



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월13일  
(11) 등록번호 10-2635866  
(24) 등록일자 2024년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)  
H01S 5/02 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/7774 (2023.05)  
H01L 33/502 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7016121  
(22) 출원일자(국제) 2017년01월13일  
심사청구일자 2021년09월10일  
(85) 번역문제출일자 2017년06월13일  
(65) 공개번호 10-2019-0024557  
(43) 공개일자 2019년03월08일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/000935  
(87) 국제공개번호 WO 2018/008171  
국제공개일자 2018년01월11일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2016-132126 2016년07월04일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100010922 A  
KR1020130065212 A  
KR1020130098322 A

(73) 특허권자  
파나소닉 아이피 매니지먼트 가부시키키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 주오쿠 시로미 2-1-61  
(72) 발명자  
넷타 미쓰루  
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006  
반치 파나소닉 주식회사 내  
이나다 야스히사  
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006  
반치 파나소닉 주식회사 내  
나가오 노부아키  
일본 오오사카후 가도마시 오오아자 가도마 1006  
반치 파나소닉 주식회사 내  
(74) 대리인  
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 22 항

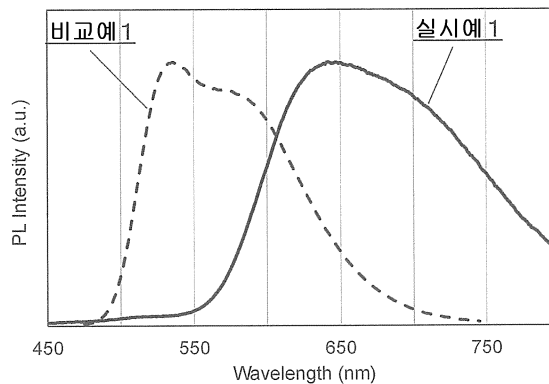
심사관 : 한정석

(54) 발명의 명칭 형광체 및 발광 장치

(57) 요약

형광체는, 화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$ 를 가지는 결정상을 함유한다. M은, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이다.  $\beta$ 는, Si를 50몰% 이상 포함한다.  $\gamma$ 는, N을 80몰% 이상 포함한다.  $0 < x \leq 0.6$ 이다.  $0 \leq y \leq 1.0$ 이다.  $0 \leq z \leq 1.0$ 이다. 파장 600nm 이상 800nm 이하에 발광 스펙트럼의 최대 피크를 가진다. 파장 500nm 이상 600nm 이하에 여기 스펙트럼의 제1의 피크를 가진다.

대표도 - 도14



(52) CPC특허분류  
*H01S 5/02* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$ 를 가지는 결정상을 함유하고,

M은, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이며,

$\beta$ 는 Si를 50몰% 이상 포함하고, 또한, Al을 포함하고,

$\gamma$ 는 N을 80몰% 이상 포함하며,

$0 < x \leq 0.6$ 이고,

$0 \leq y \leq 1.0$ 이며,

$0 \leq z \leq 1.0$ 이고,

파장 600nm 이상 800nm 이하에 발광 스펙트럼의 최대 피크를 가지며,

파장 500nm 이상 600nm 이하에 여기 스펙트럼의 제1의 피크를 가지는, 형광체.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 M은 La를 90몰% 이상 포함하는, 형광체.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기  $\beta$ 는 Ga를 더 포함하는, 형광체.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기  $\beta$ 의  $(100x/6)$ 몰% 이상은, Al 및 Ga로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소인, 형광체.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기  $\gamma$ 는 O를 더 포함하는, 형광체.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 x는  $0.015 \leq x \leq 0.3$ 을 만족하는, 형광체.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

파장 350nm 이상 500nm 미만에서 상기 여기 스펙트럼의 제2의 피크를 가지는, 형광체.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 제1 또는 제2의 피크는 상기 여기 스펙트럼의 최대 피크인, 형광체.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 결정상의 1/e발광 수명이 100ns 이하인, 형광체.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

Cu-K α 선으로 측정된 X선 회절 패턴에 있어서,

$2\theta=17.8^\circ$  이상  $18.8^\circ$  이하,

$2\theta=26.2^\circ$  이상  $27.2^\circ$  이하,

$2\theta=27.2^\circ$  이상  $28.2^\circ$  이하,

$2\theta=30.5^\circ$  이상  $31.5^\circ$  이하,

$2\theta=32.8^\circ$  이상  $33.8^\circ$  이하, 및,

$2\theta=35.8^\circ$  이상  $36.8^\circ$  이하에 회절 피크를 가지는 결정상을 함유하는, 형광체.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

Ce의 K흡수단의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 동경 분포 함수 스펙트럼에 있어서, Ce의 제1 근접각(first neighbor shell)의 피크의 높이가, Ce의 제2 근접각(second neighbor shell)의 피크의 높이보다 낮은, 형광체.

**청구항 12**

화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}B_6Y_{11-z}$ 를 가지는 결정상을 함유하고,

M은, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이며,

β는 Si를 50몰% 이상 포함하고, 또한, Al을 포함하고,

γ는 N을 80몰% 이상 포함하며,

$0 < x \leq 0.6$ 이고,

$0 \leq y \leq 1.0$ 이며,

$0 \leq z \leq 1.0$ 이고,

Ce의 K흡수단의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 동경 분포 함수 스펙트럼에 있어서, Ce의 제1 근접각의 피크의 높이가, Ce의 제2 근접각의 피크의 높이보다 낮은, 형광체.

**청구항 13**

청구항 11 또는 청구항 12에 있어서,

상기 제1 근접각의 피크의 높이가, 상기 제2 근접각의 피크의 높이의 0.8배 이상 0.9배 이하인, 형광체.

**청구항 14**

청구항 1 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

Ce의 K흡수단의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 동경 분포 함수 스펙트럼으로부터 얻어지는, Ce의 제1 근접각의 배위수가 7배위인, 형광체.

**청구항 15**

화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}B_6Y_{11-z}$ 를 가지는 결정상을 함유하고,

M은, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이며,

$\beta$ 는 Si를 50몰% 이상 포함하고, 또한, Al을 포함하고,

$\gamma$ 는 N을 80몰% 이상 포함하며,

$0 < x \leq 0.6$ 이고,

$0 \leq y \leq 1.0$ 이며,

$0 \leq z \leq 1.0$ 이며,

Ce의 K흡수단의 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 동경 분포 함수 스펙트럼으로부터 얻어지는, Ce의 제1 근접각의 배위수가 7배위인, 형광체.

**청구항 16**

청구항 1 내지 청구항 12, 및 청구항 15 중 어느 한 항에 있어서,

상기  $y$ 는 0이며, 상기  $z$ 는 0인, 형광체.

**청구항 17**

파장 600nm 이하의 광을 발하는 여기 광원과,

상기 여기 광원이 발하는 광이 조사되며, 상기 광보다 장파장의 형광을 발하는, 청구항 1 내지 청구항 12, 및 청구항 15 중 어느 한 항에 기재된 형광체를 구비하는, 발광 장치.

**청구항 18**

청구항 17에 있어서,

상기 여기 광원은, 파장 500nm 이상 600nm 이하의 광을 발하는, 발광 장치.

**청구항 19**

청구항 17에 있어서,

상기 여기 광원은, 파장 420nm 이상 480nm 이하의 광을 발하는, 발광 장치.

**청구항 20**

청구항 17에 있어서,

상기 여기 광원은, LED(Light Emitting Diode) 또는 LD(Laser Diode)인, 발광 장치.

**청구항 21**

청구항 17에 있어서,

상기 형광체를 제1의 형광체로 하고,

상기 여기 광원이 발하는 광이 조사되며, 상기 광보다 장파장의 형광을 발하는, 제2 형광체를 더 구비하고,

상기 제2 형광체는, 파장 500nm 이상 600nm 이하에 발광 스펙트럼의 최대 피크를 가지는, 발광 장치.

**청구항 22**

청구항 21에 있어서,

상기 제2 형광체는, 황색광을 발하는 형광체이며,

상기 여기 광원이 발하는 광이 조사되며, 녹색광을 발하는 제 3 형광체를 더 구비하는, 발광 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는, 형광체 및 발광 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 백색 LED(Light Emitting Diode)나 레이저 여기 광원과 같은 고체 광원이 널리 이용되게 되었다. 현재의 일반적인 백색 LED는, 청색 발광 소자(청색 LED칩)와 형광체를 조합한 구성을 가지고 있다. 이러한 일반적인 백색 LED에서는, 청색 LED칩으로부터의 광의 일부를 형광체로 색변환하고, 청색 LED칩으로부터의 청색광과 형광체로부터의 발광을 혼합하여 백색광이 만들지고 있다. 보다 최근에는, LD(Laser Diode)와 형광체의 조합에 의한 고효율 백색 발광 장치의 개발도 행해지고 있다. 백색 고체 광원으로서, 현재, 청색 LED칩 또는 청색 LD와 황색 형광체의 조합이 주류이지만, 연색성, 색재현성 등을 높이는 목적, 혹은 색온도가 낮은 백색을 얻는 목적으로, 청색 광원과 황색 형광체에 더하여 적색 형광체를 조합한 백색광원의 개발이 행해지고 있다.

[0003] 종래, 일반식  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  (이하 YAG : Ce로 생략한다)나, 특허 문헌 1에 나타나 있는 일반식  $La_3Si_6N_{11} : Ce^{3+}$  (이하 LSN : Ce로 생략한다)와 같이, Ce를 발광 중심으로 한 황색 형광체가 알려져 있다. 또, 특허 문헌 2에 나타나 있는 일반식  $(Sr, Ca)AlSiN_3 : Eu^{2+}$  (이하 CASN : Eu로 생략한다)와 같이, Eu를 발광 중심으로 한 적색 형광체가 알려져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 특허 제4459941호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허 제3837588호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 개시는, Ce를 발광 중심으로 한 형광체를 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 개시의 일 양태에 있어서의 형광체는, 화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$  를 가지는 결정상을 함유한다. M은, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이다.  $\beta$  는, Si를 50몰% 이상 포함한다.  $\gamma$  는, N을 80몰% 이상 포함한다.  $0 < x \leq 0.6$ 이다.  $0 \leq y \leq 1.0$ 이다.  $0 \leq z \leq 1.0$ 이다. 파장 600nm 이상 800nm 이하에 발광 스펙트럼의 최대 피크를 가진다. 파장 500nm 이상 600nm 이하에 여기 스펙트럼의 제1의 피크를 가진다.

[0007] 본 개시의 포괄적 또는 구체적인 양태는, 형광체, 소자, 장치, 시스템, 차량, 제조 방법, 또는, 이들의 임의의 조합으로 실현되어도 된다.

**발명의 효과**

[0008] 본 개시의 형광체는, Ce를 발광 중심으로 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 도 1은, 진공 중 및 결정 중에 있어서의  $Ce^{3+}$ 의 에너지 준위도이다.

- 도 2는, 4f 궤도와 5d 궤도 간의 배위 좌표 모델도이다.
- 도 3은, 구조 최적화를 행한 후의  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 의  $1 \times 1 \times 3$  슈퍼셀 구조를 나타내는 도이다.
- 도 4는, A사이트의 La를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행한 후의  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의  $1 \times 1 \times 3$  슈퍼셀 구조를 나타내는 도이다.
- 도 5는, B사이트의 La를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행한 후의  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의  $1 \times 1 \times 3$  슈퍼셀 구조를 나타내는 도이다.
- 도 6은, A사이트의 La를 Ce로 치환하고, Si사이트를 Al로, N사이트를 O로 치환하고, 구조 최적화를 행한 후의  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의  $1 \times 1 \times 3$  슈퍼셀 구조를 나타내는 도이다.
- 도 7은, B사이트의 La를 Ce로 치환하고, Si사이트를 Al로, N사이트를 O로 치환하고, 구조 최적화를 행한 후의  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의  $1 \times 1 \times 3$  슈퍼셀 구조를 나타내는 도이다.
- 도 8은, 실시 형태 2에 관련된 LED 발광 장치의 모식적인 단면도이다.
- 도 9는, 실시 형태 3에 관련된 LD 발광 장치의 모식적인 단면도이다.
- 도 10은, 실시 형태 4에 관련된 LD 발광 장치의 모식적인 단면도이다.
- 도 11은, 실시 형태 5에 관련된 조명 장치의 모식적인 단면도이다.
- 도 12는, 실시 형태 6에 관련된 조명 장치의 모식적인 단면도이다.
- 도 13은, 실시 형태 7에 관련된 차량의 모식적인 단면도이다.
- 도 14는, 실시예 1 및 비교예 1의 발광 스펙트럼도이다.
- 도 15는, 실시예 1 및 비교예 1의 여기 스펙트럼도이다.
- 도 16은, 실시예 1 및 비교예 2의 잔광 스펙트럼도이다.
- 도 17은, 실시예 1~4 및 비교예 1의 XRD 회절 패턴도이다.
- 도 18은, 실시예 5~10의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 나타내는 도이다.
- 도 19는, 실시예 5~10에 있어서의 Ce치환 농도와 상대 발광 강도의 관계를 나타내는 도이다.
- 도 20은, 실시예 5~10 및 비교예 1의 XRD 회절 패턴도이다.
- 도 21a는, 실시예 11 및 비교예 3의 XRD 회절 패턴도이다.
- 도 21b는, 실시예 11 및 비교예 3의 XRD 회절 패턴의 확대도이다.
- 도 22는, 실시예 11에 있어서의 Ce원자 근방의 동경 분포 함수를 나타내는 도이다.
- 도 23은, 비교예 3에 있어서의 Ce원자 근방의 동경 분포 함수를 나타내는 도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] (본 개시의 기초가 된 지견)
- [0011] 황색 형광체 YAG : Ce는, 발광의 양자 효율이 높고, 또 고출력 LED 혹은 LD로 여기해도 발광의 양자 효율이 거의 변화하지 않기 때문에, 거의 모든 백색광원에 탑재되어 있다. 한편, 적색 형광체 CASN : Eu는, 고출력광으로 여기하면 발광의 양자 효율이 저하된다는 문제가 있어, 비교적 저출력의 광원 밖에 탑재되어 있지 않다. 이것은, Eu를 발광 중심으로 한 형광체는, Ce를 발광 중심으로 한 형광체와 비교해 발광 수명이 길기 때문에, 고출력 여기 시에 휘도 포화되기 쉽기 때문이다. 그래서, 본 발명자들은, Ce를 발광 중심으로 한 적색 형광체를 얻을 수 있도록, 예의 연구했다.
- [0012] 이하, 본 개시의 실시의 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 당연히, 본 개시는 이러한 실시 형태에 한정되는 것이 아니며, 본 개시의 기술적 범위를 일탈하지 않는 범위에서 적당히 변경하여 실시할 수 있다.

- [0013] (실시 형태 1)
- [0014] 실시 형태 1의 형광체는, 화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$ 를 가지는 결정상을 함유한다.  $x$ 는,  $0 < x \leq 0.6$ 을 만족한다. 발광을 얻기 위해 Ce를 포함할 필요가 있기 때문에,  $x$ 는 0보다 크다.  $x$ 는, 발광 강도 증대의 관점에서, 바람직하게는 0.0003 이상, 보다 바람직하게는 0.015 이상이다. 형광체가 발광할 수 있는 한  $x$ 의 최대치에 특별히 제한은 없다. 그러나,  $x$ 가 너무 커지는 경우에는, 농도 소광에 의해 발광 강도가 저하된다. 그 때문에,  $x$ 를 0.6 이하로 함으로써, 발광 강도의 저하를 억제할 수 있다. 또,  $x$ 는, 발광 강도 증대의 관점에서, 바람직하게는 0.3 이하, 보다 바람직하게는 0.15 이하이다.
- [0015] M은, Ce를 포함하지 않는 그 외의 희토류 원소이다. 구체적으로는, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이다. 또, M은, La를 90몰% 이상 포함해도 된다. La 이외의 상기의 원소군은, La와 이온 반경이 가깝기 때문에, M사이트에 들어갈 수 있다.
- [0016]  $y$ 는,  $0 \leq y \leq 1.0$ 을 만족한다.  $y$ 가 1.0보다 큰 경우, 구조가 불안정해진다. 따라서,  $y$ 를 1.0 이하로 함으로써, 구조를 안정화시킬 수 있다.
- [0017]  $\beta$ 는, Si를 50몰% 이상 포함한다. 즉,  $\beta$ 은, Si뿐이거나, 또는, Si를 50몰% 이상 포함하고, 다른 원소를 50몰% 이하 포함한다. 또,  $\beta$ 는, 예를 들면, Al 및 Ga로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소를 포함해도 된다. 또,  $\beta$ 의 (100x/6)몰% 이상이, 이 1종 또는 2종의 원소여도 된다. 즉,  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$ 에 있어서, 이 1종 또는 2종의 원소의 물질량이 Ce의 물질량 이상이어도 된다. 또,  $\beta$ 의 (300x/6)몰% 이상이, 이 1종 또는 2종의 원소여도 된다. 즉,  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$ 에 있어서, 이 1종 또는 2종의 원소의 물질량이 Ce의 물질량의 3배 이상이어도 된다. 또,  $\beta$ 는, 형광체가 발광할 수 있는 한, 다른 원소를 더 포함해도 된다.
- [0018]  $\gamma$ 는, N을 80몰% 이상 포함한다. 즉,  $\gamma$ 은, N뿐이거나, 또는, N을 80몰% 이상 포함하고, 다른 원소를 20몰% 이하 포함한다. 또,  $\gamma$ 는, 예를 들면, O(산소)를 포함해도 된다. 이와 같이, 예를 들면, Ce근방의 Si사이트의 일부를 Al(혹은 Ga)로 치환, 또는, N사이트의 일부를 O로 치환하면, Ce의 배위자의 대칭성이 낮아져, 보다 장파장의 발광을 실현할 수 있다.
- [0019]  $z$ 는,  $0 \leq z \leq 1.0$ 을 만족한다. N이 결손되면(즉,  $z$ 가 0보다 큰 경우), Ce의 배위자의 대칭성이 낮아져, 보다 장파장의 발광을 실현할 수 있다. 또,  $z$ 가 1.0보다 큰 경우, 구조가 불안정해진다. 따라서,  $z$ 를 1.0 이하로 함으로써, 구조를 안정화시킬 수 있다.
- [0020] 실시 형태 1의 형광체는, 파장 600nm 이상 800nm 이하에 발광 스펙트럼의 최대 피크를 가진다. 여기서, 최대 피크란, 스펙트럼 전체에 있어서의 최대치를 가지는 피크이다. 상술한 발광 스펙트럼의 피크는, 예를 들면, 파장 535nm로 여기한 경우에 나타난다.
- [0021] 또, 실시 형태 1의 형광체는, 파장 500nm 이상 600nm 이하에 여기 스펙트럼의 제1의 피크를 가진다. 또, 실시 형태 1의 형광체는, 파장 350nm 이상 500nm 미만에, 여기 스펙트럼의 제2의 피크를 더 가져도 된다. 제1 또는 제2의 피크는 여기 스펙트럼의 최대 피크여도 된다.
- [0022] 또, 실시 형태 1의 형광체의 1/e 발광 수명은, 100ns 이하의 값을 나타내도 된다. 발광 수명은, 휘도 포화 특성에 영향을 준다. 종래의 적색 형광체인 CASN:Eu 등, Eu를 포함하는 형광체는, Ce를 포함하는 형광체와 비교해 발광 수명이 길다. 그 때문에, Eu를 포함하는 형광체는, 고출력 여기 시에 양자 효율이 저하됨으로써 휘도 포화되기 쉽다. 따라서, Ce를 발광 중심으로 한 실시 형태 1의 형광체는, 종래의 적색 형광체와 비교해, 고출력 시에도 양자 효율이 높은 적색 형광체로서 유망하다.
- [0023] 또, 실시 형태 1의 형광체에 있어서의, 화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}\beta_6\gamma_{11-z}$ 를 가지는 결정상은, 정방정이어도 된다. 또, 결정상은, 공간군인 P4bm(#100)인 영역을 포함해도 된다. 또, 실시 형태 1에 있어서의 상술한 결정상은, 일반식  $La_3Si_6N_{11}$ 로 표시되는 결정과, 거의 동일한 결정 구조를 가져도 된다.
- [0024] 또, 실시 형태 1의 형광체는, Cu-K $\alpha$  선을 이용한 X선 회절 패턴에 있어서, (1)  $2\theta=17.8^\circ$  이상  $18.8^\circ$  이하, (2)  $2\theta=26.2^\circ$  이상  $27.2^\circ$  이하, (3)  $2\theta=27.2^\circ$  이상  $28.2^\circ$  이하, (4)  $2\theta=30.5^\circ$  이상  $31.5^\circ$  이하, (5)  $2\theta=32.8^\circ$  이상  $33.8^\circ$  이하, 및, (6)  $2\theta=35.8^\circ$  이상  $36.8^\circ$  이하에 회절 피크를 가져도 된다. 또, 상기의 회절 피크가 나타내는 면지수는, 각각, (001), (211), (310), (221), (311), 및, (410)여도 된다.



- [0025] 또, 실시 형태 1에 있어서의 상술한 결정상은, XAFS 측정에 있어서, 이하의 특징을 가지고 있어도 된다. Ce의 K흡수단의 EXAFS 동경 분포 함수 스펙트럼에 있어서, Ce의 제1 근접각(first neighbor shell)의 피크의 높이가, Ce의 제2 근접각(second neighbor shell)의 피크의 높이보다 낮아도 된다. 또, 제1 근접각의 피크의 높이가, 제2 근접각의 피크의 높이의 0.8배 이상 0.9배 이하여도 된다.
- [0026] 또, Ce의 K흡수단의 EXAFS 동경 분포 함수 스펙트럼으로부터 얻어지는, Ce의 제1 근접각의 배위수가 7배위(coordination)여도 된다. 이 경우, Ce근방의 배위 구조는, 예를 들면,  $La_3Si_6N_{11}$ 에 있어서의 La의 A사이트 근방에 질소의 결합이 도입된 구조가 되며, 대칭성이 낮은 7배위의 배위 구조여도 된다. 종래의 일반식  $La_3Si_6N_{11}$ 로 표시되는 결정은, 대칭성이 높은 8배위의 배위 구조를 가진다. 그 때문에, 대칭성이 낮은 7배위의 배위 구조이면, 5d 궤도의 분열이 커져, 4f 궤도와 에너지차가 감소함으로써, 종래보다 장파장의 발광을 실현할 수 있다.
- [0027] 또, 상술한 결정상은, 예를 들면, 화학 조성  $Ce_xM_{3-x-y}Si_6-qA_qN_{11-z}$ 로 표시되는 결정상이어도 된다. 이 때, M은, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소여도 된다. A는, Al 및 Ga로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종의 원소여도 된다.  $0 < x \leq 0.6$ 이어도 된다.  $0 \leq y \leq 1.0$ 이어도 된다.  $0 \leq z \leq 1.0$ 이어도 된다.  $x \leq q \leq 3.0$ 이어도 된다.
- [0028] <형광체의 제조 방법>
- [0029] 이하, 실시 형태 1의 형광체의 제조 방법에 대해서 설명한다. 원료로서는, 예를 들면, Ce, La, Si, 및 Al(또는 Ga)를 함유하는 화합물을 이용해도 된다. 또는, Ce, La, Si, 및 Al(또는 Ga) 각각의 단체를 이용해도 된다. 화합물로서는, 질소 분위기 하에서의 소성에 의해 질화물이 되는 화합물, 고순도(순도 99% 이상)의 질화물, 금속 합금, 등을 이용할 수 있다. 또, 반응을 촉진하기 위해, 불화물(불화암모늄 등)을 소량 첨가해도 된다.
- [0030] 예를 들면,  $Ce_xLa_{3-x-y}Si_6N_{11-z}$  ( $0 < x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y \leq 1.0$ ,  $0 \leq z \leq 1.0$ )으로 표시되는 화학 조성비가 되도록, Ce화합물, La화합물, 및 Si화합물(또는 Si단체)을 준비하고, 또한, Al화합물(또는 Al단체)을 준비해도 된다. 구체적인 원료로서는, 예를 들면,  $CeF_3$  분말(또는 CeN 분말), LaN 분말,  $Si_3N_4$  분말(또는 Si단체의 분말), 및 AlN 분말(또는 Al단체의 분말)을 이용해도 된다. 또, LaN 분말은, 이론치보다 24%정도 과잉하게 준비해도 된다. LaN은 소성 시에 분해되기 쉽기 때문에, 원료 배합 시에 과잉하게 넣음으로써, 부생성물인  $LaSi_3N_5$  결정의 생성을 억제할 수 있다.
- [0031] 형광체의 제조는, 상기의 원료를 혼합하고, 소성하여 행한다. 원료의 혼합 방법은, 용액 중에서의 습식 혼합이 어도, 건조 분체의 건식 혼합이 어도 된다. 공업적으로 통상 이용되는 볼 밀, 매체 교반 밀, 유성 밀, 진동 밀, 제트 밀, V형 혼합기, 교반기 등을 이용할 수 있다. 소성은, 질소에 의해 가압한 분위기 중에 있어서 1500~2000℃의 온도 범위에서 1~50시간 정도 행한다. 이 때의 압력은, 통상 3기압 이상, 바람직하게는 4기압 이상, 보다 바람직하게는 8기압 이상이다. 소성 후의 형광체는, 예를 들면, 농도 10%의 질산 용액 중에서 1시간 세정해도 된다. 얻어진 형광체 분말을, 볼 밀이나 제트 밀 등을 이용하여 재차 분쇄하고, 또한 필요에 따라 세정 또는 분급함으로써, 형광체 분말의 입도 분포나 유동성을 조정해도 된다.
- [0032] <형광체의 결정 구조 시뮬레이션>
- [0033] 이하에, 본 발명자들이, 실시 형태 1의 형광체의 결정 구조에 대해서, 시뮬레이션을 섞어 검토한 결과를 나타낸다.  $Ce^{3+}$ 는 4f 궤도에 1개의 전자를 가지며, 이것이 5d 궤도에 여기됨으로써 발광이 일어난다. 또,  $Ce^{3+}$ 를 발광 중심으로 하는 형광체에 있어서, Ce의 여기 상태는 5d 궤도, 기저 상태는 4f 궤도이며, 여기-발광 천이는 4f-5d 천이다.  $Ce^{3+}$ 는, 진공 중에 있어서는 4f-5d 간의 에너지차가 크기 때문에 자외 발광한다.
- [0034] 한편, 도 1에 나타내는 바와 같이,  $Ce^{3+}$ 가 결정 중에 들어온 경우에는, 배위자의 영향을 받음으로써, 5d 궤도의 에너지 전체가 낮아지는 효과와, 5d 궤도의 축퇴(縮退)가 풀려 5d 궤도의 최저 준위가 저에너지측으로 시프트하는 효과가 발생한다. 그 때문에, 4f-5d 간의 에너지차가 작아지고, 발광 파장이 길어진다. 이상의 효과에 의해, 예를 들면, 종래의 YAG:Ce나 LSN:Ce에서는,  $Ce^{3+}$ 의 발광 파장이 크게 장파장측으로 시프트함으로써, 황색 발광을 얻을 수 있다고 생각할 수 있다.
- [0035] 또한, 도 2에 나타내는 바와 같은 배위 좌표 모델에 의거하여 생각한다. 4f 궤도와 5d 궤도의 평행점이 어긋나

는 상황이 실현되면, 4f-5d 간의 에너지차가 더 작아지므로, 발광 파장이 길어진다. 즉, 이 때, 결정 배위 장 이론에 의해, Ce근방의 배위자의 대칭성이 저하됨으로써, 5d 궤도의 축퇴가 풀려 5d 궤도의 궤도 분열폭이 증가하고, 4f-5d 궤도 간의 에너지 준위차가 저하된다. 따라서, 발광 파장이 길어진다.

[0036] 따라서, 본 발명자들은, 형광체의 발광 파장을 길게 하기 위해, Ce의 배위자가 비대칭이 되는 결정의 검토를 행했다. 그 결과, 후술하는 바와 같이, 종래의 LSN : Ce황색 형광체에 있어서의 Ce의 배위자보다, 더 대칭성이 낮은 배위자를 가진다고 생각할 수 있는 결정 구조를 찾아냈다. 또한, 종래의 LSN : Ce황색 형광체의 예인, 특허 문헌 1에서 개시되어 있는 LSN : Ce의 화학 조성을 가지는 형광체는, 발광의 피크 파장이 574nm-594nm, 여기의 피크 파장이 455nm-460nm이다.

[0037] 이하에, 결정 구조 시뮬레이션의 결과 및 고찰을 나타낸다. La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>의 결정 구조에 있어서 Ce가 치환될 수 있는 사이트를 검토하기 위해, 제1 원리 계산을 이용하여, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>의 La사이트를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행했다. 제1 원리 계산에는, 다쏘·시스템즈·바이오비아사의 CASTEP를 사용했다. 범함수는 GGA, 교환 상관 상호 작용은 PBE를 사용했다.

[0038] 도 3에, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>의 1×1×3 슈퍼셀의 구조 최적화를 행한 결과를 나타낸다. La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>의 유닛 셀의 공간군은, P4bm(#100)이며, La의 배위 상태는 대칭성이 높은 A사이트와 대칭성이 낮은 B사이트가 존재한다. A사이트의 La를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행한 결정 구조 1을 도 4에 나타낸다. 또, B사이트의 La를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행한 결정 구조 2를 도 5에 나타낸다.

[0039] 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, A사이트의 Ce의 둘레에는, 8개의 N이 거의 등거리에 배치되어 있다. 즉, Ce를 정점으로 하는 두 개의 사각뿔이 모두 정점을 공유하고, 저면의 정방형이 45° 비틀린 구조를 하고 있어, Ce의 배위자의 대칭성이 높은 8배위 구조를 하고 있다. 한편, 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, B사이트의 Ce의 둘레에는, 거리도 각도도 상이한 8개의 N이 배치되어 있으며, Ce의 배위자의 대칭성이 A사이트에 비해 낮다.

[0040] 대칭성을 정량화하기 위해, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 결정 구조의 A사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조 1과, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 결정 구조의 B사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조 2의, Ce-N간 거리 및 그 표준 편차를, 표 1에 나타낸다.

표 1

	Ce-N간 거리(Å)								표준 편차 σ Ce-N
	Ce-N1	Ce-N2	Ce-N3	Ce-N4	Ce-N5	Ce-N6	Ce-N7	Ce-N8	
결정 구조 1	2.628	2.614	2.621	2.629	2.650	2.646	2.662	2.665	0.019
결정 구조 2	2.508	2.366	2.508	2.366	2.696	2.775	2.697	2.774	0.171
결정 구조 3	2.717	2.462	3.593	3.007	2.810	3.595	2.469	2.735	0.450
결정 구조 4	3.099	2.303	3.670	3.107	2.551	3.670	2.314	2.578	0.560

[0041]

[0042] 이 결과로부터도, B사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조 2가, A사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조 1보다, Ce배위자의 대칭성이 낮은 것을 알 수 있다.

[0043] 또한, La의 A사이트 및 B사이트의 어느 쪽이 Ce로 치환되기 쉬운지를 조사하기 위해, 각각의 결정의 생성 엔탈피를 제1 원리 계산에 의해 계산했다. 그 결과, B사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조 2에 비해, A사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조 1이, 생성 엔탈피가 48meV 낮고, 구조로서 안정되는 것이 판명되었다.

[0044] 이상으로부터, 종래의 LSN : Ce황색 형광체에서는, 예를 들면, 결정 구조 1과 같이, 배위자의 대칭성이 높고, 에너지적으로 안정된 A사이트에 Ce가 존재하고 있어, 이것에 의해 황색 발광이 얻어지고 있을 가능성을 생각할 수 있다.

[0045] 이상의 분석 결과로부터, 결정 구조 2와 같은, B사이트의 La를 Ce로 치환한 La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> : Ce에서는, Ce의 배위자의 대칭성이 낮음으로써, 4f 궤도와 5d 궤도의 평형점이 어긋나게 되어, 종래의 LSN : Ce황색 형광체보다 장파장의 발광을 실현할 수 있을 가능성을 생각할 수 있다.

[0046] 여기서, 실시 형태 1의 적색 형광체는, 출발 원료에 Al을 포함해도 되기 때문에, 형광체의 결정상에 Al이 도입될 가능성이 있다. 또, 원료 중의 함유 O에 의해, 형광체 결정상에 O가 도입될 가능성이 있다. 또, Si와 Al, N과 O는, 각각 이온 반경이 가까운 값이기 때문에, 치환하는 것이 가능하다. 또, 이온 반경에 주목하면, Al > Si, N > O이다. 따라서, Si를 Al로 치환하면 격자 상수가 커지고, N을 O로 치환하면 격자 상수가 작아진다.

즉, Si를 Al로, N을 O로 동시에 치환함으로써, 결정이 보다 안정적으로 존재할 수 있다고 생각할 수 있다. 또, Si를 Al로, N을 O로 동시에 치환함으로써, 결정의 가수를 유지할 수 있다. 따라서, 결정상에 있어서의 Al과 O의 함유 몰수는, 동일해도 된다.

[0047] 상술한 관점을 근거로, 대칭성을 더 낮게 할 목적으로,  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의 Ce에 근접하는 Si사이트의 일부를 Al로 치환하고, N사이트의 일부를 O로 치환한 결정 구조를 검토했다. 이 결정 구조에 있어서, A사이트의 La를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행한 결정 구조 3을 도 6에, B사이트의 La를 Ce로 치환하고, 구조 최적화를 행한 결정 구조 4를 도 7에 나타낸다. 또, 결정 구조 3 및 결정 구조 4의 Ce-N간 거리 및 그 표준 편차를, 표 1에 나타낸다. 결정 구조 1의 표준 편차와 비교해, 결정 구조 3 및 결정 구조 4의 표준 편차가 크기 때문에, Ce의 배위자의 대칭성이 저하되어 있는 것을 알 수 있다.

[0048] 이상의 분석 결과로부터, 결정 구조 3 또는 결정 구조 4와 같은,  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의 Ce근방의 Si사이트의 일부를 Al로 치환하고, N사이트의 일부를 O로 치환한 결정 구조에서는, Ce의 배위자의 대칭성이 낮음으로써, 4f 궤도와 5d 궤도의 평형점이 어긋나게 되어, 종래의  $\text{LSN}:\text{Ce}$ 황색 형광체보다 장파장의 발광을 실현할 수 있을 가능성을 생각할 수 있다. 이 경우, 종래의  $\text{LSN}:\text{Ce}$ 황색 형광체보다 장파장의 발광을 실현하기 위해서는, 결정상에 있어서, 적어도 Al 또는 O 중 어느 한쪽이 Ce보다 많이 포함되는 것이 바람직하다고 생각할 수 있다.

[0049] 또한,  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}:\text{Ce}$ 의 Ce에 근접하는 Si사이트의 일부를 Al로 치환하고, N사이트가 결합되어 있는 결정 구조를 검토했다.  $\text{Si}^{4+}$ 를  $\text{Al}^{3+}$ 로 치환할 때에 가수를 맞추기 위해서는, 3개의  $\text{Si}^{4+}$ 를 3개의  $\text{Al}^{3+}$ 로 치환함과 동시에,  $\text{N}^{3-}$ 가 1개 결손되는 것이 바람직하다. Ce에 가까운 위치에 배위하고 있는 Si의 Al치환과, N결손이 동시에 일어남으로써, Ce의 배위자의 대칭성이 낮아져, 종래의  $\text{LSN}:\text{Ce}$ 황색 형광체보다 장파장의 발광을 실현할 수 있을 가능성을 생각할 수 있다.

[0050] 이 경우, 종래의  $\text{LSN}:\text{Ce}$ 황색 형광체보다 장파장의 발광을 실현하기 위해서는, 적어도 Al의 물질량이 Ce의 물질량 이상인 것이 바람직하다고 생각할 수 있다. 또한, 3개의 Si사이트를 Al로 치환함으로써, N의 결함에 대한 전하 보상이 가능하므로, Al의 물질량은 Ce의 물질량의 3배 이상인 것이 바람직하다고 생각할 수 있다.

[0051] 이상의 결정 구조 시뮬레이션의 결과로부터, (1)  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  결정의 B사이트의 La를 Ce로 치환한 결정 구조, 및, (2)  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  결정의 La의 A사이트와 B사이트 중 적어도 한쪽을 Ce로 치환하고, Ce근방의 Si-N의 일부를 Al-O로 치환한 결정 구조, 및, (3)  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$  결정의 La의 A사이트와 B사이트 중 적어도 한쪽을 Ce로 치환하고, Ce근방의 Si를 Al로 치환하고, N이 결손된 결정 구조 중 어느 한쪽을 가지는 형광체는 종래의  $\text{LSN}:\text{Ce}$ 황색 형광체보다 장파장측에서 발광할 가능성이 나타났다.

[0052] 이상의 시뮬레이션 결과는, 실시 형태 1의 형광체가 종래의  $\text{LSN}:\text{Ce}$ 황색 형광체보다 장파장측의 적색 발광을 나타내는 요인의 일례로서 생각할 수 있다. 즉, 상술한 시뮬레이션 결과는, 어디까지나 일례이며, 실시 형태 1의 형광체의 결정 구조에 대해서, 하등 한정되는 것은 아니다.

[0053] <형광체를 이용한 발광 장치>

[0054] 실시 형태 1의 형광체는, 발광 장치에 이용될 수 있다. 본 실시 형태에 있어서의 발광 장치는, 여기 광원과, 형광체를 적어도 구비한다. 여기 광원은, 파장 600nm 이하의 광을 발한다. 형광체는, 여기 광원이 발하는 광이 조사되며, 여기 광원이 발하는 광보다 장파장의 형광을 발하는, 실시 형태 1의 형광체이다. 이상의 구성에 의하면, 고출력 시에 있어서도 양자 효율이 높은 발광 장치를 구성할 수 있다.

[0055] 또, 여기 광원이 발하는 광은, 파장 500nm 이상 600nm 이하여도 된다. 실시 형태 1의 형광체는, 전형적으로는, 파장 500nm 이상 600nm 이하에 여기 스펙트럼의 피크를 가지기 때문에, 효율적으로 여기할 수 있다. 또, 여기 광원이 발하는 광은, 파장 200nm 이상 500nm 이하여도 된다. 실시 형태 1의 형광체는, 파장 500nm 이하에 있어서도 여기광을 흡수하는 파장이 존재한다. 또, 파장 200nm 이하의 광은, 공기에 의한 흡수로 감소하기 때문에, 파장 200nm 이상의 광을 발하는 여기 광원이 바람직하다. 또한, 상기의 여기 광원으로서, 예를 들면, LED 또는 LD를 들 수 있다.

[0056] 또, 본 실시 형태에 있어서의 발광 장치는, 파장 500nm 이상 600nm 이하에 발광 스펙트럼의 피크를 가지는 제2 형광체를 더 조합해도 된다. 제2 형광체는, 여기 광원이 발하는 광이 조사됨으로써, 여기 광원이 발하는 광보다 장파장의 형광을 발한다. 제2 형광체로서는, 화학 조성  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ( $\text{YAG}:\text{Ce}$ )의 결정상을 함유하는 형광체

나, 화학 조성  $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11} : \text{Ce}(\text{LSN} : \text{Ce})$ 를 가지는 결정상을 함유하는 형광체 등을 이용해도 된다.

[0057] 또, 제2 형광체를, 황색광을 발하는 형광체로 하고, 또한, 녹색광을 발하는 제3 형광체를 조합해도 된다. 제3 형광체는, 여기 광원이 발하는 광이 조사됨으로써, 여기 광원이 발하는 광보다 장파장의 형광을 발한다. 제3 형광체로서는, 화학 조성  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}(\text{LuAG} : \text{Ce})$ 의 결정상을 함유하는 형광체나, 화학 조성  $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{N}_{12} : \text{Ce}(\text{YAGG} : \text{Ce})$ 를 가지는 결정상을 함유하는 형광체 등을 이용해도 된다. 또한, 제2 형광체나 제3 형광체가 발하는 광을 이용하여, 실시 형태 1의 형광체를 여기해도 된다. 또한, 녹색광이란, CIE 색도 좌표치에 있어서,  $(0.1 \leq x \leq 0.4, 0.5 \leq y \leq 0.8)$ 의 범위에 위치하는 광을 말한다. 또, 황색광이란, CIE 색도 좌표치에 있어서,  $(0.4 \leq x \leq 0.6, 0.4 \leq y \leq 0.6)$ 의 범위에 위치하는 광을 말한다.

[0058] 실시 형태 1의 형광체를 포함하는 발광 장치에 있어서의, 여기 광원 및 제2, 제3 형광체는, 발광 장치의 용도에 따라, 상술한 범위 내에서 자유롭게 선택할 수 있다. 따라서, 실시 형태 1의 형광체를 포함하는 발광 장치는, 적색 발광 장치뿐만 아니라, 백색 발광 장치 등으로서도 유용하다. 구체적으로는, 청색광을 발하는 여기 광원과, 황색광을 발하는 형광체와, 본 실시 형태의 적색 형광체를 조합함으로써, 연색성이 높은 고출력의 발광 장치나 전구색으로 발광하는 고출력의 발광 장치를 실현할 수 있다.

[0059] (실시 형태 2)

[0060] 실시 형태 2에서는, 본 개시의 발광 장치의 일례로서, 발광 소자로서의 LED칩을 광원으로 하는 LED 발광 장치에 대해서 설명한다. 도 8은, 실시 형태 2의 LED 발광 장치의 일 실시 형태를 나타내는 모식적인 단면도이다. 도 8에 나타내는 바와 같이, LED 발광 장치(10)는, 형광체(11)와, LED칩(15)과, LED 봉지체(24)를 구비한다. 또, 지지체(23)를 구비해도 된다. 지지체(23)는, LED칩(15)을 지지한다. 본 실시 형태에서는, LED 발광 장치(10)는, 면실장이 가능한 구조를 구비하고 있기 때문에, 지지체(23)는 기판이다.

[0061] 본 실시 형태는 고휘도 LED 발광 장치에 이용할 수 있다. 예를 들면, LED칩(15)에서 발생한 열을 효율적으로 외부로 방열할 수 있도록, 지지체(23)는 높은 열전도율을 가지고 있다. 예를 들면, 알루미늄이나 질화 알루미늄 등으로 이루어지는 세라믹 기판을 지지체(23)로서 이용할 수 있다.

[0062] LED칩(15)에는, 예를 들면, 자외로부터 황색 영역에서 발광하는 것이 이용되고, 파장 200nm 이상 600nm 이하에 발광 스펙트럼의 피크를 가지는 것이 이용된다. LED칩(15)으로서, 구체적으로는, 황색 LED칩, 녹색 LED칩, 청색 LED칩, 청자색 LED칩, 근자외 LED칩, 자외 LED칩 등이 이용된다. LED칩(15)은, 지지체(23) 상에 있어서, 출사면(15a)이 지지체(23)와 접하는 면이 되지 않도록, 뿔납(27) 등에 의해 지지체(23)에 고정되어 있다. 또, LED칩(15)은 본딩 와이어(21)에 의해 지지체(23)에 설치된 전극(22)에 전기적으로 접속되어 있다. LED칩(15)은, LED 봉지체(24)로 덮여 있다.

[0063] LED 봉지체(24)에는, 실리콘 수지가 사용되어 있다. 형광체(11)가, LED 봉지체(24) 중에 분산되어 있다. 실리콘 수지에는, 반도체 발광 소자의 봉지 수지로서 이용되는 다양한 화학식으로 규정되는 구조의 실리콘 수지를 이용할 수 있다. 실리콘 수지는, 예를 들면, 내변색성이 높은 디메틸실리콘을 포함하고 있다. 또, 내열성이 높은 메틸페닐실리콘 등도 실리콘 수지로서 이용할 수 있다. 실리콘 수지는 1종류의 화학식으로 규정되는 실록산 결합에 의한 주골격을 가지는 단독 중합체여도 된다. 또, 2종류 이상의 화학식으로 규정되는 실록산 결합을 가지는 구조 단위를 포함하는 공중합체나 2종류 이상의 실리콘 폴리머의 알로이여도 된다.

[0064] 본 실시 형태에서는, LED 봉지체(24) 중의 실리콘 수지는 경화 후 상태에 있다. 따라서, LED 봉지체(24)도 경화된 상태에 있다. 이하에 있어서 설명하는 바와 같이, LED 봉지체(24)는, 미경화의 실리콘 수지를 이용하여 제작할 수 있다. 실리콘 수지는, 주제 및 경화제를 혼합함으로써 경화가 촉진되는 2액형인 것이 일반적이다. 그러나, 열경화형, 혹은, 광 등의 에너지를 조사함으로써 경화하는 에너지 경화형의 실리콘 수지를 이용할 수도 있다. 또한, LED 봉지체(24)에는, 실리콘 수지 이외의 것을 사용해도 된다. 예를 들면, 유리, 에폭시 수지 등, ZnO로 구성되는 무기 재료를 이용해도 된다. 또, 형광체(11)는, LED 봉지체(24) 중에 분산시키지 않고, LED 봉지체(24) 상에 형광체판의 형태로 배치해도 된다.

[0065] 상술한 예에서는, LED칩은 와이어 본딩되어 있었지만, 본 실시 형태에서 이용되는 LED칩은 다른 구성이어도 된다. 즉, 본 실시 형태에서 이용되는 LED칩은, 페이스업으로 실장되는 것이어도, 플립칩으로 실장되는 것이어도 된다. 또 본 실시 형태에서 이용되는 LED칩은, 일반적인 극성면(c면)의 성장면을 가지는 질화물 반도체로 형성되는 발광층을 구비하는 것이어도 된다.

[0066] < 형광체의 개요 >

- [0067] 형광체(11)는, LED칩(15)으로부터 출사되는 근자외로부터 황색 영역의 광(예를 들면, 근자외광) 중, 일부의 파장 성분, 혹은, 모든 파장 성분을 흡수하고, 형광을 발한다. 흡수하는 광의 파장 및 형광의 파장은, 형광체(11)에 포함되는 형광 재료의 종류에 따라 정해진다. 형광체(11)는, 광의 혼색에 의해 백색광이 만들어지도록, 복수의 상이한 색의 형광체를 포함하는 혼합 형광체여도 된다. 형광체(11)는, 녹색 형광체 및 적색 형광체의 혼합 형광체여도 된다. 적색 형광체로서는, 실시 형태 1의 형광체가 이용된다.
- [0068] 녹색 형광체로서는, 예를 들면,  $M^{II}_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$  ( $M^{II}=Ba, Sr$  및  $Ca$ 로부터 선택되는 적어도 1종),  $SrSi_5AlO_2N_7:Eu^{2+}$ ,  $SrSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ ,  $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ ,  $BaZrSi_3O_9:Eu^{2+}$ ,  $M^{II}_2SiO_4:Eu^{2+}$  ( $M^{II}=Ba, Sr$  및  $Ca$ 로부터 선택되는 적어도 1종),  $BaSi_3O_4N_2:Eu^{2+}$ ,  $Ca_3Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}$ ,  $Ca_3SiO_4Cl_2:Eu^{2+}$ ,  $\beta-SiAlON:Eu^{2+}$  등의 형광체를 이용할 수 있다.
- [0069] 다른 양태로서, 형광체(11)는, 황색 형광체 및 적색 형광체의 혼합 형광체여도 된다. 적색 형광체로서는, 실시 형태 1의 형광체가 이용된다. 황색 형광체로서는, 예를 들면,  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ,  $CaSi_2O_2N_2:Eu^{2+}$ ,  $(Ba, Sr)Si_2O_2N_2:Eu^{2+}$ ,  $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce^{3+}$ ,  $CaSc_2O_4:Ce^{3+}$ ,  $\alpha-SiAlON:Eu^{2+}$ ,  $La_3Si_6N_{11}:Ce^{3+}$  등의 형광체를 이용할 수 있다.
- [0070] 또, 형광체(11)의 입자경은, 예를 들면, 각각  $1\mu m$  이상  $80\mu m$  이하이다. 본 명세서에 있어서, 입자경이란, 현미경법에 의한 원상당 직경으로 나타낸 것을 말한다.
- [0071] 형광체(11)는, 예를 들면, 봉지체 100중량부에 대해, 3중량부 이상 70중량부 이하의 비율로 LED 봉지체(24)에 포함되어 있다. 형광체(11)의 함유량이 3중량부보다 적은 경우, 충분한 강도의 형광을 얻을 수 없기 때문에, 소망하는 파장의 광을 발광하는 LED 발광 장치(10)를 실현할 수 없게 되는 경우가 있다. 형광체(11)에 이용하는 각 색으로 발광하는 형광체의 중량비는, 소망하는 백색광의 색조와, 각각의 형광체의 발광 강도에 따라 적당히 결정할 수 있다. 또한, 형광체(11)를, 실시 형태 1의 적색 형광체 만으로 함으로써, 혹은, 다른 색의 형광체와 조합함으로써, LED 발광 장치를, 백색 이외의 색을 발하는 LED 발광 장치로서 구성할 수도 있다.
- [0072] 실시 형태 1의 적색 형광체 이외의 상기의 형광체는, 공지 방법에 따라 제조할 수 있다. 구체적으로는, 산화물 형광체를 제작하는 경우, 원료로서는, 수산화물, 옥산산염, 질산염 등, 소성에 의해 산화물이 되는 화합물, 또는, 산화물을 이용할 수 있다. 여기서, 반응을 촉진하기 위해, 불화물(예를 들면, 불화칼슘 등)이나 염화물(예를 들면, 염화칼슘 등)을 소량 첨가할 수 있다. 형광체의 제조는, 상기의 원료를 혼합하고, 소성하여 행한다.
- [0073] 원료의 혼합 방법으로서, 용매 중에서의 습식 혼합이어도, 건조 분체의 건식 혼합이어도 된다. 공업적으로 통상 이용되는 볼 밀, 매체 교반 밀, 유성 밀, 진동 밀, 제트 밀, V형 혼합기, 교반기 등을 이용할 수 있다. 형광체 원료의 소성은, 대기 중 또는 환원성 분위기 하에 있어서,  $1100\sim 1700^\circ C$ 의 온도 범위에서 1~50시간 정도 행한다. 소성에 이용하는 노는, 공업적으로 통상 이용되는 노를 이용할 수 있다. 예를 들면, 푸셔 노 등의 연속식 또는 배치식의 전기로나 가스로, 또는, 플라즈마 소결(SPS)이나 열간 정수압 가압 소결(HIP) 등의 가압 소성로를 이용할 수 있다. 얻어진 형광체 분말을, 볼 밀이나 제트 밀 등을 이용하여 제차 분쇄하고, 또한 필요에 따라 세정 또는 분급함으로써, 형광체 분말의 입도 분포나 유동성을 조정할 수 있다.
- [0074] (실시 형태 3)
- [0075] 실시 형태 3에서는, 본 개시의 발광 장치의 일례로서, 발광 소자로서의 LD를 광원으로 하는 LD 발광 장치에 대해서 설명한다. 도 9는, 실시 형태 3에 관련된 LD 발광 장치(60)의 개략 구성을 나타내고 있다. LD 발광 장치(60)는, LD 소자(58)와, 파장 변환 부재(61)를 구비한다. 파장 변환 부재(61)는, 형광체를 포함한다. 형광체는, LD 소자(58)로부터의 출사광을, 보다 장파장의 광으로 파장 변환한다.
- [0076] LD 소자(58)는, LED보다 높은 광파워 밀도의 광을 출사할 수 있다. 따라서, LD 소자(58)의 사용에 의해 고출력의 LD 발광 장치(60)를 구성할 수 있다. LD 소자(58)로부터 형광체에 조사되는 광파워 밀도는, LD 발광 장치(60)의 고출력화의 관점에서, 예를 들면,  $0.5W/mm^2$  이상이다. 또, 형광체에 조사되는 광파워 밀도는,  $2W/mm^2$  이상이어도 되고,  $3W/mm^2$  이상이어도 되고,  $10W/mm^2$  이상이면 된다. 한편, 형광체에 조사되는 광파워 밀도가 너무 높으면, 형광체로부터의 발열량이 증대하여, LD 발광 장치(60)에 악영향을 미칠 우려가 있다. 따라서, 형광체에 조사되는 광파워 밀도는,  $150W/mm^2$  이하여도 되고,  $100W/mm^2$  이하여도 되고,  $50W/mm^2$  이하여도 되고,

20W/mm<sup>2</sup> 이하여도 된다.

- [0077] LD 소자(58)에는, 형광체를 여기 가능한 파장의 광을 출사하는 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 청자광을 출사하는 LD 소자, 청색광을 출사하는 LD 소자, 녹색광을 출사하는 LD 소자, 황색광을 출사하는 LD 소자 등을 사용할 수 있다. 본 실시 형태에서는, LD 소자(58)가, 청색광을 사출하는 경우에 대해서 설명한다. 본 명세서에 있어서, 청색광이란, 피크 파장이 420nm 이상 480nm 미만인 광을 말한다. 일반적으로, 청색광을 출사하는 LD 소자(58)는, 자외광을 출사하는 LD 소자보다 발광 효율이 높고, 발광 피크 파장이 445nm인 경우에는, 가장 발광 효율이 높아진다. LD 소자(58)의 발광 피크 파장은, 425nm 이상이어도 되고, 430nm 이상이어도 된다. 한편, LD 소자(58)의 발광 피크 파장은, 475nm 이하여도 되고, 470nm 이하여도 된다.
- [0078] LD 소자(58)는, 1개의 LD로 구성된 것이어도 되고, 복수의 LD를 광학적으로 결합시킨 것이어도 된다. LD 소자(58)는, 예를 들면, 비구면 또는 반구면인 성장면을 가지는 질화물 반도체로 형성되는 발광층을 구비해도 된다.
- [0079] 파장 변환 부재(61)의 형광체는, 실시 형태 1의 적색 형광체를 포함한다. 파장 변환 부재(61)는, 발광 장치의 소망하는 발광색에 따라, 실시 형태 1의 적색 형광체 이외의 형광체를 더 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, 파장 변환 부재(61)가, 황색 형광체 및 녹색 형광체를 더 포함하는 경우에는, LD 발광 장치(60)를 백색 발광 장치로서 구성할 수 있다. 황색 형광체 및 녹색 형광체로서는, 실시 형태 2에서 예시한 것을 사용할 수 있다. 파장 변환 부재(61)는, 복수종의 형광체가 혼합된 1층의 파장 변환층여도 되고, 단일종 혹은 복수종의 형광체를 포함하는 파장 변환층이 적어도 2층 이상 적층된 것이어도 된다. 본 실시 형태에서는, 특히, 적색 형광체(12)로 구성되는 제1 형광체층(62)과, 황색 형광체(13)로 구성되는 제2 형광체층(63)을 적층한 구성을 가지는 파장 변환 부재(61)가 이용되는 경우에 대해서 설명한다.
- [0080] 제1 형광체층(62), 제2 형광체층(63)은, 각각, 바인더(68, 69)를 이용하여 구성되어 있다. 바인더(68, 69)는, 예를 들면, 수지, 유리 또는 투명 결정 등의 매체이다. 바인더(68, 69)는, 동일한 재질이어도 되고, 상이한 재질이어도 된다. 또한, 각 형광체층은, 형광체 입자만으로 구성되어 있어도 된다.
- [0081] 파장 변환 부재(61)와 LD 소자(58) 사이에는, LD 소자(58)의 광을 제2 형광체층(63)으로 이끄는 입사 광학계(59)가 설치되어 있어도 된다. 입사 광학계(59)는, 예를 들면, 렌즈, 미러, 또는 광 파이버 등을 구비하고 있다.
- [0082] 다음에, LD 발광 장치(60)의 동작에 대해서 설명한다. LD 소자(58)로부터 사출된 청색광은, 입사 광학계(59)를 지나, 파장 변환 부재(61)의 제2 형광체층(63)에 입사한다. 이 입사광에 의해, 제2 형광체층(63)의 복수의 황색 형광체(13)가 여기되어 황색광을 사출한다. 또, 제2 형광체층(63)에서 흡수되지 않고 투과한 LD 소자(58)로부터 사출된 청색광은, 제1 형광체층(62)에 입사한다. 이 입사에 의해, 제1 형광체층(62)의 복수의 적색 형광체(12)가 여기되어 적색광을 사출한다. 또, 제2 형광체층(63)으로부터 방사된 황색광이, 제1 형광체층(62)에 입사한다. 이 입사광의 일부에 의해, 제1 형광체층(62)의 복수의 적색 형광체(12)가 여기되어 적색광을 사출해도 된다. 또, 제1 형광체층(62)에서도 제2 형광체층(63)에서도 흡수되지 않고 투과한 LD 소자(58)로부터 사출된 청색광은, 외부로 방사된다. 이들 적색광, 황색광, 및 청색광이 혼합되어, 백색광이 된다.
- [0083] 또한, 각 형광체층의 두께는, LD 소자(58)로부터 사출된 청색광이 제1 형광체층(62)을 투과하지 않도록 조정해도 된다. 또, 제2 형광체층(63)으로부터 방사된 황색광이, 제1 형광체층(62)을 투과하지 않도록 조정해도 된다. 이 경우에는, 외부로 적색광만이 방사된다. 다른 양태로서, 제2 형광체층(63)에서 이용하고 있는 황색 형광체(13) 대신에, 실시 형태 2에서 설명한 녹색 형광체를 이용해도 된다.
- [0084] (실시 형태 4)
- [0085] 실시 형태 4에서는, 본 개시의 발광 장치의 일례로서, 발광 소자로서의 LD를 광원으로 하는 LD 발광 장치에 대해서 설명한다. 도 10은, 실시 형태 4에 관련된 LD 발광 장치(80)의 개략 구성을 나타내고 있다. 실시 형태 3과 동일한 부재에 대해서는, 동일한 부호를 붙이고 그 설명을 생략한다. LD 발광 장치(80)는, LD 소자(58)와, 파장 변환 부재(81)를 구비한다.
- [0086] 파장 변환 부재(81)는, 형광체를 포함한다. 형광체는, LD 소자(58)로부터의 출사광을, 보다 장파장의 광으로 파장 변환한다. 파장 변환 부재(81)의 형광체는, 적색 형광체(12)와, 황색 형광체(13)와 녹색 형광체(14)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이 혼합된 파장 변환층을 가진다. 적색 형광체(12)로서는, 실시 형태 1의 형광체가 이용된다. 황색 형광체 및 녹색 형광체로서는, 실시 형태 2에서 예시한 것을 사용할 수 있다.

본 실시 형태에서는, 특히, 파장 변환 부재(81)가, 적색 형광체(12), 황색 형광체(13), 및 녹색 형광체(14)의 3종을 혼합하여 형성한 형광체층인 경우를 설명한다. 3종의 형광체의 혼합 비율은, 소망하는 백색광의 색조나, 각 형광체의 발광 강도 등에 따라, 적당히 조정하는 것이 가능하다.

[0087] 파장 변환 부재(81)인 형광체층은, 바인더(68)를 이용하여 구성되어 있다. 바인더(68)는, 예를 들면, 수지, 유리, 또는 투명 결정 등의 매체이다. 바인더(68)는, 단일의 재질이어도 되고, 장소에 따라 상이한 재질이어도 된다. 또한, 형광체층은, 형광체 입자만으로 구성되어 있어도 된다.

[0088] LD 소자(58)로부터 사출된 청색광은, 입사 광학계(59)를 지나, 파장 변환 부재(81) 중의 적색 형광체(12), 황색 형광체(13), 및 녹색 형광체(14)에 의해, 각각 적색광, 황색광, 녹색광으로 변환된다. 형광체에서 흡수되지 않았던 LD 소자(58)로부터 사출된 청색광과, 적색 형광체(12), 황색 형광체(13) 및 녹색 형광체(14)에 의해 각각 변환된 적색광, 황색광, 녹색광을 혼합하여, 백색광이 된다.

[0089] 상기 서술한 바와 같이, 실시 형태 2~4의 발광 장치에 의하면, 실시 형태 1의 적색 형광체를 이용하기 때문에, 고출력 시에 있어서 종래보다 양자 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 백색 발광 장치로서 구성한 경우에는, 높은 연색성 및 색재현성을 실현할 수 있다.

[0090] (실시 형태 5)

[0091] 실시 형태 5에서는, 본 개시의 조명 장치의 일례에 대해서 설명한다. 도 11은, 실시 형태 5에 관련된 조명 장치(120)의 개략 구성을 나타내고 있다. 조명 장치(120)는, 광원(121)과, 광원(121)이 발하는 광을 전방으로 이끄는 출사 광학계(122)를 구비한다. 광원으로부터의 발광색을 조정하기 위해, 광원으로부터의 광을 흡수 또는 반사하는 파장 커트 필터(123)를 설치해도 된다. 광원(121)은, 실시 형태 1의 적색 형광체를 포함한다. 또, 광원(121)은, 실시 형태 2~4의 발광 장치(10, 60 또는 80)여도 된다. 출사 광학계(122)는, 예를 들면, 리플렉터여도 된다. 출사 광학계(122)는, 예를 들면, Al 또는 Ag 등의 금속막, 또는, 표면에 보호막이 형성된 Al막을 가져도 된다.

[0092] 실시 형태 5의 조명 장치에 의하면, 실시 형태 1의 적색 형광체를 이용하기 때문에, 고출력 시에 있어서 종래의 조명 장치보다 양자 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 백색 조명 장치로서 구성한 경우에는, 높은 연색성 및 색재현성을 실현할 수 있다.

[0093] (실시 형태 6)

[0094] 실시 형태 6에서는, 본 개시의 조명 장치의 일례로서, 광 파이버를 이용한 조명 장치에 대해서 설명한다. 도 12는, 실시 형태 6에 관련된 조명 장치(130)의 개략 구성을 나타내고 있다. 조명 장치(130)는, LD 소자(58)와, 입사 광학계(59)와, 광 파이버(132)와, 파장 변환 부재(131)와, 출사 광학계(122)를 구비한다.

[0095] LD 소자(58)가 발하는 광은, 입사 광학계(59)를 지나, 광 파이버(132)로 이끌린다. 광 파이버(132)는, 그 광을 출사부로 이끈다. 출사부는, 예를 들면, 파장 변환 부재(131)와, 출사 광학계(122)를 구비한다. 파장 변환 부재(131)는, 실시 형태 1의 적색 형광체를 포함한다. 또, 파장 변환 부재(131)는, 실시 형태 3~4의 파장 변환 부재(61 또는 81)여도 된다. 또한, 파장 변환 부재(131)는, 도 12와 같이 광 파이버(132)보다 출사측에 위치해도 되지만, 광 파이버(132)보다 입사측(예를 들면, LD 소자(58)와 입사 광학계(59) 사이, 또는, 입사 광학계(59)와 광 파이버(132) 사이)에 위치해도 된다.

[0096] 실시 형태 6의 조명 장치에 의하면, 광 파이버를 이용함으로써, 광의 조사 방향을 간편하게 변경할 수 있다.

[0097] 또, 실시 형태 1의 적색 형광체를 이용하기 때문에, 고출력 시에 있어서 종래의 조명 장치보다 양자 효율을 향상시킬 수 있다. 또한, 백색 조명 장치로서 구성한 경우에는, 높은 연색성 및 색재현성을 실현할 수 있다.

[0098] (실시 형태 7)

[0099] 실시 형태 7에서는, 본 개시의 조명 장치의 응용예로서, 조명 장치를 구비한 차량에 대해서 설명한다. 도 13은, 실시 형태 7에 관련된 차량(140)의 개략 구성을 나타내고 있다. 차량(140)은, 실시 형태 5의 조명 장치(120)인 차량용 헤드 램프와, 전력 공급원(141)을 구비한다. 또, 차량(140)은, 엔진 등의 구동원에 의해 회전 구동되어, 전력을 발생시키는 발전기(142)를 가져도 된다. 발전기(142)가 생성한 전력은, 전력 공급원(141)에 저장되어도 된다. 전력 공급원(141)은, 충전방이 가능한 2차 전지여도 된다. 조명 장치(120)는, 전력 공급원(141)으로부터의 전력에 의해 점등된다. 차량(140)은, 예를 들면, 자동차, 2륜차 또는 특수 차량이다. 또, 차량(140)은, 엔진차, 전기차, 또는 하이브리드 차여도 된다.

[0100] 실시 형태 7의 차량에 의하면, 실시 형태 1의 적색 형광체를 포함하는 차량용 헤드 램프를 이용하기 때문에, 고출력 시에 있어서 종래보다 전방을 밝게 비출 수 있다. 또한, 백색 조명 장치로서 구성된 경우에는, 높은 연색성 및 색재현성을 실현할 수 있다.

[0101] <실시에>

[0102] 이하, 본 개시를 상세하게 설명하지만, 본 개시는, 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0103] (실시에 1~4 및 비교예 1)

[0104] 형광체의 제작 방법을 이하에 나타낸다. 출발 원료로서, LaN 분말, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말, AlN 분말, CeF<sub>3</sub> 분말을 준비했다. 우선, LaN 분말과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말과 CeF<sub>3</sub> 분말을, 일반식 La<sub>2.91</sub>Ce<sub>0.09</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>로 표시되는 조성이 되도록 칭량하고, 그들을 혼합했다. 단, LaN 분말은, 이론치보다 24% 과잉하게 칭량했다. 이 혼합 분말에 AlN 분말을 표 2에 나타내는 양을 더하고, 더 혼합했다. 또한, 비교예 1에서는, AlN 분말은 더하지 않았다. 혼합의 방법으로서, 질소 분위기 하의 글로브 박스 중에서, 유발을 이용한 건식 혼합을 행했다. 혼합한 원료 분말을 질화 붕소제의 도가니에 넣었다. 이 원료 분말을, 0.5MPa의 질소 분위기 중에서 1900℃에서 2시간 소성했다. 소성 후의 시료를 농도 10%의 질산 용액 중에서 1시간 세정했다. 이상의 방법에 의해, 표 2에 나타낸 바와 같은 출발 원료로, 실시예 1~4 및 비교예 1을 제작했다.

표 2

	LaN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	CeF <sub>3</sub>	x	발광 피크 파장	여기 피크 파장
실시에 1	1.316 g	0.659 g	0.096 g	0.042 g	0.09	642 nm	540 nm
실시에 2	1.206 g	0.604 g	0.265 g	0.038 g	0.09	642 nm	537 nm
실시에 3	1.113 g	0.557 g	0.407 g	0.035 g	0.09	642 nm	539 nm
실시에 4	0.932 g	0.467 g	0.682 g	0.030 g	0.09	641 nm	539 nm
비교예 1	1.380 g	0.691 g	0 g	0.044 g	0.09	536 nm	450 nm

[0105]

[0106] (비교예 2)

[0107] 출발 원료로서, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 분말, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말, AlN 분말, EuN 분말을 준비했다. Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 분말과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말과 AlN 분말과 EuN 분말을 일반식 Ca<sub>0.97</sub>Eu<sub>0.03</sub>AlSiN<sub>9</sub>으로 표시되는 조성이 되도록 칭량하고, 그들을 혼합했다. 혼합의 방법으로서, 질소 분위기 하의 글로브 박스 중에서, 유발을 이용한 건식 혼합을 행했다. 혼합한 원료 분말을 질화 붕소제의 도가니에 넣었다. 이 원료 분말을 0.5MPa의 질소 분위기 중에서 1600℃에서 2시간 소성했다. 소성 후의 시료를 농도 10%의 질산 용액 중에서 1시간 세정했다. 이상의 방법에 의해, CASN : Eu로 표시되는, 비교예 2를 제작했다.

[0108] <발광/여기 스펙트럼의 평가>

[0109] 실시예 1~4 및 비교예 1의 발광 스펙트럼과 여기 스펙트럼을, 분광 형광 광도계(일본 분광제 FP-6500)를 이용하여 측정했다. 실시예 1 및 비교예 1의 발광 스펙트럼을 도 14에, 여기 스펙트럼을 도 15에 나타낸다. 또, 파장 450nm로부터 파장 800nm의 범위의 발광 피크 파장과, 파장 400nm로부터 파장 600nm의 범위의 여기 피크 파장을 표 2에 나타낸다. 또한, 여기 광원에는 Xe램프를 이용했다. 표 2에 나타내는 각 시료의 여기 피크 파장을 여기 광원의 파장으로서, 발광 스펙트럼을 측정했다. 표 2에 나타내는 각 시료의 발광 피크 파장을 모니터 파장으로서, 여기 스펙트럼을 측정했다.

[0110] 출발 원료에 AlN을 포함하지 않는 비교예 1은, 발광 피크 파장이 536nm의 황색 발광을 나타냈다. 또, 여기 피크 파장은 450nm였다. 일반적으로, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>로 표시되는 결정에 Ce를 부활(賦活)시킨 형광체에서는, 단파장측의 발광 피크(535nm 정도)와, 장파장측의 발광 피크(580nm 정도)를 가지는 것이 알려져 있다. 이것은, 특히 문헌 1의 형광체에 있어서의, 단파장측의 발광 피크와 장파장측의 발광 피크와도, 거의 일치하고 있다. 또, 여기 피크 파장의 위치도, 특히 문헌 1과 거의 일치하고 있었다.

[0111] 한편, 실시예 1~4에서는, 발광 피크 파장이 640nm 정도의 적색 발광을 나타냈다. 또, 실시예 1~4에서는, 파장 540nm 정도에 여기 피크를 가지는 것을 알 수 있었다. 이상으로부터, 실시예 1~4는, 비교예 1과 상이한 발광



특성을 가지는 것은 분명하다. 또, 실시예 1~4에서는, 파장 350nm 이상 500nm 미만에, 여기 스펙트럼의 피크를 더 가지고 있었다.

[0112] <발광 수명의 평가>

[0113] 실시예 1~4 및 비교예 1 및 비교예 2의 발광 수명을, 형광 수명 측정 장치(하마마츠 포토닉스제 Quantaaurus-Tau 소형 형광 수명 측정 장치)에 의해 측정했다. 도 16에, 여기광을 차단한 후의 시간에 대한 발광 강도의 변화를 플롯한 잔광 스펙트럼을, 실시예 1 및 비교예 2에 대해서 나타낸다. 또, 표 3에, 실시예 1~4 및 비교예 1 및 비교예 2의 1/e 발광 수명을 나타낸다.

표 3

	1/e 발광 수명
실시예 1	54 ns
실시예 2	55 ns
실시예 3	54 ns
실시예 4	53 ns
비교예 1	42 ns
비교예 2	820 ns

[0114]

[0115] 실시예 1의 1/e 발광 수명은 54ns였다. 또, 실시예 1~4 및 비교예 1에 있어서, 1/e 발광 수명은 대략 50ns 정도이며, 100ns 이하의 값을 나타내는 것을 확인했다. Ce의 발광 수명은 일반적으로 10ns~100ns 정도인 것이 알려져 있다. 따라서, 실시예 1~4 및 비교예 1로부터 얻어진 발광은, Ce유래인 것으로 생각할 수 있다.

[0116] 한편, 비교예 2인 CASN:Eu의 발광 수명은 820ns였다. 발광 수명은, 휘도 포화 특성에 영향을 준다. Ce를 포함하는 형광체에 비해, Eu를 포함하는 형광체는, 고출력 여기 시에 양자 효율이 저하됨으로써 휘도 포화되기 쉬운 것이 알려져 있다. 실시예 1~4 및 비교예 1의 형광체는, CASN:Eu에 비해 큰폭으로 발광 수명의 값이 작기 때문에, 휘도 포화되기 어렵다고 생각할 수 있다. 따라서, 실시예 1~4 및 비교예 1의 형광체는, 고출력의 여기 광원과 조합함으로써, 고출력의 발광 디바이스를 실현할 수 있다.

[0117] <결정 구조의 평가>

[0118] 실시예 1~4 및 비교예 1의 분말 X선 회절 패턴을, X선 회절 측정 장치(Rigaku제 RINT2100)를 이용하여 측정했다. 측정에는, Cu-K $\alpha$  선을 이용하여, 표 4에 나타내는 조건으로 행했다.

표 4

개시 각도	종료 각도	샘플링 폭	스캔 스피드	관전압	관전류	발산 슬릿	산란 슬릿	수광 슬릿
10°	60°	0.02°	4° /min	40 kV	40 mA	1°	1°	0.15 mm

[0119]

[0120] 얻어진 X선 회절 패턴을 도 17에 나타낸다. 도 17로부터, 실시예 1~4의 X선 회절 패턴은, 비교예 1에서 얻어진 X선 회절 패턴에 대해, 미소하게 저각도측으로 시프트하고 있지만, 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0121] 또, 얻어진 회절 피크 중, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 결정형에 대응하는 6개의 회절 피크를, 저각측으로부터 각각 피크 1~6으로 정의하고, 각각의 회절 피크의 2 $\theta$ 의 값을 표 5에 나타낸다.

표 5

	피크 1	피크 2	피크 3	피크 4	피크 5	피크 6
실시에 1	18.20°	26.62°	27.60°	30.84°	33.30°	36.26°
실시에 2	18.24°	26.76°	27.60°	30.82°	33.28°	36.24°
실시에 3	18.28°	26.80°	27.64°	30.88°	33.36°	36.30°
실시에 4	18.24°	26.62°	27.64°	30.88°	33.30°	36.04°
비교예 1	18.32°	26.84°	27.68°	30.90°	33.38°	36.30°

[0122]

[0123]

표 5로부터, 얻어진 형광체의 X선 회절 패턴은, 각각 피크 1~6에 대응하고, (1)  $2\theta=17.8^\circ$  이상  $18.8^\circ$  이하, (2)  $2\theta=26.2^\circ$  이상  $27.2^\circ$  이하, (3)  $2\theta=27.2^\circ$  이상  $28.2^\circ$  이하, (4)  $2\theta=30.5^\circ$  이상  $31.5^\circ$  이하, (5)  $2\theta=32.8^\circ$  이상  $33.8^\circ$  이하, 및, (6)  $2\theta=35.8^\circ$  이상  $36.8^\circ$  이하에 회절 피크를 가지는 것을 알 수 있었다. 또, 피크 1~6이 나타내는 면지수는, 각각, (001), (211), (310), (221), (311), 및, (410)였다. 또, 도 14에 나타낸 바와 같이, AlN의 주입 배합량이 많아질수록, AlN나  $LaSi_3N_5$ 에 상당하는 회절 피크의 회절 강도가 강해져 있다. AlN에 대해서는, 배합 시의 AlN이 미반응인 채로 남았기 때문이라고 생각할 수 있다.  $LaSi_3N_5$ 에 대해서는,  $La_3Si_6N_{11}$  결정의 스토이키오메트리 조성으로부터 벗어나 감으로써,  $LaSi_3N_5$ 상이 생성되기 쉬워졌기 때문이라고 생각할 수 있다.

[0124]

또, 실시예 1의 형광체의 공간군을, 단결정 X선 구조 해석 장치(Rigaku제 VariMax)를 이용하여 해석했다. 그 결과, 정방정인 것을 알 수 있었다. 이것으로부터, 실시예 1~4 및 비교예 1은, 일반식  $La_3Si_6N_{11}$ 로 표시되는 결정과 거의 동일한 결정 구조를 가진다고 생각할 수 있다.

[0125]

(실시예 5~10)

[0126]

형광체의 제작 방법을 이하에 나타낸다. 출발 원료로서, LaN 분말,  $Si_3N_4$  분말, AlN 분말, CeN 분말을 준비했다. 우선, LaN 분말과  $Si_3N_4$  분말과 CeN 분말을, 일반식  $La_{3-x}Ce_xSi_6N_{11}$ 로 표시되는 조성이 되도록 칭량하고, 그들을 혼합했다. 단, LaN 분말은, 이론치보다 24% 과잉하게 칭량했다. 이 혼합 분말에 AlN 분말을 더하고 더 혼합했다. 혼합의 방법으로서, 질소 분위기 하의 글로브 박스 중에서, 유발을 이용한 건식 혼합을 행했다. 혼합한 원료 분말을 질화 붕소제의 도가니에 넣었다. 이 원료 분말을, 0.5MPa의 질소 분위기 중에서  $1900^\circ C$ 에서 2시간 소성했다. 소성 후의 시료를 농도 10%의 질산 용액 중에서 1시간 세정했다. 이상의 방법에 의해, 표 6에 나타낸 바와 같은 출발 원료로, 실시예 5~10을 제작했다.

표 6

	LaN	$Si_3N_4$	AlN	CeN	x	발광 피크 파장	여기 피크 파장
실시에 5	1.028 g	0.505 g	0.074 g	0.004 g	0.015	624 nm	534 nm
실시에 6	1.024 g	0.505 g	0.074 g	0.008 g	0.03	630 nm	534 nm
실시에 7	1.007 g	0.505 g	0.074 g	0.025 g	0.09	644 nm	536 nm
실시에 8	0.991 g	0.505 g	0.074 g	0.042 g	0.15	644 nm	540 nm
실시에 9	0.974 g	0.505 g	0.074 g	0.058 g	0.21	650 nm	541 nm
실시에 10	0.957 g	0.504 g	0.074 g	0.075 g	0.27	653 nm	542 nm

[0127]

<발광/여기 스펙트럼의 평가>

[0128]

실시예 5~10의 발광 스펙트럼과 여기 스펙트럼을, 분광 형광 광도계(일본 분광제 FP-6500)를 이용하여 측정했다. 실시예 5~10의 발광 스펙트럼 및 여기 스펙트럼을 도 18에 나타낸다. 또한, 여기 광원에는 Xe램프를 이용했다. 표 6에 나타내는 각 시료의 여기 피크 파장을 여기 광원의 파장으로 하여, 발광 스펙트럼을 측정했다. 표 6에 나타내는 각 시료의 발광 피크 파장을 모니터 파장으로 하여, 여기 스펙트럼을 측정했다. 실시예 5~10의 모든 시료에 있어서, 파장 600nm 이상에 발광 피크 파장을 가지는 적색 발광이 확인되었다. 또한, 얻어진 발광 피크 파장은, 624nm~653nm였다.

[0129]

[0130] 또, 실시예 5~10의 모든 시료에 있어서, 파장 500nm 이상에 여기 피크 파장을 가지는 것이 확인되었다. 또한, 얻어진 여기 피크 파장은, 534nm~542nm였다. 형광체 내의 Ce농도(x의 값)가 증대하면, Ce들의 여기 준위의 파동 함수의 겹침이 커진다. 그리고, 여기 준위 에너지폭이 증대하여, 일종의 밴드를 형성하기 때문에, 기저 준위와의 에너지차가 감소한다. 이 때문에, Ce농도의 증대에 수반하여, 발광 피크 파장이 장파장측으로 시프트했다고 생각할 수 있다.

[0131] 또, 실시예 5~10에 있어서도, 파장 350nm 이상 500nm 미만에, 여기 스펙트럼의 피크를 더 가지고 있었다.

[0132] <내부 양자 효율의 평가>

[0133] 실시예 5~10의 내부 양자 효율(IQE)을, 절대 PL 양자수율 측정 장치(하마마츠 포토닉스제 C9920-02)를 이용하여 측정했다. 실시예 5~10의 상대 발광 강도를 도 19에 나타낸다. 여기서, 본 실시예에 있어서의 상대 발광 강도란, 실시예 5의 IQE를 100%로 한 경우의, 각 시료의 상대치이다.

[0134] 도 19로부터, 상대 발광 강도는 형광체 내의 Ce농도 x에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 예를 들면, Ce치환 농도 x가 0.03보다 높은 범위에서는, Ce치환 농도 x가 높아짐에 따라, 상대 발광 강도가 저하되어 있다. 이것은, 농도 소광에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 발광을 얻기 위해서는 Ce를 포함할 필요가 있기 때문에, x는 0보다 크다. 또, 도 19로부터, x는, 예를 들면, 바람직하게는 0.015 이상이다. 또, 형광체가 발광할 수 있는 한 x의 최대치에 특별히 제한은 없다. 그러나, x의 값이 너무 커지는 경우에는, 농도 소광에 의해 발광 강도가 저하된다. 그 때문에, x는 0.6 이하가 바람직하다. 또, 도 19로부터, x는, 예를 들면, 바람직하게는 0.3 이하, 보다 바람직하게는 0.15 이하이다. 예를 들면, Ce치환 농도 x를 상기의 범위 내로 함으로써, 보다 높은 발광 강도를 가지는 형광체를 실현할 수 있는 것이 나타났다.

[0135] <발광 수명의 평가>

[0136] 실시예 5~10의 발광 수명을, 형광 수명 측정 장치(하마마츠 포토닉스제 Quantaaurus-Tau 소형 형광 수명 측정 장치)에 의해 측정했다. 표 7에, 실시예 5~10의 1/e 발광 수명을 나타낸다.

표 7

	1/e 발광 수명
실시예 5	6 4 n s
실시예 6	6 0 n s
실시예 7	5 6 n s
실시예 8	4 9 n s
실시예 9	4 5 n s
실시예 10	4 2 n s

[0137]

[0138] 실시예 5~10에 있어서, 1/e 발광 수명은 모두 100ns 이하의 값을 나타내는 것을 확인했다. 따라서, 실시예 5~10의 형광체는, 고출력의 여기 광원과 조합함으로써, 고출력의 발광 디바이스를 실현할 수 있다. Ce농도가 증가하면, 근접하는 Ce들에서의 에너지 전달이 일어나기 쉬워져, 에너지의 회유(回遊)가 발생한다. 에너지의 회유가 발생하고 있는 동안에, 결정 중의 결함에 전자가 포착되면, 비복사 천이로서 완화된다. 즉, Ce농도가 증가함에 따라, 천이 확률이 비교적 낮은 전자가, 비발광(비복사 천이)이 될 확률이 높아졌기 때문에, 발광 수명이 짧아졌다고 생각할 수 있다.

[0139] <결정 구조의 평가>

[0140] 실시예 5~10 및 비교예 1의 분말 X선 회절 패턴을, X선 회절 측정 장치(Rigaku제 RINT2100)를 이용하여 측정했다. 측정에는, Cu-K $\alpha$  선을 이용하여, 표 8에 나타내는 조건으로 행했다.

표 8

개시 각도	종료 각도	샘플링 폭	스캔 스피드	관전압	관전류	발산 슬릿	산란 슬릿	수광 슬릿
10°	60°	0.01°	1° /min	40 kV	40 mA	1°	1°	0.15 mm

[0141]

[0142]

[0143]

얻어진 X선 회절 패턴을 도 20에 나타낸다. 실시예 5~10의 X선 회절 패턴은, 비교예 1에서 얻어진 X선 회절 패턴에 대해, 미소하게 저각도측으로 시프트하고 있지만, 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있었다.

또, 얻어진 회절 피크 중, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 결정형에 대응하는 6개의 회절 피크를, 저각측으로부터 각각 피크 1~6으로 정의하고, 각각의 회절 피크의 2θ의 값을 표 9에 나타낸다.

표 9

	피크 1	피크 2	피크 3	피크 4	피크 5	피크 6
실시예 5	18.31°	26.85°	27.68°	30.92°	33.37°	36.32°
실시예 6	18.30°	26.84°	27.67°	30.91°	33.36°	36.32°
실시예 7	18.25°	26.78°	27.62°	30.86°	33.32°	36.27°
실시예 8	18.25°	26.80°	27.65°	30.86°	33.31°	36.29°
실시예 9	18.24°	26.78°	27.61°	30.84°	33.30°	36.27°
실시예 10	18.26°	26.81°	27.64°	30.87°	33.33°	36.29°

[0144]

[0145]

표 9로부터, 얻어진 형광체의 X선 회절 패턴은, 각각 피크 1~6에 대응하고, (1) 2θ=17.8° 이상 18.8° 이하, (2) 2θ=26.2° 이상 27.2° 이하, (3) 2θ=27.2° 이상 28.2° 이하, (4) 2θ=30.5° 이상 31.5° 이하, (5) 2θ=32.8° 이상 33.8° 이하, 및, (6) 2θ=35.8° 이상 36.8° 이하에 회절 피크를 가지는 것을 알 수 있었다. 또, 피크 1~6이 나타내는 면지수는, 각각, (001), (211), (310), (221), (311), 및, (410)였다. 이러한 결과로부터, 실시예 5~10의 형광체의 공간군은, 실시예 1~4 및 비교예 1과 마찬가지로, 정방정이며, 일반식 La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>로 표시되는 결정과 거의 동일한 결정 구조를 가진다고 생각할 수 있다.

[0146]

(실시예 11 및 비교예 3)

[0147]

형광체의 제작 방법을 이하에 나타낸다. 출발 원료로서, LaN 분말, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말, AlN 분말, CeN 분말을 준비했다. 우선, LaN 분말과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말과 CeN 분말을, 일반식 La<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>로 표시되는 조성이 되도록 칭량하고, 그들을 혼합했다. 단, LaN 분말은, 이론치보다 24% 과잉하게 칭량했다. 이 혼합 분말에 AlN 분말을 더하고, 더 혼합했다. 혼합의 방법으로서, 질소 분위기 하의 글로브 박스 중에서, 유발을 이용한 건식 혼합을 행했다. 혼합한 원료 분말을 질화 붕소제의 도가니에 넣었다. 이 원료 분말을, 0.5MPa의 질소 분위기 중에서 1900℃에서 2시간 소성했다. 소성 후의 시료를 농도 3%의 염산 용액 중에서 24시간 세정했다. 이상의 방법에 의해, 표 10에 나타낸 바와 같은 출발 원료로, 실시예 11 및 비교예 3을 제작했다.

[0148]

또, 실시예 1~10과 마찬가지로, 실시예 11에서는, 파장 600nm 이상에 발광 피크 파장을 가지는 적색 발광이 확인되었다. 또, 파장 500nm 이상에 여기 피크 파장을 가지는 것이 확인되었다.

표 10

	LaN	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	CeN	x	발광 피크 파장	여기 피크 파장
실시예 11	6.271 g	3.305 g	0.483 g	0.490 g	0.27	642 nm	531 nm
비교예 3	6.271 g	3.305 g	0 g	0.490 g	0.27	536 nm	450 nm

[0149]

[0150]

<발광 수명의 평가>

[0151] 실시예 11 및 비교예 3의 발광 수명을, 형광 수명 측정 장치(하마마츠 포토닉스제 Quantaurus-Tau 소형 형광 수명 측정 장치)에 의해 측정했다. 표 11에, 실시예 11 및 비교예 3의 1/e 발광 수명을 나타낸다.

표 11

	1/e 발광 수명
실시예 11	49 ns
비교예 3	38 ns

[0152]

[0153] 실시예 11에 있어서, 1/e 발광 수명은 100ns 이하의 값을 나타내는 것을 확인했다.

[0154] <결정 구조의 평가>

[0155] 실시예 11 및 비교예 3의 분말 X선 회절 패턴을, X선 회절 측정 장치(Rigaku제 RINT2100)를 이용하여 측정했다. 측정에는, Cu-K $\alpha$  선을 이용하여, 상술한 표 8에 나타내는 조건으로 행했다. 얻어진 X선 회절 패턴을, 도 21a 및 도 21b에 나타낸다.

[0156] 실시예 11의 X선 회절 패턴은, 비교예 3에서 얻어진 X선 회절 패턴과 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있었다. 또, 실시예 11에 있어서의 각각의 X선 회절 피크는, 비교예 3에 있어서의 각각의 X선 회절 피크와 비교해, 미소하지만 저각도측으로 시프트하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0157] 또, 얻어진 회절 피크 중, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub> 결정형에 대응하는 6개의 회절 피크를, 저각측으로부터 각각 피크 1~6으로 정의하고, 각각의 회절 피크의 2 $\theta$ 의 값을 표 12에 나타낸다.

표 12

	피크 1	피크 2	피크 3	피크 4	피크 5	피크 6
실시예 11	18.23°	26.75°	27.60°	30.82°	33.28°	36.25°
비교예 3	18.30°	26.84°	27.66°	30.91°	33.37°	36.32°

[0158]

[0159] 표 12로부터, 얻어진 형광체의 X선 회절 패턴은, 각각 피크 1~6에 대응하고, (1) 2 $\theta$ =17.8° 이상 18.8° 이하, (2) 2 $\theta$ =26.2° 이상 27.2° 이하, (3) 2 $\theta$ =27.2° 이상 28.2° 이하, (4) 2 $\theta$ =30.5° 이상 31.5° 이하, (5) 2 $\theta$ =32.8° 이상 33.8° 이하, 및, (6) 2 $\theta$ =35.8° 이상 36.8° 이하에 회절 피크를 가지는 것을 알 수 있었다. 또, 피크 1~6이 나타내는 면지수는, 각각, (001), (211), (310), (221), (311), 및, (410)였다. 이러한 결과로부터, 실시예 11의 형광체의 공간군은, 실시예 1~10 및 비교예 1 및 비교예 3과 마찬가지로, 정방정이며, 일반식 La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>로 표시되는 결정과 거의 동일한 결정 구조를 가진다고 생각할 수 있다.

[0160] <조성의 평가>

[0161] 유도 결합 플라즈마 분광 분석법(ICP-AES)을 이용한 측정에 의해, 실시예 11 및 비교예 3의 조성 분석을 행했다. 측정의 전처리를 이하에 나타낸다. 과산화 나트륨을 이용하여 알칼리 용해를 행하고, 용성물을 염산으로 용해한 후, 순수로 회석하여, Si의 함유량을 분석했다. 또, 4붕산리튬과 탄산나트륨을 이용하여 알칼리 용해를 행하고, 용성물을 염산으로 용해한 후, 순수로 회석하여, La와 Al과 Ce의 함유량을 분석했다. 그 결과를 표 13에 나타낸다.

표 13

	La	Ce	Al	Si
실시예 11	48.5 mass%	4.00 mass%	4.89 mass%	20.5 mass%
비교예 3	50.6 mass%	4.26 mass%	0 mass%	23.1 mass%

[0162]

[0163] 표 13으로부터, 실시예 11은 Al을 함유하고 있는 것을 알 수 있었다.

[0164] 또, Al과 Si의 함유량의 총량을 6mol로 환산한 경우의, 각 원소의 몰비율을 표 14에 나타낸다.

표 14

	L a	C e	A l	S i
실시예 11	2.30 mol	0.19 mol	1.19 mol	4.81 mol
비교예 3	2.66 mol	0.22 mol	0 mol	6 mol

[0165]

[0166] 표 14로부터, 실시예 11 및 비교예 3의 시료는, La와 Ce의 함유량의 총량은 화학량론 조성(3mol)보다 적은 것을 알 수 있다. 이것은, 출발 재료인 LaN과 CeN이, 소성 시에 분해되었기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 이와 같이, 발광할 수 있는 한, La와 Ce는 화학량론 조성보다 적어도 된다. 예를 들면, La와 Ce의 함유량의 총량은 2mol 이상 3mol 이하여도 된다.

[0167] 다음에, 질소와 산소의 함유량을 분석했다. 실시예 11 및 비교예 3의 시료를 2300℃의 불활성 가스 중에서 용해하여, 비분산형 적외선 흡수법(NDIR)에 의해 산소량을 측정하고, 열전도도법(TCD)에 의해 질소량을 측정했다. 그 결과를 표 15에 나타낸다.

표 15

	O	N
실시예 11	0.5 mass%	21.4 mass%
비교예 3	1.4 mass%	20.6 mass%

[0168]

[0169] 표 15로부터, 실시예 11의 시료는 O를 함유하고 있는 것을 알 수 있었다. 이와 같이, 발광할 수 있는 한, O를 함유해도 된다. 또한, 아ни온과 카티온을 동시에 절대적으로 정량화하는 것은 곤란하기 때문에, 표 13~15가 나타내는 각 원소의 함유량의 절대치는, 오차를 포함한다. 그 때문에, 본 개시의 형광체의 조성은, 표 13~15가 나타내는 각 원소의 함유량의 절대치에 의해, 한정적으로 해석되지 않는다.

[0170] <Ce배위자의 국소 구조의 평가>

[0171] 실시예 11 및 비교예 3의 Ce배위자의 국소 구조를 X선 흡수 미세 구조 분석(XAFS)에 의해 측정했다. XAFS 측정은, 국립 연구 개발 법인 이화학 연구소, SPring8의 빔 라인 16B2를 이용해서 행했다.

[0172] 측정의 전처리를 이하에 나타낸다. 실시예 11의 시료 0.16g을 BN분말 0.01g과 유발에 의해 혼합하여, 금형 성형에 의해 직경 8mm의 펠릿을 제작했다. 또, 동일하게 하여, 비교예 3의 시료 0.16g을 BN분말 0.01g과 유발에 의해 혼합하여, 금형 성형에 의해 직경 8mm의 펠릿을 제작했다. Ce와 그 근방의 배위자의 국소 구조를 분명히 하기 위해, Ce의 K흡수단 부근의 흡수 스펙트럼을 측정했다. EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 진동을, 오픈 소스인 EXAFS 해석 소프트웨어 Athena로 해석함으로써, Ce원자 근방의 동경 분포 함수를 얻었다.

[0173] 해석에 이용한 파라미터를 표 16에 나타낸다.

표 16

Background removal parameters	
E0	40463.755
Algorithm	autobk
Rbkg	1.000
k-weight	2
Normalization order	3
Pre-edge range	[ -150.000 : -75.000 ]
Normalization range	[ 150.000 : 1400.778 ]
Spline range (k)	[ 0.000 : 12.000 ]
Spline range (E)	[ 0.000 : 548.638 ]
Edge step	3.64E-01
Standard	None
Lower clamp	None
Upper clamp	Strong
Forward Fourier transform parameters	
k-range	[ 3.000 : 17.847 ]
dk	1.000
Window	hanning
Arb. kw	0.5
Phase correction	no
Backward Fourier transform parameters	
R-range	[ 1.000 : 3.000 ]
dR	0.000
Window	hanning
Plotting parameters	
Plot multiplier	1.00E+00
y offset	0.000

[0174]

[0175]

도 22에 실시예 11의 동경 분포 함수의 그래프를 나타낸다. 또, 도 23에 비교예 3의 동경 분포 함수의 그래프를 나타낸다. 일반적으로, 동경 분포 함수의 횡축(Radial distance)은, 근방 원자까지의 거리에 상당한다. 또, 종축(피크의 높이)은, 배위수 n을 나타낸다. 도 22 및 도 23에 있어서, 1.1Å 부근의 피크는, 측정 신호의 노이즈에 의한 고스트 피크이다. 1.9Å 부근의 피크(P1)는 Ce의 제1 근접각의 피크이다. 2.6Å 부근의 피크(P2)는 Ce의 제2 근접각의 피크이다. 3.3Å 부근의 피크는 Ce의 제3 근접각의 피크이다.

[0176]

도 23으로부터 분명한 바와 같이, 비교예 3에서는, 제1 근접각의 피크(P1)의 높이는, 제2 근접각의 피크(P2)의 높이보다 높다. 또, 도 22로부터 분명한 바와 같이, 실시예 11에서는, 제1 근접각의 피크(P1)의 높이는, 제2 근접각의 피크(P2)의 높이보다 낮다(약 0.84배). 또, 실시예 11의 P2의 높이는, 비교예 3의 P2의 높이와 거의 동등하다. 한편, 실시예 11의 P1의 높이는, 비교예 3의 P1의 높이보다, 분명히 낮다.

[0177]

이상의 결과로부터, 실시예 11의 Ce의 제1 근접각의 배위수는, 비교예 3의 Ce의 제1 근접각의 배위수보다, 적은 것을 알 수 있다.

[0178]

도 22 및 도 23의 동경 분포 함수를, 오픈 소스의 EXAFS 해석 소프트웨어 Artemis를 이용하여, 배위 원자의 해석을 행했다. 그 결과, 실시예 11의 Ce원자도 비교예 3의 Ce원자도, 결정 구조의 La의 A사이트를 치환하고 있는 것이 판명되었다. 또, 비교예 3에서는 Ce의 제1 근접각에는 질소가 8개 배위하고 있는데 반해, 실시예 11에서는 Ce의 제1 근접각에는 질소가 7개만 배위하고 있는 것이 판명되었다.

[0179]

이상의 결과로부터, 비교예 3에 있어서의 Ce의 근방의 배위 구조는, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>에 있어서의 La의 A사이트와 마찬가지로, 질소를 8개 배위한 구조이며, 비교적 대칭성이 높은 구조인 것이 판명되었다. 또, 실시예 11에 있어서의 Ce의 근방의 배위 구조는, La<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>N<sub>11</sub>에 있어서의 La의 A사이트 근방에 질소의 결함이 도입된 구조가 되며, 대칭성이 낮은 7배위의 배위 구조인 것이 판명되었다.

[0180]

이와 같이, 실시예 11에서는, 프렌켈 결함 등에 의해 Ce근방의 배위 구조의 대칭성이 낮아졌기 때문에, 5d 궤도

의 분열이 커져, 4f 궤도와 에너지차가 감소했다고 생각할 수 있다. 그 때문에, 발광 파장이 장파장화되어, 적색으로 발광하는 Ce계 형광체를 실현할 수 있었다고 생각할 수 있다.

[0181] 실시예 1~11의 형광체는, 일반식  $La_3Si_6N_{11}$ 로 표시되는 결정과 거의 동일한 결정 구조면서, 종래의 LSN : Ce황색 형광체보다 장파장측의 적색 발광을 나타냈다. 이 이유는 반드시 분명하지 않지만, 예를 들면, 이하와 같은 가능성을 생각할 수 있다. 실시예 1~11의 형광체는, 원료에 Al(예를 들면, AlN 분말)을 포함함으로써, 종래와는 달리, 적색 발광을 실현했을 가능성을 생각할 수 있다. 또, 실시예 1~11의 형광체는, 예를 들면,  $La_3Si_6N_{11}$  결정에 있어서, La의 A사이트의 일부를 Ce로 치환하고, Ce근방의 Si의 일부를 Al로 치환(혹은, Si-N의 일부를 Al-O로 치환)하여, N의 일부가 결손되어 있는 결정 구조를 가짐으로써, 적색 발광을 실현했을 가능성을 생각할 수 있다.

[0182] <산업상 이용가능성>

[0183] 본 개시의 형광체는, 발광 장치 등으로서 유용하다. 예를 들면, 실링라이트 등의 일반 조명 장치, 스포트라이트, 스타디움용 조명, 스튜디오용 조명 등의 특수 조명 장치, 헤드 램프 등의 차량용 조명 장치, 프로젝터, 헤드 업 디스플레이 등의 투영 장치, 내시경용 라이트, 디지털 카메라, 휴대 전화기, 스마트 폰 등의 촬상 장치, 퍼스널 컴퓨터(PC)용 모니터, 노트북 퍼스널 컴퓨터, 텔레비전, 휴대 정보 단말(PDX), 스마트 폰, 태블릿 PC, 휴대 전화 등의 액정 디스플레이 장치 등에 있어서의 광원으로서는 이용할 수 있다.

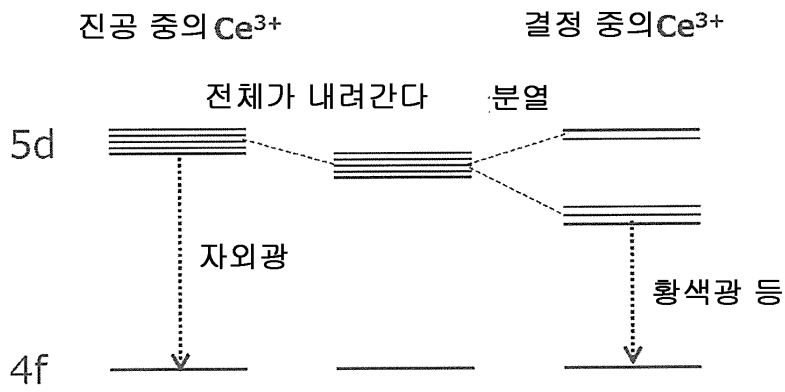
**부호의 설명**

[0184]	10 LED 발광 장치	11 형광체
	12 적색 형광체	13 황색 형광체
	14 녹색 형광체	15 LED칩
	21 본딩 와이어	22 전극
	23 지지체	24 LED 봉지체
	27 땀납	58 LD 소자
	59 입사 광학계	60 LD 발광 장치
	61 파장 변환 부재	62 제1 형광체층
	63 제2 형광체층	68 바인더
	69 바인더	80 LD 발광 장치
	81 파장 변환 부재	120 조명 장치
	121 광원	122 출사 광학계
	123 파장 커트 필터	130 조명 장치
	131 파장 변환 부재	132 광 파이버
	140 차량	141 전력 공급원
	142 발전기	

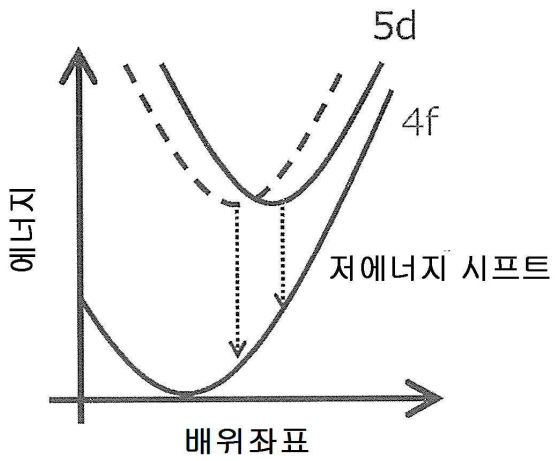


도면

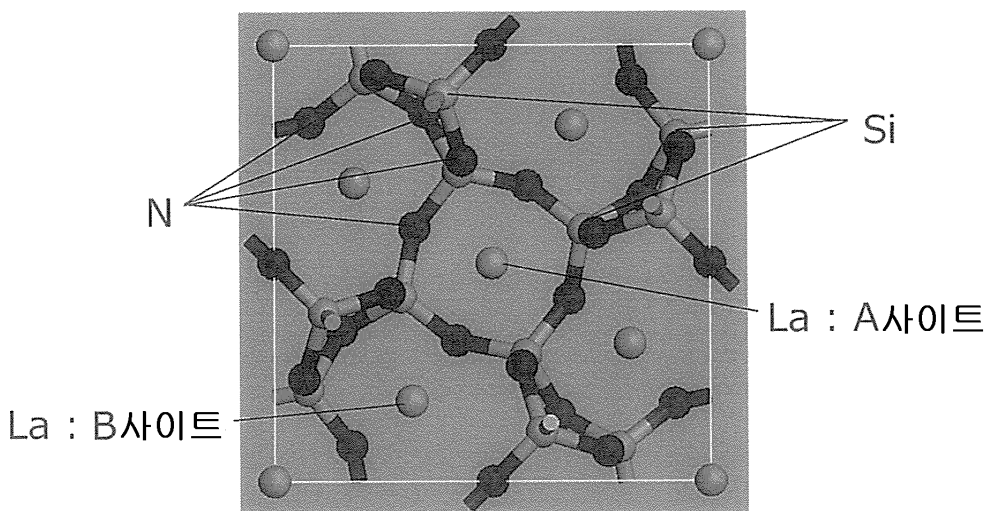
도면1



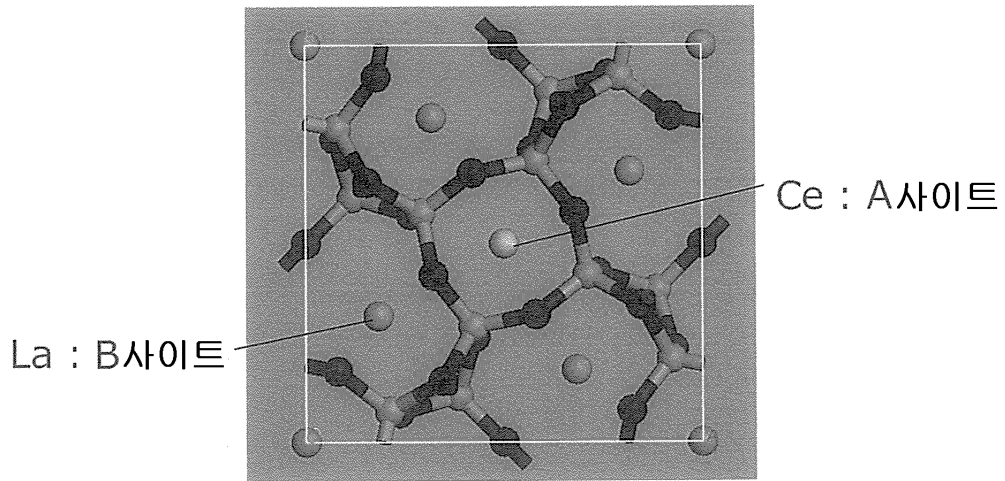
도면2



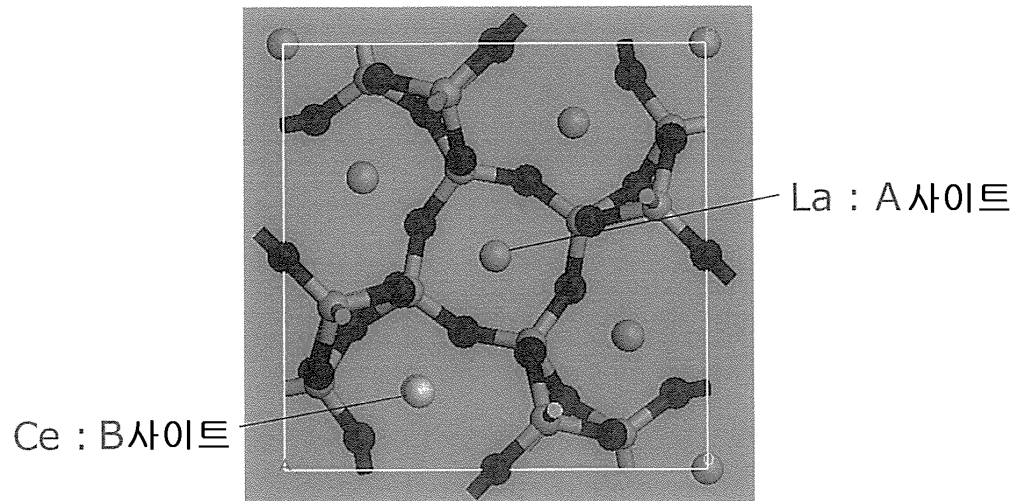
도면3



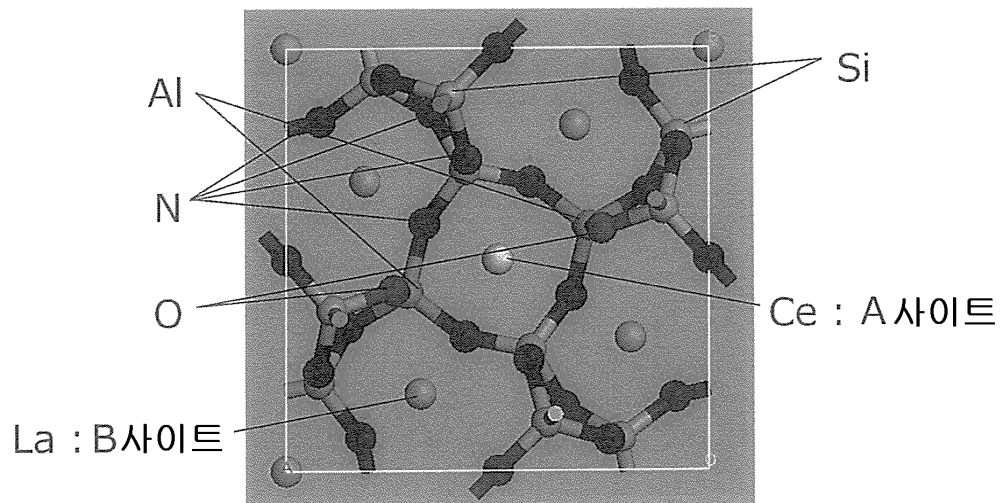
도면4



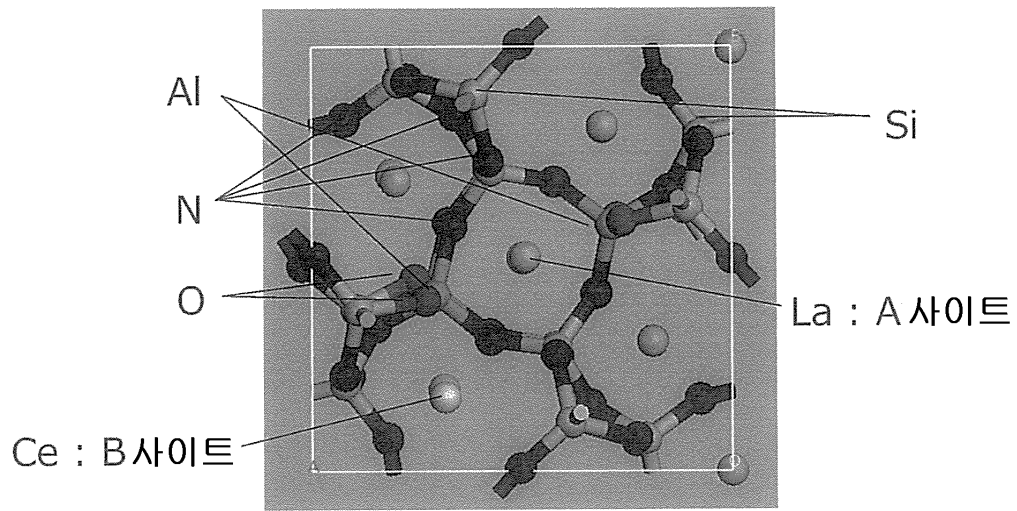
도면5



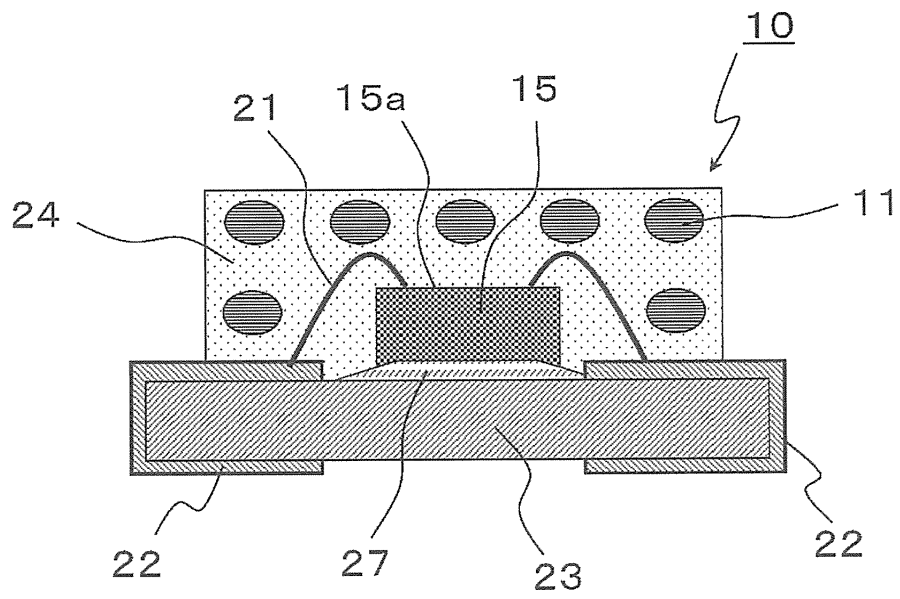
도면6



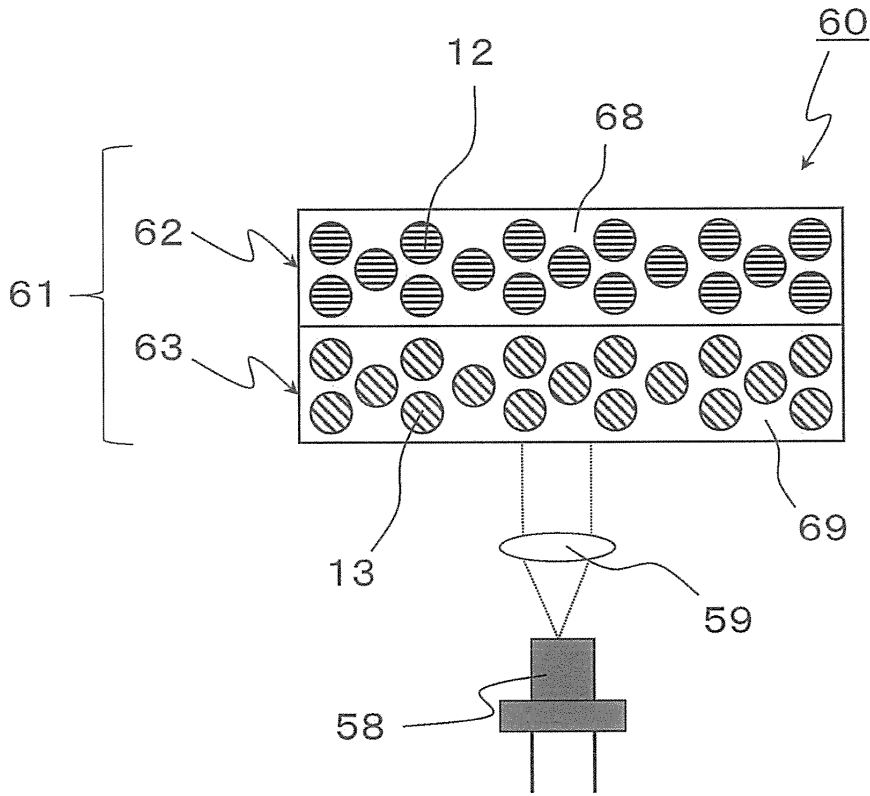
도면7



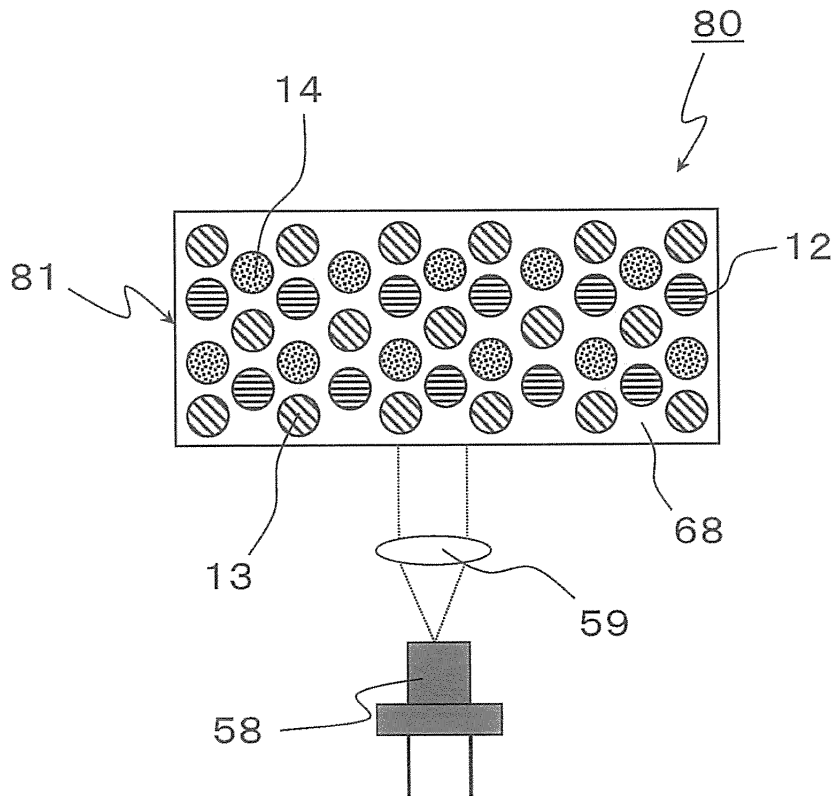
도면8



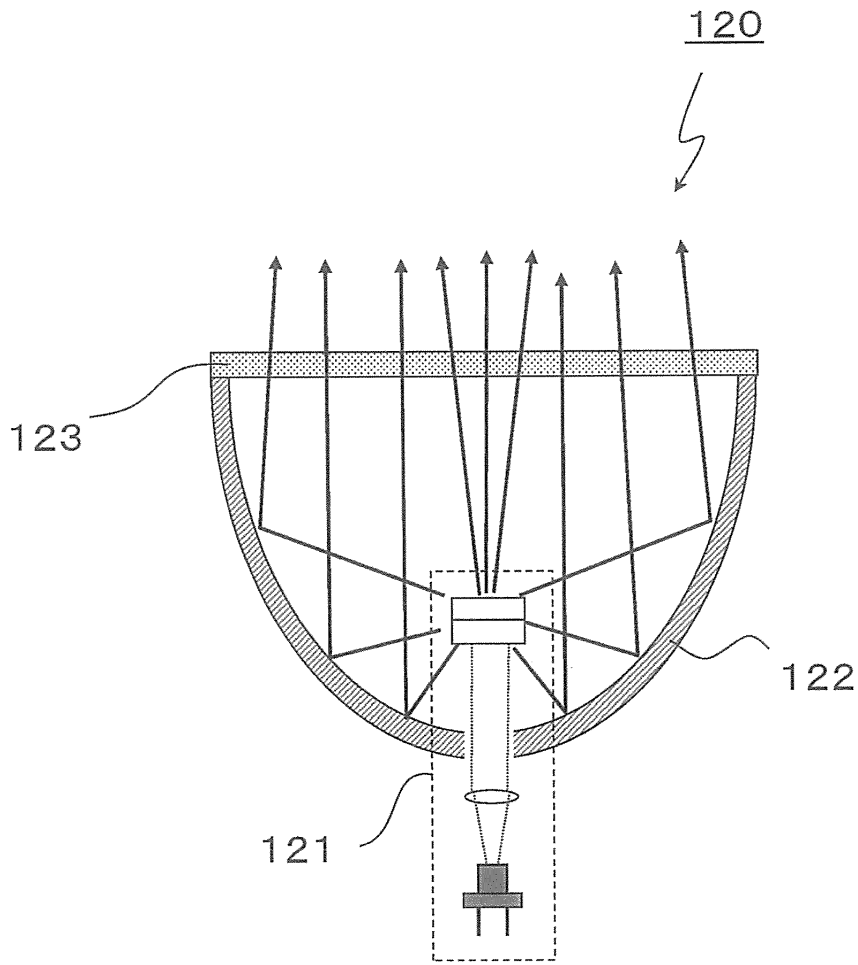
도면9



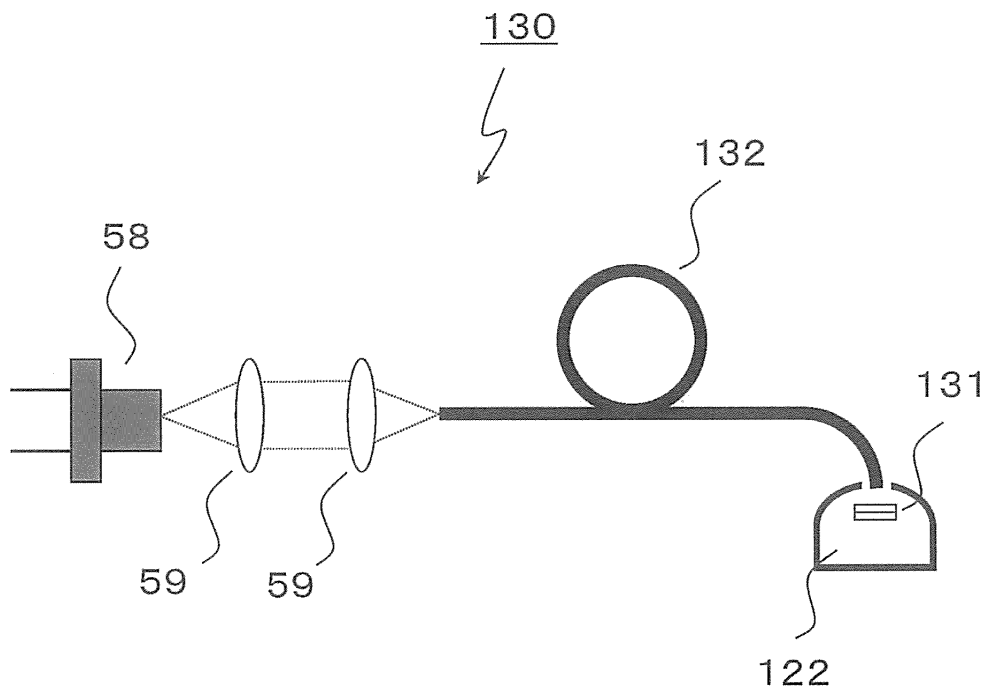
도면10



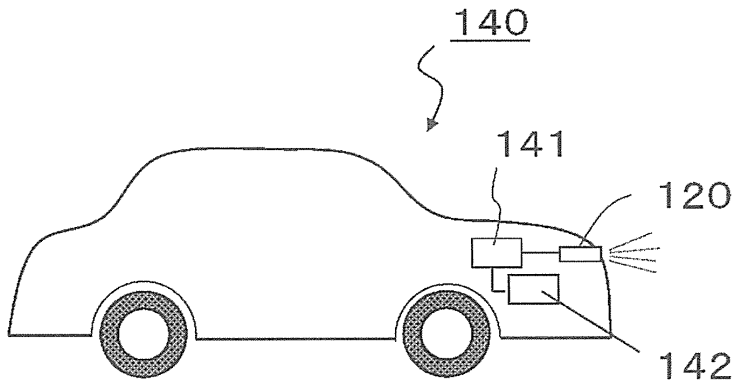
도면11



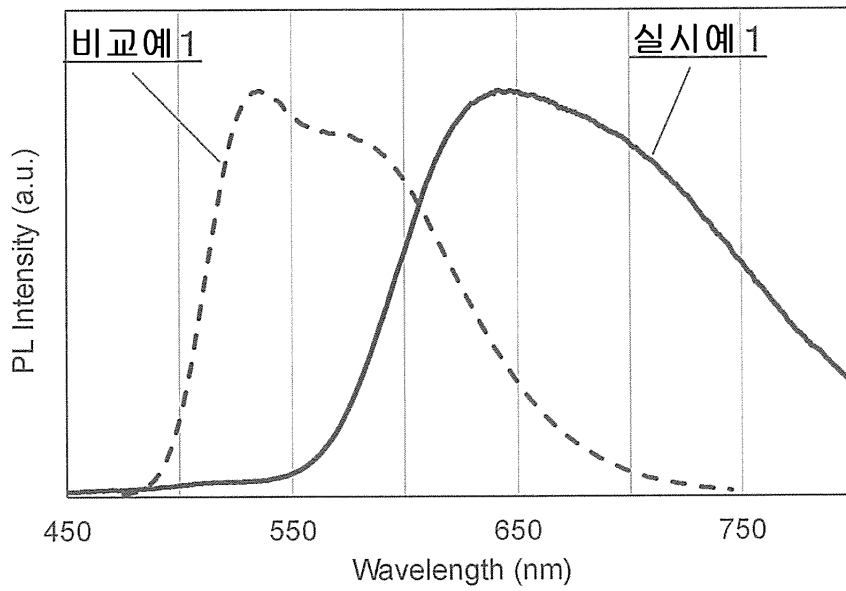
도면12



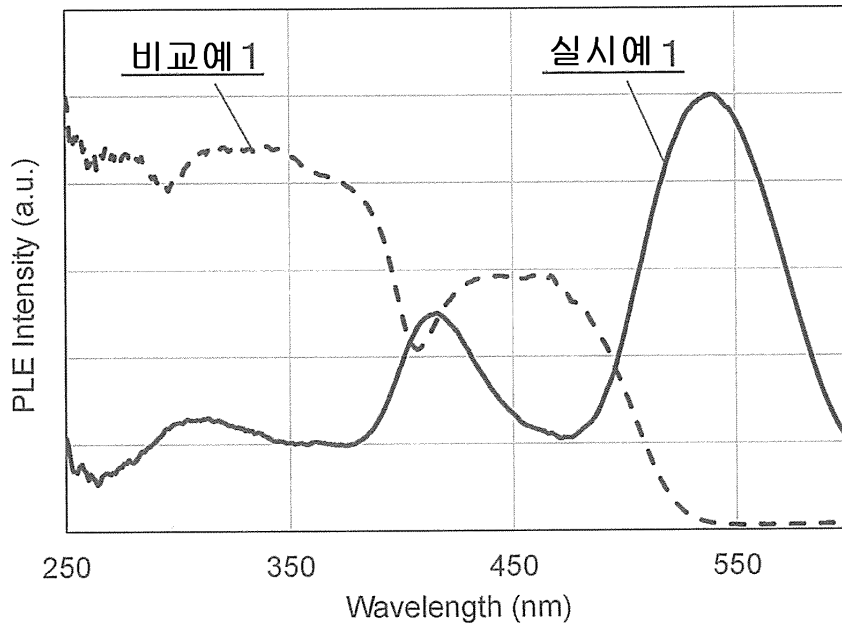
도면13



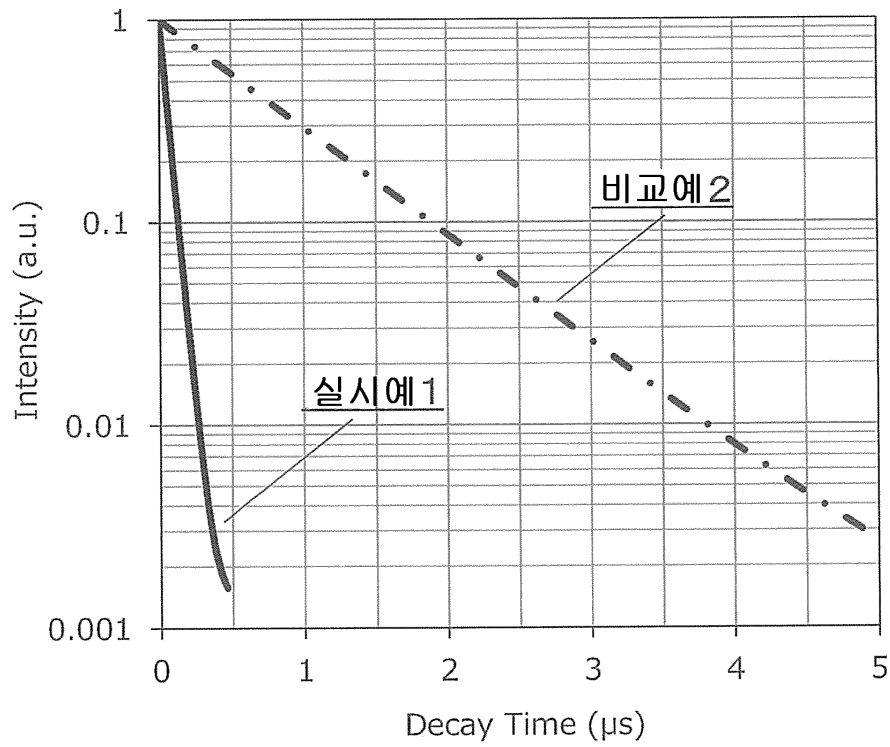
도면14



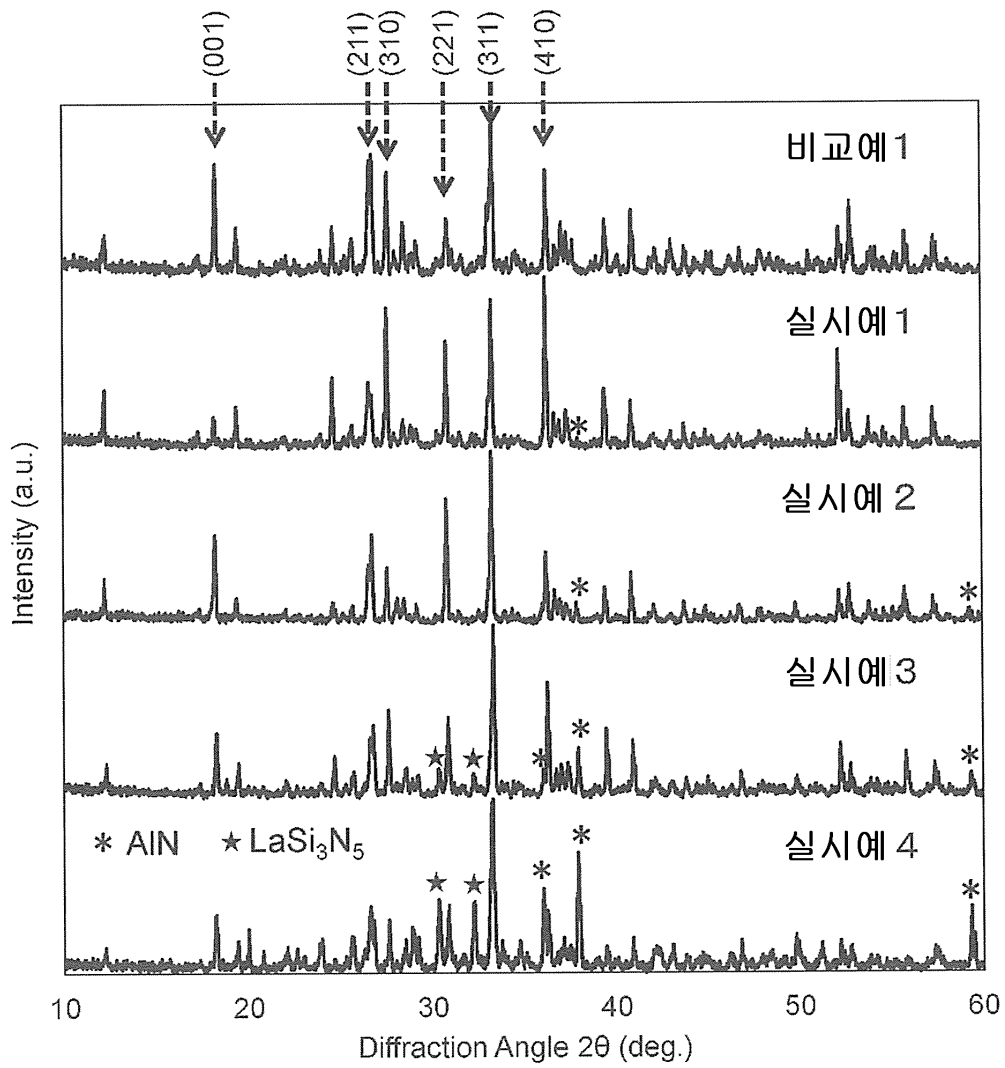
도면15



도면16



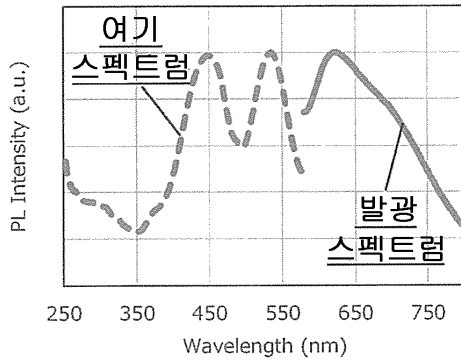
도면17



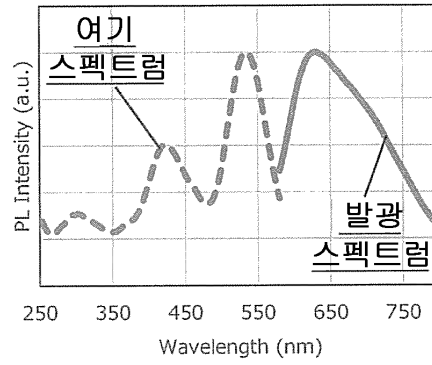


도면18

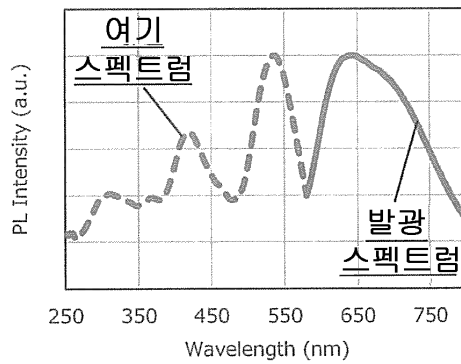
실시예 5



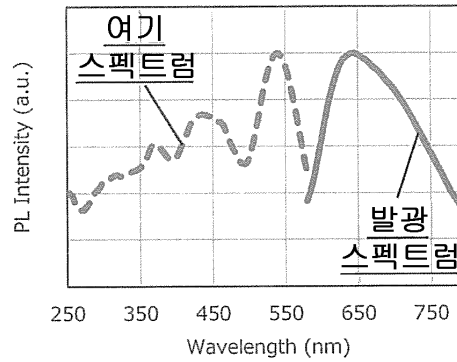
실시예 6



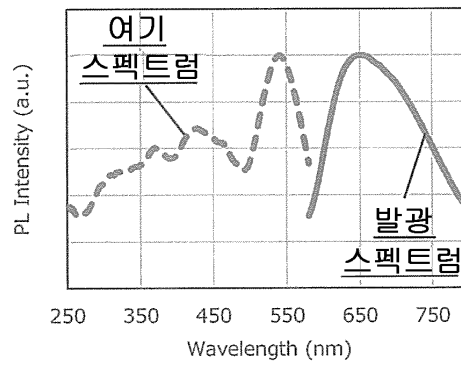
실시예 7



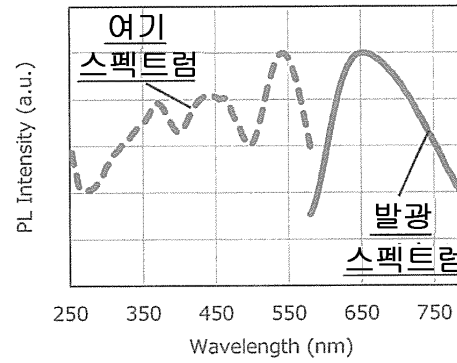
실시예 8



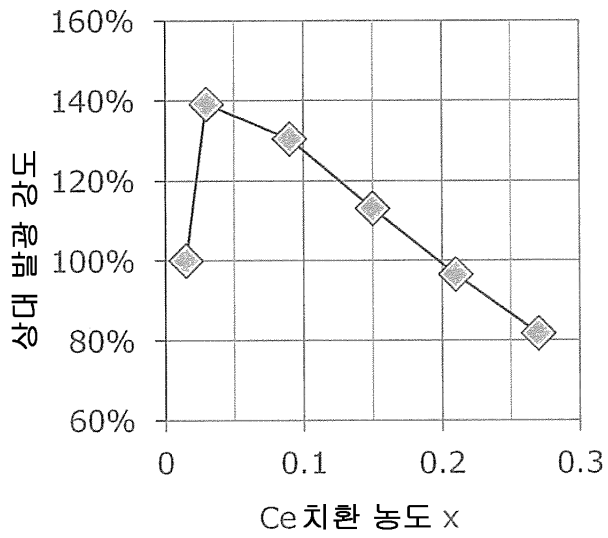
실시예 9



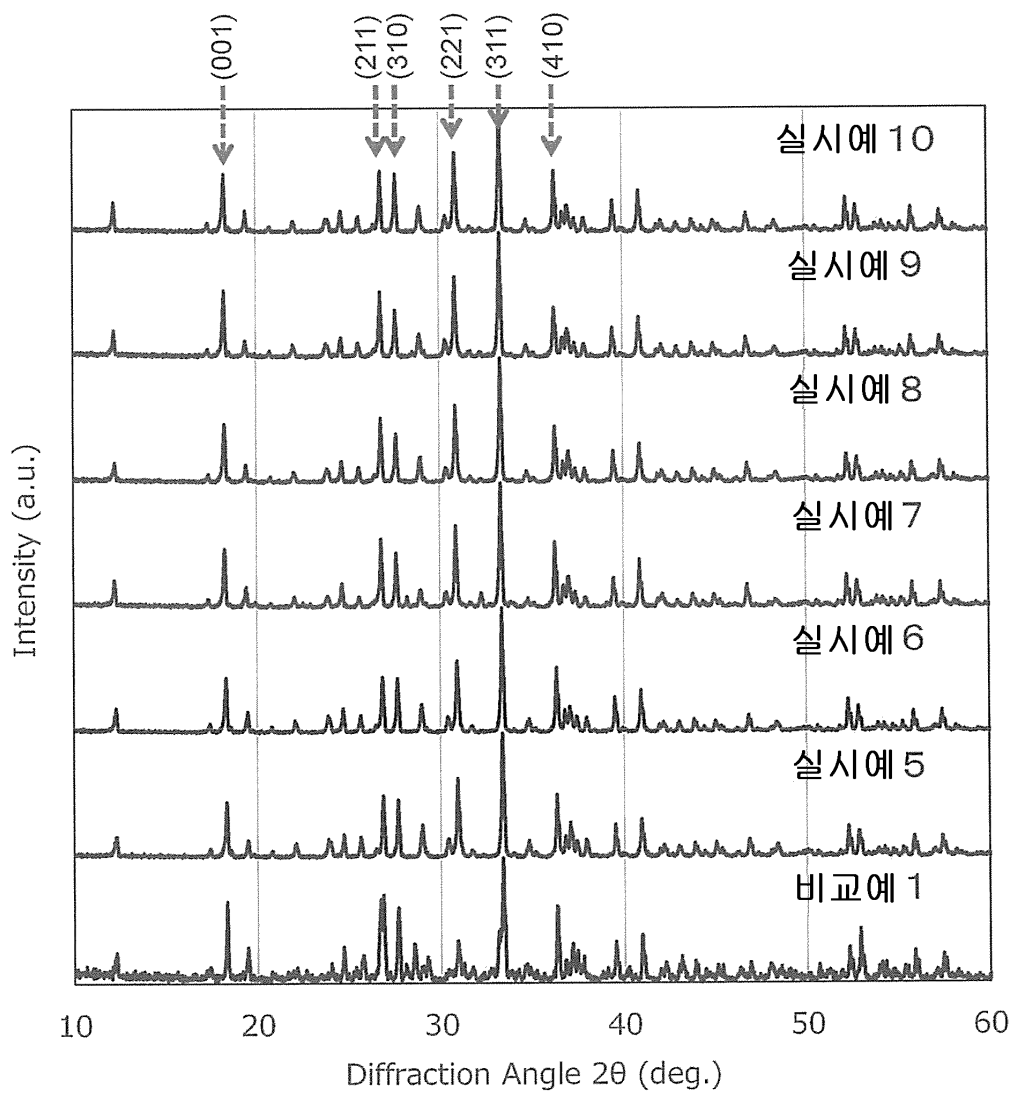
실시예 10



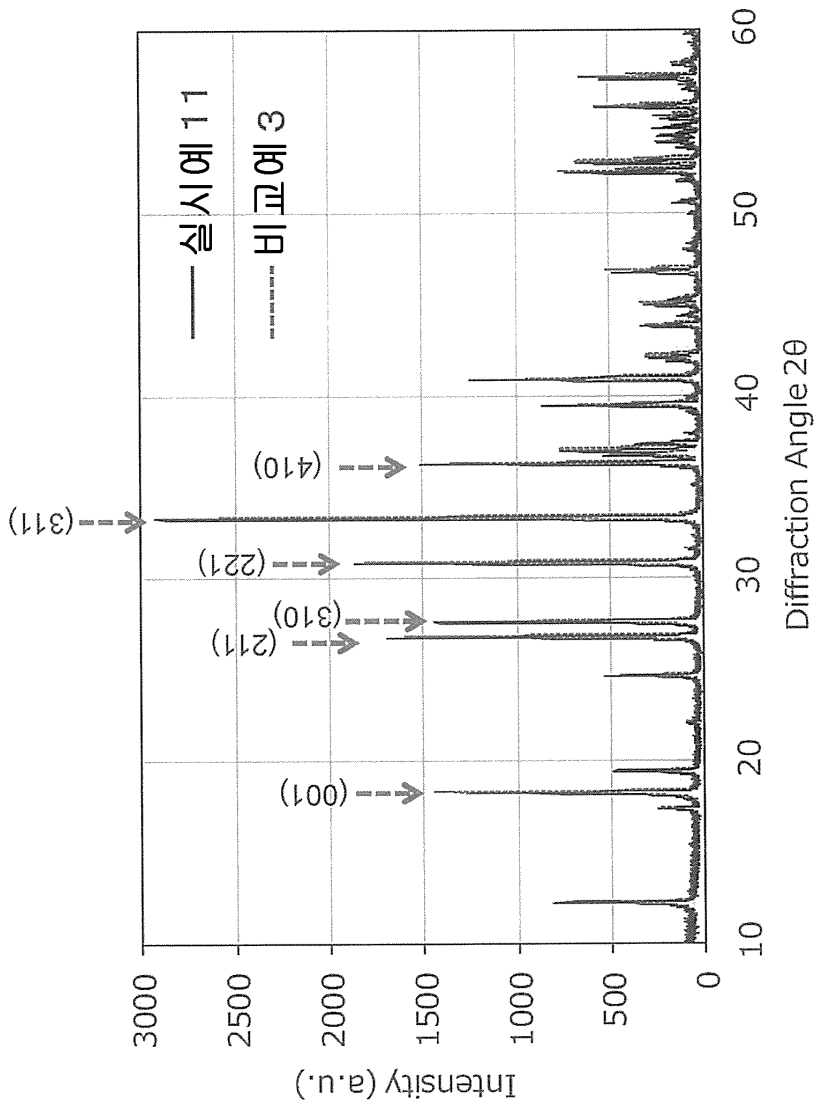
도면19



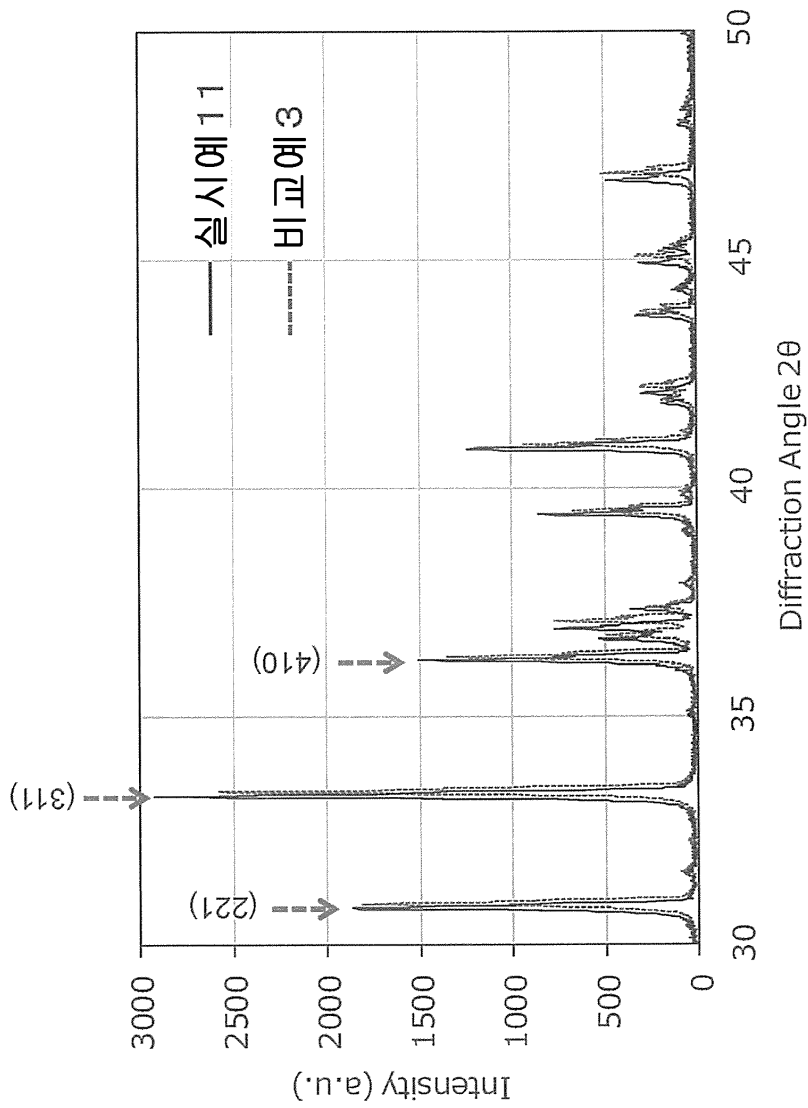
도면20



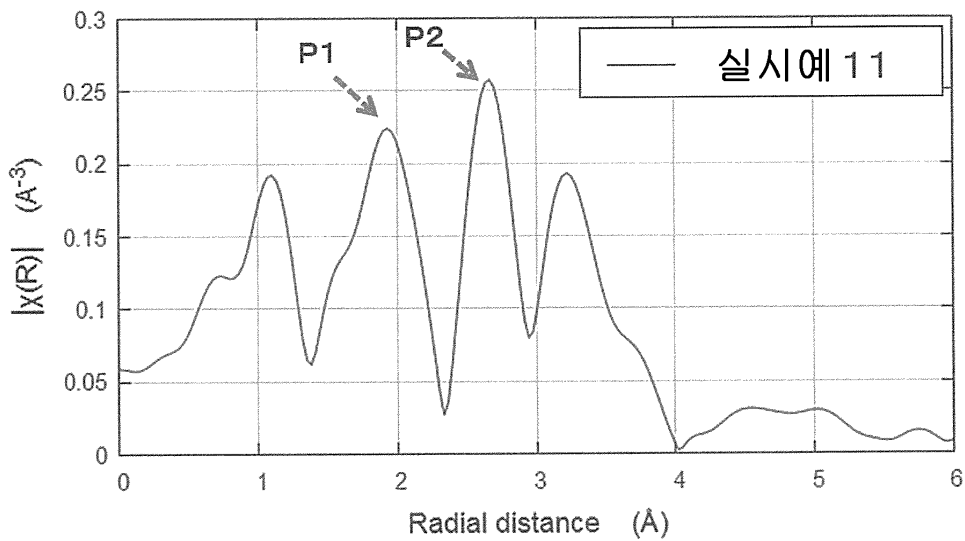
도면21a



도면21b



도면22



도면23

