 그러나, 소성 분위기가 질소인 경우, 통상적으로 3 기압 이상, 바람직하게는 4 기압 이상, 보다 바람직하게는 8 기압 이상이다.

[0277] 소성 시간 (최고 도달 온도에서의 유지 시간) 은, 소성시의 온도나 압력 등에 따라서도 상이한데, 통상적으로 10 분 이상, 바람직하게는 1 시간 이상, 통상적으로 24 시간 이하, 바람직하게는 10 시간 이하의 범위이다. 가열 전에 노 내를 진공화할 필요성의 유무는 원료의 특성을 고려하여 선택하는 것이 바람직하다.

[0278] 소성시의 분위기는, 본 발명의 형광체 (I) 이 얻어지는 한 특별히 제한되지 않는데, 산소 농도가 낮은 분위기 하에서 소성하는 것이 바람직하다. 얻어지는 형광체 (I) 의 산소 함유율을 제어하기 위해서이다. 소성시의 산소 농도는 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 바람직하게는 50 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 20 ppm 이하이며, 이상적으로는 산소가 전혀 존재하지 않는 것이 바람직하다. 소성시의 분위기의 구체예로서는, 원료의 종류에 따라, 적절히 바꾸는 것이 바람직한데, 질소와 수소의 혼합 가스, 암모니아 가스, 아르곤, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 불활성 가스, 및 그들을 2 종 이상 혼합한 혼합 가스 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 질소 가스, 또는, 질소와 수소의 혼합 가스가 바람직하다.

[0279] 상기 질소 (N_2) 가스로서는, 순도 99.9% 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0280] 또한, 수소 가스를 사용하는 경우에는, 분위기 중의 수소 함유량은 1 체적% 이상이 바람직하고, 2 체적% 이상이 더욱 바람직하고, 또, 5 체적% 이하가 바람직하다. 분위기 중의 수소의 함유량은 너무 높으면, 안전성이 저하될 가능성이 있고, 너무 낮으면 충분한 환원 분위기를 달성하지 못할 가능성이 있기 때문이다.

[0281] 또, 상기 분위기 가스는 승온 개시 전에 도입해도 되는데, 승온 도중에 도입해도 되고, 소성 온도 도달시에 도입을 실시해도 된다. 그 중에서도, 승온 개시 전 또는 승온 도중에 도입하는 것이 바람직하다. 또, 이들 분위기 가스의 유통 하에서 소성을 실시하는 경우에는, 통상적으로 0.1 리터/분 ~ 10 리터/분의 유량 하에서 소성이 실시된다.

[0282] 또, 형광체 (I) 의 산소 함유율을 제어하는 관점에서는, 소성 공정 이전, 예를 들어, 각 형광체 전구체의 칭량으로부터, 소성 공정에 있어서 도가니 등에 형광체 전구체를 충전할 때까지의 공정에 있어서 형광체 전구체를 취급하는 경우, 각 조작용 수분 함유량 및 산소 함유량이 적은 분위기 하에서 조작하는 것이 바람직하다.

[0283] 또한, 상기 소성에 있어서, 소성로 중의 소성 용기의 수가 많은 경우에는, 예를 들어, 상기의 승온 속도를 늦추는 등, 각 소성 용기로의 열의 전달 정도를 균등하게 하는 것이, 불균일하지 않게 소성하기 위해서는 바람직하다.

[0284] 소성시에, 일산화탄소나 시안화물이 부차적으로 생성되는 경우에는, 소성 후의 강온시에 소성로 내의 가스를 질소 또는 불활성 가스에 의해, 1 회 이상 치환하는 것이 바람직하다. 또, 강온의 과정에서, 필요에 따라 특정 온도로 유지하는 공정을 가지고 있어도 된다.

[0285] 또한, 소성 공정은 1 회의 공정으로 실시해도 되는데, 2 회 이상의 공정으로 나누어 실시해도 된다. 예를 들어, 소성 공정을 1 차 소성과 2 차 소성으로 분할하고, 혼합 공정에 의해 얻어진 원료 혼합물을 먼저 1 차 소

성한 후, 불밀 등으로 다시 분쇄하고 나서 2 차 소성을 실시해도 된다. 2 차 소성을 실시하면 발광 강도가 향상되는 경우가 있기 때문에, 2 차 소성은 필요에 따라 실시하는 것이 바람직하다. 2 차 소성의 조건으로서는, 원칙적으로 상기 서술한 소성 조건이 적용되는데, 소성 온도 (최고 도달 온도) 는 1 차 소성보다 낮은 온도로 하는 것이 바람직하다.

[0286] [2-4. 플럭스]

[0287] 소성 공정에 있어서는, 양호한 결정을 성장시키는 관점에서 반응계에 플럭스를 공존시켜도 된다. 플럭스의 종류는 특별히 제한되지 않는데, 예로서는, NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 등의 할로젠화암모늄; NaCO_3 , LiCO_3 등의 알칼리 금속 탄산염; LiCl , NaCl , KCl , CsCl , LiF , NaF , KF , CsF 등의 알칼리 금속 할로젠화물; CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgCl_2 , MgF_2 등의 알칼리 토금속 할로젠화물; BaO 등의 알칼리 토금속 산화물; B_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 등의 붕소 산화물, 붕산 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 붕산염 화합물; Li_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 등의 인산염 화합물; AlF_3 등의 할로젠화 알루미늄; ZnCl_2 , ZnF_2 등의 할로젠화 아연, 산화 아연 등의 아연 화합물; Bi_2O_3 등의 주기표 제 15 족 원소 화합물; Li_3N , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , BN 등의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 제 13 족 원소의 질화물 등을 들 수 있다. 또한, 플럭스의 예로서는, LaF_3 , LaCl_3 , GdF_3 , GdCl_3 , LuF_3 , LuCl_3 , YF_3 , YCl_3 , ScF_3 , ScCl_3 , 등의 희토류 원소의 할로젠화물, La_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 등의 희토류 원소의 산화물도 들 수 있다. 이 중 바람직하게는 할로젠화물이고, 이 중에서도 알칼리 금속 할로젠화물, 알칼리 토금속 할로젠화물, Zn 의 할로젠화물, 희토류 원소의 할로젠화물이 바람직하다. 또, 이들 할로젠화물 중에서도 불화물, 염화물이 바람직하다. 여기에서, 상기 플럭스 중 조해성이 있는 것에 대해서는 무수물을 사용하는 편이 바람직하다.

[0288] 또한, 플럭스는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0289] 또, 형광체 (I) 을 다단 소성 (즉, 복수회의 소성) 에 의해 제조하는 경우에는, 플럭스는 1 차 소성시에 혼합해도 되고 2 차 소성시에 혼합해도 되는데, 2 차 소성시에 혼합하는 것이 바람직하고, 특히 조해성이 있는 플럭스에 대해서는 보다 후단의 소성시에 혼합하는 것이 바람직하다.

[0290] 플럭스의 사용량은, 원료의 종류나 플럭스의 재료 등에 따라서도 상이한데, 원료 전체에 대해, 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이상, 또, 통상적으로 20 중량% 이하, 나아가서는 5 중량% 이하의 범위가 바람직하다. 플럭스의 사용량이 너무 적으면, 플럭스의 효과가 나타나지 않을 가능성이 있고, 플럭스의 사용량이 너무 많으면, 플럭스 효과가 포화되거나, 모체 결정에 삼입되어 발광색을 변화시키거나, 휘도 저하를 일으키거나, 소성로의 열화를 일으키거나 할 가능성이 있다.

[0291] [2-5. 후처리]

[0292] 본 발명에 관련된 제조 방법 (I) 에 있어서는, 상기 서술한 공정 이외에도 필요에 따라 그 밖의 공정을 실시해도 된다. 예를 들어, 상기 서술한 소성 공정 후, 필요에 따라 분쇄 공정, 세정 공정, 분급 공정, 표면 처리 공정, 건조 공정 등을 실시해도 된다.

[0293] · 분쇄 공정

[0294] 분쇄 공정에는, 예를 들어, 해머밀, 롤밀, 볼밀, 제트밀, 리본 블렌더, V형 블렌더, 헨셀 믹서 등의 분쇄기, 유발과 유봉을 사용하는 분쇄 등을 사용할 수 있다. 이 때, 생성된 형광체의 결정의 파괴를 억제하고, 2 차 입자의 해쇄 등의 목적으로 하는 처리를 진행시키기 위해서는, 예를 들어, 알루미늄, 질화규소, ZrO_2 , 유리 등의 용기 중에 이들과 동일한 재질 또는 철심이 들어간 우레탄 등의 볼을 넣어 볼밀 처리를 10 분 ~ 24 시간 정도 사이에서 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 유기산이나 헥사메타인산 등의 알칼리인산염 등의 분산제를 0.05 중량% ~ 2 중량% 이용해도 된다.

[0295] · 세정 공정

[0296] 세정 공정은, 예를 들어, 탈이온수 등의 물, 에탄올 등의 유기 용제, 암모니아수 등의 알칼리성 수용액 등으로 실시할 수 있다. 또, 사용된 플럭스를 제거하는 등, 형광체의 표면에 부착된 불순물상을 제거하여 발광 특성을 개선하는 등의 목적을 위해, 예를 들어, 염산, 질산, 황산, 왕수, 불화수소산과 황산의 혼합물, 등의 무기산; 또는, 아세트산 등의 유기산의 수용액을 사용할 수도 있다. 본 발명의 형광체 (I) 에 있어서는, 왕수 등의 강산을 이용하여 세정하면, 불순물상이 효율적으로 제거되고, 발광 강도가 향상되는 경향이 있다. 이

경우, 산성 수용액 중에서 세정 처리한 후에, 물로 추가로 세정하는 것이 바람직하다.

[0297] 세정 정도로서는, 세정 후의 소성물을 중량비로 10 배의 물에 분산 후, 1 시간 정치(靜置)시켜 얻어지는 상청액의 pH 가 중성 (pH5 ~ 9 정도) 이 되는 정도까지 세정을 실시하는 것이 바람직하다. 상기의 상청액이 염기성 또는 산성에 치우쳐 있으면, 후술하는 액체 매체 등과 혼합할 때에 액체 매체 등에 악영향을 줄 가능성이 있기 때문이다.

[0298] 또, 상기 세정의 정도는, 세정 후의 형광체를 중량비로 10 배의 물에 분산 후, 1 시간 정치시켜 얻어지는 상청액의 전기 전도도로도 나타낼 수 있다. 상기 전기 전도도는, 발광 특성의 관점에서는 낮을수록 바람직한데, 생산성도 고려하면 통상적으로 10 mS/m 이하, 바람직하게는 5 mS/m 이하, 보다 바람직하게는 4 mS/m 이하가 될 때까지 세정 처리를 반복하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0299] 전기 전도도의 측정 방법으로서, 형광체의 10 중량배의 물 중에서 소정 시간 (예를 들어 10 분간) 교반하여 분산시킨 후, 1 시간 정치시킴으로써 물보다 비중이 무거운 입자를 자연 침강시키고, 이 때의 상청액의 전기 전도도를 토아 디케이케이사 제조 전기 전도도계 「EC METER CM-30G」 등을 이용하여 측정하면 된다. 세정 처리, 및 전기 전도도의 측정에 사용하는 물로서는, 특별히 제한은 없는데, 탈염수 또는 증류수가 바람직하다. 그 중에서도 특별히 전기 전도도가 낮은 것이 바람직하고, 통상적으로 0.0064 mS/m 이상, 또, 통상적으로 1 mS/m 이하, 바람직하게는 0.5 mS/m 이하인 것을 사용한다. 또한, 전기 전도도의 측정은 통상적으로 실온 (25 ℃ 정도) 에서 실시한다.

[0300] · 분급 공정

[0301] 분급 공정은, 예를 들어, 수체(水篩)를 실시하거나, 혹은, 각종 기류 분급기나 진동 체(篩) 등 각종 분급기를 사용함으로써 실시할 수 있다. 그 중에서도, 나일론 메시에 의한 건식 분급을 사용하면, 중량 메디안경 10 μ m 정도의 분산성이 좋은 형광체를 얻을 수 있다.

[0302] 또, 나일론 메시에 의한 건식 분급과, 수과 (elutriation) 처리를 조합하여 사용하면, 중량 메디안경 20 μ m 정도의 분산성이 좋은 형광체를 얻을 수 있다.

[0303] 여기에서, 수체나 수과 처리에서는, 통상적으로 수매체 중에 0.1 중량% ~ 10 중량% 정도의 농도로 형광체의 입자를 분산시키기 위해, 또, 형광체의 변질을 억제하기 위해, 수매체의 pH 를 통상적으로 4 이상, 바람직하게는 5 이상, 또, 통상적으로 9 이하, 바람직하게는 8 이하로 한다. 또, 상기와 같은 중량 메디안형의 형광체의 입자를 얻을 때, 수체 및 수과 처리에서는, 예를 들어 50 μ m 이하의 입자를 얻은 후, 30 μ m 이하의 입자를 얻는, 2 단계에서의 체 분리 처리를 실시하는 편이 작업 효율과 수율의 밸런스 면에서 바람직하다. 또, 하한으로서, 통상적으로 1 μ m 이상, 바람직하게는 5 μ m 이상인 것을 체로 분리하는 처리를 실시하는 것이 바람직하다.

[0304] · 표면 처리 공정

[0305] 얻어진 본 발명의 형광체 (I) 을 이용하여 발광 장치를 제조할 때에는, 내습성 등의 내후성을 더욱 향상시키기 위해, 또는 후술하는 발광 장치의 형광체 함유부에 있어서의 수지에 대한 분산성을 향상시키기 위해 필요에 따라, 형광체의 표면을 상이한 물질로 피복하는 등의 표면 처리를 실시해도 된다.

[0306] 형광체의 표면에 존재시킬 수 있는 물질 (이하, 임의로 「표면 처리 물질」이라고 칭한다) 로서는, 예를 들어, 유기 화합물, 무기 화합물, 및 유리 재료 등을 들 수 있다.

[0307] 유기 화합물로서는, 예를 들어, 아크릴 수지, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에틸렌 등의 열용융성 폴리머, 라텍스, 폴리오르가노실록산 등을 들 수 있다.

[0308] 무기 화합물로서는, 예를 들어, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화규소, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화주석, 산화게르마늄, 산화탄탈, 산화니오브, 산화바나듐, 산화붕소, 산화안티몬, 산화아연, 산화이트륨, 산화비스무트 등의 금속 산화물, 질화규소, 질화알루미늄 등의 금속 질화물, 인산칼슘, 인산바륨, 인산스트론튬 등의 오르토인산염, 폴리인산염, 인산나트륨과 질산칼슘의 조합과 같은 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 인산염과 칼슘염의 조합 등을 들 수 있다.

[0309] 유리 재료로서는, 예를 들어 붕규산염, 포스포규산염, 알칼리규산염 등을 들 수 있다.

[0310] 이들 표면 처리 물질은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0311] 상기의 표면 처리에 의해 얻어지는 본 발명의 형광체 (I) 은, 표면 처리 물질의 존재가 전제인데, 그 양태는 예를 들어 하기의 것을 들 수 있다.
- [0312] (i) 상기 표면 처리 물질이 연속막을 구성하여 형광체의 표면을 피복하는 양태.
- [0313] (ii) 상기 표면 처리 물질이 다수의 미립자가 되어 형광체의 표면에 부착됨으로써 형광체의 표면을 피복하는 양태.
- [0314] 형광체의 표면으로의 표면 처리 물질의 부착량 내지 피복량은, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의인데, 형광체의 중량에 대해, 통상적으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 10 중량% 이상이며, 통상적으로 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하, 보다 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 형광체에 대한 표면 처리 물질량이 너무 많으면 형광체의 발광 특성이 손상되는 경우가 있고, 너무 적으면 표면 피복이 불완전해지고, 내습성, 분산성의 개선을 볼 수 없는 경우가 있다.
- [0315] 또, 표면 처리에 의해 형성되는 표면 처리 물질의 막두께 (층두께) 는, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의인데, 통상적으로 10 nm 이상, 바람직하게는 50 nm 이상이며, 통상적으로 2000 nm 이하, 바람직하게는 1000 nm 이하이다. 이 막두께가 너무 두꺼우면 형광체의 발광 특성이 손상되는 경우가 있고, 너무 얇으면 표면 피복이 불완전해져, 내습성, 분산성의 개선을 볼 수 없는 경우가 있다.
- [0316] 표면 처리 방법에는 특별히 한정은 없으나, 예를 들어 하기와 같은 금속 산화물 (산화 규소) 에 의한 피복 처리법을 들 수 있다.
- [0317] 본 발명의 형광체 (I) 을 에탄올 등의 알코올 중에 혼합하여 교반시키고, 추가로 암모니아수 등의 알칼리 수용액을 혼합하여 교반시킨다. 다음으로, 가수분해할 수 있는 알킬규산에스테르, 예를 들어 테트라에틸오르토 규산을 혼합하여 교반시킨다. 얻어진 용액을 3 분간 ~ 60 분간 정치시킨 후, 스포이드 등에 의해 형광체의 표면에 부착되지 않은 산화 규소 입자를 함유하는 상청을 제거한다. 이어서, 알코올 혼합, 교반, 정치, 상청 제거를 수 회 반복한 후, 120 ℃ ~ 150 ℃ 에서 10 분 ~ 5 시간, 예를 들어 2 시간의 감압 건조 공정을 거쳐 표면 처리 형광체를 얻는다.
- [0318] 형광체의 표면 처리 방법으로서, 이 밖에, 예를 들어 구형의 산화 규소 미분을 형광체에 부착시키는 방법 (일본 공개특허공보 평2-209989호, 일본 공개특허공보 평2-233794호), 형광체에 규소계 화합물의 피막을 부착시키는 방법 (일본 공개특허공보 평3-231987호), 형광체 미립자의 표면을 폴리머 미립자로 피복하는 방법 (일본 공개특허공보 평6-314593호), 형광체를 유기 재료, 무기 재료 및 유리 재료 등으로 코팅하는 방법 (일본 공개특허공보 2002-223008호), 형광체의 표면을 화학 기상 반응법에 의해 피복하는 방법 (일본 공개특허공보 2005-82788호), 금속 화합물의 입자를 부착시키는 방법 (일본 공개특허공보 2006-28458호) 등의 공지된 방법을 사용할 수 있다.
- [0319] [2-6. 합금법에 의한 제조]
- [0320] 또, 본 발명의 형광체 (I) 을 얻기 위해, 상기의 원료 및 제조법 이외에 합금을 원료로 하는 제조법을 적용할 수 있다.
- [0321] 공업적으로 널리 사용되고 있는 금속 단체의 정제 방법에는, 승화 정제, 플로팅존법, 증류법 등이 알려져 있다. 이와 같이 금속 단체는 화합물에 비해 정제가 용이해지는 원소가 많이 존재한다. 따라서, 형광체를 제조함에 있어서 필요한 금속 원소 단체를 출발 원료로서 이용하고, 이들을 합금화시켜, 얻어진 합금으로부터 형광체를 제조하는 방법인 편이, 화합물을 원료로 하는 방법보다 순도가 높은 원료를 얻기 쉬운 점에서 우수하다. 또, 부활 원소의 결정 격자 내에서의 균일 분산이라는 관점에서, 구성 원소가 되는 원료가 금속 단체이면, 이들을 용해시켜 합금으로 함으로써 부활 원소를 용이하게 균일 분포시킬 수 있다.
- [0322] 이상의 관점에서, 목적으로 하는 형광체를 구성하는 금속 원소가 적어도 일부를 함유하는 합금, 바람직하게는 목적으로 하는 형광체를 구성하는 금속 원소 전부를 함유하는 합금을 원료로 하여 형광체를 제조함으로써 고성능인 형광체를 공업 적으로 생산할 수 있다. 이하, 이 합금을 원료로 한 제조 방법 (합금법) 의 일례에 대해 설명한다.
- [0323] 합금법에서는, 먼저, 형광체의 원료가 되는 합금을 준비한다. 합금을 준비하려면, 통상적으로 단체 등의 출발 원료를 용해시켜 합금을 얻는다. 이 때, 용해 방법에 제한은 없는데, 예를 들어 아크 용해, 고주파 용해

법 등의 공지된 용해 방법을 사용할 수 있다.

[0324] 원료가 되는 합금으로서는, 본 발명의 형광체 (I) 이 얻어지는 한 임의의 것을 사용할 수 있다. 또, 합금은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 그 중에서도, 예를 들어, LaSi_2 , $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$), LaSi , La_3Si_2 , La_5Si_3 , $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{60}$, $\text{Ca}_{28}\text{Si}_{60}$, CaSi_2 , $\text{Ca}_{31}\text{Si}_{60}$, $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, Ca_3Si_4 , CaSi , Ca_5Si_3 , Ca_2Si 등의 안정적으로 존재하는 합금상을 적절히 조합하는 것이 바람직하다.

[0325] 또, 원료로서 사용할 수 있는 합금의 별도의 예를 들면, Si 와 알칼리 토금속을 함유하는 합금으로서는, 예를 들어, Ca_7Si , Ca_2Si , Ca_5Si_3 , CaSi , Ca_2Si_2 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, Ca_3Si_4 , SrSi , SrSi_2 , Sr_4Si_7 , Sr_5Si_3 , Sr_7Si 등이 알려져 있다. 또한, Si, 알루미늄, 알칼리 토금속을 함유하는 합금으로서는, 예를 들어, $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 등이 알려져 있다. 이들 중에서도 $\text{A}^1(\text{B}_{0.5}^1\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}^1 = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B}^1 = \text{Al}, \text{Ga}$) 는, 그 초전도 특성에 관하여 일본 공개특허공보 2005-54182호, M.Imai, Applied Physics Letters, 80(2002) 1019-1021, M.Imai, Physical Review B, 68, (2003), 064512 등에 있어서 검토가 실시되고 있다.

[0326] 또, 합금은 덩어리 형상인 상태에서는 형광체화되는 반응이 거의 진행되지 않기 때문에, 분쇄 공정에 의해 소정의 입경으로 하는 것이 바람직하다. 바람직한 입경 범위는, 통상적으로 $1 \mu\text{m}$ 이상, 또, 통상적으로 $500 \mu\text{m}$ 이하이다. 만일 합금에 불균일 부분이 있어도 이 분쇄 공정에 의해 거시적으로는 균질화되는 것인데, 미시적으로 보면 분쇄된 입자가 상이한 조성인 것은 바람직한 상태는 아니다. 따라서, 합금 전체가 균질한 것이 바람직하다.

[0327] 이와 같이 하여 얻어진 합금 분말을, 통상적으로는 도가니, 트레이 등의 용기에 충전시켜 분위기 제어가 가능한 가열로에 넣는다. 이 때, 용기의 재질로서는, 금속 화합물과의 반응성이 낮은 것으로부터, 질화 붕소 소결체가 바람직하다.

[0328] 그 후, 질소를 함유하는 가스를 유통하고, 계 내를 충분히 이 가스로 치환한다. 필요에 따라, 계 내를 진공 배기한 후, 가스를 유통해도 된다. 또, 산질화물을 제조하는 경우에는, 질소 및 산소의 혼합 가스를 사용할 수도 있다.

[0329] 그리고, 합금 분말을 가열시킴으로써 본 발명의 형광체 (I) 을 얻을 수 있다. 단, 상기의 합금 분말은 40 % 이하의 체적 충전률로 유지한 상태에서 소성시키는 것이 바람직하다. 또한, 체적 충전률은 (혼합 분말의 부피 밀도)/(혼합 분말의 이론 밀도) $\times 100$ [%] 에 의해 구할 수 있다.

[0330] 그런데, 금속의 질화 반응은 통상적으로는 발열 반응이다. 따라서, 합금법에 의한 형광체의 제조시에는, 급격하게 방출되는 반응열에 의해 합금이 다시 용해되어 표면적이 감소될 가능성이 있다. 이와 같이 표면적이 감소되면, 기체 질소와 합금의 반응을 지연시키는 경우가 있다. 이 때문에, 합금법에서는, 합금이 용해되지 않는 반응 속도를 유지하는 것이, 고성능의 형광체를 안정적으로 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0331] [3. 형광체 (II)]

[0332] [3-1. 형광체 (II) 의 결정상]

[0333] 본 발명자들은, 신규한 형광체를 얻는 것을 목적으로 하여 희토류 원소와 Si 의 질화물 및 산질화물계의 탐색을 실시한 결과, 하기 일반식 [II] 로 나타내는 조성 범위를 갖는 결정상을 함유하는 물질을 알아냈다.

[0334] 즉, 본 발명의 형광체 (II) 는, 하기 식 [II] 로 나타내는 결정상을 함유한다.

[0335] $\text{R}_{3-x-y-z+w2}\text{M}_z\text{A}_{1.5x+y-w2}\text{Si}_{6-w1-w2}\text{Al}_{w1+w2}\text{O}_{y+w1}\text{N}_{11-y-w1}$ [II]

[0336] (식 [II] 중, R 은 La, Gd, Lu, Y 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 희토류 원소를 나타내고, M 은 Ce, Eu, Mn, Yb, Pr 및 Tb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 금속 원소를 나타내고, A 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 2 가의 금속 원소를 나타내고, x, y, z, w1 및 w2 는, 각각 이하의 범위의 수치를 나타낸다.

[0337] $(1/7) \leq (3-x-y-z+w2)/6 < (1/2)$

[0338] $0 \leq (1.5x+y-w2)/6 < (9/2)$

- [0339] $0 \leq x < 3$
- [0340] $0 \leq y < 2$
- [0341] $0 < z < 1$
- [0342] $0 \leq w_1 \leq 5$
- [0343] $0 \leq w_2 \leq 5$
- [0344] $0 \leq w_1 + w_2 \leq 5$
- [0345] 이하, 일반식 [II] 로 나타내는 결정상에 대해 보다 상세하게 설명한다.
- [0346] 일반식 [II] 에 있어서는, 일반식 [I] 의 결정상에 대해 설명한 사항 중, 「x」의 범위, $(1.5x+y)/6$ 의 범위, 화학 조성의 예, 그리고, 결정상의 공간군 및 분말 X 선 회절 패턴 이외의 사항은, 일반식 [I] 의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0347] 즉, 일반식 [II] 에 있어서, R 은 일반식 [I] 의 「·R 에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0348] 일반식 [II] 에 있어서, M 은 일반식 [I] 의 「·M 에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0349] 일반식 [II] 에 있어서, A 는 일반식 [I] 의 「·A 에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0350] 일반식 [II] 에 있어서, Si 및 Al 은 일반식 [I] 의 「·Si 및 Al 에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0351] 일반식 [II] 에 있어서, y 는 일반식 [I] 의 「·y 의 범위에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0352] 일반식 [II] 에 있어서, z 는 일반식 [I] 의 「·z 의 범위에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0353] 일반식 [II] 에 있어서, w₁ 및 w₂ 는 일반식 [I] 의 「·w₁ 및 w₂ 의 범위에 대해」의 항에서 설명한 것과 동일하다.
- [0354] 일반식 [II] 에 있어서, $(3-x-y-z+w_2)/6$ 은 일반식 [I] 의 「·x, y 및 z 가 만족해야 하는 관계에 대해」의 항에서 설명한 관계를 만족한다.
- [0355] 일반식 [II] 에 있어서, $y+w_1$ 은 일반식 [I] 의 「·y+w₁ 의 범위에 대해」의 항에서 설명한 관계를 만족한다.
- [0356] 일반식 [II] 에 있어서, w_1+w_2 는 일반식 [I] 의 「·w₁+w₂ 의 범위에 대해」의 항에서 설명한 관계를 만족한다.
- [0357] 일반식 [II] 에 있어서, 1.5x 는 상기 R-A 치환에 의해 R 의 일부로 치환 된 A 의 양을 나타내는 수치이고, 이때의 x 의 값은 0 이상, 바람직하게는 0.002 이상, 보다 바람직하게는 0.01 이상, 더욱 바람직하게는 0.03 이상, 또, 3 미만, 바람직하게는 2.7 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이하, 더욱 바람직하게는 2.2 이하의 수치이다. 부활 원소의 함유 비율이 너무 크면 농도 소광이 생길 가능성이 있기 때문이다.
- [0358] 일반식 [II] 에 있어서, 상기 서술한 x, y 및 z 는, 이하의 식의 관계를 만족한다.
- [0359] $0 \leq (1.5x+y-w_2)/6 < (9/2)$
- [0360] 즉, 일반식 [II] 에 있어서, 「 $(1.5x+y-w_2)/6$ 」은 0 이상, 또, 9/2 미만의 수치를 나타낸다. 그 중에서도, 「 $(1.5x+y-w_2)/6$ 」은 0 보다 큰 것이 바람직하고, 또한 이 때 x 가 0 보다 큰 것이 보다 바람직하다. 이로써, 발광 피크 파장이 장파장측으로 이동될 수 있다. 특히, 이 때 일반식 [II] 에 있어서 x는 0 보다 크고 3 미만인 것이 바람직하다.
- [0361] 상기 일반식 [II] 의 화학 조성 중, 바람직한 것의 구체예를 이하에 드는데, 본 발명의 형광체 (II) 가 갖는 결정상의 조성은 이하의 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0362] 일반식 [II] 의 화학 조성 중 산소가 혼합되어 있지 않는 것으로서 바람직한 예로서는, $\text{La}_{1.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.40}\text{Si}_6\text{N}_{11}$,

$\text{La}_{2.15}\text{Ce}_{0.10}\text{Ca}_{1.23}\text{Si}_6\text{N}_{11}$, $\text{La}_{2.57}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.60}\text{Si}_6\text{N}_{11}$, $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$, $\text{La}_{2.95}\text{Ce}_{0.05}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 등을 들 수 있다. 또, 산소가 존재하는 예로서는, $\text{La}_{1.71}\text{Ce}_{0.1}\text{Ca}_{1.57}\text{Si}_6\text{O}_{0.44}\text{N}_{10.56}$, $\text{La}_{1.17}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{2.20}\text{Si}_6\text{O}_{1.00}\text{N}_{10.00}$, $\text{La}_{2.37}\text{Ce}_{0.03}\text{Ca}_{0.75}\text{Si}_6\text{O}_{0.30}\text{N}_{10.70}$, $\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.7}\text{O}_{0.3}$, $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_{5.9}\text{N}_{10.6}\text{O}_{0.4}$ 등을 들 수 있다.

- [0363] 상기 서술한 일반식 [II] 로 나타내는 결정상은, 본질적으로는, 알칼리 토금속 원소-희토류 금속 원소 (「Ln」이라고 한다) -Si-N 계 중에서 새로운 구조 (공간군과 사이트 구성비) 를 이루는 것이다. 이하, 이 결정상과 공지 물질의 결정상의 차이를 서술한다.
- [0364] 일반식 [II] 로 나타내는 결정상의 공간군은 P4bm 또는 그 유사 공간군인 것에 반해, 공지된 $\text{SrYbSi}_4\text{N}_7$, $\text{BaYbSi}_4\text{N}_7$ 의 공간군은 $\text{P6}_3\text{mc}$ 이고 (비특허문헌 2 참조), 공지된 $\text{BaEu}(\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})\text{YbSi}_6\text{N}_{11}$ 의 공간군은 P2_13 이다 (비특허문헌 3 참조). 이와 같이, 일반식 [II] 로 나타내는 결정상은 종래 공지된 형광체와는 공간군이 크게 상이하다. 또, 일반식 [II] 로 나타내는 결정상은 그 베이스가 되는 분말 X 선 회절 패턴이 종래 공지된 형광체와는 크게 상이하고, 결정 구조가 상이한 것이 명백하다.
- [0365] 또, 일반식 [I] 의 「일반식 [I] 의 결정상의 그 밖의 사항에 대해」의 항에서 설명한 사항은, 모두 본 발명의 형광체 (II) 에 적용할 수 있다.
- [0366] [3-2. 형광체 (II) 의 특성]
- [0367] 본 발명의 형광체 (II) 는, 상기 서술한 일반식 [II] 로 나타내는 결정상을 함유하는 한, 그 가지는 특성에 제한은 없으나, 통상적으로는 이하에 설명하는 특성을 갖는다.
- [0368] [3-2-1. 형광체 (II) 의 발광색에 관한 특성]
- [0369] 본 발명의 형광체 (II) 는, 통상적으로는 황녹색 ~ 등색 형광체로 발광되는 것이다. 본 발명의 형광체 (II) 가, 그 구성에 상기 일반식 [II] 에서의 A 원소 (즉, Ca 등) 를 함유하지 않은 경우에는, 통상적으로는 황녹색 ~ 황색으로 발광된다. 한편, 본 발명의 형광체 (II) 가, 그 구성에 상기 일반식 [II] 에서의 A 원소 (즉, Ca 등) 를 함유하는 경우에는, 통상적으로는 황색 ~ 등색 (황적색) 으로 발광된다. 또, 부활 원소인 Ce 의 양에 따라서도 발광색은 변화된다.
- [0370] 본 발명의 형광체 (II) 의 형광의 색도 좌표는, 통상적으로 (x, y)=(0.320, 0.400), (0.320, 0.570), (0.600, 0.570) 및 (0.600, 0.400) 으로 둘러싸이는 영역 내의 좌표가 되고, 바람직하게는 (x, y)=(0.380, 0.430), (0.380, 0.560), (0.580, 0.560) 및 (0.580, 0.430) 으로 둘러싸이는 영역 내의 좌표가 된다. 따라서, 본 발명의 형광체 (II) 의 형광의 색도 좌표에 있어서는, 색도 좌표 x 는 통상적으로 0.320 이상, 바람직하게는 0.380 이상이며, 통상적으로 0.600 이하, 바람직하게는 0.580 이하이다. 한편, 색도 좌표 y 는, 통상적으로 0.400 이상, 바람직하게는 0.430 이상, 또, 통상적으로 0.570 이하, 바람직하게는 0.530 이하이다.
- [0371] 또한, 형광의 색도 좌표는, 후술하는 발광 스펙트럼으로부터 산출할 수 있다. 또한, 상기의 색도 좌표 x, y 의 값은, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때의 발광색의 CIE 표준 좌표계에 있어서의 색도 좌표의 값을 나타낸다.
- [0372] [3-2-2. 발광 스펙트럼에 관한 특성]
- [0373] 본 발명의 형광체 (II) 가 발하는 형광의 스펙트럼 (발광 스펙트럼) 에 특별히 제한은 없는데, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 경우의 그 발광 스펙트럼의 발광 피크 파장이, 통상적으로 480 nm 이상, 바람직하게는 510 nm 이상, 보다 바람직하게는 530 nm 이상이고, 또, 통상적으로 620 nm 이하, 바람직하게는 600 nm 이하, 보다 바람직하게는 580 nm 이하의 범위에 있는 것이다.
- [0374] 또한, 본 발명의 발광 피크 파장은 함유되는 결정상의 구성에 의해 상이한 것이다. 예를 들어, 본 발명의 형광체 (II) 가, 그 구성에 상기 일반식 [II] 에서의 A 원소 (즉, Ca 등) 를 함유하지 않은 경우에는, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 경우의 그 발광 스펙트럼의 발광 피크 파장은, 통상적으로 480 nm 이상, 바람직하게는 500 nm 이상, 보다 바람직하게는 515 nm 이상이며, 또, 통상적으로 600 nm 이하, 바람직하게는 580 nm 이하, 보다 바람직하게는 575 nm 이하의 범위가 된다.
- [0375] 또, 본 발명의 형광체 (II) 는, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 경우의 발광 피크의 반값폭 (FWHM) 이, 통상적으로 100 nm 이상, 바람직하게는 110 nm 이상, 보다 바람직하게는 130 nm 이상이다. 이와 같이 반값폭이 넓음으로써, 본 발명의 형광체 (II) 를 청색 LED 등과 조합했을 경우, 발광 장치 등의 연색성을 양호하게 할 수

있다. 또, 본 발명의 형광체 (II) 는, 황색의 파장 영역보다 장파장측 (630 nm ~ 690 nm 부근) 에도 충분한 발광 강도를 가지므로 청색 LED 와 조합했을 때, 전구색의 백색광이 얻어진다. 본 특성은, 본 발명의 형광체 (II) 가 공지된 YAG : Ce 형광체를 크게 상회하고 있다 (시판되는 P46-Y3 에서 126 nm). 또한, 발광 피크의 반값폭의 상한에 제한은 없는데, 통상적으로 280 nm 이하이다.

[0376] 또한, 본 발명의 형광체 (II) 중 특히 $x=0$ 의 경우에 대표되는, 알칼리 토금속 원소가 극미량 이하가 되는 것의 경우, 파장 460 nm 의 광으로 여기했을 때, 그 발광 스펙트럼은 통상적으로는 하기 식 [B] 를 만족하는 특징적인 파형을 나타낸다.

[0377] $I(B)/I(A) \leq 0.88$ [B]

[0378] (상기 식 [B] 에 있어서, $I(A)$ 는 500 nm 이상 550 nm 이하의 파장 범위에 존재하는 최고 피크 파장에 있어서의 발광 강도를 나타내고, $I(B)$ 는 그 최고 피크의 파장보다 45 nm 장파장측의 파장에 있어서의 발광 강도를 나타낸다)

[0379] 즉, 본 발명의 형광체 (II) 는, 상기의 $I(B)/I(A)$ 가, 통상적으로 0.88 이하, 바람직하게는 0.87 이하, 보다 바람직하게는 0.85 이하이다. 이와 같이 $I(B)/I(A)$ 가 낮음으로써 황녹색 내지 녹색 형광체로서 기능할 수 있다는 이점이 있다. 또한, $I(B)/I(A)$ 의 하한에 제한은 없는데, 통상적으로 0.5 이상, 바람직하게는 0.7 이상이다.

[0380] 일반식 [II] 에 있어서 2 개의 금속 원소 A 로서 Ca 를 함유하지 않은 경우, 본 발명의 형광체 (II) 의 발광 스펙트럼은 이와 같이 특징적인 파형이 되는 경향이 있다. 따라서, 2 개의 금속 원소 A 의 함유량을 조정함으로써, 발광 스펙트럼을 상기의 점으로 제어하는 것이 가능하다고 추찰된다.

[0381] 또한, 본 발명의 형광체 (II) 는 왕수 등의 강산으로 세정하지 않아도 이와 같이 특징적인 발광 스펙트럼을 발한다. 종래의 형광체는 강산 등에 의해 세정하여 원하는 것 이외의 결정상을 제거하지 않으면 그 형광체 특유의 발광 스펙트럼이 얻어지지 않는 경우가 많았던 것에 비하면, 상기와 같이 세정하지 않아도 특징적인 발광 스펙트럼을 나타내는 것은 본 발명의 형광체 (II) 에 특유의 성질인데, 이것은 후술하는 바와 같이 합금을 사용한 제조 방법에 의해 제조한 것에 따르는 것으로 추찰된다.

[0382] 본 발명의 형광체 (II) 의 발광 스펙트럼의 측정, 그리고 그 발광 영역, 발광 피크 파장 및 피크 반값폭의 산출은, 예를 들어, 실온 (통상적으로는 25 °C) 에서, 닛폰 분광사 제조 형광 측정 장치 등의 장치를 이용하여 실시할 수 있다.

[0383] [3-2-3. 여기 파장]

[0384] 본 발명의 형광체 (II) 를 여기하는 광의 파장 (여기 파장) 은 본 발명의 형광체 (II) 의 조성 등에 따라 여러 가지인데, 통상적으로는 본 발명의 형광체 (I) 과 동일하다.

[0385] [3-2-4. 중량 메디안경]

[0386] 본 발명의 형광체 (II) 의 중량 메디안경은 통상적으로는 본 발명의 형광체 (I) 과 동일하다.

[0387] [3-2-5. 내약품성]

[0388] 본 발명의 형광체 (II) 는, 통상적으로는 본 발명의 형광체 (I) 과 마찬가지로 내약품성이 우수하다.

[0389] [3-2-6. 온도 특성]

[0390] 본 발명의 형광체 (II) 의 온도 특성은, 통상적으로는 본 발명의 형광체 (I) 과 동일하다.

[0391] [3-2-7. 양자 효율]

[0392] 본 발명의 형광체 (II) 의 외부 양자 효율, 내부 양자 효율 및 흡수 효율 등의 양자 효율은, 통상적으로는 본 발명의 형광체 (I) 과 동일하다.

[0393] [3-2-8. 불순물 함유량]

[0394] 본 발명의 형광체 (II) 는, 제조 후에 세정 등의 조작을 실시하지 않아도 불순물상이 적다. 이와 같이 불순물상이 적은 것은 분말 X 선 회절 패턴에 의해 확인할 수 있다.

[0395] 본 발명의 형광체 (II) 는, $\text{CuK}\alpha$ 선 (1.54184Å) 을 이용하여 측정된 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2θ 가

17 ° 이상 20 ° 이하인 범위에 피크를 갖는 것이고, 2θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하인 범위에 존재하는 피크의 피크 강도비 (I) 이, 통상적으로 0.05 이하, 바람직하게는 0.04 이하이다. 이와 같이 불순물상이 적으면 세정 등의 공정을 거치지 않아도 높은 발광 강도를 실현할 수 있다. 또한, 하한에 제한은 없고, 이상적으로는 0 인데, 통상적으로는 0.001 이상이다.

[0396] 여기에서, 상기의 피크 강도비 (I) 은, 2θ 가 10 ° 이상 60 ° 이하인 범위의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2θ 가 17 ° 이상 20 ° 이하인 범위에 존재하는 최강 피크의 높이 I_{\max} 에 대한, 2θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하인 범위에 존재하는 피크의 높이 I_p 의 비 (I_p)/ I_{\max} 이다. 여기에서, 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값을 사용하는 것으로 한다.

[0397] [3-3. 본 발명의 형광체 (II) 의 이점]

[0398] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 형광체 (II) 는, 적색 성분을 많이 함유하고, 반값폭이 넓은 형광을 발할 수 있다. 즉, 본 발명의 형광체 (II) 는, 적색의 장파장 영역에 충분한 발광 강도를 갖고, 또, 발광 스펙트럼에 있어서 매우 반값폭이 넓은 발광 피크를 갖는 광을 발할 수 있다. 따라서, 본 발명의 형광체 (II) 를 백색 발광 장치에 적용한 경우에는, 그 백색 발광 장치는 온기가 있고, 고연색성인 백색광을 발할 수 있게 된다.

[0399] 또, 본 발명의 형광체 (II) 는, 통상적으로 근자의 발광 또는 청색 발광의 반도체 발광 소자로 특히 효율적으로 여기되고, 황녹색 ~ 등색의 형광을 발하는 형광체이다.

[0400] 또한, 본 발명의 형광체 (II) 는, 통상적으로 종래부터 백색 발광 장치에 많이 사용되고 있는 YAG : Ce 형광체에 비해 온도 상승에 수반되는 발광 효율의 저하가 적다.

[0401] [3-4. 본 발명의 형광체 (II) 의 용도]

[0402] 본 발명의 형광체 (II) 의 용도에 제한은 없는데, 상기의 이점을 이용하여, 예를 들어, 본 발명의 형광체 (I) 과 동일하게 사용할 수 있다. 단, 본 발명의 형광체 (II) 는 통상적으로는 황녹색 ~ 등색 형광체이므로, 본 발명의 형광체 (II) 와 조합하는 그 밖의 형광체로서는, 예를 들어, 청, 청록, 녹, 황록, 황색, 등색, 적색, 또는 심적색의 발광을 나타내는 형광체가 바람직하다. 특히, 본 발명의 형광체 (II) 와 녹색, 또는, 적색의 형광체와 여기 광원으로서의 청색 발광 다이오드를 조합함으로써 백색의 발광 장치를 구성할 수 있으므로 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 형광체 (II) 와, 근자의 발광 다이오드와 청색 형광체와 녹색 형광체와 적색 형광체를 조합시킴으로써도 바람직한 백색의 발광 장치를 구성할 수 있다. 이들 백색 발광 장치에는, 심적색으로 발광되는 형광체를 추가함으로써 더욱 연색성을 향상시킬 수 있다.

[0403] [4. 형광체 (II) 의 제조 방법]

[0404] 본 발명의 형광체 (II) 의 제조 방법은, 원료의 적어도 일부로서 일반식 [II] 로 나타내는 결정상에 함유되는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금 (이하, 적절히 「형광체 원료용 합금」이라고 하는 경우가 있다) 을 사용하여 제조한다. 통상적으로는, 상기의 합금에 필요에 따라 다른 원료를 혼합하고, 그것을 질소 함유 분위기 하에서 소성하는 질화 처리 공정 (이하, 적절하게 「2 차 질화 공정」이라고도 한다) 을 거쳐 본 발명의 형광체 (II) 를 얻는다.

[0405] 공업적으로 널리 사용되고 있는 금속 단체의 정제 방법에는, 승화 정제, 플로팅존법, 증류법 등이 알려져 있다. 이와 같이 금속 단체는 금속 화합물에 비해 정제가 용이해지는 원소가 많이 존재한다. 따라서, 형광체를 제조함에 있어서 필요한 금속 원소 단체를 출발 원료로서 이용하고, 이들을 합금화시켜, 얻어진 형광체 원료용 합금으로 형광체를 제조하는 방법이, 금속 화합물을 원료로 하는 방법보다 순도가 높은 원료를 얻기 쉬운 점에서 우수하다. 또, 부활 원소의 결정 격자 내에서의 균일 분산이라는 관점에 있어서도, 구성 원소가 되는 원료가 금속 단체인면, 이들을 용해시켜 합금으로 함으로써 부활 원소를 용이하게 균일 분포시킬 수 있다.

[0406] 이상의 관점에서, 목적으로 하는 형광체를 구성하는 금속 원소가 적어도 일부를 함유하는 형광체 원료용 합금, 바람직하게는 목적으로 하는 형광체를 구성하는 금속 원소 전부를 함유하는 형광체 원료용 합금을 원료로 하고, 이것을 질화시켜 형광체를 제조함으로써 고성능인 형광체를 공업적으로 생산할 수 있다.

[0407] 이하, 본 발명의 형광체 (II) 의 제조 방법의 일례로서, 이 제조 방법 (이하, 적절히 「본 발명에 관련된 제조 방법 (II)」이라고 한다) 에 대해 설명한다.

[0408] [4-1. 형광체 원료용 합금의 준비]

- [0409] 본 발명에 관련된 제조 방법 (II) 에서는, 먼저, 형광체 (II) 의 원료가 되는 형광체 원료용 합금을 준비한다.
형광체 원료용 합금을 준비할 때에는, 통상적으로, 금속 단체, 금속 합금 등의 출발 원료 (이하, 적절하게 「원료 금속」이라고 하는 경우가 있다) 를 용해시켜 형광체 원료용 합금을 얻는다. 이 때, 용해 방법에 제한은 없는데, 예를 들어 아크 용해, 고주파 용해법 등의 공지된 용해 방법을 사용할 수 있다.
- [0410] [4-1-1. 원료 금속의 청량]
- [0411] 원료 금속으로서는, 금속, 당해 금속의 합금 등을 사용할 수 있다. 또, 본 발명의 형광체 (II) 가 함유하는 원소에 대응한 원료 금속은, 각각, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 단, 원료 금속 중에서도, 부활 원소인 금속 원소 M 의 원료 금속 (예를 들어, Eu, Ce 등에 대응한 원료 금속) 으로서는, Eu 금속이나 Ce 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 이들은 원료의 입수가 용이하기 때문이다.
- [0412] 형광체 원료용 합금의 원료 금속으로서 사용되는 금속의 순도는, 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 합성되는 형광체의 발광 특성 면에서, 부활 원소 M 에 대응한 원료 금속으로서는 불순물이 0.1 몰% 이하, 바람직하게는 0.01 몰% 이하까지 정제된 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 부활 원소 M 이외의 원소의 원료 금속으로서 사용되는 금속도, 부활 원소 M 과 동일한 이유로부터, 모두 함유되는 불순물 농도는 0.1 몰% 이하인 것이 바람직하고, 0.01 몰% 이하인 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 불순물로서 Fe, Ni, 및 Co 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 경우, 각각의 불순물 원소의 함유량은, 통상적으로 500 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하이다.
- [0413] 원료 금속의 형상에 제한은 없는데, 통상적으로 직경 수 mm 내지 수십 mm 의 입자 형상 또는 덩어리 형상인 것이 사용된다. 또한, 여기에서는 직경 10 mm 이상인 것을 덩어리 형상, 그 미만인 것을 입자 형상이라고 부른다.
- [0414] 또, 알칼리 토금속 원소에 대응하는 원료 금속은, 입자 형상, 덩어리 형상 등 형상은 상관없는데, 당해 원료 금속의 화학적 성질에 따라 적절한 형상을 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, Ca 는 입자 형상, 덩어리 형상 중 어느 하나여도 대기 중에서 안정적이므로 사용할 수 있는데, Sr 은 화학적으로 보다 활성이기 때문에, 덩어리 형상의 원료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0415] 또한, 용해시에 휘발이나 도가니 재료의 반응 등에 의해 손실되는 금속 원소에 대해서는, 필요에 따라, 미리 과잉으로 청량하여 사용해도 된다.
- [0416] [4-1-2. 원료 금속의 용해]
- [0417] 원료 금속의 청량 후, 당해 원료 금속을 용해시켜 합금화하고 형광체 원료용 합금을 제조한다 (용해 공정). 얻어지는 형광체 원료용 합금은, 본 발명의 형광체 (II) 를 구성하는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 것이다. 또한, 본 발명의 형광체 (II) 를 구성하는 금속 원소를 1 개의 형광체 원료용 합금이 모두 함유되어 있지 않아도, 후술하는 1 차 질화 공정 또는 2 차 질화 공정에 있어서, 2 종 이상의 형광체 원료용 합금 및/또는 다른 원료 (금속 등) 를 병용함으로써 본 발명의 형광체 (II) 를 제조할 수 있다.
- [0418] 원료 금속을 용해시키는 방법에 특별히 제한은 없고, 임의의 방법을 채용할 수 있다. 예를 들어, 저항 가열법, 전자빔법, 아크 용해법, 고주파 유도 가열법 (이하, 「고주파 용해법」이라고 칭하는 경우가 있다) 등을 사용할 수 있다. 또, 이들 방법을 2 종 이상 임의로 조합하여 용해할 수도 있다.
- [0419] 또, 용해시에 사용할 수 있는 도가니의 재료로서는, 알루미늄, 칼시아, 흑연, 몰리브덴 등을 들 수 있다.
- [0420] 단, Si 와 알칼리 토금속 원소 등, 동시에 용해할 수 없는 금속 원소를 함유하는 형광체 원료용 합금을 제조하는 경우에는, 모합금을 제조한 후, 다른 금속 원료를 혼합함으로써 형광체 원료용 합금을 제조하면 된다. 이 경우의 상세한 방법에 대해서는 국제 공개 제W02006/106948호 팜플렛을 참조할 수 있다.
- [0421] 그런데, 어느 원료 금속을 용해시키는 경우에도, 원료 금속의 용해시의 구체적인 온도 조건 및 용해시키는 시간은, 사용하는 원료 금속에 따라 적절한 온도 및 시간을 설정하면 된다.
- [0422] 또, 원료 금속의 용해시의 분위기는 형광체 원료용 합금이 얻어지는 한 임의인데, 불활성 가스 분위기가 바람직하고, 그 중에서도 아르곤 분위기가 바람직하다. 또한, 불활성 가스는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

- [0423] 또한, 원료 금속의 용해시의 압력은 형광체 원료용 합금이 얻어지는 한 임의인데, $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 이상이 바람직하고, $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 이하가 바람직하다. 또한, 안전성 면에서 대기압 이하에서 실시하는 것이 바람직하다.
- [0424] [4-1-3. 용탕의 주조]
- [0425] 상기 서술한 원료 금속의 용해에 의해 형광체 원료용 합금이 얻어진다. 이 형광체 원료용 합금은 통상적으로는 합금 용탕으로서 얻어지는데, 이 합금 용탕으로부터 직접 형광체 (II) 를 제조하려면 기술적 과제가 많이 존재한다. 그 때문에, 이 합금 용탕을 금형에 주입하여 성형하는 주조 공정을 거쳐, 응고체 (이하 적절히, 「합금 덩어리」라고 한다) 를 얻는 것이 바람직하다.
- [0426] 단, 이 주조 공정에 있어서 용해 금속의 냉각 속도에 의해 편석이 생기고, 용융 상태에서 균일 조성이었던 형광체 원료용 합금이 조성 분포에 치우침이 발생하는 경우도 있다. 따라서, 냉각 속도는 가능한 한 빠른 것이 바람직하다. 또, 금형은 구리 등의 열전도성이 좋은 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 열이 방산되기 쉬운 형상인 것이 바람직하다. 또, 필요에 따라 수랭 등의 수단에 의해 금형을 냉각시키는 연구를 실시하는 것도 바람직하다.
- [0427] 이와 같은 연구에 의해, 예를 들어 두께에 대해 바닥 면적이 큰 금형을 이용하여 용탕을 금형으로 주탕 후, 가능한 한 빨리 응고시키는 것이 바람직하다.
- [0428] 또, 형광체 원료용 합금의 조성에 의해 편석의 정도는 상이하므로, 필요한 분석 수단, 예를 들어 ICP 발광 분광 분석법 등에 의해, 얻어진 응고체의 수 지점으로부터 시료를 채취하여 조성 분석을 실시하고, 편석의 방지에 필요한 냉각 속도를 정하는 것이 바람직하다.
- [0429] 또한, 주조시의 분위기는 불활성 가스 분위기가 바람직하고, 그 중에서도 아르곤 분위기가 바람직하다. 이 때, 불활성 가스는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0430] [4-1-4. 합금 덩어리의 분쇄]
- [0431] 가열 공정에 앞서, 형광체 원료용 합금은, 원하는 입경의 분말 형상으로 하는 것이 바람직하다. 그래서, 주조 공정에서 얻어진 합금 덩어리는, 이어서 분쇄함으로써 (분쇄 공정), 원하는 입경, 입도 분포를 갖는 형광체 원료용의 합금 분말로 하는 것이 바람직하다.
- [0432] 분쇄 방법에 특별히 제한은 없는데, 예를 들어, 건식법이나, 에틸렌글리콜, 헥산, 아세톤 등의 유기 용매를 사용하는 습식법으로 실시할 수 있다.
- [0433] 이하, 건식법을 예에 상세하게 설명한다.
- [0434] 이 분쇄 공정은, 필요에 따라, 조(粗)분쇄 공정, 중분쇄 공정, 미분쇄 공정 등의 복수의 공정으로 나누어도 된다. 이 경우, 전체 분쇄 공정을 동일한 장치를 이용하여 분쇄할 수도 있는데, 공정에 의해 사용하는 장치를 바꾸어도 된다.
- [0435] 여기에서, 조(粗)분쇄 공정이란, 합금 분말의 거의 90 중량% 가 입경 1 cm 이하가 되도록 분쇄하는 공정이고, 예를 들어, 조크러셔, 자이러토리크러셔, 크러싱롤, 임팩트크러셔 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 중분쇄 공정이란, 합금 분말의 거의 90 중량% 가 입경 1 mm 이하가 되도록 분쇄하는 공정이고, 예를 들어, 콘크러셔, 크러싱롤, 해머밀, 디스크밀 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 미분쇄 공정이란, 합금 분말이 후술하는 중량 메디안경이 되도록 분쇄하는 공정이고, 예를 들어, 볼밀, 튜브밀, 로드밀, 볼러밀, 스텝프밀, 에지러너, 진동밀, 제트밀 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다.
- [0436] 그 중에서도, 불순물의 혼합을 방지하는 관점에서, 마지막 분쇄 공정에서는, 제트밀을 사용하는 것이 바람직하다. 제트밀을 사용하기 위해서는, 입경 2 mm 이하 정도가 될 때까지 미리 합금 덩어리를 분쇄시켜 두는 것이 바람직하다. 제트 밀에서는, 주로, 노즐 원압으로부터 대기압에 분사되는 유체의 팽창 에너지를 이용하여 입자의 분쇄를 실시하기 때문에, 분쇄 압력에 의해 입경을 제어하는 것, 불순물의 혼합을 방지하는 것이 가능하다. 분쇄 압력은 장치에 따라서도 상이한데, 게이지압으로 통상적으로 0.01 MPa 이상, 바람직하게는 0.05 MPa 이상, 보다 바람직하게는 0.1 MPa 이상이며, 통상적으로 2 MPa 이하, 바람직하게는 0.4 MPa 미만, 보다 바람직하게는 0.3 MPa 이하이다. 게이지압이 너무 낮으면 얻어지는 입자의 입경이 너무 클 가능성이 있고, 너무 높으면 얻어지는 입자의 입경이 너무 작을 가능성이 있다.
- [0437] 또한, 어느 경우도 분쇄 공정 중에 철 등의 불순물의 혼합이 일어나지 않도록, 분쇄기의 재질과 피분쇄물의 관

재를 적절히 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 접분부(接粉部)는, 세라믹 라이닝이 실시되어 있는 것이 바람직하고, 세라믹 중에서도, 알루미늄, 질화규소, 텅스텐카바이드, 지르코니아 등이 바람직하다. 또한, 이들은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0438] 또, 합금 분말의 산화를 방지하기 위해, 분쇄 공정은 불활성 가스 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 불활성 가스의 종류에 특별히 제한은 없으나, 통상적으로 질소, 아르곤, 헬륨 등의 기체 중 1 종 단독 분위기 또는 2 종 이상의 혼합 분위기를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 경제성의 관점에서 질소가 특히 바람직하다.

[0439] 또한, 분위기 중의 산소 농도는 합금 분말의 산화를 방지할 수 있는 한 제한은 없는데, 통상적으로 10 체적% 이하, 특히 5 체적% 이하가 바람직하다. 또, 산소 농도의 하한으로서는 통상적으로 10 ppm 정도이다. 특정의 범위의 산소 농도로 함으로써 분쇄 중에 합금의 표면에 산화 피막이 형성되어 안정화된다고 생각된다. 산소 농도가 5 체적% 보다 높은 분위기 중에서 분쇄 공정을 실시하는 경우, 분쇄 중에 분진이 폭발할 가능성이 있기 때문에, 분진이 발생되지 않도록 설비를 형성하는 것이 바람직하다.

[0440] 또한, 분쇄 공정 중에 합금 분말의 온도가 오르지 않게 필요에 따라 냉각시켜도 된다.

[0441] [4-1-5. 합금 분말의 분급]

[0442] 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어진 합금 분말은, 예를 들어, 진동 스크린, 시프터 등의 망목(網目)을 사용한 체 분리 장치; 에어 세퍼레이터 등의 관성 분급 장치; 사이클론 등의 원심 분리기 등을 사용하고, 원하는 중량 메디안경 D_{50} 및 입도 분포로 조정 (분급 공정) 하고 나서, 이 이후의 공정에 제공하는 것이 바람직하다.

[0443] 또한, 입도 분포의 조정에 있어서는, 조립자를 분급하고, 분쇄기에 리사이클하는 것이 바람직하고, 분급 및/또는 리사이클이 연속적인 것이 더욱 바람직하다.

[0444] 이 분급 공정에 대해서도, 불활성 가스 분위기 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 불활성 가스의 종류에 특별히 제한은 없는데, 통상적으로 질소, 아르곤, 헬륨 등의 1 종 단독 분위기 또는 2 종 이상의 혼합 분위기가 이용되어 경제성의 관점에서 질소가 특히 바람직하다. 또, 불활성 가스 분위기 중의 산소 농도는 10 체적% 이하, 특히 5 체적% 이하가 바람직하다.

[0445] 상기의 분급에 의해 조정되는 입경은, 합금 분말을 구성하는 금속 원소의 활성도에 따라 여러가지인데, 그 중량 메디안경 D_{50} 은, 통상적으로 100 μm 이하, 바람직하게는 80 μm 이하, 보다 바람직하게는 60 μm 이하, 또, 통상적으로 0.1 μm 이상, 바람직하게는 0.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 1 μm 이상이다. 또, 형광체 원료용 합금이 Sr 을 함유하는 경우에는, 분위기 가스와의 반응성이 높기 때문에, 합금 분말의 중량 메디안경 D_{50} 은, 통상적으로 5 μm 이상, 바람직하게는 8 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상, 특히 바람직하게는 13 μm 이상으로 하는 것이 바람직하다. 합금 분말의 입경이 상기 서술한 중량 메디안경 D_{50} 의 범위보다 작으면, 질화 등의 반응시의 발열 속도가 상승되는 경향이 있으므로, 반응의 제어가 곤란해지는 경우나, 또, 합금 분말이 대기 중에서 산화되기 쉬워지므로, 얻어지는 형광체에 산소가 쉽게 주입되는 등, 취급이 어려워지는 경우가 있다. 한편, 합금 분말의 입경이 상기 서술한 중량 메디안경 D_{50} 의 범위보다 크면, 합금 입자 내부에서의 질화 등의 반응이 불충분해지는 경우가 있다.

[0446] [4-1-6. 아토마이즈법 등에 의한 합금의 제조]

[0447] 그런데, 형광체 원료용 합금은, 상기 서술한 방법에 의해 제조하는 것 외에 이하에 설명하는 (a) ~ (c) 의 공정을 거쳐 제조할 수도 있다. 이로써, 안식각이 45 도 이하인 형광체 원료용의 합금 분말을 얻을 수 있다.

[0448] (a) 형광체 (II) 를 구성하는 금속에 대응한 원료 금속 중 2 종 이상을 용융시키고, 이들 원소를 함유하는 합금 용탕을 준비한다 (용해 공정).

[0449] (b) 합금 용탕을 불활성 가스 중에서 미세화시킨다 (미세화 공정).

[0450] (c) 미세화시킨 합금 용탕을 응고시켜 합금 분말을 얻는다 (응고 공정).

[0451] 즉, 이 방법은, 합금 용탕을 가스 중에서 미세화시키고, 이것을 응고시켜 분말을 얻는 것이다. 상기 (b) 미세화 공정 및 (c) 응고 공정은, 예를 들어, 합금 용탕을 분무하는 방법, 물이나 가스류에 의해 급랭시키고, 리본 형상으로 미세화시키는 방법이나 아토마이즈법 등에 의해 분말화시키는 것이 바람직하고, 그 중에서도 아토

마이즈법을 이용하는 것이 바람직하다.

- [0452] 구체적으로는, 국제 공개 제W02007/135975호 팜플렛에 기재된 공지된 방법을, 적절히 변경하여 사용할 수 있다.
- [0453] [4-2. 소성 공정]
- [0454] 상기와 같이 하여 얻어진 형광체 원료용 합금 (여기에서, 형광체 원료용 합금은, 분말 형상이어도 되고 덩어리 형상이어도 되는데, 상기 서술한 합금 분말인 것이 바람직하다) 은, 질소 함유 분위기 하에서 소성시킴으로써 질화되어, 본 발명의 형광체 (II) 가 된다. 이 소성 공정에서는, 후술하는 2 차 질화 공정 (즉, 질화 처리 공정) 을 필수로 하고, 필요에 따라 하기의 1 차 질화 공정을 실시한다.
- [0455] [4-2-1. 원료의 혼합]
- [0456] 형광체 원료용 합금에 함유되는 금속 원소의 조성이, 일반식 [II] 로 나타내는 결정상에 함유되는 금속 원소의 조성에 일치하면 형광체 원료용 합금만을 소성시키면 된다. 한편, 일치하지 않는 경우에는, 다른 조성을 갖는 형광체 원료용 합금, 금속 단체, 금속 화합물 등을 형광체 원료용 합금과 혼합시키고, 원료 중에 함유되는 금속 원소의 조성이 일반식 [II] 로 나타내는 결정상에 함유되는 금속 원소의 조성에 일치하도록 조정하여 소성을 실시한다.
- [0457] 또한, 형광체 원료용 합금에 함유되는 금속 원소의 조성이, 일반식 [II] 로 나타내는 결정상에 함유되는 금속 원소의 조성에 일치하고 있는 경우에도, 형광체 원료용 합금에 질화물 또는 산질화물 (부활 원소를 함유하는 질화물 또는 산질화물 이어도 되고, 본 발명의 형광체 (II) 그 자체여도 된다) 을 혼합하면, 국제 공개 제 W02007/135975호 팜플렛에 기재되어 있는 대로, 질화시의 단위 체적당 발열 속도를 억제하고, 질화 반응을 원활히 진행시킬 수 있게 되기 때문에, 고특성의 형광체가 높은 생산성으로 얻어지게 된다. 본 발명의 형광체 (II) 를 제조할 때에는, 국제 공개 제W02007/135975호 팜플렛을 참조하여, 적절히 변경을 가함으로써 적절한 질화물 또는 산질화물의 존재 하에서 후술하는 2 차 질화 공정을 실시해도 된다.
- [0458] 본 발명의 형광체 (II) 의 제조에 사용할 수 있는 형광체 원료용 합금으로서는, 예를 들어, LaSi_2 , $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{Si}_2$ ($0 < x < 1$), LaSi , La_3Si_2 , La_5Si_3 , $\text{Ca}_{24}\text{Si}_{60}$, $\text{Ca}_{28}\text{Si}_{60}$, CaSi_2 , $\text{Ca}_{31}\text{Si}_{60}$, $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, Ca_3Si_4 , CaSi , Ca_5Si_3 , Ca_2Si , $\text{Ca}_x\text{La}_{3-x}\text{Si}_6$ ($0 < x < 3$), $\text{Ce}_y\text{Ca}_x\text{La}_{3-x-y}\text{Si}_6$ ($0 < x < 3$, $0 < y < 3$) 등의 안정적으로 존재하는 합금상을 적절히 조합하는 것이 바람직하다.
- [0459] 또, 형광체 원료용 합금의 다른 예를 들면, Si 와 알칼리 토금속을 함유하는 합금으로서는, 예를 들어, Ca_7Si , Ca_2Si , Ca_5Si_3 , CaSi , Ca_2Si_2 , $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$, Ca_3Si_4 , SrSi , SrSi_2 , Sr_4Si_7 , Sr_5Si_3 , Sr_7Si 등을 들 수 있다. 또한, Si, 알루미늄, 알칼리 토금속을 함유하는 합금으로서는, 예를 들어, $\text{Ca}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Sr}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Ba}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, $\text{A}^1(\text{B}_{0.5}^1\text{Si}_{0.5})_2$ ($\text{A}^1=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$, $\text{B}^1=\text{Al}, \text{Ga}$) 는, 그 초전도 특성에 관하여, 일본 공개특허공보 2005-54182호, M.Imai "Applied Physics Letters" 80(2002) 1019-1021, M.Imai "Physical Review B" 68, (2003), 064512 등에 있어서 검토가 실시되고 있다.
- [0460] 또, 이 때, 형광체 원료용 합금과 혼합하여 사용할 수 있는 금속 화합물에 제한은 없고, 예를 들어, 질화물, 산화물, 수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 옥살산염, 카르복실산염, 할로겐화물 등을 들 수 있다. 구체적인 종류는, 이들 금속 화합물 중에서, 목적물에 대한 반응성이나 소성시에 있어서의 NO_x , SO_x 등의 발생량이 낮은 것 등을 고려하여 적절하게 선택하면 되는데, 본 발명의 형광체 (II) 가 질소 함유 형광체인 관점에서, 질화물 및/또는 산질화물을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 질소원으로서의 역할도 완수하기 위해, 질화물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0461] 질화물 및 산질화물의 구체예로서는, AlN , Si_3N_4 , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , EuN 등의 형광체를 구성하는 원소의 질화물, CaAlSiN_3 , $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$, $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_3\text{N}_8$, CaSiN_2 , SrSiN_2 , BaSi_4N_7 등의 형광체를 구성하는 원소의 복합 질화물 등을 들 수 있다.
- [0462] 또, 상기의 질화물은 미량의 산소를 함유하고 있어도 된다. 질화물에 있어서의 산소/(산소+질소)의 비율 (몰 비) 은 본 발명의 형광체 (II) 가 얻어지는 한 임의인데, 통상적으로 5 % 이하, 바람직하게는 1 % 이하, 보다 바람직하게는 0.5 % 이하, 더욱 바람직하게는 0.3 % 이하, 특히 바람직하게는 0.2 % 이하로 한다. 질화

물 중의 산소의 비율이 너무 많으면 휘도가 저하될 가능성이 있다.

[0463] 금속 화합물의 중량 메디안경 D_{50} 은, 다른 원료와의 혼합에 지장이 없는 한 특별히 제한은 없다. 단, 다른 원료와 혼합하기 쉬운 것이 바람직하고, 예를 들어, 합금 분말과 동일한 정도인 것이 바람직하다. 금속 화합물의 구체적인 중량 메디안경 D_{50} 의 값은, 형광체가 얻어지는 한 임의인데, 200 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 100 μm 이하, 특히 바람직하게는 80 μm 이하, 더욱 바람직하게는 60 μm 이하, 또, 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 μm 이상이다.

[0464] 또한, 상기의 혼합하는 형광체 원료용 합금, 금속 단체, 금속 화합물 등은, 모두 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0465] 혼합 시기는 2 차 질화 공정 이전이면 제한은 없다. 따라서, 후술하는 1 차 질화 공정의 공정 전, 공정 중, 공정 후 중 어느 시기여도 되고, 또, 이들 중 1 또는 2 이상의 시기에 혼합하도록 해도 된다. 단, 1 차 질화 공정을 실시하는 경우에는, 통상적으로는 1 차 질화 공정의 후, 2 차 질화 공정의 전에 혼합을 실시한다.

[0466] 구체예를 들면, Ca 를 함유하는 형광체를 제조하는 경우에는, 형광체를 구성하는 금속 원소의 모두를 함유하는 합금은 불안정하고, 단일상의 형광체를 얻는 것은 어렵기 때문에, 형광체를 구성하는 금속 원소 중 일부를 함유하는 형광체 원료용 합금과, 그 밖의 금속 원소를 함유하는 금속 화합물 (예를 들어, 금속 질화물) 을 혼합하여 전체로서 구성 원소의 모두를 함유하는 혼합물을 준비하고, 이것을 소성하여 형광체를 제조하는 것이 바람직하다. 이로써, 제조시의 조작이 간단해짐과 함께, 형광체의 발광 효율을 향상시킬 수 있다.

[0467] 또, 예를 들어 Ca 를 함유하지 않는 형광체를 제조하는 경우에는, 형광체를 구성하는 금속 원소의 전부를 함유하는 형광체 원료용 합금을 준비하고, 이것을 소성시켜 형광체를 제조하는 것이 바람직하다. 이로써, 적은 공정에서 양호한 형광체를 간단하게 제조할 수 있다. 또, 종래와 같이 합금을 사용하지 않는 제조 방법에서는 원료에 함유되는 금속 원소의 조성비가 소성 등에 의해 변화되어 원하는 원소 조성비를 갖는 형광체가 얻어지지 않는 경우가 있었는데, 형광체 원료용 합금을 사용함으로써, 목적으로 하는 형광체의 화학양론 대로 금속 원소를 주입하는 것만으로, 목적으로 하는 조성비를 갖는 형광체를 간단하게 얻을 수 있다.

[0468] [4-2-2. 1 차 질화 공정]

[0469] 본 발명의 형광체 (II) 를 공업적이고 효율적으로 제조하는 관점에서, 필요에 따라, 2 차 질화 공정 전에 1 차 질화 공정을 실시한다. 이 1 차 질화 공정은, 형광체 원료용 합금을 질화시킴으로써 형광체 원료용 합금을 예비적으로 질화시키는 공정이다. 구체적으로는, 질소 함유 분위기 하, 소정의 온도역에서 소정의 시간, 형광체 원료용 합금을 가열시킴으로써 예비적인 질화를 실시하게 된다. 이와 같은 1 차 질화 공정의 도입에 의해, 2 차 질화 공정에 있어서의 합금과 질소의 반응성을 제어할 수 있어, 합금으로 형광체를 공업적으로 생산할 수 있게 된다.

[0470] 또한, 이하의 설명에서, 1 차 질화 공정을 거친 형광체 원료용 합금을 질소 함유 합금이라고 하는 경우가 있다.

[0471] 또한, 이 1 차 질화 공정에 대해서는, 국제 공개 제W02007/135975호 팜플렛을 참조하여, 적절히 변경을 가하여 사용할 수 있다.

[0472] [4-2-3. 냉각 및 분쇄 공정]

[0473] 1 차 질화 공정을 실시한 경우에는, 1 차 질화 공정 종료 후, 2 차 질화 공정의 전에, 1 차 질화 공정에서 얻어진 질소 함유 합금을 일단 냉각시켜도 된다 (냉각 공정). 이 냉각 공정에 대해서는, 국제 공개 제W02007/135975호 팜플렛을 참조하고, 적절히 변경을 가하여 사용할 수 있다.

[0474] 냉각 후에는, 필요에 따라, 분쇄 및/또는 교반을 실시한다. 분쇄 후의 질소 함유 합금의 중량 메디안경 D_{50} 은, 통상적으로 100 μm 이하이고, 1 차 질화 공정 전의 합금 분말과 동일한 것이 바람직하다.

[0475] [4-2-4. 2 차 질화 공정 (질화 처리 공정)]

[0476] 2 차 질화 공정에 있어서는, 형광체 원료용 합금에 대해 질화 처리를 실시함으로써 본 발명의 형광체 (II) 를 얻는다. 이 때, 형광체 원료용 합금으로서는, 1 차 질화 공정을 거치지 않은 형광체 원료용 합금 (바람직하게는, 그 합금 분말) 을 이용해도 되고, 1 차 질화 공정을 거친 형광체 원료용 합금 (즉, 질소 함유 합금, 바람

직하게는, 그 합금 분말)을 이용해도 되고, 양자를 병용해도 된다. 게다가 필요에 따라 형광체 원료용 합금 이외의 원료(예를 들어, 금속 단체, 금속 화합물 등)를 혼합해도 된다. 이하, 본 발명의 형광체(II)의 원료가 되는 형광체 원료용 합금(질소 함유 합금을 함유한다) 및 그 밖의 원료를 합하여, 적절하게 「형광체 원료」라고 한다.

[0477] 2 차 질화 공정에서의 질화 처리는, 형광체 원료를, 예를 들어 도가니, 트레이 등의 소성 용기에 충전시키고 질소 함유 분위기 하에서 가열시킴으로써 실시한다. 구체적으로는, 이하의 순서에 의해 실시한다.

[0478] 즉, 먼저, 형광체 원료를 소성 용기에 충전시킨다. 여기에서 사용하는 소성 용기의 재질은, 예를 들어, 질화붕소, 질화규소, 탄소, 질화알루미늄, 텅스텐 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 질화붕소가 내식성이 우수하므로 바람직하다. 또한, 상기의 재질은 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0479] 또, 여기에서 사용하는 소성 용기의 형상은 임의이다. 예를 들어, 소성 용기의 바닥면이 원형, 타원형 등의 모서리가 없는 형이나, 삼각형, 사각형 등의 다각형이어도 되고, 소성 용기의 높이도 가열로에 넣는 한 임의이고, 낮은 것이어도 되고 높은 것이어도 된다. 그 중에서도, 방열성이 좋은 형상을 선택하는 것이 바람직하다.

[0480] 이 형광체 원료를 충전시킨 소성 용기를 소성 장치(「가열로」라고 칭하는 경우도 있다)에 넣는다. 여기에서 사용하는 소성 장치로서는, 본 발명의 효과가 얻어지는 한 임의인데, 장치 내의 분위기를 제어할 수 있는 장치가 바람직하고, 또한 압력도 제어할 수 있는 장치가 바람직하다. 예를 들어, 열간 등방 가압 장치(HIP), 저항 가열식 진공 가압 분위기 열처리로 등이 바람직하다.

[0481] 또, 가열 개시 전에 소성 장치 내에 질소를 함유하는 가스를 유통하고 계 내를 충분히 이 질소 함유 가스로 치환하는 것이 바람직하다. 필요에 따라, 계 내를 진공 배기한 후, 질소 함유 가스를 유통해도 된다.

[0482] 질화 처리시에 사용하는 질소 함유 가스로서는, 질소 원소를 함유하는 가스, 예를 들어 질소, 암모니아, 혹은 질소와 수소의 혼합 기체 등을 들 수 있다. 또한, 질소 함유 가스는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 계 내의 산소 농도는 제조되는 형광체의 산소 함유량에 영향을 미쳐, 너무 높은 함유량이 되면 높은 발광을 얻을 수 없게 되므로, 질화 처리 분위기 중의 산소 농도는 낮을수록 바람직하고, 통상적으로 0.1 체적% 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 5 ppm 이하로 한다. 또, 필요에 따라, 탄소, 물리브덴 등의 산소 게터를 계 내 가열 부분에 넣고, 산소 농도를 저하시켜도 된다. 또한, 산소 게터는 1 종만으로 이용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0483] 질화 처리는, 질소 함유 가스를 충전시킨 상태 혹은 유통시킨 상태에서 형광체 원료를 가열시킴으로써 실시하는데, 그 때의 압력은 대기압보다 약간 감압, 대기압 혹은 가압 중 어느 상태여도 된다. 단, 대기 중의 산소의 혼합을 방지하기 위해서는 대기압 이상으로 하는 것이 바람직하다. 압력을 대기압 미만으로 하면 가열로의 밀폐성이 나쁜 경우에는 다량의 산소가 혼합되어 특성이 높은 형광체를 얻을 수 없을 가능성이 있다. 질소 함유 가스의 압력은 적어도 게이지압으로 0.2 MPa 이상이 바람직하고, 0.5 MPa 이상이 보다 바람직하고, 0.92 MPa 이상이 더욱 바람직하다. 혹은, 20 MPa 이상의 고압 하에서 가열할 수도 있다. 또, 200 MPa 이하가 바람직하다.

[0484] 형광체 원료의 가열 온도는 본 발명의 형광체(II)가 얻어지는 한 임의인데, 통상적으로 800 ℃ 이상, 바람직하게는 1000 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 1200 ℃ 이상, 또, 통상적으로 2200 ℃ 이하, 바람직하게는 2100 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 2000 ℃ 이하이다. 가열 온도가 800 ℃ 보다 낮으면, 질화 처리에 필요로 하는 시간이 매우 길어질 가능성이 있다. 한편, 가열 온도가 2200 ℃ 보다 높으면, 생성되는 질화물이 휘발 혹은 분해되고, 얻어지는 질화물 형광체의 화학 조성이 어긋나 특성이 높은 형광체를 얻지 못하고, 또, 재현성도 나빠질 가능성이 있다.

[0485] 또, 가열 온도는, 형광체 원료용 합금의 조성 등에 따라서도 상이한데, 형광체 원료용 합금의 융점보다 통상적으로 300 ℃ 이상, 그 중에서도 400 ℃ 이상, 나아가서는 500 ℃ 이상, 특별하게는 700 ℃ 이상 높은 온도인 것이 바람직하다. 또한, 합금의 융점은 열중량·시차열(thermogravimetry-differential thermal analysis) 측정에 의해 구할 수 있는 것이고, 합금의 조성에 따라 상이한데 통상적으로 1000 ℃ 이상 1400 ℃ 이하이다. 또, 상기의 온도는, 가열 처리시의 노 내 온도, 즉, 소성 장치의 설정 온도를 가리킨다.

[0486] 질화 처리를 충분히 실시하기 위해서는, 형광체 원료용 합금의 융점 전후, 바람직하게는 상기 융점보다 150 ℃

낮은 온도 이상, 상기 융점보다 100 ℃ 높은 온도 이하의 온도 범위 (예를 들어, 800 ℃ 이상 1600 ℃ 이하의 온도 범위) 에 있어서는, 승온 속도를 위상차시키는 것이 바람직하다.

[0487] 승온 속도를 위상차시키는 온도역에 있어서, 승온 속도는 통상적으로 5 ℃ / 분 이하이며, 바람직하게는 3 ℃ / 분 이하이다. 이것보다 빠른 승온 속도로는, 급격한 반응열의 축적을 피하지 못해, 고휘도인 형광체가 얻어지지 않는 경향이 있다. 또, 승온 속도의 하한에는 특별히 제한은 없으나, 통상적으로, 생산성의 관점에서 0.2 ℃ / 분 이상이고, 바람직하게는 0.5 ℃ / 분 이상이다.

[0488] 질화 처리시의 가열 시간 (최고 온도에서의 유지 시간) 은, 형광체 원료와 질소의 반응에 필요한 시간이면 되는데, 통상적으로 1 분 이상, 바람직하게는 10 분 이상, 보다 바람직하게는 30 분 이상, 더욱 바람직하게는 60 분 이상으로 한다. 가열 시간이 1 분보다 짧으면 질화 반응이 완료되지 않아 특성이 높은 형광체가 얻어지지 않을 가능성이 있다. 또, 가열 시간의 상한은 생산 효율 면에서 결정되고, 통상적으로 24 시간 이하이다.

[0489] 또, 2 차 질화 공정은, 필요에 따라, 복수회에 걸쳐 반복하여 실시해도 된다. 이 경우, 1 회째의 소성 (즉, 1 차 소성) 의 조건과 2 회째의 소성 (즉, 2 차 소성) 이후의 소성 조건은 모두 상기 서술한 대로이다. 2 차 소성 이후의 조건은 1 차 소성과 동일한 조건이어도 되고, 상이한 조건으로 설정해도 된다.

[0490] 이와 같이 형광체 원료에 대해 질화 처리함으로써, 질화물 또는 산질화물을 모체로 하는 본 발명의 형광체 (II) 를 얻을 수 있다.

[0491] 그런데, 2 차 질화 공정에서는, 한 번에 대량의 형광체 원료에 대해 질화 처리를 실시하는 경우, 그 밖의 조건에 의해서는 질화 반응이 급격하게 진행되고, 본 발명의 형광체 (II) 의 특성을 저하시킬 가능성이 있다. 그래서, 한 번에 대량의 형광체 원료의 가열 처리를 실시하고자 하는 경우, 승온 조건을 조정하면, 급격한 질화 반응의 진행을 추가로 억제할 수 있어 바람직하다. 이 경우, 국제 공개 제W02007/135975호 팜플렛을 참조하여 적절히 변경을 가하여 사용할 수 있다.

[0492] 이상과 같이 형광체 원료용 합금 (질소 함유 합금이어도 된다) 을 질화시킴으로써, 본 발명의 형광체 (II) 를 제조할 수 있다.

[0493] [4-2-5. 2 차 질화 공정 (질화 처리 공정) 에 있어서의 유의점]

[0494] 상기 서술한 바와 같이, 질화 반응은 발열 반응이기 때문에, 2 차 질화 공정 (즉, 질화 처리 공정) 에 있어서 한 번에 대량의 형광체 원료를 가열에 의해 질화시키고자 하면 급격한 발열이 수반되는 폭주 반응이 일어나, 그 발열에 의해 형광체 원료의 구성 원소의 일부가 휘발되거나 형광체 원료용 합금의 입자끼리가 융착되거나 하는 경우가 많고, 얻어지는 형광체의 발광 특성이 저하되는 경우나 형광체가 얻어지지 않는 경우가 있다. 그래서, 국제 공개 제W02007/135975호 팜플렛에 기재된 공지된 방법에 적절하게 변경을 가하여 채용하고, 2 차 질화 공정에 있어서의 온도 변화의 범위를 조정하는 것이 바람직하다. 이로써, 한 번에 처리하는 형광체 원료의 양을 증가시켜도, 급격한 질화 반응의 진행을 억제할 수 있고, 고품성 형광체를 공업적으로 생산할 수 있게 된다.

[0495] [4-2-6. 플럭스]

[0496] 2 차 질화 공정에서는, 양호한 결정을 성장시키는 관점에서, 반응계에 플럭스를 공존시켜도 된다. 플럭스의 종류는 특별히 제한되지 않는데, 예로서는, NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ 등의 할로젠화암모늄; NaCO_3 , LiCO_3 등의 알칼리 금속 탄산염; LiCl , NaCl , KCl , CsCl , LiF , NaF , KF , CsF 등의 알칼리 금속 할로겐화물; CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , MgCl_2 , MgF_2 등의 알칼리 토금속 할로겐화물; BaO 등의 알칼리 토금속 산화물; AlF_3 등의 할로젠화 알루미늄; ZnCl_2 , ZnF_2 등의 할로젠화아연, 산화아연 등의 아연 화합물; Bi_2O_3 등의 주기표 제 15 족 원소 화합물; Li_3N , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , BN 등의 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 제 13 족 원소의 질화물 등을 들 수 있다. 또한, 플럭스의 예로서는, LaF_3 , LaCl_3 , GdF_3 , GdCl_3 , LuF_3 , LuCl_3 , YF_3 , YCl_3 , ScF_3 , ScCl_3 , 등의 희토류 원소의 할로겐화물, La_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 등의 희토류 원소의 산화물도 들 수 있다. 이 중 바람직하게는 할로겐화물이고, 이 중에서도 알칼리 금속 할로겐화물, 알칼리 토금속 할로겐화물, Zn 의 할로겐화물, 희토류 원소의 할로겐화물이 바람직하다. 또, 이들 할로겐화물 중에서도 불화물, 염화물이 바람직하다.

- [0497] 또한, 플럭스는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0498] 플럭스의 사용량은, 원료의 종류나 플럭스의 재료 등에 따라서도 상이한데, 형광체 원료 전체에 대해, 통상적으로 0.01 중량% 이상, 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이상, 또, 통상적으로 20 중량% 이하, 나아가서는 5 중량% 이하의 범위가 바람직하다. 플럭스의 사용량이 너무 적으면, 플럭스의 효과가 나타나지 않을 가능성이 있고, 플럭스의 사용량이 너무 많으면, 플럭스 효과가 포화되거나 모체 결정에 주입되어 발광색을 변화시키거나, 휘도 저하를 일으키거나, 소성로의 열화를 일으키거나 할 가능성이 있다.
- [0499] [4-3. 그 밖의 공정]
- [0500] 본 발명에 관련된 제조 방법 (II) 에서는, 상기 서술한 공정 이외에도 필요에 따라 그 밖의 공정을 실시해도 된다. 그 예를 들면, 얻어진 형광체에 대해 실시하는 공정으로서, 재소성 공정, 분쇄 공정, 세정 공정, 분급 공정, 표면 처리 공정, 건조 공정 등을 들 수 있다.
- [0501] 여기에서, 분쇄 공정, 세정 공정, 분급 공정 및 표면 처리 공정은, 본 발명에 관련된 제조 방법 (I) 에서 설명한 것과 동일하게 실시할 수 있다.
- [0502] 2 차 질화 공정에 의해 얻어진 형광체는, 필요에 따라 재소성 공정을 실시하고, 다시, 가열 처리 (재소성 처리) 함으로써 입자를 성장시켜도 된다. 이로써, 입자가 성장되어, 형광체가 높은 발광을 얻는 것이 가능해지는 등, 형광체의 특성이 향상되는 경우가 있다.
- [0503] 이 재소성 공정에서는, 형광체를 한 번 실온까지 냉각시키고 나서 다시 가열해도 된다. 재소성 처리를 실시하는 경우의 가열 온도는, 통상적으로 1300 ℃ 이상, 바람직하게는 1400 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 1450 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 1500 ℃ 이상이고, 또, 통상적으로 1900 ℃ 이하, 바람직하게는 1850 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 1800 ℃ 이하, 특히 바람직하게는 1750 ℃ 이하이다. 온도가 너무 낮으면 형광체의 입자를 성장시키는 효과가 작아지는 경향이 있다. 한편, 온도가 너무 높으면 쓸데없는 가열 에너지를 소비해 버릴 뿐만 아니라, 형광체가 분해되는 경우가 있다. 또, 형광체의 분해를 방지하기 위해서는 분위기 가스의 일부가 되는 질소의 압력을 매우 높게 하게 되기 때문에, 제조 비용이 높아지는 경향이 있다.
- [0504] 형광체의 재소성 처리시의 분위기는, 기본적으로는 질소 가스 분위기, 불활성 가스 분위기 또는 환원성 분위기가 바람직하다. 또한, 불활성 가스 및 환원성 가스는, 각각 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0505] 또, 분위기 중의 산소 농도는, 통상적으로 100 ppm 이하, 바람직하게는 50 ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 ppm 이하로 한다. 산소 농도가 250 ppm 을 초과하는 산소 함유 가스 중이나 대기 중 등 산화 분위기 하에서 재소성 처리하면, 형광체가 산화되어 목적으로 하는 형광체를 얻을 수 없을 가능성이 있다. 단, 0.1 ppm ~ 10 ppm 의 미량 산소를 함유하는 분위기로 함으로써 비교적 저온에서의 형광체의 합성이 가능해지므로 바람직하다.
- [0506] 재소성 처리시의 압력 조건은, 대기 중의 산소의 혼합을 방지하기 위해서는 대기압 이상의 압력으로 하는 것이 바람직하다. 압력이 너무 낮으면, 상기 서술한 소성 공정과 동일하게, 소성 장치의 밀폐성이 나쁜 경우에는 다량의 산소가 혼합되고, 특성이 높은 형광체를 얻을 수 없을 가능성이 있다.
- [0507] 재소성 처리시의 가열 시간 (최고 온도에서의 유지 시간) 은, 통상적으로 1 분간 이상, 바람직하게는 10 분간 이상, 보다 바람직하게는 30 분간 이상이며, 또, 통상적으로 100 시간 이하, 바람직하게는 24 시간 이하, 보다 바람직하게는 12 시간 이하이다. 가열 시간이 너무 짧으면 입자 성장이 불충분해지는 경향이 있다. 한편, 가열 시간이 너무 길면, 쓸데없는 가열 에너지가 소비되는 경향이 있고, 또, 형광체의 표면으로부터 질소가 탈리되어 발광 특성이 저하되는 경우도 있다.
- [0508] [5. 형광체 함유 조성물]
- [0509] 본 발명의 형광체 (I) 및 형광체 (II) 는 모두, 액체 매체와 혼합하여 사용할 수도 있다. 특히, 본 발명의 형광체 (I) 및 형광체 (II) 를 발광 장치 등의 용도로 사용하는 경우에는, 이것을 액체 매체 중에 분산시킨 형태에서 이용하여 봉지시킨 후, 열이나 광에 의해 경화시켜 사용하는 것이 바람직하다. 이하, 본 발명의 형광체 (I) 및 형광체 (II) 를 구별하지 않고 가리키는 경우, 간단히 「본 발명의 형광체」라고 하는 경우가 있다. 또, 본 발명의 형광체를 액체 매체 중에 분산시킨 것을, 적절히 「본 발명의 형광체 함유 조성물」이라고 부르는 것으로 한다.

- [0510] [5-1. 형광체]
- [0511] 본 발명의 형광체 함유 조성물에 함유시키는 본 발명의 형광체의 종류에 제한은 없고, 상기 서술한 것에서 임의로 선택할 수 있다. 또, 본 발명의 형광체 함유 조성물에 함유시키는 본 발명의 형광체는, 1 종만이어도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또한, 본 발명의 형광체 함유 조성물에는, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한, 본 발명의 형광체 이외의 형광체를 함유시켜도 된다.
- [0512] [5-2. 액체 매체]
- [0513] 본 발명의 형광체 함유 조성물에 사용되는 액체 매체로서는, 그 형광체의 성능을 목적으로 하는 범위에서 해치지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 원하는 사용 조건 하에서 액상의 성질을 나타내고, 본 발명의 형광체를 적절하게 분산시킴과 함께, 바람직하지 않은 반응을 일으키지 않는 것이면, 임의의 무기계 재료 및/또는 유기계 재료를 사용할 수 있다.
- [0514] 무기계 재료로서는, 예를 들어, 금속 알콕시드, 세라믹 전구체 폴리머 혹은 금속 알콕시드를 함유하는 용액을 졸겔법에 의해 가수 분해 중합하여 이루어지는 용액 (예를 들어 실록산 결합을 갖는 무기계 재료) 등을 들 수 있다.
- [0515] 유기계 재료로서는, 예를 들어, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 광경화성 수지 등을 들 수 있다. 구체예를 들면, 폴리메타아크릴산메틸 등의 메타아크릴 수지; 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등의 스티렌 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리에스테르 수지; 페녹시 수지; 부티랄 수지; 폴리비닐알코올; 에틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 등의 셀룰로오스계 수지; 에폭시 수지; 페놀 수지; 실리콘 수지 등을 들 수 있다.
- [0516] 이들 중에서 특히 조명 등 대출력의 발광 장치에 본 발명의 형광체를 사용하는 경우에는, 내열성이나 내광성 등을 높이는 것을 목적으로 하고, 액체 매체로서 규소 함유 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0517] 규소 함유 화합물이란, 분자 중에 규소 원자를 갖는 화합물을 말하고, 예를 들어, 폴리오르가노실록산 등의 유기 재료 (실리콘계 재료), 산화규소, 질화규소, 산질화규소 등의 무기 재료, 및 붕규산염, 포스포규산염, 알칼리규산염 등의 유리 재료를 들 수 있다. 그 중에서도, 핸들링이 용이한 것 등의 점에서 실리콘계 재료가 바람직하다.
- [0518] 상기 실리콘계 재료란, 통상적으로, 실록산 결합을 주사슬로 하는 유기 중합체를 말하고, 예를 들어 일반 조성식 (i) 로 나타내는 화합물 및/또는 그들 혼합물을 들 수 있다.
- [0519] $(R^1R^2R^3SiO_{1/2})_M(R^4R^5SiO_{2/2})_D(R^6SiO_{3/2})_T(SiO_{4/2})_Q \cdots$ 식 (i)
- [0520] 일반 조성식 (i) 에 있어서, R^1 내지 R^6 은 유기 관능기, 수산기, 수소 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 나타낸다. 또한, R^1 내지 R^6 은 동일해도 되고, 상이해도 된다.
- [0521] 또, 상기 식 (i) 에 있어서, M, D, T 및 Q 는 각각 0 이상 1 미만의 수이고, 또한, $M+D+T+Q=1$ 을 만족하는 수이다.
- [0522] 그 실리콘계 재료는, 반도체 발광 소자의 봉지에 사용하는 경우, 액상의 실리콘계 재료를 이용하여 봉지시킨 후, 열이나 광에 의해 경화시켜 사용할 수 있다.
- [0523] 실리콘계 재료를 경화의 메커니즘에 의해 분류하면, 통상적으로, 부가 중합 경화 타입, 축중합 경화 타입, 자외선 경화 타입, 퍼옥사이드 가황 타입 등의 실리콘계 재료를 들 수 있다. 이들 중에서는 부가 중합 경화 타입 (부가형 실리콘계 재료), 축합 경화 타입 (축합형 실리콘계 재료), 자외선 경화 타입이 바람직하다. 이하, 부가형 실리콘계 재료, 및 축합형 실리콘계 재료에 대해 설명한다.
- [0524] 부가형 실리콘계 재료란, 폴리오르가노실록산 사슬이 유기 부가 결합에 의해 가교된 것을 말한다. 대표적인 것으로서는, 예를 들어 비닐실란과 히드로실란을 Pt 촉매 등의 부가형 촉매의 존재 하 반응시켜 얻어지는 Si-C-C-Si 결합을 가교점에 갖는 화합물 등을 들 수 있다. 이들은 시판되는 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 부가 중합 경화 타입의 구체적 상품명으로서는 신에츠 화학 공업사 제조 「LPS-1400」 「LPS-2410」 「LPS-3400」 등을 들 수 있다.
- [0525] 한편, 축합형 실리콘계 재료란, 예를 들어, 알킬알콕시실란의 가수 분해·축중합으로 얻어지는 Si-O-Si 결합을

가교점에 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 하기 일반식 (ii) 및/또는 (iii) 으로 나타내는 화합물, 및/또는 그 올리고머를 가수 분해·중축합하여 얻어지는 중축합물을 들 수 있다.

[0526] $M^{m+}X_nY^1_{m-n}$ (ii)

[0527] (식 (ii) 중, M 은 규소, 알루미늄, 지르코늄, 및 티탄에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타내고, X 는 가수 분해성기를 나타내고, Y^1 은, 1 개의 유기기를 나타내고, m 은 M 의 가수를 나타내는 1 이상의 정수를 나타내고, n 은 X 기의 수를 나타내는 1 이상의 정수를 나타낸다. 단, $m \geq n$ 이다)

[0528] $(M^{s+}X_tY^1_{s-t-1})_uY^2$ (iii)

[0529] (식 (iii) 중, M 은 규소, 알루미늄, 지르코늄, 및 티탄에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 나타내고, X 는 가수 분해성기를 나타내고, Y^1 은 1 개의 유기기를 나타내고, Y^2 는 u 개의 유기기를 나타내고, s 는 M 의 가수를 나타내는 1 이상의 정수를 나타내고, t 는 1 이상, s-1 이하의 정수를 나타내고, u 는 2 이상의 정수를 나타낸다)

[0530] 또, 축합형 실리콘계 재료에는 경화 촉매를 함유시켜도 된다. 이 경화 촉매로서는, 예를 들어, 금속 킬레이트 화합물 등을 바람직한 것으로서 사용할 수 있다. 금속 킬레이트 화합물은 Ti, Ta, Zr 중 어느 1 이상을 함유하는 것이 바람직하고, Zr 을 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 경화 촉매는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용시켜도 된다.

[0531] 이와 같은 축합형 실리콘계 재료로서는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2007-112973호 ~ 112975호, 일본 공개특허공보 2007-19459호, 및, 일본 특허출원 2006-176468호 명세서에 기재된 반도체 발광 디바이스용 부제가 바람직하다.

[0532] 축합형 실리콘계 재료 중에서, 특히 바람직한 재료에 대해, 이하에 설명한다.

[0533] 실리콘계 재료는, 일반적으로 반도체 발광 소자나 소자를 배치하는 기판 및 패키지 등과의 접착성이 약한 것이 과제로 되었는데, 밀착성이 높은 실리콘계 재료로서 특히, 이하의 특징 [1] ~ [3] 중 1 개 이상을 갖는 축합형 실리콘계 재료가 바람직하다.

[0534] [1] 규소 함유율이 20 중량% 이상이다.

[0535] [2] 후에 상세하게 서술하는 방법에 의해 측정된 고체 Si-핵자기 공명 (NMR) 스펙트럼에 있어서, 하기 (a) 및/또는 (b) 의 Si 에 유래하는 피크를 적어도 1 개 갖는다.

[0536] (a) 피크톱의 위치가 테트라메톡시실란을 기준으로서 케미컬 시프트-40 ppm 이상, 0 ppm 이하의 영역에 있고, 피크의 반값폭이 0.3 ppm 이상, 3.0 ppm 이하인 피크.

[0537] (b) 피크톱의 위치가 테트라메톡시실란을 기준으로서 케미컬 시프트-80 ppm 이상, -40 ppm 미만의 영역에 있고, 피크의 반값폭이 0.3 ppm 이상 5.0 ppm 이하인 피크.

[0538] [3] 실란을 함유율이 0.1 중량% 이상, 10 중량% 이하이다.

[0539] 본 발명에 있어서는, 상기의 특징 [1] ~ [3] 중, 특징 [1] 을 갖는 실리콘계 재료가 바람직하고, 상기의 특징 [1] 및 [2] 를 갖는 실리콘계 재료가 보다 바람직하고, 상기의 특징 [1] ~ [3] 을 모두 갖는 실리콘계 재료가 특히 바람직하다.

[0540] 이하, 상기의 특징 [1] ~ [3] 에 대해 설명한다.

[0541] [5-2-1. 특징 [1] (규소 함유율)]

[0542] 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료의 규소 함유율은, 통상적으로 20 중량% 이상인데, 그 중에서도 25 중량% 이상이 바람직하고, 30 중량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 상한으로서는, SiO_2 만으로 이루어지는 유리의 규소 함유율이 47 중량% 이라는 이유로부터, 통상적으로 47 중량% 이하의 범위이다.

[0543] 또한, 실리콘계 재료의 규소 함유율은, 예를 들어 이하의 방법을 이용하여 유도 결합 고주파 플라즈마 분광 (inductively coupled plasma spectrometry :

- [0544] 이하 적절히 「ICP」라고 약기한다) 분석을 실시하고, 그 결과에 기초하여 산출할 수 있다.
- [0545] {규소 함유율의 측정}
- [0546] 실리콘계 재료를 백금 도가니 중에서 대기 중, 450 ℃ 에서 1 시간, 이어서 750 ℃ 에서 1 시간, 950 ℃ 에서 1.5 시간 유지하여 소성하고, 탄소 성분을 제거 한 후, 얻어진 잔사 소량에 10 배량 이상의 탄산나트륨을 첨가하여 버너 가열하여 용융시키고, 이것을 냉각시켜 탈염수를 첨가하고, 추가로 염산으로 pH 를 중성 정도로 조정하면서 규소로서 수 ppm 정도가 되도록 정용하여 ICP 분석을 실시한다.
- [0547] [5-2-2. 특징 [2] (고체 Si-NMR 스펙트럼)]
- [0548] 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료의 고체 Si-NMR 스펙트럼을 측정하면, 유기기의 탄소 원자가 직접 결합된 규소 원자에 유래하는 상기 (a) 및/또는 (b) 의 피크 영역에 적어도 1 개, 바람직하게는 복수개의 피크가 관측된다.
- [0549] 케미컬 시프트마다 정리하면, 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료에 있어서, (a) 에 기재된 피크의 반값폭은, 분자 운동의 구속이 작기 때문에, 전반적으로 후술하는 (b) 에 기재된 피크의 경우보다 작고, 통상적으로 3.0 ppm 이하, 바람직하게는 2.0 ppm 이하, 또, 통상적으로 0.3 ppm 이상의 범위이다.
- [0550] 한편, (b) 에 기재된 피크의 반값폭은, 통상적으로 5.0 ppm 이하, 바람직하게는 4.0 ppm 이하, 또, 통상적으로 0.3 ppm 이상, 바람직하게는 0.4 ppm 이상의 범위이다.
- [0551] 상기의 케미컬 시프트 영역에 있어서 관측되는 피크의 반값폭이 너무 크면, 분자 운동의 구속이 커 변형이 큰 상태가 되고, 크랙이 발생되기 쉬워, 내열·내후 내구성이 떨어지는 부재가 되는 경우가 있다. 예를 들어, 4 관능 실란을 다용한 경우나, 건조 공정에 있어서 급속한 건조를 실시하여 큰 내부 응력을 축적한 상태 등에 있어서, 반값폭 범위가 상기의 범위보다 커진다.
- [0552] 또, 피크의 반값폭이 너무 작으면, 그 환경에 있는 Si 원자는 실록산 가교에 관련되지 않게 되어, 3 관능 실란이 미가교 상태에서 잔류하는 예 등, 실록산 결합 주체로 형성되는 물질보다 내열·내후 내구성이 떨어지는 부재가 되는 경우가 있다.
- [0553] 단, 대량의 유기 성분 중에 소량의 Si 성분이 함유되는 실리콘계 재료에 있어서는, -80 ppm 이상으로 상기 서술한 반값폭 범위의 피크가 확인되어도, 양호한 내열·내광성 및 도포 성능은 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0554] 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료의 케미컬 시프트의 값은, 예를 들어 이하의 방법을 이용하여 고체 Si-NMR 측정을 실시하고, 그 결과에 기초하여 산출할 수 있다. 또, 측정 데이터의 해석 (반값폭이나 실란올량 해석)은, 예를 들어 가우스 함수나 로렌츠 함수를 사용한 파형 분리 해석 등에 의해, 각 피크를 분할하여 추출하는 방법으로 실시한다.
- [0555] {고체 Si-NMR 스펙트럼 측정 및 실란올 함유율의 산출}
- [0556] 실리콘계 재료에 대해 고체 Si-NMR 스펙트럼을 실시하는 경우, 이하의 조건으로 고체 Si-NMR 스펙트럼 측정 및 파형 분리 해석을 실시한다. 또, 얻어진 파형 데이터로부터, 실리콘계 재료에 대해, 각각의 피크의 반값폭을 구한다. 또, 전체 피크 면적에 대한 실란올 유래의 피크 면적의 비율보다, 전체 규소 원자 중의 실란올로 되어 있는 규소 원자의 비율 (%) 을 구하고, 별도로 분석한 규소 함유율과 비교함으로써 실란올 함유율을 구한다.
- [0557] {장치 조건}
- [0558] 장치 : Chemagnetics 사 Infinity CMX-400 핵자기 공명 분광 장치
- [0559] ²⁹Si 공명 주파수 : 79.436 MHz
- [0560] 프로브 : 7.5 mm ϕ CP/MAS 용 프로브
- [0561] 측정 온도 : 실온
- [0562] 시료 회전수 : 4 kHz
- [0563] 측정법 : 싱글 펄스법

- [0564] ^1H 디커플링 주파수 : 50kHz
- [0565] ^{29}Si 플립각 : 90°
- [0566] ^{29}Si 90° 펄스폭 : 5.0 μs
- [0567] 반복 시간 : 600 s
- [0568] 적산 횟수 : 128 회
- [0569] 관측폭 : 30 kHz
- [0570] 브로드닝팩터 : 20 Hz
- [0571] 기준 시료 : 테트라메톡시실란
- [0572] 실리콘계 재료에 대해서는, 512 포인트를 측정 데이터로서 주입하고, 8192 포인트로 제로 필링하여 푸리에 변환시킨다.
- [0573] {과형 분리 해석법}
- [0574] 푸리에 변환 후의 스펙트럼의 각 피크에 대해 로렌트 과형 및 가우스 과형 혹은 양자의 혼합에 의해 제조한 피크 형상의 중심 위치, 높이, 반값폭을 가변 파라미터로서 비선형 최소 이승법에 의해 최적화 계산을 실시한다.
- [0575] 또한, 피크의 동정은 AICHE Journal, 44(5), p.1141, 1998 년 등을 참고로 한다.
- [0576] [5-2-3. 특징 [3] (실란올 함유율)]
- [0577] 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료는, 실란올 함유율이, 통상적으로 0.1 중량% 이상, 바람직하게는 0.3 중량% 이상, 또, 통상적으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 8 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하의 범위이다. 실란올 함유율을 낮게 함으로써 실란올계 재료는 경시 변화가 적고, 장기적인 성능 안정성이 우수하고, 흡습·투습성 모두 낮은 우수한 성능을 갖는다. 단, 실란올이 전혀 함유되지 않은 부재는 밀착성이 떨어지므로, 실란올 함유율에 상기와 같이 최적 범위가 존재한다.
- [0578] 또한, 실리콘계 재료의 실란올 함유율은, 예를 들어 상기 [5-2-2. 특징 [2] (고체 Si-NMR 스펙트럼)] 의 {고체 Si-NMR 스펙트럼 측정 및 실란올 함유율의 산출} 의 항에 있어서 설명한 방법을 이용하여 고체 Si-NMR 스펙트럼 측정을 실시하고, 전체 피크 면적에 대한 실란올 유래의 피크 면적의 비율보다, 전체 규소 원자 중의 실란올이 되어 있는 규소 원자의 비율 (%) 을 구하고, 별도로 분석한 규소 함유율과 비교함으로써 산출할 수 있다.
- [0579] 또, 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료는, 적당량의 실란올을 함유하고 있으므로, 통상적으로는 디바이스 표면에 존재하는 극성 부분에 실란올이 수소 결합하여 밀착성이 발현된다. 극성 부분으로서는, 예를 들어, 수산기나 메타록산 결합의 산소 등을 들 수 있다.
- [0580] 또, 본 발명에 바람직한 실리콘계 재료는, 통상적으로 적당한 촉매의 존재 하에서 가열함으로써, 디바이스 표면의 수산기와와의 사이에 탈수 축합에 의한 공유 결합을 형성하여, 더욱 강고한 밀착성을 발현할 수 있다.
- [0581] 한편, 실란올이 너무 많으면, 계 내가 증점되어 도포가 곤란해지거나 활성이 높아져 가열에 의해 경비분이 휘발되기 전에 고체화되거나 함으로써, 발포나 내부 응력의 증대가 생겨 크랙 등을 야기하는 경우가 있다.
- [0582] [5-3. 액체 매체의 함유율]
- [0583] 액체 매체의 함유율은, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의인데, 본 발명의 형광체 함유 조성물 전체에 대해, 통상적으로 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상이며, 통상적으로 99 중량% 이하, 바람직하게는 95 중량% 이하이다. 액체 매체의 양이 많은 경우에는 특별한 문제는 일어나지 않는데, 반도체 발광 장치로 했을 경우에 원하는 색도 좌표, 연색 지수, 발광 효율 등을 얻으려면, 통상적으로, 상기와 같은 배합 비율로 액체 매체를 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 액체 매체가 너무 적으면 유동성 없이 취급하기 어려워질 가능성이 있다.
- [0584] 액체 매체는, 본 발명의 형광체 함유 조성물에 있어서, 주로 바인더로서의 역할을 갖는다. 액체 매체는, 1 종만을 사용해도 되는데, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용시켜도 된다. 예를 들어, 내열성이나 내

광성 등을 목적으로 하고 규소 함유 화합물을 사용하는 경우에는, 당해 규소 함유 화합물의 내구성을 해치지 않을 정도로, 에폭시 수지 등 다른 열경화성 수지를 함유해도 된다. 이 경우, 다른 열경화성 수지의 함유량은, 바인더인 액체 매체 전체량에 대해 통상적으로 25 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0585] [5-4. 그 밖의 성분]

[0586] 또한, 본 발명의 형광체 함유 조성물에는, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한, 형광체 및 액체 매체 이외에, 그 밖의 성분을 함유시켜도 된다. 또, 그 밖의 성분은, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0587] [5-5. 형광체 함유 조성물의 이점]

[0588] 본 발명의 형광체 함유 조성물에 의하면, 본 발명의 형광체를 원하는 위치에 용이하게 고정시킬 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 형광체 함유 조성물을 발광 장치의 제조에 사용하는 경우, 본 발명의 형광체 함유 조성물을 원하는 위치에 성형하고, 액체 매체를 경화시키면, 당해 액체 매체로 본 발명의 형광체를 봉지시킬 수 있고, 원하는 위치에 본 발명의 형광체를 용이하게 고정시킬 수 있게 된다.

[0589] [6. 발광 장치]

[0590] 본 발명의 발광 장치 (이하, 적절히 「발광 장치」라고 한다)는, 제 1 발광체 (여기 광원)와, 당해 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해 가시광을 발하는 제 2 발광체를 갖는 발광 장치로서, 그 제 2 발광체로서 본 발명의 형광체를 적어도 1 종 이상, 제 1 형광체로서 함유하는 것이다.

[0591] 본 발명의 발광 장치는, 구체적으로는, 제 1 발광체로서 후술하는 바와 같은 여기 광원을 이용하여 제 2 발광체로서 사용하는 형광체의 종류나 사용 비율을 조정하고, 공지된 장치 구성을 임의로 취함으로써 임의의 색으로 발광되는 발광 장치를 제조할 수 있다.

[0592] 예를 들어, 청색광을 발하는 여기 광원과 본 발명의 황녹색 내지 등색의 형광을 발하는 형광체 (황녹색 내지 등색 형광체)를 조합하면, 이른바 의사 백색 (예를 들어, 청색 LED와 황색 형광체를 조합한 발광 장치의 발광색)의 발광 스펙트럼과 유사한 발광 스펙트럼을 얻을 수도 있다. 또한, 이 백색 발광 장치에 적색의 형광을 발하는 형광체 (적색 형광체)를 조합하고, 추가로 필요에 따라 녹색 형광체를 조합하고, 적색의 연색성이 매우 우수한 발광 장치나 진구색 (따뜻함이 있는 백색)으로 발광하는 발광 장치를 실현할 수 있다. 또, 근 자외광을 발하는 여기 광원에, 청색의 형광을 발하는 형광체 (청색 형광체), 녹색 형광체 및 적색 형광체를 조합해도 백색 발광 장치를 제조할 수 있다.

[0593] 여기에서, 그 백색 발광 장치의 백색이란, JIS Z 8701에 의해 규정된, (노란빛의) 흰색, (초록빛의) 흰색, (파란빛의) 흰색, (보라빛의) 흰색 및 흰색의 모두를 포함하는 의미이고, 이 중 바람직하게는 흰색이다.

[0594] 또한, 필요에 따라 녹색 형광체 (녹색의 형광을 발하는 형광체), 청색 형광체, 등색 내지 적색 형광체, 타종의 황색 형광체 등을 조합하여, 형광체의 종류나 사용 비율을 조정하고, 임의의 색으로 발광하는 발광 장치를 제조할 수도 있다.

[0595] 본 발명의 형광체는, 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0596] 본 발명의 발광 장치의 발광 스펙트럼에 있어서의 녹색 영역의 발광 피크로서는 515 nm ~ 535 nm의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것이 바람직하고, 적색 영역의 발광 피크로서는 580 nm ~ 680 nm의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것이 바람직하고, 청색 영역의 발광 피크로서는 430 nm ~ 480 nm의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것이 바람직하고, 황색 영역의 발광 피크로서는 540 nm ~ 580 nm의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것이 바람직하다.

[0597] 또한, 발광 장치의 발광 스펙트럼은 기온 25 ± 1 °C로 유지된 실내에서, 오션 옵틱스사 제조의 색·조도 측정 소프트웨어 및 USB2000 시리즈 분광기 (적분구 사양)를 이용하고 20 mA 통전시켜 측정할 수 있다. 이 발광 스펙트럼의 380 nm ~ 780 nm의 파장 영역의 데이터로부터, JIS Z8701로 규정되는 XYZ 표색계에 있어서의 색도 좌표로서 색도값 (x, y, z)를 산출할 수 있다. 이 경우, $x+y+z=1$ 의 관계식이 성립된다. 본 명세서에 있어서는, 상기 XYZ 표색계를 XY 표색계라고 칭하고 있는 경우가 있고, 통상적으로 (x, y)로 표기하고 있다.

[0598] 또, 발광 효율은, 상기 서술한 바와 같은 발광 장치를 사용한 발광 스펙트럼 측정의 결과로부터 전체 광속을 구

하고, 그 루멘 (lm) 값을 소비 전력 (W) 으로 나눔으로써 구해진다. 소비 전력은 20 mA 를 통전시킨 상태에서, Fluke 사의 True RMS Multimeters Model 187&189 를 이용하여 전압을 측정하여, 전류값과 전압값의 곱으로 구해진다.

[0599] 또, 본 발명의 발광 장치는 평균 연색 평가 수 (Ra) 및 특수 연색 평가 수 (R9) 가, 통상적으로 80 이상인 것이고, 바람직하게는 90 이상, 보다 바람직하게는 95 이상인 것이다.

[0600] [6-1. 발광 장치의 구성 (발광체)]

[0601] (제 1 발광체)

[0602] 본 발명의 발광 장치에 있어서의 제 1 발광체는, 후술하는 제 2 발광체를 여기하는 광을 발광하는 것이다.

[0603] 제 1 발광체의 발광 파장은, 후술하는 제 2 발광체의 흡수 파장과 중복되는 것이면, 특별히 제한되지 않고, 폭넓은 발광 파장 영역의 발광체를 사용할 수 있다.

[0604] 통상적으로는, 자외 영역에서 청색 영역까지의 발광 파장을 갖는 발광체가 사용되고, 근자외 영역에서 청색 영역까지의 발광 파장을 갖는 발광체를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0605] 제 1 발광체의 발광 피크 파장의 구체적 수치로서는, 통상적으로 200 nm 이상이 바람직하다. 이 중, 근자외 광을 여기광으로서 사용하는 경우에는, 통상적으로 300 nm 이상, 바람직하게는 330 nm 이상, 보다 바람직하게는 360 nm 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 420 nm 이하의 피크 발광 파장을 갖는 발광체를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 청색광을 여기광으로서 사용하는 경우에는, 통상적으로 420 nm 이상, 바람직하게는 430 nm 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 500 nm 이하, 바람직하게는 480 nm 이하의 피크 발광 파장을 갖는 발광체를 사용하는 것이 바람직하다. 모두 발광 장치의 색 순도의 관점에서이다.

[0606] 제 1 발광체로서는, 일반적으로는 반도체 발광 소자가 이용되고, 구체적으로는 발광 LED 나 반도체 레이저 다이오드 (semiconductor laser diode; 이하, 적절하게 「LD」라고 약칭한다) 등을 사용할 수 있다. 그 밖에, 제 1 발광체로서 사용할 수 있는 발광체로서는, 예를 들어, 유기 일렉트로 루미네선스 발광 소자, 무기 일렉트로 루미네선스 발광 소자 등을 들 수 있다. 단, 제 1 발광체로서 사용할 수 있는 것은 본 명세서에 예시되는 것에 한정되지 않는다.

[0607] 그 중에서도, 제 1 발광체로서는, GaN 계 화합물 반도체를 사용한 GaN 계 LED 나 LD 가 바람직하다. 왜냐하면, GaN 계 LED 나 LD 는, 이 영역의 광을 발하는 SiC 계 LED 등에 비하여, 발광 출력이나 외부 양자 효율이 현격히 크고, 상기 형광체와 조합함으로써, 매우 저전력이고 매우 밝은 발광이 얻어지기 때문이다. 예를 들어, 20 mA 의 전류 부하에 대해, 통상적으로 GaN 계 LED 나 LD 는 SiC 계의 100 배 이상의 발광 강도를 갖는다. GaN 계 LED 나 LD 에 있어서는, $Al_xGa_{1-x}N$ 발광층, GaN 발광층 또는 $In_xGa_{1-x}N$ 발광층을 가지고 있는 것이 바람직하다. GaN 계 LED 에 있어서는, 그들 중에서도 $In_xGa_{1-x}N$ 발광층을 갖는 것은 발광 강도가 매우 강하기 때문에 특히 바람직하고, GaN 계 LED 에 있어서는, $In_xGa_{1-x}N$ 층과 GaN 층의 다중 양자 우물 구조인 것이 발광 강도는 매우 강하기 때문에 특히 바람직하다.

[0608] 또한, 상기에 있어서 X+Y 의 값은 통상적으로 0.8 ~ 1.2 의 범위의 값이다. GaN 계 LED 에 있어서, 이들 발광층에 Zn 이나 Si 를 도프한 것이나 도펀트가 없는 것이 발광 특성을 조절하는 데 있어서 바람직한 것이다.

[0609] GaN 계 LED 는 이들 발광층, p 층, n 층, 전극, 및 기판을 기본 구성 요소로 한 것이고, 발광층을 n 형과 p 형의 $Al_xGa_{1-x}N$ 층, GaN 층, 또는 $In_xGa_{1-x}N$ 층 등으로 샌드위치로 한 헤테로 구조를 가지고 있는 것이 발광 효율이 높아 바람직하고, 또한 헤테로 구조를 양자 우물 구조로 한 것이 발광 효율이 더욱 높기 때문에, 보다 바람직하다.

[0610] 또한, 제 1 발광체는 1 개만을 이용해도 되고, 2 개 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0611] (제 2 발광체)

[0612] 본 발명의 발광 장치에 있어서의 제 2 발광체는, 상기 서술한 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해 가시광을 발하는 발광체로서, 제 1 형광체로서 상기 서술한 본 발명의 형광체를 함유함과 함께, 그 용도 등에 따라 적절히, 후술하는 제 2 형광체 (등색 내지 적색 형광체, 녹색 형광체, 청색 형광체, 황색 형광체 등) 를 함유한다.

또, 예를 들어, 제 2 발광체는, 제 1 및 제 2 형광체를 봉지 재료 중에 분산시켜 구성된다.

[0613] 상기 제 2 발광체 내에 사용되는, 본 발명의 형광체 이외의 형광체의 조성에는 특별히 제한은 없다. 그 예를 들면, 결정 모체가 되는, Y_2O_3 , YVO_4 , Zn_2SiO_4 , $Y_3Al_5O_{12}$, Sr_2SiO_4 등으로 대표되는 금속 산화물, $Sr_2Si_5N_8$ 등으로 대표되는 금속 질화물, $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 등으로 대표되는 인산염 및 ZnS , SrS , CaS 등으로 대표되는 황화물, Y_2O_2S , La_2O_2S 등으로 대표되는 산황화물 등에 Ce , Pr , Nd , Pm , Sm , Eu , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb 등의 희토류 금속의 이온이나 Ag , Cu , Au , Al , Mn , Sb 등의 금속의 이온을 부활 원소 또는 공(共)부활 원소로서 조합한 것을 들 수 있다.

[0614] 결정 모체의 바람직한 예로서는, 예를 들어, $(Zn, Cd)S$, $SrGa_2S_4$, SrS , ZnS 등의 황화물; Y_2O_2S 등의 산황화물; $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $BaMgAl_{10}O_{17}$, $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$, $(Ba, Sr, Ca)(Mg, Zn, Mn)Al_{10}O_{17}$, $BaAl_{12}O_{19}$, $CeMgAl_{11}O_{19}$, $(Ba, Sr, Mg)O \cdot Al_2O_3$, $BaAl_2Si_2O_8$, $SrAl_2O_4$, $Sr_4Al_{14}O_{25}$, $Y_3Al_5O_{12}$ 등의 알루미늄산염; Y_2SiO_5 , Zn_2SiO_4 등의 규산염; SnO_2 , Y_2O_3 등의 산화물; $GdMgB_5O_{10}$, $(Y, Gd)BO_3$ 등의 붕산염;

[0615] $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$, $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 등의 할로인산염; $Sr_2P_2O_7$, $(La, Ce)PO_4$ 등의 인산염 등을 들 수 있다.

[0616] 단, 상기의 결정 모체, 부활 원소 및 공부활 원소는, 원소 조성에는 특별히 제한은 없고, 동족의 원소와 일부 치환할 수도 있고, 얻어진 형광체는 근자외로부터 가시 영역의 광을 흡수하여 가시광을 발하는 것이면 사용할 수 있다.

[0617] 구체적으로는, 형광체로서 이하에 드는 것을 사용할 수 있는데, 이들은 어디까지나 예시이고, 본 발명에서 사용할 수 있는 형광체는 이들에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 예시에서는, 상기 서술한 대로, 구조의 일부만이 상이한 형광체를 적절히 생략하여 기재한다.

[0618] (제 1 형광체)

[0619] 본 발명의 발광 장치에 있어서의 제 2 발광체는, 제 1 형광체로서 적어도 상기 서술한 본 발명의 형광체를 함유한다. 본 발명의 형광체는 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0620] 또, 제 1 형광체로서는, 본 발명의 형광체 이외에도, 본 발명의 형광체와 동색의 형광을 발하는 형광체 (동색 병용 형광체)를 이용해도 된다. 예를 들어, 본 발명의 형광체가 녹색 형광체인 경우에는, 제 1 형광체로서 본 발명의 형광체와 함께 타종의 녹색 형광체를 병용할 수 있고, 또, 본 발명의 형광체가 등색 내지 적색 형광체인 경우에는, 제 1 형광체로서 본 발명의 형광체와 함께 타종의 등색 내지 적색 형광체를 병용할 수 있고, 또, 본 발명의 형광체가 청색 형광체인 경우에는, 제 1 형광체로서 본 발명의 형광체와 함께 타종의 청색 형광체를 병용할 수 있고, 또, 본 발명의 형광체가 황색 형광체인 경우에는, 제 1 형광체로서 본 발명의 형광체와 함께 타종의 황색 형광체를 병용할 수 있다.

[0621] 이들 형광체로서는, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의의 것을 사용할 수 있다.

[0622] (녹색 형광체)

[0623] 그 녹색 형광체의 발광 피크 파장은 통상적으로 500 nm 보다 크고, 그 중에서도 510 nm 이상, 나아가서는 515 nm 이상인 것이 바람직하고, 또, 통상적으로 550 nm 이하, 그 중에서도 540 nm 이하, 나아가서는 535 nm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 이 발광 피크 파장 λ_p 가 너무 짧으면 파란 빛을 띠는 경향이 있는 한편, 너무 길면 노란빛을 띠는 경향이 있어, 모두 녹색광으로서의 특성이 저하될 가능성이 있다.

[0624] 또, 녹색 형광체의 발광 피크의 반값폭으로서, 통상적으로 40 nm ~ 80 nm 의 범위이다.

[0625] 또, 녹색 형광체는 외부 양자 효율이 통상적으로 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상인 것이며, 중량 메디안경은 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상이고, 통상적으로 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 15 μm 이하이다.

[0626] 그 녹색 형광체의 구체예를 들면, 파단면을 갖는 파단 입자로 구성되고, 녹색 영역의 발광을 실시하는 $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2 : Eu$ 로 나타내는 유토폴 부활 알칼리 토류 실리콘옥시나이트라이드계 형광체 등을 들 수 있다.

- [0627] 또, 그 밖의 녹색 형광체로서는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 알루미늄산염 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, $(\text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg})_9(\text{Sc}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2(\text{Si}, \text{Ge})_6\text{O}_{24}:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 규산염 형광체, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$, Tb 등의 Ce, Tb 부활 규산염 형광체, $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 붕산 인산염 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{-2SrCl}_2:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 할로규산염 형광체, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 등의 Mn 부활 규산염 형광체, $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ 등의 Tb 부활 알루미늄산염 형광체, $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}$, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}:\text{Tb}$ 등의 Tb 부활 규산염 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, Tb , Sm 등의 Eu, Tb, Sm 부활 티오갈레이트 형광체, $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 등의 Ce 부활 알루미늄산염 형광체, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{Li})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 등의 Ce 부활 규산염 형광체, $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$ 등의 Ce 부활 산화물 형광체, Eu 부활 β 사이알론 등의 Eu 부활산 질화물 형광체, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 알루미늄산염 형광체, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 알루미늄산염 형광체, $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 등의 Tb 부활산 황화물 형광체, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, Tb 등의 Ce, Tb 부활 인산염 형광체, $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Al , $\text{ZnS}:\text{Cu}$, Au , Al 등의 황화물 형광체, $(\text{Y}, \text{Ga}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}$, Tb , $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}$, Tb , $(\text{Ba}, \text{Sr})_2(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Zn})\text{B}_2\text{O}_6:\text{K}$, Ce , Tb 등의 Ce, Tb 부활 붕산염 형광체, $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 할로규산염 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 티오알루미네이트 형광체나 티오갈레이트 형광체, $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 할로규산염 형광체, $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_4:\text{Eu}$, $\text{M}_3\text{Si}_6\text{O}_{12}\text{N}_2:\text{Eu}$ (단, M 은 알칼리 토 금속 원소를 나타낸다) 등의 Eu 부활 산질화물 형광체 등을 사용할 수도 있다.
- [0628] 또, 녹색 형광체로서는, 피리딘-프탈이미드 축합 유도체, 벤조옥사디논계, 퀴나졸리논계, 쿠마린계, 퀴노프탈론계, 나프탈산 이미드계 등의 형광 색소, 테르븀 착체 등의 유기 형광체를 사용할 수도 있다.
- [0629] 이상 예시한 녹색 형광체는, 어느 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0630] (등색 내지 적색 형광체)
- [0631] 그 등색 내지 적색 형광체의 발광 피크 파장은, 통상적으로 570 nm 이상, 바람직하게는 580 nm 이상, 보다 바람직하게는 585 nm 이상, 또, 통상적으로 780 nm 이하, 바람직하게는 700 nm 이하, 보다 바람직하게는 680 nm 이하의 파장 범위에 있는 것이 바람직하다.
- [0632] 이와 같은 등색 내지 적색 형광체로서는, 예를 들어, 적색 파단면을 갖는 파단 입자로 구성되고, 적색 영역의 발광을 실시하는 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 로 나타내는 유로퓸 부활 알칼리 토류 실리코나이트라이드계 형광체, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 거의 구형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 적색 영역의 발광을 실시하는 $(\text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 로 나타내는 유로퓸 부활 희토류 옥시칼코게나이드계 형광체 등을 들 수 있다.
- [0633] 또, 적색 형광체의 발광 피크의 반값폭으로서는, 통상적으로 1 nm ~ 100 nm 의 범위이다.
- [0634] 또, 적색 형광체는 외부 양자 효율이 통상적으로 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상인 것이고, 중량 메디안경은 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상이며, 통상적으로 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 15 μm 이하이다.
- [0635] 또한, 일본 공개특허공보 2004-300247호에 기재된, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, W, 및 Mo 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 함유하는 산질화물 및/또는 산황화물을 함유하는 형광체로서, Al 원소의 일부 또는 모두가 Ga 원소로 치환된 알파 사이알론 구조를 가지는 산질화물을 함유하는 형광체도, 본 발명에 있어서 사용할 수 있다. 또한, 이들은 산질화물 및/또는 산황화물을 함유하는 형광체이다.
- [0636] 또, 그 밖에, 적색 형광체로서는 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 산황화물 형광체, $\text{Y}(\text{V}, \text{P})\text{O}_4:\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 산화물 형광체, $(\text{Ba}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, Mn, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 규산염 형광체, $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, $\text{LiW}_2\text{O}_8:\text{Eu}$, Sm , $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9$, $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Nb}$, $\text{Eu}_2\text{W}_2\text{O}_9:\text{Sm}$ 등의 Eu 부활 텅스텐산염 형광체, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 황화물 형광체, $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ 등의 Eu 부활 알루미늄산염 형광체, $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}$,

$\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$, $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}$, $\text{Sr}_2\text{BaSiO}_5 : \text{Eu}$ 등의 Eu 부활 규산염 형광체, $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$, $(\text{Tb}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 등의 Ce 부활 알루미늄산화물 형광체, $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8 : \text{Eu}$, $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2 : \text{Eu}$, $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3 : \text{Eu}$ 등의 Eu 부활 산화물, 질화물 또는 산질화물 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 할로인산염 형광체, $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$, Mn, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{Zn}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 규산염 형광체, $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}$ 등의 Mn 부활 게르만산염 형광체, Eu 부활 α 사이알론 등의 Eu 부활 산 질화물 형광체, $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3 : \text{Eu}$, Bi 등의 Eu, Bi 부활 산 화물 형광체, $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$, Bi 등의 Eu, Bi 부활 산화물 형광체, $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4 : \text{Eu}$, Bi 등 의 Eu, Bi 부활 바나딘산염 형광체, $\text{SrY}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$, Ce 등의 Eu, Ce 부활 황화물 형광체, $\text{CaLa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 등의 Ce 부활 황화물 형광체, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$, Mn, $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7 : \text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 인산염 형광 체, $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6 : \text{Eu}$, Mo 등의 Eu, Mo 부활 텅스텐산염 형광체, $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_x\text{Si}_y\text{N}_z : \text{Eu}$, Ce (단, x, y, z 는, 1 이상의 정수를 나타낸다) 등의 Eu, Ce 부활 질화물 형광체, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}) : \text{Eu}$, Mn 등의 Eu, Mn 부활 할로인산염 형광체, $((\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd}, \text{Tb})_{1-x-y}\text{Sc}_x\text{Ce}_y)_2(\text{Ca}, \text{Mg})_{1-r}(\text{Mg}, \text{Zn})_{2+r}\text{Si}_{z-q}\text{Ge}_q\text{O}_{12+\delta}$ 등의 Ce 부활 규산염 형광체 등을 사용할 수도 있다.

[0637] 적색 형광체로서는, β -디케토네이트, β -디케톤, 방향족 카르복실산, 또는, 브렌스테드산 등의 음이온을 배위 자로 하는 희토류 원소 이온 착체로 이루어지는 적색 유기 형광체, 페릴렌계 안료 (예를 들어, 디벤조 { [f,f'] -4,4',7,7'-테트라페닐} 디인테노 [1,2,3-cd : 1',2',3'-lm] 페릴렌), 안트라퀴논계 안료, 레이크계 안료, 아 조계 안료, 퀴나크리돈계 안료, 안트라센계 안료, 이소인돌린계 안료, 이소인돌리논계 안료, 프탈로시아닌계 안 료, 트리페닐메탄계 염기성 염료, 인단트론계 안료, 인도페놀계 안료, 시아닌계 안료, 디옥사진계 안료를 사용 할 수도 있다.

[0638] 이상의 것 중에서도, 적색 형광체로서는 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3 : \text{Ce}$, $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S} : \text{Eu}$, $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 또는 Eu 착체를 함유하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}(\text{N}, \text{O})_2 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O})_3 : \text{Ce}$, $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S} : \text{Eu}$ 또는 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$, 혹은 Eu(디벤조일메탄) $_3 \cdot 1$, 10-페난트로린 착체 등의 β -디케톤계 Eu 착체 또는 카르복실산계 Eu 착체를 함유하는 것이 바람직하고, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5(\text{N}, \text{O})_8 : \text{Eu}$, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSi}(\text{N}, \text{O}) : \text{Eu}$ 또는 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 가 특히 바람직하다.

[0639] 또, 이상 예시 중에서도 등색 형광체로서는 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}$ 가 바람직하다.

[0640] 또한, 등색 내지 적색 형광체는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0641] (청색 형광체)

[0642] 그 청색 형광체의 발광 피크 파장은 통상적으로 420 nm 이상, 바람직하게는 430 nm 이상, 보다 바람직하게는 440 nm 이상, 또, 통상적으로 490 nm 이하, 바람직하게는 480 nm 이하, 보다 바람직하게는 470 nm 이하, 더욱 바람직하게는 460 nm 이하의 파장 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0643] 또, 청색 형광체의 발광 피크의 반값폭으로서, 통상적으로 20 nm ~ 80 nm 의 범위이다.

[0644] 또, 청색 형광체는, 외부 양자 효율이 통상적으로 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상인 것이고, 중량 메디안경 은 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상이며, 통상적으로 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 15 μm 이하이다.

[0645] 이와 같은 청색 형광체로서는, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 거의 육각 형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 청색 영역의 발광을 실시하는 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 로 나타내는 유로퓸 부활 바륨마그네슘알루미늄네이트계 형광체, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 거의 구형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 청색 영역의 발광을 실시하 는 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}) : \text{Eu}$ 로 나타내는 유로퓸 부활 할로인산칼슘계 형광체, 규칙적인 결정 성장

형상으로서 거의 정육면체 형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 청색 영역의 발광을 실시하는 (Ca, Sr, Ba)₂B₅O₉Cl : Eu 로 나타내는 유로퓸 부활 알칼리 토류 클로로보레이트계 형광체, 파단면을 갖는 파단 입자로 구성되고, 청록색 영역의 발광을 실시하는 (Sr, Ca, Ba)Al₂O₄ : Eu 또는 (Sr, Ca, Ba)₄Al₁₄O₂₅ : Eu 로 나타내는 유로퓸 부활 알칼리 토류 알루미늄이트계 형광체 등을 들 수 있다.

[0646] 또, 그 밖에, 청색 형광체로서는, Sr₂P₂O₇ : Sn 등의 Sn 부활 인산염 형광체, (Sr, Ca, Ba)Al₂O₄ : Eu 또는 (Sr, Ca, Ba)₄Al₁₄O₂₅ : Eu, BaMgAl₁₀O₁₇ : Eu, (Ba, Sr, Ca)MgAl₁₀O₁₇ : Eu, BaMgAl₁₀O₁₇ : Eu, Tb, Sm, BaAl₈O₁₃ : Eu 등의 Eu 부활 알루미늄인산염 형광체, SrGa₂S₄ : Ce, CaGa₂S₄ : Ce 등의 Ce 부활 티오갈레이트 형광체, (Ba, Sr, Ca)MgAl₁₀O₁₇ : Eu, Mn 등의 Eu, Mn 부활 알루미늄인산염 형광체, (Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂ : Eu, (Ba, Sr, Ca)₅(PO₄)₃(Cl, F, Br, OH) : Eu, Mn, Sb 등의 Eu 부활 할로인산염 형광체, BaAl₂Si₂O₈ : Eu, (Sr, Ba)₃MgSi₂O₈ : Eu 등의 Eu 부활 규산염 형광체, Sr₂P₂O₇ : Eu 등의 Eu 부활 인산염 형광체, ZnS : Ag, ZnS : Ag, Al 등의 황화물 형광체, Y₂SiO₅ : Ce 등의 Ce 부활 규산염 형광체, CaWO₄ 등의 텅스텐산염 형광체, (Ba, Sr, Ca)BPO₅ : Eu, Mn, (Sr, Ca)₁₀(PO₄)₆ · nB₂O₃ : Eu, 2SrO · 0.84P₂O₅ · 0.16B₂O₃ : Eu 등의 Eu, Mn 부활 붕산 인산염 형광체, Sr₂Si₃O₈ · 2SrCl₂ : Eu 등의 Eu 부활 할로규산염 형광체, SrSi₉Al₁₉ON₃₁ : Eu, EuSi₉Al₁₉ON₃₁ 등의 Eu 부활 산질화물 형광체, La_{1-x}Ce_xAl(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}O_z)(여기에서, x, 및 y 는, 각각 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 6 을 만족하는 수이다), La_{1-x-y}Ce_xCa_yAl(Si_{6-z}Al_z)(N_{10-z}O_z)(여기에서, x, y, 및 z 는 각각 0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 1, 0 ≤ z ≤ 6 을 만족하는 수이다) 등의 Ce 부활 산질화물 형광체 등을 사용할 수도 있다.

[0647] 또, 청색 형광체로서는, 예를 들어, 나프탈산이미드계, 벤조옥사졸계, 스티릴계, 쿠마린계, 피라리존계, 트리아졸계 화합물의 형광 색소, 톨루엔 착체 등의 유기 형광체 등을 사용할 수도 있다.

[0648] 이상의 예시 중에서도 청색 형광체로서는 (Ca, Sr, Ba)MgAl₁₀O₁₇ : Eu, (Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆(Cl, F)₂ : Eu 또는 (Ba, Ca, Mg, Sr)₂SiO₄ : Eu 를 함유하는 것이 바람직하고, (Ca, Sr, Ba)MgAl₁₀O₁₇ : Eu, (Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆(Cl, F)₂ : Eu 또는 (Ba, Ca, Sr)₃MgSi₂O₈ : Eu 를 함유하는 것이 보다 바람직하고, BaMgAl₁₀O₁₇ : Eu, Sr₁₀(PO₄)₆(Cl, F)₂ : Eu 또는 Ba₃MgSi₂O₈ : Eu 를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또, 이 중 조명 용도 및 디스플레이 용도로서는 (Sr, Ca, Ba, Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂ :

[0649] Eu 또는 (Ca, Sr, Ba)MgAl₁₀O₁₇ : Eu 가 특히 바람직하다.

[0650] 또한, 청색 형광체는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0651] (황색 형광체)

[0652] 그 황색 형광체의 발광 피크 파장은, 통상적으로 530 nm 이상, 바람직하게는 540 nm 이상, 보다 바람직하게는 550 nm 이상, 또, 통상적으로 620 nm 이하, 바람직하게는 600 nm 이하, 보다 바람직하게는 580 nm 이하의 파장 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0653] 또, 황색 형광체의 발광 피크의 반값폭으로서는 통상적으로 60 nm ~ 200 nm 의 범위이다.

[0654] 또, 황색 형광체는 외부 양자 효율이 통상적으로 60 % 이상, 바람직하게는 70 % 이상의 것이고, 중량 메디안경은 통상적으로 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상, 더욱 바람직하게는 10 μm 이상이며, 통상적으로 30 μm 이하, 바람직하게는 20 μm 이하, 더욱 바람직하게는 15 μm 이하이다.

[0655] 이와 같은 황색 형광체로서는, 각종 산화물계, 질화물계, 산질화물계, 황화물계, 산황화물계 등의 형광체를 들 수 있다.

[0656] 특히, RE₃M₅O₁₂ : Ce (여기에서, RE 는 Y, Tb, Gd, Lu, 및 Sm 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 나타내고, M 은 Al, Ga, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 나타낸다) 나 M^a₃M^b₂M^c₃O₁₂ : Ce (여기에서, M^a 는 2 개의 금속 원소, M^b 는 3 개의 금속 원소, M^c 는 4 개의 금속 원소를 나타낸다) 등으로 나타내는 가네트 구조를 갖는 가네트계 형광체, AE₂M^dO₄ : Eu (여기에서, AE 는 Ba, Sr, Ca, Mg, 및

Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 나타내고, M^d 는 Si, 및/또는 Ge 를 나타낸다) 등으로 나타내는 오르토실리케이트계 형광체, 이들 계의 형광체의 구성 원소의 산소의 일부를 질소로 치환한 산질화물계 형광체, $AEAlSi(N, O)_3 : Ce$ (여기에서, AE 는 Ba, Sr, Ca, Mg 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종류의 원소를 나타낸다) 등의 $CaAlSiN_3$ 구조를 갖는 질화물계 형광체 등의 Ce 로 부활한 형광체를 들 수 있다.

[0657] 또, 그 밖에, 황색 형광체로서는 $CaGa_2S_4 : Eu$, $(Ca, Sr)Ga_2S_4 : Eu$, $(Ca, Sr)(Ga, Al)_2S_4 : Eu$ 등의 황화물계 형광체, $Ca_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16} : Eu$ 등의 sialon 구조를 갖는 산질화물계 형광체 등의 Eu 로 부활한 형광체를 사용할 수도 있다.

[0658] 또, 황색 형광체로서는, 예를 들어, brilliant sulfoflavine FF (Colour Index Number 56205), basic yellow HG (Colour Index Number 46040), eosine (Colour Index Number 45380), rhodamine 6G (Colour Index Number 45160) 등의 형광 염료 등을 사용할 수도 있다.

[0659] 또한, 황색 형광체는, 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0660] (제 2 형광체)

[0661] 본 발명의 발광 장치에 있어서의 제 2 발광체는 그 용도에 따라 상기 서술한 제 1 형광체 이외에도 형광체 (즉, 제 2 형광체) 를 함유하고 있어도 된다. 이 제 2 형광체는 제 1 형광체와는 발광 피크 파장이 상이한 형광체이다. 통상적으로 이들 제 2 형광체는 제 2 발광체의 발광의 색조를 조절하기 위해 사용되기 때문에, 제 2 형광체로서는 제 1 형광체와는 상이한 색의 형광을 발하는 형광체를 사용하는 경우가 많다.

[0662] 상기와 같이, 제 1 형광체로서 녹색 형광체를 사용하는 경우에는, 제 2 형광체로서는, 예를 들어 등색 내지 적색 형광체, 청색 형광체, 황색 형광체 등의 녹색 형광체 이외의 형광체를 사용한다. 제 1 형광체로서 등색 내지 적색 형광체를 사용하는 경우에는, 제 2 형광체로서는, 예를 들어 녹색 형광체, 청색 형광체, 황색 형광체 등의 등색 내지 적색 형광체 이외의 형광체를 사용한다. 제 1 형광체로서 청색 형광체를 사용하는 경우에는, 제 2 형광체로서는, 예를 들어 녹색 형광체, 등색 내지 적색 형광체, 황색 형광체 등의 청색 형광체 이외의 형광체를 사용한다. 제 1 형광체로서 황색 형광체를 사용하는 경우에는, 제 2 형광체로서는, 예를 들어 녹색 형광체, 등색 내지 적색 형광체, 청색 형광체 등의 황색 형광체 이외의 형광체를 사용한다.

[0663] 그 녹색 형광체, 등색 내지 적색 형광체, 청색 형광체 및 황색 형광체의 예로서는, 상기 제 1 형광체의 항에서 기재한 것과 동일한 형광체를 들 수 있다.

[0664] 본 발명의 발광 장치에 사용되는 제 2 형광체의 중량 메디안경은, 통상적으로 10 μm 이상, 그 중에서도 12 μm 이상이 바람직하고, 또, 통상적으로 30 μm 이하, 그 중에서도 25 μm 이하가 바람직하다. 중량 메디안경이 너무 작으면, 휘도가 저하되어, 형광체 입자가 응집되어 버리는 경향이 있다. 한편, 중량 메디안경이 너무 크면, 도포 불균일이나 디스펜서 등의 폐색이 생기는 경향이 있다.

[0665] (제 2 형광체의 조합)

[0666] 본 발명의 형광체는 통상적으로는 황녹색 내지 등색으로 발광되므로, 본 발명의 형광체와 제 1 발광체로서 청색광을 발광하는 것 (통상적으로는, 420 nm 이상 500 nm 이하의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것) 을 조합하면, 백색 발광 장치를 얻을 수 있다. 연색성을 향상시키고자 하는 경우나 색조를 조정하고자 하는 경우에는, 적절하게, 제 1 발광체의 발광 피크 파장을 조정하거나, 제 2 형광체를 혼합하거나 하면 된다. 상기 제 2 형광체로서는, 1 종류의 형광체만을 사용해도 되고, 2 종 이상의 형광체를 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

또, 제 1 형광체와 제 2 형광체의 비율도, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한 임의이다. 따라서, 제 2 형광체의 사용량, 그리고, 제 2 형광체로서 사용하는 형광체의 조합 및 그 비율 등은, 발광 장치의 용도 등에 따라 임의로 설정하면 된다.

[0667] 또, 본 발명의 형광체는, 다른 형광체와 혼합 (여기에서, 혼합이란, 반드시 형광체끼리가 섞일 필요는 없고, 이종의 형광체가 조합되어 있는 것을 의미한다)

[0668] 하여 사용할 수 있다. 특히, 상기에 기재된 조합으로 형광체를 혼합하면, 바람직한 형광체 혼합물을 얻을 수 있다. 또한, 혼합하는 형광체의 종류나 그 비율에 특별히 제한은 없다.

[0669] 바람직한 조합의 예를 들면, 제 1 발광체로서 청색광을 발광하는 것 (통상적으로는, 420 nm 이상 500 nm 이하의

파장 범위에 발광 피크를 갖는 것) 을 이용하고, 제 1 형광체로서 본 발명의 형광체를 이용하고 제 2 형광체로서 등색 내지 적색 형광체 (통상적으로는 570 nm 이상 780 nm 이하의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것), 및/또는 녹색 형광체 (통상적으로는 500 nm 이상 550 nm 이하의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것) 를 사용한 것들을 들 수 있다.

[0670] 또, 다른 바람직한 조합의 예를 들면, 제 1 발광체로서 근자외광을 발광하는 것 (통상적으로는, 300 nm 이상 420 nm 이하의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것) 을 이용하고, 제 1 형광체로서 본 발명의 형광체를 이용하고, 제 2 형광체로서 청색 형광체 (통상적으로는, 420 nm 이상 490 nm 이하의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 것) 를 사용한 것들을 들 수 있다. 또, 이 조합에 추가로 등색 내지 적색 형광체, 및/또는 녹색 형광체를 첨가해도 된다.

[0671] (봉지 재료)

[0672] 본 발명의 발광 장치에 있어서, 상기 제 1 및/또는 제 2 형광체는, 통상적으로 봉지 재료인 액체 매체에 분산시켜 봉지시킨 후, 열이나 광에 의해 경화시켜 사용된다.

[0673] 그 액체 매체로서는, 상기 서술한 [5. 형광체 함유 조성물] 의 항에서 기재한 것과 동일한 것들을 들 수 있다.

[0674] 또, 그 액체 매체는 봉지 부재의 굴절률을 조정하기 위해, 높은 굴절률을 갖는 금속 산화물이 될 수 있는 금속 원소를 함유시킬 수 있다. 높은 굴절률을 갖는 금속 산화물을 공급하는 금속 원소의 예로서는, Si, Al, Zr, Ti, Y, Nb, B 등을 들 수 있다. 이들 금속 원소는 단독으로 사용되어도 되고, 2 종 이상이 임의의 조합 및 비율로 병용되어도 된다.

[0675] 이와 같은 금속 원소의 존재 형태는, 봉지 부재의 투명도를 해치지 않으면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 메타록산 결합함으로써 균일한 유리층을 형성하고 있어도 되고, 봉지 부재 중에 입자 형상으로 존재하고 있어도 된다. 입자 형상으로 존재하고 있는 경우, 그 입자 내부의 구조는 아모르퍼스 형상이어도 되고 결정 구조여도 되는데, 고굴절률을 공급하기 위해서는 결정 구조인 것이 바람직하다. 또, 그 입자경은 봉지 부재의 투명도를 해치지 않기 때문에, 통상적으로는 반도체 발광 소자의 발광 파장 이하, 바람직하게는 100 nm 이하, 더욱 바람직하게는 50 nm 이하, 특히 바람직하게는 30 nm 이하이다. 예를 들어 실리콘계 재료에, 산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화티탄, 산화이트륨, 산화니오브 등의 입자를 혼합함으로써 상기의 금속 원소를 봉지 부재 중에 입자 형상으로 존재시킬 수 있다.

[0676] 또, 상기 액체 매체로서는, 추가로, 확산제, 필터, 점도 조정제, 자외선 흡수제 등 공지된 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 또한, 이들 첨가제는 1 종만을 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0677] [6-2. 발광 장치의 구성 (기타)]

[0678] 본 발명의 발광 장치는, 상기 서술한 제 1 발광체 및 제 2 발광체를 구비하고 있으면, 그 밖의 구성은 특별히 제한되지 않는데, 통상적으로는, 적당한 프레임 상에 상기 서술한 제 1 발광체 및 제 2 발광체를 배치하여 이루어진다. 이 때, 제 1 발광체의 발광에 의해 제 2 발광체가 여기되어 (즉, 제 1 및 제 2 형광체가 여기되어) 발광을 일으키고, 또한, 이 제 1 발광체의 발광 및/또는 제 2 발광체의 발광이 외부에 꺼내지도록 배치되게 된다. 이 경우, 제 1 형광체와 제 2 형광체는 반드시 동일한 층 중에 혼합되지 않아도 되고, 예를 들어, 제 1 형광체를 함유하는 층 상에 제 2 형광체를 함유하는 층이 적층되는 등, 형광체의 발색마다 별도의 층에 형광체를 함유하도록 해도 된다.

[0679] 또, 본 발명의 발광 장치에서는, 상기 서술한 여기 광원 (제 1 발광체), 형광체 (제 2 발광체) 및 프레임 이외의 부재를 이용해도 된다. 그 예로서는, 상기 서술한 봉지 재료를 들 수 있다. 그 봉지 재료는 발광 장치에 있어서 형광체 (제 2 발광체) 를 분산시키는 목적 이외에도, 여기 광원 (제 1 발광체), 형광체 (제 2 발광체) 및 프레임 사이를 접착하는 목적으로 사용할 수 있다.

[0680] [6-3. 발광 장치의 실시형태]

[0681] 이하, 본 발명의 발광 장치에 대해 구체적인 실시형태를 들어 보다 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

- [0682] 본 발명의 발광 장치의 일례에 있어서의, 여기 광원이 되는 제 1 발광체와, 형광체를 갖는 형광체 함유부로서 구성된 제 2 발광체의 위치 관계를 나타내는 모식적 사시도를 도 1에 나타낸다. 도 1 중의 도면 부호 1은 형광체 함유부(제 2 발광체), 도면 부호 2는 여기 광원(제 1 발광체)으로서의 면발광형 GaN 계 LD, 도면 부호 3은 기판을 나타낸다. 서로 접촉된 상태를 만들기 위해, LD(2)와 형광체 함유부(제 2 발광체)(1)와 각각 별개로 제조하고, 그들 면끼리를 접촉제나 그 밖의 수단에 의해 접촉시켜도 되고, LD(2)의 발광면 상에 형광체 함유부(제 2 발광체)를 제막(성형)시켜도 된다. 이들 결과로서, LD(2)와 형광체 함유부(제 2 발광체)(1)를 접촉한 상태로 할 수 있다.
- [0683] 이와 같은 장치 구성을 취한 경우에는, 여기 광원(제 1 발광체)으로부터의 광이 형광체 함유부(제 2 발광체)의 막면에서 반사되어 밖으로 새어 나오는 광량 손실을 피할 수 있으므로, 장치 전체의 발광 효율을 좋게 할 수 있다.
- [0684] 도 2의 (a)는, 일반적으로 포탄형으로 불리는 형태의 발광 장치의 대표예이고, 여기 광원(제 1 발광체)과 형광체 함유부(제 2 발광체)를 갖는 발광 장치 중의 일실시예를 나타내는 모식적 단면도이다. 그 발광 장치(4)에 있어서, 도면 부호 5는 마운트리드, 도면 부호 6은 이너리드, 도면 부호 7은 여기 광원(제 1 발광체), 도면 부호 8은 형광체 함유 수지부, 도면 부호 9는 도전성 와이어, 도면 부호 10은 몰드 부재를 각각 가리킨다.
- [0685] 또, 도 2의 (b)는, 표면 실장형으로 불리는 형태의 발광 장치의 대표예이고, 여기 광원(제 1 발광체)과 형광체 함유부(제 2 발광체)를 갖는 발광 장치의 일실시예를 나타내는 모식적 단면도이다. 도면 중, 도면 부호 22는 여기 광원(제 1 발광체), 도면 부호 23은 형광체 함유부(제 2 발광체)로서의 형광체 함유 수지부, 도면 부호 24는 프레임, 도면 부호 25는 도전성 와이어, 도면 부호 26 및 도면 부호 27은 전극을 각각 가리킨다.
- [0686] [6-4. 발광 장치의 용도]
- [0687] 본 발명의 발광 장치의 용도는 특별히 제한되지 않아, 통상적인 발광 장치가 사용되는 각종 분야에 사용할 수 있는데, 색재현 범위가 넓고, 또한, 연색성도 높으므로, 그 중에서도 조명 장치나 화상 표시 장치의 광원으로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0688] [6-4-1. 조명 장치]
- [0689] 본 발명의 발광 장치를 조명 장치에 적용하는 경우에는, 상기 서술한 바와 같은 발광 장치를 공지된 조명 장치에 적절히 주입하여 사용하면 된다. 예를 들어, 도 3에 나타나는 바와 같은, 상기 서술한 발광 장치(4)를 주입한 면발광 조명 장치(11)를 들 수 있다.
- [0690] 도 3은, 본 발명의 조명 장치의 일실시예 형태를 모식적으로 나타내는 단면도이다. 이 도 3에 나타내는 바와 같이, 그 면발광 조명 장치는, 내면을 백색의 평할면 등의 광분투과성으로 한 방형(方形)의 유지 케이스(12)의 바닥면에, 다수의 발광 장치(13)(상기 서술한 발광 장치(4)에 상당)를, 그 외측에 발광 장치(13)의 구동을 위한 전원 및 회로 등(도시 생략)을 형성하고 배치하여, 유지 케이스(12)의 덮개부에 상당하는 지점에, 유백색으로 한 아크릴판 등의 확산판(14)을 발광의 균일화를 위해 고정시켜 이룬다.
- [0691] 그리고, 면발광 조명 장치(11)를 구동하여, 발광 장치(13)의 여기 광원(제 1 발광체)에 전압을 인가시킴으로써 광을 발광시키고, 그 발광의 일부를 형광체 함유부(제 2 발광체)로서의 형광체 함유 수지부에 있어서의 상기 형광체가 흡수되어 가시광을 발광시키고, 한편, 형광체에 흡수되지 않은 청색광 등과의 혼합에 의해 연색성이 높은 발광이 얻어져, 이 광이 확산판(14)을 투과하고 도면 상방에 출사되어 유지 케이스(12)의 확산판(14)면 내에 있어서 균일한 밝기의 조명광이 얻어지는 것이 된다.
- [0692] [6-4-2. 화상 표시 장치]
- [0693] 본 발명의 발광 장치를 화상 표시 장치의 광원으로서 사용하는 경우에는, 그 화상 표시 장치의 구체적 구성에 제한은 없는데, 컬러 필터와 함께 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 화상 표시 장치로서 컬러 액정 표시 소자를 이용한 컬러 화상 표시 장치로 하는 경우에는, 상기 발광 장치를 백라이트로 하고, 액정을 이용한 광 셔터와 적, 녹, 청의 화소를 갖는 컬러 필터를 조합함으로써 화상 표시 장치를 형성할 수 있다.
- [0694] 이 때의 컬러 필터 투과 후의 광에 의한 색재현 범위로서는, NTSC 비로, 통상적으로 60% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상, 더욱 바람직하게는 100% 이상이고, 통상적으로 150% 이하이다.

- [0695] 또, 컬러 필터 전체로부터의 투과광의 양에 대한, 각 컬러 필터로부터의 투과광의 양 (광의 이용 효율) 으로서는, 통상적으로 20 % 이상, 바람직하게는 25 % 이상, 보다 바람직하게는 28 % 이상, 더욱 바람직하게는 30 % 이상이다. 이용 효율은 높을수록 바람직한데, 적, 녹 및 청의 3 개의 필터를 사용하고 있는 관계상, 통상적으로 33 % 이하가 된다.
- [0696] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대해 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시할 수 있다.
- [0697] I. 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예
- [0698] 이하, 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예 등에 대해 설명한다.
- [0699] [원료에 대해]
- [0700] 형광체의 시판 원료로서 질화란탄 분말 (고순도 화학사 제조), 질화규소 분말 (Si_3N_4 , 전기 화학사 제조, 평균 입경 $0.5 \mu\text{m}$, 산소 함유량 0.93 중량%, α 형 함유량 92 %), 산화세륨 분말 (신에츠 화학사 제조) 을 사용하였다. 그 밖의 형광체의 원료로서 합성에 의해 얻은 CaSiN_2 분말을 사용하였다.
- [0701] [측정 방법]
- [0702] [발광 스펙트럼]
- [0703] 발광 스펙트럼은, 여기 광원으로서 150 W 크세논 램프를, 스펙트럼 측정 장치로서 멀티 채널 CCD 검출기 C7041 (하마마츠 포토닉스사 제조) 을 구비하는 형광 측정 장치 (닛폰 분광사 제조) 를 이용하여 측정하였다. 여기 광원으로부터의 광을 초점 거리가 10 cm 인 회절 격자 분광기에 통하여, 파장 460 nm 또는 파장 465 nm 의 여기광만을 광섬유를 통하여 형광체에 조사하였다. 여기광의 조사에 의해 형광체로부터 발생된 광을 초점 거리가 25 cm 인 회절 격자 분광기에 의해 분광되어, 300 nm 이상 800 nm 이하의 파장 범위에 있어서 스펙트럼 측정 장치에 의해 각 파장의 발광 강도를 측정하고, 퍼스널 컴퓨터에 의한 감도 보정 등의 신호 처리를 거쳐 발광 스펙트럼을 얻었다. 또한, 측정시에는, 수광측 분광기의 슬릿폭을 1 nm 로 설정하여 측정을 실시하였다.
- [0704] [발광 피크의 반값폭]
- [0705] 발광 피크의 반값폭 (이하, 「반값폭」이라고 칭하는 경우가 있다) 은, 상기 서술한 방법에서 얻어진 발광 스펙트럼으로부터 산출하였다.
- [0706] [색도 좌표]
- [0707] x, y 표색계 (CIE 1931 표색계) 의 색도 좌표는, 상기 서술한 방법에서 얻어진 발광 스펙트럼의 420 nm ~ 800 nm 의 파장 영역의 데이터로부터, JIS Z8724 에 준한 방법으로, JIS Z8701 로 규정되는 XYZ 표색계에 있어서의 색도 좌표 x 와 y 로서 산출하였다.
- [0708] [여기 스펙트럼의 측정]
- [0709] 여기 스펙트럼의 측정은, 실온 하에 있어서, 형광 분광 광도계 F-4500 형 (주식회사 히타치 제작소 제조) 을 이용하여 실시하였다.
- [0710] [내부 양자 효율, 외부 양자 효율, 및 흡수 효율]
- [0711] 이하와 같이 하여, 형광체의 흡수 효율 α_q , 내부 양자 효율 η_i , 외부 양자 효율 η_o 를 구하였다. 먼저, 측정 대상이 되는 형광체 샘플을, 측정 정밀도가 유지되도록 충분히 표면을 평활하게 하여 셀에 채워 적분구에 장착한다.
- [0712] 이 적분구에 형광체를 여기하기 위한 발광 광원 (150 W 의 Xe 램프) 으로부터 광섬유를 이용하여 광을 도입하였다. 상기의 발광 광원으로부터의 광의 발광 피크 파장을 455 nm 의 단색광이 되도록 모노크로미터 (회절 격자 분광기) 등을 이용하여 조정하였다. 이 단색광을 여기광으로서, 측정 대상의 형광체 샘플에 조사하고, 분광 측정 장치 (오오츠카 전자 주식회사 제조 MCPD7000) 를 이용하여, 형광체 샘플의 발광 (형광) 및 반사광에 대해 스펙트럼을 측정하였다. 적분구 내의 광은 광섬유를 이용하여 분광 측정 장치에 유도되었다.

[0713] 흡수 효율 α_q 는, 형광체 샘플에 의해 흡수된 여기광의 광자 수 N_{abs} 를 여기광의 전체 광자 수 N 으로 나눈 값이다.

[0714] 먼저, 후자의 여기광의 전체 광자 수 N 은, 하기 (식 a) 에서 구해지는 수치에 비례한다. 그래서, 여기광에 대해 거의 100 % 의 반사율 (R) 을 가지는 반사판인 Labsphere 제조 「Spectralon」 (450 nm 의 여기광에 대해 98 % 의 반사율 (R) 을 가진다) 을, 측정 대상으로서, 형광체 샘플과 동일한 배치로 상기 서술한 적분구에 장착시키고, 여기광을 조사하여 분광 측정 장치로 측정함으로써 반사 스펙트럼 $I_{ref}(\lambda)$ 를 측정하여 하기 (식 a) 의 값을 구하였다.

수학식 4

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{식 a})$$

[0716] 여기에서, 적분 구간은 여기 파장이 455 nm 에 대해 410 nm ~ 480 nm 로 하였다.

[0717] 형광체 샘플에 의해 흡수된 여기광의 광자 수 N_{abs} 는 하기 (식 b) 로 구해지는 양에 비례한다.

수학식 5

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{식 b})$$

[0719] 그래서, 흡수 효율 α_q 를 구하는 대상으로 하고 있는 형광체 샘플을 장착시켰을 때의 반사 스펙트럼 $I(\lambda)$ 를 구하였다. (식 b) 의 적분 범위는 (식 a) 로 정한 적분 범위와 동일하게 하였다. 실제의 스펙트럼 측정 값은, 일반적으로는 λ 에 관한 어느 유한한 밴드폭으로 나눈 디지털 데이터로서 얻어지므로, (식 a) 및 (식 b) 의 적분은 그 밴드폭에 기초한 합에 의해 구하였다.

[0720] 이상으로부터 $\alpha_q = N_{abs}/N = (\text{식 b})/(\text{식 a})$ 를 계산하였다.

[0721] 다음으로, 내부 양자 효율 η_i 를 이하와 같이 하여 구하였다. 내부 양자 효율 η_i 는, 형광 현상에 유래하는 광자의 수 N_{PL} 를 형광체 샘플이 흡수한 광자의 수 N_{abs} 로 나눈 값이다.

[0722] 여기에서, N_{PL} 는 하기 (식 c) 에서 구해지는 양에 비례한다. 그래서, 하기 (식 c) 에서 구해지는 양을 구하였다.

수학식 6

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{식 c})$$

[0724] 적분 구간은 여기 파장 455 nm 에 대해 481 nm ~ 800 nm 로 하였다.

[0725] 이상에 의해, $\eta_i = (\text{식 c})/(\text{식 b})$ 를 계산하고, 내부 양자 효율 η_i 를 구하였다.

[0726] 또한, 디지털 데이터로 된 스펙트럼으로부터 적분을 실시하는 것에 관해서는, 흡수 효율 α_q 를 구한 경우와 마찬가지로 실시하였다.

[0727] 그리고, 상기와 같이 하여 구한 흡수 효율 α_q 와 내부 양자 효율 η_i 의 곱을 취함으로써 외부 양자 효율 η_o 를 구하였다.

[0728] [실시예 I-1]

[0729] (CaSiN₂ 분말의 조제)

[0730] 먼저, CaSiN₂ 분말을 이하의 요령으로 합성하였다. 질화칼슘 분말 (Ca₃N₂) 과 질화규소 분말 (Si₃N₄; 평균 입

경 0.5 μm , 산소 함유량 0.93 중량%, α 형 함유량 92 %) 을, 1:0.946 의 중량 비율로 칭량하고, 유봉과 유발로 10 분간 혼합한 후에, 얻어진 혼합물을 질화붕소제(製)의 도가니에 넣었다. 또한, 분말의 칭량, 혼합, 충전의 각 공정은 모두, 수분 1 ppm 이하 산소 1 ppm 이하의 질소 분위기를 유지할 수 있는 글로브 박스 중에서 조작하였다. 그리고, 원료가 들어간 질화붕소제 도가니를 흑연 저항 가열 방식의 전기로에 세트하였다. 소성의 조작은, 먼저, 확산 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 하고, 실온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 매분 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 속도로 가열하고, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 순도가 99.999 체적% 의 질소를 도입하여 압력을 0.92 MPa 로 하고, 매분 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1600 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 1600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 유지하고, 추가로 매분 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 1800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 유지하여 실시하였다. 소성 후에 얻어진 시료를 조분쇄한 후, 질화규소 소결체제의 유발과 유발을 이용하여 분쇄하고, CaSiN_2 의 분말을 얻었다.

[0731] (형광체의 제조)

[0732] 다음으로, CaSiN_2 분말, 질화란탄 분말, 산화세륨 분말 및 질화규소 분말을, 각각 표 I-1 에 나타내는 중량 (g) 만큼 칭량하였다. 계속해서, 소성 공정에 있어서 800 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 온도 프로그램을, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 매분 20 $^{\circ}\text{C}$ 로 2000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 2000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 혼합, 충전, 소성, 조분쇄의 공정을 CaSiN_2 분말의 합성 공정과 마찬가지로 하여 실시하고 (소성 공정), 형광체의 분말을 얻었다.

[0733] 원료 (즉, 형광체 전구체) 와 그 주입 중량을 표 I-1 에 나타내고, 그것들이 공급하는 원소의 Si 의 몰량을 6 으로 했을 경우의 주입 몰비를 표 I-2 에 나타낸다. 또, 표 I-2 에는, 얻어진 시료 중에 목적으로 하는 $\text{Ca}_{1.5x}\text{La}_{3-x}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 상과 LaSi_3N_5 상이 어느 정도 생성되어 있는지의 기준이 되는 각각의 상의 분말 X 선 회절 패턴의 주피크의 상대 강도, 및, 각 파장의 여기에 의해 얻어진 발광 스펙트럼의 발광 특성을 나타낸다. 또한, 분말 X 선 회절 패턴 측정의 선원으로는 $\text{CuK}\alpha$ 선 (1.54056 Å) 을 사용하였다.

[0734] 표 I-2 로부터, 청색 LED 광원의 파장 460 nm 여기 하에서의 등색 발광 피크의 반값폭이 149 nm 로 매우 큰 것을 알 수 있다.

[0735] [실시에 I-2 ~ I-6 및 비교예 I-1]

[0736] 원료의 주입 중량을 표 I-1 과 같이 바꾸고, Ca, La, Ce 및 Si 의 주입 몰비를 표 I-2 와 같이 바꾼 것 이외에는, 실시에 I-1 과 동일하게 실험을 실시하였다. 또, 표 I-2 에는, 얻어진 시료 중에 목적으로 하는 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 상과 LaSi_3N_5 상이 어느 정도 생성되어 있는지의 기준이 되는 각각의 상의 분말 X 선 회절 패턴의 주피크의 상대 강도, 및, 각 파장의 여기에 의해 얻어진 발광 스펙트럼의 발광 특성을 나타낸다. 또한, 분말 X 선 회절 패턴 측정의 선원으로는 $\text{CuK}\alpha$ 선 (1.54056 Å) 을 사용하였다.

[0737] 표 I-2 에서 볼 수 있는 바와 같이, 대체로, La 에 대한 Ca 의 주입 비율을 변화시킴으로써 목적으로 하는 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 상의 생성량이 변화된다. 따라서, 본 발명의 등색 형광체가, 질화물 중에서도 3 가의 La 이외에 2 가의 Ca 가 적극적으로 관여한 새로운 물질인 것이 이해된다. 그리고, 이 결과로부터, La 와 Ca 의 주입 비율의 비로서는, 통상적으로 2:1 이상, 그 중에서도 1.8:1 이상, 보다 바람직하게는 1.5:1 이상이 바람직하고, 통상적으로 1:2 이하, 바람직하게는 1:1.8 이하, 보다 바람직하게는 1:1.5 이하가 바람직한 것으로 추찰된다. 또한, 여기에서는 Ca 의 비율이 커지는 방향을 위로 하고 「이상」 및 「이하」라는 용어를 이용하고 있다.

[0738] 또, 표 I-2 에 나타나 있는 바와 같이, 이 등색 형광체의 등색 발광 피크의 반값폭이 146 nm ~ 156 nm 로 매우 큰 것을 알 수 있다. 여기에서, 실시에 I-6 은 발광 피크 파장이 566 nm 인 것과, 스펙트럼의 폭넓이를 위해, 여기광의 스펙트럼과 일부 겹쳐 버려, 정확한 반값폭은 측정할 수 없었다.

[0739] [실시에 I-7 ~ I-12]

[0740] 원료의 주입 중량을 표 I-1 과 같이 바꿈으로써, Si 의 몰량을 6 으로 했을 경우의 Ca 및 (La+Ce) 의 몰비를 일정하게 하고, 그 중에서 부활 원소인 Ce 량을 변화시켰다. 주입 중량을 바꾼 것 이외에는, 실시에 I-1 과 동일하게 실험을 실시하였다. 모두, 형광체로서 LaSi_3N_5 :Ce 는 전혀 생성되지 않고, 목적으로 하는 $\text{La}_{3-x-y}\text{Ca}_{1.5x+y}\text{Si}_6\text{O}_y\text{N}_{11-y}$ 상만이 생성되어, 청색 LED 용 등색 형광체가 양호하게 얻어졌다. 표 I-3 에, 그 등색 발

광 피크의 발광 강도, 발광 파장, 반값폭 및 색도 좌표값을 나타낸다.

[0741] 표 I-3 에서 볼 수 있는 바와 같이, Ce 0.1 몰일 때, 등색 발광 강도가 최대가 되었다. 실시예 I-8 의 Ce 0.1 몰의 형광체, 시판되는 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 형광체 (카세이 옵토닉스 주식회사 제조, 제품 번호 : P46-Y3), 및, 비교예 I-1 의 $LaSi_3N_5 : Ce$ 형광체로 되어 있는 분말의 발광 스펙트럼을 도 4 에 나타낸다. 도 4 로부터, 실시예 I-8 의 형광체는, 청색 LED 의 파장으로 여기되고, 그 반값폭이 156 nm 와, $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 의 반값폭 126 nm 보다 현저하게 넓어지고 있는 것, 적색의 파장 영역에 충분한 강도를 갖는 발광 스펙트럼으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 I-8 의 형광체에 의하면, 청색 LED 와의 조합으로 연색성이 현격히 양호하고, 또한, 전구색의 온기가 있는 백색광을 발생시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0742] 또한, 표 I-3 으로부터, 본 발명의 다른 형광체 (실시예 I-1, I-7, I-9 ~ I-12) 도 반값폭이 149 nm ~ 165 nm 로 매우 큰 것을 알 수 있다.

[0743] 또, 실시예 I-8 의 형광체를 왕수로 세정하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정 한 결과를 도 5 에 나타낸다. 또한, 분말 X 선 회절 패턴 측정의 선원으로서 CuK α 선 (1.54056Å) 을 사용하였다. 도 5 로부터, 목적으로 하는 $La_{3-x-y}Ca_{1.5x+y}Si_6O_yN_{11-y}$ 상을 단일상으로서 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

[0744] 또한, 정밀 X 선 회절의 Rietveld 해석과 원소 분석에 의해, 실시예 I-8 의 형광체가, $La_{3-x-y-z}Ce_zCa_{1.5x+y}Si_6O_yN_{11-y}$ (x=0.75, y=0.44, z=0.1) 의 화학 조성의 형광체인 것이 판명되었다.

[0745] [실시예 I-13, I-14, I-15, I-16]

[0746] 소성 온도를 2000 °C 에서 1900 °C 로 바꾼 것 이외에는, 각각 실시예 I-1, I-8, I-11 및 I-12 와 동일하게 하여, 실시예 I-13, I-14, I-15 및 I-16 을 실시하였다. 모두, 형광체로서, $LaSi_3N_5 : Ce$ 는 전혀 생성되지 않고, 목적으로 하는 $La_{3-x-y}Ca_{1.5x+y}Si_6O_yN_{11-y}$ 상만이 생성되고, 청색 LED 용 등색 형광체가 양호하게 얻어진다. 표 I-3 에, 그 등색 발광 피크의 발광 강도와 발광 파장을 나타낸다.

[0747] 표 I-3 으로부터, Ce0.49 몰일 때, 등색 발광 강도가 최대가 되는 것을 알 수 있다.

표I-1

실시예 또는 비교예	각 원료의 주입 총량 (g)			
	CaSiN ₂	LaN	CeO ₂	Si ₃ N ₄
실시예 I-1	0.5567	0.654	0.013	0.4762
실시예 I-2	0.5277	0.555	0.014	0.6035
실시예 I-3	0.3849	0.803	0.012	0.4997
실시예 I-4	0.6116	0.477	0.014	0.5969
실시예 I-5	0.4195	0.655	0.013	0.6119
실시예 I-6	0.2584	0.805	0.012	0.6245
비교예 I-1	0.2817	0.657	0.013	0.7482
실시예 I-7	0.5536	0.651	0.022	0.4735
실시예 I-8	0.5464	0.642	0.044	0.4674
실시예 I-9	0.5371	0.631	0.072	0.4595
실시예 I-10	0.5259	0.618	0.106	0.4499
실시예 I-11	0.5152	0.605	0.139	0.4407
실시예 I-12	0.495	0.582	0.200	0.4234
실시예 I-13	0.5567	0.654	0.013	0.4762
실시예 I-14	0.5464	0.642	0.044	0.4674
실시예 I-15	0.5152	0.605	0.139	0.4407
실시예 I-16	0.495	0.582	0.200	0.4234

[0748]

표 I-2

실시에 또는 비교예	주입 물비				생성상 X선 회절 피크 강도비		발광 피크의 강도비		460nm 여기하 등색 발광 피크					340nm 여기하 등색 발광 피크	
	Ca	La	Ce	Si	목적상 2θ =18.0° 의 피크	LaSi ₃ N ₅ 상의 2θ =20.0° 의 피크	460nm 여기하 등색 피크	340nm 여기하 등색 피크	발광강 도/a.u.	발광 파장 /nm	반값 폭 /nm	색도 좌표의 x 값	색도 좌표의 y 값	발광강 도/a.u.	발광 파장 /nm
실시에 I-1	2.2	1.6	0.028	6	100	0	100	0	15.4	579	149	0.488	0.497	0	-
실시에 I-2	1.8	1.2	0.026	6	66	34	71	29	10.5	588	155	0.497	0.490	4.3	428
실시에 I-3	1.6	2.1	0.028	6	64	36	100	0	9.0	569	146	0.461	0.518	0	-
실시에 I-4	2.0	1.0	0.026	6	45	55	52	48	5.3	590	155	0.489	0.493	4.9	436
실시에 I-5	1.5	1.5	0.026	6	39	61	65	35	10.0	580	156	0.485	0.499	5.5	426
실시에 I-6	1.0	2.0	0.026	6	26	74	43	57	4.6	566	-	0.449	0.525	6.2	429
비교예 I-1	0.9	1.4	0.025	6	0	100	0	100	0.0	-	-	-	-	13	442

[0749]

표 I-3

실시에	Ca _{1.8} La _(1.8-x) Ce _x Si ₆ (N,O) ₁₁ 물비	소성온도 /°C	460nm 여기 하 등색 발광 피크					340nm 여기하 청색 발광 피크의 상대 강도
	Ce 물비 a		발광강 도 /a.u.	발광 파장 /nm	반값 폭 /nm	색도 좌표의 x 값	색도 좌표의 y 값	
실시에 I-1	0.03	2000	15.4	579	149	0.488	0.497	0.0
실시에 I-7	0.05	2000	17.3	585	151	0.504	0.486	0.0
실시에 I-8	0.10	2000	19.6	591	156	0.519	0.473	0.0
실시에 I-9	0.16	2000	15.6	596	156	0.528	0.465	0.0
실시에 I-10	0.25	2000	15.8	597	158	0.538	0.457	0.0
실시에 I-11	0.33	2000	15.7	608	160	0.547	0.448	0.0
실시에 I-12	0.49	2000	11.7	611	165	0.552	0.444	0.0
실시에 I-13	0.03	1900	16.4	578	152	0.488	0.497	0.0
실시에 I-14	0.10	1900	16.1	591	160	0.526	0.467	0.0
실시에 I-15	0.33	1900	17.8	611	164	0.554	0.441	0.0
실시에 I-16	0.49	1900	19.4	613	165	0.559	0.437	0.0

[0750]

[0751] [실시에 I-17 ~ I-24]

[0752] 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재된 바와 같이 바꿈과 함께, 소성 공정에 있어서 800 °C 을 초과하는 온도 프로그램을, 800 °C 에서 승온 속도 22 °C / 분으로 2000 °C 까지 승온시키고, 2000 °C 에서 5 분간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 실시에 I-1 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.

[0753] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 6 에 나타내고, 발광 강도, 발광 피크 파장, 반값폭, CIE 색도 좌표 등의 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.

[0754] 또한, 실시에 I-18 의 형광체에 대해서는, 모니터 파장 577 nm 로 여기 스펙트럼을 측정함과 함께, 여기 파장 465 nm 로 발광 스펙트럼을 측정하였다. 도 7 의 (a) 에 여기 스펙트럼을 나타냄과 함께, 도 7 의 (b) 에 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0755] 실시에 I-17 및 실시에 I-22 에서 얻어진, 치환율 x (즉, 상기 식 [I] 에서의 x 의 값을 의미한다) 가 주입 조성비로 x=0.5 및 x=1.8 인 형광체의, CuK α 선 (1.54056Å) 을 이용하여 측정한 분말 X 선 패턴을 도 8 의 (a) 및 도 8 의 (b) 에 나타낸다. 도 8 의 (a) 및 도 8 의 (b) 의 각 피크에는 정방정으로서의 지수가 부여되어 있다. 도 8 의 (a) 및 도 8 의 (b) 로부터, 목적상을 거의 단일상으로서 얻을 수 있고, 치환율 x 가 1.8 이라는 높은 값이어도 La 로부터 그 1.5 배량 (물 비) 의 Ca 로 치환되어 있는 것을 알 수 있다. 이 도 8 의 (a) 및 도 8 의 (b) 에 대표되는 바와 같이, 실시에 I-17 ~ I-24 에서 얻어진 형광체는, 모두, 형광체로서 LaSi₃N₅ 상은 전혀 생성되지 않고, La_{3-x-y-z}Ce_zCa_{1.5x+y}Si₆O_yN_{11-y} 상이 생성된 것이 확인되었다.

- [0756] 또, 상기의 실시예에서 얻어진 형광체에 대해, CuK α 선 (1.54056Å) 을 이용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. La 로부터 그 1.5 배량 (몰 비) 의 Ca 로의 치환율 x 를 바꾼 경우 (구체적으로는, 실시예 I-17 (주입 조성비로 x=0.5), 실시예 I-18 (주입 조성비로 x=0.7), 실시예 I-21 (주입 조성비로 x=1.6), 실시예 I-22 (주입 조성비로 x=1.8), 및 실시예 I-23 (주입 조성비로 x=2.0)) 의 분말 X 선 회절 패턴의 각 피크의 2 θ 의 실측값을 표 I-6 에 나타낸다. 치환율 x 가 높아짐에 따라 2 θ 값이 현저하게 변화되는 것을 알 수 있다.
- [0757] 또, 표 I-6 에는, 각 피크의 2 θ 의 실측값을 정방정의 면 지수로 피팅시킨 계산값도 아울러 나타낸다. 이 계산값은 정방정계의 a 축, c 축의 격자 상수를 각각 a, c 로 하고, 면 지수를 (hkl) 로 하여, 다음 식으로부터 최소 이승법으로 구한 것이다. 또한, λ 은 X 선원으로서 사용한 Cu 의 K α 선의 파장 1.54056Å 이다.
- [0758]
$$2\theta = 2\sin^{-1} [0.5\lambda (h^2/a^2 + k^2/a^2 + l^2/c^2)^{0.5}]$$
- [0759] 표 I-6 으로부터, 실측값과 계산값이 오차 범위 내에서 합치되어 있는 것을 알 수 있다. 또, 치환율 x 가 변화됨에 따라, 분말 X 선 회절 패턴도 변화되고 있는 것도 알 수 있는데, 이것은 정방정의 격자 상수의 변화로서 설명된다.
- [0760] 표 I-7 에, 분말 X 선 회절 패턴의 측정 결과로부터 계산된 격자 상수의 변화를 나타낸다. x 의 값을 0.5, 0.7, 1.6, 1.8, 2.0 으로 증대시키면, a 축의 격자 상수가 작아지고, c 축의 격자 상수가 커지는 것을 알 수 있다. 단위 격자의 체적은 (a 축의 격자 상수)²×(c 축의 격자 상수) 의 값으로서 계산되는데, 이 체적은 x 값과 함께 증대되어 있다. 이온 반경이 약간 작은 Ca²⁺ 에 의한 La³⁺ 의 치환이 1:1 형이 아니고, 독특한 1.5:1 형이 되어 있는 것에 의한 영향이라고 생각된다.
- [0761] 도 6 의 각 실시예의 발광 스펙트럼 및 표 I-5 에 기재한 각 실시예의 발광 파장에 관한 데이터에 대해서도 아울러 생각하면, x 값을 변화시키면, 격자 상수가 변화되고, 그것에 따라 발광 파장이 현저하게 장파장화되어 있는 것을 알 수 있다. 본 발명의 형광체는, x 값을 조정함으로써 백색광의 색온도를 용이하게 조절할 수 있다.
- [0762] 또한, 실시예 I-20 에서 얻어진 형광체에 대해 양자 효율을 측정한 결과, 내부 양자 효율은 47.3 % , 흡수 효율은 83.2 % , 외부 양자 효율은 39.4 % 였다.
- [0763] 또, 실시예 I-22 의 형광체에 대해, 산소 질소 분석계 및 ICP (유도 결합 플라즈마) 분석 장치에 의해 원소 분석을 실시한 결과, La_{3-x-y-z}Ce₂Ca_{1.5x+y}Si₆N_{11-y}O_y (x=1.14, y=0.53, z=0.1) 로 나타내는 결정상을 함유하는 것을 알 수 있었다.
- [0764] [실시예 I-25]
- [0765] 실시예 I-17 에서 얻어진 형광체 분말을 약 0.7 g 칭량하고, 다시, 소성을 실시하고 (2 차 소성), 조분쇄함으로써 형광체 분말을 얻었다.
- [0766] 상기 2 차 소성에 있어서의 구체적인 소성 조건으로서, 800 °C 를 초과하는 온도 프로그램을, 800 °C 에서 매 분 3 °C 로 1500 °C 까지 승온시키고, 1500 °C 에서 58.5 시간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 I-17 과 동일하게 하였다.
- [0767] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다. 실시예 I-17 에서 얻어진 형광체와 비교하여, 이 2 차 소성을 실시하면, 발광 강도가 더욱 증대되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0768] [실시예 I-26]
- [0769] 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재된 바와 같이 바꿈으로써, 실시예 I-8 의 형광체 조성의 0.59 몰의 La 를 0.59 몰의 Ca 에, 0.59 몰의 N 을 0.59 몰의 O 으로 치환하는 실험을 실시하였다. 즉, 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재된 바와 같이 하고, 소성 공정에 있어서 800 °C 를 초과하는 온도 프로그램을, 800 °C 에서 승온 속도 22 °C / 분으로 2000 °C 까지 승온시키고, 2000 °C 에서 2 시간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 I-8 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.

- [0770] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 9 에 나타내고, 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.
- [0771] [실시에 I-27]
- [0772] 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재된 바와 같이 바꿈으로써, 실시에 I-8 의 형광체 조성의 0.4 몰의 Si 를 0.4 몰의 Al 로, 0.4 몰의 Ca 를 0.4 몰의 La 로 치환시킨 것 이외에는, 실시에 I-26 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.
- [0773] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 9 에 나타내고, 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.
- [0774] [실시에 I-28]
- [0775] 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재된 바와 같이 바꿈으로써, 실시에 I-8 의 형광체 조성의 0.4 몰의 Si 를 0.4 몰의 Al 로, 0.4 몰의 N 을 0.4 몰의 O 로 치환시킨 것 이외에는, 실시에 I-26 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.
- [0776] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 9 에 나타내고, 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.
- [0777] 실시에 I-8 및 실시에 I-26 ~ I-28 의 결과를 비교하면, 도 9 에서의 비교에서 볼 수 있는 바와 같이, 발광 피크 파장, 및 반값폭이 변화되어 있고, O (산소) 나 Al 의 양을 변화시킴으로써 연색성이나 발광색을 미묘하게 조정할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0778] [실시에 I-29]
- [0779] 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재한 바와 같이 바꾼 것 이외에는 실시에 I-14 와 동일하게 하여 실시에 I-29 의 형광체를 얻었다.
- [0780] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다. 실험 오차 범위 내에서 재현성을 얻을 수 있는 것이 확인되었다.
- [0781] [실시에 I-30]
- [0782] 주입 원료에 있어서, 10 몰% 의 Ca 를 Mg 로 치환시킨 것 이외에는, 실시에 I-29 와 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.
- [0783] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 10 에 나타내고, 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다. Ca 원료를 Mg 원료로 치환하여 주입함으로써, 발광 강도가 증대되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0784] [실시에 I-31]
- [0785] 주입 원료에 있어서, 20 몰% 의 Ca 를 Mg 로 치환시킨 것 이외에는, 실시에 I-29 와 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.
- [0786] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 10 에 나타내고, 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다. Ca 원료를, Mg 원료로 치환하여 주입함으로써 발광 강도가 증대되고 있는 것을 알 수 있다.
- [0787] [실시에 I-32]
- [0788] 주입 원료에 있어서, 20 몰% 의 Ca 를 Ba 로 치환시킨 것 이외에는, 실시에 I-18 과 동일하게 실험을 실시하였다.
- [0789] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 10 에 나타내고, 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.
- [0790] [실시에 I-33 ~ I-35]
- [0791] La 원료의 주입 중량을 표 I-4 에 기재된 바와 같이 바꿈으로써, La 를 Gd (실시에 I-33), Y (실시에 I-34), Lu (실시에 I-35) 로 치환하는 실험을 실시하였다. 즉, 주입 원료에 있어서, 0.3 몰의 La 를 각각 0.3 몰의

Gd, Y 또는 Lu 로 치환시켜, 0.3 몰의 N 을 0.3 몰의 O 로 치환시킨 것 이외에는, 실시예 I-18 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.

[0792] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.

[0793] [실시예 I-36]

[0794] 원료로서 사용하는 CaSiN_2 분말을, 합성 후 대기에 썬지 않고, 수분 1 ppm 이하 산소 1 ppm 이하의 질소 분위기를 유지할 수 있는 글로브 박스 중에 보관하여 사용한 것 이외에는, 실시예 I-17 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.

[0795] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.

[0796] 또, 얻어진 형광체에 대해, $\text{CuK}\alpha$ 선 (1.54056\AA) 을 이용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. 측정된 분말 X 선 회절 패턴을 도 8 의 (c) 에 나타낸다.

[0797] 표 I-5 로부터, 본 실시예에서 얻어진 형광체는, 실시예 I-17 의 형광체에 비해, 발광 강도가 증대되어 있는 것을 알 수 있다. 이것으로부터, 산소 또는 수분을 가능한 한 함유하지 않는 CaSiN_2 분말을 원료로서 사용하는 것이 형광체의 발광 특성에 좋은 것을 알 수 있다. 또, 얻어진 분말 X 선 회절 패턴에 있어서도, 약간 잔존되어 있었던 불순물상이 소실되어 있는 것을 알 수 있다.

[0798] 또한, 본 실시예에서 얻어진 형광체에 대해 양자 효율을 측정한 결과, 내부 양자 효율은 46.5 %, 흡수 효율은 80.3 %, 외부 양자 효율은 37.3 % 였다.

[0799] [실시예 I-37]

[0800] 실시예 I-25 의 2 차 소성에 있어서, 800 °C 을 초과하는 소성 온도 프로그램을, 800 °C 에서 매분 3 °C 로 1200 °C 까지 승온시키고, 다음으로, 1200 °C 에서 매분 15 °C 로 1500 °C 까지 승온시키고, 1500 °C 에서 6 시간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것, 그리고, CaSiN_2 분말로서 합성 후 대기에 썬지 않고 실시예 I-36 과 동일한 글로브 박스 중에 보관한 것을 사용한 것 이외에는, 실시예 I-25 와 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.

[0801] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다. 이 결과, 실시예 I-17 에서 얻어진 형광체에 대해 2 차 소성을 실시하면, 발광 강도가 더욱 증대되어 있는 것을 알 수 있다.

[0802] 또한, 본 실시예에서 얻어진 형광체에 대해 양자 효율을 측정한 결과, 내부 양자 효율은 50.8 %, 흡수 효율은 86.3 %, 외부 양자 효율은 43.8 % 였다.

[0803] [실시예 I-38]

[0804] 실시예 37 의 2 차 소성에 있어서, 실시예 I-17 에서 얻어진 형광체 분말에, 그 0.5 중량% 만 CaF_2 를 플럭스로서 첨가하고 혼합시킨 것을 소성한 것 이외에는, 실시예 I-37 과 동일하게 실험을 실시하여 형광체를 얻었다.

[0805] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 여기 파장 460 nm 에서의 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 I-5 에 나타낸다.

[0806] [실시예 I-39]

[0807] 실시예 I-38 에서 얻어진, 주입 조성 $\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 의 형광체와, 청색 발광 GaN 계 LED 칩 (Cree 사 제조 460EZ) 을 조합하여, 백색 발광 장치를 제조하였다.

[0808] 상기의 형광체를 분산시키고 봉지하기 위해, 봉지재 실리콘 수지 (신에츠 화학 공업 제조 SCR-1011) 와 분산제 (토쿠야마 제조 QS-30) 를 사용하였다. 실시예 I-38 의 형광체 분말 : 봉지재 : 분산제의 중량비는, 각각 4.0 : 97.0 : 3.0 으로 하고, 이들 혼합물을 70 °C 에서 1 시간 가열 후, 150 °C 에서 5 시간 가열하여 경화시킴으로써 형광체 함유부를 형성시키고, 표면 실장형 백색 발광 장치를 얻었다.

[0809] 얻어진 발광 장치에 의한 발광 스펙트럼을 도 11 에 나타내고, 그 스펙트럼 특성을 표 I-8 에 나타낸다. 얻어진 발광 장치의 평균 연색 평가 수는 83 이었다. 색도 좌표 x 값을 0.45 부근에, 색도 좌표 y 값을 0.41 부근에 접근시키면, 평균 연색 평가 수는 더욱 향상되는 것이라고 생각된다.

표I-4

	각 원료의 주입 중량(g)									
	CeO ₂	LaN	Si ₃ N ₄	CaSiN ₂	La 이외의 희토류 원소	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	AlN	MgSiN ₂	Ba ₃ N ₂
실시예 I-17	0.041	0.933	0.599	0.176	-	-	-	-	-	-
실시예 I-18	0.042	0.878	0.578	0.252	-	-	-	-	-	-
실시예 I-19	0.042	0.813	0.506	0.390	-	-	-	-	-	-
실시예 I-20	0.045	0.661	0.481	0.562	-	-	-	-	-	-
실시예 I-21	0.047	0.595	0.467	0.641	-	-	-	-	-	-
실시예 I-22	0.048	0.523	0.440	0.740	-	-	-	-	-	-
실시예 I-23	0.048	0.447	0.410	0.843	-	-	-	-	-	-
실시예 I-24	0.040	0.986	0.620	0.103	-	-	-	-	-	-
실시예 I-25	0.041	0.933	0.599	0.176	-	-	-	-	-	-
실시예 I-26	0.051	-	0.408	0.921	-	-	0.320	-	-	-
실시예 I-27	0.040	0.823	0.426	0.348	-	-	-	0.064	-	-
실시예 I-28	0.044	0.642	0.387	0.546	-	0.058	-	0.023	-	-
실시예 I-29	0.104	1.511	1.100	1.286	-	-	-	-	-	-
실시예 I-30	0.104	1.519	1.106	1.183	-	-	-	-	0.108	-
실시예 I-31	0.105	1.527	1.112	1.039	-	-	-	-	0.217	-
실시예 I-32	0.041	0.853	0.585	0.196	-	-	-	-	-	0.075
실시예 I-33	0.040	0.733	0.555	0.242	Gd ₂ O ₃ 0.130	-	-	-	-	-
실시예 I-34	0.042	0.755	0.571	0.249	Y ₂ O ₃ 0.084	-	-	-	-	-
실시예 I-35	0.040	0.727	0.550	0.240	Lu ₂ O ₃ 0.142	-	-	-	-	-
실시예 I-36	0.094	2.133	1.370	0.403	-	-	-	-	-	-
실시예 I-37	0.094	2.133	1.370	0.403	-	-	-	-	-	-
실시예 I-38	0.041	0.831	0.598	0.176	-	-	-	-	-	-

[0810]

표 1-5

실시예	주입 조성	소성 조건			460nm 여기 하 등색 발광 피크					
		분위기	압력 (MPa)	소성온도, 시간 (1차소성)	2차소성 온도, 시간	발광강도/a.u.	발광 피크 파장/nm	반값 폭/nm	CIE 색도좌표	
									x	y
실시예 I-17	Ca _{0.75} La _{2.4} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	18.0	571	142	0.461	0.512
실시예 I-18	Ca _{1.05} La _{2.2} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	21.3	577	148	0.476	0.502
실시예 I-19	Ca _{1.35} La _{2.0} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	20.4	586	149	0.499	0.483
실시예 I-20	Ca _{2.1} La _{1.45} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	18.2	593	153	0.511	0.472
실시예 I-21	Ca _{2.4} La _{1.3} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	16.9	596	156	0.517	0.468
실시예 I-22	Ca _{2.7} La _{1.0} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	15.5	598	159	0.516	0.468
실시예 I-23	Ca _{3.0} La _{0.8} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	11.2	608	159	0.525	0.458
실시예 I-24	Ca _{0.45} La _{2.6} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	9.5	566	137	0.448	0.517
실시예 I-25	Ca _{0.75} La _{2.4} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	1500°C, 58.5h	25.1	579	129	0.478	0.507
실시예 I-26	Ca _{2.7} La _{0.8} Ce _{0.1} Si ₈ N _{10.4} O _{0.6}	N ₂	0.92	2000°C, 2h	없음	11.3	599	163	0.524	0.464
실시예 I-27	Ca _{1.7} La _{1.3} Ce _{0.1} Si _{5.8} Al _{0.4} N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 2h	없음	11.5	579	151	0.487	0.497
실시예 I-28	Ca _{2.1} La _{1.5} Ce _{0.1} Si _{5.8} Al _{0.4} N _{10.6} O _{0.4}	N ₂	0.92	2000°C, 2h	없음	9.7	583	153	0.489	0.493
실시예 I-29	Ca _{2.1} La _{1.5} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	1900°C, 2h	없음	17.1	595	158	0.518	0.472
실시예 I-30	Ca _{1.8} Mg _{0.2} La _{1.5} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	1900°C, 2h	없음	17.5	595	158	0.520	0.471
실시예 I-31	Ca _{1.7} Mg _{0.4} La _{1.3} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	1900°C, 2h	없음	19.9	595	155	0.519	0.472
실시예 I-32	Ba _{0.3} Ca _{0.75} La _{2.2} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	20.9	577	143	0.477	0.505
실시예 I-33	Ca _{1.1} La _{1.9} Gd _{0.3} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	17.7	579	149	0.484	0.500
실시예 I-34	Ca _{1.1} La _{1.9} Y _{0.3} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	16.3	579	149	0.482	0.502
실시예 I-35	Ca _{1.1} La _{1.9} Lu _{0.3} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	8.9	578	151	0.471	0.507
실시예 I-36	Ca _{0.75} La _{2.4} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	없음	21.6	571	138	0.464	0.513
실시예 I-37	Ca _{0.75} La _{2.4} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	1500°C x 6h	26.3	572	135	0.465	0.514
실시예 I-38	Ca _{0.75} La _{2.4} Ce _{0.1} Si ₈ N ₁₁	N ₂	0.92	2000°C, 0.08h	CaF ₂ 0.5중량%, 1500°C, 6h	25.5	568	138	0.459	0.517

[0811]

표 I-6

면지수 h k l	La _{0.72} La _{0.28} Si ₆ N ₁₁ 의 x의 형광체에 있어서의 2θ											
	x=0.5		x=0.7		x=1.6		x=1.8		x=2.0		실측값	계산값
	실측값	계산값	실측값	계산값	실측값	계산값	실측값	계산값	실측값	계산값		
1 1 0	12.332	12.326	12.351	12.343	12.363	12.392	12.347	12.380	12.356	12.397		
0 0 1	18.207	18.204	18.154	18.153	17.965	17.964	17.962	17.966	17.912	17.927		
2 2 0	24.792	24.798	24.827	24.833	24.915	24.931	24.891	24.907	24.924	24.943		
2 1 1	26.823	26.833	26.804	26.819	26.749	26.746	26.737	26.735	26.739	26.728		
3 1 0	27.770	27.780	27.809	27.819	27.825	27.930	27.895	27.903	27.934	27.944		
2 2 1	30.916	30.936	30.916	30.933	30.905	30.900	30.895	30.883	30.900	30.888		
3 1 1	33.397	33.416	33.402	33.420	33.417	33.408	33.401	33.387	33.409	33.399		
4 1 0	36.462	36.480	36.515	36.533	36.698	36.680	-	36.644	36.900	36.698		
0 0 2	36.852	36.889	36.750	36.783	36.387	36.389	36.411	36.398	36.346	36.313		
4 2 0	39.673	39.692	39.731	39.750	39.919	39.911	39.883	39.872	39.945	39.931		
4 1 1	41.041	41.061	41.064	41.084	41.136	41.129	41.130	41.098	41.148	41.128		

표 I-7

실시예	Ca _{1-5x} La _{2-0.5x} Ce _{0.1} Si ₆ N ₁₁ 의 x 값과 Ca 몰비		XRD 패턴으로부터 구한 정방정에 있어서의 격자 상수	
	x 값	Ca 몰비 1.5x	a 축 격자 상수	c 축 격자 상수
실시예 I-17	0.5	0.75	10.156	4.873
실시예 I-18	0.7	1.05	10.141	4.887
실시예 I-21	1.6	2.4	10.102	4.938
실시예 I-22	1.8	2.7	10.112	4.937
실시예 I-23	2	3	10.097	4.948

표 I-8

	주입 조성 (한성물질조성)	발광 특성		
		색도 좌표 값 x	색도 좌표 값 y	평균 연색 평가수
실시예 I-39	Ca _{0.72} La _{0.28} Ce _{0.1} Si ₆ N ₁₁ (x=0.5)	0.328	0.313	83

II. 본 발명의 형광체 (II) 에 관련된 실시예

이하, 본 발명의 형광체 (II) 에 관련된 실시예 등에 대해 설명한다.

- [0817] [원료 시약에 대해]
- [0818] 형광체의 제조에는 「I. 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예」에서 사용한 것과 동일한 시판 원료를 사용하였다.
- [0819] [측정 방법]
- [0820] [발광 스펙트럼]
- [0821] 발광 스펙트럼은 「I. 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예」와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0822] [발광 피크의 반값폭]
- [0823] 발광 피크의 반값폭은 상기 서술한 방법에서 얻어진 발광 스펙트럼으로부터 산출하였다.
- [0824] [색도 좌표]
- [0825] x, y 표색계 (CIE 1931 표색계) 의 색도 좌표는 「I. 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예」와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0826] [여기 스펙트럼의 측정]
- [0827] 여기 스펙트럼의 측정은 「I. 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예」와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0828] [온도 특성의 측정]
- [0829] 온도 특성의 측정은, 발광 스펙트럼 측정 장치로서 오오즈카 전자 제조 MCPD7000 멀티 채널 스펙트럼 측정 장치, 휘도 측정 장치로서 색채 휘도계 BM5A, 페르체 소자에 의한 냉각 기구와 히터에 의한 가열 기구를 구비한 스테이지 및 광원으로서 150W 크세논 램프를 구비하는 장치를 이용하여 하기 순서로 실시하였다.
- [0830] 스테이지에 형광체의 샘플을 넣은 셀을 탑재하고, 온도를 20 ℃, 25 ℃, 60 ℃, 100 ℃, 135 ℃ 및 175 ℃ 로 단계적으로 변화시켜, 형광체의 표면 온도를 확인하고, 이어서, 광원으로부터 회절 격자로 분광시켜 꺼낸 파장 455 nm 의 광으로 형광체를 여기하여 발광 스펙트럼을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼으로부터 발광 피크 강도를 구하였다. 여기에서, 형광체의 여기광 조사측의 표면 온도의 측정값으로서, 방사 온도계와 열전대에 의한 온도 측정값을 이용하여 보정한 값을 사용하였다.
- [0831] 그리고, 얻어진 발광 피크 강도로부터 약 20 ℃ ~ 약 175 ℃ 에서의 보정 온도-발광 강도 곡선을 제조하고, 이 보정 온도-발광 강도 곡선으로부터 130 ℃ 과 25 ℃ 에서의 발광 강도의 값 I(130) 및 I(25) 를 판독하고, 온도 특성 I(130)/I(25) 를 산출하였다. 또한, I(130) 및 I(25) 는, 보정 전의 온도 130 ℃ 와 25 ℃ 에서의 발광 강도와 크게 상이하지 않았다.
- [0832] [내부 양자 효율, 외부 양자 효율, 및 흡수 효율]
- [0833] 형광체의 흡수 효율 α_a , 내부 양자 효율 η_i 및 외부 양자 효율 η_o 는, 「I. 본 발명의 형광체 (I) 에 관련된 실시예」와 동일하게 하여 측정하였다.
- [0834] [실시예 II-1]
- [0835] (형광체 원료용 합금의 제조)
- [0836] 산소 농도 1 ppm 미만, 수증기 농도 1 ppm 미만인 고순도 질소 분위기의 글로브 박스 내에서, 금속 원소 조성비가 Ce : La : Si=0.1 : 2.9 : 6 (몰 비) 이 되도록, 또한, 합계량이 2 g 이 되도록 Ce, La 및 Si 의 각 원료 금속 (모두 금속 단체를 사용하였다) 을 칭량하여 가볍게 혼합하였다. 얻어진 원료 금속의 혼합물을, 아크 용합로 (다이아 진공 주식회사 제조 ACM-COIP) 에 도입하고, 노 내를 1×10^{-2} Pa 로 진공 배기한 후, 아르곤을 도입하여 아르곤 분위기 하에서 원료 금속에 전류를 약 100 mA 흘려 용융시켰다. 용융된 금속이 전자 유도의 원리에 의해 충분히 회전되는 것을 확인한 후, 전류 인가를 정지하고, 자연 방랭에 의해 응고시켜 금속 원소 조성비가 Ce : La : Si=0.1 : 2.9 : 6 (몰비) 인 형광체 원료용 합금을 얻었다. 얻어진 형광체 원료용 합금이 균일한 상기 조성의 합금으로 되어 있는 것을 에너지 분산형 X 선 분석 장치가 장착된 주사형 전자 현미경 (SEM-EDX ; 호리바 제작소 제조 EX-250) 으로 확인하였다.
- [0837] 상기와 동일한 글로브 박스 내에서 알루미늄 유발과 나일론 메시의 체를 이용하여, 형광체 원료용 합금을 분쇄

하고, 입경 37 μm 이하의 합금 분말로 하여, 이것을 질화 처리용의 원료로 하였다.

[0838] (2 차 질화 공정)

[0839] (1 차 소성)

[0840] 얻어진 합금 분말 2 g 을 질화 붕소제 도가니 (내경 20 mm) 에 충전시키고, 열간 등방 가압 장치 (HIP) 내에 세트하였다. 장치 내를 $5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 까지 진공 배기한 후, 11MPa 까지 질소를 충전하고 나서, 승온 속도 15 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 노 내 온도 1050 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켜, 내압이 25 MPa 까지 증압되어 있는 것을 확인 후, 노 내 온도 1050 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1205 $^{\circ}\text{C}$ 까지 3 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 승온시켜, 내압이 27 MPa 에 도달하였다. 그 후, 노 내 온도를 1205 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 유지하고, 3 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 승압시켜 노 내 온도가 1750 $^{\circ}\text{C}$, 내압이 33 MPa 에 도달한 시점에서 강온을 개시하고 질화 처리를 종료하였다.

[0841] 얻어진 질화분 (질소 함유 합금) 을, 동일한 글로브 박스 내에서 알루미늄 유발과 나일론 메시의 체를 이용하여 분쇄하고, 입경 37 μm 이하의 분말로 하여, 이것을 하기의 2 차 소성용의 원료 (1 차 소성물) 로 하였다.

[0842] (2 차 소성)

[0843] 얻어진 질소 함유 합금 (즉, 1 차 소성물) 을 약 1 g, 질화붕소제 도가니 (내경 20 mm) 에 충전시키고, 열간 등방 가압 장치 (HIP) 내에 세트하였다. 장치 내를 $5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 까지 진공 배기한 후, 25 MPa 까지 질소를 충전하고 나서, 15 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 노 내 온도 1300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시키고, 이어서, 노 내 온도 1300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 10 $^{\circ}\text{C}$ /분으로 승온시킨 결과, 내압이 90 MPa 에 도달하였다. 노 내 온도를 2000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 유지한 후, 강온을 개시하여 소성을 종료하였다.

[0844] 얻어진 소성물을, 상기와 같은 글로브 박스 내에서, 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄시킴으로써 형광체를 얻었다.

[0845] (발광 특성의 측정)

[0846] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 12 에 나타내고, 발광 강도, 발광 피크 파장, 반값폭, CIE 색도 좌표 등의 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다.

[0847] 도 12 로부터, 원료로서 합금을 이용하여 제조한 본 실시예의 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 형광체는, 그 발광 스펙트럼이 발광 피크를 2 개 갖고, 저파장측의 피크가 그것보다 약 45 nm 고파장측에 있는 피크보다 현저하게 높아져 있는 것을 알 수 있다.

[0848] 또, 본 실시예에서 측정된 발광 스펙트럼에 있어서, 고파장측의 피크 높이/저파장측의 피크 높이의 비를 나타내는 $I(B)/I(A)$ 값은 0.852 라는 낮은 값이 되었다.

[0849] 본 실시예의 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 형광체는, 상기와 같은 발광 스펙트럼을 갖기 위해 황녹색의 발광색을 띤다는 특징을 갖는다.

[0850] [실시예 II-2]

[0851] (형광체 원료용 합금의 제조)

[0852] 실시예 II-1 의 (형광체 원료용 합금의 제조) 와 동일한 조건으로 합금 분말을 제조하였다. 또한, 실시예 II-1 과 동일하게, 분말의 칭량, 충전의 각 공정은 모두, 수분 1 ppm 이하 산소 1 ppm 이하의 질소 분위기를 유지할 수 있는 글로브 박스 내에서 조작을 실시하였다.

[0853] (2 차 질화 공정)

[0854] (1 차 소성)

[0855] 이 합금 분말 약 0.7 g 을 질화 붕소제 도가니에 넣고, 이것을 흑연 저항 가열 방식의 전기로에 세트하여 이하의 요령으로 소성하였다. 즉, 먼저 터보 분자 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 하고, 실온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 매분 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 속도로 가열하고, 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 순도가 99.999 체적% 인 질소를 도입하여 압력을 0.92 MPa 로 하고, 매분 3 $^{\circ}\text{C}$ 로 1500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 58.5 시간 유지함으로써 1 차 소성을 실시하였다. 얻어진 소성물을 상기와 동일한 글로브 박스 내에서 분쇄하고 분말 (1 차 소성물) 을 얻었다.

- [0856] (2 차 소성)
- [0857] 이 1 차 소성물에 대해, 이하의 조건에서 2 차 질화 공정을 실시하였다. 즉, 상기 1 차 소성에 있어서 800 °C 에서의 온도 프로그램을 매분 1.5 °C 로 1500 °C 까지 승온시키고, 1500 °C 에서 3 시간 유지하고, 1500 °C 에서 매분 15 °C / 분으로 1750 °C 까지 승온시키고, 1750 °C 에서 7 시간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 상기 1 차 소성과 동일한 조건으로 제조함으로써 본 실시예의 형광체를 얻었다.
- [0858] (발광 특성의 측정)
- [0859] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 12 에 나타내고, 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다.
- [0860] 또, 본 실시예에서 측정된 발광 스펙트럼에 있어서, 높은 파장측의 피크 높이/저파장측의 피크 높이의 비를 나타내는 I(B)/I(A) 값은 0.816 으로 현저하게 낮은 것이었다.
- [0861] 또, 본 실시예에서 얻어진 형광체는 녹색의 발광을 나타냈다.
- [0862] 또한, 본 실시예에서 얻어진 형광체의 온도 특성 I(130)/I(25) 는 74 % 이었다.
- [0863] 또, 본 실시예에서 얻은 형광체에 대해, CuK α 선 (1.54184Å) 을 이용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. 그 결과를, 형광체 원료로서 합금을 사용하지 않고 제조한 참고예 II-1 의 형광체 (후술) 와 비교하면, 형광체 원료로서 합금을 사용하여 제조한 본 실시예의 형광체는, 불순물상이 매우 적어, La₃Si₆N₁₁ 결정 구조의 단일상을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다. 또, 본 실시예의 형광체에서는, 2 θ 값이 21 ° ~ 24 ° 의 범위에 있어서의 최고 피크 (불순물상의 피크를 나타낸다) 의 강도의, 목적상의 001 면의 피크 강도에 대한 비가 0.027 로 작았다.
- [0864] [실시예 II-3]
- [0865] 실시예 II-2 의 2 차 소성에 있어서, 800 °C 을 초과하는 소성 온도 프로그램을, 800 °C 에서 매분 0.27 °C 로 1500 °C 까지 승온시키고, 1500 °C 에서 58.5 시간 유지하여, 1500 °C 에서 매분 15 °C 로 1750 °C 까지 승온시키고, 1750 °C 에서 39 시간 유지하는 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 II-2 와 동일한 조건으로 제조함으로써 본 실시예의 형광체를 얻었다.
- [0866] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 12 에 나타내고, 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다.
- [0867] 또, 본 실시예에서 측정된 발광 스펙트럼에 있어서, 고파장측의 피크 높이/저파장측의 피크 높이의 비를 나타내는 I(B)/I(A) 값을 0.845 로 현저하게 낮은 것이었다.
- [0868] 또, 본 실시예에서 얻어진 형광체는 녹색의 발광을 나타냈다.
- [0869] 또한, 본 실시예에서 얻어진 형광체의 온도 특성 I(130)/I(25) 는 68 % 였다.
- [0870] 또, 본 실시예에서 얻어진 형광체에 대해 양자 효율을 측정한 결과, 내부 양자 효율은 53.4 % , 흡수 효율은 82.0 % , 외부 양자 효율은 43.8 % 였다.
- [0871] 또한, 본 실시예에서 얻은 형광체에 대해, CuK α 선 (1.54184Å) 를 이용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. 그 결과를 도 13 에 나타낸다. 도 13 에 있어서, 분말 X 선 회절 패턴의 피크에는, 정방정의 지수가 부여되어 있다. 형광체 원료로서 합금을 사용하지 않고 제조한 참고예 II-1 의 형광체 (후술) 와 비교하면, 형광체 원료로서 합금을 사용하여 제조한 본 실시예의 형광체는, 불순물상이 매우 적고, La₃Si₆N₁₁ 결정 구조의 단일상을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 실시예의 형광체에서는, 2 θ 가 17 ° 이상 20 ° 이하의 범위에 존재하는 목적상의 001 면의 피크 강도에 대한, 2 θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하의 범위에서의 최고 피크 (불순물상의 피크를 나타낸다) 의 강도의 비 (즉, 피크 강도비 (I)) 이 0.027 로 작았다.
- [0872] 또, 실시예 II-1 ~ II-3 의 발광 스펙트럼으로부터, Ca 등의 A 원소를 함유하지 않는 형광체를, 형광체 원료로서 합금을 이용하여 제조하면, 그 발광색이 황녹색이 되는 것을 알 수 있다.
- [0873] [실시예 II-4]

- [0874] (형광체 원료 중 하나인 CaSiN_2 의 제조)
- [0875] 먼저, CaSiN_2 분말을 이하의 요령으로 합성하였다. 질화칼슘 분말 (Ca_3N_2) 과 질화규소 분말을, 1 : 0.946 의 중량 비율로 칭량하고, 유봉과 유발로 10 분간 혼합을 실시한 후에, 얻어진 혼합물을, 질화붕소제의 도가니에 넣었다. 또한, 분말의 칭량, 혼합, 충전의 각 공정은 모두, 수분 1 ppm 이하 산소 1 ppm 이하의 질소 분위기를 유지할 수 있는 글로브 박스 내에서 조작을 실시하였다. 그리고, 혼합물이 들어간 질화붕소제 도가니를 흑연 저항 가열 방식의 전기로에 세트하고, 이하의 요령으로 소성하였다. 즉, 먼저 확산 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 하고, 실온에서 800 °C 까지 매분 20 °C 의 속도로 가열하고, 800 °C 에서 순도가 99.999 체적% 의 질소를 도입하여 압력을 0.92 MPa 로 하고, 매분 15 °C 로 1750 °C 까지 승온시키고, 1750 °C 에서 2 시간 유지하여 소성하였다. 소성 후에 얻어진 시료를 동일한 글로브 박스 내에서 조분쇄하고, 원료 중 하나인 CaSiN_2 의 분말을 얻었다.
- [0876] (형광체 원료용 합금의 제조)
- [0877] 실시예 II-1 의 (형광체 원료용 합금의 제조) 에 있어서, 금속 원소 조성비가 $\text{Ce} : \text{La} : \text{Si} = 1 : 4 : 10$ (몰 비) 이 되도록 각 원료 금속의 칭량값을 바꾼 것 이외에는, 실시예 II-1 과 동일하게 조작을 실시하여 금속 원소 조성비가 $\text{Ce} : \text{La} : \text{Si} = 1 : 4 : 10$ (몰 비) 인 $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 합금 (형광체 원료용 합금) 의 분말을 얻었다.
- [0878] (2 차 질화 공정)
- [0879] 상기에서 얻어진 $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 합금 분말, 질화탄 분말, 질화규소 분말, 및 CaSiN_2 분말을, $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 합금 분말의 Ce 몰 수, 질화탄 분말의 La 몰 수, CaSiN_2 분말의 Ca 몰 수, 및 (질화규소 분말의 Si 몰 수 + $\text{La}_4\text{CeSi}_{10}$ 합금 분말의 Si 몰 수)의 값이, 각각, 표 II-1 의 주입 조성의 Ce, La, Ca, Si 의 각 몰 수에 비례하도록, 실시예 II-1 과 동일한 글로브 박스 내에서 칭량, 및 혼합하였다.
- [0880] 얻어진 혼합물 중, 그 약 0.7 g 을 질화 붕소제의 도가니에 넣고, 그 질화붕소제 도가니를 흑연 저항 가열 방식의 전기로에 세트하였다. 터보 분자 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 하고, 실온에서 800 °C 까지 매분 20 °C 의 속도로 가열하여, 800 °C 에서 순도가 99.999 체적% 인 질소를 도입하여 압력을 0.92 MPa 로 하고, 매분 3 °C 로 1580 °C 까지 승온시키고, 1580 °C 에서 57 시간 유지 후, 1580 °C 에서 매분 22 °C/분으로 2000 °C 까지 승온시키고, 2000 °C 에서 5 분간 유지함으로써 소성을 실시하였다. 얻어진 형광체를, 상기와 동일한 글로브 박스 내에서 알루미나 유발을 이용하여 분쇄하고, 본 실시예의 형광체 분말을 얻었다.
- [0881] (발광 특성의 측정)
- [0882] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 14 에 나타내고, 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다.
- [0883] 본 실시예의 형광체는, 높은 발광 강도를 나타내고, Ca 등의 A 원소를 함유하지 않는 실시예 II-1 ~ II-3 의 형광체보다 발광 피크가 장파장측으로 이동되고, 또, 반값폭이 140 nm 로 크고, 연색성 향상에 기여할 수 있는 황색 형광체인 것을 알 수 있다.
- [0884] 또한, 본 실시예에서 얻어진 형광체에 대해, $\text{CuK}\alpha$ 선 (1.54184Å) 을 이용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. 그 결과를 도 13 에 나타낸다. 도 13 으로부터, 형광체 원료로서 합금을 사용함으로써, 불순물상이 매우 적은 정방정P4bm 또는 그 유사 구조의 단일상을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 또, 본 실시예의 형광체에서는, 2θ 가 17 ° 이상 20 ° 이하인 범위에 존재하는 목적상의 001 면의 피크 강도에 대한, 2θ 가 21 ° 이상 24 ° 이하인 범위에 있어서의 최고 피크 (불순물상의 피크를 나타낸다) 의 강도의 비 (즉, 피크 강도비 I) 이 0.028 로 작았다.
- [0885] 또, 본 실시예에서 얻어진 형광체에 대해, 산소 질소 분석계에 의해 분석한 결과, 상기 식 [II] 에서의 0 (산소) 의 몰비 ($y+w_1$ 에 상당한다) 가 0.24 이고, N (질소) 의 몰비 ($11-y-w_1$ 에 상당한다) 가 11.76 이었다.
- [0886] [실시예 II-5]
- [0887] 실시예 II-4 에서 얻어진 형광체 분말 (1 차 소성물) 에 대해, 다음과 같은 조건으로 2 차 소성을 실시하였다.

- [0888] 형광체용 원료를 실시예 II-4 의 형광체 분말 대신, 800 ℃ 에서의 온도 프로그램을, 매분 20 ℃ 로 1200 ℃ 까지 승온시키고, 다음으로, 매분 13 ℃ 로 1580 ℃ 까지 승온시키고, 1580 ℃ 에서 6 시간 유지하도록 한 것 이외에는, 실시예 II-4 (2 차 질화 공정) 와 동일한 조작을 실시하여 본 실시예의 형광체를 얻었다.
- [0889] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 14 에 나타내고, 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다. 도 14 로부터, 재소성 처리를 실시하면 발광 강도가 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0890] [실시예 II-6 ~ II-8]
- [0891] 실시예 II-5 에 있어서, 형광체 원료를, 실시예 II-4 의 형광체 분말에 각각 0.45 중량%, 0.9 중량%, 및 1.36 중량% 의 MgF_2 를 첨가하여 혼합한 것을 대신한 것 이외에는, 실시예 II-4 (2 차 질화 공정) 의 공정과 동일하게 조작을 실시하여, 각각 실시예 II-8, II-6, II-7 의 형광체 분말을 얻었다.
- [0892] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 14 에 나타내고, 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다. 플럭스인 MgF_2 가 적당량 존재하는 상태에서 질화 처리 공정을 실시함으로써, 발광 강도가 향상되는 것을 알 수 있다.
- [0893] [실시예 II-9, II-10]
- [0894] 실시예 II-4 에서 얻어진 형광체 분말 (1 차 소성물)(실시예 II-9) 과, 실시예 II-6 에서 얻어진 형광체 분말 (2 차 소성물)(실시예 II-10) 을, 각각 약 0.7 g 칭량하였다. 이들을 별도로 질화봉소 도가니에 넣고, 몰리브덴제 히터의 전기로에 도입하여, 약 8 MPa 까지 진공으로 한 후, 수소 함유 질소 가스 (수소 : 질소=4 : 96 (체적비)) 를 상압까지 도입하여, 수소 4 % 함유 질소 가스를 0.5 ℓ /분으로 흘리면서, 매분 5 ℃ /분의 승온 속도로 1400 ℃ 까지 승온시키고, 1400 ℃ 에서 1 시간 가열시킴으로써 질소-수소 처리 (재소성 공정) 를 실시하였다. 얻어진 형광체 분말을 가볍게 분쇄하고, 각각 실시예 II-9 와 실시예 II-10 의 형광체를 얻었다.
- [0895] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다. 이 결과로부터, 질소-수소 처리를 실시함으로써 발광 강도가 향상되는 것을 알 수 있다. 이것은 부활 원소인 Ce의 환원 상태가 변화됨으로써 발광에 좋은 영향을 미친 것으로 생각된다.
- [0896] [실시예 II-11, II-12]
- [0897] 실시예 II-3 에 있어서, 2 차 소성을 실시할 때에, 1 차 소성물 외에 실시예 II-4 에서 제조한 것과 동일한 $CaSiN_2$ 분말을 첨가하여 혼합하고 나서 2 차 질화 공정을 실시한 것 이외에는, 실시예 II-3 과 동일한 조작을 실시하여 형광체를 제조하였다.
- [0898] 또한, 1 차 소성물과 $CaSiN_2$ 분말을 혼합할 때에, 표 II-1 에 기재된 주입 조성 $Ca_{0.75}La_{2.4}Ce_{0.1}Si_6N_{11}$ (실시예 II-11), $Ca_{1.35}La_{2.0}Ce_{0.1}Si_6N_{11}$ (실시예 II-12) 가 되도록, 질소 함유 합금과 $CaSiN_2$ 분말의 중량비의 조정을 실시하였다. 이와 같이 하여, 실시예 II-11 과 실시예 II-12 의 형광체 분말을 얻었다.
- [0899] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다. 이 결과로부터, 황녹색 발광의 형광체를, 형광체 원료로서 합금을 사용하여 제조하는 과정에 있어서 Ca 를 첨가함으로써 황색 발광으로 변화시킬 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0900] 또한, 실시예 II-11 의 형광체의 온도 특성 $I(130)/I(25)$ 는 65 % 였다.
- [0901] [실시예 II-13]
- [0902] 실시예 II-1 (형광체 원료용 합금의 제조) 에서, 원료 금속으로서 Ca 금속을 추가하고, 금속 원소의 주입 조성비를 Ce : Ca : La : Si=0.1 : 0.2 : 2.8 : 6 (몰 비) 으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 II-1 과 동일한 조작을 실시하여, $Ce_{0.1}Ca_{0.2}La_{2.8}Si_6$ 합금을 제조하였다.
- [0903] 계속해서, 얻어진 합금을 원료로서 실시예 II-1 과 동일한 조건으로 1 차 소성, 2 차 소성, 및 분쇄를 실시함으로써 주입 조성이 $Ca_{0.2}La_{2.8}Ce_{0.1}Si_6N_{10.8}O_{0.2}$ 인 산질화물 형광체 분말을 얻었다.
- [0904] 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다. 또, 본 실시예에서 얻어진 형광체는 황색 발광을 나타냈다.

[0905] [실시예 II-14]

[0906] 실시예 II-2 에서 얻어진 주입 조성 $\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 의 형광체 분말과, 청색 발광 GAN 계 LED 칩 (Cree 사 제조 460EZ) 을 조합하고, 백색 발광 장치를 제조하였다. 또한, 상기의 형광체 분말을 분산시키고 봉지하기 위해, 봉지재 실리콘 수지 (신에츠 화학 공업 제조 SCR-1011) 와 분산제 (토쿠야마 제조 QS-30) 를 사용하였다.

실시예 II-2 의 형광체 분말 : 봉지재 : 분산제의 중량비는, 각각 5.1 : 97.0 : 3.0 으로 하고, 이들 혼합물을 70 °C 에서 1 시간 가열 후, 150 °C 에서 5 시간 가열하여 경화시킴으로써, 형광체 함유부를 형성시키고, 표면 실장형의 백색 발광 장치를 얻었다.

[0907] 얻어진 발광 장치에 의한 발광 스펙트럼을 도 15 에, 그 스펙트럼 특성을 표 II-4 에 나타낸다. 표 II-4 의 색도 좌표 x 값과 y 값으로 나타내는 바와 같이, 본 형광체 1 종류만으로 백색 발광이 용이하게 실현되는 것을 알 수 있다.

[0908] 또, 얻어진 발광 장치의 평균 연색 평가수는 65 였으나, 색도 좌표의 x 값을 0.45 부근에, y 값을 0.41 부근에 근접시키면 평균 연색 평가수는 향상되는 것이라고 생각된다.

[0909] [참고예 II-1]

[0910] 실시예 II-4 (2 차 질화 공정) 에 있어서, 합금을 사용하지 않고, 산화세륨 분말, 질화란탄 분말, 질화규소 분말, 및 CaSiN_2 분말을 표 II-1 의 칭량값으로 칭량·혼합한 것을 형광체 원료로서 이용하고, 800 °C 로부터의 소성용 온도 프로그램을, 매분 22 °C / 분으로 2000 °C 까지 승온시키고, 2000 °C 으로 5 분 유지하도록 한 프로그램으로 바꾼 것 이외에는, 실시예 II-4 (2 차 질화 공정) 와 동일한 조작을 실시하여, 참고예 II-1 의 형광체 분말을 얻었다.

[0911] 또, 본 참고예에서 얻은 형광체에 대해, $\text{CuK}\alpha$ 선 (1.54184Å) 을 이용하여 분말 X 선 회절 패턴을 측정하였다. 그 결과를 도 13 에 나타낸다. 도 13 으로부터 알 수 있는 바와 같이, 형광체 원료로서 합금을 사용하지 않고 제조한 경우에도 정방정 P4bm 또는 그 유사 구조가 주상으로서 얻어지는데, 형광체 원료로서 합금을 사용하여 제조한 것 불순물상이 약간 많아지는 경향이 있는 것을 알 수 있다. La 에서 Ca 로의 치환율 x 가 낮을수록 그 경향이 보였다. 본 참고예 (x=0.5) 의 형광체의 분말 X 선 회절 패턴의 2θ 값 21 ~ 24 ° 의 범위에서의 최고 피크 (불순물상의 피크) 강도의, 목적상의 001 면의 피크 강도에 대한 비가 0.118 로, 형광체 원료로서 합금을 사용하여 제조한 것에 비해 컸다.

[0912] 본 참고예에서 얻어진 형광체에 대해, 상기 서술한 요령으로 발광 특성을 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼을 도 14 에 나타내고, 발광 특성을 표 II-3 에 나타낸다. 실시예 II-2 ~ II-8 에서 제조된 본 발명의 형광체가, 형광체 원료로서 합금을 사용하지 않는 본 참고예의 형광체보다 현저하게 발광 강도가 높은 것을 알 수 있다.

표II-1

	주입 조성 (합성물질조성)
참고예 II-1	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
실시예 II-1~II-3	$\text{La}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0)
실시예 II-4~II-10	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
실시예 II-11	$\text{Ca}_{0.75}\text{La}_{2.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.5)
실시예 II-12	$\text{Ca}_{1.35}\text{La}_{2.0}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{11}$ (x=0.9)
실시예 II-13	$\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{2.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Si}_6\text{N}_{10.8}\text{O}_{0.2}$ (x=0.2)

※ 표II-1 에서, x는 식[II]에서의 x의 값을 나타낸다.

표II-2

	각 원료의 주입 중량 (g)			
	CeO_2	LaN	Si_3N_4	CaSiN_2
참고예 II-1	0.041	0.933	0.599	0.176

[0914]

표 II-3

(2차 질화 공정)										(2차 질화 공정)										(제소성 공정)										460nm 여기 하 발광 특성	
실시예	주입 원료	분위기	압력 (MPa)	소성온도 × 시간	주입 원료	분위기	압력 (MPa)	소성온도 × 시간	플럭스 (종류, 열가량)	주입 원료	압력	소성온도 × 시간	발광강도 /a.u.	발광피크 파장 /nm	반광폭 /nm	CIE 색도 좌표															
																x	y														
참고예 II-1	※표 II-2 참조	N ₂	0.92	2000°C × 0.08h	-	-	-	-	-	-	-	-	0.451	571	142	0.461	0.512														
실시예 II-1	La ₂ Ce _{0.1} Si ₆ 합금	N ₂	27	1205°C × 0.5h	1차소성물	N ₂	90	2000°C × 3h	-	-	-	-	0.235	533	125	0.401	0.543														
실시예 II-2	La ₂ Ce _{0.1} Si ₆ 합금	N ₂	0.92	1500°C × 58.5h	1차소성물	N ₂	0.92	1750°C × 7h	-	-	-	-	0.593	533	118	0.407	0.553														
실시예 II-3	La ₂ Ce _{0.1} Si ₆ 합금	N ₂	0.92	1500°C × 58.5h	1차소성물	N ₂	0.92	1750°C × 39h	-	-	-	-	0.630	536	122	0.415	0.548														
실시예 II-4	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	-	-	-	-	-	-	-	-	0.662	574	140	0.465	0.514														
실시예 II-5	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	1차소성물	N ₂	0.92	1580°C × 6h	-	-	-	-	0.731	568	137	0.462	0.516														
실시예 II-6	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	1차소성물	N ₂	0.92	1580°C × 6h 0.9 중량%	MgF ₂	-	-	-	0.764	564	137	0.457	0.520														
실시예 II-7	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	1차소성물	N ₂	0.92	1580°C × 6h 1.36 중량%	MgF ₂	-	-	-	0.760	561	135	0.454	0.523														
실시예 II-8	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	1차소성물	N ₂	0.92	1580°C × 6h 0.45 중량%	MgF ₂	-	-	-	0.728	564	138	0.458	0.519														
실시예 II-9	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	-	-	-	-	-	1차소성물	상압	-	0.796	561	135	0.461	0.519														
실시예 II-10	La ₂ CeSi ₆ -합금 +LaN+Si ₃ N ₄ +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1580°C × 57h +2000°C × 0.08h	1차소성물	N ₂	0.92	1580°C × 6h 0.9 중량%	MgF ₂	-	-	-	0.802	556	134	0.463	0.524														
실시예 II-11	La ₂ Ce _{0.1} Si ₆ 합금	N ₂	0.92	1500°C × 58.5h	1차소성물	N ₂	0.92	1750°C × 39h	-	-	-	-	0.541	558	133	0.443	0.529														
실시예 II-12	La ₂ Ce _{0.1} Si ₆ 합금	N ₂	0.92	1500°C × 58.5h	1차소성물 +CaSiN ₂	N ₂	0.92	1750°C × 39h	-	-	-	-	0.468	573	146	0.466	0.505														
실시예 II-13	Ce _{0.1} Ca _{0.9} La _{0.1} Si ₆ 합금	N ₂	27	1205°C × 0.5h	1차소성물	N ₂	90	2000°C × 3h	-	-	-	-	0.420	540	127	0.425	0.538														

표 II-4

실시예	주입 소성(합성 물질 조성)	발광 특성	
		색도좌표 좌 x	색도좌표 좌 y
실시예 II-14	La _{2.9} Ce _{0.1} Si ₆ N ₁₁	0.300	0.327

산업상 이용 가능성

본 발명은 산업상 임의의 분야에 사용할 수 있는데, 예를 들어, 조명, 화상 표시 장치 등의 광을 사용하는 분야에 바람직하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 일반 조명용 LED 중에서도 특히 고출력 램프, 특히 고휘도, 고연색으로 비교적 색온도가 낮은 전구색용 백색 LED를 실현하는 목적에 적절하다.

이상, 본 발명을 특정의 양태를 이용하여 상세하게 설명하였는데, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않고 여러 가지 변형이 가능한 것은 당업자에게 명백하다.

또한 본 출원은, 2007년 4월 18일자로 출원된 일본 특허 출원 (일본 특허 출원 2007-109270)에 기초하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 발광 장치의 일례에서의, 여기 광원이 되는 제 1 발광체와, 형광체를 갖는 형광체 함유부로

서 구성된 제 2 발광체의 위치 관계를 나타내는 모식적 사시도이다.

[0062] 도 2 는 도 2 의 (a) 및 도 2 의 (b) 는 여기 광원 (제 1 발광체) 과 형광체 함유부 (제 2 발광체) 를 갖는 발광 장치의 일실시예를 나타내는 모식적 단면도이고, 도 2 의 (a) 는 일반적으로 포탄형으로 불리는 형태의 발광 장치의 대표예를 나타내고, 도 2 의 (b) 는 표면 실장형으로 불리는 형태의 발광 장치의 대표예를 나타낸다.

[0063] 도 3 은 발광 장치를 삽입한 면발광 조명 장치의 일례를 모식적으로 나타내는 도면이다.

[0064] 도 4 는 본 발명의 실시예 I-8 의 형광체, 시판되는 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 형광체, 및, 비교예 I-1 의 $LaSi_3N_5 : Ce$ 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0065] 도 5 는 본 발명의 실시예 I-8 의 형광체를 왕수로 세정하고 분말 X 선 회절 패턴을 측정한 결과를 나타내는 도면이다.

[0066] 도 6 은 본 발명의 실시예 I-17 ~ I-24 에서 제조한 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0067] 도 7 은 도 7 의 (a) 및 도 7 의 (b) 는 모두 본 발명의 실시예 I-18 에서 제조한 형광체의 특성을 나타내는 도면이고, 도 7 의 (a) 는 여기 스펙트럼을 나타내고, 도 7 의 (b) 는 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0068] 도 8 은 도 8 의 (a), 도 8 의 (b) 및 도 8 의 (c) 는 각각 본 발명의 실시예 I-17, I-22 및 I-36 에서 제조한 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

[0069] 도 9 는 본 발명의 실시예 I-8 및 실시예 I-26 ~ I-28 에서 제조한 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0070] 도 10 은 본 발명의 실시예 I-30 ~ I-32 에서 제조한 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0071] 도 11 은 본 발명의 실시예 I-39 에서 제조한 발광 장치에 의한 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0072] 도 12 는 본 발명의 실시예 II-1, II-2 및 II-3 에서 제조한 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0073] 도 13 은 본 발명의 실시예 II-3 및 II-4 그리고 참고예 II-1 에서 제조한 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 나타내는 도면이다.

[0074] 도 14 는 본 발명의 실시예 II-4 ~ II-8 및 참고예 II-1 에서 제조한 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0075] 도 15 는 본 발명의 실시예 II-14 에서 제조한 발광 장치의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

[0076] * 도면의 주요 부분에 대한 도면 부호의 설명 *

[0077] 1 : 형광체 함유부 (제 2 발광체)

[0078] 2 : 면발광형 GaN 계 LD (여기 광원, 제 1 발광체)

[0079] 3 : 기판

[0080] 4 : 발광 장치

[0081] 5 : 마운트리드

[0082] 6 : 이너리드

[0083] 7 : 여기 광원 (제 1 발광체)

[0084] 8 : 형광체 함유 수지부

[0085] 9 : 도전성 와이어

[0086] 10 : 몰드 부재

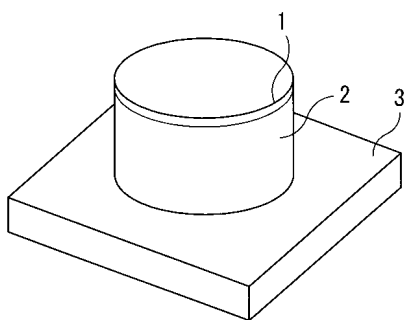
[0087] 11 : 면발광 조명 장치

[0088] 12 : 유지 케이스

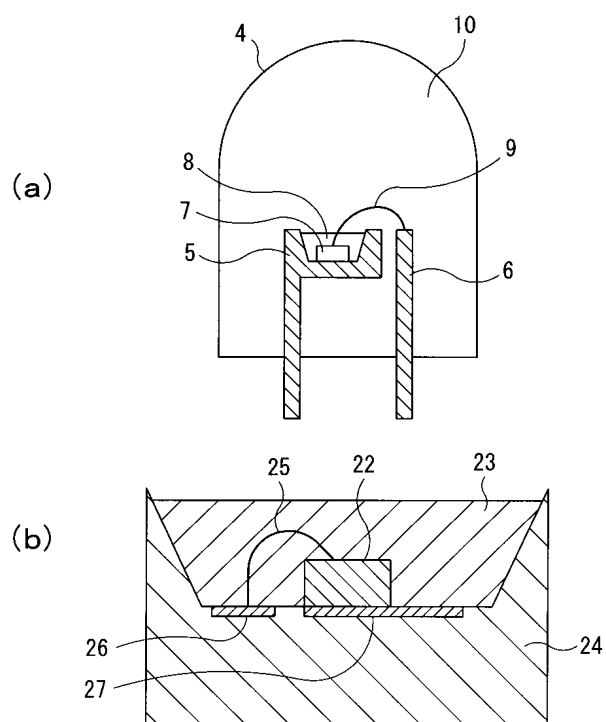
- [0089] 13 : 발광 장치
- [0090] 14 : 확산판
- [0091] 22 : 여기 광원 (제 1 발광체)
- [0092] 23 : 형광체 함유 수지부 (형광체 함유부, 제 2 발광체)
- [0093] 24 : 프레임
- [0094] 25 : 도전성 와이어
- [0095] 26 : 전극
- [0096] 27 : 전극

도면

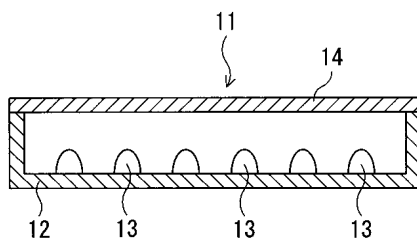
도면1



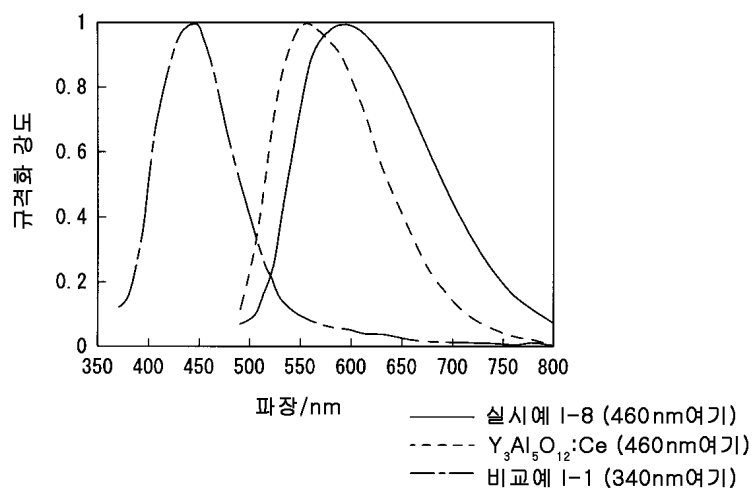
도면2



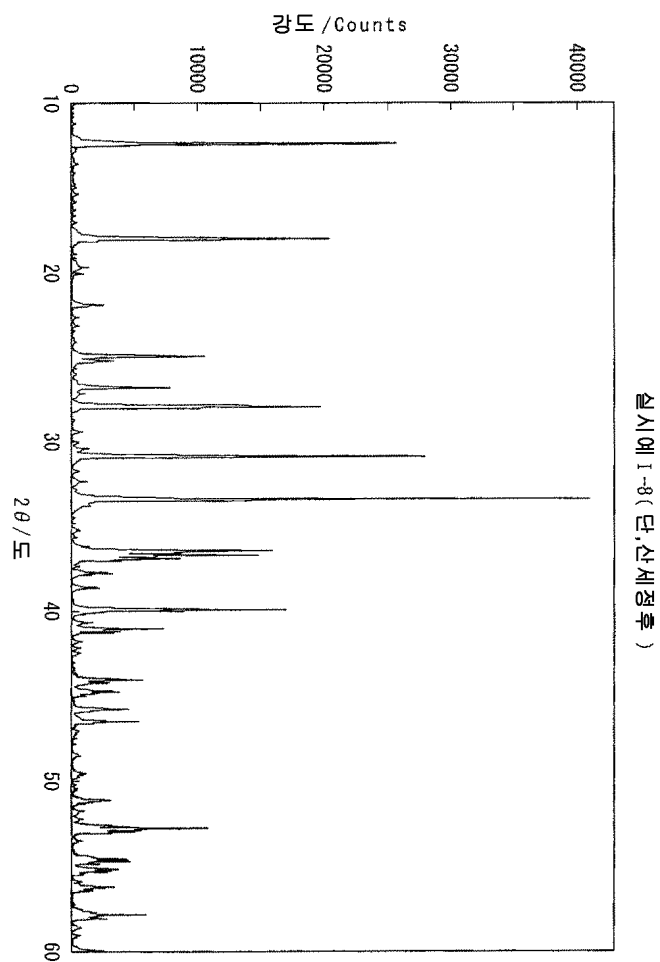
도면3



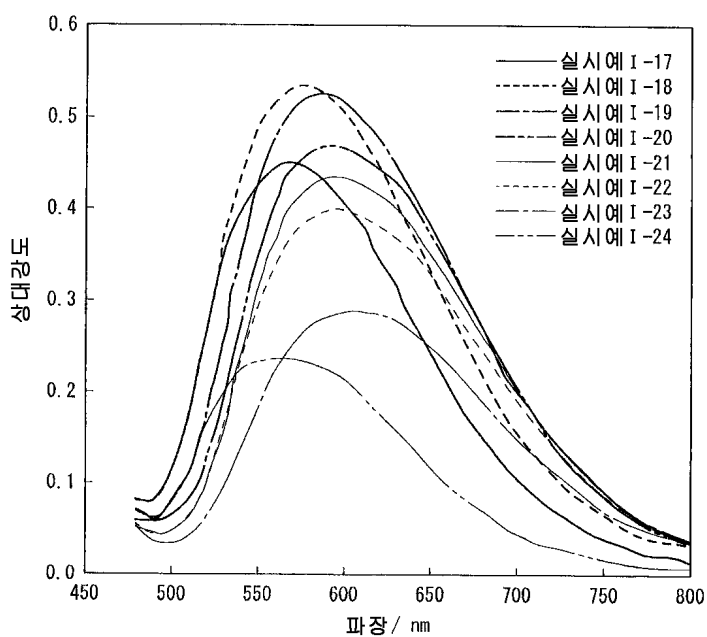
도면4



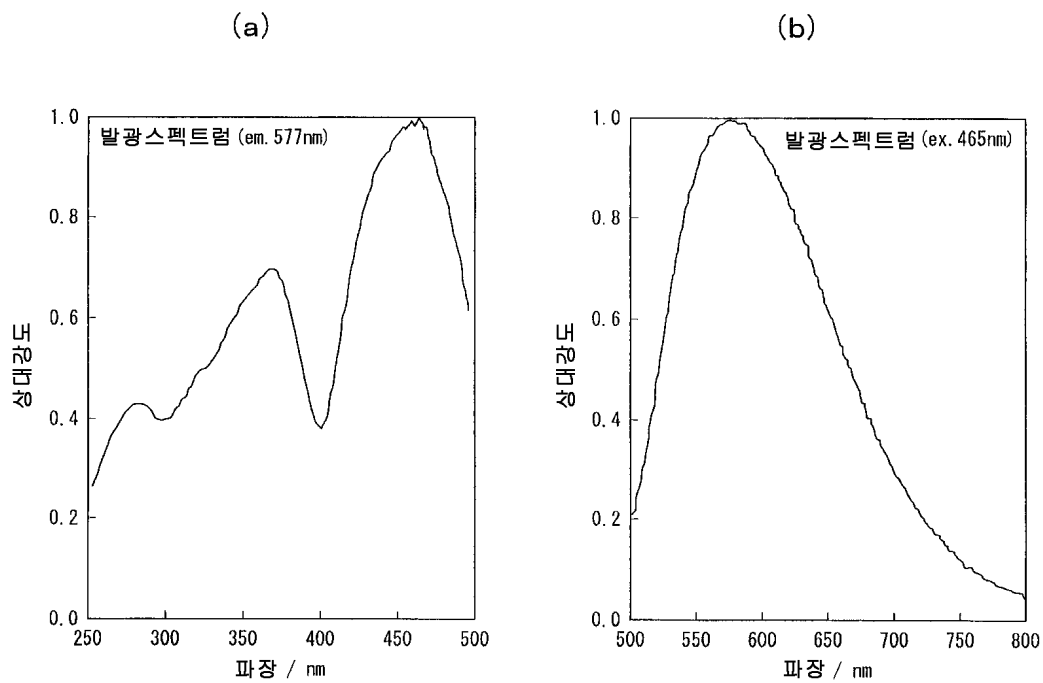
도면5



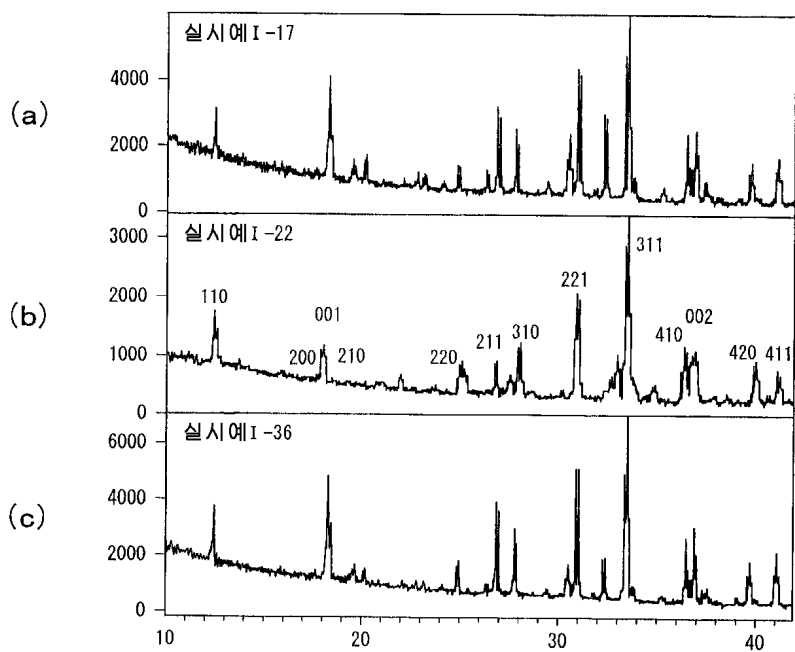
도면6



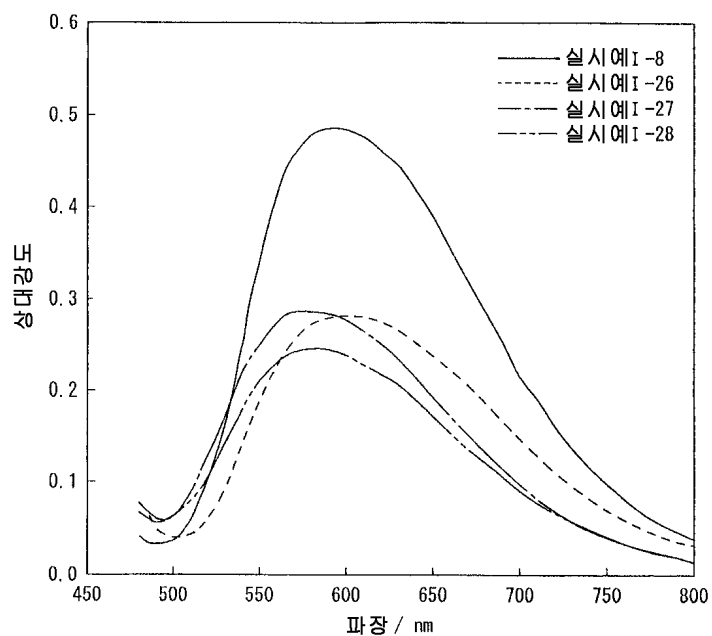
도면7



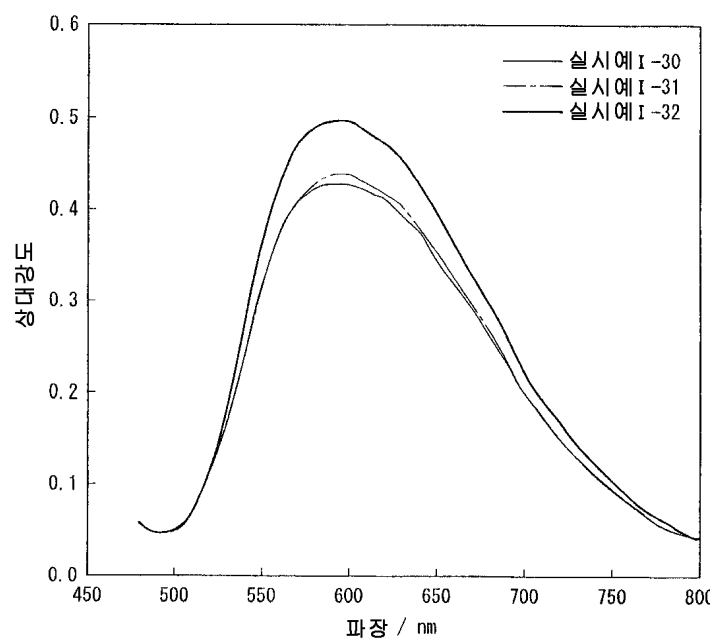
도면8



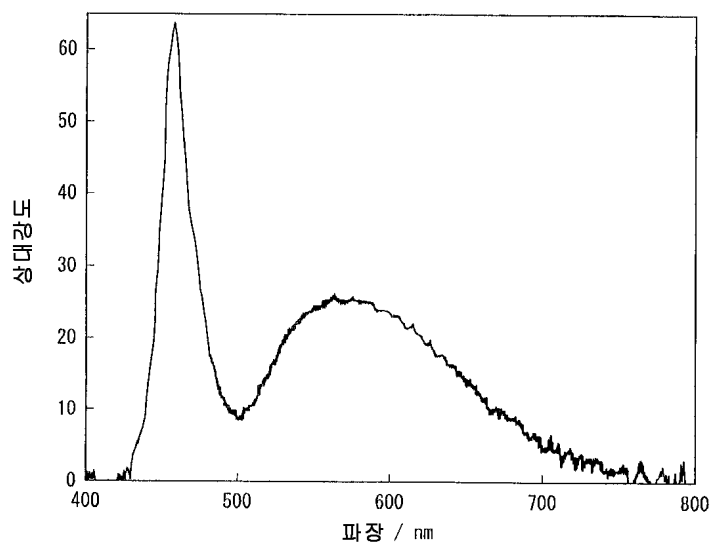
도면9



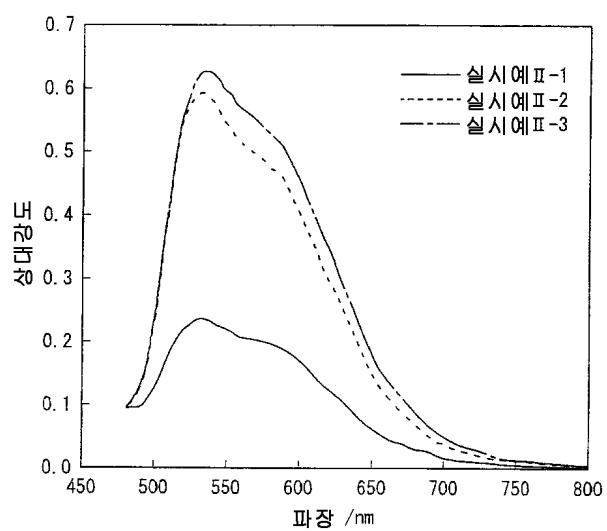
도면10



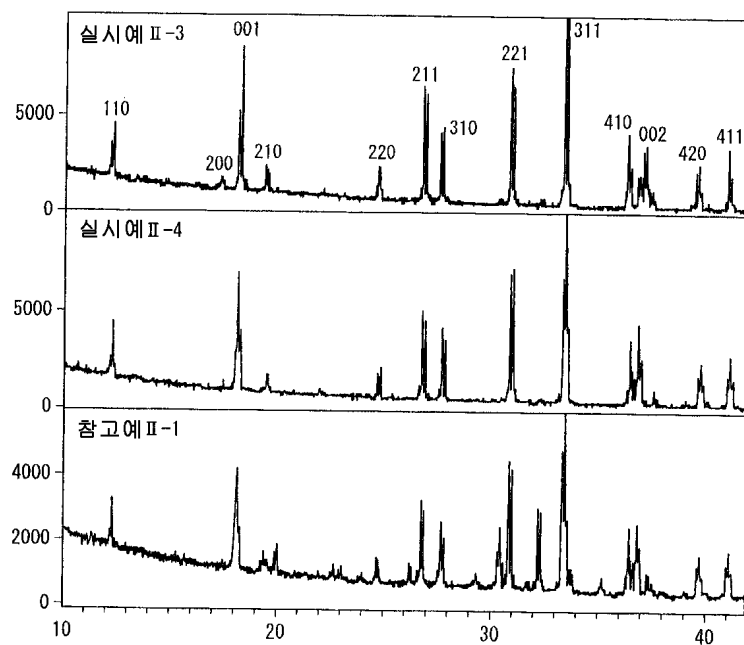
도면11



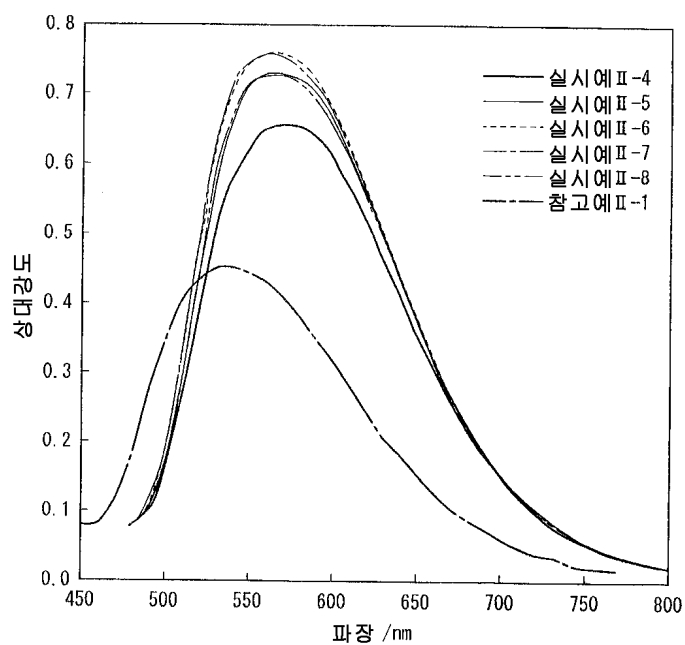
도면12



도면13



도면14



도면15

