

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09K 11/08 (2006.01)
C09K 11/71 (2006.01)
C09K 11/79 (2006.01)
C09K 11/78 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0050115
(43) 공개일자 2006년05월19일

(21) 출원번호 10-2005-0063055
(22) 출원일자 2005년07월13일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00207723 2004년07월14일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자 히라마츠, 리오스께
일본 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 도시바 코포레이션인텔
렉츄얼 프로퍼티 디비전 내
오오츠카, 가주아끼
일본 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 도시바 코포레이션인텔
렉츄얼 프로퍼티 디비전 내
시다, 나오미
일본 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 도시바 코포레이션인텔
렉츄얼 프로퍼티 디비전 내
다마따니, 마사아끼
일본 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방 1고 도시바 코포레이션인텔
렉츄얼 프로퍼티 디비전 내
우에따께, 히사요
일본 도쿄도 시나가와꾸 4쵸메 히가시시나가와 3방 1고 도시바라이팅
앤드 테크놀로지 코포레이션 내
즈쯔이, 요시히토
일본 가나가와켄 요코하마시 이소고꾸 신스기따쵸 8 도시바마테리알 캄
파니 리미티드 내

(74) 대리인 장수길
구영창

심사청구 : 있음

(54) 질소 함유 형광물질, 이의 제조 방법, 및 발광 디바이스

요약

본 발명은 탄소를 함유하는 재료로 제조된 용기(receptacle)에 2종 이상의 금속 원소를 함유하는 산화물 형광물질을 수용하고; 질소 기체를 함유하는 혼성 기체 분위기 중에서 산화물 형광물질을 소결시키는 것을 포함하는 질소-함유 형광물질의 제조 방법을 개시한다.

대표도

도 1

색인어

산화물 형광물질, 혼성 기체 분위기, 질화물 형광물질, 질소-함유 형광물질, 발광 디바이스

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 발광 디바이스의 구조를 나타내는 단면도이고;

도 2는 실시예 3의 형광물질에 의한 근-자외선-LED의 여기(excitation)로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;

도 3은 실시예 3의 형광물질에 의한 청색-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;

도 4는 실시예 7의 형광물질에 의한 근-자외선-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;

도 5는 실시예 7의 형광물질에 의한 청색-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;

도 6은 실시예 7의 형광물질의 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프이고;

도 7은 실시예 8의 형광물질에 의한 근-자외선-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 출원은 본원에 전문이 인용문헌으로 도입된 2004년 7월 14일에 출원된 선 일본 특허 출원 제2004-207723호를 기초로 하고 우선권 이익을 주장한다.

본 발명은 질소 함유 형광물질의 제조 방법, 질소 함유 형광물질, 및 질소 함유 형광물질을 사용하는 발광 디바이스에 관한 것이다.

오늘날, 다양한 분야에서 백색 발광 다이오드(백색 LED)를 사용하는 것은 증가 추세에 있다. 백색 LED는 예를 들어 LED 칩으로부터 방출된 광 일부의 파장을 이동시키는데 각각 사용된 몇 가지 종류의 형광물질로부터 방출될 몇 가지 종류의 광을 파장을 전혀 이동시키지 않으면서 LED 칩으로부터 방출된 광과 혼합하여 백색 광을 수득하는 방식으로 백색 광을 방출한다. 그러나 통상적인 백색 LED에서, 가시 광선 영역에서 장파장 측의 광을 수득하기 어렵기 때문에, 통상적인 백색 LED로부터 방출된 광은 다소 황색을 띠는 백색이 된다. 이 때문에, 디스플레이 제품용 또는 의료 기기용 조명으로 사용되는 경우에 상기 백색 광은 색조가 불충분하여 다소 적색을 띠는 백색 광을 방출할 수 있는 LED에 대한 요구가 강하다.

자외선 또는 청색 발광 다이오드가 광원으로 사용되는 경우 적색을 띠는 광을 방출할 수 있는 형광물질로서, $M_xSi_yN_z:Eu$ (식 중, M은 Ca, Sr, Ba 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고; $Z=(2/3)X+(4/3)Y$; 바람

직하게는 X=2 및 Y=5 또는 X=1 및 Y=7)으로 나타낸 조성을 갖는 질화물 형광물질이 제안되었다. 상기 형광물질은 300 내지 550 nm 범위의 단파장을 갖는 광을 흡수하고 550 내지 750 nm 범위의 장파장을 갖는 광을 방출할 수 있기 때문에, 상기 형광물질의 사용을 통해 남색, 청색 및 청색을 띠는 녹색의 가시광을 흡수하면서 자외선 영역의 광으로부터 황색 내지 적색 범위의 광을 방출할 수 있다.

앞서 언급된 질화물 형광물질은 형광물질의 기재(base) 재료, 및 활성화제로서 작용하는 정련된 금속 또는 이의 질화물을 함께 혼합하고 이어서 1,200 내지 1,600°C 범위의 온도에서 질화붕소 도가니를 사용하여 암모니아 분위기에서 소결시키는 방식으로 제조될 수 있다. 이 경우에, 분위기 기체로서 사용된 암모니아를 처리하기 위한 장치를 설치할 필요가 있고 또한, 공정이 복잡하고 대량 생산 장치를 사용할 필요가 있기 때문에, 질화물 형광물질의 제조 비용이 높아진다. 또한, 상기 질화물 형광물질을 사용하여 백색 광을 방출할 수 있는 LED를 제조하는 경우에, 황색 광 또는 청색 광을 방출할 수 있는 다른 형광물질을 상기 질화물 형광물질과 조합으로 사용할 필요가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기에 기재된 바와 같이, 통상적인 질화물 형광물질은 유용한 발광 특성을 나타내는 형광물질을 제조하는 것이 어렵고 백색 발광의 조절을 위한 적합한 혼합 비율을 결정하기가 어려운 문제점을 수반한다.

발명의 구성 및 작용

<발명의 요약>

본 발명의 한 면에 따른 질소-함유 형광물질의 제조 방법은 탄소를 함유하는 재료로 제조된 용기(receptacle)에 2종 이상의 금속 원소를 함유하는 산화물 형광물질을 수용하고; 질소 기체를 함유하는 혼성 기체 분위기 중에서 산화물 형광물질을 소결시키는 것을 포함한다.

본 발명의 다른 면에 따른 질소-함유 형광물질의 제조 방법은 질소를 함유하는 혼성 기체 분위기 중에서 하기 화학식 1로 나타낸 산화물 형광성 물질을 소결시켜 산화물 형광물질의 적어도 일부를 하기 화학식 2로 나타낸 질소-함유 형광물질로 전환시키는 것을 포함한다.

화학식 1



화학식 2



(식 중, M은 Sr, Ba 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고 Z는 Eu 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제임)

본 발명의 한 면에 따른 질소-함유 형광물질은 앞서 언급된 방법에 의해 제조된 것을 포함한다.

본 발명의 한 면에 따른 발광 디바이스는 제 1 방출 스펙트럼을 갖는 발광 원소; 및 앞서 언급된 방법에 의해 제조된 질소-함유 형광물질을 포함하는 형광 층을 포함하며, 질소-함유 형광물질이 제 1 방출 스펙트럼의 적어도 일부의 파장을 이동시켜 하나 이상의 방출 밴드로 형성되고 제 1 방출 스펙트럼의 것과 상이한 파장 영역에 속하는 제 2 방출 스펙트럼을 나타낸다.

이후, 본 발명의 실시양태가 설명될 것이다.

본 발명의 한 실시양태에 따라서 형광물질을 제조하는 방법에서, 산화물 형광물질이 원료로서 사용된다. 바람직하게는, 이 경우에 유용한 산화물 형광물질은 청색 내지 오렌지색 범위의 영역에 속하는 방출 스펙트럼을 나타내는 2종 이상의 금속 원소를 포함한다. 상기 산화물 형광물질은 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는다.

<화학식 1>

$M_2SiO_4:Z$

(식 중, M은 Sr, Ba 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고 Z는 Eu 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제임)

질화물 형광물질은 앞서 언급된 산화물 형광물질의 환원/질화 반응에 의해 수득될 수 있고, 제조된 질화물 형광물질은 전체 물체로부터 광을 방출할 수 있다. 원료로서 사용된 산화물 형광물질의 질화 반응의 조절을 통해서 질화물 형광물질 및 원료 산화물 형광물질을 포함하는 혼합된 형광물질을 수득할 수 있어서 근-자외선 또는 청색 발광 다이오드 상에 코팅하기에 적합한, 임의의 비율의 질화물 형광물질 및 원료 산화물 형광물질을 포함하는 혼합된 형광물질의 제조가 가능하다. 혼합된 형광물질에서 조성 비율((질화물 형광물질의 중량)/(산화물 형광물질의 중량))은 예를 들어, 소결 분위기(수소 등의 농도) 및 소결 조건(예컨대 온도 및 시간)을 변화시킴으로써 다양할 수 있다. 예를 들어, 분위기 중 수소의 농도가 증가되는 경우, 앞서 언급된 조성 비율은 더 높아질 것이다. 또한, 소결 온도가 더 높아지거나 소결 시간이 더 길어지는 경우에, 앞서 언급된 조성 비율은 증가될 수 있다.

별법으로, 혼합된 형광물질에서 앞서 언급된 조성 비율을 소결 후 처리에 의해 조절하는 것도 가능하다. 더욱 구체적으로, 앞서 언급된 소결에 이어서 염산, 질산, 황산 등과 같은 강산의 수용액 중에 형광물질을 침지시켜 앞서 언급된 조성 비율을 다양하게 할 수 있다. 예를 들어, 앞서 언급된 산의 농도가 pH=1로 증가되거나 침지 시간이 약 1시간 연장되는 경우에, 산화물 형광물질의 중량이 감소되어서 혼합된 형광물질에서 앞서 언급된 조성 비율이 증가할 수 있다.

본 명세서에서, 용어 "질소-함유 형광물질"은 질화물 형광물질 뿐만 아니라 질화물 형광물질 및 원료 산화물 형광물질을 포함하는 혼합된 형광물질을 포함함을 의도한다.

원료로서 사용될 산화물 형광물질은 바람직하게는 발광 특성이 미리 조정된 고휘도 산화물 형광물질일 수 있다. 혼합된 형광물질이 고휘도 산화물 형광물질의 일부의 환원/질화 반응을 통해 제조되는 경우에, 고휘도가 유지되므로 생성된 혼합된 형광물질의 휘도 또한 높을 것이다.

산화물 형광물질은 임의의 통상적인 방법에 따라 합성될 수 있다. 예를 들어, 처음에 상기 화학식 1에서 M 성분을 구성하는 원료 분말, SiO_2 분말 및 Eu_2O_3 분말을 함께 혼합한다. M 성분을 구성하는 원료 분말로서, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$ 등을 사용할 수 있다. 상기 분말의 평균 입경에 대한 임의의 특별한 제한이 없더라도, 상기 분말의 고체 반응이 균일하고 충분히 진행될 수 있도록 상기 분말의 평균 입경을 0.1 내지 10 μm 범위에 속하도록 제한하는 것이 바람직하다. 이어서 수득된 혼합물을 1,000 내지 1,400°C 범위의 온도에서 환원 질소/수소 분위기 중에서 소결시킨다. 이 경우에, 염화암모늄 등과 같은 소결 보조제를 사용하여 소결이 수행될 수 있다. 소결을 마친 후에, 산화물 형광물질을 불 밑에 의해 분쇄하고 이어서 물로 세척한다. 그 후에, 분쇄된 입자를 체질을 하여 5 내지 20 μm 범위의 입경을 갖는 산화물 형광물질을 수득하고, 이어서 건조 오븐에 의해 건조시킨다. 상기 단계를 통해, 출발 물질로서 사용될 산화물 형광물질이 수득될 수 있다. 그러나, 시장에서 입수 가능한 산화물 형광물질이 사용될 수 있다.

산화물 형광물질은 산화물 형광물질의 소결을 수행하기 위한 용기에 수용된다. 본원에 용기의 특징에 있어서 산화물 형광물질을 수용할 수 있는 한 특별한 제한이 없고 소위 도가니는 별도로 하고 플레이트-형 구조, 막대-형 구조 등과 같은 다양한 구조의 용기를 사용할 수 있다.

탄소-함유 재료로 제조된 용기는 반응계를 방해하지 않기 때문에, 순도가 높고 방출 특성이 우수한 형광물질을 수득할 수 있다. 이러한 용기의 구체적인 예는 탄소 또는 탄화규소(SiC)로 형성된 것을 포함한다. 용기는 또한 탄소 및 탄화규소의 혼합물로 형성될 수 있다. 본 발명자에 의해 이루어진 연구 결과로서 알루미늄(Al_2O_3), 질화붕소(BN) 및 석영은 하기 원인으로 인하여 본원에서 사용될 용기용 재료로서 사용하기에 부적합한 것으로 확인되었다. 즉, 알루미늄(Al_2O_3)는 질화 반응 또는 반응계를 방해하기 때문에 부적합하고, 질화붕소(BN)는 질소/수소 분위기 중에서 분해되므로 사용될 용기용 재료로서 사용하기에 부적합하고, 석영은 소결 온도에서 석영으로 제조된 용기가 용융될 수 있기 때문에 사용하기에 적합하지 않다. 이제 탄소 또는 탄화규소로 제조된 용기의 사용을 통해서 산화물 형광물질을 환원 및 질화시켜 필요한 질화물 형광물질을 수득할 수 있다.

그 안에 산화물 형광물질이 배치된 용기를 질소 기체를 함유한 환원 혼성 기체 분위기 중에서 소결시킨다. 상기 질소 기체를 함유한 환원 혼성 기체 분위기는 수소 기체 및 질소 기체를 포함하는 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다. 수소 기체와

질소 기체의 혼합 비율($H_2:N_2$)은 약 10:90 내지 70:30(부피 비율)일 수 있다. 수소 기체의 함량이 상기 하한보다 더 낮은 경우에, 산화물의 환원은 불충분할 것이다. 이와 반대로, 질소 기체의 함량이 상기 하한보다 더 낮은 경우에, 필요한 양의 질소-함유 형광물질을 수득하는 것이 불가능해질 수 있다.

산화물 형광물질의 환원/질화 반응은 예를 들어, 1,600°C 이상의 온도에서 산화물 형광물질을 소결시켜 달성될 수 있다. 상기 소결에서, 튜브로(furnace), 콤팩트 또는 고-주파 로를 사용할 수 있다. 소결 온도는 바람직하게는 1,600 내지 1,700°C 범위 이내로 제한되어야 한다. 바람직하게는, 소결은 1,600°C 이상의 온도에서 2 내지 10시간 동안 소결이 수행되는 단일 소결 단계로 수행되어야 한다. 그러나, 제 1 소결 단계가 800 내지 1,400°C 범위의 온도에서 1 내지 3시간 동안 수행되고 제 2 소결 단계가 1,600°C 이상의 온도에서 1 내지 9시간 동안 수행되는 2-단계 소결로 소결이 수행될 수 있다.

앞서 언급된 방법을 통해서, 질소 함유 형광물질이 수득될 수 있다. 상기 질소-함유 형광물질은 산화물 형광물질의 원료의 종류에 따라서 $M_2Si_5N_8:Z$ (M은 Sr, Ba 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고 Z는 Eu 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제임)로 나타낸 조성으로 형성된다. 상기 형광물질은 결정도가 우수하고 매우 투명한 입자로 형성되기 때문에, 상기 형광물질은 고휘도, 높은 에너지 효율 및 높은 양자 효율과 같은 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

수득된 생성물은 $M_2Si_5N_8:Z$ 중에 함유된 원소는 별도로 하고 원료 중에 본래 포함된 잔류 불순물을 함유할 수 있다. 이러한 잔류 불순물의 예는 Co, Mo, Ni, Cu 및 Fe를 포함한다. 상기 불순물은 방출 휘도의 저하 또는 활성화제의 활성화의 방해의 원인이 되므로, 상기 불순물은 계로부터 가능한 제거되어야 한다. 상기 불순물은 고순도 원료(산화물 형광물질)의 적용 또는 청정 실험 장비의 적용과 같은 임의의 적합한 방법에 의해 제거될 수 있다.

Eu가 $M_2Si_5N_8:Z$ 로 나타낸 조성을 갖는 형광물질에 대한 활성화제로서 사용되는 경우에, 형광물질은 약 370 내지 410 nm 범위의 근-자외선(NUV)의 파장 영역 또는 약 420 내지 470 nm 범위의 청색의 파장 영역에 속하는 제 1 방출 스펙트럼을 흡수할 수 있다. 이에 반해서, Ce이 형광물질에 대한 활성화제로서 사용되는 경우에, 형광물질은 약 370 내지 430 nm 범위의 NUV의 파장 영역에 속하는 제 1 방출 스펙트럼을 흡수할 수 있다. 사용될 원소(Eu 또는 Ce)의 종류에 상관없이, Z의 농도는 바람직하게는 $Z/(M+Z) = 0.03-0.13$ (몰 비율임)의 범위 이내로 제한되어야 한다. Z가 상기 범위에 속하는 농도로 조성 중에 포함되는 경우, 황색 내지 적색 범위의 방출 스펙트럼을 나타낼 수 있는 고휘도의 질소-함유 형광물질을 수득할 수 있다. 상기 질소-함유 형광물질은 또한 온도 특성이 우수하여 LED의 광범위한 서비스 온도, 즉 -30°C 내지 200°C 범위에 걸쳐 우수한 방출 특성을 나타낼 수 있다.

이제 본 발명의 상기 실시양태에 따른 방법의 적용을 통해서 질소-함유 형광물질을 고수율로 쉽게 제조할 수 있다. 원료 산화물 형광물질이 녹색, 황색 또는 오렌지색 광 방출을 나타낼 수 있지만, 산화물 형광물질의 환원/질화 반응을 통해서 수득된 질화물 형광물질은 모두 적색, 오렌지색 또는 황색 광 방출을 나타낼 수 있다. 따라서, 상기 질소-함유 형광물질은 발광 디바이스를 제조하는 경우 예정된 방출 색을 나타낼 수 있는 다른 형광물질과 질화물 형광물질의 혼합을 필요로 하지 않으면서 상기 질소-함유 형광물질의 제조 직후 발광 다이오드 상에 코팅할 수 있다는 점에서 유리하다.

수득된 형광물질 입자의 내습성을 강화하기 위해서, 입자 표면 상에 특별한 종류의 표면재가 제공될 수 있다. 예를 들어, 이러한 표면재로서 실리콘 수지, 에폭시 수지, 플루오로 수지, 테트라에톡시 실란(TEOS), 실리카, 규산아연(예를 들어, $ZnO \cdot cSiO_2$ ($1 \leq c \leq 4$)), 규산알루미늄(예를 들어, $Al_2O_3 \cdot dSiO_2$ ($1 \leq d \leq 10$)), 칼슘 폴리포스페이트, 실리콘 오일 및 실리콘 그리스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 입자의 표면은 이러한 표면재로 완전 피복되지 않고 부분적으로 노출될 수 있다. 즉, 앞서 언급된 물질 중 임의의 것을 함유하는 표면재가 형광물질의 입자의 표면 상에 존재하는 한, 내습성 효과가 수득될 수 있다.

표면재는 표면재의 분산액 또는 용액을 사용하여 형광물질 입자의 표면 상에 침착될 수 있다. 구체적으로, 표면재는 형광물질의 입자를 예정된 시간 동안 표면재의 분산액 또는 용액 중에 침지시키고 이어서 예를 들어 가열함으로써 건조시켜 형광물질 입자의 표면 상에 표면재를 침착시키는 방식으로 형광물질 입자의 표면 상에 침착될 수 있다. 표면재는 바람직하게는 형광물질의 입자의 부피를 기준으로 약 0.1 내지 5%로 형광물질 입자의 표면 상에 침착되어야 한다.

도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 발광 디바이스의 단면도를 나타낸다.

도 1에 나타난 발광 디바이스에서, 수지 스템(stem) (10)은 리드 프레임(lead frame)으로 형성된 도선 (11) 및 (12), 및 리드 프레임과 일체로 형성된 수지 부분 (13)을 포함한다. 수지 부분 (13)에 저부보다 더 큰 면적으로 이루어진 상단 개구부를 갖는 제 1 리세스(recess) (15)가 제공된다. 광 반사 표면 (14)은 상기 리세스 (15)의 측벽 상에 형성된다.

제 2 리세스 (17)는 제 1 리세스 (15)의 원형 저부 표면의 중심 부분에 형성된다. 발광 칩 (16)은 Ag 페이스트 등을 사용하여 제 2 리세스 (17)의 저부의 중심 부분에 장착된다. 발광 칩 (16)으로서, 자외선 광을 방출할 수 있는 것 또는 가시 복사 영역의 광을 방출할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 발광 칩 (16)의 전극(나타내지 않음)은 Au 등으로 제조된 결합 와이어 (19) 및 (20)를 통해 각각 도선 (11) 및 도선 (12)과 전기적으로 연결된다. 상기 도선 (11) 및 (12)의 배치는 다양하게 변경될 수 있다. 부수적으로, 참조 번호 (18)는 광 반사 표면을 나타내고, 참조 번호 (21)는 형광물질-함유 수지를 나타내고, 참조 번호 (22)는 밀봉체를 나타낸다.

수지 부분 (13)에 형성된 제 2 리세스 (17) 내부에, 형광물질 층(형광물질-함유 수지) (21)이 배치된다. 상기 형광물질 층 (21)은 실리콘 수지로 형성된 수지 층 중에 본 발명의 한 실시양태의 형광물질을 예를 들어 5 내지 50 중량% 범위의 비율로 분산시켜 형성될 수 있다.

발광 칩 (16)으로서, n-형 전극 및 p-형 전극 둘 다가 동일한 표면 상에 형성된 플립-칩 형의 칩을 사용하는 것도 가능하다. 이 경우에, 도선의 제공이 더 이상 필요하지 않기 때문에, 도선의 절단 또는 박피와 같은 문제점, 또는 도선에 의한 광 흡수와 같은 도선의 제공으로부터 유래되는 문제점을 제거하여서 신뢰도 및 휘도가 우수한 반도체 발광 디바이스를 수득할 수 있다. 또한, 발광 칩 (16)을 제조하는데 n-형 기판을 사용함으로써 하기 구조체가 제조될 수 있다. 더욱 구체적으로, n-형 전극은 n-형 기판의 배면 상에 형성되고 p-형 전극은 기판 상에서 반도체 층의 상부 표면 상에 형성된다. 이어서, 도선이 설치되어 이를 각각 n-형 전극 및 p-형 전극에 연결한다. n-형 전극 및 p-형 전극은 와이어를 사용하여 각각 다른 도선과 연결된다.

발광 칩 (16)의 크기 및 제 1 리세스 (15) 및 제 2 리세스 (17)의 크기 및 구성에 있어서, 형광물질이 효과적으로 광을 방출할 수 있는 한 이들은 임의로 변형될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서 다른 형광물질은 360 nm 내지 550 nm 범위의 파장을 갖는 광을 사용한 여기를 통해 청색을 띄는 녹색-적색을 띄는 광을 방출할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에서 다른 형광물질이 청색-방출 형광물질 및 적색-방출 형광물질과 조합으로 사용되는 경우에, 또한 백색 광을 수득할 수 있다.

본 발명의 한 실시양태에서 다른 형광물질로 제조된 형광물질 층은 발광 디바이스를 제조하기 위해 제 1 방출 스펙트럼을 갖는 반도체 발광 원소와 조합으로 사용될 수 있다. 상기 형광물질은 제 1 방출 스펙트럼의 적어도 일부 또는 전부의 파장을 이동시켜 하나 이상의 방출 밴드로 형성되고 제 1 방출 스펙트럼의 것과 상이한 파장 영역에 속하는 제 2 방출 스펙트럼을 생성할 수 있다. 따라서, 청색, 녹색, 황색 및 적색 이외에 다양한 색의 광을 방출할 수 있는 발광 디바이스를 수득할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따른 질소-함유 형광물질의 일례로서, 알칼리토금속-기재 질소-함유 규화물 형광물질을 사용할 수 있다. 상기 형광물질은 앞서 언급된 화학식 1 (M은 Si, Ba 또는 Ca이고 Z는 Eu 또는 Ce임)로 나타낼 수 있는 것과 상응하고, 자외선-청색 영역에 속하는 단파장, 즉 250 내지 550 nm 범위의 파장의 광을 흡수할 수 있고 오렌지색-적색 영역에 속하는 장파장, 즉 580 내지 780 nm 범위의 파장의 광을 방출할 수 있다.

상기에 설명한 바와 같이, 본 발명의 실시양태에 따라서, 방출 특성이 우수한 질소-함유 형광물질을 쉽게 합성할 수 있고, 상기 질소-함유 형광물질의 사용을 통해 안정성이 우수하고 우수한 백색 광을 일정하게 방출할 수 있는 발광 디바이스를 제조할 수 있다.

이후, 본 발명은 구체적인 실시예를 참조로 더욱 상세하게 설명될 것이다.

첫째로, M 성분에 대한 원료로서 SrCO₃ 분말(평균 입경은 2.4 μm), M 성분에 대한 다른 원료로서 BaCO₃ 분말(평균 입경은 2.6 μm), SiO₂ 분말(평균 입경은 0.9 μm), 및 활성화제 Z에 대한 원료로서 Eu₂O₃ 분말(평균 입경은 1.1 μm)을 사용하여 산화물 형광물질을 합성하였다. 부수적으로, 상기 SrCO₃, BaCO₃, Eu₂O₃ 및 SiO₂ 분말을 각각 1.84:0.12:0.04:1.00의 몰 비율로 함께 혼합하였다. 수득된 혼합물을 알루미늄 도가니에 넣고 환원 질소/수소 혼성 기체 분위기 중에서 1,000 내지 1,400°C 범위의 온도에서 3 내지 7시간 동안 소결시켰다. 상기 소결 단계로부터 수득된 생성물을 X-선 분말 회절 장치를 사용함으로써 검사하여 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu의 조성을 갖는다는 것을 확인하였다.

수득된 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu 형광물질을 분쇄하고, 물로 세척하고, 체질하고 건조하여 질소-함유 형광물질을 위한 원료(산화물 형광물질)를 수득하였다.

분쇄된 산화물 형광물질을 탄소 도가니에 넣고 수소 기체 대 질소 기체를 1:1의 부피 비율로 공급하여 형성된 환원 혼성 기체 분위기 중에서 1,630°C의 온도로 소결시켰다. 8시간 동안 소결을 계속한 후에, 형광 현미경으로 생성물을 검사하여, 생성물이 (Sr,Ba)₂Si₅N₈:Eu 및 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu(부피 비율은 90:10임)를 함유하는 혼합된 형광물질로 형성되었음을 확인하였다. 상기 형광물질은 이후 실시예 1로 나타낼 것이다.

또한, 앞서 언급된 SrCO₃ 분말 이외에, BaCO₃ 분말 및 CaCO₃ 분말을 M 성분을 위한 원료로서 제조할 수도 있다. 앞서 언급된 Eu₂O₃ 분말 이외에, Ce₂O₃ 분말을 활성화제 Z에 대한 원료로서 제조할 수도 있다. 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 소결 조건 뿐만 아니라 상기 원료의 조성을 다양하게 변화시켜, 본 발명의 한 실시양태를 나타내는 방법에 따라서 실시예 2 내지 10의 형광물질의 합성을 수행하였다.

[표 1]

번호	원료 물질의 조성	소결 조건				생성물의 조성 비율*
		온도 (°C)	시간 (h)	분위기 H ₂ /N ₂	도가니	
1	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu	1630	8	1:1	탄소	90/10
2	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu	1630	3	1:3	탄소	10/90
3	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu	1630	2.5	1:1	탄소	50/50
4	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu	1630	3	1:1	탄소	60/40
5	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu	1630	10	1:1	SiC	70/30
6	(Ba, Ca) ₂ SiO ₄ :Eu	1650	2.5	1:3	탄소	25/75
7	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Eu	1630	10	1:1	탄소	100/0
8	(Sr, Ba) ₂ SiO ₄ :Ce	1600	3	1:1	탄소	10/90
9	Sr ₂ SiO ₄ :Ce	1600	3	1:1	탄소	10/90
10	Ba ₂ SiO ₄ :Ce	1600	3	1:1	탄소	30/70

* (질화물 형광 물질의 중량) / (산화물 형광 물질의 중량)

도 2는 실시예 3의 형광물질에 의한 근-자외선-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내고 도 3은 실시예 3의 형광물질에 의한 청색-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타낸다. 도 2에서, 380 내지 430 nm 부근의 영역은 제 1 방출 스펙트럼에 상응한다. 실시예 3의 형광물질은 약 380 내지 430 nm의 파장을 갖는 광에 의해 여기되고 약 550

내지 780 nm(제 2 방출 스펙트럼)의 광을 방출할 수 있었다. 도 3에서, 440 내지 520 nm 부근의 영역은 제 1 방출 스펙트럼에 상응한다. 실시예 3의 형광물질은 약 440 내지 520 nm의 파장을 갖는 광에 의해 여기되고 약 560 내지 780 nm(제 2 방출 스펙트럼)의 광을 방출할 수 있었다.

또한, 도 4는 실시예 7의 형광물질에 의한 근-자외선-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타내고 도 5는 실시예 7의 형광물질에 의한 청색-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타낸다. 도 4에서, 380 내지 430 nm 부근의 영역은 제 1 방출 스펙트럼에 상응한다. 실시예 7의 형광물질은 약 380 내지 430 nm의 파장을 갖는 광에 의해 여기되고 약 570 내지 780 nm(제 2 방출 스펙트럼)의 광을 방출할 수 있었다. 도 5에서, 440 내지 520 nm 부근의 영역은 제 1 방출 스펙트럼에 상응한다. 실시예 7의 형광물질은 약 440 내지 520 nm의 파장을 갖는 광에 의해 여기되고 약 570 내지 780 nm(제 2 방출 스펙트럼)의 광을 방출할 수 있었다. 도 6은 실시예 7의 형광물질의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 도 6으로부터 근-자외선-LED의 방출 스펙트럼(즉 380 내지 430 nm 부근) 뿐만 아니라 청색-LED의 방출 스펙트럼(즉 440 내지 520 nm 부근)을 포함하는 제 1 방출 스펙트럼에 의해 실시예 7의 형광물질을 여기시킬 수 있음을 인지할 수 있을 것이다.

도 7은 실시예 8의 형광물질이 약 380 내지 430 nm의 파장을 갖는 광에 의해 여기되고 약 470 내지 700 nm(제 2 방출 스펙트럼)의 광을 방출할 수 있음을 나타내는 실시예 8의 형광물질에 의한 근-자외선-LED의 여기로부터 수득된 방출 스펙트럼을 나타낸다.

일반적으로, 근-자외선(NUV) LED를 사용하여 백색 LED를 제조하는 경우에, 청색 형광물질, 황색(녹색) 형광물질 및 적색 형광물질을 소정의 비율로 함께 혼합하고 수지 중에 분산시켜 분산액을 수득하고 이어서 이것을 형광물질 층으로서 NUV-LED 칩 상에 침착시켜 백색 LED를 제조한다. 이에 반해서, 청색-LED를 사용하여 백색 LED를 제조하는 경우에, 황색(녹색) 형광물질 및 적색 형광물질을 소정의 비율로 함께 혼합하고 이어서 마찬가지로 이것을 형광물질 층으로서 청색-LED 칩 상에 침착시켜 백색 LED를 제조한다.

상기에 설명한 대로, 소결 조건이 최적화되는 경우에, 본 발명의 한 실시양태를 나타내는 방법의 적용을 통해 산화물 형광물질 및 질화물 형광물질을 포함하는 혼합된 형광물질을 수득할 수 있다. 청색-LED가 사용되는 경우에, 황색(녹색) 형광물질 및 적색 형광물질을 포함하는 상기 형광물질이 사용되기 때문에 혼합된 형광물질을 수지와 혼합하고 마찬가지로 청색-LED 칩 상에 코팅하여 백색 LED를 제조한다. NUV-LED가 사용되는 경우에, 오직 청색 형광물질만 혼합된 형광물질과 혼합한다.

소결 조건이 최적화되는 경우에, 본 발명의 한 실시양태를 나타내는 형광물질의 사용을 통해 상이한 색을 방출할 수 있는 다른 형광물질과의 혼합 공정을 필요로 하지 않으면서 수지 중에 단지 형광물질의 분산액을 사용함으로써 형광물질 층을 형성할 수 있다. 그러므로, 본 발명은 백색 LED의 제조 방법을 단순화할 수 있다는 점에서 유리하다.

본 발명의 실시양태에 따라서, 유용한 백색 발광 특성을 나타낼 수 있는 형광물질을 효과적으로 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시양태에 따라서, 백색 발광 디바이스의 제조에서 발광 다이오드와 조합으로 색조가 쉽게 조절될 수 있는 형광물질을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시양태에 따라서, 디스플레이 제품용 또는 의료 기기용 조명으로서 꽤 적합한 백색 광을 방출할 수 있는 발광 디바이스를 제공할 수 있다.

추가 장점 및 변형은 당업계에 숙련자에게 쉽게 발생할 수 있을 것이다. 그러므로, 더 넓은 면에서 본 발명은 본원에 나타내고 기재된 구체적 세부사항 및 대표적인 실시양태에 제한되는 것이 아니다. 따라서, 첨부된 청구항 및 이들의 등가물에 의해 정의된 일반적인 발명의 개념의 사상 또는 범주에 벗어나지 않으면서 다양한 변형이 이루어질 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 유용한 백색 발광 특성을 나타내는 질화물 형광물질의 제조 방법 및 이를 이용한 발광 디바이스를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소를 함유하는 재료로 제조된 용기(receptacle)에 2종 이상의 금속 원소를 함유하는 산화물 형광물질을 수용하고;

질소 기체를 함유하는 혼성 기체 분위기 중에서 산화물 형광물질을 소결시키는 것을 포함하는 질소-함유 형광물질의 제조 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 용기가 탄화규소 또는 탄소를 포함하는 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 혼성 기체 분위기가 환원 혼성 기체 분위기인 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 혼성 기체 분위기가 수소 기체 함유 분위기인 방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 수소 기체와 질소 기체의 혼합비($H_2:N_2$)가 10:90 내지 70:30인 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 산화물 형광물질이 하기 화학식 1로 나타낸 조성을 갖는 방법.

<화학식 1>

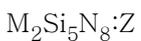


(식 중, M은 Sr, Ba 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고 Z는 Eu 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제임)

청구항 7.

제 1항에 있어서, 질소-함유 형광물질이 하기 화학식 2로 나타낸 조성을 갖는 방법.

<화학식 2>



(식 중, M은 Sr, Ba 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고 Z는 Eu 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제임)

청구항 8.

제 1항에 있어서, 소결을 1,600℃ 이상의 온도에서 2 내지 10시간 동안 수행하는 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 소결을 처음에 800℃ 내지 1,400℃ 범위의 온도에서 1 내지 3시간 동안 수행하고 이어서 1,600℃ 이상의 온도에서 1 내지 9시간 동안 수행하는 방법.

청구항 10.

질소 기체를 함유하는 혼성 기체 분위기 중에서 하기 화학식 1로 나타낸 산화물 형광물질을 소결시켜 산화물 형광물질의 적어도 일부를 하기 화학식 2로 나타낸 질소-함유 형광물질로 전환시키는 것을 포함하는 질소-함유 형광물질의 제조 방법.

<화학식 1>



<화학식 2>



(식 중, M은 Sr, Ba 및 Ca으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 것이고 Z는 Eu 및 Ce으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 활성화제임)

청구항 11.

제 10항에 있어서, 산화물 형광물질을 소결시키기 이전에 탄소를 함유하는 재료로 제조된 용기에 산화물 형광물질을 수용하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 용기가 탄화규소 또는 탄소를 포함하는 방법.

청구항 13.

제 10항에 있어서, 혼성 기체 분위기가 환원 혼성 기체 분위기인 방법.

청구항 14.

제 10항에 있어서, 혼성 기체 분위기가 수소 기체 함유 분위기인 방법.

청구항 15.

제 14항에 있어서, 수소 기체와 질소 기체의 혼합비(H₂:N₂)가 10:90 내지 70:30인 방법.

청구항 16.

제 10항에 있어서, 소결을 1,600℃ 이상의 온도에서 2 내지 10시간 동안 수행하는 방법.

청구항 17.

제 1항에 따른 방법에 따라 제조된 질소-함유 형광물질.

청구항 18.

제 10항에 따른 방법에 따라 제조된 질소-함유 형광물질.

청구항 19.

제 1 방출 스펙트럼을 갖는 발광 원소; 및

제 1항에 따른 방법에 의해 제조된 질소-함유 형광물질을 포함하는 형광 층

을 포함하며, 질소-함유 형광물질이 제 1 방출 스펙트럼의 적어도 일부의 파장을 이동시켜 하나 이상의 방출 밴드로 형성되고 제 1 방출 스펙트럼의 것과 상이한 파장 영역에 속하는 제 2 방출 스펙트럼을 나타내는 발광 디바이스.

청구항 20.

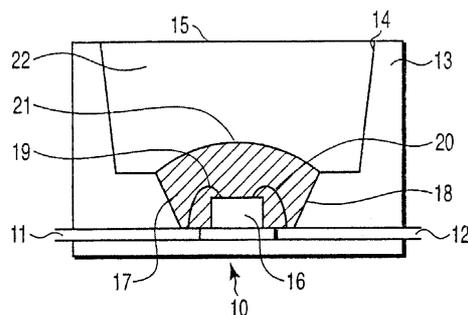
제 1 방출 스펙트럼을 갖는 발광 원소; 및

제 10항에 따른 방법에 의해 제조된 질소-함유 형광물질을 포함하는 형광 층

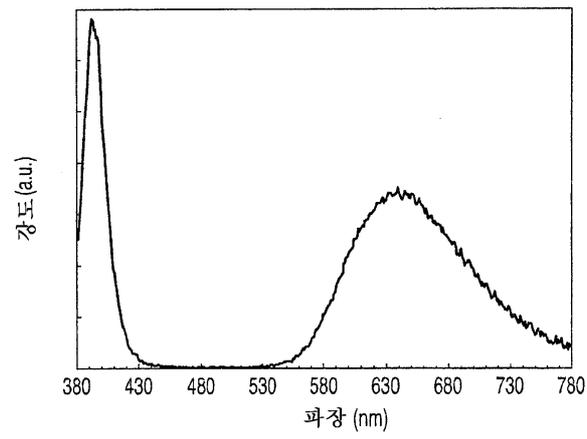
을 포함하며, 질소-함유 형광물질이 제 1 방출 스펙트럼의 적어도 일부의 파장을 이동시켜 하나 이상의 방출 밴드로 형성되고 제 1 방출 스펙트럼의 것과 상이한 파장 영역에 속하는 제 2 방출 스펙트럼을 나타내는 발광 디바이스.

도면

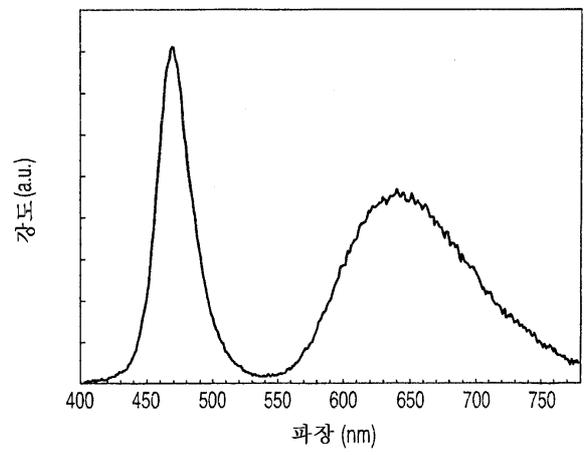
도면1



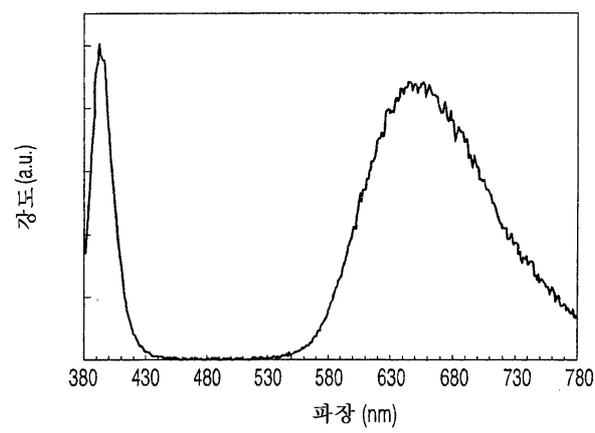
도면2



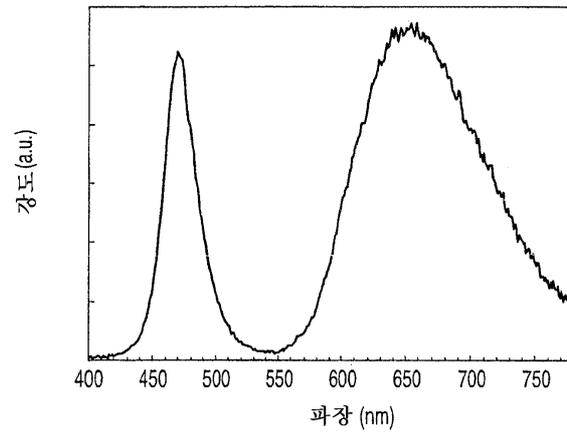
도면3



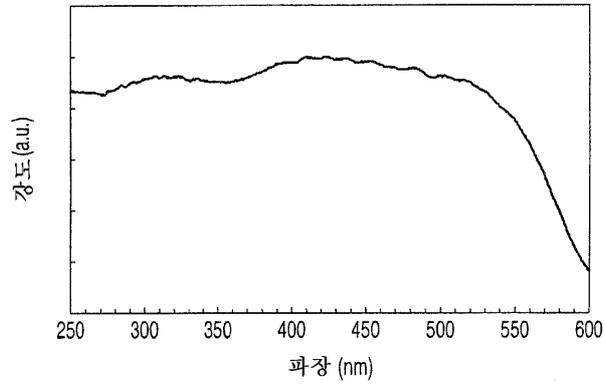
도면4



도면5



도면6



도면7

