



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0114136
(43) 공개일자 2010년10월22일

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006.01) H01J 1/63 (2006.01)
H01J 29/20 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-7022320(분할)

(22) 출원일자(국제출원일자) 2005년03월09일

심사청구일자 없음

(62) 원출원 특허 10-2006-7018045

원출원일자(국제출원일자) 2005년03월09일

심사청구일자 2010년01월26일

(85) 번역문제출일자 2010년10월06일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/004596

(87) 국제공개번호 WO 2005/087896

국제공개일자 2005년09월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-070894 2004년03월12일 일본(JP)

(71) 출원인

도쿠리츠교세이호징 붓시즈 자이료 겐큐키코

일본 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1

(72) 발명자

히로사키 나오토

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 1-2-1 도쿠리츠

교세이호징 붓시즈 자이료 겐큐키코 나이

(74) 대리인

특허법인맥

전체 청구항 수 : 총 34 항

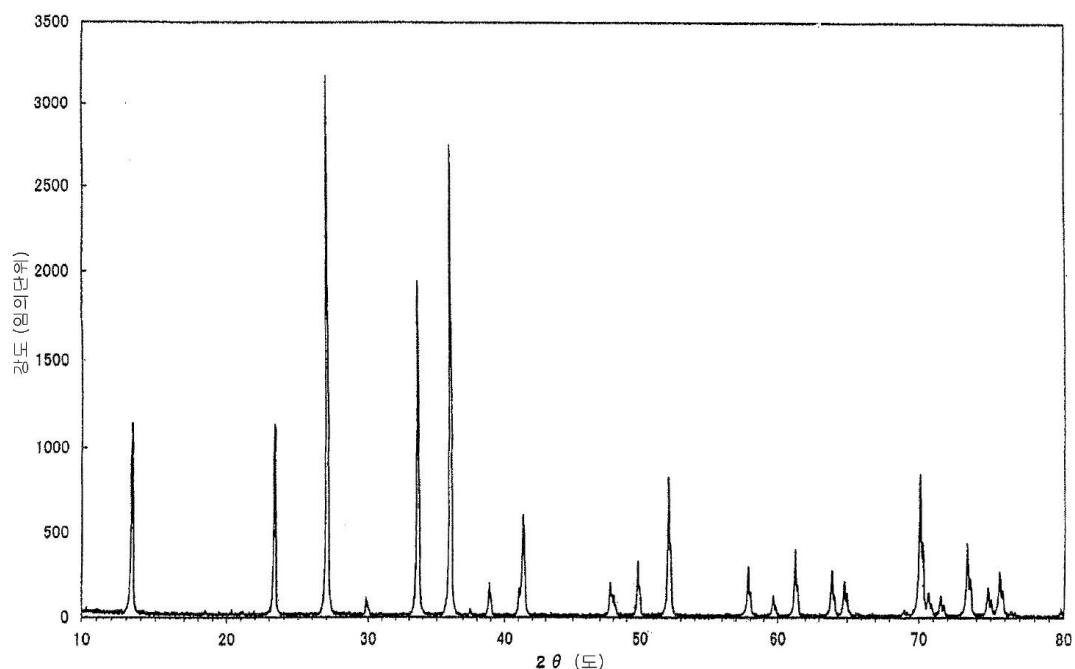
(54) 형광체의 제조방법

(57) 요약

종래의 회토류 부활(付活) 사이알론(Sialon) 형광체로부터 녹색의 휘도가 높고, 종래의 산화물 형광체보다도 내구성에서 우수한 녹색형광체를 제공한다.

β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정 중에 Eu가 고용되어 이루어지고, 여기원을 조사함으로써 파장 500nm에서 600nm의 범위의 파장에 피크를 가지는 형광을 발광하는 형광체를 얻는 것에 성공하였다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

원료 혼합물을, 질소분위기 중에 있어서 1820℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서 소성하는 공정을 포함하는, β형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 결정에 Eu가 고용된, 질화물(窒化物) 또는 산질화물(酸窒化物)의 결정을 포함하고, 여기원을 조사함으로써 파장 500nm에서 600nm 범위의 파장에 피크를 가지는 형광을 발광하는 형광체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 원료 혼합물이, Eu의 금속, 산화물, 탄산염, 질화물, 불화물, 염화물 또는 산질화물과, 질화규소와, 질화알루미늄을 포함함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 소성하는 공정에 있어서, 상기 질소분위기 중은, 0.1MPa 이상 100MPa 이하의 압력범위의 질소분위기 중임을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 소성하는 공정 전에, 분체 또는 응집체 형상의 금속화합물을 부피밀도 40% 이하의 충전율로 유지한 상태로 용기에 충전해서 상기 원료 혼합물을 얻는 공정을 더욱 포함함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 용기가 질화붕소 제품임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 금속화합물의 응집체의 평균 입경이 500 μm 이하임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

스프레이 드라이어, 체를 쳐서 하는 선별, 또는 풍력분급에 의해, 상기 금속화합물의 응집체의 평균 입경을 500 μm 이하로 하는 공정을 더욱 포함함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 소성하는 공정은, 상압(常壓)소결법 또는 가스압소성법에 의한 수단에 의함
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 소성하는 공정의 후에, 분쇄, 분급, 산(酸)처리에서 선택되는 1종 내지 복수의 방법에 의해, 상기 형광체를 평균 입경이 50nm 이상 20 μ m 이하인 분말로 입도(粒度)조정하는 공정을 더욱 포함함
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 9에 있어서,

상기 형광체를, 1000℃ 이상이고 소성하는 공정에서의 소성온도 미만인 온도에서 열처리하는 공정을 더욱 포함함
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 원료 혼합물이, 상기 소성하는 공정에서의 소성온도 이하인 온도에서 액상(液相)을 생성하는 무기화합물을 포함함
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 소성온도 이하인 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물이, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 불화물, 염화물, 요드화물, 브롬화물, 혹은 인산염의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함함
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 소성온도 이하인 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물이, 불화 칼슘임
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 원료 혼합물이, 상기 소성온도 이하인 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물을 상기 원료 혼합물 100중량부에 대하여 0.1중량부 이상 10중량부 이하 포함함
을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

상기 소성하는 공정의 후에, 상기 소성온도 이하인 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물의 함유량을 저감시키도록 용제로 세정하는 공정을 더욱 포함함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 결정이, β 형 사이알론($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 단 $0 \leq z \leq 4.2$)임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 z 의 값이, $0 \leq z \leq 0.5$ 임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 18

청구항 1에 있어서,

상기 질화물 또는 산질화물의 결정에 포함되는 Eu, A(단, A는, C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소) 및 X(단, X는 O, N에서 선택되는 1종 또는 2종의 원소)를, 조성식 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ (식 중, $a + b + c = 1$ 로 함)으로 나타내었을 때,

식 중의 a, b, c 가, 이하의 관계 (i)~ (iii)

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots\dots\dots(i)$$

$$0.38 \leq b \leq 0.46 \dots\dots\dots(ii)$$

$$0.54 \leq c \leq 0.62 \dots\dots\dots(iii)$$

를 만족시키도록 함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 질화물 또는 산질화물의 결정을 조성식 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ (식 중, $a + b1 + b2 + c1 + c2 = 1$ 로 함)으로 나타내었을 때,

식 중의 $a, b1, b2, c1, c2$ 가, 이하의 관계 (i)~ (v)

$$0.00001 \leq a \leq 0.1 \dots\dots\dots(i)$$

$$0.28 \leq b1 \leq 0.46 \dots\dots\dots(ii)$$

$$0.001 \leq b2 \leq 0.3 \dots\dots\dots(iii)$$

$$0.001 \leq c1 \leq 0.3 \dots\dots\dots(iv)$$

$$0.4 \leq c2 \leq 0.62 \dots\dots\dots(v)$$

를 만족시키도록 함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 $b2$ 및 상기 $c1$ 은,

$$0.001 \leq b_2 \leq 0.142815 \dots\dots\dots(iii)$$

$$0.001 \leq c_1 \leq 0.142993 \dots\dots\dots(iv)$$

를 만족시키도록 함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 21

청구항 19에 있어서,

상기 조성식 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ 에 있어서, b_1 과 b_2 의 관계, c_1 과 c_2 의 관계가, 이하의 관계

$$0.41 \leq b_1 + b_2 \leq 0.44, \text{ 또한,}$$

$$0.56 \leq c_1 + c_2 \leq 0.59$$

를 만족시키도록 함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 22

청구항 1에 있어서,

상기 여기원이 100nm 이상 500nm 이하의 파장을 가지는 자외선 또는 가시광임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 23

청구항 22에 있어서,

상기 여기원이 190nm 이상 380nm 이하의 파장을 가지는 자외선임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 24

청구항 22에 있어서,

상기 여기원이 400nm 이상 500nm 이하의 파장을 가지는 보라색 또는 청색광임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 25

청구항 1에 있어서,

상기 여기원이 전자선 또는 X선임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 26

청구항 1에 있어서,

상기 형광체는, 파장 500nm 이상 550nm 이하의 범위의 파장에 피크를 가지는 형광을 발광함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 27

청구항 1에 있어서,

상기 여기원이 조사되었을 때 상기 형광체에 의한 발광색은 녹색임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 28

청구항 27에 있어서,

상기 발광색이 CIE 색도좌표 상의 (x, y)값으로, x, y가 이하의 관계 (i), (ii)

$0 \leq x \leq 0.32$ (i)

$0.5 \leq y \leq 0.83$ (ii)

을 만족시키도록 함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 29

청구항 1에 있어서,

상기 질화물 또는 산질화물의 결정이, 평균 입경 50nm 이상 20 μ m 이하의 단결정을 포함함

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 30

청구항 1에 있어서,

상기 질화물 또는 산질화물의 결정은, 애스펙트(aspect)비의 평균치가 1.5 이상 20 이하의 값을 가지는 단결정 입

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 31

청구항 1에 있어서,

상기 질화물 또는 산질화물의 결정에 포함되는, Fe, Co, Ni 불순물 원소의 합계가 500ppm 이하임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 32

청구항 1에 있어서,

상기 질화물 또는 산질화물의 결정이, 다른 결정질 혹은 비정질 화합물을 포함하는 혼합물로서 생성되고, 이 혼합물에 있어서의 상기 질화물 또는 산질화물의 결정의 함유량이 50질량% 이상임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 33

청구항 32에 있어서,

상기 다른 결정질 혹은 비정질 화합물이, 도전성의 무기화합물임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

청구항 34

청구항 33에 있어서,

상기 도전성의 무기화합물이, Zn, Ga, In, Sn에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물, 혹은 이들의 혼합물임

을 특징으로 하는 형광체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 형광체와 그 제조방법 및 그 용도에 관한 것이다. 더욱 상세히는, 이 용도는 이 형광체가 가지는 성질, 즉 250nm~500nm의 파장의 자외선 또는 가시광 혹은 전자선에 의하여 여기되어 500nm 이상 600nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 녹색형광을 발하는 특성을 이용한 조명기구 및 화상표시장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 형광체는, 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 백색발광다이오드(LED) 등에 이용되고 있다. 이들의 그 어느 용도에 있어서도, 형광체를 발광시키기 위하여는, 형광체를 여기시키기 위한 에너지를 형광체에 공급할 필요가 있어서, 형광체는 진공 자외선, 자외선, 전자선, 청색광 등의 높은 에너지를 가진 여기원에 의하여 여기되어, 가시광선을 발한다. 하지만, 형광체는 상기와 같은 여기원에 피폭되는 결과, 형광체의 휘도가 저하되고 열화되는 경향이 있어, 휘도 저하가 적은 형광체가 요구되고 있다. 그로 인하여, 종래의 규산염 형광체, 인산염 형광체, 알루미늄인산염 형광체, 황화물 형광체 등의 형광체 대신에, 휘도 저하가 적은 형광체로서, 사이알론 형광체가 제안되어 있다.

[0003] 이 사이알론 형광체의 일례는, 개략적으로 이하에 서술하는 바와 같은 제조 프로세스에 의하여 제조된다. 먼저, 질화규소(Si_3N_4), 질화알루미늄(AlN), 산화유로퓸(Eu_2O_3)을 소정의 물비로 혼합하고, 1기압(0.1MPa)의 질소 중에 있어서 1700℃의 온도에서 1시간 유지하여 핫프레스법에 의하여 소성하여 제조된다(예컨대, 특허문헌 1 참조). 이 프로세스에서 얻어지는 Eu 이온을 부활(activate)한 α 사이알론은, 450에서 500nm의 청색광으로 여기되어 550에서 600nm의 황색의 광을 발하는 형광체가 되는 것이 보고되어 있다.

[0004] 또한, JEM상(相)($\text{LaAl}(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z)\text{N}_{10-z}\text{O}_z$)을 모체결정으로 하여, Ce를 부활시킨 청색형광체(특허문헌 2 참조), $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4$ 를 모체결정으로 하여 Ce를 부활시킨 청색형광체(특허문헌 3 참조), CaAlSiN_3 를 모체결정으로 하여 Eu를 부활시킨 적색형광체(특허문헌 4 참조)가 알려져 있다.

[0005] 하지만, 자외LED를 여기원으로 하는 백색LED나 플라즈마 디스플레이 등의 용도에는, 청색이나 황색 뿐만 아니라 녹색으로 발광하는 형광체도 요구되고 있다.

[0006] [참조문헌]

[0007] 특허문헌 1 ; 일본국 특허공개 2002-363554호 공보

[0008] 특허문헌 2 ; 일본국 특허출원 2003-208409호

[0009] 특허문헌 3 ; 일본국 특허출원 2003-346013호

[0010] 특허문헌 4 ; 일본국 특허출원 2003-394855호

[0011] 다른 사이알론 형광체로서, β 형 사이알론에 희토류 원소를 첨가한 형광체(특허문헌 5 참조)가 알려져 있고, Tb, Yb, Ag를 부활한 것은 525nm에서 545nm의 녹색을 발광하는 형광체가 되는 것이 나타나 있다. 하지만, 합성 온도가 1500℃로 낮기 때문에 부활원소가 충분히 결정 내에 고용(固溶)되지 않아, 입계상(粒界相)으로 잔류하기 때문에 고휘도의 형광체는 얻어지지 않았다.

[0012] [참조문헌]

[0013] 특허문헌 5 ; 일본국 특허공개 소60-206889호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은, 이러한 요망에 응하자로 하는 것으로서, 종래의 희토류 부활 사이알론 형광체보다 녹색의 휘

도가 높고, 종래의 산화물 형광체보다도 내구성에서 우수한 녹색형광체를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들에 있어서는, 이러한 상황 하에서, Eu, 및, Si, Al, O, N의 원소를 함유하는 질화물에 대해서 예의 연구를 거듭한 결과, 특정한 조성영역 범위, 특정한 고용(固溶)상태 및 특정한 결정상(相)을 가지는 것은, 500nm에서 600nm의 범위의 파장에 발광피크(peak)를 가지는 형광체가 되는 것을 알아내었다. 즉, β 형 Si_3N_4 결정 구조를 가지는 질화물 또는 산질화물을 모체결정으로 하여 2가의 Eu 이온을 발광중심으로서 첨가한 고용체 결정은 500nm 이상 600nm 이하의 범위의 파장에 피크를 가지는 발광을 가지는 형광체가 되는 것을 알아내었다. 그 중에서도, 1820℃ 이상의 온도에서 합성한 β 형 사이알론은, Eu가 β 형 사이알론의 결정 중에 고용됨으로써, 500nm에서 550nm의 파장에 피크를 가지는 색 순도가 좋은 녹색의 형광을 발하는 것을 찾아냈다.

[0016] β 형 Si_3N_4 결정구조는 P6_3 또는 $\text{P6}_3/\text{m}$ 의 대칭성을 가지고, 표 1의 이상(理想)원자 위치를 가지는 구조로서 정의된다(비특허문헌 1 참조). 이 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물로서는, β 형 Si_3N_4 , β 형 Ge_3N_4 및 β 형 사이알론($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 다만 $0 \leq z \leq 4.2$) 등이 알려져 있다. 또한, β 형 사이알론은, 1700℃이하의 합성온도에서는 결정 중에는 금속원소를 고용하지 않아, 소결 보조제 등으로서 첨가한 금속산화물은 입계(粒界)에 유리(glass)상(相)을 형성해서 잔류하는 것이 알려져 있다. 금속원소를 사이알론 결정 중에 받아들일 경우는, 특허문헌 1에 기재된 α 형 사이알론이 이용된다. 표 1에 β 형 질화규소의 원자좌표에 근거하는 결정구조 데이터를 나타낸다.

[0017] [참조 문헌]

[0018] 비특허문헌 1; CHONG-MIN WANG 외 4명, "Journal of Materials Science", 1996년, 31권, 5281~5298 페이지

표 1

	x / a	y / a	z / c
Si : 6 (h)	0.7686	0.1744	0.2500
N 1 : 6 (h)	0.0298	0.3294	0.2628
N 2 : 2 (c)	0.6667	0.3333	0.2392

[0019]

[0020] [β 형 Si_3N_4 결정의 원자좌표]

[0021] 공간군: P6_3

[0022] 격자상수 a = 0.7595nm, c = 0.29023nm

[0023] R.Grun, Acta Crystallogr. B35 (1979) 800

[0024] β 형 Si_3N_4 나 β 형 사이알론은 내열재료로서 연구되고 있고, 거기에는 본 결정에 광학 활성인 원소를 고용시키는 것 및 고용한 결정을 형광체로서 사용하는 것에 관한 기술은, 특허문헌 5에서 특정한 원소에 대해서 조사되어 있는 것 뿐이다.

[0025] 특허문헌 5에 의하면, 500nm에서 600nm 범위의 파장에 발광피크를 가지는 형광체로서는, Tb, Yb, Ag을 첨가했을 경우만이 보고되어 있다. 그렇지만, Tb을 첨가한 형광체는 여기파장이 300nm 이하이어서 백색LED 용도로는 사용할 수 없고, 또한 발광 수명이 길기 때문에 잔상이 남아 디스플레이 용도에는 적용하기 어렵다. 또한, Yb이나 Ag을 첨가한 것은 휘도가 낮은 문제가 있었다. 또한, 그 후 본 발명에 이르기까지의 동안, β 형 Si_3N_4 구조를 가지는 결정을 형광체로서 사용하려고 검토된 적은 없었다.

[0026] 즉, 특정한 금속 원소를 고용시킨 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물이 자외선 및 가시광이나

전자선 또는 X선으로 여기되어 높은 휘도의 녹색 발광을 가지는 형광체로서 사용할 수 있다고 하는 중요한 발견은, 본 발명자들에 있어서 처음으로 알아내었다. 본 발명자들에 있어서는, 이 지적 발견을 기초로 해서 더욱 예의 연구를 거듭한 결과, 이하 (1)~ (43)에 기재하는 구성을 강구함으로써 특정 파장영역에서 높은 휘도의 발광 현상을 나타내는 형광체와 그 형광체의 제조방법, 및 우수한 특성을 가지는 조명기구, 화상표시장치를 제공함에도 성공하였다. 그 구성은, 이하 (1)~ (43)에 기재된 바와 같다.

- [0027] (1) β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 결정에 Eu가 고용된, 질화물 또는 산질화물의 결정을 포함하고, 여기원을 조사함으로써 파장 500nm에서 600nm 범위의 파장에 피크를 가지는 형광을 발광하는, 형광체.
- [0028] (2) 상기 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 결정이, β 형 사이알론($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 다만 $0 \leq z \leq 4.2$)을 포함하는, 상기 (1)항에 기재된 형광체.
- [0029] (3) 상기 z의 값이, $0 \leq z \leq 0.5$ 인, 상기 (2)항에 기재된 형광체.
- [0030] (4) 상기 질화물 또는 산질화물의 결정에 포함되는 Eu, A(다만, A는, C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소) 및 X(다만, X는 O, N으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소)를, 조성식 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ (식 중, $a + b + c = 1$ 로 함)로 나타내었을 때, 식 중의 a, b, c가, 이하의 관계 (i)~ (iii)
- [0031] $0.00001 \leq a \leq 0.1$ (i)
- [0032] $0.38 \leq b \leq 0.46$ (ii)
- [0033] $0.54 \leq c \leq 0.62$ (iii)
- [0034] 를 만족시키도록 한, 상기 (1)항 내지 (3)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0035] (5) 상기 질화물 또는 산질화물의 결정을 조성식 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ (식 중, $a + b1 + b2 + c1 + c2 = 1$ 로 함)로 나타내었을 때, 식 중의 a, b1, b2, c1, c2가, 이하의 관계(i)~ (V)
- [0036] $0.00001 \leq a \leq 0.1$ (i)
- [0037] $0.28 \leq b1 \leq 0.46$ (ii)
- [0038] $0.001 \leq b2 \leq 0.3$ (iii)
- [0039] $0.001 \leq c1 \leq 0.3$ (iv)
- [0040] $0.4 \leq c2 \leq 0.62$ (v)
- [0041] 를 만족시키도록 한, 상기 (1)항 내지 (4)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0042] (6) 상기 조성식 $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ 에 있어서, b1과 b2의 관계, c1과 c2의 관계가, 이하의 관계
- [0043] $0.41 \leq b1 + b2 \leq 0.44$
- [0044] $0.56 \leq c1 + c2 \leq 0.59$
- [0045] 를 만족시키도록 한, 상기 (5)항에 기재된 형광체.
- [0046] (7) 상기 여기원이 100nm 이상 500nm 이하의 파장을 가지는 자외선 또는 가시광인, 상기 (1)항 내지 (6)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0047] (8) 상기 여기원이 400nm 이상 500nm 이하의 파장을 가지는 보라색 또는 청색광인, 상기 (7)항에 기재된 형광체.
- [0048] (9) 상기 여기원이 전자선 또는 X선인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (6)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0049] (10) 피크 파장이 500nm 이상 550nm 이하의 범위인 것을 특징으로 하는 상기 (1)항 내지 (9)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0050] (11) 상기 여기원에 조사되었을 때 발광하는 색이 CIE 색도좌표 상의 (x, y)값으로, x, y가 이하의 관계 (i),

(ii)

- [0051] $0 \leq x \leq 0.3$ (i)
- [0052] $0.5 \leq y \leq 0.83$ (ii)
- [0053] 을 만족시키도록 한, 상기 (1)항 내지 (10)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0054] (12) 상기 질화물 또는 산질화물의 결정은, 평균 입경 50nm 이상 20 μ m 이하의 단결정을 포함하는, 상기 (1)항 내지 (11)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0055] (13) 상기 질화물 또는 산질화물의 결정이, 애스펙트(aspect)비의 평균치가 1.5 이상 20 이하의 값을 가지는 단결정인, 상기 (1)항 내지 (12)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0056] (14) 상기 질화물 또는 산질화물의 결정에 포함되는, Fe, Co, Ni 불순물원소의 합계가 500ppm 이하인, 상기 (1)항 내지 (13)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0057] (15) 상기 질화물 또는 산질화물의 결정이, 다른 결정질 혹은 비정질 화합물을 포함하는 혼합물로서 생성되고, 이 혼합물에 있어서의 상기 질화물 또는 산질화물 결정의 함유량이 50질량% 이상인, 상기 (1)항 내지 (14)항 중 어느 1항에 기재된 형광체.
- [0058] (16) 상기 다른 결정질 혹은 비정질 화합물이, 도전성의 무기화합물인, 상기 (15)항에 기재된 형광체.
- [0059] (17) 상기 도전성의 무기화합물이, Zn, Ga, In, Sn으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물, 혹은 이들의 혼합물인, 상기 (16)항에 기재된 형광체.
- [0060] (18) 원료 혼합물을, 질소분위기 중에 있어서 1820℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서 소성하는 공정을 포함하는, 상기 (1)항 내지 (17)항 중 어느 1항에 기재된 형광체를 제조하는 형광체의 제조방법.
- [0061] (19) 상기 원료 혼합물이, Eu의 금속, 산화물, 탄산염, 질화물, 불화물, 염화물 또는 산질화물과, 질화규소와, 질화알루미늄을 포함하는, 상기 (18)항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0062] (20) 상기 소성하는 공정에 있어서, 상기 질소분위기가, 0.1MPa 이상 100MPa 이하 압력범위의 질소분위기인, 상기 (18)항 또는 (19)항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0063] (21) 상기 소성하는 공정 앞에, 분체 또는 응집체 형태의 금속화합물을 부피밀도 40% 이하의 충전율로 유지한 상태로 용기에 충전해서 상기 원료 혼합물을 얻는 공정을 더욱 포함하는, 상기 (18)항 내지 (20)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0064] (22) 상기 용기가 질화붕소 제품인, 상기 (21)항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0065] (23) 상기 금속화합물의 응집체의 평균 입경(粒徑)이 500 μ m 이하인, 상기 (21)항 또는 (22)항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0066] (24) 스프레이 드라이어, 체를 쳐서 하는 선별, 또는 풍력분급에 의해, 상기 금속화합물의 응집체의 평균 입경을 500 μ m 이하로 하는 공정을 더욱 포함하는, 상기 (23)항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0067] (25) 이 소성 수단이 핫프레스(hot press)에 의하지 않고, 오로지 상압(常壓)소결법 또는 가스압소성법에 의한 수단인, 상기 (18)항 내지 (24)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0068] (26) 분쇄, 분급, 산(酸)처리에서 선택되는 1종 또는 복수의 방법에 의해, 소성한 형광체를 평균 입경 50nm 이상 20 μ m 이하의 분말로 입도(粒度)조정하는 공정을 더욱 포함하는, 상기 (18)항 내지 (25)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0069] (27) 상기 소성하는 공정 후의 형광체, 또는 상기 입도조정하는 공정 후의 형광체를, 1000℃ 이상이고 상기 소성하는 공정에서의 소성온도 미만인 온도에서 열처리하는 공정을 더욱 포함하는, 상기 (18)항에서 (26)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0070] (28) 상기 원료 혼합물이, 상기 소성하는 공정에서의 소성온도 이하의 온도에서 액상(液相)을 생성하는 무기화합물을 포함하는, 상기 (18)항에서 (27)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0071] (29) 상기 소성온도 이하의 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물이, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소의 불화물, 염화물, 요드화물, 브롬화물, 혹은 인산염의 1종 또는 2종 이상의 혼합물

을 포함하는, 상기 (28)항에 기재된 형광체의 제조방법.

- [0072] (30) 상기 소성온도 이하의 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물이, 불화 칼슘인, 상기 (29)항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0073] (31) 상기 원료 혼합물이, 상기 소성온도 이하의 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물을 상기 원료 혼합물 100 중량부에 대하여 0.1중량부 이상 10중량부 이하 포함하는, 상기 (28)항 내지 (30)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0074] (32) 상기 소성하는 공정 후에, 상기 소성온도 이하의 온도에서 액상을 생성하는 무기화합물의 함유량을 저감시키도록 용제로 세정하는 공정을 더욱 포함하는, 상기 (28)항 내지 (31)항 중 어느 1항에 기재된 형광체의 제조방법.
- [0075] (33) 발광광원과 형광체를 포함하는 조명기구로서, 이 형광체는, 상기 (1)항 내지 (17)항 중 어느 1항에 기재된 형광체를 포함하는, 조명기구.
- [0076] (34) 상기 발광광원이 330~500nm의 파장의 광을 발하는, 발광다이오드(LED), 레이저다이오드(LD), 무기EL소자, 유기EL소자 중 어느 하나를 적어도 포함하는, 상기 (33)항에 기재된 조명기구.
- [0077] (35) 상기 발광광원이 330~420nm의 파장의 광을 발하는 발광다이오드(LED) 또는 레이저다이오드(LD)이며,
- [0078] 상기 형광체가, 330~420nm의 여기광에 의해 420nm 이상 500nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 청색형광체와, 330~420nm의 여기광에 의해 600nm 이상 700nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 적색형광체를 포함하고, 이 조명기구가, 청색광과 녹색광과 적색광을 혼합해서 백색광을 발하는, 상기 (33)항 또는 (34)항에 기재된 조명기구.
- [0079] (36) 상기 발광광원이 420~500nm의 파장의 광을 발하는 발광다이오드(LED) 또는 레이저다이오드(LD)이며,
- [0080] 상기 형광체가, 420~500nm의 여기광에 의해 600nm 이상 700nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 적색형광체를 포함하고, 이 조명기구가, 발광광원의 청색광과 형광체가 발하는 녹색광 및 적색광을 혼합함으로써 백색광을 발하는, 상기 (33)항 또는 (34)항에 기재된 조명기구.
- [0081] (37) 상기 형광체가, 더욱 300~420nm 또는 420~500nm의 여기광에 의해 550nm 이상 600nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 황색(또는 오렌지 색) 형광체를 포함하는, 상기 (33)항 내지 (36)항 중 어느 1항에 기재된 조명기구.
- [0082] (38) 상기 발광광원이 420~500nm의 파장의 광을 발하는 LED 또는 LD이며,
- [0083] 상기 형광체가, 더욱, 420~500nm의 여기광에 의해 550nm 이상 600nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 황색(또는 오렌지 색) 형광체를 포함하고, 이 조명기구가, 상기 발광광원의 청색광과 형광체가 발하는 녹색광 및 황색(또는 오렌지 색)광을 혼합함으로써 백색광을 발하는, 상기 (33)항 또는 (34)항에 기재된 조명기구.
- [0084] (39) 상기 황색(또는 오렌지 색) 형광체가 Eu를 고용시킨 Ca- α 사이알론인 것을 특징으로 하는 상기 (37)항 내지 (38)항에 기재된 조명기구.
- [0085] (40) 상기 적색형광체가 CaAlSiN_3 형 결정구조를 가지는 무기물질에 Eu를 고용시킨 형광체를 포함하는, 상기 (36)항 또는 (38)항에 기재된 조명기구.
- [0086] (41) 상기 CaAlSiN_3 형 결정구조를 가지는 무기물질이 CaAlSiN_3 인 것을 특징으로 하는 상기 (40)항에 기재된 조명기구.
- [0087] (42) 여기원과 형광체를 포함하는 화상표시장치로서, 상기 형광체가, 상기 (1)항 내지 (17)항 중 어느 1항에 기재된 형광체를 포함하는, 화상표시장치.
- [0088] (43) 상기 화상표시장치가, 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT) 중 어느 하나를 적어도 포함하는, 상기 (42)항에 기재된 화상표시장치.

발명의 효과

- [0089] 본 발명의 형광체는, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상(相)의 고용체를 주성분으로서 함유하고 있기 때문에, 종래의 사이알론이나 산질화물 형광체보다 500nm~600nm의 파장영역에서의 발광 강도

가 높아, 녹색의 형광체로서 우수하다. 여기원에 피폭되었을 경우라도, 이 형광체는, 휘도가 저하하지 않아, VFD, FED, PDP, CRT, 백색LED 등에 매우 적합하게 사용되는 유용한 형광체가 되는 질화물을 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0090]

- 도 1은, 실시예 1의 무기화합물의 X선 회절 차트
- 도 2는, 실시예 1의 무기화합물의 주사형 전자현미경(SEM) 상(像)을 나타내는 도면
- 도 3a는, 실시예 1의 무기화합물의 투과형 전자현미경(TEM) 상을 나타내는 도면
- 도 3b는, 실시예 1의 무기화합물의 투과형 전자현미경(TEM) 상을 고해상도로 나타낸 도면
- 도 3c는, TEM에 부착된 전자선 에너지 손실분석기(EELS)에 의한 입자 내 Eu의 관측 스펙트럼을 나타내는 도면
- 도 4a는, 실시예 1의 무기화합물의 발광 특성을 나타내는 발광 스펙트럼
- 도 4b는, 실시예 1의 무기화합물의 캐소드(cathode) 루미네센스(luminescence) 검지기(CL)에 의하여 관찰한 상을 나타내는 도면
- 도 5는, 실시예 1의 형광측정에 의한 여기 스펙트럼과 발광 스펙트럼
- 도 6은, 비교예 2의 발광 스펙트럼
- 도 7은, 비교예 3~5의 발광 스펙트럼
- 도 8은, 비교예 6의 발광 스펙트럼
- 도 9는, 실시예 31의 산(酸)처리 전의 발광 스펙트럼
- 도 10은, 비교예 31의 산처리 후의 발광 스펙트럼
- 도 11은, 본 발명에 의한 조명기구(LED 조명기구)의 개략도.
- 도 12는, 본 발명에 의한 화상표시장치(플라즈마 디스플레이 패널)의 개략도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0091]

이하, 본 발명의 실시예에 근거해서 상세히 설명한다.

[0092]

본 발명의 형광체는, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상(相)의 고용(固溶)체(이하, β 형 Si_3N_4 속(屬)결정이라 부름)을 주성분으로서 포함해서 이루어지는 것이다. β 형 Si_3N_4 속결정은, X선 회절이나 중성자선 회절에 의해 동정(同定)할 수 있고, 순수한 β 형 Si_3N_4 와 동일한 회절을 나타내는 물질의 이외에, 구성 원소가 다른 원소와 치환됨으로서 격자상수가 변화된 것도 β 형 Si_3N_4 속결정이다. 더욱, 고용의 형태에 따라서는 결정 중에 점 결함, 면 결함, 적층 결함이 도입되어서, 입자 내의 결함부에 고용 원소가 농축되는 경우가 있는데, 그 경우도 X선 회절에 의한 차트의 형태가 변하지 않는 것은, β 형 Si_3N_4 속결정이다. 또한, 결함 형성의 주기성에 의해 장주기(長週期) 구조를 가지는 폴리 타입을 형성하는 경우가 있는데, 이 경우도 기본이 되는 구조가 β 형 Si_3N_4 결정구조인 것은 β 형 Si_3N_4 속결정이다.

[0093]

여기에서, 순수한 β 형 Si_3N_4 의 결정구조란 $P6_3$ 또는 $P6_3/m$ 의 대칭성을 가지는 육방정계에 속하고, 표 1의 이상(理想)원자 위치를 가지는 구조로서 정의되는(비특히문헌 1 참조) 결정이다. 실제의 결정에서는, 각 원자의 위치는, 각 위치를 점하는 원자의 종류에 따라 이상위치에서 ± 0.05 정도는 변화된다.

[0094]

그 격자상수는, $a = 0.7595\text{nm}$, $c = 0.29023\text{nm}$ 이지만, 그 구성 성분으로 하는 Si가 Al 등의 원소로 치환되거나, N이 O 등의 원소로 치환되거나, Eu 등의 금속 원소가 고용됨으로써 격자상수는 변화되는데, 결정구조와 원자가 점하는 사이트와 그 좌표에 의해 주어지는 원자위치는 크게 바뀌는 경우는 없다. 따라서, 격자상수와 순수한 β 형 Si_3N_4 의 면 지수가 주어지면, X선 회절로 의한 회절 피크의 위치(2θ)가 일의적(一義的)으로 결정된다. 그리고, 새로운 물질에 대해서 측정한 X선 회절 결과로부터 계산한 격자상수와 표 4의 면 지수를 이용해서 계산한

회절의 피크 위치(2θ)의 데이터가 일치했을 때에 그 결정구조가 같은 것으로 특정할 수 있다.

- [0095] β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물 결정으로서는 결정구조가 같다면 물질을 특정은 하지 않지만, β 형 Si_3N_4 , β 형 Ge_3N_4 , β 형 C_3N_4 및 이들의 고용체를 들 수 있다. 고용체로서는, β 형 Si_3N_4 결정구조의 Si의 위치를 C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In의 원소로, N의 위치를 O, N의 원소로 치환할 수 있다. 더욱, 이것들의 원소의 치환은 1종 뿐만 아니라 2종 이상의 원소를 동시에 치환한 것도 포함된다. 이들 결정 중, 특히 고휘도가 얻어지는 것은, β 형 Si_3N_4 및 β 형 사이알론($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, 다만 $0 < z < 4.2$)이다.
- [0096] 본 발명에서는, 형광발광이라는 점에서는, 그 구성 성분인 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상은, 고순도로 가능한 한 많이 포함하는 것, 가능하다면 단상(單相)으로 구성되어 있는 것이 바람직하지만, 특성이 저하하지 않는 범위에서 다른 결정상 혹은 비정질 상과의 혼합물로 구성할 수도 있다. 이 경우, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상의 함유량이 50질량% 이상인 것이 높은 휘도를 얻기 위하여 바람직하다. 본 발명에 있어서 주성분으로 하는 범위는, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상의 함유량이 적어도 50질량% 이상이다.
- [0097] β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정을 모체결정으로 하여 금속 원소 Eu를 모체결정에 고용시킴으로써, 2가의 Eu 이온이 발광 중심으로서 작용하여, 형광특성을 발현된다. 더욱이, β 형 사이알론 결정에 Eu를 포함하는 것, 즉, Al과 Eu를 결정 중에 포함하는 것은 특히 녹색의 발광 특성에서 우수하다.
- [0098] 본 발명의 형광체에 여기원을 조사함으로써 파장 500nm에서 600nm 범위의 파장에 피크를 가지는 형광을 발광한다. 이 범위에 피크를 가지는 발광 스펙트럼은 녹색의 광을 발한다. 그 중에서도 파장 500nm에서 550nm 범위의 파장에 피크를 가지는 샤프한 형상의 스펙트럼에서 발광하는 색은, CIE 색도좌표 상의 (x, y)값으로, $0 \leq x \leq 0.3$, $0.5 \leq y \leq 0.83$ 의 값을 차지하여, 색 순도가 좋은 녹색이다.
- [0099] 형광체의 여기원으로서, 100nm 이상 500nm 이하 파장의 광(진공자외선, 진한 자외선, 자외선, 근자외선, 보라색에서 청색의 가시광) 및 전자선, X선 등을 이용하면 높은 휘도의 형광을 발한다.
- [0100] 본 발명에서는 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정이면 조성의 종류를 특히 규정하지 않지만, 다음 조성으로 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물 결정의 함유 비율이 높고, 휘도가 높은 형광체가 얻어진다.
- [0101] β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물 결정의 함유 비율이 높고, 휘도가 높은 형광체가 얻어지는 조성으로서는, 다음 범위의 조성이 좋다. Eu, A(다만, A는, C, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga, In의 원소) 및 X(다만, X는 O, N에서 선택되는 1종 또는 2종의 원소)를 함유하고, 조성식 $\text{Eu}_a\text{A}_b\text{X}_c$ (식 중, $a + b + c = 1$ 로 함)로 나타내지고, a, b, c의 값은,
- [0102] $0.00001 \leq a \leq 0.1$ (i)
- [0103] $0.38 \leq b \leq 0.46$ (ii)
- [0104] $0.54 \leq c \leq 0.62$ (iii)
- [0105] 의 조건을 모두 만족시키는 값으로부터 선택된다.
- [0106] a는 발광 중심이 되는 원소 Eu의 첨가량을 나타내고, 원자비로 0.00001 이상 0.1 이하가 되도록 하는 것이 좋다. a값이 0.00001보다 작으면 발광 중심이 되는 Eu의 수가 적기 때문에 발광 휘도가 저하된다. 0.1보다 크면 Eu 이온간의 간섭에 의해 농도소광(消光)을 일으켜서 휘도가 저하된다.
- [0107] b는 모체결정을 구성하는 금속 원소의 양이며, 원자비로 0.38 이상 0.46 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 바람직하게는, $b = 0.429$ 이 좋다. b값이 이 범위를 벗어나면 결정 중의 결합이 불안정해져 β 형 Si_3N_4 구조 이외의 결정상의 생성 비율이 늘어나서, 녹색의 발광 강도가 저하한다.
- [0108] c는 모체결정을 구성하는 비금속 원소의 양이며, 원자비로 0.54 이상 0.62 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 바람직하게는, $c = 0.571$ 이 좋다. c값이 이 범위를 벗어나면 결정 중의 결합이 불안정해져 β 형 Si_3N_4 구조 이외의 결정상의 생성 비율이 늘어나서, 녹색의 발광 강도가 저하한다.

- [0109] β 형 사이알론을 모체결정으로 하고 Eu를 발광 중심으로 할 경우는, 다음 조성으로 특히 휘도가 높은 형광체가 얻어진다. $\text{Eu}_a\text{Si}_{b1}\text{Al}_{b2}\text{O}_{c1}\text{N}_{c2}$ (식 중, $a + b1 + b2 + c1 + c2 = 1$ 로 함)로 나타내지고, a, b1, b2, c1, c2는,
- [0110] $0.00001 \leq a \leq 0.1$ (i)
- [0111] $0.28 \leq b1 \leq 0.46$ (ii)
- [0112] $0.001 \leq b2 \leq 0.3$ (iii)
- [0113] $0.001 \leq c1 \leq 0.3$ (iv)
- [0114] $0.44 \leq c2 \leq 0.62$ (v)
- [0115] 이상의 조건을 모두 만족시키는 값으로부터 선택된다.
- [0116] b1은 Si의 양이며, 원자비로 0.28 이상 0.46 이하가 되도록 하는 것이 좋다. b2는 Al의 양이며, 원자비로 0.001 이상 0.3 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 또한, b1과 b2 값의 합계는, 0.41 이상 0.44 이하로 하는 것이 좋고, 바람직하게는, 0.429가 좋다. b1 및 b2 값이 이 범위를 벗어나면 β 형 사이알론 이외의 결정상의 생성 비율이 늘어나서, 녹색의 발광 강도가 저하한다.
- [0117] c1은 산소의 양이며, 원자비로 0.001 이상 0.3 이하가 되도록 하는 것이 좋다. c2는 질소의 양이며, 원자비로 0.54 이상 0.62 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 또한, c1과 c2 값의 합계는, 0.56 이상 0.59 이하가 되도록 하는 것이 좋다. 바람직하게는, $c = 0.571$ 이 좋다. c1 및 c2 값이 이 범위를 벗어나면 β 형 사이알론 이외의 결정상의 생성 비율이 늘어나서, 녹색의 발광 강도가 저하한다.
- [0118] 또한, 이들 조성에는 특성이 열화하지 않는 범위에서 불순물로서의 기타 원소를 포함하고 있어도 지장이 없다. 발광 특성을 열화시키는 불순물은, Fe, Co, Ni 등이며, 이 세 원소의 합계가 500ppm을 넘으면 발광 휘도가 저하한다.
- [0119] 본 발명에서는, 결정상으로서 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상의 단상(單相)으로 구성되는 것이 바람직하지만, 특성이 저하하지 않는 범위 내에서 다른 결정상 혹은 비정질 상과의 혼합물로 구성할 수도 있다. 이 경우, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상의 함유량이 50질량% 이상인 것이 높은 휘도를 얻기 위해서 바람직하다.
- [0120] 본 발명에 있어서 주성분으로 하는 범위는, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상의 함유량이 적어도 50질량% 이상이다. 함유량의 비율은 X선 회절측정을 행하여, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정상과 기타 결정상의 각각의 상(相)의 최강 피크의 세기의 비로부터 구할 수 있다.
- [0121] 다른 결정상 혹은 비정질 상과의 혼합물로 구성되는 형광체에 있어서, 도전성(導電性)을 가지는 무기물질과의 혼합물로 할 수 있다. VFD나 PDP 등에 있어서, 본 발명의 형광체를 전자선으로 여기할 경우에는, 형광체 상에 전자가 고이지 않고 외부로 도망가게 하기 위하여, 어느 정도의 도전성을 가지는 것이 바람직하다.
- [0122] 도전성 물질로서는, Zn, Ga, In, Sn에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 산질화물, 또는 질화물, 혹은 이들의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 산화 인듐과 인듐-주석 산화물(ITO)은, 형광강도의 저하가 적고, 도전성이 높기 때문에 바람직하다.
- [0123] 본 발명의 형광체의 형태는 특히 규정하지 않지만, 분말로서 사용할 경우는, 평균 입경 50nm 이상 20 μm 이하의 단결정(單結晶)인 것이, 고휘도가 얻어지기 때문에 바람직하다. 게다가, 애스펙트(aspect)비(입자의 장축의 길이를 단축의 길이로 나눈 값)의 평균치가 1.5 이상 20 이하의 값을 가지는 단결정에서는, 한층 휘도가 높아진다. 평균 입경이 20 μm 보다 커지면, 조명기구나 화상표시장치에 적용할 때에 분산성이 나빠져서, 색 얼룩이 발생하기 때문에 바람직하지 못하다.

- [0124] 50nm보다 작아지면 분말이 응집하기 때문에 조작성이 나빠진다. 애스펙트(aspect)비(입자의 장축의 길이를 단축의 길이로 나눈 값)의 평균치가 1.5 이상인 단결정 입자에 있어서는 특히 발광 휘도가 높아진다. 이는, 고온에서 β 형 질화규소 구조를 가지는 결정이 성장할 때에 Eu 등의 금속 원소를 결정 중에 비교적 많은 양을 받아 들인 것이며, 형광을 저해하는 결정 결함이 적은 것과 투명성이 높기 때문에, 발광 휘도가 높아진다. 그렇지만, 애스펙트(aspect)비가 20을 넘으면 바늘형상 결정이 되어, 환경면에서 바람직하지 못하다. 그 경우는, 본 발명의 제조방법에 의해 분쇄를 행하면 좋다.
- [0125] 본 발명의 형광체의 제조방법은 특히 규정하지 않지만, 하나의 예로서 다음 방법을 들 수 있다.
- [0126] 금속화합물의 혼합물로서, 소성함으로써 $\text{Eu}_a\text{Si}_b\text{Al}_c\text{O}_d\text{N}_e$ 조성을 구성할 수 있는 원료 혼합물을, 질소분위기 중에 있어서 소성한다. 최적 소성온도는 조성에 의해 다르므로 일괄적으로 규정할 수 없지만, 일반적으로는 1820℃ 이상 2200℃ 이하의 온도범위에서, 안정적으로 녹색의 형광체가 얻어진다. 소성온도가 1820℃보다 낮으면, 발광 중심이 되는 원소 Eu가 β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 결정 중에 고용되지 않고 산소함유량이 높은 입계상(粒界相) 중에 잔류하기 때문에, 산화물 유리(glass)를 호스트로 하는 발광이 되어, 청색 등의 저파장의 발광이 되고, 녹색의 형광은 얻어지지 않는다. 특허문헌 5에서는, 소성온도가 1550℃이며 Eu는 입계에 잔류한다. 즉, 특허문헌 5에서는 동일한 Eu를 부활 원소로 했을 경우이더라도 발광 파장은 410~440nm의 청색이며, 본 발명의 형광체의 발광 파장인 500~550nm와는 본질적으로 다르다. 또한, 소성온도가 2200℃ 이상에서는 특수한 장치가 필요가 되어 공업적으로 바람직하지 못하다.
- [0127] 금속화합물의 혼합물은, Eu의 금속, 산화물, 탄산염, 질화물, 또는 산질화물에서 선택되는 Eu를 포함하는 금속화합물과, 질화규소와, 질화알루미늄과의 혼합물이 좋다. 이들은, 반응성이 많아, 고순도의 합성물을 얻을 수 있을 뿐 아니라, 공업원료로서 생산되고 있어 입수하기 쉬운 이점이 있다.
- [0128] 소성시의 반응성을 향상시키기 위해서, 필요에 따라서 금속화합물의 혼합물에, 소성온도 이하의 온도에서 액상(液相)을 생성하는 무기화합물을 첨가할 수 있다. 무기화합물로서는, 반응 온도에서 안정한 액상을 생성하는 것이 바람직하고, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba의 원소의 불화물, 염화물, 요드화물, 브롬화물, 혹은 인산염이 적합한다.
- [0129] 더욱이, 이들의 무기화합물은, 단체(單體)로 첨가하는 것 이외에 2종 이상을 혼합해도 좋다. 그 중에서도, 불화칼슘은 합성의 반응성을 향상시키는 능력이 높기 때문에 적합하다. 무기화합물의 첨가량은 특히 규정하지 않지만, 출발 원료인 금속화합물의 혼합물 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상 10중량부 이하에서, 특히 효과가 크다.
- [0130] 0.1중량부보다 적으면 반응성의 향상이 적고, 10중량부를 넘으면 형광체의 휘도가 저하한다. 이들의 무기화합물을 첨가해서 소성하면, 반응성이 향상하여, 비교적 짧은 시간에 입자성장이 촉진되어서 입경이 큰 단결정이 성장하여, 형광체의 휘도가 향상된다. 더욱이, 소성 후에 무기화합물을 용해하는 용제로 세정함으로써, 소성에 의해 얻어진 반응물 중에 포함되는 무기화합물의 함유량을 저감시키면, 형광체의 휘도가 향상된다. 이러한 용제로서는, 물, 에탄올, 황산, 불화수소산, 황산과 불화수소산의 혼합물을 들 수 있다.
- [0131] 질소분위기는 0.1MPa 이상 100MPa 이하 압력범위의 가스 분위기가 좋다. 보다 바람직하게는, 0.5MPa 이상 10MPa 이하가 좋다. 질화규소를 원료로서 이용할 경우, 1820℃ 이상의 온도로 가열하고 질소 가스 분위기가 0.1MPa보다 낮으면, 원료가 열분해하므로 바람직하지 못하다. 0.5MPa보다 높으면 거의 분해하지 않는다. 10MPa이면 충분하고, 100MPa 이상이 되면 특수한 장치가 필요가 되어, 공업 생산에 적합하지 않다.
- [0132] 분체 또는 응집체 형상의 금속화합물을, 부피밀도 40% 이하의 충전율로 유지한 상태로 용기에 충전한 후에 소성하는 방법에 의하면, 특히 높은 휘도가 얻어진다. 입경 수 μm 의 미(微)분말을 출발 원료로 하는 경우, 혼합 공정을 마친 금속화합물의 혼합물은, 입경 수 μm 의 미분말이 수백 μm 에서 수mm의 크기로 응집한 형태를 이룬다(분체응집체라고 부른다). 본 발명에서는, 분체응집체를 부피밀도 40% 이하의 충전율로 유지한 상태로 소성한다.
- [0133] 즉, 통상적인 사이알론의 제조에서는 핫프레스(hot press)법이나 금형성형 후에 소성을 실시하고 있어 분체의

충전율이 높은 상태로 소성되고 있지만, 본 발명에서는, 분체에 기계적인 힘을 가하지 않고, 또한 미리 금형 등을 이용해서 성형하지 않고, 혼합물 분체응집체의 입도를 가지런히 한 것을, 그대로의 상태로 용기 등에 부피밀도 40% 이하의 충전율로 충전한다. 필요에 따라서, 이 분체응집체를, 체나 풍력분급 등을 이용하여, 평균 입경 500 μm 이하로 입자 제조하여 입도(粒度)제어할 수 있다. 또한, 스프레이 드라이어 등을 이용하여 직접적으로 500 μm 이하의 형상으로 입자 제조하여도 좋다. 또한, 용기는 질화붕소 제품을 이용하면 형광체와의 반응이 적은 이점이 있다.

[0134] 부피밀도를 40% 이하의 상태로 유지한 채 소성하는 것은, 원료분말의 주변에 자유로운 공간이 있는 상태에서 소성하면, 반응 생성물이 자유로운 공간으로 결정성장함으로써 결정끼리의 접촉이 적어져서, 표면 결함이 적은 결정을 합성할 수 있기 때문이다. 이로써, 휘도가 높은 형광체가 얻어진다. 부피밀도가 40%를 넘으면 소성 중에 부분적으로 치밀(緻密)화가 일어나서, 치밀한 소결체가 되어버려 결정성장의 방해가 되어 형광체의 휘도가 저하한다. 또한 미세한 분체가 얻어지지 않는다. 또한, 분체응집체의 크기는 500 μm 이하가, 소성 후의 분쇄성에서 우수하기 때문 특히 바람직하다.

[0135] 다음으로, 충전율 40% 이하의 분체응집체를 상기 조건으로 소성한다. 소성에 이용하는 로(爐)는, 소성온도가 고온이며 소성 분위기가 질소인 점에서, 금속저항 가열 방식 또는 흑연저항 가열 방식으로서, 로의 고온부의 재료로서 탄소를 이용한 전기로가 매우 적합하다. 소성의 방법은, 상압(常壓)소결법이나 가스압소결법 등의 외부에서 기계적인 가압을 실시하지 않는 소결 방법이, 부피밀도를 높게 유지한 채 소성하기 위하여 바람직하다.

[0136] 소성해서 얻어진 분체응집체가 단단하게 고착되어 있을 경우는, 예컨대 볼 밀, 제트 밀 등의 공장 등에서 보통 이용되는 분쇄기에 의해 분쇄한다. 그 중에서도, 볼 밀 분쇄는 입경의 제어가 용이하다. 이때 사용하는 볼 및 포트(pot)는, 질화규소 소결체 또는 사이알론 소결체 제품이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 제품이 되는 형광체와 동일 조성의 세라믹스 소결체 제품이 바람직하다. 분쇄는 평균 입경 20 μm 이하가 될 때까지 실시한다. 특히 바람직하게는 평균 입경 20nm 이상 5 μm 이하이다. 평균 입경이 20 μm 을 넘으면 분체의 유동성과 수지에 대한 분산성이 나빠져서, 발광 소자로 조합시켜서 발광 장치를 형성할 때에 부위에 따른 발광 강도가 불균일해진다. 20nm 이하가 되면, 분체를 취급하는 조작성이 나빠진다. 분쇄만으로 원하는 입경이 얻어지지 않을 경우는, 분급을 조합시킬 수 있다. 분급의 방법으로서, 체를 쳐서 하는 선별, 풍력분급, 액체 중에서의 침전법 등을 이용할 수 있다.

[0137] 분쇄 분급의 하나의 방법으로서 산(酸)처리를 행해도 좋다. 소성해서 얻어진 분체응집체는, 많은 경우, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 단결정이 미량의 유리상(相)을 주체로 하는 입계상(粒界相)으로 단단하게 고착된 상태가 되어 있다. 이 경우, 특정한 조성의 산에 담그면 유리상을 주체로 하는 입계상이 선택적으로 용해되어, 단결정이 분리된다. 이에 의하여, 각각의 입자가 단결정의 응집체가 아니고, β 형 Si_3N_4 결정구조를 가지는 질화물 또는 산질화물의 단결정 1개로 이루어지는 입자로서 얻어진다. 이러한 입자는, 표면결함이 적은 단결정으로 구성되기 때문에, 형광체의 휘도가 특히 높아진다.

[0138] 이 처리에 유효한 산으로서, 불화수소산, 황산, 염산, 불화수소산과 황산의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 불화수소산과 황산의 혼합물은 유리 상의 제거 효과가 높다.

[0139] 이상의 공정에서 미세한 형광체 분말이 얻어지지만, 휘도를 더욱 향상시키기 위해서는 열처리가 효과적이다. 이 경우는, 소성 후의 분말, 혹은 분쇄나 분급에 의해 입도조정된 후의 분말을, 1000℃ 이상이고 소성온도 이하의 온도에서 열처리할 수 있다. 1000℃보다 낮은 온도에서는, 표면의 결함제거의 효과가 적다. 소성온도 이상에서는 분쇄한 분체끼리가 다시 고착되기 때문에 바람직하지 못하다. 열처리에 적합한 분위기는, 형광체의 조성에 따라 다르지만, 질소, 공기, 암모니아, 수소에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합 분위기 중을 사용할 수 있고, 특히 질소분위기가 결함제거 효과에서 우수하기 때문에 바람직하다.

[0140] 이상과 같이 하여 얻어지는 본 발명의 질화물은, 통상의 산화물 형광체나 기존의 사이알론 형광체와 비교하여, 자외선에서 가시광의 폭넓은 여기범위를 가지는 것, 500nm 이상 600nm 이하의 범위에 피크를 가지는 녹색의 발광을 하는 것이 특징이며, 조명기구, 화상표시장치에 매우 적합하다. 이에 더하여, 고온에 노출되어도 열화되지 않는 점에서 내열성에서 우수하여, 산화 분위기 및 수분환경 하에서의 장기간의 안정성에도 우수하다.

[0141] 본 발명의 조명기구는, 적어도 발광광원과 본 발명의 형광체를 이용해서 구성된다. 조명기구로서는, LED조명기

구, 형광 램프, EL조명기구 등이 있다. LED조명기구에서는, 본 발명의 형광체를 이용하여, 일본국 특허공개 평 5-152609, 일본국 특허공개 평 7-99345, 일본국 특허공보 제2927279호 등에 기재되어 있는 바와 같은 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 이 경우, 발광광원은 330~500nm 파장의 광을 발하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 330~420nm의 자외(또는 보라색) LED발광 소자 또는 LD발광 소자와 420~500nm의 청색LED 또는 LD발광 소자가 바람직하다.

[0142] 이들 발광 소자로서는, GaN이나 InGaN 등의 질화물반도체로 이루어지는 것이 있고, 조성을 조정함으로써 소정 파장의 광을 발하는 발광광원이 될 수 있다.

[0143] 조명기구에 있어서 본 발명의 형광체를 단독으로 사용하는 방법 외에, 다른 발광 특성을 가지는 형광체와 병용함으로써, 소망하는 색을 발하는 조명기구를 구성할 수 있다. 이 하나의 예로서, 330~420nm의 자외LED 또는 LD 발광 소자와, 이 파장으로 여기되어 420nm 이상 500nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 청색형광체와, 600nm 이상 700nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 적색형광체와, 본 발명의 녹색형광체의 조합이 있다. 이러한 청색형광체로서는 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 를, 적색형광체로서는, 일본국 특허출원 2003-394855에 기재의 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 를 들 수 있다. 이 구성에서는, LED 또는 LD가 발하는 자외선이 형광체에 조사되면, 빨강, 초록, 파랑 3색의 광이 발생하고, 이것의 혼합에 의해 백색의 조명기구가 된다.

[0144] 다른 방법으로서, 420~500nm의 청색LED 또는 LD 발광소자와, 이 파장으로 여기되어서 600nm 이상 700nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 적색형광체와, 본 발명의 형광체와의 조합이 있다. 이러한 적색형광체로서는, 일본국 특허출원 2003-394855에 기재의 $\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$ 를 들 수 있다. 이 구성에서는, LED 또는 LD가 발하는 청색광이 형광체에 조사되면, 빨강, 초록의 2색의 광이 발생하고, 이들과 LED 또는 LD 자신의 청색광이 혼합되어서 백색 또는 불그스름한 전구색의 조명기구가 된다.

[0145] 다른 방법으로서, 420~500nm의 청색LED 또는 LD와, 이 파장으로 여기되어서 550nm 이상 600nm 이하의 파장에 발광피크를 가지는 황색 또는 오렌지 색형광체와, 본 발명의 형광체와의 조합이 있다. 이러한, 황색 또는 오렌지 색의 형광체로서는, 일본국 특허공개 평 9-218149에 기재된 $(\text{Y}, \text{Gd})_2(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 나 일본국 특허공개 2002-363554에 기재된 α -사이알론: Eu 를 들 수 있다. 그 중에서도 Eu 를 고용시킨 $\text{Ca}-\alpha$ -사이알론이 발광 휘도가 높으므로 좋다. 이 구성에서는, LED 또는 LD가 발하는 청색광이 형광체에 조사되면, 황 또는 오렌지 색과 초록의 2색의 광이 발생하고, 이들과 LED 또는 LD 자신의 청색광이 혼합되어서 백색의 조명기구가 된다. 또한, 2 종류의 형광체의 배합량을 변화시킴으로써, 창백한 광, 백색, 불그스름한 전구색의 폭넓은 색의 광에 조정할 수 있다.

[0146] 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 있고, 이들의 여기원과 본 발명의 형광체와의 조합으로, 상기와 같은 화상표시장치를 구성할 수 있다.

[0147] 다음에 본 발명을 이하에 나타내는 실시예에 의해 더욱 자세하게 설명하는데, 이는 어디까지나 본 발명을 용이하게 이해하기 위한 도움으로서 개시한 것이며, 본 발명은, 이들의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0148] [실시예 1]

[0149] 원료분말은, 평균 입경 $0.5\mu\text{m}$, 산소함유량 0.93중량%, α 형 함유량 92%의 질화규소분말, 비표면적 $3.3\text{m}^2/\text{g}$, 산소함유량 0.79%의 질화알루미늄 분말, 순도 99.9%의 산화 유로퓸 분말을 이용했다.

[0150] 조성식 $\text{Eu}_{0.00296}\text{Si}_{0.41395}\text{Al}_{0.01334}\text{O}_{0.00444}\text{N}_{0.56528}$ 로 나타내지는 화합물(표 2에 설게 조성, 표 3에 원료분말의 혼합 조성과 소성온도를 나타냄)을 얻기 위해, 질화규소 분말과 질화알루미늄 분말과 산화 유로퓸 분말을, 각각 94.77중량%, 2.68중량%, 2.556중량%가 되게 칭량하고, 질화규소 소결체 제품의 포트와 질화규소소결체 제품의 불과 n-헥산(Hexane)을 이용해서 습식 불 밀에 의해 2시간 혼합하였다.

- [0151] 로터리 이베폴레이터에 의해 n-헥산을 제거하고, 혼합 분체의 건조물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 마노 막자사발과 막자를 이용해서 분쇄한 후에 500 μm 의 체를 통과시킴에 의해 유동성에서 우수한 분체응집체를 얻었다. 이 분체응집체를 지름 20mm 높이 20mm 크기의 질화붕소 제품인 도가니에 자연낙하시켜서 넣은 바, 부피밀도는 30체적%이었다. 부피밀도는, 투입한 분체응집체의 중량과 도가니의 내부 용적으로부터 계산했다.
- [0152] 그 다음에, 도가니를 흑연저항 가열 방식의 전기로에 세트했다. 소성 조작은, 우선, 확산 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 하여 실온에서 800℃까지 매시 500℃의 속도로 가열하고, 800℃에서 순도가 99.999체적%인 질소를 도입해서 압력을 1MPa로 하여 매시 500℃로 1900℃까지 승온하고, 1900℃에서 8시간 유지했다.
- [0153] 합성한 시료를 마노 막자사발을 이용해서 분말에 분쇄하고, Cu의 K α 선을 이용한 분말 X선 회절측정(XRD)을 행하였다. 그 결과, 얻어진 차트는 도 1에 나타내는 패턴을 나타내어, β 형 질화규소 구조를 가지고 있고, 조성 분석에서 Al과 O를 함유하고 있는 점에서 β 형 사이알론이 생성하고 있는 것을 알았다. 이 얻어진 소성체를 거칠게 분쇄한 후, 질화규소 제품인 막자사발과 막자에서 분쇄를 실시했다. 입도분포를 측정한 바, 평균 입경은 4 μm 이었다.
- [0154] 이 분말의 조성 분석을 다음 방법으로 행하였다. 우선, 시료 50mg을 백금 도가니에 넣고, 탄산 나트륨 0.5g과 붕산 0.2g을 첨가해서 가열 용해한 후에, 염산 2ml에 녹여서 100ml의 일정 용적으로서 측정용 용액을 제작했다. 이 액체시료를 ICP 발광 분광 분석함으로써, 분체시료 중의, Si, Al, Eu, Ca 양을 정량했다. 또한, 시료 20mg을 주석 캡슐에 투입하고, 이를 니켈 바스켓에 넣은 것을, LECO사 제품 TC-436형 산소질소 분석계를 이용하여, 분체시료 중의 산소와 질소를 정량했다.
- [0155] 또한, 분말 중의 미량성분인 불순물 양을 정량하기 위해서, 시료 50mg과 흑연분말 50mg을 혼합하여 흑연전극에 채우고, 일본 자렐잇수 제품인 CID-DCA 발광 분광 분석 장치를 이용하여, B, Fe, Ca, Mg, Al, Cr의 불순물 양을 정량했다. ICP발광 분광 분석 및 산소질소 분석계에 의한 측정 결과는, Eu: 2.16 ± 0.02 질량%, Si: 55.6 ± 0.1 질량%, Al: 1.64 ± 0.1 질량%, N: 38.0 ± 0.1 질량%, O: 2.1 ± 0.1 질량%이었다.
- [0156] 모든 원소의 분석 결과로부터 계산한 합성한 무기화합물의 조성(원자수 표시)은, $\text{Eu}_{0.00290}\text{Si}_{0.40427}\text{Al}_{0.01210}\text{O}_{0.02679}\text{N}_{0.55391}$ 이다. 표 2에 나타내는 설계 조성($\text{Eu}_{0.00296}\text{Si}_{0.41395}\text{Al}_{0.01334}\text{O}_{0.00444}\text{N}_{0.56528}$)과 비교하면, 특히 산소함유량이 높다. 이 이유는, 원료로서 이용한 질화규소, 질화알루미늄에 포함되는 불순물 산소가 원인이다. 본 발명의 사이알론 조성은 이상적으로는, $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (다만, $0 < z < 4.2$)의 조성이지만, 이 조성에 있어서의 N의 일부가 O로 치환된 것도 발명의 범위에 포함하고, 그 경우에 있어서도, 높은 휘도의 녹색형광체가 얻어진다.
- [0157] 또한, CID-DCA 발광 분광 분석에 의해 검출된 불순물 원소는, Y는 0.009질량%, B는 0.001질량%, Fe는 0.003질량%, Ca는 0.001질량% 이하, Mg는 0.001질량% 이하, Cr은 0.001질량% 이하이었다.
- [0158] 이 분말의 형태를 주사형 전자현미경(SEM)으로 관찰했다. 도 2에 나타내는 바와 같이, 짧은 직경 100~500nm이고 긴 직경 4 μm 정도의 바늘형상 결정인 것이 확인되었다. 이러한 형태의 결정은, 자유공간으로 기상 또는 액상을 경유해서 결정 성장한 것을 나타내고 있어, 1800℃ 이하의 저온에서의 합성과는 본질적으로 다르다.
- [0159] 이 분말의 형태를 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰했다(도 3a, 도 3b). 도 3a에 나타내는 바와 같이, 입자는 입계상(粒界相)이 존재하지 않는 단결정이며, 입자 내의 결함이 적은 것이 특징이다. 또한, 고해상도의 관찰(도 3b)에 의하면, 단결정 입자의 표면에는 0.7nm의 비정질상이 존재하지만, 다른 비정질 및 결정질의 상은 존재하지 않는 것이 확인되었다.
- [0160] 여기서, 이 비정질상은, 입자 표면이 산화됨에 의한 산화 규소이다. 이 입자 내의 Eu의 존재를 조사하기 위해서, TEM에 부착된 전자선 에너지 손실분석기(EELS)을 이용하여 Eu의 스펙트럼을 측정했다(도 3c). 입자 표면(도 3c 내의 차트(a))과 입자중앙(도 3b 내의 차트(b))에서 Eu의 전자 상태를 나타내는 스펙트럼은 거의 같아서, 이들은 참조 시료인 산화 유로퓸(Eu_2O_3 : 도 3c 내의 차트(c))의 스펙트럼과 같은 것이 확인되었다. 즉, Eu는 입자 내에 존재하고 있고, 비정질의 표면 상(相)에 편재하고 있는 것이 아닌 것이 확인되었다.
- [0161] 이 분말의 균일성을, 캐소드(cathode) 루미네센스(luminescence)(CL) 검지기를 구비한 SEM에서 관찰하여, 캐소드 루미네센스 상(像)(CL상)을 평가했다. 이 장치는, 전자선을 조사해서 발생하는 가시광을 검출해서 2차원 정보인 사진 화상으로서 얻음으로써, 어느 장소에서 어느 파장의 광이 발광하고 있는지를 밝히는 것이다. 도 4a의 발광 스펙트럼 관찰에 의해, 이 형광체는 전자선으로 여기되어서 530nm의 파장의 녹색발광을 나타내는 것이 확인되었다. 또한, 수십개의 입자를 관찰한 CL상(도 4b)에 의하면, 특정한 부위가 발광하고 있는 개소는 없고 입

자 내가 균일하게 녹색으로 발광하고 있는 것이 확인되었다. 또한, 특히 강하게 발광하고 있는 입자는 없고, 수십개의 모든 입자가 균일하게 녹색에 발광하고 있는 것이 확인되었다.

- [0162] 여기서, CL상에서 회계 관찰되는 부분은 530nm의 광을 발하고 있는 부분이며, 흑백 농담표시로 하얗수록 녹색의 발광이 강한 것을 나타내고 있다.
- [0163] 이상의 XRD차트, SEM상, TEM상, EELS스펙트럼, CL상의 관찰 결과를 종합하면, 본분말은,
- [0164] (1) β 형 Si_3N_4 구조를 가지는 β -사이알론을 모체결정으로 하여 거기에 Eu가 고용한 무기물질이고,
- [0165] (2) 조성은 $\text{Eu}_{0.00290}\text{Si}_{0.40427}\text{Al}_{0.01210}\text{O}_{0.02679}\text{N}_{0.55391}$ 이며,
- [0166] (3) Eu는 β -사이알론의 결정 중에 균일에 분포되고 있고,
- [0167] (4) 제2상(相)이나 입계상(粒界相) 등의 다른 상을 형성하고 있지 않고, 단상의 물질이며,
- [0168] (5) 각 입자는 1개의 단결정이며,
- [0169] (6) 각 입자는 균일하게 발광하고 있는, 것이 확인되었다.
- [0170] 이러한 특징을 가지는 형광체는 종래 보고는 되어 있지 않고, 본 발명자들이 처음으로 찾아낸 것이다.
- [0171] 이 분말에, 파장 365nm의 광을 발하는 램프로 조사한 결과, 녹색으로 발광하는 것을 확인했다. 이 분말의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼(도 5)을 형광 분광 광도계를 이용해서 측정한 결과, 이 분말은 303nm에 여기 스펙트럼의 피크가 있고 303nm의 여기에 의한 발광 스펙트럼에 있어서, 535nm의 녹색광에 피크가 있는 형광체인 것을 알 수 있었다.
- [0172] 피크의 발광 강도는, 3948카운트이었다. 여기서 카운트 값은 측정 장치나 조건에 의해 변화되기 때문에 단위는 임의단위이다. 즉, 동일조건으로 측정한 본 실시예 및 비교예 내에서밖에 비교할 수 없다. 303nm의 여기로 발하는 광의 CIE 색도는, $x = 0.32$, $y = 0.64$ 의 녹색이었다.
- [0173] 실시예 1과 마찬가지로는 방법, 순서에 근거해서 더욱 실시예 2~24을 행하였다. 그 설계 조성 및 원료분말의 혼합 조성을 표 2, 표 3에 정리하여 나타낸다.

표 2

일시에	설계조성 (원자비)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.002966	0.413952	0.013348	0.004449	0.565284
2	0.001427	0.421541	0.006419	0.002140	0.568474
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768
6	0.009105	0.409712	0.010622	0.013657	0.556904
7	0.003063	0.413476	0.013783	0.004594	0.565084
8	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
9	0.000308	0.415193	0.015224	0.000461	0.568814
10	0.019417	0.388350	0.022654	0.029126	0.540453
11	0.006601	0.396040	0.029703	0.009901	0.557756
12	0.001994	0.398804	0.032237	0.002991	0.563975
13	0.000666	0.399600	0.032967	0.000999	0.565768
14	0.001069	0.391808	0.035619	0.037222	0.534283
15	0.000357	0.392507	0.035682	0.036218	0.535236
16	0.001069	0.356189	0.071238	0.072841	0.498664
17	0.000357	0.356824	0.071365	0.071900	0.499554
18	0.000119	0.357037	0.071407	0.071586	0.499851
19	0.000119	0.285629	0.142815	0.142993	0.428444
20	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
21	0.000922	0.414810	0.014902	0.001383	0.567983
22	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
23	0.000999	0.399401	0.032784	0.001498	0.565319
24	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
25	0.001089	0.381194	0.053912	0.001634	0.562171
26	0.001198	0.359353	0.079257	0.001797	0.558395
27	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
28	0.000881	0.422970	0.005434	0.001322	0.569393
29	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937
30	0.000894	0.420331	0.008496	0.001341	0.568937

비교예	설계조성 (원자비)				
	Eu	Si	Al	O	N
1	0.000000	0.392857	0.035714	0.035714	0.535714
2	0.000858	0.427652	0.000000	0.001287	0.570203
3	0.004415	0.419426	0.005151	0.006623	0.564386
4	0.001478	0.421286	0.006652	0.002217	0.568367
5	0.000444	0.421941	0.007180	0.000666	0.569768

[0174]

[0175]

[설계 조성]

표 3

실시에	혼합소성 (질량%)				소성온도 °C
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	
1	94.770	2.680	0.000	2.556	1900
2	97.460	1.300	0.000	1.241	1900
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900
6	90.390	2.050	0.000	7.559	1900
7	94.600	2.760	0.000	2.637	1900
8	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
9	96.630	3.110	0.000	0.269	1900
10	80.690	4.130	0.000	15.183	1900
11	88.620	5.830	0.000	5.558	1900
12	91.770	6.500	0.000	1.727	1900
13	92.710	6.710	0.000	0.582	1900
14	90.670	2.410	5.990	0.931	2000
15	91.240	2.420	6.030	0.312	2000
16	82.300	4.810	11.960	0.929	2000
17	82.810	4.840	12.040	0.312	2000
18	82.980	4.850	12.060	0.104	2000
19	66.180	9.670	24.050	0.104	2000
20	96.170	3.030	0.000	0.804	1900
21	96.170	3.030	0.000	0.804	2000
22	92.480	6.650	0.000	0.870	1900
23	92.480	6.650	0.000	0.870	2000
24	88.130	10.930	0.000	0.948	1900
25	88.130	10.930	0.000	0.948	2000
26	82.930	16.030	0.000	1.040	1900
27	98.130	1.110	0.000	0.770	1900
28	98.130	1.110	0.000	0.770	2000
29	97.490	1.730	0.000	0.780	1900
30	97.490	1.730	0.000	0.780	2000

비교예	혼합소성 (질량%)				소성온도 °C
	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	
1	91.521	2.431	6.048	0.000	2000
2	99.251	0.000	0.000	0.749	2000
3	95.200	1.030	0.000	3.771	1900
4	97.370	1.350	0.000	1.286	1900
5	98.150	1.460	0.000	0.389	1900

[0176]

[0177] [혼합 조성과 소성온도]

[0178] [실시에 2~24]

[0179] 실시예 1과 같은 원료분말을 이용하여, 표 2에 나타내는 조성을 얻기 위하여, 질화규소 분말과 질화알루미늄 분말과 산화 유로퓸 분말을 소정량 칭량하고, 질화규소 소결체 제품인 포트와 질화규소 소결체 제품인 볼과 n-헥산(Hexane)을 이용해서 습식 볼 밀에 의해 2시간 혼합하였다.

[0180] 로터리 이베폴레이터에 의해 n-헥산을 제거하여, 혼합 분체의 건조물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 마노 막자사발과 막자를 이용하여 분쇄한 후에 500 μ m의 체를 통과시킴으로써 유동성에서 우수한 분체응집체를 얻었다.

[0181] 이 분체응집체를 지름 20mm 높이 20mm 크기의 질화붕소 제품인 도가니에 자연낙하시켜서 넣었다. 그 다음에, 도가니를 흑연저항 가열 방식의 전기로에 세트 했다. 소성 조작은, 우선, 확산 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 해서 실온에서 800°C까지 매시 500°C의 속도로 가열하고, 800°C에서 순도가 99.999체적%의 질소를 도입하여 압력을 1MPa로 하여 매시 500°C로 1900°C 또는 2000°C까지 승온하고, 그 온도에서 2시간 유지했다.

[0182] 얻어진 소성물은, 모두 β 형 Si₃N₄ 또는 β 형 사이알론이 50질량% 이상 포함되어 있고, 형광분광 측정을 행한 바 표 3에 나타내는 바와 같이 자외선에서 가시광으로 여기되어서 500nm~550nm의 사이의 파장에 피크를 가지는 녹색을 발하는 형광체가 얻어졌다. 이하 표 4에 상기 실시예 및 하기에 개시하는 비교예의 광학특성을 정리해서 나타낸다.

표 4

실시에	소성온도 ℃	여기파장 (nm)	발광파장 (nm)	강도 임의단위
1	1900	303	535	3948
2	1900	300	525	648
3	1900	298	524	95
4	1900	299	525	428
5	1900	299	525	731
6	1900	300	526	279
7	1900	300	527	1437
8	1900	300	527	1861
9	1900	299	526	960
10	1900	299	527	292
11	1900	300	535	340
12	1900	300	528	1553
13	1900	298	528	1783
14	2000	466	538	302
15	2000	305	535	677
16	2000	467	544	1366
17	2000	308	543	1962
18	2000	306	542	1491
19	2000	405	546	1767
20	1900	301	534	3996
21	2000	307	535	6545
22	1900	303	535	4391
23	2000	304	530	4826
24	1900	303	529	2996
25	2000	305	528	4248
26	1900	302	529	3544
27	1900	302	526	2812
28	2000	302	527	2079
29	1900	302	528	5215
30	2000	301	528	4183

비교예	소성온도 ℃	여기파장 (nm)	발광파장 (nm)	강도 임의단위
1	2000			
2	2000	344	592	285
3	1800	266	415	1271
4	1800	268	414	2024
5	1800	268	414	2318

[0183]

[0184] [실시에 및 비교예의 형광특성]

[0185] [비교예 1~5]

[0186] 표 2 및 표 3에 나타내는 조성 및 소성온도의 이외에는 실시예 2~24와 마찬가지로 무기화합물분말을 작성했다.

[0187] 비교예 1은 실시예 14에 가까운 조성이지만, Eu를 포함하지 않는다. 2000℃에서 2시간 소성해서 얻어진 무기화합물은 $z = 0.5$ 의 β -사이알론이지만, Eu를 포함하지 않기 때문에 200nm~500nm 범위의 광으로 여기하여도 전혀 발광하지 않았다.

[0188] 비교예 2는 실시예 20에 가까운 조성이지만, Al을 포함하지 않는다. 2000℃에서 2시간 소성해서 얻어진 무기화합물은 β -Si₃N₄이지만 이 조건에서는 Eu는 입자 내에 고용되지 않고 입계 유리 상으로 잔류하였기 때문에 도 6에 나타내는 바와 같이 녹색의 발광은 나타나지 않았다.

[0189] 비교예 3~5는 각각 실시예 16~18과 같은 조성이지만, 소성온도가 낮다. 1800℃에서 2시간 소성해서 얻어진 무기화합물은 $z = 1$ 의 β -사이알론이지만, 소성온도가 낮기 때문에 Eu의 대부분은 입자 내에 고용되지 않고 입계 상으로서 잔류하였기 때문에, 자외선으로 여기하면 도 7에 나타내는 바와 같이 청색의 발광이고, 녹색의 발광은 나타나지 않았다.

[0190] [비교예 6]

[0191] 특허문헌 5의 실시예 23에 기재된 Si₃Al_{2.97}Eu_{0.03}O_{8.03}N_{4.97} 조성의 Eu를 포함하는 $z = 3$ 의 β -사이알론을 합성하기 위하여, 48.828중량%의 Si₃N₄ 분말과, 13.84중량%의 AlN 분말과, 35.49중량%의 Al₂O₃ 분말과, 1.84중량%의 Eu₂O₃

분말을 칭량하고, 실시예 1과 마찬가지로의 방법, 순서에 근거해서 혼합 분말을 제작했다. 이를 실시예 1과 같은 소성로를 사용해서 특허문헌 5의 실시예 23에 기재된 소성 조건인 1기압의 질소 중에서 1550℃로 3시간 소성했다.

[0192] 얻어진 분말의 여기 발광 스펙트럼을 측정한 바, 도 8에 나타내는 바와 같이 410nm의 파장의 보라색의 발광이며, 본 발명의 녹색발광과는 달랐다.

[0193] [실시예 31]

[0194] 실시예 1과 같은 조성의 분말을, 질화규소 소결체 제품인 포트와 질화규소 소결체 제품인 볼과 n-헥산(Hexane)을 이용해서 습식 볼 밀에 의해 2시간 혼합하였다. 로터리 이베폴레이터에 의하여 n-헥산을 제거하여, 혼합 분체의 건조물을 얻었다. 얻어진 혼합물을 마노 막자사발과 막자를 이용하여 분쇄한 후에 500 μm의 체를 통과시킴으로써 유동성에서 우수한 분체응집체를 얻어, 질화붕소 제품인 도가니에 충전했다. 그 다음에, 도가니를 흑연 저항 가열 방식의 전기로에 세트하였다. 소성 조작은, 우선, 확산 펌프에 의해 소성 분위기를 진공으로 하여 실온에서 800℃까지 매시 500℃의 속도로 가열하고, 800℃에서 순도 99.999체적%의 질소를 도입하여 압력을 1MPa로 하여 매시 500℃로 2000℃까지 승온하고, 2000℃에서 8시간 유지한 후에 1700℃에서 24시간 열처리를 실시했다.

[0195] 얻어진 소성물을 질화규소 제품인 막자사발로 가볍게 분쇄한 후에, 테프론 제품인 비커에 분말 약 5g을 투입하고, 이에 증류수 380ml와 불화수소산(와코(和光)순약(純藥) 제품, 특급, 46% 농도) 10ml와 황산(와코순약 제품, 특급, 95% 농도) 10ml를 첨가하고, 마그네틱 스테러(stirrer)로 2시간 교반 혼합을 행하였다. 그 후, 증류수로 세정하여 산을 제거하였다.

[0196] 산(酸)처리 전 및 산처리 후의 여기 발광 스펙트럼을 각각 도 9와 도 10에 나타낸다. 본 공정에 의해, 고휘도의 녹색형광체가 얻어졌다. 산처리 후의 형광체는, 시판인 YAG:Ce의 녹색형광체를 상회하는 발광 강도이다. 본 분말을 주사형 전자현미경으로 관찰한 바, 입경 3 μm 정도의 애스펙트(aspect)비가 1에 가까운 원형의 분말이었다. 더욱, 고분해능의 투과형 전자현미경으로 관찰한 바, 결정 내에는 먼 결함이 존재하고 Eu는 결함부에 존재하는 것이 확인되었다.

[0197] 다음으로, 본 발명의 질화물로 이루어지는 형광체를 이용한 조명기구에 대해서 설명한다.

[0198] 도 11은, 조명기구로서의 백색LED의 개략구조도이다.

[0199] 발광 소자로서 460nm의 청색LED(2)를 이용하고, 본 발명의 실시예 1의 형광체와, $\text{Ca}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Si}_{8.625}\text{Al}_{3.375}\text{O}_{11.125}\text{N}_{14.875}$ 의 조성을 가지는 Ca-α-사이알론:Eu의 황색형광체를 수지층에 분산되도록 하여 청색LED(2) 상에 씌운 구조로 한다.

[0200] 도전성 단자에 전류를 흐르게 하면, 이 LED(2)는 460nm의 광을 발하고, 이 광으로 황색형광체 및 녹색형광체가 여기되어서 황색 및 녹색의 광을 발하고, LED의 광과 황색 및 녹색이 혼합되어서 백색의 광을 발하는 조명 장치로서 기능한다. 이 조명기구는, 황색형광체 단체(單體)를 이용했을 경우와 비교해서 녹색성분이 있기 때문에 칼라 연출성이 높은 것이었다.

[0201] 상기 배합과는 다른 배합 설계에 의해 제작한 조명 장치를 나타낸다. 우선, 발광 소자로서 460nm의 청색LED를 이용하고, 본 발명의 실시예 1의 형광체와, 적색형광체($\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$)를 수지층에 분산되도록 하여 자외LED 상에 씌운 구조로 한다. 도전성 단자에 전류를 흐르게 하면, LED는 460nm의 광을 발하고, 이 광으로 적색형광체와 녹색형광체가 여기되어서 적색과 녹색의 광을 발했다. LED 자신이 발하는 청색광과 이들 형광체로부터의 광이 혼합되어서 백색의 광을 발하는 조명 장치로서 기능할 수 있는 것이었다.

[0202] 더욱 상기 배합과는 다른 배합 설계에 의해 제작한 조명 장치를 나타낸다.

[0203] 우선, 발광 소자로서 380nm의 자외LED를 이용하고, 본 발명의 실시예 1의 형광체와, 청색형광체($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)와 적색형광체 ($\text{CaSiAlN}_3:\text{Eu}$)를 수지층에 분산되도록 하여 자외LED 상에 씌운 구조로 한다. 도전성 단자에 전류를 흐르게 하면, LED는 380nm의 광을 발하고, 이 광으로 적색형광체와 녹색형광체와 청색형광체가 여기되어서 적색과 녹색과 청색의 광을 발한다. 이들 광이 혼합되어서 백색의 광을 발하는 조명 장치로서 기능할 수 있는

것이였다.

[0204] 다음으로, 본 발명의 질화물 형광체를 이용한 화상표시장치의 설계 예에 대해서 설명한다.

[0205] 도 12는, 화상표시장치로서의 플라즈마 디스플레이 패널의 원리적 개략도이다. 본 발명의 실시예 1의 녹색형광체와 적색형광체($\text{Y(PV)}\text{O}_4\text{:Eu}$) 및 청색형광체($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$)가 각각의 셀(11, 12, 13)의 내면에 도포되어 있다. 전극(14, 15, 16, 17)에 통전시키면 셀 속에서 Xe 방전에 의해 진공자외선이 발생하고, 이에 의하여 형광체가 여기되어서, 빨강, 초록, 파랑 가시광을 발하고, 이 광이 보호층(20), 유전체층(19), 유리 기판(22)을 통해서 외측에서 관찰되어, 화상표시로서 기능할 수 있는 것이였다.

산업상 이용가능성

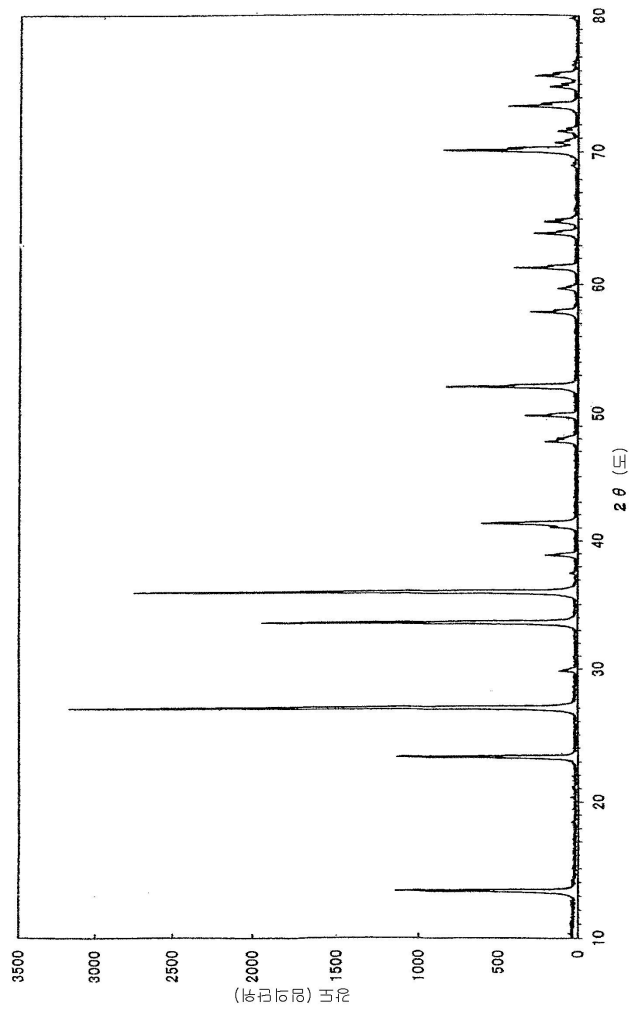
[0206] 본 발명의 질화물 형광체는, 종래의 사이알론이나 산질화물 형광체와는 다른 녹색의 발광을 나타내고, 더욱이 여기원에 피폭되었을 경우의 형광체의 휘도의 저하가 적으므로, VFD, FED, PDP, CRT, 백색LED 등에 매우 적합하게 사용되는 질화물 형광체이다. 금후, 각종 표시장치에 있어서의 재료설계에 있어서, 많이 활용되어, 산업의 발전에 기여할 것을 기대할 수 있다.

부호의 설명

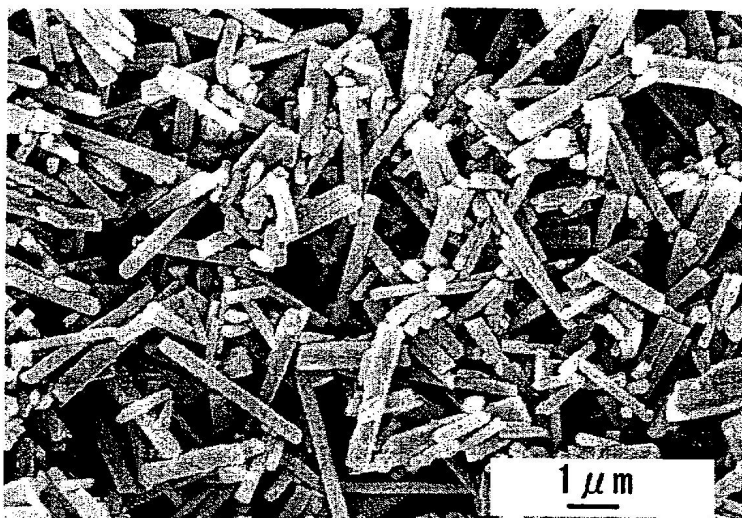
[0207] 1: 본 발명의 녹색형광체(실시예 1)와 적색형광체와 청색형광체의 혼합물,
또는 본 발명의 녹색형광체(실시예 1)와 적색형광체의 혼합물,
또는 본 발명의 녹색형광체(실시예 1)와 황색형광체의 혼합물.
2: LED 칩(chip).
3, 4: 도전성 단자.
5: 와이어 본드.
6: 수지층.
7: 용기.
8: 적색형광체.
9: 녹색형광체.
10: 청색형광체.
11, 12, 13: 자외선발광 셀.
14, 15, 16, 17: 전극.
18, 19: 유전체층.
20: 보호층.
21, 22: 유리 기판.

도면

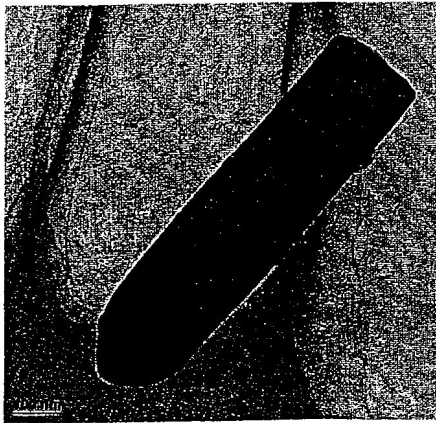
도면1



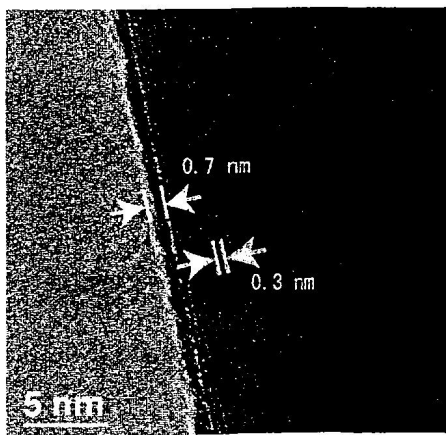
도면2



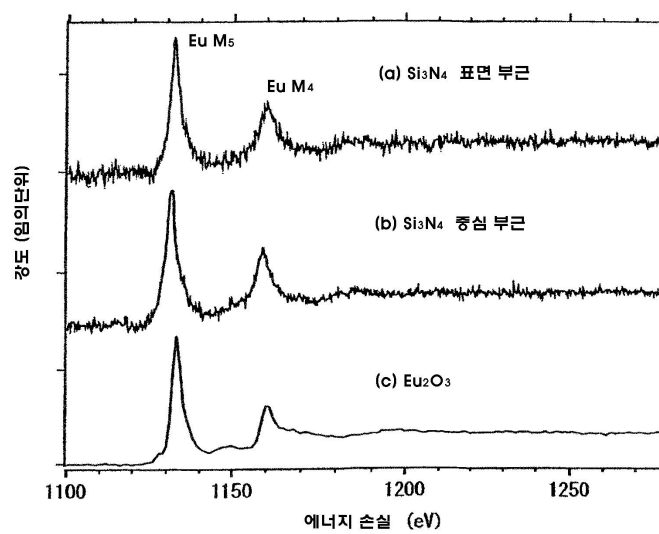
도면3a



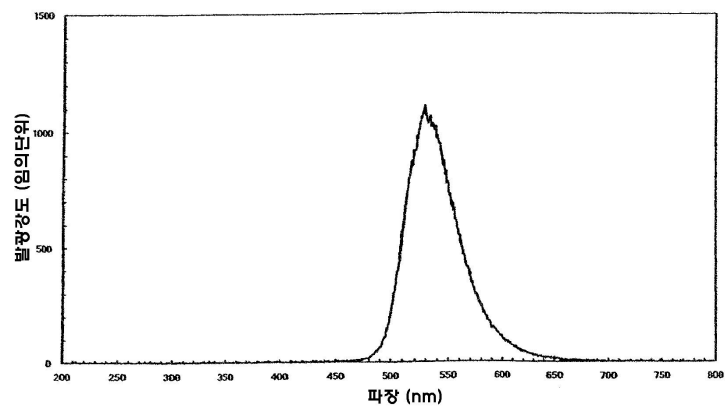
도면3b



도면3c



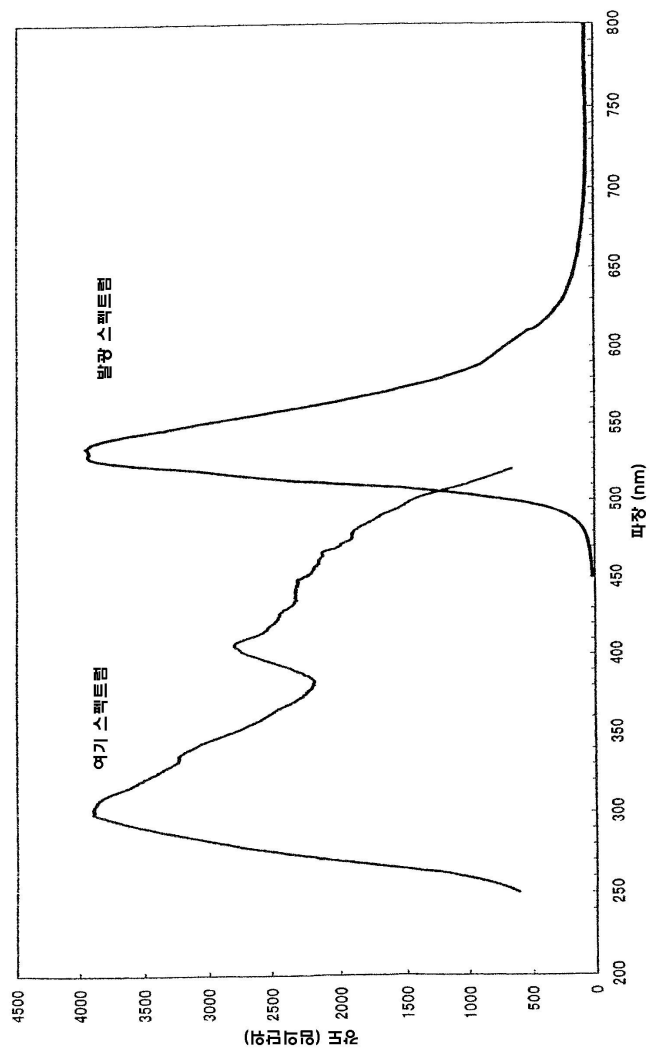
도면4a



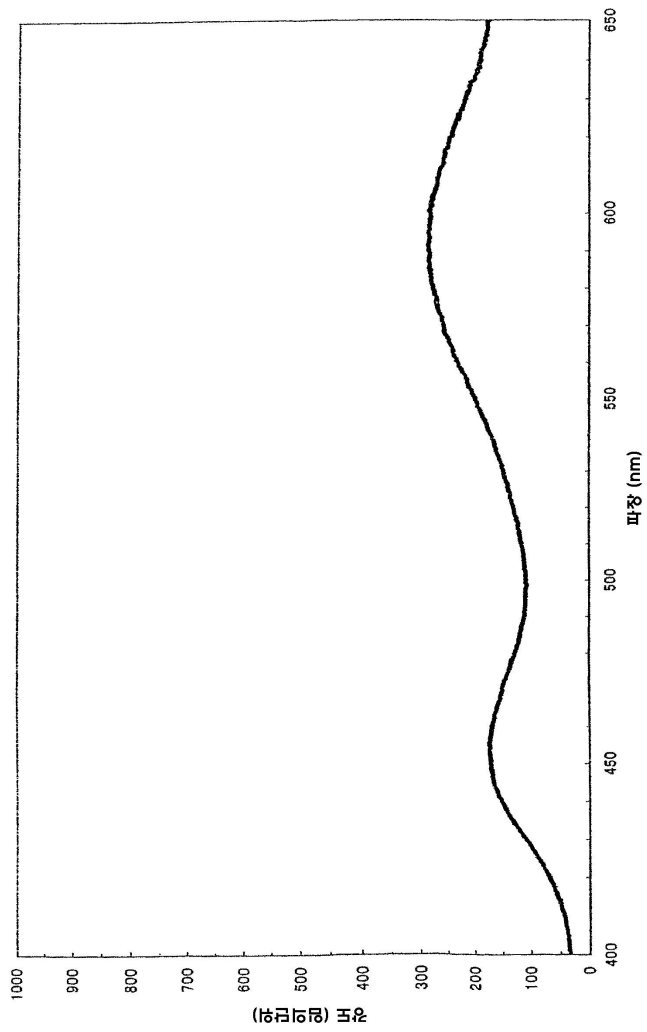
도면4b



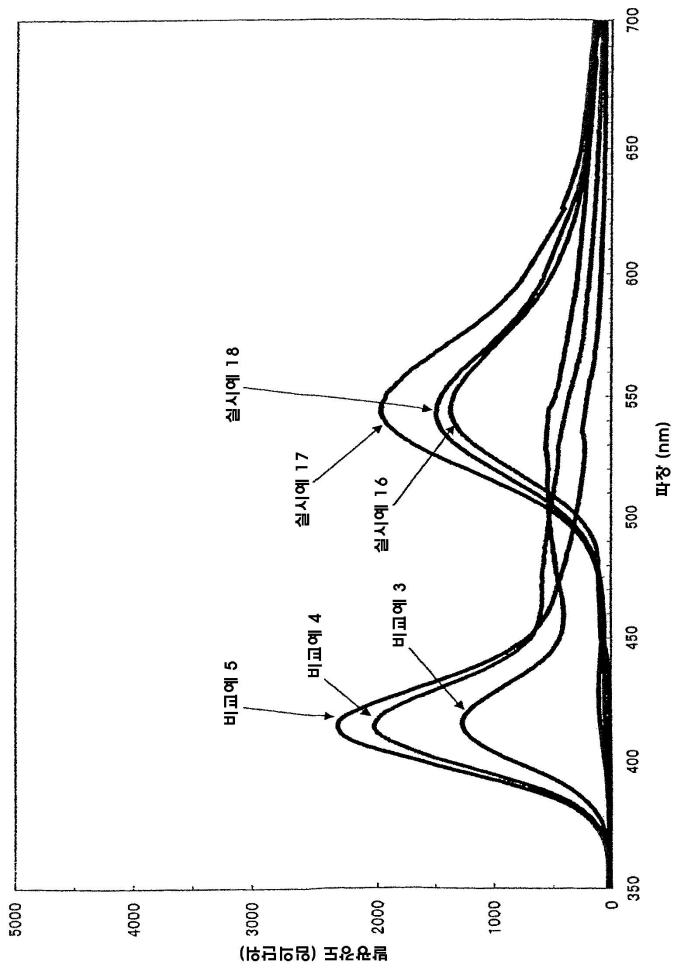
도면5



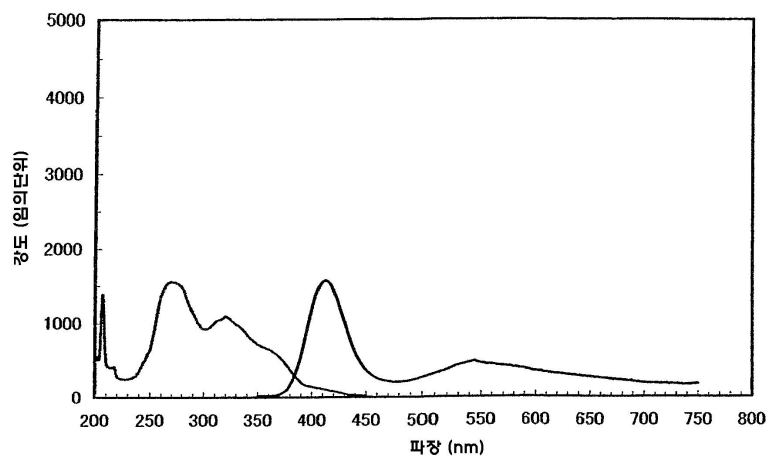
도면6



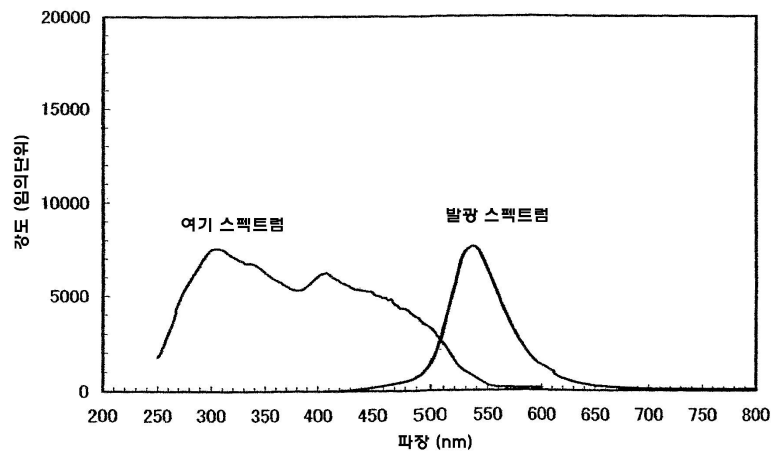
도면7



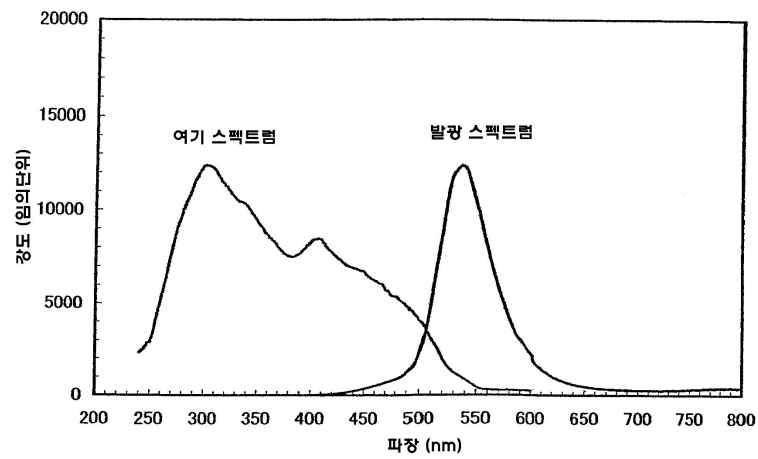
도면8



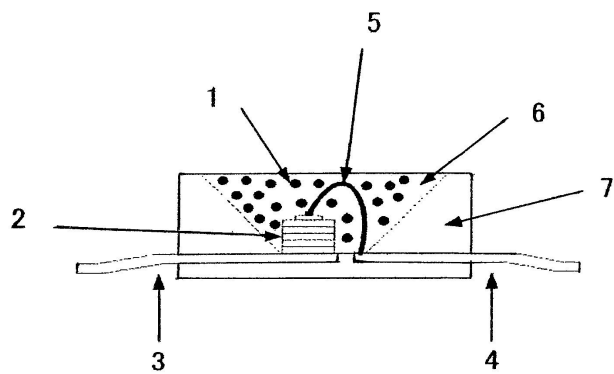
도면9



도면10



도면11



도면12

