



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

(45) 공고일자 2010년09월15일  
(11) 등록번호 10-0982617  
(24) 등록일자 2010년09월09일

(51) Int. Cl.  
C09K 11/59 (2006.01) C09K 11/66 (2006.01)  
H05B 33/10 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-7007296(분할)  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년10월15일  
심사청구일자 2010년04월02일  
(85) 번역문제출일자 2010년04월02일  
(65) 공개번호 10-2010-0046067  
(43) 공개일자 2010년05월04일  
(62) 원출원 특허 10-2005-7006594  
원출원일자(국제출원일자) 2003년10월15일  
심사청구일자 2008년10월14일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/013157  
(87) 국제공개번호 WO 2004/039915  
국제공개일자 2004년05월13일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2002-301636 2002년10월16일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP0206389 A  
EP0206393 A  
US20020043926 A1  
전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자  
니치아 카가쿠 고교 가부시키키가이샤  
일본 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카 491번지 100  
(72) 발명자  
다마끼, 히로토  
일본 774-8601 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카 491번지 100 니치아 카가쿠 고교 가부시키키가이샤 내  
다카시마, 수구루  
일본 774-8601 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카 491번지 100 니치아 카가쿠 고교 가부시키키가이샤 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
주성민, 위혜숙

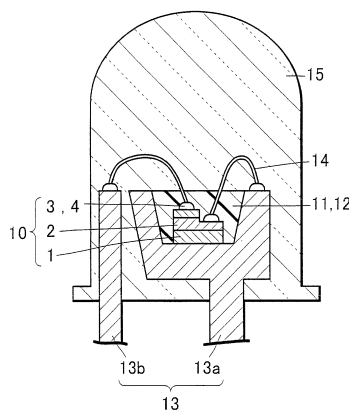
심사관 : 문선흡

**(54) 산질화물 형광체 및 그 산질화물 형광체를 이용한 발광장치**

**(57) 요약**

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소; C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소; 및 부활제(R)인 희토류 원소를 포함하는 결정으로 이루어지는 산질화물 형광체에 의해, 자외선에서 가시광 영역의 여기광원에 의해 여기되어 청록색계에서 황색계로 발광색을 가지는 형광체를 제공한다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**가메시마, 마사토시**

일본 774-8601 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카  
491번지 100 니치아 카가쿠 교교 가부시키키가이샤  
내

**나이토우, 다카히로**

일본 774-8601 도쿠시마켄 아난시 가미나카쵸 오카  
491번지 100 니치아 카가쿠 교교 가부시키키가이샤  
내

(30) 우선권주장

JP-P-2002-301637 2002년10월16일 일본(JP)

JP-P-2002-381025 2002년12월27일 일본(JP)

JP-P-2003-028610 2003년02월05일 일본(JP)

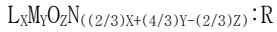
JP-P-2003-028611 2003년02월05일 일본(JP)

JP-P-2003-070043 2003년03월14일 일본(JP)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 일반식으로 표시되고,



(L은 Ba이고, M은 Si이고, O는 산소 원소이고, N은 질소 원소이고, R은 Eu이며,  $0.5 < X < 1.5$ ,  $1.5 < Y < 2.5$ ,  $1.5 < Z < 2.5$ 이다)

상기 L의 일부는 상기 R로 치환되어 있으며, 상기 L과 상기 R과의 혼합량에 대하여 상기 R의 양은 (상기 L과 상기 R과의 혼합량):(상기 R의 양)=1:0.01 내지 1:0.05의 몰비로 표시되며,

사방정계의 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 X, 상기 Y, 상기 Z는 X=1, Y=2, Z=2인 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산질화물 형광체는 360 nm 이상 420 nm 이하 또는 450 nm 이상 470 nm 이하에 발광 피크 파장을 갖는 여기광원으로부터의 광에 의해 여기되어, 상기 발광 피크 파장보다도 장파장측에 발광 피크 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 산질화물 형광체는 청록색에서부터 녹색 영역에 발광 피크 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 산질화물 형광체.

**청구항 5**

여기광원과, 이 여기광원으로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하는 형광체를 갖는 발광장치로서, 상기 형광체는 제1항에 기재된 산질화물 형광체를 갖는 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 형광체는 상기 산질화물 형광체와 함께 사용되는 제2 형광체가 함유되어 있으며, 상기 제2 형광체는 상기 여기광원으로부터의 광, 및 상기 산질화물 형광체로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하고, 가시광 영역에 발광 피크 파장을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 제2 형광체는 청색계 영역에서부터 녹색계, 황색계, 적색계 영역까지 적어도 1 이상의 발광 피크 파장을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 8**

제6항에 있어서, 상기 발광장치는 상기 여기광원으로부터의 광의 일부와, 상기 산질화물 형광체로부터의 광과, 상기 제2 형광체로부터의 광 중 적어도 2 이상의 광이 혼합되어 방출되는 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 9**

제6항에 있어서, 상기 발광장치는 상기 여기광원이 갖는 발광 피크 파장에서부터 상기 산질화물 형광체가 갖는 발광 피크 파장 또는 제2 형광체가 갖는 발광 피크 파장까지의 중간의 발광색을 갖는 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 중간 발광색은 백색계의 발광인 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 11**

제6항에 있어서, 상기 발광장치는 적어도 430 내지 500 nm, 500 내지 730 nm에 1 이상의 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 갖는 발광장치.

**청구항 12**

제5항에 있어서, 상기 여기광원은 발광소자인 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 발광소자의 발광층은 In을 포함하는 질화물 반도체를 갖는 것을 특징으로 하는 발광장치.

**청구항 14**

제6항에 있어서, 상기 제2 형광체는 희토류 알루미늄산염 형광체인 것을 특징으로 하는 발광장치.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 광, X선 등의 전자파, 전자선이나 열 등에 의해 여기(勵起)되어 발광하는 형광체에 관한 것으로, 특히, 형광 램프 등의 일반 조명, 차재 조명, 액정용 백라이트, 디스플레이 등의 발광장치에 관한 것이다. 특히, 반도체 발광소자를 이용하는 백색계 및 다색계의 발광장치에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 발광소자를 이용한 발광장치는 소형으로 전력 효율이 좋고 선명한 색을 발광한다. 또, 상기 발광소자는 반도체 소자이기 때문에 전구가 끊어지는 등의 염려가 없다. 추가로 초기 구동 특성이 뛰어나 진동이나 온·오프(on-off) 점등의 반복에 강하다는 특징을 가진다. 이러한 뛰어난 특성을 가지므로, LED, LD 등의 반도체 발광소자를 이용하는 발광장치는 각종 광원으로서 이용되고 있다.

[0003] 발광소자의 광의 일부 또는 전부를 형광체에 의해 파장 변환하여, 해당 파장 변환된 광과 파장 변환되지 않은 발광소자의 광을 혼합하여 방출함으로써, 발광소자의 광과 다른 발광색을 발광하는 발광장치가 개발되어 있다.

[0004] 이 발광장치들 가운데, 형광 램프 등의 조명, 차재 조명, 디스플레이, 액정용 백라이트 등의 폭넓은 분야에서 백색계의 발광장치가 요구되고 있다. 또, 반도체 발광소자와 형광체를 조합함으로써, 파스텔 칼라 등의 여러 가지 색미(色味)의 발광장치가 요구되고 있다.

[0005] 백색계의 반도체 발광소자를 이용한 발광장치의 발광색은 광의 혼색의 원리에 의해 얻어진다. 발광소자로부터 방출된 청색광은 형광체층 안으로 입사한 후, 층내에서 몇회인가의 흡수와 산란을 반복한 후, 밖으로 방출된다. 한편, 형광체에 흡수된 청색광은 여기(勵起)광원으로서 작용하여 황색의 형광을 발한다. 이 황색광과 청색광이 혼합되어 인간의 눈에는 백색으로 보인다.

[0006] 예를 들면, 발광소자에 청색계 발광소자를 이용하고, 이 청색계 발광소자 표면에는 형광체가 얇게 코팅되어 있다. 상기 발광소자는 InGaN계 재료를 사용한 청색 발광소자이다. 또, 형광체는 (Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce의 조성식으로 표시되는 YAG계 형광체가 사용되고 있다.

[0007] 그러나, 청색계 발광소자와 YAG계 형광체를 구비한 백색계 발광장치는 460nm 근방의 청색광과 565nm 근방의 황 녹색광과의 혼색으로 백색계로 발광하고 있지만, 500nm 근방의 발광 강도가 불충분하다.

[0008] 또, 최근 가시광의 단파장측 영역의 발광소자를 이용하여 청색계로 발광하는 형광체와 황색계로 발광하는 YAG계 형광체를 조합한 백색계 발광장치가 보고되고 있다. 이 경우, 황색계로 발광하는 YAG계 형광체는 가시광의 단

과장측 영역의 광으로 거의 여기되지 않아 발광이 행해지지 않는다. 그 때문에, 상기 발광소자에 의해 청색계 형광체를 여기하여 청색계로 발광시킨다. 다음에, 상기 청색계의 광에 의해 YAG계 형광체가 여기되어 황색계로 발광시킨다. 이에 따라, 청색계 형광체의 청색광과 YAG계 형광체의 황색광의 혼색에 의해 백색계로 발광시키고 있다.

[0009] 해당 발광장치에 사용되는 형광체는 여러 가지의 것이 개발되고 있다.

[0010] 예를 들면, 희토류 원소를 발광 중심에 이용한 산화물계 형광체는 종래부터 널리 알려져 있어 일부는 실용화되고 있다. 그러나, 질화물 형광체나 산질화물 형광체에 대해서는 그다지 연구되어 있지 않아, 산화물계 형광체에 비해 약간의 연구보고 밖에 이루어지지 않았다. 예를 들면, Si-O-N, Mg-Si-O-N, Ca-Al-Si-O-N 등으로 표시되는 옥시 질화물 유리의 형광체가 있다(일본특허공개 2001-214162호 공보: 이하, 특허문헌 1이라고 한다). 또, Eu이 활성화된 Ca-Al-Si-O-N로 표시되는 옥시나이트라이드 유리의 형광체가 있다(일본특허공개 2002-76434호 공보: 이하, 특허문헌 2라고 한다).

[0011] 그러나, 종래의 형광체는 발광 휘도가 낮아 발광장치에 이용하기에는 불충분하다. 여기광원으로서 근자외(近紫外) 등 영역의 발광소자를 이용하는 발광장치에 있어서는, 상기 발광소자에 의해 청색계 형광체를 여기하여, 그 여기 광에 의해 YAG계 형광체를 여기하는 2단계 여기이므로, 고효율의 백색광을 얻기 어렵다. 그 때문에 가시광의 단파장측 영역의 광에 의해 직접 과장 변환되어 녹색에서 황색을 발하는 형광체가 요구되고 있다.

[0012] 또, 가시광의 단파장측 영역의 발광소자와 형광체를 이용하는 백색 발광장치는 적당한 형광체가 제조되어 있지 않아, 실용할만한 발광장치는 시판되고 있지 않다. 그 때문에, 가시광의 단파장측 영역에서 효율적으로 발광하는 형광체가 요구되고 있다.

[0013] 또, 상기 특허문헌 1 내지 2의 산질화물 형광체 등은 발광 휘도가 낮아 발광장치에 이용하기에는 불충분하다. 또, 옥시 질화물 유리의 형광체는 유리체이기 때문에, 일반적으로 가공하기 어려운 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 그래서, 본 발명은 자외선에서 가시광 영역의 여기광원에 의해 여기되고, 과장 변환된 청록색계에서 황색계로 발광색을 가지는 형광체를 제공하는 것, 및 그것을 이용한 발광장치를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또, 발광 효율이 높은, 재현성이 뛰어난 발광장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 또, 본 발명은 색조의 조정이 용이한 형광체와 그것을 이용한 발광장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명에 관련된 제1 산질화물 형광체는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소; C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소; 및 부활제(activator)(R)인 희토류 원소를 포함하는 결정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 관련된 제1 산질화물 형광체는 원소가 일정한 규칙에 따라 배열된 결정이므로 높은 발광 휘도를 가지고 있어 형광체로서 뛰어난 특성을 가지고 있다. 또, 본 발명에 관련된 제1 산질화물 형광체는 그 조성을 선택함으로써 청록에서 황색의 영역에서 소망의 발광 스펙트럼을 실현할 수 있다.

[0018] 여기서, 산질화물(옥시 질화물이라고도 불린다)이란, 질소를 산화물 중에 넣은 구조의 것을 말하며, 종래는 비정질의 옥시 질화물 유리가 그 대표로서 알려져 있었다

[0019] 본 발명에 관련된 제1 산질화물 형광체에 있어서, 보다 고휘도를 실현하기 위해서 상기 제II족 원소는 Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 Ba을 필수로 하는 1종 이상이며, 상기 제IV족 원소는 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 Si을 필수로 하는 1종 이상이며, 부활제(R)로서 Eu을 포함하는 것이 바람직하다.

[0020] 이 Ba, Si, Eu을 포함하는 제1 산질화물 형광체는 청록에서 녹색에 발광 피크를 가지는 발광 스펙트럼을 가지며, 매우 높은 발광 효율과 뛰어난 온도 특성을 가진다.

[0021] 또, 이 경우, 상기 부활제(R)의 함유량은 한층 더 고휘도를 실현하기 위해서, 상기 제II족 원소에 대해서, 몰비

로 상기 제II족 원소 : 상기 R = 1 : 0.005 내지 1 : 0.15인 것이 바람직하고, 그 조성에서 가장 발광 효율을 높게 할 수 있다.

- [0022] 상기 제1 산질화물 형광체에 있어서, 조성에 O와 N를 포함하고, 상기 O와 상기 N의 중량비를 1:0.2 ~ 1:2.1의 범위가 되도록 설정함으로써, 여기광원으로부터의 광에 의해 효율적으로 여기되어, 청록색에서 황색계의 영역에 발광색을 가지는 형광체가 얻어진다.
- [0023] 본 발명에 관련된 제2 산질화물 형광체는,  $L_xM_yO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$  : R, 또는,  $L_xM_yQ_tO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)}$  : R (L은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이고, M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이며, Q는 B, Al, Ga, In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제III족 원소이고, O는 산소 원소이며, N은 질소 원소이고, R은 희토류 원소이며,  $0.5 < X < 1.5$ ,  $1.5 < Y < 2.5$ ,  $0 < T < 0.5$ ,  $1.5 < Z < 2.5$ 이다)의 일반식으로 표시되는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 이와 같이 구성된 본 발명에 관련된 제2 산질화물 형광체는 적어도 일부에 원소가 일정한 규칙에 따라 배열된 결정을 포함하고 있으며, 그 결정으로부터 효율적으로 광이 발광되어 뛰어난 발광 특성을 가진다. 또, 제2 산질화물 형광체는 발광부가 유리체(비정질)가 아니고 결정이므로 안정된 특성을 재현할 수 있어 제조 및 가공이 용이하다. 또한, 상기 일반식에 있어서, 상기 X, Y, Z를 상기 범위로 설정함으로써, 발광부가 되는 결정상(結晶相)을 비교적 용이하게 형성할 수 있어 발광 효율이 좋은 형광체를 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 관련된 제2 산질화물 형광체는 근자외선에서 가시광의 단파장측 영역의 광에 의해 여기되어 청록색에서 황색계 영역에 발광 피크가 있는 발광 스펙트럼을 가진다. 또, 이 제2 산질화물 형광체는 YAG계 형광체와 비교하여 동등 이상의 안정성을 가진다.
- [0026] 여기서, 본 발명에 관련된 제2 산질화물 형광체는 질소가 결손되는 경우도 있어, 그 경우의 일반식은,  $L_xM_yO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z-a)}$  : R, 또는,  $L_xM_yQ_tO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z-a)}$  : R ( $0 \leq a < 1$ 이다)로 나타난다. 또한, a는 0에 가까울수록 결정상의 결정성이 좋아져 발광 휘도가 높아진다.
- [0027] 또, 본 발명에 관련된 제2 산질화물 형광체에서는 보다 고휘도를 실현하기 위해서, 상기 L은 Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 Ba를 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이며, M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 Si를 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이며, 부활제(R)로서 Eu를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0028] 이와 같이 Ba, Si, Eu를 포함하는 제2 산질화물 형광체는 청록에서 녹색에 그 발광 피크를 가지는 발광 스펙트럼을 가진다.
- [0029] 상기 X, 상기 Y, 상기 Z는, X=1, Y=2, Z=2인 것이 바람직하다. 해당 조성시에, 보다 많은 결정상이 형성됨과 동시에 그 결정성도 양호하게 할 수 있어 발광 효율을 높게 할 수 있다.
- [0030] 이와 같이, 본 발명에 관련된 제2 산질화물 형광체는 적어도 일부에 결정(결정상)을 가지고 있으며, 그 결정은 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 80중량% 이상 포함되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 결정상은 주요한 발광부이며, 발광부인 결정상의 비율이 50중량% 이상이면 효율이 좋은 발광이 얻어진다. 이와 같이, 결정상이 많을수록 발광 휘도를 높게 할 수 있다. 또, 결정상의 비율이 많으면 제조 및 가공이 용이하게 된다.
- [0031] 본 발명의 제1과 제2 산질화물 형광체에 있어서의 상기 결정은 상기 형광체의 X선 회절패턴에 의한 구조 해석에 따르면, 사방정계(斜方晶系)의 단위격자를 가지고 있어, 사방정계에 속하는 것을 알 수 있다.
- [0032] 상기 R로 표시되는 희토류 원소는 높은 발광 효율을 얻기 위해서 Eu으로 하는 것이 바람직하고, Eu과 기타 희토류 원소를 이용하는 경우에는 높은 발광 효율을 얻기 위해서 R 중 50중량%이상, 보다 바람직하게는 70중량% 이상이 Eu인 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 관련된 제1과 제2 산질화물 형광체는 490nm 이하에 발광 피크 파장을 가지는 여기광원으로부터의 광에 의해 여기되어, 상기 발광 피크 파장보다도 장파장측에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 가진다. 즉, 제1과 제2 산질화물 형광체는 490nm이하에 발광 피크 파장을 가지는 광에 의해 효율적으로 여기되어 효율이 좋은 발광이 얻어진다. 본 발명에 관련된 제1과 제2 산질화물 형광체를 여기하는 여기광원은 240~470nm에 발광 피크 파장을 가지는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 350~410nm에 발광 피크 파장을 가지는 것이 바람직하

다.

- [0034] 상기 제1과 제2 산질화물 형광체는 350nm 이상, 또는 360nm 이상으로 발광 피크 파장을 가지는 여기광원으로부터의 광에 의해 효과적으로 여기된다.
- [0035] 또, 상기 제1과 제2 산질화물 형광체가 Ba, Si 및 Eu을 포함하는 경우에는, 360 내지 480nm에 발광 피크 파장을 가지는 여기광원으로부터의 광에 의해 효과적으로 여기되어, 상기 발광 피크 파장보다도 장파장측에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼의 광을 효율적으로 발광할 수 있다.
- [0036] 즉, 상기 산질화물 형광체가 Ba, Si 및 Eu을 포함하는 경우에는, 여기광원으로서 240~480nm에 발광 피크 파장을 가지는 것을 이용할 수 있지만, 360~480nm에 발광 피크 파장을 가지는 여기광원을 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 반도체 발광소자로 사용되고 있는 380~420nm 또는 450~470nm의 여기광원을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0037] 상술한 바와 같이, 본 발명에 관련된 제1과 제2 산질화물 형광체의 발광 스펙트럼은 청록색에서 황적색 영역에 설정할 수 있다. 또, 황색의 파장역에 발광 피크 파장을 가지는 YAG계 형광체에서는 근자외선에서 가시광의 단파장측 영역의 여기광(예를 들면, 400nm 근방의 파장의 여기광)을 이용하여 발광시켜도 거의 발광하지 않지만, 본 발명에 관련된 제1과 제2 산질화물 형광체는 상기 영역의 여기광에 의해 높은 발광 효율을 나타낸다. 그 외, 여기광원에 청색계의 광을 이용하는 경우도 높은 발광 효율을 보인다.
- [0038] 본 명세서에서, 청록색에서 황적색계 영역은 JIS Z8110에 따라서 표시된다. 구체적으로는, 청록색에서 황적색계 영역은 485~610nm의 범위를 말한다.
- [0039] 상기 제1과 제2 산질화물 형광체는 500nm의 광에 의한 발광 강도보다 370nm의 광에 의한 발광 강도의 쪽이 높은 여기 스펙트럼을 가지도록 할 수 있다. 이와 같이 설정하면, 자외선 영역의 광에 의해 여기된 쪽이 청색 영역의 광에 여기되는 것보다도 높은 휘도를 나타낸다. 청색 영역의 발광소자를 이용하는 것보다도, 자외선 영역의 발광소자를 이용하는 쪽이, 높은 발광 효율을 나타낼 수 있는 발광장치를 구성할 수 있다.
- [0040] 상기 제 1과 제2 산질화물 형광체가 Ba, Si 및 Eu을 포함하는 경우에는, 350nm 근방보다도 460nm 근방 쪽이 높은 강도를 가지는 여기 스펙트럼을 가지도록 할 수 있다. 이에 따라, 350nm 근방보다도, 460nm 근방의 여기광원을 이용하는 쪽이 높은 발광 효율을 나타내도록 할 수 있어, 비교적 단파장의 가시광 발광소자와 조합으로 이루어지는 발광장치를 구성할 수 있다.
- [0041] 상기 제1과 제2 산질화물 형광체는 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 2종 이상의 제II족 원소를 가지고 있는 것이 바람직하고, 이에 따라, 색조, 발광 휘도, 양자 효율 등의 발광 특성을 변화시킬 수 있어 소망의 발광 특성을 실현할 수 있다.
- [0042] 상기 제1과 제2 산질화물 형광체는 Sr과 Ca을 포함하는 경우에는, Sr 및 Ca의 몰비는 Sr : Ca = 6 : 4 내지 9 : 1인 것이 바람직하다. 또, 상기 산질화물 형광체는 Sr과 Ba을 포함한 경우에는, Sr 및 Ba의 몰비는 Sr : Ba = 6 : 4 내지 9 : 1인 것이 바람직하다. 또, 상기 제1과 제2 산질화물 형광체는 Ca과 Ba을 포함하는 경우에는, Ca 및 Ba의 몰비는 Ca : Ba = 6 : 4 내지 9 : 1인 것이 바람직하다. 조합을 선택하고 또한 상기 범위에 그 조성비를 선택함으로써, 여러 가지 색조의 산질화물 형광체를 제조할 수 있다. 또, 상기 범위로 함으로써 발광 효율의 향상을 도모할 수 있다.
- [0043] 본 발명에 관련된 제1과 제2 산질화물 형광체에 있어서, 발광 피크 파장 및 색조는 상기 부활제(R)의 첨가량에 의해 설정할 수 있다.
- [0044] 즉, 본 발명에 관련된 제1과 제2 산질화물 형광체는 부활제(R)의 첨가량을 제어함으로써, 발광 피크 파장을 단파장 또는 장파장측으로 시프트시킬 수 있어 아울러 색조를 조정할 수 있다.
- [0045] 상기 부활제(R)의 첨가량에 의해 발광 피크 파장 및 색조를 변화시키는 경우, 상기 산질화물 형광체에 포함되는 제II족 원소의 일부는 상기 부활제(R)로 치환되어 있으므로, 상기 부활제(R)의 양은 상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량에 대해서, 몰비로 (상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량) : (상기 부활제(R)의 양) = 1 : 0.001 내지 1 : 0.8의 범위에서 조정하는 것이 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 높은 발광 휘도를 유지하면서 색조를 변화시킬 수 있다. 상기 제II족 원소에 Sr을 이용한 경우, 특히, 400nm 근방의 여기광원을 이용하여 본 발명에 관련된 산질화물 형광체를 조사하는 경우에는, 부활제(R)의 첨가량은, (상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량) : (상기 부활제(R)의 양) = 1 : 0.01 내지 1 : 0.2인 것이 바람직하다. 또, 460nm 근방의 여기광원을 이용하여 본 발명에 관련된 산질화물 형광체를 조사하는 경우에는, 부활제(R)의 첨가량은 (상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량) : (상기 부활제(R)의 양) = 1 : 0.02 내지 1 : 0.26인 것이

바람직하다. 상기 제II족 원소에 Ca을 이용한 경우, 특히, 400nm 근방의 여기광원을 이용하여 본 발명에 관련된 산질화물 형광체를 조사하는 경우에는, 부활제(R)의 첨가량은 (상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량) : (상기 부활제(R)의 양) = 1 : 0.01 내지 1 : 0.5인 것이 바람직하다. 또, 460nm 근방의 여기광원을 이용하여 본 발명에 관련된 산질화물 형광체를 조사하는 경우에는, 부활제(R)의 첨가량은 (상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량) : (상기 부활제(R)의 양) = 1 : 0.01 내지 1 : 0.7인 것이 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 높은 발광 효율을 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있기 때문이다. 또, 색도 좌표에서, 부활제(R)의 함유량을 늘림으로써, 색조 x는 오른쪽 방향으로 시프트하고, 색조 y는 아래쪽 방향으로 시프트한다. 이에 따라 색조를 변화시킬 수 있다.

[0046] 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 제조방법은, L의 질화물(L은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이다), M의 질화물(M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이다), M의 산화물, 및 R의 산화물(R은 희토류 원소이다)을 포함하는 원료를 혼합하는 제1공정; 및 제1공정에 의해 얻어지는 혼합물을 소성하는 제2공정을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0047] 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 제조방법에 의해, 제조 및 가공하기 쉬운 형광체를 제공할 수 있다. 또, 매우 안정성이 좋은 형광체를 제공할 수 있다. 여기서, 본 제조방법의 제조과정 또는 본 제조방법에 의해 제작되는 산질화물 형광체의 모체에는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mn, Re, Cu, Ag, Au 등이 함유되어 있어도 좋다. 단, 상기 Li, Na, K 등은 산질화물 형광체의 중량에 대해서 1000ppm 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 100ppm 이하인 것이 바람직하다. 해당 범위이면, 높은 발광 효율을 유지할 수 있기 때문이다. 또, 적당한 양의 Li, Na, K 등은 입경을 크게 하거나 발광 휘도를 높게 하거나 하는 등, 발광 특성을 조정할 수 있어, 때로는 특성이 개선되는 경우도 있다. 이들 Li, Na, K 등은 원료 조성중에 함유되어 있어도 좋다. 상기 Li, Na, K 등은 산질화물 형광체의 제조공정에 있어서의 소성단계에서 비산(飛散)해 버려, 그 조성 중에 거의 포함되지 않게 되기 때문이다. 또, 그 외의 원소도 특성을 해치지 않을 정도로 들어가 있어도 좋다.

[0048] 본 제조방법에서는, 상기 R의 산화물을 대신하여, 또는, 상기 R의 산화물과 함께, R의 질화물이 이용되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 발광 휘도가 높은 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.

[0049] 상기 제1공정에서는, 추가로 Q(Q는 B, Al, Ga, In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제III족 원소이다)를 혼합하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 입경을 크게 하여 발광 휘도의 향상을 도모할 수 있다.

[0050] 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 제조방법에 있어서, 상기 L의 질화물, 상기 M의 질화물, 및 상기 M의 산화물은  $0.5 < L$ 의 질화물  $< 1.5$ ,  $0.25 < M$ 의 질화물  $< 1.75$ ,  $2.25 < M$ 의 산화물  $< 3.75$ 의 몰비로 조정되는 것이 바람직하다. 이에 따라,  $L_x M_y O_z N_{((2/3)X + (4/3)Y - (2/3)Z)}$  : R, 또는,  $L_x M_y Q_T O_z N_{((2/3)X + (4/3)Y + T - (2/3)Z)}$  : R의 조성의 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.

[0051] 상기 L의 질화물로 이루어지는 원료의 적어도 일부는 R의 산화물 및 R의 질화물의 적어도 어느 한쪽에 의해 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이에 따라, 높은 발광 효율을 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.

[0052] 본 발명에 관련된 제3 산질화물 형광체는 상기 산질화물 형광체의 제조방법에 의해 제조되는 산질화물 형광체이다.

[0053] 이상과 같이, 본 발명에 관련된 제1~제3 산질화물 형광체는 근자외선에서 가시광의 단파장측 영역의 광에 의해 여기되어, 청록색에서 황색계 영역에 발광하는 형광체를 제공할 수 있어, 적당한 여기광원과 조합함으로써 발광 효율이 매우 양호한 발광장치를 제공할 수 있다는 기술적 의의를 가진다.

[0054] 즉, 황색계에 발광 피크 파장을 가지는 YAG계 형광체에서는 자외선 또는 근자외선의 여기광을 이용하여 발광시켜도 거의 발광하지 않지만, 본 발명에 관련된 산질화물 형광체는 자외선에서 가시광의 단파장측 영역의 여기광에 의해 발광하여 높은 발광 효율을 나타낸다.

[0055] 여기서, 자외선에서 가시광의 단파장측 영역은 특별히 한정되지 않지만 240~500nm 이하의 영역을 말한다. 특히, 290~470nm의 범위가 바람직하다. 보다 바람직하게는 340~410nm의 범위이다.

[0056] 또, 본 발명에 의하면, 제조 및 가공하기 쉬운 결정성의 산질화물 형광체를 제공할 수 있다. 또, 안정성, 재현성이 뛰어난 산질화물 형광체를 제공할 수 있다. 또, 신규 산질화물 형광체의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명에 관련된 Ba, Si, Eu을 포함하는 산질화물 형광체는 자외선에서 가시광의 단파장 영역의 광에 의



해 여기되어, 청록색에서 녹색계의 영역에 발광하는 발광 효율이 매우 양호한 형광체를 제공할 수 있다.

- [0058] 또, 본 발명에 관련된 제1 발광장치는, 여기광원, 및 이 여기광원으로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하는 형광체를 가지는 발광장치로서, 상기 형광체는 청록색에서 황색계 영역에 발광 피크 파장이 있는 산질화물 형광체가 함유되어 있는 것을 특징으로 한다. 이 제1 발광장치에 의하면 발광 효율이 높은 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0059] 또, 본 발명에 관련된 제2 발광장치는, 자외선에서 가시광의 단파장 영역에 발광 파장을 가지는 여기광원, 및 이 여기광원으로부터의 광의 적어도 일부를 흡수하여 파장 변환을 행하여 상기 여기광원의 발광색과 다른 발광색을 가지는 형광체를 가지는 발광장치로서, 상기 형광체는 청록색에서 녹색계 영역에 발광 피크 파장을 가지는 Ba를 필수로 하는 산질화물 형광체가 함유되어 있는 것을 특징으로 한다. 이에 따라 발광 효율이 높고, 연색성(演色性)이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다. 또, 자외선에서 가시광의 단파장 영역에 발광 파장을 가지는 여기광원으로부터의 광의 일부와, 청록색에서 녹색계 영역에 발광 피크 파장을 가지는 산질화물 형광체로부터의 광의 일부가 혼색광이 되어, 청자색(靑紫色)에서 녹색의 영역에 발광색을 가지는 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0060] 또, 본 발명에 관련된 제1과 제2 발광장치에 있어서, 상기 산질화물 형광체는 본 발명에 관련된 제1~ 제3 산질화물 형광체 중 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0061] 또, 발광 피크 파장 및 색조가 부활제(R)의 첨가량에 의해 조정된 제1~ 제3 산질화물 형광체를 이용함으로써, 발광 피크 파장 및 색조가 다른, 소망의 색조 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0062] 상기 제1 및 제2 발광장치에 있어서, 제1~ 제3 산질화물 형광체는 자외선 또는 근자외선에서 가시광의 단파장측 영역의 여기광원에 의해 여기되어, 여기광원의 광의 일부를 흡수한다. 상기 광을 흡수하여 여기된 산질화물 형광체는 파장 변환(흡수한 광과 다른 파장의 광을 발광하는 것)을 행한다. 상기 파장 변환된 광은 청록색에서 황색계 영역에 발광 피크 파장을 가지고 있다. 즉, 상기 제1~제3 산질화물 형광체는 발광소자로부터의 광의 일부를 흡수하여, 청록색에서 황색계 영역에 발광 피크 파장을 가진 발광 스펙트럼을 가지는 광을 발광한다. 또, 상기 제1~제3 산질화물 형광체는 높은 발광 효율을 가지고 있어, 발광소자로부터의 광을 매우 효율적으로 파장 변환하여 광 방출할 수 있다. 또한, 발광소자로부터의 광과 제1~제3 산질화물 형광체의 광과의 혼색에 의해, 발광소자의 발광색과 산질화물 형광체의 발광색의 중간색을 가지는 발광장치를 제공할 수도 있다.
- [0063] 상기 제1~제3 산질화물 형광체가 O와 N를 포함하고, 상기 O와 상기 N의 중량비가 1:0.2 내지 1:2.1인 경우에는 근자외선 등의 발광소자에 의해 효율적으로 여기된다.
- [0064] 상기 여기광원은 자외선에서 가시광의 단파장측 영역에 적어도 1 이상의 발광 피크 파장이 있는 것이 바람직하다. 해당 범위의 여기광원을 이용함으로써, 상기 형광체의 발광 효율을 높게 할 수 있기 때문이다. 특히, 240~ 470nm에 발광 피크 파장을 가지는 여기광원을 이용하는 것이 바람직하고, 그 중 350~ 410nm에 발광 피크 파장을 가지는 여기광원을 이용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0065] 상기 여기광원은 발광소자인 것이 바람직하다. 즉, 발광소자는 소형으로 전력 효율이 좋고 선명한 색을 발광한다. 또, 상기 발광소자는 반도체소자이기 때문에 전구가 끊어지는 등의 염려가 없다. 또한 초기 구동 특성이 뛰어나 진동이나 온·오프 점등의 반복에 강하다는 특징을 가진다. 그 때문에, 본 발명에서는 발광소자와 산질화물 형광체를 조합하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 발광소자의 발광층은 In을 포함하는 질화물 반도체를 가지는 것이 바람직하다. 이에 따라, 발광소자는 350~410nm 부근에 발광 피크 파장을 가지는 광을 방출하여, 그 발광소자로부터의 광에 의해 상기 산질화물 형광체가 효율 좋게 여기되어 소정의 발광색을 나타낸다. 상기 산질화물 형광체는 350~410nm 근방의 광으로 여기됨으로써 높은 강도의 발광이 얻어지므로, 상기 파장역의 발광소자가 적합하기 때문이다. 또, 그 발광소자는 발광 스펙트럼 폭을 좁게 할 수 있으므로, 산질화물 형광체를 효율적으로 여기할 수 있음과 동시에, 발광장치로부터 실질적으로 색조 변화가 없는 광을 방출하는 것이 가능하게 된다.
- [0067] 본 발명에 관련된 제1 및 제2 발광장치는 상기 형광체로서 상기 산질화물 형광체와 함께 제2 형광체가 포함되어 있어도 좋다. 본 발명에 있어서 상기 제2 형광체는, 상기 여기광원으로부터의 광 및 상기 산질화물 형광체로부터의 광의 적어도 일부를 파장 변환하여, 가시광 영역에 발광 피크 파장을 가지고 있는 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 여기광원으로부터의 광, 산질화물 형광체의 광, 및 제2 형광체의 광의 혼색에 의해, 가시광 영역에 발광색을 가지는 발광장치를 제공할 수 있다. 그와 같이 구성된 발광장치는 여기광원의 발광색에서 산질화물

형광체의 발광색 또는 제2 형광체의 발광색까지의 파장역이면, 소망의 발광색을 방출할 수 있다.

[0068] 상기 제2 형광체는, 소망의 발광색(발광장치로서의 발광색)을 실현하기 위해서, 청색계 영역에서 녹색계, 황색계, 적색계 영역까지 적어도 1 이상의 발광 피크 파장을 가지고 있어도 좋다. 특히, 자외선에서 가시광의 단파장측 영역에 발광 피크 파장을 가지는 여기광원에 의해 여기된 산질화물 형광체의 녹색과 제2 형광체의 청색 및 적색의 삼원색을 조합함으로써 여러 가지의 발광색을 실현할 수 있다. 또, 녹색과 적색, 녹색과 황색 등의 2종류의 색의 조합으로 이루어진 발광장치라도 좋다.

[0069] 상기 제2 형광체는 Eu 등의 란타넘계, Mn 등의 전이 금속계의 원소에 의해 주로 활성화되는 알칼리토류 할로겐 에피타이트(apatite) 형광체, 알칼리토류 금속 붕산 할로겐 형광체, 알칼리토류 금속 알루미늄산염 형광체, 알칼리토류 규산염, 알칼리토류 황화물, 알칼리토류 티오갈레이트(thiogallate), 알칼리토류 질화 규소, 게르만산염, 또는, Ce 등의 란타넘계 원소로 주로 활성화되는 희토류 알루미늄산염, 희토류 규산염, 또는, Eu 등의 란타넘계 원소로 주로 활성화되는 유기 및 유기 착체 등으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 이에 따라, 발광 휘도, 양자 효율 등의 발광 효율이 높은 발광장치를 제공할 수 있다. 또, 연색성이 양호한 발광장치를 제공할 수 있다. 단, 제2 형광체는 상기에 한정되지 않고, 여러 가지 색미로 발광하는 형광체를 사용할 수 있다.

[0070] 상기 제2 형광체를 포함하는 발광장치는, 상기 여기광원으로부터의 광의 일부, 상기 산질화물 형광체로부터의 광, 및 상기 제2 형광체로부터의 광 중 적어도 2 이상의 광이 혼합되어 방출되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 발광장치의 발광색을 조정하여, 소망의 발광색을 방출할 수 있다. 특히, 자외선 영역에서 발광하는 발광소자를 이용하는 경우, 인간의 눈은 거의 자외선 영역의 발광색을 볼 수가 없다. 그 때문에, 산질화물 형광체로부터의 광과 제2 형광체의 광의 혼합에 의한 발광색을 나타낸다. 이 발광색은 형광체에 의해서만 발광색이 정해지기 때문에, 발광색 조정은 매우 행하기 쉽다. 여기서, 제2 형광체로서 표현하고 있지만, 제2 형광체는 1종류에만 한정되지 않고 여러 종류의 형광체가 포함되어 있어도 좋다. 여러 종류의 형광체를 포함함으로써, 보다 미묘한 색도 조정이 가능해진다. 또, 특히, 자외선 또는 가시광의 단파장역의 발광소자를 이용하는 경우, 상기 발광소자로부터의 광은 인간의 눈에 색미를 느끼게 하는 경우가 적기 때문에, 제조 불균형에 의한 색도 편차를 적게 할 수 있다.

[0071] 상기 제2 형광체를 포함하는 발광장치의 발광색은 상기 여기광원이 가지는 발광 피크 파장에서 상기 산질화물 형광체가 가지는 발광 피크 파장 또는 제2 형광체가 가지는 발광 피크 파장까지의 중간의 발광색으로 설정할 수 있다. 여기광원은 산질화물 형광체, 또는, 제2 형광체보다도 단파장 측에 발광 스펙트럼을 가지고 있어 높은 에너지를 가지고 있다. 제2 형광체를 포함하는 발광장치는 이 높은 에너지 영역에서 산질화물 형광체 및 제2 형광체의 낮은 에너지 영역까지의 발광색을 방출할 수 있다. 특히, 발광소자의 발광 피크 파장에서 산질화물 형광체의 제1 발광 피크 파장 또는 제2 형광체가 가지는 제2 발광 피크 파장까지의 발광색을 나타내고 있다. 예를 들면, 발광소자의 발광 피크 파장이 청색 영역에 있고, 여기된 산질화물 형광체의 발광 피크 파장이 녹색에 있고, 여기된 제2 형광체의 발광 피크 파장이 적색에 있는 경우, 3색의 혼색에 의해 백색계의 발광색을 나타내는 것이 가능하다. 다른 예로서 발광소자의 발광 피크 파장이 자외선 영역에 있고, 여기된 산질화물 형광체의 발광 피크 파장이 녹색에 있고, 여기된 제2 형광체의 발광 피크 파장이 황색과 적색에 있는 경우, 약간 황색기를 띤 백색계 및 다색계의 발광색을 실현할 수 있다. 산질화물 형광체와 제2 형광체의 배합량을 변화시킴으로써, 산질화물 형광체의 발광색에 가까운 색미에서 제2 형광체의 발광색에 가까운 색미까지의 발광색을 실현할 수 있다. 또한, 제2 형광체가 2 이상의 발광 피크 파장을 가지는 경우는, 여기광원이 가지는 발광 피크 파장과 산질화물 형광체가 가지는 발광 피크 파장과 제2 형광체가 가지는 2 이상의 발광 피크 파장과의 사이의 발광색을 나타내는 발광장치를 실현할 수 있다. 제2 형광체는 1 종류 뿐만이 아니라 2 종류 이상 조합하여 사용할 수도 있다. 최근에는 백색계로 발광하는 발광장치 뿐만 아니라, 파스텔 칼라 등의 여러 가지 색미로 발광하는 발광장치도 요구되고 있다. 본 발명의 발광장치에 의하면, 녹색계로 발광하는 산질화물 형광체와 적색계로 발광하는 형광체와 청색계로 발광하는 형광체를 여러 가지 조합함으로써 소망의 색미 발광장치를 제공할 수 있다. 본 발명에 관련된 발광장치에 있어서는, 형광체의 종류를 변경하는 방법 뿐만이 아니라, 조합하는 형광체의 배합비를 변경하는 방법이나, 여기광원에 형광체를 도포하는 도포 방법을 변경하는 방법이나, 여기광원의 점등 시간을 조정하는 방법 등에 의해 여러 가지 색미를 실현할 수 있다.

[0072] 상기 중간 발광색으로서 백색계를 선택하는 경우에는, 특히, 흑체방사(黑體放射)의 궤적 부근의 백색으로 하는 것이 바람직하다. 이러한 백색계의 발광장치는 조명용, 액정의 백라이트, 디스플레이 등의 여러 가지의 용도에 이용할 수 있다.

- [0073] 상기 발광장치는 적어도 430~500nm, 500~730nm에 1 이상의 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 가지는 것이 바람직하다. 청색광, 녹색광 및 적색광 등을 조합함으로써 소망의 색미로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다. 이 때문에, 형광체를 몇개인가 조합함으로써 연색성의 향상이 도모된다. 같은 백색계의 발광이어도, 황색기를 띤 백색도 있으면, 푸른기를 띤 백색도 존재한다. 그래서, 상기 범위에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 가진다
- [0074] 이상과 같이, 본 발명에 관련된 발광장치는 자외선에서 가시광 영역의 발광소자에 의해 여기되어, 파장 변환되는 산질화물 형광체를 이용하고 있어 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다는 기술적 의의를 가진다. 상기 산질화물 형광체는 높은 발광 효율을 가지고 있으며 안정적이고, 재현성이 높은 형광체이다. 또, 발광소자, 산질화물 형광체 및 제2 형광체를 조합함으로써 소망의 발광색을 가지는 발광장치를 제공할 수 있다는 기술적 의의를 가진다.
- [0075] 또한, 본 명세서에 있어서, 광의 파장 범위와 단색 광의 색이름과의 관계는 JIS Z8110에 따르고 있다. 구체적으로는, 380~455nm가 청자색, 455~485nm가 청색, 485~495nm가 청록색, 495~548nm가 녹색, 548~573nm가 황녹색, 573~584nm가 황색, 584~610nm가 황적색, 610~780nm가 적색이다.
- [0076] 또, 본 발명에 관련된 제2 발광장치는 360~485nm, 485~548nm, 548~730nm에 적어도 1 이상의 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 가지는 발광장치인 것이 바람직하다. 색의 3원색인 청색광, 녹색광 및 적색광 등을 조합함으로써 소망의 색미로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다. 또, 형광체를 몇개인가 조합하는 등에 의해, 연색성의 향상을 도모할 수 있다. 같은 백색계의 발광이라도, 황색기를 띤 백색도 있으면, 푸른기를 띤 백색도 존재하기 때문이다.
- [0077] 상기 제2 발광장치는 360~485nm, 485~584nm에 1 이상의 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 가지는 발광장치인 것이 바람직하다. 예를 들면, 청색계 발광소자와 YAG계 형광체를 조합함으로써 백색계로 발광하는 발광장치를 얻을 수 있지만, 500nm 근방의 광이 부족하다. 그 때문에, 상기 발광장치에 추가로 500nm 근방에서 발광하는 산질화물 형광체를 함유함으로써, 연색성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0078] 상기 제2 발광장치는 평균 연색평가수(Ra)가 80 이상인 것이 바람직하다. 이에 따라, 연색성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다. 특히, 특수 연색성(R9)의 개선이 도모된 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0079] 이상과 같이 본 발명에 관련된 제1과 제2 발광장치에 의하면, 선명한 발광색을 실현할 수 있다. 특히, 자외광을 가지는 발광소자로부터의 광에 의해, 산질화물 형광체는 청록색에서 황색계 영역의 발광색을 나타낸다. 또, 산질화물 형광체의 조성비를 바꿈으로써, 발광 특성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다. 또, 발광 효율이 높은, 재현성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다. 또한, 부활제(R)(특히 Eu)의 배합비를 바꿈으로써 색조를 바꿀 수 있다. 또, Eu의 배합비를 바꿈으로써, 뛰어난 발광 휘도, 양자 효율을 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상술한 바와 같은 발광장치를 제공할 수 있다는 매우 중요한 기술적 의의를 가진다.
- [0080] 또, 본 발명에 관련된 제2 발광장치에 의하면, 예를 들면, 선명한 청색에서 녹색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다. 추가로 상기 산질화물 형광체, 제2 형광체인 YAG계 형광체, 및 청색계 발광소자를 조합한 발광장치를 제조할 수 있다. 이에 따라, 백색계로 발광하는 연색성이 뛰어난, 발광 효율이 매우 높은 발광장치를 제공할 수 있다. 상기 연색성은 특히 적색을 나타내는 특수 연색평가수(R9)의 개선이 행해지고 있다.

**발명의 효과**

- [0081] 본 발명에 따르면, 자외선에서 가시광 영역의 여기광원에 의해 여기되고, 파장 변환된 청록색계에서 황색계로 발광색을 가지는 형광체, 및 그것을 이용한 발광장치를 제공할 수 있으며, 이러한 발광장치는 발광 효율이 높고, 재현성이 뛰어나다. 또한, 본 발명은 색조의 조정이 용이한 형광체와 그것을 이용한 발광장치를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0082] 도 1은 본 발명에 관련된 실시형태 2의 포탄형의 발광장치(1)를 도시하는 도면이다.
- 도 2a는 본 발명에 관련된 실시형태 3의 표면 실장형의 발광장치를 도시하는 평면도이다.
- 도 2b는 본 발명에 관련된 실시형태 3의 표면 실장형의 발광장치의 단면도이다.

- 도 3은 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 4는 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 5는 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 6은 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 7은 실시예 1의 산질화물 형광체를 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 8은 실시예 6 내지 10의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 9는 실시예 6 내지 10의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 10은 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 11은 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 12는 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 13은 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 14는 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 15는 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 16은 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 17은 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 18은 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 19는 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 20은 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 21은 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 22는 사망정계를 도시하는 개략도이다.
- 도 23은 실시예 25의 옥시나이트라이드 형광체의 X선 회절패턴을 도시하는 도면이다.
- 도 24는 실시예 26의 옥시나이트라이드 형광체의 X선 회절패턴을 도시하는 도면이다.
- 도 25는 실시예 27의 옥시나이트라이드 형광체의 X선 회절패턴을 도시하는 도면이다.
- 도 26은 본 발명에 관련된 발광소자를 도시하는 평면도이다.
- 도 27은 본 발명에 관련된 발광소자의 A-A'를 도시하는 단면도이다.
- 도 28은 본 발명에 관련된 실시예 28의 발광장치의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 29는 본 발명에 관련된 실시예 28의 발광장치의 색도 좌표를 도시하는 도면이다.
- 도 30은 본 발명에 관련된 캡 타입의 실시예 30의 발광장치를 도시하는 도면이다.
- 도 31은 산질화물 형광체의 제조방법을 도시하는 공정도이다.

- 도 32는 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다.
- 도 33은 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다.
- 도 34는 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 색조 변화를 도시하는 CIE색도도(色度圖)이다.
- 도 35는 도 34를 확대한 CIE색도도이다.
- 도 36은 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 37은 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 38은 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 39는 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 40a는 실시예 36의 산질화물 형광체를 1000배로 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 40b는 실시예 36의 산질화물 형광체를 5000배로 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 40c는 실시예 36의 산질화물 형광체를 10000배로 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 41은 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다.
- 도 42는 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다.
- 도 43은 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 색조 변화를 도시하는 CIE색도도이다.
- 도 44는 도 43을 확대한 CIE색도도이다.
- 도 45는 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 46은 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 47은 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 48은 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 49는 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 피크 강도의 변화를 도시하는 도면이다.
- 도 50은 산질화물 형광체의 구성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다.
- 도 51은 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 52는 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 53은 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 54는 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 55는 실시예 79의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 56은 실시예 79의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 57은 실시예 79의 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 58은 실시예 79의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 59a는 실시예 79의 산질화물 형광체를 1000배로 촬영한 SEM 사진이다.

- 도 59b는 실시예 79의 산질화물 형광체를 10000배로 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 60은 본 발명에 관련된 발광장치(1)의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 61은 본 발명에 관련된 발광장치(1)의 색도 좌표를 도시하는 색도도이다.
- 도 62는 산질화물 형광체의 제조방법을 도시하는 공정도이다.
- 도 63은 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체를  $E_x=400\text{nm}$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 64는 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체를  $E_x=460\text{nm}$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 65는 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 66은 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.
- 도 67은 실시예 83의 산질화물 형광체를 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 68은 실시예 88의 발광장치의 발광 스펙트럼(시뮬레이션)을 도시하는 도면이다.
- 도 69는 실시예 88 내지 90의 발광장치의 색도 좌표(시뮬레이션)를 도시하는 도면이다.
- 도 70은 실시예 89 및 90의 발광장치의 발광 스펙트럼(시뮬레이션)을 도시하는 도면이다.
- 도 71은 실시예 91 및 실시예 92의 발광장치의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0083] 이하, 본 발명에 관련된 발광장치 및 그 발광장치에 이용되는 산질화물 형광체 및 그 제조방법을 실시형태 및 실시예를 이용하여 설명한다. 단, 본 발명은 본 실시형태 및 실시예에 한정되지 않는다.
- [0084] 실시형태 1
- [0085] 본 실시형태 1은 발광소자, 특히 질화물 반도체소자와 조합하여 이용하는데 적합한 산질화물 형광체에 관한 것으로, 그 형광체는 질화물 반도체 발광소자의 광에 의해 여기되어 그 발광소자로부터의 광과는 다른 파장의 광을 발생하는 것이다.
- [0086] 본 실시형태 1에 관련된 산질화물 형광체는 부활제에 희토류 원소를 이용하고 있으며, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소, 및 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소를 적어도 함유하는 산질화물 형광체 결정을 포함하는 형광체이다.
- [0087] 여기서, 산질화물 형광체 결정은 예를 들면, 후술하는 실시예에서 나타내는 사방정(斜方晶)에 속하는 결정으로 이루어지는 산질화물 형광체이다.
- [0088] 상기 열기된 II족 원소와 제IV족 원소의 조합은 임의이지만, 이하의 조성의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0089] 바람직한 실시형태 1의 산질화물 형광체는 일반식  $L_xM_yO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)} : R$ , 또는,  $L_xM_yQ_tO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)} : R$ 의 일반식으로 나타난다. 여기서, L은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이다. M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이다. Q는 B, Al, Ga, In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제III족 원소이다. O는 산소 원소이다. N은 질소 원소이다. R은 희토류 원소이다.  $0.5 < X < 1.5$ ,  $1.5 < Y < 2.5$ ,  $0 < T < 0.5$ ,  $1.5 < Z < 2.5$ 이다.
- [0090] 이 일반식으로 표시되는 산질화물 형광체는 적어도 일부에 원소가 일정한 규칙에 따라 배열된 결정을 포함하도록 할 수 있어, 그 결정으로부터 효율적으로 고휘도의 광이 발광된다. 상기 일반식에 있어서,  $0.5 < X < 1.5$ ,  $1.5 < Y < 2.5$ ,  $0 < T < 0.5$ ,  $1.5 < Z < 2.5$ 로 설정함으로써, 발광부인 결정상을 비교적 용이하게 형성할 수 있어 발광 효율이 좋은 휘도가 높은 형광체를 제공할 수 있다.
- [0091] 또, 상기 일반식 중, X, Y, Z는 X=1, Y=2, Z=2인 것이 바람직하고, 이 조성시에, 보다 많은 결정상이 형성됨과

동시에 그 결정성도 양호하게 할 수 있어 발광 효율 및 휘도를 높게 할 수 있다. 본 실시형태 1의 산질화물 형광체에 포함되는 결정(결정상)의 비율은 바람직하게는 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 80중량% 이상이다.

[0092] 또한, 발광 휘도 등의 조정을 목적으로, 함유되는 결정의 비율을 소망의 값으로 설정하고 싶은 경우에는, 상기 일반식 중, X, Y, Z의 값에 의해 조정할 수도 있다.

[0093] 단, 상기 범위는 바람직한 범위로서, 본 발명은 상기 범위에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 구체적으로는, 본 발명의 산질화물 형광체에는,  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{ZnSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{CaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{SrGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{BaGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{ZnGe}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{CaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{SrSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{ZnSi}_2\text{B}_{0.1}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{CaGe}_2\text{B}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{SrGe}_2\text{Ga}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{BaGe}_2\text{In}_{0.01}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{ZnGe}_2\text{Al}_{0.05}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_2\text{B}_{0.3}\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{CaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{SrSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{BaSi}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7} : \text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7} : \text{Eu}$ ,  $\text{Ba}_{1.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{2.5}\text{N}_{2.7} : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{1.0}\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{1.0}\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7} : \text{Eu}$ ,  $\text{Sr}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7} : \text{Eu}$ ,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Si}_{1.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_{1.7} : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.3}\text{Ba}_{0.2}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.3}\text{Si}_{2.5}\text{O}_{1.5}\text{N}_3 : \text{Eu}$  등으로 표시되는 산질화물 형광체가 포함된다.

[0095] 또, 여기서 나타내는 바와 같이, 본 실시형태 1의 산질화물 형광체는 O 및 N의 비를 변화시키는 것이 가능하여 그 비를 변화시킴으로써 색조나 휘도를 조절할 수 있다. 또,  $(L+M) / (O+N)$ 로 나타내는 양이온과 음이온의 몰비를 변화시킬 수도 있어, 그것에 따라 미묘하게 발광 스펙트럼이나 강도를 조정하는 일도 가능하다. 이것은, 예를 들면, 진공 등의 처리를 실시하여 N나 O를 이탈시키는 것 등에 의해 가능하지만, 본 발명은 이 방법에 의해 한정되는 것은 아니다. 이 산질화물 형광체의 조성 중에는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mn, Re, Cu, Ag, Au의 적어도 1종 이상 함유되어 있어도 좋아, 이들을 첨가함으로써 휘도, 양자 효율 등의 발광 효율을 조정할 수 있다. 또, 기타 원소도 특성을 해치지 않을 정도로 들어 있어도 좋다.

[0096] 산질화물 형광체에 포함되는 제II족 원소의 일부는 부활제(R)로 치환된다. 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량에 대해서, 상기 부활제(R)의 양은 (상기 제II족 원소와 상기 부활제(R)와의 혼합량) : (상기 부활제(R)의 양) = 1 : 0.001 내지 1 : 0.8의 몰비인 것이 바람직하다.

[0097] 또, L은 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이다. 본 발명에 있어서, L은 Ca, Sr 등의 단체(單體)이어도 좋지만, Ca과 Sr, Ca과 Ba, Sr과 Ba, Ca과 Mg 등, 복수 원소의 조합으로 이루어져 있어도 좋다. 또, L이 복수의 원소의 조합인 경우, 그 조성비는 변화시킬 수 있다. 예를 들면, Sr 및 Ca의 혼합물은 소망에 의해 배합비를 바꿀 수 있다.

[0098] 특히, L은 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 Ca, Sr, Ba의 어느 하나를 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제II족 원소인 것이 바람직하다.

[0099] M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이다. M도 Si, Ge 등의 단체이어도 좋고, Si과 Ge, Si과 C 등의 복수 원소의 조합으로 이루어져 있어도 좋다. 본 발명에서는 상술한 제IV족 원소를 이용할 수 있는데, 특히 Si, Ge를 이용하는 것이 바람직하다. Si, Ge를 이용함으로써 염가로 결정성이 양호한 형광체를 제공할 수 있다.

[0100] 특히, M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 Si을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소인 것이 바람직하다.

[0101] R은 희토류 원소이다. 구체적으로는, R은 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu으로부터 선택되는 1 또는 2 이상의 원소이다. 본 발명에서는 이들 희토류 원소 중, Eu을 이용하는 것이 바람직하다. 또, Eu, 및 희토류 원소로부터 선택되는 적어도 1 이상의 원소를 포함하고 있어도 좋다. 그 경우, R로서 Eu이 50중량% 이상, 보다 바람직하게는 70% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 부활제(R)는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu으로 이루어지는 군에서 선택되는 Eu을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 희토류 원소인 것이 바람직하다. Eu 이외의 원소는 공동부활제(co-activator)로서 작용하기 때문이다.

[0102] 본 실시형태 1에서는 발광 중심에 희토류 원소인 유로퓸(Eu)을 이용한다. 유로퓸은 주로 2가(價)와 3가의 에너

지 준위를 가진다. 본 실시형태 1의 형광체는 모체 알칼리토류 금속계 질화 규소에 대해서  $\text{Eu}^{2+}$ 를 부활제로서 이용한다.  $\text{Eu}^{2+}$ 는 산화되기 쉬워, 일반적으로 3가의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 의 조성으로 시판되고 있다.

[0103] 또한, 본 명세서에 있어서는 발광 중심으로서 대표예인 Eu를 이용한 것에 대해서 설명하는 경우도 있지만, 본 발명은 여기에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 모체 재료로서 주성분인 L, M도 각각의 화합물을 사용할 수 있다. 이들 주성분인 L, M은 금속, 산화물, 이미드, 아미드, 질화물 및 각종 염류 등을 이용할 수 있다. 또, 미리 주성분인 L, M의 원소를 혼합하여 사용해도 좋다.

[0105] Q는 B, Al, Ga, In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제III족 원소이다. Q도 금속, 산화물, 이미드, 아미드, 질화물 및 각종 염류 등을 이용할 수 있다. 예를 들면,  $\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  등이다.

[0106] L의 질화물, M의 질화물, M의 산화물을 모체 재료로서 혼합한다. 이 모체 재료중에 Eu의 산화물을 부활제로서 혼합한다. 이들을 소망의 형광체 조성이 되도록 칭량하여, 균일해질 때까지 혼합한다. 특히, 상기 모체 재료의 L의 질화물, M의 질화물, M의 산화물은,  $0.5 < L \text{의 질화물} < 1.5$ ,  $0.25 < M \text{의 질화물} < 1.75$ ,  $2.25 < M \text{의 산화물} < 3.75$ 의 몰비로 혼합되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 이 모체 재료들을  $\text{L}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{N}_{((2/3)X+Y-(2/3)Z-a)}$ :R, 또는,  $\text{L}_x\text{M}_y\text{Q}_t\text{O}_z\text{N}_{((2/3)X+Y+T-(2/3)Z-a)}$ :R의 조성비가 되도록 소정량을 칭량하여 혼합한다.

[0107] (산질화물 형광체의 제조방법)

[0108] 다음에, 본 실시형태 1에 관련된 산질화물 형광체,  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 의 제조방법을 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 제조방법에 한정되는 것은 아니다.

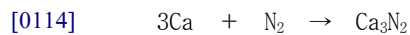
[0109] 우선, Ca의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물을 준비한다. 이들 원료는 정제한 것을 이용하는 쪽이 좋지만, 시판된 것을 이용하여도 좋다.

[0110] 1. Ca의 질화물의 준비

[0111] 처음에 원료 Ca을 분쇄한다. 원료 Ca은 단체를 사용하는 것이 바람직하지만, 이미드 화합물, 아미드 화합물, CaO 등의 화합물을 사용할 수도 있다. 또 원료 Ca은 B, Ga 등을 함유하는 것이라도 좋다. 원료 Ca은 아르곤 분위기중, 글로브 박스내에서 분쇄를 행한다. 분쇄에 의해 얻어진 Ca은 평균 입경이 약  $0.1\mu\text{m}$ 에서  $15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하지만, 이 범위에 한정되지 않는다. Ca의 순도는 2N 이상인 것이 바람직하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0112] 다음에, 분쇄한 원료의 Ca을 질소 분위기중에서 질화한다. Ca의 질화물은 분쇄한 Ca을 질소 분위기중,  $600\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 약 5시간 질화함으로써 얻을 수 있다. 이 반응식을 반응식 1에 나타낸다.

[0113] <반응식 1>



[0115] Ca의 질화물은 고순도의 것이 바람직한 것은 말할 필요도 없다. Ca의 질화물로서 시판된 것도 사용할 수 있다.

[0116] 다음에, Ca의 질화물을 분쇄한다. Ca의 질화물을 아르곤 분위기중, 또는, 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 분쇄를 행한다.

[0117] 2. Si의 질화물의 준비

[0118] 처음에 원료 Si을 분쇄한다. 원료 Si은 단체를 사용하는 것이 바람직하지만, 질화물 화합물, 이미드 화합물, 아미드 화합물 등을 사용할 수도 있다. 예를 들면,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$  등이다. 원료 Si의 순도는 3N 이상의 것이 바람직하지만, B, Ga 등이 함유되어 있어도 좋다. Si도 원료 Ca의 경우와 마찬가지로, 아르곤 분위기중, 또는, 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 분쇄를 행한다. Si화합물의 평균 입경은 약  $0.1\mu\text{m}$ 에서  $15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

[0119] 원료 Si을 질소 분위기중에서 질화한다. 질화 규소는 규소 Si을 질소 분위기중  $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 에서 약 5시간 질화

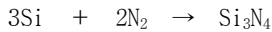


함으로써 얻어진다. 이 반응식을 반응식 2에 나타낸다.

[0120]

<반응식 2>

[0121]



[0122]

본 발명에서 사용하는 질화 규소는 고순도의 것이 바람직한 것은 말할 필요도 없다. 또한, 질화 규소로서 시판된 것을 사용해도 좋다.

[0123]

다음에, Si의 질화물을 분쇄한다.

[0124]

3. Si의 산화물의 준비

[0125]

Si의 산화물인 SiO<sub>2</sub>은 시판된 것을 이용한다(와코순야쿠제 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072).

[0126]

이상과 같이 하여 정제 또는 제조를 행한 원료(Ca의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물)를 소정의 물량이 되도록 칭량한다.

[0127]

그리고, 그 칭량한 원료를 혼합한다.

[0128]

다음에, Ca의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물의 혼합물을 암모니아 분위기중, 약 1500℃에서 소성한다. 이 소성된 혼합물을 도가니에 투입하여 소성한다.

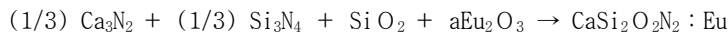
[0129]

혼합 및 소성에 의해, CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu으로 표시되는 산질화물 형광체를 얻을 수 있다. 이 소성에 의한 기본 구성 원소의 반응식을 반응식 3에 나타낸다.

[0130]

<반응식 3>

[0131]



[0132]

단, 이 조성은 배합 비율로부터 추정되는 대표 조성이며, 그 비율의 근방에서는 실용할만한 충분한 특성을 가진다. 또, 각 원료의 배합 비율을 변경함으로써 목적으로 하는 형광체의 조성을 변경할 수 있다.

[0133]

소성은 관상로(管狀爐), 소형로, 고주파로, 메탈로 등을 사용할 수 있다. 소성온도는 특별히 한정되지 않지만, 1200에서 1700℃의 범위에서 소성을 실시하는 것이 바람직하고, 1400에서 1700℃의 소성온도가 한층 더 바람직하다. 형광체의 원료는 질화 붕소(BN) 재질의 도가니, 보트를 이용하여 소성을 실시하는 것이 바람직하다. 질화 붕소 재질의 도가니 외에, 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 재질의 도가니를 사용할 수도 있다.

[0134]

또, 환원 분위기는 질소 분위기, 질소-수소 분위기, 암모니아 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 등이다.

[0135]

이상의 제조방법을 사용함으로써, 목적으로 하는 산질화물 형광체를 얻는 것이 가능하다.

[0136]

또한, B를 포함하는 Ca<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>B<sub>z</sub>O<sub>2</sub>N<sub>(2/3)X+Y+T-(2/3)Z-a</sub>:Eu으로 표시되는 산질화물 형광체는 이와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0137]

미리, Eu의 산화물에 B의 화합물 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 건식 혼합한다. Eu의 화합물로서 산화 유로품을 사용하지만, 상술한 다른 구성 원소와 마찬가지로 금속 유로품, 질화 유로품 등도 사용 가능하다. 이 외, 원료 Eu은 이미드 화합물, 아미드 화합물을 이용할 수도 있다. 산화 유로품은 고순도의 것이 바람직하지만, 시판된 것도 사용할 수 있다. B의 화합물을 건식 혼합하지만, 습식 혼합할 수도 있다.

[0138]

B의 화합물 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 예로 들어 산질화물 형광체의 제조방법을 설명하는데, B 이외의 성분 구성 원소에는 Li, Na, K 등이 있으며, 이들의 화합물, 예를 들면, LiOH·H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, RbCl, CsCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HfCl<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, ReCl<sub>5</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, GeO<sub>2</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 등을 사용할 수 있다.

[0139]

Eu과 B의 혼합물을 분쇄한다. 분쇄 후의 Eu과 B의 혼합물의 평균 입경은 약 0.1μm서 15μm인 것이 바람직하다.

[0140]

상기 분쇄를 행한 후, 상술한 CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu의 제조 공정과 거의 동일하게 Ca의 질화물, Si의 질화물, Si의 산

화물, B를 함유하는 Eu의 산화물을 혼합한다. 상기 혼합 후, 소성을 실시하여 목적의 산질화물 형광체를 얻을 수 있다.

- [0141] 이상의 실시형태 1의 산질화물 형광체는 YAG계 형광체와 동등 이상의 안정성을 가지며, 추가로 이하와 같은 특징이 있다.
- [0142] (1) 본 실시형태 1의 산질화물 형광체는 그 조성 및 조성비를 선택함으로써 청록색 영역~황적색 영역의 비교적 넓은 범위에서 소망의 발광색을 설정할 수 있어, 색조, 발광 휘도, 양자 효율 등도 폭넓게 조정할 수 있다.
- [0143] 예를 들면, II족 원소를 2종 이상 사용하여 그 비율을 바꿈으로써 색조, 발광 휘도, 양자 효율을 조정할 수 있다.
- [0144] (2) YAG계 형광체는 자외선~단파장의 가시영역의 광에 의한 여기로는 거의 발광하지 않지만, 본 실시형태 1의 산질화물 형광체는 자외선~단파장의 가시영역의 광의 여기에 의해 높은 발광 효율을 얻을 수 있다.
- [0145] 즉, 본 실시형태 1의 산질화물 형광체에 의해 자외선~단파장의 가시영역의 발광소자와의 조합에 적합한 형광체를 제공할 수 있다.
- [0146] (3) 결정질이므로 분체(粉體) 또는 입체(粒體)로서 용이하게 제조할 수 있어, 그 취급 및 가공이 용이하다.
- [0147] 실시형태 2
- [0148] 도 1은 본 발명에 관련된 실시형태 2의 발광장치의 구성을 도시하는 단면도이며, 본 발광장치는 발광소자와 이 발광소자로부터의 광의 적어도 일부를 과장 변환하는 제1 형광체를 적어도 가진다. 여기서, 특히 본 실시형태 2의 발광장치에서는, 제1 형광체로서 실시형태 1의 산질화물 형광체가 이용되고 있는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0149] 또한, 본 명세서에 있어서 색이름과 색도 좌표와의 관계는 JIS Z8110를 참조하고 있다.
- [0150] 실시형태 2의 발광장치에 있어서, 발광소자(10)는 사파이어 기관(1); 사파이어 기관(1) 위에 형성된 반도체층(2); 및 반도체층(2) 위에 형성된 양음(+, -) 전극에 의해 구성되어 있다. 그 발광소자(10)는 리드 프레임(13a)의 컵 안에 다이본딩(die-bonding)되어, 그 양음의 전극이 각각 리드 프레임(13a)과 리드 프레임(13b)에 도전성 와이어(14)로 접속되어 있다. 그리고, 발광소자(10)을 덮도록 리드 프레임(13a)의 컵 안에는 형광체(11)를 포함하는 코팅 부재(12)가 형성되어 있다. 또한, 발광소자 및 형광체(11)를 포함하는 코팅 부재가 설치된 리드 프레임(13a) 및 리드 프레임(13b)의 전체를 덮도록 몰드 부재(15)가 형성되어 있다.
- [0151] 실시형태 2의 발광장치에 있어서, 발광소자(10)의 반도체층(2)는 발광층(도시하지 않음)을 포함하는 복수의 층으로 이루어져 있으며, 이 발광층은 발광 피크 파장이 자외선에서 청색 영역의 500nm 이하가 되도록 그 조성이 조정되어 있다. 또, 상기 반도체층(2)의 동일 평면 측에 양음 전극(3)이 형성되어 있다.
- [0152] 본 실시형태 2의 발광장치는 이하와 같이 제작된다.
- [0153] 우선, 발광소자(10)를 다이본딩(die bonder)에 세트하여 컵이 설치된 리드 프레임(13a)에 페이스업하여 다이본딩(접착)한다. 다이본딩 후, 리드 프레임(13)을 와이어본딩으로 이송하여, 발광소자의 음전극(3)을 컵이 설치된 리드 프레임(13a)에 금선(金線)으로 와이어본딩하고, 양전극(3)을 다른 한쪽의 리드 프레임(13b)에 와이어본딩한다.
- [0154] 다음에, 몰드 장치에 이송하여 몰드 장치의 디스펜서로 리드 프레임(13)의 컵 안에 형광체(11) 및 코팅 부재(12)를 주입한다. 이 때, 형광체(11)와 코팅 부재(12)는 미리 소망의 비율로 균일하게 혼합하여 둔다.
- [0155] 코팅 후, 미리 몰드 부재(15)가 주입된 몰드 형틀 안에 리드 프레임(13)을 침지(浸漬)한 후, 형틀을 떼어 수지를 경화시킴으로써 도 1에 도시하는 바와 같은 포탄형의 발광장치가 제작된다.
- [0156] 이하, 본 실시형태 2의 발광장치의 각 구성 부재에 대해 상세하게 설명한다.
- [0157] (형광체 11)
- [0158] 형광체(11)는 실시형태 1의 산질화물 형광체가 포함되어 있다. 또, 형광체(11)는 산질화물 형광체와 제2 형광체를 조합한 것도 사용할 수 있다.
- [0159] (발광소자 10)

- [0160] 본 실시형태 2에 있어서 발광소자(10)는, 산질화물 형광체를 효율적으로 여기할 수 있는 파장의 광을 발광할 수 있는 발광층을 가지는 반도체 발광소자인 것이 바람직하다. 이러한 반도체 발광소자의 재료로서 BN, SiC, ZnSe 나 GaN, InGaN, InAlGaN, AlGaN, BAlGaN, BInAlGaN 등 여러 가지의 반도체를 들 수 있다. 이들 원소에 불순물 원소로서 Si이나 Zn 등을 함유시켜 발광 중심으로 할 수도 있다. 형광체(11)(산질화물 형광체)를 효율적으로 여기할 수 있는 자외선 영역의 광, 또는 가시광 중 비교적 단파장의 광을 효율적으로 발광 가능한 반도체 재료로서, 특히, 질화물 반도체(예를 들면, Al이나 Ga을 포함하는 질화물 반도체, In이나 Ga을 포함하는 질화물 반도체로서  $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ,  $0 \leq x$ ,  $0 \leq y$ ,  $x+y \leq 1$ )를 보다 매우 적합하게 들 수 있다.
- [0161] 또, 반도체 발광소자의 구조로서는 MIS 접합, PIN 접합이나 pn접합 등을 가지는 호모 구조, 헤테로 구조 혹은 더블 헤테로 구성의 것을 매우 적합하게 들 수 있다. 반도체층의 재료나 그 혼정비(混晶比)에 의해 발광 파장을 여러 가지 선택할 수 있다. 또, 반도체 활성층을 양자 효과가 발생하는 박막에 형성시킨 단일 양자 우물구조나 다중 양자 우물구조로 함으로써 보다 출력을 향상시킬 수도 있다.
- [0162] 발광소자(10)를 질화물 반도체에 의해 구성하는 경우, 사파이어, 스피넬, SiC, Si, ZnO, GaAs, GaN 등의 재료로 이루어지는 기판이 매우 적합하게 이용된다. 결정성이 좋은 질화물 반도체를 양산성 좋게 형성시키기 위해서는 사파이어 기판을 이용하는 것이 바람직하다. 이 사파이어 기판 상에 HVPE법이나 MOCVD법 등을 이용하여 질화물 반도체를 형성시킬 수 있다. 구체적으로는, 사파이어 기판 상에 GaN, AlN, GaAlN 등의 저온에서 성장시켜 비단결정이 되는 버퍼층을 형성하고 그 위에 pn접합을 가지는 질화물 반도체를 형성시킨다.
- [0163] 질화물 반도체를 사용한 pn접합을 가지는 자외선 영역을 효율적으로 발광 가능한 발광소자는 예를 들면, 이하와 같이 하여 제작된다.
- [0164] 우선, 버퍼층 상에 사파이어 기판의 오리엔테이션 플랫(orientation flat)면과 대략 수직으로  $SiO_2$ 을 스트라이프형상으로 형성한다. 다음에, 스트라이프 위에 HVPE법을 이용하여 GaN을 ELOG(Epitaxial Lateral Over Grows GaN) 성장시킨다. 계속해서, MOCVD법에 의해, n형 질화 갈륨으로 형성한 제1의 컨택트층, n형 질화 알루미늄·갈륨으로 형성시킨 제1 클래드층, 질화 인듐·알루미늄·갈륨의 우물층과 질화 알루미늄·갈륨의 장벽층을 복수 적층시킨 다중 양자 우물구조의 활성층, p형 질화 알루미늄·갈륨으로 형성한 제2 클래드층, p형 질화 갈륨으로 형성한 제2 컨택트층을 순서대로 적층시킨다. 이와 같이 하여, 더블 헤테로 구조의 질화물 반도체 발광소자가 제작된다.
- [0165] 또, 활성층을 리지 스트라이프(ridge stripe) 형상으로 하여 가이드층으로 사이에 끼움과 동시에 공진기 단면(端面)을 설치하여 본 발명에 이용 가능한 반도체 레이저 소자로 할 수도 있다.
- [0166] 또한, 질화물 반도체는 불순물을 도핑하지 않는 상태에서 n형 도전성을 나타내지만, 발광 효율을 향상시키는 것 등을 목적으로 하여, 소량의 캐리어 농도의 n형 질화물 반도체를 형성하기 위해서는 n형 도펀트(dopant)로서 Si, Ge, Se, Te, C 등을 적절히 도입하는 것이 바람직하다. 한편, p형 질화물 반도체를 형성하는 경우는 p형 도펀트인 Zn, Mg, Be, Ca, Sr, Ba 등을 도핑시키는 것이 바람직하다. 또, 질화물 반도체는 p형 도펀트를 도핑한 것만으로는 p형화하기 어렵기 때문에 p형 도펀트 도입 후에, 노(爐)에 의한 가열이나 플라즈마 조사 등에 의해 저(低)저항화시키는 것이 바람직하다. 사파이어 기판을 제거하지 않을 경우는, 제1 컨택트층의 표면까지 p형층으로부터 에칭함으로써 제1 컨택트층의 일부를 노출시켜, 각 컨택트층 상에 각각 전극을 형성한다. 그 후, 반도체 웨이퍼로부터 칩형상으로 커팅함으로써, 질화물 반도체로 이루어지는 발광소자(예를 들면, 도 1에 도시하는 구조의 질화물 반도체 발광소자)가 제작된다.
- [0167] 본 실시형태 2의 발광장치에 있어서, 형광체(11)를 발광소자(10)의 표면 근방에 고착할 때에 양산성 좋게 형성시키기 위해서, 수지(투광성 수지)를 이용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 형광체(11)의 발광 파장과의 관계 및 투광성 수지의 열화 방지의 양쪽을 고려한 경우, 발광소자(10)는 자외선에 발광 스펙트럼을 가지며, 그 발광 피크 파장이 360nm 이상 420nm 이하의 것, 또는 450nm 이상 470nm 이하의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0168] 여기서, 본 실시형태 2에서 이용되는 반도체 발광소자(10)는 불순물 농도  $10^{17} \sim 10^{20} / \text{cm}^3$  가 되도록 형성되는 n형 컨택트층의 시트 저항  $R_n$ 과 투광성 p전극의 시트 저항  $R_p$ 가,  $R_p \geq R_n$ 의 관계가 되도록 조절되어 있는 것이 바람직하다. n형 컨택트층은 바람직하게는 막두께 3~10 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 4~6 $\mu\text{m}$ 의 두께로 형성되는 것이 바람직하고, 그 시트 저항( $R_n$ )은 10~15 $\Omega / \square$ 로 예상된다. 따라서, 투광성 p전극의 시트 저항( $R_p$ )이 10~15 $\Omega / \square$  이상이 되도록 두께를 설정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 투광성 p전극은 150 $\mu\text{m}$  이하의 두께의 박막으로 형성되어 있어도 좋다.

- [0169] 또, 투광성 p전극이, 금 및 백금족 원소의 군으로부터 선택된 1종과, 적어도 1종의 다른 원소로 이루어지는 다층막 또는 합금으로 형성되는 경우에는, 함유되어 있는 금 또는 백금족 원소의 함유량에 의해 투광성 p전극의 시트 저항의 조절을 하면 안정성 및 재현성이 향상된다. 금 또는 금속 원소는 본 발명에 사용하는 반도체 발광소자의 과장 영역에 있어서의 흡수 계수가 높으므로, 투광성 p전극에 포함되는 금 또는 백금족 원소의 양은 적을수록 투과성이 좋아진다. 종래의 반도체 발광소자는 시트 저항의 관계가  $R_p \leq R_n$ 이었지만, 본 실시형태 2에서는  $R_p \geq R_n$ 으로 조정되므로, 투광성 p전극은 종래의 것과 비교하여 박막으로 형성되게 되는데, 이 때 금 또는 백금족 원소의 함유량을 줄임으로써 박막화를 용이하게 행할 수 있다.
- [0170] 상술한 바와 같이, 본 발명에서 이용되는 반도체 발광소자(10)는 n형 콘택트층의 시트 저항  $R_n \Omega / \square$ 과 투광성 p전극의 시트 저항  $R_p \Omega / \square$ 이  $R_p \geq R_n$ 의 관계를 이루고 있는 것이 바람직하다. 반도체 발광소자(10)를 제작한 후에  $R_n$ 을 측정하는 것은 어려워  $R_p$ 와  $R_n$ 의 관계를 아는 것은 실질상 불가능하지만, 발광시의 광강도 분포 상태로부터 어떠한  $R_p$ 와  $R_n$ 의 관계가 되어 있는지를 알 수 있다.
- [0171] 투광성 p전극과 n형 콘택트층이  $R_p \geq R_n$ 의 관계일 때, 상기 투광성 p전극 상에 접하여 연장 전도부를 가지는 p층 대좌 전극(pedestal electrode)을 설치하면, 한층더 외부 양자 효율의 향상을 도모할 수 있다. 연장 전도부의 형상 및 방향에 제한은 없고, 연장 전도부가 위선 상인 경우 광을 차단하는 면적이 줄어들므로 바람직하지만, 메쉬 형상이라도 좋다. 또 형상은 직선형상 이외에, 곡선형상, 격자형상, 가지형상, 갈고리형상이라도 좋다. 이 때 p층 대좌 전극의 측면적에 비례하여 차광 효과가 증대하므로, 차광 효과가 발광 증강 효과를 상회하지 않도록 연장 도전부의 선 폭 및 길이를 설계하는 것이 좋다.
- [0172] 본 실시형태 2에서는 상술한 바와 같이 발광소자(10)로서 자외선 발광의 발광소자 뿐만 아니라 청색으로 발광하는 발광소자를 사용할 수도 있다. 청색으로 발광하는 발광소자(10)도 III족 질화물계 화합물 발광소자인 것이 바람직하다. 그러한 발광소자(10)는 예를 들면 사파이어 기판(1) 상에 GaN 버퍼층을 통해서, Si이 도핑되지 않은 n형 GaN층, Si이 도핑된 n형 GaN으로 이루어지는 n형 콘택트층, 도핑되지 않은 GaN층, 다중 양자 우물구조의 발광층(GaN 장벽층 / InGaN 우물층의 양자 우물구조), Mg이 도핑된 p형 GaN으로 이루어지는 p형 GaN으로 이루어지는 p클래드층, Mg이 도핑된 p형 GaN으로 이루어지는 p형 콘택트층이 차례차례 적층된 적층 구조를 가져 이하와 같이 전극이 형성되어 있다. 단, 이 구성과 다른 발광소자도 사용할 수 있다.
- [0173] p오믹 전극은 p형 콘택트층 상의 거의 전면에 형성되어, 그 p오믹 전극 상의 일부에 p패드 전극이 형성된다.
- [0174] 또, n전극은 에칭에 의해 p형 콘택트층으로부터 도핑되지 않은 GaN층을 제거하여 n형 콘택트층의 일부를 노출시켜 그 노출된 부분에 형성된다.
- [0175] 또한, 본 실시형태에서는 다중 양자 우물구조의 발광층을 이용하였지만, 본 발명은 여기에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, InGaN을 이용한 단일 양자 우물구조로 해도 좋으며, Si, Zn이 도핑된 GaN을 이용하여도 좋다.
- [0176] 또, 발광소자(10)의 발광층은 In의 함유량을 변화시킴으로써 420nm에서 490nm의 범위에 있어서 주(主) 발광 피크 파장을 변경할 수 있다. 또, 발광 피크 파장은 상기 범위에 한정되는 것은 아니고, 360~550nm에 발광 피크 파장을 가지고 있는 것을 사용할 수 있다.
- [0177] (코팅 부재 12)
- [0178] 코팅 부재(12)(광 투광성 재료)는 리드 프레임(13)의 컵 안에 설치되는 것으로 형광체(11)와 혼합하여 이용된다. 코팅 부재(12)의 구체적 재료로서는 에폭시 수지, 우레아 수지, 실리콘 수지 등의 온도 특성, 내후성이 뛰어난 투명 수지, 실리카 졸, 유리, 무기 바인더 등이 이용된다. 또, 형광체와 함께 확산제, 티탄산 바륨, 산화 티탄, 산화 알루미늄 등을 함유시켜도 좋다. 또, 광 안정화제나 착색제를 함유시켜도 좋다.
- [0179] (리드 프레임 13)
- [0180] 리드 프레임(13)은 마운트 리드(13a)와 이너 리드(13b)로 구성된다.
- [0181] 마운트 리드(13a)는 발광소자(10)를 배치시키는 것이다. 마운트 리드(13a)의 상부는 컵형상으로 되어 있으며 컵 안에는 발광소자(10)가 다이본딩된다. 상기 발광소자(10)를 덮도록 컵 안은 상기 형광체(11)와 상기 코팅 부재(12)로 덮여 있다. 또한, 컵 안에 발광소자(10)를 복수 배치하여 마운트 리드(13a)를 복수 발광소자(10)의 공통 전극으로서 이용할 수도 있다. 이 경우, 충분한 전기 전도성과 도전성 와이어(14)와의 접속성이 요구된다. 발광소자(10)와 마운트 리드(13a)의 컵과의 다이본딩(접착)은 열경화성 수지 등에 의해 행할 수 있다. 열경화성 수지로서는 에폭시 수지, 아크릴 수지, 이미드 수지 등을 들 수 있다. 또, 페이스 다운 발광소

자(10) 등에 의해 마운트 리드(13a)와 다이본딩함과 동시에 전기적 접속을 실시하려면, Ag-페이스트, 카본 페이스트, 금속 범프 등을 이용할 수 있다. 또, 무기 바인더를 이용할 수도 있다.

[0182] 이너 리드(13b)는 마운트 리드(13a) 상에 배치된 발광소자(10)의 전극(3)으로부터 연장되는 도전성 와이어(14)와 접속된다. 이너 리드(13b)는 마운트 리드(13a)와의 쇼트(short)를 피하기 위해, 마운트 리드(13a)로부터 떨어진 위치에 배치되는 것이 바람직하다. 마운트 리드(13a) 상에 복수의 발광소자(10)을 설치하는 경우는, 각 도전성 와이어끼리가 접촉하지 않도록 배치되는 구성으로 할 필요가 있다. 이너 리드(13b)는 마운트 리드(13a)와 동일한 재질을 이용하는 것이 바람직하며, 철, 동, 철합금 동, 금, 백금, 은 등을 이용할 수 있다.

[0183] (도전성 와이어)

[0184] 도전성 와이어(14)는 발광소자(10)의 전극(3)과 리드 프레임(13)을 전기적으로 접속하는 것이다. 도전성 와이어(14)는 전극(3)과 오믹성(ohmic property), 기계적 접속성, 전기 도전성 및 열전도성이 좋은 것이 바람직하다. 도전성 와이어(14)의 구체적 재료로서는 금, 동, 백금, 알루미늄 등의 금속 및 그들의 합금 등이 바람직하다.

[0185] (코팅 부재 12)

[0186] 형광체(11)는 유기 재료인 수지나 무기 재료인 유리 등 여러 가지 코팅 부재(바인더)를 이용하여 부착시킬 수 있다. 코팅 부재(12)는 형광체(11)를 발광소자(10)나 윈도우부(107) 등에 고착시키기 위한 바인더로서의 역할을 가지는 것도 있다. 코팅 부재(바인더)로서 유기물을 사용하는 경우, 구체적 재료로서 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 등의 내후성이 뛰어난 투명 수지가 매우 적합하게 이용된다. 특히, 실리콘을 이용하면 신뢰성이 뛰어나고, 또 형광체(11)의 분산성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0187] 또, 코팅 부재(바인더)(12)로서 윈도우부(107)의 열팽창율과 근사한 무기물을 사용하면, 형광체(108)를 양호하게 상기 윈도우부(107)에 밀착시킬 수 있어 바람직하다. 구체적 방법으로서 침강법이나 졸-겔법, 스프레이법 등을 이용할 수 있다. 예를 들면, 형광체(11, 108)에, 실라놀( $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$ ) 및 에탄올을 혼합하여 슬러리를 형성하여, 이 슬러리를 노즐로부터 토출시킨 후, 300℃에서 3시간 가열해 실라놀을  $\text{SiO}_2$ 로 하여, 형광체를 소망의 장소에 고착시킬 수 있다.

[0188] 또, 무기물인 결합체를 코팅 부재(바인더)(12, 109)로서 이용할 수도 있다. 결합체란, 소위 저융점 유리이며, 미세한 입자이며, 또 자외선에서 가시영역의 복사선에 대해서 흡수가 적고, 코팅 부재(바인더)(12, 109) 안에서 매우 안정된 것이 바람직하다.

[0189] 또, 입경이 큰 형광체를 코팅 부재(바인더)(12, 109)에 부착시키는 경우, 용점이 높아도 입자가 초미분체인 결합체, 예를 들면, 실리카, 알루미늄, 또는 침전법으로 얻어지는 미세한 입도(粒度)의 알칼리토류 금속의 피로인산염, 정인산염(orthophosphate) 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이들의 결합체는 단독, 혹은 서로 혼합하여 이용할 수 있다.

[0190] 여기서, 상기 결합체의 도포 방법에 대해서 서술한다. 결합체는 결합효과를 충분히 높이기 위해, 비히클(vehicle) 중에 습식 분쇄하여 슬러리형상으로 하여, 결합체 슬러리로서 이용하는 것이 바람직하다. 상기 비히클이란, 유기용매 혹은 탈이온수에 소량의 점결제를 용해하여 얻어지는 고점도 용액이다. 예를 들면, 유기용매인 아세트산 부틸에 대해서 점결제인 니트로셀룰로오스를 1wt% 함유시킴으로써 유기계 비히클이 얻어진다.

[0191] 이와 같이 하여 얻어진 결합체 슬러리에 형광체(11, 108)를 함유시켜 도포액을 제작한다. 도포액 중의 슬러리의 첨가량은 도포액 중의 형광체량에 대해서 슬러리 중의 결합체의 총량이 1~3wt 정도로 할 수 있다. 광속 유지율의 저하를 억제하기 위해서, 결합체의 첨가량이 적은 쪽이 바람직하다.

[0192] 상기 도포액을 상기 윈도우부(107)의 배면에 도포한다. 그 후, 온풍 또는 열풍을 불어넣어 건조시킨다. 마지막으로 400℃~700℃의 온도에서 베이킹을 실시하여, 상기 비히클을 비산시킨다. 이에 따라, 소망한 장소에 형광체층이 결합체로 부착된다.

[0193] (몰드 부재)

[0194] 몰드 부재(15)는 발광소자(10), 형광체(11), 코팅 부재(12), 리드 프레임(13) 및 도전성 와이어(14) 등을 외부로부터 보호하기 위해서 설치되어 있다. 몰드 부재(15)는 외부로부터의 보호 목적 외에, 시야각을 넓히거나 발광소자(10)로부터의 지향성을 완화하거나 발광을 수렴, 확산시키거나 하는 목적도 겸비하고 있다. 이러한 목적을 달성하기 위해 몰드 부재는 소망의 형상으로 할 수 있다. 또, 몰드 부재(15)는 볼록 렌즈 형상, 오목 렌즈

형상의 외에, 복수 적층하는 구조라도 좋다. 몰드 부재(15)의 구체적 재료로서는, 에폭시 수지, 우레아 수지, 실리콘 수지, 실리카 졸, 유리 등의 투광성, 내후성, 온도 특성이 뛰어난 재료를 사용할 수 있다. 몰드 부재(15)에는 확산제, 착색제, 자외선 흡수제나 형광체를 함유시킬 수도 있다. 확산제로서는 티탄산 바륨, 산화 티탄, 산화 알루미늄 등이 바람직하다. 코팅 부재(12)와의 재질의 반발성을 적게 하기 위해 굴절률을 고려하여, 같은 재질을 이용하는 것이 바람직하다.

- [0195] 이상과 같이 구성된 실시형태 2의 발광장치에 의해 여러 가지 발광색의 발광장치를 실현할 수 있다.
- [0196] 예를 들면, 실시형태 2의 발광장치에 있어서, 자외선의 발광소자와 산질화물 형광체를 조합함으로써 산질화물 형광체의 발광색과 같은 발광색의 발광장치를 실현할 수 있다.
- [0197] 또, 청색 발광소자와 산질화물 형광체를 조합함으로써 발광소자의 발광색에서 산질화물 형광체의 발광색 사이(중간)의 발광색의 발광장치를 실현할 수 있다.
- [0198] 또, 본 실시형태 2의 발광장치는 본 발명에 관련된 산질화물 형광체가 폭넓은 범위에서 발광색, 발광 휘도 등의 조정이 가능하므로 여러 가지 색조의 발광장치를 실현할 수 있다.
- [0199] 또한, 본 실시형태 2의 발광장치는 본 발명에 관련된 산질화물 형광체가 휘도가 높은 발광이 가능하고 또 발광 효율이 높으므로, 휘도가 높고 또 발광 효율이 높은 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0200] 실시형태 3
- [0201] 도 2는 본 발명에 관련된 실시형태 3의 발광장치의 구성을 도시하는 평면도(도 2a)와 단면도(도 2b)이다. 이 실시형태 3의 발광장치는 표면 실장형의 발광장치이다. 본 실시형태 3의 발광장치에서는 발광소자(101)로서 자외선 영역의 광을 발광하는 질화물 반도체 발광소자를 이용할 수 있고, 청색 영역의 광을 발광하는 질화물 반도체 발광소자를 이용할 수도 있다. 또한, 구체적 구성에 대해서는 실시형태 2의 발광소자와 동일하다.
- [0202] 여기에서는, 자외선 영역의 광을 발광하는 발광소자(101)를 예로 들어 설명한다. 본 실시형태 3에 있어서, 발광소자(101)는 발광층으로서 발광 피크 파장이 약 370nm의 InGaN 반도체를 가지는 질화물 반도체 발광소자이다. 보다 구체적인 LED의 소자 구조로서 사파이어 기판 상에 도핑되지 않은 질화물 반도체인 n형 GaN층, Si 도핑의 n형 전극이 형성되어 n형 컨택트층이 되는 GaN층, 도핑되지 않은 질화물 반도체인 n형 GaN층, 질화물 반도체인 n형 AlGaN층, InGaN 우물층을 포함하는 단일 양자 우물구조의 발광층이 적층된 구조를 가진다. 그 발광층 상에는 Mg이 도핑된 p형 클래드층으로서 AlGaN층, Mg이 도핑된 p형 컨택트층인 GaN층이 추가로 순차적으로 적층되어 있다. 또한, 사파이어 기판 상에는 저온에서 GaN층을 성장시킨 버퍼층이 형성되어 있다. 또, p형 반도체는 성막 후 400℃ 이상에서 어닐링시키고 있다. 이상과 같은 적층 구조에 있어서, 에칭에 의해 사파이어 기판 상의 질화물 반도체에 동일면층에서 pn 각 컨택트층 표면을 노출시킨다. 노출된 n형 컨택트층 위에 n전극이 띠형상으로 형성되고, 남은 p형 컨택트층의 거의 전면에 금속 박막으로 이루어지는 투광성 p전극이 형성된다. 또한 투광성 p전극 위에는 n전극과 평행하게 대좌 전극이 스퍼터링법을 이용하여 형성되어 있다.
- [0203] 실시형태 3에서는 중앙부에 오목부를 가지고 또 상기 오목부의 양측에 코바(kovar)제 리드 전극(102)이 기밀 절연적으로 삽입 고정된 베이스부로 이루어지는 코바제 패키지(105)를 이용한다. 상기 패키지(105) 및 리드 전극(102)의 표면에는 Ni/Ag층이 설치되어 있다. 패키지(105)의 오목부 내에 Ag-Sn합금으로 상술한 발광소자(101)가 다이본딩된다. 이와 같이 구성함으로써, 발광장치의 구성 부재를 모두 무기물로 할 수 있어, 발광소자(101)로부터 방출되는 발광이 자외선 영역 혹은 가시광의 단파장 영역이었다고 해도 비약적으로 신뢰성이 높은 발광장치가 얻어진다.
- [0204] 다음에, 다이본딩된 발광소자(101)의 각 전극과, 패키지 오목부 바닥면으로부터 노출된 각 리드 전극(102)을 각각 Ag 와이어(104)로 전기적 도통시킨다. 패키지의 오목부 내의 수분을 충분히 배제한 후, 중앙부에 유리 윈도우부(107)를 가지는 코바제 리드(lid)(106)로 봉하여 심 용접을 실시한다. 유리 윈도우부에는, 미리 니트로셀룰로오스 90wt%와  $\gamma$ -알루미나 10wt%로 이루어지는 슬러리에 대해서  $\text{CaSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}$ ,  $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$  등을 포함하는 형광체(108)를 함유시켜, 리드(106)의 투광성 윈도우부(107)의 배면에 도포하여, 220℃에서 30분간 가열 경화시킴으로써 색변환 부재를 구성하고 있다. 이렇게 하여 형성된 발광장치를 발광시키면 백색이 고휘도로 발광 가능한 발광 다이오드로 할 수 있다. 이에 따라 색도 조정이 매우 간단하여 양산성, 신뢰성이 뛰어난 발광장치로 할 수 있다. 이하, 본 발명의 각 구성에 대해 상술한다.
- [0205] 또한, 코팅 부재(바인더)(12)로서 윈도우부(107)의 열팽창율과 근사한 무기물을 사용하면, 형광체(108)를 양호하게 상기 윈도우부(107)에 밀착시킬 수 있어 바람직하다. 밀착 방법으로서 침강법이나 졸-겔법, 스프레이법

등을 이용할 수 있다. 예를 들면, 형광체(108)에 실라놀( $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{OH}$ ) 및 에탄올을 혼합하여 슬러리를 형성하고, 이 슬러리를 노즐로부터 토출시킨 후,  $300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 가열하여 실라놀을  $\text{SiO}_2$ 로 하여 형광체를 소망의 장소에 고착시킬 수 있다.

- [0206] 또, 무기물인 결합체를 코팅 부재(바인더)(109)로서 이용할 수도 있다. 결합체란, 소위 저융점 유리이며, 미세한 입자이고, 또 자외선에서 가시영역의 복사선에 대해서 흡수가 적고, 코팅 부재(바인더)(109) 중에서 매우 안정된 것이 바람직하다.
- [0207] 이상과 같이 구성된 실시형태 3의 발광장치는 실시형태 2와 동일한 작용 효과를 가진다.
- [0208] 실시형태 4
- [0209] 실시형태 4의 발광장치는 실시형태 2 또는 3의 발광장치에 있어서, 형광체(11, 108)로서 산질화물 형광체와 함께 제2 형광체가 포함되어 있는 것이다.
- [0210] 제2 형광체로서는 Eu 등의 란탄계, Mn 등의 천이 금속계의 원소에 의해 주로 활성화되는 알칼리토류 할로젠 애퍼타이트 형광체, 알칼리토류 금속 붕산 할로젠 형광체, 알칼리토류 금속 알루미늄산염 형광체, 알칼리토류 규산염, 알칼리토류 황화물, 알칼리토류 티오갈레이트, 알칼리토류 질화 규소, 게르만산염, 또는, Ce 등의 란탄계 원소로 주로 활성화되는 희토류 알루미늄산염, 희토류 규산염, 또는, Eu 등의 란탄계 원소로 주로 활성화되는 유기 및 유기 착체 등으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상인 것이 바람직하다. 구체예로서 아래와 같은 형광체를 들 수 있는데, 여기에 한정되지 않는다.
- [0211] Eu 등의 란탄계, Mn 등의 천이 금속계의 원소에 의해 주로 활성화되는 알칼리토류 할로젠 애퍼타이트 형광체로서는,  $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X} : \text{R}$ (M은 Sr, Ca, Ba, Mg, Zn으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이고, X는 F, Cl, Br, I로부터 선택되는 적어도 1종 이상이며, R은 Eu, Mn, Eu과 Mn 중 어느 하나 이상이다) 등이 있다.
- [0212] 알칼리토류 금속 붕산 할로젠 형광체로서는  $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X} : \text{R}$ (M은 Sr, Ca, Ba, Mg, Zn으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이고, X는 F, Cl, Br, I로부터 선택되는 적어도 1종 이상이며, R은 Eu, Mn, Eu과 Mn 중 어느 하나 이상이다) 등이 있다.
- [0213] 알칼리토류 금속 알루미늄산염 형광체로서는,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{R}$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{R}$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{R}$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27} : \text{R}$ ,  $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{12} : \text{R}$ ,  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{R}$ (R은 Eu, Mn, Eu과 Mn 중 어느 하나 이상이다) 등이 있다.
- [0214] 알칼리토류 황화물 형광체로서는  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$  등이 있다.
- [0215] Ce 등의 란탄계 원소로 주로 활성화되는 희토류 알루미늄산염 형광체로서는  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ,  $(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ,  $\text{Y}_3(\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$ 의 조성식으로 표시되는 YAG계 형광체 등이 있다.
- [0216] 그 외의 형광체로서는  $\text{ZnS} : \text{Eu}$ ,  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4 : \text{Mn}$ ,  $\text{MgGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ (M은 Sr, Ca, Ba, Mg, Zn으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이고, X는 F, Cl, Br, I로부터 선택되는 적어도 1종 이상이다) 등이 있다. 또,  $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ ,  $\text{MSi}_7\text{N}_{10} : \text{Eu}$ ,  $\text{M}_{1.8}\text{Si}_5\text{O}_{0.2}\text{N}_8 : \text{Eu}$ ,  $\text{M}_{0.9}\text{Si}_7\text{O}_{0.1}\text{N}_{10} : \text{Eu}$ (M은 Sr, Ca, Ba, Mg, Zn으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이다) 등도 있다.
- [0217] 상술한 제2 형광체는 소망에 따라서 Eu를 대신하여, 또는 Eu에 더하여 Tb, Cu, Ag, Au, Cr, Nd, Dy, Co, Ni, Ti로부터 선택되는 1종 이상을 함유시킬 수도 있다.
- [0218] 또, 상기 형광체 이외의 형광체로서, 동일한 성능, 효과를 가지는 형광체도 사용할 수 있다.
- [0219] 이들 제2 형광체로서 발광소자(10, 101)의 여기광에 의해, 황색, 적색, 녹색, 청색에 발광 스펙트럼을 가지는 형광체를 사용할 수 있는 것 외에, 이들의 중간색인 황색, 청록색, 주황색 등에 발광 스펙트럼을 가지는 형광체도 사용할 수 있다. 이러한 제2 형광체를 제1 형광체와 조합해 사용함으로써 여러 가지의 발광색을 가지는 발광장치를 제조할 수 있다.
- [0220] 예를 들면, 제1 형광체인 녹색에서 황색으로 발광하는  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ , 또는  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 과, 제2 형광체인 청색으로 발광하는  $(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} : \text{Eu}$ , 적색으로 발광하는  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 으로 이루어지는 형광체(11, 108)를 사용함으로써, 연색성이 양호한 백색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다. 이것은 색의 3원색인 적·

청·록을 사용하고 있기 때문에, 제1 형광체 및 제2 형광체의 배합비를 바꾸는 것만으로 소망의 백색광을 실현할 수 있다.

- [0221] 특히, 여기광원에 460nm 근방의 광을 이용하여 산질화물 형광체와 제2 형광체에 조사시켰을 때, 산질화물 형광체가 500nm 근방의 광을 발광한다. 이에 따라, 연색성이 뛰어난 백색계 발광장치를 제공할 수 있다.
- [0222] 상기 형광체(11, 108)의 입경은 1 $\mu$ m~20 $\mu$ m의 범위가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 $\mu$ m~8 $\mu$ m이다. 특히, 5 $\mu$ m~8 $\mu$ m가 바람직하다. 2 $\mu$ m보다 작은 입경을 가지는 형광체는 응집체를 형성하기 쉬운 경향이 있다. 한편, 5 $\mu$ m~8 $\mu$ m의 입경 범위의 형광체는 광의 흡수율 및 변환 효율이 높다. 이와 같이, 광학적으로 뛰어난 특징을 가지는 입경이 큰 형광체를 함유시킴으로써 발광장치의 양산성이 향상한다.
- [0223] 여기서 입경은 공기 투과법으로 얻어지는 평균 입경을 가리킨다. 구체적으로는, 기온 25 $^{\circ}$ C, 습도 70%의 환경하에서, 1cm<sup>3</sup>분의 시료를 측정해내어 전용의 관형상 용기에 패킹한 후, 일정 압력의 건조공기를 흘려 차압으로부터 비표면적을 읽어내어 평균 입경으로 환산한 값이다. 본 발명에서 이용되는 형광체의 평균 입경은 2 $\mu$ m~8 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하다. 또, 이 평균 입경치를 가지는 형광체가 빈도 높게 함유되어 있는 것이 바람직하다. 또, 입도 분포도 좁은 범위에 분포하고 있는 것이 바람직하고, 특히, 미립자 2 $\mu$ m 이하가 적은 것이 바람직하다. 이와 같이 입경 및 입도 분포의 불규칙성이 작은 형광체를 이용함으로써, 보다 색 얼룩이 억제되어 양호한 색조를 가지는 발광장치가 얻어진다.
- [0224] 도 2의 발광장치에 있어서의 형광체(108)의 배치 장소는 발광소자(101)와의 위치 관계에 있어서 각종 장소에 배치할 수 있다. 예를 들면, 발광소자(101)를 피복하는 몰드 재료 중에 형광체(108)를 함유시킬 수 있다. 또, 발광소자(101)와 형광체(108)를 간격을 두어 배치해도 좋으며, 발광소자(101)의 상부에 형광체(108)를 직접 얹어도 좋다.
- [0225] 이상과 같이 구성된 실시형태 4의 발광장치는 실시형태 2의 발광장치와 동일한 효과를 가질 뿐만 아니라 이하와 같은 효과를 가진다.
- [0226] 즉, 실시형태 4의 발광장치에서는, 산질화물 형광체에 더해 추가로 제2 형광체를 이용함으로써, 산질화물 형광체의 발광과 제2 형광체의 발광의 혼색에 의한 발광색의 발광장치, 또는 발광소자(가시광의 발광소자)의 발광, 산질화물 형광체의 발광, 및 제2 형광체의 발광의 혼색에 의한 발광색의 발광장치를 실현할 수 있다.
- [0227] 또, 본 실시형태 4의 발광장치에서는, 제2 형광체의 종류 및 산질화물 형광체에 대한 비율을 변경함으로써 폭넓은 범위에서 발광색, 발광 휘도 등의 조정이 가능해져, 실시형태 2 및 3 보다 더 많은 종류의 색조의 실현이 가능하게 된다.
- [0228] 실시형태 5
- [0229] 본 발명에 관련된 실시형태 5는 SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu으로 표시되는 산질화물 형광체의 제조방법이며, 도 31은 실시형태 5의 산질화물 형광체의 제조방법을 도시하는 공정도이다.
- [0230] 본 제조방법에서는, 우선 Sr의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물을 준비한다. 이들 원료는 정제된 것을 이용하는 쪽이 좋지만 시판된 것을 이용하여도 좋다. 구체적으로는, 이하의 방법에 의해 산질화물 형광체를 제조한다.
- [0231] 원료 Sr에 질화물로서 Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>를 사용한다. 원료로서는 이미드 화합물, 아미드 화합물, SrO 등의 화합물을 사용할 수도 있고, Sr 단체를 사용할 수도 있다. 또 원료 Sr은 B, Ga 등을 함유하는 것이라도 좋다.
- [0232] Sr의 질화물 Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>를 분쇄한다(P1).
- [0233] 원료 Si의 질화물로서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 사용한다. 원료로서는 다른 질화물 화합물, 이미드 화합물, 아미드 화합물 등을 사용할 수도 있고, Si 단체를 사용할 수도 있다. 예를 들면, Si(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, Ca<sub>2</sub>Si, SiC 등이다. 원료 Si의 순도는 3N 이상의 것이 바람직하지만, B, Ga 등이 함유되어 있어도 좋다.
- [0234] Si의 질화물 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 분쇄한다(P2).
- [0235] 원료 Si의 산화물로서 SiO<sub>2</sub>을 사용한다. 여기에서는 시판된 것을 이용한다(와코순야쿠제 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072).



- [0236] Si의 산화물 SiO<sub>2</sub>을 분쇄한다(P3).
- [0237] 원료에 Eu의 산화물 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 사용한다. 원료는 Eu의 단체를 사용하는 것이 바람직하지만, 질화물 화합물, 이미드 화합물, 아미드 화합물 등을 사용할 수도 있다. 특히, 산화 유로퓸 외에, 질화 유로퓸을 사용하는 것이 바람직하다. 이것은 생성물 중에 산소, 또는 질소가 포함되어 있기 때문이다.
- [0238] Eu의 산화물 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 분쇄한다(P4).
- [0239] 각 원료를 분쇄한 후, Sr의 질화물 Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Si의 질화물 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si의 산화물 SiO<sub>2</sub>, Eu의 산화물 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 소정의 배합비가 되도록 소정의 몰량을 칭량하여 혼합한다(P5).
- [0240] 다음에, Sr의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물의 혼합물을 소성한다(P6). 해당 혼합물을 도가니에 투입하여 소성을 실시한다.
- [0241] 혼합 및 소성에 의해 SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu으로 표시되는 산질화물 형광체를 얻을 수 있다(P7). 이 소성에 의한 산질화물 형광체의 반응식을 반응식 4에 나타낸다.
- [0242] <반응식 4>
- [0243] 
$$((1-2a)/3)Sr_3N_2 + ((2+3a)/6)Si_3N_4 + ((2-3a)/2)SiO_2 + aEu_2O_3 \rightarrow Sr_{(1-2a)}Eu_{2a}Si_2O_2N_2 + N_{2a/3}$$
- [0244] 단, 이 조성은 배합 비율로부터 추정되는 대표 조성이며, 그 비율의 근방에서는 실용할만한 충분한 특성을 가진다. 또, 각 원료의 배합 비율을 변경함으로써, 목적으로 하는 형광체의 조성을 변경할 수 있다.
- [0245] 소성온도는 특별히 한정되지 않지만, 1200에서 2000℃의 범위에서 소성을 실시하는 것이 바람직하고, 1400에서 2000℃의 소성온도가 더욱 바람직하다. 형광체(11)의 원료는 질화 붕소(BN) 재질의 도가니, 보트를 이용하여 소성을 실시하는 것이 바람직하다. 질화 붕소 재질의 도가니 외에 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 재질의 도가니를 사용할 수도 있다.
- [0246] 또, 소성은 환원 분위기중에서 실시하는 것이 바람직하다. 환원 분위기는 질소 분위기, 질소-수소 분위기, 암모니아 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 등이다.
- [0247] 이상의 제조방법을 사용함으로써 목적으로 하는 산질화물 형광체를 얻는 것이 가능하다.
- [0248] 또한, 붕소(B)를 포함하는 Sr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>B<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>(2/3)x+y+z-(2/3)z-a</sub>:Eu으로 표시되는 산질화물 형광체는 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0249] 미리, Eu의 산화물에 B의 화합물 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 건식 혼합한다. Eu의 화합물로서 산화 유로퓸을 사용하지만, 상술한 다른 구성 원소와 동일하게 금속 유로퓸, 질화 유로퓸 등도 사용 가능하다. 이 외, 원료 Eu은 이미드 화합물, 아미드 화합물을 이용할 수도 있다. 산화 유로퓸은 고순도의 것이 바람직하지만, 시판된 것도 사용할 수 있다. B의 화합물을 건식 혼합하는데, 습식 혼합할 수도 있다.
- [0250] B의 화합물 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 예로 들어 산질화물 형광체의 제조방법을 설명하는데, B 이외의 성분 구성 원소에는 Li, Na, K 등이 있으며, 이들의 화합물, 예를 들면, LiOH·H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, RbCl, CsCl, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HfCl<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, ReCl<sub>5</sub>, Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, AgNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, GeO<sub>2</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 등을 사용할 수 있다.
- [0251] Eu과 B의 혼합물을 분쇄한다. 분쇄 후의 Eu과 B의 혼합물의 평균 입경은 약 0.1μm에서 15μm인 것이 바람직하다.
- [0252] 상기 분쇄를 행한 후, 상술한 SrSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu의 제조 공정과 거의 동일하게 Sr의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, B를 함유하는 Eu의 산화물을 혼합한다. 상기 혼합 후, 소성을 실시하여 목적의 산질화물 형광체를 얻을 수 있다.
- [0253] 실시형태 6
- [0254] 본 발명에 관련된 실시형태 6의 형광체는 발광소자, 특히 질화물 반도체소자와 조합하여 이용하는데 특히 적합

한 산질화물 형광체에 관한 것이며, 그 형광체는 실시형태 1의 산질화물 형광체에서 Ba, Si 및 Eu을 필수로 하는 것이다.

[0255] 즉, 본 실시형태 6의 산질화물 형광체는 부활제로 Eu을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 희토류 원소를 이용하고 있으며, Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 Ba을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제II족 원소, 및 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 Si을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소를 적어도 함유한다. 상기 원소의 조합은 임의이지만, 이하의 조성의 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0256] 실시형태 6의 산질화물 형광체는 일반식  $L_xM_yO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y-(2/3)Z)}$  : R, 또는,  $L_xM_yQ_tO_zN_{((2/3)X+(4/3)Y+T-(2/3)Z)}$  : R로 표시된다(여기서, L은 Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 Ba을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이고, M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 Si을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이며, Q는 B, Al, Ga, In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제III족 원소이고, O는 산소 원소이며, N은 질소 원소이고, R은 Eu을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 희토류 원소이다). 또, 실시형태 6의 형광체는 실시형태 1과 동일하게  $0.5 < X < 1.5$ ,  $1.5 < Y < 2.5$ ,  $0 < T < 0.5$ ,  $1.5 < Z < 2.5$ 의 범위에서 높은 휘도를 나타낸다. 또, 그 중, 일반식 중 상기 X, 상기 Y, 상기 Z는  $0.8 < X < 1.2$ ,  $1.8 < Y < 2.2$ ,  $0 < T < 0.5$ ,  $1.7 < Z < 2.2$ 인 것이 보다 바람직하고, 특히, 상기 X, 상기 Y, 상기 Z가  $X=1$ ,  $Y=2$ ,  $Z=2$ 로 표시되는 산질화물 형광체는 높은 휘도를 나타내기 때문에 특히 바람직하다. 단, 본 발명은 상기 범위에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 실시형태 6의 산질화물 형광체로서  $BaSi_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.9}Ge_{0.1}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.8}C_{0.2}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.9}C_{0.1}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.8}Ti_{0.2}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.9}Ti_{0.1}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.8}Sn_{0.2}O_2N_2$  : Eu,  $BaSi_{1.9}Sn_{0.1}O_2N_2$  : Eu,  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Si_2O_2N_2$  : Eu,  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Si_2O_2N_2$  : Eu,  $Ba_{0.9}Zn_{0.1}Si_2O_2N_2$  : Eu,  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Si_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2$  : Eu,  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Si_{1.8}Ge_{0.2}O_2N_2$  : Eu 등을 들 수 있다.

[0257] 또, 본 산질화물 형광체는 실시형태 1과 동일하게 O 및 N의 비를 변화시킴으로써 색조나 휘도를 조절할 수 있고, 또,  $(L+M) / (O+N)$ 로 나타내는 양이온과 음이온의 몰비를 변화시키는 것으로도, 미묘하게 발광 스펙트럼이나 강도를 조정하는 일도 가능하다. 이들은, 예를 들면, 진공 등의 처리를 실시하여 N나 O를 이탈시키는 것 등에 의해 가능하지만, 본 발명은 이들 방법에 한정되는 것은 아니다. 이 산질화물 형광체의 조성 중에는, Li, Na, K, Rb, Cs, Mn, Re, Cu, Ag, Au 중 적어도 1종 이상 함유되어 있어도 좋다. 이들 원소를 첨가함으로써 휘도, 양자 효율 등의 발광 효율을 조정할 수 있다. 또, 그 외의 원소도 특성을 해치지 않을 정도로 들어와 있어도 좋다.

[0258] L은 Ca, Sr, Ba, Zn으로 이루어지는 군에서 선택되는 Ba을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제II족 원소이다. 즉, Ba을 단체로 이용하여도 좋지만, Ba과 Ca, Ba과 Sr, Ba과 Ca과 Sr 등, 여러 가지 조합을 바꿀 수도 있다. 이들 제II족 원소의 혼합물은 소망에 의해 배합비를 바꿀 수 있다.

[0259] M은 C, Si, Ge, Sn, Ti, Hf으로 이루어지는 군에서 선택되는 Si을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 제IV족 원소이다. M도 Si을 단체로 이용하여도 좋지만, Si과 Ge, Si과 C 등, 여러 가지 조합을 바꿀 수도 있다. Si을 이용함으로써 염가로 결정성이 양호한 형광체를 제공할 수 있기 때문이다.

[0260] R은 Eu을 필수로 하는 적어도 1종 이상인 희토류 원소이다. 구체적으로는, 희토류 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu이다. 이들 희토류 원소 중, Eu을 단체로 이용하여도 좋지만, Eu과 희토류 원소로부터 선택되는 적어도 1 이상의 원소를 포함하고 있는 것도 사용할 수도 있다. Eu 이외의 원소는 공동부활제로서 작용하기 때문이다. R은 Eu이 70% 이상 함유되어 있는 것이 바람직하다. 특히, R은 제II족 원소에 대해서, 몰비로 제II족 원소 : R = 1 : 0.005 내지 1 : 0.15이다.

[0261] 발광 중심에 희토류 원소인 유로퓸 (Eu)을 이용한다. 본 발명에서는 Eu만을 이용하여 설명하지만, 여기에 한정되지 않고 Eu과 공동활성화시킨 것도 사용할 수 있다. 유로퓸은 주로 2가와 3가의 에너지 준위를 가진다. 본 발명의 형광체는 모체 알칼리토류 금속계 질화 규소에 대해서  $Eu^{2+}$ 를 부활제로서 이용한다.  $Eu^{2+}$ 는 산화되기 쉬워, 일반적으로 3가의  $Eu_2O_3$ 의 조성으로 시판되고 있다.

[0262] 모체 재료로서 주성분 L, M도 각각의 화합물을 사용할 수 있다. 이들 주성분 L, M은 금속, 산화물, 이미드, 아미드, 질화물 및 각종 염류 등을 이용할 수 있다. 또, 미리 주성분 L, M의 원소를 혼합하여 사용해도 좋다.

[0263] Q는 B, Al, Ga, In으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 제III족 원소이다. Q도 금속, 산화물, 이미드, 아미드, 질화물 및 각종 염류 등을 이용할 수 있다. 예를 들면,  $B_2O_6$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

O, AlN, GaCl<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub> 등이다.

- [0264] 실시형태 6의 산질화물 형광체는 이하와 같이 제작할 수 있다.
- [0265] 우선, L의 질화물, M의 질화물, M의 산화물을 모체 재료로서 혼합한다. 이 모체 재료 중에 Eu의 산화물을 부활제로서 혼입한다. 이들을 소망하는 양 측정하여 균일하게 될 때까지 혼합한다. 특히, 상기 모체 재료인 L의 질화물, M의 질화물, M의 산화물은  $0.5 < L \text{의 질화물} < 1.5$ ,  $0.25 < M \text{의 질화물} < 1.75$ ,  $2.25 < M \text{의 산화물} < 3.75$ 의 몰비로 혼합되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 모체 재료를,  $L_x M_y O_z N_{((2/3)X+Y-(2/3)Z-a)}$  : R 또는  $L_x M_y O_z N_{((2/3)X+Y+T-(2/3)Z-a)}$  : R의 조성비가 되도록 소정량을 칭량하여 혼합한다.
- [0266] (실시형태 6의 산질화물 형광체의 보다 구체적인 제조방법의 예)
- [0267] 다음에, 실시형태 6의 산질화물 형광체인 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : Eu의 제조방법을 설명하는데, 본 발명은 이하의 제조방법에 한정되는 것은 아니다. 도 62는 실시형태 6의 산질화물 형광체의 제조방법을 도시하는 공정도이다.
- [0268] 본 방법에서는 우선, Ba의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물을 준비한다. 이들 원료는 정제한 것을 이용하는 쪽이 좋지만, 시판된 것을 이용하여도 좋다. 구체적으로는, 이하의 방법에 의해 산질화물 형광체를 제조한다.
- [0269] 1. Ba의 질화물
- [0270] 원료 Ba의 질화물로서 Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>를 사용한다. 원료로서 이미드 화합물, 아미드 화합물, BaO 등의 화합물을 사용할 수도 있으며, Ba의 단체를 사용할 수도 있다. 또 원료 Ba은 B, Ga 등을 함유하는 것이라도 좋다.
- [0271] 그 Ba의 질화물 Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>를 분쇄한다(P1).
- [0272] 2. Si의 질화물
- [0273] 원료 S의 질화물로서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 사용한다. 원료로서는 질화물 화합물, 이미드 화합물, 아미드 화합물 등을 사용할 수도 있고, Si의 단체를 사용할 수도 있다. 예를 들면, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>Si, Ca<sub>2</sub>Si, SiC 등이다. 원료의 Si 순도는 3N 이상의 것이 바람직하지만, B, Ga 등이 함유되어 있어도 좋다.
- [0274] 그 Si의 질화물 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 분쇄한다(P2).
- [0275] 3. Si의 산화물
- [0276] 원료 Si의 산화물로서 SiO<sub>2</sub>를 사용한다. 여기에서는 시판된 것을 이용한다(와코순야쿠제 Silicon Dioxide 99.9%, 190-09072).
- [0277] 그 Si의 산화물 SiO<sub>2</sub>를 분쇄한다(P3).
- [0278] 4. Eu의 산화물
- [0279] 원료 Eu의 산화물로서 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한다. 원료로서는 질화물 화합물, 이미드 화합물, 아미드 화합물 등을 사용할 수도 있으며, Eu의 단체를 사용할 수도 있다. 산화 유포품 외로는 질화 유포품을 사용하는 것이 바람직하다. 이것은 생성물 중에 산소 또는 질소가 포함되어 있기 때문이다.
- [0280] 그 Eu의 산화물 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분쇄한다(P4).
- [0281] 상기 분쇄한 원료의 Ba의 질화물 Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Si의 질화물 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si의 산화물 SiO<sub>2</sub>, Eu의 산화물 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 칭량하여 혼합한다(P5). 상기 원료는 소정의 배합비가 되도록 칭량한다.
- [0282] 다음에, Ba의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, Eu의 산화물의 혼합물을 소성한다(P6). 해당 혼합물을 도가니에 투입하여 소성을 실시한다.
- [0283] 혼합 및 소성에 의해, BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> : Eu으로 표시되는 산질화물 형광체를 얻을 수 있다(P7). 이 소성에 의한 기본 구성 원소의 반응식을 반응식 5에 나타낸다.
- [0284] <반응식 5>

- [0285]  $(1/3) Ba_3N_2 + (1/3) Si_3N_4 + SiO_2 + aEu_2O_3 \rightarrow BaSi_2O_2N_2 : Eu$
- [0286] 단, 이 조성은 배합 비율로부터 추정되는 대표 조성이며, 그 비율의 근방에서는 실용할만한 충분한 특성을 가진다. 또, 각 원료의 배합 비율을 변경함으로써, 목적으로 하는 형광체의 조성을 변경할 수 있다.
- [0287] 소성온도는 특별히 한정되지 않지만, 1200에서 1700℃의 범위에서 소성을 실시하는 것이 바람직하고, 1400에서 1700℃의 소성온도가 한층 더 바람직하다. 형광체(11)의 원료는 질화 붕소(BN) 재질의 도가니, 보트를 이용하여 소성을 실시하는 것이 바람직하다. 질화 붕소 재질의 도가니 외에, 알루미나( $Al_2O_3$ ) 재질의 도가니를 사용할 수도 있다.
- [0288] 또, 소성은 환원 분위기중에서 실시하는 것이 바람직하다. 환원 분위기는 질소 분위기, 질소-수소 분위기, 암모니아 분위기, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 등이다.
- [0289] 이상의 제조방법을 사용함으로써, 목적으로 하는 실시형태 6의 산질화물 형광체를 얻는 것이 가능하다.
- [0290] 또한  $Ba_xSi_yB_rO_zN_{((2/3)X+Y+T-(2/3)Z-a)} : Eu$ 으로 표시되는 산질화물 형광체는 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0291] 미리, Eu의 산화물에 B의 화합물  $H_3BO_3$ 를 건식 혼합한다. Eu의 화합물로서 산화 유로품을 사용하지만, 상술한 다른 구성 원소와 동일하게 금속 유로품, 질화 유로품 등도 사용 가능하다. 이 외, 원료 Eu은 이미드 화합물, 아미드 화합물을 이용할 수도 있다. 산화 유로품은 고순도의 것이 바람직하지만, 시판된 것도 사용할 수 있다. B의 화합물을 건식 혼합하는데, 습식 혼합할 수도 있다.
- [0292] B의 화합물  $H_3BO_3$ 를 예로 들어 산질화물 형광체의 제조방법을 설명하는데, B 이외의 성분 구성 원소에는 Li, Na, K 등이 있으며, 이들의 화합물, 예를 들면,  $LiOH \cdot H_2O$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ , RbCl, CsCl,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $HfCl_4$ ,  $MnO_2$ ,  $ReCl_5$ ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ,  $AgNO_3$ ,  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $GeO_2$ ,  $Sn(CH_3COO)_2$  등을 사용할 수 있다.
- [0293] Eu과 B의 혼합물을 분쇄한다. 분쇄 후의 Eu과 B의 혼합물의 평균 입경은 약 0.1 $\mu m$ 에서 15 $\mu m$ 인 것이 바람직하다.
- [0294] 상기 분쇄를 행한 후, 상술한  $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 의 제조공정과 거의 동일하게 Ba의 질화물, Si의 질화물, Si의 산화물, B를 함유하는 Eu의 산화물을 혼합한다. 상기 혼합 후, 소성을 실시하여 목적의 산질화물 형광체를 얻을 수 있다.
- [0295] 이상과 같이 구성되는 실시형태 6의 산질화물 형광체는 YAG계 형광체와 동등 이상의 안정성을 가지며, 실시형태 1과 동일한 작용 효과를 가진다.
- [0296] 또, 본 실시형태 6의 산질화물 형광체는 청록색 영역~녹색 영역에서 발광 피크를 가지는 발광 스펙트럼을 가지도록 그 조성 및 조성비를 선택하는 것이 가능하며, 특히 그 범위에 있어서 높은 발광 휘도 및 발광 효율을 실현할 수 있어 색조, 양자 효율 등도 폭넓게 조정할 수 있다.
- [0297] [실시예]
- [0298] 이하, 본 발명에 관련된 형광체, 발광장치에 대해 실시예를 들어 설명하는데, 이 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0299] 또한, 온도 특성은 25℃의 발광 휘도를 100%로 하는 상대 휘도로 나타낸다. 입경은 상술한 평균 입경을 나타내며, F. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.)라는 공기 투과법에 의한 값이다.
- [0300] 실시예 1~27은 실시형태 1의 산질화물 형광체에 관계된 실시예이다.
- [0301] <실시예 1 내지 5>
- [0302] 표 1은 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 1 내지 5의 특성을 나타낸다.
- [0303] 또, 도 3은 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체를  $Ex=400nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 4는 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체를  $Ex=460nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 5는 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 6은 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 7은 실시예 1의 산질화물 형광체를 촬영한

SEM(주사 전자현미경) 사진이다. 여기서, 색 이름과 색도 좌표와의 관계는 JIS Z8110를 참조한다.

표 1

	Ex=400nm			입경(μm)
	색조 x	색조 y	피크 파장(nm)	
실시예 1	0.434	0.543	561	3.5
실시예 2	0.433	0.543	561	4.0
실시예 3	0.349	0.608	539	4.0
실시예 4	0.352	0.604	539	3.5
실시예 5	0.182	0.55	509	3.5

	Ex=460nm		
	색조 x	색조 y	피크 파장(nm)
실시예 1	0.437	0.545	564
실시예 2	0.434	0.546	564
실시예 3	0.347	0.616	540
실시예 4	0.351	0.614	540
실시예 5	0.214	0.623	510

[0304]

[0305]

실시예 1은  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 산질화물 형광체이다. 실시예 2는  $\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 산질화물 형광체이다. 실시예 3은  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 산질화물 형광체이다. 실시예 4는  $\text{Sr}_{0.90}\text{Mg}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 산질화물 형광체이다. 실시예 5는  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 산질화물 형광체이다.

[0306]

실시예 1~5에서는 원료로서  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 사용하여, 이들 원료를 0.1~3.0μm로 분쇄한 후, 각각 이하와 같이 하였다.

[0307]

실시예 1

[0308]

우선, 이하와 같이 칭량한다.

[0309]

$\text{Ca}_3\text{N}_2$  : 6.01g

[0310]

$\text{Si}_3\text{N}_4$  : 5.99g

[0311]

$\text{SiO}_2$  : 7.36g

[0312]

$\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 0.66g

[0313]

상기 수량을 칭량한 후,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 실시예 1 내지 5에 있어서 Eu 농도는 0.43mol%이다.

[0314]

실시예 1에 있어서, 원료의 혼합 비율(몰비)은  $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 0.51 : 3.02 : 0.046$ 이다. 이 혼합 비율이 되도록,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ (분자량 148.3)을 6.01g,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ (분자량 140.3)을 5.99g,  $\text{SiO}_2$ (분자량 60.09)을 7.36g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (분자량 352.0)을 0.66g이 되도록 칭량하여 혼합을 행하였다.

[0315]

상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 붕소 도가니에 투입하여 약 1500℃에서 약 5시간 소성을 실시하였다.

[0316]

이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체를 얻었다. 얻어진 산질화물 형광체의 이론 조성은  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 이다.

- [0317] 실시예 1의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 19.3 중량%, N가 14.5 중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는 O : N = 1 : 0.75이다.
- [0318] 실시예에 관련된 산질화물 형광체는 질화 붕소 재질의 도가니를 이용하여 암모니아 분위기중에서 소성되어 있었다. 도가니로 금속제의 도가니를 사용하는 것은 그다지 바람직하다고는 할 수 없다. 금속제의 도가니를 사용했을 경우, 도가니가 침식되어 발광 특성의 저하를 일으킨다고 생각되기 때문이다. 따라서, 알루미나 등의 세라믹스제의 도가니를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0319] 실시예 2는 Ca의 일부를 Mg으로 치환한 산질화물 형광체이다. 실시예 2는 질화 마그네슘(Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)(고준도가가쿠제 98% MGI02PB)(분자량 101.0)을 이용하여, 원료의 혼합 비율(몰비)이 Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Si O<sub>2</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052가 되도록 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다.
- [0320] Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : 5.44g
- [0321] Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : 0.43g
- [0322] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 6.05g
- [0323] Si O<sub>2</sub> : 7.43g
- [0324] Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.67g
- [0325] 그리고, 실시예 1과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0326] 실시예 3은 실시예 1의 Ca을 Sr으로 치환한 산질화물 형광체이다. 실시예 3은 질화 스트론튬(Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)(분자량 290.9)을 이용하여, 원료의 혼합 비율(몰비)이 Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Si O<sub>2</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 0.51 : 3.02 : 0.046이 되도록 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다.
- [0327] Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : 9.14g
- [0328] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 4.65g
- [0329] Si O<sub>2</sub> : 5.71g
- [0330] Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.51g
- [0331] 실시예 3은 실시예 1과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다. 얻어진 실시예 3의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 15.3중량%, N가 11.2중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는 O : N = 1 : 0.73이다.
- [0332] 실시예 4는 실시예 2의 Ca을 Sr으로 치환한 산질화물 형광체이다. 실시예 4는 원료의 혼합 비율(몰비)이 Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : Si O<sub>2</sub> : Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 0.12 : 0.57 : 3.37 : 0.052가 되도록 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다.
- [0333] Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : 8.46g
- [0334] Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> : 0.34g
- [0335] Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 4.80g
- [0336] Si O<sub>2</sub> : 5.89g
- [0337] Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.53g
- [0338] 실시예 1과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0339] 실시예 5는 실시예 1의 Ca을 Ba으로 치환한 산질화물 형광체이다. 실시예 5는 질화 바륨(Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>)(분자량 316.

6)을 이용하여, 원료의 혼합 비율(몰비)이  $Ba_3N_2 : Si_3N_4 : SiO_2 : Eu_2O_3 = 1 : 0.76 : 0.22 : 0.033$ 이 되도록 잘게 부순 분말을 아래와 같은 수량으로 칭량하였다.

- [0340]  $Ba_3N_2 : 11.2g$
- [0341]  $Si_3N_4 : 3.77g$
- [0342]  $SiO_2 : 4.63g$
- [0343]  $Eu_2O_3 : 0.42g$
- [0344] 실시예 1과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0345] 실시예 1 내지 5의 소성품은 모두 결정성의 분체 또는 입체(粒體)이다. 입경은 거의 1~5 $\mu m$ 였다.
- [0346] 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼의 측정을 실시하였다. 측정의 결과, 490nm보다도 단파장 측에서 강하게 여기된다.
- [0347]  $Ex=460nm$ 로 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체를 여기하였다.  $Ex=460nm$ 는 청색 발광소자에서 잘 사용되는 파장역이므로, 그 파장역에서 여기를 행하였다. 그 결과, 실시예 1의 산질화물 형광체는 색조  $x=0.437$ , 색조  $y=0.545$ 의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 4의 산질화물 형광체는 색조  $x=0.351$ , 색조  $y=0.614$ 의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체 모두, 종래의 형광체보다도 높은 발광 효율을 나타내었다.
- [0348]  $Ex=400nm$ 로 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체를 여기하였다. 실시예 1의 산질화물 형광체는 색조  $x=0.434$ , 색조  $y=0.543$ 의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 3의 산질화물 형광체는 색조  $x=0.349$ , 색조  $y=0.608$ 의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 1 내지 5의 산질화물 형광체 모두, 종래의 형광체보다도 높은 발광 효율을 나타내었다.
- [0349] 또, 온도 특성은 매우 양호하였다. 온도 특성은 25℃의 발광 휘도를 100%로 하는 상대 휘도로 나타낸다. 입경은 F. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.)라고 하는 공기 투과법에 의한 값이다. 실시예 1 내지 5의 온도 특성은 100℃일 때 95~100%이다. 200℃일 때 65~90%였다.
- [0350] 이들 상기 산질화물 형광체의 X선 회절상을 측정할 바, 모두 샤프한 회절 피크를 나타내어, 얻어진 형광체가 규칙성을 가지는 결정성의 화합물인 것이 분명해졌다.
- [0351] <실시예 6 내지 15>
- [0352] 표 2는 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 6 내지 15의 특성을 나타낸다.
- [0353] 또, 도 8은 실시예 6 내지 10의 산질화물 형광체를  $Ex=400nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 9는 실시예 6 내지 10의 산질화물 형광체를  $Ex=460nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 10은 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체를  $Ex=400nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 11은 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체를  $Ex=460nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 12는 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 13은 실시예 11 내지 15의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

표 2

Ex=400nm 여기						
	Sr/Ca 몰비	발광 피크 파 장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 6	0/10	561	0.434	0.543	100.0	100.0
실시예 7	3/7	543	0.388	0.570	111.0	106.3
실시예 8	5/5	546	0.375	0.579	135.9	128.6
실시예 9	7/3	544	0.372	0.593	148.0	131.8
실시예 10	10/0	539	0.349	0.608	145.8	127.3

Ex=460nm 여기						
	Sr/Ca 몰비	발광 피크 파 장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 6	0/10	564	0.437	0.545	100.0	100.0
실시예 7	3/7	549	0.391	0.578	109.4	103.1
실시예 8	5/5	545	0.378	0.588	125.4	116.9
실시예 9	7/3	545	0.371	0.600	162.8	142.7
실시예 10	10/0	540	0.347	0.616	138.8	119.2

Ex=400nm 여기						
	Sr/Ca 몰비	발광 피크 파 장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 11	6/4	542	0.366	0.593	124.4	128.1
실시예 12	7/3	541	0.366	0.595	133.3	135.8
실시예 13	8/2	542	0.363	0.599	142.0	143.4
실시예 14	9/1	540	0.353	0.605	122.7	123.2
실시예 15	10/0	540	0.342	0.611	100.0	100.0

Ex=460nm 여기						
	Sr/Ca 몰비	발광 피크 파 장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 11	6/4	542	0.365	0.603	134.5	137.8
실시예 12	7/3	542	0.364	0.605	148.5	151.1
실시예 13	8/2	542	0.360	0.609	156.8	158.4
실시예 14	9/1	541	0.351	0.615	125.9	126.8
실시예 15	10/0	539	0.339	0.622	100.0	100.0

[0354]

[0355]

실시예 6 내지 10은 일반식  $Sr_xCa_{(1-x)}Si_2O_2N_2 : Eu$  ( $0 \leq x \leq 1$ )로 표시되는 산질화물 형광체이며, Sr 및 Ca의 몰비를 바꾸어 제조를 행하였다.

[0356]

실시예 6 내지 10은 실시예 1과 거의 같은 조건으로 산질화물 형광체의 제조를 행하였다. 원료는  $Sr_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 소정의 수량으로 칭량한 후,  $Sr_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 실시예 6 내지 15에 있어서 Eu 농도는 0.43mol%이다.

[0357]

상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 붕소 도가니에 투입하여 약 1450℃에서 약 5시간 소성을 실시하였다.

[0358]

이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체가 제조되었다.

[0359]

실시예 6 내지 10의 발광 휘도, 양자 효율은 실시예 6을 기준으로서 상대값으로 나타내고 있다.



- [0360] 이 결과로부터, 400nm 근방의 광원에서 실시예 6 내지 10을 여기시켰을 때, Sr과 Ca을 혼합시켰을 때의 쪽이 Ca 만일 때 보다도 높은 발광 휘도, 양자 효율을 나타내었다. 한편, 460nm 근방의 광원에서 실시예 6 내지 10을 여기시켰을 때, Sr : Ca = 7 : 3인 때가 가장 발광 효율이 높았다. 또, Ca의 일부를 치환하여 Sr을 늘려감에 따라 발광 효율의 향상을 도모할 수 있다. 또, Sr과 Ca의 몰비를 바꿈으로써 색조를 변화시키는 것이 가능하다.
- [0361] 실시예 11 내지 15는  $Sr_xCa_{(10-x)}Si_2O_7 : Eu$  ( $0 \leq x \leq 10$ )로 표시되는 산질화물 형광체이며, Sr 및 Ca의 몰비를 바꾸어 제조를 행하였다.
- [0362] 실시예 11 내지 15는 실시예 1과 거의 동일한 조건으로 산질화물 형광체의 제조를 행하였다. 원료는  $Sr_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 소정의 수량으로 칭량한 후,  $Sr_3N_2$ ,  $Ca_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 실시예 6 내지 15에 있어서 Eu 농도는 0.43mol%이다.
- [0363] 상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 봉소 도가니에 투입하여, 약 1550℃에서 약 5시간 소성을 실시하였다.
- [0364] 이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체가 제조되었다.
- [0365] 실시예 11 내지 15의 발광 휘도, 양자 효율은 실시예 15를 기준으로서 상대값으로 나타내고 있다.
- [0366] 이 결과로부터, 400nm 근방의 광원에서 실시예 11 내지 15를 여기시켰을 때, Sr과 Ca을 혼합시켰을 때의 쪽이 Sr만일 때 보다 높은 발광 휘도, 양자 효율을 나타내었다. 또, Sr : Ca의 몰비가, Sr : Ca = 6 : 4 내지 9 : 1인 때 발광 효율의 향상을 도모할 수 있다. 특히, Sr : Ca = 7 : 3 내지 8 : 2인 때가, 발광 휘도, 양자 효율 모두 높은 값을 나타내고 있다. 또한 Sr과 Ca의 몰비를 바꿈으로써 색조를 변화시키는 것이 가능하다.
- [0367] <실시예 16 내지 20>
- [0368] 표 3은 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 10, 16 내지 20의 특성을 나타낸다.
- [0369] 또, 도 14는 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체를  $Ex=400nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 15는 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체를  $Ex=460nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 16은 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 17은 실시예 10, 16 내지 20의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

표 3

Ex=400nm 여기						
	Sr/Ba 몰비	발광 피크 파 장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 10	10/0	539	0.349	0.608	100.0	100.0
실시예 16	8/2	549	0.388	0.581	84.3	86.6
실시예 17	6/4	556	0.404	0.556	77.5	83.2
실시예 18	4/6	553	0.411	0.552	36.1	40.9
실시예 19	2/8	524	0.269	0.595	19.9	22.5
실시예 20	0/10	496	0.142	0.464	25.9	45.8

Ex=460nm 여기						
	Sr/Ba 몰비	발광 피크 파 장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 10	10/0	540	0.347	0.616	100.0	100.0
실시예 16	8/2	548	0.386	0.590	95.8	97.8
실시예 17	6/4	558	0.408	0.571	87.6	92.7
실시예 18	4/6	558	0.417	0.559	47.4	53.5
실시예 19	2/8	527	0.293	0.621	13.6	15.2
실시예 20	0/10	497	0.120	0.532	37.8	64.2

[0370]

- [0371] 실시예 10, 16 내지 20은  $Sr_xBa_{(1-x)}Si_2O_2N_2 : Eu$  ( $0 \leq x \leq 1$ )로 나타나며, Sr과 Ba의 몰비를 바꾸어 제조를 행하였다.
- [0372] 실시예 10, 16 내지 20은 실시예 1과 거의 동일한 조건으로 산질화물 형광체의 제조를 행하였다. 원료는  $Sr_3N_2$ ,  $Ba_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 소정의 수량으로 칭량한 후,  $Sr_3N_2$ ,  $Ba_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 실시예 10, 16 내지 20에 있어서 Eu 농도는 0.43mol%이다.
- [0373] 상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 붕소 도가니에 투입하여 약 1450℃에서 약 5시간 소성을 실시하였다.
- [0374] 이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체가 제조되었다.
- [0375] 실시예 10, 16 내지 20은, 발광 휘도, 양자 효율은 실시예 10을 기준으로서 상대값으로 나타내고 있다.
- [0376] 이 결과로부터, 400nm, 460nm 근방의 광원에서 실시예 10, 16 내지 20을 여기시켰을 때, Sr : Ba = 2 : 8로 혼합시켰을 때보다, Sr : Ba = 6 : 4 내지 8 : 2로 혼합시켰을 때의 쪽이 높은 발광 휘도, 양자 효율을 나타내었다. 또, Ba의 일부를 치환하여 Sr을 늘려감에 따라서, 발광 효율의 향상을 도모할 수 있다. 또, Sr과 Ca의 몰비를 바꿈으로써 색조를 변화시키는 것이 가능하다. 또한, 실시예 20의  $BaSi_2N_2O_2 : Eu$ 은 496nm 근방에 발광 피크 파장을 가져 높은 발광 효율을 나타낸다. 실시예 20에 관련된 산질화물 형광체를 사용함으로써 백색계 발광장치의 연색성의 향상을 도모할 수 있다.
- [0377] <실시예 21 내지 24>
- [0378] 표 4는 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 21 내지 24의 특성을 나타낸다.
- [0379] 또, 도 18은 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체를  $E_x=400nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 19는 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체를  $E_x=460nm$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 20은 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 21은 실시예 21 내지 24의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

표 4

Ex=400nm 여기						
	Ca/Ba 몰비	발광 피크 파장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 21	8/2	570	0.456	0.502	100.0	100.0
실시예 22	6/4	593	0.508	0.462	54.5	63.2
실시예 23	4/6	542	0.353	0.425	42.6	52.1
실시예 24	2/8	493	0.254	0.389	56.4	69.2

Ex=460nm 여기						
	Ca/Ba 몰비	발광 피크 파장 (nm)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
실시예 21	8/2	582	0.480	0.504	100.0	100.0
실시예 22	6/4	586	0.511	0.476	70.7	79.5
실시예 23	4/6	590	0.502	0.471	24.1	29.9
실시예 24	2/8	492	0.343	0.474	7.8	12.8

[0380]

[0381] 실시예 21 내지 24는  $Ca_xBa_{(1-x)}Si_2O_2N_2 : Eu$  ( $0 \leq x \leq 1$ )로 나타나며, Ca 및 Ba의 몰비를 바꾸어 제조를 행하고 있다.

- [0382] 실시예 21 내지 24는 실시예 1과 거의 동일한 조건으로 산질화물 형광체의 제조를 행하였다. 원료는  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 소정의 수량으로 칭량한 후,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 균일하게 될 때까지 혼합하였다. 실시예 21 내지 24에 있어서 Eu 농도는 0.43mol%이다.
- [0383] 상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 붕소 도가니에 투입하여 약 1450℃에서 약 5시간 소성을 실시하였다.
- [0384] 이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체가 제조되었다.
- [0385] 실시예 21 내지 24는, 발광 휘도, 양자 효율은 실시예 21을 기준으로서 상대값으로 나타내고 있다.
- [0386] 이 결과로부터, 400nm 근방의 광원에서 실시예 21 내지 24를 여기시켰을 때, Ca : Ba = 4 : 6으로 혼합시켰을 때보다, Ca : Ba = 8 : 2로 혼합시켰을 때의 쪽이 높은 발광 휘도, 양자 효율을 나타내었다. 한편, 460nm 근방의 광원에서 실시예 21 내지 24를 여기시켰을 때, Ca : Ba = 2 : 8로 혼합시켰을 때보다, Ca : Ba = 8 : 2로 혼합시켰을 때의 쪽이 높은 발광 휘도, 양자 효율을 나타내었다. 또, Ca과 Ba의 몰비를 바꿈으로써, 색조를 변화시키는 것이 가능하다.
- [0387] <실시예 25 내지 27>
- [0388] 실시예 25 내지 27의 옥시나이트라이드 형광체에 대해 구조 해석을 실시하였다. 실시예 25의 조성은  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 실시예 26의 조성은  $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 실시예 27의 조성은  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 도 22는 사방정계를 도시하는 개략도이다. 도 23은 실시예 25의 옥시나이트라이드 형광체의 X선 회절패턴을 도시하는 도면이다. 도 24는 실시예 26의 옥시나이트라이드 형광체의 X선 회절패턴을 도시하는 도면이다. 도 25는 실시예 27의 옥시나이트라이드 형광체의 X선 회절패턴을 도시하는 도면이다.
- [0389] 이 결과로부터, 실리콘 나이트라이드계 형광체의 결정의 단위격자는 사방정계에 귀속된다. 사방정계는  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 이며, 서로 수직인 2회 대칭축 3개, 혹은 2회 대칭축과 교차하는 2개의 대칭면을 가진다.
- [0390] <실시예 28 : 발광장치>
- [0391] 상술한 산질화물 형광체를 이용하여, 실시예 28의 발광장치(도 1)를 제조하였다. 여기광원으로서 400nm의 발광 스펙트럼을 가지는 발광소자를 사용한다. 형광체는 실시예 1의  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ , 및  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 를 사용한다. 도 26은 본 발명에 관련된 발광소자를 도시하는 평면도이다. 도 27은 본 발명에 관련된 발광소자의 A-A'를 도시하는 단면도이다. 도 28은 실시예 28의 발광장치의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 29는 본 발명에 관련된 실시예 28의 발광장치의 색도 좌표를 도시하는 도면이다.
- [0392] 이하, 실시예 28의 발광소자에 대해 상세하게 설명한다.
- [0393] (발광소자)
- [0394] 사파이어(C면)로 이루어지는 기판(201)을 MOVPE의 반응 용기 내에 세트하여, 수소를 흘리면서 기판(201)의 온도를 약 1050℃까지 상승시켜 기판(201)의 클리닝을 행한다.
- [0395] 여기서, 본 실시예 28에서는 기판(201)으로 사파이어 기판을 이용하고 있지만, 기판(201)으로서 질화물 반도체와 다른 이종 기판, AlN, AlGaIn, GaN 등의 질화물 반도체 기판을 이용하여도 좋다. 이종 기판으로서는 예를 들면, C면, R면 및 A면 중 어느 하나를 주면으로 하는 사파이어, 스피넬( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )과 같은 절연성 기판, SiC(6H, 4H, 3C를 포함한다), ZnS, ZnO, GaAs, Si 및 질화물 반도체와 격자 정합하는 산화물 기판 등, 질화물 반도체를 성장시키는 것이 가능하고, 질화물 반도체와 다른 기판 재료를 이용할 수 있다. 바람직한 이종 기판으로서는 사파이어, 스피넬을 들 수 있다. 또, 이종 기판은 오프 앵글(off-angle)되어 있어도 좋아, 이 경우, 스텝형상으로 오프 앵글된 것을 이용하면 질화 갈륨으로 이루어지는 하지층(202)의 성장이 결정성 좋게 성장하기 때문에 바람직하다. 또한, 이종 기판을 이용하는 경우에는, 이종 기판 상에 소자 구조 형성전의 하지층(202)이 되는 질화물 반도체를 성장시킨 후, 이종 기판을 연마 등의 방법에 의해 제거하여, 질화물 반도체의 단층 기판으로서 소자 구조를 형성해도 좋고, 또, 소자 구조 형성 후에 이종 기판을 제거하는 방법이라도 좋다. GaN 기판 외에, AlN 등의 질화물 반도체의 기판을 이용하여도 좋다.

- [0396] (버퍼층)
- [0397] 계속해서, 기관(201)의 온도를 510℃까지 내려, 캐리어 가스로 수소, 원료 가스로 암모니아와 TMG(트리메틸 갈륨)을 이용하여, 기관(201) 상에 GaN으로 이루어지는 버퍼층(도시하지 않음)을 약 100옹스트롬의 막두께로 성장시킨다.
- [0398] (하지층)
- [0399] 버퍼층 성장 후, TMG만 멈추고, 기관(201)의 온도를 1050℃까지 상승시킨다. 1050℃가 되면, 마찬가지로 원료 가스로 TMG, 암모니아 가스를 이용하여 도핑하지 않은 GaN층을 2 $\mu$ m의 막두께로 성장시킨다.
- [0400] (n형층)
- [0401] 계속해서 1050℃에서, 마찬가지로 원료 가스로 TMG, 암모니아 가스를, 불순물 가스로 실란가스를 이용하여 Si을  $4.5 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  도핑한 GaN으로 이루어지는 n형층(203)을, n형층으로서 n층 전극(211a)을 형성하는 n층 콘택트층으로서 두께 3 $\mu$ m로 성장시킨다.
- [0402] (활성층)
- [0403] Si 도프 GaN으로 이루어지는 장벽층을 50옹스트롬의 막두께로 성장시키고, 계속해서 온도를 800℃로 하여, TMG, TMI, 암모니아를 이용하여 도핑하지 않은  $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 으로 이루어지는 우물층을 50옹스트롬의 막두께로 성장시킨다. 그리고 장벽+우물+장벽+우물...+장벽의 순서로 장벽층을 4층, 우물을 3층, 서로 번갈아 적층하여, 총 막두께 350옹스트롬의 다중 양자 우물구조로 이루어지는 활성층(204)을 성장시킨다.
- [0404] (p층 캐리어 가둠층)
- [0405] 다음에, TMG, TMA, 암모니아,  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ (시클로펜타디에닐마그네슘)을 이용하여 Mg을  $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$  도핑한  $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ 로 이루어지는 p층 캐리어 가둠층(205)을 막두께 100옹스트롬으로 성장시킨다.
- [0406] ( 제1 p형층)
- [0407] 계속하여, TMG, 암모니아,  $\text{Cp}_2\text{Mg}$ 을 이용하여 p형 불순물을 도핑한 GaN으로 이루어지는 제1 p형층(206)을 막두께 0.1 $\mu$ m로 성장시킨다.
- [0408] ( 제2 p형층)
- [0409] 제2 p형층으로서 표면에 p층 전극(210)을 형성하는 p층 콘택트층(208)을 형성한다. p층 콘택트층(208)은 전류 확산층(207) 위에 Mg을  $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  도핑한 p형 GaN을 150옹스트롬의 막두께로 성장시킨다. p층 콘택트층(208)은 p층 전극(210)을 형성하는 층이므로,  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$  이상의 고캐리어 농도로 하는 것이 바람직하다.  $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 보다도 낮으면 전극과 바람직한 오믹을 얻는 것이 어려워지는 경향이 있다. 또한 콘택트층의 조성을 GaN으로 하면, 전극 재료와 바람직한 오믹이 얻어지기 쉬워진다.
- [0410] 이상의 소자 구조를 형성하는 반응을 종료한 후, 온도를 실온까지 내리고, 추가로 질소 분위기중 웨이퍼를 반응 용기 내에서 700℃에서 어닐링을 행하여 p형층을 더욱 저저항화한다. 소자 구조를 형성한 웨이퍼를 장치로부터 꺼내어, 이하에 설명하는 전극 형성 공정을 실시한다.
- [0411] 어닐링 후, 웨이퍼를 반응 용기로부터 꺼내어, 최상층의 p층 콘택트층(208)의 표면에 소정의 마스크를 형성하여, RIE(반응성 이온 에칭) 장치로 p층 콘택트층(208)측으로부터 에칭을 실시하여, n층 콘택트층의 표면을 노출시켜 전극 형성면을 형성한다.
- [0412] p층 전극(210)으로서 Ni, Au을 순서로 적층하여, Ni/Au으로 이루어지는 p층 전극(210)을 형성한다. 또, 이 p층 전극(210)은 제2 p형층, p층 콘택트층(208)에 오믹 접촉시킨 오믹 전극이 된다. 이 때, 형성된 전극가지(210a)는 스트라이프형상의 발광부(209)의 폭을 약 5 $\mu$ m, 스트라이프형상의 전극가지(210a)의 폭을 약 3 $\mu$ m로 하여, 스트라이프형상의 발광부(209)와 전극가지(210a)를 서로 번갈아 형성한다. 또, p층 패드 전극이 형성되는 영역에는 p층 전극(210)을 일부만 형성하여, p층 패드 전극 위에 걸쳐서 형성하여 전기적으로 도통시킨다. 이 때, p층 패드 전극이 형성되는 영역에는, p층 전극(210)을 일부만 형성하여 p층 패드 전극(210b)을 p층 콘택트층(208)의 표면상에 형성하고, 일부를 p층 전극(210) 위에 걸쳐서 형성하여 전기적으로 도통시킨다. 이 때, p층

패드 전극(210b)이 설치되는 p층 콘택트층(208)의 표면은, p층 전극(210)과 p층 콘택트층(208)은 오믹 접촉시키지 않고 쇼트 키 장벽이 양자간에 형성되어, p층 패드 전극(210b)의 형성부로부터는 직접 소자 내부에 전류가 흐르지 않고, 전기적으로 접속된 전극가지(210a)를 통하여 전류를 소자 내부에 주입하는 구조가 된다.

- [0413] 계속하여, n형층(203)을 노출시킨 노출면(203a)에 n층 전극(211a)을 형성한다. n층 전극(211a)은 Ti, Al을 적층하여 형성한다.
- [0414] 여기서, n층 전극(211a)은 n형층(203)의 노출면(203a)에 오믹 접촉시킨 오믹 전극이 된다. 오믹용의 p층 전극(210), n층 전극(211a)을 형성한 후, 열처리로 어닐링하여 각 전극을 오믹 접촉시킨다. 이 때 얻어지는 p층의 오믹 전극은 활성층(204)의 발광을 거의 투과 하지 않는 불투광성 막이 된다.
- [0415] 계속해서, 상기 p층 전극(210), n층 전극(211a)의 일부, 또는 전부를 제외한 표면 전체에, 즉, n형층(203)의 노출면(203a) 및 이 노출면(203a)의 측면 등의 소자 표면 전체에 SiO<sub>2</sub>로 이루어지는 절연막을 형성한다. 절연막 형성 후, 절연막으로부터 노출된 p층 전극(210), n층 전극(211a)의 표면에 각각 본딩용의 패드 전극을 형성하여, 각 오믹용의 전극에 전기적으로 도통시킨다. p층 패드 전극(210b), n층 패드 전극(211b)은 각 오믹용의 전극 위에, Ni, Ti, Au를 적층하여 각각 형성한다.
- [0416] 마지막으로, 기판(201)을 분할하여 한 번의 길이가 300 $\mu$ m인 발광소자를 얻는다.
- [0417] 얻어진 발광소자는 발광 피크 파장이 약 400nm이다.
- [0418] 실시예 28의 발광장치의 특성을 표 5에 나타낸다.

표 5

	전류 If(mA)	전압 Vf(V)	방사분석 Radiometric(mW)	광도 측정 Photometric(Im)	피크파장 Peak(nm)
발광장치	20	3.4	6.2	1.84	464
색조 x	색조 y	색온도 Tcp(K)	평균 연색 성 Ra	램프 효율 (Im/W)	
0.356	0.368	4690	82.2	27.1	

- [0419]
- [0420] 이에 따라, 실시예 28의 발광장치는 백색역에 발광색을 나타낸다. 실시예 28의 발광장치는 360~430nm, 430~500nm, 500~730nm에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 보다 구체적으로는, 390~410nm, 455~475nm, 550~600nm에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 나타낸다. 400nm 여기의 발광소자에 의해 여기된 형광체는, 실시예 1의 CaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu은 녹색계 영역에, Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>8</sub>:Eu은 황색에서 적색계의 영역에, (Ca<sub>0.93</sub>, Eu<sub>0.05</sub>, Mn<sub>0.02</sub>)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>은 청색계 영역에, 각각 발광 피크 파장을 가진다. 이들 형광체의 광의 혼색에 의해 백색계 영역에 발광색을 나타낸다. 이들 형광체의 배합량을 변경함으로써 여러 가지 색미의 백색광을 발한다. 따라서, 여기광원으로서 자외광을 이용하여 소정의 백색광을 가지는 발광장치를 제조하는 경우, 형광체의 종류, 배합비 등을 변경하는 것만으로 발광색을 변경할 수 있다.
- [0421] <실시예 29 : 발광장치 >
- [0422] 실시예 29의 발광장치는 여기광원으로 발광 피크 파장이 460nm의 발광소자를 이용한 백색 발광장치이다. 실시예 29의 발광장치도 도 1에 도시하는 구조를 가지고 있다.
- [0423] 즉, 실시예 29의 발광장치는 사파이어 기판(1) 상에 n형 및 p형의 GaN층의 반도체층(2)이 형성되며, 상기 n형 및 p형의 반도체층(2)에 전극(3)이 설치되며, 상기 전극(3)은 도전성 와이어(14)에 의해 리드 프레임(13)과 도전 접속되어 있다. 발광소자(10)의 상부는 형광체(11) 및 코팅 부재(12)로 덮이고, 리드 프레임(13), 형광체(11) 및 코팅 부재(12) 등의 외주를 몰드 부재(15)로 덮고 있다. 반도체층(2)은 사파이어 기판(1) 상에 n<sup>+</sup>GaN:Si, n-AlGaIn:Si, n-GaN, GaInN<sub>0.99</sub>QWs, p-GaN:Mg, p-AlGaIn:Mg, p-GaN:Mg의 순서로 적층되어 이루어진다. 상기 n<sup>+</sup>GaN:Si층의 일부는 에칭되어 n형 전극이 형성되어 있다. 상기 p-GaN:Mg층 상에는 p형

전극이 형성되어 있다. 리드 프레임(13)은 철합유 동을 이용한다. 마운트 리드(13a)의 상부에는 발광소자(10)를 적재하기 위한 컵이 설치되어 있으며, 이 컵의 거의 중앙부의 바닥면에 상기 발광소자(10)가 다이본딩되어 있다. 도전성 와이어(14)에는 금을 이용하며 전극(3)과 도전성 와이어(14)를 도전 접속하기 위한 범프(4)에는 Ni도금을 실시한다. 코팅 부재(12)에는 에폭시 수지와 확산제, 티탄산 바륨, 산화 티탄 및 상기 형광체(11)를 소정의 비율로 혼합한 것을 이용한다. 몰드 부재(15)는 에폭시 수지를 이용한다. 이 포탄형의 발광장치(1)는 몰드 부재(15)의 반경 2~4mm, 높이 약 7~10mm의 상부가 반구의 원통형이다.

[0424] 실시예 29의 발광장치에 전류를 흘리면, 거의 460nm에 발광 피크 파장이 있는 청색 발광소자(10)가 발광한다. 이 청색광을, 반도체층(2)을 덮는 형광체(11)가 색조 변환을 행한다. 그 결과, 백색으로 발광하는 실시예 29의 발광장치를 제공할 수 있다.

[0425] 본 발명에 관련된 실시예 29의 발광장치의 형광체(11)는 실시예 1의 산질화물 형광체와  $\text{CaSrSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 질화물 형광체를 혼합한 형광체(11)를 이용한다. 상기 형광체(11)는 코팅 부재(12)와 함께 혼합되어 있다.

[0426] 실시예 29의 발광장치는 발광소자(10)의 광의 일부가 투과한다. 또, 발광소자(10)의 광의 일부가 형광체(11)를 여기하고, 이 형광체(11)는 파장 변환을 행하여, 산질화물 형광체의 녹색광, 질화물 형광체의 황적에서 적색의 광을 발한다. 이들 발광소자(10)로부터의 청색광, 산질화물 형광체로부터의 녹색광, 및 질화물 형광체의 황적에서 적색광의 광의 혼합에 의해, 백색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다.

[0427] <실시예 30 : 발광장치>

[0428] 도 30은 본 발명에 관련된 실시예 30의 캡 타입의 발광장치를 도시하는 도면이다.

[0429] 실시예 30의 발광장치를 도시하는 도 30에 있어서 실시예 28의 발광장치에서의 부재와 동일한 부재에는 동일한 부호를 붙여 그 설명을 생략한다. 발광소자(10)는 400nm에 발광 피크 파장을 가지는 발광소자를 사용한다.

[0430] 실시예 30의 발광장치는 실시예 28의 발광장치의 몰드 부재(15)의 표면에 형광체(도시하지 않음)를 분산시킨 광투과성 수지로 이루어지는 캡(16)을 씌움으로써 구성된다.

[0431] 마운트 리드(13a)의 상부에 발광소자(10)를 적재하기 위한 컵이 설치되어 있으며, 그 컵의 거의 중앙부의 바닥면에 상기 발광소자(10)가 다이본딩되어 있다. 실시예 30의 발광장치에서는 상기 컵의 상부에 발광소자(10)를 덮도록 형광체(11)가 설치되어 있는데, 실시예 30의 발광장치에서는 캡(16)에만 형광체를 함유시키도록 해도 좋다. 발광소자(10) 상에 형광체(11)를 설치하지 않도록 하면, 발광소자(10)에서 발생하는 열의 영향을 형광체가 직접 받지 않게 된다.

[0432] 캡(16)에서는 한층 더 형광체를 광투과성 수지에 균일하게 분산시키고 있다. 이 형광체를 함유하는 광투과성 수지를 몰드 부재(15)의 형상에 감합하는 형상으로 성형하고 있다. 또는, 소정의 형틀 내에 형광체를 함유하는 광투과성 수지를 넣은 후, 발광장치(1)를 그 형틀 내로 밀어 넣어 성형하는 제조방법도 가능하다. 캡(16)의 광투과성 수지의 구체적 재료로서는, 에폭시 수지, 우레아수지, 실리콘 수지 등의 온도 특성, 내후성이 뛰어난 투명 수지, 실리카 졸, 유리, 무기 바인더 등이 이용된다. 상기한 외에, 멜라민 수지, 페놀 수지 등의 열경화성 수지를 사용할 수 있다. 또, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌 등의 열가소성 수지, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 세그먼트화 폴리우레탄 등의 열가소성 고무 등도 사용할 수 있다. 또, 형광체와 함께 확산제, 티탄산 바륨, 산화 티탄, 산화 알루미늄 등을 함유시켜도 좋다. 또, 광 안정화제나 착색제를 함유시켜도 좋다. 캡(16)에 함유시키는 형광체는  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 의 질화물 형광체와  $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 의 형광체를 사용한다. 마운트 리드(13a)의 컵 안에 이용되는 형광체(11)는 실시예 3의 산질화물 형광체를 이용한다. 그러나, 캡(16)에 형광체를 이용하기 때문에, 산질화물 형광체를 캡(16)에 함유시키도록 하여, 마운트 리드(13a)의 컵 안은 코팅 부재(12)만으로 하는 구조라도 좋다.

[0433] 이와 같이 구성된 발광장치는 발광소자(10)로부터 방출되는 광의 일부는 형광체(11)의 산질화물 형광체를 여기하여, 녹색의 광이 산질화물 형광체에 의해 발광된다. 또, 발광소자(10)로부터 방출되는 광의 일부, 또는 산질화물 형광체로부터 방출되는 광의 일부가 캡(16)의 형광체를 여기하여, 청색과 황색에서 적색으로 발광한다. 이에 따라, 산질화물 형광체의 녹색광과, 캡(16)의 형광체의 청색과 황색에서 적색광이 혼합하여, 결과적으로 캡(16)의 표면으로부터는 백색계의 광이 외부로 방출된다.

[0434] 이하의 실시예 31~79는 각각 본 발명에 관련된 산질화물 형광체에 관계되는 실시예이다.

[0435] (실시예 31 내지 56)

[0436] 표 6은 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 31 내지 56의 특성을 나타낸다.

[0437] 또, 도 32는 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다. 여기광원은 400nm 근방의 광이다. 도 33은 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다. 여기광원은 460nm 근방의 광이다. 도 34는 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 색조 변화를 도시하는 CIE색도도이다. 도 35는 도 34를 확대한 CIE색도도이다. 도 36은 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 37은 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 38은 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 39는 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 40a는 실시예 36의 산질화물 형광체를 1000배로 촬영한 SEM(주사전자현미경) 사진이다. 도 40b는 실시예 36의 산질화물 형광체를 5000배로 촬영한 SEM 사진이다. 도 40c는 실시예 36의 산질화물 형광체를 10000배로 촬영한 SEM 사진이다.

표 6

	Ex=400nm					양자 효율 Q(%)
	Eu의 배합비x	색조 x	색조 y	발광 휘도 Y(%)	에너지 효율 E(%)	
실시예 31	0.01	0.333	0.614	81.0	81.7	81.0
실시예 32	0.015	0.340	0.612	87.2	87.8	87.3
실시예 33	0.02	0.341	0.612	95.1	95.5	94.9
실시예 34	0.025	0.345	0.609	97.3	97.5	96.9
실시예 35	0.03	0.349	0.608	97.7	98.1	97.9
실시예 36	0.035	0.356	0.604	100.0	100.0	100.0
실시예 37	0.04	0.356	0.604	97.9	98.4	98.5
실시예 38	0.045	0.363	0.600	97.4	97.7	97.9
실시예 39	0.05	0.367	0.598	95.4	95.8	96.2
실시예 40	0.07	0.378	0.590	89.0	90.1	91.2
실시예 41	0.08	0.387	0.584	89.6	91.1	92.4
실시예 42	0.1	0.394	0.579	87.3	89.5	91.4
실시예 43	0.12	0.405	0.571	85.5	88.1	90.4
실시예 44	0.14	0.416	0.562	84.8	88.8	91.5
실시예 45	0.18	0.422	0.558	84.8	89.5	92.4
실시예 46	0.18	0.425	0.556	79.9	84.3	87.0
실시예 47	0.2	0.430	0.552	72.5	76.5	79.5
실시예 48	0.22	0.438	0.546	71.7	76.3	79.5
실시예 49	0.24	0.442	0.543	68.8	73.7	77.0
실시예 50	0.26	0.446	0.539	61.1	66.2	69.2
실시예 51	0.28	0.450	0.536	57.7	62.9	66.1
실시예 52	0.3	0.449	0.537	48.3	52.9	55.4
실시예 53	0.4	0.462	0.526	38.6	43.4	45.9
실시예 54	0.5	0.471	0.519	31.0	35.7	38.0
실시예 55	0.6	0.476	0.514	23.0	26.9	28.7
실시예 56	0.7	0.482	0.508	16.6	20.2	21.8

[0438]

		Ex=460nm				
	Eu의 배합비 <sub>x</sub>	색조 x	색조 y	발광 휘도 Y(%)	에너지 효율 E(%)	양자 효율 Q(%)
실시예 31	0.01	0.334	0.623	59.6	57.4	55.0
실시예 32	0.015	0.339	0.620	67.0	64.6	62.2
실시예 33	0.02	0.340	0.621	81.5	78.0	75.0
실시예 34	0.025	0.343	0.618	83.2	79.8	77.0
실시예 35	0.03	0.347	0.616	84.3	81.0	78.1
실시예 36	0.035	0.352	0.614	94.1	89.8	86.7
실시예 37	0.04	0.354	0.612	91.2	87.4	84.5
실시예 38	0.045	0.358	0.610	96.3	92.2	89.2
실시예 39	0.05	0.363	0.607	96.6	92.7	89.9
실시예 40	0.07	0.375	0.597	97.1	94.0	92.0
실시예 41	0.08	0.380	0.593	97.7	95.0	93.0
실시예 42	0.1	0.390	0.586	97.4	95.4	94.2
실시예 43	0.12	0.400	0.578	100.0	98.5	97.9
실시예 44	0.14	0.408	0.571	99.6	99.1	98.7
실시예 45	0.18	0.414	0.566	99.4	100.0	100.0
실시예 46	0.18	0.417	0.564	95.2	95.9	96.0
실시예 47	0.2	0.424	0.559	89.3	90.2	90.8
실시예 48	0.22	0.430	0.555	91.5	93.4	94.2
실시예 49	0.24	0.434	0.551	87.0	89.1	90.1
실시예 50	0.26	0.438	0.547	78.2	81.0	82.1
실시예 51	0.28	0.441	0.545	73.9	77.0	78.3
실시예 52	0.3	0.441	0.545	61.4	63.6	64.6
실시예 53	0.4	0.453	0.535	53.3	56.3	57.7
실시예 54	0.5	0.460	0.529	43.7	46.9	48.4
실시예 55	0.6	0.466	0.524	33.6	36.6	37.8
실시예 56	0.7	0.471	0.518	23.4	26.5	27.6

[0439]

[0440]

실시예 31 내지 56은  $SrSi_2O_2N_2 : Eu$ 이다. 400nm 근방의 여기광원을 이용하여 실시예 31 내지 56을 조사했을 때, 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율이 가장 높은 실시예 36을 기준으로 하여, 다른 실시예의 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율은 그 상대값으로 나타낸다. 460nm 근방의 여기광원을 이용하여 실시예 31 내지 56을 조사했을 때, 발광 휘도가 가장 높은 실시예 43을 기준으로 하여 다른 실시예의 발광 휘도는 그 상대값으로 나타낸다. 또, 에너지 효율, 양자 효율이 가장 높은 실시예 45를 기준으로 하여 다른 실시예의 에너지 효율, 양자 효율은 그 상대값으로 나타낸다.

[0441]

우선, 원료는  $Sr_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 각각 0.1~3.0 $\mu m$ 로 분쇄하였다. 분쇄 후, 실시예 31 내지 56은 소정의 수량이 되도록 칭량을 실시하였다. Sr의 일부는 Eu으로 치환되기 때문에, 산질화물 형광체는 일반식  $Sr_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2(0 < x < 1)$ 로 나타낸다.

[0442]

상기 수량을 칭량한 후, 소정 수량의  $Sr_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 질소 분위기중, 글로브 박스내에서 균일하게 될 때까지 혼합하였다.

[0443]

실시예 35에 있어서, 원료의 혼합 비율(몰비)은,  $Sr_3N_2 : Si_3N_4 : SiO_2 : Eu_2O_3$ 이  $Sr : Si : O : Eu = 0.97 : 2 : 2 : 0.03$ 이다. 이 혼합 비율이 되도록  $Sr_3N_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$ 을 칭량하여 혼합을 행하였다. 실시예 31 내지 56은 소정의 몰비가 되도록,  $Sr_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2$ 의 Sr농도 및 Eu의 배합비를 변화시켰다. 표에 있어서의 Eu의 배합비는 Eu의 몰비를 나타낸다.

[0444]

상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 봉소 도가니에 투입하여 약 1500℃에서 약 5시간 소성을 실시하였다.

[0445]

이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체를 얻었다. 얻어진 산질화물 형광체의 원료 배합비로부터의 이론 조성은  $Sr_{(1-x)}Eu_xSi_2O_2N_2(0 < x < 1)$ 이다.

[0446]

실시예 35의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 15.3 중량%, N가 10.1 중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는  $O : N = 1 : 0.66$ 이다.



- [0447] 실시예 31 내지 56에 관련된 산질화물 형광체는 질화 붕소 재질의 도가니를 이용하여 암모니아 분위기중에서 소성을 실시하고 있다. 도가니로 금속제의 도가니를 사용하는 것은 그다지 바람직하다고는 할 수 없다. 예를 들면, Mo제 도가니를 사용했을 경우, 이 도가니가 침식되어 발광 특성의 저하를 일으키는 것이 생각되기 때문이다. 따라서, 알루미늄 등의 세라믹스제 도가니를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0448] 실시예 31 내지 56의 소성품은 모두 결정성의 분체 또는 입체이다. 입경은 거의 1~5 $\mu$ m였다.
- [0449] 실시예 31 내지 56의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 측정의 결과, 290nm에서 490nm로 강하게 여기된다.
- [0450] Ex=400nm로 실시예 31 내지 56의 산질화물 형광체를 여기하였다. 실시예 31의 산질화물 형광체는 색조 x=0.333, 색조 y=0.614의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 36의 산질화물 형광체는 색조 x=0.356, 색조 y=0.604의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 색도 좌표에 있어서, Eu의 배합비를 늘려 가면, 색조 x는 오른쪽 방향으로, 색조 y는 아래쪽 방향으로 시프트해 나간다. 발광 휘도는 Eu의 배합비를 늘려 가면, 서서히 발광 휘도가 높아져 실시예 36일 때에 발광 휘도가 가장 높아졌다. Eu의 배합비를 더 늘려 가면, 발광 휘도가 저하해 간다. 한편, 양자 효율은 Eu의 배합비를 늘려 가면, 서서히 양자 효율이 높아져 실시예 36일 때에 양자 효율이 가장 높아졌다. Eu의 배합비를 더 늘려 가면, 양자 효율이 저하해 간다. 여기서, 실시예 31 내지 47은 높은 발광 휘도 및 높은 양자 효율을 유지하면서 소량의 색조를 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.
- [0451] Ex=460nm로 실시예 31 내지 56의 산질화물 형광체를 여기하였다. Ex=460nm는 청색계 발광소자에서 잘 사용되는 파장역이기 때문에, 이 파장역에서 여기를 행하였다. 그 결과, 실시예 31의 산질화물 형광체는 색조 x=0.334, 색조 y=0.623의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 색도 좌표에 있어서, Eu의 배합비를 늘려 가면, 색조 x는 오른쪽 방향으로, 색조 y는 아래쪽 방향으로 시프트해 나간다. 실시예 43의 산질화물 형광체는 색조 x=0.400, 색조 y=0.578의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 또, Eu의 배합비를 늘려 가면, 서서히 발광 휘도가 높아져 실시예 43일 때에 발광 휘도가 가장 높아졌다. 또한 Eu의 배합비를 늘려 가면 발광 휘도가 저하해 간다. 한편, 양자 효율은 Eu의 배합비를 늘려 가면, 서서히 양자 효율이 높아져 실시예 45일 때에 양자 효율이 가장 높아졌다. 또한 Eu의 배합비를 늘려 가면, 양자 효율이 저하해 간다. 여기서, 실시예 32 내지 51은 높은 발광 휘도 및 높은 양자 효율을 유지하면서 소량의 색조를 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.
- [0452] 또, 실시예 31 내지 56의 산질화물 형광체의 온도 특성은 매우 양호하였다. 온도 특성은 25℃의 발광 휘도를 100%로 하는 상대 휘도로 나타낸다. 입경은 F. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.)라고 하는 공기 투과법에 의한 값이다. 실시예 31 내지 56의 온도 특성은 100℃일 때 85%이상이다. 200℃일 때 55% 이상이었다.
- [0453] 이들 상기 산질화물 형광체의 X선 회절상을 측정한 바, 모두 샤프한 회절 피크를 나타내어, 얻어진 형광체가 규칙성을 가지는 결정성의 화합물인 것이 분명해졌다. 이 결정 구조는 사방정이었다.
- [0454] (실시예 57 내지 70)
- [0455] 표 7은 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 57 내지 70의 특성을 나타낸다.
- [0456] 또, 도 41은 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다. 여기광원은 400nm 근방의 광이다. 도 42는 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다. 여기광원은 460nm 근방의 광이다. 도 43은 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 색조 변화를 도시하는 CIE색도도이다. 도 44는 도 43을 확대한 CIE색도도이다. 도 45는 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 46은 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 47은 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 48은 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

표 7

		Ex=400nm			
		Eu의 배합비 x	발광 피크 (nm)	색조 x	색조 y
실시예 57		0.01	558	0.442	0.549
실시예 58		0.02	559	0.428	0.546
실시예 59		0.03	559	0.433	0.543
실시예 60		0.06	565	0.444	0.536
실시예 61		0.09	566	0.451	0.530
실시예 62		0.12	564	0.456	0.526
실시예 63		0.15	566	0.460	0.524
실시예 64		0.2	567	0.464	0.522
실시예 65		0.3	567	0.473	0.516
실시예 66		0.4	570	0.485	0.506
실시예 67		0.5	580	0.499	0.494
실시예 68		0.6	572	0.502	0.492
실시예 69		0.7	574	0.500	0.494
실시예 70		0.8	572	0.497	0.496

	Eu의 배합비 x	피크 강도 (°)	발광 휘도 Y(%)	에너지 효율 E(%)	양자 효율 Q(%)
실시예 57	0.01	99.3	99.4	98.7	98.5
실시예 58	0.02	100.0	100.0	100.0	100.0
실시예 59	0.03	94.3	94.1	94.6	95.0
실시예 60	0.06	76.8	76.5	78.7	79.6
실시예 61	0.09	70.0	69.5	72.7	74.1
실시예 62	0.12	73.1	72.7	77.2	78.8
실시예 63	0.15	74.0	72.9	77.2	79.0
실시예 64	0.2	79.2	77.1	81.7	83.7
실시예 65	0.3	80.2	76.6	82.0	84.3
실시예 66	0.4	71.3	67.8	76.0	79.0
실시예 67	0.5	69.4	65.4	76.2	79.9
실시예 68	0.6	48.7	45.1	51.7	53.9
실시예 69	0.7	49.4	45.8	51.9	54.1
실시예 70	0.8	28.7	26.9	30.2	31.4

[0457]

[0458]

실시예 57 내지 70은  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 으로 표시되는 산질화물 형광체이다. 400nm 근방의 여기광원을 이용하여 실시예 57 내지 70을 조사했을 때, 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율이 가장 높은 실시예 58을 기준으로 하여, 다른 실시예의 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율은 그 상대값으로 나타낸다. 460nm 근방의 여기광원을 이용하여 실시예 57 내지 70을 조사했을 때, 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율이 가장 높은 실시예 65를 기준으로 하여, 다른 실시예의 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율은 그 상대값으로 나타낸다.

[0459]

원료는  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 사용하였다. 이들 원료를 실시예 31과 동일한 제조방법을 이용하여 실시예 57 내지 70의 산질화물 형광체의 제조를 행하였다. 상기 원료를 소정의 몰비가 되도록 제조를 행하였다. 얻어진 산질화물 형광체의 이론 조성은  $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Eu}_x\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2 (0 < x < 1)$ 이다. Ca의 일부는 Eu으로 치환되어 있다. 표에 있어서의 Eu의 배합비는 Eu의 몰비를 나타낸다.

[0460]

실시예 58의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 19.5 중량%, N가 17.5 중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는 O : N = 1 : 0.90이다.

[0461]

실시예 57 내지 70의 소성품은 모두 결정성의 분체 또는 입체이다. 입경은 거의 1~8 $\mu\text{m}$ 였다.

[0462]

실시예 57 내지 70의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 측정의 결과, 290nm에서 520nm로 강하게 여기된다.

[0463]

Ex=400nm로 실시예 57 내지 70의 산질화물 형광체를 여기하였다. 실시예 58의 산질화물 형광체는 색조 x=0.428, 색조 y=0.546의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 57의 산질화물 형광체는 색조 x=0.422, 색조 y=0.549의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 색도 좌표에 있어서, Eu의 배합비를 늘려 가면, 색조 x는 오른쪽 방향으로, 색조 y는 아래쪽 방향으로 시프트해 나간다. 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율은 실시예 58일 때

가 가장 높다. 여기서, 실시예 57 내지 67은 높은 발광 휘도 및 높은 양자 효율을 유지하면서, 소망의 색조를 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.

[0464] Ex=460nm로 실시예 57 내지 70의 산질화물 형광체를 여기하였다. Ex=460nm는 청색계 발광소자에서 잘 사용되는 파장역이기 때문에, 그 파장역에서 여기를 행하였다. 그 결과, 실시예 65의 산질화물 형광체는 색조  $x=0.464$ , 색조  $y=0.524$ 의 황색 영역에 발광색을 가진다. 색도 좌표에 있어서, Eu의 배합비를 늘려 가면, 색조  $x$ 는 오른쪽 방향으로, 색조  $y$ 는 아래쪽 방향으로 시프트해 나간다. 또한, Eu의 배합비를 늘려 가면 서서히 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율이 높아져 실시예 65일 때에 발광 휘도가 가장 높아졌다. Eu의 배합비를 더 늘려 가면, 발광 휘도가 저하해 간다. 여기서, 실시예 57 내지 69는 높은 발광 휘도 및 높은 양자 효율을 유지하면서 소망의 색조를 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.

[0465] 이들 상기 산질화물 형광체의 X선 회절상을 측정한 바, 모두 샤프한 회절 피크를 나타내어, 얻어진 형광체가 규칙성을 가지는 결정성의 화합물인 것이 분명해졌다. 이 결정 구조는 사방정이었다.

[0466] (실시예 71 내지 78)

[0467] 표 8은 본 발명에 관련된 산질화물 형광체의 실시예 71 내지 78의 특성을 나타낸다.

[0468] 또, 도 49는 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 피크 강도의 변화를 도시하는 도면이다. 여기광원은 400nm와 460nm 근방의 광이다. 도 50은 산질화물 형광체의 조성에 포함되는 부활제(R)의 함유량의 변화에 의한 발광 효율의 변화를 도시하는 도면이다. 여기광원은 Ex=400nm이다. 도 51은 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 52는 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 53은 산질화물 형광체의 규격화된 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 54는 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

표 8

		Ex = 40nm			
	Eu의 배합비 <sub>x</sub>	발광 피크 (nm)	색조 x	색조 y	피크 강도 (°)
실시예 71	0.01	495	0.090	0.458	100.3
실시예 72	0.02	496	0.101	0.485	100.0
실시예 73	0.03	497	0.116	0.507	90.1
실시예 74	0.04	498	0.113	0.504	89.2
실시예 75	0.05	499	0.132	0.521	83.6
실시예 76	0.1	498	0.247	0.477	22.5
실시예 77	0.15	518	0.289	0.556	8.4
실시예 78	0.2	531	0.317	0.599	5.7

	Eu의 배합비 <sub>x</sub>	발광 휘도 Y(%)	에너지 효율 E(%)	양자 효율 Q(%)
실시예 71	0.01	90.8	96.6	96.0
실시예 72	0.02	100.0	100.0	100.0
실시예 73	0.03	102.3	96.0	96.5
실시예 74	0.04	95.7	92.1	92.6
실시예 75	0.05	102.9	92.9	94.1
실시예 76	0.1	54.4	42.3	45.0
실시예 77	0.15	40.3	23.7	25.5
실시예 78	0.2	27.7	14.2	15.3

		Ex = 460nm	
	Eu의 배합비 <sub>x</sub>	발광 피크 (nm)	피크 강도 (°)
실시예 71	0.01	495	95.2
실시예 72	0.02	496	100.0
실시예 73	0.03	498	94.2
실시예 74	0.04	498	96.7
실시예 75	0.05	499	93.3
실시예 76	0.1	500	28.2
실시예 77	0.15	504	9.1
실시예 78	0.2	536	4.0

[0469]

[0470]

실시예 71 내지 78은 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu이다. 400nm 근방의 여기광원을 이용하여 실시예 71 내지 78을 조사했을 때, 실시예 72를 기준으로 하여 다른 실시예의 피크 강도, 발광 휘도, 에너지 효율, 양자 효율은 그 상대값으로 나타낸다. 460nm 근방의 여기광원을 이용하여 실시예 71 내지 78을 조사했을 때, 실시예 72를 기준으로 하여 다른 실시예의 피크 강도는 그 상대값으로 나타낸다.

[0471]

원료는 Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 사용하였다. 이들 원료를 실시예 31과 동일한 제조방법을 이용하여 실시예 71 내지 78의 산질화물 형광체의 제조를 행하였다. 상기 원료를 소정의 몰비가 되도록 제조를 행하였다. 얻어진 산질화물 형광체의 이론 조성은 Ba<sub>(1-x)</sub>Eu<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(0<x<1)이다. Ba의 일부는 Eu으로 치환되어 있다. 표에 있어서의 Eu의 배합비는 Eu의 몰비를 나타낸다.

[0472]

실시예 72의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 11.3 중량%, N가 10.6 중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는 O:N = 1:0.94이다.

[0473]

실시예 71 내지 78의 소성품은 모두 결정성의 분체 또는 입체이다. 입경은 거의 1~8μm였다.

[0474]

실시예 71 내지 78의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 측정의 결과, 290nm에서 480nm보다 장파장 영역까지 강하게 여기된다.

- [0475] Ex=400nm로 실시예 71 내지 78의 산질화물 형광체를 여기하였다. 실시예 72의 산질화물 형광체는 색조 x=0.101, 색조 y=0.485의 녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 75의 산질화물 형광체는 색조 x=0.132, 색조 y=0.521의 녹색 영역에 발광색을 가진다. 색도 좌표에 있어서, Eu의 배합비를 늘려 가면, 색조 x는 오른쪽 방향으로, 색조 y는 위쪽 방향으로 시프트해 나간다. 발광 휘도는 실시예 75일 때가 가장 높고, 에너지 효율, 양자 효율은 실시예 72일 때가 가장 높다. 여기서, 실시예 71 내지 75는 높은 발광 휘도 및 높은 양자 효율을 유지하면서, 소망의 색조를 가지는 산질화물 형광체를 제공할 수 있다.
- [0476] Ex=460nm로 실시예 71 내지 78의 산질화물 형광체를 여기하였다. Ex=460nm는 청색계 발광소자에서 자주 사용되는 파장역이기 때문에, 이 파장역에서 여기를 행하였다. 그 결과, 실시예 72의 산질화물 형광체는 가장 높은 피크 강도를 가진다.
- [0477] 또, 실시예 71 내지 78의 산질화물 형광체의 온도 특성은 매우 양호하였다. 실시예 71 내지 78의 온도 특성은 100℃일 때 90% 이상이다. 200℃일 때 65% 이상이었다.
- [0478] 이들 산질화물 형광체의 X선 회절상을 측정하면, 모두 샤프한 회절 피크를 나타내어, 얻어진 형광체가 규칙성을 가지는 결정성의 화합물인 것이 분명해졌다. 이 결정 구조는 사방정이었다.
- [0479] <실시예 79>
- [0480] 도 55는 실시예 79의 산질화물 형광체를 Ex=400nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 56은 실시예 79의 산질화물 형광체를 Ex=460nm로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 57은 실시예 79의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 58은 실시예 79의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 59a는 실시예 79의 산질화물 형광체를 1000배로 촬영한 SEM 사진이다. 도 59b는 실시예 79의 산질화물 형광체를 10000배로 촬영한 SEM 사진이다.
- [0481] 실시예 79는  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 이다.
- [0482] 우선, 원료는  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 각각 0.1~3.0 $\mu\text{m}$ 로 분쇄하였다. 분쇄 후, 실시예 79는 하기 수량의 원료를 사용하였다.
- [0483]  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  : 6.01g
- [0484]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : 5.99g
- [0485]  $\text{SiO}_2$  : 7.36g
- [0486]  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 0.66g
- [0487] 상기 수량을 칭량한 후, 실시예 31 내지 56과 동일한 제조방법에 의해 제조를 행하였다. 실시예 79의 Eu의 배합비는 0.43mol%이다.
- [0488] 실시예 79에 있어서, 원료의 혼합 비율(몰비)은  $\text{Ca}_3\text{N}_2 : \text{Si}_3\text{N}_4 : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 = 1 : 1.05 : 3.02 : 0.046$ 이다.
- [0489] 이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체를 얻었다. 얻어진 산질화물 형광체의 이론 조성은  $\text{CaSiO}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 이다.
- [0490] 실시예 79의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 18.8 중량%, N가 17.1 중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는  $\text{O} : \text{N} = 1 : 0.94$ 이다.
- [0491] Ex=400nm로 실시예 79의 산질화물 형광체를 여기하였다. 실시예 79의 산질화물 형광체는 색조 x=0.434, 색조 y=0.543의 황녹색 영역에 발광색을 가진다. 또, 온도 특성은 매우 양호하였다.
- [0492] 이들 상기 산질화물 형광체의 X선 회절상을 측정하면, 모두 샤프한 회절 피크를 나타내어, 얻어진 형광체가 규칙성을 가지는 결정성의 화합물인 것이 분명해졌다. 이 결정 구조는 사방정이었다.
- [0493] <실시예 80 : 발광장치>
- [0494] 상술한 산질화물 형광체를 이용하여, 실시예 80의 발광장치를 제조하였다. 여기광원으로서 400nm의 발광 스펙

트럼을 가지는 발광소자를 사용한다. 형광체는 실시예 79의  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ , 및  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 를 사용한다. 실시예 80의 발광장치는 도 1에 도시하는 구조의 것이다. 도 26은 본 발명에 관련된 발광소자를 도시하는 평면도이다. 도 27은 본 발명에 관련된 발광소자의 A-A'를 도시하는 단면도이다. 도 60은 발광장치(1)의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 61은 본 발명에 관련된 발광장치(1)의 색도 좌표를 도시하는 색도도(JIS Z8110)이다.

[0495] 실시예 80의 발광장치에서는 실시예 28의 발광장치에 사용한 발광소자와 동일한 것을 이용하였다.

[0496] 실시예 80의 발광장치(1)의 특성을 표 9에 나타낸다.

표 9

	전류 If(mA)	전압 Vf(V)	방사 분석 Radiometric(mW)	광도 측정 Photometric(lm)	피크 파장 Peak(nm)
발광장치	20	3.4	6.2	1.84	464

색조 x	색조 y	색온도 Tcp(K)	평균 연색성 Ra	램프 효율 (lm/W)
0.356	0.368	4690	82.2	27.1

[0497]

[0498] 이상과 같이 구성된 실시예 80의 발광장치는 백색역의 발광색을 나타낸다. 실시예 80의 발광장치는 360~430nm, 430~500nm, 500~730nm에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 보다 구체적으로는, 390~410nm, 455~475nm, 550~600nm에 발광 피크 파장이 있는 발광 스펙트럼을 나타낸다. 400nm 여기의 발광소자에 의해 여기된 형광체는 실시예 79의  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 은 녹색계 영역에,  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 은 황색에서 적색계 영역에,  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 는 청색계와 황적색 영역에, 각각 발광 피크 파장을 가진다. 이들 형광체에 의한 광의 혼색에 의해 백색계 영역에 발광색을 나타낸다. 이들 형광체의 배합량을 변경함으로써, 여러 가지 색미의 백색광을 발한다. 따라서, 여기광원으로서 자외광을 이용하여 소정의 백색광을 가지는 발광장치를 제조하는 경우, 형광체의 종류, 배합비 등을 변경하는 것만으로 발광색을 변경할 수 있다.

[0499] <실시예 81 : 발광장치>

[0500] 실시예 81의 발광장치는 여기광원으로 발광 피크 파장이 460nm의 발광소자를 이용한 백색계 발광장치에 관한 것으로, 실시예 29의 발광장치(도 1의 구조)에서, 실시예 31의 산질화물 형광체와  $\text{CaSrSi}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 으로 표시되는 질화물 형광체를 혼합한 형광체(11)를 이용한 것 이외는, 실시예 29와 동일하게 구성되어 있다.

[0501] 이 실시예 81의 발광장치에 전류를 흘리면, 거의 460nm에 발광 피크 파장이 있는 청색계 발광소자(10)가 발광한다. 이 청색광을, 반도체층(2)을 덮는 형광체(11)가 색조 변환을 행한다. 그 결과, 백색으로 발광하는 실시예 81의 발광장치를 제공할 수 있다.

[0502] 즉, 실시예 81의 발광장치에서는 발광소자(10)의 광의 일부가 투과한다. 또, 발광소자(10)의 광의 일부가 형광체(11)를 여기하고, 이 형광체(11)는 파장 변환을 행하여, 산질화물 형광체의 녹색광, 질화물 형광체의 황적에서 적색의 광을 발한다. 이러한 발광소자(10)로부터의 청색광, 산질화물 형광체로부터의 녹색광, 및 질화물 형광체의 황적에서 적색광의 광의 혼색에 의해, 백색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다.

[0503] <실시예 82 : 발광장치>

[0504] 실시예 82의 발광장치는 실시예 30의 발광장치에서, 형광체를 이하와 같이 변경한 것 이외는, 실시예 30과 동일하게 구성된다.

[0505] 즉, 실시예 82의 발광장치에 있어서, 캡(16)에는  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 의 질화물 형광체와  $(\text{Ca}_{0.95}, \text{Eu}_{0.05})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 의 형광체가 권유되고 있으며, 마운트 리드(13a)의 컵 안의 형광체(11)로서 실시예 33의 산질화물 형광체가 사용되

고 있다. 또한, 캡(16)에 모든 형광체를 함유시키도록 해도 되는 것은 실시예 30과 같다.

- [0506] 이와 같이 구성된 실시예 82의 발광장치는, 발광소자(10)로부터 방출되는 광의 일부는 형광체(11)의 산질화물 형광체를 여기하여 녹색으로 발광한다. 또, 발광소자(10)로부터 방출되는 광의 일부, 또는 산질화물 형광체로부터 방출되는 광의 일부가 캡(16)의 형광체를 여기하여 청색과 황색에서 적색으로 발광한다. 이에 따라, 산질화물 형광체의 녹색광과, 캡(16)의 형광체의 청색과 황색에서 적색광이 혼합하여, 결과적으로, 캡(16)의 표면으로부터는 백색계의 광이 외부로 방출된다.
- [0507] 이하, 실시예 83~87은 본 발명에 관련된 실시형태 6에 관계된 실시예이다.
- [0508] (실시예 83~87)
- [0509] 도 63은 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체를  $E_x=400\text{nm}$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 64는 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체를  $E_x=460\text{nm}$ 로 여기했을 때의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 65는 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 66은 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 도시하는 도면이다. 도 67은 실시예 83의 산질화물 형광체를 촬영한 SEM 사진이다. 도 67a는 1000배로 촬영한 것이며, 도 67b는 5000배로 촬영한 것이다.
- [0510] 실시예 83 내지 87은 Ba의 일부를 Eu으로 치환하고 있으며, 상기 Eu 농도를 바꾸고 있다. 실시예 83은  $\text{Ba}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 실시예 84는  $\text{Ba}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 실시예 85는  $\text{Ba}_{0.90}\text{Eu}_{0.10}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 실시예 86은  $\text{Ba}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다. 실시예 87은  $\text{Ba}_{0.80}\text{Eu}_{0.20}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 이다.
- [0511] 우선, 원료는  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 사용하였다. 상기 원료를 각각  $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 로 분쇄하였다. 분쇄 후, 실시예 83은 상기 조성이 되도록, 하기 수량의 원료를 사용하였다. 여기서, Ba에 대해서 Eu의 몰비는  $\text{Ba}:\text{Eu} = 0.97:0.03$ 이다.
- [0512]  $\text{Ba}_3\text{N}_2 : 5.60\text{g}$
- [0513]  $\text{Si}_3\text{N}_4 : 1.88\text{g}$
- [0514]  $\text{SiO}_2 : 2.31\text{g}$
- [0515]  $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 0.21\text{g}$
- [0516] 상기 수량을 칭량한 후,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 을 균일하게 될 때까지 혼합하였다.
- [0517] 상기 화합물을 혼합하여 암모니아 분위기중에서 질화 봉소 도가니에 투입하여 약  $1500^\circ\text{C}$ 에서 약 5시간 소성을 실시하였다.
- [0518] 이에 따라, 목적으로 하는 산질화물 형광체를 얻었다. 얻어진 산질화물 형광체의 이론 조성은  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 이다.
- [0519] 실시예 83의 산질화물 형광체의 O 및 N의 중량%를 측정하면, 전체량 중에 O가 12.1 중량%, N가 8.9 중량% 포함되어 있었다. O와 N의 중량비는  $\text{O}:\text{N} = 1:0.74$ 이다.
- [0520] 실시예와 관련된 산질화물 형광체는 질화 봉소 재질의 도가니를 이용하여 암모니아 분위기중에서 소성을 실시하고 있다. 도가니로 금속제의 도가니를 사용하는 것은 그다지 바람직하다고는 할 수 없다. 금속제의 도가니를 사용했을 경우, 도가니가 침식되어 발광 특성의 저하를 일으키는 것이 생각되기 때문이다. 따라서, 알루미늄 등의 세라믹제의 도가니를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0521] 실시예 84는 Eu의 배합비를 변화시킨 것이다. Ba의 일부를 Eu으로 치환한 산질화물 형광체이다. 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다. 여기서, Ba에 대해서 Eu의 몰비는  $\text{Ba}:\text{Eu} = 0.95:0.05$ 이다.
- [0522]  $\text{Ba}_3\text{N}_2 : 5.48\text{g}$
- [0523]  $\text{Si}_3\text{N}_4 : 1.91\text{g}$
- [0524]  $\text{SiO}_2 : 2.28\text{g}$

- [0525]  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 0.35g
- [0526] 실시예 83과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0527] 실시예 85는 Eu의 배합비를 변화시킨 것이다. Ba의 일부를 Eu으로 치환한 산질화물 형광체이다. 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다. 여기서, Ba에 대해서 Eu의 몰비는  $\text{Ba} : \text{Eu} = 0.90 : 0.10$ 이다.
- [0528]  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  : 5.18g
- [0529]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : 1.97g
- [0530]  $\text{SiO}_2$  : 2.18g
- [0531]  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 0.69g
- [0532] 실시예 83과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0533] 실시예 86은 Eu의 배합비를 변화시킨 것이다. Ba의 일부를 Eu으로 치환한 산질화물 형광체이다. 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다. 여기서, Ba에 대해서 Eu의 몰비는  $\text{Ba} : \text{Eu} = 0.85 : 0.15$ 이다.
- [0534]  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  : 4.87g
- [0535]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : 2.03g
- [0536]  $\text{SiO}_2$  : 2.09g
- [0537]  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 1.03g
- [0538] 실시예 83과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0539] 실시예 87은 Eu의 배합비를 변화시킨 것이다. Ba의 일부를 Eu으로 치환한 산질화물 형광체이다. 잘게 부순 분말을 하기의 수량으로 칭량하였다. 여기서, Ba에 대해서 Eu의 몰비는  $\text{Ba} : \text{Eu} = 0.80 : 0.20$ 이다.
- [0540]  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  : 4.57g
- [0541]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  : 2.10g
- [0542]  $\text{SiO}_2$  : 1.99g
- [0543]  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  : 1.37g
- [0544] 실시예 83과 동일 조건으로 상기 원료를 혼합하여 소성을 실시하였다.
- [0545] 실시예 83 내지 87의 소성품은 모두 결정성의 분체 또는 입체이다. 입경은 거의  $1\sim 5\mu\text{m}$ 였다.
- [0546] 표 10은 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체를  $\text{Ex}=400\text{nm}$ 로 여기시켰을 때의 발광 특성을 나타낸다.



표 10

	Eu 농도 (mol)	색조 x	색조 y	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)	발광 피크 파장 (nm)
실시예 83	0.03	0.106	0.471	100.0	100.0	496
실시예 84	0.05	0.121	0.481	85.5	83.9	498
실시예 85	0.10	0.247	0.477	45.2	40.1	500
실시예 86	0.15	0.289	0.556	33.4	22.8	504
실시예 87	0.20	0.317	0.599	23.0	13.7	536

[0547]

[0548] 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체의 여기 스펙트럼을 측정하였다. 측정의 결과, 실시예 83 내지 86은 350nm 근방보다도 370nm에서 470nm의 쪽이 강하게 여기된다.

[0549] 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체의 반사 스펙트럼을 측정하였다. 측정의 결과, 실시예 83 내지 87은 290nm에서 470nm까지 높은 흡수율을 나타낸다. 그 때문에, 290nm에서 470nm까지의 여기광원으로부터의 광을 효율적으로 흡수하여 파장 변환을 행할 수 있다.

[0550] 여기광원으로서 Ex=400nm 근방의 광을 실시예 83 내지 87의 산질화물 형광체에 조사하여 여기시켰다. 실시예 83의 산질화물 형광체는 색조 x=0.106, 색조 y=0.471, 발광 피크 파장 λp=496nm의 녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 84는 색조 x=0.121, 색조 y=0.481, λp=498nm의 녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 85는 색조 x=0.247, 색조 y=0.477, λp=500nm의 녹색 영역에 발광색을 가진다. 실시예 83 내지 85의 산질화물 형광체 모두 종래의 형광체보다 높은 발광 효율을 나타내었다. 특히, 실시예 83 내지 86의 산질화물 형광체는 실시예 87보다도 높은 발광 효율을 나타내었다. 또한 실시예 84 내지 87은 실시예 83의 발광 휘도 및 양자 효율을 100%로 하여 그 상대값으로 나타낸다.

[0551] 표 11은 실시예 83의 산질화물 형광체의 온도 특성을 나타낸다. 온도 특성은 25℃의 발광 휘도를 100%로 하는 상대 휘도로 나타낸다. 여기광원은 Ex=400nm 근방의 광이다.

표 11

온도 (℃)	발광 휘도 (%)	양자 효율 (%)
25	100.0	100.0
50	97.0	97.4
100	88.8	90.2
150	79.2	81.7
200	64.7	68.2

[0552]

[0553] 이 결과로부터, 산질화물 형광체를 100℃까지 승온하였을 때, 88.8%로 매우 높은 발광 휘도를 유지하고 있으며, 또한 200℃까지 승온해도 64.7%로 높은 발광 휘도를 유지하고 있다. 이에 따라, 산질화물 형광체는 매우 양호한 온도 특성을 나타낸다.

[0554] 이들 상기 산질화물 형광체의 X선 회절상을 측정하면, 모두 샤프한 회절 피크를 나타내어, 얻어진 형광체가 규칙성을 가지는 결정성의 화합물인 것이 분명해졌다.

[0555] <실시예 88 : 발광장치>

- [0556] 상술한 산질화물 형광체를 이용하여 실시예 88의 발광장치를 제조하였다. 여기광원으로서는 400nm의 발광 스펙트럼을 가지는 발광소자를 사용한다. 구체적으로는, 실시예 28의 발광장치에서, 형광체(11)로서 실시예 83의  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ ,  $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ , 및  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 를 사용한 이외는, 실시예 28과 동일하게 구성한다.
- [0557] 도 68은 실시예 88의 발광장치의 발광 스펙트럼(시뮬레이션)을 도시하는 도면이다. 도 69는 실시예 88 내지 90의 발광장치의 색도 좌표(시뮬레이션)를 도시하는 도면이다. 상기 실시예 88의 발광장치는 색온도를 4000~5000K에 맞추고 있다.
- [0558] 실시예 88의 발광장치에는, 실시예 83의  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ ,  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ ,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ , 및  $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 을 사용하지만, 이 배합비는 적절히 변경할 수 있다.  $\text{Ex}=400\text{nm}$ 의 여기 광원을 이용하여 이들 형광체에 조사한다. 이들 형광체는 상기 여기광원으로부터의 광을 흡수하여 파장 변환을 행하여 소정의 발광 파장을 가진다. 실시예 83의  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 은 470nm~530nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 는 440~500nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 은 500~650nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 은 580nm~730nm에 발광 피크 파장을 가진다.
- [0559] 표 12는 실시예 88의 발광장치의 특성 및 연색성을 나타낸다. 단, 이 실시예 88의 발광장치의 특성 및 연색성은 시뮬레이션이며, 실제로 제조했을 경우는 자기 흡수가 일어나 파장의 엇갈림이 발생한다고 생각된다. 비교예 1의 발광장치로서  $\text{Ex}=400\text{nm}$ 의 여기 광원을 이용하며,  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 와,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 을 이용한다.

표 12

	발광 특성 ( $\text{Ex}=400\text{nm}$ )			
	색조 x	색조 y	색온도 (K)	시감도 효율 (%)
비교예 1의 발광 장치	0.356	0.371	4693	100
실시예 88의 발광 장치	0.363	0.365	4449	81.5

	평균 연색평가수 Ra	특수 연색평가수						
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
비교예 1의 발광 장치	76.0	74.7	90.9	92.8	60.2	69.9	82.0	78.9
실시예 88의 발광 장치	88.2	94.6	89.3	84.6	85.9	92.0	86.2	84.8

	특수 연색평가수							
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15
비교예 1의 발광 장치	58.3	-1.9	71.8	52.2	41.9	79.8	96.4	70.1
실시예 88의 발광 장치	88.1	96.1	75.7	89.9	75.3	92.4	91.3	92.4

- [0560]
- [0561] 400nm 여기의 발광소자에 의해 여기된 형광체는, 실시예 83의  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}$ 은 청록색에서 녹색계 영역에,  $(\text{Ca}_{0.93}, \text{Eu}_{0.05}, \text{Mn}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 는 청자색에서 청색계 영역에,  $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 은 녹색에서 황적색계 영역에,  $\text{SrCaSi}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 은 황적색에서 적색계 영역에, 각각 발광 피크 파장을 가진다. 이들 형광체의 광의 혼합에 의해 백색계 영역에 발광색을 나타낸다. 이에 따라, 실시예 88의 발광장치는 백색역에 발광색을 나타낸다. 또, 시감도(視感度) 특성이 낮은 400nm 근방의 여기광원을 이용하고 있으므로, 형광체의 배합비를 바꿈으로써 용이하게 색조를 바꿀 수 있다. 특히, 비교예 1에 나타내는 백색계 발광장치에서는 평균 연색평가수(Ra)가

76.0이었지만, 실시예 88에 관련된 백색계 발광장치는 평균 연색평가수(Ra)가 88.1로 매우 양호하였다. 이에 따라, 연색성이 개선되어 있다. 또, 특수 연색평가수(R1~R15)는 거의 모든 색표에서 연색성이 개선되어 있다. 또한, 비교예 1에 나타내는 백색계 발광장치는 특수 연색평가수(R9)가 -1.9인데 대해, 실시예 88에 관련된 백색계 발광장치는 특수 연색평가수(R9)가 96.1로 매우 양호하였다. 이 특수 연색평가수(R9)는 비교적 채도가 높은 적색의 색표이다. 시감도 효율은 비교예 1의 발광장치를 100%로 했을 때의 상대값으로 나타낸다.

[0562] <실시예 89 및 90 : 발광장치>

[0563] 실시예 89 및 90의 발광장치는 여기광원에 발광 피크 파장이 460nm의 발광소자를 이용한 백색계 발광장치에 관한 것이다. 이 실시예 89 및 90의 발광장치는 실시예 29의 발광장치에 있어서, 형광체(11)로서 이하의 형광체를 사용한 것 이외는, 실시예 29와 동일하게 구성된다(기본 구성은 도 1). 도 70은 실시예 89 및 90의 발광장치의 발광 스펙트럼(시뮬레이션)을 도시하는 도면이다.

[0564] (실시예 89 및 90의 발광장치에 있어서의 형광체)

[0565] 본 발명에 관련된 실시예 89 및 90의 발광 장치에 이용하는 형광체(11)는 실시예 83의 산질화물 형광체, (Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce로 표시되는 YAG 형광체, 및 CaSrSi<sub>3</sub>N<sub>8</sub>:Eu으로 표시되는 질화물 형광체를 혼합한 형광체이다. 상기 형광체(11)는 코팅 부재(12)와 함께 혼합되어 있다. 이 배합비는 적절히 변경할 수 있다. Ex=460nm의 여기광원을 이용하여 이들 형광체(11)에 조사한다. 이들 형광체(11)는 상기 여기광원으로부터의 광을 흡수하여 파장 변환을 행하여 소정의 발광 파장을 가진다. 실시예 83의 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu은 470nm~530nm에 발광 피크 파장을 가진다. (Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce은 500~650nm에 발광 피크 파장을 가진다. SrCaSi<sub>3</sub>N<sub>8</sub>:Eu은 580nm~730nm에 발광 피크 파장을 가진다.

[0566] 실시예 89 및 90의 발광장치에 전류를 흘리면, 거의 460nm에 발광 피크 파장이 있는 청색계 발광소자(10)가 발광한다. 실시예 89 및 90의 발광장치에서는 발광소자(10)의 광의 일부는 투과한다. 또, 발광소자(10)의 광의 일부가 형광체(11)를 여기하고 파장 변환을 행하여, 상기 형광체(11)는 소정의 발광 파장을 가진다. 이러한 발광소자(10)로부터의 청색광과 형광체(11)으로부터의 광의 혼색에 의해, 백색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다.

[0567] 즉, 발광소자로부터의 청색광의 일부를 반도체층(2)을 덮는 형광체(11)가 색조 변환을 행한다. 그 결과, 백색으로 발광하는 실시예 89 및 90의 발광장치를 제공할 수 있다.

[0568] (실시예 89 및 90의 발광장치의 특성)

[0569] 표 13은 실시예 89 및 90의 발광장치의 특성 및 연색성을 나타낸다. 단, 여기에 나타낸 실시예 89 및 90의 발광장치의 특성 및 연색성은 시뮬레이션이며, 실제로 제조했을 경우는, 자기 흡수가 일어나 파장의 오차가 발생한다고 생각된다. 비교예 2의 발광 장치로서 Ex=460nm의 여기 광원을 이용하여, (Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce을 이용한다. 또, 실시예 89 및 90은, 피크값이 동일한 경우의 발광 스펙트럼이다.

표 13

	발광 특성 (Ex=460nm)			
	색조 x	색조 y	색온도 (K)	시감도 효율 (%)
비교예 2의 발광 장치	0.356	0.371	4693	100
실시예 89의 발광 장치	0.352	0.358	4773	86.1
실시예 90의 발광 장치	0.356	0.360	4643	81.8

	평균 연색 평가수	특수 연색평가수						
		Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6
비교예 2의 발광 장치	76.0	74.7	90.9	92.8	60.2	69.9	82.0	78.9
실시예 89의 발광 장치	84.5	93.9	92.3	85.2	72.4	86.5	91.3	77.5
실시예 90의 발광 장치	83.1	93.5	86.0	79.9	96.0	88.0	83.2	96.6

	특수 연색평가수								
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	
비교예 2의 발광 장치	58.3	-1.9	71.8	52.2	41.9	79.8	96.4	70.1	
실시예 89의 발광 장치	77.1	70.7	87.0	73.8	63.1	97.9	92.4	88.0	
실시예 90의 발광 장치	81.5	94.1	70.5	81.3	65.0	90.8	89.2	88.3	

[0570]

[0571]

발광소자로부터의 파장 460nm 광에 의해 여기된 형광체의 발광 스펙트럼은, 실시예 83의 BaSi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>:Eu은 청록색에서 녹색계 영역에, (Y, Gd)<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce은 녹색에서 황적색계 영역에, SrCaSi<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu은 황적색에서 적색계 영역에, 각각 발광 피크 파장을 가진다. 이들 형광체의 광의 혼색에 의해 백색계 영역에 발광색을 나타낸다. 이에 따라, 실시예 89 및 90의 발광장치는 전체적으로 백색역에 발광색을 나타낸다. 또, 여기광원에 460nm 근방의 가시광을 이용하여 청색으로 발광하는 형광체를 이용하고 있지 않으므로, 파장 변환에 수반하는 발광 효율의 손실이 적다. 또한 형광체의 배합비를 바꿈으로써 용이하게 색조를 바꿀 수 있다. 특히, 비교예 2에 나타내는 백색계 발광장치에서는 평균 연색평가수(Ra)가 76.0이었지만, 실시예 89 및 90에 관련된 백색계 발광장치는 평균 연색평가수(Ra)가 84.5 및 83.1로 매우 양호하였다. 이에 따라, 연색성이 개선되어 있다. 또, 특수 연색평가수(R1~R15)는 거의 모든 색표로 연색성이 개선되어 있다. 또한, 비교예 2에 나타내는 백색계 발광장치는 특수 연색평가수(R9)가 -1.9인데 대해, 실시예 89 및 90에 관련된 백색계 발광장치는 특수 연색평가수(R9)가 70.7과 94.1로 매우 양호하였다. 이 특수 연색평가수(R9)는 비교적 채도가 높은 적색의 색표이다. 시감도 효율은 비교예의 발광장치를 100%로 했을 때의 상대값으로 나타낸다.

[0572]

<실시예 91: 발광장치>

[0573]

실시예 91의 발광장치는 여기광원에 발광 피크 파장이 457nm의 발광소자를 이용한 백색계 발광장치에 관한 것이다. 기본 구조는 도 1에 도시하는 구조이다. 도 71은 실시예 91 및 실시예 92의 발광장치의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

[0574]

(발광소자)

[0575]

실시예 91의 발광장치에 전류를 흘리면, 거의 457nm에 발광 피크 파장이 있는 청색계 발광소자(10)가 발광한다. 이 청색광을, 반도체층(2)을 덮는 형광체(11)가 색조 변환을 행한다. 그 결과, 백색으로 발광하는 실시예 91의 발광장치를 제공할 수 있다.

[0576] (형광체)

[0577] 본 발명과 관련된 실시예 91의 발광 장치에 이용하는 형광체(11)는 실시예 83의 산질화물 형광체,  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 으로 표시되는 YAG 형광체, 및  $CaSrSi_5N_8 : Eu$ 으로 표시되는 질화물 형광체를 혼합한 형광체(11)를 이용한다. 이 형광체(11)는 코팅 부재(12)와 함께 혼합되어 있다. 이 배합비는 적절히 변경할 수 있다.  $E_x=457nm$ 의 여기 광원을 이용하여 이들 형광체(11)에 조사한다. 이들 형광체(11)는 상기 여기광원으로부터의 광을 흡수하여, 파장 변환을 행하여 소정의 발광 파장을 가진다. 실시예 83의  $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 은 470nm~530nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 은 500~650nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $SrCaSi_5N_8 : Eu$ 은 580nm~730nm에 발광 피크 파장을 가진다.

[0578] 실시예 91의 발광장치는 발광소자(10)의 광의 일부가 투과한다. 또, 발광소자(10)의 광의 일부가 형광체(11)를 여기하고 파장 변환을 행하여, 상기 형광체(11)는 소정의 발광 파장을 가진다. 이들 발광소자(10)로부터의 청색광과 형광체(11)로부터의 광의 혼합에 의해, 백색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다.

[0579] (실시예 91의 발광장치의 특성)

[0580] 표 14는 실시예 91의 발광장치의 특성 및 연색성을 나타낸다.

표 14

	발광 특성 ( $E_x=457nm$ )								
	전류 If(mA)	전압 Vf(V)	방사 분석 (mW)	휘도 (광속) (lm)	발광 피크 파장 (nm)	색조 x	색조 y	색온도 (K)	램프 효율 (lm/W)
실시예 91의 발광 장치	20	3.38	6.3	1.69	453	0.334	0.340	5443	25.0

	평균 연색 평가수	특수 연색평가수						
		Ra	R1	R2	R3	R4	R5	R6
실시예 91의 발광 장치	92.7	96.6	94.8	90.5	93.8	95.7	91.6	89.8

	특수 연색평가수						
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
실시예 91의 발광 장치	89.0	83.0	88.7	96.4	81.0	96.8	94.4

[0581]

[0582] 457nm 여기의 발광소자에 의해 여기된 형광체는 실시예 83의  $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 은 청록색에서 녹색계 영역에,  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 은 녹색에서 황적색계 영역에,  $SrCaSi_5N_8 : Eu$ 은 황적색에서 적색계 영역에, 각각 발광 피크 파장을 가진다. 이들 형광체의 광의 혼합에 의해 백색계 영역에 발광색을 나타낸다. 이에 따라, 실시예 91의 발광장치는 백색역에 발광색을 나타낸다. 또, 여기광원에 457nm 근방의 가시광을 이용하여 청색으로 발광하는 형광체를 이용하고 있지 않으므로, 파장 변환에 수반하는 발광 효율의 손실이 적다. 또한 형광체의 배합비를 바꿈으로써 용이하게 색조를 바꿀 수 있다. 실시예 91의 백색계 발광장치는 램프 효율이 25.0lm/W로 매우 높은 발광 특성을 나타낸다. 실시예 91에 관련된 백색계 발광장치는 평균 연색평가수(Ra)가 92.7로 매우 양호하였다. 이에 따라, 연색성이 개선되어 있다. 또, 특수 연색평가수(R1~R15)는 거의 모든 색표로 연색성이 개선되어 있다. 또한, 실시예 91에 관련된 백색계 발광장치는 특수 연색평가수(R9)가 83.0으로 매우 양호하였다.

[0583] 이상으로부터, 실시예 91의 백색계 발광장치는 연색성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다.

[0584] <실시예 92 : 발광장치 >

[0585] 실시예 92의 발광장치는 여기광원에 발광 피크 파장이 463nm의 발광소자를 이용한 백색계 발광장치에 관한 것이

다. 기본 구조는 도 1에 도시하는 구조이다. 도 71은 실시예 91 및 실시예 92의 발광장치의 발광 스펙트럼을 도시하는 도면이다.

[0586] (발광소자)

[0587] 실시예 92의 발광장치에 전류를 흘리면, 거의 463nm에 발광 피크 파장이 있는 청색계 발광소자(10)가 발광한다. 이 청색광을, 반도체층(2)을 덮는 형광체(11)가 색조 변환을 행한다. 그 결과, 백색으로 발광하는 실시예 92의 발광장치를 제공할 수 있다.

[0588] (형광체)

[0589] 실시예 92의 발광 장치에 이용하는 형광체(11)는 실시예 83의 산질화물 형광체,  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 으로 표시되는 YAG 형광체, 및  $CaSrSi_5N_8 : Eu$ 으로 표시되는 질화물 형광체를 혼합한 형광체(11)를 이용한다. 상기 형광체(11)는 코팅 부재(12)와 함께 혼합되어 있다. 이 배합비는 적절히 변경할 수 있다.  $Ex=463nm$ 의 여기 광원을 이용하여, 이들 형광체(11)에 조사한다. 이들 형광체(11)는 상기 여기 광원으로부터의 광을 흡수하여 파장 변환을 행하여 소정의 발광 파장을 가진다. 실시예 83의  $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 은 470nm~530nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 은 500~650nm에 발광 피크 파장을 가진다.  $SrCaSi_5N_8 : Eu$ 은 58nm~730nm에 발광 피크 파장을 가진다.

[0590] 실시예 92의 발광장치는 발광소자(10)의 광의 일부가 투과한다. 또, 발광소자(10)의 광의 일부가 형광체(11)를 여기하고 파장 변환을 행하여, 상기 형광체(11)는 소정의 발광 파장을 가진다. 이들 발광소자(10)로부터의 청색광과 형광체(11)로부터의 광의 혼합에 의해, 백색으로 발광하는 발광장치를 제공할 수 있다.

[0591] (실시예 92의 발광장치의 특성)

[0592] 표 15는 실시예 92의 발광장치의 특성 및 연색성을 나타낸다.

표 15

	발광 특성 (Ex=463nm)								
	전류 If(mA)	전압 Vf(V)	방사 분석 (mW)	휘도 (광속) (Im)	발광 피 크 파장 (nm)	색조 x	색조 y	색온도 (K)	램프 효율 (lm/W)
실시예 92의 발광 장치	20	3.28	5.4	1.397	460	0.327	0.334	5751	21.3

	평균 연색 평가수	특수 연색평가수						
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7
실시예 92의 발광 장치	84.9	90.9	86.3	81.6	83.2	88.1	82.2	81.4

	특수 연색평가수						
	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14
실시예 92의 발광 장치	85.8	91.0	69.9	88.0	70.7	88.9	89.6

[0593]

[0594] 463nm 여기의 발광소자에 의해 여기된 형광체는 실시예 83의  $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 은 청록색에서 녹색계 영역에,  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 은 녹색에서 황적색계 영역에,  $SrCaSi_5N_8 : Eu$ 은 황적색에서 적색계 영역에, 각각 발광 피크 파장을 가진다. 이들 형광체의 광의 혼합에 의해 백색계 영역에 발광색을 나타낸다. 이에 따라, 실시예 92의 발광장치는 백색역에 발광색을 나타낸다. 또, 여기광원에 463nm 근방의 가시광을 이용하여 청색으로 발광하는 형광체를 이용하고 있지 않으므로, 파장 변환에 수반하는 발광 효율의 손실이 적다. 또한, 형광체의 배합비를 바꿈으로써, 용이하게 색조를 바꿀 수 있다. 실시예 92의 백색계 발광장치는 램프 효율이 21.3lm/W로 높은 발광 특성을 나타낸다. 실시예 92에 관련된 백색계 발광장치는 평균 연색평가수(Ra)가 84.9로 매우 양호하였다.

이에 따라, 연색성이 개선되어 있다. 또, 특수 연색평가수(R1~R15)는 거의 모든 색표로 연색성이 개선되어 있다. 또한, 실시예 92에 관련된 백색계 발광장치는 특수 연색평가수(R9)가 91.0으로 매우 양호하였다.

[0595] 이상으로부터, 실시예 92의 백색계 발광장치는 연색성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다.

[0596] <실시예 93 : 발광장치>

[0597] 실시예 93의 발광장치는 실시예 30의 발광장치와 동일한 캡 타입의 발광장치이며, 실시예 30의 발광장치에서 형광체(11)를 이하와 같이 한 것 이외는, 실시예 30과 동일하게 구성된다. 또한, 발광소자(10)는 400nm에 발광 피크 파장을 가지는 발광소자를 사용한다.

[0598] 캡(16)에는  $BaSi_2O_2N_2 : Eu$ 의 산질화물 형광체,  $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 의 형광체, 및  $Ba_2Si_5N_8 : Eu$ 의 질화물 형광체가 포함되어 있다. 마운트 리드(13a)의 컵 안의 코팅 부재(12)에는  $(Ca_{0.95}, Eu_{0.05})_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 의 형광체가 포함되어 있다. 또한, 캡(16)에 형광체를 함유시킬 수 있으므로, 산질화물 형광체를 캡(16)에 함유시켜 마운트 리드(13a)의 컵 안은 코팅 부재(12)만으로 해도 좋다.

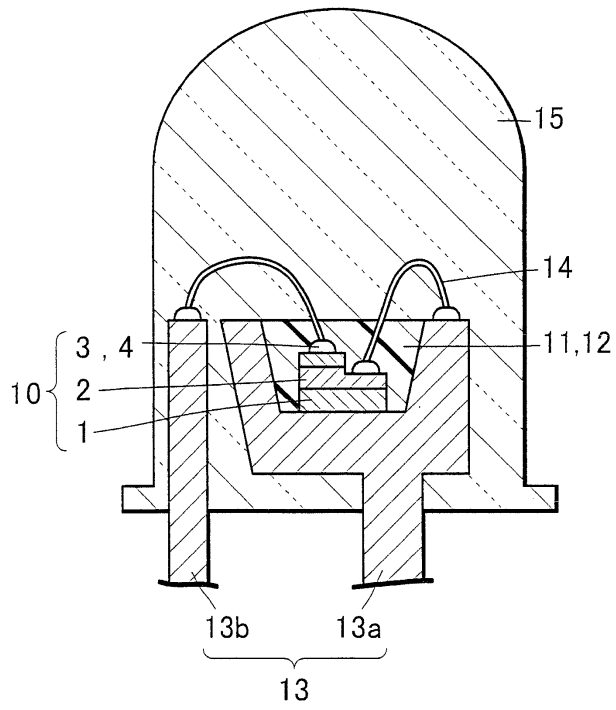
[0599] 이와 같이 구성된 발광장치는, 발광소자(10)로부터 방출되는 광의 일부는 형광체(11)의 산질화물 형광체를 여기하여 녹색으로 발광한다. 또, 발광소자(10)로부터 방출되는 광의 일부, 또는 산질화물 형광체로부터 방출되는 광의 일부가 캡(16)의 형광체를 여기하여 청색과 황색에서 적색으로 발광한다. 이에 따라, 산질화물 형광체의 녹색광과 캡(16)의 형광체의 청색과 황색에서 적색광이 혼합하여, 결과적으로, 캡(16)의 표면으로부터는 백색계의 광이 외부에 방출된다.

### 산업상 이용가능성

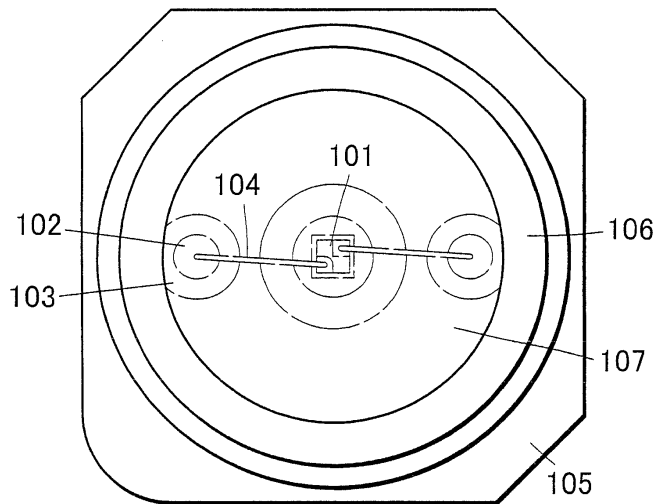
[0600] 이상, 상세하게 설명한 바와 같이, 본 발명은 자외선에서 가시광의 단파장 영역에 발광 파장을 가지는 여기광원으로부터의 광을 흡수하여, 상기 여기광원으로부터의 발광색과 다른 발광색을 가지는 산질화물 형광체에 관한 것이며, 상기 산질화물 형광체는 청록색에서 황색계 영역에 발광 피크 파장을 가지고 있어 매우 높은 발광 효율을 가진다. 또, 상기 산질화물 형광체는 온도 특성이 매우 우수하다. 또, 본 발명은 그와 같은 산질화물 형광체를 재현성 좋게 간단하게 제조할 수 있는 제조방법이다. 또, 본 발명은 상기 산질화물 형광체와 발광소자를 가지는 발광장치에 관한 것이며, 상기 발광장치는 소망의 발광색을 실현할 수 있다. 또한, 상기 산질화물 형광체와 제2 형광체인 청색, 녹색, 적색, 황색 등으로 발광하는 형광체를 조합한 발광장치를 제조할 수 있다. 이에 따라, 백색계로 발광하는 연색성이 뛰어난 발광장치를 제공할 수 있다. 또한, 상기 산질화물 형광체, 제2 형광체인 YAG계 형광체, 및 청색계 발광소자를 조합한 발광장치를 제조할 수 있다. 이에 따라, 백색계로 발광하는 연색성이 뛰어난, 발광 효율이 매우 높은 발광장치를 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 상술한 바와 같은 발광장치를 제공할 수 있다는 매우 중요한 기술적 의의를 가진다.

도면

도면1

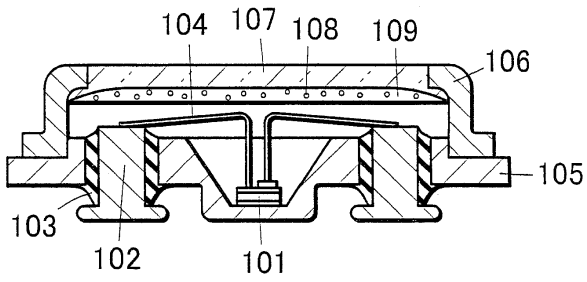


도면2a



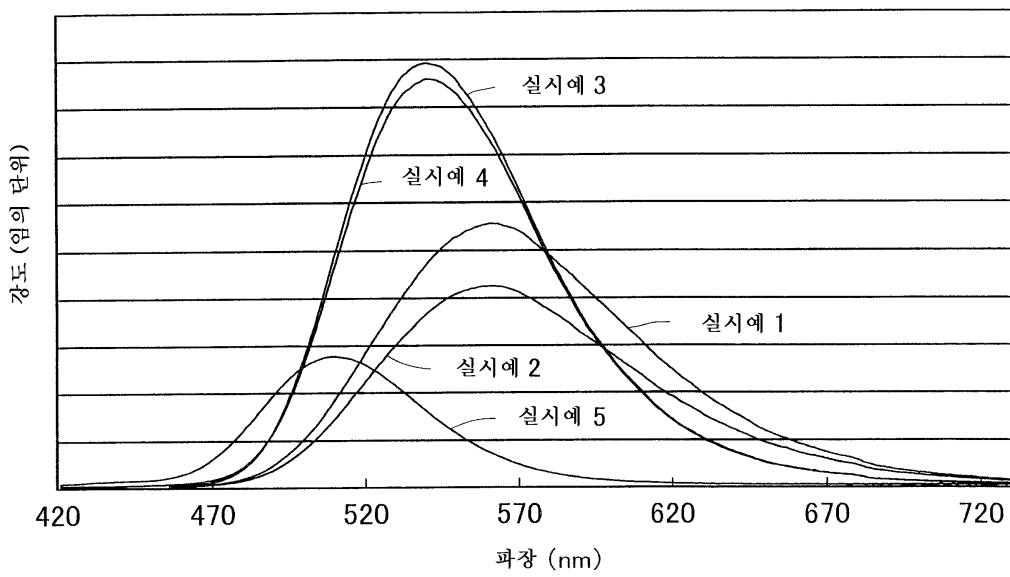


도면2b



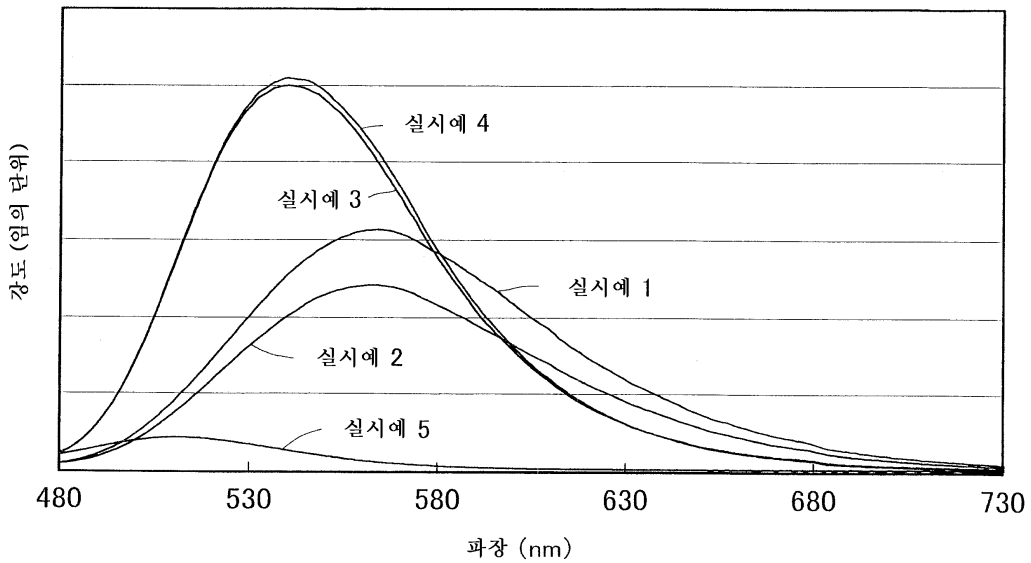
도면3

발광 스펙트럼 (여기광 400nm)

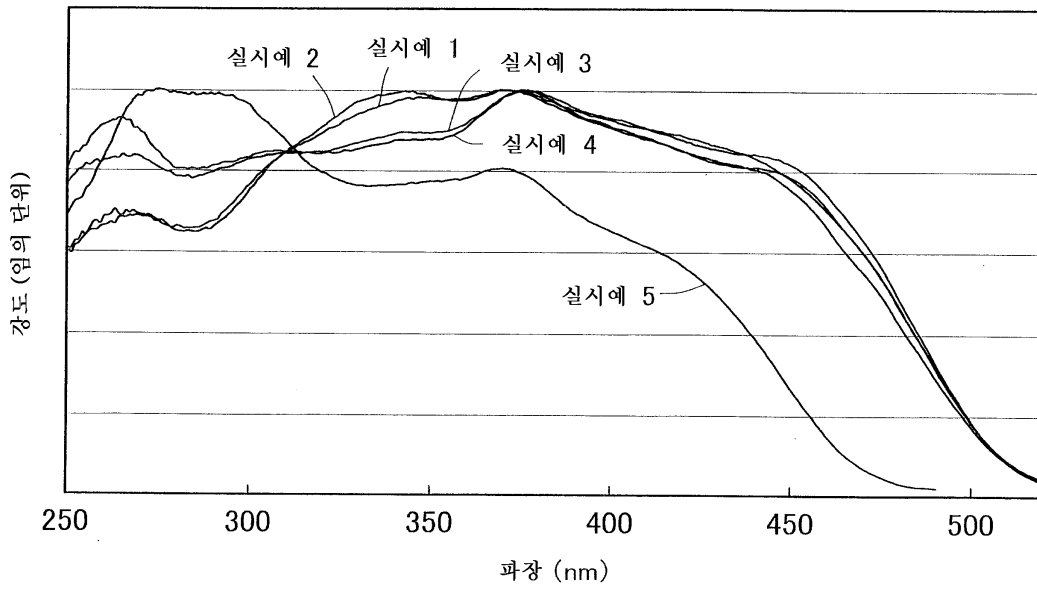


도면4

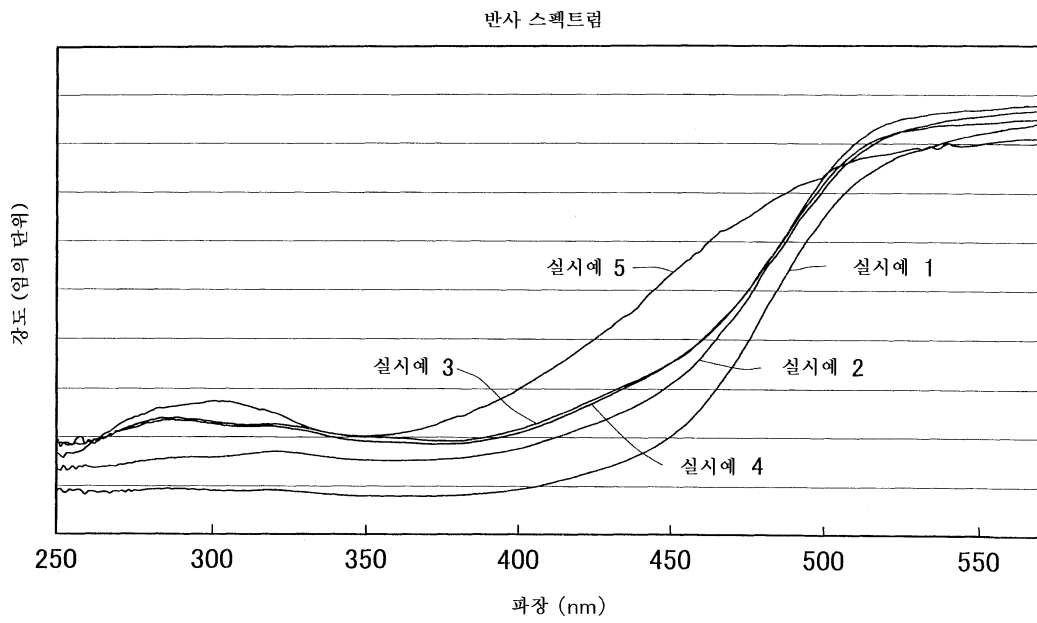
발광 스펙트럼 (여기광 400nm)



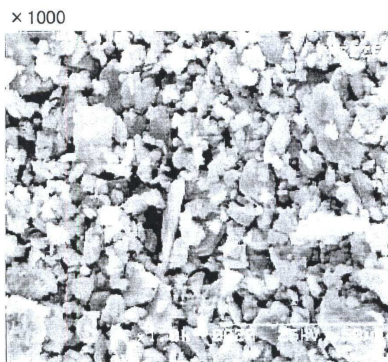
도면5



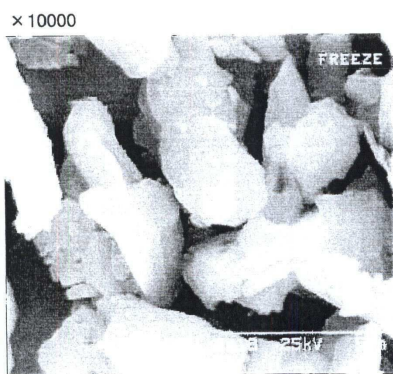
도면6



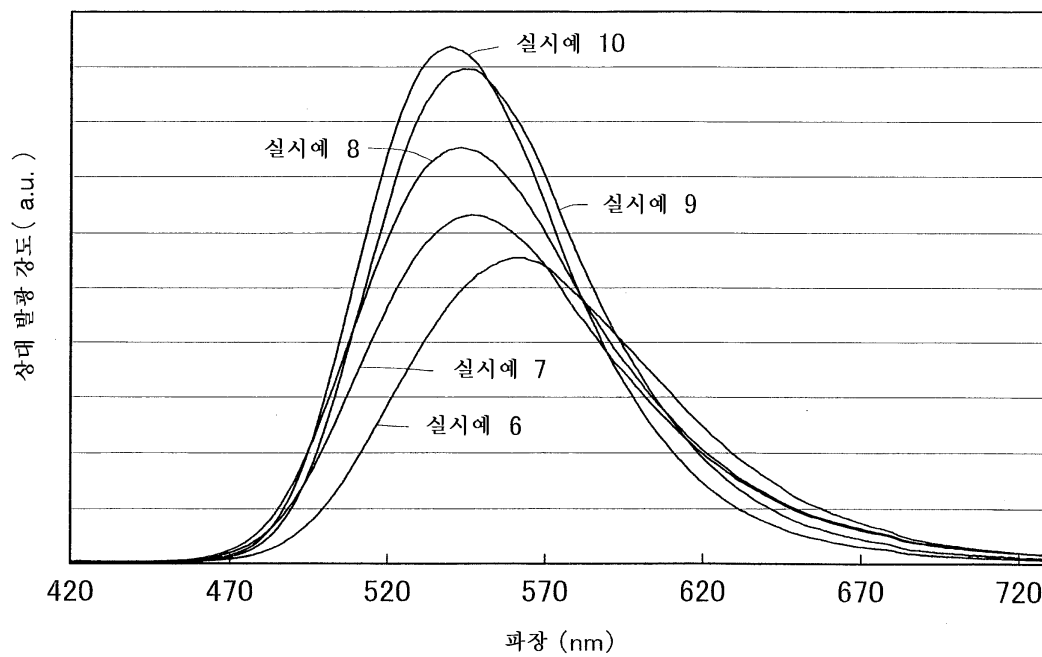
도면7a



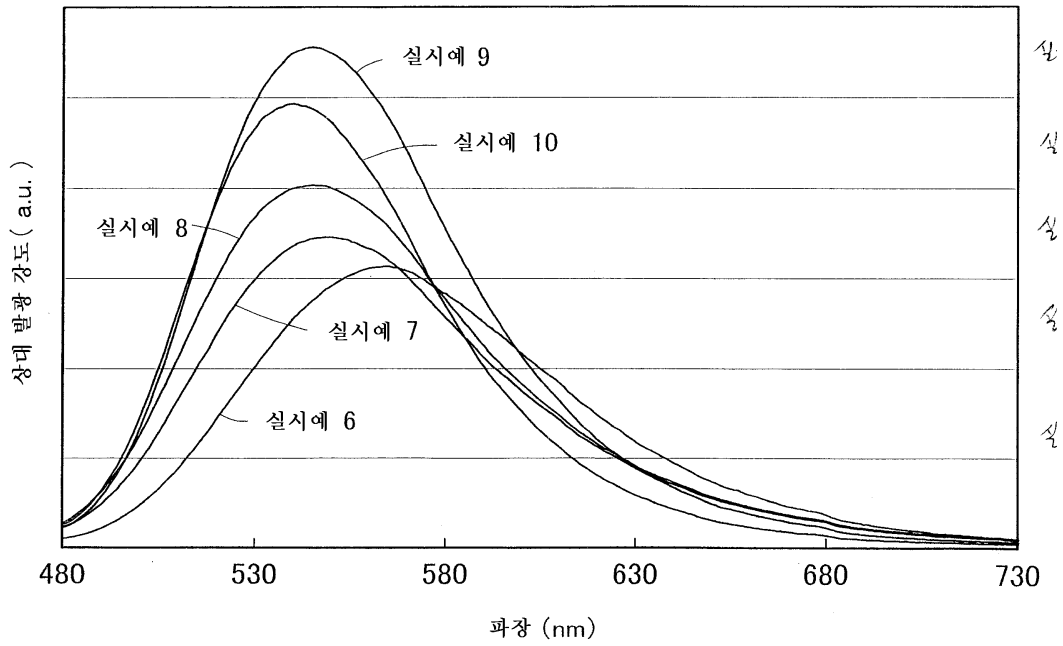
도면7b



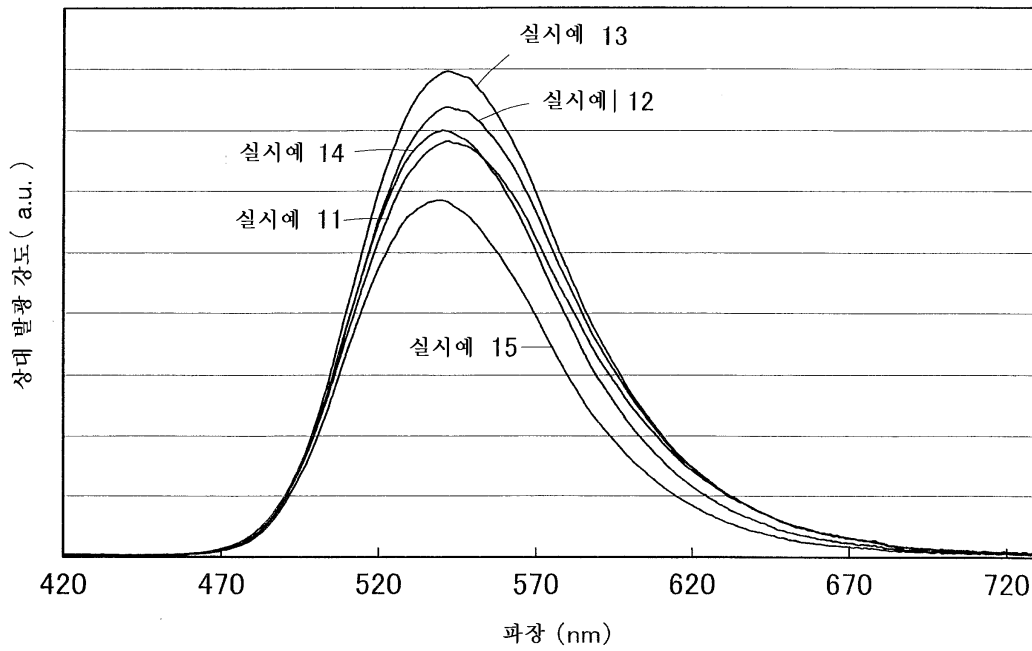
도면8



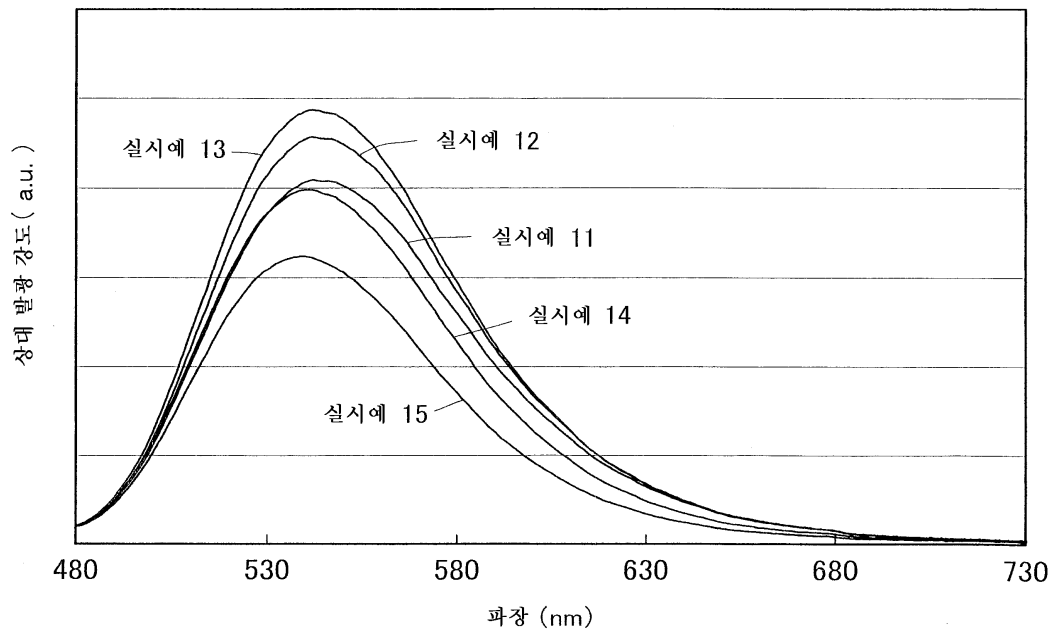
도면9



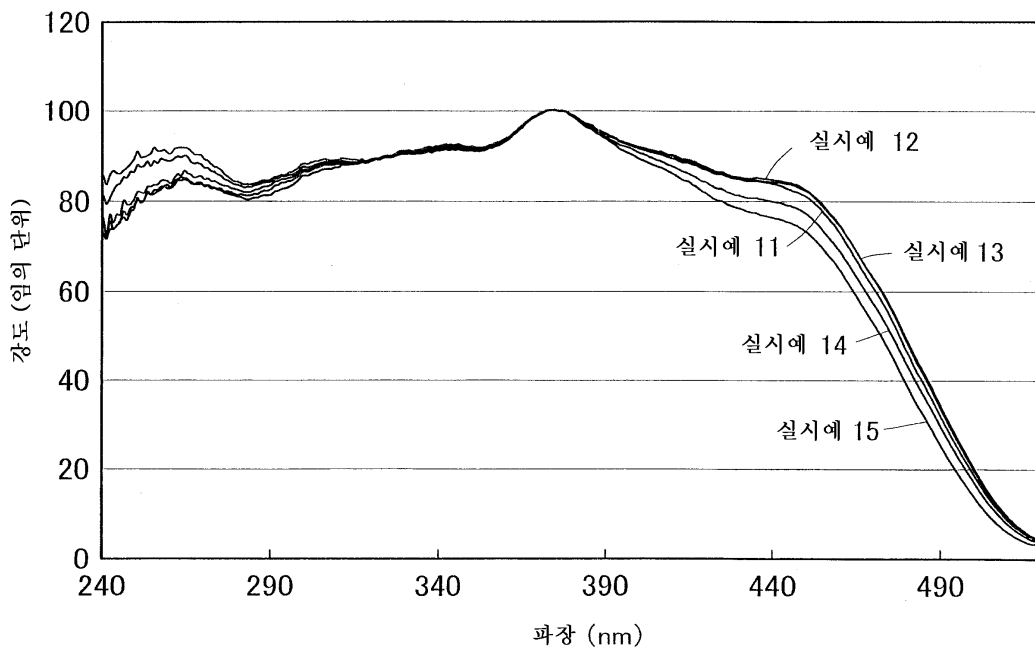
도면10



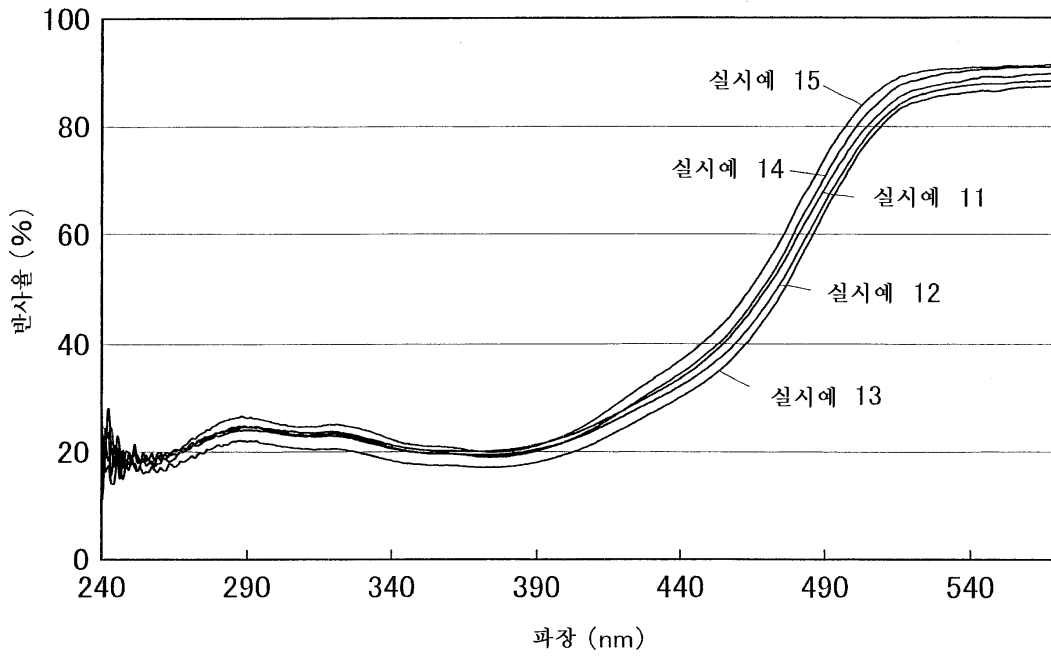
도면11



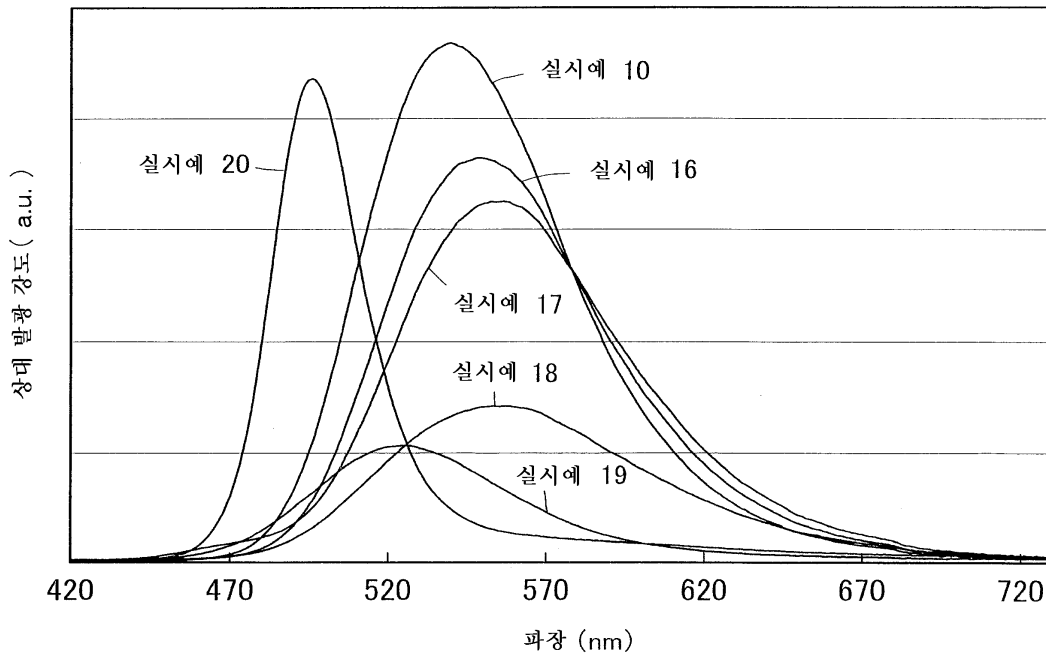
도면12



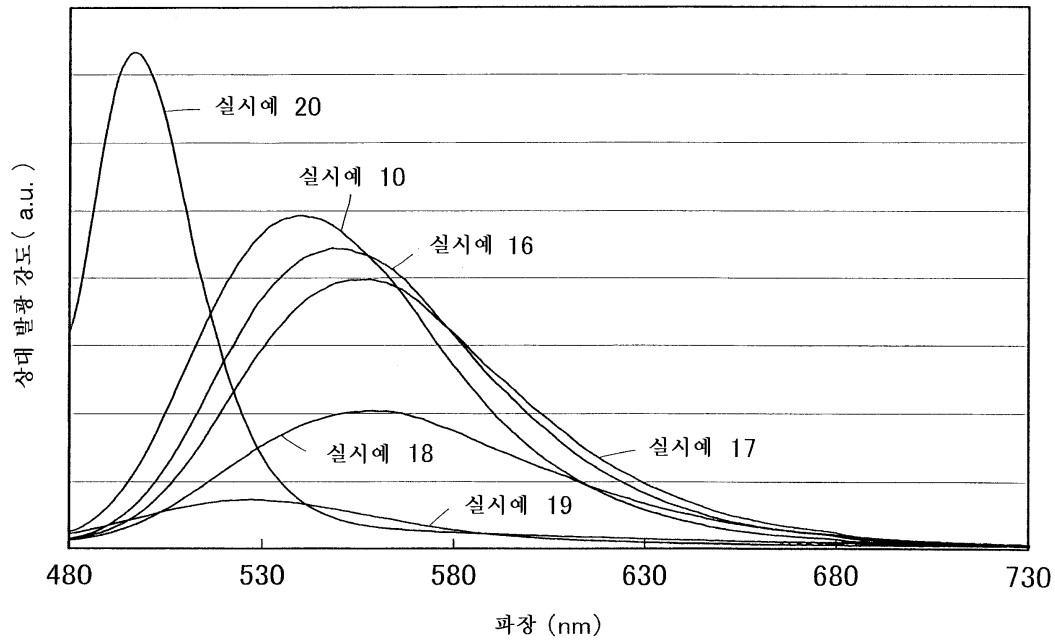
도면13



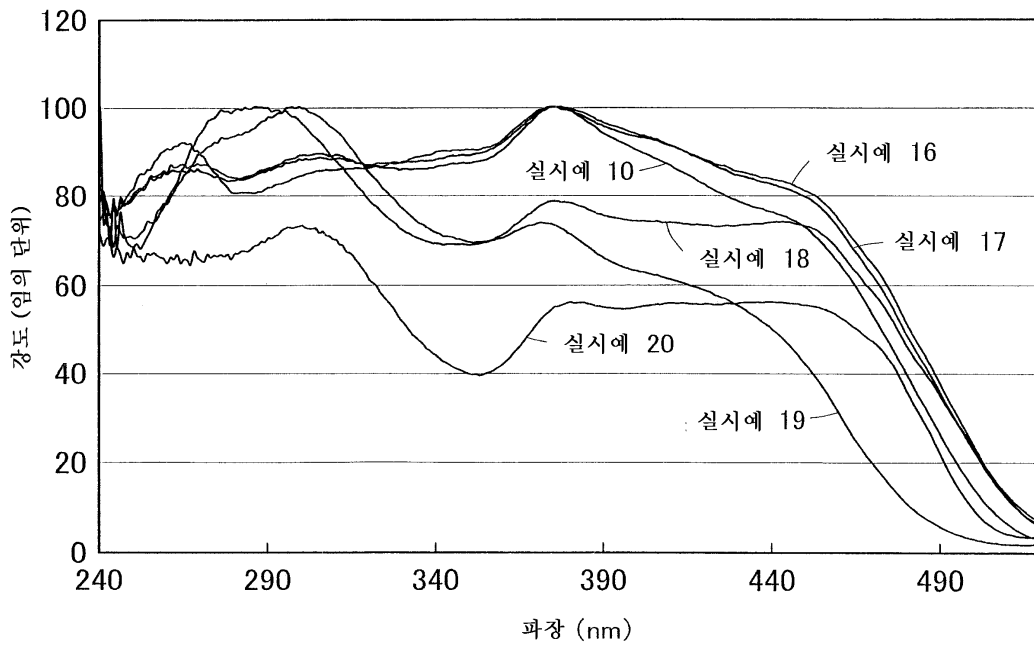
도면14



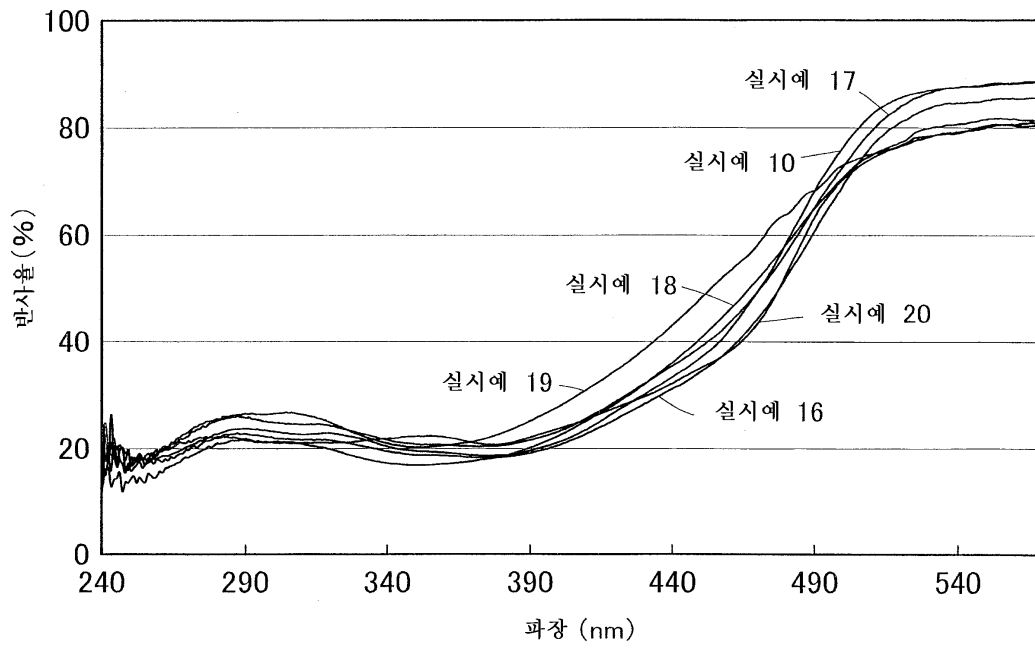
도면15



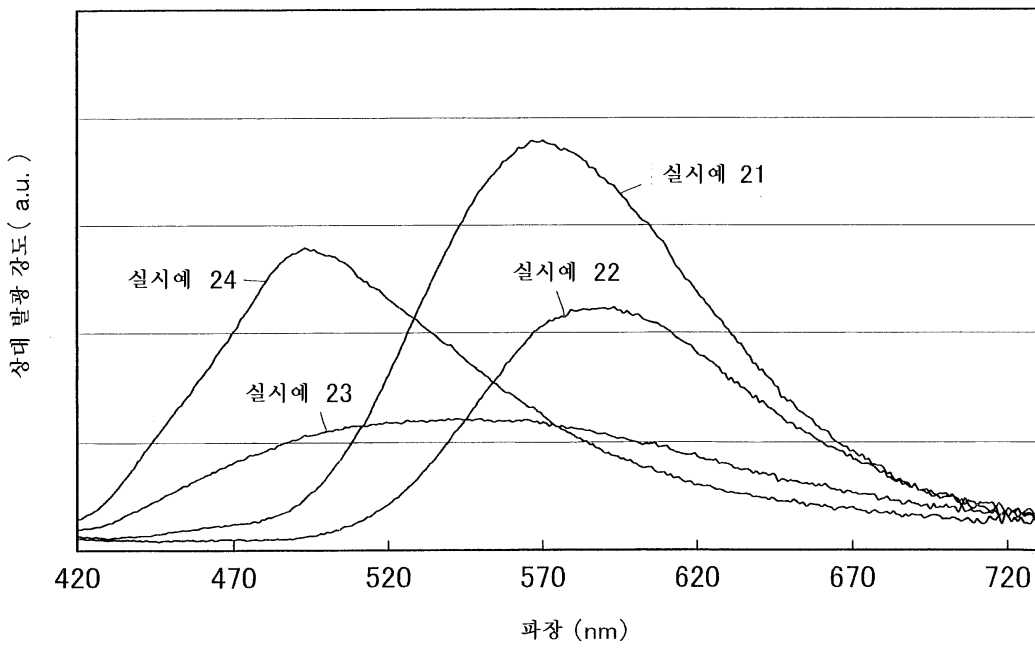
도면16



도면17

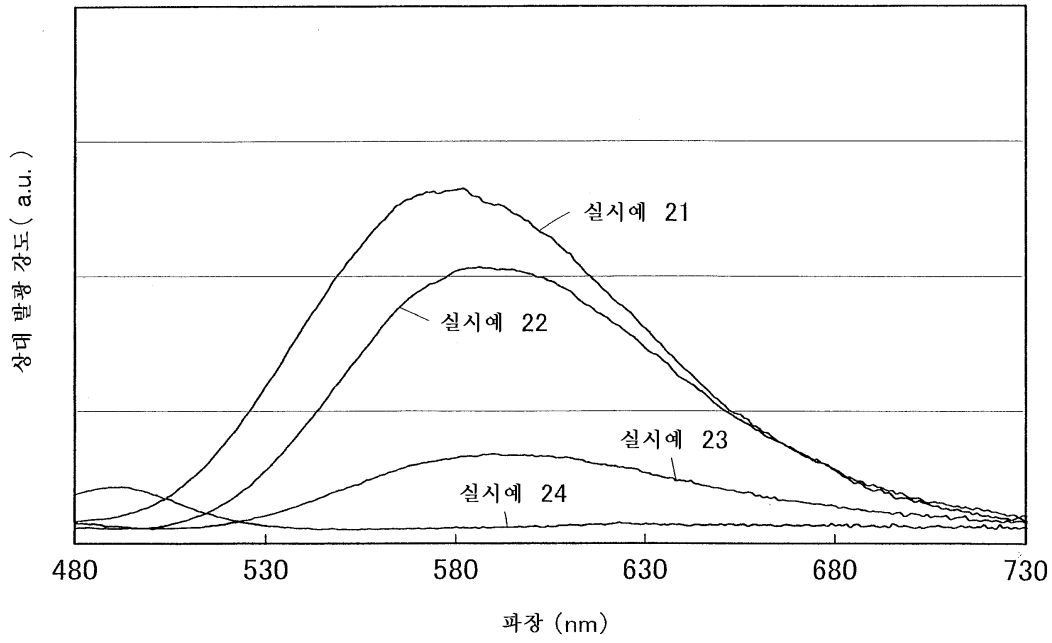


도면18

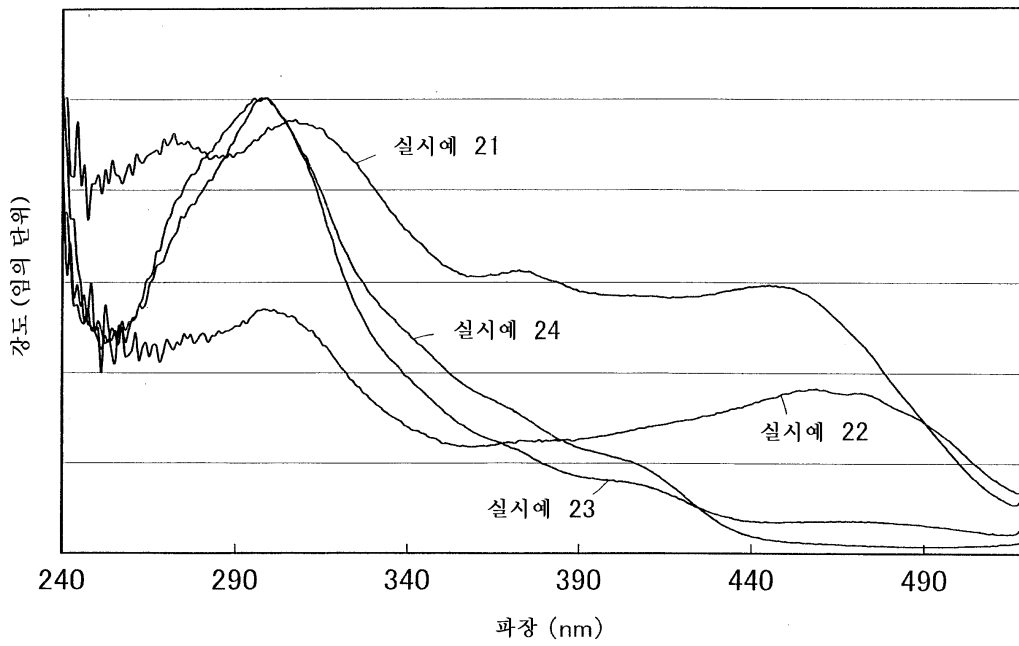




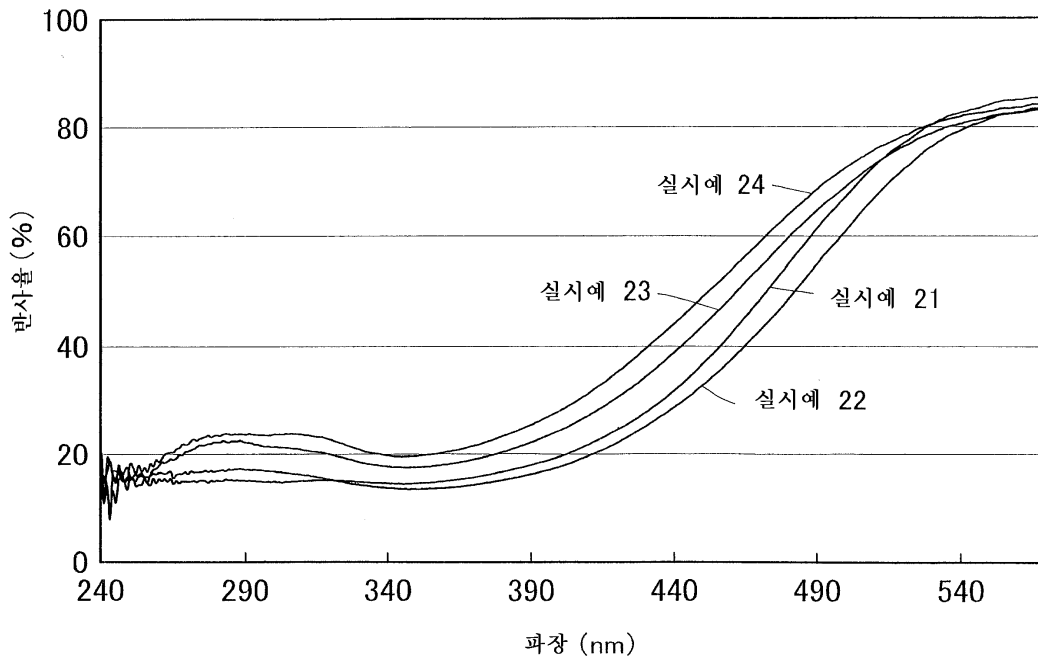
도면19



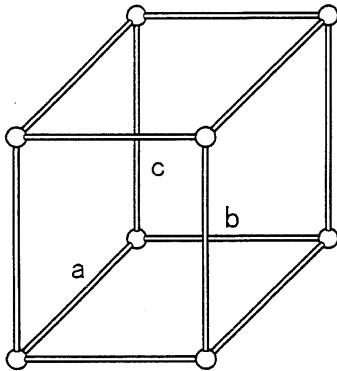
도면20



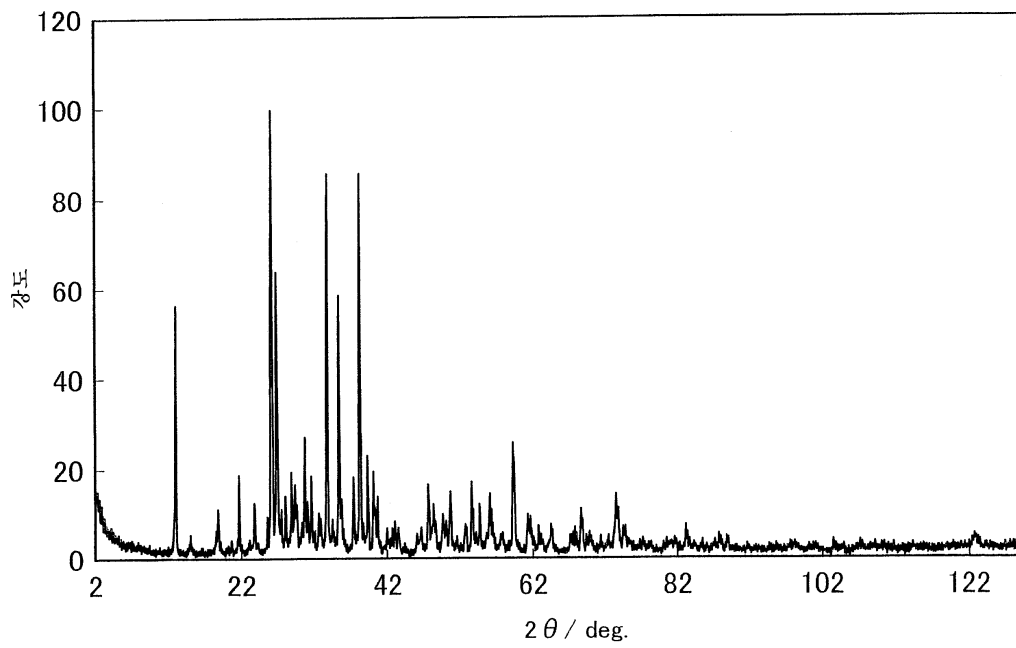
도면21



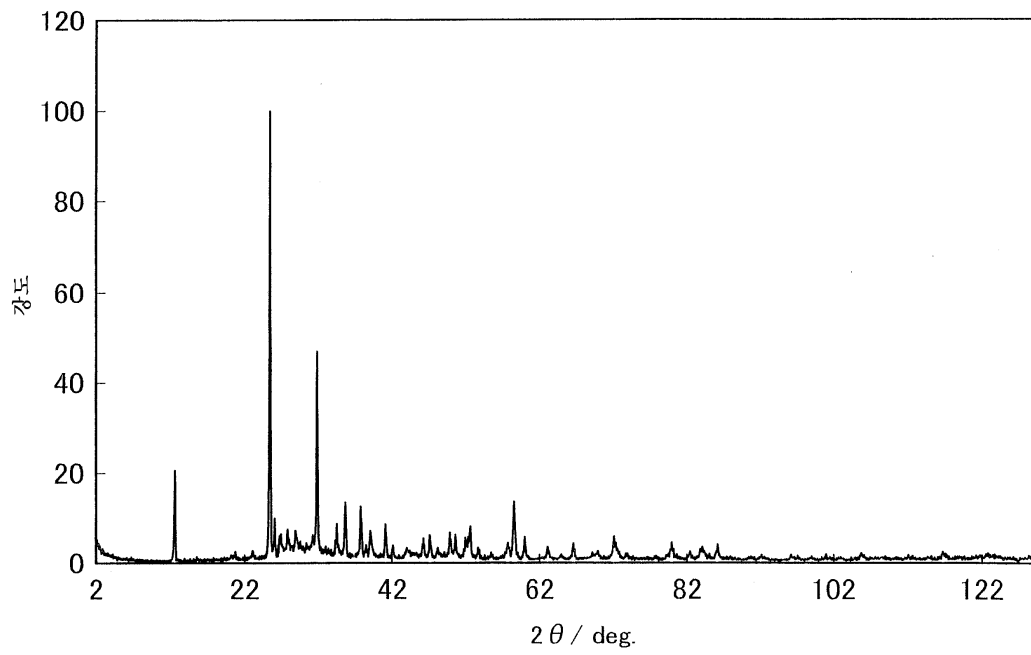
도면22



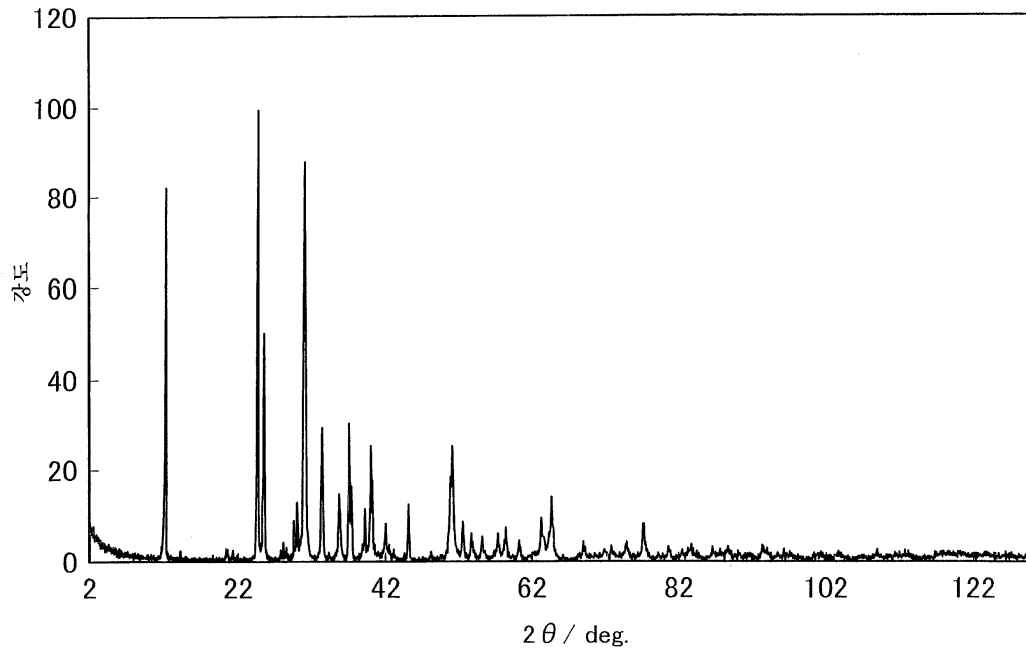
도면23



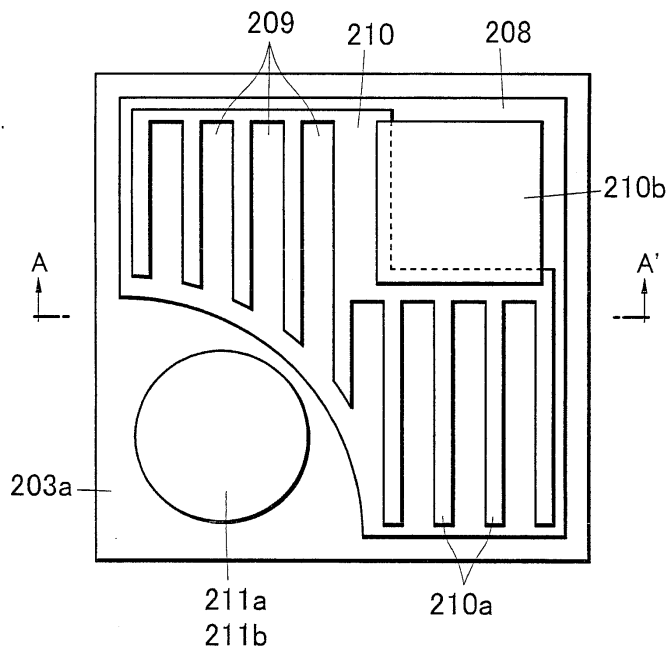
도면24



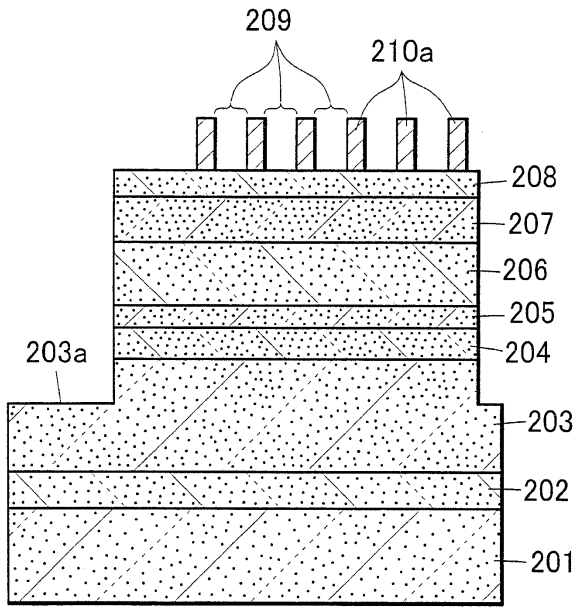
도면25



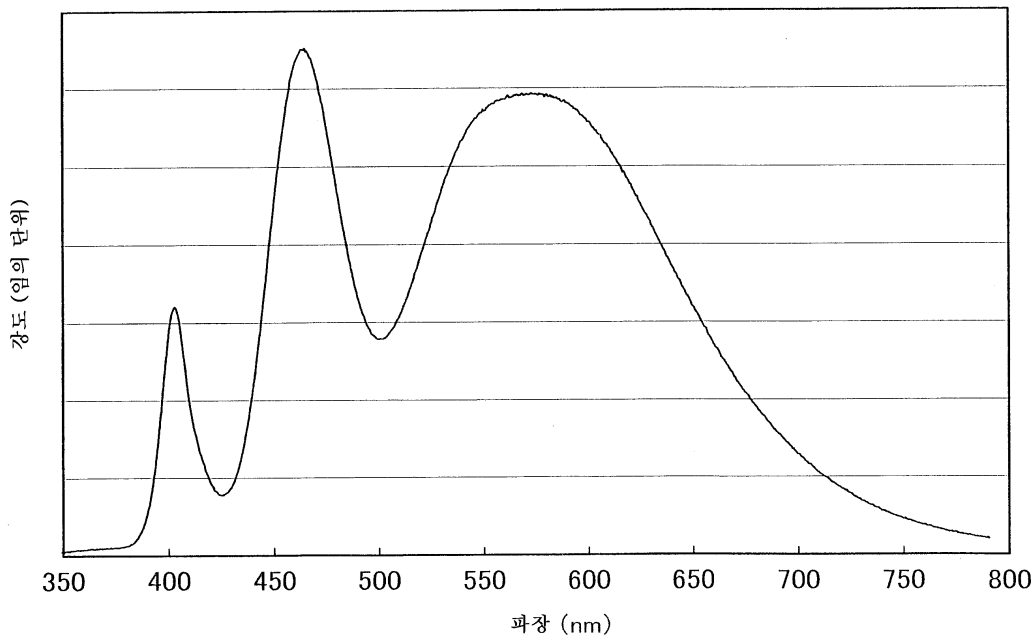
도면26



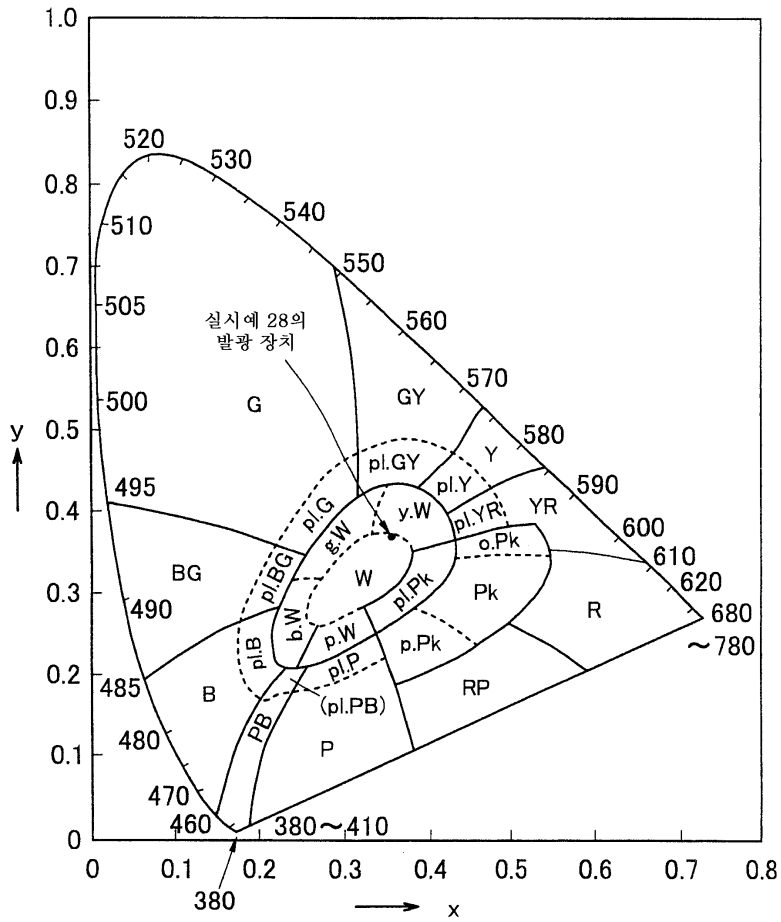
도면27



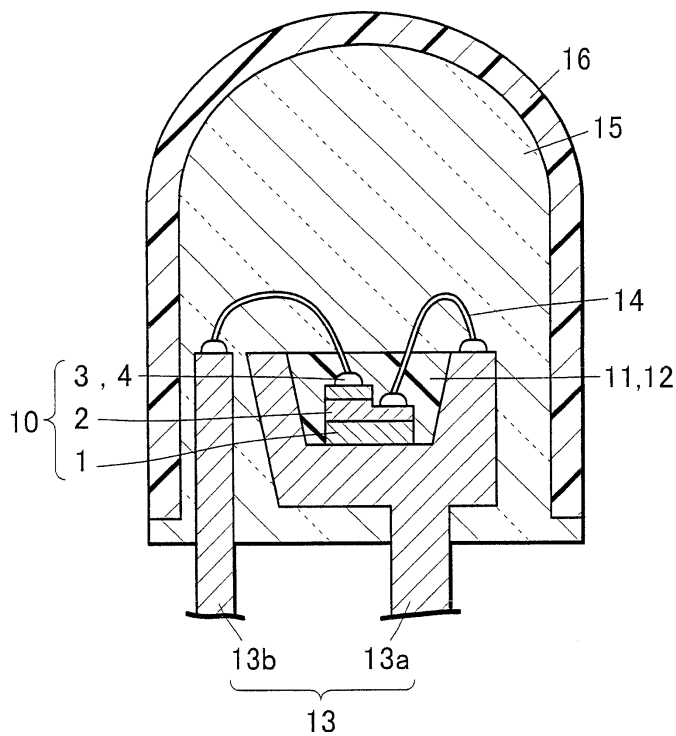
도면28



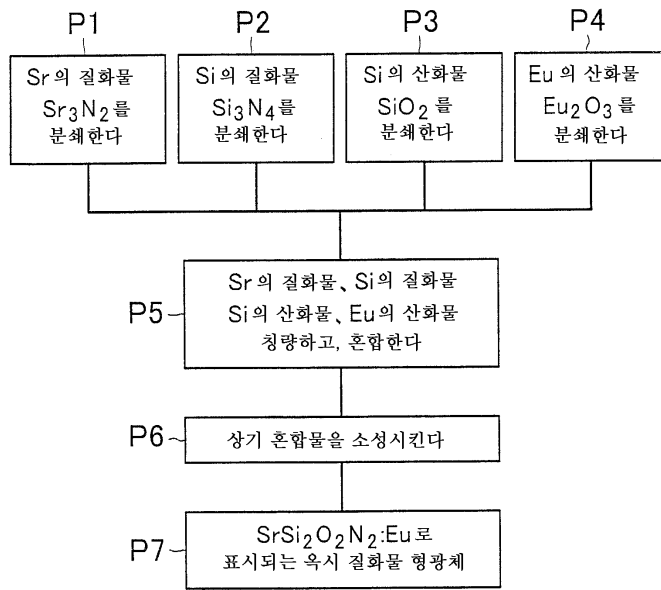
도면29



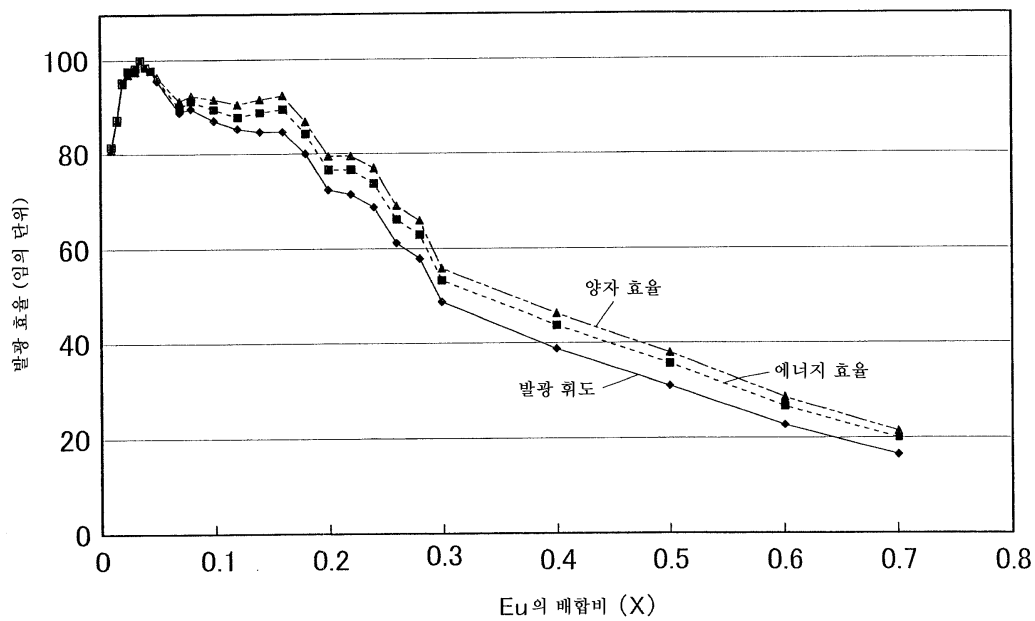
도면30



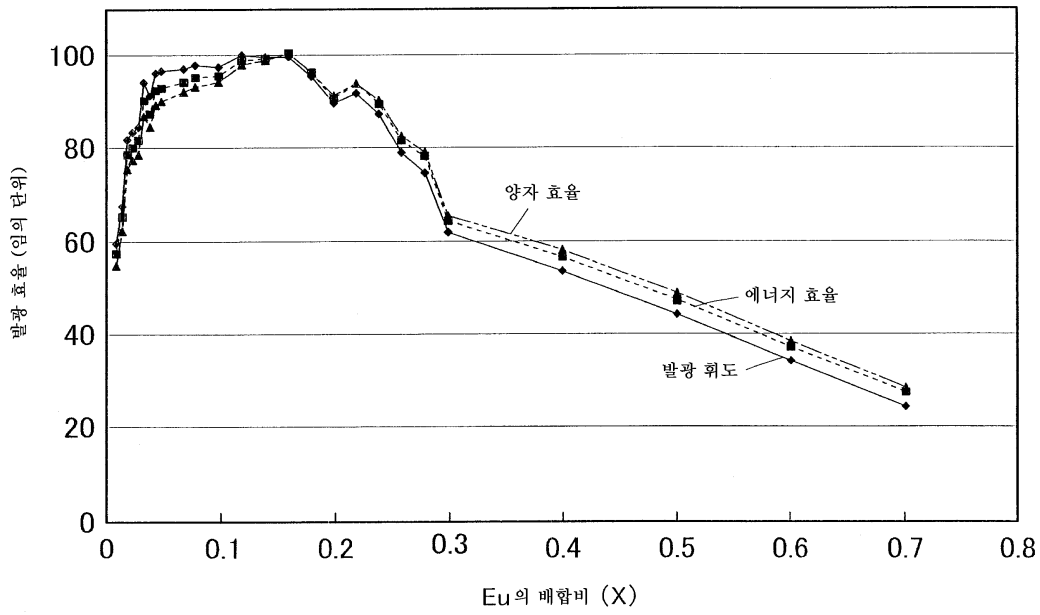
도면31



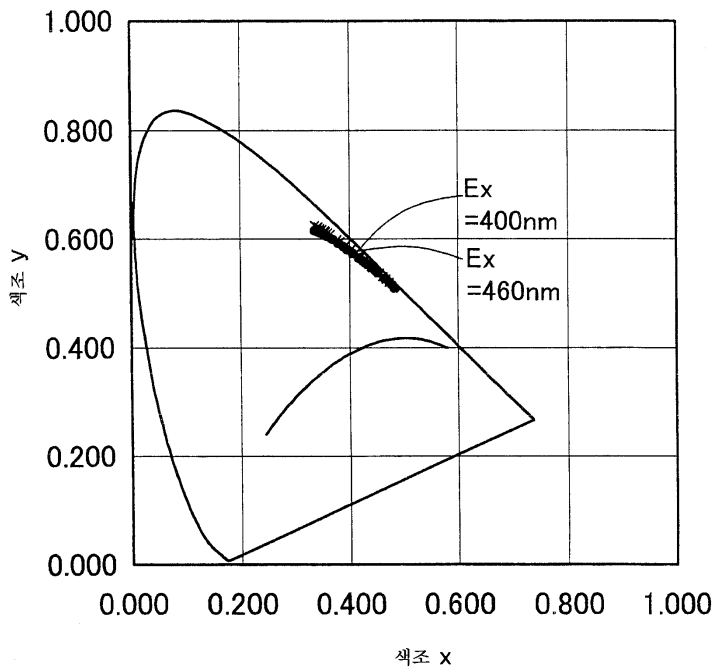
도면32



도면33

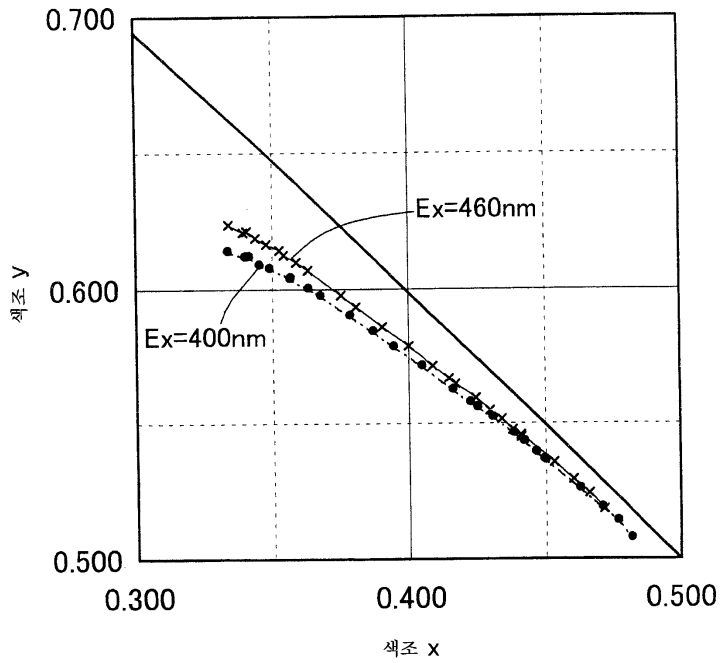


도면34

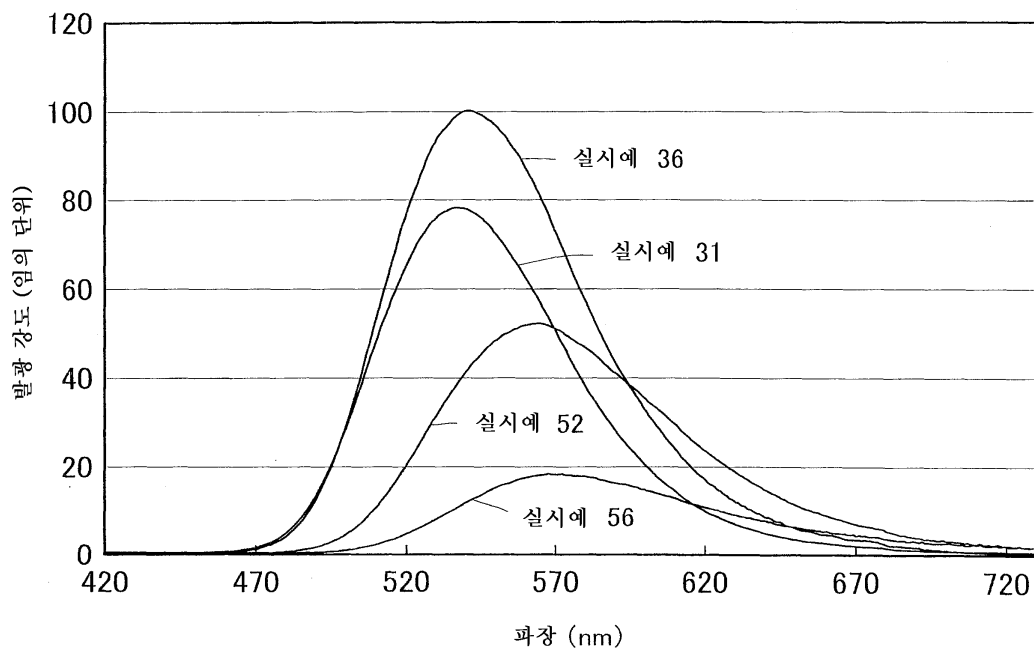




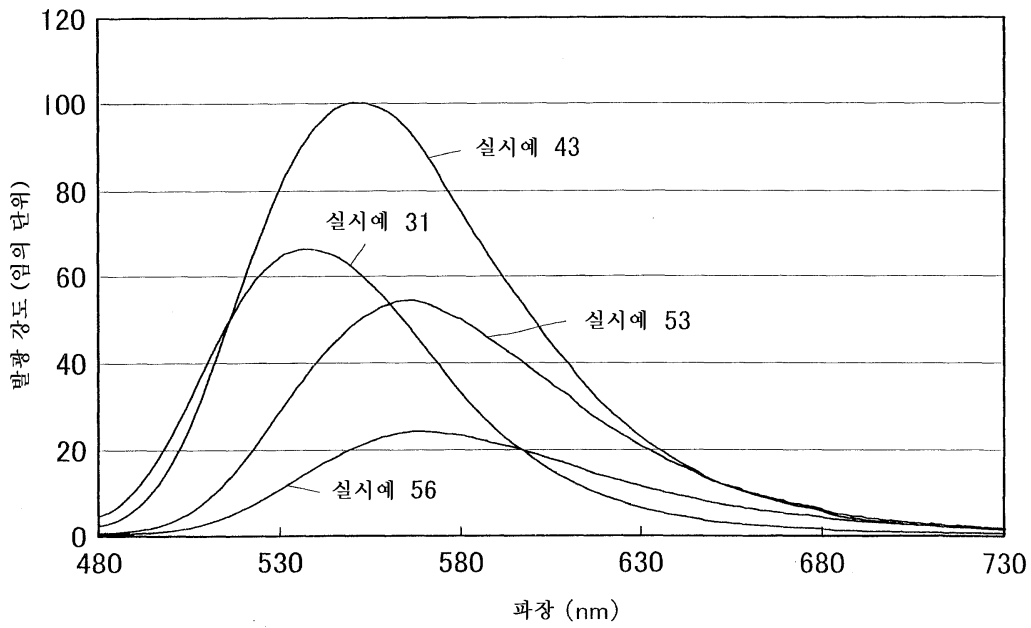
도면35



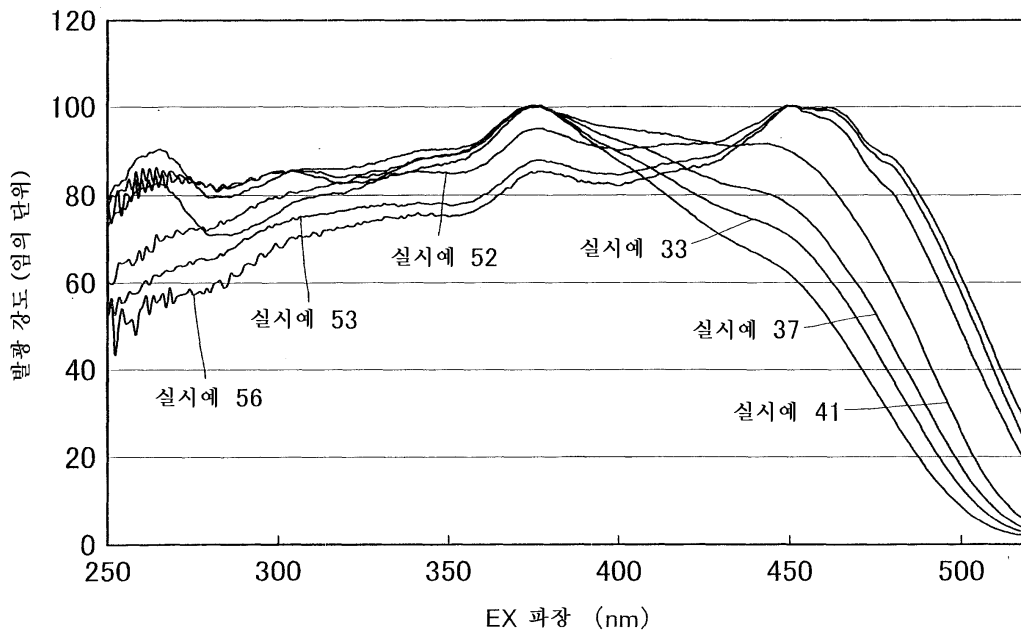
도면36



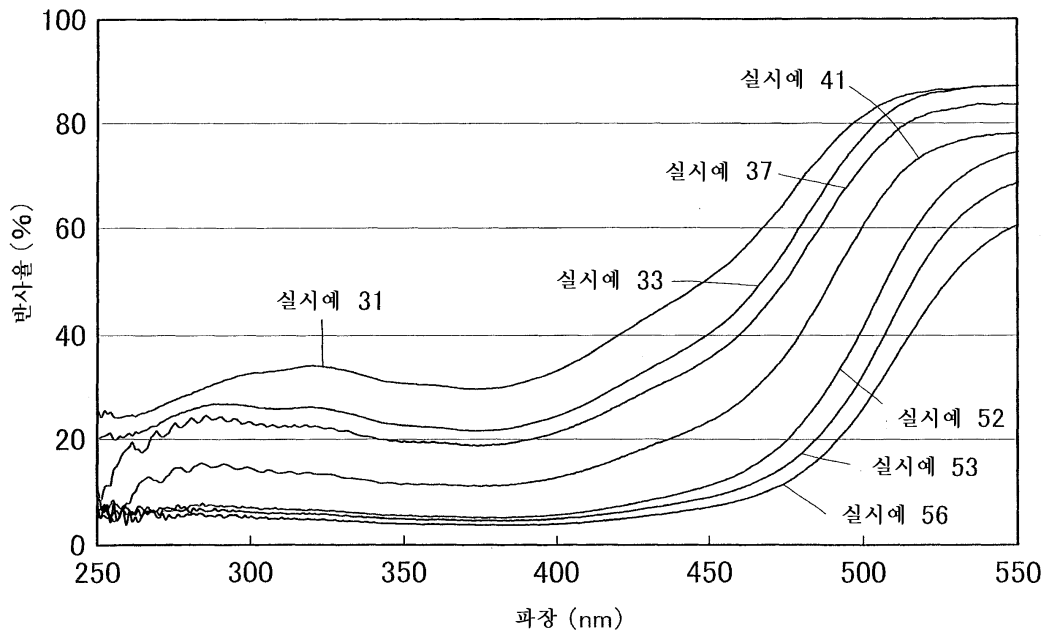
도면37



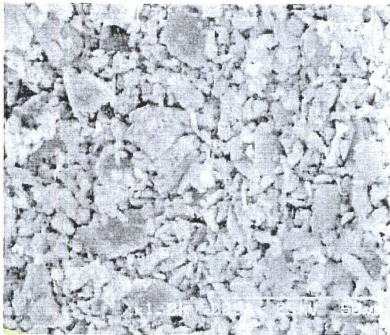
도면38



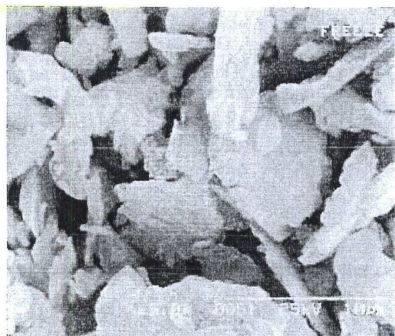
도면39



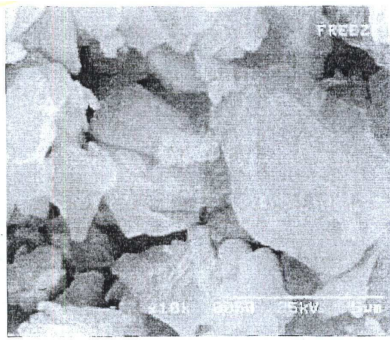
도면40a



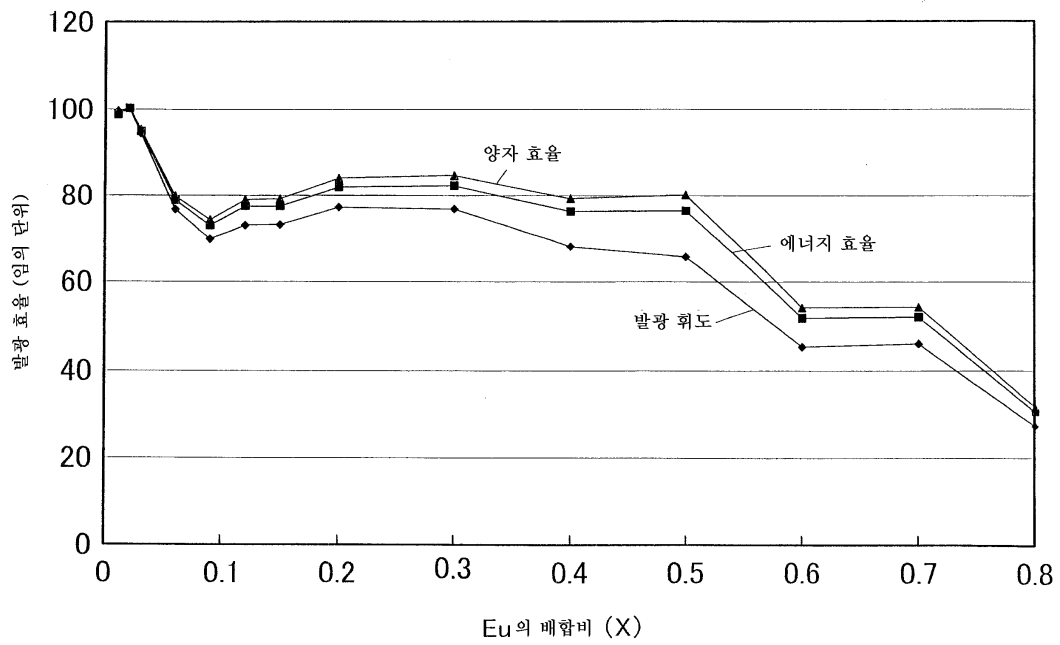
도면40b



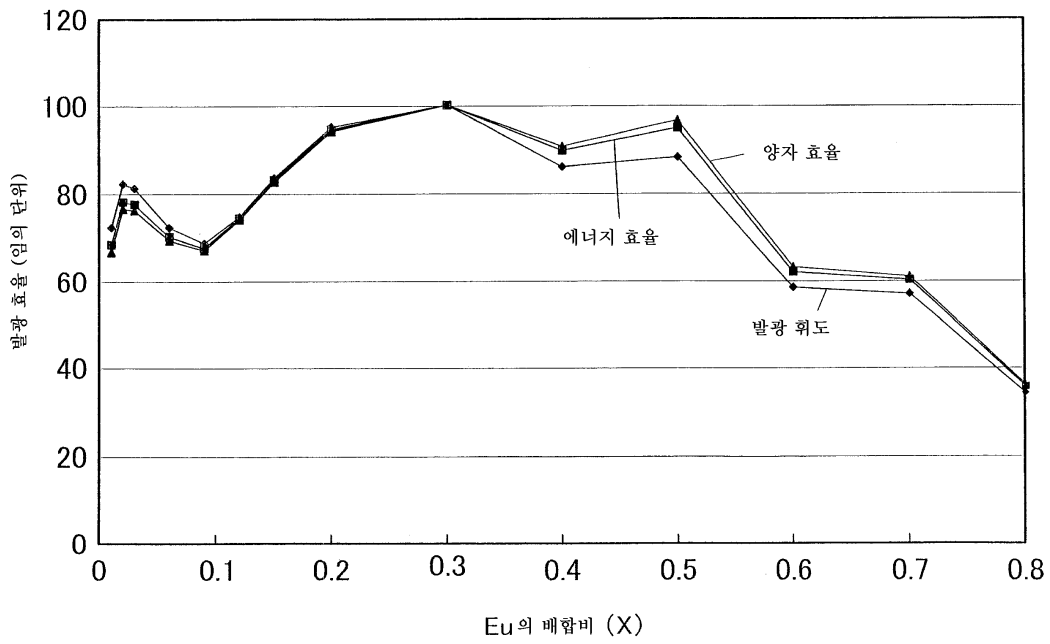
도면40c



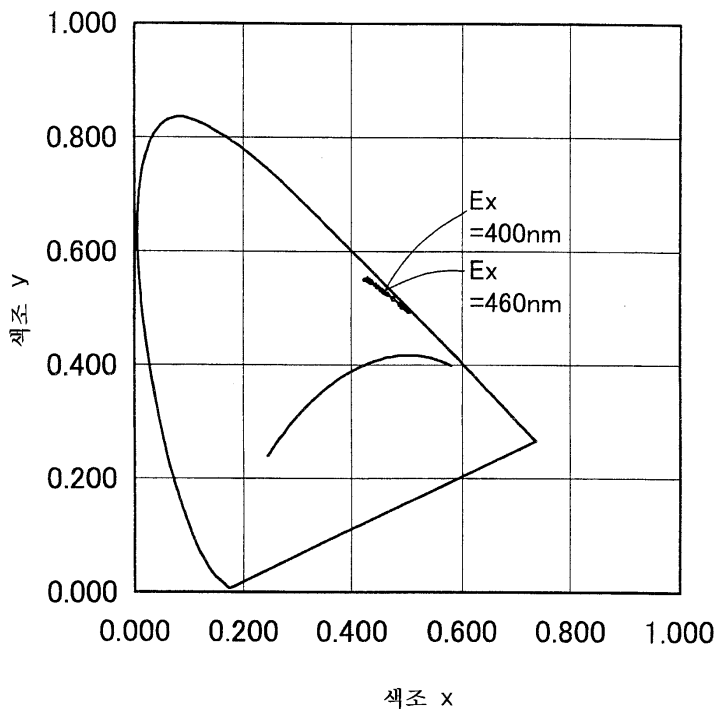
도면41



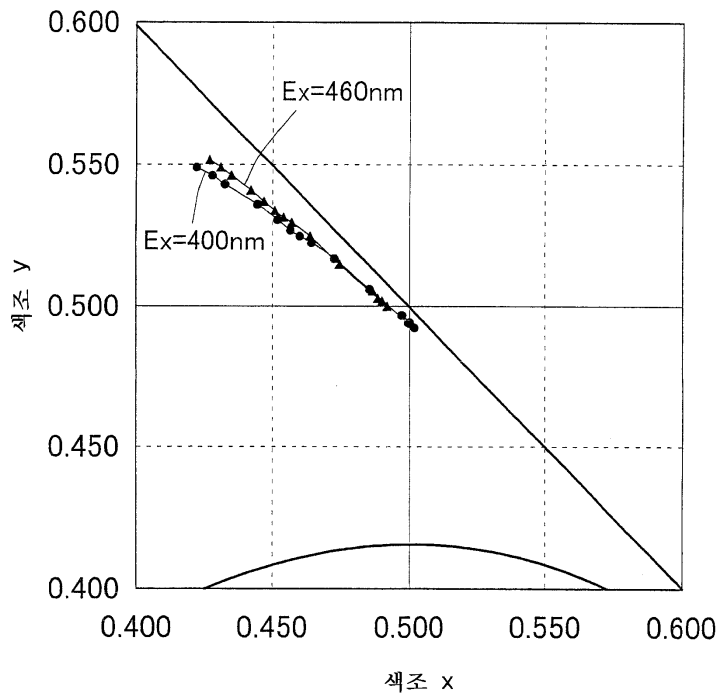
도면42



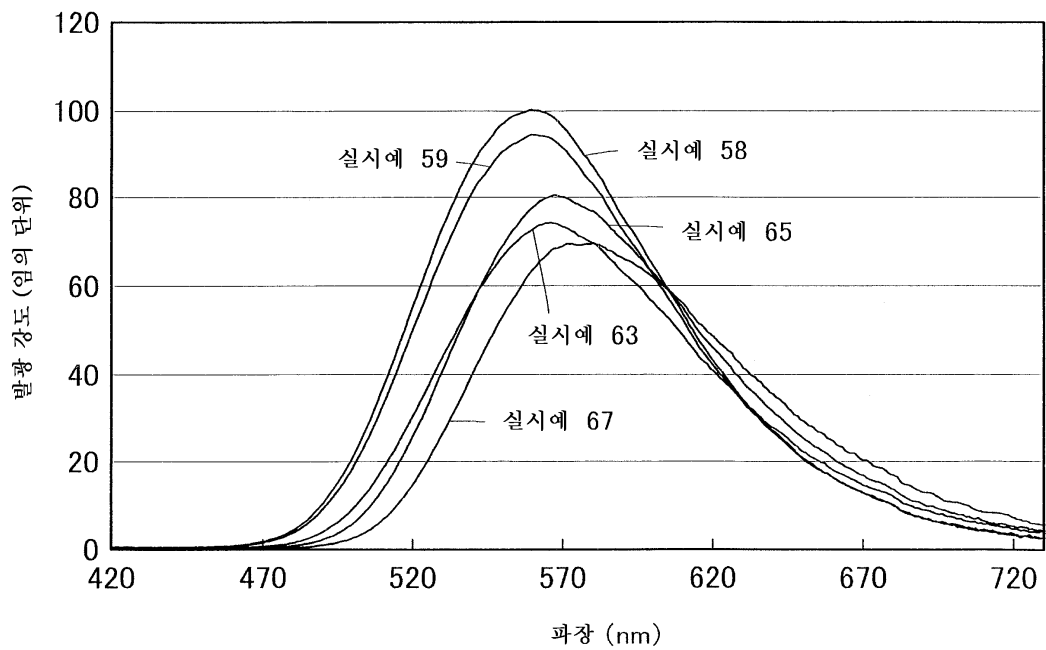
도면43



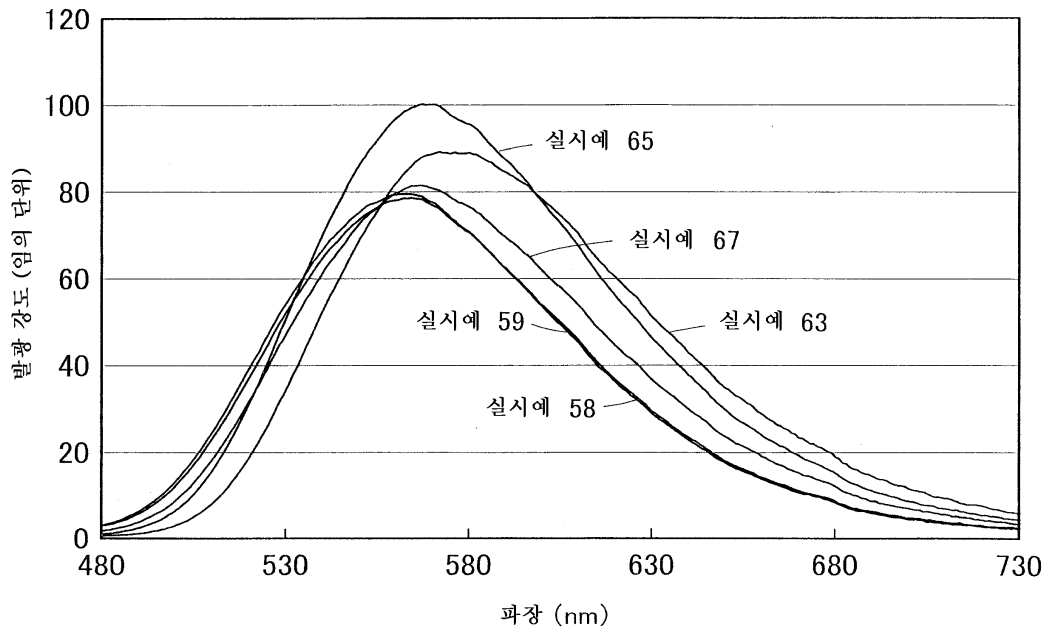
도면44



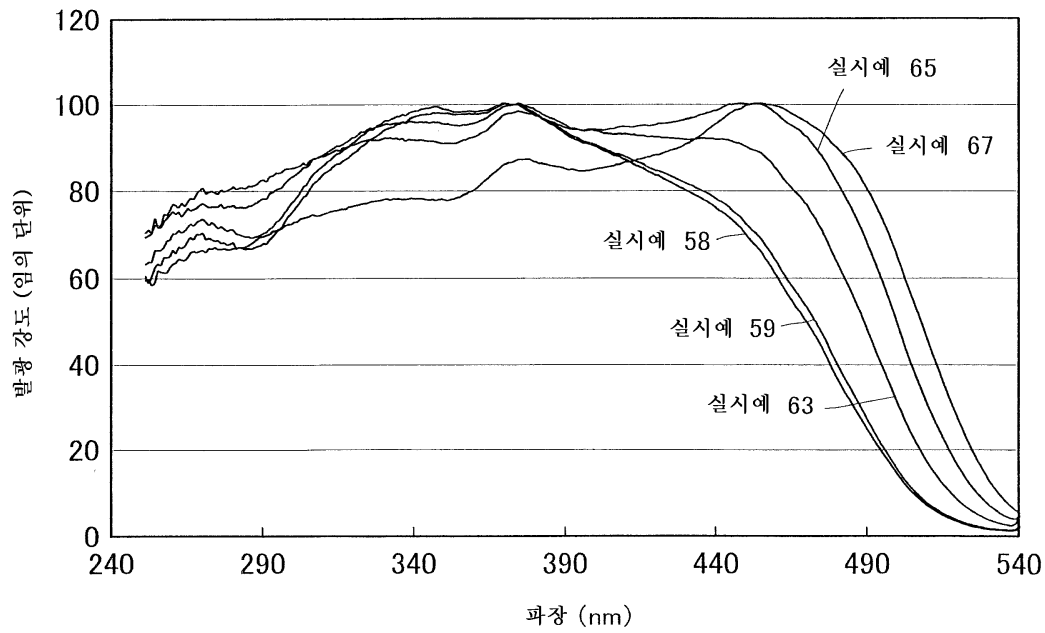
도면45



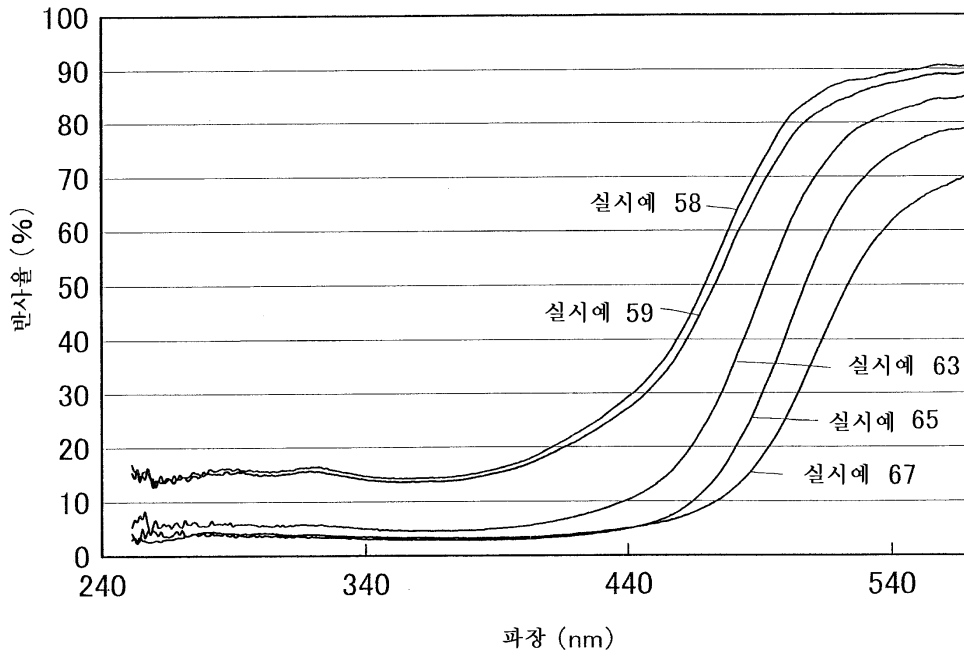
도면46



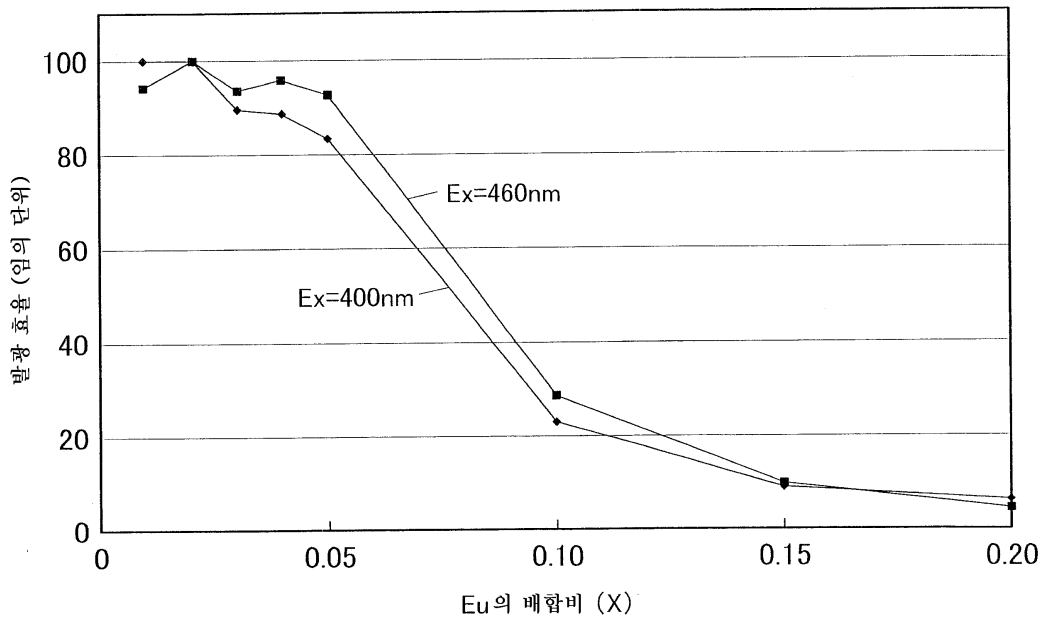
도면47



도면48

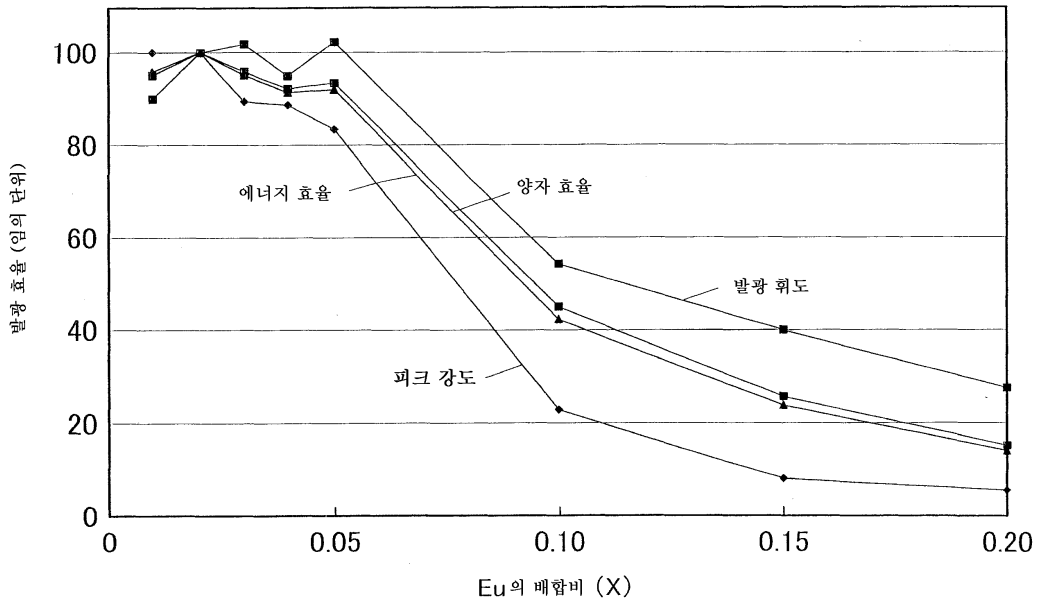


도면49

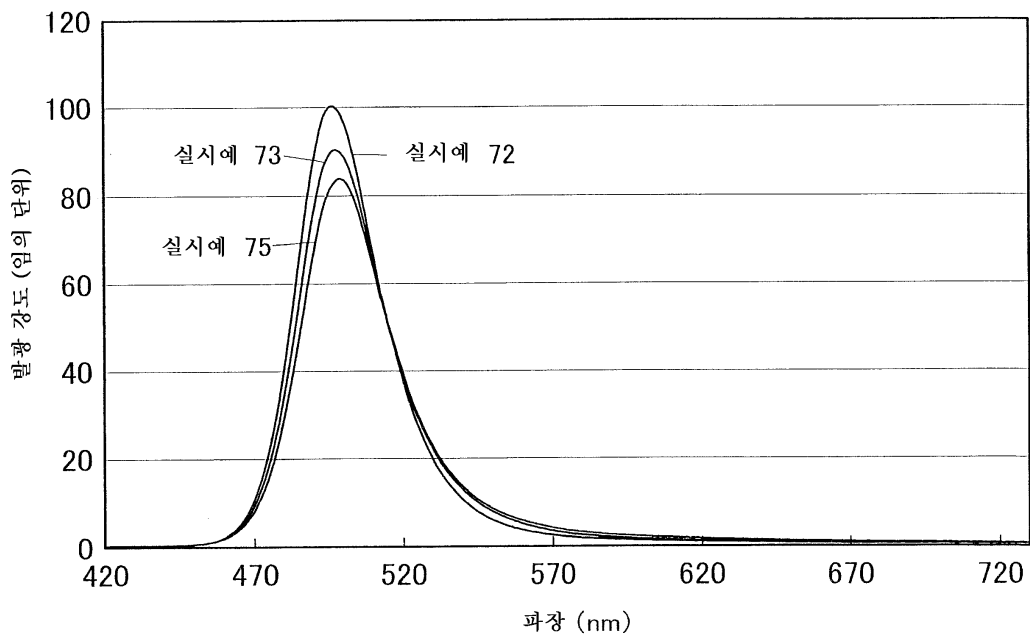




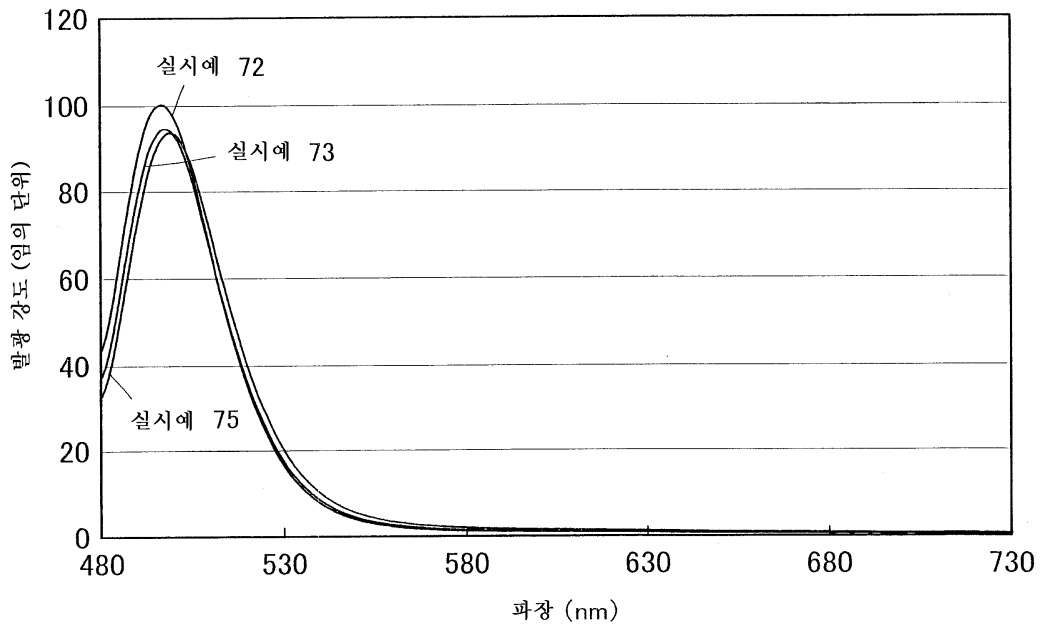
도면50



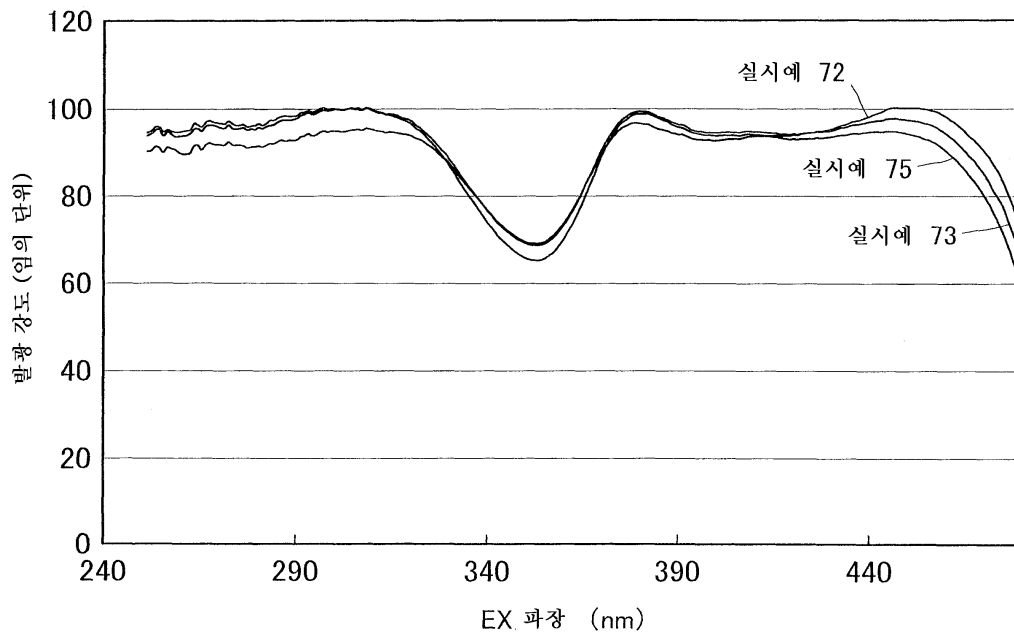
도면51



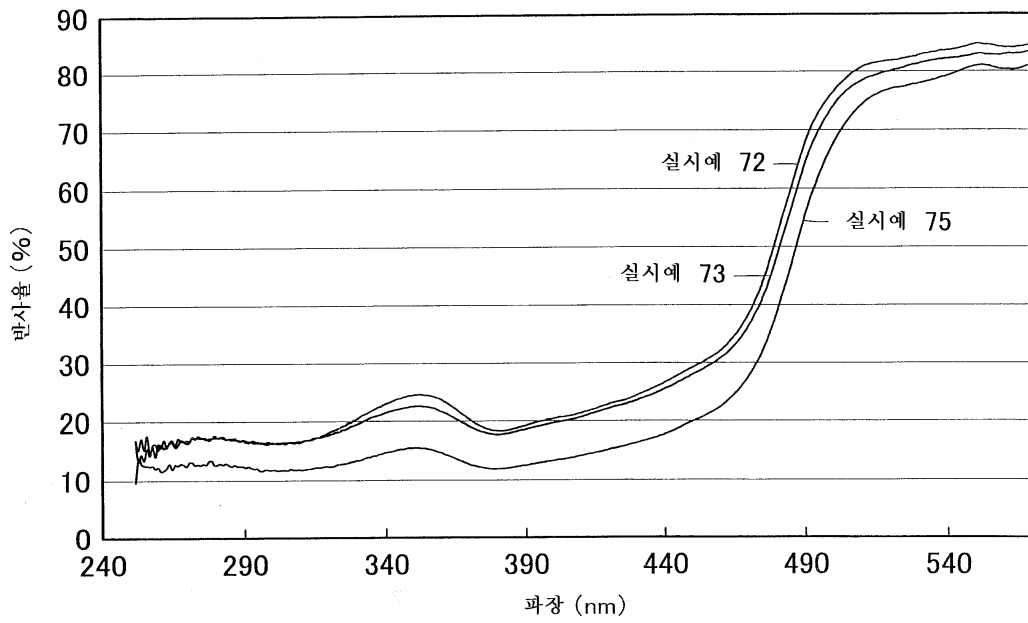
도면52



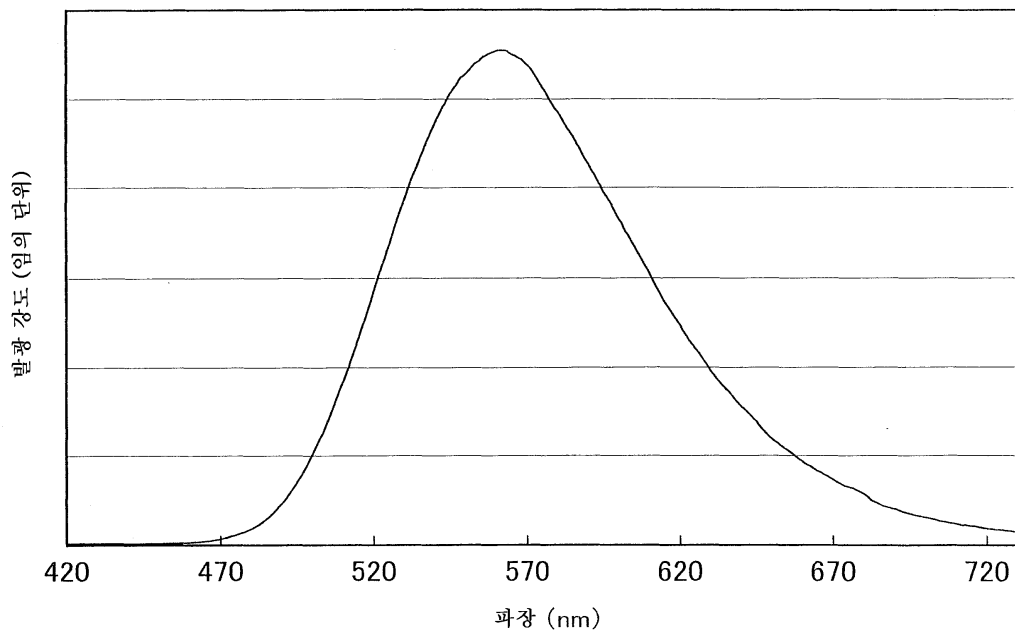
도면53



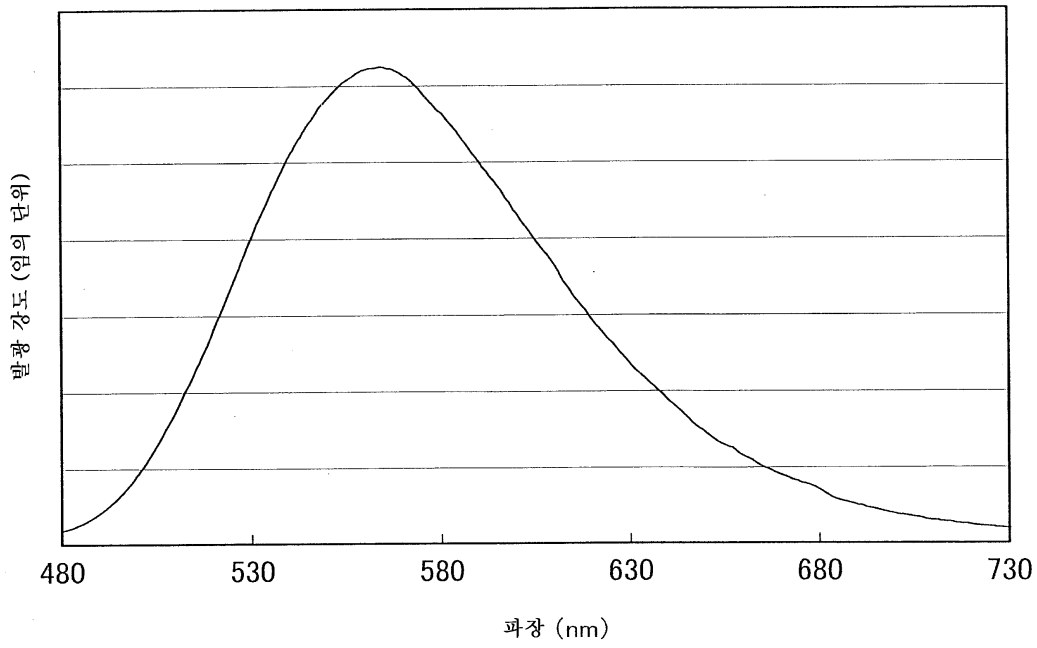
도면54



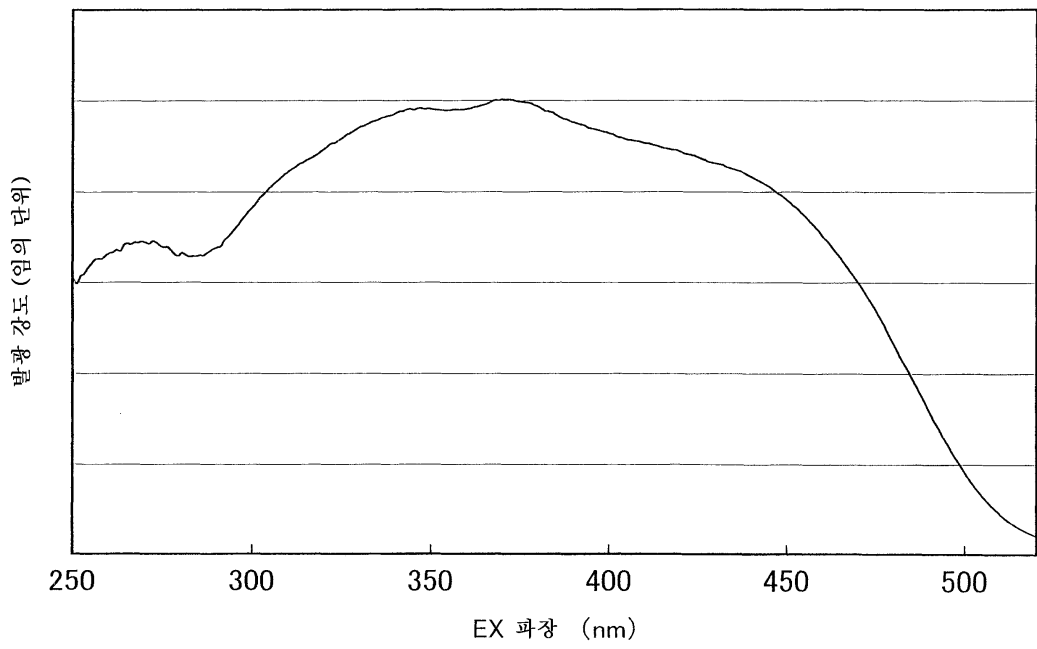
도면55



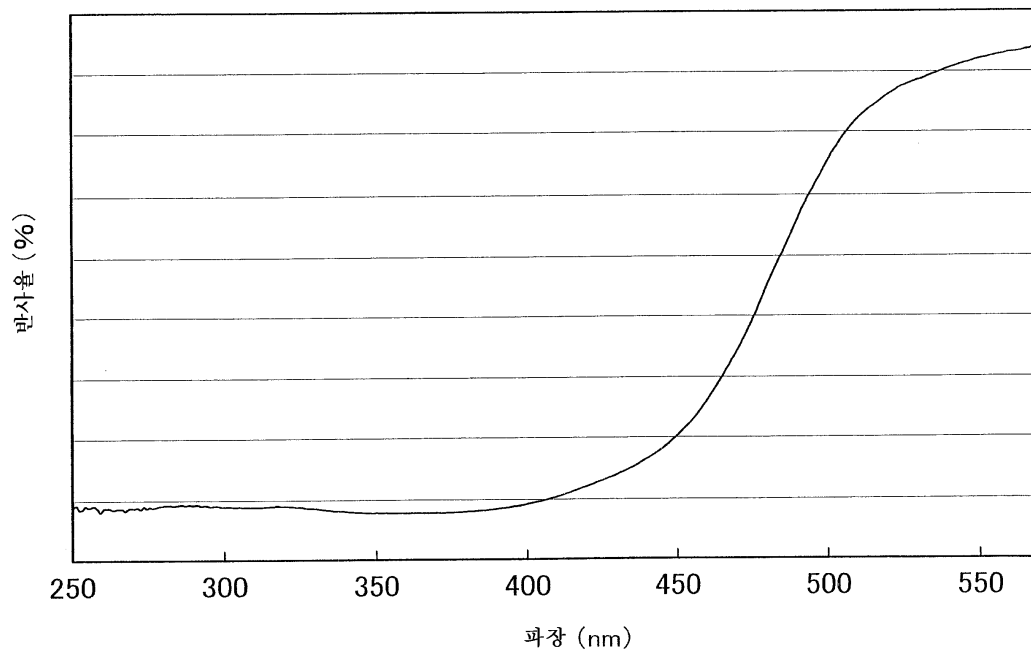
도면56



도면57



도면58



도면59a

× 1000

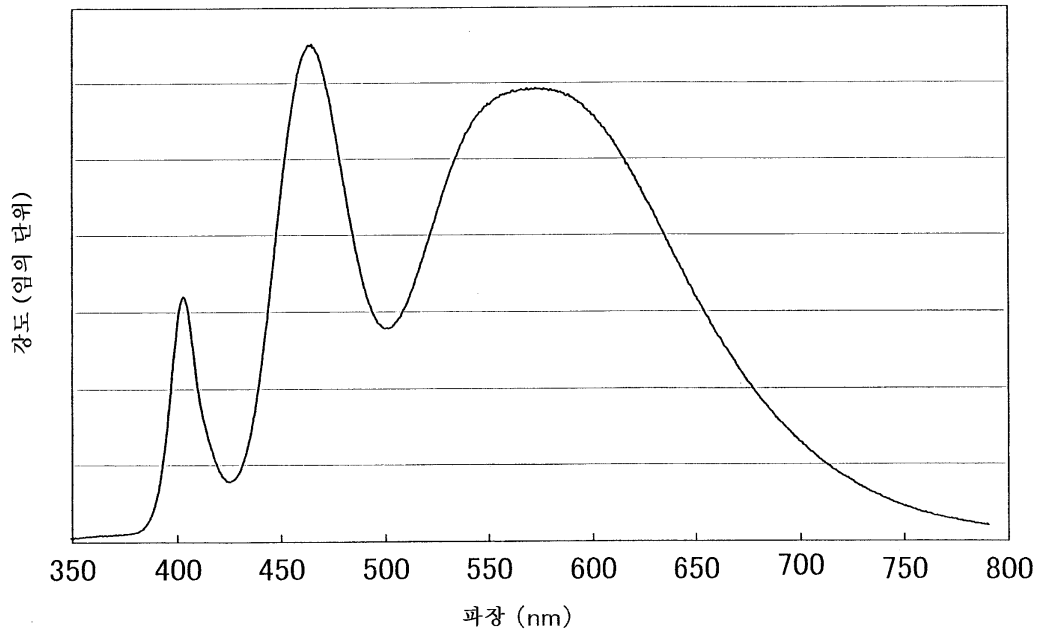


도면59b

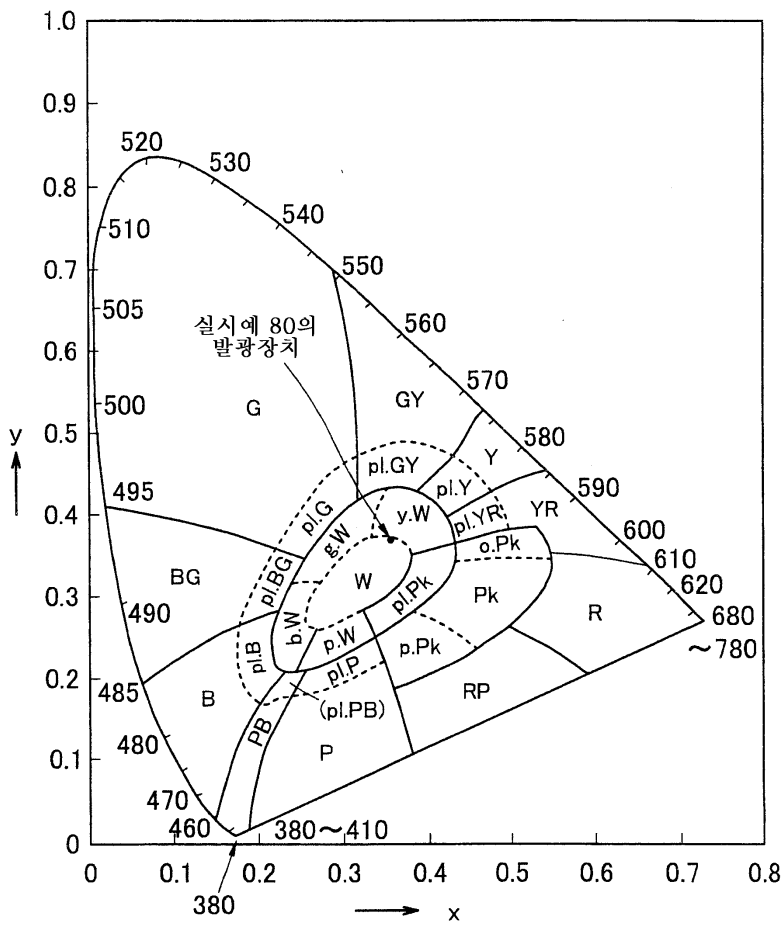
× 10000



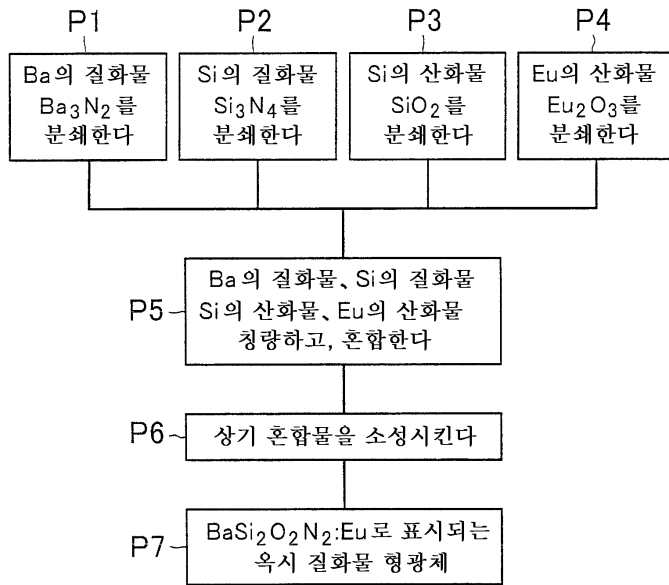
도면60



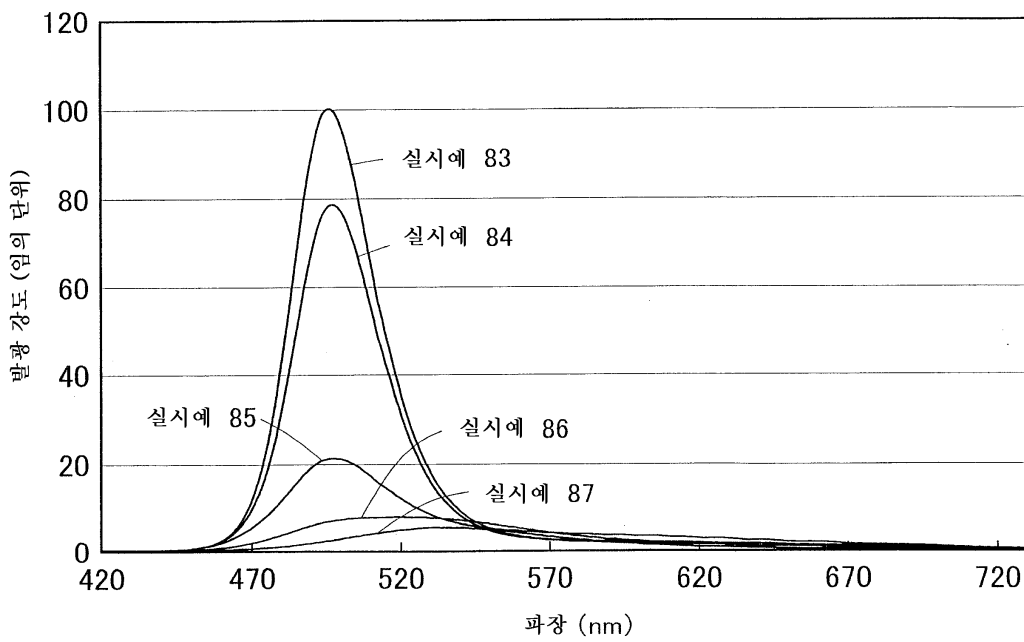
도면61



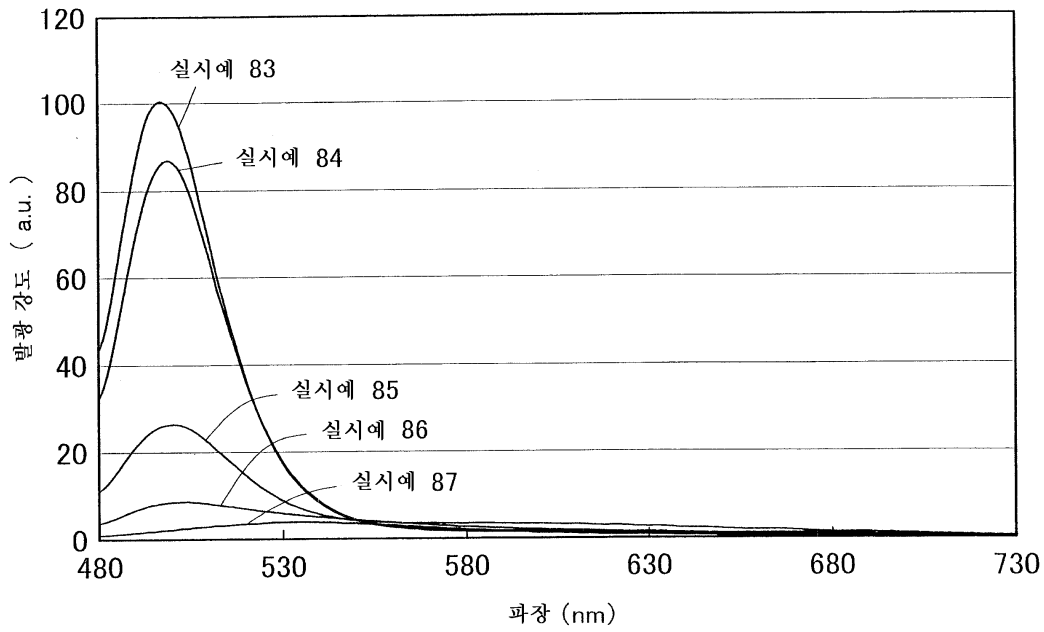
도면62



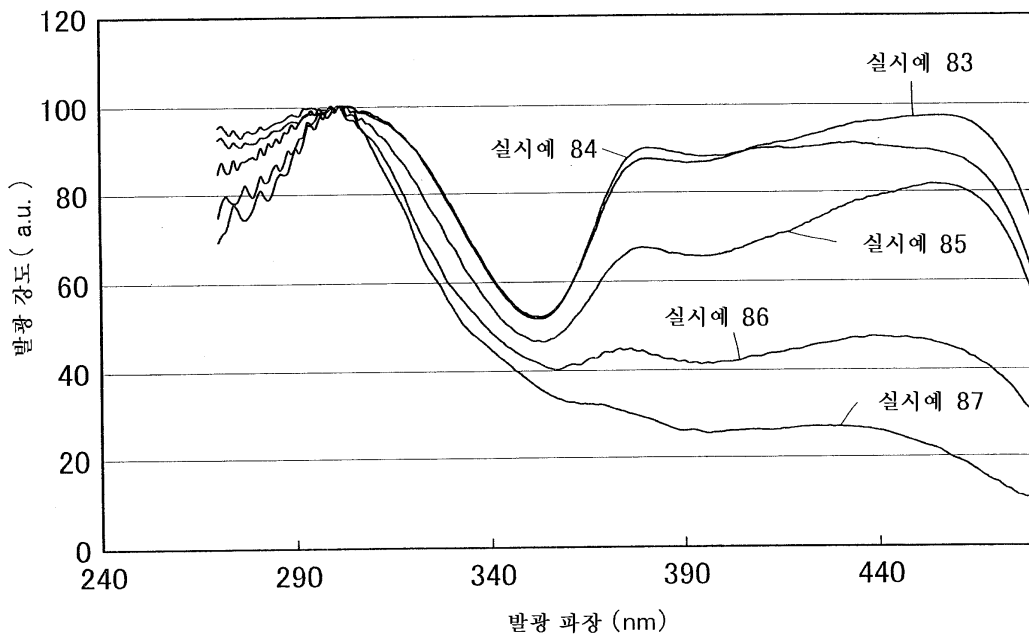
도면63



도면64

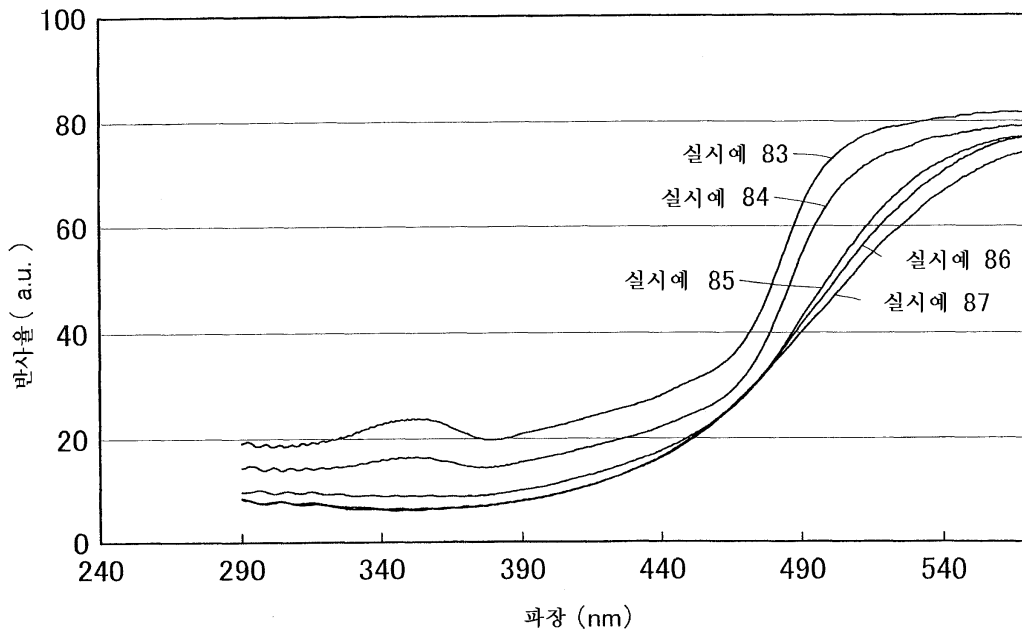


도면65

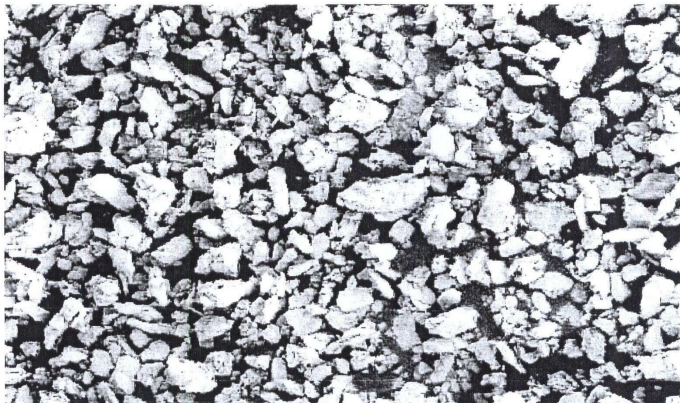




도면66



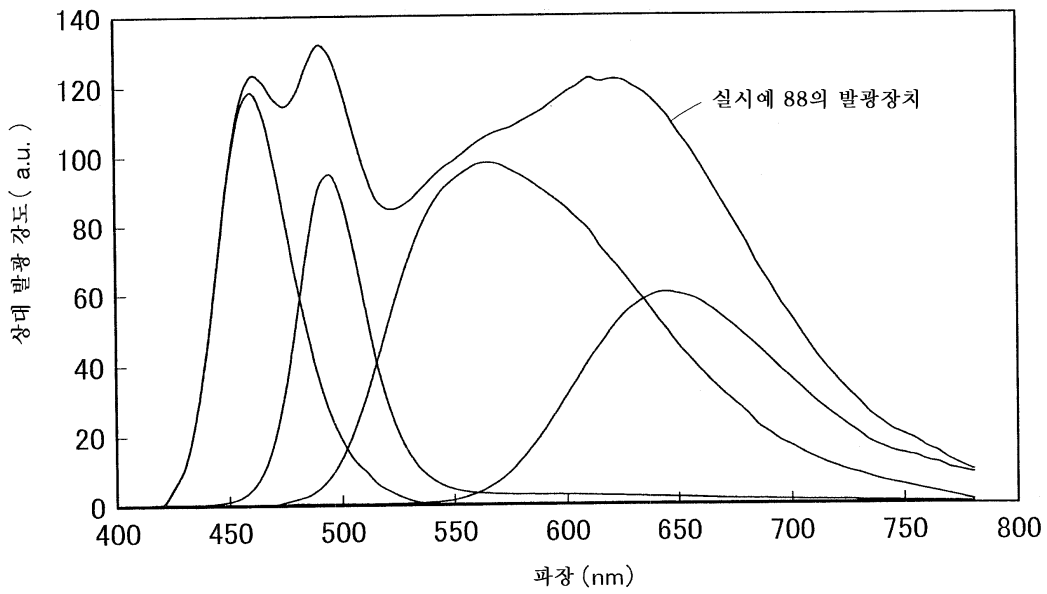
도면67a



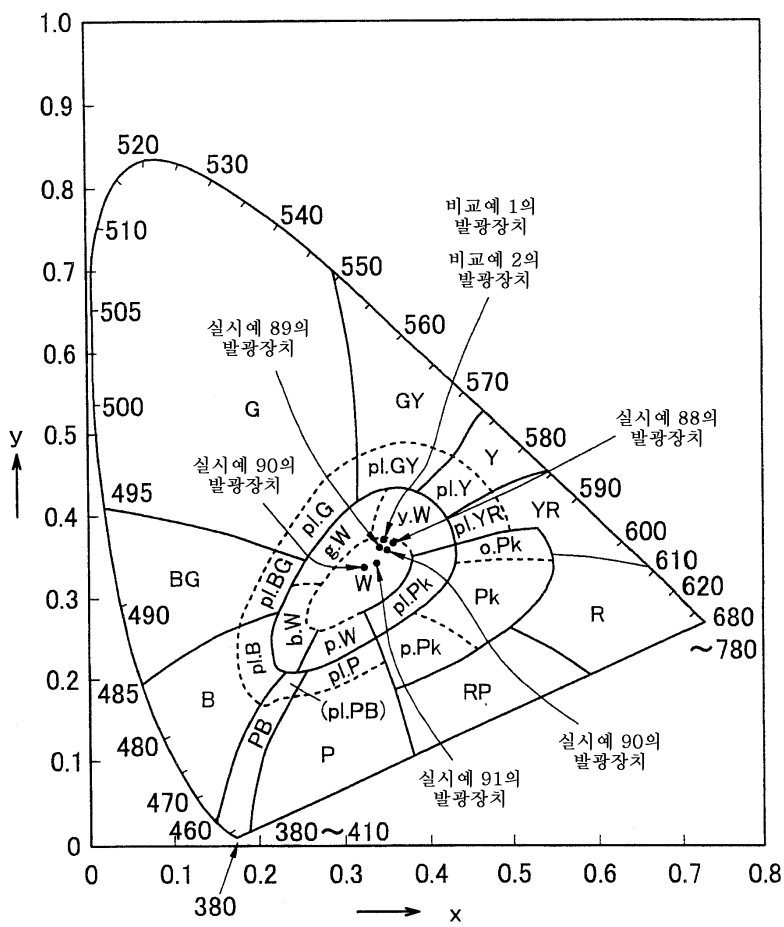
도면67b



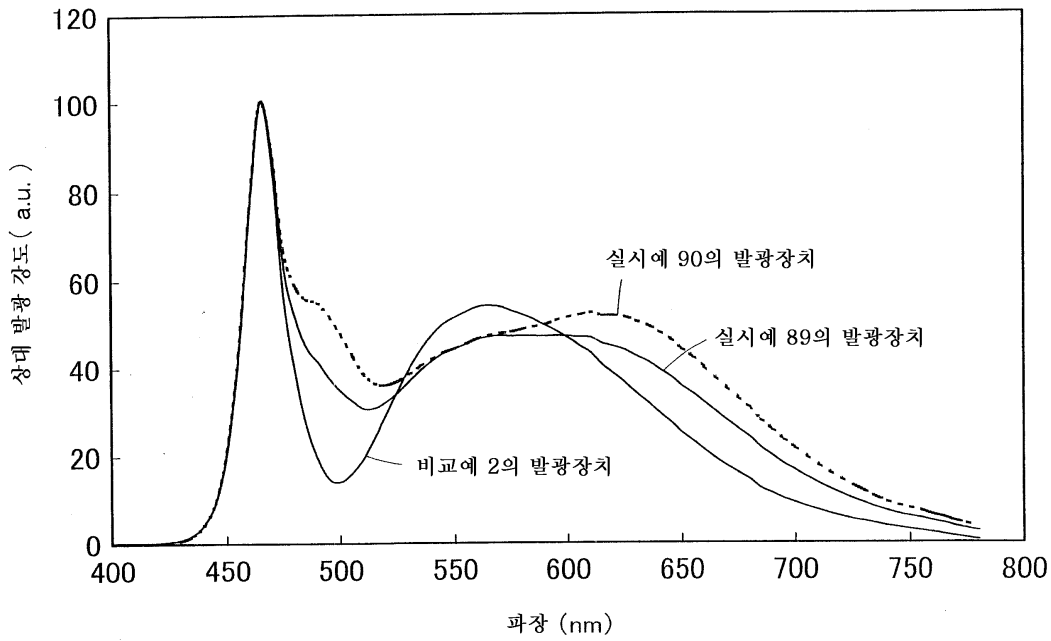
도면68



도면69



도면70



도면71

