



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년06월12일
H05B 33/10 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0726120
H05B 33/14 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년06월01일

(21) 출원번호	10-2005-0126419	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2005년12월20일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년04월19일	

(73) 특허권자 (주)엔피케미칼
경기도 시흥시 정왕동 시화공단3가 101-1블럭 한국생산기술연구원 창업보육센터 402

(72) 발명자 전애경
인천시 연수구 동춘동 939 태평APT 101동 109호

이명진
경기도 안산시 상록구 본오동 신안APT 110동 903호

여창호
경기도 안산시 상록구 사2동 1394-6번지 301호

(74) 대리인 손민
허은순

(56) 선행기술조사문현
KR1020050028261

심사관 : 최창락

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 고휘도, 장수명의 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색형광체 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고휘도, 장수명의 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 황화아연을 모제로 하고 구리를 활성제로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 청록색 형광체를 기본으로, 수분 흡수를 방지하고 수명과 효율을 증가시키는 표면 코팅 처리된 형광체에 관한 것이다.

본 발명의 방법에 따라 제조되는 형광체는 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량이 0.0007 내지 0.002몰이고 색좌표 값이 $x=0.165\pm 0.01$, $y=0.35\pm 0.05$ 이며 300시간 이상의 반감기를 갖는 것을 특징으로 한다. 황화아연 형광체는 질소 가스를 사용하여 유동화시키고 화학 증착 방법으로 2 종류 이상의 코팅 전구체를 동시에 표면 코팅하였다.

화학식 1

ZnS : Cu

본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체는 교류 전원에 의해 발생하는 전계 하에서 발광 휘도가 우수할 뿐만 아니라, 황색 형광체와 혼합 시 색감이 천연색과 유사한 고품위의 백색을 나타낸다.

대표도

도 6

특허청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

삭제

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

황화아연을 모재로 하고 구리를 활성제로 하며, 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량이 0.0007 내지 0.002몰이고 색좌표 값이 $x=0.155$ 내지 0.175, $y=0.3$ 내지 0.4인 하기 화학식 1로 표시되는 청록색 형광체를, 코팅 전구체인 규소 전구체와 티타늄 전구체로 표면 코팅한 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체.

<화학식 1>

$ZnS : Cu$

청구항 9.

1) 황화아연을 모재로 하고 구리를 활성제로 하며, 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량이 0.0007 내지 0.002몰이고 색좌표 값이 $x=0.155$ 내지 0.175, $y=0.3$ 내지 0.4인 하기 화학식 1로 표시되는 청록색 형광체를, 반응 용기에 도입하고 가열하는 단계;

<화학식 1>

$ZnS : Cu$

- 2) 불활성 기체를 상기 형광체 반응 용기 하단에 주입하는 단계;
- 3) 코팅 전구체로서 규소 전구체와 티타늄 전구체를 상기 반응 용기에 도입하고 불활성 기체를 주입하는 단계;
- 4) 반응 용기 하단의 불활성 기체로 상기 형광체를 유동시키고, 상기 코팅 전구체를 공급하여 상기 형광체를 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 제조 방법.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 상기 티타늄 전구체가 사염화티타늄, 테트라 에톡시 티타늄 또는 테트라 이소프로포시 티타늄 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 제조 방법.

청구항 11.

제 9항에 있어서, 상기 규소 전구체가 사염화규소, 삼염화 실란 또는 테트라 에틸 실리케이트 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 제조 방법.

청구항 12.

제 9항에 있어서, 상기 단계 1)에서 반응용기의 온도가 100 내지 250°C로 가열되는 것을 특징으로 하는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 제조 방법.

청구항 13.

제 9항에 있어서, 상기 불활성 기체는 질소, 아르곤 또는 헬륨 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고휘도, 장수명의 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 황화아연을 모재로 하고 구리를 활성제로 하여, 발광 휘도가 우수할 뿐만 아니라 황색 형광체와 혼합 시 친연색과 유사한 고품위의 백색을 나타내는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체와 그의 제조방법, 및 수분 흡수를 방지하고 수명과 효율을 증가시키는 그의 표면 코팅방법에 관한 것이다.

교류 분산형 전계 발광 소자(Alternating Current Powder Electroluminescence, 이하, ACPEL이라 한다)는 유전층 사이의 교류 전압을 인가하여 발생하는 전계에 의해 형광체가 발광하는 소자로써, 다양한 크기 및 모양의 성형이 가능하고, 효율이 우수하며 경량화 및 제작이 손쉬운 장점이 있다. 이러한 ACPEL 소자는 최근 각광받고 있는 개인 휴대 단말기 및 항공기, 자동차의 계기판, 가전제품 표시창의 백 라이트와 광고 전시물의 간접 조명 등에 사용되고 있어 사용량 및 적용 범위가 확대되고 있다.

도 1은 교류 분산 전계 방출 소자의 통상적인 구조를 도시한 모식도이다. 도 1을 참조하면, 교류 분산 전계 방출 소자는 유리기판 또는 투명필름(1) 상에 ITO 등으로 이루어진 투명전극(2)이 형성되어 있고, 투명전극(2) 위에는 형광체를 포함하는 발광층(4)이 형성되어 있다. 발광층(4) 상에는 순차적으로 유전층(5)과 금속전극(6)이 형성되어 있어, 금속전극(6)과 투명전극(2)으로 교류전압이 인가되면 유리기판 또는 투명필름(1)을 통해 빛이 방출된다.

이러한 ACPEL 소자는 적용 범위가 확대되고 기능이 강화되면서 소자의 대부분의 기능을 수행하는 형광체의 특성이 매우 중요하게 되었다. 특히 백라이트에 ACPEL 소자의 적용이 확대됨에 따라 백색 발광 형광체의 사용이 증가하였다. 그러나 ACPEL 소자에서 단독 물질로 백색 발광을 하는 형광체는 매우 휘도가 낮기 때문에 현재는 ACPEL용 청록색 형광체와 황색 형광체를 혼합하여 사용하고 있다. 그러나 기존의 청록색 형광체는 녹색에 가까운 발광색을 보여 황색 형광체와 혼합했을 때 백색 발광 색의 색순도가 상당히 낮은 문제가 있다. 즉, 기존 형광체의 발광 휘도는 향상시키고, 청색에 가까운 청록색의 색감을 갖는 형광체가 필요하게 되었다.

또한 ACPEL 소자의 단점은 LED 등과 같은 백라이트 램프와 비교해 수명이 짧다는 것인데, 이 소자의 수명에 결정적인 역할을 하는 것이 형광체이다. ACPEL 소자의 황화아연 형광체는 수분에 상당히 민감한 물질로써 표면 코팅되지 않았을 때 통상적인 구동 조건에서 반감기는 100시간 정도이다. (반감기란 형광체의 휘도가 초기값의 절반으로 감소하는 시간을 말한다.) 이에 교류 분산 전계 방출 형광체의 수명을 연장하기 위해 형광체 표면에 티타늄, 규소, 알루미늄, 이트륨, 지르코늄 등의 산화물 또는 질화물, 수산화물로 캡슐화하는 기술이 알려져 있다.

본 발명자는 활성제인 구리 이온의 농도를 최적화하고 용제의 종류 및 사용량을 최적화하여 발광 휘도가 높을 뿐만 아니라 백색 형광체 제조에 유리한 청록색의 색좌표를 갖는 황화아연계 ACPEL용 청록색 형광체의 제조 방법과 화학 증착 방법을 사용하여 형광체 표면에 티타늄과 규소 화합물을 혼합 코팅하는 방법을 발명하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

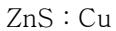
본 발명의 목적은 상기 문제점을 해결하여 발광 휘도가 우수할 뿐만 아니라 색감이 천연색과 유사한 고품위의 청록색을 나타내는 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 습기에 강하고 전계 방출에서의 효율을 증가시키기 위해 형광체 표면에 티타늄과 규소 산화물을 동시에 코팅하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

하나의 양태에서, 본 발명은 황화아연을 모재로 하고 구리를 활성제로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 청록색 형광체로서, 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량이 0.0007 내지 0.002몰이고 색좌표 값이 $x=0.165\pm0.01$, $y=0.35\pm0.05$ 인 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체를 제공한다.

화학식 1



또한, 본 발명은

- 1) 황화아연, 구리이온 함유 화합물, 염소이온 함유 화합물을 혼합하고 950 내지 1200 °C에서 1차 소성하는 단계;
- 2) 상기 1차 소성의 결과물을 황산구리 및 산화아연을 첨가하여 500 내지 1000 °C에서 2차 소성하는 단계;
- 3) 상기 2차 소성의 결과물을 세정, 건조 및 분급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기한 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체 및 그 제조방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시

예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

본 발명은 황화아연을 모제로 하고 구리를 활성제로 하는 하기 화학식 1로 표시되는 청록색 형광체로서, 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량이 0.0007 내지 0.002몰이고 색좌표 값이 $x=0.165\pm 0.01$, $y=0.35\pm 0.05$ 인 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체를 제공한다.

화학식 1

ZnS : Cu

이와 같은 구조의 청록색 형광체는 전계에 의해 충분히 여기되어 발광강도가 우수하며, 종래의 녹색을 많이 포함한 청록색 형광체와는 달리 청색이 많이 포함된 청록색을 나타내므로 황색 형광체와 혼합하여 백색 형광체를 제조하기에 적합하다. 본 발명의 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체에 있어서, 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량이 0.0007몰 이하와 0.002몰 이상에서는 적합한 청록색 발광을 구현하기 어렵다.

또한, 본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체의 제조방법에 있어서, 1차 소성의 결과물에 황산구리 및 산화아연을 첨가한 혼합물을 2차 소성 전에 볼밀하여 발광 휘도를 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체의 제조방법은 다음과 같다.

먼저, 모제로서 황화아연, 활성화제로서 구리이온을 함유하는 화합물, 용제로서 염소이온 함유 화합물을 혼합하여 950 내지 1200 °C에서 1차 소성을 실시한다.

형광체의 원료인 황화아연은 불순물, 특히 철, 니켈, 납 등과 같은 형광체 휘도를 저하시키는 금속 물질의 함량을 10 ppm 이하인 평균 입자 크기가 3 내지 5 um 정도인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 구리이온 함유 화합물은 활성제로서 제1염화구리, 산화구리, 황산구리, 염화구리 같이 구리를 포함하는 염 형태의 화합물 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 용제로서 사용되는 염소이온 함유 화합물로는 염화마그네슘, 염화나트륨, 염화바륨 등 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 염화물을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용하는 것이 바람직한데, 함량은 황화아연 100 중량%에 대하여 5 내지 30 중량%를 첨가하는데, 가장 바람직하게는 15 내지 25 중량%를 첨가한다. 상기 염소이온 함유 화합물은, 바람직하게는 염화마그네슘 3 내지 18 중량%, 염화바륨 1 내지 9 중량% 및 염화나트륨 1 내지 3 중량%를 포함하는 혼합물을 사용한다.

상기 용제는 형광체의 입자 크기와 발광 휘도를 결정하는데 입자의 크기가 너무 작으면 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)를 제작했을 때 전류의 영향을 많이 받아 신뢰성이 떨어지는 문제가 있고, 입자의 크기가 너무 크면 교류 분산형 전계 발광 소자에서 형광막의 균일도가 떨어져서 발광 품질이 저하되며 용제의 총사용량과 혼합 비율에 따라 형광체의 발광 휘도가 좌우된다.

이와 같이 황화아연, 구리이온 함유 화합물, 염소이온 함유 화합물을 잘 혼합하여 뚜껑 있는 석영도가니에 넣어 잘 충진한 후 전기로에 넣고 950 내지 1200 °C에서 1차 소성을 실시한다. 1차 소성의 적합한 소성시간은 2 내지 10 시간이다.

950 내지 1200 °C에서의 1차 소성단계는 황화아연과 구리이온의 반응을 원활하게 하며 황화아연의 결정 구조가 입방상(cubic structure)에서 육방정계(hexagonal structure) 상으로 충분히 전이가 일어나도록 한다. 만일 950 °C 미만에서 반응하면 구리이온과의 반응성이 감소하며 상전이가 충분히 일어나지 못하고, 1200 °C를 초과하면 입자의 크기가 필요 이상으로 증가하므로 발광 품위 및 휘도를 저하시키게 된다. 얻어진 1차 소성의 결과물은 자연 냉각 한 후 과량의 염소 이온 및 알카리/알카리 토금속을 제거하기 위해 탈이온수로 수회 세정한다. 불순물이 제거된 형광체는 여과하여 12시간 이상 진공 건조한다.

이어서, 1차 소성의 결과물에 상전이 조제인 황산구리 및 산화아연을 첨가하여 500 내지 1000 °C에서 2차 소성을 실시한다.

ACPEL용 형광체의 발광 원리는 구리이온이 도핑된 황화아연이 고온상인 육방정계(hexagonal)에서 저온 상인 입방상(cubic)으로 상전이 될 때 생성되는 큰 전기 전도도를 갖는 Cu_xS 가 모제인 황화아연과 이종접합(hetero junction)을 형성

함으로써 가능하다. 2차 소성 시에는 1차 소성에 첨가된 구리이온의 함량이 미량이므로 상전이 표면에 Cu_xS 를 원활하게 생성할 수 있도록 하고, 황화아연이 소성되는 과정에서 휘발되는 아연이온을 보존하기 위해 황산구리와 산화아연을 첨가하여 사용한다. 황산구리와 산화아연의 첨가량은 건조된 1차 소성의 결과물 총 100중량%를 기준으로 각각 0.3 내지 3중량%, 10 내지 20중량%를 첨가하는 것이 바람직한데, 황산구리 양이 0.3 중량% 미만이면 표면에 Cu_xS 의 형성이 미미할 수 있고, 3 중량%를 초과하면 잉여 구리이온의 함량이 많아져 전계 발광시 후 통전이나 스파크 등의 문제가 발생할 수 있다. 산화아연의 첨가량이 10 중량% 미만이면 상전이가 진행되는 동안 증발되는 아연이온을 충분히 보존하지 못할 수 있고, 20 중량%를 초과하면 최종 형광체의 휘도를 저하시킬 수 있다. 상전이 조제와 1차 소성된 형광체를 혼합하고, 상전이를 원활하게 일어나게 하기 위해 20 내지 100 rpm의 속도로 1 내지 10시간 동안 볼밀한다.

이 혼합물을 도가니에 넣고 500 내지 1000 °C에서 1 내지 5시간 동안 2차 소성한다. 2차 소성온도가 500 °C 미만이면 첨가한 상전이 조제들이 1차 소성 형광체와 완전히 반응하지 않고, 1000 °C를 초과하면 육방정계(hexagonal) 상에서 입방(cubic) 상으로 상전이가 충분히 일어나지 않게 되므로 전계 하에서 발광되지 않는다.

마지막으로, 상기한 방법으로 얻어진 2차 소성의 결과물은 세정, 건조 및 분급한다.

2차 소성에서 사용한 소결 조제인 황산구리 및 산화아연의 반응 후 일부 표면에 남아있는 잔여물을 제거할 필요가 있다. 형광체의 세정은 예를 들어, 2차 소성의 결과물을 탈이온수에 넣고 자석 교반기를 이용하여 충분히 교반/세정하는 방법을 사용할 수 있다. 이 과정을 3회 이상 반복한 다음, 5% 아세트산으로 2회 이상 교반 세정한다. 아세트산 제거를 위해 다시 탈이온수로 여액이 pH 7이 될 때까지 수 회 세정하고, 형광체 표면의 잉여 구리 이온을 제거하기 위해 3% KCN 용액으로 세정한다. 마지막으로 탈 이온수를 이용하여 pH가 7이 되도록 세정한다.

세정이 완료되면 80 °C에서 24시간 이상 진공 건조하고, 얻은 최종 형광체를 분쇄/분급한다.

이와 같은 방법으로 제조된 형광체는 전계 하에서 발광 휘도가 우수하고, $x=0.165\pm0.01$, $y=0.35\pm0.05$ 의 청록색 형광체이다.

상기 형광체 중 대표 샘플을 화학 증착 방법을 사용하여 형광체 표면에 티타늄과 규소 화합물을 혼합하여 코팅하였다.

또한, 다른 양태에서, 본 발명은

- 1) 반응 용기에 형광체를 도입하고 가열하는 단계;
- 2) 불활성 기체를 형광체 반응 용기 하단에 주입하는 단계;
- 3) 코팅 전구체로서 규소 전구체와 티타늄 전구체를 반응 용기에 도입하고 불활성 기체를 주입하는 단계;
- 4) 반응 용기 하단의 불활성 기체로 형광체를 유동시키고, 상기 코팅 전구체를 공급하여 형광체를 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기한 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 형광체의 코팅 방법을 제공한다.

도면 4에 나타낸 바와 같은 장치를 참조하여 본 발명의 코팅방법을 설명하면 다음과 같다: 본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 형광체의 코팅 방법에 있어서, 규소 전구체로는 사염화규소, 삼염화 실란, TEOS(테트라 에틸 실리케이트)를 등을 사용할 수 있고, 티타늄 전구체로는 사염화티타늄, TEOT (테트라 에톡시 티타늄), TTIP (테트라 이소 프로포시 티타늄) 등을 사용할 수 있다. 이 전구체들은 H_2O 와 반응하여 산화물을 형성하므로, 형광체 코팅 시 불활성 기체를 이용하여 반응기 하단을 통해 H_2O 를 공급하는 방법으로 표면에 산화물 코팅을 유도한다.

이하, 본 발명에 따른 고 휘도, 장 수명 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 형광체의 코팅 방법에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

먼저, 상기한 방법으로 제조된 청록색 형광체를 반응기 하단의 적절한 높이에 다공성 디스크를 갖는 유리 반응기에 넣고 반응 용기를 100 내지 250 °C로 가열한다.

반응 온도가 100 °C 이하이면 코팅 전구체가 형광체 표면에서 반응하여 코팅되지 않고, 250 °C 이상이면 형광체에 열적 손상을 일으켜 발광색이 변하고 휘도가 감소하게 된다. 반응기 하단의 다공성 디스크의 기공 크기는 형광체 코팅에 크게 영향을 주지 않으나, 기공 크기가 너무 작으면 형광체를 유동화 시키기가 어렵고 반대로 너무 크면 코팅 전구체와 반응시키기 위한 H₂O의 공급이 너무 많아서 코팅 후 신뢰성이 떨어진다.

반응 온도가 일정하게 유지되면 형광체를 유동화 시키고 H₂O를 공급하기 위해 불활성 기체를 반응기 하단을 통해 도입한다.

불활성 기체로는 질소, 아르곤, 헬륨 등을 모두 사용할 수 있다. 이 때 불활성 기체의 유량은 형광체의 유동을 원활하게 하며 H₂O의 공급이 과도하지 않은 범위에서 코팅하고자 하는 형광체의 양에 따라 결정된다.

다음으로, 형광체를 유동시키면서 불활성 기체를 이용해 코팅 전구체를 기화 시켜 그 증기를 반응 용기에 도입한다.

코팅 전구체인 티타늄 화합물과 규소 화합물은 각각 다른 반응 용기에 담고 불활성 기체로 증기를 이동시켜 중간 혼합 반응기를 거쳐 형광체 코팅 반응기에 도입한다. 코팅 전구체로는 앞서 기술한 종류들 모두 사용 가능하나 전구체의 기화 속도가 빠른 물질이 유리하다.

본 발명은 산화 티타늄과 산화 규소 혼합물로 표면 코팅되어 있으며, 300시간 이상의 반감기를 갖는 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 형광체를 제공한다.

이와 같이 산화 티타늄과 산화 규소의 혼합물이 코팅된 형광체는 산화 티타늄, 산화 규소 또는 알루미늄 화합물이 단독으로 코팅된 형광체 보다 초기 발광 강도가 우수하고 반감기가 길어지는 특징을 갖는다. 산화 티타늄은 유전율이 높은 재료의 특성 때문에 동일한 코팅량이 코팅 되었을 때 초기 발광 휘도가 높은 장점이 있지만, ACPEL을 구동시켰을 때 정전용량이 증가하여 형광체를 고 전류로부터 보호하지 못한다. 또한 산화 규소는 CRT(Cathode Ray Tube : 음극선관 디스플레이), VFD(Vacuum Fluorescent Display : 형광 표시판 디스플레이)용 형광체 등에서 코팅 물질로 사용되고 있는데, 일함수(work function) 값이 낮고 절연체인 산화 규소는 계면에서 화학적, 전기적 전위(potential)가 형성되므로 전자의 이동 속도를 높여주고, 궁극적으로 전자-정공 쌍의 재결합 속도를 높여 주므로 효율을 향상 시킨다고 알려져 있다. ACPEL 구동 조건에서는 절연체인 산화 규소가 고 전류에 의한 형광체의 휘도 감소를 막을 수 있다. 그러나 산화 규소가 ACPEL에서 충분히 절연체의 역할을 하기 위해서는 균일하면서도 두꺼운(0.5 내지 1 um) 코팅 막을 형성하여야 하는데, 이 조건에서 형광체의 초기 휘도 값은 상당히 감소하는 단점이 있다.

따라서, 본 발명에서는 높은 초기 휘도와 장수명의 신뢰성을 갖는 형광체를 제조하기 위해 산화 규소와 산화 티타늄을 혼합하여 코팅하였다.

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시 예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

실시예 1

5 ℥ 알루미나 포트에 황화아연 930g, 황화구리 2.2g과 지르코니아 볼을 넣고 100 rpm에서 4시간 볼밀하여 충분히 혼합한 후, 황 분말 50g, 염화마그네슘 28g, 염화바륨 28g, 염화나트륨 19g을 재투입하고 80rpm에서 2시간 볼밀하여 혼합하였다. 혼합물을 뚜껑이 있는 석영도가니에 넣어 잘 충진한 다음 전기로에 넣고 5°C씩 승온하여 1150°C에서 7시간 소성한 후로 냉하여 1차 소성물을 얻었다. 얻은 소성물을 디스크밀(Disk mill)로 분쇄한 후 pH가 대략 7 내지 8이 될 때까지 순수로 5회 세정한 다음, 여과하고 80°C에서 12시간 진공 건조하였다. 이것을 '수득물'이라 한다.

이어서, '수득물'에 수득물 총 중량을 기준으로 황화구리 3 중량%, 산화아연 20중량%를 넣어 잘 혼합한 후, 3L 알루미나 포트에 충진하고, 알루미나 볼을 900g 넣어 80rpm으로 6시간 볼밀하였다. 볼밀 혼합된 혼합물을 고순도 지르코니아 도가니에 충분히 충진하고 뚜껑을 닫아 전기로에 투입하였다. 이어서, 5°C씩 승온하여 800 °C에서 4시간 2차 소성하고, 로냉 시켰다. 2차 소성된 결과물을 순수로 3회, 5 % 아세트산으로 3회, 다시 순수로 3회 세정하여 pH가 7 내지 8이 되도록 한

후, 3 % KCN 용액으로 세정하고 순수로 충분히 세정하여 pH가 7 내지 8이 되도록 하였다. 세정된 형광체를 여과하여 80°C에서 24시간 진공 건조하여 실시예 1의 형광체를 얻었다. 얻어진 형광체의 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량은 1.1×10^{-3} 이었다.

실시예 2

염화마그네슘 75g, 염화바륨 47g, 염화나트륨 18g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 형광체를 제조하였다.

실시예 3

염화마그네슘 75g, 염화바륨 75g, 염화나트륨 18g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 형광체를 제조하였다.

비교예 1

실시예 1에서 황화구리 함량을 4 g 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 얻어진 형광체의 황화아연 1몰에 대한 구리 이온의 함량은 2.0×10^{-3} 몰이었다.

전술한 방법으로 얻은 실시예 및 비교예의 형광체에 대하여 도 1과 같이 교류 분산 전계 발광 소자를 제작하였고, 휘도계(BM7, Topcon사, 일본)를 사용하여 휘도 및 색좌표를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[표 1]

형광체	색좌표		휘도(cd/m ²)
	x	y	
실시예 1	0.161	0.356	25
실시예 2	0.163	0.368	88
실시예 3	0.170	0.395	70
비교예 1	0.181	0.446	90

표 1을 참조하면, 본 발명의 제조방법에 따른 실시예 1 내지 3의 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)용 청록색 형광체는 교류 전원에 의해 발생하는 전계 하에서 색좌표 값이 $x=0.165 \pm 0.01$, $y=0.35 \pm 0.05$ 범위로 기존의 황색 형광체와 혼합하여 자연광에 가까운 백색을 구현할 수 있는 발광색을 나타내었다. 다만 용제의 전체 함량과 각 용제의 첨가 비율에 따라 발광 휘도는 큰 차이를 보이는데 실시예 2의 경우에 전체 용제 함량이 15%이고 염화마그네슘의 비율이 가장 높을 때 휘도가 가장 높았다. 한편, 원료 혼합 단계에서 활성제인 황화구리의 첨가량을 상당히 증가시킨 비교예 1의 형광체는 휘도는 높으나 발광색이 녹색을 띠어 원하는 백색을 구현하지 못한다.

실시예 4

위의 실시예 2에서 만들어진 형광체 100g을 코팅 반응 용기에 넣고 130°C로 가열하고 유지한다. H₂O는 2구 플라스크에 넣는데 이 플라스크 한 쪽 입구는 반응 용기 하단과 연결하고 다른 한 쪽은 질소 가스를 도입하여 코팅 반응 용기 하단을 통해 형광체를 유동시키도록 한다. 이 때 질소 가스의 유량은 500 ml/분을 사용한다. 코팅 전구체인 사염화티타늄과 사염화규소는 각각 2구 플라스크에 넣고 한 입구로는 사염화티타늄과 사염화규소 가스를 이동시키기 위해 질소 가스와 연결하고 다른 쪽 가스 출구는 사염화티타늄과 사염화규소 가스를 혼합하기 위한 기구로 연결한다. 두 코팅 전구체가 혼합되어 나오는 가스는 유동하고 있는 형광체에 연결하여 12시간 동안 코팅한다. 이 때 사염화티타늄과 사염화규소의 유량은 각각 600 ml/분과 400 ml/분이다.

실시예 5 내지 7

실시예 4에서 코팅 전구체인 사염화티타늄, 사염화규소를 이동시키는 질소 가스의 유량을 변화시켜서 코팅 전구체 유량을 변화시킨 것을 제외하고, 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

실시예 8 내지 10

실시예 4에서 코팅 반응 온도를 변화시킨 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

비교예 2

실시예 4에서 반응기 하단의 질소 가스 유량을 250 ml/분으로 하고 코팅 전구체인 사염화티타늄을 2구 플라스크에 넣고 한 쪽 입구로는 질소 가스를 연결하여 유량 500 ml/분로 이동시키고 다른 쪽은 가스 출구로서 반응기 안의 형광체에 연결하여 12시간 동안 코팅하는 것을 제외하고 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하였다.

비교예 3

비교예 2에서 코팅 전구체는 사염화규소를 사용한 것을 제외하고 비교예 2와 동일한 방법으로 실시하였다.

전술한 방법으로 얻은 실시예 및 비교예의 형광체에 대하여 도 1과 같이 교류 분산 전계 발광 소자를 제작하였고, 휘도계(BM7, Topcon사, 일본)를 사용하여 초기 및 발광 50시간 후 휘도를 측정하였다. 각 실시예의 코팅 조건과 그 결과를 하기 표 2에 나타냈다.

[표 2]

	반응 온도 (°C)	사염화 티타늄 가스유량 (ml/분)	사염화규소 가스유량 (ml/분)	유동화 가스유 량 (ml/분)	색좌표x	색좌표y	초기 휘도 (cd/m ²)	50시간 휘도 (cd/m ²)	반감기 (시간)
실시예 2	-	-	-	-	0.163	0.368	88	10.5	18
실시예 4	130	600	400	500	0.165	0.367	68.1	50.3	332
실시예 5	130	500	500	500	0.164	0.365	65.2	48.9	330
실시예 6	130	400	600	500	0.165	0.366	64.6	51.7	352
실시예 7	130	300	700	500	0.163	0.362	59.2	45.3	341
실시예 8	100	600	400	500	0.164	0.369	67.3	47.8	313
실시예 9	150	600	400	500	0.165	0.371	66.1	48.3	325
실시예 10	200	600	400	500	0.17	0.385	60.9	45.8	305
비교예 2	130	500	-	250	0.163	0.368	72.5	42.9	286
비교예 3	130	-	500	250	0.162	0.361	55.4	29.4	197

표 2를 참조하면, 실시예 4에서 6의 경우에 비교적 높은 초기 휘도와 50시간 후 휘도를 나타냈으며, 실시예 7의 경우 사염화규소의 가스 유량이 증가하면서 초기 휘도는 많이 감소하였으나 50시간 후에는 실시예 5와 큰 차이를 보이지 않는다. 실시예 8 내지 10에서 코팅 반응 온도를 변화시켰을 때 100 내지 150 °C의 경우는 실시예 4와 비슷한 결과를 보이나, 반응 온도가 200 °C인 실시예 10에서는 초기 휘도도 크게 감소하였고, 발광 50시간 후에도 휘도가 상당히 많이 감소되었다. 또한 실시예 10의 경우에는 반응 온도가 올라가면서 색좌표가 녹색 쪽으로 많이 이동하였다. 한편, 비교예 2와 3에서는 코팅 전구체를 각각 사염화티타늄과 사염화규소를 단독으로 코팅하였는데 비교예 2의 경우에는 초기 휘도는 높으나 50시간 후 휘도 감소가 크고, 비교예 3에서는 초기 휘도도 낮고 50시간 후에도 가장 많은 휘도 감소를 보여 적절치 못하다.

수명 평가

본 발명의 제조 방법에 의해 제조된 형광체를 도 1과 같이 교류 분산형 전계 발광 소자를 제작하고 상온, 상습에서 100시간 동안 수명 평가를 하였다.

수명 평가의 결과를 도 5와 도 6에 나타내었다.

도 5에서는 본 발명의 제조 방법에 의해 사염화티타늄과 사염화규소로 표면 코팅하여 제조된 형광체인 실시예 6과 코팅하지 않은 청록색 형광체 실시예 2를 비교하였다. 수명 평가 100시간 후에 실시예 6의 휘도 잔존율이 약 80%로 나타났는데, 실시예 2의 11.9%에 비해 수명이 상당히 증가하였음을 알 수 있다.

도 6에서는 사염화티타늄으로만 코팅한 비교예 2와 반응 온도 130°C에서 사염화티타늄과 사염화규소로 코팅한 형광체인 실시예 6과 반응 온도 200°C에서 사염화티타늄과 사염화규소로 코팅한 실시예 10의 수명 평가 100시간의 결과를 나타내었다. 사염화티타늄만으로 코팅한 비교예 2에 비해 사염화티타늄과 사염화규소의 혼합 코팅한 실시예 6과 실시예 10의 수명이 더 증가되었고, 특히 130°C에서 코팅한 실시예 6의 결과가 비교적 높은 반응 온도에서 코팅한 실시예 10에 비해서 수명 평가 100시간 후 휘도 잔존율이 높았다.

발명의 효과

이와 같이 본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자(ACPEL)-용 청록색 형광체는 교류 전원에 의해 발생하는 전계 하에서 발광 휘도가 우수하고 황색 형광체와 혼합하였을 때 천연 백색을 구현할 수 있는 색감을 나타낸다. 또한 수분 흡수와 전기장의 영향을 방지하여 수명이 증가되었다.

도면의 간단한 설명

도 1은 교류 분산형 전계 발광 소자의 통상적인 구조를 도시한 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 표면 코팅된 교류 분산형 전계 발광 소자용 청록색 형광체의 주사 전자 현미경 사진이다.

도 4는 형광체 표면 코팅을 위한 본 발명에 따른 장치의 개략도이다.

도 5는 본 발명의 방법에 따라 제조된 청록색 형광체(실시예 2)와 본 발명의 제조 방법에 의해 사염화티타늄과 사염화규소로 표면 코팅하여 제조된 형광체(실시예 6)의 시간에 따른 휘도 잔존율을 비교한 그래프이다.

도 6은 사염화티타늄으로만 코팅한 형광체(비교예 2), 반응 온도 130 °C에서 사염화티타늄과 사염화규소로 코팅한 형광체(실시예 6) 및 반응 온도 200 °C에서 사염화티타늄과 사염화규소로 코팅한 형광체(실시예 10)의 시간에 따른 휘도 잔존율을 나타낸 그래프이다.

도면 부호의 간단한 설명

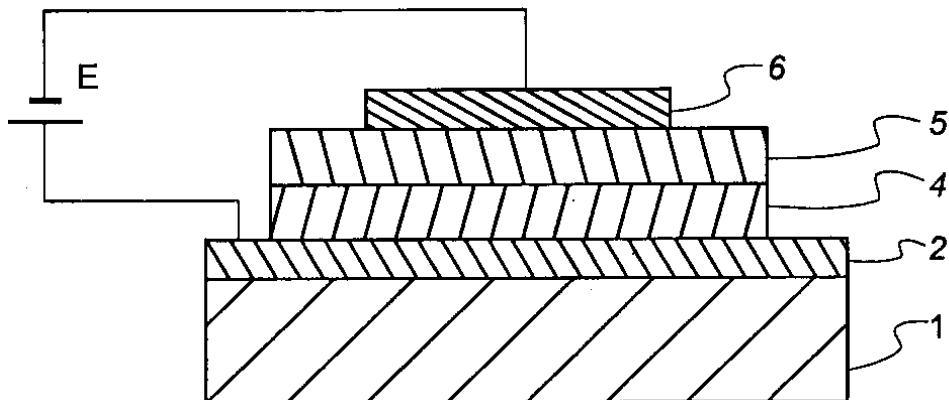
1 --- 투명필름 2 --- 투명전극

4 --- 발광층 5 --- 유전층

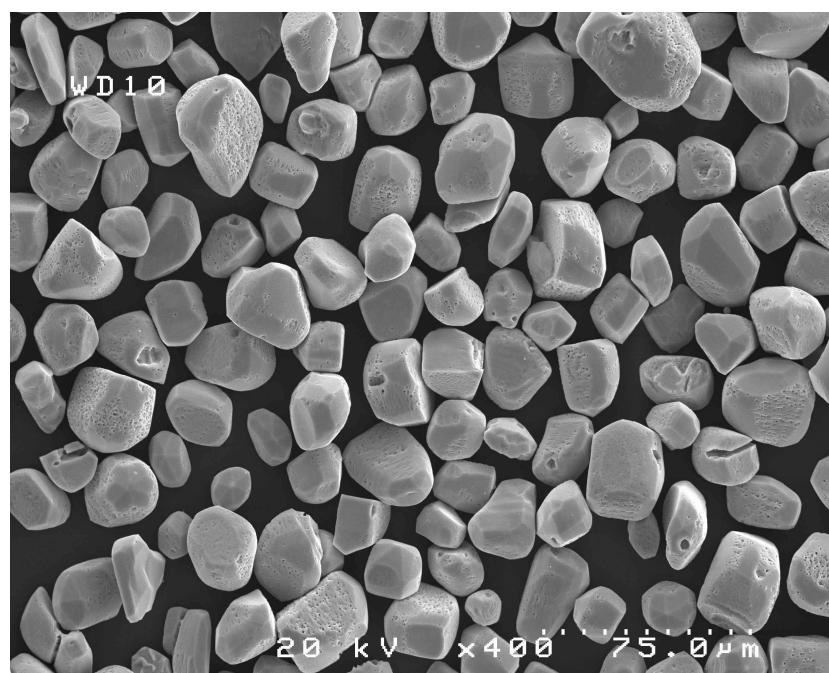
6 --- 금속전극

도면

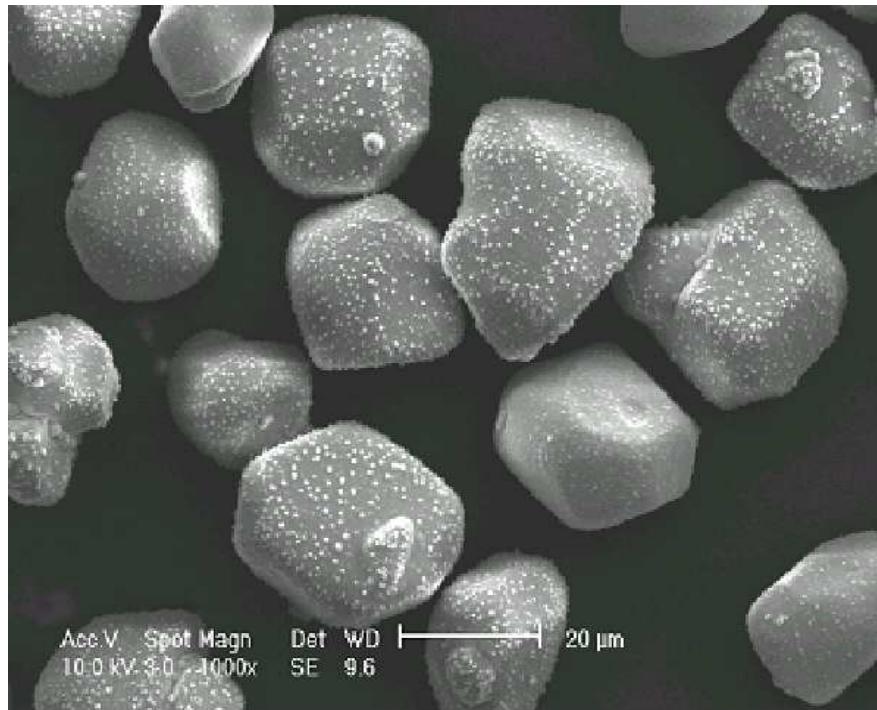
도면1



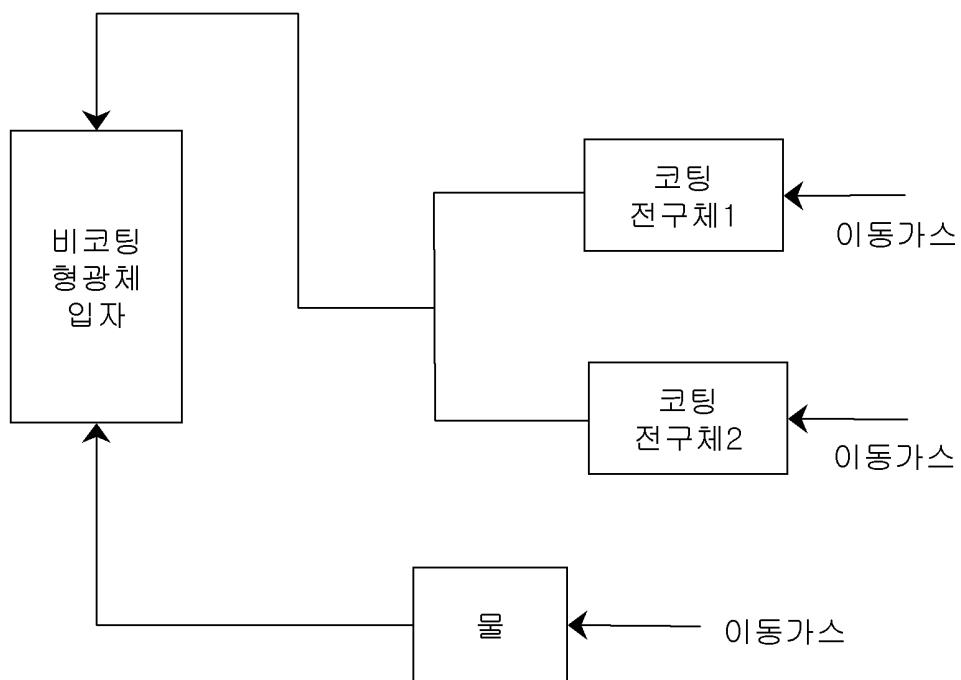
도면2



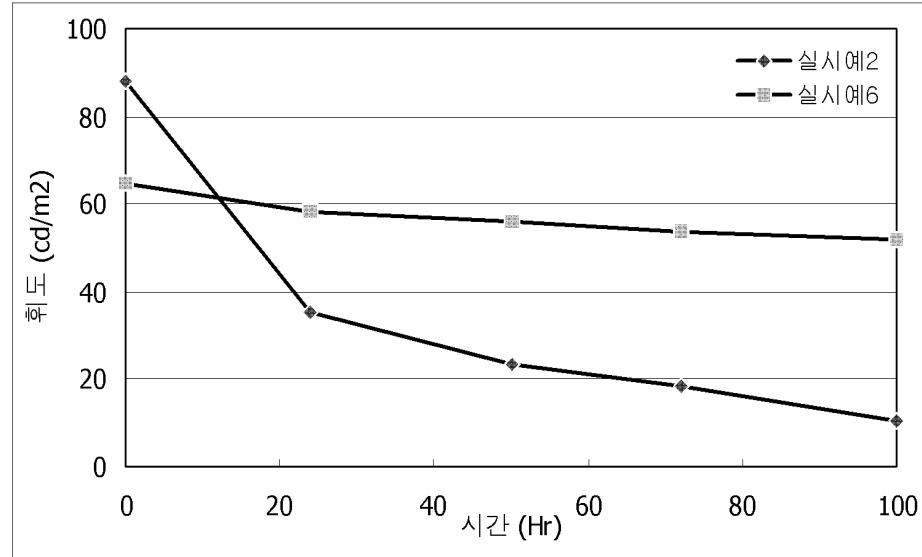
도면3



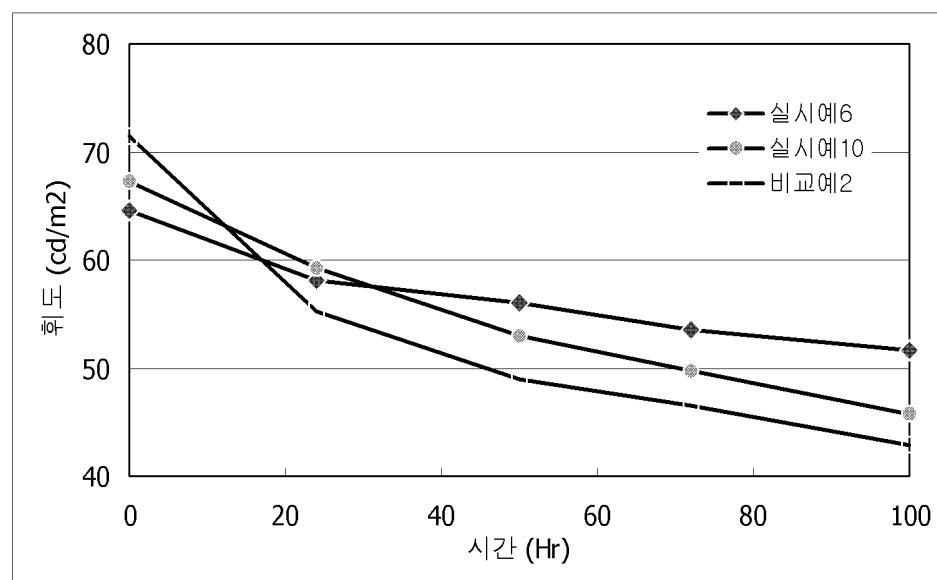
도면4



도면5



도면6



专利名称(译)	用于高亮度和长寿命交替分散的电致发光器件的青色荧光材料及其制造方法		
公开(公告)号	KR100726120B1	公开(公告)日	2007-06-01
申请号	KR1020050126419	申请日	2005-12-20
[标]申请(专利权)人(译)	NP CHEM		
申请(专利权)人(译)	(株)被美刀		
当前申请(专利权)人(译)	(株)被美刀		
[标]发明人	JEON AE KYUNG 전애경 LEE MYOUNG JIN 이명진 YEO CHANG HO 여창호		
发明人	전애경 이명진 여창호		
IPC分类号	H05B33/10 H05B33/14		
CPC分类号	C23C16/305 H05B33/10 H05B33/14		
代理人(译)	MIN SON		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种具有高亮度和长寿命的蓝绿色荧光粉，用于ACPEL（交流粉末电致发光）装置及其制造方法，以通过吸收水分和防止电场的影响来改善寿命。ACPEL器件具有高亮度和长寿命的蓝绿色荧光粉表示为ZnS : Cu的化学式，其中ZnS用作基础材料，Cu用作活化剂，铜离子含量为0.0007-相对于1摩尔ZnS，0.002摩尔，色坐标为x = 0.155-0.175，y = 0.3-0.4。蓝绿色磷光体涂覆有硅前体和钛前体作为涂层前体。

