(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월01일
(11) 등록번호 10-0984273
(24) 등록일자 2010년09월20일

(51) Int. Cl.
C09K 11/85 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0048585
(22) 출원일자 2010년05월25일
심사청구일자 2010년05월25일
(56) 선행기술조사문헌
WO2009117148 A2
US20090243467 A1
JP2006152296 A

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교
(72) 발명자
원창환
대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트 109-301
원형일
대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트 109-301
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

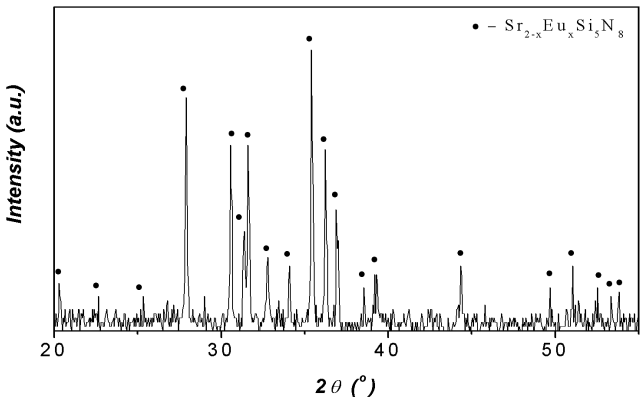
전체 청구항 수 : 총 22 항 심사관 : 문선흡

(54) 질화물 형광체, 이의 제조방법 및 상기 형광체를 포함하는 발광 소자

(57) 요 약

본 발명은 $Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$ (0<x<0.5, 0≤y<1)의 조성을 갖는 희토류 금속이 도핑된 알칼리 토금속 실리콘 질화물 형광체 분말을 상온에서 수 초내에 제조할 수 있는 질화물 형광체 및 이의 제조방법 및 상기 형광체를 포함하는 발광 소자에 관한 것이다. 본 발명에 따라 제조된 실리콘 질화물 형광체는 작은 입자크기와 높은 표면적 및 개선된 화학적 특성을 가짐으로써, 또한 UV 및 블루광을 강하게 흡수하고 이를 효율적으로 오렌지-레드 광으로 변환시킬 수 있어, 효과적인 형광체로 사용 가능하여 LED 패키지에서 침강이 없고 균일한층을 형성하는데 사용될 수 있고, 또한 디스플레이용 및 광원용으로 특히 유용하게 사용될 수 있다. 특히 입자의 미세화를 통한 LED 패키지 적용 시 중량비에 의한 원가절감을 이룬다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

원형석

대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트 109-301

네르시시안 하이크

대전광역시 유성구 궁동 학사빌라 497-6 301호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 구조를 갖는 적색 질화물 형광체.

$Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$

(Me는 알칼리 토금속이고, R은 희토류 금속이며, Si는 실리콘원소, N은 질소 원소, F는 불소원소이며. $0<x<1$, $0 \leq y<1$를 만족한다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

$0<x<0.5$인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체.

청구항 3

제1항에 있어서,

$0<y<0.5$인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체.

청구항 4

제1항에 있어서,

$0<x<1$, $0<y<0.3$의 조성인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 적색 질화물 형광체의 분말크기가 2.5 ㎛이하인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체.

청구항 6

하기 단계를 따르는 $Me_{2-x}R_xSi_5N_8(0<x<1)$의 조성을 갖는 적색 질화물 형광체의 제조방법

a) 희토류 금속원(RC), 알카리 토금속염(MX_2), 알카리금속 아자이드(AN_3) 및 실리콘 원(Si)인 실리콘분말 의 반응혼합물 제공 단계,

b) 상기 반응 혼합물을 고압반응기내에서 질소분위기 하에서 착화 후 자전 연소반응을 수행하는 반응 단계,

c) 연소반응에 의해 생성된 적색 질화물 형광체를 분리하고 세척하는 세정 단계

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 a) 반응 혼합물 제공 단계에서 상기 반응 혼합물이 무기불소염을 포함하는 불소원(FS)이 추가로 포함되어 $Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$ ($0<x<1$, $0 \leq y<1$)의 조성을 갖도록 하는 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 적색 질화물 형광체의 분말크기가 2.5 ㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서,

알카리 토금속염(MX_2)은 MgF_2, CaF_2, BaF_2, SrF_2, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MgBr_2$, $CaBr_2$, $BaBr_2$, $SrBr_2$, MgI_2, CaI_2, BaI_2, 및 SrI_2 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서,

알카리 토금속염(MX_2)은 실리콘원(Si) 대비 2 내지 3.5 의 몰비인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 11

제6항 또는 제7항에 있어서,

알카리금속 아자이드(AN_3)는 NaN_3, KN_3, LiN_3 로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 12

제6항 또는 제7항에 있어서,

알카리 토금속염(MX_2)과 알카리금속 아자이드((AN_3)의 몰비가 2:4 내지 3.5:7인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

무기 불소염을 포함하는 불소원(FS)은 1족,2족,3족에서 선택되는 하나의 원소 또는 NaF, Na_2SiF_6, CaF_2, NH_4F, AlF_3에서 선택되는 하나 이상의 불화물인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 14

제6항 또는 제7항에 있어서,

희토류 금속원(RC)이 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er , Lu로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 15

제6항 또는 제7항에 있어서,

희토류 금속(RC)원의 양은 알카리 토금속염(MX_2) 대비 0.02 내지 1 몰 인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 16

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 실리콘 분말의 분말크기는 0.5 내지 100 ㎛인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 17

제6항 또는 제7항에 있어서,

반응 단계 의 질소 압력조건은 0.5 ~ 10 MPa인 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 18

제6항 또는 제7항에 있어서,

b) 단계의 연소반응은 반응혼합물을 펠렛화하여, 금속선 저항에 의한 열원으로부터 상기 펠렛이 착화가 되어 연

소반응이 개시되는 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 19

제6항 또는 제7항에 있어서,

b) 단계의 연소반응은 1 내지 30초 내에 1000 내지 2000℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 적색 질화물 형광체의 제조방법.

청구항 20

제1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 적색 질화물 형광체를 포함하는 발광소자.

청구항 21

제1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 적색 질화물 형광체를 포함하는 LED패키지.

청구항 22

제 21항에 있어서,

상기 LED패키지는 불루칩(450~470nm)위에 황색형광체와 제1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항의 적색질화물 형광체를 포함하는 것을 특징으로 하는 LED패키지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 $Me_{2-x}R_xSi_5N_8$ (0<x<0.5)의 조성을 갖는 희토류 금속이 도핑된 알칼리 토금속 실리콘 질화물 형광체 분말을 상온에서 수 초 내에 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 형광체 분말에 관한 것이다.

[0002] 상기 희토류 금속이 도핑된 알칼리 토금속 실리콘 질화물 형광체 분말의 제조방법은, 반응혼합물에 소량의 무기 불소염을 포함하는 불소원(FS)을 추가로 제공함으로써 불소가 도입된, 희토류 금속이 도핑된 알칼리 토금속 실리콘 질화물 형광체 분말($Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$(0<x<0.5, 0<y<1))를 제공할 수 있고 이렇게 제조된 형광체는 물리적 특성 및 광학적 특성이 보다 개선될 수 있다.

[0003] 본 발명에 의해 제조되는 실리콘 질화물계 형광체는 작은 입자크기, 고표면적 및 개선된 화학적 특성을 가지며, 또한 UV 및 블루광을 강하게 흡수하고 이를 효율적으로 오렌지-레드 광으로 변환시킬할 수 있어, 효과적인 형광체로 사용가능하여 LED 패키지에서 침강이 없고 균일한 층을 형성하는데 사용될 수 있고, 또한 디스플레이용 및 광원용으로 유용하게 사용될 수 있다. 특히 입자의 미세화를 통한 LED패키지 적용시 중량비에 의한 원가절감을 이룬다.

[0004] 또한 본 발명은 상기 형광체를 포함하는 개량된 광학성질을 가지는 발광소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 백색 LED는 적은 에너지소비에 의한 친환경적 광원으로서 인정되고 있는 광원으로서, 대부분의 백색 LED소자는 Ce^{+3}/Eu^{+2}와 같은 희토류 금속이 도핑된 형광체가 블루-InGaN LED칩에 의해 여기 되어 장파장의 빛을 방출함으로써, 혼합된 빛에 의해 백색을 발광하는 원리로 이루어지고 있다.

[0006] 비록 블루- InGaN LED칩과 황색 형광체인 $(Y,Ce)_3Al_5O_{12}$ 의 조합이 가장 보편적인 시장에서의 백색광원물질이나, 일반광과 FPD, 휴대폰용 LCD의 백라이트의 용도로서 색재현성과 고 칼라 렌더링 지수를 위한 적색 형광체의 수요가 꾸준히 증가하고 있다.

[0007] 이에 대응하여, 실리케이트, 포스페이트, 알루미네이트, 보레이트, 설파이드 및 옥시슬파이드 형광체와 같은 기존의 형광체를 대체하기 위해 3성분계 또는 그이상의 많은 질화물 형광체가 개발되어 졌다. 특히, 최근에 개발한 질화 실리콘 기반의 다중 구성요소의 나이트라이드 화합물은 형광체로서 높은 가능성을 보여주고 있다.

[0008] EP-1104 799 A1 에는 적색광원인 $M_2Si_5N_8$ (M = Ca, Sr, Ba)의 질화물형광체의 제조방법에 관해 기재되어 있다. 상기 제조방법은 튜브 퍼니스 내에서 550 ~ 800℃에서 8 ~ 16 시간 동안 질소분위기하에서 상기 금속들의 직접적인 질화반응에 의해 알카리 토금속 질화물과 유로퓸 질화물이 우선 제조된다. 이후에 상기 알카리 토금속 질화물과 a-Si_3N_4 및 EuNx가 혼합되고 몰리브덴 도가니에 채워진 후 90% $N_2$10% H_2 의 분위기하에서 1300 ~ 1400℃의 온도조건과 12시간 내지 16시간 동안 반응 시간을 유지함으로써, 다결정의 $M_{2x}Eu_xSi_5N_8$ ($0 \leq x \leq 0.2$ for M= Ca, $0 \leq x \leq 2.0$ for M= Sr, Ba) 형광체 분말이 얻어진다.

[0009] 그러나, 상기 EP-1104 799 A1에서 제시된 방법은 알카리 토금속 질화물 및 희토류 금속 질화물을 우선 제조함으로써, 제조공정상의 어려움 및 상기 질화물의 단가가 비싼 단점이 존재하며, 또한 원료물질에 대한 공기와 습기에 의한 보관상의 문제를 포함하고 있다. 더욱이 상기 방법에 의해 얻어지는 형광체의 전환효율은 효과적이지 않아 개선의 여지를 가지고 있다.

[0010] 일본공개특허공보 제2003-515665 은 $M_xSi_yN_z:Eu^{+2}$ (M은 Ca, Sr, and Ba, 로부터 선택된 알카리 토금속, z=2/3x+4/3y)의 조성을 갖는 형광체를 개시하고 있다. 상기 적색광의 질화물 형광체는 알카리 토금속의 질화(nitridation)반응 이후에 이를 질화실리콘과 혼합하여 제조하거나, 알카리 토금속 이미드와 실리콘 이미드를 원료물질로 사용하여 질소 또는 아르곤 분위기하에서 가열에 의해 제조함을 개시하고 있다. 이 방법은 또한 상기 EP-1104 799 A1에 개시된 방법의 단점을 모두 포함하고 있다.

[0011] 미국특허공개공보 제2007/0040152에서는 $M_2Si_5N_8$, MSi_7N_{10}, $MSiN_2$ 및 $MeAlSiN_3$, (M 은 Mg, Ca, Sr, Ba 등)의 조성을 가지며 실질적으로 산소를 가지지 않는 형광체에 관해 기재되어 있다. 이는 출발물질로서 알카리 토금속 및 희토류 금속의 질화물을 사용하였고, 상기 질화물의 제조공정의 곤란함과 비싼 제조비용, 다루기 어려운 점 등의 단점을 가진다.

[0012] 이러한 난점들에 의해 질화 실리케이트 계열의 형광체는 공업적 스케일의 생산이 곤란하다는 인식이 퍼지고 있으며, 이는 "상업적 질화 실리케이트 계열의 물질은 1) 불순물인 산소의 존재로 인한 낮은 순도, 2) 낮은 순도에 의한 형광체의 낮은 형광특성, 3) 높은 제조비용 등에 의한 단점을 가진다"고 인식되며 이로 인해 낮은 광학적 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다.

[0013] 더욱이, 상기 문헌들에서 기재된 질화물 형광체의 원료는 분말형태로서는 낮은 반응성이 보고되고 있다. 즉, 원료입자들간의 고상반응을 증진시키기 위해서는 원료 물질들은 고온(1200 ~ 1600℃) 에서 장시간(10시간 이상) 가열해야 한다.

[0014] 그 결과 합성된 형광체는 매우 큰 그레인 사이즈 (3 ~ 15 ㎛)의 응집체들로 구성되며 상기 응집된 분말은 형광체의 목적으로 사용하기 위해 각각의 독립된 분말로 나누어져야 하므로 분쇄가 필요하다.

[0015] 그러나 상기 목적을 달성하기 위해서는 장시간의 밀링 작업이 필요하나 이는 발광 강도의 심각한 저하를 가져올 수 있다.

[0016] Journal of Luminescence 130 (2010) 812에서 Xianqing Piao 그룹은 스트론튬 아세테이트를 알카리 토금속원 및 환원제로 사용하여 Eu2+를 포함하는 형광체의 제조방법을 제시하고 있다.

[0017] 화학반응 양론적인 양의 $SrCO_3$과 $Sr(CH_3CO_2)_2$이 1:1의 비율로 사용되며 Si_3N_4 과 Eu_2O_3이 혼합되고 이를 ZrB_2 히터에 투입하여 질소분위기 상태에서 고주파영역(8.0-9.5 kHz)의 퍼니스에서 가열하여 상기 형광체를 제조할 수 있다.

[0018] 반응 온도조건으로서 300oC/min의 속도로 급격하게 가열하여 15001600 ℃의 온도로 6시간 가열하여 상기 형광체를 제조할 수 있다. 그러나 상기 방법은 산소를 포함하지 않는 질화물형광체의 제조가 불가능 하며 따라서 발광강도의 심각한 저하를 가져오고 이로 인한 낮은 효율로 인해 상업적 적용이 어려운 점을 내포하고 있다.

[0019] Chem. Mater., 2006, 18, 5578-5583에서는 Rong-Jun Xie 등이 $SrCO_3$, Si3N4 및 Eu2O3를 포함하는 혼합물로부터 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 기반의 적색 형광체를 합성한 것이 보고되었다.

[0020] 상기 원료들의 혼합물은 0.5 MPa 질소분위기하에 1600 oC에서 2시간 반응에 의해 제조되며, 최종 생성물은 $Sr_2Si_5N_8$, a-Sr_2SiO_4, 및 b-Sr_2SiO_4의 주성분을 가지는 물질들로 이루어지는 것이 보고되었다. 그러나 상기 문헌

은 순수한 스트론튬-실리콘 나이트라이드 형광체에 관해서는 공지되어 있지 않다.

[0021] 최근, Xianqing Piao는 열탄소 환원(carbothermal reduction) 및 질화방법(CRN)에 의해 SrO+Si_3N_4+Eu_2O_3+C 혼합물을 질소분위기 하에서 고온 소성하여 $Sr_2Si_5N_8:Eu^{+2}$ 계열의 형광체를 제조하는 방법을 보고하였다.

[0022] 이 방법은 형광체내의 잔여탄소를 제거할 수 없어 흡수 및 방출특성을 감소시키며, 또한 탄소에 의해 열역학적으로 매우 안정한 SrO의 완전한 환원은 고온이라도 용이하지 않을 것으로 추정되고 있다.

[0023] 상기와 같은 이유로서 새롭고 진일보한 질화 실리케이트계 형광체의 제조방법이 현실적으로 요구되고 있다.

[0024] 미국특허공보 제5110768에서는 사염화 지르코늄($ZrCl_4$)과 같은 TX_n형태를 갖는 첫 번째 염과 Li_3N와 같은 A_mB형태를 갖는 두번째염을 혼합하고 착화함에 의해 지르코늄 나이트라이드(ZrN)와 같은 TB_o 의 형태를갖는 물질을 연소반응에 의해 제조하는 방법에 관해 보고하고 있다.

[0025] 상기 반응은 상기 첫 번째염인 $ZrCl_4$과 두번째염인 Li_3N의 혼합물을 착화하여 지르코늄 나이트라이드(ZrN)가 제조될 수 있으며 불순물로서 nAX(LiCl) 및 $B(N_2)$의 형태의 물질이 각각 추가로 형성될수 있음을 보고하고 있다.

[0026] 상기 문헌에서 T는 지르코늄 등의 전이금속, 탄소, 실리콘, 주석, 납 등의 4가 원소 등이 가능하며, X는 할라이드 그룹이 가능한 것으로 기재되어 있고, A는 리튬, 나트륨, 포타슘 등의 알카리 금속, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 바륨 등의 알카리 토금속이 가능하며, B는 질소, 인, 비소, 안티몬등의 5가 원소와 탄소, 실리콘 게르마늄, 주석 등의 4가원소가 가능하고 상기 m과 n은 적당한 정수들로서 구성될수 있는 것으로 보고되었다. 그러나 상기 문헌에서 실리콘 나이트라이드, 알카리 토금속 나이트라이드에 관해서는 보고되지 않았으며 알카리 토금속을 함유하는 질화물 형광체에 관해서도 보고되지 않고 있다.

[0027] 미국특허공보 제4944930에서는 알파 실리콘 질화물을 연소합성법에 의해 제조하는 것에 관해 기재되어 있다. 상기 알파 실리콘 질화물의 제조방법은 실리콘 분말을 소듐 아자이드(NaN3)와 같은 알카리금속 아자이드와 혼합하고 이를 원하는 형상으로 형성한 후 수정 도가니에 투입하여 연소챔버내에서 질소상태에서 점화 펠렛을 사용하여 착화함으로써 연소반응을 수행한다.

[0028] 상기 방법을 구체적으로 살펴보면, 실리콘 분말(Si) 또는 이산화실리콘(SiO_2)을 금속 또는 금속산화물과 혼합하고 소듐 아자이드(NaN3)와 같은 알카리 금속 아자이드를 추가로 소량 투입한 후 상기 반응 혼합물을 연소실로 이송한다. 상기 연소실을 질소로 가압한 후 반응 혼합물을 착화하여 연소반응을 진행하고, 반응생성물로서 얻어진 알파 실리콘나이트라이드를 분리한다. 그러나 상기 문헌에서는 실리콘을 포함하는 질화물 형광체 또는 알카리 토금속을 포함하는 질화물형광체에 관해서는 기재되지 않고 있다.

[0029] 상기 문헌의 발명자들은 알카리 토금속 및/또는 알루미늄 나이트라이드와 실리콘 나이트라이드를 포함하는 형광체의 연소합성법에 관해서는 연구하지 않았고 다만, 일부 발명자들만이 고온자전합성(self-propagation high-temperature synthesis, SHS)에 관해 연구하여 왔을 뿐이다.

[0030] 이 공정에서 아르곤 분위기하에서 아크-용융기술에 의해 Ba_2-xEuxSi$_5$ 및 Ca_1-xEuxAlSi 알로이 분말이 그들의 전구체로부터 제조될 수 있다. 이후에 상기 알로이 분말은 질소분위기 하에서 1450-1550℃의 온도에서 열처리되어 질화물 형광체 분말로 얻어질 수 있다. 그러나 상기 공정은 고상반응이지 연소공정에 의한 형광체의 합성이 아닌 것이 분명하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0031] 따라서, 본 발명의 첫 번째 목적은 언급한 문제를 해결할 수 있는 불소의 도입에 의한 고결정성의 새로운 형광체를 제공하는 것이다.

[0032] 또한, 본 발명의 두 번째 목적은 비용 효과적이고 다루기 쉬운 반응혼합물을 사용하여 외부의 열원 없이 안정적으로 형광체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

[0033] 또한, 본 발명의 세 번째 목적은 작은 크기와 고결정성의 알카리 토금속함유 질화실리콘 형광체분말을 제조하기 위한 빠른 방법을 제공하는 것이다

[0034] 또한, 본 발명의 네 번째 목적은 상기 형광체를 포함하는 발광소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0035] 본 발명은 희토류 금속이 도핑된 알칼리 토금속 실리콘 질화물 형광체 분말을 상온에서 수 초내에 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 형광체 분말, 상기 형광체를 포함하는 발광소자에 관한 것이다.

[0036] 구체적으로 본 발명은 하기 구조를 갖는 질화물 형광체에 관한 것이다.

[0037] $Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$

[0038] (상기 Me는 알칼리 토금속이고, R은 희토류 금속이며, Si는 실리콘원소, N은 질소 원소이며. $0<x<1$, $0\leq y<1$를 만족한다.)

[0039] 보다 구체적으로 상기 구조에서 $0<x<0.5$, $0<y<0.5$를 만족하는 것이 바람직하다.

[0040] 보다 바람직하게는 $0<x<1$, $0<y<0.3$의 조성인 것이다.

[0041] 상기 질화물 형광체는 분말크기가 평균크기가 30 ㎛이하이며, 바람직 하게는 2.5 ㎛이하인 것을 특징으로 한다.

[0042] 본 발명에 따른 질화물 형광체의 제조방법은 하기와 같은 단계를 거쳐 수행될 수 있다.

[0043] a) 희토류 금속원(RC), 알카리 토금속염(MX_2), 알카리금속 아자이드(AN_3), 실리콘 원(Si) 및 질소(N)의 반응혼합물 제공 단계,

[0044] b) 상기 반응 혼합물을 고압반응기내에서 질소분위기 하에서 연소반응을 수행하는 반응 단계,

[0045] c) 연소반응에 의해 생성된 질화물 형광체를 분리하고 세척하는 세정 단계를 포함한다.

[0046] 상기 세정 시 HCl, HNO3, H2SO4, HF 등의 산을 이용할 수 있다.

[0047] 상기 반응혼합물 제공단계에서는 반응물 원료를 선정하는 단계로서, 첫 번째 반응원료는 알카리 토금속염(MX_2)이다. 이는 알카리 토금속과 할로겐음이온의 염으로서 구성되며, 바람직한 할로겐음이온은 염소 음이온이 해당된다. 바람직한 알카리 토금속염(MX_2)은 다음 MgF_2, CaF_2, BaF_2, SrF_2, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $MgBr_2$, $CaBr_2$, $BaBr_2$, $SrBr_2$, MgI_2, CaI_2, BaI_2, SrI_2 중 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 알카리 토금속염(MX_2)의 함량은 실리콘원(Si) 대비 2 내지 3.5 의 몰비를 가질 수 있다 상기 염화 알카리 토금속염들은 상업적으로 흔히 입수가능하며, 알카리 토금속의 질화물 염보다 다루기 쉽고 가격이 저렴한 장점이 있다.

[0048] 일반적으로 사용될 수 있는 스트론튬의 예를 들면, 염화 스트론튬의 경우 이는 결정수($SrCl_2*6H_2O$)를 함유하고 있어, 탈수공정이 필요할 수 있다. 상기 탈수공정은 결정수를 포함한 염화 스트론튬($SrCl_2*6H_2O$)을 400-500 ℃에서 수 시간 동안 가열함으로써 이루어질 수 있다.

[0049] 반응 혼합물의 선정에 있어, 두 번째 반응원료는 알카리금속 아자이드(AN_3)이다. 상기 알카리금속 아자이드(AN_3)는 두 가지 역할을 하게 되는데 첫 번째는 상기 알카리 토금속염의 환원제로서 사용되며, 두 번째는 상기 연소합성반응에 있어 질소원자의 주게(donor)로서 작용할 수 있다.

[0050] 바람직한 알카리 금속 아자이드(AN_3)는 다음 NaN_3, KN_3, LiN_3 중 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하며, 상기 알카리 토금속염(MX_2)과 알카리 금속 아자이드((AN_3)의 몰비가 2:4 내지 3.5:7가 될 수 있다.

[0051] 반응 혼합물의 선정에 있어, 세 번째 반응원료는 실리콘원(si)이다. 상기 실리콘원으로서 실리콘 분말이 사용되며, 실리콘의 분말크기는 0.5 내지100 ㎛, 바람직하게는 5 ~ 20 ㎛의 크기를 가질 수 있다.

[0052] 실리콘 분말을 사용하는 경우에, 상기 언급된 특허들을 포함하는 종래기술들에서 사용된 실리콘질화물보다 가격적인 측면에서 매우 장점을 가질수 있어 본 발명의 경제적 측면에서 유용성을 높일 수 있다.

[0053] 실리콘의 질화반응(nitridation)은 격렬한 발열반응으로서, 상기 공정에 의해 생성되는 반응열은 본 발명의 상

온에서 자전연소모드(self-sustaining combustion mode)에 의한 질화물 형광체의 제조공정에서 필수적인 요소에 해당된다.

[0054] 반응 혼합물의 선정에 있어, 네 번째 반응원료는 희토류 금속원(RC, Rear-earth compound)으로서 이는 희토류 금속의 염이 사용될 수 있다. 바람직한 희토류 금속염으로서는 상기 희토류 금속염은 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er , Lu 중 하나에서 선택되는 금속을 포함하는 금속염일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 유로퓸이 사용될 수 있고, 상기 유로퓸을 포함하는 희토류 금속염들로서는 $EuCl_3$, EuF_3 또는 Eu_2O_3 등이 바람직하다. 사용되는 희토류 금속(RC)원의 양은 알카리토금속대비 0.02 ~ 1 몰이 사용될 수 있다.

[0055] 본 발명에서 추가로 사용될 수 있는 다섯번째의 반응원료는 불소원(FS)이다.

[0056] 상기 반응 혼합물 제공 단계에서 무기불소염을 포함하는 불소원(FS)이 추가로 포함되어, $Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$ (0<x<1, 0<y<0.5)의 조성을 가진 불소가 함유된 질화물 형광체를 제공할 수 있고, 상기 불소가 함유된 질화물형광체는 광학적 성질이 더욱 향상된 특성을 보여준다.

[0057] 상기 불소가 함유된 질화물형광체의 조성은, 바람직하게는 $Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$ (0<x<1, 0<y<0.3)의 조성을 가질 수 있다.

[0058] 상기 무기불소염을 포함하는 불소원(FS)은 1족,2족,3족 하나의 원소 또는 그이상의 원소조합의 불화물로서 예를 들면 NaF, Na_2SiF_6, CaF_2, NH_4F, AlF_3중 하나 또는 그 이상으로 선택될 수 있으며, 무기불소염을 포함하는 불소원(FS)의 양은 5몰의 실리콘(Si) 대비 0.01 ~ 0.3 몰을 사용한다.

[0059] 본 발명에서 사용되는 모든 원료들은 상업적으로 입수가능하며, 다루기 쉽고 가격적 측면에서 경제성이 있어, 본 발명의 제조방법이 경쟁력이 있으며, 또한 본 발명의 제조공정은 연소합성반응 시 반응열을 방출함으로써, 상기 질화물형광체의 합성에서 외부의 열원을 필요로 하지 않는 장점을 포함한다.

[0060] 본 발명에서 제공하는 질화물 형광체의 제조방법의 두 번째 단계인, 반응 단계는 반응혼합물을 반응기컵에 충진하고 이를 고압반응기내로 투입한 후 질소분위기하에서 연소반응을 수행하는 단계로서, 연소합성법에 의한 질화물 형광체를 제조하기 위해 실린더형 또는 직육면체형 등의 원하는 형태의 펠렛을 제조하고, 상기 반응혼합물을 질소분위기하에서 고온 고압에 의한 연소합성법을 통한 질화물 형광체의 제조하는 공정을 포함한다. 상기 반응단계에서의 질소 압력조건은 0.5 ~ 10 MPa, 바람직하게는 2 ~ 5 MPa 가 될 수 있다.

[0061] 본 발명의 반응 혼합물은 상기 전구체 분말을 단순히 혼합함에 의해 제조될 수 있다. 혼합은 기존의 공정에서 사용되는 어떠한 종류의 혼합도 무방하나 균일도 높은 혼합과 신속한 공정을 위해서는 볼밀에 의한 혼합이 바람직하다. 상기 볼밀은 고분자 용기와 세라믹 볼을 사용함으로써 원료를 신속하고 균일하게 혼합할 수 있다. 혼합된 반응원료들은 200 ~ 500 ㎛의 크기를 가지는 금속체에 의해 세라믹 볼로부터 쉽게 분리 가능할 수 있다.

[0062] 상기 볼밀 등의 혼합에 의해 얻어지는 반응 혼합물은 실린더형 또는 직육면체형 컵에 채워져서 펠렛 형태로 만들어질 수 있다. 상기 컵은 종이, 금속 또는 석영등 다양한 종류의 성분으로부터 제조될 수 있으며, 얻어진 펠렛의 밀도는 0.7 ~ 2.0 g/cm^3, 바람직하게는 0.9 ~ 1.2 g/cm^3.를 가질 수 있다.

[0063] 펠렛화된 반응혼합물은 금속선 저항에 의한 열원으로부터 상기 펠렛이 착화가 되어 연소반응이 개시될 수 있다. 제조되는 펠렛의 밀도는 0.7 내지 2.0 g/cm3 가 될 수 있으며, 바람직하게는 0.9 ~ 1.1 g/cm^3가 될 수 있다.

[0064] 두 번째 단계에서의 연소반응은 1 내지 30초 내에 1000 내지2000℃에서 수행되며, 바람직한 반응온도는 1100 내지 1400℃에서 수행될 수 있다.

[0065] 본 발명에서 사용되는 연소공정은 고압조건하에서 수행되므로, 고압반응기가 필요하며, 질소분위기에서 반응하여야 한다. 본 발명에서 사용되는 질소의 반응압력은 0.5 ~ 10 MPa, 바람직하게는 2.0 ~ 4.0 MPa정도이다.

[0066] 전형적인 연소반응은 상기 제조된 펠렛이 고압반응기내로 이송되고 니크롬선 등의 열원에 의해 착화됨으로써 진행될 수 있다.

[0067] 상기 연소반응은 자체 유지(self-sustaining) 반응으로서 착화반응에 의해 반응이 시작되면 이후에는 외부의 열원이 필요하지 않고 0.1 ~ 0.5 cm/sec의 속도로 반응원료를 따라 신속히 반응하게 된다.

[0068] 도2에 기재된 바와 같이, 반응온도-시간의 프로파일을 살펴보면 연소반응온도의 최고치는 1100 ~ 1400 ℃정도가 된다.

[0069] 본 발명에서 연소반응 공정시의 반응열을 살펴보면, 원료로 사용되는 반응혼합물인 $SrCl_2$-NaN_3-Si-$EuCl_3$-Na_2SiF_6-N_2의 경우 다음 반응식에 의해 반응열을 유추할 수 있다.

[0070] $2SrCl_2+4NaN_3 \rightarrow 2Sr+4NaCl\ (1)+ Q_1 \quad Q_1=20.25\ kcal$ (1)

[0071] $2Sr+4Si \rightarrow SrSi_2+Q_2 \quad Q_2=10\ kcal$ (2)

[0072] $EuCl_3+NaN_3 \rightarrow uN+NaCl+Q_3 \quad Q_3=10\ kcal$ (3)

[0073] $Na_2SiF_6 \rightarrow NaF+SiF_4+Q_4 \quad Q_4=-20\ kcal$ (4)

[0074] $2SrSi_2+EuN+SiF_4+N_2 \rightarrow Sr_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y} \quad Q_3=177.7\ kcal/mole$ (5)

[0075] 상기 반응을 살펴보면 연소공정은 반응열을 포함하며 원료를 질화물형광체로 급속히 변환시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한 연소공정동안 충분한 양의 용융형태의 염화나트륨(NaCl, 약 4 mole)이 형성($T_{melt.NaCl}$=810 ℃). 됨을 알 수 있다.

[0076] 본 발명에서 제공하는 질화물 형광체의 제조방법의 세 번째 단계인, 연소반응에 의해 생성된 질화물 형광체를 세척하는 세정 단계는 연소반응 후 얻어지는 생성물을 포함하는 펠렛의 표면부위를 제거된 후, 나머지 부위를 그라인딩하여 정제하는 것으로부터 시작된다. 상기 세정단계는 산 처리된 증류수에 의해 세척될 수 있고, 상기 산 처리는 HCl, HNO_3, H_2SO_4, HF중 어느 하나에 의해 처리될 수 있다

[0077] 연소반응 공정후에, 상기 펠렛은 상온으로 냉각시키고 반응기로부터 꺼내어진다. 반응후 펠렛의 표면층 부분(1-2 mm in thickness)은 충분히 반응이 되지 않거나 불순물의 오염문제로 인해 제거될 수 있다. 이후 표면을 제외한 나머지 부분의 펠렛을 그라인딩하고 세정하기 위해 1 비이커에 투하하여 부반응물 및 불순물을 분리한다.

[0078] 연소반응의 생성물은 우선, 뜨거운 증류수를 사용하여 부반응물인 염화나트륨을 제거할 수 있다. 이후에 추가의 세정공정을 위해, 희석된 HCl:H_2O (1:5) 용액으로 1시간 정도 세척하여 추가로 알카리 토금속 등의 나머지 불순물들을 제거할 수 있다. 이후 용액의 중화를 위해 소량의 NaOH, KOH, NH_4OH 등의 염기성 용액이 사용될 수 있다.

[0079] 이후에 건조되지 않은 질화물 형광체분말은 고분자 용기내로 투입되어 증류수와 함께 30 내지 60분정도 지르코니아 볼에 의해 그라인딩될 수 있다.

[0080] 질화물 분말과 볼의 비율은 무게비로 1:(2-5)가적당하며 바람직하게는 1:3정도이다. 그라인딩 이후에는 상기 형광체 분말은 20 ~ 25㎛ 금속체를 통해 분리되어 질 수 있다.

[0081] 최종적으로 상기 분리된 형광체 분말은 필터되고 증류수에 의해 수회 세척되며 70 ~ 90℃에서 수시간정도 건조된다.

[0082] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조되는 $Me_{2-x}R_xSi_5N_8$ (0<x<1)의 조성을 가지며 분말크기가 2.5 ㎛이하를 가지는 질화물 형광체, 또는 $Me_{2-x}R_xSi_5N_{8-y}F_{3y}$ (0<x<1, 0<y<0.5)의 조성을 가지며 분말크기가 2.5 ㎛이하를 가지는 질화물 형광체를 제공할 수 있다.

[0083] 본 발명에 의해 제조된 질화물 형광체는 2.5 ㎛보다 작은 분말크기를 가지며, 바람직한 크기는 0.5 to 2.0 ㎛의 크기가 된다. 또한 상기 형광체는 고결정성 입자로서 매우 우수하고 안정적인 광학적 특성을 가진다.

[0084] 또한 상기 방법에 의해 얻어진 질화물 형광체 분말은 LED 소자의 특성을 확인하기 위해 고분자 수지와 적당량을 혼합하여 청색광에 사용되는 InGaN계열의 물질과 함께 사용되어 발광소자로 제조될 수 있다. 이 경우 UV-블루

광원을 포함하는 발광소자의 표면에 본 발명의 형광체가 패키징될 수 있다.

[0085] 상기 발광소자는 세륨 활성화된 이트륨-알루미늄 산화물 또는 세륨 활성화된 이트륨-가돌리늄-알루미늄 산화물을 포함하는 그룹으로부터 선택되는 형광체를 함유할 수 있어, LED소자 디스플레이 소자 등에 적용할 수 있으며, 특히 InGaN계열의 물질에 의해 방전된 청색광과 본 발명에 의해 제조된 적색광 형광체를 포함하는 발광소자를 사용할 수 있다.

[0086] 상기 우수한 특성들은 연소반응에 의해 유래한 것 뿐만 아니라 생성된 형광체가 불소이온을 함유함으로써 유래한 장점으로 인식되며, 구체적으로 불소이온은 연소공정시 다음과 같은 다중의 역할을 하는 것으로 추정된다.

[0087] (1) 불소이온은 가스전이반응(gas-transport reactions)을 유발하여 쉽게 증발할수 있는 불화 실리콘류(SiF4,SiF2, etc.)로부터 고결정성 형광체입자를 제공한다.

[0088] (2) 불소이온은 열역학적으로 안정한 불화 스트론튬(SrF2, Tmelt=1470 oC) 등의 불화 알카리 토금속을 형성하며, 상기 불화물은 형광체입자의 표면에 얇은 막을 만들 수 있어 광학적 특성을 개선 할 수 있다.

[0089] (3) 본 발명에 의해 제조될 수 있는 불화물(NaF, SrF2)의 용융염은 플럭스로서 작용하여 연소반응의 전환율을 증가시킬 수 있다.

[0090] (4) 불소이온은 형광체의 결정격자내로 확산 되어 부분적으로 N-3이온에 치환될 수 있어, 본 발명의 형광체의 광학특성에 기여 할 수 있다.

[0091] 한편 입자가 미세화(2.5㎛이하) 되면(기존 방법으로 제조되는 분말의 크기는 7~8㎛이상) 광특성이 현저히 향상되는 이유는

[0092] (1) 비표면적의 증대로 인해 굵은 입자에 비해 입자표면의 Eu(활성제)의

[0093] 농도가 증가하므로 광도가 증가한다.

[0094] (2) 굵은 입자에 비해 상대적으로 겉보기비중이 감소하므로 LED적용시 침강이 되지 않아 광효율이 증가하여 적은양을 사용해도 효과를 볼 수 있다.

발명의 효과

[0095] 본 발명의 제조방법에 따라 제조되는 질화물 형광체는 적색광원의 성질을 가지며, 또한 청색광원의 형광체와 조합되어 사용되어 질 수 있다. 또한 고효율을 가진 발광소자로 적용이 가능하다. 또한 상업적으로 입수 가능한 원료들을 사용하고 원료의 단가가 경제적이므로, 기존의 제조방법에 비해 유리한 장점을 가질 수 있다. 특히 입자의 미세화를 통한 LED패키지 적용 시 중량비에 의한 원가절감을 이룬다.

[0096] 아울러 적색광원의 형광체를 위한 전자산업의 증가하는 요구에 맞추어 본 발명에서 제공하는 불소를 함유하는 질화물형광체는 향후 유용한 대안으로 자리 잡을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0097] 도 1. 실시예 1에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$ 형광체의 XRD 패턴

도 2. 실시예 1에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$ 형광체의 SEM 사진

도 3. 실시예 2에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 형광체 XRD 패턴

도 4. 실시예 2에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 형광체의 SEM 사진

도 5. 실시예 3에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 형광체 XRD 패턴

도 6. 실시예 3에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 형광체의 SEM 사진

도 7. 실시예 4에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 형광체 XRD 패턴

도 8. 실시예 4에 따라 제조된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 형광체의 SEM 사진

도 9. 실시예 1에 따라 제조된 $Ca_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$형광체 XRD 패턴

도 10. 실시예 1에 따라 제조된 $Ca_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$형광체의 SEM 사진

도 11. 실시예 1에 따라 제조된 $Ba_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$형광체 XRD 패턴

도 12. 실시예 1에 따라 제조된 $Ba_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$형광체의 SEM 사진

도 13. 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 적색 형광체의 LED PKG 스펙트럼

도 14. 실시예 1 내지 실시예 4에 따라 제조된 적색 형광체의 여기 스펙트럼

도 15. 정규화 된 발광강도 대 파장 (Normalized radian Flux vs Wavelength) (Chip: 452.5-455.0 nm):

5% phosphor($Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$YF는 개질된 형광체-수지 복합체, BR101A-YF와 BR102C-YF는 기준 형광체-수지 복합체).

도 16. 정규화 된 발광강도 대 파장(Normalized radian Flux vs Wavelength) (Chip: 452.5-455.0 nm):

10% phosphor($Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$YF는 개질된 형광체-수지 복합체, BR101A-YF와 BR102C-YF는 기준 형광체-수지 복합체).

도 17. 450~452.5nm블루칩위에 황색YAG 및 적색형광체 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 의 LED PKG적용시 비교샘플과의 광특성 비교 (비교샘플(BR102C),SY-LESI3 : 00902 : BR-101 ; 10 : 10 : 2.8 : 0.125, $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$, SY-LESI3 : 00902 : SSN-47; 10 : 10 : 2.8 : 0.06)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0098] 이하 실시예를 통하여 본 발명의 질화물 형광체의 제조방법 및 발광소자에의 응용을 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0099] 형광체의 결정구조와 표면 모포로지는 Cu Ka radiation X선 회절기(Siemens D5000, Germany)와 SEM(JSM 5410, JEOL, Japan)에 의해 측정되었고 형광체의 분말크기는 레이저 입도분석방법(LPSA)에 의해 Malvern M 7 UK particle size analyzer 분석기기에 의해 수행되었다.

[0100] 형광체 분말의 photoluminescence analysis (PL) 는 InGaN 층상에 5 to 10 %의 형광체 분말을 레진과 혼합하여 증착하여 LED 소자특성을 평가하였다.

[0101] 형광 스펙트럼은 450 nm 여기파장의 Xe 램프와 Fluorescence spectrophotometer (F-7000, Hitachi, Japan)을 사용하였다.

[0102] 형광체 분말의 photoluminescence analysis (PL) 는 Xe lamp 여기 파장 355 nm 의 Fluorescence spectrophotometer(F-7000, Hitachi, Japan) 을 사용하여 측정되었다.

[0103] 형광체 분말내 불소농도(wt %) 는SEA 5120 Fluorescence X-ray Element Monitor (Seiko Instruments Inc.)에 의해 측정되었고 형광체의 특성은 표 1에 상세히 기재하였다.

[0104]

[0105] **[실시예 1]**

[0106] 52.8g의 염화스트론튬($SrCl_2$)과 47.6g 의 소듐아자이드(NaN_3), 18.6 g의 실리콘분말(Si) 및 1.2g 의 산화유로피윰(Eu_2O_3) 을 고분자 재질의 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 회전스피드 ω=150 rotation/minute로 2시간 동안 볼밀하여 반응 혼합물을 제조하였다.

[0107] 상기 제조한 반응혼합물을 종이컵을 사용하여 지름 4cm의 종이컵에 충진하여 펠렛화하였다. 상기 펠렛의 밀도를 측정하니 1.0 g/cm^3로 측정되었다.

[0108] 연소반응의 착화는 상기 니크롬선의 가열하에 고순도 질소상에서 2.0 MPa의 압력하에서 진행되었고 연소공정이 완료된 후에 반응혼합물을 상온으로 냉각시켰다.

[0109] 반응생성물의 표면층을 2 mm 의 두께로 제거하였다. 이후 반응 후 펠렛의 나머지 부분을 그라인딩하고, 부반응물(reaction by-product)을 제거하고 생성물을 정제하기위해 그라인딩된 분말을 500 ml 비이커에 쏟아 넣었다.

[0110] 얻어진 형광체를 정제하기 위해 뜨거운 증류수로 부반응물인 NaCl을 세척하였다. 이후 HCl:H_2O (무게비로 1:5)로 희석된, 산처리된 증류수를 사용하여 2회 세척 후에 산성분을 제거하기 위해 소량의 수산화나트륨 용액을 첨가하여 비이커 내 산성분을 중화한다.

[0111] 이후 순수한 증류수로 수회 세척한 후 70-90℃에서 10시간 이상 건조한다.

[0112] 생성된 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$ 형광체의 결정구조와 표면 모포로지는 Cu Ka radiation X선 회절기 (Siemens D5000, Germany)와 SEM(JSM 5410, JEOL, Japan)에 의해 측정되었고, 형광체 분말의 photoluminescence analysis (PL) 는 Xe lamp 여기 파장 355 nm 의 Fluorescence spectrophotometer (F-7000, Hitachi, Japan) 을 사용하여 측정되었다.

[0113] 형광체의 조성분석은 순수한 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$로 확인(도1)되었고, 형광체의 분말크기는 10.0 ㎛이하(도2)로 나타났다. 이때 LED PKG발광강도는 표1과 같이 비교샘플(BR102C)보다 102%로서 약간 높은 값을 보이고 있다.

[0114]

[0115] **[실시예 2]**

[0116] 52.8g의 염화스트론튬($SrCl_2$)과 47.6g 의 소듐아자이드(NaN_3), 18.6 g의 실리콘분말(Si) 및 1.2g 의 산화유로피윰(Eu_2O_3)과 2.25g의 Na_2SiF_6을 사용하여 반응혼합물을 제조한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정이었다.

[0117] 얻어진 불소가 함유된 형광체의 조성은 Sr1.95Eu0.05Si5N7.95F0.15 로 확인(도3) 되었고. 형광체의 분말크기는 1.0 ㎛이하(도4)로 나타났다. 이와 같이 반응 시 F이온을 첨가하면 최종 형광체의 크기가 줄어듬을 알 수 있었다. 이때 LED PKG발광강도는 표1과 같이 비교샘플(BR102C) 보다 117%로서 높은 값을 보이고 있다.

[0118] **[실시예 3]**

[0119] 52.8g의 염화스트론튬($SrCl_2$)과 47.6g 의 소듐아자이드(NaN_3), 18.6 g의 실리콘분말(Si) 및 2.0g 의 산화유로피윰(Eu_2O_3)과 2.2g의 AlF3 을 사용하여 반응혼합물을 제조한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정이었다.

[0120] 얻어진 불소가 함유된 형광체의 조성은 $Sr_{1.92}Eu_{0.08}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$로 확인(도5) 되었고. 형광체의 분말크기는 1.0 ㎛이하(도6)로 나타났다. 역시 반응 시 F이온을 첨가하면 최종 형광체의 크기가 줄어 듬을 알 수 있었다. 이때 LED PKG발광강도는 표1과 같이 비교샘플(BR102C) 보다 115%로서 높은 값을 보이고 있다.

[0121] **[실시예 4]**

[0122] 52.8g의 염화스트론튬($SrCl_2$)과 47.6g 의 소듐아자이드 (NaN_3), 18.6 g의 실리콘분말(Si) 및 4.8g 의 산화유로피윰(Eu_2O_3)과 2.25g의 Na_2SiF_6 을 사용하여 반응혼합물을 제조한 것이외에는 실시예 1과 동일한 공정이었다.

[0123] 얻어진 불소가 함유된 형광체의 조성은 $Sr_{1.8}Eu_{0.2}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$로 확인(도7) 되었고. 형광체의 분말크기는 1.0 ㎛ 이하(도8)로 나타났다. 역시 반응 시 F이온을 첨가하면 최종 형광체의 크기가 줄어 듬을 알 수 있다. 이때 LED PKG발광강도는 표1과 같이 비교샘플(BR102C) 보다 105%로서 약간 높은 값을 가졌다.

[0124] **[실시예 5]**

[0125] 44.5 g 의 염화칼슘($CaCl_2$)과 52g 의 소듐아자이드 (NaN_3), 27.5 g의 실리콘분말(Si) 및 1.35g 의 산화유로피윰(Eu_2O_3)과 1.9g의 Na_2SiF_6 을 사용하여 반응혼합물을 제조한 것이외에는 실시예 1과 동일한 공정이었다.

[0126] 얻어진 불소가 함유된 형광체의 조성은 $Ca_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 로서 단일상 칼슘실리콘-나이트라이드 패턴을 보여주었고(도9),형광체의 분말크기는 1.0 ㎛이하(도10)로 나타났다. 역시 반응 시 F이온을 첨가하면 최종 형광체의 크기가 감소함을 알 수 있다. 그러나 이때 LED PKG발광강도는 비교샘플(BR102C) 보다 93%로서 오히려 감소 되었다.

[0127]

[0128] **[실시예6]**

[0129] 52.05g의 염화바륨($BaCl_2$)과 35.7g 의 소듐아자이드 (NaN_3), 14.0 g의 실리콘분말(Si) 및 0.9g 의 산화유로피움(Eu_2O_3)과 1.9g의 AlF_3 을 사용하여 반응혼합물을 제조한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 공정이었다.

[0130] 얻어진 불소가 함유된 형광체의 조성은 $Ba_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 로 확인(도11)되었고. 형광체의 분말크기는 1.0 ㎛이하(도12) 이며, 역시 반응시 F이온을 첨가하면 최종 형광체의 크기가 줄어 듬을 알 수 있다. 이때 LED PKG 발광강도는 비교샘플(BR102C) 보다 80%로서 오히려 감소 되었다.

[0131]

[0132] **[실시예7]**

[0133] 실시예2와 같은 공정으로 제조된 적색 형광체를 첨가량에 따라 청색Chip(파장: 452.5-455.0 nm)에 패키지화 했을 때 정규화 된 발광강도 대 파장 (Normalized radian Flux vs Wavelength)을 표준샘플 (BR101A-YF 와 BR102C-YF)과 비교하여 도15(적색 형광체 첨가량 5%)와 도16(적색 형광체 첨가량 10%)에 나타내었다. 그림에 의하면 본 제품은 표준샘플에 비하여 발광강도가 적게는 10배에서 많게는 수십배에 달함을 보이므로 LED적용 효과가 매우 우수함을 보인다.

[0134] **[실시예8]**

[0135] LED적용(BLU:Back Light Unit)을 위하여 실시예2와 같은 공정으로 제조된 적색 형광체를 청색Chip(파장:450~452.5nm)에 패키지화 했을 때 광특성을 표준샘플 (BR102C)과 비교하여 도17에 표시하였다. 이때 불루칩 위의 주제, 경화제, 황색형광체 YAG 및 적색형광체 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$ 의 조성비는 아래와 같다.((비교샘플 BR102C), SY-LESI3 : 00902 : BR-101 ; 10 : 10 : 2.8 : 0.125, (본 제품 $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_{7.95}F_{0.15}$), SY-LESI3 : 00902 : SSN-47;10 : 10 : 2.8 : 0.06). 그림에 의하면 주제, 경화제 및 황색형광체 YAG의 조성비(10 : 10 : 2.8)를 상기와 같이 동일하게 하고 본제품(적색형광체)의 양을 비교샘플에 비해 48%의 양(비교샘플 : 본 제품 = 0.125 : 0.06)만 첨가해도 동일 색좌표와 기울기가 구현되며, LED제품의 발광강도가 약4%증가함을 알 수 있다. 따라서 본제품은 양산시 중량비에 의한 원가 절감이 현저함을 알 수 있다.

[0136]

[0137] 표 1. 제조된 실리콘 나이트라이드 계 형광체의 광학특성

Name	Int.,(%)	DWL	BAND-W	CIE-x	CIE-y	D, (mm)	F^-, wt %
Reference (BR102C)	100	619	76	0.618	0.376	8.2	0
실시예 1	102	613	75	0.611	0.373	2.0	0
실시예 2	117	613	72	0.612	0.369	2.0	0.7
실시예 3	115	619	77	0.618	0.375	2.0	0.8
실시예 4	105	627	84	0.625	0.380	2.0	0.75

[0138]

[0139] Int. % : $Sr_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$ 형광체 분말의 상대방출강도(기준샘플은 BR102C)

[0140] DWL : Dominant Wavelength

[0141] BAND-W : 방출 밴드 폭

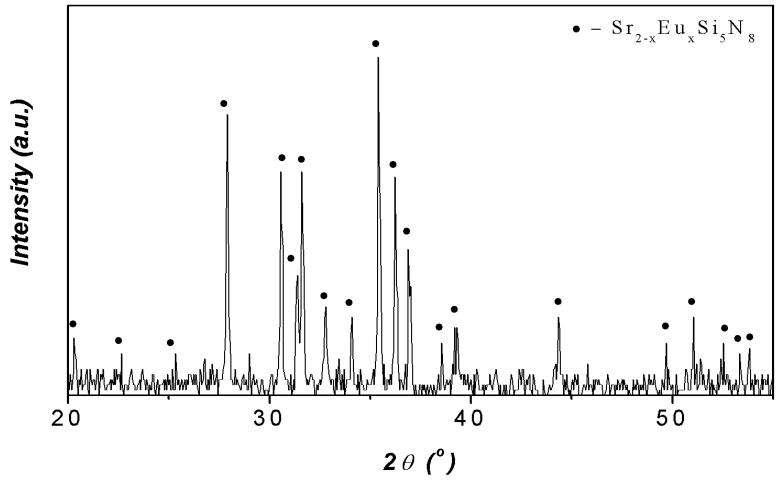
[0142] CIE-x, CIE-y : color coordinates;

[0143] D : particles diameter;

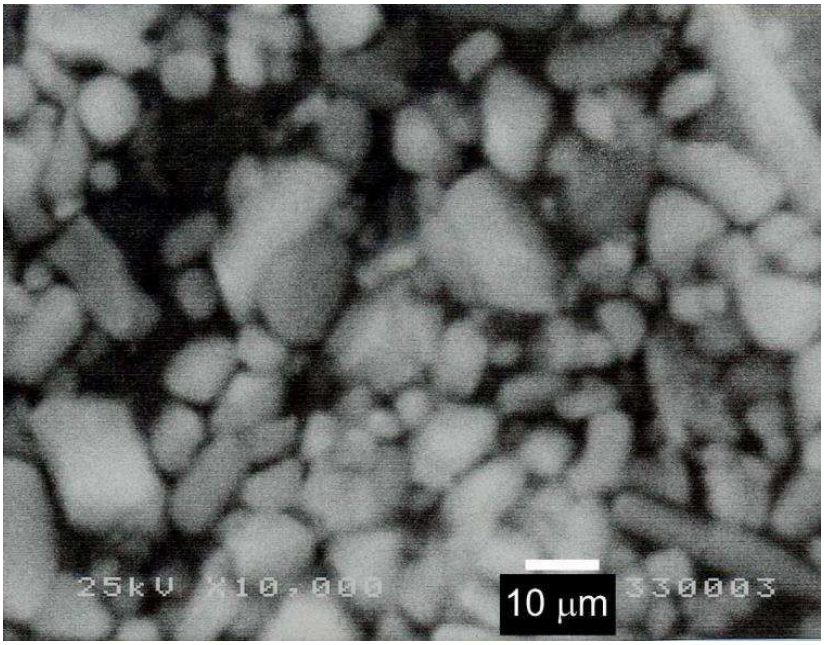
[0144] F- : 불소 질량농도

도면

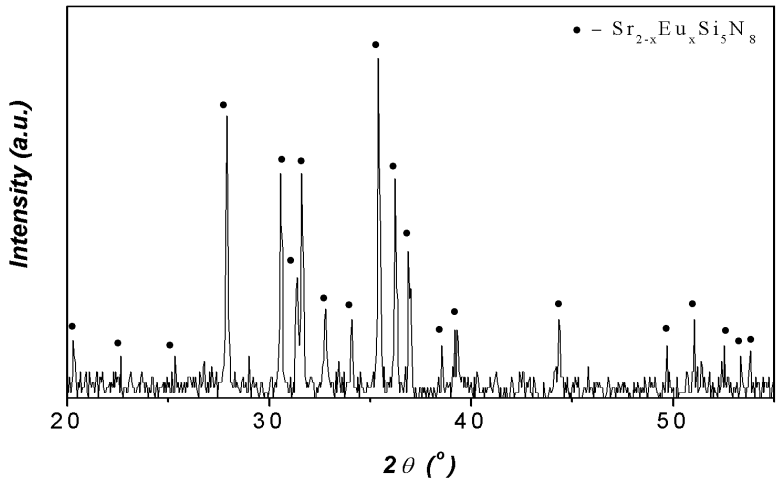
도면1



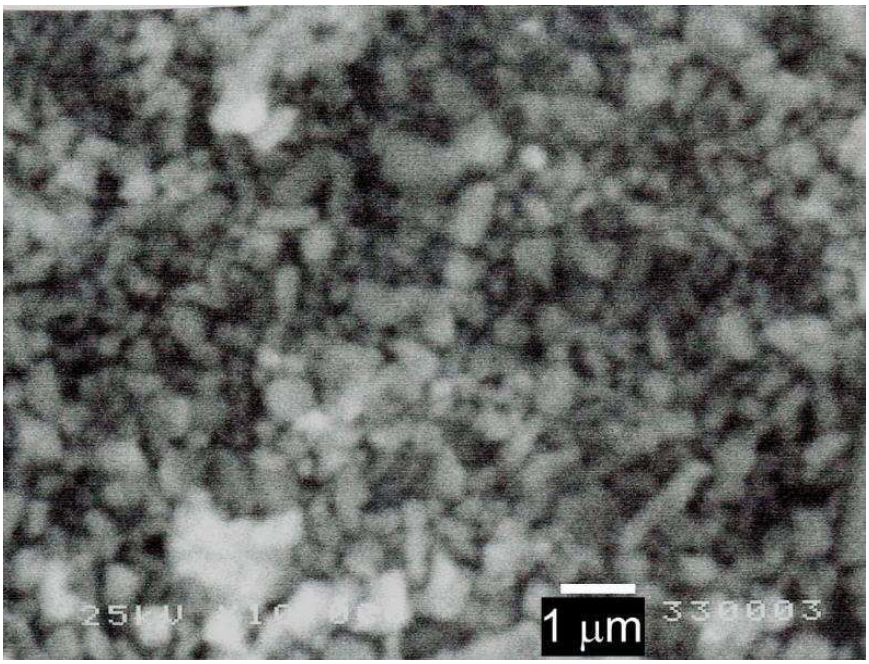
도면2



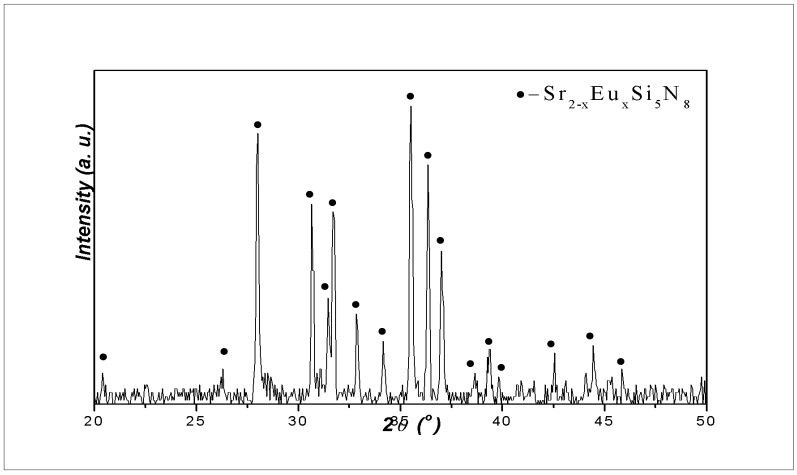
도면3



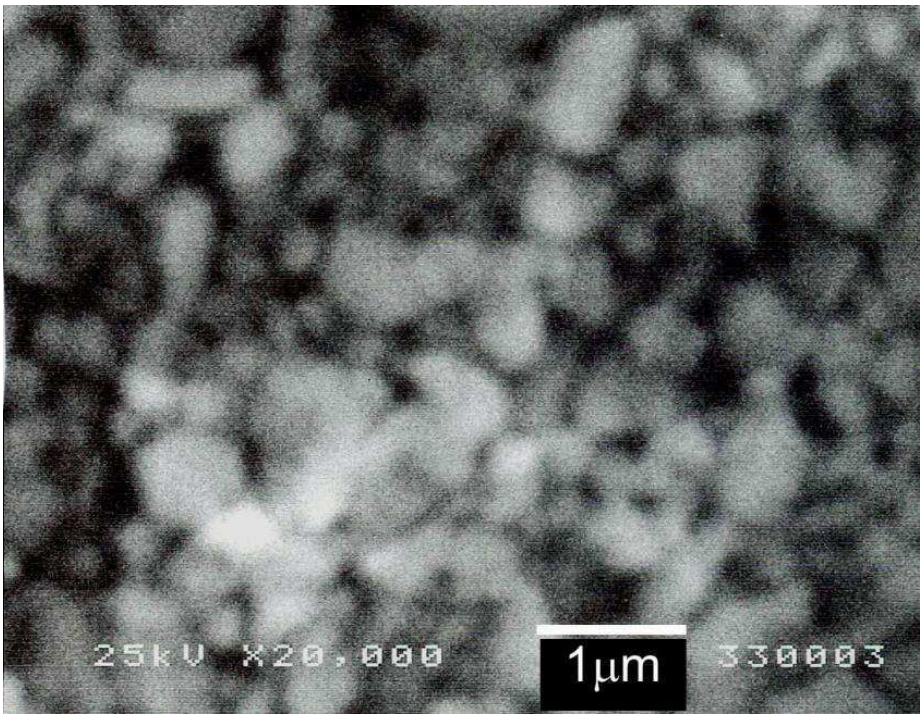
도면4



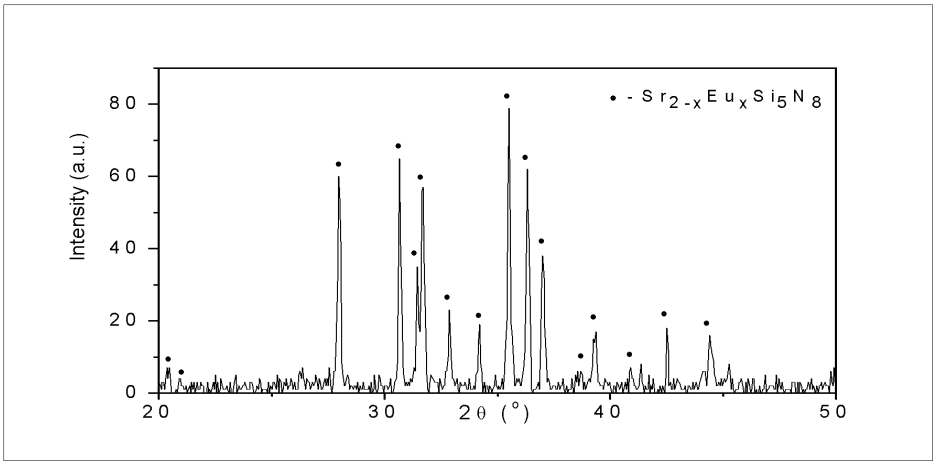
도면5


●-Sr2-xEuxSi5N8
Intensity (a. u.)
20
25
30
35
40
45
50
2θ (°)

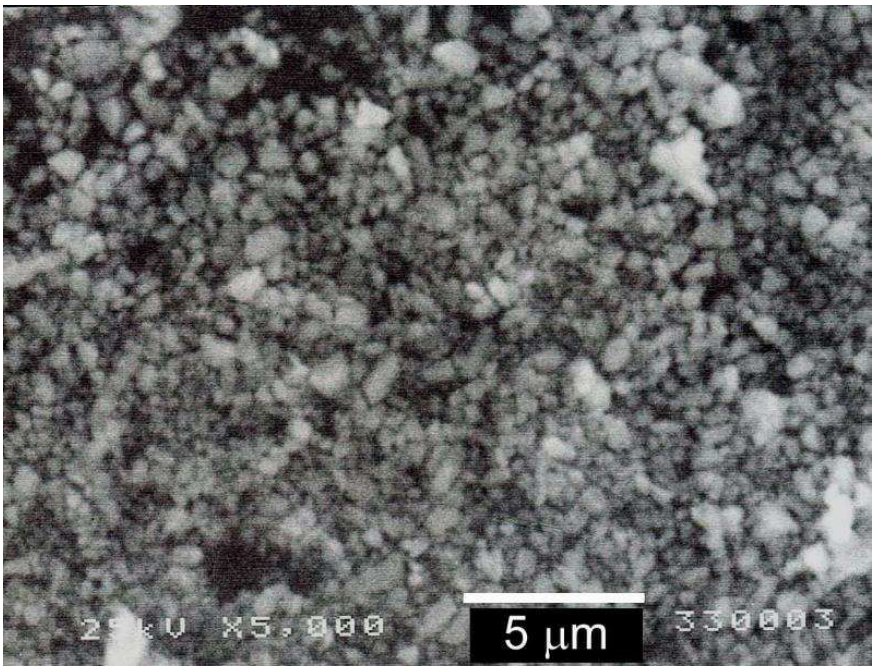
도면6


25kV X20,000
1μm
330003

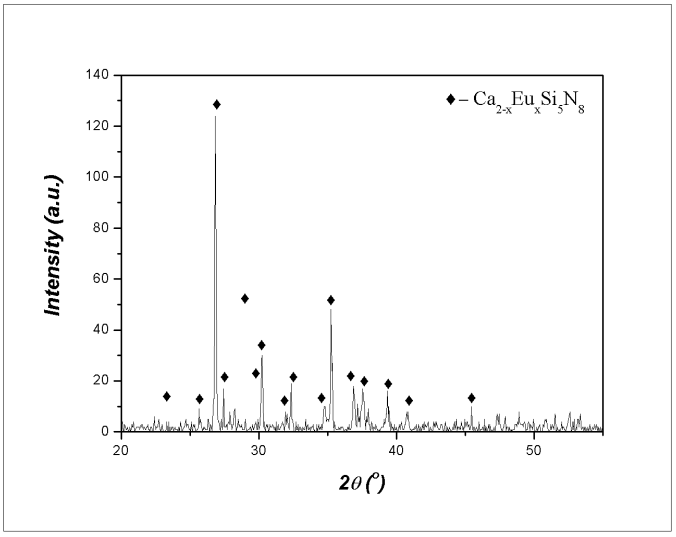
도면7



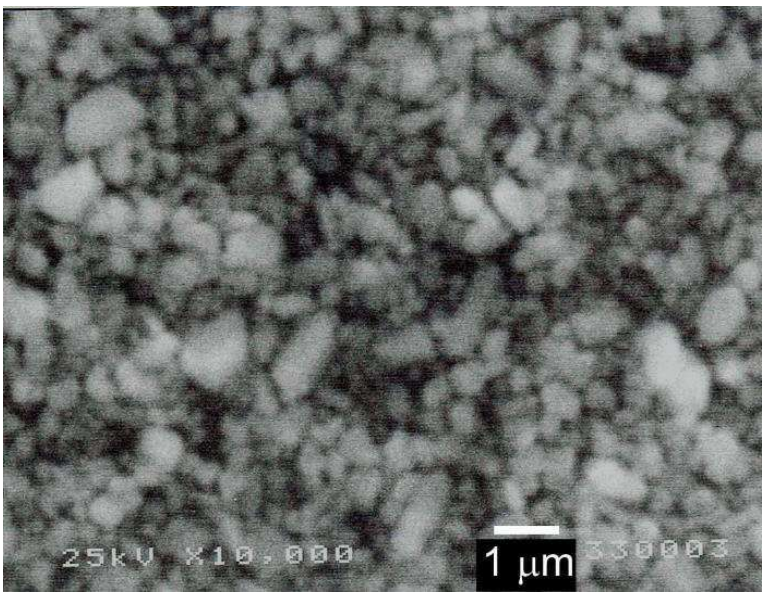
도면8



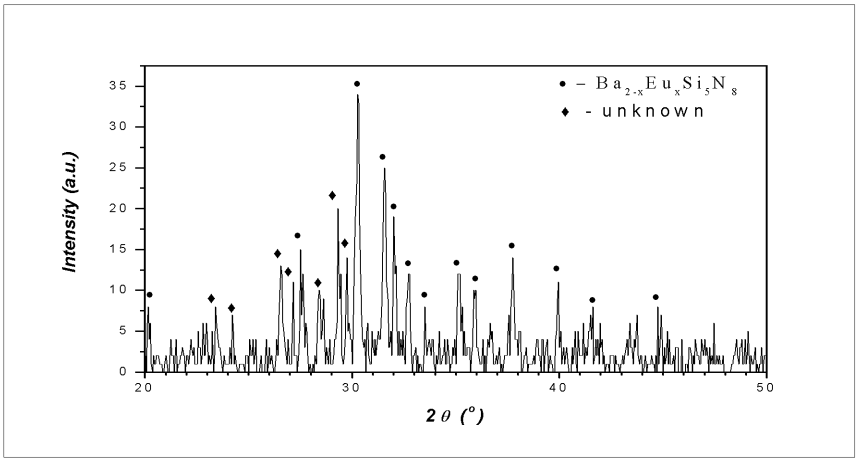
도면9



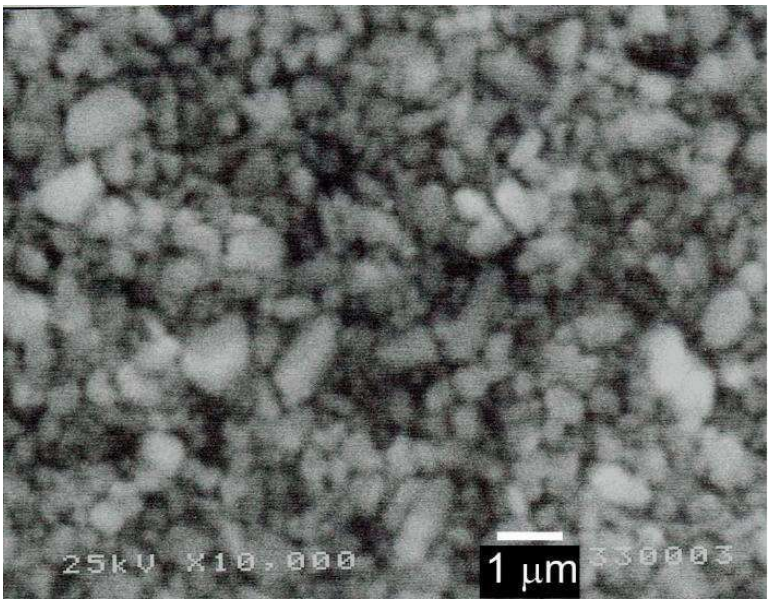
도면10



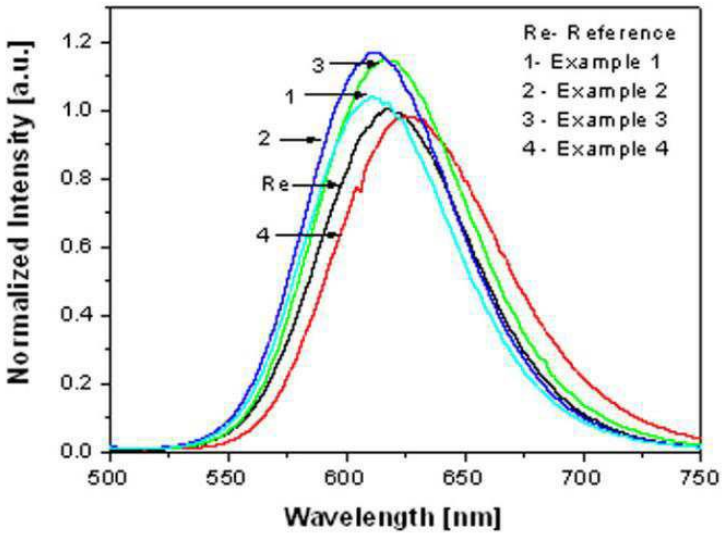
도면11



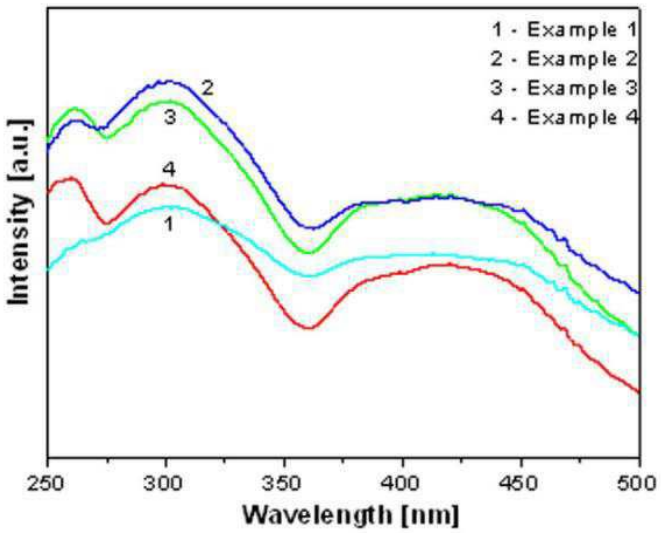
도면12


25kV X10,000
1 μm
230003

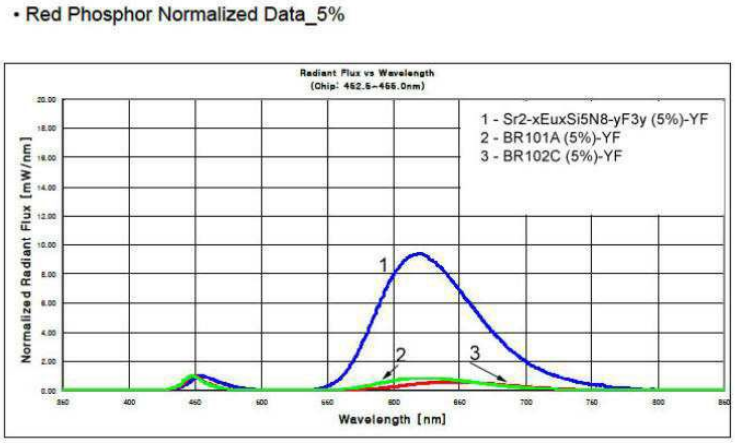
도면13


Re- Reference
1- Example 1
2 - Example 2
3 - Example 3
4 - Example 4
3
1
2
Re
4
Normalized Intensity [a.u.]
Wavelength [nm]
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
500
550
600
650
700
750

도면14

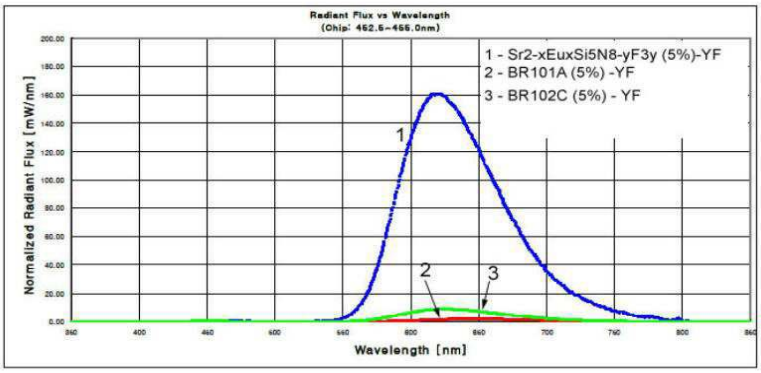

1 - Example 1
2 - Example 2
3 - Example 3
4 - Example 4
Intensity [a.u.]
Wavelength [nm]
250
300
350
400
450
500

도면15


• Red Phosphor Normalized Data_5%
Radiant Flux vs Wavelength
(Chip: 452.5~455.0nm)
1 - Sr2-xEuxSi5N8-yF3y (5%)-YF
2 - BR101A (5%)-YF
3 - BR102C (5%)-YF
Normalized Radiant Flux [mW/nm]
Wavelength [nm]

도면16

• Red Phosphor Normalized Data_10%



도면17

3. 측정 raw Data

No	Chrom x	Chrom y	Color Tem (K)	Gen CRI	Cd (cd)
1	0.3454	0.3602	5.018	66.4	6240
2	0.3468	0.3633	4.978	66.9	6407
3	0.3503	0.3676	4.870	65.1	6393
4	0.3460	0.3599	5.031	66.6	6309
5	0.3510	0.3702	4.858	65.7	6348
6	0.3487	0.3646	4.914	65.8	6268
7	0.3464	0.3620	4.987	66.6	6359
8	0.3469	0.3646	4.906	65.6	6286
9	0.3440	0.3588	5.085	67.2	6272
10	0.3506	0.3676	4.858	65.6	6369
11	0.3487	0.3647	4.916	65.1	6295
12	0.3449	0.3588	5.035	67.0	6289
13	0.3481	0.3637	4.932	66.0	6295
14	0.3472	0.3639	4.965	66.1	6300
15	0.3491	0.3648	4.900	65.4	6242
AVG	0.3477	0.3637	4.949	66.1	6314

M사 RED 형광체

No	Chrom x	Chrom y	Color Tem (K)	Gen CRI	Cd (cd)
1	0.3488	0.3711	4.935	64.1	6604
2	0.3483	0.3691	5.038	64.0	6526
3	0.3485	0.3691	4.936	63.4	6562
4	0.3478	0.3686	4.960	63.9	6539
5	0.3471	0.3670	4.979	64.2	6501
6	0.3450	0.3638	5.043	64.0	6566
7	0.3487	0.3699	4.932	63.6	6572
8	0.3489	0.3711	4.931	63.4	6537
9	0.3489	0.3705	4.929	63.9	6634
10	0.3518	0.3745	4.846	63.3	6535
11	0.3488	0.3690	4.992	63.7	6593
12	0.3447	0.3650	5.057	64.0	6508
13	0.3496	0.3716	4.909	62.9	6632
14	0.3480	0.3674	5.018	63.9	6542
15	0.3429	0.3603	5.110	64.6	6461
AVG	0.3474	0.3682	4.974	63.9	6558

충남대 SN-447

•RED 형광체는 CRI 66.1, IV 6314mcd
•SN-447은 CRI 63.9, IV 6558mcd

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제6항 중 a)희토류~반응혼합물 제공단계

【변경전】

실리콘분말(삭제 : 및 질소(N))의

【변경후】

실리콘분말의