



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월03일

(11) 등록번호 10-1985555

(24) 등록일자 2019년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01)

F21V 9/08 (2018.01) G02F 1/13357 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7032738

(22) 출원일자(국제) 2012년05월14일

심사청구일자 2017년04월27일

(85) 번역문제출일자 2013년12월10일

(65) 공개번호 10-2014-0039223

(43) 공개일자 2014년04월01일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/062291

(87) 국제공개번호 WO 2012/157604

국제공개일자 2012년11월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-108870 2011년05월14일 일본(JP)

JP-P-2011-263327 2011년12월01일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110000286 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자

데쿠세리아루즈 가부시키가이샤

일본 도쿄도 시나가와구 오사끼 1조메 11방 2고  
케이트 시티 오사끼 이스트 타워 8층

(72) 발명자

간노 마사키

일본 도쿄도 시나가와구 오사끼 1조메 11방 2고  
케이트 시티 오사끼 이스트 타워 8층 데쿠세리아  
루즈 가부시키가이샤 나이

이자와 다카마사

일본 도쿄도 시나가와구 오사끼 1조메 11방 2고  
케이트 시티 오사끼 이스트 타워 8층 데쿠세리아  
루즈 가부시키가이샤 나이

구스노카 츠네오

일본 도쿄도 시나가와구 오사끼 1조메 11방 2고  
케이트 시티 오사끼 이스트 타워 8층 데쿠세리아  
루즈 가부시키가이샤 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

심사관 : 최준례

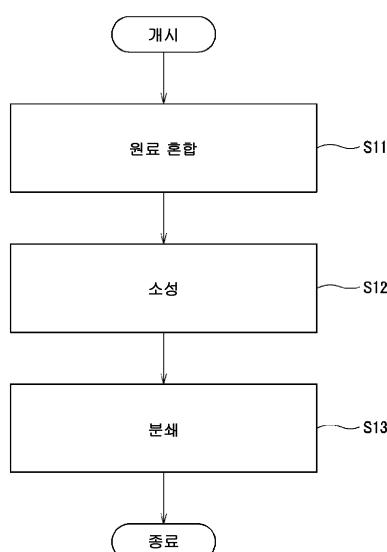
(54) 발명의 명칭 적색 형광체의 제조 방법

## (57) 요 약

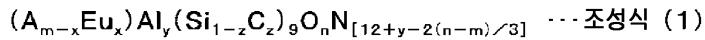
생산성을 향상시킬 수 있는 적색 형광체의 제조 방법을 제공한다. 발광 특성이 양호한 적색 형광체, 그리고 이 적색 형광체를 사용한 백색 광원, 조명 장치, 및 액정 표시 장치를 제공한다. 원소 A, 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 하기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 A 함유 화합물, 질소 비함

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물의 소성과, 당해 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시한다.



단, 조성식 (1) 중의 원소 A 는, 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba) 의 적어도 1 개이고, 조성식 (1) 중의 m, x, y, z, n 은  $3 < m < 5$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y < 2$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < n < 10$  이 되는 관계를 만족한다.

(56) 선행기술조사문헌

JP2011001530 A\*

WO2006106883 A1

JP2008120946 A

US20100288972 A1

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

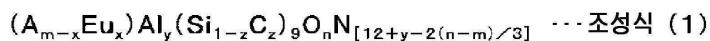
### 청구범위

#### 청구항 1

원소 A, 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 하기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 A 함유 화합물, 아세트산유로퓸 또는 탄산유로퓸인 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 에탄올을 포함하는 용매 중에서 습식법에 의해 혼합하여 혼합물을 생성하고,

상기 혼합물의 소성과, 당해 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시하는, 적색 형광체의 제조 방법.

[화학식 1]



단, 조성식 (1) 중의 원소 A 는, 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba) 의 적어도 1 개이고, 조성식 (1) 중의 m, x, y, z, n 은  $3 < m < 5$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y < 2$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < n < 10$  이 되는 관계를 만족한다.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 함유 환원제는 멜라민이고,

원소 A 의 탄산 화합물, 질소 비함유 유로퓸, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수에 대해, 상기 멜라민을 65 % 이하 첨가하는, 적색 형광체의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 소성은 상암에서 실시되는, 적색 형광체의 제조 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 소성은  $H_2$  가스 농도가 4 % 이하의 분위기에서 실시되는, 적색 형광체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 소성은 1400 °C 이상 1800 °C 이하의 온도 범위에서 실시되는, 적색 형광체의 제조 방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 적색 파장대 (예를 들어, 620 nm ~ 770 nm 의 파장대) 에 발광 피크 파장을 갖는 적색 형광체의 제조 방법에 관한 것이다. 본 출원은, 일본에서 2011년 5월 14일에 출원된 일본 특허 출원 2011-108870, 및 일본에서 2011년 12월 1일에 출원된 일본 특허 출원 2011-263327 을 기초로 하여 우선권을 주장하는 것이며, 이 출원을 참조함으로써 본 출원에 원용된다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 고색역 백라이트, 고연색성 LED (Light Emitting Diode) 등의 용도에 청색 LED 여전히 의해 적색 발광하는 적색 형광체의 요구가 높아지고 있어, 화학적으로 안정적이고 고효율인 질화물 적색 형광체의 개발이 이루어지고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문현 1 에는, 유로퓸 (Eu) 의 공급원으로서 질화유로퓸 (EuN) 을 사용하여, 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 산소 (O), 및 질소 (N) 를 함유하는 적색 형광체를 제조하는 것이 기재되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-1530호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 그러나, 특허문헌 1 의 기술에서는, 각 원료를 혼합할 때, 건식법에 의한 혼합 (유발에 의한 분쇄 혼합) 이 이루어지기 때문에, 혼합물 내에 조성 불균일이 생기기 쉬워, 생산성을 향상시키는 것이 곤란하였다.

[0006] 본 발명은, 이와 같은 실정을 감안하여 이루어진 것으로, 생산성을 향상시킬 수 있는 적색 형광체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또, 본 발명은, 발광 특성이 양호한 적색 형광체, 그리고 이 적색 형광체를 사용한 백색 광원, 조명 장치, 및 액정 표시 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

- [0008] 전술한 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 관련된 적색 형광체의 제조 방법은, 원소 A, 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 하기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 A의 탄산 화합물, 질소 비함유 유로퓸, 질화실리콘, 질화알루미늄 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물의 소성과, 당해 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0009] [화학식 1]
- $$(A_{m-x}Eu_x)Al_y(Si_{1-z}C_z)_9O_nN_{[12+y-2(n-m)/3]} \cdots \text{조성식 (1)}$$
- [0010]
- [0011] 단, 조성식 (1) 중의 원소 A 는, 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba) 의 적어도 1 개이고, 조성식 (1) 중의 m, y, x, z, n 은  $3 < m < 5$ ,  $0 \leq y < 2$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < n < 10$  이 되는 관계를 만족한다.
- [0012] 또, 본 발명에 관련된 적색 형광체는, 원소 (A), 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 상기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 (A), 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물의 소성과, 그 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시함으로써 얻어지고, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 또, 본 발명에 관련된 백색 광원은, 소자 기판 상에 형성된 청색 발광 다이오드와, 상기 청색 발광 다이오드 상에 배치되어 있고, 적색 형광체와 녹색 형광체 혹은 황색 형광체를 투명 수지에 혼련한 혼련물을 가지며, 상기 적색 형광체는, 원소 (A), 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 상기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 (A), 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물의 소성과, 그 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시함으로써 얻어지고, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또, 본 발명에 관련된 조명 장치는, 조명 기판 상에 복수의 백색 광원이 배치되고, 상기 백색 광원은, 소자 기판 상에 형성된 청색 발광 다이오드와, 상기 청색 발광 다이오드 상에 배치되어 있고, 적색 형광체와 녹색 형광체 혹은 황색 형광체를 투명 수지에 혼련한 혼련물을 가지며, 상기 적색 형광체는, 원소 (A), 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 상기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 (A), 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물의 소성과, 그 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시함으로써 얻어지고, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또, 본 발명에 관련된 액정 표시 장치는, 액정 표시 패널과, 상기 액정 표시 패널을 조명하는 복수의 백색 광원을 사용한 백라이트를 갖고, 상기 백색 광원은, 소자 기판 상에 형성된 청색 발광 다이오드와, 상기 청색 발광 다이오드 상에 배치되어 있고, 적색 형광체와 녹색 형광체 혹은 황색 형광체를 투명 수지에 혼련한 혼련물을 가지며, 상기 적색 형광체는, 원소 (A), 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 상기 조성식 (1)의 원자수비가 되도록, 원소 (A), 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 상기 혼합물의 소성과, 그 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시함으로써 얻어지고, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타내는 것을 특징으로 한다.

## 발명의 효과

- [0016] 본 발명은, 유로퓸의 공급원으로서 질소 비함유 유로퓸을 사용하기 때문에, 습식법에 의한 혼합이 가능해져, 혼합물의 조성 불균일을 막고, 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0017] 또, 본 발명은, 특정한 X 선 회절 패턴을 나타내는 결정 구조를 갖기 때문에, 우수한 발광 특성을 얻을 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0018]

도 1 은 종래에 있어서의 적색 형광체의 제조 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도 2 는 본 발명의 일 실시형태에 관련된 적색 형광체의 제조 방법을 나타내는 플로우 차트이다.

도 3 은 본 발명의 일 실시형태에 관련된 백색 광원을 나타내는 개략 단면도이다.

도 4 (A) 는 정방 격자 배열의 조명 장치예를 나타내는 개략 평면도이고, 도 4 (B) 는 1 행 간격으로 예를 들어 1/2 퍼치씩 어긋나게 한 배열의 조명 장치예를 나타내는 개략 평면도이다.

도 5 는 본 발명의 일 실시형태에 관련된 액정 표시 장치를 나타내는 개략 구성도이다.

도 6 은 적색 형광체의 제조 방법의 구체예 (상압 2 단계 소성) 를 나타내는 플로우 차트이다.

도 7 은 적색 형광체의 제조 방법의 구체예 (가압 2 단계 소성) 를 나타내는 플로우 차트이다.

도 8 은 유로퓸의 공급원으로서,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ , 또는  $\text{EuN}$  을 사용하여 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 9 는 유로퓸의 공급원으로서,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ , 또는  $\text{EuN}$  을 사용하여 제조된 각 적색 형광체의 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

도 10 은 습식 혼합 또는 건식 혼합에 의해 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 11 은 습식 혼합 또는 건식 혼합에 의해 제조된 각 적색 형광체의 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

도 12 는 가압 소성 또는 상압 소성에 의해 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 13 은 가압 소성 또는 상압 소성에 의해 제조된 각 적색 형광체의 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

도 14 는 일차 소성시의  $\text{H}_2$  가스 농도를 각각 4 %, 50 %, 또는 75 % 로 했을 때의 각 적색 형광체의 피크 강도비를 나타내는 그래프이다.

도 15 는 적색 형광체의 제조 방법의 구체예 (상압 1 단계 소성) 를 나타내는 플로우 차트이다.

도 16 은 가압 2 단계 소성, 상압 2 단계 소성, 또는 상압 1 단계 소성에 의해 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 17 은 가압 2 단계 소성, 상압 2 단계 소성, 또는 상압 1 단계 소성에 의해 제조된 각 적색 형광체의 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

도 18 은 소성 온도를 각각 1500 °C, 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C, 또는 1800 °C 로 하여 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 19 는 소성 온도를 각각 1500 °C, 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C, 또는 1800 °C 로 하여 제조된 각 적색 형광체에 있어서의 최대의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 20 은 적색 형광체의 제조 방법의 구체예 (질소 분위기 상압 2 단계 소성) 를 나타내는 플로우 차트이다.

도 21 은 적색 형광체의 발광 · 여기 스펙트럼이다.

도 22 는 멜라민량에 대한 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

도 23 은 멜라민량에 대한 적색 형광체의 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

도 24 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 1) 의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 25 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 1) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35° ~ 36° 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 26 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 1) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0°

~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그 래프이다.

도 27 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 1) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이 36.0° ~ 36.6° 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 의 관계를 나타내는 도면이다.

도 28 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 2) 의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 29 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 2) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35° ~ 36° 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 30 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 2) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그 래프이다.

도 31 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 2) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이 36.0° ~ 36.6° 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 의 관계를 나타내는 도면이다.

도 32 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 3) 의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 33 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 3) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35° ~ 36° 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 34 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 3) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그 래프이다.

도 35 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 3) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이 36.0° ~ 36.6° 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 의 관계를 나타내는 도면이다.

도 36 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 4) 의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 37 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 4) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35° ~ 36° 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 38 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 4) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그 래프이다.

도 39 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 4) 의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35.0° ~ 36.0° 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이 36.0° ~ 36.6° 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 의 관계를 나타내는 도면이다.

도 40 은 실시예 1 의 적색 형광체의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35° ~ 36° 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 41 은 종래의 제법에 의한 적색 형광체의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이 35° ~ 36° 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 42 는 적색 형광체의 여기 파장 400 nm 의 발광 강도를 1 로 했을 때에 있어서의 여기 파장 550 nm 의 발광 강도와 외부 양자 효율의 관계를 나타내는 그라프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해, 도면을 참조하면서 하기 순서로 상세하게 설명한다.

[0020] 1. 적색 형광체의 구성

[0021] 2. 종래에 있어서의 적색 형광체의 제조 방법

[0022] 3. 본 발명의 일 실시형태에 있어서의 적색 형광체의 제조 방법

[0023] 4. 발광 특성이 양호한 적색 형광체의 구성

[0024] 5. 백색 광원의 구성예

[0025] 6. 조명 장치의 구성예

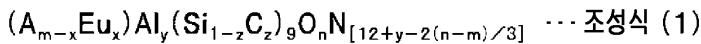
[0026] 7. 액정 표시 장치의 구성예

[0027] 8. 실시예

[0028] <1. 적색 형광체의 구성>

[0029] 본 발명의 일 실시형태에 관련된 적색 형광체는, 원소 A, 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C)를 하기 조성식 (1)의 원자수비로 함유한다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 단, 조성식 (1) 중의 원소 A는 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 또는 바륨 (Ba)의 적어도 1개이고, 조성식 (1) 중의 m, y, x, z, n은  $3 < m < 5$ ,  $0 \leq y < 2$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < n < 10$ 이 되는 관계를 만족한다.

[0033]

이 조성식 (1)은, 실리콘과 탄소의 합계의 원자수비를 9로 고정시켜 나타낸 것이다. 또, 조성식 (1) 중의 질소 (N)의 원자수비  $[12 + y - 2(n - m)/3]$ 는, 조성식 (1) 내에 있어서의 각 원소의 원자수비의 합이 중성이 되도록 계산되고 있다. 요컨대, 조성식 (1)에 있어서의 질소 (N)의 원자수비를 6로 하고, 조성식 (1)을 구성하는 각 원소의 전하가 보상된다고 했을 경우,  $2m + 3y + 4 \times 9 - 2n - 3 \times 6 = 0$ 이 된다. 이로써, 질소 (N)의 원자수비 6는,  $6 = 12 + y - 2(n - m)/3$ 으로 산출된다.

[0034]

또, 이 조성식 (1)로 나타내는 적색 형광체는, 사방정계 공간집군 Pmn21에 속하는 결정 구조로 구성되고, 구성 원소의 하나에 탄소 (C)를 함유한다. 탄소는 생성 과정에서의 잉여인 산소 (O)를 제거하여, 산소량을 조정하는 기능을 완수한다.

[0035]

이와 같은 구성의 적색 형광체는, 청색 파장대를 흡수하고, 적색 파장대 (예를 들어, 620 nm ~ 770 nm의 파장대)에 별광 피크 파장을 갖는 화학적으로 안정적이고 고효율인 형광체이기 때문에, 고색역 백라이트, 고연색성 LED (Light Emitting Diode) 등의 용도에 최적으로 사용된다.

[0036]

< 2. 종래에 있어서의 적색 형광체의 제조 방법>

[0037]

다음으로, 적색 형광체의 종래에 있어서의 제조 방법에 대해, 도 1에 나타내는 플로우 차트를 사용하여 설명한다.

[0038]

도 1에 나타내는 바와 같이, 먼저 원료 혼합 공정 S101을 실시한다. 조성식 (1)을 구성하는 원소를 함유하는 각 원료 화합물은 질소 분위기 중의 클로 박스 내에서 건식법에 의해 혼합된다. 구체적인 건식 혼합의 처리는, 마노 유발 내에서 각 원료 화합물을 분쇄 혼합하는 것이며, 이로써 혼합물이 얻어진다.

[0039]

조성식 (1)을 구성하는 원소를 함유하는 원료 화합물로는, 원소 A의 탄산 화합물 [예를 들어, 탄산스트론튬 ( $SrCO_3$ ), 탄산칼슘 ( $CaCO_3$ ) 등], 질화유로퓸 ( $EuN$ ), 질화실리콘 ( $Si_3N_4$ ), 질화알루미늄 ( $AlN$ ) 및 멜라민 ( $C_3H_6N_6$ )을 준비한다. 그리고, 준비한 각 원료 화합물에 함유되는 조성식 (1)의 원소가 조성식 (1)의 원자수비가 되도록 각 원료 화합물을 소정의 몰비로 청량한다. 멜라민은 플렉스로서, 탄산스트론튬, 질화유로퓸, 질화실리콘 및 질화알루미늄의 전체 몰수의 합계에 대해 소정 비율로 첨가한다. 그리고, 청량한 각 원료 화합물을 건식 혼합하여 혼합물을 생성한다.

[0040]

다음으로, 일차 소성 공정 S102를 실시한다. 이 일차 소성 공정에서는, 상기 혼합물을 소성하여, 적색 형광체의 전구체가 되는 제 1 소성물을 생성한다. 구체적으로는, 질화붕소 (BN) 제 도가니 내에 상기 혼합물을 넣고,  $H_2$  가스 농도를 75%, 열처리 온도를 1400 °C로 설정하고, 2시간의 열처리를 실시한다.

[0041]

이 일차 소성 공정에서는, 융점이 250 °C 이하인 멜라민이 열분해된다. 이 열분해된 탄소 (C), 수소 (H) 가

탄산스트론튬에 함유되는 일부의 산소 (O) 와 결합하여, 탄산 가스 ( $\text{CO}$  혹은  $\text{CO}_2$ ) 나  $\text{H}_2\text{O}$  가 된다. 그리고, 탄산 가스나  $\text{H}_2\text{O}$  는 기화되므로, 상기 제 1 소성물의 탄산스트론튬 중으로부터 일부의 산소가 제거된다. 또, 분해된 멜라민에 함유되는 질소 (N) 에 의해, 환원과 질화가 촉진된다.

[0042] 다음으로, 제 1 분쇄 공정 S103 을 실시한다. 이 제 1 분쇄 공정에서는, 상기 제 1 소성물을 분쇄하여 제 1 분말을 생성한다. 구체적으로는, 질소 분위기 중의 글로 박스 내에서 마노 유발을 사용하여, 상기 제 1 소성물을 분쇄하고, 그 후, 예를 들어 #100 메시 (눈금 간격이 약  $200 \mu\text{m}$ ) 에 통과시켜 제 1 분말을 얻는다.

[0043] 다음으로, 이차 소성 공정 S104 를 실시한다. 이 이차 소성 공정에서는, 상기 제 1 분말을 열처리하여 제 2 소성물을 생성한다. 구체적으로는, 질화붕소 (BN) 제 도가니 내에 상기 제 1 분말을 넣고, 질소 ( $\text{N}_2$ ) 분위기 중에서  $0.85 \text{ MPa}$  로 가압하며, 열처리 온도를  $1800^\circ\text{C}$  로 설정하고, 2 시간의 열처리를 실시한다.

[0044] 다음으로, 제 2 분쇄 공정 S105 를 실시한다. 이 제 2 분쇄 공정에서는, 상기 제 2 소성물을 분쇄하여 제 2 분말을 생성한다. 구체적으로는, 질소 분위기 중의 글로 박스 내에서 마노 유발을 사용하여 분쇄하고, 예를 들어 #420 메시 (눈금 간격이 약  $26 \mu\text{m}$ ) 를 사용하여 분쇄한다.

[0045] 이상에 의해, 원료 혼합 공정 S101 에 있어서 혼합한 원자수비로 각 원소를 함유하는 조성식 (1) 로 나타내는 적색 형광체를 얻을 수 있다.

[0046] 그러나, 전술한 바와 같은 종래의 제조 방법에서는, 원료 혼합 공정 S101 에 있어서 건식법에 의한 혼합 (유발에 의한 분쇄 혼합) 이 이루어지기 때문에, 혼합물 내에 조성 불균일이 생기기 쉬워, 균일한 적색 형광체가 얻어지지 않는 경우가 있다.

[0047] 또, 이차 소성 공정 S104 에 있어서, 고온 조건으로 가압하기 때문에, 열처리노의 균열대가 좁아져 ( $\phi 100$  정도), 소성량의 제한이 발생해 버린다. 또, 일차 소성 공정 S102 에서는, 수소 농도가 폭발 한계치의 4 % 를 초과하는 강환원 분위기에서 열처리하기 위해서 안전 장치의 설치가 필수가 되고, 또 이차 소성 공정 S104 에서는, 고온 조건으로 가압하기 위해서 고온 고압에 견딜 수 있는 열처리노가 필수가 되기 때문에, 고비용인 특수 설비가 필요하게 된다.

[0048] 이와 같이 종래의 제조 방법에서는, 혼합물의 조성 불균일, 소성량의 제한의 발생이나, 강환원 분위기, 고온 고압 조건을 필요로 하기 때문에, 생산성을 향상시키는 것이 곤란하다.

### <3. 적색 형광체의 제조 방법>

[0050] 다음으로, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 적색 형광체의 제조 방법을 도 2 에 나타내는 플로우 차트를 사용하여 설명한다. 본 발명의 일 실시형태에 관련된 적색 형광체의 제조 방법에서는, 부활제 (賦活劑) 인 유로퓸의 공급원으로서, 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 아세트산유로퓸 ( $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ), 탄산유로퓸 ( $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ ) 등의 질소 비함유 유로퓸을 사용한다. 이로써, 습식법에 의한 혼합이 가능해져, 혼합물의 조성 불균일을 막고, 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0051] 먼저, 원료 혼합 공정 S11 에서는, 조성식 (1) 을 구성하는 원소를 함유하는 각 원료 화합물을 혼합하여 혼합물을 얻는다. 구체적으로는, 원소 A, 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 조성식 (1) 의 원자수비가 되도록, 원소 A 함유 화합물, 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성한다.

[0052] 여기서는, 원소 A 함유 화합물로서 원소 A ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ , 또는  $\text{Ba}$  의 적어도 1 개) 의 탄산 화합물, 산화물 등, 실리콘 함유 화합물로서 질화실리콘, 산화실리콘 ( $\text{SiO}_2$ ) 등, 알루미늄 함유 화합물로서 질화알루미늄, 산화알루미늄 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 등, 및 탄소 함유 환원제로서 멜라민, 우레아 등이 바람직하게 사용된다.

[0053] 탄소 함유 환원제가 멜라민인 경우, 멜라민을 원소 A 의 탄산 화합물, 질소 비함유 유로퓸, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수에 대해 65 % 이하 첨가하는 것이 바람직하다. 멜라민량을 65 % 이하로 함으로써, 상압 조건하나  $\text{H}_2$  가스 저농도 분위기하에서 최대의 피크 강도비나 내부 양자 효율을 얻을 수 있다.

[0054] 본 실시형태에 있어서의 혼합은, 습식법 또는 건식법 중 어느 것으로도 사용할 수 있지만, 혼합물에 조성 불균일이 잘 생기지 않는 습식법을 사용하는 것이 바람직하다. 습식법의 구체적인 처리는, 용매에 에탄올을 사용하여 각 원료 화합물을 교반하고, 흡인 여과하여, 침전물을 건조시킨 후, 예를 들어 #110 메시에 통과시켜 실

시된다. 이 습식 혼합은, 글로 박스 내에서 실시할 필요가 없기 때문에, 작업성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 다음으로, 전구체 혼합물을 열처리노에 충전하고, 소성하는 소성 공정 S12 를 실시한다. 이 소성 공정 S12 는 상압 (대기압) 에서 실시되는 것이 바람직하다. 이로써, 열처리노의 균열대가 좁아져 ( $\phi 100$  정도), 소성량의 제한이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0056] 또, 소성 공정 S12 는  $H_2$  가스 농도가 80 % 이하, 보다 바람직하게는  $H_2$  가스 농도가 4 % 이하에서 실시되는 것이 바람직하다. 이로써,  $H_2$  가스 농도가 폭발 한계치의 4 % 를 초과하는 강화된 분위기에서 열처리하기 위한 안전 장치가 필요하지 않게 된다. 또, 본 실시형태에서는  $H_2$  가스 농도가 0 % 인 질소 분위기에서의 소성도 가능하다.

[0057] 또, 소성 공정 S12 는 1400 °C 이상 1800 °C 이하의 온도 범위에서 실시되는 것이 바람직하다. 이 온도 범위에서 소성함으로써, 높은 피크 강도를 갖는 적색 형광체를 얻을 수 있다.

[0058] 또, 소성 공정 S12 는 일차 소성 공정과 이차 소성 공정의 2 단계로 실시해도 된다. 이 경우, 일차 소성 공정 후에 제 1 분쇄 공정을 실시함으로써, 적색 형광체의 조성 불균일을 방지할 수 있다.

[0059] 이 소성 공정 S12 에서는, 예를 들어 탄소 함유 환원제로서 멜라민을 사용하고, 원소 A 의 화합물로서 탄산스트론튬을 사용한 경우, 멜라민이 열분해되어, 탄소 (C), 수소 (H) 가 탄산스트론튬에 함유되는 일부의 산소 (O) 와 결합하여 탄산 가스 ( $CO$  혹은  $CO_2$ ) 나  $H_2O$  가 된다. 그리고, 탄산 가스나  $H_2O$  는 기화되므로, 소성물의 탄산스트론튬 중으로부터 일부의 산소가 제거된다. 또, 분해된 멜라민에 함유되는 질소 (N) 에 의해, 환원과 질화가 촉진된다.

[0060] 다음으로, 분쇄 공정 S13 을 실시한다. 이 분쇄 공정에서는, 예를 들어 질소 분위기 중의 글로 박스 내에서 마노 유발을 사용하여 소성물을 분쇄하고, 예를 들어 #420 메시 (눈금 간격이 약 26  $\mu m$ ) 를 사용하여 분쇄한다.

[0061] 이상에 의해, 원료 혼합 공정 S11 에 있어서 혼합한 원자수비로 각 원소를 함유하는 조성식 (1) 로 나타내는 적색 형광체를 얻을 수 있다. 이 적색 형광체는, 실시예에서 나타내는 바와 같이 우수한 발광 특성을 갖는다.

#### <4. 발광 특성이 양호한 적색 형광체의 구성>

[0063] 본건 발명자들은 전술한 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al), 탄소 (C), 산소 (O), 및 질소 (N) 를 함유하는 적색 형광체에 있어서, X 선 회절 (XRD) 스펙트럼에 있어서, 특정한 회절 패턴을 나타냄으로써, 양호한 발광 강도가 얻어지는 것을 알아내었다.

[0064] 구체적으로는, 사방정계 공간점군  $Pmn21$  (112) 면 (이하 (112) 면이라고 표기한다) 에서 유래하는 회절각 ( $2\theta$ ) 이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 사방정계 공간점군  $Pmn21$  (113) 면 (이하 (113) 면이라고 표기한다) 에서 유래하는 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도에 대해 큰 경우에, 높은 발광 강도가 얻어지는 것을 알아내었다.

[0065] 즉, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체는, 원소 (A), 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 알루미늄 (Al) 및 탄소 (C) 가 상기 조성식 (1) 의 원자수비가 되도록, 원소 (A), 질소 비함유 유로퓸, 실리콘 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물 및 탄소 함유 환원제를 혼합하여 혼합물을 생성하고, 혼합물의 소성과, 그 소성에 의해 얻어진 소성물의 분쇄를 실시함으로써 얻어지고, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타낸다.

[0066] 이와 같은 회절 피크 강도비를 나타내는 결정 구조를 가짐으로써, 1.5 이상의 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 를 얻을 수 있다. 또한, 회절 피크 강도비가 상이한 것은 적색 형광체의 결정 구조가 상이한 것을 의미한다.

[0067] 또, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체는, 상기 조성식 (1) 에 나타내는 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 이 0.072 이하의 낮은 값이어도, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타내어, 우수한 발광 특성을 나타낸다.

[0068] 즉, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체의 제조시에 있어서, 멜라민의 주입량을 삭감시킬 수 있기 때문에, 멜라민에 의해 장치의 배관을 막히게 하는 등의 악영향을 억제할 수 있다.

[0069] 또, 본건 발명자들은 적색 형광체에 있어서, PLE (Photoluminescence Excitation) 스펙트럼이 소정의 발광 특

성을 나타내는 경우, 높은 양자 효율이 얻어지는 것을 알아내었다. 즉, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체는, PLE (Photoluminescence Excitation) 스펙트럼에 있어서, 여기 광장 400 nm 의 발광 강도를 1로 했을 때에 있어서의 여기 광장 550 nm 의 발광 강도의 상대치 (이하, 550 nmPLE 강도/400 nmPLE 강도라고 표기한다) 가 0.48 이상이다.

[0070] 또, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체는, 상기 조성식 (1) 중,  $0.05 \leq x \leq 0.15$  를 만족하는 것이 바람직하다. 조성식 (1)로 나타내는 적색 형광체는, Eu (유로퓸) 의 농도 (x) 에 의해 발광 강도의 피크가 변화하지만, 이와 같은 Eu 의 농도 (x) 의 범위로 함으로써, 높은 외부 양자 효율을 얻을 수 있다.

[0071] <5. 백색 광원의 구성예>

[0072] 다음으로, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 백색 광원을 도 3에 나타내는 개략 단면도를 사용하여 설명한다.

[0073] 도 3에 나타내는 바와 같이, 백색 광원 (1)은, 소자 기판 (11) 상에 형성된 패드부 (12) 상에 청색 발광 다이오드 (21)를 가지고 있다. 소자 기판 (11)에는, 청색 발광 다이오드 (21)를 구동시키기 위한 전력을 공급하는 전극 (13, 14)이 절연성을 유지하여 형성되고, 각각의 전극 (13, 14)은 예를 들어 리드선 (15, 16)에 의해 청색 발광 다이오드 (21)에 접속되어 있다.

[0074] 또, 청색 발광 다이오드 (21)의 주위에는, 예를 들어 수지층 (31)이 형성되고, 그 수지층 (31)에는, 청색 발광 다이오드 (21) 상을 개구하는 개구부 (32)가 형성되어 있다. 이 개구부 (32)에는, 청색 발광 다이오드 (21)의 발광 방향으로 개구 면적이 넓어지는 경사면에 형성되고, 그 경사면에는 반사막 (33)이 형성되어 있다. 즉, 유발상의 개구부 (32)를 갖는 수지층 (31)에 있어서, 개구부 (32)의 벽면 반사막 (33)으로 덮이고, 개구부 (32)의 저면에 청색 발광 다이오드 (21)가 배치된 상태로 되어 있다. 그리고, 개구부 (32) 내에 적색 형광체와 녹색 형광체를 투명 수지에 혼련한 혼련물 (43)이 청색 발광 다이오드 (21)를 덮는 상태로 매입되어 백색 광원 (1)이 구성되어 있다.

[0075] 적색 형광체에는, 상기 서술한 조성식 (1)로 나타내는 적색 형광체가 사용된다. 이 적색 형광체는, 적색 광장대 (예를 들어, 620 nm ~ 770 nm의 광장대)에서 피크 발광 광장을 얻을 수 있어, 발광 강도가 강하고, 휘도가 높다. 그 때문에, 청색 LED의 청색광, 녹색 형광체에 의한 녹색광, 및 적색 형광체에 의한 적색광으로 이루어지는 광의 3 원색에 의한 색역이 넓은 밝은 백색광을 얻을 수 있다.

[0076] <6. 조명 장치의 구성예>

[0077] 다음으로, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 조명 장치를 도 4의 개략 평면도를 사용하여 설명한다.

[0078] 도 4 (A) 및 도 4 (B)에 나타내는 바와 같이, 조명 장치 (5)는, 조명 기판 (51) 상에 도 3을 사용하여 설명한 백색 광원 (1)이 복수 배치되어 있다. 그 배치예는, 예를 들어 도 4 (A)에 나타내는 바와 같이, 정방격자 배열로 해도 되고, 또는 도 4 (B)에 나타내는 바와 같이, 1 행 간격으로 예를 들어 1/2 피치씩 어긋나게 한 배열로 해도 된다. 또, 어긋나게 하는 피치는 1/2에 한정되지 않고, 1/3 피치, 1/4 피치여도 된다. 나아가서는, 1 행마다, 혹은 복수행 (예를 들어 2 행)마다 어긋나게 해도 된다.

[0079] 또, 도시하지는 않았지만, 1 열 간격으로 예를 들어 1/2 피치씩 어긋나게 한 배열로 해도 된다. 어긋나게 하는 피치는 1/2에 한정되지 않고, 1/3 피치, 1/4 피치여도 된다.

[0080] 또한, 1 행마다, 혹은 복수행 (예를 들어 2 행)마다 어긋나게 해도 된다. 즉, 백색 광원 (1)의 어긋나게 하는 방법은 한정되는 것은 아니다.

[0081] 백색 광원 (1)은 도 3을 참조하여 설명한 것과 동일한 구성을 갖는 것이다. 즉, 백색 광원 (1)은, 청색 발광 다이오드 (21)상에, 적색 형광체와 녹색 형광체를 투명 수지에 혼련한 혼련물 (43)을 갖는 것이다. 적색 형광체에는, 상기 서술한 조성식 (1)로 나타내는 적색 형광체가 사용된다.

[0082] 또, 조명 장치 (5)는, 점 발광과 거의 동등한 백색 광원 (1)이 조명 기판 (51)상에 종횡으로 복수 배치되어 있는 점에서 면 발광과 동등하게 되므로, 예를 들어 액정 표시 장치의 백라이트로서 사용할 수 있다. 또, 조명 장치 (5)는, 통상적인 조명 장치, 홀영용 조명 장치, 공사 현장용 조명 장치 등, 여러 용도의 조명 장치에 사용할 수 있다.

[0083] 조명 장치 (5)는 백색 광원 (1)을 사용하고 있기 때문에, 색역이 넓은 밝은 백색광을 얻을 수 있다. 예를 들어, 액정 표시 장치의 백라이트에 사용한 경우, 표시 화면에 있어서 휘도가 높은 순백색을 얻을 수 있어, 표시 화면의 품질의 향상을 도모할 수 있다.

[0084] <7. 액정 표시 장치의 구성예>

[0085] 다음으로, 본 발명의 일 실시형태에 관련된 액정 표시 장치를 도 5의 개략 구성도를 사용하여 설명한다.

[0086] 도 5에 나타내는 바와 같이, 액정 표시 장치 (100)는, 투과 표시부를 갖는 액정 표시 패널 (110)과, 그 액정 표시 패널 (110)을 이면 (표시면과는 반대측의 면) 측에 구비한 백라이트 (120)를 갖는다. 이 백라이트 (120)에는, 도 4를 참조하여 설명한 조명 장치 (5)를 사용한다.

[0087] 액정 표시 장치 (100)에서는, 백라이트 (120)에 조명 장치 (5)를 사용하기 때문에, 광의 3 원색에 의한 색역이 짙은 밝은 백색광으로 액정 표시 패널 (110)을 조명할 수 있다. 따라서, 액정 표시 패널 (110)의 표시 화면에 있어서 휘도가 높은 순백색을 얻을 수 있고, 색재현성이 양호하여 표시 화면의 품질의 향상을 도모할 수 있다.

[0088] 실시예

[0089] <8. 실시예>

[0090] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] <8.1 Eu 원료에 의한 발광 특성의 영향>

[0092] 부활제인 유로퓸의 공급원으로서, 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 아세트산유로퓸 ( $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 탄산유로퓸 ( $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ ), 또는 질화유로퓸 ( $\text{EuN}$ )을 사용하여 각 적색 형광체를 제조하고, 발광 특성을 평가하였다.

[0093] [Eu 공급원 : 산화유로퓸]

[0094] 도 6은 적색 형광체의 제조 방법의 구체예를 나타내는 플로우 차트이다. 이 제조 방법에서는 Eu의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )을 사용하였다. 또, 플렉스로서 멜라민을, 산화유로퓸, 탄산스트론튬, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수의 합계에 대해 소정 비율로 첨가하였다.

[0095] 단계 S21의 원료 혼합 공정에서는, 액상법(습식법)을 사용하고, 용매에 에탄올을 사용하여, 각 원료 화합물을 30분간 교반하고, 흡인 여과하였다. 그리고, 침전물을 80 °C, 8 h의 조건으로 건조 후, #110 메시에 통과시켜 전구체 혼합물을 얻었다.

[0096] 단계 S22의 일차 소성 공정에서는, 전구체 혼합물을 소정량 칭량하여 질화붕소 (BN) 제 도가니에 충전하고,  $\text{H}_2$  가스 농도를 4 %, 열처리 온도를 1400 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하였다.

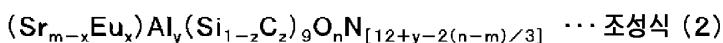
[0097] 단계 S23의 제 1분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 일차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 그 후, #100 메시 (눈금 간격이 약 200  $\mu\text{m}$ )에 통과시켜 제 1분말을 얻었다.

[0098] 단계 S24의 이차 소성 공정에서는, 질화붕소 (BN) 제 도가니 내에 상기 제 1분말을 넣고, 상압 조건에서  $\text{H}_2$  가스 농도를 4 %로 하여, 열처리 온도를 1750 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하였다.

[0099] 단계 S25의 제 2분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 이차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 또한 #420 메시 (눈금 간격이 약 26  $\mu\text{m}$ )를 사용하여 분쇄하였다.

[0100] 이상의 상압 2 단계 소성에 의해, 조성식 (2)로 나타내는 적색 형광체가 얻어졌다. 각 적색 형광체를 ICP (Inductively Coupled Plasma) 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2)를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비)로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 (z)을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식 (장치 : EMIA-U511 (호리바 제작소 제조))으로 분석한 결과, 탄소 함유량 (z)은  $0 < z < 1$ 의 범위인 것이 확인되었다.

[0101] [화학식 3]



[0102] 이 조성식 (2)에 있어서,  $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ 이다.

[0104] [Eu 공급원 : 아세트산유로퓸]

- [0105] Eu 의 공급원으로서 아세트산유로퓸 ( $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 을 사용한 것 이외에는, 전술한 산화유로퓸을 사용한 적색 형광체의 제조 방법과 동일하게, 도 6 에 나타내는 플로우 차트 (상압 2 단계 소성) 에 의해, 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 를 얻었다.
- [0106] 이 상압 2 단계 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.
- [0107] [Eu 공급원 : 탄산유로퓸]
- [0108] 도 7 은 적색 형광체의 제조 방법의 구체예를 나타내는 플로우 차트이다. 이 제조 방법에서는 Eu 의 공급원으로서 탄산유로퓸 ( $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ ) 을 사용하였다. 또, 플러스로서 멜라민을, 탄산스트론튬, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수의 합계에 대해 소정 비율로 첨가하였다.
- [0109] 단계 S31 의 원료 혼합 공정에서는, 액상법 (습식법) 을 사용하고, 용매에 에탄올을 사용하여, 각 원료 화합물을 30 분간 교반하고, 흡인 여과하였다. 그리고, 침전물을  $80^\circ\text{C}$ , 8 h 의 조건으로 건조 후, #110 메시에 통과시켜 전구체 혼합물을 얻었다.
- [0110] 단계 S32 의 일차 소성 공정에서는, 전구체 혼합물을 소정량 칭량하여 질화붕소 (BN) 제 도가니에 충전하고,  $\text{H}_2$  가스 농도를 75 %, 열처리 온도를  $1400^\circ\text{C}$  로 설정하고, 2 시간의 소성을 실시하였다.
- [0111] 단계 S33 의 제 1 분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 일차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 그 후, #100 메시 (눈금 간격이 약  $200\ \mu\text{m}$ ) 에 통과시켜 제 1 분말을 얻었다.
- [0112] 단계 S34 의 이차 소성 공정에서는, 질화붕소 (BN) 제 도가니 내에 상기 제 1 분말을 넣고, 0.85 MPa 의 가압 조건의 질소 ( $\text{N}_2$ ) 분위기에서 열처리 온도를  $1750^\circ\text{C}$  로 설정하고, 2 시간의 소성을 실시하였다.
- [0113] 단계 S35 의 제 2 분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 이차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 또한 #420 메시 (눈금 간격이 약  $26\ \mu\text{m}$ ) 를 사용하여 분쇄하였다.
- [0114] 이상의 가압 2 단계 소성에 의해, 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 가 얻어졌다. 이 가압 2 단계 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.
- [0115] [Eu 공급원 : 질소유로퓸]
- [0116] Eu 의 공급원으로서 질화유로퓸 ( $\text{EuN}$ ) 을 사용한 경우, 습식 혼합이 곤란하기 때문에, 도 1 에 나타내는 종래의 제조 방법으로 적색 형광체를 제조하였다.
- [0117] 즉, 단계 S101 의 원료 혼합 공정에 있어서, 플러스로서 멜라민을, 질화유로퓸, 탄산스트론튬, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수의 합계에 대해 소정 비율로 첨가하고, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 마노 유발 내에서 각 원료 화합물을 분쇄 혼합하였다.
- [0118] 단계 S102 의 일차 소성 공정에서는, 혼합물을 소정량 칭량하여 질화붕소 (BN) 제 도가니에 충전하고,  $\text{H}_2$  가스 농도를 75 %, 열처리 온도를  $1400^\circ\text{C}$  로 설정하고, 2 시간의 열처리를 실시하였다.
- [0119] 단계 S103 의 제 1 분쇄 공정에서는, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 마노 유발을 사용하여 일차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 그 후, #100 메시 (눈금 간격이 약  $200\ \mu\text{m}$ ) 에 통과시켜 제 1 분말을 얻었다.
- [0120] 단계 S104 의 이차 소성 공정에서는, 질화붕소 (BN) 제 도가니 내에 상기 제 1 분말을 넣고, 0.85 MPa 의 가압 조건의 질소 ( $\text{N}_2$ ) 분위기에서 열처리 온도를  $1750^\circ\text{C}$  로 설정하고, 2 시간의 소성을 실시하였다.
- [0121] 단계 S105 의 제 2 분쇄 공정에서는, 질소 분위기의 글로브 박스 내에서 마노 유발을 사용하여 이차 소성에 의한

소성물을 분쇄하고, 또한 #420 메시 (눈금 간격이 약 26  $\mu\text{m}$ ) 를 사용하여 분쇄하였다.

[0122] 이상의 종래의 제조 방법에 의해, 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 가 얻어졌다. 이 종래의 제조 방법에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.

[0123] [발광 특성의 평가]

[0124] 도 8 및 도 9 는 각각 유로퓸의 공급원으로서, 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 아세트산유로퓸 ( $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), 탄산유로퓸 ( $\text{Eu}_2(\text{CO}_3)_3$ ), 또는 질화유로퓸 ( $\text{EuN}$ ) 을 사용하여 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 및 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다. 또한, 적색 형광체의 피크 강도비는, 낫폰 분광사 제조 분광 형광광도계 FP-6500 을 사용하여 전용 셀에 형광체 분말을 충전하고, 파장 450 nm 의 청색 여기광을 조사시켜 측정하였다. 또, 내부 양자 효율은 낫폰 분광사 제조 분광 형광 광도계 FP-6500 을 사용하여 측정하였다. 적색 형광체의 내부 양자 효율은, 형광 스펙트럼의 결과로부터 분광 형광 광도계 부속의 양자 효율 측정 소프트를 사용하여 산출하였다.

[0125] 부활체인 유로퓸의 공급원을 대기 중에 있어서 불안정한 질화유로퓸으로부터 산화유로퓸, 아세트산유로퓸, 또는 탄산유로퓸 대신에 적색 형광체를 제조했을 경우, 멜라민량의 최적치가 각각 상이한 것을 알 수 있었다. 또, 피크 강도비 (YAG 기준) 의 최대치는, 질화유로퓸이 1.91 인데 반해 탄산유로퓸이 1.75, 아세트산유로퓸이 2.03, 산화유로퓸이 2.03 이고, 질소 비함유 유로퓸으로부터 얻어진 적색 형광체는, 질화유로퓸으로부터 얻어진 적색 형광체와 동일한 정도 혹은 동등 이상의 피크 강도를 갖는 것을 알 수 있었다. 또, 최대 내부 양자 효율은, 질화유로퓸이 82.2 % 인데 반해 탄산유로퓸이 78.3 %, 아세트산유로퓸이 83.3 %, 산화유로퓸이 81.4 % 이고, 질소 비함유 유로퓸으로부터 얻어진 적색 형광체는, 질화유로퓸으로부터 얻어진 적색 형광체와 동일한 정도의 최대 내부 양자 효율을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0126] 또, 산화유로퓸, 아세트산유로퓸, 및 탄산유로퓸은, 대기 중에서 안정적이기 때문에, 통상적인 데시케이터에 의한 보관, 청량·혼합시의 글로 박스를 필요로 하지 않아 작업성이 향상되었다.

[0127] <8.2 혼합 방법에 의한 발광 특성의 영향>

[0128] 다음으로, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 을 사용하여 습식 혼합과 건식 혼합의 비교를 실시하였다.

습식 혼합에서는, 용매에 에탄올을 사용하여, 각 원료 화합물을 30 분간 교반하고, 흡인 여과하여, 침전물을 80 °C, 8 h 의 조건으로 건조 후, #110 메시에 통과시켜 전구체 혼합물을 얻었다. 또, 건식 혼합에서는, 각 원료 화합물을 유발에 의해 분쇄 혼합하여 혼합물을 얻었다. 그 후, 도 6 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 상암 2 단계 소성을 실시함으로써, 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 가 얻어졌다.

[0129] 이와 같이 습식 혼합 또는 건식 혼합을 실시하여, 상암 2 단계 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.

[0130] 도 10 및 도 11 은 각각 습식 혼합 또는 건식 혼합에 의해 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 및 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

[0131] 습식 혼합 또는 건식 혼합에 의해 적색 형광체를 제조했을 경우, 멜라민량의 최적치가 각각 상이한 것을 알 수 있었다. 또, 피크 강도비 (YAG 기준) 의 최대치는, 건식 혼합의 경우가 2.03 인데 반해 습식 혼합의 경우가 1.99 이고, 습식 혼합으로 얻어진 적색 형광체는 건식 혼합으로 얻어진 적색 형광체와 거의 동일한 정도의 피크 강도를 갖는 것을 알 수 있었다. 또, 최대 양자 효율은, 건식 혼합의 경우가 81.5 % 인데 반해 습식 혼합의 경우가 80.7 % 이고, 습식 혼합으로 얻어진 적색 형광체는, 건식 혼합으로 얻어진 적색 형광체와 거의 동일한 정도의 최대 내부 양자 효율을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0132] <8.3 소성시의 가압에 의한 발광 특성의 영향>

[0133] 다음으로, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 을 사용하여 소성시의 가압의 유무의 비교를 실시하였다.

가압 소성은 도 7에 나타내는 플로우 차트와 동일한 가압 2 단계 소성에 의해 실시하였다. 즉, 일차 소성 공정에서는,  $\text{H}_2$  가스 농도를 75 %, 열처리 온도를 1400 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하며, 이차 소성 공정에서는, 0.85 MPa의 가압 조건의 질소 ( $\text{N}_2$ ) 분위기에서 열처리 온도를 1750 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하였다.

[0134] 이로써, 조성식 (2)로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 가 얻어졌다.

[0135] 이 가압 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2)를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비)로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ )을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ )은  $0 < z < 1$ 의 범위인 것이 확인되었다.

[0136] 여기서, 일차 소성 공정에 있어서,  $\text{H}_2$  가스 농도를 75 %, 열처리 온도를 1400 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하며, 이차 소성 공정에 있어서, 대기압 (상압) 조건의 질소 ( $\text{N}_2$ ) 분위기 ( $\text{H}_2$  가스 농도 75 %)에서 열처리 온도를 1750 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시한 결과, 도가니에 투입한 내용물이 용융되어 벼렸다.

그래서, 상압 조건하에서  $\text{H}_2$  가스 농도가 4 %인 환원 분위기로 한 결과, 도가니의 내용물은 용융되지 않고 적색 형광체를 얻을 수 있었다.

[0137] 즉, 이 상압 소성에서는, 일차 소성 공정에 있어서,  $\text{H}_2$  가스 농도를 75 %, 열처리 온도를 1400 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하며, 이차 소성 공정에서는, 상압 조건의  $\text{H}_2$  가스 농도 4 %의 환원 분위기에서 열처리 온도를 1750 °C로 설정하고, 2시간의 소성을 실시하였다. 이로써, 조성식 (2)로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ )가 얻어졌다.

[0138] 이 상압 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2)를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비)로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ )을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ )은  $0 < z < 1$ 의 범위인 것이 확인되었다.

[0139] 도 12 및 도 13은 각각 가압 소성 또는 상압 소성에 의해 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 및 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.

[0140] 가압 소성 또는 상압 소성에 의해 적색 형광체를 제조했을 경우, 멜라민량의 최적치가 각각 상이한 것을 알 수 있었다. 또, 피크 강도비 (YAG 기준)의 최대치는, 가압 소성의 경우가 1.91인데 반해 상압 소성의 경우가 2.04이고, 상압 소성으로 얻어진 적색 형광체는, 가압 소성으로 얻어진 적색 형광체와 동등 이상의 최대 피크 강도를 갖는 것을 알 수 있었다. 또, 최대 내부 양자 효율도, 가압 소성의 경우가 82.2 %인데 반해 상압 소성의 경우가 83.3 %이고, 가압 소성과 동등 이상의 내부 양자 효율을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0141] 또, 이차 소성시의  $\text{H}_2$  가스 농도가 0 %인 조건에서도 멜라민량을 50 mol% 이하로 함으로써, 내용물이 용융되지 않고 적색 형광체가 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0142] <8.4 소성시의  $\text{H}_2$  가스 농도에 의한 발광 특성의 영향>

[0143] 다음으로, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )을 사용하여 일차 소성시의  $\text{H}_2$  가스 농도의 영향에 대해 평가하였다. 일차 소성시의  $\text{H}_2$  가스 농도를 각각 4 %, 50 %, 75 %로 한 것 이외에는, 도 7에 나타내는 플로우 차트와 동일한 가압 2 단계 소성에 의해, 조성식 (2)로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ )가 얻어졌다.

[0144] 이 가압 2 단계 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2)를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비)로

적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.

[0145] 도 14 는 일차 소성시의  $H_2$  가스 농도를 4 %, 50 %, 또는 75 % 로 했을 때의 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다.

[0146] 일차 소성시의  $H_2$  가스 농도를 4 %, 50 %, 또는 75 % 로 하여 적색 형광체를 제조했을 경우, 멜라민량의 최적치가 각각 상이한 것을 알 수 있었다. 또, 피크 강도비 (YAG 기준) 의 최대치는, 저농도 (4 %)  $H_2$  가스 조건하의 경우, 멜라민량이 적어도 얻어지고, 고농도 (75 %)  $H_2$  가스 조건하의 경우, 멜라민량을 많게 함으로써 얻어지는 것을 알 수 있었다.

[0147] 또, 일차 소성시의  $H_2$  가스 농도는 0 ~ 4 % 에 있어서도 가능하고, 일차 소성시의  $H_2$  가스 농도를 0 % 로 하여 얻어진 적색 형광체는, 일차 소성시의  $H_2$  가스 농도를 75 % 로 하여 얻어진 적색 형광체와 동등 이상의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0148] <8.5 소성시의 소성 횟수에 의한 발광 특성의 영향>

[0149] 다음으로, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $Eu_2O_3$ ) 을 사용하여 소성 횟수에 대해 평가하였다. 도 6 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 상압 2 단계 소성, 및 도 7 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 가압 2 단계 소성에 의해, 각각 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 가 얻어졌다.

[0150] 이 상압 2 단계 소성, 또는 가압 2 단계 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.

[0151] 또, 제법을 보다 단시간으로 하기 위해, 상압 2 단계 소성에 있어서의 일차 소성 ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h) 을 생략하고, 1 단계 소성에 의한 적색 형광체의 합성을 실시하였다. 도 15 에 상압 1 단계 소성의 플로우 차트를 나타낸다.

[0152] 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $Eu_2O_3$ ) 을 사용하였다. 또, 플렉스로서 멜라민을, 산화유로퓸, 탄산스트론튬, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수의 합계에 대해 소정 비율로 첨가하였다.

[0153] 단계 S41 의 원료 혼합 공정에서는, 액상법 (습식법) 을 사용하고, 용매에 에탄올을 사용하여, 각 원료 화합물을 30 분간 교반하고, 흡인 여과하였다. 그리고, 침전물을  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 8 h 의 조건으로 건조 후, #110 메시에 통과시켜 전구체 혼합물을 얻었다.

[0154] 단계 S42 의 소성 공정에서는, 전구체 혼합물을 소정량 청량하여 질화붕소 (BN) 제 도가니에 충전하고, 상압 조건에서  $H_2$  가스 농도를 4 % 로 하여, 열처리 온도를  $1750\text{ }^\circ\text{C}$  로 설정하고, 2 시간의 소성을 실시하였다.

[0155] 단계 S43 의 분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 소성물을 분쇄하고, 또한 #420 메시 (눈금 간격이 약  $26\text{ }\mu\text{m}$ ) 를 사용하여 분쇄하였다.

[0156] 이상의 상압 1 단계 소성에 의해, 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체가 얻어졌다. 이 상압 1 단계 소성에 의해 얻어진 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.

[0157] 이로써 상압 2 단계 소성에 있어서의 일차 소성 ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h) 의 생략이 가능하다는 것이 확인되어, 보다 단시간에서의 제조가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또, 전구체의 혼합 후에 예를 들어 #110 메시 패스를 실시함으로써, 상압 1 단계 소성에 있어서도 균일한 조성이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

- [0158] 도 16 및 도 17 은 각각 가압 2 단계 소성, 상압 2 단계 소성, 또는 상압 1 단계 소성에 의해 제조된 각 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 및 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.
- [0159] 가압 2 단계 소성, 상압 2 단계 소성, 또는 상압 1 단계 소성에 의해 적색 형광체를 제조했을 경우, 멜라민량의 최적치가 각각 상이한 것을 알 수 있었다. 또, 피크 강도비 (YAG 기준)의 최대치는, 가압 2 단계 소성의 경우가 1.91, 상압 2 단계 소성의 경우가 2.03, 및 상압 1 단계 소성의 경우가 1.99 가 되어, 상압 소성으로 얻어진 적색 형광체는, 가압 소성으로 얻어진 적색 형광체보다 높은 피크 강도를 갖는 것을 알 수 있었다. 또, 상압 2 단계 소성으로 얻어진 적색 형광체 및 상압 1 단계 소성으로 얻어진 적색 형광체는, 거의 동일한 정도의 피크 강도가 얻어졌다. 또, 최대 내부 양자 효율은, 가압 2 단계 소성의 경우가 82 %, 상압 2 단계 소성의 경우가 81 %, 및 상압 1 단계 소성의 경우가 81 % 이고, 상압 소성 또는 가압 소성의 어느 쪽으로 제조해도 동일한 정도의 내부 양자 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 또, 멜라민량을 탄산스트론튬, 질소비함유 유로퓸, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수에 대해 65 % 이하로 함으로써, 상압 조건하나  $H_2$  가스 저농도 분위기하에서 최대의 피크 강도비나 내부 양자 효율을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0160] <8.6 소성시의 온도에 의한 발광 특성의 영향>
- [0161] 다음으로, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $Eu_2O_3$ ) 을 사용하여 이차 소성시에 있어서의 소성 온도의 영향에 대해 평가하였다. 도 6 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 상압 2 단계 소성에 있어서, 전구체 열처리 공정 및 일차 소성 공정의  $H_2$  가스 농도를 75 % 로 하고, 이차 소성 공정의 소성 온도를 1500 °C, 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C, 또는 1800 °C 로 함으로써, 조성식 (2) 로 나타내는 적색 형광체 ( $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$ ) 가 얻어졌다.
- [0162] 각 적색 형광체를 ICP 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (2) 를 구성하는 스트론튬, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 ( $z$ ) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식으로 분석한 결과, 탄소 함유량 ( $z$ ) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.
- [0163] 도 18 은 소성 온도를 1500 °C, 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C, 또는 1800 °C 로 하여 제조된 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다. 이차 소성 공정의 소성 온도가 변경됨으로써, 멜라민량의 최적치가 각각 상이한 것을 알 수 있었다. 또, 소성 온도의 상승과 함께 피크 강도비 (YAG 기준) 가 증대되는 것을 알 수 있었다.
- [0164] 또, 도 19 는 1500 °C, 1600 °C, 1700 °C, 1750 °C, 또는 1800 °C 의 각 소성 온도에 있어서의 최대 피크 강도비 (YAG 기준) 를 나타내는 그래프이다. 전술한 상압 2 단계 소성의 조건에서는, 이차 소성 공정의 소성 온도는 1750 °C 에 있어서 최대의 피크 강도가 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0165] <8.7 다른 조성의 적색 형광체의 제조>
- [0166] 다음으로, 도 20 에 나타내는 플로우 차트에 의해, 다른 조성의 적색 형광체를 제조하였다. 이 제조 방법에서는 Eu 의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $Eu_2O_3$ ) 을 사용하였다. 또, 플럭스로서 멜라민을, 산화유로퓸, 탄산스트론튬, 탄산칼슘, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수의 합계에 대해 소정 비율로 첨가하였다.
- [0167] 단계 S51 의 원료 혼합 공정에서는 액상법 (습식법) 을 사용하고, 용매에 에탄올을 사용하여, 각 원료 화합물을 30 분간 교반하고, 흡인 여과하였다. 그리고, 침전물을 80 °C, 8 h 의 조건으로 건조 후, #110 메시에 통과시켜 전구체 혼합물을 얻었다.
- [0168] 단계 S52 의 일차 소성 공정에서는, 전구체 혼합물을 소정량 청량하여 질화붕소 (BN) 제 도가니에 충전하고, 질소 가스 농도를 100 % ( $H_2$  가스 농도 0 %), 열처리 온도를 1400 °C 로 설정하고, 2 시간의 소성을 실시하였다.
- [0169] 단계 S53 의 제 1 분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 일차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 그 후, #100 메시 (눈금 간격이 약 200  $\mu m$ ) 에 통과시켜 제 1 분말을 얻었다.
- [0170] 단계 S54 의 이차 소성 공정에서는, 질화붕소 (BN) 제 도가니 내에 상기 제 1 분말을 넣고, 상압 조건에서 질소 가스 농도를 100 % ( $H_2$  가스 농도 0 %) 로 하여, 열처리 온도를 1700 °C 로 설정하고, 2 시간의 소성을 실시하였다.

- [0171] 단계 S55 의 제 2 분쇄 공정에서는, 마노 유발을 사용하여 이차 소성에 의한 소성물을 분쇄하고, 또한 #420 메시 (눈금 간격이 약 26  $\mu\text{m}$ ) 를 사용하여 분쇄하였다.
- [0172] 이상의 질소 분위기 상압 2 단계 소성에 의해, 조성식 (3) 으로 나타내는 적색 형광체가 얻어졌다. 각 적색 형광체를 ICP (Inductively Coupled Plasma) 발광 분석 장치로 분석한 결과, 원재료 화합물 중에 함유되는 조성식 (3) 을 구성하는 스트론튬, 칼슘, 유로퓸, 알루미늄 및 실리콘은, 거의 그대로의 몰비 (원자수비) 로 적색 형광체 중에 함유되는 것이 확인되었다. 또, 각 적색 형광체의 탄소 함유량 (z) 을 ICP 발광 분석 장치 및 산소 기류 중 연소-NDIR 검출 방식 (장치 : EMIA-U511 (호리바 제작소 제조)) 으로 분석한 결과, 탄소 함유량 (z) 은  $0 < z < 1$  의 범위인 것이 확인되었다.
- [0173] [화학식 4]
- [0174]  $[(\text{Sr}_{0.7} \text{Ca}_{0.3})_{m-x} \text{Eu}_x] \text{Al}_y (\text{Si}_{1-z} \text{C}_z)_9 \text{O}_n \text{N}_{[12+y-2(n-m)/3]} \cdots \text{조성식 (3)}$
- [0175] 이 조성식 (3) 에 있어서,  $m = 3.79$ ,  $x = 0.142$ ,  $y = 0.473$  이다.
- [0176] 도 21 은 조성식 (3) 으로 나타내는 적색 형광체 (멜라민량 26 mol%) 의 발광 · 여기 스펙트럼이다. 도 21 에 나타내는 스펙트럼에 의해, 이 적색 형광체는 청색광을 흡수하여, 650 nm 부근에 발광 피크를 갖는 적색 발광인 것이 확인되고, 청색 LED 여기에 의한 백색 LED 용 형광체로서 적용 가능하다는 것이 확인되었다.
- [0177] 도 22 및 도 23 은 멜라민량에 대한 적색 형광체의 피크 강도비 (YAG 기준) 및 내부 양자 효율을 나타내는 그래프이다.
- [0178] 전술한 질소 분위기 상압 2 단계 소성에 의해 조성식 (3) 으로 나타내는 적색 형광체를 제조하는 경우, 멜라민량이 적을수록 피크 강도비 (YAG 기준) 및 내부 양자 효율이 높아지는 것을 알 수 있었다. 도 22 및 도 23 에 나타내는 결과에서는, 멜라민량 26 mol% 에 있어서 최대 피크 강도 1.77 및 최대 내부 양자 효율 80.9 % 가 얻어졌다.
- [0179] <8.8 발광 강도와 X 선 회절 스펙트럼의 관계>
- [0180] 또, 본건 발명자들은 전술한 유로퓸 (Eu), 실리콘 (Si), 탄소 (C), 산소 (O), 및 질소 (N) 를 함유하는 적색 형광체에 있어서, X 선 회절 (XRD) 스펙트럼에 있어서, 특정한 회절 패턴을 나타냄으로써, 양호한 발광 강도가 얻어지는 것을 알아내었다.
- [0181] 구체적으로는, 사방정계 공간점군 Pmn21 (112) 면 (이하 (112) 면이라고 표기한다) 에서 유래하는 회절각 ( $2\theta$ ) 이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가, 사방정계 공간점군 Pmn21 (113) 면 (이하 (113) 면이라고 표기한다) 에서 유래하는 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도에 대해 큰 경우에, 높은 발광 강도가 얻어지는 것을 알아내었다.
- [0182] 이 발광 강도와 X 선 회절 스펙트럼의 관계에 대해, 도 1 에 나타내는 종래의 제조 방법에 의해 제조한 샘플 1 (Eu : 3.75 mol%, Al : 0 mol%, Ca : 0 mol%), 샘플 2 (Eu : 3.75 mol%, Al : 0 mol%, Ca : 20 mol%), 샘플 3 (Eu : 3.75 mol%, Al : 5 mol%, Ca : 0 mol%) 및 샘플 4 (Eu : 3.75 mol%, Al : 10 mol%, Ca : 25 mol%) 를 사용하여 설명한다.
- [0183] 하기 조성식 (4) 에 있어서, 샘플 1 은  $a = 0$ ,  $m = 3.6$ ,  $x = 0.135$ ,  $y = 0$ , 샘플 2 는  $a = 0.2$ ,  $m = 3.6$ ,  $x = 0.135$ ,  $y = 0$ , 샘플 3 은  $a = 0$ ,  $m = 3.79$ ,  $x = 0.142$ ,  $y = 0.47$ , 및 샘플 4 는  $a = 0.25$ ,  $m = 4.0$ ,  $x = 0.15$ ,  $y = 1.0$  이다.
- [0184] [화학식 5]
- [0185]  $[(\text{Sr}_{1-a} \text{Ca}_a)_{m-x} \text{Eu}_x] \text{Al}_y (\text{Si}_{1-z} \text{C}_z)_9 \text{O}_n \text{N}_{[12+y-2(n-m)/3]} \cdots \text{조성식 (4)}$
- [0186] 단, 조성식 (1) 중의  $z$ ,  $n$  은  $0 < z < 1$ ,  $0 < n < 10$  이 되는 관계를 만족한다.
- [0187] 이들 샘플 1 ~ 4 의 각 적색 형광체에 대해, 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 발광 스펙트럼 및 X 선 회절 스펙트럼을 측정하였다. 발광 스펙트럼은, 닛폰 분광사 제조 분광 형광 광도계 FP-6500 을 사용하여 측정하였다. 전용 셀에 형광체 분말을 충전하고, 파장 450 nm 의 청색 여기광을 조사하여, 발광 스펙트럼을 측정하였다. 그리고, 발광 스펙트럼의 최대 피크 높이로부터 발광 피크 강도를 구하였다. X 선 회절 스펙트럼

은, Cu-K $\alpha$  선의 X 선의 분말 X 선 해석계 (주식회사 리가쿠 제조)를 사용하여 측정하였다.

[0188] 도 24 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 1)의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 24 에 나타내는 바와 같이, 멜라민의 첨가량을 증가시킴에 따라, 발광 강도가 향상되어, 발광이 단파장측으로 시프트하는 것을 알 수 있었다.

[0189] 도 25 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 1)의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 또, 도 26 은 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그래프이다. 또, 도 27 은 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이  $36.0^\circ \sim 36.6^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준)의 관계를 나타내는 도면이다.

[0190] 도 25 ~ 도 27 에 나타내는 바와 같이, 샘플 1 의 적색 형광체는, (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 가 정비례의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.

[0191] 도 28 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 2)의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 28 에 나타내는 바와 같이, 멜라민의 첨가량을 증가시킴에 따라, 발광 강도가 향상되어, 발광이 단파장측으로 시프트하는 것을 알 수 있었다.

[0192] 도 29 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 2)의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 또, 도 30 은 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그래프이다. 또, 도 31 은 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이  $36.0^\circ \sim 36.6^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준)의 관계를 나타내는 도면이다.

[0193] 도 29 ~ 도 31 에 나타내는 바와 같이, 샘플 2 의 적색 형광체는, (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 가 정비례의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.

[0194] 도 32 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 3)의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 32 에 나타내는 바와 같이, 멜라민의 첨가량을 증가시킴에 따라, 발광 강도가 향상되어, 발광이 단파장측으로 시프트하는 것을 알 수 있었다.

[0195] 도 33 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 3)의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 또, 도 34 는 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그래프이다. 또, 도 35 는 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이  $36.0^\circ \sim 36.6^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준)의 관계를 나타내는 도면이다.

[0196] 도 33 ~ 도 35 에 나타내는 바와 같이, 샘플 3 의 적색 형광체는, (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 가 정비례의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.

[0197] 도 36 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 4)의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

도 36 에 나타내는 바와 같이, 멜라민의 첨가량을 증가시킴에 따라, 발광 강도가 향상되어, 발광이 단파장측으로 시프트하는 것을 알 수 있었다.

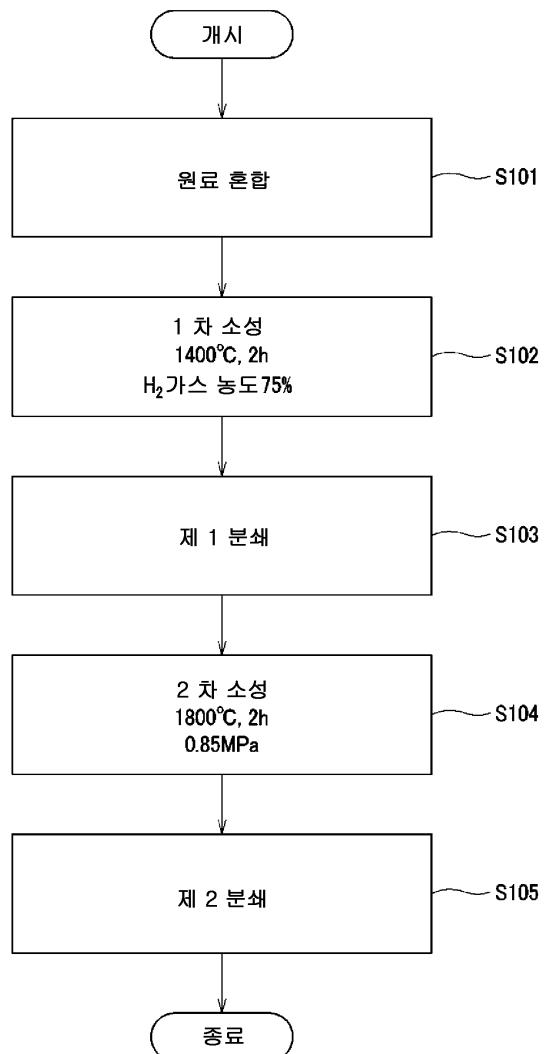
[0198] 도 37 은 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체 (샘플 4)의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 또, 도 38 은 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 각 회절각에서의 피크 강도의 회절 피크 강도비를 나타내는 그래프이다. 또, 도 39 는 회절각이  $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도에 대한 회절각이  $36.0^\circ \sim 36.6^\circ$ 의 위치에 존재하는 피크 강도의 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준)의 관계를 나타내는 도면이다.

- [0199] 도 37 ~ 도 39 에 나타내는 바와 같이, 샘플 4 의 적색 형광체는, (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비와, 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 가 정비례의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.
- [0200] 이상과 같이, 샘플 1 ~ 4 의 각 적색 형광체의 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비와 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 가, Al 의 유무나 Ca 의 유무에 상관없이 정비례의 관계에 있는 것을 알 수 있었다.
- [0201] 특히, (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비가 0.65 이상을 나타내는 결정 구조를 갖는 적색 형광체는, 1.5 이상의 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 를 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.
- [0202] <8.9 본 제법에 의한 적색 형광체>
- [0203] 다음으로, 본 제법에 의한 적색 형광체와 종래의 제법에 의한 적색 형광체를 조성을 동일하게 하여 비교하였다. 실시예 1 의 적색 형광체는, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 을 사용하고, 도 6 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 습식 혼합을 사용한 상압 2 단계 소성을 실시하여 제조하였다. 멜라민 주입량은 29 mol% 로 하였다. 또, 실시예 2 의 적색 형광체는, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 을 사용하고, 도 15 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 습식 혼합을 사용한 상압 1 단계 소성을 실시하여 제조하였다. 멜라민 주입량은 29 mol% 로 하였다.
- [0204] 또, 종래의 제법에 의한 적색 형광체는, 유로퓸의 공급원으로서 질화유로퓸 ( $\text{EuN}$ ) 을 사용하고, 도 1 에 나타내는 종래의 제조 방법으로 적색 형광체를 제조하였다. 즉, 단계 S101 의 원료 혼합 공정에서는 건식 혼합을 사용하고, 단계 S102 의 일차 소성 공정에서는  $\text{H}_2$  가스 농도를 75 % 로 하고, 단계 S104 의 이차 소성 공정에서는 0.85 MPa 의 가압 조건으로 소성을 실시하였다. 멜라민 주입량은 30 mol% 로 하고, 그 이외의 Sr, Eu, Al, Si 의 원료 주입량은 본 제법에 의한 적색 형광체의 조성과 동일하게 되도록 하였다.
- [0205] 이들 적색 형광체에 대해, Sr, Eu, Al, Si 의 원소 측정을 ICP 발광 분석 장치, N 의 원소 측정을 임펄스 가열 용해 TCD 법, O 의 원소 측정을 임펄스 가열 용해 ND-IR 법, 및 C 의 원소 측정을 산소 기류 중 연소 ND-IR 법으로 실시하였다. 그 결과, 이들 적색 형광체는, 조성식 (2) 에 있어서,  $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.474$  의 값이 되었다. 또, 실시예 1 의 적색 형광체의 탄소 함유량은 0.032 wt% 이고, 조성식 (2) 의 z 의 값으로 환산하면 0.023 이고, 실시예 2 의 적색 형광체의 탄소 함유량은 0.1 wt% 이고, 조성식 (2) 의 z 의 값으로 환산하면 0.072 였다. 또, 종래의 제법에 의한 적색 형광체의 탄소 함유량은 0.038 wt% 이고, 조성식 (2) 의 z 의 값으로 환산하면 0.027 이었다.
- [0206] 도 40 은 실시예 1 의 적색 형광체의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 실시예 1 의 적색 형광체의 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비는 0.93 이었다. 또, 실시예 1 의 적색 형광체의 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 는 1.99 였다.
- [0207] 또, 실시예 2 의 적색 형광체의 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비는 1.00 이었다. 또, 실시예 2 의 적색 형광체의 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 는 1.74 였다.
- [0208] 또, 도 41 은 종래의 제법에 의한 적색 형광체의 XRD 스펙트럼에 대해, 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도로 규격화한 스펙트럼을 나타내는 도면이다. 종래의 제법에 의한 적색 형광체의 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비는 0.23 이었다. 또, 종래의 제법에 의한 적색 형광체의 발광 피크 강도비 (YAG 기준) 는 0.82 였다.
- [0209] 이들의 결과로부터, 본 제법에 의하면, 탄소 함유량이 적은 (z 의 값이 작은) 조성계의 적색 형광체에 있어서도 양호한 발광을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다. 구체적으로는, 탄소 함유량 (z) 이 0.072 이하의 낮은 값이어도, 사방정계 공간점군  $\text{Pmn}21$  에 있어서 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비가 0.65 이상을 나타내는 결정 구조가 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0210] 한편, 종래의 제법에서는, 탄소 함유량 (z) 이 0.072 이하의 낮은 값인 경우, 사방정계 공간점군  $\text{Pmn}21$  에 있어서 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비가 0.65 이상을 나타내는 결정 구조가 얻어지지 않는다.

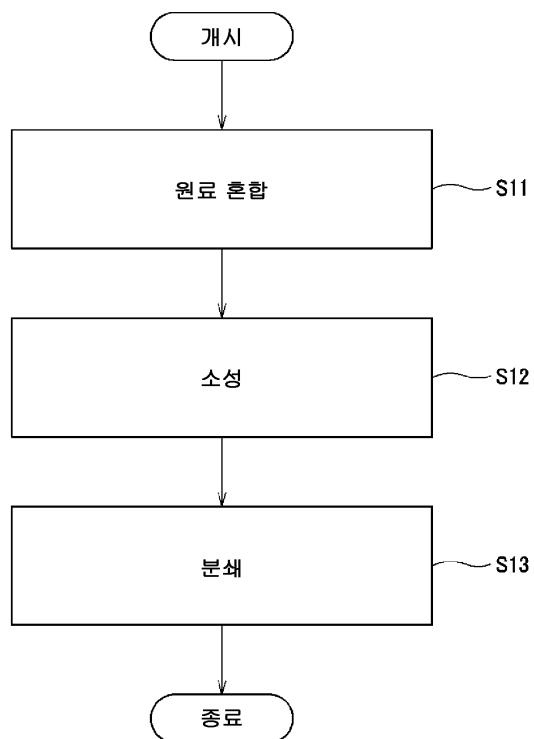
- [0211] 즉, 본 제법에 의한 적색 형광체는, 탄소 함유량 (z) 이 0.072 이하의 낮은 값이어도, 사방정계 공간점군 Pmn21에 있어서 (113) 면에서 기인하는 회절 피크에 대한 (112) 면에서 기인하는 회절 피크 강도비가 0.65 이상을 나타내는 점에서, 종래의 제법에 의한 적색 형광체와 결정 구조가 상이한 것을 알 수 있었다.
- [0212] <8.10 PLE (Photoluminescence Excitation) 스펙트럼의 발광 특성>
- [0213] 도 42 는 멜라민 첨가량을 변화시켰을 때의 각 적색 형광체의 여기 파장 400 nm 의 발광 강도를 1로 했을 때에 있어서의 여기 파장 550 nm 의 발광 강도 (이하, 550 nmPLE 강도/400 nmPLE 강도라고 표기한다) 와 외부 양자 효율의 관계를 나타내는 그래프이다. 550 nmPLE 강도/400 nmPLE 강도는, 각 적색 형광체의 PLE 스펙트럼에 있어서, 여기 파장 400 nm 의 발광 강도를 1로 했을 때에 있어서의 여기 파장 550 nm 의 발광 강도의 상대치로 하였다. 또, 각 적색 형광체의 외부 양자 효율은, 낫폰 분광사 제조 분광 형광 광도계 FP-6500 을 사용하여 측정하였다. 전용 셀에 형광체 분말을 충전하고, 파장 450 nm 의 청색 여기광을 조사시켜 형광 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를, 분광 형광 광도계 부속의 양자 효율 측정 소프트를 사용하여 적색의 외부 양자 효율을 산출하였다.
- [0214] 적색 형광체는, 유로퓸의 공급원으로서 산화유로퓸 ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) 을 사용하고, 도 6 에 나타내는 플로우 차트와 동일한 습식 혼합을 사용한 상압 2 단계 조성을 실시하여 샘플 A, B 를 제조하였다. 상기 조성식 (4) 에 있어서, 샘플 A ( $\text{Eu} : 1.75 \text{ mol\%}$ ,  $\text{Al} : 5 \text{ mol\%}$ ,  $\text{Ca} : 0 \text{ mol\%}$ ) 는  $a = 0$ ,  $m = 3.79$ ,  $x = 0.0663$ ,  $y = 0.4736$  이다. 또, 샘플 B ( $\text{Eu} : 3.75 \text{ mol\%}$ ,  $\text{Al} : 5 \text{ mol\%}$ ,  $\text{Ca} : 30 \text{ mol\%}$ ) 는  $a = 0.3$ ,  $m = 3.79$ ,  $x = 0.142$ ,  $y = 0.4736$  이다.
- [0215] 또, 멜라민 첨가량은, 탄산칼슘, 산화유로퓸, 질화실리콘, 및 질화알루미늄의 전체 몰수에 대해 22 %mol 이상 50 %mol 이하의 범위로 하였다.
- [0216] 도 42 에 나타내는 그래프로부터 550 nmPLE 강도/400 nmPLE 강도가 0.48 이상임으로써, 높은 외부 양자 효율이 얻어지는 것을 알 수 있었다.
- [0217] 또, 도 42 에 있어서 샘플 A 와 샘플 B 를 비교하면, Eu 농도가 1.75 % 인 경우와 3.75 % 인 경우에는, 플롯이 평행 이동하는 형태가 되는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터, 상기 조성식 (2) 중,  $0.05 \leq x \leq 0.15$  의 범위에 있어서, Eu 농도 (x) 를 변화시킴으로써, 적색 형광체의 외부 양자 효율을 향상시키는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다.
- [0218] 이상, 설명한 바와 같이, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체는, X 선 회절 패턴에 있어서, 회절각이  $36^\circ \sim 36.6^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도가 회절각이  $35^\circ \sim 36^\circ$  의 위치에 존재하는 피크 강도의 0.65 배 이상을 나타내어, 우수한 발광 특성을 나타낸다. 또, 상기 조성식 (1) 에 나타내는 적색 형광체의 탄소 함유량 (z) 이 0.072 이하의 낮은 값이어도 우수한 발광 특성을 나타낸다. 또, 적색 형광체의 탄소 함유량 (z) 이 낮은 값인 경우, 원료에 사용하는 멜라민량이 적어도 되기 때문에, 원료 사용량이 억제되어 비용 퍼포먼스가 높다.
- [0219] 또, 본 실시형태에 있어서의 적색 형광체의 제조 방법은, 멜라민의 주입량을 삭감할 수 있어, 멜라민 사용량에 의한 비용을 억제할 수 있다. 또, 멜라민 주입량을 삭감에 의해, 멜라민에 의해 장치의 배관이 막히는 등의 악영향을 억제할 수 있고, 장치의 후단측에 필터를 형성할 필요가 없어, 러닝 코스트를 억제할 수 있다.
- 부호의 설명**
- [0220]
- 1 백색 광원,
  - 5 조명 장치,
  - 21 청색 발광 다이오드,
  - 43 혼련물,
  - 100 액정 표시 장치,
  - 110 액정 표시 패널,
  - 120 백라이트 (조명 장치 (5))

## 도면

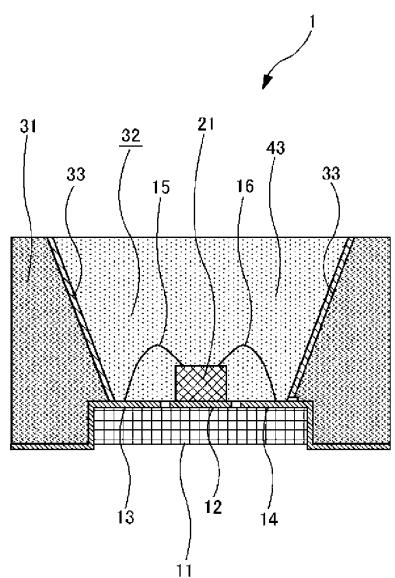
## 도면1



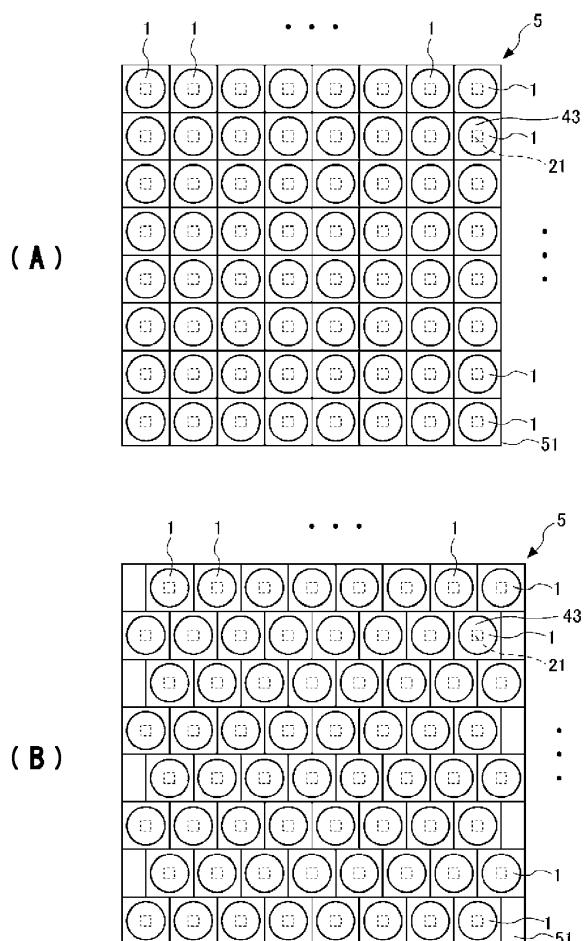
도면2



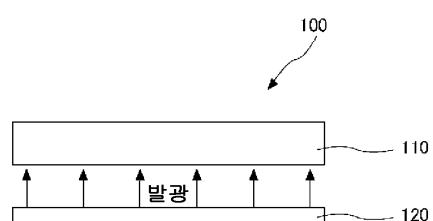
도면3



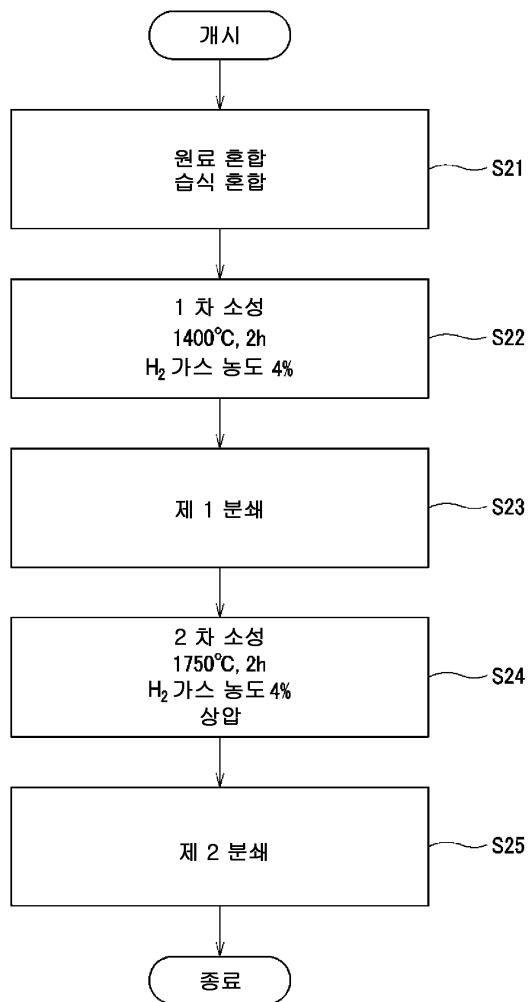
도면4



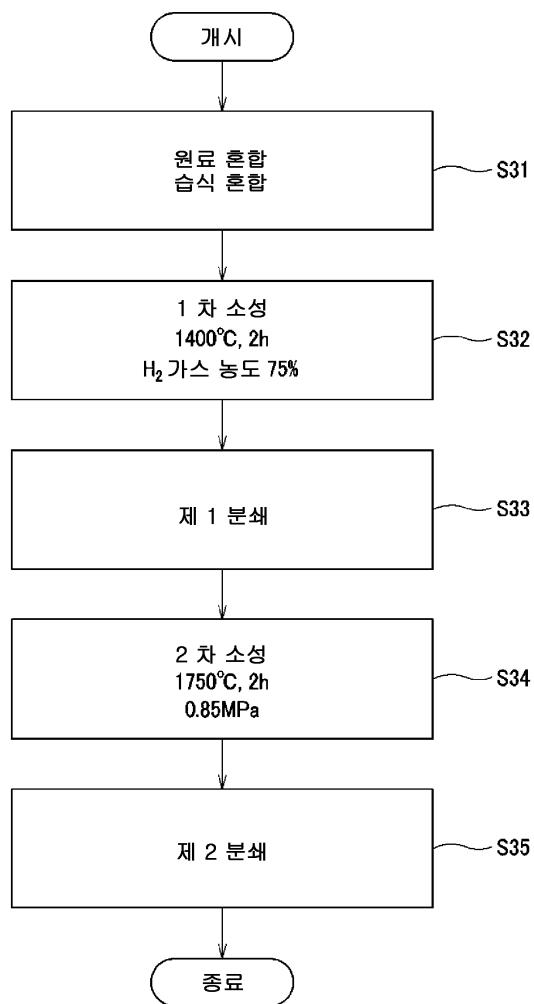
도면5



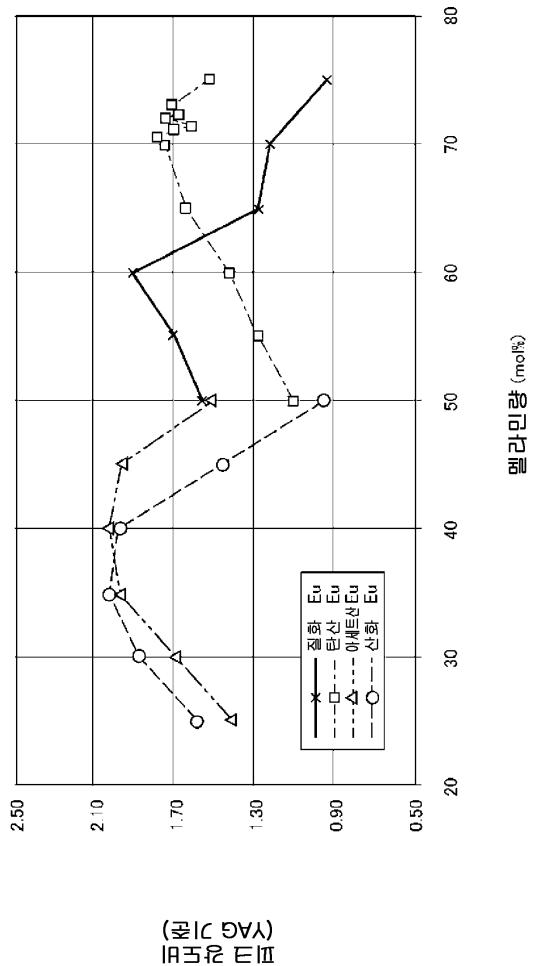
## 도면6



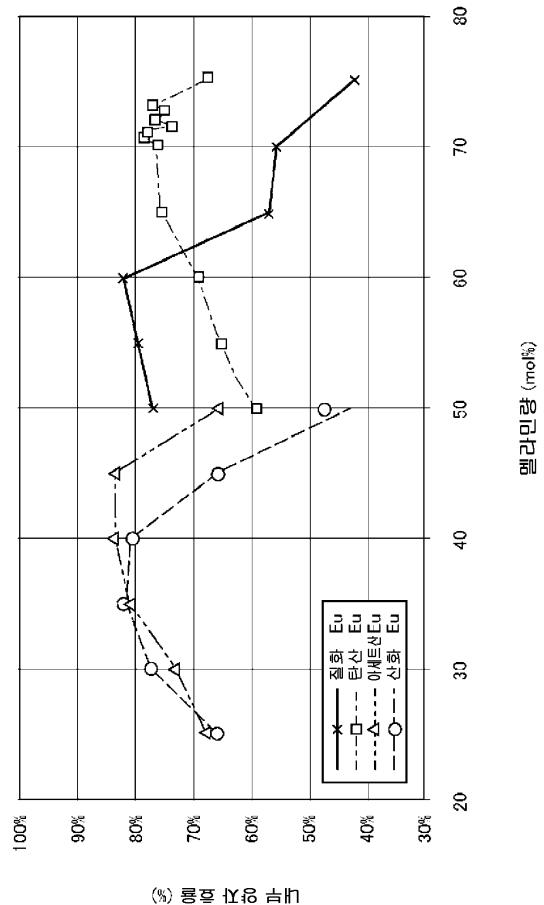
## 도면7



도면8

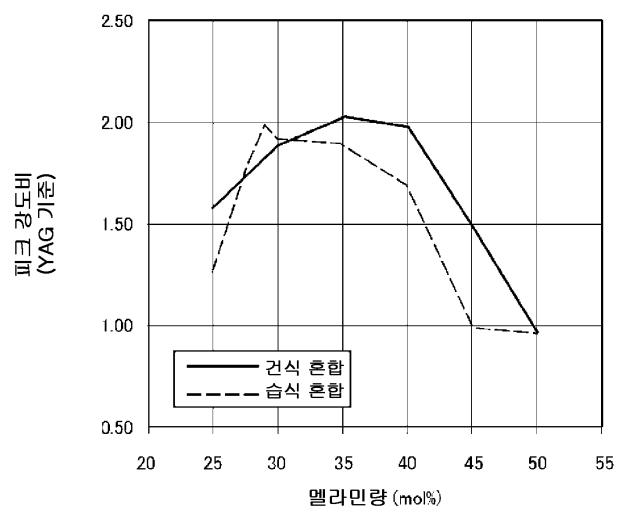


도면9

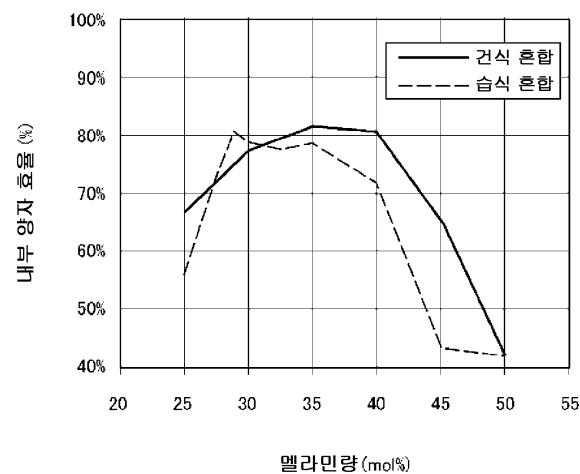


(%) 페로비

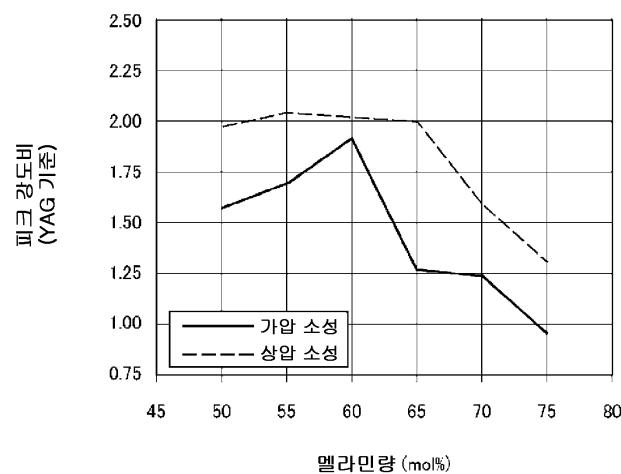
도면10



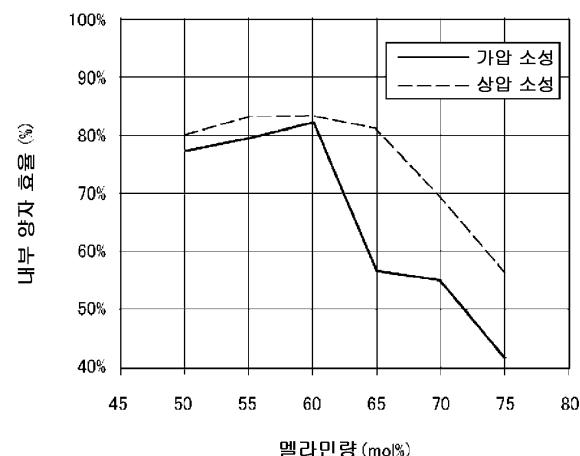
도면11



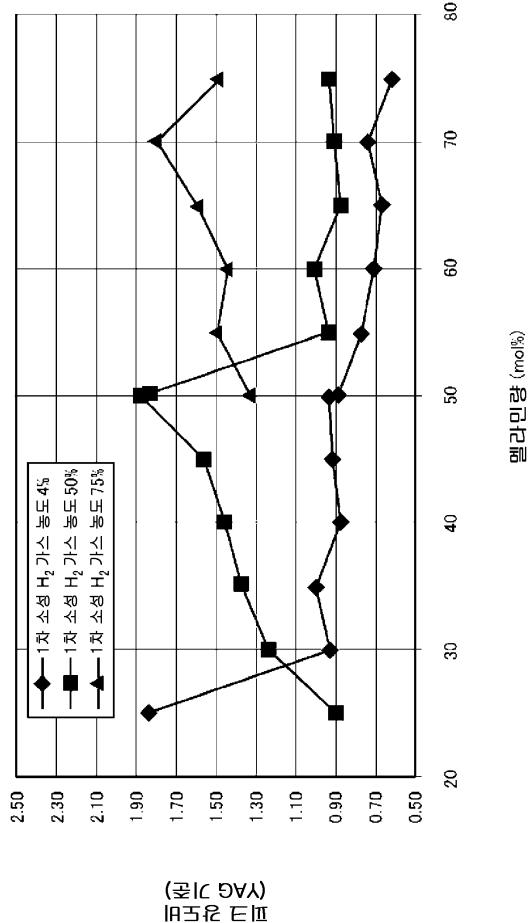
도면12



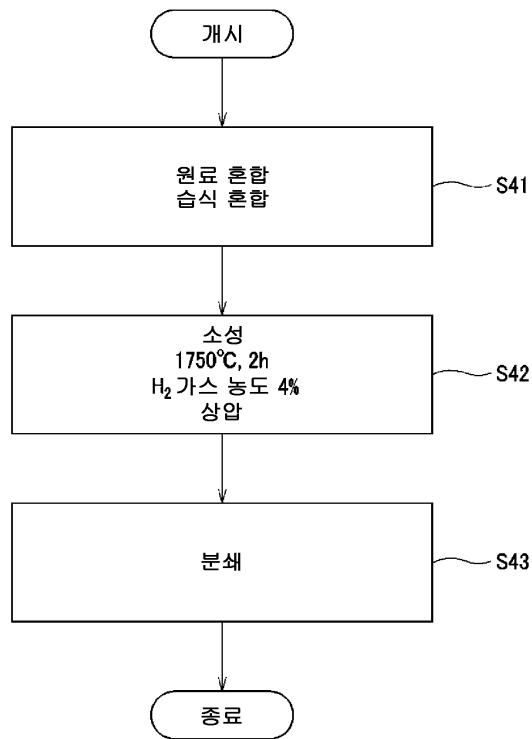
도면13



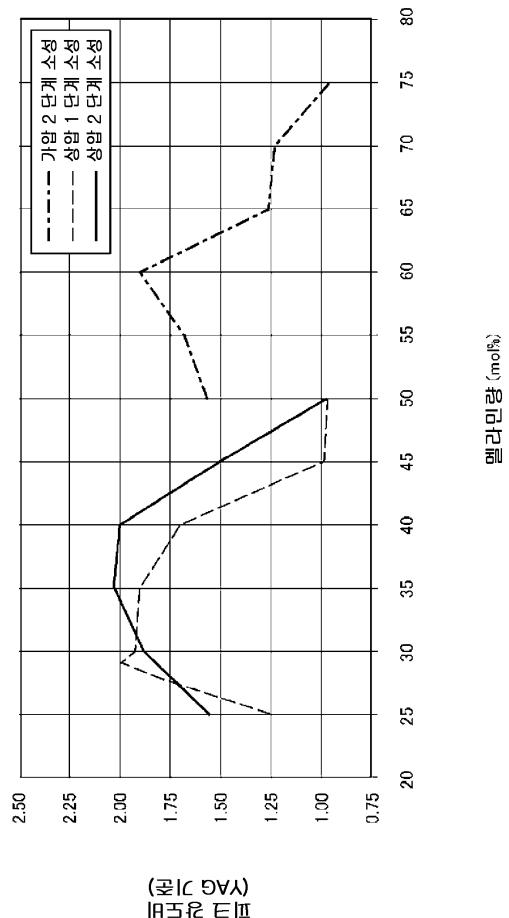
도면14



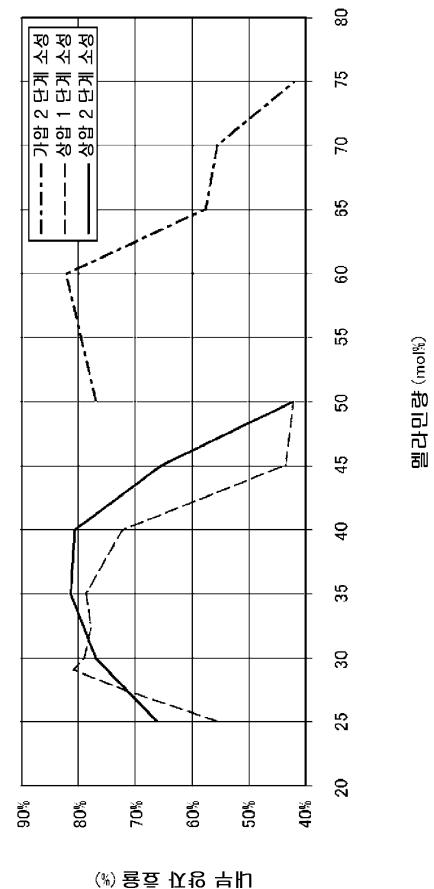
도면15



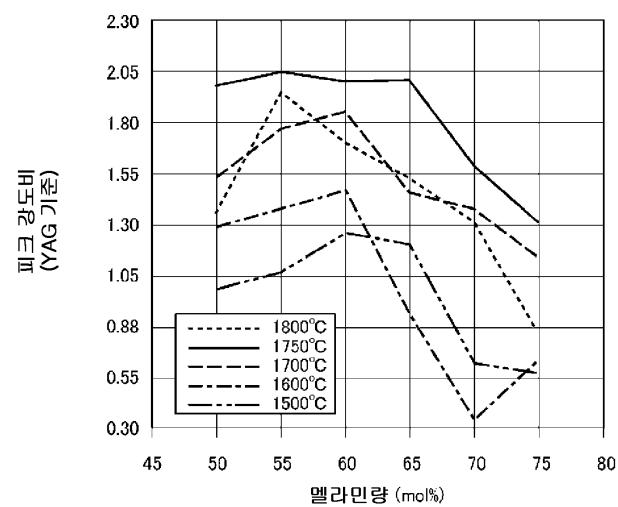
도면16



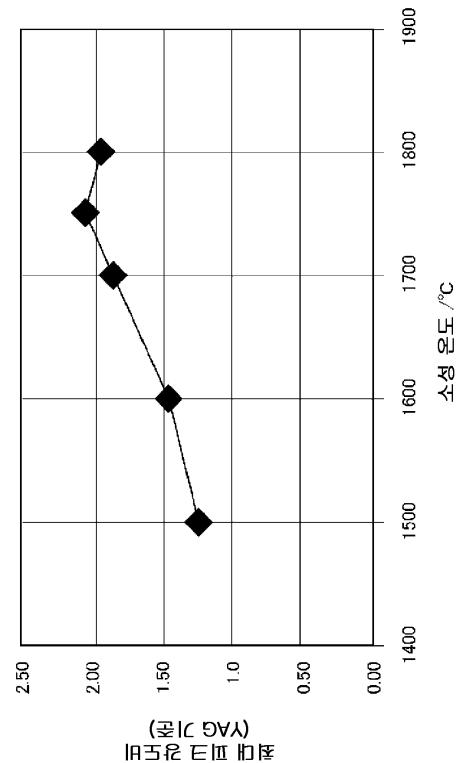
도면17



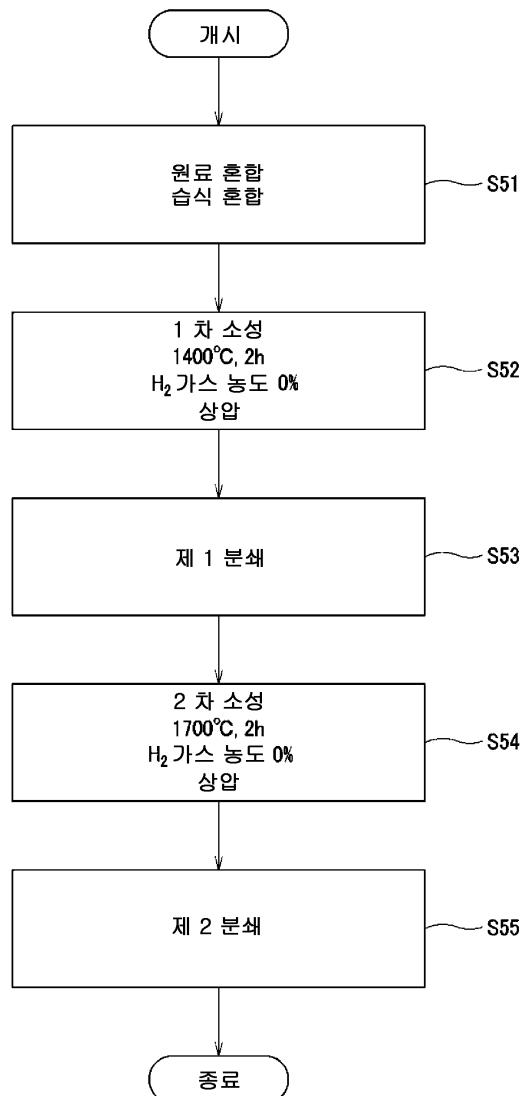
도면18



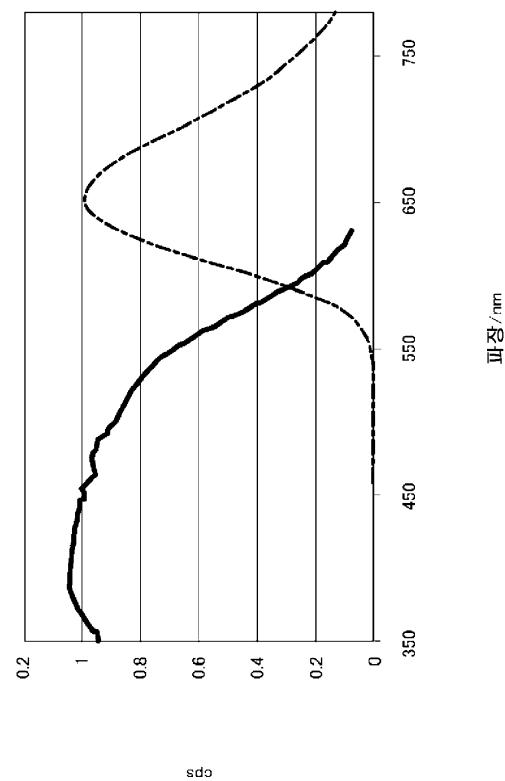
도면19



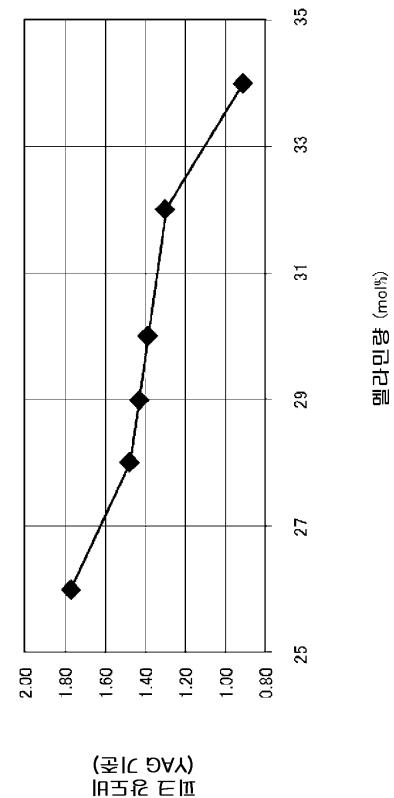
## 도면20



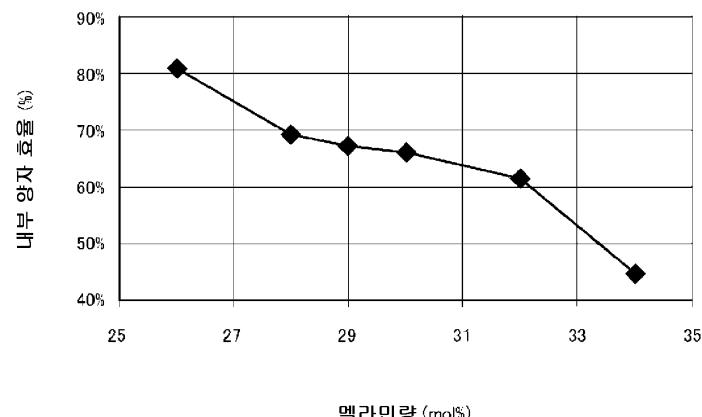
도면21



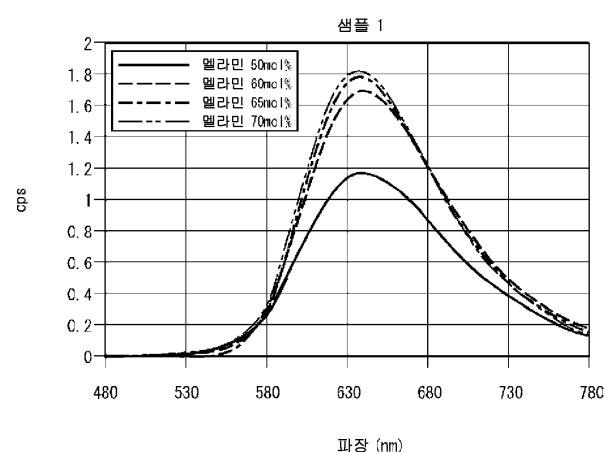
도면22



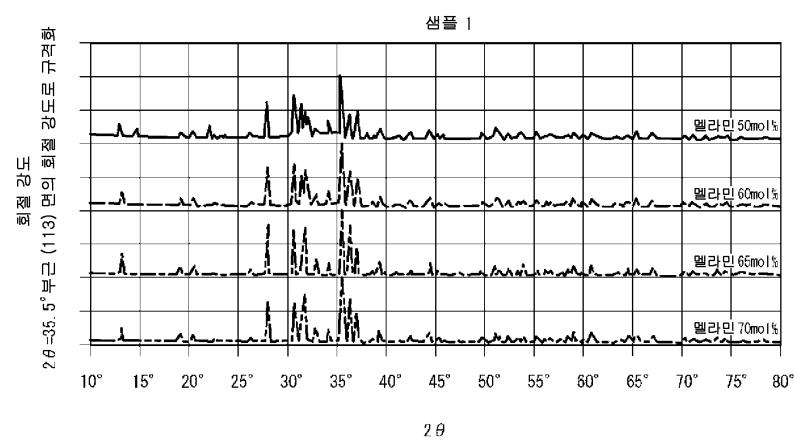
도면23



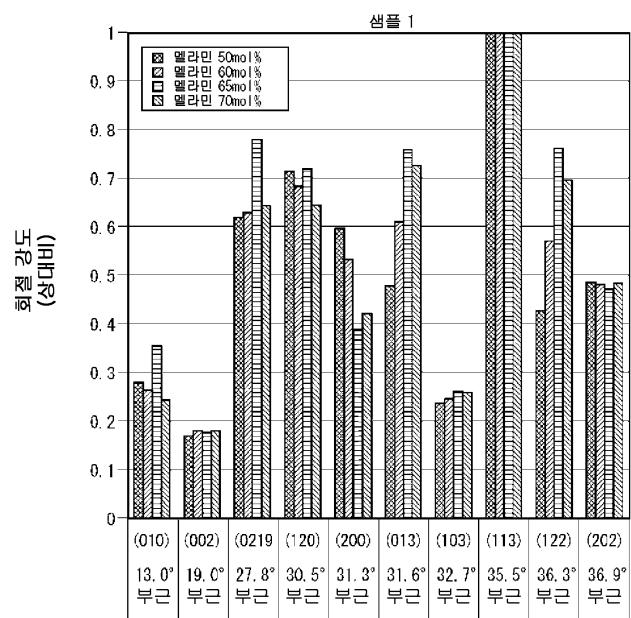
도면24



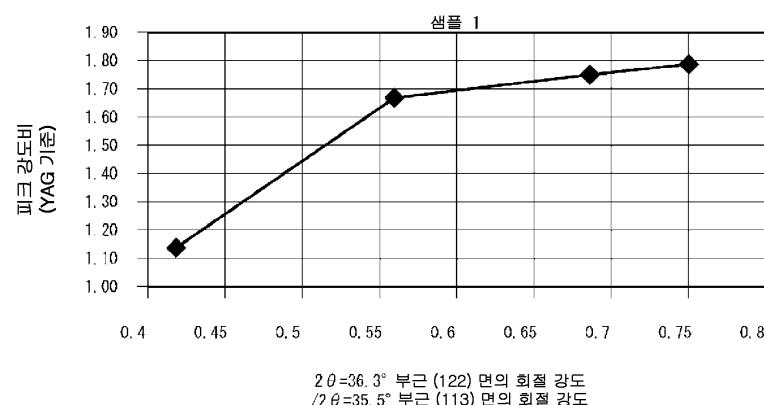
도면25



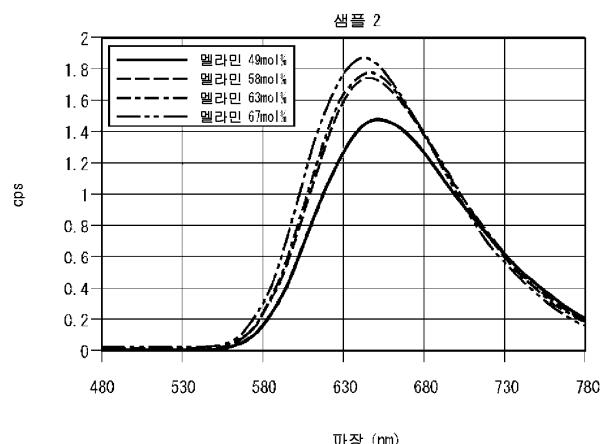
## 도면26



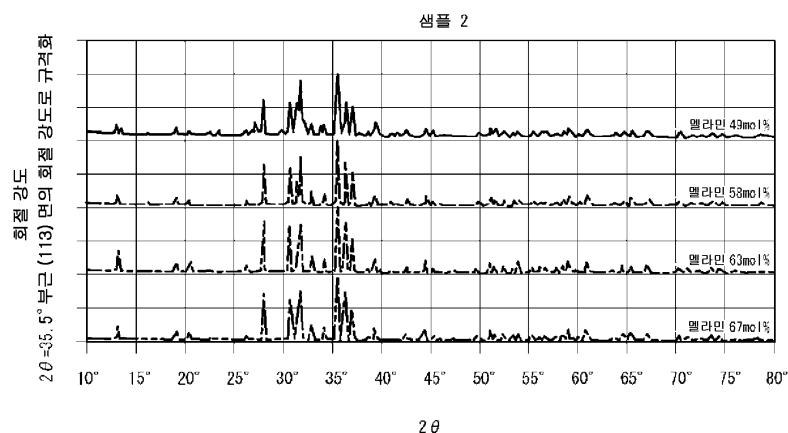
## 도면27



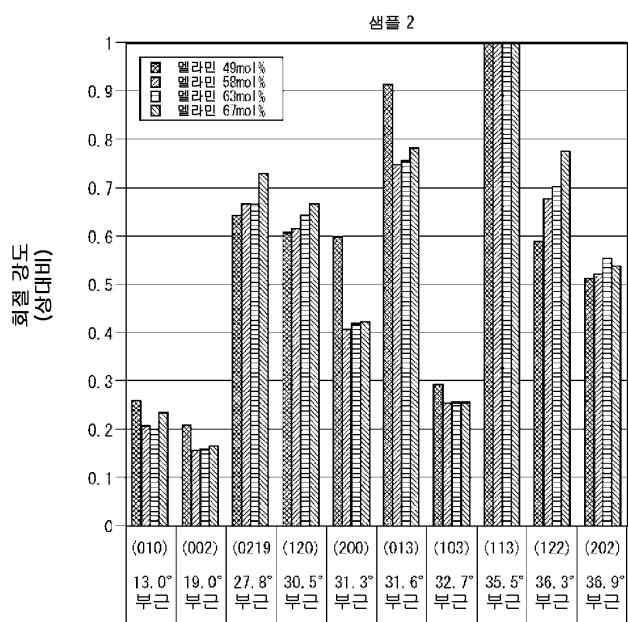
## 도면28



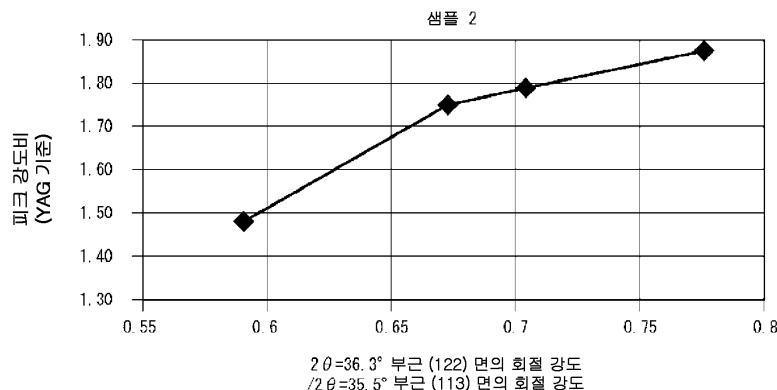
## 도면29



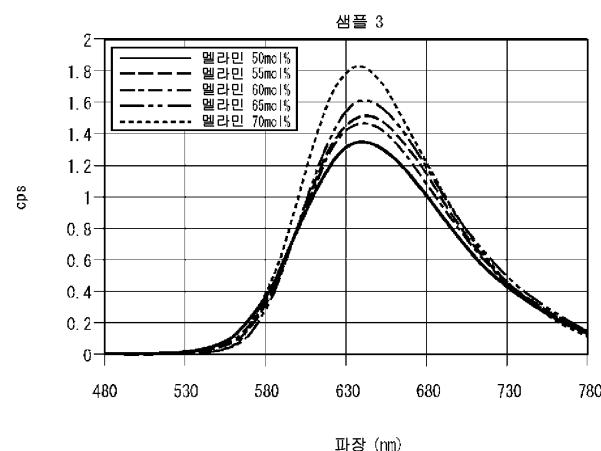
## 도면30



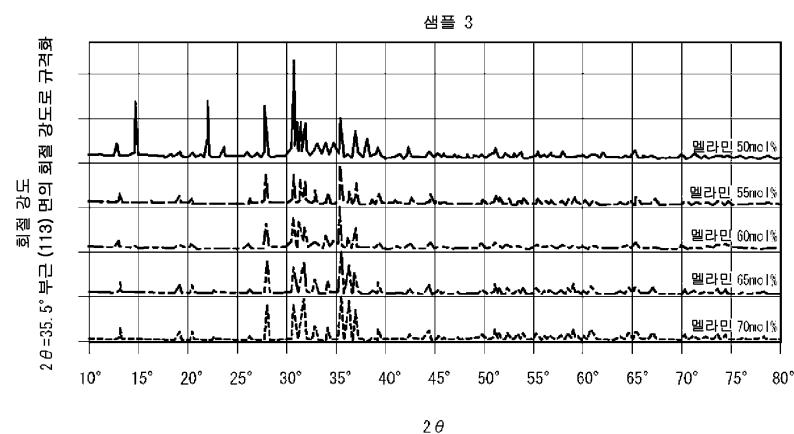
## 도면31



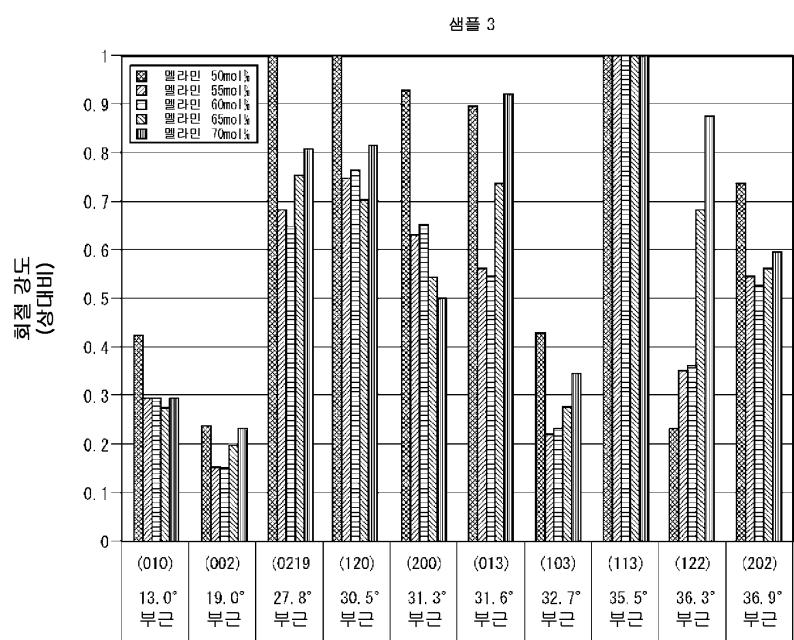
## 도면32



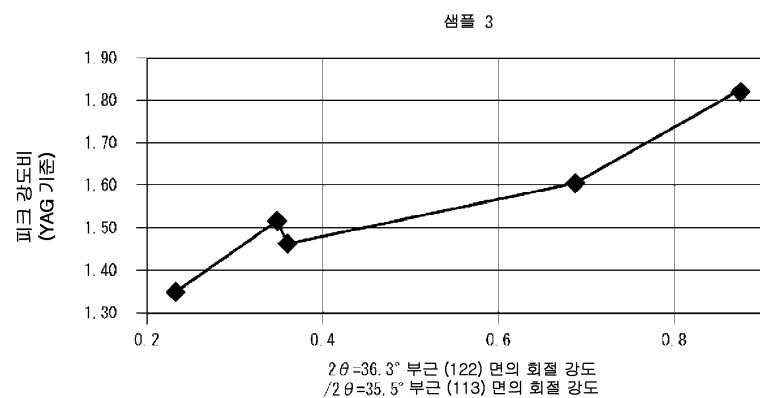
## 도면33



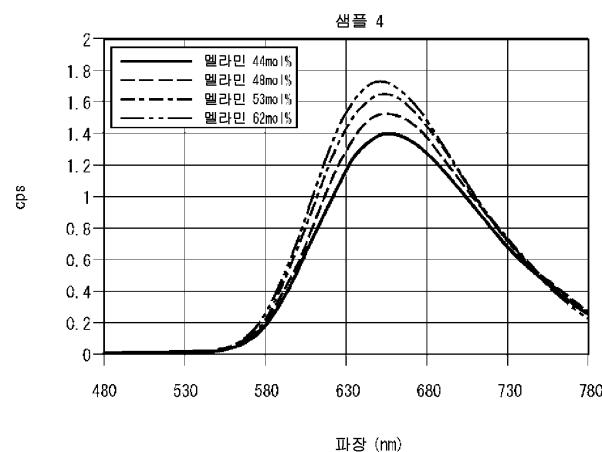
## 도면34



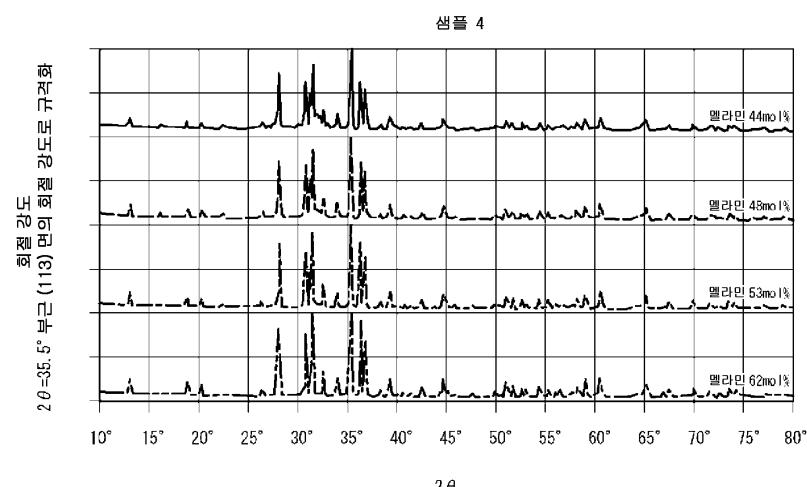
## 도면35



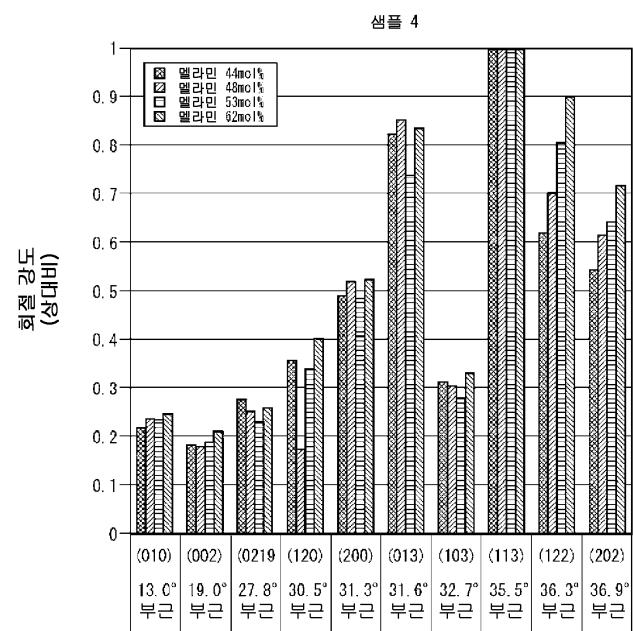
## 도면36



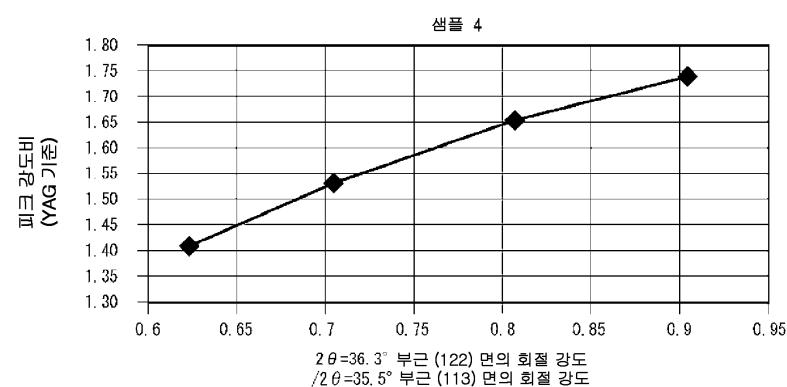
## 도면37



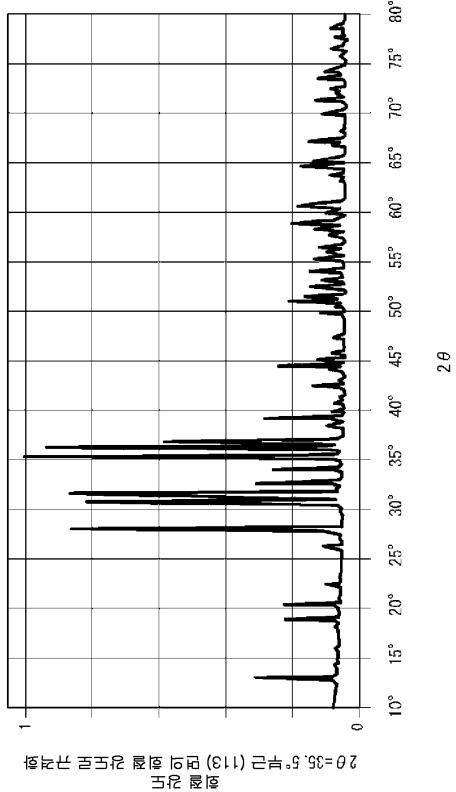
## 도면38



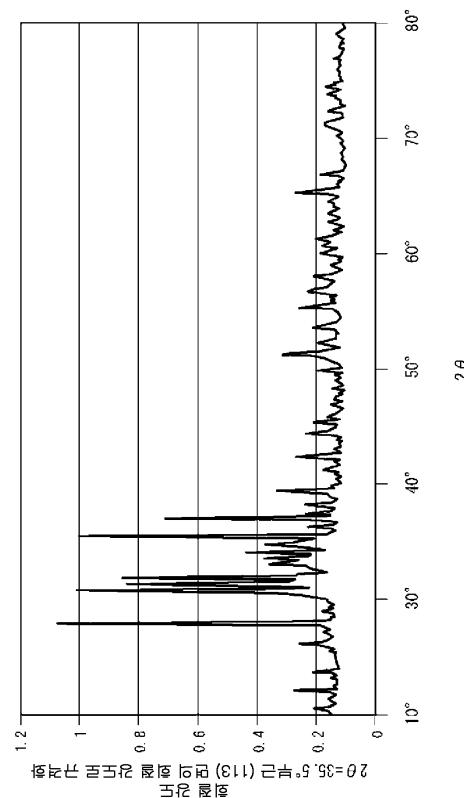
## 도면39



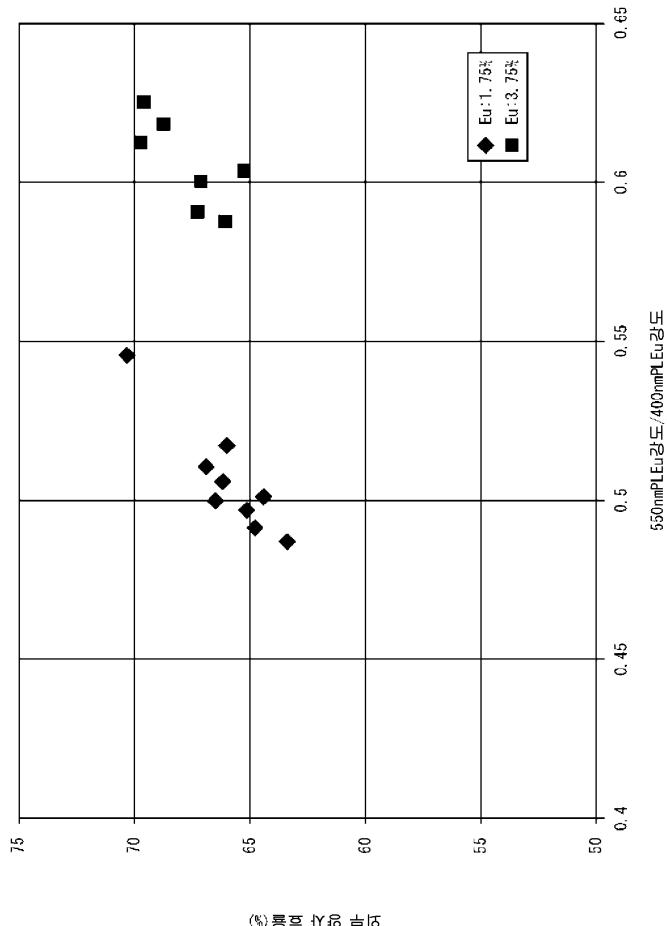
도면40



도면41



도면42



(%) 희석 풍화 흙