



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월29일

(11) 등록번호 10-1487592

(24) 등록일자 2015년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/65 (2006.01) C09K 11/59 (2006.01)

C09K 11/55 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0028596

(22) 출원일자 2013년03월18일

심사청구일자 2013년03월18일

(65) 공개번호 10-2014-0039956

(43) 공개일자 2014년04월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-211074 2012년09월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US20120104317 A1\*

JP2010031201 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

가부시끼가이샤 도시바

일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자

후쿠다 유미

일본 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 1방 1고 가  
부시끼가이샤 도시바 지적재산부 내

마츠다 나오토시

일본 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 1방 1고 가  
부시끼가이샤 도시바 지적재산부 내

(74) 대리인

장수길, 박충범, 이중희

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이지민

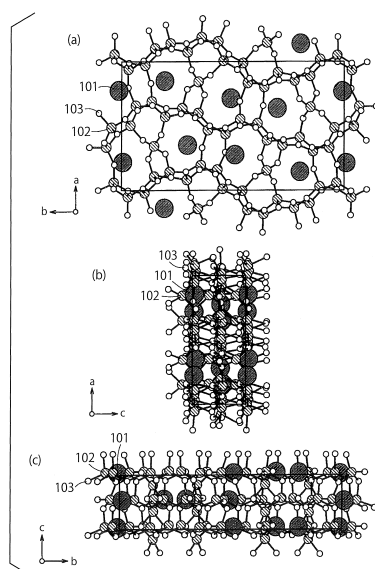
(54) 발명의 명칭 형광 물질, 발광 장치 및 형광 물질의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명에 따른 형광 물질은 250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광으로 여기한 경우, 500 내지 600nm의 파장 범위 내의 피크를 갖는 광을 발광하고, 560nm에서  $4 \times 10^{-5}$  이하의 광흡수 계수  $\alpha_{560nm}$ 를 갖는다. 형광 물질은 다음 화학식 (1)로 표시된다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



화학식 (1):



여기서, M은 Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, 및 K 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원소이며, x, y, z, u 및 w는 각각 다음의 조건을 만족시키는 변수임.

$$0 < x \leq 1,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1,$$

$$2 \leq z \leq 3.5$$

$$u \leq 1,$$

$$1.8 \leq z-u \text{ 및}$$

$$13 \leq u+w \leq 15$$

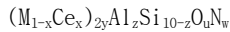

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광으로 여기한 경우, 500 내지 600nm의 파장 범위 내의 피크를 갖는 광을 발광하고, 560nm에서  $4 \times 10^{-5}$  이하의 광흡수 계수  $\alpha_{560nm}$ 를 갖고, 다음 화학식 (1)로 표시되는, 형광 물질.

화학식 (1):



(여기서, M은 Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, 및 K 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원소이며, x, y, z, u 및 w는 다음의 조건을 만족시키는 변수임.

$$0 < x \leq 1,$$

$$0.8 \leq y \leq 1.1,$$

$$2 \leq z \leq 3.5,$$

$$u \leq 1,$$

$$1.8 \leq z - u \text{ 및}$$

$$13 \leq u + w \leq 15)$$

### 청구항 2

제1항에 있어서,

M이 Sr인, 형광 물질.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

560nm에서 광흡수 계수  $\alpha_{560nm}$ 와 430nm에서 광흡수 계수  $\alpha_{430nm}$ 는,  $\alpha_{560nm} / \alpha_{430nm}$ 의 비가  $4.4 \times 10^{-4}$  이하인 조건을 만족시키는, 형광 물질.

### 청구항 4

250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 발광 소자와,

상기 발광 소자로부터의 광을 수용할 때 황색 발광하는 형광체(phosphor)를 함유하는 발광층(luminescent layer)을 포함하고,

황색 발광 형광체는 제1항에 따른 형광 물질인, 발광 장치.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 발광층은 녹색 발광하는 형광체 및 적색 발광하는 형광체를 더 함유하는, 발광 장치.

### 청구항 6

250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 발광 소자와,

상기 발광 소자로부터의 광을 수용할 때 황색 발광하는 형광체와 상기 발광 소자로부터의 광을 수용할 때 청색 발광하는 다른 형광체를 함유하는 발광층을 포함하고,

황색 발광 형광체는 제1항에 따른 형광 물질인, 발광 장치.

#### 청구항 7

제1항에 따른 형광 물질의 제조 방법으로서,

M의 질화물 및 탄화물로부터 선택되는 M 원료와, Al의 질화물, 산화물 및 탄화물로부터 선택되는 Al 원료와, Si의 질화물, 산화물 및 탄화물로부터 선택되는 Si 원료와, Ce의 산화물, 질화물 및 탄산염으로부터 선택되는 Ce 원료를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계와,

상기 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는, 형광 물질의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 혼합물은 5기압 이상의 압력하에 1500 내지 2000℃의 온도에서 소성되는, 형광 물질의 제조 방법.

#### 청구항 9

제7항에 있어서,

상기 혼합물은 질소 분위기에서 소성되는, 형광 물질의 제조 방법.

#### 청구항 10

제7항에 있어서,

상기 원료의 혼합물을 덩개를 가진 도가니에 배치한 후 상기 소성 단계를 행하는, 형광 물질의 제조 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 도가니를 또한 덩개를 가진 외부 용기 내에 배치한 후 상기 소성 단계를 행하는, 형광 물질의 제조 방법.

#### 청구항 12

제7항에 있어서,

소성 단계 후에 생성물을 세정하는 단계를 더 포함하는, 형광 물질의 제조 방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 출원은 2012년 9월 25일 출원된 이전 일본 특허 출원 제2012-211074호로부터의 우선권의 이점에 기초하여 이를 청구하고, 그 전체 요지는 본 명세서에 참조로 인용된다.

[0002] 본 발명의 실시 형태는, 형광 물질, 발광 장치 및 형광 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0003] 백색 발광 장치는, 예를 들어 청색LED, 청색광에 의한 여기(excitation)에 의해 적색광을 발광하는 형광 물질, 및 청색광에 의한 여기에 의해 녹색광을 발광하는 다른 형광 물질의 조합을 포함한다. 그러나, 청색광에 의한 여기에 의해 황색광을 발광하는 형광 물질을 함유하면, 보다 적은 종류의 형광 물질을 사용하여 백색 발광 장치를 구성할 수 있다. 이러한 황색 발광 형광 물질은, Eu 활성화 오토실리케이트 형광체(phosphor)를 포함한다.

[0004] 이러한 황색 발광 형광 물질은 다양한 용도가 검토되고 있고, 따라서 온도 특성, 양자 효율, 및 연색성에 대해 형광 물질에 대한 요구가 높아지고 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0005]

도 1은  $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 의 결정 구조를 도시하는 도면.

도 2는 일 실시 형태에 따른 발광 장치를 개략적으로 도시한 수직 단면도.

도 3은 다른 실시 형태에 따른 발광 장치를 개략적으로 도시한 수직 단면도.

도 4는 제1 실시예 및 제1 비교예에서 얻은 형광 물질의 발광 스펙트럼.

도 5는 제1 실시예 및 제1 비교예에서 얻은 형광 물질의 흡수 스펙트럼.

도 6은 제1 실시예 및 제1 비교예에서 얻은 형광 물질의 흡수 스펙트럼.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0006]

이하, 실시 형태를 도면을 참조하여 설명한다.

[0007]

본 발명의 실시 형태는, 250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광으로 여기했을 때, 500 내지 600nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 형광 물질을 제공하고, 560nm에서 흡수 계수  $\alpha_{560\text{nm}}$ 는  $4 \times 10^{-5}$  이하를 갖고, 다음 화학식 (1)에 의해 표현된다.

[0008]

$(\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2y}\text{Al}_z\text{Si}_{10-z}\text{O}_u\text{N}_w$  화학식 (1)

[0009]

(여기서, M은 Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na, 및 K 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원소이며, x, y, z, u 및 w는 다음의 조건을 각각 만족시키는 변수임.

[0010]

$0 < x \leq 1$ ,

[0011]

$0.8 \leq y \leq 1.1$ ,

[0012]

$2 \leq z \leq 3.5$ ,

[0013]

$u \leq 1$ ,

[0014]

$1.8 \leq z-u$ , 및

[0015]

$13 \leq u+w \leq 15$ )

[0016]

본 실시형태는 이하에서 상세히 설명된다.

[0017]

본 실시형태에 따른 형광 물질은 250 내지 500nm의 파장 범위 내의 피크를 갖는 광으로 여기했을 때, 500 내지 600nm의 파장 범위 내의 피크를 갖는 광을 발광하고, 이 때문에 황록색으로부터 귤색 범위의 광을 발광할 수 있는 형광체이다. 황색광을 주로 발광하기 때문에, 이 형광 물질은 이후 종종 "황색 발광 형광체"라고 한다. 이 황색 발광 형광체는, 그 발광 파장 영역에서 작은 양의 광을 흡수하는 것을 특징으로 하고 있다. 구체적으로는, 실시 형태의 형광 물질은 560nm에서 흡수 계수( $\alpha_{560\text{nm}}$ )가  $4 \times 10^{-5}$ 이하이며, 바람직하게는  $2 \times 10^{-5}$ 이하이다. 이러한 형광 물질은,  $\text{Sr}_2\text{Si}_7\text{Al}_3\text{ON}_{13}$ 의 결정 구조와 실질적으로 같은 결정 구조를 갖는 모재를 포함하고, 이 모재는 Ce 등의 발광 중심 원소로 활성화된다. 본 실시 형태에 따른 황색 발광 형광체는 하기 화학식 (1)로 나타내어진다.

[0018]

$(\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x)_{2y}\text{Al}_z\text{Si}_{10-z}\text{O}_u\text{N}_w$  화학식 (1)

[0019]

이 화학식에서, M은 Ba, Sr, Ca, Mg, Li, Na 및 K 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속 원소이며, 바람직하게는 Sr이고, x, y, z, u 및 w는 다음의 조건을 각각 만족시키는 변수이다.

[0020]

$0 < x \leq 1$ , 바람직하게는  $0.001 \leq x \leq 0.5$ ,

[0021]

$0.8 \leq y \leq 1.1$ , 바람직하게는  $0.85 \leq y \leq 1.06$ ,

[0022]

$2 \leq z \leq 3.5$ , 바람직하게는  $2.5 \leq z \leq 3.3$ ,

[0023]

$u \leq 1$ , 바람직하게는  $0.001 \leq u \leq 0.8$ ,

[0024]

$1.8 \leq z-u$ , 바람직하게는  $2.0 \leq z-u$ , 및

- [0025]  $13 \leq u+w \leq 15$ , 바람직하게는  $13.2 \leq u+w \leq 14.2$
- [0026] 금속 원소 M은, 발광 스펙트럼이 적절한 파장 범위 내에 피크가 위치하도록 Sr인 것이 바람직하다. 금속 원소 M과 조합하여 2종류 이상의 원소를 사용할 수 있다.
- [0027] 화학식에서, Ce는 발광 중심 원소로서 기능한다. 발광 중심 원소로서, Ce와 조합하여, Tb, Eu, 및 Mn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이 원소를 사용할 수 있다.
- [0028] 상기 화학식 (1)에 도시된 바와 같이, 금속 원소 M의 적어도 일부는 발광 중심 원소인 Ce로 치환된다. 본 실시 형태의 형광 물질은, 발광 중심 원소로서 Ce를 함유함으로써, 250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광에 의해 여기했을 때, 황록색으로부터 귤색의 범위에서 발광, 즉 500 내지 600nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 발광을 한다. 금속 원소 M의 적어도 0.1 몰%(즉, x가 적어도 0.001)이 발광 중심 원소 Ce로 치환되면, 형광 물질은 충분한 발광 효율을 얻을 수 있다. 금속 원소 M의 전량이 발광 중심 원소 Ce로 치환될 수 있지만(즉, x가 1일 수 있음), 발광 확률의 저하(이러한 종류의 저하는 종종 "농도 소광(concentration quenching)"이라 함)을 억제하기 위해, Ce로의 치환율을 50 몰% 이하(즉, x는 바람직하게 0.5 이하)인 것이 바람직하다. 따라서, 변수 x는 반드시  $0 < x \leq 1$ 의 조건을 만족시키고,  $0.001 \leq x \leq 0.5$ 인 것이 바람직하다.
- [0029] 변수 y는, 결정 결함을 억제하고, 효율의 저하를 방지하기 위해, 0.8 이상이며, 0.85 이상인 것이 바람직하다. 한편, 그러나, 변수 y는 과잉한 알칼리 토금속이 변이 상(variant phase)의 형태로 석출하는 것에 의한 발광 효율의 저하를 방지하기 위해서 1.1이하인 것이 필수적이고, 1.06이하인 것이 바람직하다. 따라서, 변수 y는  $0.8 \leq y \leq 1.1$ 인 것을 필수적으로 만족시키며,  $0.85 \leq y \leq 1.06$ 인 것이 바람직하다.
- [0030] 과잉한 Si가 변이 상의 형태로 석출하는 것에 의한 발광 특성의 저하를 방지하기 위해, 변수 z는 2이상인 것이 필수적이고, 2.5이상인 것이 바람직하다. 한편, 3.5를 초과하면, 과잉한 Al이 변이 상의 형태로 석출되어 발광 특성을 저하시킬 수 있다. 이로 인해, 변수 z는 3.5이하인 것이 필요하고, 3.3이하인 것이 바람직하다. 따라서, 변수 z는  $2 \leq z \leq 3.5$ 인 것이 필요하며,  $2.5 \leq z \leq 3.3$ 인 것이 바람직하다.
- [0031] 발광 효율을 저하시키는 결정 결함을 증가시키지 않도록, 변수 u는 1이하인 것이 필요하고, 0.8이하인 것이 바람직하다. 한편, 원하는 결정 구조를 유지하고, 발광 스펙트럼의 파장을 적절하게 유지하기 위해서는 0.001이상인 것이 바람직하다. 따라서,  $u \leq 1$ 의 조건인 것이 필요하며,  $0.001 \leq u \leq 0.8$ 인 것이 바람직하다.
- [0032] 실시 형태의 형광 물질이 원하는 결정 구조를 유지하여 형광 물질의 제조시에 변이 상이 형성되지 않도록 z-u의 값은 1.8이상인 것이 필요하며, 2.0이상인 것이 바람직하다. 마찬가지로의 이유로, u+w의 값은  $13 \leq u+w \leq 15$ 인 것이 필요하고,  $13.2 \leq u+w \leq 14.2$ 인 것이 바람직하다.
- [0033] 상술한 조건을 모두 만족하기 때문에, 본 실시 형태에 따른 형광 물질은, 250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광으로 여기했을 때, 연색성이 우수한 황색광을 높은 효율로 발광할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 따른 황색 발광 형광체는 온도 특성도 양호하다.
- [0034] 실시 형태의 황색 발광 형광체는,  $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 을 기초로 하고, 그의 구성 원소인 Sr, Si, Al, O 및 N이 다른 원소로 치환되거나 및/또는 Ce 등의 다른 금속 원소와 융합하여 고체 용액(solid solution)을 형성할 수 있다. 치환 등의 이러한 변형은 종종 결정 구조를 약간 변화시킨다. 그러나, 결정 구조, 원자가 차지하는 사이트 및 원자 좌표에 의존하는 원자 위치는, 골격 원자 간의 화학 결합이 끊어질 만큼은 크게 변경되지 않는다.
- [0035] 실시 형태에 따른 형광 물질은,  $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$ 과 실질적으로 동일한 결정 구조를 갖는 무기 화합물에 기초하고, 그의 구성 원소 M의 일부가 발광 중심 이온 Ce로 치환되며, 각 원소의 조성이 소정의 범위 내에 규정된다. 이러한 조건하에, 형광 물질은 우수한 온도 특성을 갖고 그 스펙트럼이 넓은 반값폭을 갖는 높은 발광 효율을 제공하는 바람직한 특성을 도시한다.
- [0036] 실시 형태에 따른 황색 발광 형광체는, 발광 파장의 영역에서의 낮은 흡광 계수를 갖는다. 구체적으로는, 560nm에서 흡수 계수  $\alpha_{560\text{nm}}$ 가  $4 \times 10^{-5}$ 이하인 것이 필요하고,  $2 \times 10^{-5}$ 이하인 것이 바람직하다. 560nm에서의 광흡수가 주로  $\text{Ce}^{4+}$  이온에 의한 것으로 생각되기 때문에, 560nm에서 작은 흡수 계수는  $\text{Ce}^{4+}$  이온의 함유량이 상대적으로 작다는 것을 나타낸다. 한편,  $\text{Ce}^{3+}$  이온의 함유량이 많으면, 청색 영역에서의 흡수가 많아지는 경향이 있다. 이로 인해, 형광체는 430nm에서 흡수 계수  $\alpha_{430\text{nm}}$ 이 큰 것이 바람직하고, 이에 의해  $\alpha_{560\text{nm}} / \alpha_{430\text{nm}}$ 의 비가 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는,  $\alpha_{560\text{nm}} / \alpha_{430\text{nm}}$ 이 5.5이하인 것이 바람직하고, 4.5이하인 것이 보다 바람직

하다.

[0037] 또한, 형광 물질의 흡수 계수는, 하기식에 따라 구할 수 있다.

[0038] 광흡수 계수

[0039] =광산란 계수 $\times$ 흡수율<sup>2</sup>/2/ 반사율

[0040] =3.96/ 입경/ 밀도

[0041] \*흡수율<sup>2</sup>/(1-흡수율)

[0042] 식에서, 광산란 계수는 입경과 밀도의 측정값에 의해 산출할 수 있다. 흡수율은 분광 광도계로 측정할 수 있고, 입경 d는 입도 분포계, 주사 전자 현미경, 형광 현미경으로 측정할 수 있다.

[0043] 발광 범위의 560nm 근방에서 광흡수가 적기 때문에, 형광 물질은 소위 "재 흡수"가 저감되어, 발광 효율이 개선된다.

[0044] 형광 물질에서, Ce 이온의 총량에 대한 Ce<sup>4+</sup> 이온량의 비는 550 내지 580nm 사이의 피크 파장을 갖는 광의 흡수율 Ry, 800nm에서 피크 파장을 갖는 광의 흡수율 Rr, 물질의 입경 d 및 밀도  $\rho$ 를 사용하여, 이하의 식에 의해 측정할 수 있다.

[0045]  $Ce^{4+}/Ce = 3.96/d/\rho \times \{Ry^2/(1-Ry) - Rr^2/(1-Rr)\} \times 10^4$

[0046] 여기서 값 Ry, Rr, 입경은 상기한 바와 마찬가지로의 방법으로 측정할 수 있다.

[0047] 이러한 방법으로 Ce<sup>4+</sup> 이온의 비율을 결정할 수 있는 이유는 가시 범위에서의 흡수가 Ce<sup>3+</sup> 이온뿐만 아니라 전 파장 범위에 균등하게 걸쳐있는 착색(Rr)과 Ce<sup>4+</sup> 이온에 의한 황색 범위에서의 선택 흡수(Ry) 때문이다.

[0048] 또한, 실시 형태에서 Ce<sup>4+</sup> 이온의 함유량이 광흡수와 관련된다고 생각되지만, 결정 결함과 관련시켜 생각할 수도 있다. 구체적으로, 결정중에 결함, 특히 질소 결함이 많으면, Ce<sup>4+</sup> 이온의 함유량은 많아지는 경향이 있다. 실시 형태에 따른 형광 물질은 다원계 산화물 형광체이기 때문에, 결정 결함(상자성 결함; paramagnetic defects)이 형성되기 수비다. 이러한 결함은 Ce를 산화하는 경향이 있기 때문에, 결함이 많은 결정은 종종 Ce<sup>4+</sup> 이온을 많은 양으로 함유한다. 따라서, 실시 형태의 형광 물질의 결정 결함이 적은 것이 바람직하다.

[0049] 이러한 결정 결함은, ESR을 사용하여, 상자성 결함 밀도의 형태로 측정할 수 있다. ESR 측정에서, 시료가 마이크로파에 노출되면서 자기장을 스위프한다. 홀전자(unpaired electron)가 자기장에 놓였을 때, 그 에너지 준위는 분할된다. ESR은 이러한 분할된 준위 간의 전이를 측정하는 분광 분석이다. 따라서, 자기장이 증가함에 따라 분할된 준위 간의 에너지 간격도 증가한다. 이러한 간격이 마이크로파의 에너지와 동등해졌을 때 마이크로파의 흡수가 관측된다. ESR 스펙트럼은 보통 미분 곡선의 형태로 표현되고, 이로 인해 이 미분 곡선을 일회 적분하면 흡수 곡선, 두 번 적분하면 신호 강도를 얻을 수 있다.

[0050] 본 실시 형태의 황색 발광 형광체는, 임의인 방법에 의해 제조할 수 있다. 그러나, 상기한 바와 같이 결정중에 포함되는 Ce<sup>4+</sup> 이온의 함유량이 형광체의 특성에 크게 영향을 미치기 위해, Ce<sup>4+</sup> 이온의 함유량을 제어하는 것이 중요하다.

[0051] 구체적으로는, 실시 형태의 형광 물질은, 원소를 함유하는 원료 분체를 혼합하고, 소성함으로써 제조할 수 있다. 그러나, 제조 공정시, 특정한 원료를 사용하고, 소성 분위기를 제어하는 것이 바람직하다.

[0052] M 원료는, M의 질화물 및 탄화물로부터 선택할 수 있다. Al 원료는, Al의 질화물, 산화물 및 탄화물로부터 선택될 수 있고, Si 원료는, Si의 질화물, 산화물 및 탄화물로부터 선택할 수 있다. 발광 중심 원소 Ce의 원료는, Ce의 산화물, 질화물 및 탄산염으로부터 선택할 수 있다.

[0053] 질소는, 질화물 원료 또는 소성 단계에서 사용된 질소 분위기로부터 제공될 수 있고, 산소는, 산화물 원료 및 질화물 원료의 표면 산화 피막으로부터 제공될 수 있다.

[0054] 예를 들어, Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, SrN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 AlN 및 CeO<sub>2</sub>를, 원하는 조성을 제공할 만한 적재량으로 혼합한다. Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>



대신에  $\text{Sr}_2\text{N}$  또는  $\text{SrN}$  등 또는 이들의 혼합물을 사용해도 된다. 균일한 혼합 분체를 얻기 위해, 질량을 증가시키는 순서대로 원료 분체를 혼합하는 것이 바람직하다.

[0055] 원료는, 예를 들어 글로브 박스의 모르타르에서 혼합할 수 있다. 혼합 분체를 도가니 내에 위치시키고, 그 후 특정 조건으로 소성함으로써, 본 실시 형태에 따른 형광 물질이 얻어진다. 도가니의 재질은 특별히 한정되지 않고, 질화 붕소, 질화 규소, 탄화 규소, 탄소, 질화 알루미늄,  $\text{SiAlON}$ , 산화 알루미늄, 몰리브덴 또는 텅스텐으로부터 형성된다.

[0056] 혼합 분체의 소성은 대기압보다 큰 압력에서 행하는 것이 바람직하다. 질화 규소가 고압에서 거의 분해되지 않기 때문에, 그 혼합물을 대기압보다 큰 압력에서 소성을 하는 것이 유리하다. 질화 규소의 고온에서의 분해를 억제하기 위해서는, 압력은 5 기압 이상인 것이 바람직하고, 소성 온도는 1500 내지 2000℃의 범위가 바람직하다. 이러한 조건을 만족하면, 재료 및 생성물의 승화와 같은 문제를 야기하지 않고, 원하는 소결체가 얻어질 수 있다. 소성 온도는, 1800 내지 2000℃의 범위가 보다 바람직하다.

[0057]  $\text{AlN}$ 의 산화를 방지하기 위해서는, 질소 분위기에서 소성을 행하는 것이 바람직하다. 이 분위기는, 약 90기압% 이하 양의 수소를 함유할 수 있다. 그러나, 소성 분위기가 환원성이 너무 높으면, 형광체 결정 중에 질소 결합이 형성되고, 이에 따라 형광 물질 내에서의  $\text{Ce}^{4+}$  이온의 형성이 촉진되기 쉬워진다. 이러한 경향은, 일반적으로 사용되는 카본제의 히터 및 단열재를 구비하는 가열로에서 소성 단계를 행하는 경우에 향상된다. 따라서, 원료를 소성할 때 소성 분위기를 조정할 필요가 있다. 예를 들어 분위기 중의 수소 등의 환원성 기체의 함유량을 조정하는 것이 가능하고, 원료 혼합물이 덮개를 가진 도가니에 위치될 수 있다. 도가니는 시스와 같은 덮개가 있는 외부 용기에 더 위치될 수 있고, 그 후 소성 단계를 행한다. 여기서, 도가니 및 외부 용기는 반드시 밀폐될 필요는 없다. 산화성 기체나 환원성 기체가 이들 용기의 내부로 또는 외부로 자유롭게 출입하는 것을 방지만 하면,  $\text{Ce}^{4+}$  이온의 형성을 제어할 수 있다.

[0058] 상술한 온도에서 0.5 내지 4시간 소성 단계를 행한 후, 소성물을 도가니로부터 추출한 후, 분쇄한다. 분쇄된 생성물은, 마찬가지로 조건으로 다시 소성하는 것이 바람직하다. 이러한 추출, 분쇄 및 소성의 일련의 공정을 0 내지 10회 다시 반복하면, 생성물은 결정 입자끼리의 용착이 적고, 이에 따라 형성된 분체가 조성 및 결정 구조 모두 균일한 이점을 얻을 수 있다.

[0059] 소성 단계 후에는, 생성물은 필요에 따라 세정 등의 후처리를 실시하여, 실시 형태에 따른 형광 물질이 얻어진다. 세정은 예를 들어 순수 세정 또는 산세정 등을 사용하여 행할 수 있다. 산은 예를 들어, 황산, 질산, 염산, 불화 수소산 등의 무기산, 포름산, 아세트산, 옥살산 등의 유기산, 또는 이들의 혼합물 등을 포함한다.

[0060] 산으로 세정한 후에는, 필요에 따라 후 어닐 처리를 실시해도 좋다. 후 어닐 처리는, 예를 들어 질소와 수소를 함유하는 환원 분위기에서 행할 수 있고, 이러한 후 어닐 처리를 행함으로써 결정성 및 발광 효율이 향상된다.

[0061] 본 발명의 실시 형태에 따른 발광 장치는, 상기 형광 물질을 함유하는 발광층(luminescent layer)과 형광 물질을 여기할 수 있는 발광 소자를 구비한다. 도 2는, 본 발명의 실시 형태에 따른 발광 장치의 구성을 개략적으로 도시한 수직 단면도를 도시한다.

[0062] 도 2에 도시하는 발광 장치는, 기재(200) 상에 리드(201, 202) 및 패키지 컵(203)을 포함한다. 기재(200) 및 패키지 컵(203)은 수지로 형성된다. 패키지 컵(203)은, 상부 개구가 저부보다 큰 오목부(205)를 갖는다. 이 오목부(205)의 내벽은 반사면(204)으로서 작용한다.

[0063] 오목부(205)의 대략 원형 저면 중앙부에는, Ag 페이스트 등이 장착된 발광 소자(206)가 있다. 발광 소자(206)는 400 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광한다. 발광 소자(206)의 예는  $\text{GaN}$ 형 반도체 발광 칩과 같은 발광 다이오드 및 레이저 다이오드를 포함하지만, 이들은 발광 소자를 특별히 한정하지 않는다.

[0064] 발광 소자(206)의 p 전극 및 n 전극(도시하지 않음)은, Au 등으로 이루어진 본딩 와이어(207, 208)에 의해 리드(201, 202)에 접속된다. 리드(201, 202)의 배치는, 적절하게 변경할 수 있다.

[0065] 발광 소자(206)는, n 전극과 p 전극을 동일 평면 위로 배치하는 플립 칩형의 것을 사용할 수도 있다. 이 소자는 와이어의 단선이나 박리, 와이어에 의한 광흡수와 같은 와이어에 기인한 문제를 방지할 수 있다. 따라서, 이 경우, 신뢰성과 발광성 모두 우수한 반도체 발광 장치를 얻을 수 있다. 또한, n형 기판을 갖는 발광 소자를 사용하여, 다음과 같은 구성을 갖는 발광 소자를 제조할 수도 있다. 발광 소자에서, n형 기판의 이면에 n 전극을 형성하고, 기판 상에 미리 놓인 p형 반도체층의 상면에 p 전극을 형성한다. n 전극은 리드 위로



마운트되고, p 전극은 와이어에 의해 다른 쪽의 리드에 접속한다.

- [0066] 패키지 컵(203)의 오목부(205) 내에는, 본 발명의 실시 형태에 따른 형광 물질(210)을 함유하는 발광층(209)이 있다. 발광층(209)에서, 예를 들어 실리콘 수지로 이루어지는 수지층(211)에, 5 내지 60 질량%의 양으로 형광 물질(210)이 함유된다. 상술한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 형광 물질은  $\text{Sr}_2\text{Al}_3\text{Si}_7\text{ON}_{13}$  모재를 포함한다. 이러한 종류의 산 질화물이 높은 공유 결합성을 갖기 때문에, 본 실시 형태의 형광 물질은 일반적으로 소수성이어서, 수지와 양립성이 우수하다. 따라서, 수지와 형광 물질 사이의 계면에서의 산란이 억제되어, 광 추출 효율을 충분히 향상시킨다.
- [0067] 본 실시 형태에 따른 황색 발광 형광체는, 온도 특성이 양호하고, 연색성이 우수한 황색광을 높은 효율로 발광할 수 있다. 이 형광체는 400 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 발광 소자와 조합함으로써, 발광 특성이 우수한 백색 발광 장치를 제공할 수 있다.
- [0068] 발광 소자(206)의 크기 및 종류와 오목부(205)의 치수 및 형상은, 적절하게 변경될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 실시 형태에 따른 발광 장치는, 도 2에 도시된 패키지 컵형에 한정되지 않고, 임의 형태의 장치에 자유롭게 적용될 수 있다. 예를 들어, 웰형 LED나 표면 실장형 LED에 실시 형태의 형광 물질을 적용하여도 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다.
- [0070] 도 3은, 본 발명의 다른 실시 형태에 따른 발광 장치의 구성을 개략적으로 도시한 수직 단면도를 도시한다. 도시된 장치에서, 방열성 절연 기관(300) 상의 소정의 위치에 p 전극 및 n 전극(도시하지 않음)이 형성되고, 그 위에 발광 소자(301)가 배치된다. 방열성 절연 기관은, 예를 들어 AlN으로 이루어진다.
- [0071] 발광 소자(301)의 저면에, 소자의 한쪽의 전극이 제공되고 방열성의 절연 기관(300)의 n 전극에 전기적으로 접속된다. 발광 소자(301)의 다른 쪽의 전극은, 금와이어에 의해 방열성의 절연 기관(300) 상의 p 전극(도시하지 않음)에 접속된다. 발광 소자(301)는, 400 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 발광 다이오드이다.
- [0072] 발광 소자(301)는 돔 형상의 내측 투명 수지층(304), 발광층(305) 및 외측 투명 수지층(306)이 순차적으로 형성된다. 내측 투명 수지층(304) 및 외측 투명 수지층(306)은, 예를 들어 실리콘 수지로 형성된다. 발광층(205)은, 예를 들어 실리콘 수지로 이루어지는 수지층(211)에 함유된 본 실시 형태의 황색 발광 형광체(210)를 포함한다.
- [0073] 도 3에 도시된 발광 장치의 제조 공정에서, 본 실시 형태의 황색 발광 형광체를 포함하는 발광층(305)은, 진공 인쇄 및 디스펜서로부터의 적하 도포와 같은 방법을 사용하여 간편하게 제작할 수 있다. 또한, 이러한 발광층(305)은, 내측 투명 수지층(304)과 외측 투명 수지층(306) 사이에 위치되기 때문에, 추출 효율이 향상되는 효과가 얻어진다.
- [0074] 또한, 본 실시 형태에 따른 발광 장치의 발광층은, 본 실시 형태의 황색 발광 형광체와 함께, 청색광에 의한 여기에 의해 녹색 발광하는 다른 형광 물질, 및 청색광에 의한 여기에 의해 적색 발광하는 또 다른 형광 물질을 함유하여도 된다. 이러한 발광층을 포함하는 경우, 연색성이 보다 우수한 백색 발광 장치가 얻어진다.
- [0075] 본 실시 형태의 황색 발광 형광체를, 250 내지 400nm의 파장 범위에서 UV 광으로 여기했을 경우에도, 황색 발광한다. 따라서, 본 실시 형태의 형광 물질은 예를 들어 UV광에 의한 여기에 의해 청색 발광하는 다른 형광 물질, 및 UV 발광 다이오드 등의 UV 발광 소자와 조합할 수 있어, 백색 발광 장치를 제조할 수 있다. 이러한 백색 발광 장치에서, 발광층은 본 실시 형태의 황색 발광 형광체와 함께, UV 광에 의한 여기에 의해 다른 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 형광 물질을 함유할 수 있다. 예를 들어, 형광 물질은 UV 광에 의한 여기에 의해 적색 발광하는 형광체, 또는 UV 광에 의한 여기에 의해 녹색 발광하는 형광체이다.
- [0076] 상술한 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 형광 물질은, 온도 특성이 양호하고, 연색성이 우수한 황색광을 높은 효율로 발광할 수 있다. 이러한 본 실시 형태의 황색 발광 형광체를, 250 내지 500nm의 파장 범위 내에 피크를 갖는 광을 발광하는 발광 소자와 조합함으로써, 적은 종류의 형광 물질은 사용하여, 발광 특성이 우수한 백색 발광 장치를 제조할 수 있다.
- [0077] 본 실시 형태에 따른 형광 물질 및 발광 장치의 구체에는 이하와 같다.
- [0078] 제1 실시예

[0079] Sr, Ce, Si 및 Al의 원료로서,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 및 AlN을 각각 준비한다. 진공 글로브 박스에서,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ ,  $\text{CeCl}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 및 AlN의 중량은 각각 2.993g, 0.155g, 5.262g 및 1.537g이었다. 그 후, 원료 분체를, 유성 불 밀로 건식 혼합하였다.

[0080] 얻어진 혼합물을 질화 붕소(BN)로 제조된 도가니에 수용하고, 두께 10mm의 덮개를 가진 질화 붕소제의 용기(이하, 이 용기는 편의상 "시스"라고 함)에 배치한다. 그 후, 이 혼합물을 7.5 기압의 질소 분위기에서 1800℃에서 1시간 소성하였다. 소성물을 도가니로부터 추출하고, 마노 모르타르에서 분쇄하였다. 분쇄된 소성물을 다시 도가니에 수용하고, 질화 붕소제의 시스내에 배치하고, 1800℃에서 10시간 소성하였다. 이어서, 추출, 분쇄 및 소성의 일련의 공정을 다시 일회 반복하여, 제1 실시예의 형광 물질을 얻었다.

[0081] 얻어진 물질은 채색이 황색 분체의 형태이며, 흑색광에 의해 여기될 때 황색 발광이 관찰되었다.

[0082] 제1 비교예

[0083] 소성 단계에서, 질화 붕소제의 시스를 사용하지 않고 소성을 행하는 것을 제외하고 제1 실시예의 절차를 반복하여, 제1 비교예의 형광 물질을 얻었다.

[0084] 얻어진 물질은 황색 분체의 형태이며, 흑색광에 의해 여기될 때 황색 발광이 관찰되었다.

[0085] 조성의 평가

[0086] 각각의 얻어진 형광 물질의 조성 분석을 행하여, 이하의 결과를 얻었다.

표 1

	Sr	Al	Si	O	N	C	Ce
제1 실시예	7.50	9.75	29.0	1.60	52.0	0.09	0.16
제1 비교예	7.24	9.86	29.0	1.50	52.0	0.14	0.16

[0088] 상자성 결함의 평가

[0089] 얻어진 형광 물질의 상자성 결함을 측정하여, 제1 실시예 및 제1 비교예의 형광체는, 각각  $1.8 \times 10^{-5}$  spins/g 및  $4.3 \times 10^{-5}$  spins/g의 결함을 갖는다.

[0090] 발광 특성의 평가

[0091] 크세논 램프로부터 파장 450nm에서 피크를 갖는 광에 의한 여기에 의해 형광 물질의 발광 스펙트럼을 도 4에 도시한다. 도 4중, 450nm 근방의 반값폭의 좁은 발광 대역은, 형광체의 발광에 의한 것이 아니라 여기광의 반사에 의한 것이다. 스펙트럼은 554nm의 피크 파장에서 강한 발광 강도를 도시하고, 제1 실시예의 형광 물질은 제1 비교예의 형광 물질보다 높은 발광 강도가 관측되었다. 또한, 고속 멀티 채널 분광계에 의해 반값폭이 측정되고 115nm이었다. 반값폭은 발광 장치로부터 발광되는 백색광의 연색성을 나타내는 지표로서 간주될 수 있다. 구체적으로, 반값폭이 넓을수록 연색성의 높은 백색광이 얻어진다. 따라서, 반값폭 115nm는, 제1 실시예의 형광 물질을 사용하여 연색성이 우수한 백색광이 얻어지는 장점이 있다는 것을 나타낸다.

[0092] 상기 형광 물질의 흡수 계수 스펙트럼을 도 5에 도시한다. 흡수 계수는 이하의 식에 의해 산출하였다.

[0093] 광흡수 계수

[0094] =광산란 계수\*흡수율<sup>2</sup>/2/ 반사율

[0095] =3.96/입경/밀도

[0096] \*흡수율<sup>2</sup>/(1-흡수율)

[0097] 도 5에서, 430nm 근방에 피크를 갖는 흡수 대역은  $\text{Ce}^{3+}$ 에 의한 것이다. 결정에서, Ce 이온은 3가 또는 4가를 취할 수 있지만, 모든 Ce 이온은 3가인 것이 바람직하다. 이는, 청색을 황색으로 변환시키는 것은 3가의 세륨이기 때문이다. 도 6은 제1 실시예의 형광 물질이 제1 비교예의 형광 물질보다  $\text{Ce}^{3+}$ 에 기여되는 흡수 계수가 높은 것을 도시한다. 도 6은 도 5의 장파장 범위의 확대도이고, 500 내지 600nm의 파장 범위에서 제1 실시예의 형광

물질이 제1 비교예의 형광 물질보다 낮은 흡수 계수를 갖는다. 제1 실시예 및 제1 비교예의 형광 물질의 430nm 및 560nm에서의 흡수 계수  $\alpha_{430nm}$  및  $\alpha_{560nm}$ 를 다음에 도시한다.

표 2

	$\alpha_{430nm}$	$\alpha_{560nm}$	$\alpha_{560nm} / \alpha_{430nm}$
제1 실시예	0.081	$3.6 \times 10^{-5}$	$4.4 \times 10^{-4}$
제1 비교예	0.073	$4.4 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-4}$

상기 결과는 560nm에서의 흡수 계수  $\alpha_{560nm}$ 은  $4 \times 10^{-5}$  이하이고, 제1 실시예의 형광 물질은 제1 비교예의 형광 물질보다  $Ce^{4+}$  이온을 더 적게 함유하는 것을 알 수 있다.

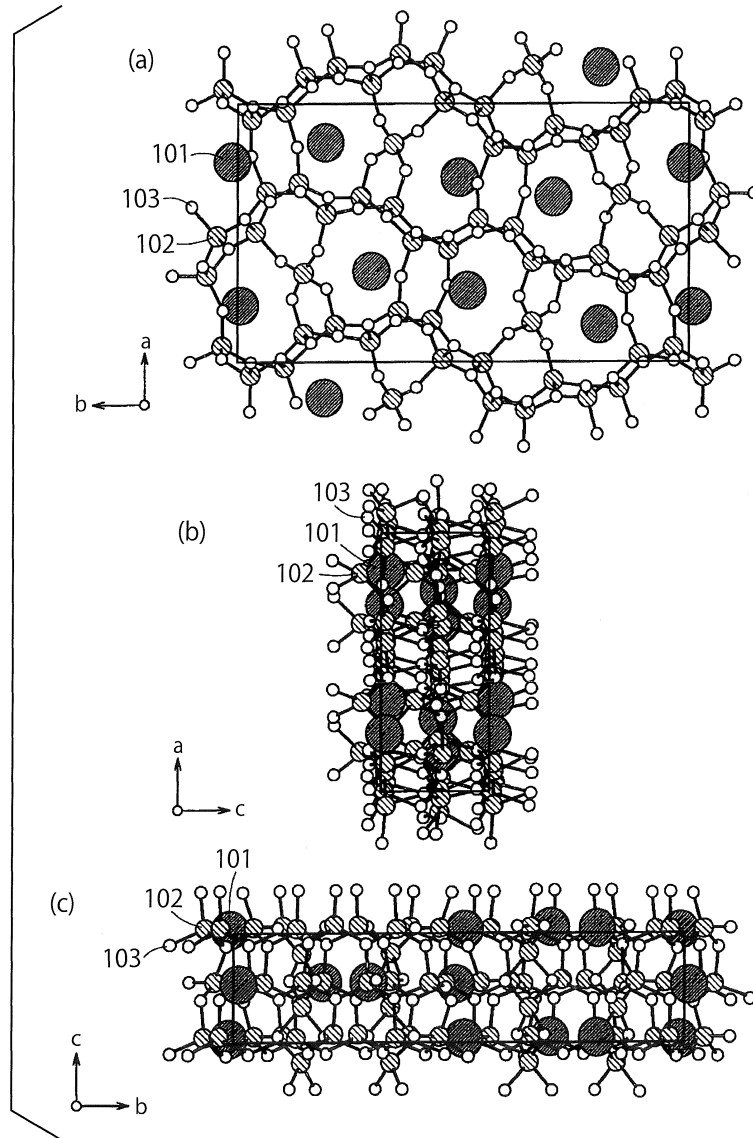
500 내지 600nm의 파장 범위에서 광을 흡수하면, 형광 물질은 그 자체로부터 발광된 황색광을 흡수하고, 이에 의해 양자 효율의 저하를 초래한다. 따라서, 형광 물질은 이 파장 범위에서 광을 흡수하지 않는 것이 바람직하다. 이 파장 범위에서의 흡수는  $Ce^{4+}$  이온에 의한 것으로 생각되고, 상기 결과는 BN 시스템을 사용하기 때문에  $Ce^{4+}$  이온의 생성이 억제되었다고 생각된다. 430nm에서 흡수 계수의 증가는  $Ce^{4+}$  이온의 감소, 즉  $Ce^{3+}$  이온의 증가에 의한 것으로 이해할 수 있다.

본 발명의 실시 형태는, 온도 특성이 양호하고, 연색성이 우수한 황색광을 높은 효율로 발광할 수 있는 형광 물질을 제공한다. 본 실시 형태의 황색 발광 형광체를 청색 LED와 조합하여 사용함으로써, 발광 특성이 양호한 백색 발광 장치를 얻을 수 있다.

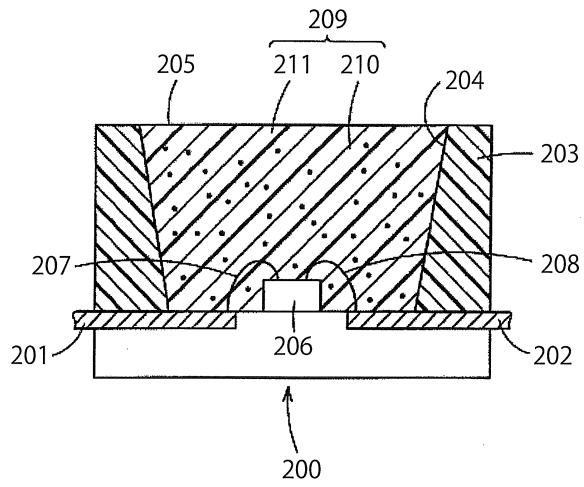
본 발명의 몇 개의 실시 형태를 설명했지만, 이들 실시 형태는, 단지 예로서 제시한 것이며, 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다. 또한, 이들 신규한 실시 형태는, 그 밖의 여러가지 형태로 실시되는 것이 가능하며, 발명의 요지 내에서 본 명세서에서 설명한 방법 및 시스템의 형태에서의 생략, 치환 및 변경을 행할 수 있다. 본 발명의 범위나 사상 내에만 있으면 첨부된 특허청구 범위 및 그 등가물은 이러한 형태 및 그 등가물을 커버한다.

도면

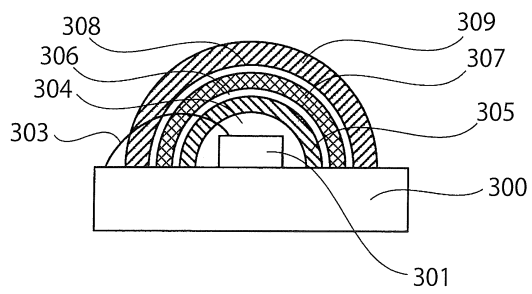
도면1



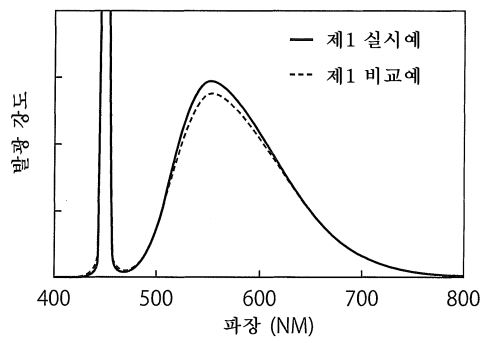
도면2



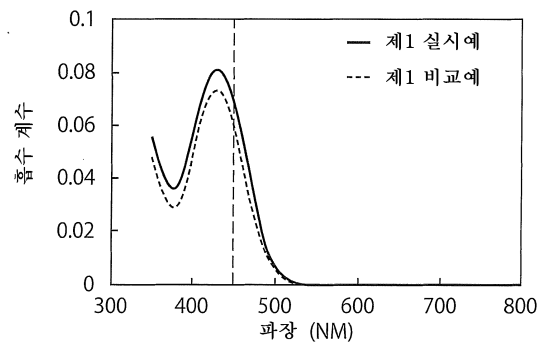
도면3



도면4



도면5



도면6

