



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0051238
(43) 공개일자 2024년04월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/7728 (2021.01)
H01L 33/502 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7010465
(22) 출원일자(국제) 2022년06월29일
심사청구일자 2024년03월28일
(85) 번역문제출일자 2024년03월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/026102
(87) 국제공개번호 WO 2023/037727
국제공개일자 2023년03월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-146394 2021년09월08일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
초메, 1-1
(72) 발명자
미타니, 슌스케
일본 1038338 도쿄도 츄오구 니혼바시무로마치 2
초메 1방 1고 덴카 주식회사 내
(74) 대리인
양영준, 신수범, 이석재

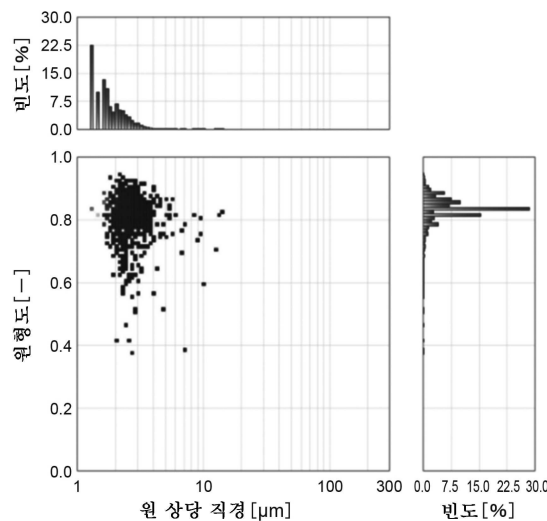
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 형광체 분말 및 발광 장치

(57) 요약

본 개시의 일 측면은, CASN계 형광체 입자를 복수 포함하고, 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도가 0.820 이상이고, 원형도의 표준 편차가 0.080 미만인, 형광체 분말을 제공한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

CASN계 형광체 입자를 복수 포함하고,

상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도가 0.820 이상이고, 원형도의 표준 편차가 0.080 미만인, 형광체 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 애스펙트비가 1.275 이하인, 형광체 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 CASN계 형광체를 구성하는 주결정상이, CaAlSiN_3 결정상과 동일한 구조를 갖는, 형광체 분말.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식: $(\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{AlSiN}_3$ 으로 나타내어지고, 상기 일반식 중, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 및 $0 < z < 1$ 인, 형광체 분말.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 발광 피크의 파장이 605 내지 670nm인, 형광체 분말.

청구항 6

1차 광을 발하는 발광 소자와, 상기 1차 광의 일부를 흡수하여, 1차 광의 파장보다도 긴 파장을 갖는 2차 광을 발하는 파장 변환체를 구비하는 발광 장치이며,

상기 파장 변환체가, 제1항 또는 제2항에 기재된 형광체 분말을 포함하는, 발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 형광체 분말 및 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드 등의 발광 소자를 갖는 발광 장치는, 일반 조명, 액정 디스플레이용의 백라이트 및 LED 디스플레이 등에 사용되고 있다. LED 디스플레이에서는, 예를 들어 청색으로 발광하는 발광 소자와, 발광 소자로부터의 1차 광을 흡수하고, 파장이 다른 광을 발하는 파장 변환체를 갖는 발광 소자가 사용된다. 그리고, 파장 변환체로서, 적색 형광체, 녹색 형광체 등의 각종 형광체가 사용된다.

[0003] 적색 형광체로서는, 커즌(CASN) 형광체 및 S커즌(SCASN) 형광체 등의 CASN계 형광체가 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1 등). 이들 CASN계 형광체는, 일반적으로, 유로퓸 산화물 또는 유로퓸질화물과, 칼슘질화물, 규소질화물 및 알루미늄질화물을 포함하는 원료 분말을 가열함으로써 합성된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제 공보 제2005/052087호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 색 재현성이 높은 LED 디스플레이를 얻는 관점에서, 녹색 형광체 및 적색 형광체로서, 충분한 발광 강도를 나타내는 형광체를 사용하는 것이 중요하고, 마이크로 LED 디스플레이와 같이, 청색광 및 자외광 등의 LED 상에 녹색 형광체 또는 적색 형광체를 충전한 경화 수지층을 배치하고, 청색광 및 자외광 등의 1차 광을 여기광으로 하는 파장 변환에 의해 멀티 컬러화를 요구하는 경우에는, 상기 경화 수지층의 고색 영역화를 도모하는 것이 요구된다.

[0006] 본 개시는, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성한 경우에, 당해 경화 수지층의 큰 색도 X 를 발휘할 수 있는 적색 형광체를 포함하는 형광체 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시는 또한, 상술한 형광체 분말을 구비하여, 우수한 색 재현성을 발휘할 수 있는 발광 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시는, 이하의 [1] 내지 [6]을 제공한다.

[0008] [1]

[0009] CASN계 형광체 입자를 복수 포함하고,

[0010] 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도가 0.820 이상이고, 원형도의 표준 편차가 0.080 미만인, 형광체 분말.

[0011] [2]

[0012] 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 애스펙트비가 1.275 이하인, [1]에 기재된 형광체 분말.

[0013] [3]

[0014] 상기 CASN계 형광체를 구성하는 주결정상이, CaAlSiN_3 결정상과 동일한 구조를 갖는, [1] 또는 [2]에 기재된 형광체 분말.

[0015] [4]

[0016] 일반식: $(\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{AlSiN}_3$ 으로 나타내어지고, 상기 일반식 중, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 및 $0 < z < 1$ 인, [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 형광체 분말.

[0017] [5]

[0018] 발광 피크의 파장이 605 내지 670nm인, [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 형광체 분말.

[0019] [6]

[0020] 1차 광을 발하는 발광 소자와, 상기 1차 광의 일부를 흡수하여, 1차 광의 파장보다도 긴 파장을 갖는 2차 광을 발하는 파장 변환체를 구비하는 발광 장치이며,

[0021] 상기 파장 변환체가, [1] 내지 [5] 중 어느 것에 기재된 형광체 분말을 포함하는, 발광 장치.

[0022] 본 개시의 일 측면은, CASN계 형광체 입자를 복수 포함하고, 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도가 0.820 이상이고, 원형도의 표준 편차가 0.080 미만인, 형광체 분말을 제공한다.

[0023] 상기 형광체 분말은, 적색 형광체로서 유용한 CASN계 형광체를 포함하고, 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 입자에 대한 평균 원형도가 비교적 높고, 또한 변동이 억제된 것이 되어 있고, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성한 경우에, 당해 경화 수지층은 큰 색도 X 를 발휘할 수 있다. 이러한 효과가 발휘되는 이유는 명확하지는 않지만, 형광체 분말이 상술한 원형도에 관한 요건을 충족시킴으로써, 경화 수지층에 대한 형광

체 입자의 충전성을 높이고, 청색 LED로부터의 여기광 투과율을 저감시켜, 색도 X를 더 큰 것으로 할 수 있다고, 본 발명자들은 추정한다. 또한, 색도 X를 큰 값으로 함으로써, 당해 CASN계 형광체를 사용하여 제조되는 표시 소자의 색 재현성을 향상시킬 수 있다.

[0024] 상기 CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 에스펙트비가 1.275 이하여도 된다.

[0025] 상기 CASN계 형광체를 구성하는 주결정상이, CaAlSiN_3 결정상과 동일한 구조를 가져도 된다.

[0026] 상기 형광체 분말은, 일반식: $(\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{AlSiN}_3$ 으로 나타내어지고, 상기 일반식 중, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 및 $0 < z < 1$ 이어도 된다.

[0027] 상기 형광체 분말은, 발광 피크의 파장이 605 내지 670nm여도 된다.

[0028] 본 개시의 일 측면은, 1차 광을 발하는 발광 소자와, 상기 1차 광의 일부를 흡수하고, 1차 광의 파장보다도 긴 파장을 갖는 2차 광을 발하는 파장 변환체를 구비하는 발광 장치이며, 상기 파장 변환체가, 상술한 형광체 분말을 포함하는, 발광 장치를 제공한다.

[0029] 상기 발광 장치는, 상술한 형광체 분말을 파장 변환체로서 포함하는 점에서, 우수한 색 재현성을 발휘할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 개시에 의하면, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성한 경우에, 당해 경화 수지층의 큰 색도 X를 발휘할 수 있는 적색 형광체를 포함하는 형광체 분말을 제공할 수 있다. 본 개시에 의하면 또한, 상술한 형광체 분말을 구비하고, 우수한 색 재현성을 발휘할 수 있는 발광 장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은, 실시예 1에 있어서의 형광체 분말을 구성하는 형광체 입자의 원형도 및 원 상당 직경의 분포를 나타내는 도면이다.

도 2는, 비교예 1에 있어서의 형광체 분말을 구성하는 형광체 입자의 원형도 및 원 상당 직경의 분포를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 개시의 실시 형태를 설명한다. 단, 이하의 실시 형태는, 본 개시를 설명하기 위한 예시이고, 본 개시를 이하의 내용에 한정하는 취지는 아니다.

[0033] 본 명세서에 있어서 예시하는 재료는 특별히 정하지 않는 한, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중의 각 성분해 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우에는, 특별히 정하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다. 본 명세서에 있어서의 「공정」이란, 서로 독립된 공정이어도 되고, 동시에 행해지는 공정이어도 된다.

[0034] 형광체 분말의 일 실시 형태는, CASN계 형광체 입자를 복수 포함하는 분말이다. 형광체 분말은, 형광체 입자의 집합인 것을 나타낸다. 형광체 분말은, CASN계 형광체 입자를 포함하는 집합이면 된다. 상기 CASN계 형광체는, CASN 형광체, SCASN 형광체, 또는 이것들과 동일한 결정 구조를 갖는 형광체를 의미한다. 상기 형광체 분말은, 일반식: $(\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{AlSiN}_3$ 으로 나타내어지고, 상기 일반식 중, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 및 $0 < z < 1$ 이어도 된다. 상기 CASN계 형광체는, 주결정상이 CaAlSiN_3 결정상과 동일한 결정 구조를 갖고, 일반식: $(\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{AlSiN}_3$ 으로 나타낸다. 상기 일반식 중, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 및 $0 < z < 1$ 이어도 된다. 상기 CASN계 형광체는, 상기 주결정상에 더하여, 본 개시의 취지를 손상시키지 않는 범위에서 이상을 포함해도 된다.

[0035] 형광체 입자의 결정 구조는 분말 X선 회절법에 의해 확인할 수 있다. 또한 형광체 입자의 조성에 있어서의 Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Eu(유로퓸), Al(알루미늄), Si(규소) 및 N(질소)의 함유량은, 측정 대상을 가압 산 분해하여 시료 용액을 조제하고, 이에 반해, ICP 발광 분광 분석 장치를 사용한 정량 분석에 의해 결정할 수 있다. 또한, 형광체 입자에 있어서의 원소 조성은, 형광체 입자를 제조할 때의 각 원소의 투입의 비율에 대응하는 점에서, 원료 조성으로부터 형광체 입자의 원소 조성을 추정할 수도 있다.

- [0036] 상기 형광체 분말에 있어서의 CASN계 형광체 입자는, 형광체 입자의 집합 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도(원형도의 평균값)가 높고, 또한 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자에 대한 원형도의 표준 편차도 비교적 작게 억제된 것이 되어 있다. 상기 CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도가 0.820 이상이고, 상기 원형도의 표준 편차가 0.080 미만이다.
- [0037] CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도의 하한값은, 예를 들어 0.823 이상, 0.824 이상, 0.825 이상, 또는 0.830 이상이어도 된다. 상기 평균 원형도의 하한값이 상기 범위 내인 점에서, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성하는 경우에, 당해 경화 수지층에 대한 형광체 입자의 충전성을 높이고, 청색 LED 등의 광원으로부터의 여기광 투과율을 저감시킬 수 있어, 색도 X의 값을 더 큰 것으로 할 수 있다. CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도의 상한값은, 예를 들어 1.000 이하, 0.980 이하, 0.950 이하, 0.900 이하, 또는 0.850 이하여도 된다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원형도는 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 0.820 내지 1.000, 0.830 내지 0.950, 또는 0.830 내지 0.850이어도 된다.
- [0038] CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 원형도의 표준 편차의 상한값은, 예를 들어 0.075 이하, 0.070 이하, 0.065 이하, 0.060 이하, 0.058 이하, 0.055 이하, 0.053 이하, 0.052 이하, 또는 0.050 이하여도 된다. 상기 표준 편차의 상한값이 상기 범위 내인 점에서, 원형도가 더 균일한 형광체 분말이 되고, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성하는 경우에, 당해 경화 수지층에 대한 형광체 입자의 충전성을 높이고, 청색 LED 등의 광원으로부터의 여기광 투과율을 저감시킬 수 있어, 색도 X의 값을 더 큰 것으로 할 수 있다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 원형도의 표준 편차의 하한값은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상적으로, 0.020 이상, 0.030 이상, 0.040 이상, 또는 0.045 이상이어도 된다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 원형도의 표준 편차는 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 0.020 이상 0.080 미만, 0.030 내지 0.075, 0.040 내지 0.060, 또는 0.045 내지 0.058이어도 된다.
- [0039] 본 명세서에 있어서의 원형도란, 형광체 입자의 투영 면적을 A라고 하고, 형광체 입자의 주위 길이를 P라고 했을 때, 이하의 식으로 산출되는 값이다. 또한, 주위 길이란, 형광체 입자의 투영 화상에 있어서의 윤곽선의 길이이다. 원형도의 측정에는, 입자 형상 화상 해석 장치를 사용할 수 있다. 입자 형상 화상 해석 장치로서는, 예를 들어 가부시기가이샤 세이신 기교제의 「PITA-04」(상품명) 등을 사용할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상이란, 원형도 등의 성상을 측정할 때, 측정 장치에 의해 검출할 수 있고, 충분한 정밀도로 원하는 물성값을 측정하기 위해 설정하는 수치로서 규정한 것이다. 측정 장치에 의해, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 입자를 측정 대상으로 하도록 설정해도 된다. 측정 장치에 따라서는, $1\mu\text{m}$ 미만의 입자를 검출할 수 없는 경우도 있다.
- [0040] 원형도= $4\pi \times A/P^2$
- [0041] CASN계 형광체 입자 중, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 에스펙트비(에스펙트비의 평균값)의 상한값은, 예를 들어 1.275 이하, 1.250 이하, 1.230 이하, 1.210 이하, 1.200 이하, 또는 1.150 이하여도 된다. 상기 평균 에스펙트비의 상한값이 상기 범위 내인 점에서, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성하는 경우에, 당해 경화 수지층에 대한 형광체 입자의 충전성을 높이고, 청색 LED 등의 광원으로부터의 여기광 투과율을 저감시킬 수 있어, 색도 X의 값을 더 큰 것으로 할 수 있다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 에스펙트비의 하한값은, 예를 들어 1.000 이상, 1.010 이상, 1.020 이상, 1.030 이상, 또는 1.040 이상이어도 된다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 에스펙트비는 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 1.000 내지 1.275, 1.040 내지 1.210, 또는 1.040 내지 1.150이어도 된다.
- [0042] CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원 상당 직경의 상한값은, 예를 들어 $15.0\mu\text{m}$ 이하, $10.0\mu\text{m}$ 이하, $7.0\mu\text{m}$ 이하, 또는 $5.0\mu\text{m}$ 이하이면 된다. 상기 평균 원 상당 직경의 상한값이 상기 범위 내인 점에서, 형광체 분말을 마이크로 LED 디스플레이용으로 사용할 때 더 유용한 것으로 할 수 있다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원 상당 직경의 하한값은, 예를 들어 $0.1\mu\text{m}$ 이상, $0.2\mu\text{m}$ 이상, $0.3\mu\text{m}$ 이상, $0.4\mu\text{m}$ 이상, $0.6\mu\text{m}$ 이상, $0.8\mu\text{m}$ 이상, $1.0\mu\text{m}$ 이상, $1.5\mu\text{m}$ 이상, 또는 $1.8\mu\text{m}$ 이상이어도 된다. 상기 평균 원 상당 직경의 하한값이 상기 범위 내인 점에서, 형광체 분말을 경화 수지 중에 분산된 상태에 있어도 여기광에 대한 흡수율을 더 향상시킬 수 있다. CASN계 형광체 입자 중 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 평균 원 상당 직경은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 0.1 내지 $15.0\mu\text{m}$, 0.4 내지 $5.0\mu\text{m}$, 1.0 내지 $5.0\mu\text{m}$, 또는 1.5 내지 $5.0\mu\text{m}$ 이면 된다.

- [0043] 본 명세서에 있어서의 평균 원형도, 원형도의 표준 편차, 평균 애스펙트비 및 평균 원 상당 직경은, 입자경이 1 μm 이상인 형광체 입자의 화상 해석에 의해 결정되는 값이고, 이하와 같은 방법으로 측정되는 값이다. 먼저 측정 대상이 되는 형광체 분말을, 계면 활성제를 포함하는 정제수 중에 투입하고, 1분간 초음파 처리를 행함으로써 분산액을 조제하여, 측정 샘플로 한다. 당해 분산액에 대하여, 입자 형상 화상 해석 장치를 사용하여, 측정시의 흡인 펌프 속도를 3000Hz, 렌즈 배율을 10배로 하여, 형광체 입자의 관측 화상을 취득한다. 얻어진 입자 화상의 데이터로부터, 원형도, 애스펙트비 및 원 상당 직경을 결정한다. 또한, 관측하는 형광체 입자수는 5000개로 하고, 각각의 평균값은, 5000개에 대하여 취득한 데이터의 산술 평균값으로 한다. 또한, 입자 형상 화상 해석 장치로서는, 예를 들어 가부시키가이샤 세이신 기교제의 「PITA-04」(상품명) 등을 사용할 수 있다.
- [0044] 상술한 형광체 분말은, 예를 들어 적색 형광체로서 유용하다. 상술한 형광체 분말의 발광 피크의 파장은, 예를 들어 605 내지 670nm, 620 내지 650nm, 또는 630 내지 650nm여도 된다.
- [0045] 상술한 형광체 분말의 색도 X의 하한값은, 예를 들어 0.620 이상, 0.630 이상, 0.650 이상, 0.660 이상, 0.663 이상, 또는 0.665 이상으로 할 수 있다. 또한 상술한 형광체 분말의 색도 X의 상한값은, 0.72 이하, 0.700 이하, 또는 0.690 이하로 할 수 있다.
- [0046] 상술한 형광체 분말은, 단독으로 사용해도 되고, 기타의 형광체와 조합하여 사용할 수도 있다. 본 개시에 관한 형광체 분말은 우수한 색도 X를 나타내는 점에서, 예를 들어 LED 등의 발광 장치 및 표시 장치 등에 적합하게 사용할 수 있다. 형광체 분말을 경화 수지 중에 분산시켜 사용해도 된다. 경화 수지는, 특별히 제한되지는 않고, 예를 들어 발광 장치 등의 밀봉 수지로서 사용되는 수지 등을 사용할 수 있다.
- [0047] 발광 장치의 일 실시 형태는, 1차 광을 발하는 발광 소자와, 상기 1차 광의 일부를 흡수하고, 1차 광의 파장보다도 긴 파장을 갖는 2차 광을 발하는 파장 변환체를 구비하는 발광 장치이다. 상기 파장 변환체가, 상술한 형광체 분말을 포함한다. 1차 광을 발하는 발광 소자는, 예를 들어 InGaN 청색 LED 등이어도 된다. 상기 발광 소자 및 파장 변환체는, 밀봉 수지 등에 분산되어 있어도 된다.
- [0048] 상술한 바와 같은 형광체 분말은, 예를 들어 이하와 같은 방법으로 직접 제조할 수도 있고, 또한 입도가 다른 형광체 입자를 혼합함으로써 조제할 수도 있다. 형광체 분말의 제조 방법의 일례는, 칼슘원, 알루미늄원, 규소원, 질소원 및 유로퓸원을 포함하는 혼합 분말을 가열 처리함으로써 소성물을 얻는 공정(소성 공정)과, 상기 소성물을 상기 소성 공정에 있어서의 가열 처리의 온도보다도 낮은 온도에서 가열 처리함으로써 어닐 처리물을 얻는 공정(어닐 공정)과, 상기 어닐 공정을 분쇄함으로써 분쇄물을 얻는 공정(분쇄 공정)과, 상기 분쇄물 중의 미립 부하의 함유량을 저감시키는 공정(분급 공정)과, 상기 분쇄물을 산 처리하여 형광체 분말을 얻는 공정(산 처리 공정)을 갖는다.
- [0049] 소성 공정에 있어서의 혼합 분말은, 칼슘원, 알루미늄원, 규소원, 질소원 및 유로퓸원을 포함하고, 기타의 성분을 포함해도 된다. 기타의 성분으로서, 예를 들어 스트론튬원 등을 들 수 있다. 여기서, 칼슘원, 알루미늄원, 규소원, 질소원, 유로퓸원 및 스트론튬원은, 각각, Ca(칼슘), Al(알루미늄), Si(규소), N(질소), Eu(유로퓸) 및 Sr(스트론튬)의 공급원이 되는 화합물 및 단체를 의미한다. 당해 화합물은, 공급하는 원소를 구성 원소로서 갖는 화합물을 말한다. 여기서, 예를 들어 혼합 분말에 질화유로퓸을 배합한 경우, 질화유로퓸은, 질소원입과 동시에 유로퓸원이기도 하다.
- [0050] Ca을 구성 원소로서 갖는 화합물(칼슘 화합물), Al을 구성 원소로서 갖는 화합물(알루미늄 화합물), Si를 구성 원소로서 갖는 화합물(규소 화합물), Eu를 구성 원소로서 갖는 화합물(유로퓸 화합물) 및 Sr을 구성 원소로서 갖는 화합물(스트론튬 화합물)은 각각 질화물, 산화물, 산질화물 및 수산화물 중 어느 것이어도 되지만, 바람직하게는 질화물이다.
- [0051] 칼슘 화합물은, 예를 들어 질화칼슘(Ca_3N_2) 등을 들 수 있다.
- [0052] 알루미늄 화합물은, 예를 들어 질화알루미늄(AlN), 산화알루미늄(Al_2O_3) 및 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$) 등을 들 수 있다.
- [0053] 규소 화합물은, 예를 들어 질화규소(Si_3N_4) 및 산화규소(SiO_2) 등을 들 수 있다. 질화규소로서는, α 분율이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 질화규소의 α 분율은, 예를 들어 80질량% 이상, 90질량% 이상, 또는 95질량% 이상이어도 된다. 질화규소의 α 분율이 상기 범위 내이면, 무기 화합물의 1차 입자의 성장을 촉진시킬 수 있다.

- [0054] 유로퓸 화합물은, 예를 들어 유로퓸의 산화물(산화유로퓸), 유로퓸의 질화물(질화유로퓸) 및 유로퓸의 할로겐화물 등을 들 수 있다. 유로퓸의 할로겐화물은, 예를 들어 불화유로퓸, 염화유로퓸, 브롬화유로퓸 및 요오드화유로퓸 등을 들 수 있다. 유로퓸의 화합물은, 바람직하게는 산화유로퓸을 포함한다. 유로퓸의 화물에 있어서의 유로퓸의 가수는, 2가 또는 3가이면 되고, 바람직하게는 2가이다.
- [0055] 유로퓸 화합물을 구성하는 유로퓸은 소성 공정을 거침으로써, CASN계 형광체에 고용되는 것, 가열 처리의 과정에서 휘발되어 제거되는 것 및 이상 성분으로서 잔존하는 것 중 어느 것으로 될 수 있다. 유로퓸을 함유한 이상 성분은, 형광체 분말의 휘도를 저하시키는 요인이 될 수 있지만, 후술하는 산 처리 등에 의해 당해 성분을 저장 또는 제거할 수 있다. 또한, 여기광에 대한 흡수율이 작은 이상이면, 형광체 분말 중에 잔존하고 있어도 되고, 이러한 이상에 유로퓸이 함유되어 있어도 된다.
- [0056] 스트론튬 화합물은, 예를 들어 질화스트론튬(Sr_3N_2) 등을 들 수 있다.
- [0057] 상기 혼합 분말은, 각 화합물을 칭량하여, 혼합함으로써 조제할 수 있다. 혼합에는, 건식 혼합법 또는 습식 혼합법을 사용해도 된다. 건식 혼합법은, 예를 들어 소형 밀 블렌더, V형 혼합기, 로킹 믹서, 볼 밀 및 진동밀 등을 사용하여 각 성분을 혼합하는 방법이면 된다. 습식 혼합법은, 예를 들어 물 등의 용매 또는 분산매를 더하여 용액 또는 슬러리를 조제하여 각 성분을 혼합하고, 그 후, 용매 또는 분산매를 제거하는 방법이어도 된다. 혼합 분말의 조제 시, 장치 등에 의한 화합물의 혼합 후, 필요에 따라, 체 등을 사용하여 응집물을 제거할 수도 있다. 혼합 분말을 구성하는 화합물의 산화를 억제하여, 불순물의 혼입을 억제하는 관점에서, 상기 혼합 공정은, 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 불활성 가스 분위기는, 예를 들어 희가스 분위기 및 질소 가스 분위기를 들 수 있지만, 바람직하게는 질소 가스 분위기이다. 혼합 분말의 조제는, 바람직하게는 질소 분위기 하에서, 상대 습도가 낮은 환경 하에서 행한다.
- [0058] 소성 공정 및 어닐 공정에 있어서의 가열 처리는, 예를 들어 가열 처리의 대상이 되는 혼합 분말 등을 내열성의 덮개를 갖는 용기에 충전하고, 용기마다 가열함으로써 행해도 된다. 내열성의 용기로서는, 예를 들어 텅스텐제의 용기 등을 사용할 수 있다. 가열은, 예를 들어 전기로 등을 사용할 수 있다.
- [0059] 소성 공정에서는, 상술한 혼합 분말을 가열 처리하여 소성물을 얻는다.
- [0060] 소성 공정에 있어서의 소성 온도는, 공정을 통해 일정한 것이 바람직하다. 소성 공정에 있어서의 소성 온도는, 예를 들어 1450℃ 이상, 1500℃ 이상, 1600℃ 이상, 1800℃ 이상, 또는 1900℃ 이상이어도 된다. 상기 소성 온도의 하한값이 상기 범위 내인 점에서, CASN계 형광체의 1차 입자의 성장을 촉진시킬 수 있고, CASN계 형광체 입자의 광흡수율 및 양자 효율을 더 향상시킬 수 있다. 이로써, 얻어지는 형광체 분말의 형광 피크에 있어서의 반값폭을 더 저하시킬 수 있다. 소성 공정에 있어서의 소성 온도는, 예를 들어 2100℃ 이하, 2050℃ 이하, 또는 2000℃ 이하여도 된다. 상기 소성 온도의 상한값이 상기 범위 내인 점에서, CASN계 형광체의 1차 입자가 분해되는 것을 더 충분히 억제할 수 있고, 또한 CASN계 형광체의 1차 입자의 과잉의 성장을 억제할 수 있어, 원형도 및 원 상당 직경의 조정이 용이하다. 소성 공정에 있어서의 소성 온도는 상술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들어 1450 내지 2100℃, 1500 내지 2100℃, 또는 1500 내지 2000℃여도 된다.
- [0061] 소성 공정에 있어서, 승온 속도, 소성 시간 및 소성 시 압력 등은, 상기 혼합 분말의 성분, 조성비 및 양 등에 따라, 적절히 조정할 수 있다.
- [0062] 소성 공정에 있어서의 소성 시간의 하한값은, 예를 들어 0.5시간 이상, 1.0시간 이상, 1.5시간 이상, 3.0시간 이상, 또는 4.0시간 이상이어도 된다. 소성 공정에 있어서의 소성 시간의 상한값은, 예를 들어 30.0시간 이하, 20.0시간 이하, 15.0시간 이하, 12.0시간 이하, 10.0시간 이하, 8.0시간 이하, 또는 5.0시간 이하여도 된다. 소성 공정에 있어서의 소성 시간은 상술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들어 0.5 내지 30.0시간, 3.0 내지 30.0시간, 4.0 내지 12.0시간, 또는 4.0 내지 8.0시간이어도 된다.
- [0063] 소성 공정은, 희가스 및 불활성 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 상기 희가스는, 예를 들어 아르곤 및 헬륨 등을 함유해도 되고, 아르곤을 함유해도 되고, 아르곤을 포함해도 된다. 불활성 가스는, 예를 들어 질소 등을 함유해도 되고, 질소를 포함해도 된다.
- [0064] 소성 공정은, 대기압 하, 또는 가압 하에서 행해져도 된다. 소성 공정을 가압 환경 하에서 행하는 경우, 소성 공정의 소성 시 압력의 하한값은, 예를 들어 0.025MPaG 이상, 0.03MPaG 이상, 0.050MPaG 이상, 0.100MPaG 이상, 0.150MPaG 이상, 0.300MPaG 이상, 0.500MPaG 이상, 0.600MPaG 이상, 0.800MPaG 이상, 또는 0.830MPaG 이상이어도 된다. 소성 공정의 소성 시 압력의 상한값은, 예를 들어 10.00MPaG 이하, 8.00MPaG 이하, 5.00MPaG

이하, 3.00MPaG 이하, 또는 1.00MPaG 이하여도 된다. 소성 공정의 압력은 상술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들어 0.025 내지 10.00MPaG, 0.030 내지 8.00MPaG, 0.030 내지 5.00MPaG, 또는 0.030 내지 1.00MPaG여도 된다. 본 명세서에 있어서의 압력은 게이지압을 의미한다.

[0065] 어닐 공정은, 상기 소성물을 상기 소성 공정에 있어서의 가열 처리의 온도보다도 낮은 온도에서 가열 처리함으로써 어닐 처리물을 얻는 공정이다. 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 효과를 향상시키는 관점에서, 상기 소성물이 괴상물로서 얻어지는 경우, 이것을 해쇄, 분급 등을 하고 나서 어닐 공정에 제공해도 된다. 해쇄, 분급의 조건은, 예를 들어 후술하는 분쇄 공정 및 분급 공정에 기재된 조건으로 해도 된다.

[0066] 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 온도는, 공정을 통해 일정한 것이 바람직하다. 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 온도의 상한값은, 상기 소성 공정에 있어서의 가열 처리 온도 이하가 되도록 조정하여, 예를 들어 1700℃ 이하, 1650℃ 이하, 1600℃ 이하, 1550℃ 이하, 1500℃ 이하, 1450℃ 이하, 또는 1400℃ 이하여도 된다. 상기 온도의 상한값이 상기 범위 내인 점에서, 발광 중심의 산화 반응을 억제하여, 광학 특성의 저하를 더 충분히 방지할 수 있다. 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 온도의 하한값은, 예를 들어 1200℃ 이상, 1250℃ 이상, 또는 1300℃ 이상이어도 된다. 상기 온도의 하한값을 상기 범위 내로 함으로써, 소성물에 포함되는 결정상을 구성하는 원소의 재배열 등에 의해, 결정상 중의 변형이나 결함을 저감시켜, 얻어지는 형광체 분말의 발광 효율을 더 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 온도의 하한값을 상기 범위 내로 함으로써, 결정의 변형이나 결함을 저감시킴으로써, CASN계 형광체 입자의 투명성을 향상시킬 수도 있다. 당해 공정에 의해, 이상이 형성되는 경우가 있지만, 후술하는 분급 공정 및 산 처리 공정 등에 의해 충분히 제거할 수 있다. 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 온도는 상술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들어 1200 내지 1700℃, 1300 내지 1600℃, 또는 1300 내지 1400℃여도 된다.

[0067] 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 시간의 하한값은, 예를 들어 1.5시간 이상, 3.0시간 이상, 4.0시간 이상, 또는 5.0시간 이상이어도 된다. 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 시간의 상한값은, 예를 들어 12.0시간 이하, 11.0시간 이하, 또는 10.0시간 이하여도 된다. 어닐 공정에 있어서의 가열 처리의 시간은 상술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들어 3.0 내지 12.0시간, 또는 5.0 내지 10.0시간이어도 된다.

[0068] 어닐 공정은, 희가스, 환원성 가스 및 불활성 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 분위기 하에서 행해도 되고, 또한 진공 중 등의 순질소 이외의 비산화성 분위기 하에서 행해도 된다. 상기 희가스는, 예를 들어 아르곤 및 헬륨 등을 함유해도 되고, 아르곤을 함유해도 되고, 아르곤을 포함해도 된다. 상기 환원성 가스는, 예를 들어 암모니아, 탄화수소, 일산화탄소 및 수소 등을 함유해도 되고, 수소를 함유해도 되고, 수소를 포함해도 된다. 상기 불활성 가스는, 예를 들어 질소 등을 함유해도 되고, 질소를 포함해도 된다. 어닐 공정은, 바람직하게는 수소 가스 분위기 하에서, 또는 아르곤 분위기 하에서 행한다.

[0069] 어닐 공정은, 대기압 하, 또는 가압 하에서 행해져도 된다. 어닐 공정을 가압 환경 하에서 행하는 경우, 어닐 공정이 행하는 분위기의 압력의 하한값은, 예를 들어 0.01MPaG 이상, 또는 0.02MPaG 이상이어도 된다. 어닐 공정을 행하는 분위기의 압력의 상한값은, 예를 들어 10.00MPaG 이하, 8.00MPaG 이하, 또는 5.00MPaG 이하여도 된다. 소성 공정의 압력은 상술한 범위 내에서 조정할 수 있고, 예를 들어 0.02 내지 10.00MPaG이어도 된다.

[0070] 분쇄 공정은, 예를 들어 어닐 공정에서 어닐 처리물을 해쇄 또는 분쇄하여, 입도를 조정함과 함께, CASN계 형광체 입자의 원형도를 향상시키는 공정이다. 어닐 처리물의 해쇄 또는 분쇄 시에는, 형광체 입자의 표면으로의 흠, 균열의 발생 및 형광체 입자 내부의 결함의 발생 등을 억제하는 관점에서, 완만한 조건에서 행하는 것이 바람직하다.

[0071] 분쇄 공정에서는, 바람직하게는 분쇄기로, 볼 밀을 사용한다. 분쇄 공정은, 이온 교환수 등의 수용액을 공존시킨 습식에 있어서의 볼 밀 분쇄로 행해지는 것이 바람직하다.

[0072] 수용액은, 이온 교환수의 다른 성분을 포함해도 된다. 수용액에 함유되는 다른 성분으로서, 저급 알코올 및 아세톤 등의 유기 용매, 그리고 헥사메타인산나트륨, 피로인산나트륨(Napp), 인산삼나트륨(TSP) 및 계면 활성제 등의 분산제 등을 들 수 있다.

[0073] 수용액의 배합량의 하한값은, 어닐 처리물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들어 0.1체적% 이상, 0.3체적% 이상, 0.5체적% 이상, 또는 1.0체적% 이상이어도 된다. 수용액의 배합량의 하한값을 상기 범위 내로 함으로써, 더 완만한 조건에서 어닐 처리물의 분쇄를 행할 수 있어, 형광체로서의 광학 특성의 저하를 더 억제할 수 있다. 수용액의 배합량의 상한값은, 어닐 처리물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들어 60체적% 이하, 50체적% 이하, 45체적% 이하, 또는 40체적% 이하여도 된다. 수용액의 배합량의 상한값을 상기 범위 내로 함

로써, 불에 의한 어닐 처리물의 분쇄에 가해지는 힘을 향상시켜, CASN계 형광체 입자의 원형도를 더 높일 수 있다. 수용액의 배합량은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 어닐 처리물의 전체 체적을 기준으로 하여, 예를 들어 1.0 내지 45체적%여도 된다.

[0074] 불 밑에 사용하는 불은, 지르코니아 불을 사용할 수 있다. 불의 직경은, 예를 들어 0.2 내지 20.0mm, 0.5 내지 10.0mm, 또는 1.0 내지 5.0mm여도 된다. 이 조건 외인 경우, 평균 원형도 및 원형도의 표준 편차를 소정 범위 내의 것으로 하는 것이 곤란하여, 얻어지는 형광체 분말은 원하는 색 재현성을 발휘하는 것이 곤란하다.

[0075] 불 밑 시의 용기로의 불의 충전율은, 형광체 분말에 요구되는 원형도 및 원 상당 직경 등의 입도에 맞추어 조정할 수 있다.

[0076] 분쇄 공정에 있어서의 분쇄 처리의 시간(분쇄 시간)의 하한값은, 예를 들어 1시간 이상, 2시간 이상, 3시간 이상, 4시간 이상, 5시간 이상, 6시간 이상, 7시간 이상, 8시간 이상, 9시간 이상, 10시간 이상, 또는 12시간 이상이어도 된다. 분쇄 시간의 하한값을 상기 범위 내로 함으로써, 충분히 미세한 분쇄물을 얻을 수 있어, 계속되는 산 처리 공정에서의 산 처리 효율을 더 향상시킬 수 있다. 상기 분쇄 처리의 시간의 상한값은, 예를 들어 80시간 이하, 70시간 이하, 60시간 이하, 40시간 이하, 30시간 이하, 또는 24시간 이하여도 된다. 분쇄 시간의 상한값을 상기 범위 내로 함으로써, 어닐 처리물의 과잉의 분쇄에 의해, 형광체 입자의 표면으로의 흙, 균열의 발생 및 형광체 입자 내부의 결함의 발생 등을 하는 것을 더 충분히 억제할 수 있다. 분쇄 시간은 상술한 범위 내에서 조정해도 되고, 예를 들어 1 내지 60시간, 4 내지 40시간, 또는 10 내지 24시간이어도 된다.

[0077] 분급 공정은, 상기 분쇄 공정에 의해 발생한, 분쇄물 중의 미립 부하를 제거하는 공정이다.

[0078] 분급 공정은, 예를 들어 디캔테이션법을 사용해도 된다. 분급 공정은, 상기 분쇄물을 분산매 중에 투입하여, 분산액을 조제하여 교반한 후, 당해 분산액 중의 형광체 분말을 침전시켜, 상청을 제거함으로써 행한다. 상청 제거 후, 침전물을 여과 포집하고, 건조시킴으로써, 미립 부하가 제거된 형광체 분말을 얻을 수 있다. 분급 공정에서는, 상술한 분산액의 조제, 상청의 제거를 반복해서 행해도 된다. 분산매는, 예를 들어 이온 교환수 등을 포함하는 수용액이면 된다. 분산액은 상기 분산매에 더하여, 예를 들어 저급 알코올 및 아세톤 등의 유기 용매, 그리고, 헥사메타인산나트륨, 피로인산나트륨(Napp) 및 인산삼나트륨(TSP) 및 계면 활성제 등의 분산제 등을 더 포함해도 된다.

[0079] 분산액의 조제에는, 예를 들어 초음파에 의한 분산 처리를 사용하는 것이 바람직하다. 초음파를 사용함으로써, 상기 분쇄물 중의 미립 부하의 제거를 더 고정밀도이면서 효율적으로 행할 수 있다. 이로써, 얻어지는 형광체 분말에 있어서의 미립 부하의 응집 등을 더 억제할 수 있다.

[0080] 분산액을 조제 후, 분산액을 정치하는 것 또는 원심 분리함으로써 형광체 입자를 침전시켜, 회수한다. 제거하고자 하는 미립 부하의 입자를 임의로 결정하고, 미립 부하를 제거하기 위한 침전 조건을, 하기 식 (1)로 나타나는 스토크스식을 사용하여 결정할 수 있다. 미립 부하로서는, 예를 들어 평균 입자경이 0.4μm 미만인 입자군이면 된다.

$$v_s = [D_p^2 (\rho_p - \rho_f) g] / 18 \eta \quad \cdots \text{식 (1)}$$

[0081]

[0082] 상기 식 (1) 중, v_s 는 종단 속도[단위: cm/s]를 나타내고, D_p 는 형광체 입자의 입자경[단위: cm]을 나타내고, ρ_p 는 형광체 입자의 밀도[단위: g/cm³]를 나타내고, ρ_f 는 분산매(유체)의 밀도[단위: g/cm³]를 나타내고, g 는 중력 가속도[단위: cm/s²]를 나타내고, η 는 분산매(유체)의 점도[단위: g/(cm·s)]를 나타낸다.

[0083] 예를 들어, 분산액을 정치하여 침전을 생기게 하는 경우, 먼저, 침강 거리를 임의로 결정하고, 제거하고자 하는 미립자의 입자경을 결정한다. 이어서, 제거하는 타깃으로 하는 입자경 D_p , 1G의 중력 가속도 g , 그리고, 형광체 입자 및 분산매에 고유의 각종 값(형광체 입자의 밀도 ρ_p , 분산매의 밀도 ρ_f 및 분산매의 점도 η)을 상기 식 (1)로 나타나는 스토크스식에 대입하여, 침강 속도로서의 종단 속도 v_s 를 산출한다. 산출된 침강 속도와 침강 거리로부터, 정치 시간을 산출한다. 분산액을 조제 후, 상술한 바와 같이 산출된 정치 시간만큼 경과한 후에, 상청을 제거함으로써, 제거하는 타깃이 되는 미립자 및 그것보다도 입자경이 작은 미립 부하를 제거할 수 있다.

[0084] 또한, 원심 분리를 사용하여, 분산액 중에 침전을 생기게 하는 경우, 먼저, 침강 거리와 침강 시간을 설정하

고, 제거하고자 하는 미립자의 입자경을 정한다. 이어서, 제거하는 타겟으로 하는 입자경 D_p , 종단 속도 v_s , 그리고 형광체 입자 및 분산매에 고유의 각종 값(형광체 입자의 밀도 ρ_p , 분산매의 밀도 ρ_f 및 분산매의 점도 η)을 상기 식 (1)로 나타나는 스토크스식에 대입하여, 중력 가속도 g 를 산출한다. 원심 분리기에 고유의 회전수와, 상술한 바와 같이 산출된 중력 가속도 g 의 관계로부터, 원심 분리기에서 행하는 회전수를 결정한다. 분산액을 조제 후, 상술한 바와 같이 산출된 회전수에 기초하여, 처음에 설정한 침강 시간만큼 원심 분리를 행한 후에, 상청을 제거함으로써, 제거하는 타겟이 되는 미립자 및 그것보다도 입자경이 작은 미립 부하를 제거할 수 있다.

[0085] 분급 공정은, 상술한 디캔테이션법을 복수회 반복함으로써 행해도 된다.

[0086] 산 처리 공정은, 형광체 분말을 산 처리함으로써, 발광에 기여하지 않는 불순물의 함유량을 저감시키는 공정이다.

[0087] 산으로서는, 예를 들어 염산, 불화수소산, 황산, 인산 및 질산 등을 들 수 있다. 산은, 염산, 불화수소산, 황산, 인산 및 질산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함해도 되고, 혼산이면 된다. 산으로서는, 염산이 바람직하다. 산의 농도는, 예를 들어 0.5 내지 1M이면 된다.

[0088] 산 처리 공정은, 상기 분쇄물을 상술한 산에 접촉시킴으로써 행한다. 구체적으로는, 상기 산을 포함하는 수용액 중에 상술한 분쇄물을 투입하여, 분산액을 조제하고, 교반하면서 소정 시간 처리를 행한다. 상기 교반 시간의 하한값은, 예를 들어 0.15시간 이상, 0.50시간 이상, 또는 1.00시간 이상이어도 된다. 상기 교반 시간의 상한값은, 예를 들어 6.00시간 이하, 3.00시간 이하, 또는 1.50시간 이하여도 된다.

[0089] 산 처리 공정에 있어서, 상기 수용액을 냉각 또는 가온한 상태에서 산 처리를 행해도 된다. 이때의 수용액의 온도는, 예를 들어 20 내지 90℃, 40 내지 90℃, 또는 50 내지 70℃여도 된다. 산 처리 후에, 형광체 분말을 물로 세정하여 산을 제거하고, 건조시켜도 된다. 건조 시의 온도는, 예를 들어 100 내지 120℃여도 된다. 건조 시의 시간은, 예를 들어 12시간 정도여도 된다.

[0090] 이상, 몇 가지의 실시 형태에 대하여 설명했지만, 본 개시는 상기 실시 형태에 전혀 한정되는 것은 아니다. 또한, 상술한 실시 형태에 대한 설명 내용은, 서로 적용할 수 있다.

[0091] 실시예

[0092] 이하, 실시예 및 비교예를 참조하여 본 개시의 내용을 더 상세하게 설명한다. 단, 본 개시는, 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0093] (실시예 1)

[0094] <형광체 분말의 제조 방법>

[0095] 질소 분위기로 유지한 글로브 박스 중에서 용기에, 25.7질량부의 α 형 질화규소(Si_3N_4 , 우베코산 가부시키가이샤 제, SN-E10그레이트), 22.5질량부의 질화알루미늄(AlN , 가부시키가이샤 도쿠야마제, E그레이트), 3.0질량부의 질화칼슘(Ca_3N_2 , Materion사제), 43.1질량부의 질화스트론튬(Sr_3N_2 , 순도 2N, 가부시키가이샤 고준도 가가쿠 켄큐쇼제) 및 5.8질량부의 산화유로퓸(Eu_2O_3 , 신에쓰 가가쿠 고교 가부시키가이샤제, RU그레이트)을 측정하여 취하고, 건식 혼합함으로써 원료 분말(혼합 분말)을 얻었다.

[0096] 글로브 박스 내에서, 상기 원료 분말을 텅스텐제의 덮개를 갖는 용기에 충전했다. 당해 덮개를 갖는 용기를 글로브 박스로부터 꺼내어, 카본 히터를 구비하는 전기로 내에 배치한 후, 전기로 내의 압력이 0.1PaG 이하로 될 때까지 충분히 진공 배기했다. 진공 배기를 계속한 채, 전기로 내의 온도가 850℃가 될 때까지 승온했다. 850℃에 도달한 후, 전기로 내에 질소 가스를 도입하여, 전기로 내의 압력이 0.85MPaG가 되도록 조정했다. 그 후, 질소 가스의 분위기 하에서, 전기로 내의 온도가 1930℃가 될 때까지 승온하고, 도달 후에는 그 온도를 유지한 상태에서 4시간 걸려서 가열 처리를 행하였다(소성 공정). 그 후, 가열을 종료하고, 실온까지 냉각시켰다. 실온까지 냉각한 후, 용기로부터 피상물을 회수했다. 회수한 피상물을, 제트 밀에 의해 해쇄, 분쇄하여, 소성 분말을 얻었다.

[0097] 상기 소성 분말을 텅스텐제의 덮개를 갖는 용기에 충전했다. 당해 덮개를 갖는 용기를, 카본 히터를 구비하는 전기로 내에 배치한 후, 전기로 내의 압력이 0.1PaG 이하가 될 때까지 충분히 진공 배기했다. 진공 배기를 계속한 채, 전기로 내의 온도가 850℃가 될 때까지 승온했다. 850℃에 도달한 후, 전기로 내에 아르곤 가스를 도

입하여, 전기로 내의 압력이 0.03MPaG가 되도록 조정했다. 그 후, 아르곤 가스의 분위기 하에서, 전기로 내의 온도가 1350℃로 유지된 상태에서 4시간 걸려서 가열 처리를 행하였다(어닐 공정). 그 후, 가열을 종료하고, 실온까지 냉각시켰다. 실온까지 냉각한 후, 용기로부터 피상물을 회수했다. 회수한 피상물을, 유발에 의해 해쇄하여, 어닐 처리 분말을 얻었다.

[0098] 얻어진 어닐 처리 분말을 볼 밀에 넣고, 습식으로 15시간 걸려서 분쇄 처리를 행함으로써, 분쇄물을 조제했다(분쇄 공정). 이때, 볼로서, 직경 5mm의 지르코니아 볼을 사용하여, 어닐 처리 분말의 전체 체적을 기준으로 하여, 이온 교환수를 배합량이 3.13체적%가 되도록 조정했다. 분쇄물로서 적색 분말을 얻었다.

[0099] 다음으로, 상기 적색 분말을, 분말 농도가 26.7질량%가 되도록 0.5M의 염산 중에 침지하고, 다시 가열하면서 1시간 교반하는 산 처리를 행하였다(산 처리 공정). 산 처리 후, 교반을 종료하여 분체를 침전시켜, 상청 및 산 처리로 생성된 미분을 제거했다. 그 후, 증류수를 더 더하여 다시 교반했다. 교반을 종료하여 분체를 침전시켜 상청 및 미분을 제거했다. 이러한 조작을 수용액의 pH가 8 이하이고, 상청액이 투명해질 때까지 반복하여, 얻어진 침전물을 여과, 대기 분위기 하에서 건조시킴으로써, 형광체 분말을 얻었다.

[0100] (실시에 2)

[0101] 분쇄 공정에 의해 얻어진 분쇄물을, 후술하는 분급 처리함으로써, 미립 부하가 저감되고, 적색 분말을 얻은 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다. 상기 분쇄물을, 헥사메타인산Na을 0.05질량% 포함하는 수용액에 대하여 분산시켜 분산 용액을 조제하고, 이것을, 저부로부터 소정 높이에 흡입구를 구비하는 원통 형상 용기에 충전하고, 디캔테이션법에 의해, 상청을 제거함으로써 상기 분쇄물로부터 미립 부하를 제거했다(분급 공정). 또한, 상기 분급 공정은, 입자경이 1.5 μ m 이하인 입자를 제거하는 설정으로, 스톡스식을 사용하여, 형광체 입자의 침강 시간을 계산하고, 침강 개시로부터 소정 시간에 도달한 동시에, 소정 높이 이상의 상청액을 제거하는 방법으로 행하였다. 상술한 디캔테이션법에 의한 처리를 복수회 행하여, 상기 침전물을 여과 포집하고, 건조시킴으로써 미립 부하를 제거한 적색 분말(미립 부하가 저감된 분쇄물)을 얻었다.

[0102] (실시에 3)

[0103] 분쇄 공정에 있어서의 분쇄 시간을 20시간으로 변경한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다.

[0104] (실시에 4)

[0105] 분급 공정을, 입자경이 2.0 μ m 이하인 입자를 제거하는 설정으로 변경한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다.

[0106] (실시에 5)

[0107] 질화규소, 질화알루미늄, 질화칼슘, 질화스트론튬 및 산화유로퓸의 배합비를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 소성 공정에 있어서의 소성 온도를 1550℃로 하고, 소성 시간을 12시간으로 하고, 소성 시의 분위기의 압력을 0.03MPaG가 되도록 변경하고, 어닐 공정에 있어서의 가열 처리 온도를 1350℃로 하고, 가열 처리 시간을 4시간이 되도록 변경하고, 또한 분쇄 공정에 있어서의, 볼의 직경을 1mm로 하고, 이온 교환수의 배합량을 4.17체적%가 되도록 변경한 것 이외는, 실시예 2와 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다.

[0108] (비교예 1)

[0109] 분쇄 공정 및 분급 공정을 행하지 않도록 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다.

[0110] (비교예 2)

[0111] 질화규소, 질화알루미늄, 질화칼슘, 질화스트론튬 및 산화유로퓸의 배합비를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 소성 공정에 있어서의 소성 온도를 1650℃가 되도록 변경하고, 분쇄 공정 및 분급 공정을 행하지 않도록 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다.

[0112] (비교예 3)

[0113] 질화규소, 질화알루미늄, 질화칼슘, 질화스트론튬 및 산화유로퓸의 배합비를 표 1에 기재된 바와 같이 변경하고, 소성 공정에 있어서의 소성 온도를 1950℃로 하고, 소성 시간을 8시간이 되도록 변경하고, 분쇄 공정 및 분급 공정을 행하지 않도록 변경한 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 형광체 분말을 얻었다.

- [0114] <형광체 분말의 조성식>
- [0115] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 형광체 분말은, 원료 조성의 조성비로부터, 어느 형광체 분말에 대해서도, 일반식: $(\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Eu}_z)\text{AlSiN}_3$ 으로 나타내어지고, $0 \leq x < 1$, $0 < y < 1$ 및 $0 < z < 1$ 의 조건을 충족시키는 조성인 것을 확인했다.
- [0116] <형광체 분말에 있어서의 결정 구조의 확인>
- [0117] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 형광체 분말에 대하여, X선 회절 장치(가부시키가이샤 리가쿠제, 상품명: UltimaIV)를 사용한 분말 X선 회절법에 의해 X선 회절 패턴을 취득했다. 얻어진 X선 회절 패턴으로부터 결정 구조를 확인했다. 얻어진 X선 회절 패턴의 어느 것에 대해서도 CaAlSiN_3 결정과 동일한 회절 패턴이 보였다. 또한, 측정에는 $\text{CuK}\alpha$ 선(특성 X선)을 사용했다.
- [0118] <형광체 분말의 원형도, 평균 원형도, 평균 에스펙트비 및 평균 원 상당 직경의 측정>
- [0119] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 형광체 분말에 대하여, 각각, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 원형도, 에스펙트비 및 원 상당 직경의 측정을 행하였다. 형광체 분말을, 계면 활성제를 포함하는 정제수 중에 투입하고, 1분간 초음파 처리를 행함으로써 분산액을 조제하여, 측정 샘플로 했다. 당해 분산액에 대하여, 입자 형상 화상 해석 장치(가부시키가이샤 세이신 기교제, 상품명: PITA-04)를 사용하여, 측정 시의 흡인 펌프 속도를 3000Hz, 렌즈 배율을 10배로 하여, 형광체 입자의 관측을 행하였다. 관측하는 형광체 입자수는 5000개로 했다. 얻어진 입자 화상의 데이터로부터, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 이상인 형광체 입자의 원형도, 평균 원형도, 평균 에스펙트비 및 평균 원 상당 직경을 결정했다. 참고를 위해, 실시예 1의 형광체 분말 및 비교예 1의 형광체 분말에 대하여, 원형도 및 원 상당 직경의 분포도를 도 1 및 도 2에 나타낸다. 또한, 도 1 및 도 2에는, 입자경이 $1\mu\text{m}$ 미만인 형광체 입자에 대한 데이터는 표시되어 있지 않다.
- [0120] <455nm의 광에 대한 광흡수율, 내부 양자 효율, 외부 양자 효율 및 발광 피크 파장의 측정>
- [0121] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 얻어진 형광체 분말에 대하여, 각각, 파장 455nm의 여기광을 조사한 경우의 광 흡수율(광흡수율), 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율을, 이하의 수순으로 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0122] 먼저, 측정 대상인 형광체 분말을, 오목형 셀에 표면이 평활해지도록 충전하여, 적분구의 개구부에 설치했다. 발광 광원인 Xe 램프로부터 455nm의 파장으로 분광한 단색광을, 광 파이버를 사용하여 형광체의 여기광으로서 상기 적분구 내에 도입했다. 이 여기광인 단색광을 측정 대상인 형광체 분말에 조사하여, 형광 스펙트럼을 측정했다. 측정에는 분광 광도계(오즈카 덴시 가부시키가이샤제, 상품명: MCPD-7000)를 사용했다.
- [0123] 얻어진 형광 스펙트럼의 데이터로부터, 여기 반사광 포톤수(Q_{ref}) 및 형광 포톤수(Q_{em})를 산출했다. 여기 반사광 포톤수는, 여기광 포톤수와 동일한 파장 범위에서, 형광 포톤수는 465 내지 800nm의 범위에서 산출했다. 또한 동일한 장치를 사용하여, 적분구의 개구부에 반사율이 99%인 표준 반사판(Labsphere사제, 스펙트랄론(등록상표))을 설치하고, 파장이 455nm인 여기광의 스펙트럼을 측정했다. 그 때, 450 내지 465nm의 파장 범위의 스펙트럼으로부터 여기광 포톤수(Q_{ex})를 산출했다.
- [0124] 상술한 산출 결과로부터, 이하에 나타내는 계산식에 기초하여, 측정 대상인 형광체 분말의 455nm의 여기광의 흡수율 및 내부 양자 효율을 구했다.
- [0125] 455nm 의 여기광의 흡수율 $= ((Q_{\text{ex}} - Q_{\text{ref}}) / Q_{\text{ex}}) \times 100$
- [0126] 내부 양자 효율 $= (Q_{\text{em}} / (Q_{\text{ex}} - Q_{\text{ref}})) \times 100$
- [0127] 외부 양자 효율 $= (Q_{\text{em}} / Q_{\text{ex}}) \times 100$
- [0128] 또한, 상기 식으로부터 외부 양자 효율과, 455nm의 여기광의 흡수율 및 내부 양자 효율의 관계식은 이하와 같이 나타낼 수 있다.
- [0129] 외부 양자 효율 $= 455\text{nm}$ 광흡수율 $\times$ 내부 양자 효율
- [0130] 형광체 분말의 발광 피크의 파장은, 상기 적분구의 개구부에 형광체 분말을 설치하여 얻어진 스펙트럼 데이터의, 파장 465 내지 800nm의 범위에서 가장 높은 강도를 나타낸 파장으로 하였다.
- [0131] <형광체 분말을 분산시킨 경화 수지 시트에 대한 색도 X의 측정>

[0132] [경화 수지 시트(측정 샘플)의 조제]

[0133] 먼저, 측정 대상인 형광체 분말 40질량부와, 실리콘 수지(도레이·다우코닝사제, 상품명: OE-6630) 60질량부를 자전·공전 믹서를 사용하여 교반 처리 및 탈포 처리함으로써 균일한 혼합물(액체)을 얻었다. 다음으로, 상기 혼합물을, 투명한 제1 불소 수지 필름 상에 적하하고, 그 적하물의 상부로부터 투명한 제2 불소 수지 필름을 더 겹침으로써, 시트 형상의 적층물을 얻었다. 또한 시트 형상의 적층물을, 제1 불소 수지 필름 및 제2 불소 수지 필름의 합계 두께에 50 μ m를 더한 갭을 갖는 롤러를 사용하여, 상기 적하물의 층의 두께를 조정하여, 미경화 시트로 성형했다.

[0134] 상기 미경화 시트를, 150℃, 60분간의 조건에서 가열 처리했다. 가열 처리 후, 제1 불소 수지 필름 및 제2 불소 수지 필름을 박리하여, 막 두께가 50 $\pm$ 5 μ m인, 형광체가 내부에 분산된 경화 수지 시트를 얻었다.

[0135] [색도 X의 측정]

[0136] 450 내지 460nm의 범위 내에 피크 파장을 갖는 청색 발광 다이오드(청색 LED)를 준비했다. 당해 청색 LED로부터 발해지는 청색광을 수지 경화 시트의 한쪽의 주면에 대하여 조사하고, 수지 경화 시트의 다른 쪽의 주면측으로부터 발해지는 광의 발광 스펙트럼을 측정했다. 당해 발광 스펙트럼의 400 내지 800nm의 범위의 파장 영역에 있어서의 스펙트럼 데이터로부터, JIS Z 8781-3: 2016에서 규정되는 XYZ 표색계에 있어서의 CIE 색도 좌표 x값(색도 X)을 JIS Z 8724: 2015 「색의 측정 방법-광원색」의 기재에 준하여, 산출함으로써 구했다. X의 값이 클수록, 적색 형광체의 적색의 표시 영역이 넓어져, LED 디스플레이의 고색 영역화로 연결되는 것을 의미한다.

[0137] 또한, 측정에 사용한 청색 발광 다이오드는, 피크 파장이 450 내지 460nm이고, 색도 X가 0.145 내지 0.165이고, 색도 Y가 0.023 내지 0.037인 발광 다이오드(제품 번호: SMT형, PLCC-6, 0.2W, SMD 5050LED)를 사용했다.

표 1

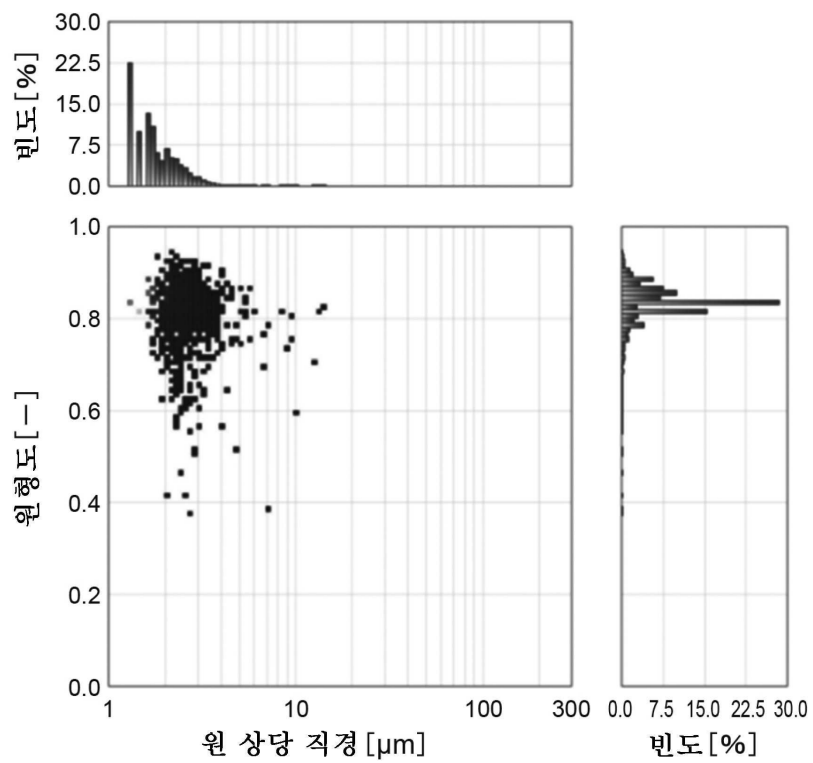
조건	원료 조성			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
	[질량%]										
	AlN			25.7	25.7	25.7	25.7	24.1	25.7	25.5	25.5
	CaM ₂			22.5	22.5	22.5	22.5	21.2	22.5	22.4	22.4
	SrN			3.0	3.0	3.0	3.0	2.3	3.0	2.4	2.4
	Eu ₂ O ₃			43.1	43.1	43.1	43.1	41.5	43.1	43.9	43.9
	소성 온도 [°C]			5.8	5.8	5.8	5.8	10.9	5.8	5.8	5.8
	소성 시간[시간]			1930	1930	1930	1930	1550	1930	1650	1950
	분위기의 압력 [MPaG]			4	4	4	4	12	4	4	8
	가열 처리 온도 [°C]			0.85	0.85	0.85	0.85	0.03	0.85	0.85	0.85
	가열 처리 시간 [시간]			1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350	1350
	분위기의 압력 [MPaG]			8	8	8	8	4	8	8	8
	분쇄 공정			0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	볼의 직경 [mm]			5	5	5	5	1	—	—	—
	수용액의 배합량[체적%]			3.13	3.13	3.13	3.13	4.17	—	—	—
	분쇄 시간[시간]			15	15	20	15	50	—	—	—
	제거하는 입자의 입자경 설정값[μm]			—	1.5	1.5	2.0	1.5	—	—	—
형광체 분말	원형도			0.943	0.943	0.943	0.943	0.951	0.943	0.951	0.938
	외측값			0.266	0.339	0.378	0.225	0.342	0.269	0.252	0.103
	평균값(평균 원형도)			0.821	0.824	0.833	0.821	0.831	0.807	0.773	0.704
	표준 편차			0.059	0.058	0.042	0.072	0.051	0.084	0.111	0.122
	평균 에스펙트리			1.198	1.210	1.148	1.272	1.184	1.281	1.362	1.756
평가	평균 원 상량 직경 [μm]			2.2	2.3	1.9	2.6	1.9	3.8	3.2	13.1
	광흡수율 [%]			82.0	90.2	84.5	91.4	93.9	94.5	93.8	97.7
	내부 양자 효율 [%]			65.4	72.3	72.6	75.7	69.2	72.1	82.4	79.5
	외부 양자 효율 [%]			53.6	65.3	61.3	69.2	64.9	68.1	77.3	77.7
	발광 피크 파장 [nm]			633	633	632.1	633.9	649.5	636.8	641	640.5
	색도 X			0.662	0.665	0.663	0.658	0.671	0.449	0.622	0.263

산업상 이용가능성

본 개시에 의하면, 수지에 분산시켜 경화 수지층을 형성한 경우에, 당해 경화 수지층의 큰 색도 X를 발휘할 수 있는 적색 형광체를 포함하는 형광체 분말을 제공할 수 있다. 본 개시에 의하면 또한, 상술한 형광체 분말을 구비하고, 우수한 색 재현성을 발휘할 수 있는 발광 장치를 제공할 수 있다.

도면

도면1



도면2

