



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년12월12일  
 (11) 등록번호 10-1471883  
 (24) 등록일자 2014년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C09K 11/08 (2006.01) H05B 33/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-7033409(분할)  
 (22) 출원일자(국제) 2006년03월31일  
 심사청구일자 2013년12월16일  
 (85) 번역문제출일자 2013년12월16일  
 (65) 공개번호 10-2014-0016976  
 (43) 공개일자 2014년02월10일  
 (62) 원출원 특허 10-2013-7008922  
 원출원일자(국제) 2006년03월31일  
 심사청구일자 2013년04월08일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/306903  
 (87) 국제공개번호 WO 2006/106948  
 국제공개일자 2006년10월12일  
 (30) 우선권주장 JP-P-2005-106285 2005년04월01일 일본(JP)  
 (뒷면에 계속)  
 (56) 선행기술조사문헌 JP2003277746 A  
 JP2004131677 A  
 전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자 미쓰비시 가가꾸 가부시킴가이샤  
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1고  
 (72) 발명자 와타나베 히로무  
 일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기류즈겐큐센타 나이  
 이토우 마스미  
 일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸 1000반치 가부시킴가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가꾸 기류즈겐큐센타 나이  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인 특허법인코리아나

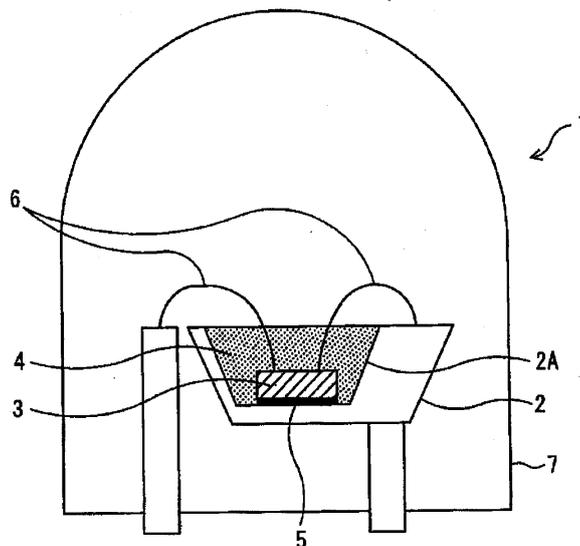
심사관 : 반응병

(54) 발명의 명칭 무기 기능재 원료용 합금 분말 및 형광체

(57) 요약

형광체 등의 무기 기능재의 제조 원료인 합금 분말, 고휘도의 형광체 및 그 제조 방법이 제공된다. 적어도 1 종의 금속 원소와, 적어도 1 종의 부활 원소 M<sup>1</sup> 을 함유하고, 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 이 5 $\mu$ m 이상 40 $\mu$ m 이하인 무기 기능재 원료용 합금 분말, 및 형광체를 구성하는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금을, 질소 함유 분위기 하에서 가열하는 것을 특징으로 하는 형광체의 제조 방법.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**세키 게이이치**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠겐큐센타 나이

**와다 히로시**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠겐큐센타 나이

**시게이와 모토유키**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠겐큐센타 나이

**테라다 가오루**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠겐큐센타 나이

**기지마 나오토**

일본 가나가와켄 요코하마시 아오바쿠 가모시다쵸  
1000반치 가부시키가이샤 미쓰비시 가가꾸 가가쿠  
기쥬츠겐큐센타 나이

(30) 우선권주장

JP-P-2006-085148 2006년03월27일 일본(JP)

JP-P-2006-085149 2006년03월27일 일본(JP)

JP-P-2006-085150 2006년03월27일 일본(JP)

JP-P-2006-086849 2006년03월28일 일본(JP)

JP-P-2006-086850 2006년03월28일 일본(JP)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 일반식 [3] 으로 표시되는 형광체로서,

부활 원소  $M^{1'}$  의 85 몰% 이상이  $Eu^{2+}$  이고, 발광 피크 파장이 590nm 이상, 650nm 이하이고, 산소의 함유량이 5 질량% 이하인 것을 특징으로 하는 형광체.



(단, 상기 일반식 [3] 에 있어서,  $M^{1'}$  는 Eu 이고,  $M^{2'}$  는 Mg 및/또는 Ba 이고,

$a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$ ,  $e'$ ,  $f'$ ,  $g'$  는 각각 하기 범위의 값이다.

$$0.00001 \leq a' \leq 0.15$$

$$0.6 \leq b' \leq 0.99999$$

$$0 \leq c' < 1$$

$$0 \leq d' < 1$$

$$a' + b' + c' + d' = 1$$

$$0.5 \leq e' \leq 1.5$$

$$0.5 \leq f' \leq 1.5$$

$$2.5 \leq g' \leq 3.5)$$

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 또는 Eu-K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼의 푸리에 변환에 있어서, 양이온인 제 2 근접 원자에서 유래하는 피크에 대한 음이온인 제 1 근접 원자에서 유래하는 피크의 강도가 50% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1 발광체와, 그 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해서 가시광을 발하는 제 2 발광체를 구비하고,

그 제 2 발광체가, 제 1 항에 기재된 형광체의 적어도 1 종을, 제 1 형광체로서 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

상기 제 2 발광체가, 상기 제 1 형광체와는 발광 피크 파장이 상이한 적어도 1 종의 형광체를, 제 2 형광체로서 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 장치.

**청구항 6**

제 4 항 또는 제 5 항에 기재된 발광 장치를 갖는 것을 특징으로 하는 화상 표시 장치.

**청구항 7**

제 4 항 또는 제 5 항에 기재된 발광 장치를 갖는 것을 특징으로 하는 조명 장치.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

삭제

**청구항 22**

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 무기 기능재 원료용 합금 분말 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 자세하게는, 형광체의 제조 원료로서 바람직한 무기 기능재 원료용 합금 분말과 그 제조 방법에 관한 것이다. 또 본 발명은, 형광체 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 이 형광체를 사용한 형광체 함유 조성물 및 발광 장치, 그리고 그 발광 장치를 사용한 화상 해석 결과 장치 및 조명 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 형광체는, 형광등, 형광 표시관 (VFD), 필드 에미션 디스플레이 (FED), 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP), 음극 선관 (CRT), 백색 발광 다이오드 (LED) 등에 사용되고 있다. 이들의 어떠한 용도에 있어서도, 형광체를 발광시키기 위해서는 형광체를 여기하기 위한 에너지를 형광체에 공급해야 하고, 형광체는 진공 자외선, 자외선, 가시광선, 전자선 등의 높은 에너지를 갖는 여기원에 의해 여기되어, 자외선, 가시광선, 적외선을 발한다. 그러나, 형광체는 상기한 여기원에 장시간 노출되면, 형광체의 휘도가 저하된다는 문제가 있었다.

[0003] 그래서, 최근, 종래의 규산염 형광체, 인산염 형광체, 알루미늄인산염 형광체, 붕산염 형광체, 황화물 형광체, 산 황화물 형광체 등의 형광체를 대신해서, 3 원계 이상의 질화물에 관하여 다수의 신규 물질이 합성되어 있다. 특히 최근, 질화규소를 베이스로 한 다성분 질화물이나 산 질화물에 있어서 우수한 특성을 갖는 형광체가 개발되어 있다.

[0004] 특허 문헌 1 에는, 일반식  $M_xSi_yN_z$  : Eu [여기서 M 은 Ca, Sr, Ba 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 알칼리 토금속 원소이고, 또한  $z = 2/3x + 4/3y$  이다] 로 표시되는 형광체가 개시되어 있다. 이들 형광체는, 알칼리 토금속을 질화하여 알칼리 토금속의 질화물을 합성하고, 여기에 질화규소를 첨가하여 합성하거나, 또는 알칼리 토금속 및 규소의 이미드를 원료로 하여  $N_2$  또는 Ar 기류 중에서 가열함으로써 합성되어 있다. 어느 것도 공기나 수분에 민감한 알칼리 토금속을 원료로서 사용하지 않으면 안되어, 공업적인 대량 합성에는 문제가 있었다.

[0005] 또한, 특허 문헌 2 에는, 구조  $M_{16}Si_{15}O_6N_{32}$  의 옥시니트라이드, 구조  $MSiAl_2O_3N_2$ ,  $M_{13}Si_{18}Al_{12}O_{18}N_{36}$ ,  $MSi_5Al_2ON_9$  및  $M_3Si_5AlON_{10}$  의 사이알론 (SiAlON) 에서 유래하는 산 질화물 형광체가 개시되어 있다. 특히, M 이 Sr 인 경우에,  $SrCO_3$  과  $AlN$ ,  $Si_3N_4$  를 1 : 2 : 1 의 비율로 혼합하고, 환원 분위기 중 ( $N_2/H_2$ ) 에서 가열하여,  $SrSiAl_2O_3N_2$  :  $Eu^{2+}$  가 얻어지는 것이 기재되어 있다.

[0006] 이 경우, 얻어지는 형광체는 산 질화물뿐으로, 산소를 함유하지 않은 질화물은 얻어지지 않는다.

[0007] 산 질화물 형광체로서,  $Eu^{2+}$  이온을 부활시킨 Ca-알파사이알론 형광체가 제안되어 있다 (특허 문헌 4).

[0008] 이 형광체는, 개략적으로 이하에 서술하는 제조 프로세스에 의해서 제조된다.

[0009] 우선, 질화규소 ( $Si_3N_4$ ), 질화알루미늄 ( $AlN$ ), 산화유로퓸 ( $Eu_2O_3$ ) 의 원료 분말을 Si : Al : Eu = 13 : 9 : 1 이 되도록 혼합하고, 원료 혼합 분말을 200 기압의 압력을 가하여 압축 성형한 상태에서, 1 기압의 질소 가스 중에 있어서 1700℃ 의 온도에서 1 시간 유지하는 핫 프레스법에 의해 소성하여 Eu-알파사이알론이 제조된다.

다음으로, 질화규소 ( $Si_3N_4$ ), 질화알루미늄 ( $AlN$ ), 산화칼슘 ( $CaO$ ) 의 원료 분말을 Si : Al : Ca = 13 : 9 : 3 이 되도록 혼합하고, 원료 혼합 분말을 200 기압의 압력을 가하여 압축 성형한 상태에서, 1 기압의 질소 가스 중에 있어서 1700℃ 의 온도에서 1 시간 유지하는 핫 프레스법에 의해 소성하여 Ca-알파사이알론이 제조된다.

그리고, 이렇게 해서 얻어진 Eu-알파사이알론과 Ca-알파사이알론의 분말을 50 : 50 의 비율로 혼합하고, 1 기압의 질소 가스 중에 있어서 1700℃ 의 온도에서 1 시간 유지하는 핫 프레스법에 의해 소성하여, 목적하는  $Eu^{2+}$  이온을 부활시킨 Ca-알파사이알론 형광체가 제조된다. 이 프로세스에서 얻어지는 형광체는, 파장 450nm 내지 500nm 의 청색광으로 여기되어 파장 550nm 내지 600nm 의 황색광을 발하는 것이 보고되어 있다.

[0010] 그러나, 자외선이나 청색광을 여기원으로 하는 백색 LED 나 플라즈마 디스플레이 등의 용도에는, 사용시의 열화가 작은 형광체가 요구되고 있었다.

[0011] 또한, 상기 질화물 또는 산 질화물 형광체는, 사용되는 원료 분말의 반응성이 모두 낮기 때문에, 소성시에 원료 혼합 분말 사이의 고상 반응을 촉진시킬 목적에서 고온에 있어서 압축 성형한 상태, 즉 원료 분말간의 접촉 면적을 넓게 하여 가열되기 때문에, 매우 딱딱한 소결체의 상태로 합성된다. 따라서, 이렇게 해서 얻어진 소

결체는 형광체의 사용 목적에 적합한 미세 분말 상태까지 분쇄할 필요가 있다. 그런데, 딱딱한 소결체로 이루어지는 형광체를 통상의 기계적 분쇄 방법, 예를 들어 조크러셔 (Jaw crusher) 나 볼밀 등을 사용해서 장시간과 막대한 에너지를 투자하여 분쇄하면, 형광체의 결정 모체 중에 다수의 결함을 발생시켜, 형광체의 발광 강도를 현저히 저하시킨다는 문제가 발생되어 있었다.

[0012] 따라서, 가열시에 압축 성형하지 않고 분말 상태에서 소성하는 방법이 시도되었는데, 저온에서는 원료인 질화물 분말 사이에서의 고상 반응이 촉진되지 않아 목적하는 형광체가 생성되지 않기 때문에, 1800°C 이상의 고온에서 형광체를 합성할 필요가 있었다. 그런데, 이러한 고온에서의 소성시에는 질화물 원료로부터의 질소의 탈리를 동반하는 분해 반응이 일어난다는 문제가 발생하기 때문에, 그것을 억제할 목적에서 5 기압 이상의 질소 가스 분위기하에 소성할 필요가 있어, 높은 소성 에너지를 필요로 할 뿐만 아니라, 매우 고가의 고온 고압 소성로가 필요해져, 형광체의 제조 비용을 상승시키는 원인으로 되어 있었다.

[0013] 또한, 산소 농도가 낮은 질화물을 합성할 때에는, 알칼리 토금속 산화물의 원료 분말을 사용하는 대신에 질화칼슘 (Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>), 질화스트론튬 (Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) 등 알칼리 토금속 질화물을 사용해야 하지만, 일반적으로 2 개의 금속 질화물은 수분 함유 분위기하에서 불안정하여 수분과 반응해서 수산화물을 생성하기 쉽고, 특히 Sr 의 경우에는 이 경향이 현저하다. 이 때문에, 합성되는 형광체에 함유되는 산소 농도를 낮게 억제하기가 어려웠다.

[0014] 이러한 점에서, 이들 금속 질화물을 원료로서 사용하지 않은 새로운 제조 방법이 요구되고 있었다.

[0015] 최근, 금속을 출발 원료로 한 질화물 형광체의 제조 방법에 관하여 특허 문헌 3 이 보고되었다. 특허 문헌 3 에는 질화알루미늄계 형광체의 제조 방법의 일례가 개시되어, 원료로서 전이 원소, 희토류 원소, 알루미늄 및 그 합금을 사용할 수 있다는 내용이 기재되어 있다. 그러나, 실제로 합금을 원료로서 사용한 실시예는 기재되어 있지 않고, Al 원료로서 Al 금속을 사용하는 것을 특징으로 하고 있다. 또한, 원료에 착화하여 순간적으로 고온 (3000K) 까지 상승시키는 연소 합성법을 사용한다는 점에서 본 발명과 크게 달라, 이 방법으로 고품질의 형광체를 얻기란 곤란할 것으로 추측된다. 즉, 순간적으로 3000K 라는 고온까지 승온시키는 방법에서는 부활 원소를 균일하게 분포시키기가 불가능하여, 특성이 높은 형광체를 얻기가 곤란하다. 또한, 합금 원료로부터 얻어지는 알칼리 토류 원소를 함유하는 질화물 형광체, 또 규소를 함유하는 질화물 형광체에 관한 기재는 없다.

[0016] 그런데, Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금으로는, Ca<sub>7</sub>Si, Ca<sub>2</sub>Si, Ca<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, CaSi, Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, Ca<sub>14</sub>Si<sub>19</sub>, Ca<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>, SrSi, SrSi<sub>2</sub>, Sr<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>, Sr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Sr<sub>7</sub>Si 가 알려져 있다. 또한, Si, 알루미늄, 및 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금으로는, Ca(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, Sr(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, Ba(Si<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Si<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)<sub>2</sub> 등이 알려져 있다. 그 중에서도, A(B<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub> : (A = Ca, Sr, Ba ; B = Al, Ga) 에 관해서는 초전도 특성에 관해서 검토가 이루어지고 있고, 예를 들어, 비특허 문헌 1 및 비특허 문헌 2 에 기재된 바 있다. 그러나, 이들 합금을 형광체 원료로서 사용한 예는 없다. 또한, 이들 합금은 학술연구용으로 실험실 레벨에서 그 소량이 조제된 것으로, 종래에 있어서 이러한 합금을 공업적으로 대량 생산한 예는 없다.

[0017] 진술한 바와 같이, Sr(Ca)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>, CaAlSiN<sub>3</sub> 등의 Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 형광체는, 청색 발광 다이오드 또는 근자의 발광 다이오드에 의해 여기되어 황색 내지 적색의 발광을 나타낸다는 점에서, 청색 발광 다이오드 또는 근자의 발광 다이오드와의 조합에 의해, 백색을 발광하는 다이오드를 구성하기 위한 재료로서 공업적으로 유용하다.

[0018] 그러나, 종래에 있어서는, 이러한 형광체를, 합금을 재료로 하여 제조하기 위해 필요한 Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 공업적으로 대량 생산할 수 있는 기술은 제공되어 있지 않았다. 즉, 종래의 합금의 제조 방법에서는, 불순물이 혼입되거나 ; 비등점이 낮은 알칼리 토금속이 휘발되기 때문에 설계한 대로의 조성을 갖는 합금을 얻기가 곤란하며 ; 얻어지는 합금의 조성의 균일성이 낮다 ; 라는 문제가 있다.

[0019] 한편, 형광체의 제조를 위해서는, 불순물의 혼입은 설령 미량이라 하더라도 얻어지는 형광체의 발광 특성에 악영향을 미치고, 또한, 예를 들어 부활 원소가 균일하게 분포되어 있는 것 및 설계한 대로의 조성인 것이 원하는 발광 특성을 갖는 형광체의 실현에는 필수적인 요건이라는 점에서, 불순물의 혼입이 없고, 설계한 대로의 합금 조성이며 조성 균일성이 높은 형광체 원료용 합금을 공업적으로 대량 생산 가능한 기술이 필요하게 된다.

[0020] 게다가, 가령 이러한 합금이 얻어졌다고 해도, 원료 합금은 덩어리상인 채로는 형광체화를 위한 반응이 거의 진행되지 않기 때문에, 원하는 반응을 원활하게 진행시킬 수 있도록 하는 검토가 필요하다.

- [0021] 특허 문헌 1 : 일본 공표특허공보 2003-515665호
- [0022] 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2003-206481호
- [0023] 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2005-54182호
- [0024] 비특허 문헌 1 : M. Imai, Applied Physics Letters, 80 (2002) 1019-1021
- [0025] 비특허 문헌 2 : M. Imai, Physical Review B, 68, (2003), 064512
- [0026] 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2002-363554호

**발명의 내용**

**과제의 해결 수단**

- [0027] 본 발명의 제 1 앰스펙트는, 합금을 원료로 하여 형광체 등의 무기 기능재를 제조하는 데에 있어서, 무기 기능재화를 위한 반응을 효율적이면서 균일하게 진행시켜 고성능의 무기 기능재를 제조할 수 있는 무기 기능재 원료용 합금 분말을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0028] 제 1 앰스펙트의 합금 분말은, 무기 기능재의 제조 원료로서의 합금 분말로서, 그 합금이 적어도 1 종의 금속 원소와, 적어도 1 종의 부활 원소  $M^1$  을 함유하고, 그 분말의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  이  $5\mu m$  이상  $40\mu m$  이하인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 이 합금 분말은, 그 합금을 질소 함유 분위기하에서 분쇄하는 공정을 거쳐 제조될 수 있다.
- [0030] 제 2 앰스펙트의 목적은, 질화물 원료의 고상 반응 촉진을 위한 압축 성형이나 소성 후의 강력한 장시간의 분쇄 처리나, 고가의 고온 고압 소성로 등을 필요로 하지 않으면서, 화학 조성이 균일한 형광체를 저렴하게 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것이다. 특히, 제 2 앰스펙트는, 이러한 공업적으로 유리한 방법으로, 질화물, 산 질화물, 산화물 등을 모체로 한 형광체를 제조하는 것을 목적으로 한다.
- [0031] 제 2 앰스펙트의 형광체의 제조 방법은, 형광체를 구성하는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금을 질소 함유 분위기하에서 가열하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 제 3 앰스펙트는, 간단한 수법에 의해 형광체의 휘도를 향상시키는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0033] 제 3 앰스펙트의 형광체는, 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체에 있어서, 그 형광체를 중량비로 10 배의 물에 분산 후, 1 시간 정지 (靜置) 하여 얻어지는 상청액의 전기 전도도가  $50mS/m$  이하인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 제 4 앰스펙트는, 근자외 영역에서부터 청색 영역의 광에 의해 여기시켰을 때, 황색 내지 오렌지색, 혹은 오렌지색 내지 적색으로 발광하는 휘도 및 발광 효율이 높은 형광체를 얻는 것을 목적으로 하고 있다.
- [0035] 제 4 앰스펙트의 형광체는,  $CuK\alpha$  선 ( $1.54184\text{\AA}$ ) 을 사용하여 측정된 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 하기에 나타내는 영역 1 ~ 영역 6 에 있어서의 피크 강도비  $I$  가 8% 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 단, 피크 강도비  $I$  는  $2\theta$  가  $10^\circ$  이상  $60^\circ$  이하의 범위인 분말 X 선 회절 패턴에 있어서,  $2\theta$  가  $34^\circ$  이상  $37^\circ$  이하의 범위에 존재하는 최강 피크의 높이  $I_{max}$  에 대한 해당 피크의 높이  $I_p$  의 비  $(I_p \times 100)/I_{max}$  (%) 이다.  
여기서, 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값이다.
- [0037] 영역 1 은,  $2\theta$  가  $10^\circ \sim 17^\circ$  의 범위이다.
- [0038] 영역 2 는,  $2\theta$  가  $18.3^\circ \sim 24^\circ$  의 범위이다.
- [0039] 영역 3 은,  $2\theta$  가  $25.3^\circ \sim 30.7^\circ$  의 범위이다.
- [0040] 영역 4 는,  $2\theta$  가  $32^\circ \sim 34.3^\circ$  의 범위이다.
- [0041] 영역 5 는,  $2\theta$  가  $37^\circ \sim 40^\circ$  의 범위이다.
- [0042] 영역 6 은,  $2\theta$  가  $41.5^\circ \sim 47^\circ$  의 범위이다.
- [0043] 제 5 앰스펙트는, 근자외 영역에서부터 청색 영역의 광에 의해 여기시켰을 때, 황색 내지 오렌지색, 혹은 오렌

지색 내지 적색으로 발광하는 휘도 및 발광 효율이 높은 형광체를 얻는 것을 목적으로 하고 있다.

[0044] 제 5 앰펙트의 형광체는, 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하고, 부활 원소  $M^1$  을 갖는 형광체로서, 부활 원소  $M^1$  의 85 몰% 이상이 최고 산화수보다 저가수 (低價數) 인 것을 특징으로 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0045] 도 1 은 본 발명의 발광 장치의 일 실시예를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2 는 본 발명의 발광 장치를 사용한 면발광 조명 장치의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 3 은 본 발명의 발광 장치의 다른 실시형태를 나타내는 모식적인 사시도이다.

도 4 는 발광 장치의 일 실시예를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 5 는 발광 장치의 발광 스펙트럼을 나타내는 차트이다.

도 6 은 발광 장치의 발광 스펙트럼을 나타내는 차트이다.

도 7 은 세정 후의 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내는 차트이다.

도 8 은 세정 후의 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 나타내는 차트이다.

도 9 는 미세정 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 나타내는 차트이다.

도 10 은 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 나타내는 차트이다.

도 11 은 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 나타내는 차트이다.

도 12 는 Eu-K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 나타내는 차트이다.

도 13 은 Eu-L<sub>3</sub> 흡수단의 XANES 스펙트럼을 나타내는 차트이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0046] [제 1 앰펙트의 상세한 설명]

[0047] 본 발명자들은, 특정한 범위의 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 및 입도 분포를 갖는 합금 분말을 사용하면, 휘도 및 발광 효율이 높은 발광체 등의 무기 기능 재료를 얻을 수 있음을 알아내었다. 또한, 합금 중에 미량 함유되는 산소, 탄소 등의 농도가, 합금의 활성 및 얻어진 형광체의 특성에 크게 영향을 미치는 것을 알아내었다.

[0048] 즉, 예를 들어, 합금을 원료의 일부로 하여 형광체를 제조하기 위해서는 질화, 산화, 또는 황화 반응 등을 실시할 필요가 있는데, 그 때, 합금 분말의 활성을 제어하는 것이 매우 중요하다.

[0049] 합금 분말의 활성을 제어하는 가장 유효한 방법의 하나는 입경을 조절하는 것이다. 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 이 지나치게 크면 활성이 낮아 입자 내부가 충분히 반응하지 않고, 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 이 지나치게 작으면 활성이 지나치게 높아서 화학 반응의 제어가 곤란해져, 목적으로 하는 물질이 높은 순도로 얻어지지 않는다.

[0050] 본 발명의 제 1 앰펙트는 이러한 지견에 기초하여 달성된 것이다.

[0051] 제 1 앰펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 무기 기능재의 제조 원료로서의 합금 분말로서, 그 합금이 적어도 1 종의 금속 원소와, 적어도 1 종의 부활 원소  $M^1$  을 함유하고, 그 분말의 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 이 5 $\mu$ m 이상 40 $\mu$ m 이하인 것을 특징으로 한다.

[0052] 합금 분말 중에 함유되는, 입경 10 $\mu$ m 이하인 합금 입자의 비율이 80 중량% 이하, 입경 45 $\mu$ m 이상인 합금 입자의 비율이 40 중량% 이하, QD 가 0.59 이하, 철분의 양이 500ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0053] 합금 분말 중에 함유되는 산소의 양이 0.5 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 합금 분말 중에 함유되는 탄소의 양이 0.06 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

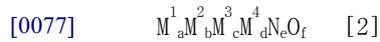
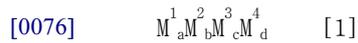
[0055] 이 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  와, Si 이외의 금속 원소의 1

종류 이상을 함유해도 된다.

- [0056] 이 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유해도 된다.
- [0057] 이 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로서 알칼리 토금속 원소를 함유해도 된다.
- [0058] 이 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 추가로 3 개의 금속 원소  $M^3$  을 함유해도 된다.
- [0059] 부활 원소  $M^1$  이 Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이 바람직하다.
- [0060] 2 개의 금속 원소  $M^2$  가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 3 개의 금속 원소  $M^3$  이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이 바람직하다.
- [0061] 2 개의 금속 원소  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 3 개의 금속 원소  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이고, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 인 것이 바람직하다.
- [0062] 부활 원소  $M^1$  로서 Eu 및/또는 Ce 를, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로서 Ca 및/또는 Sr 을, 3 개의 금속 원소  $M^3$  으로서 Al 을, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  로서 Si 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0063] 이 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 형광체의 제조 원료로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0064] 이 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 상기 합금을 질소 함유 분위기하에서 분쇄하는 공정을 거쳐 제조될 수 있다.
- [0065] 이 분쇄 후, 분급 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 제 1 앰펙트에 따르면, 합금 분말의 중량 메디안 직경  $D_{50}$ , 입도 분포, 합금 중에 함유되는 미량 원소의 양을 제어함으로써, 고품성의 무기 기능재를 얻을 수 있다.
- [0067] 본 발명의 제 1 앰펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 특히, 형광체의 제조용 원료로서 적합하여, 휘도나 발광 효율 등의 발광 특성이 우수한 형광체를 저비용으로 제조하는 것이 가능해진다.
- [0068] 이하, 본 발명의 제 1 앰펙트에 관해서 더욱 상세히 설명하는데, 제 1 앰펙트는 이하의 설명에 한정되는 것이 아니라 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0069] 제 1 앰펙트의 설명에 있어서 「~」를 사용하여 표현되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0070] 또, 이하에 있어서는, 제 1 앰펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말로서 형광체 원료용 합금 분말에 관해서 주로 설명하지만, 제 1 앰펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 형광체에 한정되지 않고 그 밖의 무기 기능재의 제조에도 유효하다.
- [0071] 또한, 본 명세서에 있어서, 합금 분말이란 합금 입자의 집합체를 가리킨다.
- [0072] <무기 기능재 원료용 합금 분말의 합금 조성>
- [0073] 우선, 제 1 앰펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말에 바람직한 합금 조성에 관해서 설명한다. 제 1 앰펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말의 합금 조성은, 적어도 1 종의 금속 원소와, 적어도 1 종의 부활 원소  $M^1$  을 함유하는 것이다. 여기서, 부활 원소  $M^1$  은, 무기 기능재에 있어서, 목적으로 하는 기능을 발현시키기 위해서나 또는 당해 기능의 발현성 향상을 위해서 필요로 하는 원소로서, 무기 기능재의 모체 결정 중에 미량 배합시키는 것이다.

[0074] 제 1 앰펙트의 합금 분말의 합금은, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  와 Si 이외의 금속 원소의 1 종류 이상을 함유하는 합금으로서, 자세하게는, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유하는 것이다. 2 개의 금속 원소  $M^2$  로는 알칼리 토금속 원소를 함유하는 것이 바람직하고, 이러한 합금 조성이라면, Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는  $(Sr,Ca)_2Si_3N_8 : Eu,Ce, CaAlSiN_3 : Eu,Ce$  등의 공업적으로 유용한 황색 내지 오렌지색, 혹은 오렌지색 내지 적색 발광 형광체를 제조하기 위한 원료로서 유용하다.

[0075] 이 합금은, 특히, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 3 개의 금속 원소  $M^3$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유하고, 하기 일반식 [1] 로 표시되는 것이 바람직하며, 이러한 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 하기 일반식 [2] 로 표시되는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체의 제조에 적합하다.



[0078] (단, a, b, c, d, e, f 는 각각 하기 범위의 값이다.

[0079]  $0.00001 \leq a \leq 0.15$

[0080]  $a + b = 1$

[0081]  $0.5 \leq c \leq 1.5$

[0082]  $0.5 \leq d \leq 1.5$

[0083]  $2.5 \leq e \leq 3.5$

[0084]  $0 \leq f \leq 0.5$ )

[0085] 부활 원소  $M^1$  로는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체를 구성하는 결정 모체에 함유 가능한 각종 발광 이온을 사용할 수 있지만, Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 사용하면, 발광 특성이 높은 형광체를 제조하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다. 또한, 부활 원소  $M^1$  로는, Mn, Ce, Pr 및 Eu 중 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 특히 Ce 및/또는 Eu 를 함유하는 것이 고휘도의 적색 발광을 나타내는 형광체를 얻을 수 있기 때문에 더욱 바람직하다. 또, 휘도를 높이는 것이나 축광성을 부여하는 등 여러 가지 기능을 갖게 하기 위해서, 부활 원소  $M^1$  로는 Ce 및/또는 Eu 이외에 공 (共) 부활 원소를 1 종 또는 복수 종 함유시켜도 된다.

[0086] 부활 원소  $M^1$  이외의 원소로는, 각종 2 가, 3 가, 4 개의 금속 원소를 사용할 수 있지만, 2 개의 금속 원소  $M^2$  가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소, 3 개의 금속 원소  $M^3$  이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소, 4 개의 금속 원소  $M^4$  가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이, 발광 특성이 높은 형광체를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.

[0087] 또한, 2 개의 금속 원소  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이 되도록 조성을 조정하면 발광 특성이 높은 형광체가 얻어지기 때문에 바람직한데,  $M^2$  의 80 몰% 이상을 Ca 및/또는 Sr 로 하는 것이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상을 Ca 및/또는 Sr 로 하는 것이 더욱 바람직하며,  $M^2$  의 전부를 Ca 및/또는 Sr 로 하는 것이 가장 바람직하다.

[0088] 또한, 3 개의 금속 원소  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이 되도록 조성을 조정하면 발광 특성이 높은 형광체가 얻어지기 때문에 바람직한데,  $M^3$  의 80 몰% 이상을 Al 로 하는 것이 더 바람직하고, 90 몰% 이상을 Al 로 하는 것이 보다 바람직하며,  $M^3$  의 전부를 Al 로 하는 것이 가장 바람직하다.

- [0089] 또한, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 가 되도록 조성을 조정하면 발광 특성이 높은 형광체가 얻어지기 때문에 바람직한다,  $M^4$  의 80 몰% 이상을 Si 로 하는 것이 더 바람직하고, 90 몰% 이상을 Si 로 하는 것이 보다 바람직하며,  $M^4$  의 전부를 Si 로 하는 것이 바람직하다.
- [0090] 특히,  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 또한  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이며, 그리고,  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 가 되도록 함으로써, 발광 특성이 특히 높은 형광체를 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0091] 또, 상기 일반식 [1], [2] 에 있어서의 a ~ f 의 수치 범위가 바람직한 이유는 다음과 같다.
- [0092] a 가 0.00001 보다 작으면 충분한 발광 강도가 얻어지지 않는 경향이 있고, a 가 0.15 보다 크면 농도 소광(濃度消光) 이 커져 발광 강도가 낮아지는 경향이 있다. 따라서, a 는  $0.00001 \leq a \leq 0.15$  의 범위가 되도록 원료를 혼합한다. 동일한 이유로,  $0.0001 \leq a \leq 0.1$  이 바람직하고,  $0.001 \leq a \leq 0.05$  가 보다 바람직하고,  $0.002 \leq a \leq 0.04$  가 더욱 바람직하며,  $0.004 \leq a \leq 0.02$  로 하는 것이 가장 바람직하다.
- [0093] a 와 b 의 합계는, 형광체의 결정 모체 중에 있어서 부활 원소  $M^1$  이 금속 원소  $M^2$  의 원자 위치를 치환하기 때문에, 1 이 되도록 원료 혼합 조성을 조정한다.
- [0094] c 가 0.5 보다 작은 경우에도, c 가 1.5 보다 큰 경우에도 제조시에 이상이 생겨, 상기 형광체의 수율이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, c 는  $0.5 \leq c \leq 1.5$  의 범위가 되도록 원료를 혼합한다. 발광 강도의 관점에서  $0.5 \leq c \leq 1.5$  가 바람직하고,  $0.6 \leq c \leq 1.4$  가 보다 바람직하고,  $0.8 \leq c \leq 1.2$  가 가장 바람직하다.
- [0095] d 가 0.5 보다 작은 경우에도, d 가 1.5 보다 큰 경우에도 제조시에 이상이 생겨, 상기 형광체의 수율이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, d 는  $0.5 \leq d \leq 1.5$  의 범위가 되도록 원료를 혼합한다. 또한, 발광 강도의 관점에서  $0.5 \leq d \leq 1.5$  가 바람직하고,  $0.6 \leq d \leq 1.4$  가 보다 바람직하고,  $0.8 \leq d \leq 1.2$  가 가장 바람직하다.
- [0096] e 는 질소의 함유량을 나타내는 계수로,
- [0097] 
$$e = 2/3 + c + (4/3)d$$
- [0098] 가 된다. 이 식에  $0.5 \leq c \leq 1.5$ ,  $0.5 \leq d \leq 1.5$  를 대입하면, e 의 범위는
- [0099]  $1.84 \leq e \leq 4.17$
- [0100] 이 된다. 그러나, 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 조성에 있어서, 질소의 함유량을 나타내는 e 가 2.5 미만이면 형광체의 수율이 저하되는 경향이 있다. 또한, e 가 3.5 를 초과해도 형광체의 수율이 저하되는 경향이 있다. 따라서, e 는 통상  $2.5 \leq e \leq 3.5$  이다.
- [0101] 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 중의 산소는, 원료 금속 중의 불순물로서 혼입되는 경우, 분쇄 공정, 질화 공정 등의 제조 프로세스시에 도입되는 경우 등이 있을 수 있다. 산소의 비율인 f 는 형광체의 발광 특성 저하가 용인될 수 있는 범위에서  $0 \leq f \leq 0.5$  가 바람직하다.
- [0102] 합금 조성의 구체예로는, EuSrCaAlSi 합금, EuSrAlSi 합금, EuCaAlSi 합금, EuSrMgAlSi 합금, EuCaMgAlSi 합금, EuCaSi 합금, EuSrCaSi 합금, EuSrSi 합금 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는  $Eu_{0.008}Sr_{0.792}Ca_{0.2}AlSi$ ,  $Eu_{0.008}Sr_{0.892}Ca_{0.1}AlSi$ ,  $Eu_{0.008}Sr_{0.692}Ca_{0.3}AlSi$ ,  $Eu_{0.008}Ca_{0.892}Mg_{0.1}AlSi$  등을 들 수 있다.
- [0103] 형광체 조성의 구체예로는,  $(Sr,Ca,Mg)AlSiN_3 : Eu$ ,  $(Sr,Ca,Mg)AlSiN_3 : Ce$ ,  $(Sr,Ca)_2Si_5N_8 : Eu$ ,  $(Sr,Ca)_2Si_5N_8 : Ce$  등을 들 수 있다.
- [0104] 단, 제 1 에스펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 상기 서술한 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체의 원료에 한정되지 않고, 산화물, 황화물, 산 황화물, 탄화물 등을 모체로 하는 형광체의 원료에도 사용할 수 있으며, 또한 형광체에 한정되지 않고, 각종 무기 기능재의 원료로서 사용할 수 있다.
- [0105] <무기 기능재 원료용 합금 분말 중의 불순물>
- [0106] 제 1 에스펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 불순물로서의 산소의 함유량이 0.5 중량% 이하인 것이 바람직하다. 산소 함유량이 0.5 중량% 보다 많으면, 예를 들어 질화물 형광체의 제조에 있어서, 휘도가 높은 형

광체를 얻을 수 없다. 산소 함유량은 특히 0.4 중량% 이하, 그 중에서도 0.3 중량% 이하인 것이 바람직하다.

[0107] 또한, 휘도가 높은 형광체를 얻기 위해서는, 탄소 함유량은 0.06 중량% 이하인 것이 바람직하고, 철분 함유량은 500ppm 이하, 특히 300ppm 이하, 특히 100ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0108] 철분 함유량, 산소 함유량, 탄소 함유량은 적을수록 바람직하며, 그 하한에는 특별히 제한은 없지만, 원료의 고순도화나 합금 제조 공정에서의 불순물 혼입의 방지와 같은 공업적 수법의 한계로부터, 통상적으로 그 하한은, 철분 함유량 1ppm, 산소 함유량 0.01 중량%, 탄소 함유량 0.1 중량% 정도이다.

[0109] 무기 기능재 원료용 합금 분말 중의 철분 함유량, 산소 함유량 및 탄소 함유량을 상기 상한 이하로 하기 위해서, 후술하는 무기 기능재 원료용 합금 분말의 제조 방법에 있어서, 원료 금속으로서 고순도의 것을 사용하고 ; 분쇄기의 재질과 피분쇄물의 관계를 적절히 선택하며 ; 용해, 주조, 분쇄 공정에서의 분위기를 선정하는 ; 등의 연구를 시도하는 것이 바람직하다.

[0110] <합금 분말의 입경>

[0111] 제 1 앰스펙트에 있어서, 중량 메디안 직경이란, 중량 기준 입도 분포 곡선으로부터 구해지는 값이다. 상기 중량 기준 입도 분포 곡선은 레이저 회절·산란법에 의해 입도 분포를 측정하여 얻어지는 것으로, 예를 들어, 기온 25℃, 습도 70% 의 환경하에 있어서, 에틸렌글리콜에 각 물질을 분산시키고, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소 제조 「LA-300」) 에 의해 입경 범위 0.1μm ~ 600μm 에서 측정하여 얻을 수 있다. 이 중량 기준 입도 분포 곡선에 있어서 적산치가 50% 일 때의 입경값을 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 으로 표기한다.

또한, 적산치가 25% 및 75% 일 때의 입경값을 각각 D<sub>25</sub>, D<sub>75</sub> 로 표기하고,  $QD = (D_{75} - D_{25}) / (D_{75} + D_{25})$  로 정의한다. QD 가 작은 것은 입도 분포가 좁음을 의미한다.

[0112] 제 1 앰스펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말은, 합금 분말을 구성하는 금속 원소의 활성도에 의해 입경을 조정할 필요가 있으며, 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 이 통상 5μm 이상 40μm 이하이다. 또한, 바람직하게는 입경 10μm 이하인 합금 입자의 비율이 80 중량% 이하, 입경 45μm 이상인 합금 입자의 비율이 40 중량% 이하, QD 가 0.59 이하이다.

[0113] 제 1 앰스펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말의 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 의 하한은 통상 5μm 이상, 바람직하게는 8μm 이상, 보다 바람직하게는 10μm 이상, 더욱 바람직하게는 13μm 이상이다. 한편, 상한은 40μm 이하, 바람직하게는 35μm 이하, 더욱 바람직하게는 32μm 이하, 특히 바람직하게는 25μm 이하이다. 중량 메디안 직경 D<sub>50</sub> 이 5μm 보다 작으면, 질화 등의 반응시 발열 속도가 지나치게 커 반응의 제어가 어려워지는 경우가 있고, 40μm 보다 크면, 입자 내부의 질화 등의 반응이 불충분해지는 경우가 있다.

[0114] 미세 입자의 비율, 즉, 입경 10μm 이하인 합금 입자의 비율이 80 중량% 보다 많으면, 질화 등의 반응시 발열 속도가 지나치게 커 반응의 제어가 어려워지는 경향이 있다. 입경 10μm 이하인 합금 입자의 비율은, 60 중량% 이하가 보다 바람직하고, 50 중량% 이하가 더욱 바람직하며, 30 중량% 이하가 특히 바람직하다. 또한, 조대 입자의 비율, 즉 입경 45μm 이상인 합금 입자의 비율이 40 중량% 보다 많으면, 입자 내부의 질화 등의 반응이 불충분해지는 입자의 비율이 많아서, 예를 들어 형광체의 제조에 있어서는 발광 특성이 저하되는 경향이 있다. 입경 45μm 이상인 합금 입자의 비율은 30 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0115] 또한, QD 가 0.59 보다 크면, 질화 등의 반응에서 얻어진 생성물이 불균질해지는 경향이 있다. QD 치는 0.55 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0116] [무기 기능재 원료용 합금 분말의 제조 방법]

[0117] 제 1 앰스펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말을 제조하기 위해서는, 1 종 이상의 금속 원소와 1 종 이상의 부활 원소 M<sup>1</sup>, 보다 구체적으로는, 예를 들어 전술한 일반식 [1] 의 조성이 되도록 원료가 되는 금속이나 그 합금을 칭량하고, 이것을 용해시켜 합금화한 후, 이어서 분쇄, 분급을 실시한다. 그 때, 예를 들어 Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 제조하는 경우이면, 고용점 (고비등점) 의 Si 및/또는 Si 를 함유하는 합금을 용해시킨 후, 저용점 (저비등점) 의 알칼리 토금속을 용해시키는 것이 바람직하다. 또한, 용해시에 휘발이나 도가니 재질과의 반응 등에 의해서 손실되는 금속 원소에 관해서는, 필요에 따라 미리 과잉으로 칭량하여 첨가해도 된다.

- [0118] <원료 금속의 순도>
- [0119] 합금의 제조에 사용하는 금속의 순도는, 합성되는 형광체의 발광 특성 면에서, 부활 원소  $M^1$ 의 금속 원료로는 불순물이 0.1 몰% 이하, 바람직하게는 0.01 몰% 이하까지 정제된 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 부활 원소  $M^1$ 로서 Eu를 사용하는 경우에는, Eu 원료로서 Eu 금속을 사용하는 것이 바람직하다. 부활 원소  $M^1$  이외의 원소의 원료로서는 2가, 3가, 4가의 각종 금속 등을 사용하는데, 동일한 이유에서, 어느 것이나 함유되는 불순물 농도는 0.1 몰% 이하가 바람직하고, 0.01 몰% 이하의 고순도 금속 원료를 사용하는 것이 발광 특성이 높은 형광체를 제조할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0120] <원료 금속의 형상>
- [0121] 원료 금속의 형상에 제한은 없지만, 통상, 직경 수 mm 내지 수십 mm의 입자상 또는 덩어리상의 것이 사용된다.
- [0122] 2가의 금속 원소  $M^2$ 로서 알칼리 토금속 원소를 사용하는 경우, 그 원료로는 입자상, 덩어리상 등 형상에 상관 없지만, 원료의 화학적 성질에 따라서 적절한 형상을 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들어, Ca는 입자상, 덩어리상 중 어느 것이나 대기 중에서 안정적이어서 사용 가능하지만, Sr은 화학적으로 보다 활성이기 때문에 덩어리상의 원료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0123] <원료 금속의 용해>
- [0124] 원료 금속의 용해시에 있어서서는, 특히, Si와 2가의 금속 원소  $M^2$ 로서 알칼리 토금속 원소를 함유하는 형광체 원료용 합금을 제조하는 경우, 다음의 문제점이 있다.
- [0125] Si의 용점은 1410°C로, 알칼리 토금속 원소의 비등점과 같은 정도이다 (예를 들어, Ca의 비등점은 1494°C, Sr의 비등점은 1350°C, Ba의 비등점은 1537°C이다). 특히, Sr의 비등점이 Si의 용점보다 낮기 때문에, Sr과 Si를 동시에 용해시키는 것은 매우 어렵다.
- [0126] 그래서, 제 1 애스펙트에서는 Si 금속을 먼저 용해시켜 바람직하게는 모(母) 합금을 제조한 후, 이어서 알칼리 토금속을 용해시킴으로써, 이 문제점을 해결하였다.
- [0127] 또한, 이와 같이 Si 금속을 용해 후 알칼리 토금속의 용해를 실시함으로써, 얻어지는 합금의 순도가 향상되어, 그것을 원료로 하는 형광체의 특성이 현저히 향상된다는 효과도 나타난다.
- [0128] 제 1 애스펙트에 있어서의 원료 금속의 용해법에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 통상, 아크 용해법, 고주파 유도 가열법 (이하, 「고주파 용해법」이라고 하는 경우가 있다.), 저항 가열법, 전자빔법 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아크 용해법, 고주파 용해법이 바람직하고, 고주파 용해법이 특히 바람직하다.
- [0129] 이하, 1) 아크 용해·전자빔 용해의 경우, 2) 고주파 용해의 경우를 예로 더욱 자세히 설명한다.
- [0130] 1) 아크 용해·전자빔 용해의 경우
- [0131] 아크 용해·전자빔 용해의 경우에는, 다음의 순서로 용해를 실시한다.
- [0132] i) Si 금속 또는 Si를 함유하는 합금을 전자빔 또는 아크 방전에 의해 용해하고,
- [0133] ii) 이어서 간접 가열에 의해 알칼리 토금속을 용해시켜, Si와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 얻는다.
- [0134] 여기서, Si를 함유하는 용탕에 알칼리 토금속이 녹아 들어간 후, 전자빔 또는 아크 방전에 의해 가열·교반하여 혼합을 촉진해도 된다.
- [0135] 2) 고주파 용해의 경우
- [0136] 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금은 산소와의 반응성이 높기 때문에, 대기 중이 아니라 진공 또는 불활성 가스 중에서 용해할 필요가 있다. 이러한 조건에서는 통상, 고주파 용해가 바람직하다. 그러나, Si는 반도체로, 고주파를 사용한 유도 가열에 의한 용해가 곤란하다. 예를 들어, 알루미늄의 20°C에 있어서의 비저항률은  $2.8 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 인 데 반하여, 반도체용 다결정 Si의 비저항률은  $10^5 \Omega \cdot m$  이상이다. 이와 같이 비저항률이 큰 것을 직접 고주파 용해하는 것은 불가능하기 때문에, 일반적으로 도전성의 서셉터를 사용하여, 열 전도나 방사에 의해 Si로 열 이동을 실시하여 용해시킨다. 서셉터는, 디스크형상, 관형상 등도 가능하지만, 도가니를 사용하는 것이 바람직하다. 서셉터의 재질은, 흑연, 몰리브덴, 탄화규소 등이 일반적으로

사용되는데, 이들은 알칼리 토금속과 반응하기 쉽다는 문제점이 있다. 한편, 알칼리 토금속을 용해 가능한 도가니 (알루미늄, 칼시아 등) 는 절연체로, 서셉터로서 사용할 수 없다. 따라서, 알칼리 토금속과 Si 를 도가니에 투입하여 고주파 용해함에 있어서, 공지된 도전성의 도가니 (흑연 등) 를 서셉터로서 사용하고, 간접적인 가열에 의해서 Si 금속과 알칼리 토금속을 동시에 용해하는 것은 불가능하다. 그래서, 다음과 같은 순서로 용해시킴으로써 이 문제점을 해결한다.

- [0137] i) Si 금속을 도전성의 도가니를 사용하여 간접 가열에 의해 용해한다.
- [0138] ii) 다음으로, 절연성의 도가니를 사용하여 알칼리 토금속을 용해시킴으로써, Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 얻는다.
- [0139] 상기 i), ii) 의 공정 사이에서 Si 금속을 냉각시켜도 되고, 냉각시키지 않고 연속적으로 알칼리 토금속을 용해해도 된다. 연속하여 실시하는 경우에는 도전성 용기로, 알칼리 토금속의 용해에 적합한 칼시아, 알루미늄 등으로 피복한 도가니를 사용할 수도 있다.
- [0140] 더욱 구체적인 공정을 기술하면, 다음과 같다.
- [0141] I) 고주파 용해에 있어서, Si 금속과 금속 M (예를 들어 Al, Ga) 을 도전성의 도가니를 사용하여 간접 가열에 의해 용해시켜서, 도전성 합금 (모합금) 을 얻는다.
- [0142] ii) 이어서, 알칼리 토금속 내성 도가니를 사용하여, i) 의 모합금을 용해시킨 후, 알칼리 토금속을 용해시킴으로써, Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 얻는다.
- [0143] Si 금속 또는 Si 를 함유하는 모합금을 먼저 용해시키고, 이어서 알칼리 토금속을 용해시키는 구체적 방법으로는, 예를 들어, Si 금속 또는 Si 를 함유하는 모합금을 먼저 용해시키고, 거기에 알칼리 토금속을 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0144] Si 를 2 개의 금속 원소  $M^2$  이외의 금속 M 과 합금화하여 도전성을 부여할 수도 있다. 이 경우, 얻어지는 합금의 용점이 Si 보다 낮은 것이 바람직하다. Si 와 Al 의 합금은 용점이 1010℃ 부근으로, 알칼리 토금속 원소의 비등점보다 용점이 낮아지기 때문에 특히 바람직하다.
- [0145] Si 와 2 개의 금속 원소  $M^2$  이외의 금속 M 과의 모합금을 사용하는 경우 그 조성에는 특별히 제한은 없지만, 모합금이 도전성을 갖고 있는 것이 바람직하고, 통상 몰비로 Si : M = 1 : 0.01 ~ 5 의 범위로서, 알칼리 토금속 원소의 비등점보다 용점이 낮은 모합금을 제조하는 것이 바람직하다.
- [0146] 또, Si 를 함유하는 모합금에, 추가로 Si 금속을 첨가할 수도 있다.
- [0147] 제 1 애스펙트에 있어서, Si 금속을 용해시킨 후에 알칼리 토금속을 용해시키는 것 이외에 다른 원료 금속의 용해 시기에는 특별히 제한은 없지만, 통상, 양이 많은 것 또는 용점이 높은 것을 먼저 용해시킨다.
- [0148] 부활 원소  $M^1$  을 균일하게 분산시키기 위해서, 또한, 부활 원소  $M^1$  의 첨가량은 소량이기 때문에, Si 를 용해시킨 후에 부활 원소  $M^1$  을 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0149] 전술한 일반식 [1] 로 표시되고, 4 개의 금속 원소  $M^4$  이 Si 이고, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로서 적어도 Sr 을 함유하는 형광체 원료용 합금을 제조하는 경우, 다음과 같은 순서로 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0150] 1) Si 와 3 개의 금속 원소  $M^3$  의 모합금을 제조한다. 이 때, 바람직하게는 Si 와  $M^3$  은, 일반식 [1] 에 있어서의 Si :  $M^3$  비로 합금화한다.
- [0151] 2) 1) 의 모합금을 용해시킨 후, Sr 을 용해시킨다.
- [0152] 3) 그 후, Sr 이외의 2 개의 금속 원소, 부활 원소  $M^1$  을 용해시킨다.
- [0153] 이러한 원료 금속의 용해시의 분위기는 불활성 분위기가 바람직하고, 그 중에서도 Ar 이 바람직하다.
- [0154] 또한, 압력은, 통상  $1 \times 10^3$  Pa 이상,  $1 \times 10^5$  Pa 이하가 바람직하고, 안전성 면에서 대기압 이하에서 실시하는 것이 바람직하다.

- [0155] <용탕의 구조>
- [0156] 원료 금속의 용해에 의해 제조된 합금 용탕으로부터 직접 형광체를 제조하기 위해서는 기술적 과제가 많이 존재한다. 그 때문, 원료 금속의 용해에 의해 제조된 합금 용탕을 금형에 주입하여 성형하는 구조 공정을 거쳐, 응고체를 얻는다. 단, 이 구조 공정에서 용융 금속의 냉각 속도에 따라서 편석이 생겨, 용융 상태에서 균일 조성이었던 것이 조성 분포에 치우침이 생기는 경우도 있다. 따라서, 냉각 속도는 가능한 한 빠른 것이 바람직하다. 또한, 금형은 구리 등의 열전도성이 좋은 재료를 사용하는 것이 바람직하고, 열이 방산되기 쉬운 형상인 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라서 수랭 등의 수단에 의해 금형을 냉각하도록 장치하는 것도 바람직하다.
- [0157] 이러한 연구에 의해, 예를 들어 두께에 대하여 바닥 면적이 큰 금형을 사용하여, 용탕을 금형으로 주탕한 후, 가능한 한 빨리 응고시키는 것이 바람직하다.
- [0158] 또한, 합금의 조성에 의해서 편석의 정도가 다르기 때문에 필요한 분석 수단, 예를 들어 ICP 발광 분광 분석법에 의해서, 얻어진 응고체의 몇 군데로부터 시료를 채취하고 조성 분석을 실시하여, 편석의 방지에 필요한 냉각 속도를 정하는 것이 바람직하다.
- [0159] 이러한 구조시의 분위기는 불활성 분위기가 바람직하고, 그 중에서도 Ar 이 바람직하다.
- [0160] <주괴의 분쇄>
- [0161] 구조 공정에서 얻어진 합금 덩어리는 이어서 분쇄함으로써, 원하는 입경, 입도 분포를 갖는 합금 분말을 조제할 수 있다. 분쇄 방법으로는, 건식법이나, 에틸렌글리콜, 헥산, 아세톤 등의 유기 용매를 사용하는 습식법으로 실시하는 것이 가능하다. 이하, 건식법을 예로 자세히 설명한다.
- [0162] 이 분쇄 공정은, 필요에 따라서, 조분쇄 공정, 중분쇄 공정, 및 미분쇄 공정 등의 복수의 공정으로 나누어도 된다. 이 경우, 전체 분쇄 공정을 동일한 장치를 사용하여 분쇄할 수도 있지만, 공정에 따라서 사용하는 장치를 바꾸어도 된다.
- [0163] 조분쇄 공정이란, 직경 1cm 정도로 분쇄하는 공정이고, 조크러셔, 자이로토리크러셔 (Gyratory crusher), 크래싱롤, 임팩트크러셔 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 중분쇄 공정이란, 직경 1mm 정도로 분쇄하는 공정이고, 콘크러셔, 크래싱롤, 해머밀, 디스크밀 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다. 미분쇄 공정에서는, 볼밀, 튜브밀, 로드밀, 플러밀, 스탬프밀, 엣지런너 (Edgerunner), 진동밀, 젯밀 등의 분쇄 장치를 사용할 수 있다.
- [0164] 그 중에서도, 불순물의 혼입을 방지하는 관점에서, 미분쇄 공정에서는 젯밀을 사용하는 것이 바람직하다. 젯밀을 사용하기 위해서는, 입경 수 mm 정도 (예를 들어 50 $\mu$ m ~ 5mm) 까지 미리 합금 덩어리를 분쇄해 둘 필요가 있다. 젯밀로는, 주로, 노즐 원압으로부터 대기압으로 분사되는 유체의 팽창 에너지를 이용하여 입자의 분쇄를 실시하기 때문에, 분쇄 압력에 의해 입경을 제어하는 것, 불순물의 혼입을 방지하는 것이 가능하다. 분쇄 압력은 장치에 따라서도 다르지만, 통상 게이지압으로 0.01MPa 이상, 2MPa 이하의 범위이고, 그 중에서도, 0.05MPa 이상, 0.4MPa 미만이 바람직하며, 0.1MPa 이상, 0.3MPa 이하가 더욱 바람직하다.
- [0165] 어느 경우에서도 분쇄 공정 중에 철 등의 불순물의 혼입이 일어나지 않도록, 분쇄기의 재질과 피분쇄물의 관계를 적절히 선택할 필요가 있다. 예를 들어, 분말과 접촉되는 부는, 세라믹 라이닝되어 있는 것이 바람직하고, 세라믹 중에서도, 알루미나, 텅스텐 카바이드, 지르코니아 등이 바람직하다.
- [0166] 또한, 합금 분말의 산화를 막기 위해서, 분쇄는 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하고, 불활성 가스 분위기 중의 산소 농도는 10% 이하, 특히 5% 이하가 바람직하다. 또한, 산소 농도의 하한으로는, 통상 10ppm 정도이다. 특정한 범위의 산소 농도로 함으로써, 분쇄 중에 합금의 표면에 산화 피막이 형성되어, 안정화되는 것으로 생각된다. 산소 농도가 5% 보다 높은 분위기 중에서 분쇄 공정을 실시하는 경우, 분쇄 중에 분진이 발열 연소될 우려가 있기 때문에, 분진이 발생하지 않도록 하는 설비가 필요하다. 불활성 가스의 종류에 특별히 제한은 없지만, 통상, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 기체 중 1 종 단독 분위기 또는 2 종 이상의 혼합 분위기가 사용되며, 특히 경제성의 관점에서 질소가 바람직하다.
- [0167] 또한, 분쇄 중에 합금 분말의 온도가 오르지 않도록 필요에 따라서 냉각해도 된다.
- [0168] <합금 분말의 분급>
- [0169] 분쇄 공정에서 분쇄된 합금 분말은, 바이브레이팅 스크린, 시프터 등의 메시를 사용한 체질에 의한 분급 장치, 에어 세퍼레이터 등의 관성 분급 장치, 사이클론 등의 원심 분리기를 사용하여, 전술한 원하는 중량 메디안 직

경  $D_{50}$  및 입도 분포로 조정되고 있다.

- [0170] 이 분류 공정에 관해서도, 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하고, 불활성 가스 분위기 중의 산소 농도는 10% 이하, 특히 5% 이하가 바람직하다. 불활성 가스의 종류에 특별히 제한은 없지만, 통상, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 1 종 또는 2 종 이상이 사용되고, 특히 경제성의 관점에서 질소가 바람직하다.
- [0171] [형광체의 제조]
- [0172] 제 1 에스펙트의 무기 기능재 원료용 합금 분말을 사용하여 형광체를 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없고, 산화물, 황화물, 질화물 등 형광체의 종류에 따라서 반응 조건이 설정되는데, 이하에 질화 반응을 예로 들어 설명한다.
- [0173] <<합금의 질화>>
- [0174] 합금 분말의 질화 처리는 예를 들어 다음과 같이 하여 행해진다.
- [0175] 즉, 우선, 질화 처리 원료인 합금 분말을 도가니, 또는 트레이에 충전한다. 여기서 사용하는 도가니 또는 트레이의 재질로는, 질화불소, 질화규소, 질화알루미늄, 텅스텐 등을 들 수 있지만, 질화불소가 내식성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0176] 이 합금 분말을 충전한 도가니 또는 트레이를 분위기 제어가 가능한 가열로에 넣은 후, 질소를 함유하는 가스를 유통시켜 계내를 충분히 이 질소 함유 가스로 치환한다. 필요에 따라서, 계내를 진공 배기한 후, 질소 함유 가스를 유통시켜도 된다.
- [0177] 질화 처리시에 사용하는 질소 함유 가스로는, 질소를 함유하는 가스, 예를 들어 질소, 암모니아, 또는 질소와 수소의 혼합 기체 등을 들 수 있다. 계내의 산소 농도는 제조되는 형광체의 산소 함유량에 영향을 주어, 너무 높은 함유량이 되면 높은 발광이 얻어지지 않게 되므로, 질화 처리 분위기 중의 산소 농도는 낮을수록 바람직하고, 통상 1000ppm 이하, 바람직하게는 100ppm 이하, 보다 바람직하게는 10ppm 이하로 한다. 또한, 필요에 따라서, 탄소, 몰리브덴 등의 산소 계터를 계내 가열 부분에 넣고, 산소 농도를 저하시켜도 된다.
- [0178] 질화 처리는, 질소 함유 가스를 충전한 상태 또는 유통시킨 상태에서 가열함으로써 실시하는데, 그 압력은 대기압보다 어느 정도 감압, 대기압, 또는 가압 중 어느 상태이어도 된다. 대기 중의 산소의 혼입을 막기 위해서는 대기압 이상으로 하는 것이 바람직하다. 대기압 미만으로 하면 가열로의 밀폐성이 나쁜 경우에는 다량의 산소가 혼입되어 특성이 높은 형광체를 얻을 수 없을 우려가 있다. 질소 함유 가스의 압력은 적어도 게이지압으로 0.2MPa 이상이 바람직하고, 10MPa 에서 200MPa 가 가장 바람직하다.
- [0179] 합금 분말의 가열은, 통상 800℃ 이상, 바람직하게는 1000℃ 이상, 더욱 바람직하게는 1200℃ 이상이고, 통상 2200℃ 이하, 바람직하게는 2100℃ 이하, 더욱 바람직하게는 2000℃ 이하의 온도에서 실시한다. 가열 온도가 800℃ 보다 낮으면, 질화 처리에 걸리는 시간이 매우 길어져 바람직하지 못하다. 한편, 가열 온도가 2200℃ 보다 높으면, 생성되는 질화물이 휘발 또는 분해되어, 얻어지는 질화물 형광체의 화학 조성이 바뀌어, 고특성의 형광체가 얻어지지 않고, 또한, 재현성도 나빠질 우려가 있다.
- [0180] 질화 처리시의 가열 시간 (최고 온도에서의 유지 시간) 은, 합금 분말과 질소의 반응에 필요한 시간이면 되지만, 통상 1 분 이상, 바람직하게는 10 분 이상, 보다 바람직하게는 30 분 이상, 더욱 바람직하게는 60 분 이상으로 한다. 가열 시간이 1 분보다 짧으면 질화 반응이 완료되지 않아 특성이 높은 형광체가 얻어지지 않는다. 가열 시간의 상한은 생산 효율 면에서 결정되고, 통상 24 시간 이하이다.
- [0181] 이하, 제 1 에스펙트를 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 초과하지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0182] <원료 금속>
- [0183] 합금의 원료에 사용한 금속 단체는, 모두 불순물 농도 0.01 몰% 이하의 고순도품이다. 또한, 원료 금속의 형상은, Sr 은 덩어리상, 그 밖에는 입자상이다.
- [0184] 실시예 1-1
- [0185] <모합금의 제조>
- [0186] 금속 원소 조성비가 Al : Si = 1 : 1 (몰비) 이 되도록 각 금속을 칭량해서, 흑연 도가니를 사용하여, 아르곤

분위기에서 고주파 유도식 용융로를 사용하여 원료 금속을 용융한 후, 도가니로부터 금형으로 주탕한 후 응고시켜, 금속 원소 조성 원소비가 Al : Si = 1 : 1 인 합금 (모합금) 을 얻었다.

[0187] <형광체 원료용 합금의 제조>

[0188] Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.792 : 0.2 : 1 : 1 (몰비) 이 되도록 모합금, 기타 원료 금속을 칭량하였다. 로내를  $5 \times 10^{-2}$  Pa 까지 진공 배기한 후, 배기를 중지하고, 로내에 아르곤을 소정압까지 충전하였다.

이 로내에서, 칼시아 도가니 내에서 모합금을 용해시키고, 이어서 Sr 을 용해하고, Eu, Ca 를 첨가하여, 전체 성분이 용해된 용탕이 유도 전류에 의해 교반되는 것을 확인 후, 도가니로부터 용탕을 금형으로 주탕하여 응고시켰다.

[0189] 얻어진 합금을 알칼리 용융하고, 희염산에 용해한 후, ICP 발광 분광 분석법 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry ; 이하, 「ICP 법」 이라고 하는 경우가 있다.) 로 조성 분석을 실시한 결과, 중심부는,

[0190] Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.782 : 0.212 : 1 : 0.986,

[0191] 표면부는,

[0192] Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.756 : 0.210 : 1 : 0.962

[0193] 로, 분석 정밀도의 범위에서 균일한 것이 확인되었다.

[0194] 얻어진 합금은  $Sr(Si_{0.5}Al_{0.5})_2$  와 유사한 분말 X 선 회절 패턴을 나타내어,  $AlB_2$  형의 알칼리 토류 실리사이드로 불리는 금속간 화합물로 동일하게 정하였다.

[0195] <형광체 원료용 합금의 분쇄>

[0196] 얻어진 합금을 질소 분위기 (산소 농도 4%) 에서 알루미늄 유발을 사용하여 10 분간 분쇄하고, 메시 크기  $53\mu m$  의 체를 통과한 입자를 분리하고, 체 위에 남은 입자를 다시 10 분간 분쇄하는 조작을 되풀이하여 합금 분말을 얻었다. 얻어진 합금 분말의 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 또, 원소 분석은, 산소 함유량은 산소 질소 동시 분석 장치 (Leco 사 제조), 탄소 함유량은 탄소·황 분석 장치 (호리바 제작소사 제조), 또한, 철은 ICP 화학 분석 장치에 의해 실시하였다.

[0197] 또한, 합금 분말의 입도 분포 및 중량 메디안 직경  $D_{50}$  은, 기온  $25^\circ C$ , 습도 70% 의 환경하에 있어서, 에틸렌글리콜에 형광체를 분산시키고, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소 제조 「LA-300」) 에 의해, 입경 범위  $0.1\mu m \sim 600\mu m$  에서 측정하여 얻어진 중량 기준 입도 분포 곡선으로부터 구하며, 적산치가 50% 일 때의 입경값을 중량 메디안 직경  $D_{50}$  으로 하였다. 또한, 이 적산치가 25% 및 75% 일 때의 입경값을 각각  $D_{25}$ ,  $D_{75}$  로 하고,  $QD = (D_{75} - D_{25}) / (D_{75} + D_{25})$  에 의해 QD 를 산출하였다.

[0198] 참고예 1-1

[0199] 실시예 1-1 에서 얻어진 합금 분말 10g 을 질화붕소제 도가니 (내경 55mm) 에 충전하고, 열간 등방 가압 장치 (HIP) 안에 세트하여, 장치 내를  $5 \times 10^{-1}$  Pa 까지 진공 배기한 후,  $300^\circ C$  로 가열하여,  $300^\circ C$  에서 진공 배기를 1 시간 계속하였다. 그 후, 질소를 1MPa 충전하고, 냉각 후에 0.1MPa 까지 방압 (放壓) 한 후, 다시 1MPa 까지 질소를 충전하는 조작을 2 회 반복하였다. 가열 개시 전에 50MPa 까지 질소를 충전하고, 약  $600^\circ C/hr$  로 시료 온도  $1900^\circ C$  까지 승온시켰다. 이 때, 내압을 135MPa 까지 약 50MPa/hr 로 질소에 의해 승압한 후, 다시 190MPa 까지 승압하여,  $1900^\circ C$ , 190MPa 에서 1 시간 유지하여 형광체를 얻었다.

[0200] 얻어진 형광체의 분말 X 선 회절 측정의 결과,  $CaAlSiN_3$  과 동형의 사방정 결정상이 생성되어 있었다. 형광 분광 광도계로 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 후술하는 참고예 1-2 의 형광체의 휘도를 100% 로 하여 상대 휘도를 구하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0201] 실시예 1-2

[0202] 알루미늄 유발을 사용한 분쇄 시간을 5 분으로 한 것 외에는 실시예 1-1 과 동일하게 하여 합금 분말을 얻고, 그 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 참고예 1-1 과 동일하게 질화 처리를 실시하여, 얻어진 형광체의 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.

- [0203] 실시예 1-3
- [0204] 실시예 1-1 과 동일하게 하여 얻은 합금을 질소 분위기하에서 알루미늄 유발을 사용하여 약 1mm 까지 조분쇄한 것을, 초음속 젓 분쇄기 (닛폰 뉴마틱 공업 주식회사 제조 「PJM-80SP」) 를 사용해서, 질소 분위기하 (산소 농도 2%), 분쇄 압력 0.15MPa, 원료 공급 속도 0.8kg/hr 로 분쇄하였다. 얻어진 합금 분말의 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 참고예 1-1 과 동일하게 질화 처리를 실시하여, 얻어진 형광체의 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0205] 실시예 1-4
- [0206] 초음속 젓 분쇄기에 의한 분쇄 압력을 0.1MPa 로 한 것 외에는, 실시예 1-3 과 동일하게 하여 합금 분말을 얻었다. 얻어진 합금 분말의 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 참고예 1-1 과 동일하게 질화 처리를 실시하여, 얻어진 형광체의 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0207] 비교예 1-1
- [0208] 초음속 젓 분쇄기에 의한 분쇄 압력을 0.4MPa, 원료 공급 속도를 0.7kg/hr 로 한 것 외에는 실시예 1-3 과 동일하게 분쇄하여 합금 분말을 얻었다. 얻어진 합금 분말의 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 참고예 1-1 과 동일하게 질화 처리를 실시하여, 얻어진 형광체의 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0209] 참고예 1-2
- [0210] 금속 원소 조성비가  $Eu : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.992 : 1 : 1$  이 되도록,  $Eu_2O_3$ ,  $Ca_3N_2$ , AlN, 및  $Si_3N_4$  를 아르곤 분위기중에서 칭량하고, 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 이 혼합 분말을 질화붕소제 도가니에 충전하고, 분위기 가열로 중에 세트하였다. 장치 안을  $1 \times 10^{-2}$  Pa 까지 진공 배기한 후, 배기를 중지하고, 장치 안으로 질소를 0.1MPa 까지 충전한 후, 1600℃ 까지 가열하고, 5 시간 유지하여 원하는 형광체를 얻었다.
- [0211] 이 형광체에 관해서, 형광 분광 광도계로 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정한 결과, 발광 파장은 648nm 이었다.
- [0212] 참고예 1-3
- [0213] 알루미늄 유발을 사용한 분쇄 시간을 5 시간으로 하고, 체에 의한 분급을 실시하지 않은 것 외에는 실시예 1-1 과 동일하게 분쇄하여 합금 분말을 얻었다. 얻어진 합금 분말의 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 이 합금 분말을 사용하여 참고예 1-1 과 동일하게 질화 처리를 실시한 결과, 흑색의 고체가 얻어졌지만, 이것은 발광하지 않았다.
- [0214] 참고예 1-4
- [0215] 실시예 1-1 과 동일하게 하여 얻은 합금을, 실시예 1-3 과 동일하게 조분쇄하고, 스테인리스제의 기계식 분쇄기를 사용하여 질소 분위기하에서 분쇄하였다. 얻어진 합금 분말의 입도 분포, 원소 분석 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 참고예 1-1 과 동일하게 질화 처리를 실시하여, 얻어진 형광체의 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.

표 1

	합금분말의 입도분포, 원소분석 결과							형광체의 발광특성	
	중량 직경 D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	QD	10 $\mu\text{m}$ 이하 (%) (주 1)	45 $\mu\text{m}$ 이상 (%) (주 2)	산소 함유량 (중량%)	탄소 함유량 (중량%)	절분 함유량 (ppm)	휘도 (%)	파장 (nm)
실시에 1-1	27.2	0.50	17.6	23.7	0.2	0.03 이하	100 이하	172	629
실시에 1-2	31.2	0.40	10.0	27.7	0.2	0.03 이하	100 이하	170	626
실시에 1-3	14.2	0.38	28.6	2.9	0.3	0.03 이하	100 이하	188	627
실시에 1-4	20.6	0.50	18.7	19.2	0.3	0.03 이하	100 이하	184	626
비교예 1-1	4.0	0.30	96.9	0.0	0.3	0.03 이하	100 이하	113	627
참고예 1-3	11.2	0.64	42.2	1.5	0.2	0.03 이하	100 이하	발광 없음	-
참고예 1-4	21.6	0.36	9.4	5.0	0.3	0.03 이하	618.0	79	628

주 1: 입경이 10 $\mu\text{m}$  이하의 합금입자의 비율  
 주 2: 입경이 45 $\mu\text{m}$  이상의 합금입자의 비율

[0216]

[0217] 이상의 결과로부터, 제 1 에스펙트에 의하면 고휘도의 형광체를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

[0218] [제 2 에스펙트의 상세한 설명]

[0219] 본 발명자들은, 형광체를 구성하는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 조성의 합금을 질소 함유 분위기하에서 가열함으로써, 제 2 에스펙트의 목적을 달성할 수 있음을 알아내었다.

[0220] 제 2 에스펙트의 형광체의 제조 방법은, 형광체를 구성하는 금속 원소를 2 종 이상 함유하는 합금을 질소 함유 분위기하에서 가열하는 것을 특징으로 한다.

[0221] 그 합금의 메디안 직경 D<sub>50</sub> 은 100 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다.

[0222] 그 형광체는, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 와, Si 이외의 금속 원소의 1 종 이상을 함유하는 것이 바람직하다.

[0223] 그 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup> 과, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 와, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 를 함유하는 것이 바람직하다.

[0224] 그 형광체는, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 로서 알칼리 토금속 원소를 함유하는 것이 바람직하다.

[0225] 그 형광체는, 추가로 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 을 함유해도 된다.

[0226] 부활 원소 M<sup>1</sup> 이 Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이 바람직하다.

[0227] 그 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup> 로서 Eu 및/또는 Ce 를 함유해도 된다.

[0228] 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 의 50 몰% 이상이 Al 이고,

적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 이어도 된다.

- [0229] 그 형광체가 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 것이 바람직하다.
- [0230] 제 2 애크트의 형광체의 제조 방법에서는, 상기 합금을 질소 함유 분위기하에서 가열하여 얻어진 형광체를 재가열해도 된다.
- [0231] 제 2 애크트의 형광체의 제조 방법에 의해 제조된 형광체과, 액상 매체를 함유하는 형광체 함유 조성물을 제공한다.
- [0232] 제 2 애크트는, 또한, 여기 광원과, 그 여기 광원으로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하는 형광체를 갖는 발광 장치에 있어서, 그 형광체가 제 2 애크트의 형광체의 제조 방법에 의해 제조된 형광체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 장치를 제공한다.
- [0233] 제 2 애크트는, 이 발광 장치를 갖는 화상 표시 장치를 제공한다.
- [0234] 제 2 애크트는, 이 발광 장치를 갖는 조명 장치를 제공한다.
- [0235] 제 2 애크트의 형광체의 제조 방법에 의하면, 고휘도의 발광을 나타내고, 사용시의 열화가 적으며, 형광체를 저렴하게 제공하는 것이 가능해진다.
- [0236] 또한, 제 2 애크트의 형광체의 제조 방법은, 질화물, 산 질화물, 산화물, 황화물, 산 황화물, 탄화물 등의 형광체에 응용 가능하다.
- [0237] 제 2 애크트의 제조 방법에 의해 얻어지는 형광체는, 종래의 사이알론 형광체로부터 고휘도로 발광하고, 특히 Eu 를 부활 원소로서 선택한 경우에는, 고휘도로 장파장의 오렌지색 내지 적색 발광을 나타낸다. 또, 여기 원에 장시간 노출된 경우에서도, 이 형광체는 휘도가 저하되지 않고, 따라서 형광등, 형광 표시관 (VFD), 필드 에미션 디스플레이 (FED), 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP), 음극선관 (CRT), 백색 발광 다이오드 (LED) 등에 바람직하게 사용되는 유용한 형광체가 제공된다.
- [0238] 이하, 제 2 애크트에 관해서 더욱 상세히 설명하는데, 제 2 애크트는 이하의 설명에 한정되는 것이 아니라 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0239] 또, 제 2 애크트의 설명에 있어서 「~」를 사용하여 표현되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0240] [형광체의 조성]
- [0241] 제 2 애크트에 의해 제조되는 형광체의 조성에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 이하에 예를 들어 설명한다.
- [0242] 제 2 애크트에 의해 제조되는 형광체 (이하 「본 발명의 형광체」라고 한다) 는, 바람직하게는 부활 원소  $M^1$  과, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  와, Si 이외의 금속 원소의 1 종류 이상을 함유하는 것이고, 자세하게는, 본 발명의 형광체는, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 및 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유하는 것이다. 예를 들어,  $Sr_2Si_5N_8 : Eu, Ce$  등을 들 수 있다. 여기서, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로는, 알칼리 토금속 원소가 바람직하다.
- [0243] 제 2 애크트의 형광체는, 또한, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 3 개의 금속 원소  $M^3$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유할 수 있고, 하기 일반식 [2] 로 표시되는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 것이 바람직하다.
- [0244]  $M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4 N_e O_f$  [2]
- [0245] (단, a, b, c, d, e, f 는 각각 하기 범위의 값이다.
- [0246]  $0.00001 \leq a \leq 0.15$
- [0247]  $a + b = 1$
- [0248]  $0.5 \leq c \leq 1.5$

- [0249]  $0.5 \leq d \leq 1.5$
- [0250]  $2.5 \leq e \leq 3.5$
- [0251]  $0 \leq f \leq 0.5$
- [0252] 부활 원소  $M^1$  로는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체를 구성하는 결정 모체에 함유 가능한 각종 발광 이온을 사용할 수 있지만, Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 사용하면, 발광 특성이 높은 형광체를 제조하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다. 또한, 부활 원소  $M^1$  로는, Mn, Ce, Pr 및 Eu 중 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 특히 Ce 및/또는 Eu 를 함유하는 것이 고휘도의 적색 발광을 나타내는 형광체를 얻을 수 있기 때문에 더욱 바람직하다. 또, 휘도를 높이는 것이나 축광성을 부여하는 등 여러 가지 기능을 갖게 하기 위해서, 부활 원소  $M^1$  로는 Ce 및/또는 Eu 이외에 공부활 원소를 1 종 또는 복수 종 함유시켜도 된다.
- [0253] 부활 원소  $M^1$  이외의 원소로는, 각종 2 가, 3 가, 4 가의 금속 원소를 사용할 수 있지만, 2 가의 금속 원소  $M^2$  가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소, 3 가의 금속 원소  $M^3$  이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소, 적어도 Si 를 함유하는 4 가의 금속 원소  $M^4$  가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소인 것이, 발광 특성이 높은 형광체를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0254] 또한, 2 가의 금속 원소  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이 되도록 조성을 조정하면 발광 특성이 높은 형광체가 얻어지기 때문에 바람직한데,  $M^2$  의 80 몰% 이상을 Ca 및/또는 Sr 로 하는 것이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상을 Ca 및/또는 Sr 로 하는 것이 더욱 바람직하며,  $M^2$  의 전부를 Ca 및/또는 Sr 로 하는 것이 가장 바람직하다.
- [0255] 또한, 3 가의 금속 원소  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이 되도록 조성을 조정하면 발광 특성이 높은 형광체가 얻어지기 때문에 바람직한데,  $M^3$  의 80 몰% 이상을 Al 로 하는 것이 더 바람직하고, 90 몰% 이상을 Al 로 하는 것이 보다 바람직하며,  $M^3$  의 전부를 Al 로 하는 것이 가장 바람직하다.
- [0256] 또한, 적어도 Si 를 함유하는 4 가의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 가 되도록 조성을 조정하면 발광 특성이 높은 형광체가 얻어지기 때문에 바람직한데,  $M^4$  의 80 몰% 이상을 Si 로 하는 것이 바람직하고, 90 몰% 이상을 Si 로 하는 것이 보다 바람직하며,  $M^4$  의 전부를 Si 로 하는 것이 바람직하다.
- [0257] 특히, 2 가의 금속 원소  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 또한 3 가의 금속 원소  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이며, 그리고, 적어도 Si 를 함유하는 4 가의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 가 되도록 함으로써, 발광 특성이 특히 높은 형광체를 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0258] 또, 상기 일반식 [2] 에 있어서의 a ~ f 의 수치 범위가 바람직한 이유는 다음과 같다.
- [0259] a 가 0.00001 보다 작으면 충분한 발광 강도가 얻어지지 않는 경향이 있고, a 가 0.15 보다 크면 농도 소광이 커져 발광 강도가 낮아지는 경향이 있다. 따라서, a 는  $0.00001 \leq a \leq 0.15$  의 범위가 되도록 원료를 혼합한다. 동일한 이유로,  $0.0001 \leq a \leq 0.1$  이 바람직하고,  $0.001 \leq a \leq 0.05$  가 보다 바람직하고,  $0.002 \leq a \leq 0.04$  가 더욱 바람직하며,  $0.004 \leq a \leq 0.02$  로 하는 것이 가장 바람직하다.
- [0260] a 와 b 의 합계는, 형광체의 결정 모체 중에 있어서 부활 원소  $M^1$  이 금속 원소  $M^2$  의 원자 위치를 치환하기 때문에, 1 이 되도록 원료 혼합 조성을 조정한다.
- [0261] c 가 0.5 보다 작은 경우에도, c 가 1.5 보다 큰 경우에도 제조시에 이상이 생겨, 상기 형광체의 수율이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, c 는  $0.5 \leq c \leq 1.5$  의 범위가 되도록 원료를 혼합한다. 발광 강도의 관점에서  $0.5 \leq c \leq 1.5$  가 바람직하고,  $0.6 \leq c \leq 1.4$  가 보다 바람직하고,  $0.8 \leq c \leq 1.2$  가 가장 바람직하다.

- [0262] d 가 0.5 보다 작은 경우에도, d 가 1.5 보다 큰 경우에도 제조시에 이상이 생겨, 상기 형광체의 수율이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, d 는  $0.5 \leq d \leq 1.5$  의 범위가 되도록 원료를 혼합한다. 또한, 발광 강도의 관점에서도  $0.5 \leq d \leq 1.5$  가 바람직하고,  $0.6 \leq d \leq 1.4$  가 보다 바람직하고,  $0.8 \leq d \leq 1.2$  가 가장 바람직하다.
- [0263] e 는 질소의 함유량을 나타내는 계수로,
- [0264]  $e = 2/3 + c + (4/3)d$
- [0265] 가 된다. 이 식에  $0.5 \leq c \leq 1.5$ ,  $0.5 \leq d \leq 1.5$  를 대입하면, e 의 범위는
- [0266]  $1.84 \leq e \leq 4.17$
- [0267] 이 된다. 그러나, 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 구성에 있어서, 질소의 함유량을 나타내는 e 가 2.5 미만이면 형광체의 수율이 저하되는 경향이 있다. 또한, e 가 3.5 를 초과해도 형광체의 수율이 저하되는 경향이 있다. 따라서, e 는 통상  $2.5 \leq e \leq 3.5$  이다.
- [0268] 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 중의 산소는, 원료 금속 중의 불순물로서 혼입되는 경우, 분쇄 공정, 질화 공정 등의 제조 프로세스시에 도입되는 경우 등이 있을 수 있다. 산소의 비율인 f 는 형광체의 발광 특성 저하가 용인될 수 있는 범위에서  $0 \leq f \leq 0.5$  가 바람직하다.
- [0269] 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 중에서도, 하기 일반식 [3] 으로 표시되는 형광체로 할 수 있다.
- [0270]  $M^{1'}_a \cdot Sr_b \cdot Ca_c \cdot M^{2'}_d \cdot Al_e \cdot Si_f \cdot N_g$  [3]
- [0271] (단, a', b', c', d', e', f', g' 는 각각 하기 범위의 값이다.
- [0272]  $0.00001 \leq a' \leq 0.15$
- [0273]  $0.1 \leq b' \leq 0.99999$
- [0274]  $0 \leq c' < 1$
- [0275]  $0 \leq d' < 1$
- [0276]  $a' + b' + c' + d' = 1$
- [0277]  $0.5 \leq e' \leq 1.5$
- [0278]  $0.5 \leq f' \leq 1.5$
- [0279]  $0.8 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.2 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f')$ )
- [0280] 여기서, M<sup>1'</sup> 은 상기 일반식 [2] 에 있어서의 M<sup>1</sup> 과 동일하게, Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 부활 원소를 나타낸다. 부활 원소 M<sup>1'</sup> 로는 그 중에서도, Mn, Ce, Pr 및 Eu 의 1 종 또는 2 종 이상을 함유하는 것이 바람직하고, 특히 Eu 및/또는 Ce 를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0281] M<sup>2'</sup> 는 Mg 및/또는 Ba 를 나타내고, 바람직하게는 Mg 이다. Mg 를 함유시키는 것에 의해서, 형광체의 발광 파장을 장파로 할 수 있다.
- [0282] a' 의 범위는, 통상  $0.00001 \leq a' \leq 0.15$  이고, 바람직하게는  $0.001 \leq a' \leq 0.05$ , 보다 바람직하게는  $0.002 \leq a' \leq 0.01$  이다.
- [0283] b' 의 범위는, 통상  $0.1 \leq b' \leq 0.99999$  이고, 바람직하게는  $0.6 \leq b' \leq 0.99999$ , 보다 바람직하게는  $0.7 \leq b' \leq 0.99999$  이다.
- [0284] c' 의 범위는, 통상  $0 \leq c' < 1$  이고, 바람직하게는  $0 \leq c' \leq 0.5$ , 보다 바람직하게는  $0 \leq c' \leq 0.3$  이다.
- [0285] d' 의 범위는, 통상  $0 \leq d' < 1$  이고, 바람직하게는  $0 \leq d' \leq 0.5$ , 보다 바람직하게는  $0 \leq d' \leq 0.2$  이다.

- [0286] a', b', c', d' 상호의 관계는 통상,
- [0287]  $a' + b' + c' + d' = 1$  을 만족한다.
- [0288] e' 의 범위는 통상,  $0.5 \leq e' \leq 1.5$  이고, 바람직하게는  $0.8 \leq e' \leq 1.2$ , 보다 바람직하게는  $0.9 \leq e' \leq 1.1$  이다.
- [0289] f' 의 범위는 통상,  $0.5 \leq f' \leq 1.5$  이고, 바람직하게는  $0.8 \leq f' \leq 1.2$ , 보다 바람직하게는  $0.9 \leq f' \leq 1.1$  이다.
- [0290] g' 의 범위는, 통상
- [0291]  $0.8 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.2 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f')$  이고, 바람직하게는  $0.9 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.1 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f')$ , 보다 바람직하게는  $2.5 \leq g' \leq 3.5$  이다.
- [0292] 이하에, 일반식 [3] 에 있어서 b' 의 값이  $0.6 \leq b' \leq 0.99999$  의 범위이고, 또한, d' = 0 인 형광체, 즉, Sr 치환량이 많은 형광체를 「SCASN 형광체」라고 약기한다.
- [0293] 본 발명의 형광체에 함유되는 산소는, 원료 금속 중의 불순물로서 혼입되는 것, 분쇄 공정, 질화 공정 등의 제조 프로세스시에 혼입되는 것 등이 있을 수 있다.
- [0294] 산소의 함유량은 형광체의 발광 특성 저하가 용인될 수 있는 범위에서 통상 5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하, 가장 바람직하게는 1 중량% 이하이다.
- [0295] 한편, 형광체 조성의 구체예로는, (Sr,Ca,Mg)AlSiN<sub>3</sub> : Eu, (Sr,Ca,Mg)AlSiN<sub>3</sub> : Ce, (Sr,Ca)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>8</sub> : Eu, (Sr,Ca)<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>8</sub> : Ce 등을 들 수 있다.
- [0296] [형광체의 제조 방법]
- [0297] 본 발명의 형광체를 제조하기 위해서는, 예를 들어 하기 일반식 [1] 의 조성이 되도록 원료가 되는 금속이나 그 합금을 칭량하고, 이것을 용해시켜 합금화하여 형광체 원료용 합금을 제조한 후, 이어서 이 형광체 원료용 합금을 분쇄하고, 그 후, 질소 함유 분위기하에서 가열함으로써 질화를 실시한다. 그 때, 예를 들어 Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 제조하는 경우이면, 고용점 (고비등점) 의 Si 금속 및/또는 Si 를 함유하는 합금을 용해시킨 후, 저용점 (저비등점) 의 알칼리 토금속을 용해시키는 것이 바람직하다. 또한, 용해시에 휘발이나 도가니 재질과의 반응 등에 의해서 손실되는 금속 원소에 관해서는, 필요에 따라, 미리 과잉으로 칭량하여 첨가해도 된다.
- [0298]  $M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4$  [1]
- [0299] (단, M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup>, a, b, c, d 는 각각 상기 일반식 [1] 에서와 동일한 의미이다.)
- [0300] <원료 금속의 순도>
- [0301] 합금 제조에 사용하는 금속의 순도에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0302] <원료 금속의 형상>
- [0303] 원료 금속의 형상에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0304] <원료 금속의 용해>
- [0305] 원료 금속의 용해에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0306] <용탕의 구조>
- [0307] 용탕의 구조에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0308] <주괴의 분쇄>
- [0309] 주괴의 분쇄에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

- [0310] <합금 분말의 분급>
- [0311] 분쇄 공정에서 분쇄된 합금 분말은, 바이브레이팅 스크린, 시프터 등의 메시를 사용한 체질에 의한 분급 장치, 에어 세퍼레이터 등의 관성 분급 장치, 사이클론 등의 원심 분리기를 사용하여, 전술한 원하는 중량 메디안 직경  $D_{50}$  및 입도 분포로 조정된다.
- [0312] 이 분급 공정에 관해서도, 불활성 가스 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하고, 불활성 가스 분위기 중의 산소 농도는 10% 이하, 특히 5% 이하가 바람직하다. 불활성 가스의 종류에 특별히 제한은 없지만, 통상, 질소, 아르곤, 헬륨 등의 1 종 또는 2 종 이상이 사용되고, 특히 경제성의 관점에서 질소가 바람직하다.
- [0313] 가열 처리 전의 합금 분말의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  은, 합금 분말을 구성하는 금속 원소의 활성도에 따라 입경을 조정할 필요가 있고, 통상의 경우,  $100\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는  $80\mu\text{m}$  이하, 특히 바람직하게는  $60\mu\text{m}$  이하, 또한,  $0.1\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는  $0.5\mu\text{m}$  이상, 특히 바람직하게는  $1\mu\text{m}$  이상이다. 또한, Sr 을 함유하는 경우에는, 분위기 가스와의 반응성이 높기 때문에, 합금 분말의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  은, 통상  $5\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는  $8\mu\text{m}$  이상, 보다 바람직하게는  $10\mu\text{m}$  이상, 특히 바람직하게는  $13\mu\text{m}$  이상으로 하는 것이 바람직하다. 전술한 중량 메디안 직경  $D_{50}$  의 범위보다 작으면, 질화 등의 반응시의 발열 속도가 커져 반응을 제어하기 어려워질 우려가 있다. 한편 전술한 중량 메디안 직경  $D_{50}$  의 범위보다 크면, 합금 입자 내부에서의 질화 등의 반응이 불충분해질 우려가 있다.
- [0314] <형광체의 제조>
- [0315] 전술한 합금을 사용하여 형광체를 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없고, 산화물, 질화물, 산 질화물, 황화물, 산 황화물, 탄화물 등 형광체의 종류에 따라서 반응 조건이 설정되지만, 이하에 질화 반응을 예로 설명한다.
- [0316] <합금의 질화>
- [0317] 형광체 원료용 합금의 질화 처리에 관한 설명은 제 1 에스펙트와 동일하여, 제 1 에스펙트의 설명이 인용된다.
- [0318] 이와 같이 합금을 질화 처리함으로써, 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체를 얻을 수 있는데, 얻어진 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체는 필요에 따라서 높은 발광을 얻는 것이 가능해지기 때문에, 재차 가열 처리함으로써 입자 성장시켜도 된다.
- [0319] 질화 처리에 의해서 얻어지는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체를 재가열 처리하는 경우의 가열 조건으로는, 바람직하게는  $1200^{\circ}\text{C}$  이상  $2200^{\circ}\text{C}$  이하로 한다. 이 온도가  $1200^{\circ}\text{C}$  미만이면 재가열하더라도 입자 성장시키는 효과가 적다. 한편,  $2200^{\circ}\text{C}$  를 초과하는 온도로 가열하면, 불필요하게 가열 에너지를 소비하게 될 뿐만 아니라, 형광체의 분해가 일어나, 분위기 가스의 일부가 되는 질소의 압력을 매우 높게 하지 않으면 원하는 형광체를 제조할 수 없다. 동일한 이유에서, 가열 처리 온도는  $1300^{\circ}\text{C}$  이상이 바람직하고,  $1400^{\circ}\text{C}$  이상이 더욱 바람직하고,  $1500^{\circ}\text{C}$  이상이 가장 바람직하다. 또한,  $2100^{\circ}\text{C}$  이하가 바람직하고,  $2000^{\circ}\text{C}$  이하가 더욱 바람직하고,  $1900^{\circ}\text{C}$  이하가 가장 바람직하다.
- [0320] 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체를 재가열 처리할 때의 분위기는, 기본적으로는 질소 함유 가스 등의 불활성 분위기 또는 환원성 분위기로 한다. 분위기 중의 산소 농도는, 통상  $1000\text{ppm}$  이하, 바람직하게는  $100\text{ppm}$  이하, 보다 바람직하게는  $10\text{ppm}$  이하로 한다. 산소 농도가  $1000\text{ppm}$  을 넘는 산소 함유 가스 중이나 대기 중 등 산화 분위기하에서 재가열 처리하면 형광체가 산화되어, 목적하는 형광체를 얻을 수 없다. 단,  $0.1\text{ppm} \sim 10\text{ppm}$  의 미량 산소를 함유하는 분위기로 함으로써 비교적 저온에서의 형광체의 합성이 가능해지기 때문에 바람직하다.
- [0321] 재가열 처리시의 압력은, 대기 중의 산소의 혼입을 막기 위해서는 대기압 이상의 압력으로 하는 것이 바람직하다. 대기압 미만의 압력으로 하면, 질화 처리시의 가열 공정과 동일하게 가열로의 밀폐성이 나쁜 경우에는 다량의 산소가 혼입되어 특성이 높은 형광체를 얻을 수 없을 우려가 있다.
- [0322] 재가열 처리시의 가열 시간 (최고 온도에서의 유지 시간) 은, 통상 1 분간 이상 100 시간 이하로 한다. 유지 시간이 지나치게 짧으면 입자 성장이 충분히 진행되지 않고, 또한, 유지 시간이 지나치게 긴 경우에는, 불필요하게 가열 에너지가 소비될 뿐만 아니라, 형광체의 표면으로부터 질소가 탈리되어 발광 특성이 저하되는 경향이 있다. 동일한 이유에서, 유지 시간은 10 분간 이상으로 하는 것이 바람직하고, 30 분간 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 24 시간 이하로 하는 것이 바람직하고, 12 시간 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

- [0323] [형광체의 특성]
- [0324] 이 애크트의 제조 방법에 의해 얻어지는 형광체는, 다음과 같은 특성을 갖는다.
- [0325] 발광 스펙트럼
- [0326] 이 애크트의 제조 방법에 의해 얻어지는 Eu 부활 SCASN 형광체는, 오렌지색 내지 적색 형광체로서의 용도를 감안하여, 파장 465nm 의 광으로 여기시킨 경우에 있어서의 발광 스펙트럼을 측정하였을 때, 이하의 특징을 갖는 것이 바람직하다.
- [0327] 우선, 이 애크트의 방법에 의해 제조된 형광체 (이하 「본 발명의 형광체」라고 한다) 는, 상기 서술한 발광 스펙트럼에 있어서의 피크 파장  $\lambda_p$ (nm) 이, 통상 590nm 보다 크고, 그 중에서도 600nm 이상, 또한, 통상 650nm 이하, 그 중에서도 640nm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 이 발광 피크 파장  $\lambda_p$  이 지나치게 짧으면 노란 빛을 띠는 경향이 있는 한편, 지나치게 길면 어두운 빨간 빛을 띠는 경향이 있어, 어느 경우나 오렌지색 내지 적색광으로서의 특성이 저하될 우려가 있으므로 바람직하지 못하다.
- [0328] 또한, 이 애크트의 형광체는, 상기 서술한 발광 스펙트럼에 있어서의 발광 피크의 반값폭 (full width at half maximum. 이하 적절히 「FWHM」으로 약칭한다.) 이, 통상 50nm 보다 크고, 그 중에서도 70nm 이상, 나아가서는 75nm 이상, 또한, 통상 120nm 미만, 그 중에서도 100nm 이하, 나아가서는 90nm 이하의 범위인 것이 바람직하다. 이 반값폭 FWHM 이 지나치게 좁으면 발광 강도가 저하될 우려가 있고, 지나치게 넓으면 색순도가 저하될 우려가 있으므로, 어느 쪽이나 바람직하지 못하다.
- [0329] 또, 이 애크트의 형광체를 파장 465nm 의 광으로 여기하기 위해서는, 예를 들어 GaN 계 발광 다이오드를 사용할 수 있다. 또한, 본 발명 형광체의 발광 스펙트럼의 측정 및 그 발광 피크 파장, 피크 상대 강도 그리고 피크 반값폭의 산출은, 예를 들어 닛폰 분광사 제조의 형광 측정 장치 등의 장치를 사용하여 실시할 수 있다.
- [0330] 중량 메디안 직경  $D_{50}$
- [0331] 이 애크트의 형광체는, 그 중량 메디안 직경  $D_{50}$  이, 통상  $3\mu\text{m}$  이상, 그 중에서도  $5\mu\text{m}$  이상, 또한, 통상  $30\mu\text{m}$  이하, 그 중에서도  $20\mu\text{m}$  이하의 범위인 것이 바람직하다. 중량 메디안 직경  $D_{50}$  이 지나치게 작으면, 휘도가 저하되고, 형광체 입자가 응집되는 경향이 있어 바람직하지 못하다. 한편, 중량 메디안 직경  $D_{50}$  이 지나치게 크면, 도포 불균일이나 디스펜서 등의 폐색이 생기는 경향이 있어 바람직하지 못하다.
- [0332] 또, 이 애크트에 있어서의 형광체의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  은, 예를 들어 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 등의 장치를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0333] 그 밖의 특성
- [0334] 이 애크트의 형광체는, 그 내부 양자 효율이 높을수록 바람직하다. 그 값은, 통상 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 이상이다. 내부 양자 효율이 낮으면 발광 효율이 저하되는 경향이 있어, 바람직하지 못하다.
- [0335] 이 애크트의 형광체는, 그 흡수 효율도 높을수록 바람직하다. 그 값은 통상 0.5 이상, 바람직하게는 0.6 이상, 더욱 바람직하게는 0.7 이상이다. 흡수 효율이 낮으면 발광 효율이 저하되는 경향이 있어, 바람직하지 못하다.
- [0336] [형광체의 용도]
- [0337] 이 애크트의 형광체는, 고휘도이며 연색성 (演色性) 이 높다는 특성을 살려 각종 발광 장치에 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 형광체가, 오렌지색 내지 적색 형광체인 경우, 녹색 형광체, 청색 형광체 등을 조합하면, 높은 연색성의 백색 발광 장치를 실현할 수 있다. 이렇게 해서 얻어진 발광 장치를, 화상 표시 장치의 발광부 (특히 액정용 백라이트 등) 이나 조명 장치로서 사용할 수 있다.
- [0338] [형광체 함유 조성물]
- [0339] 이 애크트의 형광체를 발광 장치 등의 용도에 사용하는 경우에는, 이것을 액상 매체 중에 분산시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이 애크트의 형광체를 액상 매체 중에 분산시킨 것을 적절히 「이 애크트의 형광체 함유 조성물」이라고 부르기로 한다.

- [0340] 이 앰스펙트의 형광체 함유 조성물에 사용 가능한 액상 매체로는, 원하는 사용 조건 하에서 액상의 성질을 나타내고, 이 앰스펙트의 형광체를 바람직하게 분산시키고 함께, 바람직하지 못한 반응 등을 일으키기 않는 것이면, 임의의 것을 목적 등에 맞추어 선택할 수 있다. 액상 매체의 예로는, 경화 전의 열경화성 수지, 광경화성 수지를 들 수 있고, 예를 들어, 부가 반응형 실리콘 수지, 축합 반응형 실리콘 수지, 변성 실리콘 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 무기계 재료, 예를 들어, 세라믹 전구체 폴리머 혹은 금속 알콕시드를 함유하는 용액을 졸-겔법에 의해 가수분해 중합하여 이루어지는 용액을 사용할 수 있다. 이들 액상 매체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0341] 액상 매체의 사용량은 용도 등에 따라서 적절히 조정하면 되지만, 일반적으로는, 본 발명의 형광체에 대한 액상 매체의 중량비로, 통상 3 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상, 또한, 통상 30 중량% 이하, 바람직하게는 15 중량% 이하의 범위이다.
- [0342] 또한, 이 앰스펙트의 형광체 함유 조성물은, 본 발명의 형광체 및 액상 매체에 추가하여, 그 용도 등에 따라서 그 밖의 임의의 성분을 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 성분으로는, 확산제, 증점제, 증량제, 간섭제 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 아에로딜 등의 실리카계 미세 분말, 알루미늄 등을 들 수 있다.
- [0343] [발광 장치]
- [0344] 다음으로, 이 앰스펙트의 발광 장치에 관해서 설명한다. 본 앰스펙트의 발광 장치는, 여기 광원으로서의 제 1 발광체와, 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해서 가시광을 발하는 제 2 발광체를 적어도 구비하여 구성된다.
- [0345] 제 1 발광체
- [0346] 이 앰스펙트의 발광 장치에 있어서의 제 1 발광체는, 후술하는 제 2 발광체를 여기하는 광을 발광하는 것이다. 제 1 발광체의 발광 파장은 후술하는 제 2 발광체의 흡수 파장과 중복되는 것이면 특별히 제한되지 않고, 폭넓은 발광 파장 영역의 발광체를 사용할 수 있다. 통상은 근자외 영역에서 청색 영역까지의 발광 파장을 갖는 발광체가 사용되고, 구체적 수치로는, 통상 300nm 이상, 바람직하게는 330nm 이상, 또한, 통상 500nm 이하, 바람직하게는 480nm 이하의 피크 발광 파장을 갖는 발광체가 사용된다. 이 제 1 발광체로는, 일반적으로는 반도체 발광 소자가 사용되고, 구체적으로는 발광 다이오드 (light emitting diode. 이하, 적절히 「LED」로 약칭한다.) 나 반도체 레이저 다이오드 (semiconductor laser diode. 이하, 적절히 「LD」로 약칭한다.) 등을 사용할 수 있다.
- [0347] 그 중에서도, 제 1 발광체로서는, GaN 계 화합물 반도체를 사용한 GaN 계 LED 나 LD 가 바람직하다. 왜냐하면, GaN 계 LED 나 LD 는, 이 영역의 광을 발하는 SiC 계 LED 등에 비하여 발광 출력이나 외부 양자 효율이 현격히 커, 상기 형광체와 조합함으로써 매우 저전력으로 매우 밝은 발광을 얻을 수 있기 때문이다. 예를 들어, 20mA 의 전류 부하에 대하여, 통상 GaN 계 LED 나 LD 는 SiC 계의 100 배 이상의 발광 강도를 갖는다. GaN 계 LED 나 LD 에서는,  $Al_xGa_{1-x}N$  발광층, GaN 발광층, 또는  $In_xGa_{1-x}N$  발광층을 갖고 있는 것이 바람직하다. GaN 계 LED 에서는, 이들 중에서  $In_xGa_{1-x}N$  발광층을 갖는 것이 발광 강도가 매우 강하기 때문에 특히 바람직하고, GaN 계 LD 에서는,  $In_xGa_{1-x}N$  층과 GaN 층의 다중 양자 우물 구조인 것이 발광 강도가 매우 강하기 때문에, 특히 바람직하다.
- [0348] 또, 상기에 있어서  $X+Y$  의 값은 통상 0.8 ~ 1.2 의 범위의 값이다. GaN 계 LED 에 있어서, 이들 발광층에 Zn 이나 Si 를 도프한 것이나 도펀트가 없는 것이 발광 특성을 조절하는 데에 있어서 바람직한 것이다.
- [0349] GaN 계 LED 는 이들 발광층, p 층, n 층, 전극, 및 기판을 기본 구성 요소로 한 것으로, 발광층을 n 형과 p 형의  $Al_xGa_{1-x}N$  층, GaN 층, 또는  $In_xGa_{1-x}N$  층 등으로 샌드위치한 헤테로 구조를 가진 것이, 발광 효율이 높아 바람직하고, 또한 헤테로 구조를 양자 우물 구조로 한 것이 발광 효율이 더욱 높아 보다 바람직하다.
- [0350] 제 2 발광체
- [0351] 이 앰스펙트의 발광 장치에 있어서의 제 2 발광체는, 상기 서술한 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해 가시광을 발하는 발광체로, 후술하는 제 1 형광체 (오렌지색 내지 적색 형광체) 를 함유함과 함께, 그 용도 등에 따라서 적절히, 후술하는 제 2 형광체 (녹색 형광체, 청색 형광체 등) 를 함유한다.
- [0352] 형광체의 조성에는 특별히 제한은 없지만, 결정 모체인  $Y_2O_3$ ,  $Zn_2SiO_4$  등으로 대표되는 금속 산화물,  $Sr_2Si_5N_8$  등

으로 대표되는 금속 질화물,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  등으로 대표되는 인산염 및  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{CaS}$  등으로 대표되는 황화물에,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pm}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Ho}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$  등의 희토류 금속의 이온이나  $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sb}$  등의 금속 이온을 부활 원소 또는 공부활 원소로서 조합한 것이 바람직하다.

[0353] 결정 모체의 바람직한 예로는, 예를 들어,  $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{ZnS}$  등의 황화물,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  등의 산 황화물,  $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{YAlO}_3$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ,  $(\text{Ba,Sr})(\text{Mg,Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ,  $(\text{Ba,Sr,Ca})(\text{Mg,Zn,Mn})\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$ ,  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ,  $(\text{Ba,Sr,Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  등의 알루미늄산염,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  등의 규산염,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  등의 산화물,  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ ,  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3$  등의 붕산염,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F,Cl})_2$ ,  $(\text{Sr,Ca,Ba,Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  등의 할로인산염,  $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$  등의 인산염 등을 들 수 있다.

[0354] 단, 상기한 결정 모체 및 부활 원소 또는 공부활 원소는, 원소 조성에 특별히 제한은 없고, 동족의 원소와 일부 치환할 수도 있으며, 얻어진 형광체는 근자외에서부터 가시 영역의 광을 흡수하여 가시광을 발하는 것이면 사용이 가능하다.

[0355] 구체적으로는, 형광체로서 이하에 드는 것을 사용할 수 있는데, 이들은 어디까지나 예시로서, 본 발명에서 사용할 수 있는 형광체는 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 이하의 예시에서는, 구조의 일부만이 상이한 형광체를 적절히 생략하여 나타내고 있다. 예를 들어, 「 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 」, 「 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Tb}^{3+}$ 」 및 「 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 」를 「 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^3, \text{Tb}^{3+}$ 」로, 「 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 」, 「 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 」 및 「 $(\text{La,Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 」를 「 $(\text{La,Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 」로 한데 묶어 나타내고 있다. 생략 지점은 콤마 (,) 로 구분하여 나타낸다.

[0356] <제 1 형광체 (오렌지색 내지 적색 형광체)>

[0357] 이 에스펙트의 발광 장치에 있어서의 제 2 발광체는, 오렌지색 내지 적색 형광체 (이것을 이하 적절히 「제 1 형광체」라고 부른다.)로서, 적어도 상기 서술한 본 발명의 형광체를 함유한다. 본 발명의 형광체는, 어느 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 또, 본 발명의 형광체 이외에, 그 밖의 1 종 또는 2 종 이상의 오렌지색 내지 적색 형광체를 제 1 형광체로서 병용해도 된다.

[0358] 적색의 형광을 발하는 형광체 (이하 적절히, 「적색 형광체」라고 한다)가 발하는 형광의 구체적인 파장 범위를 예시하면, 피크 파장이, 통상 570nm 이상, 바람직하게는 580nm 이상, 또한, 통상 700nm 이하, 바람직하게는 680nm 이하가 바람직하다.

[0359] 이 에스펙트의 형광체 이외의 오렌지색 내지 적색 형광체로는, 예를 들어, 적색 과단면을 갖는 과단 입자로 구성되고, 적색 영역의 발광을 행하는  $(\text{Mg,Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$  로 표시되는 유토폴 부활 알칼리 토류 실리콘이트 라이드계 형광체, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 대략 구형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 적색 영역의 발광을 행하는  $(\text{Y,La,Gd,Lu})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$  로 표시되는 유토폴 부활 희토류 옥시칼코게나이드계 형광체 등을 들 수 있다.

[0360] 또한, 일본 공개특허공보 2004-300247호에 기재된  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ , 및  $\text{Mo}$  로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 원소를 함유하는 산 질화물 및/또는 산 황화물을 함유하는 형광체로서,  $\text{Al}$  원소의 일부 또는 모두가  $\text{Ga}$  원소로 치환된 알파사이알론 구조를 갖는 산 질화물을 함유하는 형광체도 본 실시형태에 있어서 사용할 수 있다. 또, 이들은 산 질화물 및/또는 산 황화물을 함유하는 형광체이다.

[0361] 또, 그 외에, 적색 형광체로는,  $(\text{La,Y})_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$  등의  $\text{Eu}$  부활 산 황화물 형광체,  $\text{Y}(\text{V,P})\text{O}_4 : \text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  등의  $\text{Eu}$  부활 산화물 형광체,  $(\text{Ba,Sr,Ca,Mg})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu,Mn}$ ,  $(\text{Ba,Mg})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu,Mn}$  등의  $\text{Eu,Mn}$  부활 규산염 형광체,  $(\text{Ca,Sr})\text{S} : \text{Eu}$  등의  $\text{Eu}$  부활 황화물 형광체,  $\text{YAlO}_3 : \text{Eu}$  등의  $\text{Eu}$  부활 알루미늄산염 형광체,  $\text{LiY}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_7\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2 : \text{Eu}$ ,  $(\text{Sr,Ba,Ca})_3\text{SiO}_5 : \text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_2\text{BaSiO}_5 : \text{Eu}$  등의  $\text{Eu}$  부활 규산염 형광체,  $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ,  $(\text{Tb,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$  등의  $\text{Ce}$  부활 알루미늄산염 형광체,  $(\text{Ca,Sr,Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ ,  $(\text{Mg,Ca,Sr,Ba})\text{SiN}_2 : \text{Eu}$ ,  $(\text{Mg,Ca,Sr,Ba})\text{AlSiN}_3 : \text{Eu}$  등의  $\text{Eu}$  부활 질화물 형광체,  $(\text{Mg,Ca,Sr,Ba})\text{AlSiN}_3 : \text{Ce}$  등의  $\text{Ce}$  부활 질화물 형광체,  $(\text{Sr,Ca,Ba,Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu,Mn}$  등의  $\text{Eu,Mn}$  부활 할로인산염 형광체,  $(\text{Ba}_3\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu,Mn}$ ,  $(\text{Ba,Sr,Ca,Mg})_3(\text{Zn,Mg})\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu,Mn}$  등의  $\text{Eu,Mn}$  부활 규산염 형광체,  $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}$  등의  $\text{Mn}$  부활 게르마늄산염 형광체,  $\text{Eu}$  부활  $\alpha$  사이알론 등의  $\text{Eu}$  부활 산 질화물 형광체,  $(\text{Gd,Y,Lu,Lu})_2\text{O}_3 :$

Eu, Bi 등의 Eu, Bi 부활 산화물 형광체,  $(Gd, Y, Lu, La)_2O_2S$  : Eu, Bi 등의 Eu, Bi 부활 산 황화물 형광체,  $(Gd, Y, Lu, La)VO_4$  : Eu, Bi 등의 Eu, Bi 부활 바나딘산염 형광체,  $SrY_2S_4$  : Eu, Ce 등의 Eu, Ce 부활 황화물 형광체,  $CaLa_2S_4$  : Ce 등의 Ce 부활 황화물 형광체,  $(Ba, Sr, Ca)MgP_2O_7$  : Eu, Mn,  $(Sr, Ca, Ba, Mg, Zn)_2P_2O_7$  : Eu, Mn 등의 Eu, Mn 부활 인산염 형광체,  $(Y, Lu)_2WO_6$  : Eu, Mo 등의 Eu, Mo 부활 텅스텐산염 형광체,  $(Ba, Sr, Ca)_xSi_yN_z$  : Eu, Ce (단, x, y, z 는 1 이상의 정수) 등의 Eu, Ce 부활 질화물 형광체,  $(Ca, Sr, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6(F, Cl, Br, OH)$  : Eu, Mn 등의 Eu, Mn 부활 할로인산염 형광체,  $((Y, Lu, Gd, Tb)_{1-x}Sc_xCe_y)_2(Ca, Mg)_{1-r}(Mg, Zn)_{2+r}Si_{z-r}GeqO_{12+6}$  등의 Ce 부활 규산염 형광체 등을 사용하는 것도 가능하다.

[0362] 적색 형광체로는,  $\beta$ -디케토네이트,  $\beta$ -디케톤, 방향족 카르복실산, 또는, 브린스테드산 등의 음이온을 배위자로 하는 희토류 원소 이온 착물로 이루어지는 적색 유기 형광체, 페틸렌계 안료 (예를 들어, 디벤조{[f, f']-4, 4', 7, 7'-테트라페닐}디인덴노[1, 2, 3-cd:1', 2', 3'-1m]페틸렌), 안트라퀴논계 안료, 레이크계 안료, 아조계 안료, 퀴나크리논계 안료, 안트라센계 안료, 이소인돌린계 안료, 이소인돌리논계 안료, 프탈로시아닌계 안료, 트리페닐메탄계 염기성 염료, 인단트론계 안료, 인도페놀계 안료, 시아닌계 안료, 디옥사진계 안료를 사용하는 것도 가능하다.

[0363] 또한, 적색 형광체 중, 피크 파장이 580nm 이상, 바람직하게는 590nm 이상, 또한, 620nm 이하, 바람직하게는 610nm 이하의 범위 내에 있는 것은, 오렌지색 형광체로서 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 오렌지색 형광체의 예로는,  $(Sr, Ba)_3SiO_5$  : Eu,  $(Sr, Mg)_3(PO_4)_2$  :  $Sn^{2+}$  등을 들 수 있다.

[0364] <제 2 형광체>

[0365] 또, 이 애스펙트의 발광 장치에 있어서의 제 2 발광체는, 그 용도에 따라서, 상기 서술한 제 1 형광체 (본 발명의 형광체) 와는 발광 파장이 상이한 형광체를 함유하고 있어도 된다 (이것을 이하 적절히 「제 2 형광체」라고 부른다.). 제 2 형광체로는, 1 종류의 형광체를 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상의 형광체를 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0366] 제 1 형광체 (오렌지색 내지 적색 형광체) 와 병용하는 제 2 형광체의 예로는, 녹색의 발광을 발하는 형광체 (이하 적절히 「녹색 형광체」라고 한다.), 및, 청색의 발광을 발하는 형광체 (이하 적절히 「청색 형광체」라고 한다.) 를 들 수 있다.

[0367] {녹색 형광체}

[0368] 녹색의 형광을 발하는 형광체 (이하 적절히, 「녹색 형광체」라고 한다) 가 발하는 형광의 구체적인 파장의 범위를 예시하면, 피크 파장이, 통상 490nm 이상, 바람직하게는 500nm 이상, 또한, 통상 570nm 이하, 바람직하게는 550nm 이하가 바람직하다.

[0369] 이러한 녹색 형광체로서, 예를 들어, 파단면을 갖는 파단 입자로 구성되고, 녹색 영역의 발광을 행하는  $(Mg, Ca, Sr, Ba)Si_2O_2N_2$  : Eu 로 표시되는 유로퓸 부활 알칼리 토류 실리콘옥시니트라이드계 형광체, 파단면을 갖는 파단 입자로 구성되고, 녹색 영역의 발광을 행하는  $(Ba, Ca, Sr, Mg)_2SiO_4$  : Eu 로 표시되는 유로퓸 부활 알칼리 토류 실리케이트계 형광체 등을 들 수 있다.

[0370] 또한, 그 밖에, 녹색 형광체로는,  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  : Eu,  $(Ba, Sr, Ca)Al_2O_4$  : Eu 등의 Eu 부활 알루미늄산염 형광체,  $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8$  : Eu,  $(Ba, Mg)_2SiO_4$  : Eu,  $(Ba, Sr, Ca, Mg)_2SiO_4$  : Eu,  $(Ba, Sr, Ca)_2(Mg, Zn)Si_2O_7$  : Eu,  $(Ba, Ca, Sr, Mg)_9(Sc, Y, Lu, Gd)_2(Si, Ge)_6O_{24}$  : Eu 등의 Eu 부활 규산염 형광체,  $Y_2SiO_5$  : Ce, Tb 등의 Ce, Tb 부활 규산염 형광체,  $Sr_2P_2O_7-Sr_2B_2O_5$  : Eu 등의 Eu 부활 붕산인산염 형광체,  $Sr_2Si_3O_8-2SrCl_2$  : Eu 등의 Eu 부활 할로규산염 형광체,  $Zn_2SiO_4$  : Mn 등의 Mn 부활 규산염 형광체,  $CeMgAl_{11}O_{19}$  : Tb,  $Y_3Al_5O_{12}$  : Tb 등의 Tb 부활 알루미늄산염 형광체,  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  : Tb,  $La_3Ga_5SiO_{14}$  : Tb 등의 Tb 부활 규산염 형광체,  $(Sr, Ba, Ca)Ga_2S_4$  : Eu, Tb, Sm 등의 Eu, Tb, Sm 부활 티오갈레이트 형광체,  $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}$  : Ce,  $(Y, Ga, Tb, La, Sm, Pr, Lu)_3(Al, Ga)_5O_{12}$  : Ce 등의 Ce 부활 알루미늄산염 형광체,  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}$  : Ce,  $Ca_3(Sc, Mg, Na, Li)_2Si_3O_{12}$  : Ce 등의 Ce 부활 규산염 형광체,  $CaSc_2O_4$  : Ce 등의 Ce 부활 산화물 형광체,  $SrSi_2O_2N_2$  : Eu,  $(Sr, Ba, Ca)Si_2O_2N_2$  : Eu, Eu 부활  $\beta$  사이알론, Eu 부활  $\alpha$  사이알론 등의 Eu 부활 산 질화물 형광체,  $BaMgAl_{10}O_{17}$  : Eu, Mn 등의 Eu, Mn 부활 알루미늄산염 형광체,  $SrAl_2O_4$  :

Eu 등의 Eu 부활 알루미늄염 형광체,  $(La,Gd,Y)_2O_2S$  : Tb 등의 Tb 부활 산 황화물 형광체,  $LaPO_4$  : Ce,Tb 등의 Ce,Tb 부활 인산염 형광체,  $ZnS$  : Cu,Al,  $ZnS$  : Cu,Au,Al 등의 황화물 형광체,  $(Y,Ga,Lu,Sc,La)BO_3$  : Ce,Tb,  $Na_2Gd_2B_2O_7$  : Ce,Tb,  $(Ba,Sr)_2(Ca,Mg,Zn)B_2O_6$  : K,Ce,Tb 등의 Ce,Tb 부활 붕산염 형광체,  $Ca_3Mg(SiO_4)_4Cl_2$  : Eu,Mn 등의 Eu,Mn 부활 할로규산염 형광체,  $(Sr,Ca,Ba)(Al,Ga,In)_2S_4$  : Eu 등의 Eu 부활 티오알루미늄네이트 형광체나 티오갈레이트 형광체,  $(Ca,Sr)_8(Mg,Zn)(SiO_4)_4Cl_2$  : Eu,Mn 등의 Eu,Mn 부활 할로규산염 형광체 등을 사용하는 것도 가능하다.

[0371] 또한, 녹색 형광체로는, 피리딘-프탈이미드 축합 유도체, 벤조옥사디논계, 퀴나졸리논계, 쿠마린계, 퀴노프탈론계, 나프탈산이미드계 등의 형광색소, 테르븀 착물 등의 유기 형광체를 사용하는 것도 가능하다.

[0372] {청색 형광체}

[0373] 청색의 형광을 발하는 형광체 (이하 적절히, 「청색 형광체」라고 한다) 가 발하는 형광의 구체적인 파장의 범위를 예시하면, 피크 파장이, 통상 420nm 이상, 바람직하게는 440nm 이상, 또한, 통상 480nm 이하, 바람직하게는 470nm 이하가 바람직하다.

[0374] 이러한 청색 형광체로는, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 대략 육각형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 청색 영역의 발광을 행하는  $BaMgAl_{10}O_{17}$  : Eu 로 표시되는 유로퓸 부활 바륨마그네슘알루미늄네이트계 형광체, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 대략 구형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 청색 영역의 발광을 행하는  $(Ca,Sr,Ba)_5(PO_4)_3Cl$  : Eu 로 표시되는 유로퓸 부활 할로인산칼슘계 형광체, 규칙적인 결정 성장 형상으로서 대략 입방체 형상을 갖는 성장 입자로 구성되고, 청색 영역의 발광을 행하는  $(Ca,Sr,Ba)_2B_5O_9Cl$  : Eu 로 표시되는 유로퓸 부활 알칼리 토류 클로로보레이트계 형광체, 과단면을 갖는 과단 입자로 구성되고, 청녹색 영역의 발광을 행하는  $(Sr,Ca,Ba)Al_2O_4$  : Eu 또는  $(Sr,Ca,Ba)_4Al_{14}O_{25}$  : Eu 로 표시되는 유로퓸 부활 알칼리 토류 알루미늄네이트계 형광체 등을 들 수 있다.

[0375] 또한, 그 밖에, 청색 형광체로는,  $Sr_2P_2O_7$  : Sn 등의 Sn 부활 인산염 형광체,  $Sr_4Al_{14}O_{25}$  : Eu,  $BaMgAl_{10}O_{17}$  : Eu,  $BaAl_9O_{13}$  : Eu 등의 Eu 부활 알루미늄염 형광체,  $SrGa_2S_4$  : Ce,  $CaGa_2S_4$  : Ce 등의 Ce 부활 티오갈레이트 형광체,  $(Ba,Sr,Ca)MgAl_{10}O_{17}$  : Eu,  $BaMgAl_{10}O_{17}$  : Eu,Tb,Sm 등의 Eu 부활 알루미늄염 형광체,  $(Ba,Sr,Ca)MgAl_{10}O_{17}$  : Eu,Mn 등의 Eu,Mn 부활 알루미늄염 형광체,  $(Sr,Ca,Ba,Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$  : Eu,  $(Ba,Sr,Ca)_5(PO_4)_3(Cl,F,Br,OH)$  : Eu,Mn,Sb 등의 Eu 부활 할로인산염 형광체,  $BaAl_2Si_2O_8$  : Eu,  $(Sr,Ba)_3MgSi_2O_8$  : Eu 등의 Eu 부활 규산염 형광체,  $Sr_2P_2O_7$  : Eu 등의 Eu 부활 인산염 형광체,  $ZnS$  : Ag,  $ZnS$  : Ag,Al 등의 황화물 형광체,  $Y_2SiO_5$  : Ce 등의 Ce 부활 규산염 형광체,  $CaWO_4$  등의 텅스텐산염 형광체,  $(Ba,Sr,Ca)BPO_5$  : Eu,Mn,  $(Sr,Ca)_{10}(PO_4)_6 \cdot nB_2O_3$  : Eu,  $2SrO \cdot 0.84P_2O_5 \cdot 0.16B_2O_3$  : Eu 등의 Eu,Mn 부활 붕산인산염 형광체,  $Sr_2Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2$  : Eu 등의 Eu 부활 할로규산염 형광체 등을 사용하는 것도 가능하다.

[0376] 또한, 청색 형광체로는, 예를 들어, 나프탈산이미드계, 벤조옥사졸계, 스티릴계, 쿠마린계, 피라졸린계, 트리아졸계 화합물의 형광색소, 테르븀 착물 등의 유기 형광체 등을 사용하는 것도 가능하다.

[0377] 또, 전술한 바와 같은 형광체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.

[0378] 제 2 형광체의 선택

[0379] 이 앰스펙트의 발광 장치에 있어서, 이상에서 설명한 제 2 형광체 (적색 형광체, 청색 형광체, 녹색 형광체 등) 의 사용 유무 및 그 종류는, 발광 장치의 용도에 따라서 적절히 선택하면 된다. 예를 들어, 본 발명의 발광 장치를 오렌지색 내지 적색 발광의 발광 장치로서 구성하는 경우에는, 제 1 형광체 (오렌지색 내지 적색 형광체) 만을 사용하면 되고, 제 2 형광체의 사용은 통상에서는 불필요하다.

[0380] 한편, 이 앰스펙트의 발광 장치를 백색 발광의 발광 장치로서 구성하는 경우에는, 원하는 백색광이 얻어지도록, 제 1 발광체와 제 1 형광체 (오렌지색 내지 적색 형광체) 와 제 2 형광체를 적절히 조합하면 된다. 구체적으로, 본 발명의 발광 장치를 백색 발광의 발광 장치로서 구성하는 경우에 있어서의, 제 1 발광체와, 제 1 형광체와, 제 2 형광체의 바람직한 조합의 예로는, 이하의 i) ~ iii) 의 조합을 들 수 있다.

- [0381] i) 제 1 발광체로서 청색 발광체 (청색 LED 등) 를 사용하고, 제 1 형광체로서 적색 형광체 (본 발명의 형광체 등) 를 사용하고, 제 2 형광체로서 녹색 형광체를 사용한다.
- [0382] ii) 제 1 발광체로서 근자의 발광체 (근자의 LED 등) 를 사용하고, 제 1 형광체로서 적색 형광체 (본 발명의 형광체 등) 를 사용하고, 제 2 형광체로서 청색 형광체 및 녹색 형광체를 병용한다.
- [0383] iii) 제 1 발광체로서 청색 발광체 (청색 LED 등) 를 사용하고, 제 1 형광체로서 오렌지색 형광체 (본 발명의 형광체 등) 를 사용하고, 제 2 형광체로서 녹색 형광체를 사용한다.
- [0384] 제 2 형광체의 물성
- [0385] 본 발명의 발광 장치에 사용되는 제 2 형광체의 중량 메디안 직경은, 통상 10 $\mu$ m 이상, 그 중에서도 15 $\mu$ m 이상, 또한, 통상 30 $\mu$ m 이하, 그 중에서도 20 $\mu$ m 이하의 범위인 것이 바람직하다. 중량 메디안 직경이 지나치게 작으면, 휘도가 저하되고, 형광체 입자가 응집되는 경향이 있어 바람직하지 못하다. 한편, 중량 메디안 직경이 지나치게 크면, 도포 불균일이나 디스펜서 등의 폐색이 생기는 경향이 있어 바람직하지 못하다.
- [0386] 발광 장치의 구성
- [0387] 이 앰프의 발광 장치는, 상기 서술한 제 1 발광체 및 제 2 발광체를 구비하고 있으면 되고, 그 외의 구성은 특별히 제한되지 않지만, 통상은, 적당한 프레임 상에 상기 서술한 제 1 발광체 및 제 2 발광체를 배치하여 이루어진다. 이 때, 제 1 발광체의 발광에 의해서 제 2 발광체가 여기되어 발광을 발생하고, 또한, 이 제 1 발광체의 발광 및/또는 제 2 발광체의 발광이 외부로 추출되도록 배치되게 된다. 이 경우, 적색 형광체는, 청색 형광체, 녹색 형광체와는 반드시 동일한 층 중에 혼합되지 않아도 되어, 예를 들면, 청색 형광체와 녹색 형광체를 함유하는 층 위에 적색 형광체를 함유하는 층이 적층되어 있어도 된다.
- [0388] 상기 서술한 제 1 발광체, 제 2 발광체 및 프레임에 추가하여, 통상은 봉지 재료가 사용된다. 구체적으로, 이 봉지 재료는, 상기 서술한 제 1 형광체 및/또는 제 2 형광체를 분산시켜 제 2 발광체를 구성하거나, 제 1 발광체, 제 2 발광체 및 프레임 사이를 접착하거나 할 목적에서 채용된다.
- [0389] 사용되는 봉지 재료로는, 통상, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 광경화성 수지 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 폴리메타아크릴산메틸 등의 메타아크릴 수지 ; 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등의 스티렌 수지 ; 폴리카보네이트 수지 ; 폴리에스테르 수지 ; 페녹시 수지 ; 부티랄 수지 ; 폴리비닐알코올 ; 에틸셀룰로오스, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부틸레이트 등의 셀룰로오스계 수지 ; 에폭시 수지 ; 페놀 수지 ; 실리콘 수지 등을 들 수 있다. 또한, 무기계 재료, 예를 들어, 금속 알콕시드, 세라믹 전구체 폴리머 혹은 금속 알콕시드를 함유하는 용액을 졸-겔법에 의해 가수분해 중합하여 이루어지는 용액 또는 이들의 조합을 고화한 무기계 재료, 예를 들어 실록산 결합을 갖는 무기계 재료를 사용할 수 있다.
- [0390] 발광 장치의 실시형태
- [0391] 이하, 이 앰프의 발광 장치에 대해서 구체적인 실시형태를 들어 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않은 범위에서 임의로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0392] 도 1 은, 이 앰프의 일 실시형태에 관련된 발광 장치의 구성을 모식적으로 나타내는 도면이다. 본 실시형태의 발광 장치 (1) 는, 프레임 (2) 과, 광원인 청색 LED (제 1 발광체 : 3) 와, 청색 LED (3) 로부터 발해지는 광의 일부를 흡수하여, 그것과는 상이한 파장을 갖는 광을 발하는 형광체 함유부 (제 2 발광체 : 4) 로 이루어진다.
- [0393] 프레임 (2) 은, 청색 LED (3), 형광체 함유부 (4) 를 유지하기 위한 수지계의 기부 (基部) 이다. 프레임 (2) 의 상면에는, 도 1 중 상측으로 개구된 단면 사다리꼴형상의 오목부 (패임: 2A) 가 형성되어 있다. 이것에 의해, 프레임 (2) 은 컵형상으로 되어 있기 때문에, 발광 장치 (1) 로부터 방출되는 광에 지향성을 부여할 수 있어, 방출되는 광을 유효하게 이용할 수 있도록 되어 있다. 또, 프레임 (2) 의 오목부 (2A) 내면은, 은 등의 금속 도금에 의해 가시광역 전반의 광의 반사율이 높여져 있으며, 이것으로 인해, 프레임 (2) 의 오목부 (2A) 내면에 부딪힌 광도 발광 장치 (1) 로부터 소정 방향을 향하여 방출될 수 있도록 되어 있다.
- [0394] 프레임 (2) 의 오목부 (2A) 저부에는, 광원으로서 청색 LED (3) 가 설치되어 있다. 청색 LED (3) 는, 전력이 공급됨으로써 청색의 광을 발하는 LED 이다. 이 청색 LED (3) 로부터 발해진 청색광의 일부는 형광체 함유부 (4) 내의 발광 물질 (제 1 형광체 및 제 2 형광체) 에 여기광으로서 흡수되고, 또한 다른 일부는, 발광 장치 (1) 로부터 소정 방향을 향하여 방출되도록 되어 있다.

- [0395] 또, 상기한 바와 같이 청색 LED (3) 는 프레임 (2) 의 오목부 (2A) 저부에 설치되어 있는데, 여기서는, 프레임 (2) 과 청색 LED (3) 사이는 은 페이스트 (접착제에 은 입자를 혼합시킨 것: 5) 에 의해서 접착되고, 이것으로써, 청색 LED (3) 은 프레임 (2) 에 설치되어 있다. 또한, 이 은 페이스트 (5) 는 청색 LED (3) 에서 발생한 열을 프레임 (2) 에 효율적으로 방열하는 역할도 하고 있다.
- [0396] 그리고 프레임 (2) 에는, 청색 LED (3) 에 전력을 공급하기 위한 금제 (金製) 와이어 (6) 가 장착되어 있다. 즉, 청색 LED (3) 의 상면에 형성된 전극 (도시 생략) 과 와이어 (6) 를 사용하여 와이어 본딩에 의해 결선되어 있어, 이 와이어 (6) 를 통전시킴으로써 청색 LED (3) 에 전력이 공급되어서, 청색 LED (3) 가 청색광을 발하게 되어 있다. 또, 와이어 (6) 는 청색 LED (3) 의 구조에 맞춰서 1 개 또는 복수 개가 장착되어진다.
- [0397] 그리고 프레임 (2) 의 오목부 (2A) 에는, 청색 LED (3) 로부터 발해지는 광의 일부를 흡수하여 상이한 파장을 갖는 광을 발하는 형광체 함유부 (4) 가 형성되어 있다. 형광체 함유부 (4) 는 형광체와 투명 수지로 형성되어 있다. 형광체는, 청색 LED (3) 가 발하는 청색광에 의해 여기되어, 청색광보다 장파장광인 빛을 발하는 물질이다. 형광체 함유부 (4) 를 구성하는 형광체는 1 종류이어도 되고, 복수로 이루어지는 혼합물이어도 상관없으며, 청색 LED (3) 가 발하는 광과 형광체 함유부 (4) 가 발하는 광의 총합이 원하는 색이 되도록 선택하면 된다. 색은 백색 뿐만 아니라, 황색, 오렌지, 핑크, 보라, 청록색 등이어도 된다. 또, 이들 색과 백색 사이의 중간적인 색이어도 된다. 또, 투명 수지는 형광체 함유부 (4) 의 봉지 재료로, 여기서는, 상기 서술한 봉지 재료를 사용하고 있다.
- [0398] 몰드부 (7) 는, 청색 LED (3), 형광체 함유부 (4), 와이어 (6) 등을 외부로부터 보호함과 함께, 배광 (配光) 특성을 제어하기 위한 렌즈로서의 기능을 가진다. 몰드부 (7) 에는 주로 에폭시 수지를 사용할 수 있다.
- [0399] 도 2 는, 도 1 에 나타내는 발광 장치 (1) 가 장착된 면발광 조명 장치의 일 실시예를 나타내는 모식적 단면도이다. 도 2 에 있어서, 8 은 면발광 조명 장치, 9 는 확산판, 10 은 유지 케이스이다.
- [0400] 이 면발광 조명 장치 (8) 는, 내면을 백색의 평할면 등의 광 비투과성으로 한 사각형 유지 케이스 (10) 저면에, 다수의 발광 장치 (1) 를, 그 외측에 발광 장치 (1) 의 구동을 위한 전원 및 회로 등 (도시 생략) 를 형성하여 배치한 것이다. 발광의 균일화를 위해서, 유지 케이스 (10) 의 덮개부에 상응하는 부분에 유백색으로 된 아크릴판 등의 확산판 (9) 을 고정시키고 있다.
- [0401] 그리고, 면발광 조명 장치 (8) 를 구동하여, 발광 장치 (1) 의 청색 LED (3) 에 전압을 인가함으로써 청색광 등을 발광시킨다. 그 발광의 일부를, 형광체 함유부 (4) 에 있어서 파장 변환 재료인 본 발명의 형광체와 필요에 따라서 첨가한 별도의 형광체가 흡수하여, 보다 장파장의 광으로 변환하고, 형광체에 흡수되지 않은 청색광 등과의 혼합에 의해서 고휘도의 발광이 얻어진다. 이 광이 확산판 (9) 을 투과하여 도면 상방으로 출사되고, 유지 케이스 (10) 의 확산판 (9) 면내에서 균일한 밝기의 조명광이 얻어지게 된다.
- [0402] 또한, 본 발명의 발광 장치에 있어서, 특히 여기 광원 (제 1 발광체) 으로서 면발광형의 것을 사용하는 경우, 형광체 함유부 (제 2 발광체) 를 막형상으로 하는 것이 바람직하다. 즉, 면발광형의 발광체로부터의 광은 단면적이 충분히 크기 때문에, 제 2 발광체를 그 단면의 방향으로 막형상으로 하면, 제 1 발광체로부터의 형광체에 대한 조사 단면적이 형광체 단위량당 커지기 때문에, 형광체로부터의 발광의 강도를 보다 크게 할 수 있다.
- [0403] 또한, 제 1 발광체로서 면발광형의 것을 사용하고, 제 2 발광체로서 막형상의 것을 사용하는 경우, 제 1 발광체의 발광면에 직접 막형상의 제 2 발광체를 접촉시킨 형상으로 하는 것이 바람직하다. 여기서 말하는 접촉이란, 제 1 발광체와 제 2 발광체가 공기나 기체를 사이에 두지 않고 찰싹 밀착되어 있는 상태를 만드는 것을 말한다. 그 결과, 제 1 발광체로부터의 광이 제 2 발광체의 막면에서 반사되어 외부로 새어나가는 광량 손실을 피할 수 있기 때문에, 장치 전체의 발광 효율을 양호하게 할 수 있다.
- [0404] 도 3 은 이와 같이, 제 1 발광체로서 면 발광형의 것을 사용하고, 제 2 발광체로서 막형상의 것을 적용한 발광 장치의 일례를 나타내는 모식적 사시도이다. 도 3 중, 11 은, 상기 형광체를 갖는 막형상의 제 2 발광체, 12 는 제 1 발광체로서의 면발광형 GaN 계 LD, 13 은 기판을 나타낸다. 서로 접촉한 상태를 만들기 위해서, 제 1 발광체 (12) 인 LD 와 제 2 발광체 (11) 를 각각 별개로 제조한 후 그들의 면끼리를 접착제나 그 밖의 수단에 의해서 접촉시켜도 되고, 제 1 발광체 (12) 의 발광면 상에 제 2 발광체 (11) 를 제막 (성형) 시켜도 된다. 이러한 결과, 제 1 발광체 (12) 와 제 2 발광체 (11) 를 접촉시킨 상태로 할 수 있다.
- [0405] (발광 장치의 용도)

- [0406] 본 발명의 발광 장치의 용도는 특별히 제한되지 않고, 통상적인 발광 장치가 사용되는 각종 분야에 사용하는 것이 가능한데, 고휘도이면서, 또한 연색성도 높다는 점에서, 그 중에서도 화상 표시 장치나 조명 장치의 광원으로서 특히 바람직하게 사용된다. 또, 본 발명의 발광 장치를 화상 표시 장치의 광원으로서 사용하는 경우에는, 컬러 필터와 함께 사용하는 것이 바람직하다.
- [0407] 이하, 제 2 에스펙트를 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 제 2 에스펙트는 그 요지를 초과하지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0408] <<원료 금속>>
- [0409] 합금의 원료에 사용한 금속 단체는 모두 불순물 농도 0.01 몰% 이하의 고순도품이다. 또한, 원료 금속의 형상은, Sr 은 덩어리상, 그 밖에는 입자상이다.
- [0410] 실시예 2-1
- [0411] 금속 원소 조성비 (몰비) 가 Al : Si = 1 : 1 이 되도록 각 금속을 칭량해서, 흑연 도가니를 사용하여, 아르곤 분위기에서 고주파 유도식 용융로를 사용하여 원료 금속을 용융한 후, 도가니로부터 금형으로 주탕한 후 응고시켜, 금속 원소 조성 원소비가 Al : Si = 1 : 1 인 합금 (모합금) 을 얻었다.
- [0412] 다음으로 Eu : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.992 : 1 : 1 이 되도록 모합금, 기타 원료 금속을 칭량하였다. 로내를  $5 \times 10^{-2}$  Pa 까지 진공 배기한 후, 배기를 중지하고, 로내에 아르곤을 소정압까지 충전하였다. 이 로내에서, 칼시아 도가니 내에서 모합금을 용해시키고, 이어서 Ca, Eu 를 첨가하여, 전체 성분이 용해된 용탕이 유도 전류에 의해 교반되는 것을 확인 후, 도가니로부터 수랭된 구리제 금형 (두께 40mm 의 판형상) 으로 용탕을 주탕하여 응고시켜, 목적으로 하는 조성의 합금을 얻었다.
- [0413] 이 합금을 아르곤 분위기 중에서, 알루미늄 도가니 내에서 분쇄한 후, 100 mesh 의 체로 체질하여 체를 통과한 입자를 질화붕소제 트레이에 충전하고, 튜브식 전기로의 알루미늄제 반응관 중에 세트하였다. 또, 체를 통과한 입자의 입경은, 메디안 직경  $D_{50}$  이 58.6 $\mu$ m 이었다.
- [0414] 이 반응관에 질소를 대기압에서 유통시키고, 산소 농도를 20ppm 이하로 유지하면서, 1600 $^{\circ}$ C 까지 승온하고, 그 온도에서 10 시간 유지하여 형광체를 얻었다.
- [0415] 얻어진 형광체 중에 생성되어 있는 결정상을 분말 X 선 회절법으로 동일하게 정한 결과, CaAlSiN<sub>3</sub> 의 사방정계 결정이 생성되어 있음이 확인되었다. 또한, 형광체 조성의 분석을, 금속 원소는 ICP 발광 분광 분석법 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry ; 이하, 「ICP 법」이라고 하는 경우가 있다.) 에 의해, Jobin-Yvon 사 제조의 ICP 화학 분석 장치 「JY 38S」를 사용하여 분석하였다. N, O 는 전체 질소 산소 분석계 (LECO 사 제조)에 의해 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타내었다.
- [0416] 형광 분광 광도계로 이 형광체의 파장 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하여, 발광 파장과, 후술하는 비교예 2-1 의 형광체의 휘도를 100% 로 해서 상대 휘도를 구하고, 결과를 표 2 에 나타내었다.
- [0417] 실시예 2-2
- [0418] 금속 원소 조성비가 Al : Si = 1 : 1 (몰비) 이 되도록 각 금속을 칭량해서, 흑연 도가니를 사용하여, 아르곤 분위기에서 고주파 유도식 용융로를 사용하여 원료 금속을 용융한 후, 도가니로부터 금형으로 주탕한 후 응고시켜, 금속 원소 조성 원소비가 Al : Si = 1 : 1 인 합금 (모합금) 을 얻었다.
- [0419] 다음으로, Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.792 : 0.2 : 1 : 1 이 되도록 모합금, 및 기타 원료 금속을 칭량하였다. 노 내를  $5 \times 10^{-2}$  Pa 까지 진공 배기한 후, 배기를 중지하고, 로내에 아르곤을 소정압까지 충전하였다. 이 로내에서, 칼시아 도가니 내에서 모합금을 용해시키고, 이어서 Sr 을 용해하고, 추가로 Eu, Ca 를 첨가하여, 전체 성분이 용해된 용탕이 유도 전류에 의해 교반되는 것을 확인 후, 도가니로부터 수랭된 구리제의 금형 (두께 40mm 의 판형상) 으로 용탕을 주탕하여 응고시켰다.
- [0420] 얻어진 두께 40mm 판형상 합금에 관해서 ICP 법으로 조성 분석을 실시하였다. 판의 중심부근 1 점과, 판의 단면 1 점으로부터 약 10g 샘플링하여, 원소 분석을 실시한 결과,
- [0421] 판의 중심부 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.782 : 0.212 : 1 : 0.986,

- [0422] 판의 단부 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.756 : 0.210 : 1 : 0.962
- [0423] 으로, 분석 정밀도의 범위에 있어서 실질적으로 동일 조성이었다.
- [0424] 얻어진 합금은  $Sr(Si_{0.5}Al_{0.5})_2$  와 유사한 분말 X 선 회절 패턴을 나타내어,  $AlB_2$  형의 알칼리 토류 실리사이드로 불리는 금속간 화합물로 동일하게 정하게 되었다.
- [0425] 이어서, 이 판상 합금을 실시예 2-1 과 동일한 방법으로 분쇄하고, 얻어진 합금 분말 1g 을 질화붕소제 도가니 (내경 18mm) 에 충전하고, 열간 등방 가압 장치 (HIP) 안에 세트하여, 장치 내를  $5 \times 10^{-1}Pa$  까지 진공 배기한 후, 300℃ 로 가열하여, 300℃ 에서 진공 배기를 1 시간 계속하였다. 그 후, 질소를 1MPa 충전하고, 냉각 후에 0.1MPa 까지 방압한 후, 다시 1MPa 까지 질소를 충전하는 조작을 2 회 반복하였다. 가열 개시 전에 50MPa 까지 질소를 충전하고, 약 600℃/hr 로 시료 온도 1800℃ 까지 승온시켰다. 이것과 동시에, 내압을 135MPa 가 될 때까지 약 50MPa/hr 로 질소를 도입한 후, 다시 180MPa 까지 승압하여, 1800℃, 180MPa 에서 1 시간 유지하여 형광체를 얻었다.
- [0426] 얻어진 형광체 중에 생성되어 있는 결정상을 분말 X 선 회절법으로 동일하게 정한 결과,  $CaAlSiN_3$  과 동형의 사방정계 결정이 생성되어 있음이 확인되었다.
- [0427] 또, 형광 분광 광도계로 이 형광체의 파장 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 발광 파장과, 후술하는 비교예 2-1 의 형광체의 휘도를 100% 로 하여 상대 휘도를 구하여, 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0428] 실시예 2-3
- [0429] 실시예 2-2 에서 얻어진 형광체를, 실시예 2-2 에서 사용한 것과 동일한 열간 등방 가압 장치를 사용하여, 재차 같은 조건으로 재가열하여, 형광체를 얻었다.
- [0430] 얻어진 형광체 중에 생성되어 있는 결정상을 분말 X 선 회절법으로 동일하게 정한 결과,  $CaAlSiN_3$  과 동형의 사방정계 결정이 생성되어 있음이 확인되었다.
- [0431] 실시예 2-1 과 동일한 방법으로 이 형광체의 조성을 분석하고, 결과를 표 2 에 나타내었다.
- [0432] 또, 형광 분광 광도계로 이 형광체의 파장 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 발광 파장과, 후술하는 비교예 2-1 의 형광체의 휘도를 100% 로 하여 상대 휘도를 구하여, 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0433] 비교예 2-1
- [0434] 금속 원소 조성비가 Eu : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.992 : 1 : 1 이 되도록,  $Eu_2O_3$ ,  $Ca_3N_2$ , AlN 및  $Si_3N_4$  를 아르곤 분위기 중에서 칭량하고, 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 이 혼합 분말을 질화붕소제 도가니에 충전하고, 분위기를 가열로 중에 세트하였다. 장치 내를  $1 \times 10^{-2}Pa$  까지 진공 배기한 후, 배기를 중지하고, 장치 내로 질소를 0.1MPa 까지 충전한 후, 1600℃ 까지 가열하고 5 시간 유지하여, 형광체를 얻었다.
- [0435] 얻어진 형광체 중에 생성되어 있는 결정상을 분말 X 선 회절법으로 동일하게 정한 결과,  $CaAlSiN_3$  의 사방정계 결정이 생성되어 있음이 확인되었다.
- [0436] 실시예 2-1 과 동일한 방법으로 이 형광체의 조성을 분석하고, 결과를 표 2 에 나타내었다.
- [0437] 또, 형광 분광 광도계로 이 형광체의 파장 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 발광 파장을 구하여, 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한 이 때의 휘도를 100% 로 하였다.
- [0438] 비교예 2-2
- [0439] 금속 원소 조성비가 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.792 : 0.2 : 1 : 1 이 되도록, EuN,  $Sr_3N_2$ ,  $Ca_2N_3$ , AlN 및  $Si_3N_4$  를 아르곤 분위기 중에서 칭량하고, 혼합기를 사용하여 혼합하였다. 이 혼합 분말을 질화붕소제 도가니에 충전하고, 분위기를 가열로 중에 세트하였다. 장치 내를  $1 \times 10^{-2}Pa$  까지 진공 배기한 후, 배기를 중지하고, 장치 내로 질소를 0.9MPa 까지 충전한 후, 1800℃ 까지 가열하고 2 시간 유지하여, 형광체를 얻었다.
- [0440] 얻어진 형광체 중에 생성되어 있는 결정상을 분말 X 선 회절법으로 동일하게 정한 결과,  $CaAlSiN_3$  의 사방정계

결정이 생성되어 있음이 확인되었다.

[0441] 실시예 2-1 과 동일한 방법으로 이 형광체의 조성을 분석하고, 결과를 표 2 에 나타내었다.

[0442] 또, 형광 분광 광도계로 이 형광체의 파장 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 발광 파장 및 전술한 비교 예 2-1 의 형광체의 휘도를 100% 로 해서 상대 휘도를 구하여, 결과를 표 2 에 나타내었다.

표 2

	형광체 조성 분석치 (원자비/Al = 1.00)							발광파장 (nm)	상대휘도 (%)
	Al	Si	Ca	Sr	Eu	N	O		
실시예 2-1	1.00	0.87	0.825	-	0.0050	2.74	0.04	648	109
비교예 2-1	1.00	1.11	1.01	-	0.0082	3.19	0.14	648	100
실시예 2-2	1.00	1.00	0.210	0.783	0.0089	3.01	0.19	624	138
실시예 2-3	1.00	1.04	0.212	0.788	0.0089	3.04	0.11	628	184
비교예 2-2	1.00	1.13	0.182	0.668	0.0101	2.84	0.43	632	124

[0443]

[0444] 표 2 로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 방법에 따라서, 합금의 질화 처리에 의해 얻어진 형광체는, 질화물을 원료로 하는 종래법에 의해 얻어진 형광체에 비교하여 현저히 높은 발광 휘도를 나타낸다.

[0445] 실시예 2-4

[0446] 도 4 에 나타내는 발광 장치를 제작하였다. 이 발광 장치의 제작은 이하의 순서에 의해 실시하였다. 또, 실시예 2-4 의 각 구성 요소 중, 도 4 에 대응하는 구성 요소가 도시되어 있는 것에 관해서는 적절히 그 부호를 괄호를 사용하여 나타낸다.

[0447] 제 1 발광체 (14) 로는, 청색 발광 다이오드 (이하 적절히 「LED」 로 약기한다.) 인 Cree 사의 460MB 를 사용하였다. 이것은, 도미넌트 파장 456nm ~ 458nm 에서 발광한다. 이 청색 LED (14) 를, 프레임 (16) 의 오목부 저부의 단자 (19) 에, 접착제로서 은 페이스트를 사용하여 다이 본딩하였다. 이 때, 청색 LED (14) 에서 발생하는 열의 방열성을 고려하여, 접착제인 은 페이스트는 얇고 균일하게 도포하였다. 150℃ 에서 2 시간 가열하여 은 페이스트를 경화시킨 후, 청색 LED (14) 의 전극과 프레임 (16) 의 단자 (18) 를 와이어 본딩하였다. 와이어 (17) 로는, 직경 25μm 의 금선을 사용하였다.

[0448] 형광체 함유부 (15) 의 발광 물질로는, 오렌지색 형광체인 상기 실시예 3 의 형광체 (이 형광체를 「형광체 (A)」 라고 하는 경우가 있다.) 와, 대략 파장 520nm ~ 760nm 의 광을 발광하는 형광체인 Ba<sub>1.39</sub>Sr<sub>0.46</sub>Eu<sub>0.15</sub>SiO<sub>4</sub> (이 형광체를 「형광체 (B)」 라고 하는 경우가 있다.) 를 사용하여, 형광체 함유 조성물을 제작하였다. 얻어진 형광체 함유 조성물을, 상기 서술한 프레임 (16) 의 컵형상 오목부에 주입하고, 가열하여 경화시켜, 형광체 함유부 (15) 를 형성하였다.

[0449] 얻어진 발광 장치를, 그 청색 LED (14) 에 실온에서 20mA 의 전류를 통전시켜 구동하여, 발광시켰다. 그 백색 색도점을 측정한 결과, x/y = 0.31/0.33 이고, 그 연색 평가수 (Ra) 는 90 이었다.

[0450] 이 발광 장치의 발광 스펙트럼을 도 5 에 나타낸다.

[0451] 실시예 2-5

[0452] 실시예 2-4 에 있어서, 형광체 (B) 대신에, 대략 파장 560nm ~ 750nm 의 광을 발광하는 형광체인 Ca<sub>2.94</sub>Ce<sub>0.06</sub>Sc<sub>1.94</sub>Mg<sub>0.06</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (이 형광체를 「형광체 (C)」 라고 하는 경우가 있다.) 를 사용한 것 외에는, 실시예 2-4 와 동일한 순서에 의해 발광 장치를 제작하였다.

[0453] 얻어진 발광 장치를 실시예 2-4 와 같은 조건으로 발광시키고, 그 백색 색도점을 측정한 결과, x/y = 0.31/0.33

이고, 그 연색 평가수 (Ra) 는 88 이었다.

- [0454] 이 발광 장치의 발광 스펙트럼을 도 6 에 나타낸다.
- [0455] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체는, 형광등, 형광 표시관 (VFD), 필드 에미션 디스플레이 (FED), 플라즈마 디스플레이 패널 (PDP), 음극선관 (CRT), 백색 발광 다이오드 (LED) 등에 바람직하게 사용된다.
- [0456] [제 3 앰펙트의 상세한 설명]
- [0457] 본 발명자들은, 합금을 원료로 하여 제조된 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체에 있어서, 이 형광체를 필요에 따라서 분쇄, 분급하고, 당해 형광체의 10 배 중량의 물에 분산시킨 후, 1 시간 정치하여 얻어지는 상청액 중의 용해 이온량의 지표인 전기 전도도와 형광체의 발광 효율 사이에 상관 관계가 있음을 알아내었다.
- [0458] 제 3 앰펙트의 형광체는, 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체에 있어서, 그 형광체를 중량비로 10 배의 물에 분산시킨 후, 1 시간 정치하여 얻어지는 상청액의 전기 전도도가 50mS/m 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0459] 이 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup> 과, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 와, Si 이외의 금속 원소의 1 종 이상을 함유해도 된다.
- [0460] 이 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup> 과, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 과, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 를 함유해도 된다.
- [0461] 형광체는, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 로서 알칼리 토금속 원소를 함유해도 된다.
- [0462] 형광체는, 추가로 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 을 함유해도 된다.
- [0463] 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup> 로서 Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유해도 된다.
- [0464] 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이어도 된다.
- [0465] 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 의 50 몰% 이상이 Al 이며, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 의 50 몰% 이상이 Si 이어도 된다.
- [0466] 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup> 로서 Eu 및/또는 Ce 를, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup> 로서 Ca 및/또는 Sr 을, 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 으로서 Al 을, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 로서 Si 를 함유해도 된다.
- [0467] 형광체를 분산시키는 물의 전기 전도도가 0.001mS/m 이상, 1mS/m 이하이어도 된다.
- [0468] 형광체는, 합금을 원료로 하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0469] 제 3 앰펙트는, 상기 형광체와, 액상 매체를 함유하는 형광체 함유 조성물을 제공한다.
- [0470] 제 3 앰펙트는, 여기 광원과, 그 여기 광원으로부터의 광의 적어도 일부를 과장 변환하는 형광체를 갖는 발광 장치에 있어서, 그 형광체가 상기 형광체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 장치를 제공한다.
- [0471] 제 3 앰펙트는, 이 발광 장치를 갖는 화상 표시 장치를 제공한다.
- [0472] 제 3 앰펙트는, 이 발광 장치를 갖는 조명 장치를 제공한다.
- [0473] 제 3 앰펙트에 의하면, 간편한 수법에 의해 형광체의 휘도를 향상시킬 수 있다.
- [0474] 또, 이 형광체를 함유하는 조성물을 사용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 장치를 얻을 수 있다. 이 발광 장치는, 화상 표시 장치나 조명 장치 등의 용도에 바람직하게 사용된다.

- [0475] 이하, 제 3 앰스펙트에 관해서 상세히 설명하는데, 제 3 앰스펙트는 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니며, 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0476] 또, 제 3 앰스펙트의 설명에 있어서 「~」를 사용하여 표현되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0477] [형광체의 조성]
- [0478] 제 3 앰스펙트의 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체의 조성에 관해서는 특별히 제한은 없지만, 이하에 예를 들어 설명한다.
- [0479] 제 3 앰스펙트의 형광체는, 바람직하게는 부활 원소  $M^1$  과, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  와, Si 이외의 금속 원소의 1 종류 이상을 함유하는 것으로, 자세하게는, 본 발명의 형광체는, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유하는 것이다. 예를 들어,  $Sr_2Si_5N_8 : Eu, Ce$  등을 들 수 있다. 여기서, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로는, 알칼리 토금속 원소가 바람직하다.
- [0480] 제 4 앰스펙트의 형광체는, 또한, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 3 개의 금속 원소  $M^3$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유할 수 있고, 하기 일반식 [2] 로 표시되는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 것이 바람직하다.
- [0481]  $M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4 N_e O_f$  [2]
- [0482] (단, a, b, c, d, e, f 는 각각 하기 범위의 값이다.
- [0483]  $0.00001 \leq a \leq 0.15$
- [0484]  $a + b = 1$
- [0485]  $0.5 \leq c \leq 1.5$
- [0486]  $0.5 \leq d \leq 1.5$
- [0487]  $2.5 \leq e \leq 3.5$
- [0488]  $0 \leq f \leq 0.5$ )
- [0489] 이 형광체의 조성에 관한 설명은 제 1 앰스펙트의 합금 조성의 설명과 공통된다.
- [0490] 부활 원소  $M^1$  에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0491] 부활 원소  $M^1$  이외의 원소에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0492] 또한, 2 개의 금속 원소  $M^2$  에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0493] 또, 3 개의 금속 원소  $M^3$  에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0494] 또한, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0495] 제 1 앰스펙트와 동일하게,  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 또한,  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이고, 또한,  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 가 되도록 함으로써, 발광 특성이 특히 높은 형광체를 제조할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0496] 또한, 상기 일반식 [2] 에 있어서의 a ~ f 의 수치 범위와, 그 바람직한 이유에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0497] 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 중에서도, 하기 일반식 [3] 으로 표시되는 형광체로 할 수 있다.

- [0498]  $M_{a'}^{1'}Sr_{b'}Ca_{c'}M_{d'}^{2'}Al_eSi_fN_{g'}$  [3]
- [0499] (단, a', b', c', d', e', f', g' 는 각각 하기 범위의 값이다.
- [0500]  $0.00001 \leq a' \leq 0.15$
- [0501]  $0.1 \leq b' \leq 0.99999$
- [0502]  $0 \leq c' < 1$
- [0503]  $0 \leq d' < 1$
- [0504]  $a' + b' + c' + d' = 1$
- [0505]  $0.5 \leq e' \leq 1.5$
- [0506]  $0.5 \leq f' \leq 1.5$
- [0507]  $0.8 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f') \leq g' \leq 1.2 \times (2/3 + e' + 4/3 \times f')$
- [0508] 이 일반식 [3] 의 설명은 제 2 앰스펙트와 동일하기 때문에, 제 2 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0509] 제 3 앰스펙트의 형광체에 함유되는 산소는, 원료 금속 중의 불순물로서 혼입되는 것, 분쇄 공정, 질화 공정 등의 제조 프로세스시에 혼입되는 것 등이 있을 수 있다.
- [0510] 산소의 함유량은 형광체의 발광 특성 저하가 용인될 수 있는 범위에서 통상 5 중량% 이하, 바람직하게는 2 중량% 이하, 가장 바람직하게는 1 중량% 이하이다. 형광체의 산소 함유량은 후술하는 세정에 의해 감소하는 경향이 있다.
- [0511] 형광체 조성의 구체예로는, (Sr,Ca,Mg)AlSiN<sub>3</sub> : Eu, (Sr,Ca,Mg)AlSiN<sub>3</sub> : Ce, (Sr,Ca)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> : Eu, (Sr,Ca)<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub> : Ce 등을 들 수 있다.
- [0512] [형광체의 제조 방법]
- [0513] 제 3 앰스펙트의 형광체를 제조하기 위해서는, 예를 들어 하기 일반식 [1] 의 조성이 되도록 원료가 되는 금속이나 그 합금을 칭량하고, 이것을 용해시켜 합금화하여 형광체 원료용 합금을 제조한 후, 이어서 이 형광체 원료용 합금의 분쇄, 질화, 세정을 실시한다. 그 때, 예를 들어 Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 제조하는 경우이면, 고용점 (고비등점) 의 Si 금속 및/또는 Si 를 함유하는 합금을 용해시킨 후, 저용점 (저비등점) 의 알칼리 토금속을 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0514]  $M_a^1M_b^2M_c^3M_d^4$  [1]
- [0515] (단, M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>, M<sup>3</sup>, M<sup>4</sup>, a, b, c, d 는 각각 상기 일반식 [1] 에서와 동일한 의미이다.)
- [0516] <원료 금속의 순도>
- [0517] 합금 제조에 사용하는 금속의 순도에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0518] <원료 금속의 형상>
- [0519] 원료 금속의 형상에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0520] <원료 금속의 용해>
- [0521] 원료 금속의 용해에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0522] <용탕의 구조>
- [0523] 용탕의 구조에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.
- [0524] <주괴의 분쇄>
- [0525] 주괴의 분쇄에 관한 설명은 제 1 앰스펙트와 동일하여, 제 1 앰스펙트의 설명이 원용된다.

- [0526] <합금 분말의 분급>
- [0527] 합금 분말의 분급에 관한 설명은 제 1 에스펙트와 동일하여, 제 1 에스펙트의 설명이 인용된다.
- [0528] <<합금의 질화> >
- [0529] 형광체 원료용 합금의 질화 처리에 관한 설명은 제 1 에스펙트와 동일하여, 제 1 에스펙트의 설명이 인용된다.
- [0530] <세정>
- [0531] 형광체 원료용 합금을 질화하여 얻어진 형광체를 조크러서, 스태프밀, 해머밀 등으로 조분쇄한 후, 중성 또는 산성의 용액을 사용하여 세정한다.
- [0532] 여기서 사용하는 중성의 용액으로는 물을 사용하는 것이 바람직하다. 사용 가능한 물의 종류는 특별히 제한은 없지만, 탈염수 또는 증류수가 바람직하다. 사용하는 물의 전기 전도도는, 통상 0.001mS/m 이상, 바람직하게는 0.01mS/m, 또한, 통상 1mS/m 이하, 바람직하게는 0.1mS/m 이하이다. 또한, 물의 온도는, 통상 실온(25℃ 정도) 이 바람직하지만, 바람직하게는 40℃ 이상, 더욱 바람직하게는 50℃ 이상, 또한, 바람직하게는 90℃ 이하, 더욱 바람직하게는 80℃ 이하의 온수 또는 열수를 사용함으로써, 목적으로 하는 형광체를 얻기 위한 세정 횟수를 저감시키는 것도 가능하다.
- [0533] 또한, 산성의 용액으로는 산성 수용액이 바람직하다. 산성 수용액의 종류에 특별히 제한은 없지만, 염산, 황산 등의 광산의 1 종 또는 2 종 이상을 희석한 수용액을 사용할 수 있다. 산 수용액의 산의 농도는, 통상 0.1mol/l 이상, 바람직하게는 0.2mol/l 이상, 또한, 통상 5mol/l 이하, 바람직하게는 2mol/l 이하이다. 중성의 수용액이 아니라 산성의 수용액을 사용하는 것은, 형광체의 용해 이온량의 저감 효율 면에서 바람직하지만, 이 세정에 사용하는 산 수용액의 산 농도가 5mol/l 를 초과하면 형광체 표면을 용해시킬 우려가 있기 때문에 바람직하지 못하고, 0.1mol/l 미만이면 산을 사용한 효과가 충분히 얻어지지 않는다. 본 발명에서는, 이 산으로서 플루오르산과 같은 부식성이 강한 산은 필요로 하지 않는다.
- [0534] 형광체의 세정 방법으로는 특별히 제한은 없지만, 구체적으로는, 얻어진 형광체 입자를 상기 서술한 중성 또는 산성의 용액(이하 「세정매」라고 하는 경우가 있다.)에 넣고 소정 시간 교반함으로써 분산시킨 후, 형광체 입자를 고액 분리하는 방법을 들 수 있다.
- [0535] 형광체를 세정할 때의 교반 수법에 특별히 제한은 없으며, 형광체 입자를 균일하게 분산시킬 수 있으면 된다. 예를 들어, 칩 스테러나 교반기 등을 사용할 수 있다.
- [0536] 세정매의 양은 특별히 제한은 없지만, 지나치게 적으면 충분한 세정 효과가 얻어지지 않고, 지나치게 많으면 대량의 세정매를 필요로 하여 불합리하기 때문에, 세정하는 형광체 중량의 2 배 이상, 특히 5 배 이상이고, 1000 배 이하, 특히 100 배 이하인 것이 바람직하다.
- [0537] 교반 시간은, 후술하는 실시예에서는 10 분간이지만, 형광체와 전술한 바와 같은 세정매를 충분히 접촉시킬 수 있는 시간이면 되고, 통상 1 분 이상, 1 시간 이하이다.
- [0538] 세정매와 형광체 입자를 고액 분리하는 수법에는 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 여과, 원심분리, 디캔테이션 등을 들 수 있다.
- [0539] 단, 형광체 입자의 세정 방법은, 전술한 바와 같은, 세정매 중에서의 형광체 입자의 교반에 의한 분산 후의 고액 분리에 특별히 제한은 없고, 형광체 입자를 세정매의 유체에 노출시키는 방법 등이어도 된다.
- [0540] 또한, 이러한 세정 공정은 복수회 실시해도 된다.
- [0541] 또한, 복수회의 세정 공정을 실시하는 경우, 물 세정과 산 수용액에 의한 세정을 조합하여 실시해도 되지만, 그 경우, 형광체에 대한 산의 부착을 방지하기 위해서, 산 수용액으로 세정한 후 물 세정하도록 하는 것이 바람직하다. 또한, 물 세정 후, 산 수용액으로 세정하고, 그 후 물 세정하도록 해도 된다.
- [0542] 또, 복수회의 세정 공정을 실시하는 경우, 세정 공정 사이에 전술한 분쇄 공정이나 분급 공정을 삽입해도 된다.
- [0543] 본 발명에 있어서, 형광체의 세정은, 세정 후의 형광체에 관해서, 다음과 같은 수분산 시험을 실시하여, 그 때의 상청액의 전기 전도도가 소정치 이하가 될 때까지 실시한다.
- [0544] 즉, 세정 후의 형광체를, 필요에 따라 건식 볼밀 등으로 해쇄 내지 분쇄하고, 체나 레비게이션(levigation)에 의해 분급을 실시하여 원하는 중량 메디안 직경으로 정립하고, 그 후, 당해 형광체의 10 중량배의 수중에서 소

정 시간, 예를 들어 10 분간 교반하여 분산시킨 후, 1 시간 정치함으로써, 물보다 비중이 무거운 형광체 입자를 자연 침강시킨다. 이 때의 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 그 전기 전도도가 통상 50mS/m 이하, 바람직하게는 10mS/m 이하, 가장 바람직하게는 5mS/m 이하가 될 때까지, 필요에 따라서 상기 서술한 세정 조작을 반복한다.

[0545] 이 형광체의 수분산 시험에 사용되는 물로는 특별히 제한은 없지만, 상기 서술한 세정매의 물과 동일하게 탈염수 또는 증류수가 바람직하고, 특히 전기 전도도는 통상 0.001mS/m 이상, 바람직하게는 0.01mS/m 이상, 또한, 통상 1mS/m 이하, 바람직하게는 0.1mS/m 이하이다. 또한, 상기 형광체의 수분산 시험에 사용되는 물의 온도는, 통상 실온 (25℃ 정도) 이다.

[0546] 이러한 세정을 실시함으로써, 형광체를 중량비로 10 배의 물에 분산 후, 1 시간 정치하여 얻어지는 상청액의 전기 전도도가 50mS/m 이하인 본 발명의 형광체를 얻을 수 있다.

[0547] 또, 상기 형광체의 수분산 시험에 있어서의 상청액의 전기 전도도의 측정은, 토아 디케이케이사 제조의 전기 전도도계 「EC METER CM-30G」 등을 사용하여 실시할 수 있다.

[0548] 상기 형광체의 수분산 시험에 있어서의 상청액의 전기 전도도는, 형광체의 구성 성분이 일부 용해된 결과, 이온이 되어 수중에 녹기 시작함으로써 상승한다. 상기 상청액의 전기 전도도가 낮다는 것은, 형광체 내의 이 수용성 성분의 함유량이 적은 것을 의미한다.

[0549] 전술한 바와 같이, 형광체의 산소 함유량도 상기 서술한 세정에 의해서 감소하지만, 이것은 산소를 함유하는 불순물상, 예를 들어 결정성이 나쁜 질화물이 가수분해하여 생긴 수산화물이 제거되기 때문인 것으로 추찰된다.

[0550] 예를 들어, 전술한 SCASN 형광체에서는, 세정 공정에 있어서, 다음과 같은 일이 일어나고 있는 것으로 추정할 수 있다.

[0551] 1) 결정성이 나쁜 질화물 등이 가수분해되어, 예를 들어 Sr(OH)<sub>2</sub> 등의 수산화물이 되어, 수중에 녹는다. 온수, 또는 희박한 산으로 세정하면, 이들이 효율적으로 제거되어 전기 전도도가 저하된다. 한편, 산 농도가 지나치게 높거나, 또는 장시간 산에 노출되면, 모체의 SCASN 형광체 자체가 분해될 우려가 있어, 바람직하지 못하다.

[0552] 2) 합금의 질화 공정에서의 소성시에 사용하는 질화붕소 (BN) 제 도가니로부터 혼입된 붕소가, 수용성의 붕소질소-알칼리 토류 화합물을 형성하여 형광체에 혼입되지만, 상기 세정에 의해 이것이 분해·제거된다.

[0553] 제 3 에스펙트에 있어서의 발광 효율 및 휘도 향상의 이유는 완전하게 밝혀져 있지는 않지만, 소성 직후의 형광체를 공기 중으로 꺼내었을 때 아주 약한 암모니아 냄새가 느껴지는 점에서, 세정에 의해 이 미반응 또는 반응이 불충분했던 부분이 분해되어 생성된 부분이 제거되었기 때문인 것으로 생각된다.

[0554] 또, 형광체는 많은 경우, 분체로 사용되며, 다른 분산매 중에 분산된 상태로 사용된다. 따라서, 이들의 분산 조작을 쉽게 하기 위해서, 형광체에 각종 표면 처리를 실시하는 것이 당업자 중에서는 통상적인 수법으로서 실시되고 있다. 이러한 표면 처리가 실시된 형광체에 있어서의 표면 처리가 실시되기 전의 단계가 본 발명에 의한 형광체로 이해하는 것이 적절하다.

[0555] 상기 세정 후에는, 형광체를 부착 수분이 없어질 때까지 건조시켜, 사용에 제공한다.

[0556] [형광체의 특성]

[0557] 분말 X 선 회절 패턴

[0558] SCASN 형광체의 경우, 상기 서술한 세정 조작을 실시함으로써, Cu-K $\alpha$  선 (1.54184Å) 을 사용한 분말 X 선 회절 피크 중, 2 $\theta$  = 33.2  $\pm$  0.2° 의 피크 강도 (높이) 비가 저하되는 경향이 있다. 이것은, 세정을 실시함으로써, 형광체로부터 불순물이 제거되어 있음을 나타내고 있다.

[0559] SCASN 형광체의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2 $\theta$  가 35.5° ~ 37° 범위에 있어서의 최강 피크의 높이 I<sub>max</sub> 에 대한, 2 $\theta$  = 33.2°  $\pm$  0.2° 의 피크 높이 I<sub>p</sub> 의 강도비를 I = (I<sub>p</sub>  $\times$  100) / I<sub>max</sub> 로 할 때, I 는 통상 15% 이하이고, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하, 특히 3% 이하가 바람직하다. 여기서 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값이다.

[0560] 발광 스펙트럼

- [0561] 제 3 애스펙트에 의해 얻어지는 Eu 부활 SCASN 형광체의 발광 스펙트럼에 대한 설명은 제 2 애스펙트의 발광 스펙트럼의 설명과 동일하여, 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0562] 중량 메디안 직경  $D_{50}$
- [0563] 제 3 애스펙트의 형광체의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  의 설명은 제 2 애스펙트와 동일하여, 제 2 애스펙트에 있어서의 설명이 원용된다.
- [0564] 그 밖의 특성
- [0565] 본 발명의 형광체는 그 내부 양자 효율이 높을수록 바람직하다. 그 값의 설명은 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0566] 본 발명의 형광체는 그 흡수 효율도 높을수록 바람직하다. 그 값의 설명은 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0567] [형광체의 용도]
- [0568] 제 3 애스펙트의 형광체의 용도의 설명에 관해서는, 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0569] [형광체 함유 조성물]
- [0570] 본 발명의 형광체를 발광 장치 등의 용도에 사용하는 경우에는, 이것을 액상 매체 중에 분산시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 관한 설명은 제 2 애스펙트의 기술이 원용된다.
- [0571] [발광 장치]
- [0572] 다음으로, 제 3 애스펙트의 발광 장치에 관해서 설명한다. 제 3 애스펙트의 발광 장치는, 여기 광원으로서의 제 1 발광체와, 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해서 가시광을 발하는 제 2 발광체를 적어도 구비하여 구성된다. 이 발광 장치의 설명은 제 2 애스펙트의 발광 장치와 동일하여, 제 2 애스펙트의 기술이 원용된다. 도 1 ~ 3 도 원용된다.
- [0573] [발광 장치의 용도]
- [0574] 본 발명의 발광 장치의 용도에 대한 설명은 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0575] 이하, 제 3 애스펙트를 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 제 3 애스펙트는 그 요지를 초과하지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0576] 후술하는 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 각종 평가는 이하의 수법으로 실시하였다.
- [0577] <수분산 시험에 있어서의 상청액의 전기 전도도>
- [0578] 체에 의해 분급하여 중량 메디안 직경  $9\mu\text{m}$  로 정립한 후 (단, 세정 후의 형광체 입자의 중량 메디안 직경이  $9\mu\text{m}$  인 경우에는, 이 조작은 실시하지 않는다.), 이 형광체 입자를 형광체 중량의 10 배량의 물에 넣고, 스테러를 사용하여 10 분간 교반하여 분산시켰다. 1 시간 방치 후, 형광체가 침강되어 있음을 확인하고, 상청액의 전기 전도도를 측정하였다.
- [0579] 전기 전도도는 토아 디케이케이사 제조의 전기 전도도계 「EC METER CM-30G」를 사용하여 측정하였다. 세정 및 측정은 실온에서 실시하였다.
- [0580] 또, 각 실시예 및 각 비교예에서 세정 및 형광체의 수분산 시험에서 사용하고 있는 물의 전기 전도도는  $0.03\text{mS/m}$  이다.
- [0581] <발광 스펙트럼, 색도 좌표, 및 휘도>
- [0582] 닛폰 분광사 제조의 형광 측정 장치에 있어서, 여기 광원으로서 150W 크세논 램프를 사용하였다. 크세논 램프의 광을 초점거리 10cm 의 회절 격자 분광기에 통과시켜, 450nm ~ 475nm 의 광만을 광섬유를 통해서 형광체에 조사하였다. 여기광의 조사에 의해 발생한 광을 초점거리 25cm 의 회절 격자 분광기에 의해 분광하고, 하마마쓰 포토닉스사 제조의 멀티채널 CCD 검출기 「C7041」에 의해 300nm ~ 800nm 의 각 파장의 발광 강도를 측정하였다. 계속해서, PC 에 의한 감도 보정 등의 신호 처리를 거쳐 발광 스펙트럼을 얻었다.
- [0583] 이 발광 스펙트럼의 480nm ~ 800nm 파장 영역의 데이터로부터, JIS Z8701 에서 규정되는 XYZ 표색계에 있어서

의 색도 좌표  $x$  와  $y$  를 산출하였다.

- [0584] 또한, JIS Z8724 에 준거하여 산출한 XYZ 표색계에 있어서의 자극치  $Y$  로부터, 후술하는 참고예 3-3 에 있어서의 형광체의 자극치  $Y$  의 값을 100% 로 한 상대 휘도를 산출하였다.
- [0585] 한편, 색도 좌표 및 휘도는 여기 청색광을 커트하여 측정하였다.
- [0586] <화학 조성>
- [0587] ICP 발광 분광 분석법 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry ; 이하, 「ICP 법」이라고 하는 경우가 있다.) 에 의해, Jobin-Yvon 사 제조의 ICP 화학 분석 장치 「JY 38S」를 사용하여 분석하였다.
- [0588] <형광체의 중량 메디안 직경  $D_{50}$ >
- [0589] 측정 전에, 초음파 분산기 ((주)카이쵸 제조) 를 사용하여 주파수를 19KHz, 초음파의 강도를 5W 로 하고, 25 초간 시료를 초음파로 분산시켰다. 또, 분산액에는, 재응집을 방지하기 위해서 계면 활성제를 미량 첨가한 물을 사용하였다.
- [0590] 중량 메디안 직경의 측정에 있어서는, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 (호리바 제작소 제조) 를 사용하였다.
- [0591] <분말 X 선 회절 측정>
- [0592] 분말 X 선 회절 측정 조건의 상세한 내용은 다음과 같다.
- [0593] 측정 장치 : PANalytica 사 제조 PW1700 형
- [0594] 분말 X 선 회절 측정 조건 :
- [0595] X 선원 : Cu-K $\alpha$  선 ( $\lambda = 1.54184\text{\AA}$ ),
- [0596] 출력 설정 : 40kV · 30mA
- [0597] 측정시 광학 조건 : 발산 슬릿 = 1°
- [0598] 산란 슬릿 = 1°
- [0599] 수광 슬릿 = 0.2mm
- [0600] 회절 피크의 위치  $2\theta$  (회절각)
- [0601] 측정 범위 :  $2\theta = 10 \sim 89.95^\circ$
- [0602] 스캔 속도 : 0.05 도( $2\theta$ )/sec, 연속 스캔
- [0603] 시료 조제 : 마노 유발을 사용하여 사람의 힘으로 분쇄하고, 시료 성형 지그 (구(舊) 필립스사 제조 PW1001/00형) 를 사용하여 성형
- [0604] 샘플 홀더 : PANalytica 사 제조의 PW1781/00 형
- [0605] 시료부 치수
- [0606] 외경 : 53mm
- [0607] 내경 : 27mm
- [0608] 깊이 : 2.6mm
- [0609] <원료 금속>
- [0610] 이하에 있어서, 합금의 원료에 사용한 금속 단체는 모두 불순물 농도 0.01 몰% 이하의 고순도품이다. 또한, 원료 금속의 형상은, Sr 은 덩어리상, 기타는 입자상이다.
- [0611] 합성예 3-1
- [0612] 제 2 에스펙트의 실시예 2-2 에서 제조한 합금을 사용하였다. 제 2 에스펙트에서 기술한 바와 같이, 얻어진 두께 40mm 의 판형상 합금에 관해서 판의 중심부근 1 점과, 판의 단면부근 1 점으로부터 약 10g 샘플링하여,

ICP 법에 의해 원소를 분석한 결과,

- [0613] 판의 중심부 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.782 : 0.212 : 1 : 0.986,
- [0614] 판의 단면 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.756 : 0.210 : 1 : 0.962
- [0615] 으로, 분석 정밀도의 범위에서 실질적으로 동일 조성이었다. 따라서, Eu 를 비롯하여, 각각의 원소가 균일하게 분포하고 있는 것으로 생각할 수 있었다.
- [0616] 제 2 에스펙트와 같이, 이 합금은  $Sr(Si_{0.5}Al_{0.5})_2$  와 유사한 분말 X 선 회절 패턴을 나타내어,  $AlB_2$  형의 알칼리 토류 실리사이드로 불리는 금속간 화합물로 동일하게 정하였다.
- [0617] 이 판형상 합금 덩어리를, 질소 기류 중에서 중량 메디안 직경  $17.4\mu m$  로 분쇄하여 얻은 합금 분말 5g 을, 내경 55mm 의 질화붕소제 트레이에 충전하고, 열간 등방 가압 장치 (HIP 장치) 안에 세트하였다. 장치 안을 진공 배기한 후,  $300^\circ C$  로 가열하고,  $300^\circ C$  에서 진공 배기를 1 시간 계속하였다. 그 후, 질소를 1MPa 충전하고, 냉각 후에 0.1MPa 까지 방압한 후, 다시 1MPa 까지 질소를 충전하는 조작을 2 회 반복하였다. 가열 개시 전에 50MPa 까지 질소를 충전하여,  $600^\circ C/hr$  로 시료 온도  $1900^\circ C$  까지 승온시키고, 그것과 동시에 내압을 평균  $45MPa/hr$  로 190MPa 까지 승압하였다. 그 후 장치 내압을 190MPa 로 유지하면서  $1900^\circ C$  까지 가열하고, 이 온도에서 1 시간 유지하여 목적하는 형광체를 얻어, 조분쇄하였다.
- [0618] 얻어진 형광체의 분말 X 선 회절 측정의 결과,  $CaAlSiN_3$  과 동형의 사방정 결정상이 생성되어 있었다.
- [0619] 실시예 3-1
- [0620] 합성예 3-1 에서 얻어진 형광체를 중량비로 10 배량의 물에 넣고, 스테러를 사용하여 10 분간 교반하여, 분산시켰다. 1 시간 정치 후, 형광체가 침강되어 있음을 확인하고, 여과함으로써, 형광체를 분리하였다.
- [0621] 이 세정 후의 형광체에 관해서 수분산 시험을 실시하여, 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0622] 또한, 세정 후의 형광체를  $120^\circ C$  에서 건조시킨 후, 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0623] 표 3-1 에 있어서, 휘도는, 후술한 참고예 3-3 에서 얻어진 형광체의 휘도를 100% 로 하고 있다.
- [0624] 실시예 3-2
- [0625] 합성예 3-1 에서 얻어진 형광체를 중량비로 10 배량의 물에 넣고, 스테러를 사용하여 10 분간 교반하여, 분산시켰다. 1 시간 정치 후, 형광체가 침강되어 있음을 확인하고, 여과함으로써, 형광체를 분리하였다. 이 조작을 17 회 반복하였다.
- [0626] 이 세정 후의 형광체에 관해서 수분산 시험을 실시하여, 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0627] 또한, 세정 후의 형광체를  $120^\circ C$  에서 건조시킨 후, 발광 특성을 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0628] 실시예 3-3
- [0629] 합성예 3-1 에서 얻어진 형광체를 중량비로 5 배량의  $0.5mol/l$  염산 수용액에 넣고, 스테러를 사용하여 10 분간 교반하여, 분산시켰다. 1 시간 정치 후, 형광체가 침강되어 있음을 확인하고, 여과함으로써, 형광체를 분리하였다. 이 조작을 6 회 반복하였다.
- [0630] 이 세정 후의 형광체에 관해서 수분산 시험을 실시하여, 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0631] 또한, 세정 후의 형광체를  $120^\circ C$  에서 건조시킨 후, 발광 특성을 측정하고, 발광 스펙트럼을 도 7 에, 발광 특성의 데이터를 표 3-1 및 표 3-2 에 나타내었다.
- [0632] 또, 표 3-2 에 있어서, 상대 피크 강도는, 후술하는 참고예 3-3 의 상대 피크 강도를 100% 로서 나타내었다.
- [0633] 또한, 이 세정 후의 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 도 8 에 나타낸다. 도 8 로부터,  $2\theta$  가  $35.5^\circ$  이상  $37^\circ$  이하의 범위에 있는 최강 피크 ( $I_{max}$ ) 에 대한,  $2\theta = 33.2^\circ \pm 0.2^\circ$  의 피크 강도비 I 는 1.9% 임을 알 수 있었다.

- [0634] 참고예 3-1
- [0635] 합성예 3-1 에서 얻어진 형광체에 관해서 세정을 실시하지 않고서, 그대로 수분산 시험을 실시하여, 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0636] 또, 발광 특성을 측정하여, 결과를 표 3-1 및 표 3-2 에 나타내었다.
- [0637] 또한, 이 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 도 9 에 나타낸다. 도 9 로부터,  $2\theta$  가  $35.5^\circ$  이상  $37^\circ$  이하의 범위에 있는 최강 피크에 대한,  $2\theta = 33.2^\circ \pm 0.2^\circ$  의 피크 강도비 I 는 4.6% 임을 알 수 있었다.
- [0638] 합성예 3-2
- [0639] 실시예 3-4 및 비교예 3-2 에서 사용한 형광체는, HIP 장치에서 소성하기 전에, 상압 질소 기류 중,  $1030^\circ\text{C}$  에서 8 시간 예비 소성을 실시한 것 외에는 합성예 3-1 과 동일한 방법으로 합성하였다.
- [0640] 실시예 3-4
- [0641] 합성예 3-2 에서 얻어진 형광체를 중량비로 10 배량의 물에 넣고, 스티러를 사용하여 10 분간 교반하여, 분산시켰다. 1 시간 정치 후, 형광체가 침강되어 있음을 확인하고, 여과함으로써, 형광체를 분리하였다. 얻어진 형광체를 볼밀로 분쇄하고, 분급을 실시하여 중량 메디안 직경  $D_{50}$  을  $9\mu\text{m}$  로 하였다. 얻어진 형광체를 중량비로 5 배 중량의  $0.5\text{mol/l}$  염산 수용액에 넣고, 스티러를 사용하여 10 분간 교반하여, 분산시켰다. 1 시간 정치 후, 여과함으로써 형광체를 분리하고, 다시 10 배량의 물에 분산시켜 여과하는 조작을 6 회 반복하였다. 얻어진 형광체의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  이  $9\mu\text{m}$  인 점에서, 전술한 세정 조작에 의해 중량 메디안 직경  $D_{50}$  은 변화하지 않았다.
- [0642] 이 세정 후의 형광체에 관해서 수분산 시험을 실시하여, 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다. 또한, 발광 특성을 측정하여 결과를 표 3-1 에 나타내었다.
- [0643] 참고예 3-2
- [0644] 합성예 3-2 에서 얻어진 형광체를 세정하지 않고, 그대로 수분산 시험을 실시하여, 상청액의 전기 전도도를 측정하고, 결과를 표 3-1 에 나타내었다. 또한, 발광 특성을 측정하여 결과를 표 1 에 나타내었다.
- [0645] 참고예 3-3
- [0646] 제 2 에스펙트의 비교예 2-1 에서 제조한 형광체를 사용하였다.
- [0647] 이 형광체에 관해서, 형광 분광 광도계로  $465\text{nm}$  여기에 의한 발광 특성을 측정한 결과, 발광 파장은  $648\text{nm}$  이었다.

표 3

표 3-1

	처리 방법	전기 전도도 (mS/m)	휘도 (%)	발광파장 (nm)
실시예 3-1	수세 1회	50	188	627
실시예 3-2	수세 17회	2.68	190	627
실시예 3-3	염산 세정 6회	1.20	194	626
실시예 3-4	수세 1회+염산 세정 1회+ 수세 6회	1.13	202	630
참고예 3-1	수세 없음	221	183	627
참고예 3-2	수세 없음	645	171	630

표 3-2

	발광 특성			상대 피크 강도 (%)
	피크 파장 (nm)	색도 좌표		
		x	y	
실시예 3-3	626	0.630	0.366	99.2
참고예 3-1	627	0.632	0.364	95.5

[0648]

[0649] 이들 결과로부터 알 수 있듯이, 형광체의 세정 조작에 의해서, 수분산 시험에서의 상청액의 전기 전도도가 저하됨에 따라서 형광체의 휘도가 향상된다.

[0650] 또한, 실시예 3-3 과 비교예 3-1 의 분말 X 선 회절 패턴을 비교하면, 실시예 3-3 에 있어서는 결정성이 향상되어 있어, 세정에 의해 결정성이 나쁜 부분이 제거되어 있음을 알 수 있다.

[0651] [제 4 에스펙트의 상세한 설명]

[0652] 본 발명자들은, 합금을 원료로 하여 제조한 형광체는, 분말 X 선 회절 패턴에 있어서 불순물 피크가 낮고, 또한, 휘도 및 발광 효율이 높음을 알아내었다.

[0653] 제 4 에스펙트의 형광체는, Cu-K $\alpha$  선 (1.54184Å) 을 사용한 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 상기 영역 1 ~ 영역 6 에 있어서의 피크 강도비 I 가 8% 이하인 질화물 또는 산 질화물을 모체로 한다.

[0654] 단, 피크 강도비 I 는 2 $\theta$  가 10° 이상 60° 이하의 범위의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2 $\theta$  가 34° 이상 37° 이하의 범위에 존재하는 최강 피크의 높이 I<sub>max</sub> 에 대한 해당 피크의 높이 I<sub>p</sub> 의 비 (I<sub>p</sub> × 100) / I<sub>max</sub> (%) 이다. 여기서 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값이다.

[0655] 이 형광체는, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 와, Si 이외의 금속 원소의 1 종 이상을 함유해도 된다.

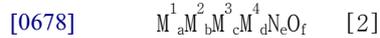
[0656] 이 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup>, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup>, 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 를 함유해도

된다.

- [0657] 형광체는, 2 개의 금속 원소로서 알칼리 토금속 원소를 함유해도 된다.
- [0658] 형광체는, 추가로 3 개의 금속 원소  $M^3$  을 함유해도 된다.
- [0659] 형광체는, 부활 원소  $M^1$  로서 Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유해도 된다.
- [0660] 2 개의 금속 원소  $M^2$  가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 3 개의 금속 원소  $M^3$  이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 4 개의 금속 원소  $M^4$  가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이어도 된다.
- [0661] 2 개의 금속 원소  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 3 개의 금속 원소  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이고, 4 개의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 이어도 된다.
- [0662] 형광체는, 부활 원소  $M^1$  로서 Eu 및/또는 Ce 를, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로서 Ca 및/또는 Sr 을, 3 개의 금속 원소  $M^3$  으로서 Al 을, 4 개의 금속 원소  $M^4$  로서 Si 를 함유해도 된다.
- [0663] 형광체는, 합금을 원료로 하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0664] 형광체의 발광 피크 파장은, 바람직하게는 590nm 이상, 650nm 이하이다.
- [0665] 제 4 앰프는, 이 형광체와, 액상 매체를 함유하는 형광체 함유 조성물을 제공한다.
- [0666] 제 4 앰프는, 여기 광원과, 그 여기 광원으로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하는 형광체를 갖는 발광 장치에 있어서, 그 형광체가 상기 중 어느 하나의 형광체를 함유하는 것을 특징으로 하는 발광 장치를 제공한다.
- [0667] 제 4 앰프는, 이 발광 장치를 갖는 화상 표시 장치를 제공한다.
- [0668] 제 4 앰프는, 이 발광 장치를 갖는 조명 장치를 제공한다.
- [0669] 제 4 앰프의 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체는 종래의 질화물 또는 산 질화물 형광체보다 고 휘도의 발광을 나타내는 것으로, 황색 내지 오렌지색, 혹은 오렌지색 내지 적색의 형광체로서 우수하다. 또한, 제 4 앰프의 형광체는, 장시간 여기원에 노출된 경우라도 휘도가 저하되는 일이 없어, VFD, FED, PDP, CRT, 백색 LED 등에 바람직하게 사용되는 유용한 형광체이다. 또한, 모체의 색이 적색계이고, 자외선을 흡수한다는 점에서, 적색의 안료 및 자외선 흡수제에도 바람직하다.
- [0670] 또한, 이 형광체를 함유하는 조성물을 사용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 장치를 얻을 수 있다. 이 발광 장치는, 화상 표시 장치나 조명 장치 등의 용도에 바람직하게 사용된다.
- [0671] 이하, 제 4 앰프에 관해서 상세히 설명하는데, 제 4 앰프는 이하의 설명에 한정되지 않고 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0672] 또, 제 4 앰프의 설명에 있어서 「~」를 사용하여 표현되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0673] [형광체의 조성]
- [0674] 제 4 앰프의 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체의 조성은 제 3 앰프와 동일하여, 제 3 앰프의 조성의 설명이 전부 인용된다. 제 3 앰프에 있어서 인용되고 있는 제 1 앰프의 합금 조성의 설명 및 제 2 앰프의 설명도 거듭 제 4 앰프에 인용된다.
- [0675] 확실하게 하기 위해, 제 4 앰프의 형광체의 조성에 관해서 간단하게 다음에서 설명한다.
- [0676] 이 앰프의 형광체는, 제 3 앰프의 형광체와 동일하게, 바람직하게는 부활 원소  $M^1$  과, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  와, Si 이외의 금속 원소의 1 종류 이상을 함유하는 것으로, 자세하게는, 본 발명

의 형광체는, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유하는 것이다. 예를 들어,  $Sr_2Si_5N_8 : Eu, Ce$  등을 들 수 있다. 여기서, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로는, 알칼리 토 금속 원소가 바람직하다.

[0677] 제 3 앰펙트의 형광체는, 또한, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 3 개의 금속 원소  $M^3$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유할 수 있고, 하기 일반식 [2] 로 표시되는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 것이 바람직하다.



[0679] 그리고, 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 중에서도, 하기 일반식 [3] 으로 표시되는 형광체로 할 수 있다.



[0681] 이 일반식 [2], [3] 에 대해서는 이미 충분히 설명이 되어 있으므로, 선행하는 앰펙트에서의 설명이 원용됨을 알 수 있다.

[0682] [형광체의 제조 방법]

[0683] 제 4 앰펙트의 형광체를 제조하기 위해서는, 예를 들어 하기 일반식 [1] 의 조성이 되도록 원료가 되는 금속이나 그 합금을 칭량하고, 이것을 용해시켜 합금화하여 형광체 원료용 합금을 제조한 후, 이어서 이 형광체 원료용 합금의 분쇄, 질화를 실시한다. 그 때, 예를 들어 Si 와 알칼리 토금속을 함유하는 합금을 제조하는 경우이면, 고용점 (고비등점) 의 Si 금속 및/또는 Si 를 함유하는 합금을 용해시킨 후, 저용점 (저비등점) 의 알칼리 토금속을 용해시키는 것이 바람직하다.



[0685] (단,  $M^1, M^2, M^3, M^4, a, b, c, d$  는 각각 상기 제 1 앰펙트에서와 동일한 의미이다.)

[0686] <원료 금속의 순도>

[0687] 합금 제조에 사용하는 금속의 순도에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

[0688] <원료 금속의 형상>

[0689] 원료 금속의 형상에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

[0690] <원료 금속의 용해>

[0691] 원료 금속의 용해에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

[0692] <용탕의 구조>

[0693] 용탕의 구조에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

[0694] <주괴의 분쇄>

[0695] 주괴의 분쇄에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

[0696] <합금 분말의 분급>

[0697] 합금 분말의 분급에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.

[0698] [형광체의 제조]

[0699] 합금 분말을 사용하여 제 4 앰펙트의 형광체를 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없고, 산화물, 황화물, 질화물 등 형광체의 종류에 따라서 반응 조건이 설정되는데, 이하에 질화 반응을 예로 들어 설명한다.

[0700] <<합금의 질화>>

- [0701] 합금 분말의 질화 처리에 관한 설명은 제 1 에스펙트와 동일하여, 제 1 에스펙트의 설명이 인용된다.
- [0702] <질화 처리 후의 처리>
- [0703] 합금의 질화 처리 후, 얻어진 형광체에 관해서 분쇄, 분급 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 얻어진 형광체 입자의 90% 이상이 5 $\mu$ m 이상, 20 $\mu$ m 이하의 입자가 되도록 분쇄, 분급 처리를 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0704] [형광체의 특성]
- [0705] 결정 구조
- [0706] 제 4 에스펙트의 형광체의 결정 구조에 관해서 서술한다.
- [0707] 본 발명의 형광체는, W02005/052087 에 기재된 CASN 구조와 동일한 사방정 (Cmc2I, #36) 의 결정 구조를 갖는다. 격자상수는 통상,  $9.8\text{\AA} \leq a \leq 9.93\text{\AA}$ ,  $5.6\text{\AA} \leq b \leq 5.8\text{\AA}$ ,  $5.0\text{\AA} \leq c \leq 5.2\text{\AA}$ ,  $280\text{\AA} \leq V \leq 300\text{\AA}$  이고, 더욱 바람직하게는,  $9.8\text{\AA} \leq a \leq 9.93\text{\AA}$ ,  $5.69\text{\AA} \leq b \leq 5.77\text{\AA}$ ,  $5.1\text{\AA} \leq c \leq 5.18\text{\AA}$ ,  $285\text{\AA} \leq V \leq 2.98\text{\AA}$  이다.
- [0708] 분말 X 선 회절 패턴
- [0709] 본 발명자들은, 제 4 에스펙트의 형광체에 관해서 Cu-K $\alpha$  선 (1.54184 $\text{\AA}$ ) 을 사용했을 때에 측정되는 분말 X 선 회절 패턴에 관해서 검토하였다. 분말 X 선 회절 패턴의 예를, 하기 표 4 에 나타낸다. 표 4 에서는, X 선 분말 회절 피크 위치를  $2\theta$  ( $10^\circ$  내지  $60^\circ$  의 범위로 한다.) 로 표기하고 있다.
- [0710] 본 발명의 형광체는, 전술한 일반식 [1] 에 있어서, 함유 가능한 Sr, Ca 의 양을 변화시키는 것이 가능한데, 표 4 에 있어서, 예 1, 예 2, 예 3, 예 4, 예 5 의 순으로 Ca 의 양을 줄이고, Sr 의 양을 늘리고 있다. 모두 CaAlSiN<sub>3</sub> 과 동형의 사방정이고, 최강 피크 이하 몇 개의 피크를 나타낸다.
- [0711] 표 4 로부터, Sr 의 치환량에 따라서 회절 피크 위치가 이동하는 것을 알 수 있다. Ca 보다 Sr 쪽이 이온 반경이 크기 때문에, Sr 치환량이 많은 것일수록 격자상수가 커지고, 피크 위치의  $2\theta$  값이 작아진다.

표 4

	예 1	예 2	예 3	예 4	예 5
피크 번호	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ
1	18.10	18.12	18.088	18.076	17.868
2	25.29	25.081	24.975	24.833	24.697
3	31.61	31.344	31.215	31.016	30.921
4	-	31.581	31.504	31.437	31.137
5	35.43	35.077	34.9	34.666	34.465
6	-	36.035	35.878	35.645	35.512
7	36.36	36.245	36.133	36.018	35.753
8	40.06	39.756	39.581	39.364	39.083
9	-	40.619	40.461	40.245	40.026
10	-	47.711	47.517	47.195	46.973
11	48.22	47.911	47.72	47.492	47.124
13	51.89	51.477	51.248	50.939	50.646
14	-	51.687	51.504	51.313	50.837
15	52.06	52.393	52.224	52.031	51.607
16	-	55.942	55.732	55.441	55.132
17	56.34	56.389	56.275	56.233	55.537
18	56.50	-	56.8	56.461	56.119

[0712]

[0713]

제 4 에스펙트의 형광체의 CaAlSiN<sub>3</sub> 결정과 동일한 결정 구조에서 유래하는 분말 X 선 회절 패턴에 있어서의 피크의 위치는, 통상, 예 5 를 하한으로 하고, 예 1 을 상한으로 하는 위치이고, 바람직하게는 예 4 를 하한으로 하고, 예 2 를 상한으로 하는 위치이다. 또, 예 3 의 피크 위치 ± 0.2° 의 범위 내인 것이 바람직하다.

[0714]

제 4 에스펙트의 형광체는, 표 4 에 나타내는 피크 중, 통상 7 개 이상을 갖고, 바람직하게는 10 개 이상을 갖는다.

[0715]

또한, 제 4 에스펙트의 형광체는 상기 피크를 갖는 것 이외에 이하의 특징을 갖는다.

[0716]

즉, 하기에 나타내는 영역 1 ~ 영역 6 에 나타나는 피크는 제 4 에스펙트의 형광체 이외의 결정의 존재를 나타내는 것으로, 이들 피크 강도가 낮은 것이 바람직하다. 영역 1 ~ 6 에 각각 나타나는 피크는, 피크 강도비 I 가 통상 8% 이하, 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하이다.

[0717]

단, 피크 강도비 I 는 2θ 가 10° 이상 60° 이하 범위의 분말 X 선 회절 패턴에 있어서, 2θ 가 34° 이상 37° 이하의 범위에 존재하는 최강 피크의 높이 I<sub>max</sub> 에 대한 해당 피크의 높이 I<sub>p</sub> 의 비 (I<sub>p</sub> × 100) / I<sub>max</sub> (%) 이다.

여기서 피크 강도는 백그라운드 보정을 실시하여 얻은 값이다.

- [0718] 영역 1 :  $2\theta$  가  $10^\circ \sim 17^\circ$  의 범위이다.
- [0719] 영역 2 :  $2\theta$  가  $18.3^\circ \sim 24^\circ$  의 범위이다.
- [0720] 영역 3 :  $2\theta$  가  $25.3^\circ \sim 30.7^\circ$  의 범위이다.
- [0721] 영역 4 :  $2\theta$  가  $32^\circ \sim 34.3^\circ$  의 범위이다.
- [0722] 영역 5 :  $2\theta$  가  $37^\circ \sim 40^\circ$  의 범위이다.
- [0723] 영역 6 :  $2\theta$  가  $41.5^\circ \sim 47^\circ$  의 범위이다.
- [0724] 발광 스펙트럼
- [0725] 예를 들어, 제 4 애스펙트에 의해 얻어지는 Eu 부활 SCASN 형광체의 발광 스펙트럼의 설명은 제 2 애스펙트의 발광 스펙트럼의 설명과 동일하여, 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0726] 중량 메디안 직경  $D_{50}$
- [0727] 제 4 애스펙트의 형광체의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  의 설명은 제 2 애스펙트와 동일하여, 제 2 애스펙트에 있어서의 설명이 원용된다.
- [0728] 그 밖의 특성
- [0729] 제 4 애스펙트의 형광체는, 그 내부 양자 효율이 높을수록 바람직하다. 그 값의 설명은 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0730] 제 4 애스펙트의 형광체는, 그 흡수 효율도 높을수록 바람직하다. 그 값의 설명은 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0731] [형광체의 용도]
- [0732] 제 4 애스펙트의 형광체의 용도의 설명은, 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0733] [형광체 함유 조성물]
- [0734] 본 발명의 형광체를 발광 장치 등의 용도에 사용하는 경우에는, 이것을 액상 매체 중에 분산시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 관련된 설명은 제 2 애스펙트의 기술이 원용된다.
- [0735] [발광 장치]
- [0736] 다음으로, 제 4 애스펙트의 발광 장치에 관해서 설명한다. 제 4 애스펙트의 발광 장치는, 여기 광원으로서의 제 1 발광체와, 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해서 가시광을 발하는 제 2 발광체를 적어도 구비하여 구성된다. 이 발광 장치의 설명은 제 2 애스펙트의 발광 장치와 동일하여, 제 2 애스펙트의 기술이 원용된다. 도 1 ~ 3 도 원용된다.
- [0737] [발광 장치의 용도]
- [0738] 본 발명의 발광 장치의 용도의 설명은, 제 2 애스펙트의 설명이 원용된다.
- [0739] 이하, 제 4 애스펙트를 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 제 4 애스펙트는 그 요지를 초과하지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0740] 후술하는 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 각종 평가는 이하의 수법으로 실시하였다.
- [0741] <발광 스펙트럼, 색도 좌표, 및 휘도>
- [0742] 발광 스펙트럼, 색도 좌표, 및 휘도의 측정은 제 3 애스펙트의 기술이 원용된다.
- [0743] <화학 조성의 분석>
- [0744] 화학 조성의 분석은 제 3 애스펙트의 기술이 원용된다.
- [0745] <분말 X 선 회절 측정>

- [0746] 분말 X 선 회절 측정 조건에 대한 설명은 제 3 에스펙트의 기술이 인용된다.
- [0747] <원료 금속>
- [0748] 합금의 원료에 사용한 금속 단체는, 모두 불순물 농도 0.01 몰% 이하의 고순도품이다. 또한, 원료 금속의 형상은, Sr 은 덩어리상, 그 밖에는 입자상이다.
- [0749] 실시예 4-1
- [0750] 제 2 에스펙트의 실시예 2-2 에 의해서 제조한 합금을 사용하였다. 제 2 에스펙트에서 기술한 바와 같이, 얻어진 두께 40mm 의 판형상 합금에 관해서 판의 중심부근 1 점과, 판의 단면부근 1 점으로부터 약 10g 샘플링 하여, ICP 법에 의해 원소를 분석한 결과,
- [0751] 판의 중심부 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.782 : 0.212 : 1 : 0.986,
- [0752] 판의 단면 Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.009 : 0.756 : 0.21 : 1 : 0.962
- [0753] 로, 분석 정밀도의 범위에서 실질적으로 동일 조성이었다. 따라서, Eu 를 비롯하여, 각각의 원소가 균일하게 분포하고 있는 것으로 생각할 수 있었다.
- [0754] 제 2 에스펙트에서 기술한 바와 같이, 이 합금은  $Sr(Si_{0.5}Al_{0.5})_2$  와 유사한 분말 X 선 회절 패턴을 나타내어,  $AlB_2$  형의 알칼리 토류 실리사이드로 불리는 금속간 화합물로 동일하게 정하였다.
- [0755] 이 판형상 합금 덩어리를, 질소 기류 중에서 중량 메디안 직경 20.0 $\mu$ m 로 분쇄하여 얻은 합금 분말 5g 을, 내경 55mm 의 질화붕소제 트레이에 충전하고, 열간 등방 가압 장치 (HIP 장치) 안에 세트하였다. 장치 안을  $5 \times 10^{-1}$  Pa 까지 진공 배기한 후, 300 $^{\circ}$ C 로 가열하고, 300 $^{\circ}$ C 에서 진공 배기를 1 시간 계속하였다. 그 후, 질소를 1MPa 충전하고, 냉각 후에 0.1MPa 까지 방압한 후, 다시 1MPa 까지 질소를 충전하는 조작을 2 회 반복하였다. 가열 개시 전에 50MPa 까지 질소를 충전하여, 600 $^{\circ}$ C/hr 로 시료 온도 1900 $^{\circ}$ C 까지 승온시키고, 그것과 동시에 내압을 평균 45MPa/hr 로 190MPa 까지 승압하였다. 그 후 장치 내압을 190MPa 로 유지하면서 1900 $^{\circ}$ C 까지 가열하고, 이 온도에서 2 시간 유지하여 형광체를 얻었다.
- [0756] 얻어진 형광체의 분말 X 선 회절 패턴은 도 10 에 나타내는 바와 같고,  $CaAlSiN_3$  과 동형의 사방정 결정상이 생성되어 있었다. 또한, 피크 위치 ( $2\theta$ ) 는 표 5-3 에 나타내는 바와 같고, 이 형광체의 각 영역의 피크 강도비는 표 5-1 에 나타내는 바와 같았다.
- [0757] 또한, 이 형광체에 관해서, 발광 특성의 측정 결과를 표 5-1 에, ICP 화학 분석 결과를 표 5-2 에 나타내었다.
- [0758] 표 5-1 에 있어서, 휘도는, 후술하는 참고예 4-1 에서 얻어진 형광체의 휘도를 100% 로 하고 있다.
- [0759] 비교예 4-1
- [0760] Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.792 : 0.2 : 1 : 1 이 되도록, EuN,  $Sr_3N_2$ ,  $Ca_2N_3$ , AlN,  $Si_3N_4$  를 아르곤 분위기에서 칭량하고, 유발 중에서 혼합하였다. 이 혼합 분말을 실시예 4-1 과 동일한 방법으로 질화하여 형광체를 얻었다.
- [0761] 이 형광체의 분말 X 선 회절 패턴을 도 11 에, 평가 결과를 표 5-1, 표 5-2 에 나타내었다.
- [0762] 얻어진 형광체의 분말 X 선 회절 측정의 결과,  $CaAlSiN_3$  과 동형의 사방정 결정상 외에, 전술한 영역 1 ~ 6 에 피크로서 나타나는 불순물이 생성되어 있었다. 발광 피크는 파장 628nm 이었다.
- [0763] 비교예 4-2
- [0764] 질화를 분위기 가열로 중 (1600 $^{\circ}$ C, 상압) 에서 실시한 것 외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여 형광체를 얻었다. 이 형광체의 평가 결과를 표 5-1, 표 5-2 에 나타내었다.
- [0765] 얻어진 형광체의 발광 피크는 파장 641nm, 상대 휘도는 117% 이었다.
- [0766] 참고예 4-1
- [0767] 제 2 에스펙트의 비교예 2-1 에서 제조한 형광체를 사용하였다. 이 형광체의 발광 피크 파장은 648nm 이었다. 표 5-3 에 이 형광체의 분말 X 선 회절 패턴의 피크 위치 ( $2\theta$ ) 를 나타낸다.

표 5

표 5-1

	분말X선 회절 피크 강도비 (%)						발광파장 (nm)	상대취도 (%)
	영역 1	영역 2	영역 3	영역 4	영역 5	영역 6		
실시예 4-1	<0.2	0.8	0.8	1.7	0.8	<0.2	627	195
비교예 4-1	5.6	7.8	11	7.2	9.4	5	628	143
비교예 4-2	4.7	33	29	9	26	12	641	117

표 5-2

형광체 조성 (원자비 Al=1)

	Al	Si	Ca	Sr	Eu	Sr/(Ca+Sr+Eu)
실시예 4-1	1	1	0.21	0.79	0.0089	0.78
비교예 4-1	1	1.13	0.182	0.67	0.01	0.78
비교예 4-2	1	1	0.3	0.51	0.01	0.62

표 5-3

피크 위치 (2θ)

참고예 4-1	실시예 4-1
18.10	18.05
25.29	25.00
31.61	31.20
	31.40
35.43	34.82
	35.84
36.36	36.05
40.06	39.60
	40.49
	47.59
48.22	48.59
	48.84
51.89	51.34
52.06	52.22
	55.72
56.34	56.19
56.50	56.73

[0768]

[0769] [제 5 에스펙트의 상세한 설명]

[0770] 본 발명자들은, 합금을 원료로 하여 제조한 형광체는 고특성이고, 또한, 전체 부활 원소에 있어서의, 부활 원소의 가수 및 그 비율과 형광체의 특성에 상관 관계가 있음을 알아내어, 제 5 에스펙트에 이르렀다.

[0771] 제 5 에스펙트의 형광체는, 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하고, 부활 원소 M<sup>1</sup> 을 갖는 형광체로서, 부활 원소 M<sup>1</sup> 의 85 몰% 이상이 최고 산화수보다 저가수인 것을 특징으로 한다.

[0772] 이 형광체는, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 와, Si 이외의 금속 원소 1 종 이상을 함유해도 된다.

[0773] 형광체는, 부활 원소 M<sup>1</sup>, 2 개의 금속 원소 M<sup>2</sup>, 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소 M<sup>4</sup> 를 함유해도 된다.

[0774] 이 형광체는, 2 개의 금속 원소로서 알칼리 토금속 원소를 함유해도 된다.

[0775] 이 형광체는, 3 개의 금속 원소 M<sup>3</sup> 을 함유해도 된다.

- [0776] 이 형광체는, 부활 원소  $M^1$  로서 Cr, Mn, Fe, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, 및 Yb 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 함유해도 된다.
- [0777] 2 개의 금속 원소  $M^2$  가 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Zn 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이고, 3 개의 금속 원소  $M^3$  이 Al, Ga, In, 및 Sc 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이며, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  가 Si, Ge, Sn, Ti, Zr, 및 Hf 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소이어도 된다.
- [0778] 2 개의 금속 원소  $M^2$  의 50 몰% 이상이 Ca 및/또는 Sr 이고, 3 개의 금속 원소  $M^3$  의 50 몰% 이상이 Al 이며, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  의 50 몰% 이상이 Si 이어도 된다.
- [0779] 이 형광체는, 부활 원소  $M^1$  로서 Eu 및/또는 Ce 를, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로서 Ca 및/또는 Sr 을, 3 개의 금속 원소  $M^3$  으로서 Al 을, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  로서 Si 를 함유해도 된다.
- [0780] 이 형광체는, 합금을 원료로 하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0781] 이 형광체의 발광 피크 파장이 590nm 이상, 650nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0782] 제 5 앰프는, 이 형광체와, 액상 매체를 함유하는 형광체 함유 조성물을 제공한다.
- [0783] 제 5 앰프는, 여기 광원과, 그 여기 광원으로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하는 형광체를 갖는 발광 장치에 있어서, 그 형광체가 이 형광체를 함유하는 발광 장치를 제공한다.
- [0784] 제 5 앰프는, 이 발광 장치를 갖는 화상 표시 장치를 제공한다.
- [0785] 제 5 앰프는, 이 발광 장치를 갖는 조명 장치를 제공한다.
- [0786] 제 5 앰프의 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체는 종래의 질화물 또는 산 질화물 형광체보다 고 휘도의 발광을 나타내는 것으로, 황색 내지 오렌지색, 혹은 오렌지색 내지 적색의 형광체로서 우수하다. 또한, 제 5 앰프의 형광체는, 장시간 여기원에 노출된 경우라도 휘도가 저하되는 일이 없어, VFD, FED, PDP, CRT, 백색 LED 등에 바람직하게 사용되는 유용한 형광체이다. 또한, 모체의 색이 적색계이고, 자외선을 흡수한다는 점에서, 적색의 안료 및 자외선 흡수제에도 바람직하다.
- [0787] 또한, 이 형광체를 함유하는 조성물을 사용함으로써, 발광 효율이 높은 발광 장치를 얻을 수 있다. 이 발광 장치는, 화상 표시 장치나 조명 장치 등의 용도에 바람직하게 사용된다.
- [0788] 이하, 제 5 앰프의 실시형태에 관해서 상세히 설명하는데, 제 5 앰프는 이하의 실시형태에 한정되지 않고 그 요지의 범위 내에서 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있다.
- [0789] 또, 제 5 앰프의 설명에 있어서 「~」를 사용하여 표현되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.
- [0790] [형광체의 조성]
- [0791] 제 5 앰프의 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 형광체의 조성은 제 3 앰프와 동일하여, 제 3 앰프의 조성의 설명이 전부 원용된다. 제 3 앰프에 있어서 원용되고 있는 제 1 앰프의 합금 조성의 설명 및 제 2 앰프의 설명도 거듭 제 5 앰프에 원용된다.
- [0792] 확실하게 하기 위해, 제 5 앰프의 형광체의 조성에 관해서 간단하게 다음에서 설명한다.
- [0793] 이 앰프의 형광체는, 제 3 앰프의 형광체와 동일하게, 바람직하게는 부활 원소  $M^1$  과, 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  와, Si 이외의 금속 원소의 1 종류 이상을 함유하는 것으로, 자세하게는, 본 발명의 형광체는, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유하는 것이다. 예를 들어,  $Sr_2Si_5N_8 : Eu, Ce$  등을 들 수 있다. 여기서, 2 개의 금속 원소  $M^2$  로는, 알칼리 토 금속 원소가 바람직하다.

- [0794] 제 5 앰펙트의 형광체는, 또한, 부활 원소  $M^1$ , 2 개의 금속 원소  $M^2$ , 3 개의 금속 원소  $M^3$ , 및 적어도 Si 를 함유하는 4 개의 금속 원소  $M^4$  를 함유할 수 있고, 하기 일반식 [2] 로 표시되는 질화물 또는 산 질화물을 모체로 하는 것이 바람직하다.
- [0795]  $M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4 N_e O_f$  [2]
- [0796] 그리고, 상기 일반식 [2] 로 표시되는 형광체 중에서도, 하기 일반식 [3] 으로 표시되는 형광체로 할 수 있다.
- [0797]  $M_a^{1'} Sr_b Ca_c M_d^{2'} Al_e Si_f N_g$  [3]
- [0798] 이 일반식 [2], [3] 에 대해서는 이미 충분히 설명이 되어 있으므로, 선행하는 앰펙트에서의 설명이 원용됨을 알 수 있다.
- [0799] [형광체의 제조 방법]
- [0800] 제 5 앰펙트의 형광체를 제조하기 위해서는, 예를 들어 하기 일반식 [1] 의 조성이 되도록 원료가 되는 금속이나 그 합금을 칭량하고, 이것을 용해시켜 합금화하여 형광체 원료용 합금을 제조한 후, 이어서 이 형광체 원료용 합금의 분쇄, 질화를 실시한다. 그 때, 예를 들어 Si 와 알칼리 토금속 원소를 함유하는 합금을 제조하는 경우이면, 고용점 (고비등점) 의 Si 금속 및/또는 Si 를 함유하는 합금을 용해시킨 후, 저용점 (저비등점) 의 알칼리 토금속을 용해시키는 것이 바람직하다.
- [0801]  $M_a^1 M_b^2 M_c^3 M_d^4$  [1]
- [0802] (단,  $M^1, M^2, M^3, M^4, a, b, c, d$  는 각각 상기 제 1 앰펙트에서와 동일한 의미이다.)
- [0803] <원료 금속의 순도>
- [0804] 합금 제조에 사용하는 금속의 순도에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0805] <원료 금속의 형상>
- [0806] 원료 금속의 형상에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0807] <원료 금속의 용해>
- [0808] 원료 금속의 용해에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0809] <용탕의 구조>
- [0810] 용탕의 구조에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0811] <주괴의 분쇄>
- [0812] 주괴의 분쇄에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0813] <합금 분말의 분급>
- [0814] 합금 분말의 분급에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0815] [형광체의 제조]
- [0816] 합금 분말을 사용하여 제 5 앰펙트의 형광체를 제조하는 방법에는 특별히 제한은 없고, 산화물, 황화물, 질화물 등 형광체의 종류에 따라서 반응 조건이 설정되는데, 이하에 질화 반응을 예로 들어 설명한다.
- [0817] <<합금의 질화>>
- [0818] 합금 분말의 질화 처리에 관한 설명은 제 1 앰펙트와 동일하여, 제 1 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0819] <질화 처리 후의 처리>
- [0820] 합금의 질화 처리 후, 얻어진 형광체에 관해서 분쇄, 분급 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 얻어진 형광체 입자의 90% 이상이  $5\mu m$  이상,  $20\mu m$  이하의 입자가 되도록 분쇄, 분급 처리를 하는 것이 특히 바

람직하다.

- [0821] [형광체의 특성]
- [0822] 부활 원소의 가수 및 그 비율
- [0823] 제 5 앰펙트의 형광체는, 당해 형광체에 함유되는 부활 원소  $M^1$  의 85 몰% 이상이 최고 산화수보다 저가수인 것을 특징으로 한다.
- [0824] 이하, 제 5 앰펙트의 형광체에서의 오렌지색 내지 적색 발광을 가져오는 바람직한 부활 원소의 하나인 Eu 를 예로 설명한다. 부활 원소  $M^1$  의 Eu 는, 적어도 그 일부가 2 가 이온이다. 구체적으로는, 형광체 중의 전체 Eu 에서 차지하는  $Eu^{2+}$  의 비율은 높을수록 바람직하고, 통상 85 몰% 이상, 바람직하게는 90 몰% 이상, 보다 바람직하게는 92 몰% 이상인 것이 바람직하다. 전체 Eu 에서 차지하는  $Eu^{2+}$  의 비율을 높게 하는 방법으로는, 형광체의 제조 공정에 있어서, 예를 들어 일산화탄소, 질소/수소, 수소 등의 어떠한 환원 분위기하에서 소성하는 방법이 알려져 있지만, 본 발명에 있어서는 합금을 출발 원료로 함으로써, 전체 Eu 에서 차지하는  $Eu^{2+}$  의 비율을 향상시키는 것에 성공하였다.
- [0825]  $Eu^{2+}$  의 전체 Eu 에서 차지하는 비율을 구하는 수법의 일례를 이하에 나타낸다.
- [0826]  $Eu^{2+}$  의 전체 Eu 에서 차지하는 비율은, 예를 들어  $Eu-L_3$  흡수단의 XANES 스펙트럼을 측정함으로써 산출할 수 있다. XANES 는, 각 원소의 특성 흡수단과 그 근방에 나타나는 공명 흡수 피크의 총칭으로, 그 원소의 가수나 구조를 민감하게 반영하고 있다. 일반적으로, 희토류의  $L_3$  흡수단 XANES 스펙트럼에 나타나는 강한 공명 피크 에너지는 희토류 원소의 가수에 의해서 결정됨이 알려져 있고, Eu 의 경우,  $Eu^{2+}$  의 피크는  $Eu^{3+}$  의 피크보다 약 8eV 낮은 에너지를 가지기 때문에, 2 개를 분리하여 정량하는 것이 가능하다.
- [0827] 또한, 발광 중심 원자 주변의 국소적인 구조는, 예를 들어  $Eu-L_3$  흡수단 또는  $Eu-K$  흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 측정함으로써 분명히 할 수 있다. EXAFS 는, 각 원소의 특성 흡수단의 고에너지측에 나타나는 미세한 진동 구조를 말하고, 흡수 원소 주변의 국소 구조를 민감하게 반영한다. EXAFS 스펙트럼을 적절히 처리한 후 푸리에 변환을 실시함으로써, 흡수 원소를 중심으로 한 동경(動徑) 구조 함수가 얻어진다. 일반적으로, 유사한 조성 및 결정 구조를 갖는 한, Eu 주변의 배위 구조가 일정해지면 피크 강도가 증대한다.
- [0828] 또한,  $Eu-L_3$  흡수단 또는  $Eu-K$  흡수단 EXAFS 스펙트럼의 푸리에 변환에 있어서, 제 1 근접 원자 (N, O 등의 음이온) 에서 유래하는 피크가 샤프한 것이 바람직하다. 또한, 제 2 근접 원자 (Si, Al, Sr, Ca 등의 양이온) 에서 유래하는 피크에 대한 제 1 근접 원자 (N, O 등의 음이온) 에서 유래하는 피크의 강도가 50% 이상인 것이 바람직하다.
- [0829] 여기서,  $Eu^{2+}$  나  $Ce^{3+}$  와 같은 4f5d-4f 천이에 의해 발광하는 부활 원소는, 최외각 궤도인 5d 궤도의 순위가 결정장(場)에 의해 영향을 받기 때문에, 발광 특성은 부활 원소의 환경에 매우 강하게 의존하는 것이 알려져 있다. 특히, 부활 원소의 제 1 근접 원자에 의해서 형성되는 환경은, 발광 특성에 커다란 영향을 주는 것으로 추찰된다.
- [0830] 본 발명자들은, EXAFS 스펙트럼의 푸리에 변환에 있어서, 제 2 근접 원자에서 유래하는 피크의 강도에 대한, 제 1 근접 원자에서 유래하는 피크의 강도가 높을수록 발광 강도나 휘도가 향상되는 경향이 있음을 알아내었다. 제 1 근접 원자에서 유래하는 피크의 강도(높이)가 상대적으로 큰 것은, 상대적으로 제 1 근접 원자-부활 원소 사이의 거리의 분포가 좁은 것, 즉, 결정 중의 부활 원소의 제 1 근접 원자가 형성하는 환경이 보다 균일에 가까운 것을 의미하는 것으로 해석된다. 부활 원소 주위의 환경이 균일에 가까워짐으로써, 발광 효율이 향상되는 것으로 추찰된다.
- [0831] 발광 스펙트럼
- [0832] 예를 들어, 제 5 앰펙트에 의해 얻어지는 Eu 부활 SCASN 형광체의 발광 스펙트럼의 설명은 제 2 앰펙트의 발광 스펙트럼의 설명과 동일하여, 제 2 앰펙트의 설명이 원용된다.

- [0833] 중량 메디안 직경  $D_{50}$
- [0834] 제 5 앰펙트의 형광체의 중량 메디안 직경  $D_{50}$  에 대한 설명은 제 2 앰펙트와 동일하여, 제 2 앰펙트에 있어서의 설명이 원용된다.
- [0835] 그 밖의 특성
- [0836] 제 5 앰펙트의 형광체는, 그 내부 양자 효율이 높을수록 바람직하다. 그 값의 설명은 제 2 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0837] 제 5 앰펙트의 형광체는 그 흡수 효율도 높을수록 바람직하다. 그 값의 설명은 제 2 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0838] [형광체의 용도]
- [0839] 제 5 앰펙트의 형광체의 용도에 대한 설명은, 제 2 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0840] [형광체 함유 조성물]
- [0841] 본 발명의 형광체를 발광 장치 등의 용도에 사용하는 경우에는, 이것을 액상 매체 중에 분산시킨 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이것에 관련된 발명은 제 2 앰펙트의 기술이 원용된다.
- [0842] [발광 장치]
- [0843] 다음으로, 제 5 앰펙트의 발광 장치에 관해서 설명한다. 제 5 앰펙트의 발광 장치는, 여기 광원으로서의 제 1 발광체와, 제 1 발광체로부터의 광의 조사에 의해서 가시광을 발하는 제 2 발광체를 적어도 구비하여 구성된다. 이 발광 장치의 설명은 제 2 앰펙트의 발광 장치의 설명과 동일하여, 제 2 앰펙트의 기술이 원용된다. 도 1 ~ 3 에도 원용된다.
- [0844] [발광 장치의 용도]
- [0845] 본 발명의 발광 장치의 용도에 대한 설명은 제 2 앰펙트의 설명이 원용된다.
- [0846] 이하, 제 5 앰펙트를 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명하지만, 제 5 앰펙트는 그 요지를 초과하지 않은 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0847] 후술하는 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 각종 평가는 이하의 수법으로 실시하였다.
- [0848] <발광 스펙트럼, 색도 좌표, 및 휘도>
- [0849] 발광 스펙트럼, 색도 좌표, 및 휘도의 측정은 제 4 앰펙트에서의 기술이 원용된다.
- [0850] <화학 조성의 분석>
- [0851] 화학 조성의 분석 방법에 대한 설명은 제 4 앰펙트에서의 기술이 원용된다.
- [0852] <XANES 측정 및 EXAFS 측정>
- [0853] 형광체의  $\text{Eu-L}_3$  흡수단의 X 선 흡수단 근방 미세 구조 (X-ray absorption near-edge fine structure : XANES) 스펙트럼 및 광역 X 선 흡수 미세 구조 (Extended X-ray absorption fine structure : EXAFS) 는, 대학 공동 이용 기관 법인 고에너지 가속기 연구기구 물질구조화학 연구소 방사광 이용 연구 시설 (포톤 팩토리) 의 빔 라인 BL9A 에 설치되어 있는 XAFS 측정 장치에 있어서, Si(111) 2 결정 분광기와 고차광 제거 미러를 사용하여 측정하였다.
- [0854] X 선의 에너지 교정은, 금속 동박의 Cu-K 흡수단 XANES 스펙트럼에 있어서, 8980.3eV 에 나타나는 프리에지 피크에 있어서의 분광기의 각도를 12.7185° 로 하여 실시하고, 또한 산화유로퓸의  $\text{Eu-L}_3$  흡수단 XANES 측정을 실시하여 분광기의 미소한 편차를 보정하였다. Eu-K 흡수단의 EXAFS 는, 재단법인 고휘도광 과학 연구 센터의 대형 방사광 시설 (SPring-8) 의 빔 라인 BL19B2 제 1 헤치에 설치되어 있는 것 XAFS 측정 장치에 있어서, Si(311) 2 결정 분광기를 사용하여 측정하였다.
- [0855]  $\text{Eu-L}_3$  흡수단 XANES 및 EXAFS 스펙트럼의 측정은,  $\text{Eu-L}_3$  흡수단 (6970eV 부근) 을 포함하는 약 700eV 의 범위에서, 투과법에 의해 실시하였다. 즉, 질소 가스를 충전한 진공 길이 17cm 및 31cm 의 이온화 챔버를 각각 입

사 X 선 및 샘플을 투과한 X 선의 검출기로서 사용하고, Lambert-Beer 의 식에 따라서 X 선 흡수계수를  $\mu_t = \ln(I_0 / I)$  (여기서,  $I_0$  는 입사 X 선 강도,  $I$  는 투과 X 선 강도를 나타낸다.) 로서 정의하였다. Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 근방에 있어서는, 피크의 에너지를 정확히 얻기 위해서 측정 간격을 0.25eV (분광기의 각도로 0.0006 도) 로 하였다. Eu-K 흡수단 EXAFS 스펙트럼의 측정은, Eu-K 흡수단 (48530eV 부근) 을 함유하는 약 2000eV 의 범위에서, 투과법으로 실시하였다. 즉, 각각 아르곤 75% -크립톤 25% 혼합 가스 및 크립톤 가스를 충전한 전극 길이 17cm 및 31cm 의 이온화 챔버를 입사 X 선 및 샘플을 투과한 X 선의 검출기로서 사용하고, Lambert-Beer 의 식에 따라서 X 선 흡수계수를  $\mu_t = \ln(I_0 / I)$  으로서 정의하였다.

[0856] 측정을 위한 시료에는, 소성 후에 체를 통과시킨 형광체 분말 약 400mg, 또는 형광체 분말 약 15mg 을 60mg 정도의 질화붕소와 혼합하고, 마노 유발로 균일하게 될 때까지 혼합한 것을, 150kg 중(重)/cm<sup>3</sup> 의 압력 하에서 직경 10mm 의 정제로 성형하여 사용하였다.

[0857] 얻어진 Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 XANES 스펙트럼을, 백 그라운드 영향을 제거하기 위해서 더 미분하면, Eu<sup>2+</sup> 및 Eu<sup>3+</sup> 에서 유래하는 스펙트럼 패턴이 각각 6965-6976eV 부근, 6976-6990eV 부근에 출현되었다. 그래서, 각각의 에너지 범위 내에서의 미분 스펙트럼의 극대치와 극소치의 차를 구하여, 이것을 Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 표준 시료의 Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 XANES 미분 스펙트럼의 극대치와 극소치의 차로 나누어 규격화한 것을 Eu<sup>2+</sup>, Eu<sup>3+</sup> 피크의 강도 p, q 로서 정의하고, Eu 전체에 차지하는 Eu<sup>2+</sup> 의 비율 r 을  $r = p / (p + q)$  로서 정의하였다.

[0858] 한편, Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 EXAFS 스펙트럼 및 Eu-K 흡수단 EXAFS 스펙트럼은, 일반적인 방법에 의해서 데이터 처리를 실시하였다. 즉, 흡수단 앞의 백 그라운드를 빅토린 함수 (Victoreen function) ( $\mu_t = C\lambda^3 - D\lambda^4$ ) 유사 함수로 피팅하여 제거한 후, 흡수 시작 (absorption edge) 의 변곡점을 기준으로 하여 X 선 에너지를 파수 k 로 변환하고, 큐빅 스플라인법에 의한 원자 흡수분 제거, 강도 규격화를 거쳐 EXAFS 함수  $\chi(k)$  를 얻었다. 또, EXAFS 함수에 파수의 3 승을 곱한 함수  $k^3\chi(k)$  를 대략 3 에서 9Å<sup>-1</sup> 의 범위에서 푸리에 변환하여, 동경 구조 함수를 얻었다. 그렇게 하면, Eu 의 제 1 근접 원자 (N, O 등의 음이온) 및 제 2 근접 원자 (Si, Al, Sr, Ca 등의 양이온) 에서 유래하는 피크가, 각각 1.5 ~ 2.2Å 와 2.2 ~ 3.4Å 에 나타났기 때문에, 각각의 극대치를 t, u 로 하여, 제 2 근접 원자의 피크에 대한 제 1 근접 원자의 피크 강도비 s 를  $s = t / u$  로서 정의하였다.

[0859] <원료 금속>

[0860] 합금의 원료에 사용한 금속 단체는, 모두 불순물 농도 0.01 몰% 이하의 고순도품이다. 또한, 원료 금속의 형상은, Sr 은 덩어리상, 기타는 입자상이다.

[0861] 실시예 5-1

[0862] 제 4 에스펙트의 실시예 1 에서 합성한 형광체를 사용한다.

[0863] 얻어진 형광체의 분말 X 선 회절 측정의 결과, CaAlSiN<sub>3</sub> 과 동형의 사방정 결정상이 생성되어 있었다.

[0864] 이 형광체에 관해서, 형광 광도 분광계로 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 후술하는 참고예 5-1 의 형광체의 발광 강도를 100% 로 하여 상대 휘도를 구한 결과, 195% 이고, 발광 피크 파장은 627nm 이었다.

[0865] 형광체의 ICP 원소 분석 결과, Eu<sup>2+</sup> 의 비율, EXAFS 해석 결과를 표 6 에 나타낸다. 또한, 발광 파장 및 휘도를 표 7 에, 색도 좌표 및 참고예 5-1 을 100% 로 한 발광 피크 강도를 표 8 에 나타낸다.

[0866] 또한, Eu-K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 도 12 에, Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 XANES 스펙트럼을 도 13 에 나타낸다.

[0867] 비교예 5-1

[0868] Eu : Sr : Ca : Al : Si = 0.008 : 0.792 : 0.2 : 1 : 1 이 되도록, EuN, Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 를 아르곤 분위기에서 칭량하고, 유발 중에서 혼합하였다. 이 혼합 분말을 가열 온도를 1800℃, 압력을 180MPa, 가열 시간을 1 시간으로 한 것 외에는 실시예 5-1 과 동일한 방법으로 질화하여 형광체를 얻었다.

[0869] 이 형광체에 관해서 형광 광도 분광계로 465nm 여기에 의한 발광 특성을 측정하고, 후술하는 참고예 5-1 의 형광체의 발광 강도를 100% 로 하여 상대 휘도를 구하였다. 발광 피크 파장은 628nm 이었다. 이 형광체의

ICP 원소 분석 결과,  $\text{Eu}^{2+}$ 의 비율, EXAFS 해석 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 발광 파장 및 휘도를 표 7에 나타낸다.

[0870] 또한, Eu-K 흡수단의 EXAFS 스펙트럼을 도 12에, Eu-L<sub>3</sub> 흡수단 XANES 스펙트럼을 도 13에 나타낸다.

[0871] 도 12에 있어서, 실시예 5-1은, 비교예 5-1과 비교하여, Eu의 제 1 근접 원자(N, O 등의 음이온)에서 유래하는 피크(약 2Å의 위치에 존재한다)가 샤프하게 되어 있다. 이는, 본 발명의 형광체는 종래의 질화물 혼합법에 의해 제조된 형광체(비교예 5-1)와 비교하여, 제 1 근접 원자가 형성하는 Eu 주위의 배위 환경이 일정하게 되어 있음을 나타낸다.

[0872] 참고예 5-1

[0873] 제 2 에스펙트의 비교예 1에서 제조한 형광체를 사용하였다.

표 6

	원자비 (Al=1)						전체Eu중의 Eu <sup>2+</sup> 의 비율(%)	푸리에 변환의 제 1 근접 피크 강도 비 (%)	
	Eu	Sr	Ca	Al	Si	N		Eu-L <sub>3</sub>	Eu-K
실시예 5-1	0.0089	0.79	0.21	1	1	3.01	94	52	68
비교예 5-1	0.01	0.67	0.2	1	1.13	2.84	78	41	38

[0874]

표 7

	발광 파장 (nm)	휘도
실시예 5-1	627	195
비교예 5-1	628	143

[0875]

표 8

	색도좌표		상대 피크 강도 (%)
	x	y	
실시예 5-1	0.634	0.362	102

[0876]

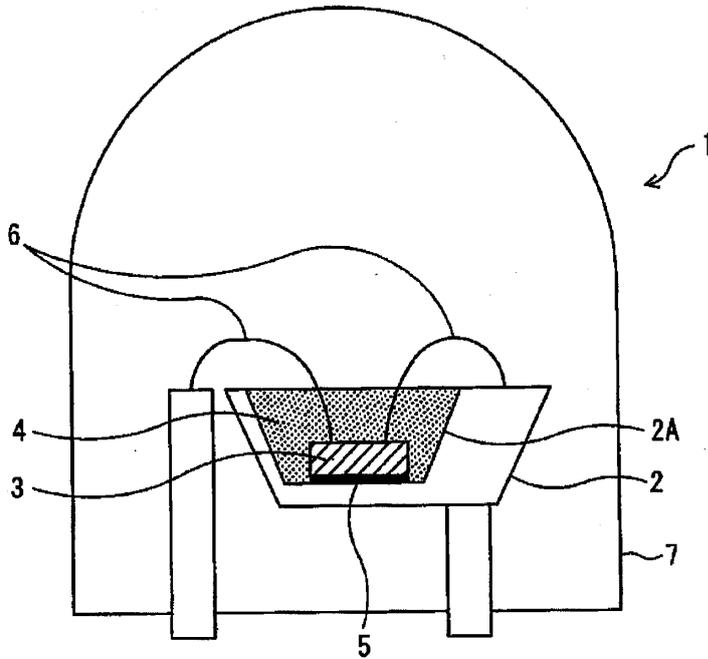
[0877] 본 발명을 특정한 양태를 사용하여 상세히 설명하였는데, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않으면서 여러 가지 변경이 가능하다는 것은 당업자에게 분명하다.

[0878] 또, 본 출원은, 2005년 4월 1일자로 출원된 일본국 특허출원(특원 2005-106285), 2006년 3월 27일자로 출원된

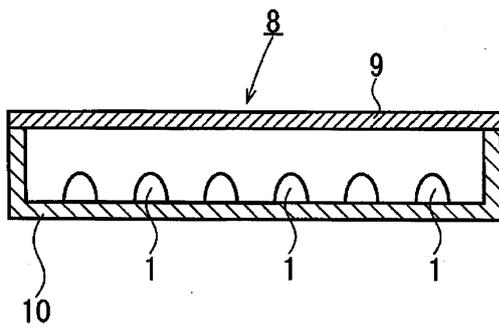
일본국 특허출원 (특원 2006-085148), 2006년 3월 27일자로 출원된 일본국 특허출원 (특원 2006-085149), 2006년 3월 27일자로 출원된 일본국 특허출원 (특원 2006-085150), 2006년 3월 28일자로 출원된 일본국 특허출원 (특원 2006-086849) 및 2006년 3월 28일자로 출원된 일본국 특허출원 (특원 2006-086850) 에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

도면

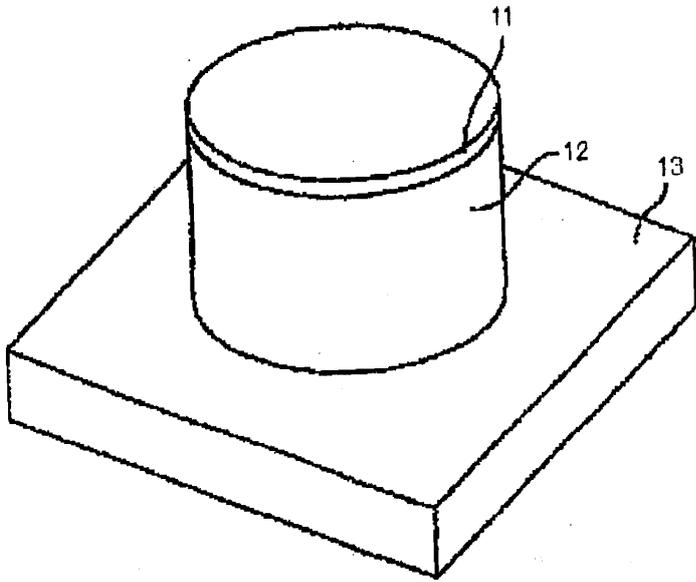
도면1



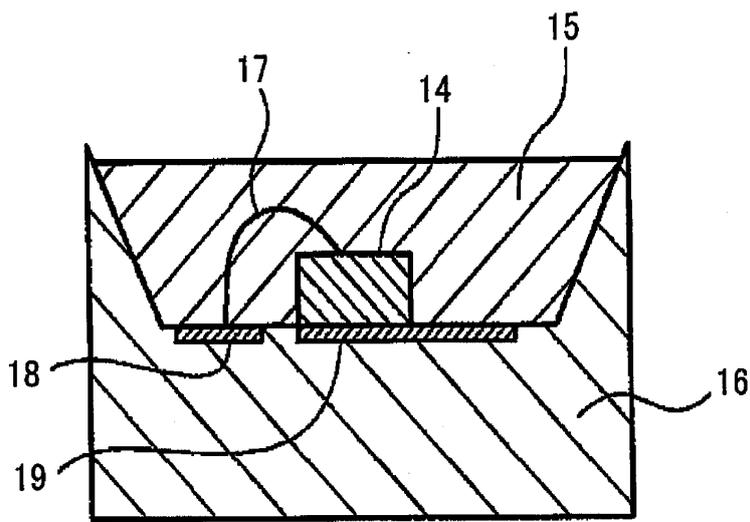
도면2



도면3

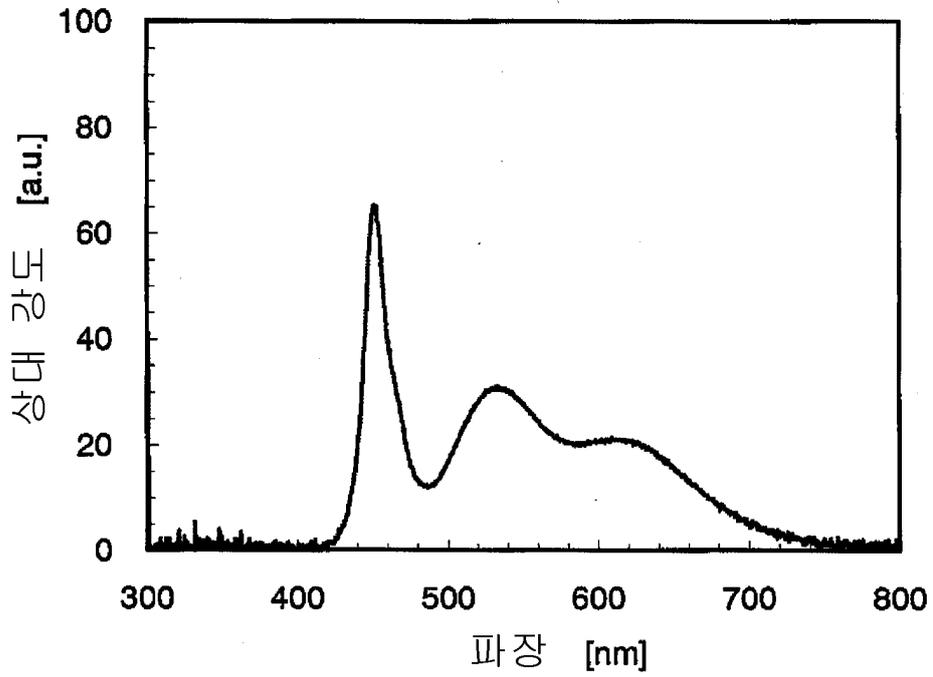


도면4



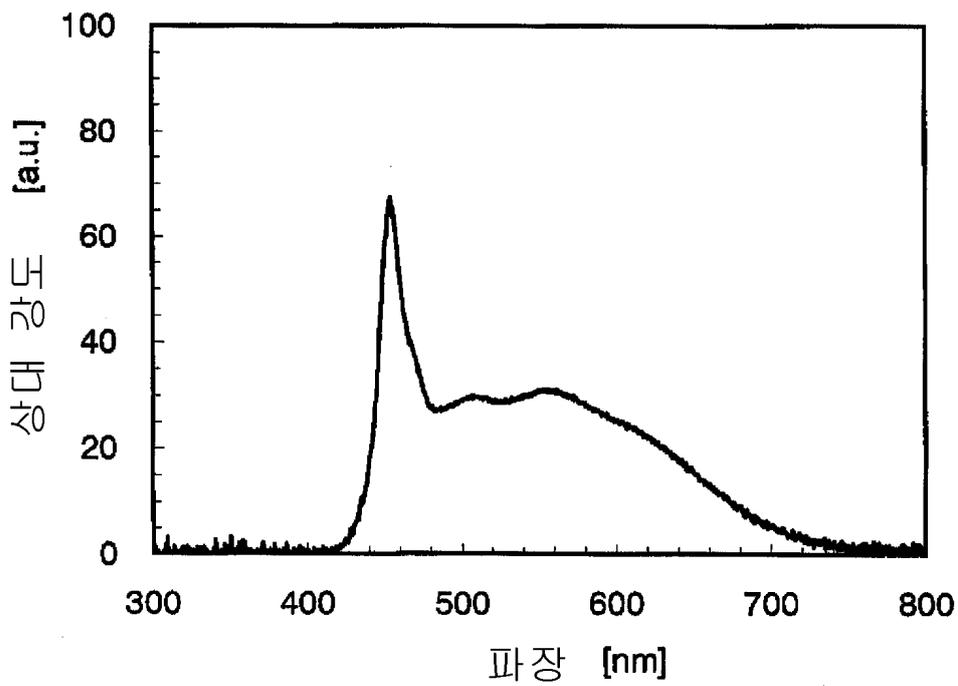
도면5

실시예 2-4

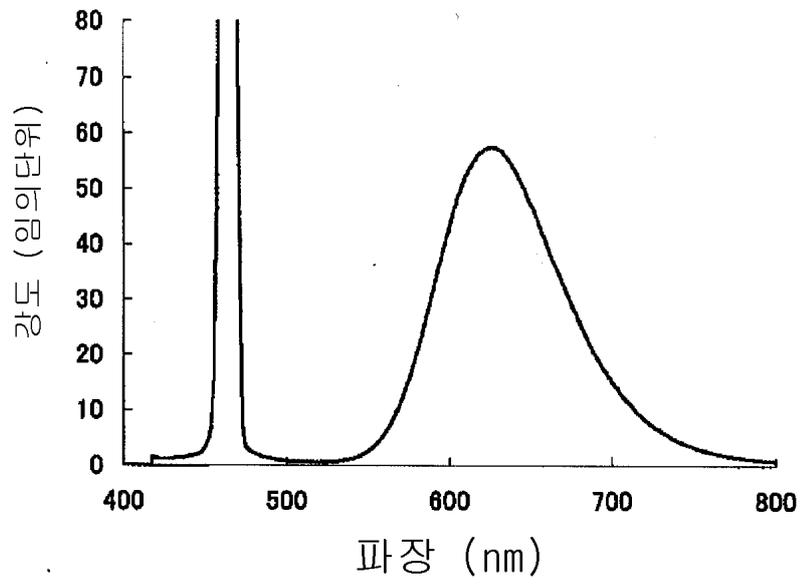


도면6

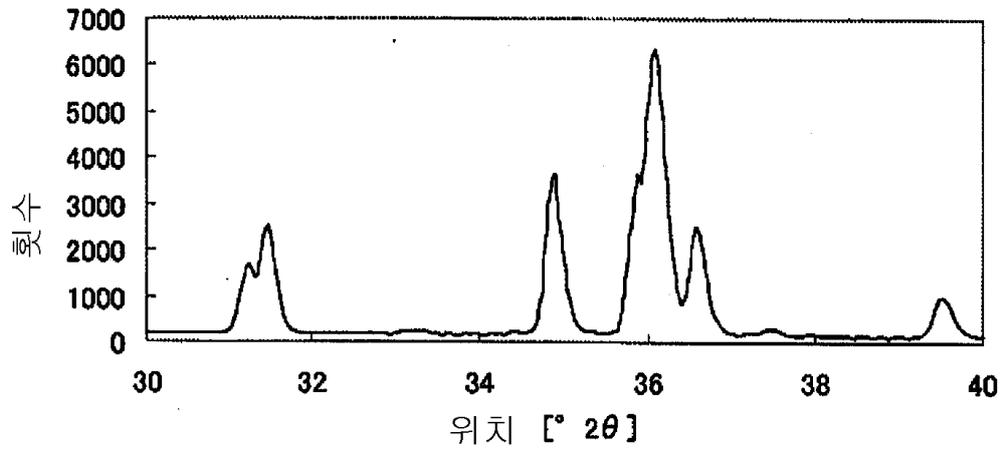
실시예 2-5



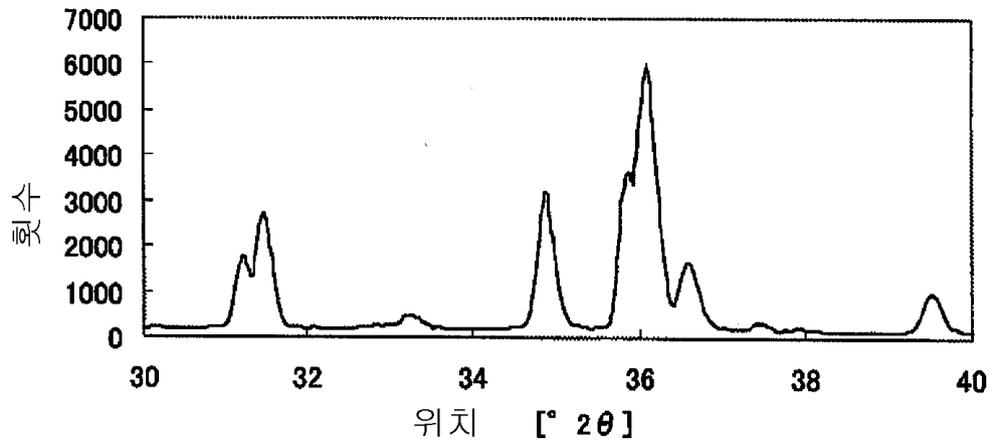
도면7



도면8

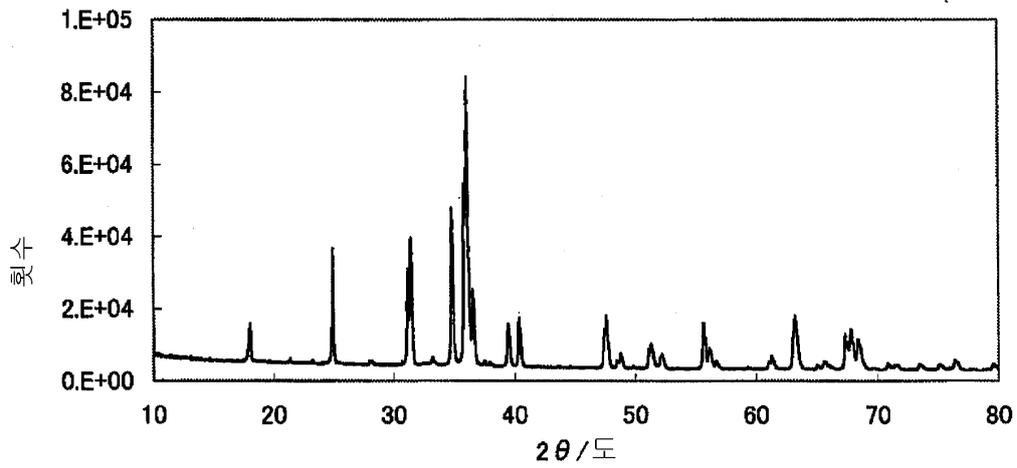


도면9



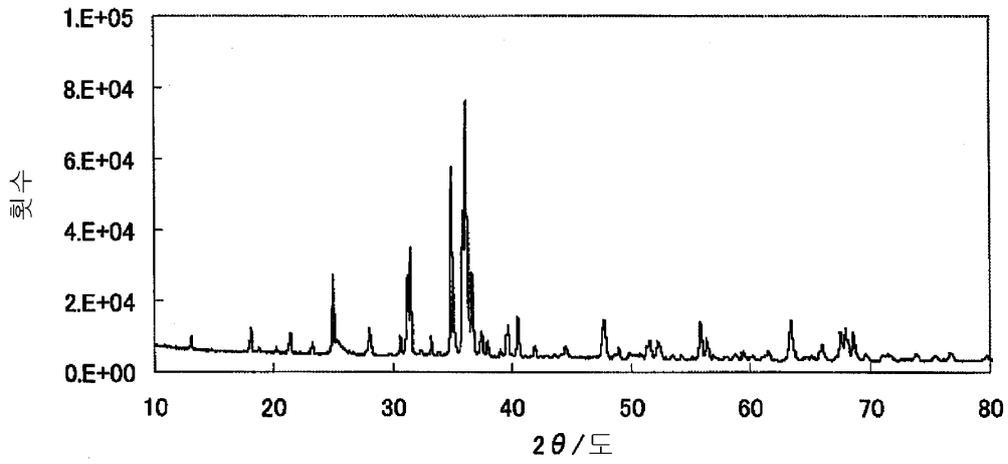
도면10

실시예 4-1

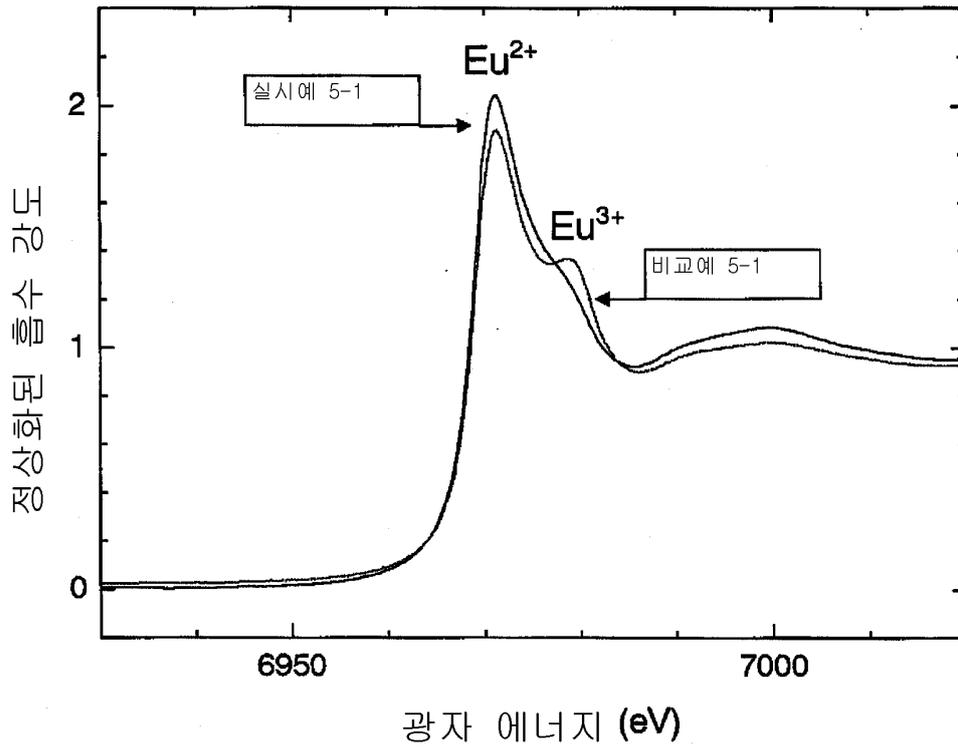


도면11

비교예 4-1



도면12



도면13

