



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0051267

(43) 공개일자 2015년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/08 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0132126

(22) 출원일자 2013년11월01일

심사청구일자 2013년11월01일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

손기선

서울특별시 중구 을지로1가 44번지

(74) 대리인

특허법인아이엠

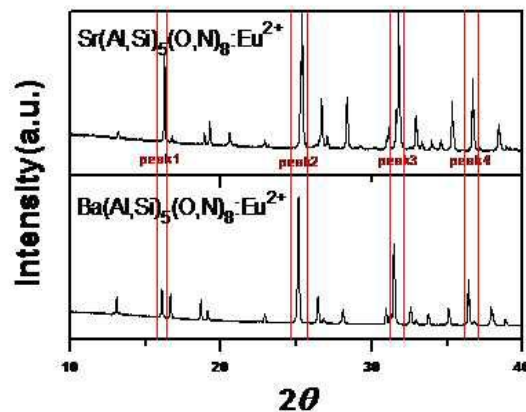
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 형광체 및 이를 포함하는 발광장치

(57) 요약

본 발명은 일반식 $(A)_{1-x}RE_x(B)_a(X)_b$ (여기서, A는 Ba, Sr, Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함하고, B는 Al, Si, P, Ga, Ge, Sn 및 Bi 중에서 선택된 1종 이상 포함하고, X는 O, N, Cl, F, C, S 및 Se 중에서 선택된 1종 이상 포함하고, RE는 Eu를 필수 원소로 하고, Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함함)로 나타내는 형광체로서, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도(2θ)가 $15.7^\circ \sim 16.5^\circ$, $24.6^\circ \sim 25.8^\circ$, $31.1^\circ \sim 32.2^\circ$, $36.1^\circ \sim 37.1^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 a 및 b는 $4 \leq a \leq 6$, $6 \leq b \leq 12$ 인 형광체를 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013R1A2A2A04015089

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 교과부-한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 휴리스틱스 최적화를 이용한 가능성 무기신소재 디스커버리

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 $(A)_{1-x}RE_x(B)_a(X)_b$ (여기서, A는 Ba, Sr, Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함하고, B는 Al, Si, P, Ga, Ge, Sn 및 Bi 중에서 선택된 1종 이상 포함하고, X는 O, N, Cl, F, C, S 및 Se 중에서 선택된 1종 이상 포함하고, RE는 Eu를 필수원소로 하고, Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함함)로 나타내는 형광체로서, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도(2θ)가 $15.7^\circ \sim 16.5^\circ$, $24.6^\circ \sim 25.8^\circ$, $31.1^\circ \sim 32.2^\circ$, $36.1^\circ \sim 37.1^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 a 및 b는 $4 \leq a \leq 6$, $6 \leq b \leq 12$ 인 형광체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 형광체의 모체는 사방정계(orthorombic) 결정구조를 갖는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 형광체의 모체의 격자상수는 $a = 9.48461 \text{ \AA}$, $b = 13.47194 \text{ \AA}$, $c = 5.77323 \text{ \AA}$ 이며, 상기 격자상수는 10% 이내의 변동이 가능한 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 A는 Sr 또는 Ba를 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 Sr 또는 Ba는 그 일부가 Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 1종 이상으로 20% 이하로 대체되는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 X는 O 및 N을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 O 또는 N은, Cl, F, C, S 및 Se 중에서 선택된 1종 이상으로 대체되는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 형광체는 300~400nm 여기광에 대하여 450~500nm의 발광 피크 파장을 나타내는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 모체에 함유된 Sr 또는 Ba과 (Al,Si) 및 (O,N)의 비율(Sr 또는 Ba):(AlSi):(O,N))이 1:5:8인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 10

여기광을 방출하는 발광소자; 및

상기 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부;를 포함하며,

상기 파장변환부는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 형광체를 포함하는 발광장치.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 발광소자는 자외선 발광다이오드인 것을 특징으로 하는 발광장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 새로운 결정구조를 갖는 형광체와 이 형광체를 포함하는 발광장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내구성이 우수한 산질화물로 이루어지고 자외선 발광 다이오드를 여기원으로 할 때 하늘색 발광이 가능하며 특히 사이알론(SIALON) 형광체의 대체 또는 보완용으로 적합하게 사용될 수 있는 새로운 산질화물계 형광체와 이 형광체를 포함하는 발광장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 조명, LCD 백라이트, 자동차 조명용 등으로 각광을 받고 있는 백색 LED발광장치는, 통상 청색 또는 근자외선을 방출하는 LED 발광소자와, 이 발광소자에서 방출하는 광을 여기원으로 하여 파장을 가시광선으로 변환시키는 형광체를 포함하여 이루어진다.

[0003] 이러한 백색 LED를 구현하는 방법으로 종래, 발광 소자로서 파장이 450~550nm인 InGaN계 재료를 사용한 청색 발광 다이오드를 사용하고 형광체로는 (Y,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂의 조성식으로 표현되는 황색발광의 YAG계 형광체를 사용한 것이 대표적인데, 이 백색 LED는 발광 소자로부터 방출된 청색광을 형광체층으로 입사시켜 형광체층 내에서 수회의 흡수와 산란을 반복하며 이 과정에서 형광체에 흡수된 청색광은 황색으로 파장변환이 이루어진 황색광과 입사된 청색광의 일부가 혼합되어 인간의 눈에는 백색으로 보이게 하는 것이다.

[0004] 그러나 이러한 구조의 백색 LED는 빛에 적색 성분이 적고, 색 온도가 높으며, 적색 및 녹색 성분이 부족하여 연색성이 떨어지는 조명광 밖에 얻지 못한다는 문제점이 있다.

[0005] 또한, 산화물계 형광체의 경우, 일반적으로 여기원의 파장이 400nm를 넘어서면 발광강도가 저하하는 경향을 보이기 때문에, 청색광을 이용하여 고휘도의 백색광을 만들기에 적합하지 않은 점도 있다.

[0006] 이에 따라, 산화물계 형광체에 비해 동등 이상의 안정성을 가지면서도 400nm를 넘어서는 여기원에서의 발광효율도 우수한 산질화물 형광체가 최근 백색 LED 분야에서 관심을 받고 있다. 그리고 산질화물 형광체는 원래 엔지니어링 세라믹스로 개발된 소재여서 습기나 발열에 의한 효율 감소와 색 변환이 적다는 강점도 있다.

[0007] 그러나 형 또는 형 사이알론(Si-Al-O-N)을 벗어난 조성 영역에서의 산질화물 형광체의 존재는 거의 연구되거나 알려져 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기존의 사이알론 형광체의 조성 영역을 벗어나고 산질화물로 이루어져 있어 구조 안정성이 우수하고 특히 하늘색에서 발광휘도가 우수하며, 하늘색 발광이 필요한 조명이나, 다양한 형광체의 조합을 통한 백색 발

광 조명, 또는 기존 조명의 발광특성을 향상시키는 튜닝용 형광체로 적합하게 사용될 수 있는 새로운 결정구조의 형광체 및 이 형광체를 적용한 발광장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제1측면은, 일반식 $(A)_{1-x}RE_x(B)_a(X)_b$ (여기서, A는 Ba, Sr, Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 원소를 1종 이상을 포함하고, B는 Al, Si, P, Ga, Ge, Sn 및 Bi 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고, X는 O, N, Cl, F, C, S 및 Se 중에서 선택된 1종 이상을 포함하고, RE는 Eu를 필수원소로 하고, Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 중에서 선택된 원소를 1종 이상을 포함함)로 나타내는 형광체로서, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도(2θ)가 $15.7^\circ \sim 16.5^\circ$, $24.6^\circ \sim 25.8^\circ$, $31.1^\circ \sim 32.2^\circ$, $36.1^\circ \sim 37.1^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 a 및 b는 $4 \leq a \leq 6$, $6 \leq b \leq 12$ 인 형광체를 제공한다.
- [0010] 또한, 상기 형광체의 모체는 사방정계(orthorombic) 결정구조일 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 형광체의 모체의 격자상수는 $a = 9.48461\text{\AA}$, $b = 13.47194\text{\AA}$, $c = 5.77323\text{\AA}$ 이며, 상기 격자상수는 10%의 변동이 가능하다.
- [0012] 또한, 상기 형광체에 있어서, 상기 A는 Sr 또는 Ba를 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 형광체에 있어서, 상기 A가 Sr 또는 Ba를 포함할 경우, 상기 Sr Ba은 그 일부가 Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 1종 이상으로 몰비율로 20% 이하로 대체될 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 형광체에 있어서, 상기 X는 O 및 N을 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 형광체에 있어서, 상기 X가 O 및 N을 포함할 경우, 상기 O 및 N은 Cl, F, C, S 및 Se 중에서 선택된 1종 이상으로 대체될 수 있다.
- [0016] 상기 형광체는 300~400nm 여기광에 대하여 450~500nm의 발광 피크 파장을 나타낼 수 있다.
- [0017] 상기 형광체의 모체에 함유된 Sr 또는 Ba과 (Al, Si) 및 (O, N)의 비율((Sr 또는 Ba):(Al, Si):(O, N))을 x:y:z라 할 때, 상기 비율은 바람직하게 1:5:8 일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제2측면은, 여기광을 방출하는 발광소자 및 상기 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하며, 상기 파장변환부는 상기한 형광체를 포함하는 발광장치를 제공한다.
- [0019] 상기 발광장치에 있어서, 상기 발광소자는 자외선 발광다이오드일 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명과 같이 Ba, Sr, Al, Si, O, N을 기반으로 하는 새로운 결정구조를 갖는 형광체 조성물은 이제까지 보고된 바가 없으며, 이 조성물은 Eu 도핑시 하늘색 형광체로 사용될 수 있으며, 광 효율이 우수하여 LED용 형광체로 적합하게 사용될 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 형광체는 구성 원소의 몰비 조절을 통해, Ba 또는 Sr 자리에 산화수가 같은 물질을 치환하였을 시 발광 파장의 변화가 가능하며, 발광 효율 또한 변화시킬 수 있고, Eu 도핑 농도에 따라라도 발광 파장 변화 및 광 효율 변화가 가능하여, 튜닝용 형광체로도 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 형광체의 선 회절 패턴의 브래그 각도(θ)가 $15.7^\circ \sim 16.5^\circ$, $24.6^\circ \sim 25.8^\circ$, $31.1^\circ \sim 32.2^\circ$, $36.1^\circ \sim 37.1^\circ$ 인 부분을 표시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 3~8에 따라 제조된 형광체의 선 회절 패턴을 표시한 것이다.
- 도 4은 본 발명의 실시예 9~14에 따라 제조된 형광체의 선 회절 패턴을 표시한 것이다.

도 5은 본 발명의 실시예 3~8에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 9~14에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명자들은 사이알론 형광체와 같이 산질화물로 이루어져 있어 구조적으로 안정하여 내구성이 우수하며, 특정한 컬러를 가져 특수 조명이나 백색 LED의 튜닝용으로 사용할 수 있는 새로운 형광체 조성물을 연구한 결과, Ba나 Sr과 같은 알칼리토금속과 Al 및 Si로 이루어진 특정 조성의 산질화물이 종래에 알려져 있지 않은 무기 결정구조를 형성하며, 이 무기 결정구조를 모체로 한 형광체가 높은 휘도로 하늘색 발광을 할 수 있음을 밝혀내고 본 발명에 이르게 되었다.
- [0024] 이하 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 대해 상세하게 설명한다.
- [0025] 형광체
- [0026] 본 발명에 따른 형광체는 일반식 $(A)_{1-x}RE_x(B)_a(X)_b$ (여기서, A는 Ba, Sr, Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 원소를 1종 또는 이상 포함하고, B는 Al, Si, P, Ga, Ge, Sn 및 Bi 중에서 선택된 1종 또는 이상 포함하고, X는 O, N, Cl, F, C, S 및 Se 중에서 선택된 1종 또는 이상 포함하고, RE는 Eu를 필수원소로 하고, Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 중에서 선택된 원소를 1종 이상 포함함)로 나타내는 형광체로서, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도(2θ)가 $15.7^\circ \sim 16.5^\circ$, $24.6^\circ \sim 25.8^\circ$, $31.1^\circ \sim 32.2^\circ$, $36.1^\circ \sim 37.1^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 포함하고, 상기 a 및 b는 $4 \leq a \leq 6$, $6 \leq b \leq 12$ 인 형광체를 제공한다.
- [0027] 이러한 형광체는 300~400nm 파장의 자외선 여기광에 대하여 450~500nm의 발광 피크 파장을 나타낼 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 형광체의 모체는 사방정계(orthorhombic) 결정구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 또한, 상기 형광체의 모체의 격자상수는 $a = 9.48461\text{\AA}$, $b = 13.47194\text{\AA}$, $c = 5.77323\text{\AA}$ 이며, 상기 격자상수는 10% 이하로, 바람직하게는 5% 이하의 변할 수 있으며, 이 경우에도 본 발명에 따른 형광체의 특성을 나타낼 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 형광체의 모체에 있어서, 상기 A가 Sr 또는 Ba를 포함할 경우, 상기 Sr 또는 Ba는 그 일부가 Ca, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 및 Zn 중에서 선택된 1종 이상으로 대체되더라도 동일한 결정구조를 가지며, 발광 중심 금속원소로 Eu 등을 고용시킬 경우, 자외선 여기원으로 조사되었을 때 하늘색 발광을 할 수 있다. 이때 Sr 또는 Ba를 대체하는 타 원소들이 20%를 초과하여 포함될 경우 본 발명에 따른 결정구조를 갖는 상(phase)이 형성되지 않을 수 있으므로 20% 이하로 대체되는 것이 바람직하고, 10% 이하로 대체되는 것이 보다 바람직하다.
- [0031] 또한, 상기 형광체의 모체에 있어서 원료에 SrF_2 , SrCl_2 , AlF_3 , NHCl , NHF , C 등의 강화제를 넣음으로써 음이온 자리에 Cl, F, C 등이 치환될 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 형광체의 모체에 있어서, 상기 모체에 함유된 Sr 또는 Ba와 (Al, Si) 및 (O,N)의 비율((Sr 또는 Ba):(Al, Si):(O,N))을 $x:y:z$ 라 할 때, 상기 비율은 바람직하게 1:5:8 일 수 있다.
- [0033] 또한, 본 발명에 따른 형광체에 있어서, 상기 부활제(RE)의 고용량(x)은 몰비로 0.001보다 작을 경우 발광 원소의 부족으로 휘도가 충분하지 않고, 0.2를 초과할 경우 이른바 농도 소광(消光)의 효과로 인해 오히려 휘도가 감소하므로, 0.001~0.2의 범위에서 높은 휘도를 얻을 수 있어 바람직하고, 몰비로 0.04~0.08 범위로 고용되는 것이 보다 바람직하다. 또한, 부활제로는 유로퓸(Eu)이 가장 바람직하며, 유로퓸(Eu)에 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 중에서 선택된 1종 이상의 원소를 코도핑(co-doping)할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따른 조성의 형광체는 단상(single phase)으로 이루어지는 것이 이상적이지만, 제조 과정에서 소량의 불가피한 비정질상이나 사방정계(orthorhombic)가 아닌 기타 결정상이 포함될 수 있으며, 이러한 비정질상이나 기타 결정상을 포함하는 혼합물이라도 특성에 영향이 없는 한 일부 포함될 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명에 따른 형광체의 평균 입도는 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하는데, 평균입도가 $1\mu\text{m}$ 보다 작으면 산란에 의한 광 흡수율이 저하되고, LED를 밀봉하는 수지로의 균일한 분산이 용이하지 않을 수도 있고, 평균 입도가 20

μm를 초과하면 발광 강도 및 색조의 불균일이 발생할 경우가 있기 때문이다.

[0036] 형광체의 제조방법

[0037] 이하, 본 발명에 따른 형광체의 제조방법을 상세하게 설명한다.

[0038] 형광체 제조 원료로는 주요 성분인 Si, Sr, Ba, Al, Eu의 경우, 규소질화물(Si_3N_4), 탄산스트론튬 (SrCO_3), 탄산바륨(BaCO_3), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 유로퓸산화물(Eu_2O_3) 분말을 사용하였다.

[0039] 상기 원료물질들은 소정의 조성이 되도록 SrCO_3 , Al_2O_3 , BaCO_3 , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Eu_2O_3 을 칭량하여 혼합하였는데, 이때 샘플당 혼합물의 양은 1g이 되도록 하였다. 이상과 같은 원료물질의 혼합작업은 대기 분위기에서 수작업으로 10분 동안 혼합하였다.

[0040] 이와 같이 얻어진 혼합물 샘플들을 대기압 이상 20기압 이하의 질소 가스를 주성분으로 하여 H_2 가스가 0~25% 이루어지는 질소 가스 분위기에서 수행하는데, 이와 같이 질소 가스 분위기에서 소성을 하게 되면 고온 소성 중에 합성되는 질화물의 분해를 방지 또는 억제할 수 있고, 생성되는 질화물의 조성 편차를 줄일 수 있어 성능이 우수한 형광체 조성물을 제조할 수 있게 된다.

[0041] 한편, 질소가스를 주성분으로 한다는 것은, 전체 가스대비 질소 가스가 75% 이상으로 포함된 것을 의미한다. 또한, 소성온도는 1500℃가~1700℃가 바람직하며 고품질의 형광체를 얻기 위해서는 1550℃가 이상이 보다 바람직하다. 또한, 소성시간은 30분~100시간의 범위 내로 할 수 있는데, 품질과 생산성 등을 고려할 때 2시간~24시간이 바람직하다. 본 실시 형태에서는 상압 초고순도 질소(99.999%) 가스 분위기 하에서 1600℃가의 소성 온도로 8시간 동안 소성을 실시한 후 파쇄하여 형광체를 제조하였다.

[0042] 이하, 보다 구체적인 실시예를 참조하여 본 발명의 산질화물계 형광체를 상세하게 설명한다.

[0043] [실시예 1]

[0044] 실시예 1의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO_3 0.3831g, Al_2O_3 0.2483g, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 0.3392g, Eu_2O_3 0.0294g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0045] [실시예 2]

[0046] 실시예 2의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO_3 0.3199g, Al_2O_3 0.2392g, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 0.4127g, Eu_2O_3 0.0282g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0047] [실시예 3]

[0048] 실시예 3의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO_3 0.3802g, Al_2O_3 0.2498g, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 0.3416g, Eu_2O_3 0.0284g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0049] [실시예 4]

[0050] 실시예 4의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO_3 0.3909g, Al_2O_3 0.2371g, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 0.3416g, Eu_2O_3 0.0387g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다.

다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0051] [실시예 5]

[0052] 실시예 5의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO₃ 0.3843g, Al₂O₃ 0.2475g, α-Si₃N₄ 0.3375g, Eu₂O₃ 0.0307g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0053] [실시예 6]

[0054] 실시예 6의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO₃ 0.3485g, Al₂O₃ 0.1825g, α-Si₃N₄ 0.4444g, Eu₂O₃ 0.0245g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0055] [실시예 7]

[0056] 실시예 7의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO₃ 0.3696g, Al₂O₃ 0.2532g, α-Si₃N₄ 0.3461g, Eu₂O₃ 0.0311g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0057] [실시예 8]

[0058] 실시예 8의 형광체 조성물의 원료분말은, BaCO₃ 0.3695g, Al₂O₃ 0.2479g, α-Si₃N₄ 0.3459g, Eu₂O₃ 0.0366g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0059] [실시예 9]

[0060] 실시예 9의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO₃ 0.3214g, Al₂O₃ 0.2365g, α-Si₃N₄ 0.4137g, Eu₂O₃ 0.0284g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0061] [실시예 10]

[0062] 실시예 10의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO₃ 0.3221g, Al₂O₃ 0.2324g, α-Si₃N₄ 0.4176g, Eu₂O₃ 0.0279g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0063] [실시예 11]

[0064] 실시예 11의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO₃ 0.3360g, Al₂O₃ 0.2277g, α-Si₃N₄ 0.4074g, Eu₂O₃ 0.0290g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려

주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[실시예 12]

실시예 12의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO₃ 0.3354g, Al₂O₃ 0.2313g, α-Si₃N₄ 0.4035g, Eu₂O₃ 0.0298g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[실시예 13]

실시예 13의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO₃ 0.3284g, Al₂O₃ 0.2370g, α-Si₃N₄ 0.4094g, Eu₂O₃ 0.0253g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[실시예 14]

실시예 14의 형광체 조성물의 원료분말은, SrO₃ 0.2997g, Al₂O₃ 0.2486g, α-Si₃N₄ 0.4252g, Eu₂O₃ 0.0265g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려 주어 1600℃에서 8시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 390nm 광원으로 여기시켰을 때 하늘색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

표 1

실시예	원료물질 혼합 비율(g)					발광피크파장 (nm)
	BaCO ₃	SrCO ₃	Al ₂ O ₃	α-Si ₃ N ₄	Eu ₂ O ₃	
1	0.3831	-	0.2483	0.3392	0.0294	475nm
2	-	0.3199	0.2392	0.4127	0.0282	485nm
3	0.3802	-	0.2498	0.3416	0.0284	472nm
4	0.3909	-	0.2371	0.3333	0.0387	473nm
5	0.3843	-	0.2475	0.3375	0.0307	472nm
6	0.3485	-	0.1825	0.4444	0.0245	480nm
7	0.3696	-	0.2532	0.3461	0.0311	473nm
8	0.3695	-	0.2479	0.3459	0.0366	473nm
9	-	0.3214	0.2365	0.4137	0.0284	480nm
10	-	0.3221	0.2324	0.4176	0.0279	480nm
11	-	0.3360	0.2277	0.4074	0.0290	484nm
12	-	0.3354	0.2313	0.4035	0.0298	482nm
13	-	0.3284	0.2370	0.4094	0.0253	478nm
14	-	0.2997	0.2486	0.4252	0.0265	480nm

이상과 같이 제조된 형광체 조성물들의 결정구조를 XRD를 사용하여 분석(실시예 1 및 2는 synchrotron XRD 분석 결과이고, 실시예 3~14는 XRD 분석결과임)하였으며, 도 1, 3, 4는 실시예 1~14에 따라 제조한 형광체 분말의 X선 회절 결과를 나타낸 것이다.

도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 형광체는, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 있는 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그 각도(2θ)가 15.7° ~16.5° , 24.6° ~25.8° , 31.1° ~32.2° , 36.1° ~37.1° 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타낸다.

그런데, 기존의 Si, Al, O, N을 주성분으로 하는 형광체에서 본 발명의 실시예 1 및 2와 같은 결정구조를 나타내는 형광체는 알려진 바가 없다. 즉, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 형광체는 종래에 알려져 있지 않은 새

로운 결정구조를 갖는 것이다.

[0075]

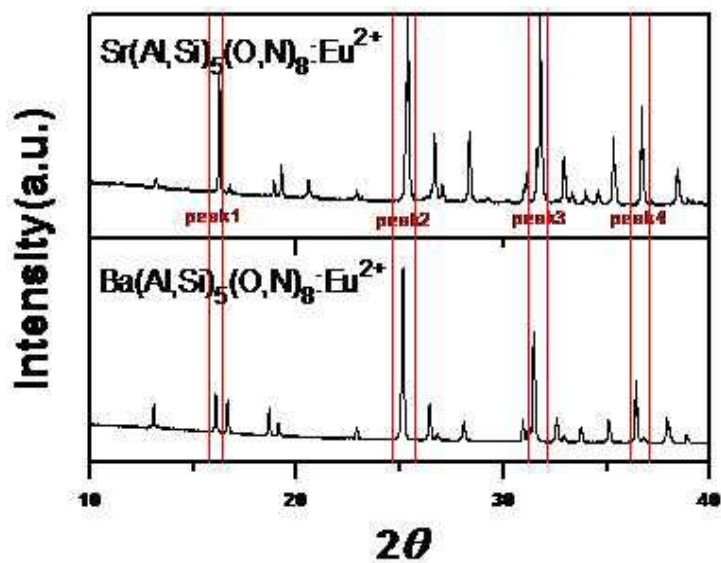
도 2, 5, 6은 본 발명의 실시예 1~14에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.

[0076]

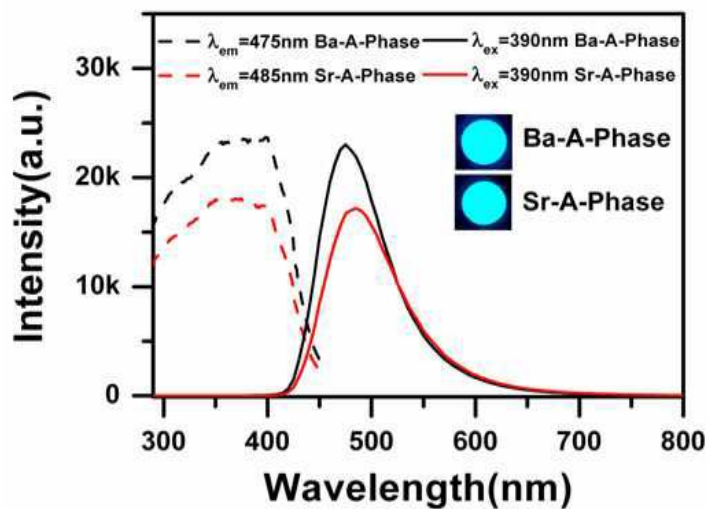
도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 형광체는 390nm 여기원으로 조사되었을 때, 발광 피크파장이 475nm인 하늘색 발광을 하였다. 또한 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 형광체는 390nm 여기원으로 조사되었을 때, 발광 피크파장이 485nm인 하늘색 발광을 하였다.

도면

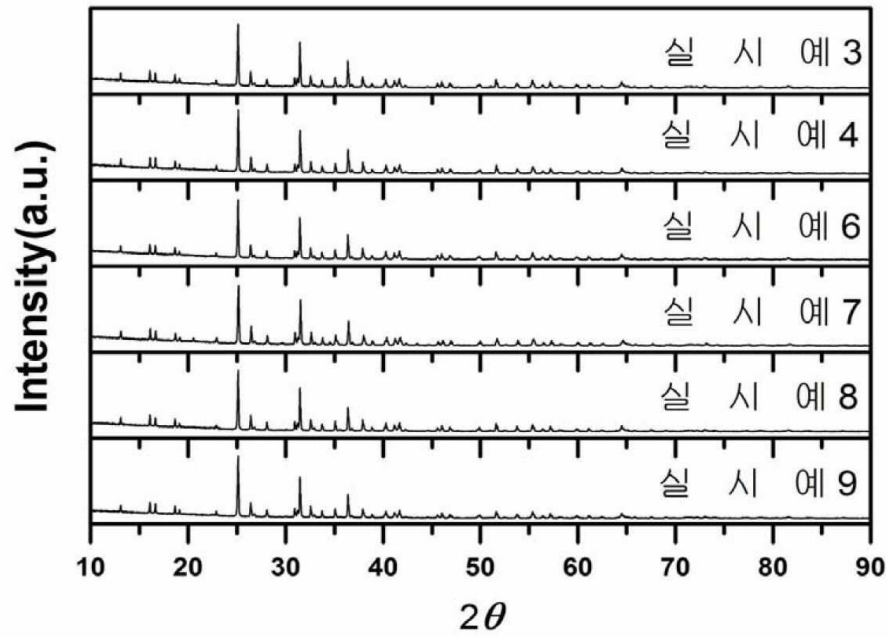
도면1



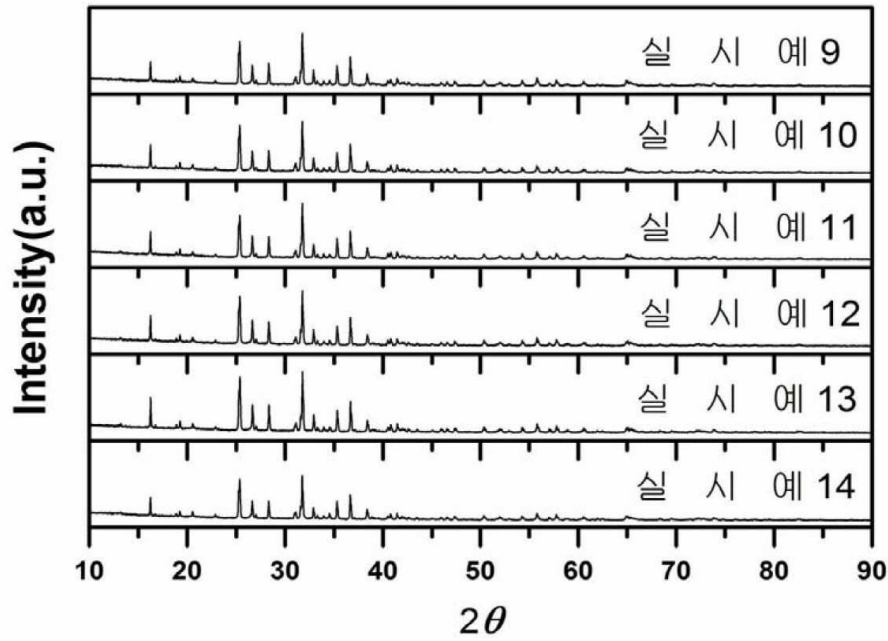
도면2



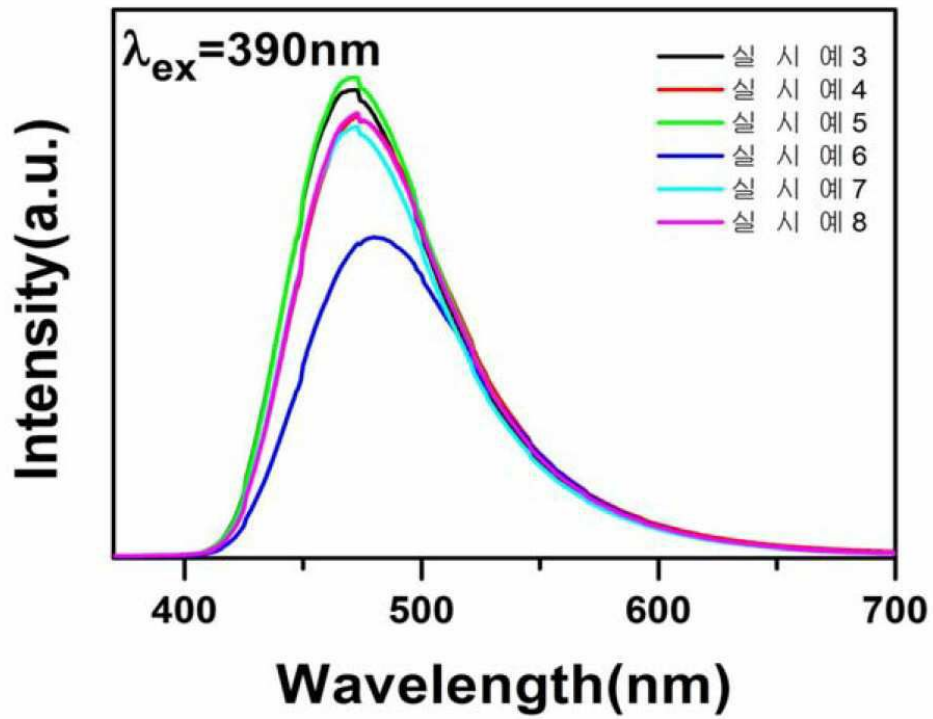
도면3



도면4



도면5



도면6

