



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0098322
(43) 공개일자 2013년09월04일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 $C01B\ 21/068$ (2006.01) $C01B\ 21/082$ (2006.01)
 $AOIN\ 25/00$ (2006.01) $AOIN\ 35/02$ (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7005450
 (22) 출원일자(국제) 2011년07월29일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년02월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/067467
 (87) 국제공개번호 WO 2012/017949
 국제공개일자 2012년02월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-175724 2010년08월04일 일본(JP)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 우베 고산 가부시키키가이샤
 일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지
 노 96
 (72) 발명자
 후지나가 마사타카
 일본국 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반
 지노 96 우베고산가부시키키가이샤 내
 우에다 타카유키
 일본국 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반
 지노 96 우베고산가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인아주양현</p> |
|---|--|

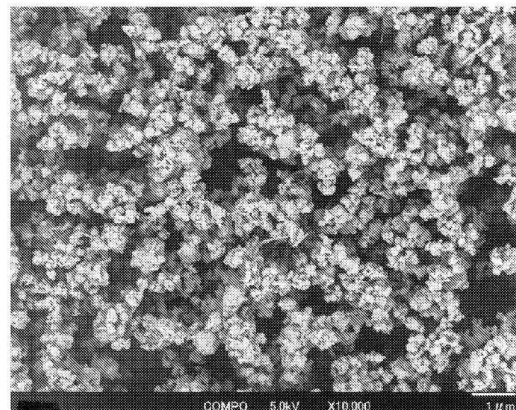
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **규질화물 형광체용 질화규소 분말 그리고 그것을 이용한 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체 및 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체, 및 그 제조 방법**

(57) 요약

형광표시관(VFD), 전계 방출 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 발광 다이오드(LED) 등에 사용할 수 있는, 보다 고휘도의 규질화물 형광체용 질화규소 분말 그리고 그것을 이용한 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체 및 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체, 및 그 제조 방법을 제공한다. 본 발명은, 규소원소와 질소원소를 함유하고, 산소원소를 구성 원소로 하지 않는 규질화물 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용하는 결정질 질화규소 분말이며, 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 것을 특징으로 하는 규질화물 형광체용 질화규소 분말 그리고 그것을 이용한 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체 및 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

사카이 타쿠마

일본국 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반
지노 96 우베고산가부시키키가이샤 내

지다 신스케

일본국 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반
지노 96 우베고산가부시키키가이샤 내

(30) 우선권주장

JP-P-2010-192192 2010년08월30일 일본(JP)

JP-P-2010-192209 2010년08월30일 일본(JP)

JP-P-2010-192252 2010년08월30일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

규소원소와 질소원소를 함유하고, 산소원소를 구성 원소로 하지 않는 규질화물 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용하는 결정질 질화규소 분말로서,

산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 것을 특징으로 하는 규질화물 형광체용 질화규소 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 평균 입자 직경이 1.0 내지 12 μ m인 것을 특징으로 하는 규질화물 형광체용 질화규소 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 비표면적이 0.2 내지 4.0m²/g인 것을 특징으로 하는 규질화물 형광체용 질화규소 분말.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 규질화물 형광체가 CaAlSiN₃계 형광체, Sr₂Si₅N₈계 형광체, (Sr, Ca)AlSiN₃계 형광체 또는 La₃Si₆N₁₁계 형광체인 것을 특징으로 하는 규질화물 형광체용 질화규소 분말.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서, CaAlSiN₃계 형광체를 제조하는 방법으로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 알루미늄원으로 되는 물질과, 칼슘원으로 되는 물질과, 유로퓸원으로 되는 물질을, 일반식 (Eu_xCa_{1-x})AlSiN₃로 되도록 혼합하는 단계; 및

얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CaAlSiN₃계 형광체의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 CaAlSiN₃계 형광체로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, Ca₃N₂ 분말과, AlN 분말과, EuN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 (Eu_xCa_{1-x})AlSiN₃로 표시되는 CaAlSiN₃계 형광체.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용하여, Sr₂Si₅N₈계 형광체를 제조하는 방법으로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 스트론튬원으로 되는 물질과, 유로퓸원으로 되는 물질을, 일반식 (Eu_xSr_{1-x})₂Si₅N₈이 되도록 혼합하는 단계; 및

얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Sr₂Si₅N₈계 형광체의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 Sr₂Si₅N₈계 형광체로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 질화 스트론튬 분말과, 질화유로퓸 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(Eu_xSr_{1-x})_2Si_5N_8$ 으로 표시되는 $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용하고, $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체를 제조하는 방법으로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 스트론튬원으로 되는 물질과, 칼슘원으로 되는 물질과, 유로퓸원으로 되는 물질과, 알루미늄원으로 되는 물질을, 일반식 $(Eu_xSr_yCa_z)AlSiN_3$ (단, $x+y+z=1$)가 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, Sr_3N_2 분말과, Ca_3N_2 분말과, EuN 분말과, AlN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(Eu_xSr_yCa_z)AlSiN_3$ (단, $x+y+z=1$)로 표시되는 $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용하고, $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체를 제조하는 방법으로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 란탄원으로 되는 물질과, 세륨원으로 되는 물질을, 일반식 $(Ce_xLa_{1-x})Si_6N_{11}$ 이 되도록 혼합하는 단계; 및

얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체로서,

상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, LaN 분말과, CeN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(Ce_xLa_{1-x})Si_6N_{11}$ 으로 표시되는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 디스플레이, 액정용 백라이트, 형광 램프, 백색 발광 다이오드 등에 사용되는 형광강도가 개선된 규질화물 형광체용 질화규소 분말 그리고 그것을 이용한 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, $(Sr, Ca)AlSiN_3$ 계 형광체 및 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 청색 다이오드가 실용화됨에 따라, 이 다이오드를 발광원으로 하는 백색 발광 다이오드의 개발 연구가 활발히 행해지고 있다. 백색 발광 다이오드는 경량으로, 수은을 사용하지 않으며, 장수명이므로, 금후, 수요가

급속히 확대될 것으로 예측되고 있다. 보통 백색광 발광 다이오드는, 세륨으로 부활된 YAG($Y_3Al_5O_{12}:Ce$) 분말과 에폭시 수지의 혼합물 페이스트를 청색 발광 소자에 도포 한 것이 채용되고 있다(특허문헌 1).

[0003] 그러나, YAG:Ce의 형광의 색이, CIE 색도좌표에서, $x=0.41$, $y=0.56$ 부근에 있고, 460nm의 청색 여기광과 혼색했을 경우, 청색 발광 다이오드의 색좌표와 YAG의 색좌표를 연결하는 선상에서 색조를 제어하기 때문에, 백색이 아니라 녹색이 혼합된 백색이 된다. 이 때문에, 적색이 부족한 백색밖에 실현되지 않는다고 하는 문제가 생긴다. 이 색조의 악화를 해결하기 위해서 YAG:Ce 형광체 분말에 적색을 발하는 다른 형광체 분말을 섞어서, 색조를 제어하고 있다.

[0004] 그런데, 청색광을 흡수하여 적색의 형광을 방출하는 형광체의 보고는 매우 적다. 구체예로서는, 비특허문헌 1에, 유로퓸(Eu)으로 부활된 $Ba_2Si_5N_8$ 이 보고되어 있다. 또한, 최근, $Ba_2Si_5N_8$ 의 광출력을 상회하는 Eu로 부활된 $CaAlSiN_3$ 가 발견되었다(비특허문헌 2). 또한, 특허문헌 2에는, 평균 입자직경 $0.5\mu m$, 산소 함유량 0.93중량%의 결정질 질화규소 분말을 원료에 사용하여, $CaAlSiN_3$ 의 조성 비율 및 부위(site)를 치환해서 형광특성을 제어하고 있는 예가 개시되어 있다.

[0005] 또, 희토류원소를 부활한 $A_2Si_5N_8$ 결정 구조 형광체로서, 비특허문헌 3에, $M_xSi_yN_z$ ($M=Ca, Sr, Ba, Zn$; x, y, z 는 각종 값)를 모체로 하는 형광체, 특허문헌 3에, $M_xSi_yN_z:Eu$ ($M=Ca, Sr, Ba, Zn$; $z=2/3x+4/3y$)를 모체로 하는 형광체 등의 적색으로 발광하는 것이 알려져 있지만, 청색의 가시광에서의 여기에서는 적색의 발광 강도는 충분하지 않았다.

[0006] 또, 최근, 근자외로부터 청색의 발광 다이오드를 여기원으로 하는 백색 발광 다이오드가 활발히 검토되게 되어, 이 여기과장에 대해서 강하게 황색 발광하는 형광체가 요구되고 있다. 황색 발광체로서는, 종래, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 가 널리 사용되고 있었지만, 특허문헌 4에 기재된 바와 같이, $La_3Si_6N_{11}$ 도 알려지게 되었다.

[0007] 이들 질화물 형광체는, 형광표시관(VFD), 전계 방출 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 백색 발광 다이오드(LED) 등에 사용할 수 있고, 휘도 저하가 적은 형광체로서 기대되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) JP 2000-208815 A
- (특허문헌 0002) JP 3837588 B
- (특허문헌 0003) US 6682663 B
- (특허문헌 0004) JP 2010-70773 A

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 61 (2000년) pp2001 ~ 2006
- (비특허문헌 0002) 제65회 일본 응용 물리학회 학술강연회, 강연 예고집, p1283
- (비특허문헌 0003) "On new rare-earth doped M-Si-Al-O-N materials", J. W. H. van Krevel 저, TU Eindhoven 2000, ISBN 90-386-2711-4

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 이들 질화물 형광체의 형광강도는, 아직 충분하지 않고, 보다 고회도의 형광체가 기대되고 있다. 그래서, 본 발명은, 형광표시관(VFD), 전계 방출 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT),

발광 다이오드(LED) 등에 사용할 수 있는 보다 고휘도의 규질화물 형광체용 질화규소 분말 그리고 그것을 이용한 CaAlSiN_3 계 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체 및 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명자들은, 상기 문제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 특정 결정질 질화규소 입자로 이루어진 분말을 원료로서 이용함으로써, 형광강도가 우수한 CaAlSiN_3 계 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체 및 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체를 제조할 수 있는 것을 찾아내어, 본 발명에 이르렀다.
- [0012] 즉, 본 발명은, 규소원소와 질소원소를 함유하고, 산소원소를 구성 원소로 하지 않는 규질화물 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용하는 결정질 질화규소 분말로서, 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 것을 특징으로 하는 규질화물 형광체용 질화규소 분말에 관한 것이다.
- [0013] 또 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서, CaAlSiN_3 계 형광체를 제조하는 방법으로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 알루미늄원으로 되는 물질과, 칼슘원으로 되는 물질과, 유로퓸원으로 되는 물질을, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x})\text{AlSiN}_3$ 로 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 CaAlSiN_3 계 형광체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 CaAlSiN_3 계 형광체로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, Ca_3N_2 분말과, AlN 분말과, EuN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x})\text{AlSiN}_3$ 로 표시되는 CaAlSiN_3 계 형광체에 관한 것이다.
- [0015] 또, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체를 제조하는 방법으로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 스트론튬원으로 되는 물질과, 유로퓸원으로 되는 물질을, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 이 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 질화 스트론튬 분말과, 질화유로퓸 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 으로 표시되는 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체에 관한 것이다.
- [0017] 또, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체를 제조하는 방법으로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 스트론튬원으로 되는 물질과, 칼슘원으로 되는 물질과, 유로퓸원으로 되는 물질과, 알루미늄원으로 되는 물질을, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{AlSiN}_3$ (단, $x+y+z=1$)가 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, Sr_3N_2 분말과, Ca_3N_2 분말과, EuN 분말과, AlN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{AlSiN}_3$ (단, $x+y+z=1$)로 표시되는 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체에 관한 것이다.
- [0019] 또, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서, $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체를 제조하는 방법으로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, 란탄원으로 되는 물질과, 세륨원으로 되는 물질을, 일반식 $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 이 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.05MPa 이상 100MPa 이하의 질소분위기 중, 1400 내지

2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0020] 또한, 본 발명은, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용한 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체로서, 상기 규질화물 형광체용 질화규소 분말과, LaN 분말과, CeN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어지는, 일반식 $(\text{Ce}_x\text{La}_{1-x})\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 으로 표시되는 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체에 관한 것이다.

발명의 효과

[0021] 이상과 같이, 본 발명에 따르면, 형광표시관(VFD), 전계 방출 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT), 발광 다이오드(LED)등에 사용할 수 있는, 보다 고휘도의 규질화물 형광체용 질화규소 분말 그리고 그것을 이용한 CaAlSiN_3 계 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체 및 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체, 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 실시예 1의 결정질 질화규소의 입자를 나타내는 주사형 전자선 현미경 사진;

도 2는 실시예 4의 결정질 질화규소의 입자를 나타내는 주사형 전자선 현미경 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명에 따른 규질화물 형광체용 질화규소 분말은, 규소원소와 질소원소를 함유하고, 산소원소를 구성 원소로 하지 않는 규질화물 형광체이며, 구체적으로는, CaAlSiN_3 계 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체 및 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용하는 결정질 질화규소 분말이다. 또, 결정질 질화규소로서는 α 형 질화규소가 바람직하다.

[0024] 본 발명에 따른 규질화물 형광체용 질화규소 분말에 있어서, 질화규소 분말의 산소 함유량은 0.2 내지 0.9중량%이다. 종래의 형광체 원료로서의 질화규소 분말의 산소 함유량은, 1.0 내지 2.0중량%이며, 본 발명과 같이, 산소 함유량이 적은 질화규소 분말을 형광체 원료에 이용함으로써, 종래의 형광체보다도 형광강도가 높은 규질화물 형광체를 얻을 수 있다. 질화규소 분말 중의 산소 함유량은, 바람직하게는, 0.2 내지 0.8중량%, 또한 바람직하게는, 0.2 내지 0.4중량%이다. 산소 함유량을 0.2중량% 이하로 하는 것은 제조상 어렵고, 산소 함유량이 0.9중량% 이상에서는 형광특성의 현저한 향상이 확인되지 않으므로, 바람직하지 못하다. 또한, 산소 함유량의 측정은, LECO사 제품인 산소질소 동시 분석 장치로 측정하였다.

[0025] 또, 본 발명에 있어서, 질화규소 분말의 평균 입자 직경은 1.0 내지 12 μm 가 바람직하다. CaAlSiN_3 계 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용할 경우, 보다 바람직하게는, 2.0 내지 12 μm 이다. 또한, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체 및 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용할 경우, 보다 바람직하게는 1.0 내지 8 μm 이다. 평균 입자 직경이 1.0 μm 미만에서는 산소 함유량이 증가하는 경향이 있어, 형광특성의 효과가 작아진다. 평균 입자 직경이 12 μm 를 초과하면, 제조가 어려워 실용적이지 않다. 또, 평균 입자 직경은, 다음과 같이 해서 주사형 전자현미경사진으로부터 입자 직경을 측정하였다. 즉, 구체적으로는, 주사형 전자현미경상 사진 내에 원을 그리고, 그 원에 접하는 각각의 입자에 대해서, 입자에 내접하는 최대의 원을 정하고, 그 원의 직경을 그 입자의 직경으로 해서, 이들 입자의 직경의 평균을 취함으로써 입자의 평균 입자 직경을 산출하였다. 대상으로 하는 측정 입자의 수는, 약 50 내지 150개가 되도록 하였다.

[0026] 또, 본 발명에 있어서, 질화규소 분말의 비표면적은, 0.2 내지 4.0 m^2/g 이 바람직하다. CaAlSiN_3 계 형광체, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용할 경우, 보다 바람직하게는, 0.2 내지 3.0 m^2/g 이다. 또한, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체 및 $\text{La}_3\text{Si}_6\text{N}_{11}$ 계 형광체를 제조하기 위한 원료로서 사용할 경우, 보다 바람직하게는 0.3 내지 3.0 m^2/g 이다. 질화규소 분말의 비표면적을 0.2 m^2/g 미만으로 하는 것은 제조상 어려워 실용적이지 않고, 소자화하는 데 있어서 편리하지 않다. 비표면적이 4.0 m^2/g 을 초과하면, 형광특성의 효과가 작아지므로, 0.2 내지 4.0 m^2/g 이 바람직하다. 또, 비표면적은, 시마즈사(Shinadzu Corporation)사 제품인 플로 소브(Flow Sobb) 2300형 비표면적 측정장치(질소 가스 흡착법에 의한 BET법)에서 측정하였다.

[0027] 본 발명에 따른 규질화물 형광체용 질화규소 분말은, 질소 함유 실란 화합물 및/또는 비정질(아몰퍼스) 질화규

소 분말을 열분해시켜 얻을 수 있다. 질소 함유 실란 화합물로서는, 실리콘 다이아미드($\text{Si}(\text{NH})_2$), 실리콘 테트라아미드, 실리콘 나이트로겐 이미드, 실리콘 클로로이미드 등을 들 수 있다. 이들은, 공지된 방법, 예를 들어, 사염화규소, 사브롬화규소, 사요오드화규소 등의 할로겐화 규소와 암모니아를 기상에서 반응시키는 방법, 액상의 상기 할로겐화 규소와 액체 암모니아를 반응시키는 방법 등에 의해 제조된다.

[0028] 또, 비정질 질화규소 분말은, 공지된 방법, 예를 들어, 상기 질소 함유 실란 화합물을 질소 또는 암모니아 가스 분위기 하에 1200 내지 1460℃의 범위의 온도로 가열 분해하는 방법, 사염화규소, 사브롬화규소, 사요오드화규소 등의 할로겐화 규소와 암모니아를 고온에서 반응시키는 방법 등에 의해 제조된 것을 이용할 수 있다. 비정질 질화규소 분말 및 질소 함유 실란 화합물의 평균 입자 직경은, 통상, 0.003 내지 0.05 μm 이다.

[0029] 상기 질소 함유 실란 화합물, 비정질 질화규소 분말은, 가수분해되기 쉽고, 산화되기 쉽다. 따라서, 이들 원료 분말의 청량은, 불활성 가스 분위기 중에서 행한다. 본 재료는, 반응 용기 재질 및 분말 취급 기기에 있어서의 분말과 금속과의 마찰 상태를 개량한 공지의 방법에 의해, 비정질 질화규소 분말에 혼입되는 금속분순물은 10ppm 이하로 저감된다. 또, 비정질 질화규소 분말을 얻기 위한 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.0 내지 2.0체적%의 범위에서 제어할 수 있다. 가열 분해 시의 분위기 중의 산소농도를, 예를 들어, 100ppm 이하, 바람직하게는 10ppm 이하 등으로 규정하여, 저산소 함유량의 비정질 질화규소 분말을 얻는다. 비정질 질화규소 분말의 산소 함유량이 낮을수록, 얻어지는 결정질 질화규소 분말의 산소 함유량도 낮아진다.

[0030] 다음에, 질소 함유 실란 화합물 및/ 또는 비정질 질화규소 분말을 1300 내지 1700℃의 범위, 질소 또는 암모니아 가스 분위기 하에서 소성해서 결정질 질화규소 분말을 얻는다. 소성 조건(온도와 승온 속도)을 제어함으로써, 입자 직경을 제어한다. 본 발명의 경우, 저산소의 결정질 질화규소 분말을 얻기 위해서는, 질소 함유 실란 화합물로부터 비정질 질화규소 분말을 소성시킬 때의 질소 가스 분위기 소성에 동시 함유시키는 산소를 제어할 필요가 있다. 큰 입자 직경의 결정질 질화규소 분말을 얻기 위해서는, 비정질 질화규소 분말로부터 결정질 질화규소 분말을 소성할 때, 40℃/hr 이하와 같은 천천히 하는 승온이 필요하다. 이와 같이 해서 얻어진 결정질 질화규소 분말은, 도 2에 나타낸 바와 같이, 큰 1차입자가 거의 단분산 상태에 있고, 응집 입자, 응착 입자는 거의 없다. 얻어진 결정질 질화규소 분말은 금속분순물 100ppm 이하의 고순도 분말이다. 또, 이 결정질 질화규소 분말을 산세정하는 등 화학적 처리를 함으로써 저산소의 결정질 질화규소 분말을 얻을 수 있다. 이와 같이 해서, 본 발명에 따른 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 얻는 것이 가능하다.

[0031] 또, 이와 같이 해서 얻어진 질화규소 분말은, 금속 실리콘의 직접 질화법에 의해 제조된 질화규소 분말과 달리, 강력한 분쇄를 필요로 하지 않고, 그 때문에, 불순물량이 100ppm 이하로 극히 적다고 하는 특징이 있다. 본 발명에 따른 질화규소 분말에 함유되는 불순물(Al, Ca, Fe)은, 100ppm 이하, 바람직하게는, 20ppm 이하로 함으로써, 형광강도가 높은 형광체를 얻을 수 있다.

[0032] 다음에, 본 발명에 따른 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서, 규질화물 형광체를 제조하는 방법에 대해서 설명한다.

[0033] 우선, 규질화물 형광체가, CaAlSiN_3 계 형광체일 경우에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 CaAlSiN_3 계 형광체는, CaAlSiN_3 를 기본 구조로 해서 Ca의 일부를 Eu 등의 부활 원소로 치환한 형광체를 말한다. 본 발명에 따른 CaAlSiN_3 계 형광체의 제조 방법은, 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 상기 질화규소 분말과, AlN 등의 알루미늄 원원으로 되는 물질과, Ca_3N_2 등의 칼슘원으로 되는 물질과, EuN 등의 유토프원으로 되는 물질을 일반식 ($\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}$) AlSiN_3 로 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을 0.05 내지 100MPa의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 알루미늄원으로 되는 물질로서는, 질화 알루미늄(AlN) 이외에, 금속 알루미늄을 들 수 있다. 칼슘원으로 되는 물질로서는, Ca_3N_2 이외에, 금속 칼슘을 들 수 있다. 유토프원으로 되는 물질로서는, EuN 이외에, 금속유토프을 들 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 CaAlSiN_3 계 형광체는, 발광원으로서 Eu 원소 이외에 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb여도 발광하지만, Eu를 함유하는 것이 바람직하며, Eu인 것이 바람직하다.

[0036] 얻어지는 CaAlSiN_3 계 형광체는, 일반식 ($\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}$) AlSiN_3 로 표시되는 형광체이며, CaAlSiN_3 중 Ca의 일부가 Eu로

치환되어 있다. 그 치환량 x 는 특별히 한정되지 않지만, 통상, $0 < x < 0.1$ 이다.

- [0037] 일반적으로는, 원료로서는, 질화규소(Si_3N_4), 질화 칼슘(Ca_3N_2), 질화유로퓸(EuN), 질화 알루미늄(AlN)이 적절하게 이용된다. 원료의 제작 방법으로서, 최종적으로 상기 질화물을 얻는 것이 가능한 방법이면, 어떠한 방법이라도 채용할 수 있다. 여기에서는, 대표적인 원료의 제작 방법에 대해서 기술한다.
- [0038] Ca_3N_2 는 금속 칼슘을 직접 질화시켜 제작할 수 있다. 금속 칼슘을, 카본, 또는, 질화 붕소의 도가니에 넣어 600 내지 900℃에서 가열하고, 질화시켜 제작한다. 또, 질화 칼슘은 시판도 되고 있어, 시판품(예를 들어, 알드리치 제품)을 이용해도 된다.
- [0039] EuN 도 금속 유로퓸의 직접 질화에 의해서 얻는 것이 가능하다. 금속 유로퓸을, 질소 박스 중에서 줄을 이용해서 미립자로 해서, 카본제 또는 질화 붕소제의 도가니에 넣는다. 이것을 소성로에 넣고, 질소분위기 중에서 600 내지 900℃로 가열해서, 질화를 행한다. EuN 의 일부는 Eu_2O_3 로 치환되어 있어도 된다.
- [0040] AlN 에 대해서는, 직접 질화법 또는 알루미늄의 환원 질화법이 채용되지만, 고순도의 AlN 이 널리 시판되고 있으므로, 그것을 이용해도 된다. 예를 들어, 토쿠야마사(Tokuyama Corporation) 제품인 AlN (F, E 등급) 등을 이용할 수 있다.
- [0041] 다음에, 규질화물 형광체가 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체일 경우에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체는, $\text{A}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 결정 구조를 가진 결정으로, A 부위에 Sr이 존재하고, Eu 등의 희토류 부활 원소가 고용된 형광체를 말한다. 또한, A부위에 Ca, Ba가 일부 고용 상태로 있어도 된다. 본 발명에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체의 제조 방법은, 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 상기 질화규소 분말과, Sr_3N_2 등의 스트론튬원으로 되는 물질과, EuN 등의 유로퓸원으로 되는 물질을 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 이 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을 0.05 내지 100MPa의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 스트론튬원으로 되는 물질로서는, 질화 스트론튬(Sr_3N_2 , Sr_2N) 이외에, 금속 스트론튬을 들 수 있다. 유로퓸원으로 되는 물질로서는, 질화유로퓸 이외에, 금속유로퓸, 산화유로퓸을 들 수 있다.
- [0043] Sr원소 이외에 Ca, Ba로도 $\text{A}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 결정 구조를 구성하지만, Sr을 포함하는 것이 바람직하며, Sr인 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명에 관한 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체는, 발광원으로서 Eu원소 이외에 Mn, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb여도 발광하지만, Eu를 함유하는 것이 바람직하며, Eu인 것이 바람직하다.
- [0045] 얻어지는 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체는, 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 으로 표시되는 형광체이며, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 중 Sr의 일부가 Eu로 치환되어 있다. 그 치환량 x 는 특별히 한정되지 않지만, 통상, $0.01 < x < 0.2$ 이다.
- [0046] 일반적으로는, 원료로서는, 질화규소(Si_3N_4), 질화 스트론튬(Sr_3N_2), 질화유로퓸(EuN)이 적절하게 이용된다. 원료의 제작 방법으로서, 최종적으로 상기 질화물을 얻을 수 있는 방법이면, 어떠한 방법이라도 채용할 수 있다.
- [0047] 다음에, 규질화물 형광체가 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체일 경우에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체는, CaAlSiN_3 형광체 중 Ca 부위의 일부가 Sr로 치환된 것이며, 또한, 일부가 Eu 등의 희토류 부활 원소 M으로 치환된 형광체를 말한다. 본 발명에 따른 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체의 제조 방법은, 평균 입자 직경이 1.0 내지 12 μm 이며, 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 상기 질화규소 분말과, Sr_3N_2 등의 스트론튬원으로 되는 물질과, Ca_3N_2 등의 칼슘원으로 되는 물질과, EuN 등의 유로퓸원으로 되는 물질과, AlN 등의 알루미늄원으로 되는 물질을 일반식 $(\text{Eu}_x\text{Sr}_y\text{Ca}_z)\text{AlSiN}_3$ 가 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.0 내지 100 MPa의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 스트론튬원으로 되는 물질로서는, 질화 스트론튬(Sr_3N_2) 이외에, 금속 스트론튬을 들 수 있다. 칼슘원으로 되는 물질로서는, 질화 칼슘(Ca_3N_2) 이외에, 금속 칼슘을 들 수 있다. 유로퓸원으로 되는 물질로서는, 질화유로퓸(EuN) 이외에, 금속유로퓸을 들 수 있다. 알루미늄원으로 되는 물질로서는 질화 알루미늄(AlN) 이외에, 금속

알루미늄을 들 수 있다.

- [0049] 본 발명에 따른 (Sr, Ca)AlSiN₃계 형광체는, 발광원으로서 Eu원소 이외에 Ce, Pr, Nd, Sm, Yb로도 발광하지만, Eu를 함유하는 것이 바람직하며, Eu인 것이 바람직하다.
- [0050] 얻어지는 (Sr, Ca)AlSiN₃계 형광체는 일반식 (M_xSr_yCa_z)AlSiN₃로 표시되는 형광체이며, x+y+z=1, 0.1≤y≤0.8이다. (Sr, Ca)AlSiN₃ 중 (Sr, Ca)의 일부가 발광원이 되는 Eu 등의 희토류원소 M으로 치환되어 있다. 그 치환량 x는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 0.002≤x≤0.03이다.
- [0051] 일반적으로는, 원료로서는, 질화규소(Si₃N₄), 질화 스트론튬(Sr₃N₂), 질화 칼슘(Ca₃N₂), 질화유로퓸(EuN), 질화알루미늄(AlN)이 적절하게 이용된다. 원료의 제작 방법으로서, 최종적으로 상기 질화물을 얻을 수 있는 방법이면, 어떠한 방법이라도 채용할 수 있다.
- [0052] 다음에, 규질화물 형광체가 La₃Si₆N₁₁계 형광체일 경우에 대해서 설명한다. 본 발명에 따른 La₃Si₆N₁₁계 형광체는, La의 일부가, Ce 등의 희토류 부활원소로 치환된 형광체를 말한다. 본 발명에 따른 La₃Si₆N₁₁계 형광체의 제조 방법은, 산소 함유량이 0.2 내지 0.9중량%인 상기 결정질 질화규소 분말과, LaN 등의 란탄원으로 되는 물질과, CeN등의 세륨원으로 되는 물질을 일반식 (Ce_xLa_{1-x})Si₆N₁₁이 되도록 혼합하는 단계; 및 얻어진 혼합물을, 0.05 내지 100MPa의 질소분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0053] 란탄원으로 되는 물질로서는, 질화 란탄(LaN) 이외에, 금속 란탄을 들 수 있다. 세륨원으로 되는 물질로서는, 질화 세륨 이외에, 금속 세륨, 산화 세륨을 들 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 La₃Si₆N₁₁계 형광체는, 발광원으로서 Ce원소 이외에 Y, Nd, Sm, Eu로도 발광하지만, Ce를 함유하는 것이 바람직하며, Ce인 것이 바람직하다.
- [0055] 얻어지는 La₃Si₆N₁₁계 형광체는, 일반식 (Ce_xLa_{1-x})Si₆N₁₁으로 표시되는 형광체이며, La₃Si₆N₁₁ 중 La의 일부가 Ce로 치환되어 있다. 그 치환량 x는 특별히 한정되지 않지만, 통상, 0.001<x<1.0이다.
- [0056] 일반적으로는, 원료로서는, 질화규소(Si₃N₄), 질화 란탄(LaN), 질화 세륨(CeN)이 적절하게 이용된다. 원료의 제작 방법으로서, 최종적으로 상기 질화물을 얻을 수 있는 방법이면, 어떠한 방법이라도 채용할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 CaAlSiN₃계 형광체, Sr₂Si₅N₈계 형광체, (Sr, Ca)AlSiN₃계 형광체, 또는 La₃Si₆N₁₁계 형광체의 제조 방법에 있어서, 상기 각 출발 원료를 혼합하는 방법에 대해서는, 특별히 제약은 없고, 그 자체 공지된 방법, 예를 들어, 건식 혼합하는 방법, 원료 각 성분과 실질적으로 반응하지 않는 불활성 용매 중에서 습식 혼합한 후에 용매를 제거하는 방법 등을 채용할 수 있다. 혼합 장치로서는, V형 혼합기, 로킹 믹서(rocking mixer), 볼 밀(ball mill), 진동 밀, 매체 교반 밀 등이 적절하게 사용된다.
- [0058] 출발 원료의 혼합물은, 1기압의 질소함유 불활성 가스 분위기 중 1400 내지 1800℃, 바람직하게는 1500 내지 1700℃에서 소성되어, 목적으로 하는 형광체가 얻어진다. 소성 온도가 1400℃보다도 낮다면, 소망의 형광체의 생성에 장시간의 가열을 필요로 하여, 실용적이지 않다. 또한, 생성 분말 중에 있어서의 형광체의 생성 비율도 저하한다. 소성 온도가 1800℃를 초과하면, 칼슘, 유로퓸, 스트론튬, 란탄, 세륨의 증발이 현저해져 밝은 형광체를 얻는 것은 가능하지 않다.
- [0059] 출발 원료 혼합 분말을, 가압 질소 가스 분위기 하 1600 내지 2000℃, 바람직하게는 1600 내지 1900℃의 온도 범위에서 소성하는 것도 가능하다. 이 경우에는, 질소 가스 가압에 의해, 칼슘, 유로퓸 및 세륨의 증발, Si₃N₄의 승화 분해가 억제되어, 단시간으로 소망의 형광체를 얻을 수 있다. 질소 가스압을 높게 함으로써 소성 온도를 올릴 수 있지만, 예를 들어, 5기압의 질소 가스 가압 하에서는 1600 내지 1850℃, 10기압의 질소 가스 가압 하에서는 1600 내지 2000℃에서 소성할 수 있다.
- [0060] 분말 혼합물의 소성에 사용되는 가열로에 대해서는, 특별히 제약은 없고, 예를 들어, 고주파 유도 가열 방식 또는 저항 가열 방식에 의한 배치식(batch type) 전기로, 로타리 킬른(rotary kiln), 유동화 소성로, 푸셔식(pushers-type) 전기로 등을 사용할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따른 CaAlSiN₃계 형광체, Sr₂Si₅N₈계 형광체, (Sr, Ca)AlSiN₃계 형광체, 또는 La₃Si₆N₁₁계 형광체의 제조 방법에 있어서, 소성 후에, 산을 함유하는 용액 중에서 세정 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 소성

후에, 질소, 암모니아, 수소로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 분위기 하에서, 300 내지 1000℃의 온도 범위에서, 가열 처리하는 것이 바람직하다. 이와 같이 해서 얻어진 일반식 $(Eu_xCa_{1-x})AlSiN_3$ 로 표시되는 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, 일반식 $(Eu_xSr_{1-x})_2Si_5N_8$ 으로 표시되는 $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, 일반식 $(M_xSr_yCa_z)AlSiN_3$ 로 표시되는 (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 계 형광체(M은 발광원으로 Eu 등의 희토류 원소가 이용된다. 발광원이 되는 희토류원소 M으로서는, Eu 원소 이외에 Ce, Pr, Nd, Sm, Yb를 들 수 있지만, Eu를 함유하는 것이 바람직하며, Eu인 것이 바람직함), 일반식 $(Ce_xLa_{1-x})Si_6N_{11}$ 으로 표시되는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체(Ce는 발광원으로, Ce 원소 이외에 Y, Nd, Sm, Eu로도 발광하지만, Ce를 함유하는 것이 바람직하며, Ce인 것이 바람직함)는, 종래의 질화규소 분말을 원료로 해서 얻어진 형광체와 비교해서, 형광강도가 우수한 형광체이다.

[0062] 본 발명에 따른 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 계 형광체 또는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체는, 상기 질화규소 분말과 Ca_3N_2 분말과 AlN 분말과 EuN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어진 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, 상기 질화규소 분말과 Sr_3N_2 분말과 EuN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어진 $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, 상기 질화규소 분말과 Sr_3N_2 분말과 Ca_3N_2 분말과 EuN 분말과 Al분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어진 (Sr, Ca)의 일부가 Eu로 치환된 (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 형광체, 상기 질화규소 분말과 LaN 분말과 CeN 분말의 혼합 분말을, 질소를 함유하는 불활성 가스 분위기 중, 1400 내지 2000℃에서 소성함으로써 얻어진 La의 일부가 Ce로 치환된 $La_3Si_6N_{11}$ 형광체를 들 수 있다.

[0063] 본 발명에 따른 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 계 형광체 또는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체는, 공지의 방법으로 예폭시 수지나 아크릴 수지 등의 투명 수지와 혼련되어서 코팅제가 제조된다. 이것을, 여기광을 발하는 발광 다이오드에 도포해서 광변환형의 발광 다이오드를 형성하여, 조명 기구로서 이용된다. 또한, 본 발명에 따른 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 계 형광체 또는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체를 포함하는 얇은 판을 형성하여, 여기원으로 되는 발광 다이오드의 광을 흡수하도록 배치해서, 광변환형의 발광 다이오드를 제작하여, 조명 기구로서 이용할 수도 있다. 여기원으로 되는 발광 다이오드의 파장은, 규질화물 형광체의 특성을 살리기 위해서 300 내지 500nm의 파장의 광을 발하는 것이 바람직하고, 바람직하게는, 300 내지 470 nm의 자외로부터 청색의 파장의 광이 바람직하다. 본 발명에 따른 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체 및 (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 형광체는, 적색의 형광을 발하지만, 다른 색을 발하는 형광체, 예를 들어, 황색을 발하는 형광체, 등색을 발하는 형광체, 녹색을 발하는 형광체, 청색을 발하는 형광체와 섞어서 사용하는 것도 가능하다. 이들 형광체와 섞으면, 본 발명의 형광체에 의해서, 방출되는 광의 적색의 성분이 증가하여, 색조의 제어가 가능해진다. 또, 본 발명에 따른 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체는, 황색 형광을 발하지만, 다른 색을 발하는 형광체, 예를 들어, 녹색을 발하는 형광체, 등색을 발하는 형광체, 적색을 발하는 형광체, 청색을 발하는 형광체와 섞어서 사용하는 것도 가능하다. 이들 형광체와 섞으면, 본 발명의 형광체에 의해서, 방출되는 광의 황색 성분이 늘어나고, 색조의 제어가 가능해진다.

[0064] 본 발명에 따른 $CaAlSiN_3$ 계 형광체, $Sr_2Si_5N_8$ 계 형광체, (Sr, Ca) $AlSiN_3$ 계 형광체 또는 $La_3Si_6N_{11}$ 계 형광체와 여기원을 이용해서, 화상표시장치를 제작하는 것도 가능하다. 이 경우, 여기원으로서, 발광 다이오드뿐만아니라, 전자선, 전장, 진공자외선, 자외선을 발하는 광원도 채용된다. 본 발명에 따른 규질화물 형광체용 질화규소 분말을 이용해서 제조된 규질화물 형광체는 이들 여기원에 대해서 휘도 저하가 없다고 하는 특징을 지니고 있다. 이와 같이 해서, 형광표시관(VFD), 전계 방출 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 음극선관(CRT)에 적용된다.

[0065] 실시예

[0066] 이하에서는, 구체적인 예를 제시하여, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0067] 우선, 본 실시예에 있어서, 분말의 비표면적은, 시마즈사 제품인 플로 소브 2300형 비표면적 측정장치를 이용해서, 질소 가스 흡착법에 의한 BET법으로 측정하였다. 산소 함유량은, LECO사 제품인 산소 질소 동시 분석장치로 측정하였다. 평균 입자 직경은, 주사형 전자 현미경사진으로부터 입자 직경을 측정하였다. 구체적으로는, 주사형 전자 현미경상 사진 내에 원을 그리고, 그 원에 접한 약 150개의 각각의 입자에 대해서, 입자에 내접하

는 최대의 원을 정하고, 그 원의 직경을 그 입자의 직경으로 해서 그들 입자의 직경의 평균을 취함으로써 입자의 평균 입자 직경을 산출하였다.

- [0068] (결정질 질화규소 분말의 제작)
- [0069] (실시예 1)
- [0070] 처음에, 본 발명에 필요한 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 그 방법은 다음과 같다.
- [0071] 사염화규소 농도가 50체적%인 톨루엔 용액을 액체 암모니아와 반응시켜, 분체 부피밀도(겉보기 밀도) 0.13g/cm³의 실리콘 다이옥사이드를 제작하고, 이것을 질소 가스 분위기 하, 1150℃에서 가열 분해시켜, 0.25g/cm³의 분체 부피밀도(겉보기 밀도)를 지니는 비정질 질화규소 분말을 얻었다. 본 재료는, 반응 용기 재질 및 분말 취급 기기에 있어서의 분말과 금속과의 마찰 상태를 개량하는 공지의 방법에 의해, 비정질 질화규소 분말에 혼입되는 금속불순물은 10ppm 이하로 저감되었다. 또한, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소농도를 0.4체적%로 도입하였다.
- [0072] 이 비정질 질화규소 분말을 탄소제의 도가니에 넣어서, 실온으로부터 1100℃까지를 1시간, 1100℃에서부터 1400℃까지를 50℃/hr, 1400℃에서부터 1500℃까지 1시간에 승온시키고, 1500℃에서 1시간 유지함으로써, 실시예 1에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다.
- [0073] 얻어진 결정질 질화규소 분말의 입자를 도 1에 나타낸다. 비표면적은 10m²/g, 평균 입자 직경은 0.2 μ m, 산소 함유량이 0.89중량%였다.
- [0074] 형광 X선에 의한 불순물 분석을 행한 결과, Al은 0ppm, Ca는 16ppm, Fe는 16ppm로, 불순물량은 매우 미량이었다.
- [0075] (실시예 2)
- [0076] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.2체적%로 도입하였다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해서, 실시예 2에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 10m²/g, 평균 입자 직경은 0.2 μ m, 산소 함유량이 0.72중량%였다.
- [0077] (실시예 3)
- [0078] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.001체적% 이하로 도입하였다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해서, 실시예 3에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 10m²/g, 평균 입자 직경은 0.2 μ m, 산소 함유량이 0.60중량%였다.
- [0079] (실시예 4)
- [0080] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.5체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 1100℃에서부터 1400℃까지 20℃/hr로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해서, 실시예 4에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말은, α 형 질화규소 분말이며, 그 입자를 도 2에 나타낸다. 비표면적은 1.0m²/g, 평균 입자 직경은 3.0 μ m, 산소 함유량이 0.72중량%였다.
- [0081] (실시예 5)
- [0082] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.0006체적% 이하로 도입하였다. 그것 이외에는 실시예 4와 같은 방법에 의해서, 실시예 5에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 1.0m²/g, 평균 입자 직경은 3.0 μ m, 산소 함유량이 0.34중량%였다.
- [0083] (실시예 6)
- [0084] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.6체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 1100℃에서부터 1400℃까지 10℃/hr로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해서, 실시예 6에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 0.3m²/g, 평균 입자 직경은 8.0 μ m, 산소 함유량이 0.75

중량%였다.

[0085] (실시예 7)

[0086] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.0005체적% 이하로 도입하였다. 그것 이외에는 실시예 6과 같은 방법에 의해서, 실시예 7에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 $0.3\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $8.0\mu\text{m}$, 산소 함유량이 0.29중량%였다.

[0087] (실시예 8)

[0088] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.5체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 온도는, 1100°C 에서부터 1400°C 까지 $40^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해서, 실시예 8에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 $3.0\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $1.0\mu\text{m}$, 산소 함유량이 0.73중량%였다.

[0089] (실시예 9)

[0090] 실시예 8에서 사용한 결정질 질화규소 분말의 비표면적이 $3.0\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $1.0\mu\text{m}$, 산소 함유량이 0.73중량%를, 또한 불산:결정질 질화규소=0.5g:1.0g이 되는 산용액에 넣어서 불 밀 혼합한 후, 수세 세정함으로써, 실시예 9에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 산소 함유량은 0.53중량%로 저감되었다.

[0091] (실시예 10)

[0092] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.0006체적% 이하로 도입하였다. 그것 이외에는 실시예 8과 같은 방법에 의해서, 실시예 10에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 $3.0\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $1.0\mu\text{m}$, 산소 함유량이 0.33중량%였다.

[0093] (비교예 1)

[0094] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 1.3체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 온도는, 1100°C 에서부터 1400°C 까지 $50^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해, 비교예 1에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 $10\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $0.2\mu\text{m}$, 산소 함유량이 1.34중량%였다.

[0095] (비교예 2)

[0096] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 2.0체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 온도는, 1100°C 에서부터 1400°C 까지 $40^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해, 비교예 2에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 $3.0\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $1.0\mu\text{m}$, 산소 함유량이 1.65중량%였다.

[0097] (비교예 3)

[0098] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 1.8체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 온도는, 1100°C 에서부터 1400°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해, 비교예 3에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 $1.0\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자 직경은 $3.0\mu\text{m}$, 산소 함유량이 1.55중량%였다.

[0099] (비교예 4)

[0100] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 1.6체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 온도는, 1100°C 에서부터 1400°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{hr}$ 로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해, 비교예 4에 따른 결정질 질화규소 분

말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 0.3m²/g, 평균 입자 직경은 8.0 μ m, 산소 함유량이 1.42중량%였다.

[0101] (비교예 5)

[0102] 실리콘 다이옥사이드를 가열해서 비정질 질화규소 분말을 수득할 때의, 가열로에 유통시키는 질소 가스 중의 산소 농도를 0.4체적%로 도입하였다. 비정질 질화규소 분말을 소성할 때의 온도는, 1100℃에서부터 1400℃까지 50℃/h로 천천히 승온시켰다. 그것 이외에는 실시예 1과 같은 방법에 의해, 비교예 5에 따른 결정질 질화규소 분말을 제작하였다. 얻어진 결정질 질화규소 분말의 비표면적은 10m²/g, 평균 입자 직경은 0.2 μ m, 산소 함유량이 0.93중량%였다.

[0103] (CaAlSiN₃ 형광체의 제작)

[0104] (실시예 11 내지 20, 비교예 6 내지 9)

[0105] 실시예 1 내지 10, 비교예 1 내지 4에 따른 결정질 질화규소 분말을 이용해서, 실시예 11 내지 20, 비교예 6 내지 9에 따른 규질화물 형광체를 제작하였다. 구체적으로는, 조성이 질소 박스 중에서 Eu_{0.008}Ca_{0.992}AlSiN₃로 되도록, 질화규소 분말과 질화 알루미늄 분말과 질화 칼슘 분말과 질화유로퓸 분말을 칭량하였다. 이들 원료를 질소 가스 분위기 중에서 진동 밀에 의해 1시간 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 질화 붕소제 도가니에 넣었다. 그 다음에, 도가니를 분위기 가압형의 전기로에 세트하였다. 오일 회전 펌프에 의해 진공으로 한 후, 순도가 99.999%인 질소를 도입하여 압력을 0.8MPa로 해서 1000℃까지 1시간, 1200℃까지 1시간, 1800℃까지 2시간의 합계 4시간에 1800℃까지 승온시키고, 1800℃에서 10시간 유지하며, 그 후, 로를 냉각시키고, 도가니를 꺼냈다. 합성한 시료를 가볍게 분쇄하여, 분말 X선 회절 측정(XRD)을 행하였다. 그 결과, Ca의 일부가 Eu로 치환된, CaAlSiN₃ 형광체인 것을 확인하였다.

[0106] 이 분말을 마노 막자사발·건식분쇄기·습식분쇄기를 이용해서 분쇄하였다. 소정의 입자 직경으로 한 후, 일본 분광사(JASCO Corporation) 제품인 적분구 부착 FP-6500을 이용해서, 여기 450nm로 해서, 형광특성을 평가하였다.

[0107] 표 1에는, 원료의 결정질 질화규소 분말의 비표면적, 산소 함유량 및 비교예 6의 형광강도를 100으로 했을 때의, 얻어진 CaAlSiN₃계 형광체의 형광상대강도를 나타내었다.

표 1

	질화규소 원료				형광체 특성
		비표면적 (m ² /g)	평균입자직경 (μ m)	산소 함유량 (중량%)	형광강도 (상대강도)
실시예 11	실시예 1	10	0.2	0.89	105
실시예 12	실시예 2	10	0.2	0.72	109
실시예 13	실시예 3	10	0.2	0.60	113
실시예 14	실시예 4	1.0	3.0	0.72	122
실시예 15	실시예 5	1.0	3.0	0.34	125
실시예 16	실시예 6	0.3	8.0	0.75	128
실시예 17	실시예 7	0.3	8.0	0.29	130
실시예 18	실시예 8	3.0	1.0	0.73	115
실시예 19	실시예 9	3.0	1.0	0.53	122
실시예 20	실시예 10	3.0	1.0	0.33	125
비교예 6	비교예 1	10	0.2	1.34	100
비교예 7	비교예 2	3.0	1.0	1.65	90
비교예 8	비교예 3	1.0	3.0	1.55	85
비교예 9	비교예 4	0.3	8.0	1.42	95

[0108]

[0109] ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체의 제작)

[0110] (실시예 21 내지 29, 비교예 10 내지 13)

[0111] 실시예 1 및 3 내지 10, 비교예 1 내지 4에 따른 결정질 질화규소 분말을 이용해서, 실시예 21 내지 29, 비교예 10 내지 13에 따른 규질화물 형광체를 제작하였다. 구체적으로는, 조성이 질소 박스 중에서 $\text{Eu}_{0.06}\text{Sr}_{1.94}\text{Si}_5\text{N}_8$ 이 되도록, 질화규소 분말과 질화 스트론튬 분말과 질화유로퓸 분말을 칭량하였다. 이들 원료를 질소 가스 분위기 중에서 진동 밀에 의해 1시간 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 질화 붕소제 도가니에 넣었다. 다음에, 도가니를, 분위기 가압형의 전기로에 세트하였다. 오일 회전 펌프에 의해 진공으로 한 후, 순도가 99.999%인 질소를 도입하여 압력을 0.8MPa로 해서 1000℃까지 1시간, 1200℃까지 1시간, 1600℃까지 2시간의 합계 4시간에 1600℃까지 승온시키고, 1600℃에서 6시간 유지하며, 그 후, 로를 냉각시키고, 도가니를 꺼냈다. 합성한 시료를 가볍게 분쇄하여, 분말 X선 회절 측정(XRD)을 행하였다. 그 결과, Sr의 일부가 Eu로 치환된, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체인 것을 확인하였다.

[0112] 이 분말을 마노 막자사발·건식분쇄기·습식분쇄기를 이용해서 분쇄하였다. 소정의 입자 직경으로 한 후, 일본 분광사 제품인 적분구 부착 FP-6500을 이용해서, 여기 450nm로 해서, 형광특성을 평가하였다.

[0113] 표 2에는, 원료의 결정질 질화규소 분말의 비표면적, 산소 함유량 및 비교예 10의 형광강도를 100으로 했을 때의, 얻어진 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 계 형광체의 형광상대강도를 나타내었다.

표 2

	질화규소 원료				형광체 특성
		비표면적 (m^2/g)	평균입자직경 (μm)	산소 함유량 (중량%)	형광강도 (상대강도)
실시예 21	실시예 1	10	0.2	0.89	105
실시예 22	실시예 3	10	0.2	0.60	109
실시예 23	실시예 4	1.0	3.0	0.72	117
실시예 24	실시예 5	1.0	3.0	0.34	125
실시예 25	실시예 6	0.3	8.0	0.75	120
실시예 26	실시예 7	0.3	8.0	0.29	127
실시예 27	실시예 8	3.0	1.0	0.73	111
실시예 28	실시예 9	3.0	1.0	0.53	118
실시예 29	실시예 10	3.0	1.0	0.33	120
비교예 10	비교예 1	10	0.2	1.34	100
비교예 11	비교예 2	3.0	1.0	1.65	92
비교예 12	비교예 3	1.0	3.0	1.55	94
비교예 13	비교예 4	0.3	8.0	1.42	96

[0114]

[0115] ($(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3$ 계 형광체의 제작)

[0116] (실시예 30 내지 36, 비교예 14 내지 18)

[0117] 실시예 4 내지 10, 비교예 1 내지 5에 따른 결정질 질화규소 분말을 이용해서, 실시예 30 내지 36, 비교예 14 내지 18에 따른 규질화물 형광체를 제작하였다. 구체적으로는, 조성이 질소 박스 중에서 $\text{Eu}_{0.008}\text{Sr}_{0.7936}\text{Ca}_{0.1984}\text{AlSiN}_3$ 로 되도록, 질화규소 분말과 질화 스트론튬 분말과 질화 칼슘 분말과 질화유로퓸 분말과 질화 알루미늄 분말을 칭량하였다. 이들 원료를 질소 가스 분위기 중에서 진동 밀에 의해 1시간 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 질화 붕소제 도가니에 넣었다. 그 다음에, 도가니를, 분위기 가압형의 전기로에 세트하였다. 오일 회전 펌프에 의해 진공으로 한 후, 순도가 99.999%인 질소를 도입하여 압력을 0.8MPa로 해서 1000℃까지 1시간, 1200℃까지 1시간, 1800℃까지 2시간의 합계 4시간에 1800℃까지 승온시키고, 1800℃에서 6시간 유지하며, 그 후, 로를 냉각시키고, 도가니를 꺼냈다. 합성한 시료를 가볍게 분쇄하여, 분말 X선 회절 측

정(XRD)을 행하였다. 그 결과, (Sr, Ca)의 일부가 Eu로 치환된, (Sr, Ca)AlSiN₃ 형광체인 것을 확인하였다.

[0118] 이 분말을 마노 막자사발·건식분쇄기·습식분쇄기를 이용해서 분쇄하였다. 소정의 입자 직경으로 한 후, 일본 분광사 제품인 적분구 부착 FP-6500을 이용하여, 여기 450nm로 해서, 형광특성을 평가하였다.

[0119] 표 3에는, 원료의 결정질 질화규소 분말의 비표면적, 산소 함유량 및 비교예 18의 형광강도를 100으로 했을 때의, 얻어진 (Sr, Ca)AlSiN₃계 형광체의 형광상대강도를 나타내었다.

표 3

	질화규소 원료			형광체 특성	
		비표면적 (m ² /g)	평균입자직경 (μm)	산소 함유량 (중량%)	형광강도 (상대강도)
실시예 30	실시예 4	1.0	3.0	0.72	118
실시예 31	실시예 5	1.0	3.0	0.34	124
실시예 32	실시예 6	0.3	8.0	0.75	116
실시예 33	실시예 7	0.3	8.0	0.29	128
실시예 34	실시예 8	3.0	1.0	0.73	108
실시예 35	실시예 9	3.0	1.0	0.53	115
실시예 36	실시예 10	3.0	1.0	0.33	120
비교예 14	비교예 1	10	0.2	1.34	88
비교예 15	비교예 2	3.0	1.0	1.65	90
비교예 16	비교예 3	1.0	3.0	1.55	94
비교예 17	비교예 4	0.3	8.0	1.42	98
비교예 18	비교예 5	10	0.2	0.93	100

[0120]

[0121] (실시예 37)

[0122] 실시예 4에 따른 결정질 질화규소 분말(비 표면적은 1.0m²/g, 평균 입자 직경은 3.0μm, 산소 함유량이 0.72중량%)을 이용해서, 질소 박스 중에서 Eu_{0.002}Sr_{0.7936}Ca_{0.2044}AlSiN₃로 되도록, 질화규소 분말과 질화 스트론튬 분말과 질화 칼슘 분말과 질화유로퓸 분말과 질화 알루미늄 분말을 칭량하였다. 그것 이외에는 실시예 30 내지 36과 같은 방법에 의해, (Sr, Ca)의 일부가 Eu로 치환된, (Sr, Ca)AlSiN₃ 형광체를 제작하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0123] (실시예 38)

[0124] 조성 비율이 Eu_{0.03}Sr_{0.7936}Ca_{0.1764}AlSiN₃로 되도록, 질화규소 분말과 질화 스트론튬 분말과 질화 칼슘 분말과 질화유로퓸 분말과 질화 알루미늄 분말을 칭량하였다. 그것 이외에는 실시예 30 내지 36과 같은 방법에 의해, (Sr, Ca)의 일부가 Eu로 치환된, (Sr, Ca)AlSiN₃ 형광체를 제작하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0125] (실시예 39)

[0126] 조성 비율이 Eu_{0.008}Sr_{0.1}Ca_{0.892}AlSiN₃로 되도록, 질화규소 분말과 질화 스트론튬 분말과 질화 칼슘 분말과 질화유로퓸 분말과 질화 알루미늄 분말을 칭량하였다. 그것 이외에는 실시예 30 내지 36과 같은 방법에 의해, (Sr, Ca)의 일부가 Eu로 치환된, (Sr, Ca)AlSiN₃ 형광체를 제작하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

[0127] (실시예 40)

[0128] 조성 비율이 Eu_{0.008}Sr_{0.5}Ca_{0.492}AlSiN₃로 되도록, 질화규소 분말과 질화 스트론튬 분말과 질화 칼슘 분말과 질화유로퓸 분말과 질화 알루미늄 분말을 칭량하였다. 그것 이외에는 실시예 30 내지 36과 같은 방법에 의해, (Sr, Ca)의 일부가 Eu로 치환된, (Sr, Ca)AlSiN₃ 형광체를 제작하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

	조성식 (mol)			형광체 특성
	Eu	Sr	Ca	형광강도 (상대강도)
실시예 30	0.008	0.794	0.1984	118
실시예 37	0.002	0.794	0.2044	120
실시예 38	0.030	0.794	0.1764	119
실시예 39	0.008	0.1	0.892	121
실시예 40	0.008	0.5	0.492	118

[0129]

[0130] (La₃Si₆N₁₁형광체의 제작)

[0131] (실시예 41 내지 47, 비교예 19 내지 23)

[0132] 실시예 4 내지 10, 비교예 1 내지 5에 따른 결정질 질화규소 분말을 이용해서, 실시예 41 내지 47, 비교예 19 내지 23에 따른 규질화물 형광체를 제작하였다. 구체적으로는, 조성이 질소 박스 중에서 Ce_{0.1}La_{2.9}Si₆N₁₁이 되도록, 질화규소 분말과 질화 란탄 분말과 질화 세륨 분말을 칭량하였다. 이들 원료를 질소 가스 분위기 중에서 진동 밀에 의해 1시간 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 질화 붕소제 도가니에 넣었다. 다음에, 도가니를, 분위기가압형의 전기로에 세트하였다. 오일 회전 펌프에 의해 진공으로 한 후, 순도가 99.999%인 질소를 도입하여 압력을 0.8MPa로 해서 1000℃까지 1시간, 1200℃까지 1시간, 1950℃까지 3시간의 합계 5시간에 1950℃까지 승온시키고, 1950℃에서 2시간 유지하며, 그 후, 로를 냉각시키고, 도가니를 꺼냈다. 합성한 시료를 가볍게 분쇄하여, 분말 X선 회절 측정(XRD)을 행하였다. 그 결과, La의 일부가 Ce로 치환된, La₃Si₆N₁₁형광체인 것을 확인하였다.

[0133] 이 분말을 마노 막자사발·건식분쇄기·습식분쇄기를 이용해서 분쇄하였다. 소정의 입자 직경으로 한 후, 일본 분광사 제품인 적분구 부착 FP-6500을 이용하여, 여기 450nm로 해서, 형광특성을 평가하였다.

[0134] 표 5에는, 원료의 결정질 질화규소 분말의 비표면적, 산소 함유량 및 비교예 23의 형광강도를 100으로 했을 때의, 얻어진 La₃Si₆N₁₁계 형광체의 형광상대강도를 나타내었다.

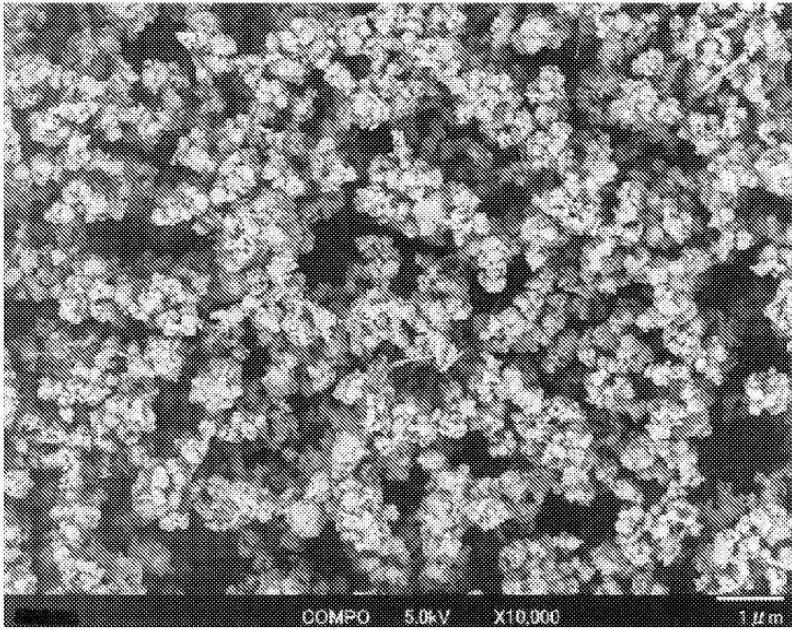
표 5

		질화규소 원료			형광체 특성
		비표면적 (m ² /g)	평균입자직경 (μm)	산소 함유량 (중량%)	형광강도 (상대강도)
실시예 41	실시예 4	1.0	3.0	0.72	118
실시예 42	실시예 5	1.0	3.0	0.34	135
실시예 43	실시예 6	0.3	8.0	0.75	128
실시예 44	실시예 7	0.3	8.0	0.29	138
실시예 45	실시예 8	3.0	1.0	0.73	108
실시예 46	실시예 9	3.0	1.0	0.53	120
실시예 47	실시예 10	3.0	1.0	0.33	129
비교예 19	비교예 1	10	0.2	1.34	85
비교예 20	비교예 2	3.0	1.0	1.65	87
비교예 21	비교예 3	1.0	3.0	1.55	88
비교예 22	비교예 4	0.3	8.0	1.42	90
비교예 23	비교예 5	10	0.2	0.93	100

[0135]

도면

도면1



도면2

