



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월20일
(11) 등록번호 10-2732032
(24) 등록일자 2024년11월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) HO1L 33/50 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 11/7731 (2013.01)
HO1L 33/501 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7030773
- (22) 출원일자(국제) 2019년03월14일
심사청구일자 2021년12월09일
- (85) 번역문제출일자 2020년10월26일
- (65) 공개번호 10-2020-0135859
- (43) 공개일자 2020년12월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2019/010705
- (87) 국제공개번호 WO 2019/188377
국제공개일자 2019년10월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-063079 2018년03월28일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2017008130 A*
JP2017179082 A
JP2017214551 A
WO2018003605 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
텐카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
초메, 1-1
- (72) 발명자
아카바네, 마사토
일본 1948560 도쿄도 마치다시 아사히마치 3초메
5반 1고 텐카 주식회사 텐카 이노베이션 센터 내
요시마츠, 료
일본 1948560 도쿄도 마치다시 아사히마치 3초메
5반 1고 텐카 주식회사 텐카 이노베이션 센터 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 신수범, 이석재

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 한정석

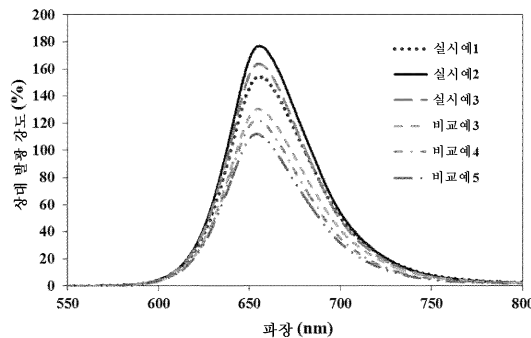
(54) 발명의 명칭 **형광체, 그의 제조 방법 및 발광 장치**

(57) 요약

일반식 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ (단, M^1 은 Sr, Mg, Ca 및 Ba로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, M^2 는 Li, Na 및 K로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, M^3 은 Eu, Ce 및 Mn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다)로 표시되는 조성을 갖는 소성물을 포함하고, 상기 a, b, c 및 d가 다음의 각 식을 충족하는 것을 특징으로 하는 형광체.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



$$0.850 \leq a \leq 1.150$$

$$0.850 \leq b \leq 1.150$$

$$0.001 \leq c \leq 0.010$$

$$0.10 < d \leq 0.20$$

$$0.09 \leq d/(a+d) < 0.20$$

(72) 발명자

도요시마, 히로아키

일본 1948560 도쿄도 마치다시 아사히마치 3쵸메
5만 1고 덴카 주식회사 덴카 이노베이션 센터 내

다나카, 모토이

일본 1038338 도쿄도 추오쿠 니혼바시무로마치 2쵸
메 1만 1고 덴카 주식회사 내

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ (단, M^1 은 Sr, Mg, Ca 및 Ba로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, M^2 는 Li, Na 및 K로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, M^3 은 Eu, Ce 및 Mn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다)로 표시되는 조성을 갖는 소성물을 포함하고, 상기 a, b, c 및 d가 다음의 각 식을 충족하는 것을 특징으로 하는 형광체.

$$0.850 \leq a \leq 1.150$$

$$0.850 \leq b \leq 1.150$$

$$0.001 \leq c \leq 0.010$$

$$0.10 < d \leq 0.20$$

$$0.10 \leq d/(a+d) \leq 0.16$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 M^1 은 적어도 Sr을 포함하고, 상기 M^2 는 적어도 Li를 포함하고, 상기 M^3 은 적어도 Eu를 포함하는 형광체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 파장 300nm의 광조사에 대한 확산 반사율이 56% 이상이고, 형광 스펙트럼의 피크 파장에 있어서의 확산 반사율이 90% 이상인 형광체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 파장 455nm의 청색광으로 여기한 경우, 피크 파장이 640nm 이상 670nm 이하의 범위에 있고, 반값폭이 45nm 이상 60nm 이하인 형광체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 파장 455nm의 청색광으로 여기한 경우, 발광색의 색 순도가 CIE-xy 색도도에 있어서 x값이 $0.680 \leq x < 0.735$ 를 충족하는 형광체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 형광체의 제조 방법이며,

원료를 혼합하는 혼합 공정과,

상기 혼합 공정에 의해 얻은 혼합체를 소성하는 소성 공정과,

상기 소성 공정에 의해 얻은 소성물과 산성 용액을 혼합하는 산 처리 공정을 포함하고,

을 포함하고,

상기 혼합 공정에 있어서, 상기 Al의 물질량을 3으로 했을 때의 상기 M^1 의 투입량이 1.10 이상 1.20 이하인 것을 특징으로 하는 형광체의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 기재된 형광체와, 발광 소자를 갖는 발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 LED(Light Emitting Diode) 또는 LD(Laser Diode)용의 형광체, 및 그의 제조 방법, 그리고 이 형광체를 사용한 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드(LED)와 형광체를 조합하여 형성한 발광 장치는 조명 장치나 액정 표시 장치의 백라이트 등에 왕성하게 사용되고 있다. 특히, 액정 표시 장치에 발광 장치를 사용하는 경우에는, 높은 색 재현성이 요구되기 때문에 형광 스펙트럼의 반값 전폭(본 명세서에서는 단순히 「반값폭」이라고 칭한다)이 좁은 형광체의 사용이 요망되고 있다.

[0003] 종래 사용되고 있는 반값폭이 좁은 적색 형광체로서 Eu^{2+} 로 활성화된 질화물 형광체 또는 산질화물 형광체가 알려져 있다. 이것들의 대표적인 순질화물 형광체로서는, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (CASN으로 약기한다), $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ (SCASN으로 약기한다) 등이 있다. CASN 형광체 및 SCASN 형광체는 610 내지 680nm의 범위에 피크 파장을 갖고 있고, 그의 반값폭은 75 내지 90nm로 비교적 좁다. 그러나, 이들 형광체를 액정 표시용의 발광 장치로서 사용하는 경우, 색 재현 범위의 가일층의 확대가 요망되고 있고, 반값폭이 보다 좁은 형광체가 요망되고 있다.

[0004] 근년, 반값폭이 70nm 이하를 나타내는 신규 협대역 적색 형광체로서, $\text{SrLiAl}_3\text{N}_4:\text{Eu}^{2+}$ (SLAN으로 약기한다) 형광체가 알려져 있고, 이 형광체를 응용한 발광 장치는 우수한 연색성이나 색 재현성을 기대할 수 있다.

[0005] 특허문헌 1에는 특성의 조성을 갖는 소성물을 포함하고, 산소 원소의 함유량이 2 내지 4질량%인 질화물 형광체의 제조 방법이 개시되어 있다. 당해 방법에 의해 얻어진 형광체가 표면의 적어도 일부에 형광체의 조성과는 다른 화합물을 갖고 있음으로써, 형광체의 입자 표면 가까이에서 예를 들어 굴절률이 조정됨으로써 효율적으로 광이 추출되고, 그 결과로서 형광체의 발광 강도를 높이고 있다고 생각할 수 있는 것이 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 현 상황에서는 SLAN 형광체의 발광 효율이 여전히 낮기 때문에, 실용화 시에는 가일층의 발광 강도의 향상이 필요해진다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2017-88881호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 반값폭은 동일 정도, 즉 70nm 이하로 유지하면서, 종래의 SLAN 형광체보다 높은 발광 강도(발광 피크 강도라고도 한다)를 실현할 수 있는 SLAN 형광체를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 산소분도 포함하는 SLAN 형광체에 관한 것으로, 거기에 포함되어 있는 각 원소의 조성 비율 등과 발광 강도의 관계를 예의 검토한 결과, 형광체에 포함되는 각 원소가 특정한 관계를 충족하는 경우에 발광 강도가 우수한 형광체가 되는 것을 발견하고, 상기 본 발명의 형광체, 및 그의 제조 방법의 발명과 아울러 본 발명의 완성에 이른 것이다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하와 같이 특정된다.

- [0011] (1) 일반식 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ (단, M^1 은 Sr, Mg, Ca 및 Ba로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, M^2 는 Li, Na 및 K로부터 선택되는 1종 이상의 원소이고, M^3 은 Eu, Ce 및 Mn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다)로 표시되는 조성을 갖는 소성물을 포함하고, 상기 a, b, c 및 d가 다음의 각 식을 충족하는 것을 특징으로 하는 형광체.
- [0012] $0.850 \leq a \leq 1.150$
- [0013] $0.850 \leq b \leq 1.150$
- [0014] $0.001 \leq c \leq 0.010$
- [0015] $0.10 < d \leq 0.20$
- [0016] $0.09 \leq d/(a+d) < 0.20$
- [0017] (2) 상기 M^1 은 적어도 Sr을 포함하고, 상기 M^2 는 적어도 Li를 포함하고, 상기 M^3 은 적어도 Eu를 포함하는 (1)에 기재된 형광체.
- [0018] (3) 파장 300nm의 광조사에 대한 확산 반사율이 56% 이상이고, 형광 스펙트럼의 피크 파장에 있어서의 확산 반사율이 90% 이상인 (1) 또는 (2)에 기재된 형광체.
- [0019] (4) 파장 455nm의 청색광으로 여기한 경우, 피크 파장이 640nm 이상 670nm 이하의 범위에 있고, 반값폭이 45nm 이상 60nm 이하인 (1) 내지 (3) 중 어느 것에 기재된 형광체.
- [0020] (5) 파장 455nm의 청색광으로 여기한 경우, 발광색의 색 순도가 CIE-xy 색도도에 있어서 x값이 $0.680 \leq x < 0.735$ 를 충족하는 (1) 내지 (4) 중 어느 것에 기재된 형광체.
- [0021] (6) (1) 내지 (5) 중 어느 것에 기재된 형광체의 제조 방법이며,
- [0022] 원료를 혼합하는 혼합 공정과,
- [0023] 상기 혼합 공정에 의해 얻은 혼합체를 소성하는 소성 공정과,
- [0024] 상기 소성 공정에 의해 얻은 소성물과 산성 용액을 혼합하는 산 처리 공정
- [0025] 을 포함하고,
- [0026] 상기 혼합 공정에 있어서, 상기 Al의 물질량을 3으로 했을 때의 상기 M^1 의 투입량이 1.10 이상 1.20 이하인 것을 특징으로 하는, (1) 내지 (5) 중 어느 것에 기재된 형광체의 제조 방법.
- [0027] (7) (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 형광체와, 발광 소자를 갖는 발광 장치.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 형광체는 반값폭은 동일 정도로 유지하면서, 종래의 SLAN 형광체에 비해 높은 발광 강도를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은, 실시예 2 및 비교예 4의 XRD 측정 결과
- 도 2는, 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 내지 5의 형광 스펙트럼
- 도 3은, 실시예 2 및 비교예 4의 확산 반사 스펙트럼

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 실시 형태에 따른 형광체는 일반식 $M^1_a M^2_b M^3_c Al_3 N_{4-d} O_d$ 를 갖는다. 당해 식에 있어서 첨자로서 나타내는 a, b, c, 3, 4-d 및 d는 각각, 대응하는 각 원소의 물질량(amount of substance)을 나타낸다. 이하의 설명에 있어서 물질량은 당해 식을 기준으로 하여 나타낸다.
- [0031] M^1 은 Sr, Mg, Ca 및 Ba로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. 바람직하게는, M^1 은 적어도 Sr을 포함한다. 결

정 구조 안정성의 관점에서, M^1 의 물질량 a 는 0.850 이상 1.150 이하의 범위, 바람직하게는 0.900 이상 1.100 이하의 범위이다. M^1 의 물질량 a 는 더욱 바람직하게는 0.950 이상 1.050 이하의 범위이다.

[0032] M^2 는 Li, Na 및 K로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. 바람직하게는, M^2 는 적어도 Li를 포함한다. 결정 구조 안정성의 관점에서, M^2 의 물질량 b 는 0.850 이상 1.150 이하의 범위, 바람직하게는 0.900 이상 1.100 이하의 범위이다. M^2 의 물질량 b 는 더욱 바람직하게는 0.950 이상 1.050 이하의 범위이다.

[0033] M^3 은 모체 결정에 첨가되는 활성화제, 즉 형광체의 발광 중심 이온을 구성하는 원소이고, Eu, Ce 및 Mn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소이다. M^3 은 구해지는 발광 파장에 의해 선택할 수 있고, 바람직하게는 적어도 Eu를 포함한다.

[0034] M^3 의 물질량이 너무 적으면 충분한 발광 피크 강도가 얻어지지 않고, 너무 많으면 농도 소광이 커져서 발광 피크 강도가 낮아지는 경향이 있기 때문에, 결과로서 고휘도의 형광체를 얻을 수 없다. 이 때문에, M^3 의 물질량 c 는 0.001 이상 0.010 이하이다.

[0035] 상기 일반식에 있어서, 산소의 물질량 d 는 0.10보다 크고 0.20 이하의 범위이고, 바람직하게는 0.11 이상 0.18 이하의 범위이다. 원료 유래의 산소량을 고려하면 d 를 0.10 이하로 하는 것은 곤란하고, d 가 0.20을 초과하면 SLAN 형광체의 결정 상태가 불안정해지고, 발광 강도 저하의 원인이 될 수 있다.

[0036] 또한, 형광체 중의 산소 원소의 함유량은 2질량% 미만의 범위에 있는 것이 바람직하고, 1.3질량% 이하이면 보다 바람직하다. 산소 원소의 함유량이 2질량% 이상이면 상기와 동일한 이유에 의해 발광 강도가 저하된다.

[0037] M^1 및 산소의 물질량, 즉 a , d 로부터 산출되는 $d/(a+d)$ 의 값은 0.09 이상 0.20 미만의 범위이고, 바람직하게는 0.09 이상 0.18 이하, 보다 바람직하게는 0.10 이상 0.16 이하의 범위이다. 원료 유래의 산소량을 고려하면 $d/(a+d)$ 를 0.09 미만으로 하는 것은 곤란하고, $d/(a+d)$ 가 0.20을 초과하면 SLAN 형광체의 결정 상태가 불안정해지고, 발광 강도 저하의 원인이 될 수 있다.

[0038] 본 형광체는 파장 300nm의 광조사에 대한 확산 반사율이 56% 이상이고, 형광 스펙트럼의 피크 파장에 있어서의 확산 반사율이 90% 이상인 것이 바람직하다. 이러한 특성을 구비함으로써, 더욱 발광 효율이 높아져 발광 강도가 향상된다.

[0039] 본 형광체는 파장 455nm의 청색광으로 여기한 경우, 피크 파장이 640nm 이상 670nm 이하의 범위에 있고, 반값폭이 45nm 이상 60nm 이하인 것이 바람직하다. 이러한 특성을 구비함으로써, 우수한 연색성이나 색 재현성을 기대할 수 있다.

[0040] 본 형광체는 파장 455nm의 청색광으로 여기한 경우, 발광색의 색 순도가 CIE-xy 색도도에 있어서 x 값이 $0.680 \leq x < 0.735$ 를 충족하는 것이 바람직하다. 이러한 특성을 구비함으로써, 우수한 연색성이나 색 재현성을 기대할 수 있다. x 값이 0.680 이상이라면 색순도가 좋은 적색 발광을 더욱 기대할 수 있고, x 값이 0.735 이상인 값은 CIE-xy 색도도 내의 최댓값을 초과하기 때문에 상기 범위를 충족하는 것이 바람직하다.

[0041] 본 형광체는 원료를 혼합하는 혼합 공정과, 혼합 공정에 의해 얻은 혼합체를 소성하는 소성 공정과, 소성 공정에 의해 얻은 소성물과 산성 용액을 혼합하는 산 처리 공정에 의해 제조할 수 있다. 그 밖에 소성물을 분쇄하는 분쇄 공정, 어닐 공정을 추가하는 것이 바람직하다. 제조된 형광체에 대하여, 산 처리 공정으로 표면에 잔존한 불순물을 용해 제거할 수 있고, 어닐 공정으로 결정 중의 결함을 제거하고 발광 강도를 높게 할 수 있다.

[0042] 발광 강도를 높이는 데에는, 상기 혼합 공정에 있어서 A1의 물질량을 3으로 했을 때의 M^1 의 투입량(즉, 혼합하는 원료에 투입하는 M^1 의 물질량)이 1.10 이상인 것이 필요하다. M^1 의 투입량이 1.10 미만이면 소성 공정 중의 M^1 의 휘발 등에 의해 형광체 중의 M^1 이 부족하고, M^1 의 결함이 발생하기 때문에 결정 구조의 대칭성이 무너져 협대역의 형광 스펙트럼을 나타내지 않게 되고, 그 결과 발광 강도가 저하된다고 추측된다. 또한, 상기 혼합 공정에 있어서 A1의 물질량을 3으로 했을 때의 M^1 의 투입량이 1.20 이하인 것이 필요하다. M^1 의 투입량이 1.20보다 많아지면, M^1 을 포함하는 이상(異相)이 증가하고, 산 처리 공정을 거쳐도 이상의 제거가 곤란해지고 발광 강

도 저하의 요인이 된다.

- [0043] 산 처리 공정에 있어서, 상기 산성액은 수용액인 것이 바람직하고, 산성액과의 접촉은 예를 들어 질산, 염산, 아세트산, 황산, 포름산, 인산의 1종 이상을 포함하는 산성의 수용액 중에 형광체를 분산시켜, 수분 내지 수시간 교반하는 방법이 일반적이다.
- [0044] 구체적으로는, 유기 용매 및 산성 용액의 혼합 용액 중에 상기 형광체를 분산시켜 수분 내지 수시간 교반한 후, 유기 용매를 사용하여 세정할 수 있다. 산 처리에 의해, 원료에 포함되는 불순물 원소, 소성 용기 유래의 불순물 원소, 소성 공정에서 발생한 이상, 분쇄 공정에서 혼입된 불순물 원소를 용해 제거할 수 있다. 동시에 미분을 제거하는 것도 가능하기 때문에, 광의 산란을 억제할 수 있고 형광체의 흡수율도 향상된다.
- [0045] 또한, 유기 용매는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올 등의 알코올 및 아세톤 등의 케톤을 사용할 수 있다. 산성 용액은 질산, 염산, 아세트산, 황산, 포름산, 인산의 1종 이상으로 한다. 이들 용액의 혼합 비율로서는, 예를 들어 유기 용매에 대하여 산성 용액이 0.1 내지 3vol%의 농도가 되도록 조제한다.
- [0046] 본 발명의 실시 형태에 따른 발광 장치는, 전술한 실시 형태에 따른 형광체와 발광 소자를 가져도 된다.
- [0047] 발광 소자로서는, 자외 LED, 청색 LED, 형광 램프의 단체(單體) 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 발광 소자는 250nm 이상 550nm 이하의 파장의 광을 발하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 420nm 이상 500nm 이하의 청색 LED 발광 소자가 바람직하다.
- [0048] 발광 장치에 사용하는 형광체로서는, 전술한 실시 형태에 따른 형광체 이외에 다른 발광색을 갖는 형광체를 병용할 수 있다. 그러한 다른 발광색의 형광체로서는, 청색 발광 형광체, 녹색 발광 형광체, 황색 발광 형광체, 주황색 발광 형광체가 있고, 예를 들어 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $\text{CaSc}_2\text{O}_4:\text{Ce}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 등을 들 수 있다. 본 발명의 형광체와 병용할 수 있는 형광체는 특별히 한정되는 것은 아니고, 발광 장치에 요구되는 휘도나 연색성 등에 따라서 적절히 선택 가능하다. 본 발명의 형광체와 다른 발광색의 형광체를 혼재시킴으로써, 주백색 내지 전구색의 다양한 색 온도의 백색을 실현할 수 있다.
- [0049] 발광 장치로서는, 조명 장치, 백라이트 장치, 화상 표시 장치 및 신호 장치가 있다.
- [0050] 본 발광 장치는 본 발명의 실시 형태에 따른 형광체를 채용함으로써, 높은 발광 강도를 실현할 수 있다.
- [0051] **실시예**
- [0052] 이하, 본 발명을 이하에 나타내는 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 이하의 실시예는 본 발명의 실시 양태를 일부 예시하는 것이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0053] (실시예 1)
- [0054] $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{Al}_3\text{N}_4\text{-oO}_4$ 로 표시되는 조성을 갖는 형광체이며, $\text{M}^1=\text{Sr}$, $\text{M}^2=\text{Li}$, $\text{M}^3=\text{Eu}$ 를 충족하는 것을 얻기 위해서, Sr_3N_2 (다이헤이요 시멘트사제), Li_3N (Materion사제), AlN (도꾸야마사제), Eu_2O_3 (신에쓰 가가꾸 고교사제)을 각 원료로서 사용하였다. 대기 중에서 AlN 및 Eu_2O_3 을 칭량, 혼합한 뒤, 눈 크기 250 μm 의 나일론 체로 응집을 해쇄하여 예비 혼합물을 얻었다.
- [0055] 상기 예비 혼합물을 수분 1질량ppm 이하, 산소 1질량ppm 이하로 한 불활성 분위기를 유지하고 있는 글로브 박스 중에 이동시켰다. 그 후, 화학 양론비로 a의 값이 10% 과잉, b의 값이 20% 과잉이 되도록, 전술한 Sr_3N_2 및 Li_3N 을 칭량한 후, 추가 배합하여 혼합한 후, 눈 크기 250 μm 의 나일론 체로 응집을 해쇄하여 형광체의 원료 혼합물을 얻었다. Sr 및 Li는 소성 중에 비산되기 쉽기 때문에, 이론값보다 많게 배합하였다.
- [0056] 이어서, 상기 원료 혼합물을 덩개를 구비한 원통형 BN제 용기(텐카 가부시키가이샤제)에 충전하였다.
- [0057] 이어서, 형광체의 원료 혼합물을 충전한 상기 용기를 글로브 박스로부터 취출한 후, 그래파이트 단열재를 구비한 카본 히터를 구비한 전기로(후지 덴파 고교사제)에 세팅하고, 소성 공정을 실시하였다.
- [0058] 소성 공정의 개시에 있어서는, 전기로 내를 진공 상태까지 일단 탈가스한 뒤, 실온부터 0.8MPa·G의 가압 질소 분위기 하에서 소성을 개시하였다. 전기로 내의 온도가 1200℃에 도달한 후에는, 8시간 온도를 유지하면서 소성을 계속하고, 그 후 실온까지 냉각하였다. 얻어진 형광체는 유발로 분쇄한 후, 눈 크기 75 μm 의 나일론 체로

분급하고 회수하였다.

- [0059] 산 처리의 공정으로서 MeOH(99%)(고쿠산 가가꾸사)에 HNO₃(60%)(와코 준야꾸사)를 첨가한 혼합 용액 중에 분말을 첨가하여 교반한 후 분급하여 실시예 1의 형광체 분말을 얻었다. 또한, 실시예 1에 따른 형광체의 산소 함유량은 1.0질량%였다.
- [0060] (실시예 2, 3)
- [0061] 실시예 2 및 3은, 투입량의 Sr의 물질량을 표 1에 나타난 바와 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 해서, 형광체의 분말을 얻었다. 또한, 실시예 2 및 3에 따른 형광체의 산소 함유량은 각각 0.8질량% 및 1.1질량%였다.
- [0062] (비교예 1 및 3 내지 6)
- [0063] 비교예 1 및 3 내지 6은 투입량의 Sr의 물질량을 표 1에 나타난 바와 같이 변경하고, 또한 산 처리의 유무를 표 1과 같이 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 해서, 형광체의 분말을 얻었다. 또한, 비교예 1 및 3 내지 6에 따른 형광체의 산소 함유량은 각각 2.2질량%, 1.5질량%, 1.7질량%, 2.3질량% 및 1.9질량%였다.
- [0064] (조성)
- [0065] 실시예, 비교예에서 얻어진 모든 형광체 샘플의 전체 결정상을 합계한 화학 조성(즉, 일반식: M_a¹M_b²M_c³Al₃N₄-dO_d)의 각 원소의 첨자 a 내지 d를 구하는 데 있어서는, 얻어진 형광체를 이하의 방법으로 분석함으로써 구하였다. 즉, Sr, Li, Al 및 Eu에 대해서는 ICP 발광 분광 분석 장치(SPECTRO사제, CIROS-120)에 의해, O 및 N에 대해서는 산소 질소 분석계(호리바 세이사꾸쇼사제, EMGA-920)를 사용한 분석 결과를 사용하여 산출하였다. 실시예 및 비교예의 형광체에 관한 a 내지 d의 수치를 표 1에 나타내었다.
- [0066] (CIE 색도도의 x값)
- [0067] 색도 x는 분광 광도계(오즈카 덴시 가부시키키가이샤제 MCPD-7000)에 의해 측정하고, 이하의 수순으로 산출하였다. 실시예, 비교예에서 얻어진 모든 형광체 샘플에 대하여 오목형 셀의 표면이 평활해지도록 충전하고, 적분구를 설치하였다. 이 적분구에, 발광 광원(Xe 램프)으로부터 455nm의 파장으로 분광한 단색광을 광 파이버를 사용하여 도입하였다. 이 단색광을 여기원으로 하여 형광체 샘플에 조사하고, 시료의 형광 스펙트럼 측정을 행하였다. 색도 x는 형광 스펙트럼의 465nm부터 780nm의 범위의 파장 영역 데이터로부터 JIS Z 8724:2015에 준하여, JIS Z 8781-3:2016에서 규정되는 XYZ 표색계에 있어서의 CIE 색도 좌표 x값(색도 x)을 산출하였다. 상기의 측정법을 사용하여, 가부시키키가이샤 사이알론에서 판매하고 있는 표준 시료 NSG1301을 측정할 경우, 외부 양자 효율은 55.6%, 내부 양자 효율은 74.8%, 색도 x는 0.356이 되었다. 이 샘플을 표준 샘플로 하여 장치를 교정한다.
- [0068] (형광 피크 파장, 반값폭, 상대 발광 강도)
- [0069] 실시예, 비교예에서 얻어진 모든 형광체 샘플에 대하여, 로다민 B와 부표준 광원에 의해 보정한 분광 형광 광도계(히타치 하이테크놀러지스사제, F-7000)를 사용하여 형광체의 발광 강도를 측정하였다. 즉 광도계에 부착된 고체 시료 홀더를 사용하여, 여기 파장 455nm에서의 형광 스펙트럼을 측정하였다.
- [0070] 실시예, 비교예의 각 형광체의 형광 스펙트럼의 피크 파장은 650nm부터 660nm의 범위였다. 형광 스펙트럼의 피크 파장에 있어서의 강도값을 형광체의 발광 강도로 하고, 비교예 1의 발광 강도를 100%로 하여 다른 실시예, 비교예에 대해서는 이것을 기준으로 한 상대 비율로서 환산하여, 표 1 및 도 2에 도시하였다. 또한, 형광 스펙트럼의 반값폭도 측정하고, 표 1에 병기하였다. 또한 반값폭이 70nm 이하를 유지하면서, 상대 발광 강도가 140%를 초과하고 있으면 특성이 우수하다고 판단하였다.
- [0071] (확산 반사율)
- [0072] 실시예, 비교예에서 얻어진 모든 형광체 샘플에 대하여 형광체의 확산 반사율을, 자외 가시 분광 광도계(닛본 분코우사제, V-550)에 적분구 장치(닛본 분코우사제, ISV-469)를 설치한 장치로 측정하였다. 표준 반사판(Labsphere사제, 스펙트랄론)으로 베이스 라인 보정을 행하고, 형광체 분말을 충전한 시료 홀더를 세팅하고, 220 내지 850nm의 파장 범위의 단파장의 광을 파장을 바꾸면서 조사하고, 파장마다의 확산 반사율을 측정하였다. 이들의 결과는 표 1에 아울러 기재하였다.

표 1

	투입 Sr 비율 ※1	산 처리 공정의 유무	형광체 조성(일반식의 경우) 및 d / (a+d)의 값					300nm		형광 피크 파장 (nm)	CIE 색도도 의 x값	상대 발광 강도 (%) ※2	반값폭 (nm)
			a	b	c	d	d / (a+d)	피크 파장	반값폭				
비교예 1	1.00	부	0.938	0.972	0.005	0.05	0.27	54.2	93.2	656	0.698	100	61
비교예 3	1.10	부	1.046	1.027	0.005	0.24	0.18	55.0	90.8	654	0.694	130	53
비교예 4	1.15	부	1.089	1.012	0.005	0.28	0.21	55.3	88.0	654	0.691	123	52
비교예 5	1.20	부	1.092	1.001	0.004	0.38	0.26	53.2	87.8	654	0.686	112	52
비교예 6	1.00	유	0.907	0.986	0.004	0.29	0.24	53.2	93.3	656	0.709	115	61
실시예 1	1.10	유	0.999	1.023	0.003	0.15	0.13	58.3	94.4	656	0.688	154	54
실시예 2	1.15	유	0.963	1.023	0.003	0.12	0.11	59.5	93.4	656	0.710	177	52
실시예 3	1.20	유	0.972	1.017	0.003	0.18	0.15	58.8	93.1	655	0.691	149	52

[0073]

[0074] ※1: Al의 물질량을 3으로 한 경우의 Sr의 물질량.

[0075] ※2: 비교예 1의 발광 강도를 100%로 한 상대 발광 강도.

[0076] 실시예, 비교예에서 얻어진 모든 형광체 샘플에 대하여, X선 회절 장치(가부시키가이샤 리카쿠제 UltimaIV)를 사용하여 CuK α 선을 사용한 분말 X선 회절 분석(XRD)을 행하였다. 얻어진 X선 회절 패턴은 SrLiAl $_3$ N $_4$ 결정상과, 비교예 1 및 3 내지 5에서는 이상으로서 미량의 SrO 및 정성이 곤란한 회절 패턴이 인정되었다.

[0077] 실시예 2 및 비교예 4의 측정 결과를 도 1에 도시한다. XRD의 측정 결과로부터 실시예 2 및 비교예 4를 비교함으로써, 산 처리 공정에 의해 SrO 등의 이상을 용해 제거할 수 있고, 단상의 SLAN 형광체가 얻어진 것을 알 수 있다.

[0078] 본 발명의 각 요건을 충족시키고 있는 실시예 1 내지 3은 반값폭도 작고, 비교예 1 및 3 내지 6의 형광체보다 상대 발광 강도가 높아져 있다. 또한, 실시예 1 내지 3의 형광체는, 각각 비교예 3 내지 5의 형광체에 산 처리를 실시한 샘플이 되는데, 모두 발광 강도가 증대하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 산 처리 공정에 의해 샘플에 포함되는 이상 및 미분을 제거함으로써, 함유 산소량을 저감시킬 수 있었기 때문이라고 생각된다.

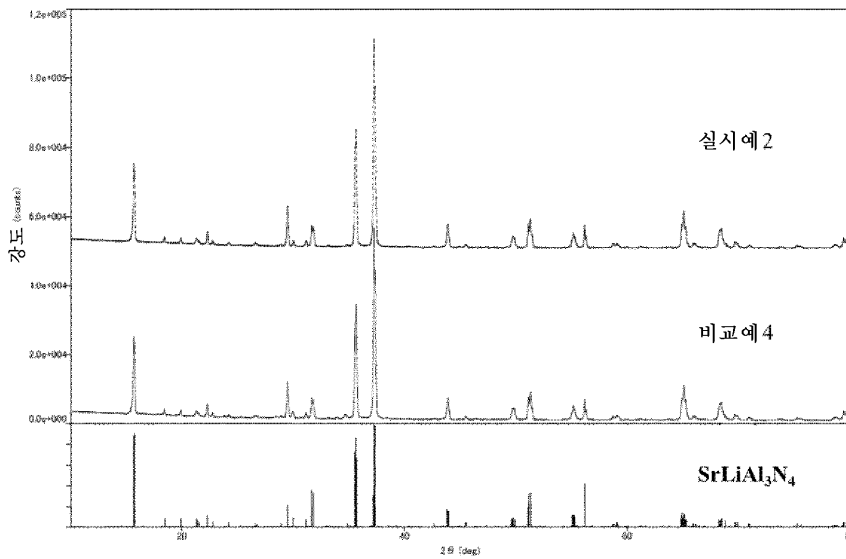
[0079] 이상과 같이 산 처리 공정을 행하여 산소량 및 투입 Sr의 물질량을 본 발명의 범위로 함으로써, 발광 강도가 높은 SLAN 형광체가 얻어지는 것을 알 수 있다. 또한, 반값폭도 좁아지기 때문에 우수한 연색성이나 색 재현성이 실현 가능하게 된다.

[0080] 또한, 실시예 1 내지 3 및 비교예 3 내지 5의 형광 스펙트럼을 도 2에 도시한다. 상대 발광 강도는 비교예 1을 기준으로 하여 값을 산출하였다. 산 처리를 실시한 실시예 1 내지 3에서는, 산 처리를 실시하고 있지 않은 비교예 3 내지 5보다 상대 발광 강도가 높아졌다.

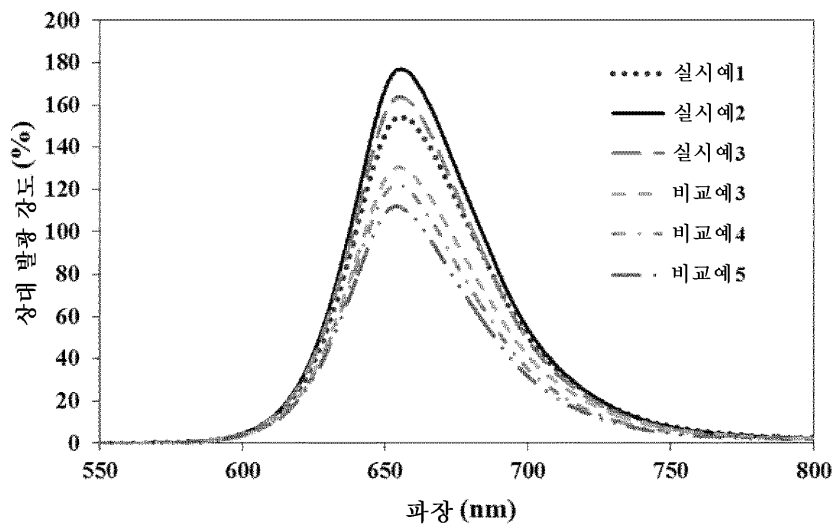
[0081] 실시예 2 및 비교예 4의 확산 반사 스펙트럼을 도 3에 도시한다. 산 처리를 실시한 실시예 2에서는 산 처리를 실시하고 있지 않은 비교예 4와 비교하여, 300nm 및 발광 피크 파장에 있어서의 확산 반사율이 높은 값을 나타내었다. 산 처리 공정에 의해 SrO 등의 이상이 제거되었기 때문에, 확산 반사율이 향상되었다고 추측된다.

도면

도면1



도면2



도면3

