



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월16일
(11) 등록번호 10-1174104
(24) 등록일자 2012년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0092545
(22) 출원일자 2009년09월29일
심사청구일자 2009년09월29일
(65) 공개번호 10-2011-0035010
(43) 공개일자 2011년04월06일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006188566 A*
KR100385702 B1*
KR1020010093118 A
KR1020090046532 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김창해
대전광역시 유성구 어은로 57, 138동 1402호 (어은동, 한빛아파트)
최강식
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원 창조관 320호 (장동)
유화성
대전광역시 유성구 장동 신성로 19 한국화학연구원 기숙사 창조관
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최신헌

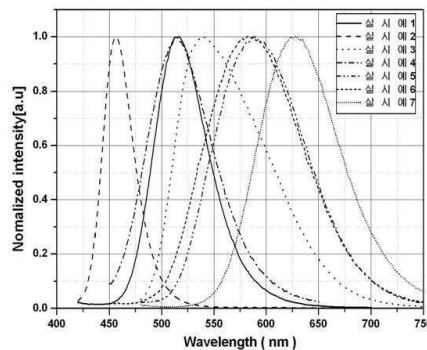
(54) 발명의 명칭 자기적 특성을 가지는 형광 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 자기적 특성을 가지는 형광 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 자기적 특성과 발광 특성을 동시에 가지는 형광 복합체와 이의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명에 따른 형광 복합체는 나노미터에서 마이크로미터 단위까지의 크기 조절이 가능하여 의학 및 환경 분야와 발광다이오드, 유·무기 EL(electroluminescence) 소자 등과 같은 발광 소자에 유용하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10031821-2008-11

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술개발사업

연구과제명 160 lm/W 청색 LED기반 조명용 고효율 형광 소재 및 도포방법 개발

주관기관 한국화학연구원

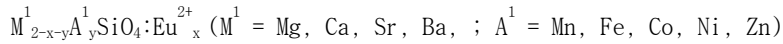
연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 09월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

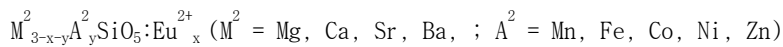
하기 화학식 1 및 화학식 2로 표현되는 실리케이트계, 하기 화학식 3로 표현되는 알루미늄이트계, 하기 화학식 4 및 화학식 5로 표현되는 설파이트계, 하기 화학식 6로 표현되는 포스페이트계, 하기 화학식 7로 표현되는 옥사이드계, 하기 화학식 8으로 표현되는 옥시나이트라이드계 및 하기 화학식 9로 표현되는 나이트라이드계 중에서 선택된 1종 이상의 자성물질(A)이 포함된 형광복합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 자기적 특성을 가지는 형광 복합체:

[화학식 1]



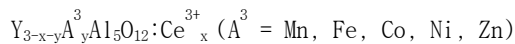
$$0 < x \leq 0.4, 0 < y < 0.4$$

[화학식 2]



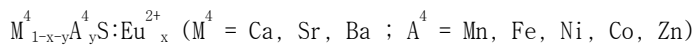
$$0 < x \leq 0.6, 0 < y < 0.5$$

[화학식 3]



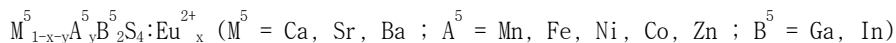
$$0 < x \leq 0.6, 0 < y < 0.5$$

[화학식 4]



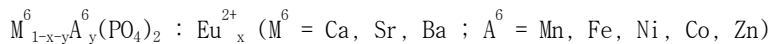
$$0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$$

[화학식 5]



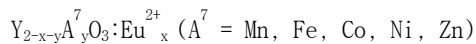
$$0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$$

[화학식 6]



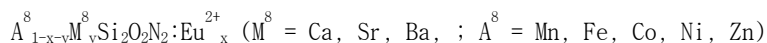
$$0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2$$

[화학식 7]



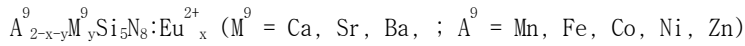
$$0 < x \leq 0.4, 0 < y < 0.4$$

[화학식 8]



$$0 < x \leq 0.4, 0 < y < 0.2$$

[화학식 9]



$$0 < x \leq 0.4, 0 < y < 0.4.$$

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 자성 물질은 철, 망간, 아연, 니켈 및 코발트 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 형광 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 자성 물질은 전체 형광 복합체 조성에 대하여 1 ~ 20 중량%인 것을 특징으로 하는 형광 복합체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 형광 복합체의 크기가 50 nm ~ 30 μm인 것을 특징으로 하는 형광 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 형광 복합체는 350 ~ 500 nm의 여기 파장에서 400 ~ 700 nm의 발광 파장을 갖는 것을 특징으로 하는 형광 복합체.

청구항 7

산화물, 염화물, 수산화물, 질산화물, 탄산화물 및 초산화물 중에서 선택된 1종 이상인 형광체 전구체와 자성 물질 전구체를 증류수, 에탄올 또는 아세톤에 분산시킨 후 에틸렌글리콜을 이용하여 30 ~ 70 °C에서 1 ~ 5시간 혼합하는 1단계;

상기 1단계의 혼합물을 100 ~ 150 °C에서 분말 상태로 건조시키는 2단계;

상기 2단계의 건조된 혼합물을 부피비가 75 ~ 95 : 25 ~ 5인 질소와 수소 혼합 가스 분위기 및 800 ~ 1700 °C 온도 조건 하에서 열 처리하는 3단계

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 자기적 특성을 가지는 형광 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 자성 물질은 철, 망간, 아연, 니켈 및 코발트 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서, 상기 자성 물질은 전체 형광 복합체 조성에 대하여 1 ~ 20 중량%인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 상기 형광체는 Sr, Ca, Ba, Al, Mg, Y, Ga, In, Si, Eu, Ce, Tb, S 및 Dy 중에서 선택된 1 종 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 자기적 특성을 가지는 형광 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자기적 특성과 형광 특성을 구현하는 복합체 물질의 제조방법은 다양한 방법으로 연구되어 왔다. 산화철 자성 나노 입자와 산화망간 자성 나노 입자를 비롯한 산화물계 자성 입자들의 특성과 다양한 양자점 나노 입자의 형광 표지물질로의 특성을 동시에 구현할 수 있도록 하는 다기능성 입자 제조가 활발히 연구되고 있다.

[0003] 이러한 자기적 특성과 형광 특성을 동시에 구현할 수 있는 복합체를 합성하는 방법에는 크게 3가지가 있다. 첫째, 고온의 유기 용액에 철 등의 금속염을 먼저 열 분해한 후에 다시 카드뮴과 셀레늄 염 등을 다시 가해 열 분해하여 이합체 형태로 제조하는 방법; 둘째, 고온의 유기 용액에 금속염이나 콤플렉스를 열 분해하여 자성 입자와 양자점 입자를 개별적으로 제조한 후에 지용성 표면을 수용성 표면으로 표면 개질을 한 후에 표면의 공유 결합을 통하여 복합체를 제조하는 방법; 셋째, 실리카를 이용하여 자성 입자와 양자점 입자 또는 유기염료를 코어-셸 형태로 제조하는 방법이다. 실리카를 이용하여 복합체를 합성하는 방법은 자성 입자를 코어로 하여 양자점이나 유기염료를 포함하는 실리카 셸로 합성하는 방법과 실리카 비드를 형성시켜 코어 물질로 합성한 후에 자성 입자와 양자점 및 유기 염료를 모두 포함하는 실리카 셸로 합성하는 방법이 잘 연구되어 있다. 이러한 기존의 합성 방법 중 이합체의 형태로 합성하는 것은 재현성에 대해 아직 많은 검증이 필요한 단계이다. 또한, 반응 양상이 균일하지 않다는 단점이 있다. 링커를 이용하여 개별적으로 합성된 자성 입자와 양자점 입자를 표면 공유 결합시키는 방법은 균일한 공유 결합이 어려운 단점이 있다. 마지막으로 가장 널리 이용되고 있는 합성 방법인 실리카를 이용하는 제조방법은 개별적인 자성 입자와 양자점 입자를 합성한 후에 실리카를 이용하여 코어와 셸 부분의 종류와 양을 선택적으로 제조할 수 있는 기술 수준에 이르고 있다. 그러나, 실리카의 사용량이 개별 입자의 특성에 영향을 미치게 되는 단점이 있다. 두 가지 물질을 혼합하여 실리카 복합체를 제조하기 위해서는 실리카의 코팅양이 상대적으로 증가할 수밖에 없어진다. 따라서, 표면을 둘러싸고 있는 실리카 층으로 인하여 자성 입자의 자력이 감소하게 되고 양자점 입자나 유기염료의 발광 세기 등이 감소하여 형광 표지 물질로의 기능이 저하되는 단점을 가지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 자성 입자와 양자점 입자의 사용량을 늘리는 방법이 사용되고 있다.

[0004] 상기 제조방법들의 경우 가장 먼저 뜨거운 유기 용매에서 금속염의 열 분해를 거쳐야 하는 방법으로 그 수율은 높다고 할 수가 없을 뿐만 아니라 여러 단계의 공정을 거쳐야 하는 제조방법이므로, 최종적인 복합체의 수율은 공정 단계가 늘어날수록 낮아지게 된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 이에, 본 발명자들은 반응 공정의 복잡성과 낮은 수율을 해결하기 위하여 상기 문제점을 개선할 수 있는 새로운 자성 형광 복합체를 개발하고자 연구한 결과, 자성 물질과 발광 입자를 개별적으로 합성하여 복합체를 제조하는 방법에서 벗어나 단일 물질에서 자성과 발광을 동시에 구현할 뿐만 아니라, 간단한 반응 공정을 이용하여 기존의 형광 복합체에 비하여 제조가 용이하고 성능도 향상된 새로운 자기적 특성을 가지는 형광 복합체를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서, 본 발명은 자성 물질 및 형광체를 함유하는 자기적 특성을 가지는 형광 복합체 및 이의 제조방법을 제

공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0007] 본 발명은 자성 물질 및 형광체를 함유하며, 자기적 특성을 가지는 형광 복합체를 그 특징으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명은
- [0009] 금속 전구체와 자성물질 전구체를 증류수, 에탄올 또는 아세톤에 분산시킨 후 에틸렌글리콜을 이용하여 30 ~ 70 °C에서 1 ~ 5시간 혼합하는 1단계;
- [0010] 상기 1단계의 혼합물을 100 ~ 150 °C에서 분말 상태로 건조시키는 2단계;
- [0011] 상기 2단계의 건조된 혼합물을 부피비가 75 ~ 95 : 25 ~ 5인 질소와 수소 혼합 가스 분위기 및 800 ~ 1700 °C 온도 조건 하에서 열 처리하는 3단계
- [0012] 를 포함하여 이루어진 자기적 특성을 가지는 형광 복합체의 제조방법을 또 다른 특징으로 한다.
- [0013] 다음 표 1에서 각 형광체의 M은 단일 또는 2종 이상의 물질을 사용하였고, A는 단일 물질을 사용한다. 과량(Excess)으로 첨가한 물질은 1종 이상을 사용한다. 자기적 성질을 구현시키기 위한 자성 물질로서 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni) 및 아연(Zn) 전구체 중에서 선택된 1종 이상을 사용한다.

표 1

구분	종류	형광체 조성	자성 물질	제조방법
1	실리케이트	$M_{2-x}SiO_4 : Eu_x$ (M = Ca, Sr, Ba)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state, sol-gel
2	실리케이트	$M_{2-x}SiO_4 : Eu_x$, excess MgO, CaCO ₃ , SrCO ₃ , BaCO ₃ , Ga ₂ O ₃ (M = Ca, Sr, Ba)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state, sol-gel
3	실리케이트	$M_{3-x}SiO_5 : Eu_x$ (M = Ca, Sr, Ba)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state, sol-gel
4	실리케이트	$Sr_{3-x}MgSi_2O_8 : Eu_x$	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state, sol-gel
5	알루미네이트	$M_xAl_yO_a : A_z$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Ga A = Eu, Ce, Tb)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state, sol-gel
6	설파이드	$M_{1-x}S : Eu_x$ $M_{1-x}N_2S_4 : Eu_x$ (M = Sr, Ca, Ba N = Ga, In)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state, sol-gel
7	포스페이트	$M_{3-x}(PO_4)_2 : A_x$ (M = Ca, Sr, Ba A = Eu, Ce, Mn, Dy)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state
8	옥사이드	$Y_{2-x}O_3 : Eu_x$	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state
9	옥시나이트라이드	$M_{1-x}SiO_2N_2 : Eu_x$ (M = Sr, Ca, Ba, Eu)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state
10	나이트라이드	$M_{2-x}Si_5N_8 : Eu_x$ (M = Ca, Sr, Ba)	Mn, Fe, Co, Ni, Zn	solid state

- [0015] 상기 표 1에서, 구분 1, 2, 3, 4, 7, 8, 10은 $0 < x \leq 1$ 이고, 구분 5는 형광체 종류에 따라 $(x, y) = (3, 5)$, $(4, 14)$ 이며 a는 x, y값에 따라 전체 차지 밸런스를 맞추는 값이다. 또한, $0 < z \leq 1$ 이다. 구분 6은 $0 < x \leq 0.5$ 이다. 구분 9는 $0 < x \leq 0.6$ 이다.

효 과

[0016] 본 발명에 따른 자기적 특성을 가지는 형광 복합체는 자기적 특성뿐만 아니라 발광 특성을 가짐으로써, 의학 및 환경 분야와 발광다이오드, 유?무기 EL(electroluminescence) 소자 등과 같은 발광 소자에 유용하게 적용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0018] 본 발명은 실리케이트계, 알루미늄이트계, 설파이드계, 포스페이트계, 옥사이드계, 옥시나이트라이드계 또는 나이트라이드계 형광체에 자성 물질을 함유시켜자기적 특성을 가지는 형광 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명에 대한 구체적인 구현에는 다음과 같다.
- [0020] 상기 자성 물질은 전체 형광 복합체 조성에 대하여 1 ~ 20 중량%를 사용하는 바람직하며, 1 중량% 보다 적게 사용하면 자기적 특성이 미비하며, 20 중량%를 초과 사용하면 형광 복합체가 유리화되거나 형광 특성이 없어지는 문제가 있다.
- [0021] 상기 실리케이트계 형광체와 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우, 실리케이트 형광체로 Ca_2SiO_4 , Sr_2SiO_4 , Ba_2SiO_4 를 기본 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로는 유로피움(Eu)을 사용하고, 각 모체의 금속을 대신해 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)을 단일 또는 2종 이상 치환하여 사용한다. 상기 형광체에 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba)을 excess시켜 발광 휘도를 향상시킨 형광체에도 활성제로 유로피움(Eu)을 사용한다. Sr_3SiO_5 를 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로는 유로피움(Eu)을 사용하고, 스트론튬(Sr)을 대신해 칼슘(Ca), 바륨(Ba)을 단일 또는 2종 이상을 치환해서 사용할 수 있다. $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 을 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu)을 사용한다.
- [0022] 상기 알루미늄이트계 형광체와 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우, 알루미늄이트계 형광체로 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 를 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu), 세륨(Ce)을 사용하고, SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 를 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu)을 사용하고 스트론튬(Sr)을 대신해 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 바륨(Ba)을 단일 또는 2종 이상을 치환하여 사용한다. $\text{BaAl}_{10}\text{O}_{17}$ 을 결정구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu), 터븀(Tb)을 사용하고, 바륨(Ba)을 대신해 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr)을 단일 또는 2종 이상을 치환해서 사용할 수 있다. 알루미늄이트계 형광체에 자기적 특성을 부여하기 위해 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni) 및 아연(Zn) 전구체 중에서 선택된 1종 이상의 자성 물질을 선택하여 혼합하여 사용한다.
- [0023] 상기 설파이드계 형광체와 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우, 설파이드계 형광체로 SrS , SrGa_2S_4 를 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu)을 사용하고, 스트론튬(Sr)을 대신해 칼슘(Ca), 바륨(Ba)을 단일 또는 2종을 치환하여서 사용하고, 갈륨(Ga)을 대신해 인듐(In)을 치환하여 사용한다.
- [0024] 상기 포스페이트계 형광체와 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우, 포스페이트계 형광체로 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu), 세륨(Ce), 터븀(Tb), 망간(Mn)을 사용하고, 바륨(Ba)을 대신해 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr)을 단일 또는 2종 이상 치환하여 사용한다.
- [0025] 상기 옥사이드계 형광체와 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우, Y_2O_3 을 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu)을 사용한다.
- [0026] 상기 옥시나이트라이드계 형광체와 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우, $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 를 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로는 유로피움(Eu)을 사용하고, 칼슘(Ca)을 대신해 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 유로피움(Eu)을 단일 또는 2종 이상 치환하여 사용한다.
- [0027] 상기 나이트라이드계 형광체에 자성 물질을 이용하는 형광 복합체의 경우 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 을 결정 구조로 가지는 형광체에 활성제로 유로피움(Eu)을 사용하고, 바륨(Ba)을 대신해 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr)을 단일 또는 2종 이상 치환

하여 사용한다.

[0028] 상기에 제시한 실리케이트계, 알루미늄이트계, 설파이드계, 포스페이트계, 옥사이드계, 옥시나이트라이드계 또는 나이트라이드계 형광체에 자기적 특성을 부여하기 위해 철(Fe), 코발트(Co), 망간(Mn), 니켈(Ni), 아연(Zn) 전구체 중에서 선택된 1종 이상의 자성 물질을 칭량하여 형광체 전구체와 혼합하여 사용한다. 제조된 형광 복합체의 경우, 350 ~ 500 nm의 여기 파장에서 450 ~ 630 nm의 발광 파장을 갖는 것을 특징으로 하며, 외부의 자기장에 의해 자기장 방향으로 정렬되는 특성을 가진다. 또한, 자성 물질을 첨가하여도 형광체 모체의 결정 구조의 변화를 주지 않고 모체의 결정 구조와 동일한 구조를 가지는 복합체를 제조할 수 있다. 상기 형광 복합체는 형광체의 결정 구조의 변화가 없이 자기적 특성과 발광 특성을 동시에 가지는 단일상으로 제조되었다.

[0029] 상기 형광 복합체는 형광체 단일 물질과 비교하였을 때, 발광 파장의 이동(shift)은 없었으며, 발광 휘도는 감소하는 특성이 있었다. 자성 물질의 첨가량에 따른 특성이 나타났는데, 예를 들어 자성 물질의 첨가량을 증가시킬 경우, 발광 파장의 변화는 없었으나, 휘도는 감소하였고 자화값은 증가하는 특성이 있었다.(휘도가 감소한다고는 하지만 기존의 양자점 입자에 비하여 떨어지는 수준이 아님. 휘도가 감소하였다고 하여도 표지적 역할로의 문제점은 전혀 없음.)

[0030] 본 발명에 따른 자기적 특성을 가지는 형광 복합체의 제조방법은 형광체를 제조 분야에서 일반적으로 사용되는 건식, 습식 고상법과 졸-겔(sol-gel)법을 사용한다.

[0031] 예를 들어, 고상법의 경우, 형광체 전구체에 자성 물질의 전구체를 전체 형광 복합체 조성에 대하여 1 ~ 20 중량%로 칭량해서 용매를 이용하여 혼합하였으며, 공기 중이나 부피비로 75 ~ 95 : 25 ~ 5인 질소와 수소 혼합 가스 분위기 및 800 ~ 1700 °C 온도 조건 하에서 열 처리하는 단계를 포함한다. 용매로는 증류수, 에탄올, 아세톤 등이 사용 가능하다.

[0032] 상기 형광체로는 Sr, Ca, Ba, Al, Mg, Y, Ga, In, Si, Eu, Ce, Tb, S 및 Dy 중에서 선택된 1종 이상이 바람직하며, 상기 전구체는 산화물, 염화물, 수산화물, 질산화물, 탄산화물 및 초산화물 중에서 선택된 1종 이상이 바람직하다.

[0033] 상기 형광 복합체의 제조방법에 있어 열 처리 단계에 있어서 실리케이트계의 경우, 질소 : 수소가 75: 25의 부피비를 갖는 혼합 가스 분위기에서 활성제가 모체에 잘 치환되도록 하고 1200 ~ 1350 °C 조건에서 열 처리한다. 1400 °C 부터는 형광 복합체 결정이 유리화되어 녹기 시작하며 1500 °C 이상에서는 결정이 유리화되어 녹게 된다. 반대로 온도가 낮으면 결정이 형성되지 않아 발광이 없거나 효율이 감소하는 결과를 나타내게 된다. 알루미늄이트계의 경우는 실리케이트계에 비해 열처리 온도가 100 ~ 200 °C 이상 높다. 알루미늄이트계의 경우, 유로피움(Eu)이나 터븀(Tb), 세륨(Ce)을 사용하면 산화수가 2+, 3+로 구분하여야 하기 때문에 공기 중에서 열 처리하거나 부피비 5 ~ 25% 수소 혼합 가스 분위기에서 1350 ~ 1600 °C로 열 처리한다. 설파이드계의 경우는 반대로 1100 °C 이상에서 결정이 유리화되기 때문에 800 ~ 1000 °C로 열 처리하고, 포스페이트는 1200 °C에서 열 처리하며, 옥시나이트라이드계와 나이트라이드계는 열 처리 온도가 상대적으로 높아서 1500 ~ 1700 °C에서 질소 : 수소가 75: 25의 부피비를 갖는 혼합 가스 분위기에서 열 처리한다.

[0034] 졸-겔 법의 경우 금속의 전구체를 수화물로 선택하거나 질산을 이용하여 증류수, 에탄올 또는 아세톤에 분산시킨 후, 에틸렌글리콜을 이용하여 30 ~ 70 °C에서 1 ~ 5시간 교반한 후에 100 ~ 150 °C에서 건조한 혼합물을 질소와 수소의 부피비가 75 ~ 95 : 25 ~ 5의 분위기에서 800 ~ 1700 °C에서 열 처리한다.

[0035] 이렇게 제조된 형광 복합체의 크기는 50 nm ~ 30 μm이며, 350 ~ 500 nm의 여기 파장에서 400 ~ 700 nm의 발광 파장을 갖는다.

[0036] 이하, 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 실시예 1 ~ 7

[0038] 형광체 전구체와 자성 물질 전구체를 다음 표 2와 같은 조성으로 아세톤을 이용하여 막자 유발에 혼합한 후 아세톤을 모두 증발시켰다. 상기 혼합물을 실리케이트계 형광 복합체는 1350 °C에서 3시간, 알루미늄이트계 형광 복합체는 1550 °C에서 3시간, 설파이드계 형광 복합체는 900 °C에서 3시간, 옥시나이트라이드계 형광 복합

체와 나이트라이드계 형광 복합체는 1600 ℃ 5시간 동안 열 처리하였다. 이때, 질소와 수소의 부피비가 75 : 25의 혼합가스를 200 cc/min으로 공급하여 환원분위기에서 열 처리한 후에 막자 유발을 이용하여 분쇄하여 형광 복합체 분말을 얻었다.

표 2

구분	화학식	전구체(g)								
		Sr	Mg	Ba	Ga	Si	Eu	Ce	Fe	-
실시예 1	$\text{SrBaSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}_{0.04}$, $2\text{Ga}_2\text{O}_3$, 0.15FeCl_3	SrCO_3 (0.4180)	-	BaCO_3 (0.5821)	Ga_2O_3 (0.5529)	SiO_2 (0.3545)	Eu_2O_3 (0.0208)	-	FeCl_3 (0.0718)	-
실시예 2	$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}_{0.15}$, 0.07FeCl_3	SrCO_3 (1.3316)	MgO (0.1276)	-	-	SiO_2 (0.3803)	Eu_2O_3 (0.0835)	-	FeCl_3 (0.077)	-
-	화학식	Sr	Ba	Si	Y	Al	S	Eu	Ce	Fe
실시예 3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}_{0.1}$, 0.15FeCl_3	-	-	-	Y_2O_3 (1.0498)	Al_2O_3 (0.8171)	-	-	CeO_2 (0.0552)	FeCl_3 (0.078)
실시예 4	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}_{0.08}$, 0.43FeCl_3	SrCO_3 (0.8409)	-	-	-	Al_2O_3 (1.0373)	-	Eu_2O_3 (0.0205)	-	FeCl_3 (0.1013)
실시예 5	$\text{SrS} : \text{Eu}_{0.06}$, 0.03FeCl_3	SrCO_3 (1.4889)	-	-	-	-	S (0.3228)	Eu_2O_3 (0.1065)	-	FeCl_3 (0.0818)
실시예 6	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}_{0.4}$, 0.1FeCl_3	-	BaCO_3 (0.7933)	Si_3N_4 (0.6265)	-	-	-	Eu_2O_3 (0.4715)	-	FeCl_3 (0.1087)
실시예 7	$\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}_{0.1}$, 0.2FeCl_3	-	BaCO_3 (0.6860)	Si_3N_4 (1.2440)	-	-	-	Eu_2O_3 (0.0125)	-	FeCl_3 (0.0575)

실험예

1. 발광 파장의 스펙트럼

본 발명에서 제조된 자기적 특성을 가지는 형광 복합체의 형광 스펙트럼을 얻기 위하여 LS50B perkin-elmer 형광 분광계를 사용하였다. 상기 형광 분광계를 이용하여 여기 파장을 350 ~ 500 nm의 빛을 형광 복합체에 입사시켜 460 ~ 630 nm의 발광 파장을 측정하였다[도 1 참조].

2. X-선 회절 분석

Rigaku D/MAX-IIIB X-Ray Diffractometer를 이용하여 형광 복합체에 X-ray를 입사시켜 복합체의 회절 패턴을 JCPDS card와 비교 분석하였다[도 2 참조].

3. 주사전자현미경

TECNAI G² T20S를 이용하여 형광 복합체의 구조적 특성을 확인할 수 있었다[도 3 참조].

4. 자기적 특성 측정시스템

본 발명에 따른 자기적 특성을 가지는 형광 복합체가 가지는 자화율을 측정하기 위해 MPMS 5T장비를 이용하여 분석하였다. -15,000 ~ +15,000 Oe의 자기장을 인가하였을 때의 자화값의 변화를 측정하여 분석하였다[도 4 참조].

5. 입자크기 측정

주사전자현미경과 입도 분석 장비를 이용하여 형광 복합체의 크기를 측정하였다[도 3 참조].

표 3

[0051]

구분	화합식	본래 형광체의 발광 파장	발광 파장 (@ 405 nm 여기)	magnetization (emu/g)	입자크기
실시예 1	SrBaSiO_4 : $\text{Eu}_{0.04}$, $2\text{Ga}_2\text{O}_3$, 0.15FeCl_3	515 nm	515 nm	5.03	5 ~ 20 μm
실시예 2	$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: $\text{Eu}_{0.15}$, 0.07FeCl_3	460 nm	460 nm	2.27	5 ~ 20 μm
실시예 3	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: $\text{Ce}_{0.1}$, 0.15FeCl_3	550 nm	550 nm	4.25	5 μm
실시예 4	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$: $\text{Eu}_{0.08}$, 0.43FeCl_3	515 nm	515 nm	2.86	5 μm
실시예 5	SrS : $\text{Eu}_{0.06}$, 0.15FeCl_3	590 nm	590 nm	5.12	5 ~ 20 μm
실시예 6	$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $\text{Eu}_{0.4}$, 0.1FeCl_3	585 nm	585 nm	4.23	1 ~ 5 μm
실시예 7	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: $\text{Eu}_{0.1}$, 0.15FeCl_3	626 nm	626 nm	4.66	1 ~ 5 μm

[0052]

상기 표 3에서 보는 바와 같이, 본 발 발명에 따른 자기적 특성을 가지는 형광체는 자성 물질을 첨가하지 않은 형광체의 본래 발광 파장과 같은 파장에서 발광하였다. 또한, 기존의 발광 파장은 유지한 채로 자성 물질을 첨가함에 따라 자화값을 가지는 것을 알 수 있다.

산업이용 가능성

[0053]

본 발명에 따른 자기적 특성을 가지는 형광 복합체는 함유되는 자성 물질의 양에 따라 자화값을 증가 또는 감소시킬 수 있고 원하는 파장의 형광체를 선택하여 고상법을 이용하여 간단한 제조공정으로 단일 물질의 자기적 특성을 가지는 형광 복합체를 얻을 수 있었다. 또한, 전구체를 변화시켜 제조방법의 변화를 통해 그 크기를 제어할 수 있는 장점이 있고, 실리카를 이용한 표면 코팅과정을 통해 다양한 분야로의 응용성을 가질 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0054]

도 1은 본 발명에 따른 자기적 특성을 갖는 형광 복합체의 발광 스펙트럼 그래프이다.

[0055]

도 2는 실시예 3에 의해 제조된 자기적 특성을 갖는 형광 복합체의 X-ray 회절 패턴의 그래프이다.

[0056]

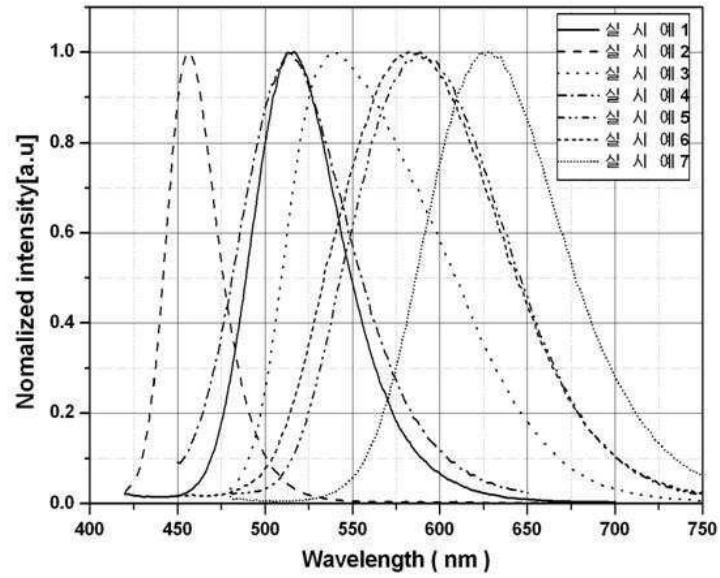
도 3은 실시예 3에 의해 제조된 자기적 특성을 갖는 형광 복합체의 주사현미경 사진이다.

[0057]

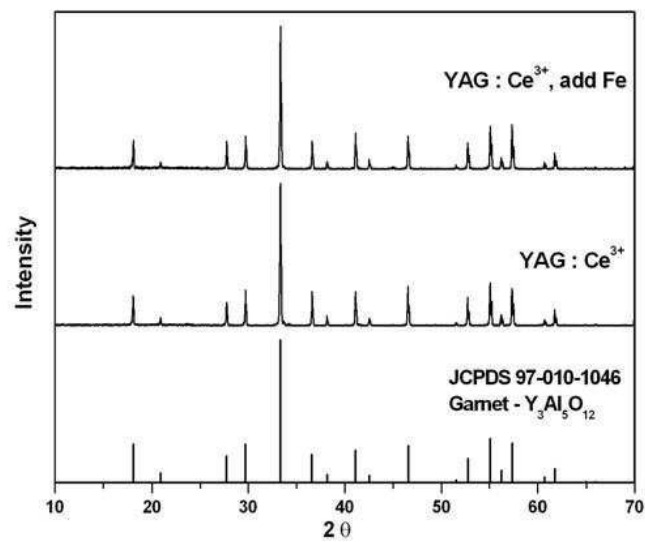
도 4는 본 발명의 실시예 1인 SrBaSiO_4 : $\text{Eu}_{0.04}$, $2\text{Ga}_2\text{O}_3$, 0.15FeCl_3 , 실시예 2인 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$: $\text{Eu}_{0.15}$, 0.07FeCl_3 , 실시예 3인 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: $\text{Ce}_{0.1}$, 0.15FeCl_3 , 실시예 6인 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: $\text{Eu}_{0.4}$, 0.1FeCl_3 에 의해 제조된 자기적 특성을 갖는 형광 복합체의 MPMS 측정 그래프이다.

도면

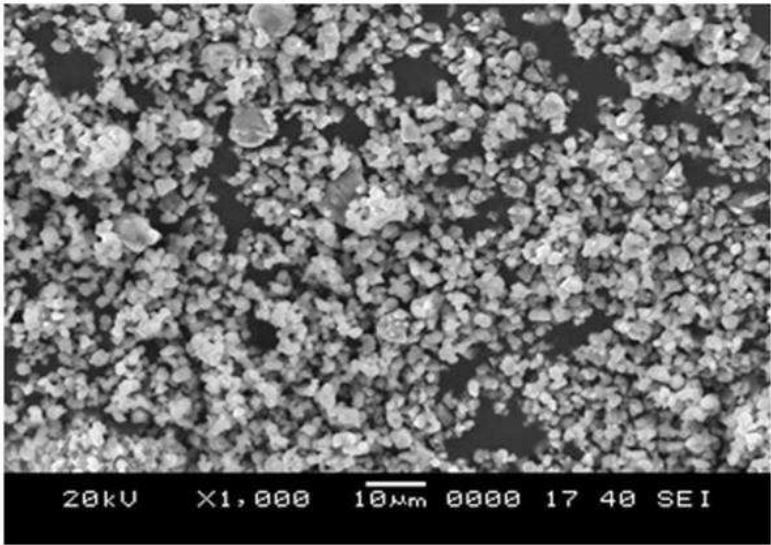
도면1



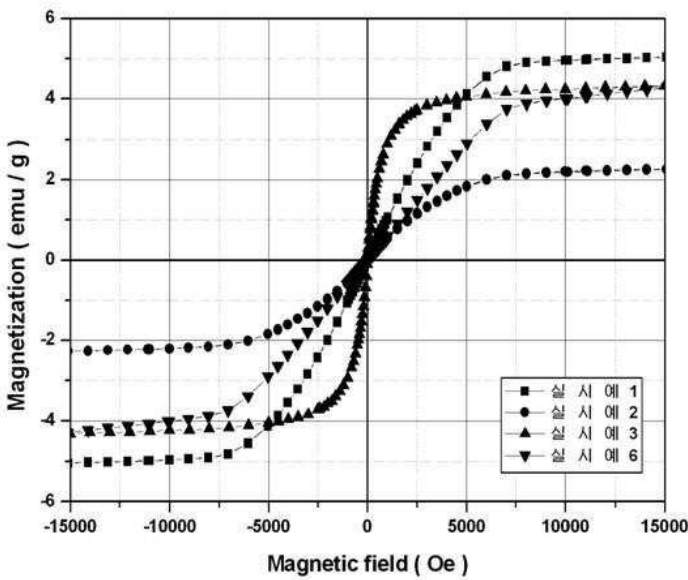
도면2



도면3



도면4



专利名称(译)	具有磁性的荧光复合材料及其制造方法		
公开(公告)号	KR101174104B1	公开(公告)日	2012-08-16
申请号	KR1020090092545	申请日	2009-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	韩国化学研究所		
申请(专利权)人(译)	韩国化工研究院技术		
当前申请(专利权)人(译)	韩国化工研究院技术		
[标]发明人	KIM CHANG HAE 김창해 CHOI KANG SIK 최강식 YOU HWA SUNG 유화성		
发明人	김창해 최강식 유화성		
IPC分类号	C09K11/00 C09K C09K11/02		
CPC分类号	C09K11/7728 C09K11/7721 C09K11/7734 C09K11/7731		
代理人(译)	HALLA专利和律师事务所		
其他公开文献	KR1020110035010A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明涉及具有磁特性的荧光配合物及其制备方法，更具体地说，涉及具有磁特性和发光特性的荧光配合物，及其制备方法。此外，根据本发明的荧光配合物的尺寸可以从纳米级调节到微米级，并且可以有效地应用于有机/无机EL（电致发光）装置，例如用于医疗和环境的发光二极管。领域。

