(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월24일
(11) 등록번호 10-1168178
(24) 등록일자 2012년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/64 (2006.01) *C09K 11/59* (2006.01)
C09K 11/55 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7008242
(22) 출원일자(국제) 2005년09월16일
심사청구일자 2010년04월19일
(85) 번역문제출일자 2007년04월11일
(65) 공개번호 10-2007-0053323
(43) 공개일자 2007년05월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/017543
(87) 국제공개번호 WO 2006/033417
국제공개일자 2006년03월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00274782 2004년09월22일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003206481 A
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
도쿠리츠교세이호징 붓시쯔 자이료 겐큐키코
일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1
(72) 발명자
히로사키 나오토
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1 도쿠리츠교세이호징붓시쯔 자이료 겐큐키코 나이
(74) 대리인
특허법인맥, 홍재일, 홍종원

심사관 : 소재현

(54) 발명의 명칭 **형광체와 그 제조방법 및 발광기구**

(57) 요 약

높은 휘도의 오렌지색이나 적색 발광특성을 가지며, 화학적으로 안정된 무기(無機)형광체를 제공하는 것, 또한, 이 형광체를 이용함으로써 연색성(演色性; 컬러 연출 특성)이 뛰어난 조명기구 및 내구성이 뛰어난 화상표시장치의 발광기구를 제공한다.

$A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$(단, A는, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 혼합이고, x가, 0.05 이상 0.8 이하의 값)로 나타나는 결정을 활성(活性)물질로 하여, 이에 금속원소 M(단, M은, Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)을 고용(固溶)함으로써 기본형광체를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

$A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$(단, A는, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 혼합이고, x가, 0.05 이상 0.8 이하의 값)로 나타나는 결정에, 금속원소 M(단, M은, Eu)이 고용(固溶)하여 이루어지는 무기(無機)화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

x가, 0.05 이상 0.5 이하의 값인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 무기화합물이 $A_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}:M_y$로 나타나는 고용체 결정으로 이루어지고, y가 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 범위의 값인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 무기화합물은, 상기 금속원소 M으로서 적어도 Eu를 함유하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 금속원소 M이 Eu이고, 상기 금속원소 A가 Sr 또는 Ca인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 무기화합물이 $Sr_aCa_bSi_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}:Eu_y$로 나타나는 고용체 결정으로 이루어지고,

a, b, y값이, $a+b = 2-y$

$0.2 \leq a/(a+b) \leq 1.8$

$0.001 \leq y \leq 0.5$

범위의 값인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 무기화합물이, 평균 입경(粒徑) 0.1㎛ 이상 20㎛ 이하의 분체(粉體)인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 무기화합물에 더하여, 다른 결정상 혹은 아몰퍼스상(相)을 더욱 포함하고, 상기 무기화합물의 함유량이 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 무기화합물의 함유량이 50 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 다른 결정상 혹은 아몰퍼스상이 도전성(導電性)을 가지는 무기물질인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 무기물질이, Zn, Ga, In, Sn으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물, 혹은 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

100㎚ 이상 550㎚ 이하의 파장을 가지는 자외선 또는 가시광, 혹은 전자선의 여기원(勵起源)을 조사(照射)함으로써, 570㎚ 이상 700㎚ 이하 파장의 오렌지색 혹은 적색을 발광하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 여기원이 조사되었을 때 발광하는 색이 CIE 색도좌표 상의 (x, y)값에서,

$0.4 \leq x \leq 0.7$의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 14

금속화합물의 혼합물로서 소성(燒成)함으로써, M, A, Si, Al, O, N으로 이루어지는 조성물(단, M은, Eu이고, A는, Mg, Ca, Sr, Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)을 구성할 수 있는 원료혼합물을, 0.1㎫ 이상 100㎫ 이하 압력의 질소 분위기 중에 있어서 1200℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서 소성하는 것을 특징으로 하는 청구항 1에 기재된 형광체의 제조방법.

청구항 15

발광 광원과 형광체로 구성되는 조명기구에 있어서, 상기 형광체는, 청구항 1에 기재된 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 조명기구.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

이 발광 광원이 330~500㎚의 파장의 광을 발하는 LED인 것을 특징으로 하는 조명기구.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

이 발광 광원이 330~420㎚의 파장의 광을 발하는 LED이고,

상기 형광체는,

상기 광에 의하여 420㎚ 이상 500㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 청색 형광체와,

상기 광에 의하여 500㎚ 이상 570㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 녹색 형광체를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 조명기구.

청구항 18

청구항 15에 있어서,

이 발광 광원이 420~500㎚의 파장의 광을 발하는 LED이고,

상기 형광체는, 상기 광에 의하여 500㎚ 이상 570㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 녹색 형광체를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 조명기구.

청구항 19

청구항 15에 있어서,

이 발광 광원이 420~500㎚의 파장의 광을 발하는 LED이고,

상기 형광체는, 상기 광에 의하여 550㎚ 이상 600㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 황색 형광체를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 조명기구.

청구항 20

여기원과 형광체로 구성되는 화상표시장치에 있어서, 상기 형광체는, 청구항 1항에 기재된 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 무기(無機)화합물을 주체로 하는 형광체와 그 제조방법 및 용도에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 이 용도는, 이 형광체가 가지는 성질, 즉 570㎚ 이상의 장파장의 형광을 발광하는 특성을 이용한 조명기구, 화상표시장치의 발광기구에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 형광체는, 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 백색 발광 다이오드(LED) 등에 이용되고 있다.

[0003] 이들 어느 용도에 있어서도, 형광체를 발광시키기 위하여는, 형광체를 여기(勵起)하기 위한 에너지를 형광체에 공급할 필요가 있고, 형광체는 진공자외선, 자외선, 전자선, 청색광 등의 높은 에너지를 가진 여기원(勵起源)에 의하여 여기되어서, 가시광선을 발한다. 그러나, 형광체는 상기와 같은 여기원에 피폭되는 결과, 형광체의 휘도가 저하된다는 문제가 있어, 휘도 저하가 없는 형광체가 요구되고 있다.

[0004] 그래서, 종래의 규산염 형광체, 인산염 형광체, 알루민산염 형광체, 황화물 형광체 등의 형광체 대신에, 휘도 저하가 적은 형광체로서, 사이알론 형광체가 제안되어 있다.

[0005] 이 사이알론 형광체는, 개략적으로 이하에 서술하는 바와 같은 제조 프로세스에 의하여 제조된다. 먼저, 질화규소(Si_3N_4), 질화알루미늄(AlN), 탄산칼슘($CaCO_3$), 산화 유로퓸(europium)(Eu_2O_3)을 소정의 몰비로 혼합하고, 1기압(0.1㎫)의 질소 중에 있어서 1700℃의 온도에서 1시간 유지하여 핫 프레스(hot press)법에 의하여 소성(燒成)하여 제조된다(예컨대, 특허문헌 1 참조).

[0006] 이 프로세스에서 얻어지는 Eu 이온을 부활(付活; activate)한 α사이알론은, 450에서 500㎚의 청색광으로 여기되어서 550에서 600㎚의 황색의 광을 발하는 형광체가 되는 것이 보고되어 있다. 그러나, 자외 LED를 여기원으로 하는 백색 LED나 플라즈마 디스플레이 등의 용도에는, 황색뿐만 아니라 오렌지색이나 적색으로 발광하는 형광체도 요구되고 있었다. 또한, 청색 LED를 여기원으로 하는 백색 LED에 있어서는, 연색성(演色性; 컬러 연출 특성) 향상을 위하여 오렌지색이나 적색으로 발광하는 형광체가 요구되고 있었다.

[0007] 적색으로 발광하는 형광체로서, $Ba_2Si_5N_8$ 결정에 Eu를 부활한 무기물질($Ba_{2-x}Eu_xSi_5N_8$: x=0.14~1.16)이 이 출원 전에 관련된 학술문헌(비특허문헌 1 참조)에 보고되어 있다. 또한, 간행물 「On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials」(비특허문헌 2 참조)의 제2장에는 다양한 조성의 알칼리금속과 규소의 3원(元)질화물, $M_xSi_yN_z$ (M = Ca, Sr, Ba, Zn ; x, y, z는 다양한 값)을 모체로 하는 형광체가 보고되어 있다.

[0008] 마찬가지로, $M_xSi_yN_z$: Eu (M = Ca, Sr, Ba, Zn ; z = 2/3x + 4/3y)가, 미국특허 6682663호(특허문헌 2)에 제안, 개시되어 있다.

[0009] 이와는 다른 질화물, 또는 산질화물 형광체로서, 일본국 특허공개 2003-206481(특허문헌 3), 미국특허 6670748호(특허문헌 4)에는, MSi_3N_5, $M_2Si_4N_7$, $M_4Si_6N_{11}$, $M_9Si_{11}N_{23}$, $M_{16}Si_{15}O_6N_{32}$, $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$, $MSi_5Al_2ON_9$, $M_3Si_5AlON_{10}$ (단, M은 Ba, Ca, Sr, 또는 희토류원소)을 모체결정으로 하여, 이에 Eu나 Ce를 부활한 형광체가 기재되어 있고, 이들 중에는 적색으로 발광하는 형광체와 이 형광체를 이용한 LED 조명 유닛이 기재되어 있다.

[0010] 이 중에서, Sr을 포함하는 화합물로서, $SrSiAl_2O_3N_2$: Eu^{2+}와 $Sr_2Si_4AlON_7$: Eu^{2+}가 기재되어 있다. 또한, 일본국 특허공개 2002-322474(특허문헌 5)에는, $Sr_2Si_5N_8$이나 $SrSi_7N_{10}$ 결정에 Ce를 부활한 형광체가 제안되어

있다.

[0011] 일본국 특허공개 2003-321675(특허문헌 6)에는, $L_xM_yN_{(2/3x + 4/3y)}$: Z (L은 Ca, Sr, Ba 등의 2가원소, M은 Si, Ge 등의 4가원소, Z는 Eu 등의 부활제) 형광체에 관한 기재가 있으며, 미량의 Al을 첨가하면 잔광(殘光)을 억제하는 효과가 있는 것이 기재되어 있다.

[0012] 또한, 이 형광체와 청색 LED를 조합함에 의한, 약간 적색을 띤 난색계(暖色系)의 백색의 발광장치가 알려져 있다. 또한, 일본국 특허공개 2003-277746(특허문헌 7)에는, $L_xM_yN_{(2/3x + 4/3y)}$: Z 형광체로서 다양한 L 원소, M 원소, Z 원소로 구성한 형광체가 보고되어 있다. 일본국 특허공개 2004-010786(특허문헌 8)에는, L-M-N : Eu, Z계에 관한 폭넓은 조합의 기재가 있지만, 특정한 조성물이나 결정상(結晶相)을 모체로 하는 경우의 발광특성 향상의 효과는 나타나 있지 않다.

[0013] 이상 서술한 특허문헌 2 및 특허문헌 5에서 특허문헌 8로 대표되는 형광체는, 2가원소와 4가원소의 질화물을 모체로 하는 것으로서, 다양한 다른 결정상을 모체로 하는 형광체가 보고되어 있고, 적색으로 발광하는 것도 알려져 있지만, 청색의 가시광으로 한 여기로는 적색의 발광 휘도는 충분하지 않았다. 또한, 조성에 따라서는 화학적으로 불안정하여, 내구성에 문제가 있었다.

[0014] 더욱이, 특허문헌 3, 특허문헌 4에 나타나는 $SrSiAl_2O_3N_2$: Eu^{2+}와 $Sr_2Si_4AlON_7$: Eu^{2+}의 발광 휘도는 충분하지 않았다.

[0015] 또한, 조명장치의 종래기술로서, 청색 발광 다이오드 소자와 청색 흡수 황색 발광 형광체의 조합에 의한 백색 발광 다이오드가 공지(公知)이며, 각종 조명 용도로 실용화되어 있다.

[0016] 그 대표예로서는, 일본국 특허 제2900928호 「발광 다이오드」(특허문헌 9), 일본국 특허 제2927279호(특허문헌 10)「발광 다이오드」, 일본국 특허 제3364229호(특허문헌 11)「파장변환 주형(注型)재료 및 그 제조방법 그리고 발광소자」 등이 예시(例示)된다.

[0017] 이들 발광 다이오드에서, 특히 잘 이용되고 있는 형광체는 일반식 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$: Ce^{3+}로 나타나는, 세륨으로 부활한 이트륨·알루미늄·가닛(garnet)계 형광체이다.

[0018] 그러나, 청색 발광 다이오드 소자와 이트륨·알루미늄·가닛계 형광체로 이루어지는 백색 발광 다이오드는 적색성분의 부족으로 청백의 발광이 되는 특징을 가져서, 연색성(演色性)에 치우침이 보인다는 문제가 있었다.

[0019] 이와 같은 배경에서, 2종의 형광체를 혼합·분산시킴으로써 이트륨·알루미늄·가닛계 형광체에서 부족한 적색성분을 별도의 적색 형광체로 보충하는 백색 발광 다이오드가 검토되었다.

[0020] 이러한 발광 다이오드로서는, 일본국 특허공개 평10-163535(특허문헌 12) 「백색발광소자」, 일본국 특허공개 2003-321675(특허문헌 6)의 「질화물 형광체 및 그 제조방법」 등을 예시할 수 있다.

[0021] 그러나, 이들 발명에 있어서도 연색성에 관하여 아직 개선하여야 할 문제점은 남아 있으며, 그 과제를 해결한 발광 다이오드가 요구되고 있었다. 일본국 특허공개 평10-163535(특허문헌 12)에 기재된 적색 형광체는 카드뮴을 포함하고 있어, 환경오염의 문제가 있다.

[0022] 일본국 특허공개 2003-321675(특허문헌 6)에 기재된, $Ca_{1.97}Si_5N_8$: $Eu_{0.03}$을 대표예로 하는 적색 발광 형광체는 카드뮴을 포함하지 않지만, 형광체의 휘도가 낮으므로, 그 발광강도에 대하여는 더욱더 개선이 요망되고 있었다.

[0023] 참고문헌;

[0024] [비특허문헌 1] H. A. Hoppe 외 4명, "Journal of Physics and Chemistry of Solids", 2000년, 61권, 2001~2006쪽

[0025] [비특허문헌 2] 「On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials」, J. W. H. van Krevel저, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4

[0026] [특허문헌 1] 일본국 특허공개 2002-363554호 공보

[0027] [특허문헌 2] 미국 특허 제6682663호 공보

[0028] [특허문헌 3] 일본국 특허공개 2003-206481호 공보

[0029] [특허문헌 4] 미국 특허 제6670748호 명세서

[0030] [특허문헌 5] 일본국 특허공개 2002-322474호 공보

[0031] [특허문헌 6] 일본국 특허공개 2003-321675호 공보

[0032] [특허문헌 7] 일본국 특허공개 2003-277746호 공보

[0033] [특허문헌 8] 일본국 특허공개 2004-010786호 공보

[0034] [특허문헌 9] 일본국 특허 제2900928호

[0035] [특허문헌 10] 일본국 특허 제2927279호

[0036] [특허문헌 11] 일본국 특허 제3364229호

[0037] [특허문헌 12] 일본국 특허공개 평10-163535호

발명의 상세한 설명

[0038] [발명의 개시]

[0039] [발명이 해결하고자 하는 과제]

[0040] 본 발명은 이러한 요망에 부응하고자 하는 것으로서, 목적의 하나는, 높은 휘도의 오렌지색이나 적색 발광특성을 가지며, 화학적으로 안정된 무기(無機)형광체를 제공하는 것에 있다. 또한 본 발명의 또 하나의 목적으로서, 이러한 형광체를 이용한 연색성이 뛰어난 조명기구 및 내구성이 뛰어난 화상표시장치의 발광기구를 제공하는 것에 있다.

[0041] [과제를 해결하기 위한 수단]

[0042] 본 발명자들에 있어서는, 이러한 상황 하에서, Ca나 Sr 등의 2가(價)의 알칼리토류 원소와 Al과 Si를 주된 금속원소로 하는 무기 산질화물 결정을 모체로 하는 형광체에 대하여 상세한 연구를 행하여, 특정한 조성을 가지는 무기결정을 모체로 하는 형광체가, 종래의 희토류 부활(付活; activated) 사이알론(sialon) 형광체보다 장파장의 오렌지색이나 적색으로 발광하고, 또한 종래 보고되어 있는 질화물이나 산질화물을 모체결정으로 하는 적색 형광체보다도 휘도가 높으며, 또한 화학적 안정성이 뛰어난 것을 발견하였다.

[0043] 즉, 발광 이온이 되는 M 원소(단, M은, Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)와, 2가의 A 원소(단, A는 Mg, Ca, Sr, Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)와, Si와, Al과, 질소와, 산소를 함유하는 산질화물을 주체로 하는 무기화합물에 대하여 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 조성의 결정상(結晶相)은, 570nm 이상의 파장의 오렌지색이나 적색으로 발광하며, 또한 화학적 안정성이 뛰어난 형광체가 되는 것을 발견하였다.

[0044] 또한, 이 형광체를 이용함으로써, 높은 발광 효율을 가지는 적색 성분이 풍부한 연색성(演色性)이 좋은 백색 발광 다이오드나 선명한 적색을 발색하는 화상표시장치가 얻어지는 것을 발견하였다.

[0045] 본 발명의 형광체의 모체결정은, 종래 보고되어 있는 $L_xM_yN_{(2/3x + 4/3y)}$로 대표되는 2가와 4가의 원소의 3원(元) 질화물과는 전혀 다르고, 2가와 4가의 원소에 더하여 Al을 주된 구성금속원소로 한 산질화물로 함으로써, 종래에 없는 휘도의 적색 발광이 달성되는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명은, 특허문헌 3 등에서 종래 보고되어 있는 $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$, $MSi_5Al_2ON_9$, $M_3Si_5AlON_{10}$(M은 Ca, Ba, Sr 등)이나, 비특허문헌 2의 제11장에 기재되어 있는 $Ca_{1.47}Eu_{0.03}Si_9Al_3N_{16}$ 등의 사이알론과는 전혀 다른 조성 및 결정구조를 가지는 결정을 모체로 하는 신규의 형광체이다. 또한, 특허문헌 6에 기재되어 있는 수백 ppm 정도의 Al을 포함하는 결정과 달리, Al이 모체결정

의 주된 구성원소인 결정을 모체로 하는 형광체이다.

[0046] 일반적으로, 발광중심원소 M으로서 Mn이나 희토류 원소를 무기 모체결정에 부활한 형광체는, M 원소 주위의 전자상태에 따라 발광색과 휘도가 변화된다. 예컨대, 2가의 Eu를 발광중심으로 하는 형광체에서는, 모체결정을 바꿈으로써, 청색, 녹색, 황색, 적색의 발광이 보고되어 있다. 즉, 일견하여 비슷한 조성이더라도 모체의 결정구조나 M이 넣어지는 결정구조 중의 원자위치를 바꾸면 발광색이나 휘도는 전혀 다른 것이 되어, 다른 형광체로 간주된다. 본 발명에서는 종래의 2가와 4가의 원소의 3원(元)질화물과는 다른 2가-3가-4가의 다원 산질화물을 모체결정으로 하고 있고, 또한 종래 보고되어 있는 사이알론 조성과는 전혀 다른 결정을 모체로 하고 있으며, 이와 같은 결정을 모체로 하는 형광체는 종래 보고되어 있지 않다. 게다가, 본 발명의 조성을 모체로 하는 형광체는 종래의 결정을 모체로 하는 것보다 휘도가 높은 적색 발광을 나타내는 점에서 뛰어난 형광체이다.

[0047] 본 발명자는, 상기 실정에 감안하여 예의 연구를 거듭한 결과, 이하 (1)~(14)에 기재하는 구성을 강구함으로써 특정 파장영역에서 높은 휘도의 발광 현상을 나타내는 형광체를 제공하는 것에 성공하였다. 또한, (15)~(24)의 방법을 이용하여 뛰어난 발광특성을 가지는 형광체를 제조하는 것에 성공하였다. 또한, 이 형광체를 사용하여, (25)~(34)에 기재하는 구성을 강구함으로써 뛰어난 특성을 가지는 조명기구, 화상표시장치를 제공하는 것에도 성공하였다. 즉, 그 구성은, 이하 (1)~(34)에 기재된 바와 같다.

[0048] (1) $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$(단, A는, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 혼합이고, x가, 0.05 이상 0.8 이하의 값)로 나타나는 결정에, 금속원소 M(단, M은, Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)이 고용(固溶)하여 이루어지는 무기(無機)화합물을 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 형광체.

[0049] (2) x가, 0.05 이상 0.5 이하의 값인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항에 기재된 형광체.

[0050] (3) 무기화합물이 $A_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : M_y$로 나타나는 고용체 결정으로 이루어지고, y가 $0.001 \leq y \leq 0.5$ 범위의 값인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (2)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0051] (4) 금속원소 M에 적어도 Eu를 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (3)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0052] (5) 금속원소 M이 Eu이고, 금속원소 A가 Sr인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (4)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0053] (6) 금속원소 M이 Eu이고, 금속원소 A가 Ca인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (4)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0054] (7) 무기화합물이 $Sr_aCa_bSi_{5-x}Al_xO_xN_{8-x} : Eu_y$로 나타나는 고용체 결정으로 이루어지고, a, b값이,

[0055] $a+b = 2-y$

[0056] $0.2 \leq a/(a+b) \leq 1.8$

[0057] 범위의 값인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (4)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0058] (8) 무기화합물이, 평균 입경(粒徑) 0.1㎛ 이상 20㎛ 이하의 분체(粉體)인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (7)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0059] (9) 상기 (1)항 내지 (8)항에 기재된 무기화합물과 다른 결정상 혹은 아몰퍼스상(相)의 혼합물로 구성되고, 상기 (1)항 내지 (8)항에 기재된 무기화합물의 함유량이 10 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

[0060] (10) 상기 (1)항 내지 (8)항에 기재된 무기화합물의 함유량이 50 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 상기 (9)항에 기재된 형광체.

[0061] (11) 다른 결정상 혹은 아몰퍼스상이 도전성(導電性)을 가지는 무기물질인 것을 특징으로 하는 상기 (9)항 내지 (10)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0062] (12) 도전성을 가지는 무기물질이, Zn, Ga, In, Sn으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물, 혹은 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 상기 (11)항에 기재된 형광체.

[0063] (13) 100㎚ 이상 550㎚ 이하의 파장을 가지는 자외선 또는 가시광, 혹은 전자선의 여기원(勵起源)을 조사(照射)함으로써, 570㎚ 이상 700㎚ 이하의 파장의 오렌지색 혹은 적색을 발광하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (12)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체.

[0064] (14) 여기원이 조사되었을 때 발광하는 색이 CIE 색도좌표 상의 (x, y)값에서, $0.4 \leq x \leq 0.7$의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 상기 (13)항에 기재된 형광체.

[0065] (15) 금속화합물의 혼합물로서 소성(燒成)함으로써, M, A, Si, Al, O, N으로 이루어지는 조성물(단, M은, Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이고, A는, Mg, Ca, Sr, Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)을 구성할 수 있는 원료혼합물을, 0.1㎫ 이상 100㎫ 이하의 압력의 질소 분위기 중에 있어서 1200℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서 소성하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (14)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0066] (16) 금속화합물의 혼합물이, M의 금속, 산화물, 탄산염, 질화물, 불화물, 염화물 또는 산질화물과, A의 금속, 산화물, 탄산염, 질화물, 불화물, 염화물 또는 산질화물과, 질화규소와, 질화 알루미늄으로부터 선택되는 혼합물인 것을 특징으로 하는 상기 (15)항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0067] (17) 분체 또는 응집체 형상의 금속화합물을, 상대부피밀도 40% 이하의 충전율로 유지한 상태로 용기에 충전한 후에, 소성하는 것을 특징으로 하는 상기 (15)항 내지 (16)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0068] (18) 용기가 질화붕소 제품인 것을 특징으로 하는 상기 (17)항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0069] (19) 이 소결수단이 핫 프레스(hot press)에 의하지 않고, 오로지 상압(常壓) 소결법 또는 가스압 소결법에 의한 수단인 것을 특징으로 하는 상기 (15)항 내지 (18)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0070] (20) 분쇄, 분급, 산(酸)처리로부터 선택되는 1종 내지 복수의 방법에 의하여, 합성한 형광체분말의 평균 입경을 50㎚ 이상 20㎛ 이하로 입도(粒度) 조정하는 것을 특징으로 하는 상기 (15)항 내지 (19)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0071] (21) 소성 후의 형광체분말, 혹은 분쇄처리 후의 형광체분말, 혹은 입도 조정 후의 형광체분말을, 1000℃ 이상이고 소성온도 이하인 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 상기 (15)항 내지 (20)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0072] (22) 소성 후에 생성물을 물 또는 산의 수용액으로 이루어지는 용제(溶劑)로 세정함으로써, 생성물에 포함되는 유리상(相), 제2상, 또는 불순물상의 함유량을 저감시키는 것을 특징으로 하는 상기 (15)항 내지 (21)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0073] (23) 산(酸)이, 황산, 염산, 질산, 불화수소산, 유기산의 단체(單體) 또는 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 상기 (22)항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0074] (24) 산이 불화수소산과 황산의 혼합물인 것을 특징으로 하는 상기 (22)항 내지 (23)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체의 제조방법.

[0075] (25) 발광 광원과 형광체로 구성되는 조명기구에 있어서, 적어도 상기 (1)항 내지 (14)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 조명기구.

[0076] (26) 이 발광 광원이 330~500㎚ 파장의 광을 발하는 LED인 것을 특징으로 하는 상기 (25)항에 기재된 조명기구.

[0077] (27) 이 발광 광원이 330~420㎚의 파장의 광을 발하는 LED이고, 상기 (1)항 내지 (14)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체와, 330~420㎚의 여기광에 의하여 420㎚ 이상 500㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 청색 형광체와, 330~420㎚의 여기광에 의하여 500㎚ 이상 570㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 녹색 형광체를 이용함으로써, 적색, 녹색, 청색의 광을 섞어서 백색광을 발하는 것을 특징으로 하는 상기 (25)항 또는 (26)항 중 어느 한 항에 기재된 조명기구.

[0078] (28) 이 발광 광원이 420~500㎚의 파장의 광을 발하는 LED이고, 상기 (1)항 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 형광체와, 420~500㎚의 여기광에 의하여 500㎚ 이상 570㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 녹색 형광

체를 이용함으로써, 백색광을 발하는 것을 특징으로 하는 상기 (25)항 또는 (26)항 중 어느 한 항에 기재된 조명기구.

[0079] (29) 이 발광 광원이 420~500㎚의 파장의 광을 발하는 LED이고, 상기 (1)항 내지 (14) 중 어느 한 항에 기재된 형광체와, 420~500㎚의 여기광에 의하여 550㎚ 이상 600㎚ 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 황색 형광체를 이용함으로써, 백색광을 발하는 것을 특징으로 하는 상기 (25)항 또는 (26)항 중 어느 한 항에 기재된 조명기구.

[0080] (30) 이 황색 형광체가 Eu를 고용(固溶)시킨 Ca-α사이알론인 것을 특징으로 하는 상기 (29)항에 기재된 조명기구.

[0081] (31) 이 녹색 형광체가 Eu를 고용시킨 β-사이알론인 것을 특징으로 하는 상기 (27)항 또는 (28)항 중 어느 한 항에 기재된 조명기구.

[0082] (32) 여기원과 형광체로 구성되는 화상표시장치에 있어서, 적어도 상기 (1)항 내지 (14)항 중 어느 한 항에 기재된 형광체를 이용하는 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

[0083] (33) 여기원이, 전자선, 전장(電場), 진공자외선, 또는 자외선인 것을 특징으로 하는 상기 (32)항에 기재된 화상표시장치.

[0084] (34) 화상표시장치가, 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 상기 (32)항 내지 (33)항 중 어느 한 항에 기재된 화상표시장치.

[0085] [발명의 효과]

[0086] 본 발명의 형광체는, 2가의 알칼리토류 원소와 Al과 Si와 산소와 질소를 포함하는 다원 산질화물을 주성분으로서 함유하고 있으므로, 종래의 사이알론이나 산질화물 형광체보다 높은 파장에서의 발광을 나타내어, 오렌지색이나 적색의 형광체로서 뛰어나 있다. 여기원에 피폭된 경우이더라도, 이 형광체는, 휘도가 저하되지 않아, VFD, FED, PDP, CRT, 백색 LED 등에 적합하게 사용되는 유용한 형광체를 제공하는 것이다.

실 시 예

[0118] [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

[0119] 이하, 본 발명을 실시예, 도면에 근거하여 상세하게 설명한다.

[0120] 본 발명의 형광체는, 적어도 부활원소 M과, 2가의 알칼리토류 원소 A와, Al과, Si와, 질소와, 산소를 함유하는 조성물이다. 대표적인 구성요소로서는, M은, Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소, A는, Mg, Ca, Sr, Ba로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 들 수 있다. 이들 구성원소에 의하여, 오렌지색 내지 적색 영역에서의 발광을 나타내는 형광체가 얻어진다.

[0121] 본 발명의 형광체를 구성하는 모체결정은, $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$(단, x가, 0.05 이상 0.8 이하의 값)로 나타나는, Si의 일부가 Al로, N의 일부가 O로 치환된 치환형 고용체로서, $A_2Si_5N_8$ 결정과 유사한 결정구조를 가진다. $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$에 Al과 O가 고용하는 것은 종래에는 보고는 없어서, 본 발명자가 새로이 발견한 지적 발견이며, 본 발명에 있어서 처음 합성된 결정이다.

[0122] $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 모체결정에, 금속원소 M(단, M은, Mn, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소)이 고용함으로써, 오렌지색 내지 적색으로 발광하는 형광체가 된다. Al과 산소가 고용함으로써, $A_2Si_5N_8$ 결정의 화학적 안정성이 증가되어 형광체의 내구성이 향상된다. 치환량 x가 0.05보다 작으면 화학적 안정성 향상의 효과가 적고, 0.8보다 크면 결정구조가 불안정하게 되므로, 형광체의 휘도가 저하된다. 이로 인하여, x의 범위는 0.05 이상 0.8 이하의 값이 좋다. 또한, 0.2 이상 0.5 이하의 값에서 뛰어난 화학적 안정성과 높은 휘도가 양립한 형광체가 얻어지므로, 이 범위의 값을 가지는 조성이 바람직하다.

[0123] 형광체의 모체가 되는 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$는 $A_2Si_5N_8$ (단, A는, Mg, Ca, Sr, 또는 Ba)과 같은 결정구조를 가지며, 고용량(固溶量)이 작은 조성에서는 격자상수만이 변화된다. 따라서, 본 발명의 무기화합물은, X선 회절에 의하여 동정(同定)할 수 있다.

[0124] M의 고용은 A원소의 위치로 교체되어 들어가므로, 바람직한 조성은, $A_{2-y}Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y이다. 이 조성으로부터의 어긋남이 크게 되면 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$를 모체로 하는 무기화합물 이외의 제2상(相)의 비율이 증가되므로 휘도가 저하된다. 무기화합물 전체에 차지하는 M의 함유량인 y값은, 0.001 이상 0.5 이하 범위의 값에서, 높은 휘도의 형광체가 얻어진다. 0.0001 원자%보다 작으면 발광에 관여하는 원자의 양이 적으므로 휘도가 저하되며, 5 원자%보다 크면 농도소광(消光) 때문에 휘도가 저하된다.

[0125] A원소 중에서 특히 휘도가 높은 원소는, Ca 및 Sr이다. 이들을 이용한 형광체의 발광색은 다르므로, 용도에 따라 선택하면 좋다.

[0126] 금속원소 M으로서 Eu를 이용하면 570~650nm 범위에 피크를 가지는 발광특성이 얻어지므로, 조명 용도의 적색 형광체로서 바람직하다.

[0127] 본 발명에서 특히 휘도가 높은 A와 M의 조합은, A가 Ca이고 M이 Eu인 $Ca_2Si_5N_8$: Eu와 A가 Sr이고 M이 Eu인 $Sr_2Si_5N_8$: Eu이다.

[0128] 특히 중간 색조의 형광체가 필요할 경우는, Ca와 Sr를 혼합하면 좋다. 그 중에서도, $Sr_aCa_bSi_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: Eu_y로 나타나는 고용체 결정 조성(단, a+b = 2-y)에 있어서, a/(a+b) 값이 0.2 이상 1.8 이하인 조성에서 휘도가 높고, 색조의 변화가 크므로 바람직하다.

[0129] 본 발명의 형광체를 분체로서 이용하는 경우는, 수지에 대한 분산성이나 분체의 유동성 등의 관점에서 평균 입경(粒徑)이 0.1㎛ 이상 20㎛ 이하가 바람직하다. 또한, 분체를 이 범위의 단결정입자로 함으로써, 더욱 발광휘도가 향상된다.

[0130] 발광휘도가 높은 형광체를 얻기 위하여는, 무기화합물에 포함되는 불순물은 가능한 한 적은 쪽이 바람직하다. 특히, Fe, Co, Ni 불순물원소가 많이 포함되면 발광이 저해되므로, 이들 원소의 합계가 500ppm 이하가 되도록, 원료분말의 선정 및 합성공정의 제어를 행하면 좋다.

[0131] 본 발명에서는, 형광발광의 관점에서는, 그 산질화물의 구성성분인 $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y 조성물은, 고순도로 가능한 한 많이 포함하는 것, 가능하면 단상(單相)으로 구성되어 있는 것이 바람직하지만, 특성이 저하되지 않는 범위에서 다른 결정상 혹은 아몰퍼스상과의 혼합물로 구성할 수도 있다.

[0132] 이 경우, $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y 조성물의 함유량이 10 질량% 이상인 것이 높은 휘도를 얻기 위하여 바람직하다. 더욱 바람직하게는 50 질량% 이상에서 휘도가 현저하게 향상된다.

[0133] 본 발명에 있어서 주성분으로 하는 범위는, $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y 조성물의 함유량이 적어도 10 질량% 이상이다. $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y 조성물의 함유량은 X선 회절을 행하여, 리트벨트법의 다상(多相)해석에 의하여 구할 수 있다. 간이적으로는, X선 회절 결과를 이용하여, $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y 조성물 결정과 다른 결정의 최강선(最强線)의 높이의 비로부터 함유량을 구할 수 있다.

[0134] 본 발명의 형광체를 전자선으로 여기(勵起)하는 용도에 사용하는 경우는, 도전성을 가지는 무기물질을 혼합함으로써 형광체에 도전성을 부여할 수 있다. 도전성을 가지는 무기물질로서는, Zn, Ga, In, Sn으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0135] 본 발명의 형광체는 적색으로 발색하는데, 황색, 녹색, 청색 등의 다른 색과의 혼합이 필요한 경우는, 필요에 따라서 이들 색을 발색하는 무기형광체를 혼합할 수 있다.

[0136] 본 발명의 형광체는, 조성에 따라서 여기 스펙트럼과 형광 스펙트럼이 다르며, 이를 적절하게 선택 조합함으로써, 다양한 발광 스펙트럼을 가지게 되는 것으로 설정할 수 있다. 그 방식은, 용도에 근거하여 필요하게 되는 스펙트럼으로 설정하면 좋다.

[0137] 그 중에서도, $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$: M_y에 있어서 M 원소가 Eu이고, A 원소가 Ca 또는 Sr 혹은 이 양자의 혼합조성인 조성물은, 200nm에서 600nm의 범위의 파장의 광으로 여기되었을 때 600nm 이상 700nm의 범위의 파장에 피

크를 가지는 발광을 나타내어, 적색의 형광으로서 뛰어난 발광특성을 나타낸다.

[0138] 이상과 같이 하여 얻어지는 본 발명의 형광체는, 통상의 산화물 형광체나 기존의 사이알론 형광체와 비하여, 전자선이나 X선, 및 자외선에서 가시광의 폭넓은 여기범위를 가지는 것, 570㎚ 이상의 오렌지색이나 적색의 발광을 하는 것, 특히 특정한 조성에서는 600㎚에서 700㎚의 적색을 나타내는 것이 특징이고, CIE 색도좌표상의 (x, y)의 값에서, 0.45 ≤ x ≤ 0.7 범위의 적색의 발광을 나타낸다. 이상의 발광특성에 의하여, 조명기구, 화상표시장치에 적합하다.

[0139] 이에 더하여, 고온에 피폭되어도 열화되지 않으므로 내열성이 뛰어나고, 산화 분위기 및 수분(水分) 환경 하에서의 장기간의 안정성에도 뛰어나다.

[0140] 본 발명의 형광체는 제조방법을 규정하지 않지만, 하기의 방법으로 휘도가 높은 형광체를 제조할 수 있다.

[0141] 금속화합물의 혼합물로서 소성함으로써, M, A, Si, Al, O, N으로 나타나는 조성물을 구성할 수 있는 원료혼합물을, 질소를 함유하는 불활성 분위기 중에 있어서 1200℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서 소성함으로써, 고휘도 형광체가 얻어진다.

[0142] Eu, Ca, Si, Al, N, O를 함유하는 형광체를 합성하는 경우는, 질화 유로퓸 또는 산화 유로퓸과, 질화 칼슘과, 질화규소와, 질화 알루미늄의 분말의 혼합물을 출발원료로 하는 것이 좋다. 이들 질화물 원료에는 통상 불순물인 산소가 포함되어 있으므로 산소원(源)이 된다.

[0143] 또한, 스트론튬(strontium)을 함유하는 조성을 합성하는 경우는, 상기에 더하여 질화 스트론튬을 첨가하면 결정 중의 칼슘 원자의 일부가 스트론튬으로 치환된 무기화합물이 얻어져서, 높은 휘도의 형광체가 얻어진다.

[0144] 상기 금속화합물의 혼합분말은, 부피밀도 40% 이하의 충전률로 유지한 상태에서 소성하면 좋다. 부피밀도란 분말의 체적충전률로서, 일정 용기에 충전하였을 때의 질량과 체적의 비를 금속화합물의 이론밀도로 나눈 값이다. 용기로서는, 금속화합물과의 반응성이 낮다는 점에서, 질화붕소 소결체가 적합하다.

[0145] 부피밀도를 40% 이하의 상태로 유지한 채 소성하는 것은, 원료분말의 주위에 자유로운 공간이 있는 상태에서 소성하면, 반응생성물이 자유로운 공간에 결정성장함으로써 결정끼리의 접촉이 적어지므로, 표면결함이 적은 결정을 합성할 수 있기 때문이다.

[0146] 다음으로, 얻어진 금속화합물의 혼합물을, 질소를 함유하는 불활성 분위기 중에 있어서 1200℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서 소성함으로써 형광체를 합성한다. 소성에 이용하는 로(爐)는, 소성온도가 고온이고 소성분위기가 질소를 함유하는 불활성 분위기라는 점에서, 금속저항 가열방식 또는 흑연저항 가열방식이고, 로(爐)의 고온부의 재료로서 탄소를 이용한 전기로가 적합하다. 소성의 방법은, 상압(常壓) 소결법이나 가스압 소결법 등의 외부로부터 기계적인 가압을 실시하지 않는 소결방법이, 부피밀도를 높게 유지한 채 소성하기 위하여 바람직하다.

[0147] 소성하여 얻어진 분체응집체가 단단하게 고착되어 있는 경우는, 예컨대 볼밀, 제트밀 등의 공장에 통상 이용되는 분쇄기에 의하여 분쇄한다. 분쇄는 평균 입경 20㎛ 이하가 될 때까지 실시한다. 특히 바람직하게는 평균 입경 0.1㎛ 이상 5㎛ 이하이다. 평균 입경이 20㎛를 넘으면 분체의 유동성과 수지에 대한 분산성이 나빠져서, 발광소자와 조합하여 발광장치를 형성할 때에 부위에 따라 발광강도가 불균일하게 된다. 0.1㎛ 이하가 되면, 형광체분체 표면의 결함량이 많아지므로 형광체의 조성에 따라서는 발광강도가 저하된다.

[0148] 소성 후의 형광체분말, 혹은 분쇄처리 후의 형광체분말, 혹은 입도조정 후의 형광체분말을, 1000℃ 이상이고 소성온도 이하인 온도로 열처리하면 분쇄시 등에 표면에 도입된 결함이 감소하여 휘도가 향상된다.

[0149] 소성 후에 생성물을 물 또는 산의 수용액으로 이루어지는 용제(溶劑)로 세정함으로써, 생성물에 포함되는 유리상(相), 제2상, 또는 불순물상의 함유량을 저감시킬 수 있어서, 휘도가 향상된다. 이 경우, 산은, 황산, 염산, 질산, 불화수소산, 유기산의 단체(單體) 또는 혼합물로부터 선택할 수 있고, 그 중에서도 불화수소산과 황산의 혼합물을 이용하면 불순물의 제거효과가 크다.

[0150] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 형광체는, 종래의 사이알론 형광체보다 높은 휘도를 나타내고, 여기원에 피폭된 경우에 있어서의 형광체의 휘도의 저하가 적으므로, VFD, FED, PDP, CRT, 백색 LED 등에 적합하게 적용성을 가지는 형광체이다.

[0151] 본 발명의 조명기구는, 적어도 발광광원과 본 발명의 형광체를 이용하여 구성된다. 조명기구로서는, LED 조명기구, 형광 램프 등이 있다. LED 조명기구에서는, 본 발명의 형광체를 이용하여, 일본국 특허공개 평05-

152609, 일본국 특허공개 평07-099345, 일본국 특허공보 제2927279호 등에 기재되어 있는 바와 같은 공지의 방법에 의하여 제조할 수 있다. 이 경우, 발광 광원은 330~500nm의 파장의 광을 발하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 330~420nm의 자외(또는 보라색) LED 발광소자 또는 420~500nm의 청색 LED 발광소자가 바람직하다.

[0152] 이들 발광소자로서는, GaN이나 InGaN 등의 질화물 반도체로 이루어지는 것이 있고, 조성을 조정함으로써, 소정 파장의 광을 발하는 발광 광원이 될 수 있다.

[0153] 조명기구에 있어서 본 발명의 형광체를 단독으로 사용하는 방법 이외에, 다른 발광특성을 가지는 형광체와 병용함으로써, 원하는 색을 발하는 조명기구를 구성할 수 있다. 이 일례로서, 330~420nm의 자외 LED 발광소자와 이 파장에서 여기되어 420nm 이상 480nm 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 청색 형광체와, 500nm 이상 550nm 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 녹색 형광체와 본 발명의 형광체의 조합이 있다. 이러한 청색 형광체로서는 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu를, 녹색 형광체로서는 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu, Mn이나 β-사이알론에 Eu를 고용시킨, β-사이알론 : Eu를 들 수 있다. 이 구성에서는, LED가 발하는 자외선이 형광체에 조사되면, 적색, 녹색, 청색의 3색의 광이 발광되고, 이 혼합에 의하여 백색의 조명기구가 된다.

[0154] 다른 방법으로서, 420~500nm의 청색 LED 발광소자와 이 파장에서 여기되어 550nm 이상 600nm 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 황색 형광체 및 본 발명의 형광체와의 조합이 있다. 이와 같은 황색 형광체로서는, 일본국 특허공보 제2927279호에 기재된 $(Y, Gd)_2(Al, Ga)_5O_{12}$: Ce나 일본국 특허공개 2002-363554에 기재된 α-사이알론 : Eu를 들 수 있다. 그 중에서도 Eu를 고용시킨 Ca-α-사이알론이, 발광휘도가 높으므로 좋다. 이 구성에서는, LED가 발하는 청색광이 형광체에 조사되면, 적색, 황색의 2색의 광이 발광되고, 이들과 LED 자신의 청색광이 혼합되어서 백색 또는 붉은 기를 띤 전구색의 조명기구가 된다.

[0155] 다른 방법으로서, 420~500nm의 청색 LED 발광소자와 이 파장에서 여기되어서 500nm 이상 570nm 이하의 파장에 발광 피크를 가지는 녹색 형광체 및 본 발명의 형광체와의 조합이 있다. 이와 같은 녹색 형광체로서는, $Y_2Al_5O_{12}$: Ce나 β-사이알론에 Eu를 고용시킨, β-사이알론 : Eu를 들 수 있다. 이 구성에서는, LED가 발하는 청색광이 형광체에 조사되면, 적색, 녹색의 2색의 광이 발광되고, 이들과 LED 자신의 청색광이 혼합되어서 백색의 조명기구가 된다.

[0156] 본 발명의 화상표시장치는 적어도 여기원과 본 발명의 형광체로 구성되며, 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT) 등이 있다. 본 발명의 형광체는, 100~190nm의 진공자외선, 190~380nm의 자외선, 전자선 등의 여기로 발광하는 것이 확인되어 있어서, 이들 여기원과 본 발명의 형광체의 조합으로, 상기와 같은 화상표시장치를 구성할 수 있다.

[0157] [실시예]

[0158] 다음으로 본 발명을 이하에 나타내는 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하는데, 이는 어디까지나 본 발명을 용이하게 이해하기 위한 하나의 도움으로서 개시한 것으로서, 본 발명은, 이들 실시예에 의하여 한정되지 않는다.

[0159] [실시예 1]

[0160] 원료분말은, 평균 입경 0.5㎛, 산소함유량 0.93중량%, α형(型) 함유량 92%의 질화규소 분말, 비(比)표면적 3.3 ㎡/g, 산소함유량 0.79%의 질화 알루미늄 분말, 비표면적 13.6㎡/g의 산화 알루미늄 분말, 질화 스트론튬 분말, 금속 유로퓸을 암모니아 속에서 질화하여 합성한 질화 유로퓸 분말을 이용하였다.

[0161] 조성식 $Eu_{0.001}Sr_{0.1323}Al_{0.0333}Si_{0.3}O_{0.0333}N_{0.5}$로 나타나는 화합물(표 1에 설계조성의 파라미터, 표 2에 원료분말의 혼합조성을 나타냄)을 얻기 위하여, 질화규소 분말과, 질화 알루미늄 분말과, 산화 알루미늄 분말과, 질화 스트론튬 분말과, 질화 유로퓸 분말을, 각각 49 중량%, 1.592 중량%, 3.96 중량%, 44.84 중량%, 0.58 중량%가 되도록 칭량(稱量)하여, 마노 막자사발과 막자로 30분간 혼합을 행하였다.

[0162] 얻어진 혼합물을, 500㎛의 체를 통과시켜서 질화붕소제의 도가니에 자연낙하시켜서, 도가니에 분말을 충전하였다. 분말의 부피밀도는 24%이었다. 여기서, 분말의 칭량, 혼합, 성형의 각 공정은 모두, 수분 1ppm 이하 산소 1ppm 이하의 질소 분위기를 유지할 수 있는 글로브 박스 속에서 조작을 행하였다.

[0163] 이 혼합분말을 질화붕소제의 도가니에 넣어서 흑연저항 가열방식의 전기로에 세트하였다. 소성(燒成) 조작은, 먼저, 확산펌프에 의하여 소성 분위기를 진공으로 하고, 실온에서 800℃까지 매시(每時) 500℃의 속도로 가열하고, 800℃에서 순도가 99.999 체적%인 질소를 도입하여 압력을 0.5MPa로 하고, 매시 500℃로 1700℃까지 승온하고, 1700℃에서 2시간 유지하여 행하였다.

[0164] 소성 후, 이 얻어진 소성체를 조(粗)분쇄한 후, 질화규소 소결체로 만들어진 도가니와 막자사발을 이용하여 손으로 분쇄하고, 30㎛의 눈의 체를 통과시켰다. 입도 분포를 측정한 바, 평균 입경은 8㎛이었다.

[0165] 다음으로, 합성한 화합물을 마노 막자사발을 이용하여 분쇄하고, Cu의 Kα선을 이용한 분말 X선 회절측정을 행하였다. 그 결과, 얻어진 차트를 도 1에, 비교를 위한 $Sr_2Si_5N_8$(비교예 2에서 합성)의 차트를 도 2에 나타낸다. X선 회절로부터, 합성한 무기화합물은 $Sr_2Si_5N_8$과 동일 결정구조로서 격자상수만이 변화되어 있어, $Sr_2Si_5N_8$의 고용체인 것을 확인하였다. 또한, $Sr_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 결정 이외의 상은 검출되지 않았다.

[0166] 이 분말에, 파장 365㎚의 광을 발하는 램프로 조사(照射)한 결과, 적색으로 발광하는 것을 확인하였다. 이 분말의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼(도 3)을 형광분광 광도계를 이용하여 측정한 결과, 여기 및 발광 스펙트럼의 피크 파장은 418㎚에 여기 스펙트럼의 피크가 있고 418㎚의 여기에 의한 발광 스펙트럼에 있어서, 617㎚의 적색광에 피크가 있는 형광체인 것을 알았다. 피크의 발광강도는, 0.9475카운트이었다. 여기서 카운트값은 측정장치나 조건에 따라서 변화되기 때문에 단위는 임의단위이다.

[0167] 본 발명에서는, 시판되는 YAG : Ce 형광체(카세이(化成) 옵토닉스(Kasei Optonix, Ltd.) 제품, P46Y3)의 450㎚에 있어서의 568㎚의 발광강도가 1이 되도록 규격화하여 나타내고 있다.

[0168] 또한, 418㎚의 여기에 의한 발광 스펙트럼으로부터 구한 CIE 색도는, x=0.5776, y=0.3616의 적색이었다.

[0169] 이 형광체를 습도 80% 온도 80℃의 조건에서 100시간 폭로(暴露)시킨 바, 휘도의 저하는 거의 보이지 않았다.

[0170] [비교예 2]

[0171] 실시예 1과 동일 출발원료 분말을 이용하여, 조성식 $Eu_{0.001}Sr_{0.1323}Si_{0.3333}N_{0.5333}$으로 나타나는 Al 및 산소를 포함하지 않는 화합물($Sr_2Si_5N_8$: Eu)(표 1에 설계조성의 파라미터, 표 2에 원료분말의 혼합조성을 나타냄)을 얻기 위하여, 질화규소 분말과, 질화 스트론튬 분말과, 질화 유로퓸 분말을, 각각 54.5 중량%, 44.89 중량%, 0.58 중량%가 되도록 칭량하고, 마노 막자와 막자사발로 30분간 혼합을 행하였다. 이후는 실시예 1과 마찬가지의 공정으로 형광체를 합성하였다.

[0172] 다음으로, 합성한 화합물을 마노의 막자사발을 이용하여 분쇄하고, Cu의 Kα선을 이용한 분말 X선 회절 측정을 행한 결과, 도 2에 나타내는 바와 같이 $Sr_2Si_5N_8$의 단상(單相)이 검출되었다.

[0173] 이 분말에, 파장 365㎚의 광을 발하는 램프로 조사한 결과, 적색으로 발광하는 것을 확인하였다. 이 분말의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 형광분광 광도계를 이용하여 측정한 결과, 여기 및 발광 스펙트럼의 피크 파장은 427㎚에 여기 스펙트럼의 피크가 있고 427㎚의 여기에 의한 발광 스펙트럼에 있어서, 612㎚의 적색광에 피크가 있는 형광체인 것을 알았다. 피크의 발광강도는, 1.0932카운트이었다. 또한, 427㎚의 여기에 의한 발광 스펙트럼으로부터 구한 CIE 색도는, x=0.5413, y=0.3275의 적색이었다.

[0174] 이 형광체를 습도 80% 온도 80℃의 조건에서 100시간 폭로(暴露)시킨 바, 휘도가 70%로 저하되었다.

[0175] 이 형광체는, 실시예 1보다 발광강도는 높지만, 화학적 안정성이 뒤떨어진다.

[0176] [비교예 3]

[0177] 실시예 1과 동일 출발원료 분말을 이용하여, 조성식 $Eu_{0.001}Sr_{0.1323}Al_{0.1333}Si_{0.2}O_{0.1333}N_{0.4}$로 나타나는 화합물(표 1에 설계조성의 파라미터, 표 2에 원료분말의 혼합조성을 나타냄)을 얻기 위하여, 질화규소 분말과, 질화 알루미늄 분말과, 산화 알루미늄 분말과, 질화 스트론튬 분말과, 질화 유로퓸 분말을, 각각 32.6 중량%, 6.347 중량%, 15.79 중량%, 44.7 중량%, 0.58 중량%가 되도록 칭량하고, 마노 막자와 막자사발로 30분간 혼합을

행하였다. 이후는 실시예 1과 마찬가지의 공정으로 형광체를 합성하였다.

[0178] 다음으로, 합성한 화합물을 마노의 막자사발을 이용하여 분쇄하고, Cu의 Kα선을 이용한 분말 X선 회절 측정을 행한 결과, $A_2Si_{5-x}Al_xO_xN_{8-x}$ 결정 이외에 미지의 상(相)이 검출되었다.

[0179] 이 분말에, 파장 365㎚의 광을 발하는 램프로 조사한 결과, 적색으로 발광하는 것을 확인하였다. 이 분말의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 형광분광 광도계를 이용하여 측정한 결과, 여기 및 발광 스펙트럼의 피크 파장은 412㎚에 여기 스펙트럼의 피크가 있고 412㎚의 여기에 의한 발광 스펙트럼에 있어서, 624㎚의 적색광에 피크가 있는 형광체인 것을 알았다. 피크의 발광강도는, 0.6635카운트이었다. 또한, 412㎚의 여기에 의한 발광 스펙트럼으로부터 구한 CIE 색도는, x=0.5969, y=0.3967의 적색이었다.

[0180] 이 형광체를 습도 80% 온도 80℃의 조건에서 100시간 폭로시킨 바, 휘도의 저하는 보이지 않았다.

[0181] 이 형광체는, 화학적 안정성이 뛰어나지만, 발광강도의 저하가 현저하다.

[0182] [실시예 4 ~ 실시예 10]

[0183] 원료분말은, 평균 입경 0.5㎛, 산소함유량 0.93 중량%, α형 함유량 92%의 질화규소 분말, 비(比)표면적 3.3㎡/g, 산소함유량 0.79%의 질화 알루미늄 분말, 비표면적 13.6㎡/g의 산화 알루미늄 분말, 질화 마그네슘 분말, 질화 스트론튬 분말, 질화 칼슘 분말, 질화 바륨 분말, 금속 유로퓸을 암모니아 중에서 질화하여 합성한 질화 유로퓸 분말을 이용하였다.

[0184] 표 1에 나타내는 설계조성의 파라미터로 이루어지는 조성을 얻기 위하여, 표 2에 나타내는 혼합조성에 따라 분말을 칭량하여, 실시예 1과 동일 공정으로 무기화합물을 합성하였다.

[0185] 다음으로, 합성한 화합물을 마노의 막자사발을 이용하여 분쇄하였다. 이 분말의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 형광분광 광도계를 이용하여 측정한 결과, 표 3에 나타내는 여기 발광특성이었다.

[0186] 그 중에서도, 실시예 5에 나타내는 무기화합물($CaSrSi_{4.5}Al_{0.5}O_{0.5}N_{7.5}$: Eu)은, 발광강도가 높고 화학적 안정성이 뛰어난 것에 더하여, 발광 파장이 637㎚로서 조명이나 화상표시장치용 형광체로서 바람직한 값이어서, 실용상 뛰어난 조성이다. 이 무기화합물을 X선 회절에 의하여 측정한 바, $Sr_2Si_5N_8$과 동일한 결정구조를 가지는 고용체인 것을 확인하였다.

[0187] 실시예 및 비교예의 결과를, 이하, 표 1~ 표 3에 정리하였다.

[0188] 표 1은, 각 예 1~예 10의 설계조성의 파라미터를 나타내었다.

[0189] 표 2는, 각 예 1~예 10의 원료분말의 혼합조성을 나타내었다.

[0190] 표 3은, 각 예 1~예 10의 여기 및 발광 스펙트럼의 피크 파장과 피크 강도를 나타내었다.

표 1

	파라미터			조성식							
	x	y	Eu	Mg	Ca	Sr	Ba	Si	Al	O	N
실시예 1	0.5	0.001	0.001	0	0	0.1323	0	0.3	0.0333	0.0333	0.5
비교예 2	0	0.001	0.001	0	0	0.1323	0	0.3333	0	0	0.5333
비교예 3	2	0.001	0.001	0	0	0.1323	0	0.2	0.1333	0.1333	0.4
실시예 4	0.5	0.001	0.001	0	0.1323	0	0	0.3	0.0333	0.0333	0.5
실시예 5	0.5	0.001	0.001	0	0.0662	0.0662	0	0.3	0.0333	0.0333	0.5
실시예 6	0.5	0.001	0.001	0	0	0	0.1331	0.2994	0.0333	0.0333	0.5
실시예 7	0.1	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.326	0.0067	0.0067	0.5266
실시예 8	0.2	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.3194	0.0133	0.0133	0.52
실시예 9	0.3	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.3127	0.02	0.02	0.5133
실시예 10	0.7	0.001	0.001	0	0	0.1331	0	0.2861	0.0466	0.0466	0.4867

[0191]

표 2

	혼합조성 (질량%)							
	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Mg_3N_2	Ca_3N_2	Sr_3N_2	Ba_3N_2	EuN
실시예 1	49	1.592	3.96	0	0	44.84	0	0.58
비교예 2	54.5	0	0	0	0	44.89	0	0.58
비교예 3	32.6	6.347	15.79	0	0	44.7	0	0.58
실시예 4	62.8	2.04	5.08	0	29.3	0	0	0.75
실시예 5	55.1	1.788	4.45	0	12.84	25.19	0	0.65
실시예 6	39.7	1.289	3.21	0	0	0	55.34	0.47
실시예 7	53.2	0.318	0.79	0	0	45.07	0	0.58
실시예 8	52.1	0.635	1.58	0	0	45.06	0	0.58
실시예 9	51.1	0.952	2.37	0	0	45.05	0	0.58
실시예 10	46.67	2.22	5.52	0	0	45.01	0	0.58

[0192]

표 3

	여기 스펙트럼		발광 스펙트럼	
	최대여기파장 (nm)	강도 (임의강도)	최대발광파장 (nm)	강도 (임의강도)
실시예 1	418	0.9205	617	0.9475
비교예 2	427	1.1237	612	1.0932
비교예 3	412	0.6794	624	0.6635
실시예 4	373	0.7179	597	0.7013
실시예 5	419	0.9853	637	0.9596
실시예 6	290	0.9046	585	0.905
실시예 7	263	1.4604	618	1.5071
실시예 8	248	1.1777	620	1.1117
실시예 9	248	1.0108	618	0.991
실시예 10	248	1.0255	624	1.0128

[0193]

[0194] 다음으로, 본 발명의 질화물로 이루어지는 형광체를 이용한 조명기구에 대하여 설명한다.

[0195] [실시예 11]

[0196] 조명기구에 이용하는 녹색의 형광체로서, 이하의 조성을 가지는 형광체(β사이알론 : Eu)를, 다음의 순서로 합성하였다.

[0197] 우선, 조성식 $Eu_{0.00296}Si_{0.41395}Al_{0.01334}O_{0.00444}N_{0.56528}$로 나타나는 화합물을 얻기 위하여, 질화규소 분말과 질화 알루미늄 분말과 산화 유로퓸 분말을, 각각 94.77 중량%, 2.68 중량%, 2.556 중량%이 되도록 혼합하고, 질화붕소제의 도가니에 넣어서, 1㎫의 질소가스 중에서, 1900℃로 8시간 소성하였다.

[0198] 얻어진 분말은, β-사이알론에 Eu가 고용(固溶)된 무기화합물로서, 도 4의 여기 발광 스펙트럼에 나타내는 바와 같이 녹색 형광체이었다.

[0199] 도 5에 나타내는 이른바 포탄형(砲彈型) 백색 발광 다이오드 램프(1)를 제작하였다. 2개의 리드 와이어(2, 3)가 있고, 그 중 한 개(2)에는, 오목부가 있어서, 청색 발광 다이오드 소자(4)가 탑재되어 있다. 청색 발광 다이오드 소자(4)의 하부전극과 오목부의 바닥면이 도전성(導電性) 페이스트에 의하여 전기적으로 접속되어 있고, 상부전극과 또 하나의 리드 와이어(3)가 금세선(金細線)(5)에 의하여 전기적으로 접속되어 있다.

[0200] 형광체는 제1 형광체와 제2 형광체를 혼합하였다. 제1 형광체는, 본 실시예에서 합성한 β-사이알론 : Eu이다. 제2 형광체는 실시예 1에서 합성한 형광체이다. 제1 형광체와 제2 형광체를 혼합한 것(7)이 수지에 분산되어, 청색 발광 다이오드 소자(4) 근방에 실장(實裝)되어 있다. 이 형광체를 분산한 제1 수지(6)는, 투명하며, 청색 발광 다이오드 소자(4) 전체를 피복(被覆)하고 있다. 오목부를 포함하는 리드 와이어의 선단부, 청색 발광 다이오드 소자, 형광체를 분산한 제1 수지는, 투명한 제2 수지(8)에 의하여 밀봉되어 있다. 투명한 제2 수지(8)는 전체가 대략 원주(圓柱) 형상이고, 그 선단부가 렌즈 형상의 곡면으로 되어 있어, 포탄형이라고 통칭되고 있다.

[0201] 본 실시예에서는, 제1 형광체 분말과 제2 형광체 분말의 혼합 비율을 5 대 1로 하여, 그 혼합분말을 35 중량%의 농도로 에폭시수지에 섞고, 이를 디스펜서를 이용하여 적량 적하(滴下)하여, 형광체를 혼합한 것(7)을 분산한 제1 수지(6)를 형성하였다. 얻어진 색도는 x=0.33, y=0.33이어서, 백색이었다. 도 6에 이 백색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

[0202] 다음으로, 이 제1 실시예의 포탄형 백색 발광 다이오드의 제조순서를 설명한다. 우선, 1세트의 리드 와이어의 한쪽(2)에 있는 소자 탑재용 오목부에 청색 발광 다이오드 소자(4)를 도전성 페이스트를 이용하여 다이본딩하여, 리드 와이어와 청색 발광 다이오드 소자의 하부전극을 전기적으로 접속함과 함께 청색 발광 다이오드 소자(4)를 고정한다. 다음으로, 청색 발광 다이오드 소자(4)의 상부전극과 또 하나의 리드 와이어를 와이어 본딩하여, 전기적으로 접속한다.

[0203] 미리 녹색의 제1 형광체 분말과 적색의 제2 형광체 분말을 혼합 비율을 5 대 1로 하여 섞어 두고, 이 혼합 형광체 분말을 에폭시수지에 35 중량%의 농도로 섞는다. 다음으로 이를 오목부에 청색 발광 다이오드 소자를 피복하도록 하여 디스펜서로 적량 도포하고, 경화시켜 제1 수지부(6)를 형성한다.

[0204] 마지막으로 캐스팅법에 의하여 오목부를 포함하는 리드 와이어의 선단부, 청색 발광 다이오드 소자, 형광체를 분산한 제1 수지의 전체를 제2 수지로 밀봉한다.

[0205] 본 실시예에서는, 제1 수지와 제2 수지 양쪽에 동일 에폭시수지를 사용하였지만, 실리콘수지 등의 다른 수지 혹은 유리 등의 투명재료이어도 좋다. 가능한 한 자외선광에 의한 열화가 적은 재료를 선정하는 것이 바람직하다.

[0206] [실시예 12]

[0207] 기판 실장용(實裝用) 칩형 백색 발광 다이오드 램프(11)를 제작하였다. 구성도를 도 7에 나타낸다.

[0208] 가시광선 반사율이 높은 백색의 알루미나 세라믹스 기판(19)에 2개의 리드 와이어(12, 13)가 고정되어 있으며, 그들 와이어의 일단(一端)은 기판의 거의 중앙부에 위치하고 타단(他端)은 각각 외부로 나와 있어 전기 기판에 대한 실장시에는 납땜되는 전극으로 되어 있다. 리드 와이어 중 한 개(12)는, 그 일단에, 기판 중앙부가 되도록 청색 발광 다이오드 소자(14)가 탑재되어 고정되어 있다. 청색 발광 다이오드 소자(14)의 하부전극과 하측의 리드 와이어와는 도전성 페이스트에 의하여 전기적으로 접속되어 있고, 상부전극과 또 하나의 리드 와이어(13)가 금세선(15)에 의하여 전기적으로 접속되어 있다.

[0209] 형광체는 제1 형광체와 제2 형광체를 혼합한 것(17)이 수지에 분산되어, 청색 발광 다이오드 소자 근방에 실장되어 있다. 이 형광체를 분산한 제1 수지(16)는, 투명하며, 청색 발광 다이오드 소자(14) 전체를 피복하고 있다.

[0210] 또한, 세라믹 기판 상에는 중앙부에 구멍이 뚫린 형상인 벽면(壁面)부재(20)가 고정되어 있다. 벽면부재(20)는, 도 7에 나타낸 바와 같이 그 중앙부가 청색 발광 다이오드 소자(14) 및 형광체(17)를 분산시킨 제1 수지(16)가 수용되기 위한 구멍으로 되어 있고, 중앙에 대면한 부분은 사면(斜面)으로 되어 있다. 이 사면은 광을 전방으로 내보내기 위한 반사면으로서, 그 사면의 곡면형은 광의 반사방향을 고려하여 결정된다.

[0211] 또한, 적어도 반사면을 구성하는 면은 백색 또는 금속광택을 가진 가시광선 반사율이 높은 면으로 되어 있다. 본 실시예에서는, 이 벽면부재를 백색의 실리콘수지(20)에 의하여 구성하였다. 벽면부재 중앙부의 구멍은, 칩형 발광 다이오드 램프의 최종형상으로서는 오목부를 형성하지만, 여기서는 청색 발광 다이오드 소자(14) 및 형광체(17)를 분산시킨 제1 수지(16) 전체를 밀봉하도록 하여 투명한 제2 수지(18)를 충전하고 있다.

[0212] 본 실시예에서는, 제1 수지(16)와 제2 수지(18)에는 동일한 에폭시수지를 이용하였다. 제1 형광체와 제2 형광체의 혼합 비율, 달성된 색도(色度) 등은, 제1 실시예와 대략 동일하다.

[0213] 제조순서는, 알루미나 세라믹스 기판(19)에 리드 와이어(12, 13) 및 벽면부재(20)를 고정하는 부분을 제외하고는, 제1 실시예의 제조순서와 대략 동일하다.

[0214] [실시예 13]

[0215] 상기와는 다른 구성의 조명장치를 나타낸다. 도 5의 조명장치에 있어서, 발광소자로서 450㎚의 청색 LED를 이

용하고, 본 발명의 실시예 1의 형광체와, $Ca_{0.75}Eu_{0.25}Si_{8.625}Al_{3.375}O_{1.125}N_{14.875}$의 조성을 가지는 Ca-α-사이알론 : Eu의 황색 형광체를 수지층에 분산시켜서 청색 LED 상에 씌운 구조로 한다.

[0216] 도전성 단자에 전류를 흐르게 하면, 이 LED는 450nm의 광을 발하고, 이 광으로 황색 형광체 및 적색 형광체가 여기되어서 황색 및 적색의 광을 발하며, LED의 광과 황색 및 적색이 혼합되어서 전구색의 광을 발하는 조명장치로서 기능할 수 있는 것이 확인되었다.

[0217] [실시예 14]

[0218] 상기 배합과는 다른 구성의 조명장치를 나타낸다. 도 5의 조명장치에 있어서, 발광소자로서 380nm의 자외 LED를 이용하고, 본 발명의 실시예 1의 형광체와, 청색 형광체($BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu)와 녹색 형광체($BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu, Mn)를 수지층에 분산시켜서 자외 LED 상에 씌운 구조로 한다.

[0219] 도전성 단자에 전류를 흐르게 하면, LED는 380nm의 광을 발하고, 이 광으로 적색 형광체와 녹색 형광체와 청색 형광체가 여기되어서 적색과 녹색과 청색의 광을 발한다. 이들 광이 혼합되어서 백색의 광을 발하는 조명장치로서 기능하는 것이 확인되었다.

[0220] 다음으로, 본 발명의 형광체를 이용한 화상표시장치의 설계예에 대하여 설명한다.

[0221] [실시예 15]

[0222] 도 8은, 화상표시장치로서의 플라즈마 디스플레이 패널의 원리적 개략도이다. 본 발명의 실시예 1의 적색 형광체와 녹색 형광체(Zn_2SiO_4 : Mn) 및 청색 형광체($BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu)가 각각의 셀(34, 35, 36)의 내면에 도포되어 있다. 전극(37, 38, 39, 40)에 통전하면 셀 중에서 Xe 방전에 의하여 진공자외선이 발생하고, 이로써 형광체가 여기되어서, 적색, 녹색, 청색의 가시광을 발하며, 이 광이 보호층(43), 유전체층(42), 유리기판(45)을 통하여 외측으로부터 관찰되어, 화상표시로서 기능하는 것이 분명하게 되었다.

산업상 이용 가능성

[0223] 본 발명의 질화물 형광체는, 종래의 사이알론이나 산질화물 형광체보다 높은 파장에서의 발광을 나타내고, 적색의 형광체로서 뛰어나며, 더욱이 여기원에 피폭된 경우의 형광체의 휘도의 저하가 적으므로, VFD, FED, PDP, CRT, 백색 LED 등에 적합하게 사용되는 질화물 형광체이다. 금후, 각종 표시장치에 있어서의 재료설계에 있어서, 크게 활용되어, 산업발전에 기여할 것을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0087] 도 1은, 형광체(실시예 1)의 X선 회절 차트를 나타내는 도면.

[0088] 도 2는, 형광체(비교예 2)의 X선 회절 차트를 나타내는 도면.

[0089] 도 3은, 형광체(실시예 1)의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타내는 도면.

[0090] 도 4는, β-사이알론 : Eu 녹색 형광체의 발광 및 여기 스펙트럼을 나타내는 도면.

[0091] 도 5는, 본 발명에 의한 조명기구(LED 조명기구)의 개략도.

[0092] 도 6은, 조명기구의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면.

[0093] 도 7은, 본 발명에 의한 조명기구(LED 조명기구)의 개략도.

[0094] 도 8은, 본 발명에 의한 화상표시장치(플라즈마 디스플레이 패널)의 개략도.

[0095] * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

[0096] 1 : 포탄형(砲彈型) 발광 다이오드 램프

[0097] 2, 3 : 리드 와이어

[0098] 4 : 발광 다이오드 소자

[0099] 5 : 본딩 와이어

[0100] 6, 8 : 수지

[0101] 7 : 형광체

[0102] 11 : 기판 실장용(實裝用) 칩형(型) 백색 발광 다이오드 램프

[0103] 12, 13 : 리드 와이어

[0104] 14 : 발광 다이오드 소자

[0105] 15 : 본딩 와이어

[0106] 16, 18 : 수지

[0107] 17 : 형광체

[0108] 19 : 알루미나 세라믹스 기판

[0109] 20 : 측면부재

[0110] 31 : 적색 형광체

[0111] 32 : 녹색 형광체

[0112] 33 : 청색 형광체

[0113] 34, 35, 36 : 자외선 발광 셀

[0114] 37, 38, 39, 40 : 전극

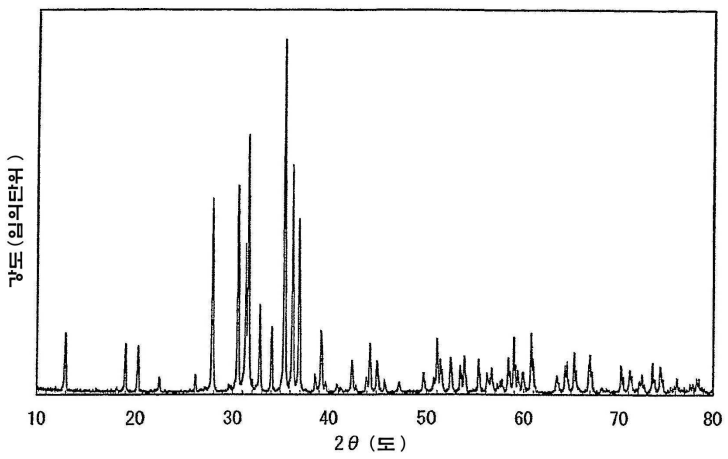
[0115] 41, 42 : 유전체층

[0116] 43 : 보호층

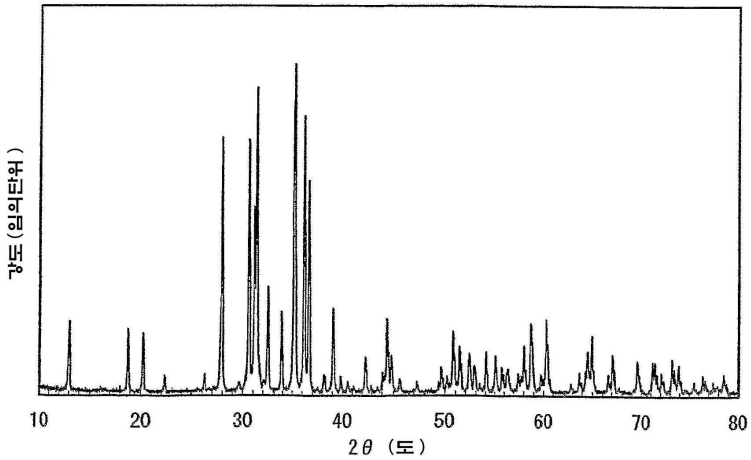
[0117] 44, 45 : 유리기판

도면

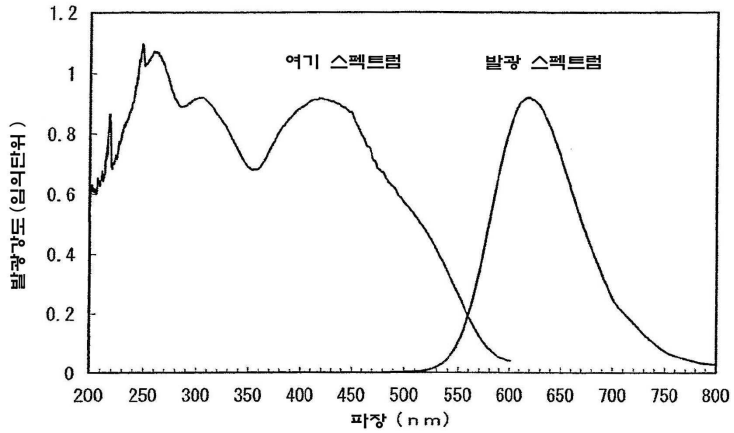
도면1



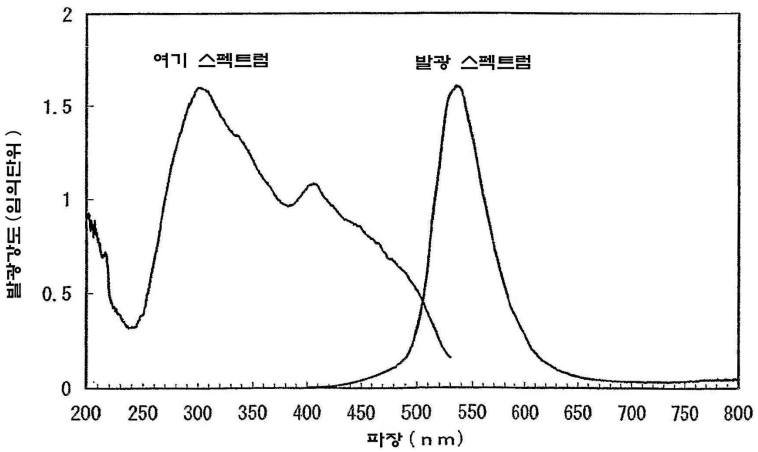
도면2


강도 (임의단위)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (도)

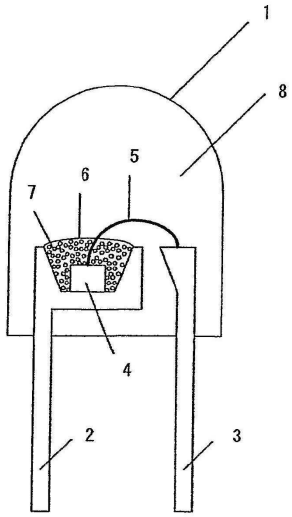
도면3


여기 스펙트럼
발광 스펙트럼
발광강도 (임의단위)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)

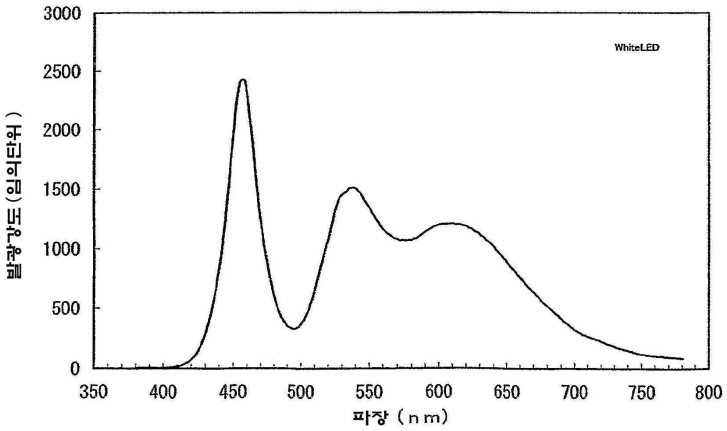
도면4


여기 스펙트럼
발광 스펙트럼
발광강도 (임의단위)
2
1.5
1
0.5
0
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)

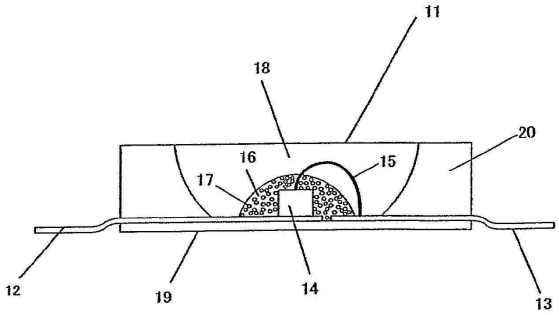
도면5


1
8
5
6
7
4
2
3

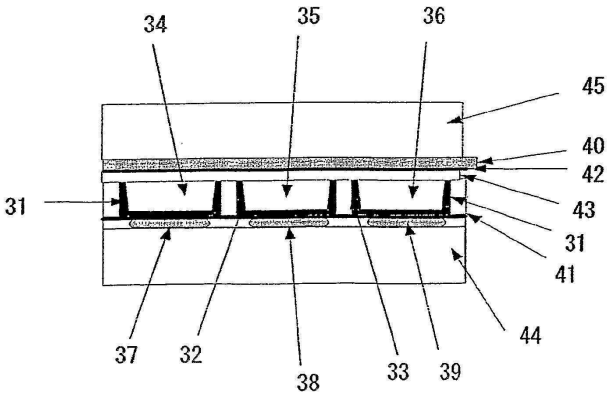
도면6


WhiteLED
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
파장 (nm)
발광강도 (임의단위)

도면7


11
18
20
16
15
17
12
19
14
13

도면8


34
35
36
45
40
42
31
43
31
41
44
37
32
38
33
39