



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년12월26일
(11) 등록번호 10-1215342
(24) 등록일자 2012년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/64 (2006.01) H01L 33/00 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0092534
(22) 출원일자 2010년09월20일
심사청구일자 2010년11월15일
(65) 공개번호 10-2012-0030792
(43) 공개일자 2012년03월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070113266 A
JP2007031201 A
JP2006045271 A
KR1020080059418 A

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
원형식
경기도 수원시 영통구 삼성로268번길 8, 원천삼성
아파트 2동 1301호 (원천동)
윤철수
경기도 수원시 영통구 봉영로1517번길 76, 신나무
실 신명아파트 632동 101호 (영통동)
(74) 대리인
특허법인무한

전체 청구항 수 : 총 26 항

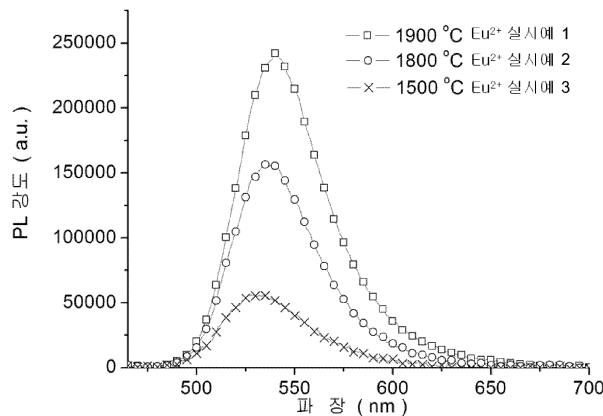
심사관 : 소재현

(54) 발명의 명칭 **사이알론 형광체, 그 제조방법 및 이를 이용한 발광소자 패키지**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 사이알론 형광체 제조방법은, 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합한 후 소결하여 제1 소결체를 형성한 후에, 상기 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합한 후 열처리하여 제2 소결체를 형성한다. 즉, 일 실시예에 따른 형광체 제조방법은 호스트 물질인 제1 소결체를 먼저 형성하여 결정구조를 안정적으로 확보한 후에 활성물질을 제1 소결체에 혼합함으로써 제1 소결체의 결정구조를 깨뜨리지 않으면서 활성물질의 역할을 수행할 수 있다. 결국, 제1 소결체의 결정구조에서 활성물질이 Si나 Al 자리가 아닌 공극(empty sphere)에 위치함으로써 제1 소결체의 결정성이 저해되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 사이알론 형광체는 결정구조 면에서 안정성이 확보되어 있고, 고온에서도 열 안정성이 우수하여, 장시간 동안 작동하더라도 수명 열화로 인한 효율 감소가 매우 적다. 또한, 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 사이알론 형광체를 포함하는 발광소자 패키지는, 사이알론 형광체의 결정구조가 안정적이기 때문에, 결정성 저해로 인해 휘도가 감소하는 것을 방지할 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

박윤곤

경기도 수원시 영통구 영통로200번길 156, 1001동
904호 (망포동, 방죽마을영통뜨란채)

윤창번

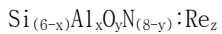
경기도 부천시 소사구 경인로160번길 17 (송내동)

특허청구의 범위

청구항 1

사이알론(SiAlON) 형광체를 제조하는 방법으로서,
 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합한 후 소결하여 제1 소결체를 형성하는 단계; 및
 상기 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합한 후 열처리하여 제2 소결체를 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 사이알론 형광체는 하기의 조성식(1)을 갖는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법:

[조성식 1]



여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re은 희토류 원소임.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 규소 전구체는 금속규소 또는 규소 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 규소 화합물은 질화규소 및 산화규소로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 알루미늄 전구체는 금속알루미늄 또는 알루미늄 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 알루미늄 화합물은 질화 알루미늄, 산화 알루미늄 및 수산화알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 활성물질의 전구체는 희토류 원소를 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 희토류 원소는 Eu 및 Ce으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 소결체를 형성하는 단계는 1500℃ 내지 2200℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 소결체를 형성하는 단계는 1000℃ 내지 2100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 제1 소결체를 형성하는 단계 및 상기 제2 소결체를 형성하는 단계는 질소 함유 분위기 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 질소 함유 분위기에서, 질소 가스의 압력은 0.1 내지 10 MPa인 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계에서, 알칼리 토금속 함유 화합물을 함께 혼합하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 알칼리 토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계에서, 망간(Mn) 함유 화합물을 함께 혼합하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 사이알론 형광체의 발광파장이 500 내지 555 nm 범위인 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 제1 소결체를 형성한 후, 상기 제1 소결체를 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

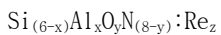
상기 제2 소결체를 형성한 후, 상기 제2 소결체를 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체 제조방법.

청구항 19

활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체; 및 활성물질;을 포함하며,

하기의 조성식(1) 을 갖는 사이알론 형광체:

[조성식 1]



여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re은 희토류 원소임.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 사이알론 형광체는 청색 또는 자외선 광을 여기원으로 하여 500 내지 555 nm 범위의 발광파장을 갖는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 사이알론 형광체는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되

는 알칼리 토금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체.

청구항 22

제19항에 있어서,

상기 사이알론 형광체는 망간(Mn)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 사이알론 형광체.

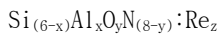
청구항 23

여기광을 방출하는 발광소자; 및

상기 여기광을 흡수하여 파장변환시키는 파장변환부를 포함하고,

상기 파장변환부는, 활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체; 및 활성물질;을 포함하고 하기의 조성식(1) 을 갖는 사이알론 형광체를 포함하는 발광소자 패키지:

[조성식 1]



여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re은 희토류 원소임.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 사이알론 형광체는 청색 또는 자외선 광을 여기원으로 하여 500 내지 555 nm 범위의 발광파장을 갖는 것을 특징으로 하는 발광소자 패키지.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 사이알론 형광체를 통과한 상기 발광소자 패키지의 출력광은 백색광인 것을 특징으로 하는 발광소자 패키지.

청구항 26

제23항에 있어서,

상기 사이알론 형광체는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 알칼리 토금속을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자 패키지.

청구항 27

제23항에 있어서,

상기 사이알론 형광체는 망간(Mn)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 발광소자 패키지.

명세서

기술분야

[0001] 사이알론 형광체, 그 제조방법, 및 이를 이용한 발광소자 패키지에 관한 것으로, 특히 휘도를 향상시킬 수 있는 사이알론 형광체, 그 제조방법, 및 이를 이용한 발광소자 패키지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 형광체는 형광표시관(VFD), 필드 에미션 디스플레이(FED), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 발광소자(LED) 등에 이용되고 있다. 형광체를 발광시키기 위해서는, 형광체를 여기시킬 수 있는 에너지를 형광체에 공급할 필요가 있으며, 형광체는 진공 자외선, 자외선, 전자선, 청색광 등의 높은 에너지를 갖는 여기원에 의하여 여기된다. 그러나, 형광체가 상기와 같은 여기원에 의해 변형되기 때문에 형광체의 휘도가 저하되고 열화되는 경향이 있어서 휘도 저하가 적은 형광체가 요구되고 있다. 이로 인해 종래의 규산염 형광체, 인산염 형광체, 알루미늄산염 형광체, 황화물 형광체 등의 형광체 대신에, 휘도 저하가 적은 형광체로서 사이알론 형광체가 제안되었다.

[0003] 사이알론 형광체는 Si, Al, O, N의 원소를 갖는 산질화물 형광체의 일종이며, 결정 구조가 다른 α-사이알론 형광체와 β-사이알론 형광체가 알려져 있다. α-사이알론 형광체에 관한 내용은 비특허 문헌 1에 기재되어 있고, α-사이알론 형광체 및 그 발광소자 용도에 관한 내용은 특허 문헌 1, 특허 문헌 2, 특허 문헌 3 및 특허 문헌 4 등에 기재되어 있다. 또한, β-사이알론 형광체에 관한 내용은 특허 문헌 5에 기재되어 있고, β-사이알론 형광체 및 그 발광소자 용도에 관한 내용은 특허 문헌 6에 기재되어 있다.

[0004] [비특허 문헌 1] J. W. H. vankrebel "On new rare earth doped M-Si-Al-O-N materials", Tu Eindhoven The Netherland, P145-161(1998)

[0005] [특허 문헌 1] 특개 2002-363554

[0006] [특허 문헌 2] 특개 2003-336059

[0007] [특허 문헌 3] 특개 2004-238505

[0008] [특허 문헌 4] 특개 2007-31201

[0009] [특허 문헌 5] 특개소 60-206889

[0010] [특허 문헌 6] 특개 2005-255895

[0011] α-사이알론은 $Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{8-n}$ 로 표현되는 단위 구조의 조성식을 갖고, 이러한 구조 내에 2개의 공극이 있는 결정 구조이다. 결정 구조 내의 공극에 비교적 이온 반경이 작은 Ca^{2+} 등의 금속 이온이 고용될 수 있고, 금속 이온이 고용된 α-사이알론의 일반식은 $M_{m/v}Si_{12-(m+n)}Al_{(m+n)}O_nN_{8-n};Eu$ (여기서, M은 금속 이온이고, V는 그 원자가 임)로 나타낼 수 있다. Ca와 활성물질(activator)인 Eu가 고용되어 있는 α-사이알론은 비특허 문헌 1 및 특허 문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이, 황색 영역의 발광을 나타내는 형광체인 것으로 알려져 있다. 이 형광체는 자외선 영역으로부터 청색 영역까지 연속하는 여기대가 있어, 자외선이나 청색광의 조사로 인해 황색으로 발광하기 때문에 백색 발광소자용의 황색 형광체로서 사용될 수 있다.

[0012] 이 형광체는 시작 물질(starting material)로서 질화 규소, 질화 알루미늄, 탄산칼슘($CaCO_3$) 및 산화 유로피움의 각 분말을 사용해, 각각의 전구체 물질을 일정한 양으로 계량하여 혼합한 후, 질소 함유 분위기에서 고온으로 소결하여 얻을 수 있다. 또한, 고휘도를 달성하기 위해 불순물의 양을 규정한 고순도 물질의 기재(특허 문헌 3)이나 금속 실리콘을 사용한다는 기재(특허 문헌 4)가 있다.

[0013] 한편, β-사이알론은 일반식 $Si_{6-x}Al_xO_3N_{6-x}$ 로 표현되는 조성식을 갖는다. β-사이알론에 활성물질을 첨가한 β-사이알론 형광체가 특허 문헌 5 및 특허 문헌 6에 기재되어 있다. β-사이알론에 Cu 또는 Ag 등, 또는 Eu 등의 희토류 원소를 활성물질로 한 β-사이알론 형광체가 특허 문헌 5에 기재되어 있다. 그러나, 특허 문헌 5에 기재된 Eu 활성화된 β-사이알론 형광체는 청색 발광영역의 410 nm 내지 440 nm에 발광하는 형광체이며, 특허 문헌 6에 기재된 형광체는 녹색 형광체인 것으로 보고되었다. 양쪽 모두의 발광색 차이는 특허 문헌 6에 기재되어 있는 바와 같이, 특허 문헌 5의 Eu 활성화된 β-사이알론은 소결 온도가 낮아 활성물질인 Eu가 β-사이알론에 충분히 고용되어 있지 않기 때문이라고 추측된다.

- [0014] 특허 문헌 6의 Eu 활성화된 β-사이알론 형광체는 녹색 발광으로 자외선 영역에서 청색광 영역의 광으로 여기되는 특징을 갖고 있다. 이로 인해, 청색 발광소자와 형광체, 또는 자외선 발광소자와 형광체로부터 구성되는 백색 발광소자용의 녹색 발광 형광체로 주의를 끌고 있다. 특히, Eu 활성화된 β-사이알론 형광체는 스펙트럼의 폭이 약 55 nm로 좁고 색순도가 좋기 때문에, 색재현성이 요구되는 백색 발광소자용의 녹색 형광체로서 기대되고 있다. 그러나, 휘도가 충분히 높지 않아서 휘도를 더욱 높게 하는 것이 필요하다.
- [0015] β-사이알론 형광체도 시작 물질로서 질화 규소, 질화 알루미늄 및 활성물질의 분말을 사용하여, 각각의 물질을 계량하여 혼합한 후에 질소 함유 분위기 하에서 고온으로 소결하여 제조된다. 그러나, 현재 알려져 있는 질화 규소나 질화 알루미늄 등 질화물 물질을 시작 물질로 이용한 방법으로는 충분히 높은 휘도를 갖는 β-사이알론 형광체를 얻지 못하고 있다.
- [0016] 즉, 종래의 희토류가 첨가된 β-사이알론 형광체를 합성하는 방법은 Si₃N₄, SiO₂, AlN, Al₂O₃, Eu₂O₃ 등의 산화물 및 질화물 형태의 원료물질을 혼합하고, 이를 1900℃ 이상의 질소 분위기에서 합성하는 방법이었다. 그러나, β-사이알론 합성시 2가의 양이온인 활성체로 쓰이는 희토류 원소를 원료물질 혼합 단계에서 혼합하여 β-사이알론을 합성하면 SiAlON을 형성하는 Si, Al 이외의 양이온 원소는 불순물로 작용하여 β-사이알론의 결정성을 저해할 수 있다. 이는 형광체의 휘도를 저해하는 원인이 될 수 있는 것이다.
- [0017] 또한, 상기에서 설명한 바와 같이, 발광소자에 최초로 황색인 YAG 형광체를 적용하여 백색 발광소자를 구현하였지만, 일반 램프에 비해 CRI(Color Rendering Index) 값이 낮기 때문에 최근에 녹색과 적색을 이용하여 CRI를 개선한 백색 발광소자가 개발되었다. 이에 적용하는 녹색 형광체는 규산염 형광체, 황화물 형광체가 사용되었는데, 고온, 열적, 화학적 안정성이 낮기 때문에 최근에는 질화물 형광체를 이용한 형광체가 활발히 연구되고 있다. 질화물 형광체는 고온 구조 재료로 사용되고 있는 Si₃N₄, SiAlON을 호스트 물질로 하여 활성체를 첨가하여 형광체를 구현하기 때문에, 열적, 화학적, 물리적 안정성이 매우 우수한 장점을 갖기 때문에, TV용 백라이트, 조명용 램프 등에 적용시 장수명의 열적 안정성이 뛰어난 백색 발광소자 구현이 가능하다. 그러나, 이러한 형광체는 YAG 형광체와 비교할 때 효율이 YAG 형광체 대비 70% 이하의 효율을 보이고 있으므로 이에 대한 개선이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 본 발명의 일 실시예는 사이알론 형광체, 그 제조방법, 및 이를 이용한 발광소자 패키지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이알론 형광체 제조방법은, 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합한 후 소결하여 제1 소결체를 형성하는 단계 및 상기 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합한 후 열처리하여 제2 소결체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0020] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 사이알론 형광체는 하기의 조성식(1)을 가질 수 있다:
- [0021] [조성식 1]
- [0022] Si_(6-x)Al_xO_yN_(8-y):Re_z
- [0023] 여기서, x, y 및 z는 각각 0.1 < x < 2, 0.1 < y < 2, 0.001 < z < 0.1이고, Re는 희토류 원소임.
- [0024] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 규소 전구체는 금속규소 또는 규소 화합물을 포함할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 규소 화합물은 질화규소 및 산화규소로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 알루미늄 전구체는 금속알루미늄 또는 알루미늄 화합물

을 포함할 수 있다.

- [0027] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 알루미늄 화합물은 질화 알루미늄, 산화 알루미늄 및 수산화알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 활성물질의 전구체는 희토류 원소를 포함하는 화합물일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 희토류 원소는 Eu 및 Ce으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 소결 단계는 1500℃ 내지 2200℃에서 수행될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 열처리 단계는 1000℃ 내지 2100℃에서 수행될 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 소결 및 열처리 단계는 질소 함유 분위기 하에서 수행될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 질소 함유 분위기에서, 질소 가스의 압력은 0.1 내지 10 MPa일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계에서, 알칼리 토금속 함유 화합물을 함께 혼합할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 알칼리 토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계에서, 망간(Mn) 함유 화합물을 함께 혼합할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 사이알론 형광체의 발광파장이 500 nm 내지 555 nm 범위일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 제1 소결체를 형성한 후, 상기 제1 소결체를 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 측에 따른 사이알론 형광체 제조방법에서, 제2 소결체를 형성한 후, 상기 제2 소결체를 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 다른 실시예에 따른 사이알론 형광체는, 활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체를 포함하며, 하기의 조성식(1)을 갖는 사이알론 형광체이다:
- [0041] [조성식 1]
- [0042] $Si_{(6-x)}Al_xO_yN_{(8-y)}:Re_z$
- [0043] 여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re은 희토류 원소임.
- [0044] 본 발명의 다른 실시예에 따른 발광소자 패키지는, 여기광을 방출하는 발광소자 및 상기 여기광을 흡수하여 파장변환시키는 파장변환부를 포함하고, 상기 파장변환부는, 활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체를 포함하고 하기의 조성식(1)을 갖는 사이알론 형광체를 포함한다:
- [0045] [조성식 1]
- [0046] $Si_{(6-x)}Al_xO_yN_{(8-y)}:Re_z$
- [0047] 여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re은 희토류 원소임.

발명의 효과

- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따른 사이알론 형광체 제조방법은, 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합한 후 소결하

여 제1 소결체를 형성한 후에, 상기 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합한 후 열처리하여 제2 소결체를 형성한다. 즉, 일 실시예에 따른 형광체 제조방법은 호스트 매트릭스 물질인 제1 소결체를 먼저 형성하여 결정구조를 안정적으로 확보한 후에, 활성물질을 제1 소결체에 혼합함으로써 제1 소결체의 결정구조를 깨뜨리지 않으면서 활성물질을 첨가할 수 있다.

[0049] 결국, 제1 소결체의 결정구조에서 활성물질이 Si나 Al 자리가 아닌 결정 구조 내의 공극(empty sphere)에 위치함으로써 제1 소결체의 결정성이 저해되는 것을 억제할 수 있다.

[0050] 또한, 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 사이알론 형광체는 결정구조 면에서 안정성이 확보되어 있고, 고온에서도 열 안정성이 우수하여, 장시간 동안 작동하더라도 수명 열화로 인한 효율 감소가 매우 적다.

[0051] 또한, 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 사이알론 형광체를 포함하는 발광소자 패키지는, 사이알론 형광체의 결정구조가 안정적이기 때문에, 결정성 저해로 인해 휘도가 감소하는 것을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 β-사이알론 형광체를 제조하는 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 β-사이알론 형광체의 결정구조를 예시하는 도면이다.
- 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 β-사이알론 형광체에 대한 XRD 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 β-사이알론 형광체의 발광스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 β-사이알론 형광체의 온도에 따른 PL 강도를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 β-사이알론 형광체의 파장에 따른 PL 강도(PL intensity)를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1, 4 내지 9에 따른 β-사이알론 형광체의 적분 강도를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1, 4 내지 9에 따른 β-사이알론 형광체의 발광 피크 파장 및 반치폭을 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광장치를 나타내는 단면도이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광장치의 발광 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 실시예의 설명에 있어서, 각 기관, 층, 칩, 패키지 및 막 등이 각 기관, 층, 칩, 패키지 또는 막 등의 "상(on)"에 또는 "아래(under)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, "상(on)"과 "아래(under)"는 "직접(directly)" 또는 "다른 구성요소를 개재하여(indirectly)" 형성되는 것을 모두 포함한다. 또한 각 구성요소의 상 또는 아래에 대한 기준은 도면을 기준으로 설명한다.

[0054] 이하에서는 하기의 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 사이알론 형광체 제조방법을 설명한다. 본 명세서에서는 β-사이알론 형광체를 제조하는 방법에 대해서 먼저 설명하고, α-사이알론 형광체에 대해서는 중복된 설명을 피하기 위해 간략히 설명한다.

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 β-사이알론 형광체를 제조하는 방법을 나타내는 흐름도이다.

[0056] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 β-사이알론 형광체 제조방법은, 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 계량한 후 혼합하여 제1 혼합물을 형성하는 단계, 상기 제1 혼합물을 소결하여 제1 소결체를 형성하는 단계, 상기 제1 소결체와 활성물질의 전구체를 혼합하여 제2 혼합물을 형성하는 단계 및 상기 제2 혼합물을 열처리하여 제2 소결체를 형성하는 단계를 포함한다. 또한, 제1 소결체를 형성한 후에 상기 제1 소결체를 분쇄하는 단계 및 상기 제2 소결체를 형성한 후에 상기 제2 소결체를 분쇄하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0057] 규소 전구체는 금속규소 또는 규소 화합물을 포함할 수 있다. 규소 전구체로 금속규소만을 사용하거나, 규소 화합물과 함께 사용할 수 있다. 규소 화합물은 질화규소 및 산화규소로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0058] 금속규소는 분말상이면서 Fe와 같은 불순물의 함유량이 적은 고순도 금속규소인 것이 바람직하다. 금속규소분말은, 입자 직경 또는 분포가 직접 형광체의 입자계에 영향을 미치지 않는다. 그러나, 소성 조건이나 조합하는 원재료에 의해 규소 분말의 입자 직경 또는 분포가 형광체의 입자 직경 또는 형상 등의 입도 특성에 영향을 미치고, 나아가 형광체의 발광 특성에도 영향을 주기 때문에 금속규소 분말의 입자 직경은 300 μm 이하가 바람직하다.
- [0059] 금속규소의 입자 직경이 작을수록 반응성이 높기 때문에, 반응성의 관점에서 보면 금속규소의 입자는 작을수록 바람직하다. 다만, 배합되는 원료나 소성 속도에도 영향을 받기 때문에 반드시 금속규소의 입자 직경이 작을 필요는 없으며, 금속규소의 형태가 분말상인 것에 한정되지 않는다.
- [0060] 알루미늄 전구체는 금속알루미늄 또는 알루미늄 화합물을 포함할 수 있다. 알루미늄 전구체로 금속알루미늄만을 사용하거나, 알루미늄 화합물과 함께 사용할 수 있다. 알루미늄 화합물은 질화 알루미늄, 산화 알루미늄 및 수산화알루미늄으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0061] 규소 전구체로 금속규소를 사용하는 경우에, 알루미늄 전구체로 반드시 금속 알루미늄을 사용할 필요는 없고, 알루미늄 화합물만을 사용할 수 있다.
- [0062] 금속알루미늄을 사용하는 경우, 분말상이면서 Fe와 같은 불순물의 함유량이 적은 고순도 금속알루미늄인 것이 바람직하다. 상기에서 언급한 바와 같이, 금속알루미늄의 입자 직경도 300 μm 이하가 바람직하다. 다만, 금속알루미늄의 경우에도 배합되는 원료나 소성 속도에도 영향을 받기 때문에, 반드시 금속알루미늄의 입자 직경이 작을 필요는 없으며, 금속알루미늄의 형태가 분말상인 것에 한정되지 않는다.
- [0063] 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 계량한 후에 혼합하는 방법은 건식과 습식 두 가지 방법 중 하나를 사용할 수 있다.
- [0064] 먼저, 습식 혼합 방식에 따르면, 계량된 규소 전구체 및 알루미늄 전구체, 상기 전구체들의 혼합과정 및 분쇄를 도와주는 볼(ball), 그리고 용매를 삽입하여 혼합한다. 이때 볼은 산화규소(Si_3N_4), 알루미늄(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 재질 또는 일반적으로 원료 혼합시에 사용되는 볼을 사용할 수 있다. 용매는 탈이온수(DI water), 에탄올 등의 알콜류 또는 n-헥산(n-hexane) 등의 유기 용매 모두 사용 가능하다. 즉, 전구체 물질들, 용매 및 볼을 삽입한 후 용기를 밀폐시키고, 밀러(mill) 등의 장치를 이용하여 0.1 내지 100 시간 정도 균질하게 혼합할 수 있다. 혼합 과정이 완료된 후, 혼합된 제1 혼합물과 볼을 분리하고, 오븐(oven)에서 1 내지 30 시간 정도의 건조 과정을 통하여 용매를 대부분 증발시킬 수 있다. 건조가 완료된 분말을 금속 또는 폴리머 재질의 체(sieve)를 이용하여 마이크로미터 사이즈(micrometer size) 조건으로 균일하게 분쇄과정을 거칠 수 있다.
- [0065] 한편, 건식혼합 방식에 따르면, 용매를 사용하지 않고 용기에 전구체들을 삽입하고 밀링 머신(milling machine)을 이용하여 상기 전구체들을 균질하게 혼합한다. 혼합 시간은 0.1 내지 1 시간 정도이며, 이때 볼을 전구체들과 같이 삽입하여, 혼합을 좀 더 용이하게 하여 혼합시간을 단축할 수 있다. 이러한 건식 혼합 방식은 습식에 비해 용매의 건조과정이 필요없는 관계로 전체 공정시간을 줄일 수 있는 장점이 있다. 전구체들의 혼합이 완료되면, 습식 혼합과 마찬가지로 혼합과정이 완료된 분말을 금속 또는 폴리머 재질의 체를 이용하여 원하는 마이크로미터 사이즈 조건으로 균일하게 분쇄과정을 거칠 수 있다.
- [0066] 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 배합비를 조절하면, β -사이알론 형광체의 입자 특성을 제어할 수 있다. 나아가, 규소 전구체 중 금속규소와 규소 화합물의 배합비 또는 알루미늄 전구체 중 금속알루미늄과 알루미늄 화합물의 배합비를 조절하여 β -사이알론 형광체의 입자 특성을 제어할 수도 있다.

- [0067] 상기에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 β -사이알론 형광체 제조방법은, 먼저 금속규소 또는 규소 화합물을 포함하는 규소 전구체와 금속알루미늄 및 알루미늄 화합물을 포함하는 알루미늄 전구체를 혼합하고 소결한다. 즉, 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 제1 혼합물은 고온의 질소 함유 분위기에서 소결되어 제1 소결체로 생성된다. 소결 단계는 분급된 혼합 분말을 질화붕소(BN) 도가니에 충전시켜서 진행될 수 있다.
- [0068] 이때, 제1 혼합물의 소결 단계는 1500 내지 2200 °C의 온도에서 0.5 내지 100 시간 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는 1900 내지 2200 °C의 온도에서 1 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다. 소결 단계 후, 합성된 형광체 분말을 분쇄기를 이용하여 균질하게 분쇄한 후 추가적인 열처리 공정을 할 수 있다.
- [0069] 또한, 질소 함유 분위기 가스의 N_2 농도가 90% 이상인 것이 바람직하다. 또한, 질소 함유 분위기 가스압은 0.1 내지 10 MPa일 수 있다. 질소 분위기를 형성하기 위하여 진공상태로 만든 후 질소 함유 분위기를 가스를 도입할 수 있는데, 이와 달리 진공 상태로 만들지 않고 질소 함유 분위기를 가스를 도입할 수 있고, 가스 도입은 불연속적으로 수행하는 것도 가능하다. 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 제1 혼합물이 질소 함유 분위기에서 소결되면, 질소가 규소 및 알루미늄과 반응하여 규소를 질화하므로 질소 가스가 질소 공급원의 역할을 하게 된다.
- [0070] 소결 단계를 거쳐 생성된 제1 소결체에 활성물질 전구체로서 희토류 화합물을 혼합하여 제2 혼합물을 형성하고, 상기 제2 혼합물을 열처리하여 제2 소결체를 제조한다. 상기 제2 혼합물을 형성하기 위해 제1 소결체에 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계 및 상기 제2 혼합물을 소결하는 단계는, 별도로 설명한 것을 제외하고는 제1 혼합물 형성 과정 및 제1 혼합물 소결 과정과 같다.
- [0071] 즉, 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 계량하여 혼합하며, 혼합 방식은 습식 및 건식 방법 중 어느 하나일 수 있다. 이러한 결과로부터 생성된 제2 혼합물을 질소 함유 분위기 하에서 열처리한다.
- [0072] 제2 혼합물을 열처리하는 단계는 1000 내지 2100 °C로 수행될 수 있다. 바람직하게는 1800 내지 2100 °C로 수행될 수 있다. 제2 혼합물을 열처리한 후, 제2 소결체를 입도 특성을 조절하기 위하여 분쇄처리 또는 분급 처리할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 일 측에 따른 형광체 제조방법에서는, 산화유로피움(Eu_2O_3)의 환원을 촉진하기 위해, 제2 소결체를 형성한 후 환원 분위기에서 상기 제2 소결체를 열처리하는 과정을 더 포함할 수 있다. 상기 환원 분위기에서는 N_2 가스에 H_2 , CO, NH_3 를 혼합하여 사용할 수 있으며, 상기 N_2 가스에 첨가되는 H_2 , CO, NH_3 의 농도는 0.1 내지 10% 일 수 있다. 상기 환원 분위기에서의 열처리는 1000 내지 1700°C 범위에서 1 내지 20 시간 정도 수행될 수 있다.
- [0074] 활성물질인 희토류 원소는 Eu, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Yb로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 상기 희토류 원소는 Eu 또는 Ce일 수 있다. 활성물질의 전구체로는 Eu_2O_3 , Sm_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO, Pr_7O_{11} 및 Tb_3O_4 와 같은 산화물이나, $Eu(NO_3)_3$, EuN 또는 $EuCl_3$ 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 질화물계 녹색 형광체의 경우 β -사이알론을 호스트 매트릭스 물질로 하여 호스트 매트릭스의 공극(empty sphere)에 활성물질을 도핑하여 형광체를 구현하는데, 도 2에서 나타낸 바와 같이 β -사이알론의 구조 사이에는 많은 공극이 존재하여 활성물질을 공극 내부에 포함할 수 있다.
- [0076] 따라서, 호스트 매트릭스 물질을 형성하는 Si 또는 Al과 활성물질을 함께 혼합하는 경우에는, 활성물질의 이온들이 Si 또는 Al의 자리를 치환하게 되어, 호스트 매트릭스 물질의 결정성을 저해하게 된다.
- [0077] 그러나, 호스트 매트릭스 물질을 먼저 형성한 후에 활성물질의 혼합하여 소결하는 경우에는, 호스트 매트릭스 물질의 결정 구조가 이미 확보된 상태, 즉 Si 또는 Al이 이미 자리를 차지하고 있기 때문에, 이후에 첨가되는

활성물질이 β -사이알론 결정 구조에 존재하는 많은 공극에 위치할 수 있다.

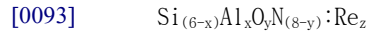
- [0078] 즉, 활성물질의 이온이 Si 또는 Al의 자리를 치환하지 않고, 결정 구조의 공극으로 확산된다. 결국, 활성물질의 혼합 및 소결로 인해 호스트 매트릭스 물질의 결정 구조를 변형시키지 않기 때문에 휘도 저하를 막을 수 있다.
- [0079] 결과적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 β -사이알론 형광체 제조방법에서와 같이, 먼저 규소 및 알루미늄이 호스트 매트릭스를 형성하여 β -사이알론을 생성하는 경우에, 이렇게 생성된 β -사이알론은 결정 구조에서 규소 또는 알루미늄의 자리를 차지할 수 있는 양이온 원소가 존재하지 않게 되므로 안정적인 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0080] 즉, 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 미리 혼합하여 β -사이알론을 형성하는 경우에, 결정 구조면에서 도 2에 도시된 바와 같이 결정 격자 사이에 많은 공극(empty sphere)을 가질 수 있다. 결국, 이러한 구조의 β -사이알론에 활성물질의 전구체를 혼합하는 경우에, 활성물질이 규소 또는 알루미늄의 자리가 아닌 상기 공극 영역으로 확산되어 들어가기 때문에, β -사이알론의 결정성을 저해하지 않는다. 이와 같이, 호스트 매트릭스 물질의 결정성에 전혀 영향이 없다는 것은 도 3에 도시된 XRD 회절 피크를 통해서도 확인할 수 있다.
- [0081] 이로 인해, 상기와 같은 방법으로 제조된 β -사이알론 형광체를 사용하는 경우에는 발광소자 등의 휘도를 향상시킬 수 있다.
- [0082] 이는, 양이온을 띄는 희토류 원소의 이온들이 호스트 매트릭스 물질 상의 규소(Si) 또는 알루미늄(Al)의 자리 잡음을 방해하지 않기 때문에 호스트 매트릭스 물질의 결정성이 우수하다. 상기 호스트 매트릭스 물질의 우수한 결정성으로 인해 빛의 휘도가 감소하는 방지할 수 있다.
- [0083] 나아가, 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계에서, 알칼리 토금속 함유 화합물 또는 망간(Mn) 함유 화합물을 함께 혼합할 수 있다. 알칼리 토금속은 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0084] 이와 같이, 제1 소결체 및 활성물질의 전구체를 혼합하는 단계에서 알칼리 토금속 함유 화합물 또는 망간(Mn) 함유 화합물을 함께 혼합하는 경우, 알칼리 토금속 또는 망간은 호스트 매트릭스를 구성하는 원소인 규소 또는 알루미늄을 치환하지 않고, 결정 구조의 공극(empty sphere)에 도펀트로서 첨가되는 형태이다. 결국, 본 발명의 일 측에서 알칼리 토금속 또는 망간의 첨가는 호스트 매트릭스의 결정구조를 변경하지 않을 뿐만 아니라 전혀 영향을 주지 않는다.
- [0085] 또한, 알칼리 토금속 또는 망간은 β -사이알론 형광체의 상안정화에 기여하여 신뢰성을 향상시키고, 발광효율을 개선할 뿐만 아니라, 단파장화하는 역할을 한다.
- [0086] 이러한 알칼리 토금속 또는 망간의 첨가량은 0.0001 내지 10 mol% 범위일 수 있다. 알칼리 토금속 또는 망간의 첨가량이 0.1 mol% 미만인 경우에 효율개선 효과 및 단파장화 효과가 충분하지 않으며, 3 mol%를 초과하는 경우에는 상기 물질을 첨가하지 않은 형광체보다 오히려 효율이 저하되는 문제가 있다. 바람직하게, 상기 알칼리 토금속 또는 망간의 첨가량은 0.05 내지 0.5 mol% 범위일 수 있다.
- [0087] 특히, 알칼리 토금속 또는 망간을 첨가하지 않은 경우보다 휘도는 10% 이상의 수준으로 개선되므로, 높은 변환 효율을 달성할 수 있다.
- [0088] 이러한 형광체는 여기원 조사에 의해 형광체에서 방출되는 광의 피크 파장이 530 내지 545 nm으로 상대적으로 단파장화되는 경향을 나타낼 수 있다. 따라서, 표준 RGB에서 요구하는 녹색의 파장 특성을 비교적 높은 수준으로 만족시킬 수 있다. 즉, 상기 여기원 조사에 의해 상기 형광체에서 방출되는 광이 CIE 1931 색도좌표에서 (x, y) 값으로 표현될 때, x와 y는 각각 $x \leq 0.36$, $y \geq 0.61$ 을 만족할 수 있으므로, 선명한 백색광을 제공할 수 있는 녹색 형광체로 유효하게 사용될 수 있다.
- [0089] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 측에 따라 첨가되는 알칼리 토금속 또는 망간은 호스트 매트릭스 물

질의 공극에 첨가되기 때문에, β-사이알론 형광체를 더욱 더 상안정화시킬 수 있으므로 경시에 따른 효율 변화를 감소시킬 수 있다. 일반적으로 경시에 따른 효율 변화는 y 색좌표에 의존한다.

[0090] 이러한 y의 변화량은, 일 측정방법에 따라 상기 형광체를 청색 발광소자에 적용하고, 3.3 V, 120 mA로 구동을 시작할 때에 방출되는 광에서 측정된 CIE 1931 색도좌표 중 y 값을 y1이라 하고, 상기 구동 조건을 85℃에서 24 시간 동안 지속하여 실시한 후에 방출되는 광에서 측정된 CIE 1931 색도좌표 중 y 값을 y2라 할 때에, y2-y1으로 정의할 수 있다. 이 경우에, 상기 형광체에서 방출되는 광의 CIE 1931 색도좌표에서 y의 변화량이 -0.0065 이하일 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 실시예에 따른 방법으로 제조된 β-사이알론 형광체는, 활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체를 포함하며, 하기의 조성식(1)을 갖는다:

[0092] [조성식 1]



[0094] 여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re는 희토류 원소임.

[0095] 이러한 β-사이알론 형광체는 녹색 형광체이고, 그 발광 피크 파장이 500 내지 555 nm일 수 있으며, 바람직하게는 530 내지 545 nm일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 β-사이알론 형광체를 여기시키기 위해 청색 또는 자외선 광을 여기원으로 사용할 수 있다.

[0096] 또한, 본 발명의 일 측에 따른 형광체는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 알칼리 토금속을 더 포함할 수 있다. 형광체는 망간(Mn)을 더 포함할 수 있다.

[0097] 본 발명의 일 측에 따른 형광체에 포함된 알칼리 토금속 또는 망간은 호스트 매트릭스를 구성하는 원소인 규소 또는 알루미늄을 치환하지 않고, 결정 구조의 공극(empty sphere)에 도펀트로서 첨가되는 형태이다. 결국, 본 발명의 일 측에서 알칼리 토금속 또는 망간의 첨가는 호스트 매트릭스의 결정 구조를 변형시키지 않는다.

[0098] 또한, 첨가된 알칼리 토금속 또는 망간은 β-사이알론 형광체의 상안정화에 기여하여 신뢰성을 향상시키고, 발광효율을 개선할 뿐만 아니라, 단파장화하는 역할을 한다.

[0099] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 β-사이알론 형광체 제조방법에 따라 β-사이알론 형광체를 제조한 실시예들을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다.

[0100] 이하의 실시예들에서 각각의 전구체들은 규소 전구체 및 알루미늄 전구체를 계량해, 볼 밀이나 혼합기로 혼합하여 제1 혼합물을 제조한다. 전구체들의 제1 혼합물은 BN 도가니 등 고온 내열성의 용기에 넣고 가압 소성과 진공 소성이 생기는 전기로에 넣는다. 제1 혼합물을 질소 함유 분위기 중 가스압 0.2 MPa 내지 2MPa의 가압하에서 20℃/분 이하의 속도로 온도를 상승시켜 1500℃ 이상으로 가열하여 제1 소결체를 제조한다.

[0101] 제1 소결체를 형성한 후에 활성물질을 함유하는 화합물을 혼합하여 제2 혼합물을 형성하고, 제2 소결체는 질소 함유 분위기 중 가스압 0.2 MPa 내지 2MPa의 가압하에서 20℃/분 이하의 속도로 온도를 상승시켜 1000℃ 이상으로 열처리하여 제2 소결체를 형성한다.

[0102] 규소 전구체와 알루미늄 전구체 및 그 배합비를 변화시켜 제조한 후, 활성물질의 전구체를 첨가하여 열처리한 실시예 1 내지 실시예 9, 그리고 규소 전구체, 알루미늄 전구체 및 활성물질의 전구체를 함께 혼합하여 소결시킨 비교예 1 내지 비교예 4의 형광체는 모두 Eu 활성화된 β-사이알론 형광체이고, 피크 파장이 500 내지 555 nm에 있으며, 바람직하게는 530 내지 545 nm일 수 있는 녹색 발광의 형광체이다.

[0103] 이러한 제조방법은 α-사이알론 형광체 및 β-사이알론 형광체를 제조하는 데에 모두 사용될 수 있다. 나아가, 하기의 실시예들은 β-사이알론 형광체만을 설명하고 있으나, 본 발명의 일 실시예에 따른 사이알론 형광체 제

조방법에 의해 제조된 α -사이알론 형광체도 동일한 작용 및 효과를 나타낸다.

[0104] [실시예 1]

[0105] 규소 전구체로서 질화 규소(Si_3N_4)를 사용하고, 알루미늄 전구체로서 질화알루미늄(AlN)을 사용하였다. Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, 혼합기와 체를 사용하여 혼합한 후, BN 도가니에 충전해, 내압제 전기로에 넣어 세트하였다. 소성은 진공하에서 500°C까지 가열하고, 500°C에서 N_2 가스를 도입하였다. N_2 가스 분위기하에서 500°C에서 2050°C까지 매분 10°C로 상승시키고, 가스압이 0.9 MPa 이상이 되도록 하면서 2050°C의 온도에서 5시간 소성하였다. 소성 후 냉각시키고, 전기로로부터 도가니를 꺼내 생성된 제1 소결체를 분쇄하고, 100 메쉬(mesh)의 체를 사용하였다.

[0106] 제1 소결체 10 g, 활성물질로 산화 유로피움(Eu_2O_3) 0.1324 g을 계량하고, 혼합기와 체를 사용하여 혼합하였다. 이를 N_2 가스 분위기 하에서 500°C에서 1900°C까지 매분 10°C로 상승시키고, 가스압이 0.9 MPa 이상이 되도록 하면서 1900°C의 온도에서 8시간 소성하였다. 소성 후 냉각시키고, 전기로로부터 도가니를 꺼내 생성된 제2 소결체를 분쇄하고, 100 메쉬(mesh)의 체를 사용하였다.

[0107] [실시예 2]

[0108] Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, Eu_2O_3 를 0.1324 g 계량하고, 2차 소결 온도를 1800°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β -사이알론 형광체를 제조하였다.

[0109] [실시예 3]

[0110] Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, Eu_2O_3 를 0.1324 g 계량하고, 2차 소결 온도를 1500°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β -사이알론 형광체를 제조하였다.

[0111] [실시예 4]

[0112] Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, Eu_2O_3 를 0.0315 g 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β -사이알론 형광체를 제조하였다.

[0113] [실시예 5]

[0114] Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, Eu_2O_3 를 0.0630 g 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β -사이알론 형광체를 제조하였다.

[0115] [실시예 6]

[0116] Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, Eu_2O_3 를 0.0945 g 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β -사이알론 형광체를 제조하였다.

[0117] [실시예 7]

[0118] Si_3N_4 를 9.6624 g, AlN 을 0.3376 g 계량하고, Eu_2O_3 를 0.1575 g 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β -사이알론 형광체를 제조하였다.

- [0119] [실시예 8]
- [0120] Si₃N₄를 9.6624 g, AlN을 0.3376 g 계량하고, Eu₂O₃를 0.1890 g 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β-사이알론 형광체를 제조하였다.
- [0121] [실시예 9]
- [0122] Si₃N₄를 9.6624 g, AlN을 0.3376 g 계량하고, Eu₂O₃를 0.2521 g 계량한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 β-사이알론 형광체를 제조하였다.
- [0123] [비교예 1]
- [0124] 규소 원료물질로서 질화 규소(Si₃N₄)를 사용하고, 알루미늄 원료물질로서 질화알루미늄(AlN)을 사용하였다. Si₃N₄를 9.6624 g, AlN을 0.3376 g, Eu₂O₃를 0.1324 g 계량하고, 혼합기와 체를 사용하여 혼합한 후, BN 도가니에 충전해, 내압제 전기로에 넣어 세트하였다. 소결은 진공하에서 500℃까지 가열하고, 500℃에서 N₂ 가스를 도입하였다. N₂ 가스 분위기하에서 500℃에서 2050℃까지 매분 10℃로 상승시키고, 가스압이 0.9 MPa 이상이 되도록 하면서 2050℃의 온도에서 5시간 소결하였다. 소결 후 냉각시키고, 전기로로부터 도가니를 꺼내 생성된 형광체를 분쇄하고, 50 메쉬(mesh)의 체를 사용하여 형광체를 얻었다. 제조된 형광체는 불화수소산 및 염산을 이용해 세척하고 분산한 후, 충분히 건조하고, 50 메쉬의 체를 이용하여 형광체를 분급하여 비교예 1의 형광체를 얻었다.
- [0125] [비교예 2]
- [0126] Si₃N₄를 9.6624 g, AlN을 0.3376 g 계량하고, Eu₂O₃를 0.1324 g 계량하고, 소결 온도를 1900℃로 한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 사용하여 β-사이알론 형광체를 제조하였다.
- [0127] [비교예 3]
- [0128] Si₃N₄를 9.6624 g, AlN을 0.3376 g 계량하고, Eu₂O₃를 0.1324 g 계량하고, 소결 온도를 1800℃로 한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 사용하여 β-사이알론 형광체를 제조하였다.
- [0129] [비교예 4]
- [0130] Si₃N₄를 9.6624 g, AlN을 0.3376 g 계량하고, Eu₂O₃를 0.1324 g 계량하고, 소결 온도를 1500℃로 한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법을 사용하여 β-사이알론 형광체를 제조하였다.
- [0131] 상기에서 언급된 실시예들 및 비교예들에 사용된 원료물질의 배합비를 표 1에 나타낸다.

표 1

| [0132] 실시예번호 | Si ₃ N ₄ (g) | AlN(g) | Eu ₂ O ₃ (g) | Eu ²⁺ 첨가 농도(mol) | Eu ²⁺ 첨가 농도(mol%) |
|--------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 실시예 1 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |
| 실시예 2 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |
| 실시예 3 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |
| 실시예 4 | 9.6624 | 0.3376 | 0.0315 | 0.005 | 0.0357 |
| 실시예 5 | 9.6624 | 0.3376 | 0.0630 | 0.01 | 0.0714 |

| | | | | | |
|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 실시예 6 | 9.6624 | 0.3376 | 0.0945 | 0.015 | 0.1071 |
| 실시예 7 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1575 | 0.025 | 0.1786 |
| 실시예 8 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1890 | 0.03 | 0.2143 |
| 실시예 9 | 9.6624 | 0.3376 | 0.2521 | 0.04 | 0.2857 |
| 비교예 1 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |
| 비교예 2 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |
| 비교예 3 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |
| 비교예 4 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 0.02 | 0.1429 |

[0133] 또한, 실시예 1 내지 실시예 3, 그리고 비교예 1 내지 비교예 4의 원료 배합비 및 소결 온도 등을 별도로 정리하여 표 2에 나타낸다.

표 2

| 실시예번호 | Si ₃ N ₄ (g) | AlN(g) | Eu ₂ O ₃ (g) | Eu 첨가시점 | Eu 첨가시점시 소결온도(°C) |
|-------|------------------------------------|--------|------------------------------------|---------|-------------------|
| 실시예 1 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 2차 소결 | 1900 |
| 실시예 2 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 2차 소결 | 1800 |
| 실시예 3 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 2차 소결 | 1500 |
| 비교예 1 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 1차 소결 | 2050 |
| 비교예 2 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 1차 소결 | 1900 |
| 비교예 3 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 1차 소결 | 1800 |
| 비교예 4 | 9.6624 | 0.3376 | 0.1324 | 1차 소결 | 1500 |

[0135] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 형광체를 분말 X선 회절(XRD)에 의해 분류하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3을 참조하고 JCPDS 데이터를 이용하여, 제조된 형광체가 β-사이알론 형광체임을 확인하였다.

[0136] 또한, 발광특성은 450 nm의 여기원을 조사해 측정하였으며, 실시예 1 내지 3의 β-사이알론 형광체의 발광 스펙트럼 결과를 도 4에 나타내었다. 실시예 1의 β-사이알론 형광체는 발광피크가 540 nm에 나타나고, 반치폭은 51.7 nm의 녹색 발광 형광체이다. 그 휘도는 비교예 1의 β-사이알론 형광체에 비해 7 % 높음을 확인하였다.

[0137] 또한, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 β-사이알론 형광체의 온도에 따른 PL 강도를 도 5에 나타내었다. 모든 범위의 온도에서 실시예의 β-사이알론 형광체가 비교예의 β-사이알론 형광체보다 PL 강도가 높음을 도 5를 통해 알 수 있다.

[0138] 도 6은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 β-사이알론 형광체의 파장에 따른 PL 강도(PL intensity)를 나타내는 그래프이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 실시예에 따라 제조된 β-사이알론 형광체를 사용한 발광소자가, 각각의 온도에서 비교할 경우 525 nm 내지 555 nm 범위에서 비교예보다 PL 강도가 더 높다는 것을 알 수 있다.

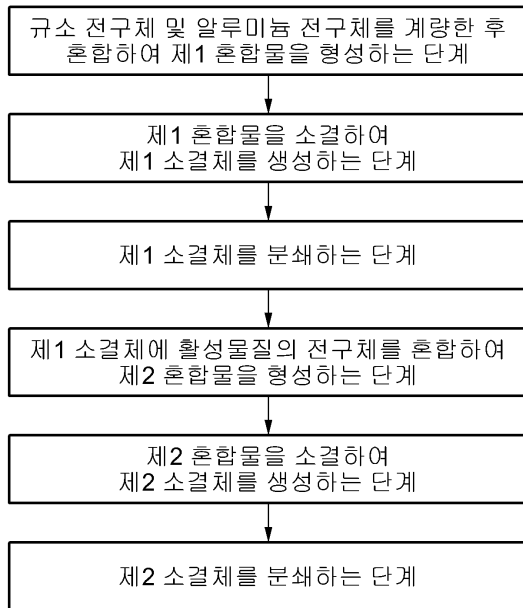
[0139] 이를 통해, 실시예에 따라 제조된 β-사이알론 형광체를 사용한 발광소자의 휘도가 더 높다는 것을 알 수 있다.

[0140] 또한, 실시예 1, 4 내지 9에 따라 제조된 β-사이알론 형광체를 450 nm의 여기원으로 여기시켰을 경우에 대한 적분 강도를 도 7에 나타내었다. 그리고, 실시예 1, 4 내지 9에 따라 제조된 β-사이알론 형광체를 450 nm의 여기원으로 여기시켰을 경우에 대한 발광 피크 파장 및 반치폭을 도 8에 나타내었다. 이때, Eu 첨가량은 0.036 내지 0.29 mol%로 설정된다. 휘도와 함께 반치폭(도 8 참조)을 고려한 경우에, 바람직하게 Eu 첨가량은 0.11 내지 0.21 mol% 범위일 수 있다.

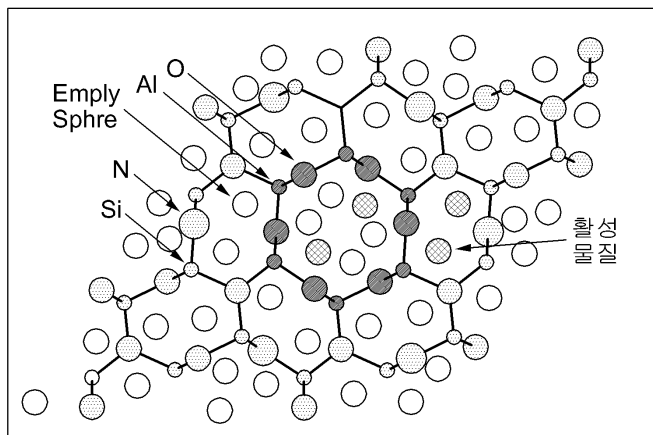
- [0141] 나아가, 본 발명의 다양한 실시예에 따른 β-사이알론 형광체의 입도 분포를 분쇄 및 분급 공정을 통해 적절히 제어할 수 있다. 바람직한 입도 조건은 D50 값이 2 내지 100 μm 범위이며, 더 바람직하게는 5 내지 25 μm 범위일 수 있다. 추가적으로, D10은 1 내지 15 μm 범위일 수 있으며, D90은 15 내지 30 μm 범위일 수 있다.
- [0142] 도 9는 본 발명의 일 실시형태에 따른 백색 발광소자 패키지(100)를 나타내는 단면도이다.
- [0143] 도 9에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 백색 발광소자 패키지(100)는, 여기광을 방출하는 발광소자(120) 및 상기 여기광을 흡수하여 파장변환시키는 파장변환부(140)를 포함한다.
- [0144] 또한, 발광소자 칩(120)이 실장되는 리드 프레임(110), 발광소자 칩(120)을 2개의 리드 프레임(110a, 110b)에 전기적으로 연결시키는 와이어(130)를 포함한다.
- [0145] 발광소자(120)는 방출되는 빛의 파장에 따라 청색 발광소자 또는 자외선 발광소자일 수 있다. 즉, 상기 발광소자(200)에서 방출되는 빛은 자외선, 가시광선 등의 파장 범위일 수 있다. 예를 들어, 가시광선 파장 범위에는 청색, 빨강, 녹색 또는 황색 범위의 빛이 포함될 수 있다.
- [0146] 파장변환부(140)는, 활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체를 포함하며, 하기의 조성식(1) 을 갖는 사이알론 형광체를 포함할 수 있다:
- [0147] [조성식 1]
- [0148] $Si_{(6-x)}Al_xO_yN_{(8-y)}:Re_z$
- [0149] 여기서, x, y 및 z는 각각 $0.1 < x < 2$, $0.1 < y < 2$, $0.001 < z < 0.1$ 이고, Re은 희토류 원소임.
- [0150] 이러한 파장변환부(140)에서, 활성물질의 전구체를 제외한 규소 전구체 및 알루미늄 전구체의 소결체인 제1 소결체를 포함하는 형광체는, 호스트 매트릭스 물질인 제1 소결체를 먼저 형성하여 결정구조를 안정적으로 확보한 후에 활성물질이 첨가되어, 상기 활성물질이 Si나 Al 자리가 아닌 결정 구조 내의 공극(empty sphere)에 위치함으로써 제1 소결체의 결정성이 저해되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 제1 소결체는 규소 전구체 및 알루미늄 전구체로 이루어지며, 제1 소결체의 결정 구조가 변화되지 않고 그대로 유지되면서 본 발명의 일 실시예의 형광체에 포함된다.
- [0151] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 사이알론 형광체는 결정구조 면에서 안정성이 확보되어 있고, 고온에서도 열 안정성이 우수하여, 장시간 동안 작동하더라도 수명 열화로 인한 효율 감소가 매우 적다. 특히, 발광소자 칩에서 발생하는 열에 의해 쉽게 열화되지 않는다.
- [0152] 이로 인해, 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 사이알론 형광체를 포함하는 발광소자 패키지는, 사이알론 형광체의 결정구조가 안정적이기 때문에, 결정성 저해로 인해 휘도가 감소하는 것을 방지할 수 있다.
- [0153] 파장변환부(140)는 상부로 볼록한 렌즈형상을 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 채용된 파장변환부는, 넓은 지향각을 확보할 수 있도록 반구 형상의 렌즈 형상을 갖는 형태로 예시되어 있다. 파장변환부(140)는 실리콘 수지나 에폭시 수지 또는 그 조합으로 이루어질 수 있다.
- [0154] 파장변환부(140)의 내부에는 녹색 형광체(141)와 적색 형광체(142)가 분산될 수 있다. 본 발명의 일 측면에서, 반치폭, 발광 피크 파장 및/또는 변환 효율 등을 고려하여 특정한 녹색 형광체(141)와 특정한 적색 형광체(142)를 조합한 형태로 제공함으로써 70 내지 80 이상의 높은 연색지수를 갖는 백색광을 제공할 수 있다. 또한, 복수의 형광체를 통해 여러 파장 대역의 광이 얻어지므로, 색재현성을 향상시킬 수 있다.
- [0155] 청색 발광소자 칩의 주파장은 430 내지 455 nm 범위일 수 있다. 이 경우에, 가시광선대역에서 넓은 스펙트럼을 확보하여 보다 큰 연색지수의 향상을 위해서, 상기 녹색 형광체의 발광파장 피크는 500 내지 555 nm 범위이며, 상기 적색 형광체의 발광파장 피크는 610 내지 660 nm 범위일 수 있다.
- [0156] 바람직하게, 청색 발광소자 칩은 10 내지 30 nm의 반치폭을 가지며, 녹색 형광체는 30 내지 120 nm의 반치폭을

도면

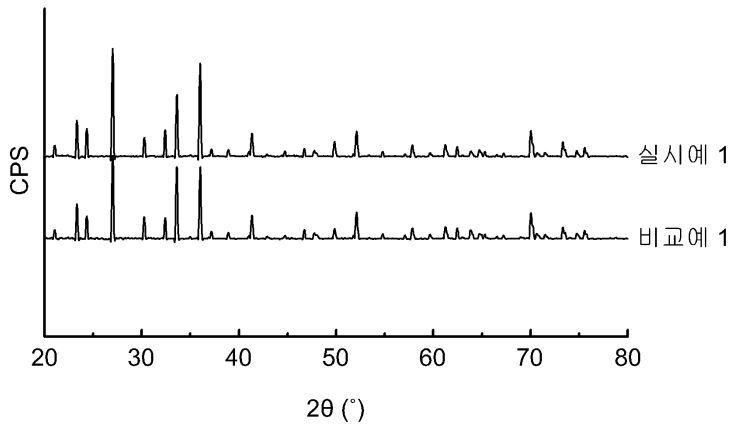
도면1



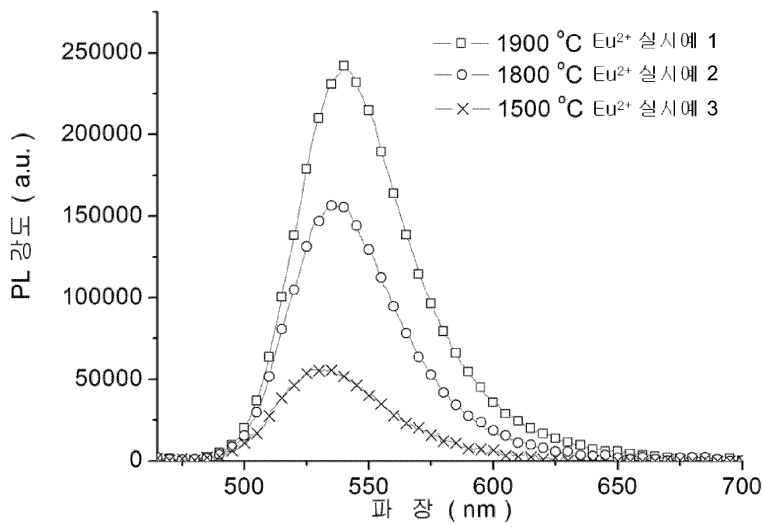
도면2



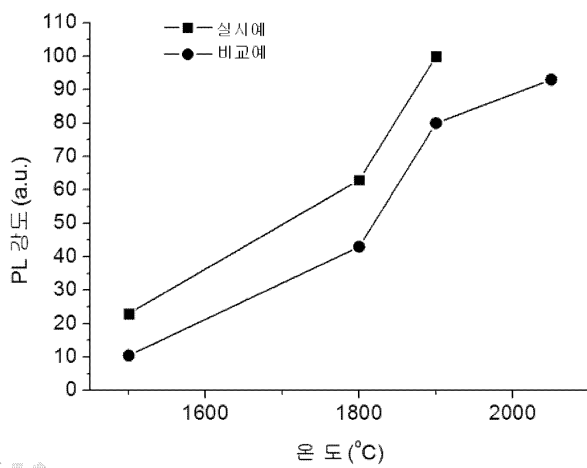
도면3



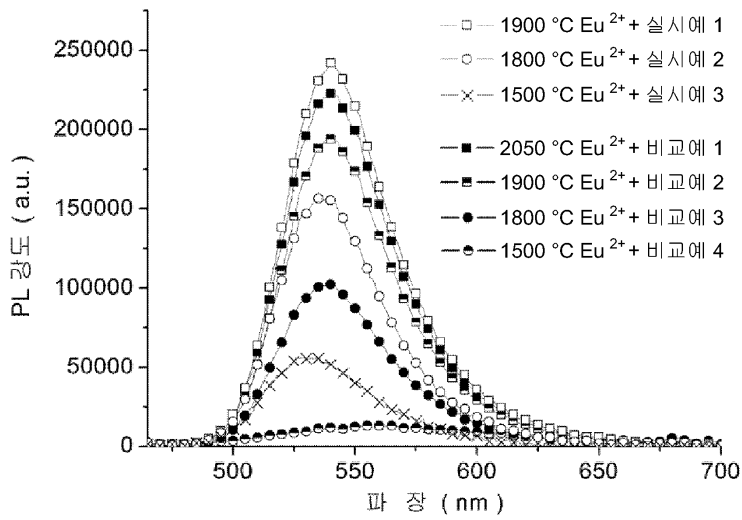
도면4



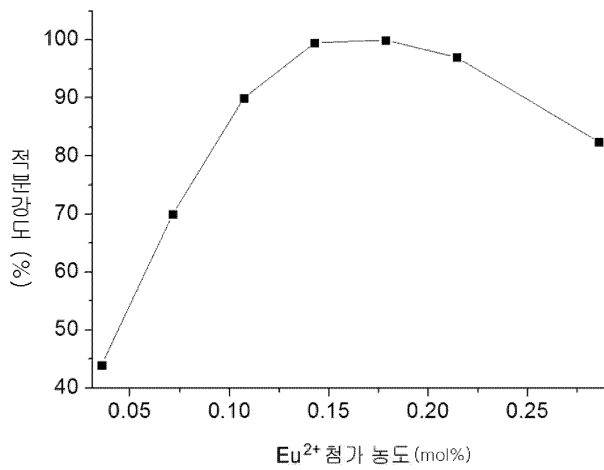
도면5



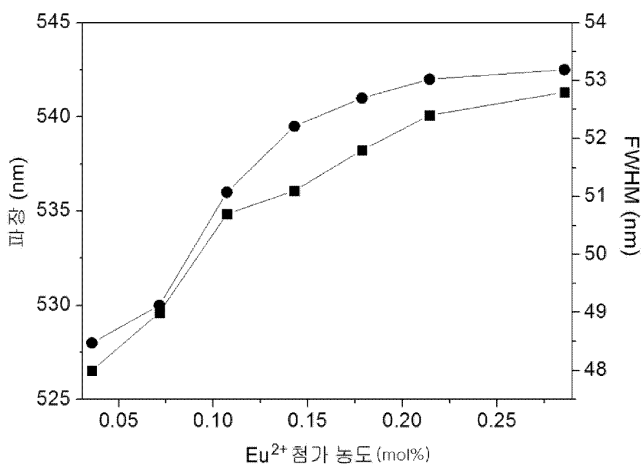
도면6



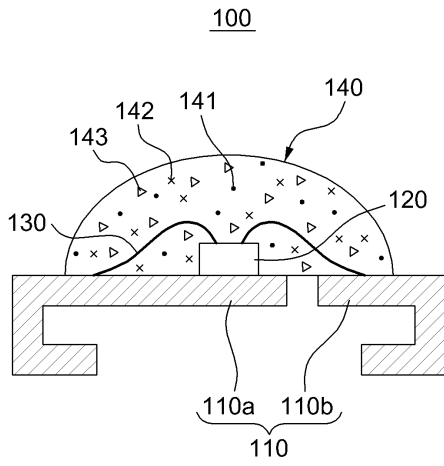
도면7



도면8



도면9



도면10

