

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0023791 (43) 공개일자 2009년03월06일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/71</i> (2006.01)	(21) 출원번호 10-2007-0088820 (22) 출원일자 2007년09월03일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 엘지이노텍 주식회사 서울 영등포구 여의도동 20번지 (72) 발명자 안중인 광주 북구 연제동 호반아파트 102-1215 (74) 대리인 허용록

전체 청구항 수 : 총 9 항

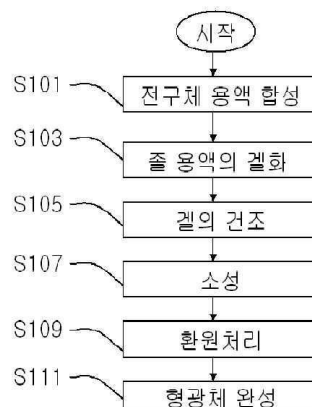
(54) 형광체 및 형광체 제조방법

(57) 요약

본 발명의 실시 예는 액상법을 이용한 청색 형광체 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명의 실시 예에 따른 형광체 제조방법은 스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 금속알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)를 포함하는 형광체 모체와, यू로피움 산화물(Eu_2O_3)을 포함하는 형광체 활성제를 전구체 용액으로 합성하는 단계; 상기 합성된 전구체 용액을 가열하여 겔을 형성하는 단계; 상기 겔 상태의 시편을 건조하는 건조 단계; 상기 건조된 겔에서 유기물 및 수분을 제거하는 소성 단계; 상기 겔의 यू로피움 산화물의 환원 처리를 통해 형광체인 산화물 고체를 만드는 환원처리 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 금속알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)를 포함하는 형광체 모체와, 유로피움 산화물(Eu_2O_3)을 포함하는 형광체 활성화제를 전구체 용액으로 합성하는 단계;

상기 합성된 전구체 용액을 가열하여 겔을 형성하는 단계;

상기 겔 상태의 시편을 건조하는 건조 단계;

상기 건조된 겔에서 유기물 및 수분을 제거하는 소성 단계;

상기 겔의 유로피움 산화물의 환원 처리를 통해 형광체인 산화물 고체를 만드는 환원처리 단계를 포함하는 형광체 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 금속 알콕 사이드를 에탈올에 용해시킨 후 스트론튬 질산염, 질산마그네슘을 물에 녹인 용액과 혼합한 후, 질산에 녹인 활성화제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 형광체 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전구체 용액의 Ph는 1로 하는 형광체 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 금속알콕사이드와 물의 비는 1:60인 형광체 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 겔 상태의 시편을 건조하기 위해 상기 전구체 용액을 23~25시간 동안 80~200℃로 가열하는 형광체 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 소성 단계는 상기 건조된 겔에 대해 1~5시간 동안 800~1000℃로 가열하는 형광체 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 환원 처리 단계는 수소 및 질소가스 분위기에서 3~5시간 동안 1200~1350℃로 가열하는 형광체 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 형광체는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$) 실리게이트계 청색 형광체를 포함하는 형광체 제조방법.

청구항 9

스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 금속알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)를 포함하는 형광체

모체와, 유로피움 산화물(Eu_2O_3)을 포함하는 형광체 활성제가 합성된 전구체 용액을 액상법을 이용하여 제조된 청색 형광체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명의 실시 예는 형광체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 청색, 녹색 또는 적색의 발광 다이오드(light emitting diode; LED)는 InGaN, GaN, GaAs 등의 서로 다른 반도체 박막으로 제조된다. 이러한 LED 제조 공정은 컬러별 발광 다이오드를 제조하여야 하기 때문에, 투자비가 많이 들고 제조 단가가 비싸지는 문제점이 있다. 따라서 한 종류의 반도체 박막을 이용하여 청색, 녹색 및 적색 발광을 하는 LED를 제조할 수 있다면 공정이 간단해지고 제조비용 및 투자비용을 획기적으로 줄일 수 있다.
- <3> 그리고, 자외선(UV) LED를 활용하여 청색, 녹색, 적색 및 백색 LED를 개발하려는 노력이 활발하며, 이러한 UV LED의 응용에 있어서, 즉 360 내지 420nm 범위의 여기원에서 발광효율이 우수한 청색, 녹색 및 적색 형광물질의 개발이 시급하다.
- <4> 형광체는 일반적으로 결정성 무기화합물로 된 모체(matrix)와 이러한 모체를 효과적인 형광물질로 전환시키는 작용을 하는 활성제(activator)로 되어 있으며, 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 전자가 여기상태로 되었다가 바닥상태로 되돌아가면서 주로 가시영역의 빛을 내는 물질이다. 상기 무기화합물 모체와 활성제의 적절한 조합에 의해 방출광의 칼라가 조절될 수 있다.
- <5> 이러한 형광체 기능성 재료의 합성에 사용되고 있는 방법에는 일반적으로 고상법(Solid-state reaction)이 많이 사용되고 있다. 상기 고상법에서는 각각의 구성 성분들의 산화물을 혼합하고 반복되는 고온열처리 및 분쇄공정을 거쳐 최종적으로 원하는 다성분 산화물 형광체를 제조하므로, 고상법으로 순수한 조성을 얻기 위해서는 고온과 장시간의 공정을 거쳐야 한다. 또한, 반복되는 열처리 및 분쇄공정을 거치면서 형광체에 불순물이 함유될 수 있으며, 이 방법으로 제조되는 형광체는 일반적으로 크기가 수 마이크론에 해당되며 표면이 거칠고 형태가 불균일하다.
- <6> 이러한 고상법의 이러한 문제점을 해결하기 위하여 액상법을 이용한 제조방법이 연구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 실시 예는 액상법을 이용한 청색 형광체 및 그 제조방법을 제공한다.
- <8> 본 발명의 실시 예는 액상법으로 형광체를 제조함으로써, 높은 순도 및 균일한 조성을 가지게 되며, 입사 형상의 크기를 쉽게 제어할 수 있어, LED의 발광 효율 증대에 기여할 수 있는 청색 형광체 및 그 제조방법을 제공한다.

과제 해결수단

- <9> 본 발명의 실시 예에 따른 형광체 제조방법은 스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 금속알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)를 포함하는 형광체 모체와, 유로피움 산화물(Eu_2O_3)을 포함하는 형광체 활성제를 전구체 용액으로 합성하는 단계; 상기 합성된 전구체 용액을 가열하여 겔을 형성하는 단계; 상기 겔 상태의 시편을 건조하는 건조 단계; 상기 건조된 겔에서 유기물 및 수분을 제거하는 소성 단계; 상기 겔의 유로피움 산화물의 환원 처리를 통해 형광체인 산화물 고체를 만드는 환원처리 단계를 포함한다.
- <10> 본 발명의 실시 예에 따른 형광체는 스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 금속알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)를 포함하는 형광체 모체와, 유로피움 산화물(Eu_2O_3)을 포함하는 형광체 활성제가 합성된 전구체

용액을 액상법을 이용하여 제조된 청색 형광체를 포함한다.

효 과

- <11> 본 발명의 실시 예에 따른 형광체 및 그 제조방법에 의하면, 액상법을 이용하여 청색 형광체를 제조함으로써, 형광체 파우더(powder)의 높은 순도 및 균일한 조성을 가지게 되며, 입자 형상의 크기를 비교적 쉽게 제어할 수 있는 효과가 있다.
- <12> 또한 LED의 발광 효율을 개선시켜 줄 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <13> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- <14> 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 액상법을 이용한 청색 형광체의 제조 방법을 나타낸 플로우 차트이다.
- <15> 도 1을 참조하면, 출발물질들을 이용하여 전구체 용액을 합성하게 된다(S101). 상기 출발물질로는 스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: Strontium nitrate), 금속알콕 사이드(TEOS : Tetraethyl orthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), 유로피움 산화물(Eu_2O_3 : Europium oxide)을 사용하게 된다. 그리고 용제(FLUX)로서 암모늄 불화물(Ammonium fluoride), 또는 F, Cl 등을 사용하게 된다. 여기서, 상기 금속알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)는 순도 98% 이상이며, 유로피움 산화물(Eu_2O_3)은 순도 99.99% 이상이고, 용제로서 암모늄 불화물은 순도 99% 이상이다.
- <16> 상기 스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 금속 알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 및 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$)은 형광체의 모체가 되고, 상기 모체를 도핑하는 활성제로는 유로피움 산화물(Eu_2O_3)이 된다. 상기 금속 알콕 사이드(TEOS)는 Si를 위한 유기 용매이며, 소성 과정에서 유기 성분은 모두 제거되고 무기물인 Si가 남게 된다. 이때, 혼합 비율은 $\text{Sr} = 3\text{mol}$, $\text{Mg} = 1\text{mol}$, $\text{TEOS} = 2\text{mol}$, $\text{Eu} = x \text{mol}$ 이 된다.
- <17> 이러한 출발물질들을 합성하여 전구체 용액을 제조하게 된다. 이를 위해, 상기 금속 알콕 사이드(TEOS , $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)를 에탄올에 용해시킨 후, 이 용액에 스트론튬 질산염($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 질산마그네슘($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 및 질산에 녹인 유로피움 산화물(Eu_2O_3)을 일정량 물(증류수)에 녹여 혼합한 용액과 혼합한 후, 활성제를 첨가하거나, 질산염을 물에 녹일 때 활성제를 첨가하여 전구체 용액을 제조할 수 있다. 또는 산화물 형태의 경우 물에 용해되지 않을 경우 질산을 첨가하여 깨끗한 용액을 얻은 후, 활성제로서 유로피움 산화물을 첨가하여 전구체 용액을 제조한다.
- <18> 이러한 출발물질인 전구체 용액에는 산촉매(HCl)와 염기촉매(NH_4OH)로 pH를 조절하여 합성하게 된다. 이때, 합성에 따라 불혼화(immiscibility) 또는 상분리와 급격한 반응을 막고 균일한 반응으로 반응물이 완전하게 섞이게 하기 위해 연동 펌프를 사용하여 교반 중인 금속알콕사이드 용액에 서서히 적하시켜 준다. 여기서의 사용 용매는 반응 후 증발되는 것이므로 겔 침전이 생성되지 않을 정도의 용매량을 사용하게 된다. 예를 들면, 사용 용매로는 금속 알콕 사이드의 알킬기와 같은 종류의 알코올 용매를 사용하는 것이 알코올 교환 반응에 의한 반응성 변화를 줄 일 수 있다. 여기서, 전구체 용액의 Ph는 1로 조절하게 되는 데, 이는 형광체 입자를 구형으로 얻기 위해서이다.
- <19> 또한 상기 물과 금속 알콕 사이드인 TEOS 의 비는 60 : 1로 한다.
- <20> 이러한 전구체 혼합 용액이 제조되면 졸 용액의 겔화 공정이 수행된다(S103). 상기 졸 용액의 겔화 공정은 상기 합성된 전구체 용액을 65~70℃의 항온조에서 환류시키며 장시간 가열하여 겔을 형성하게 된다. 여기서, 가열 시간은 물의 양과 상관이 있으며, 물의 양이 많으면 겔화 시간은 길어지며, 물의 양을 최소한으로 줄인다면 겔화 시간은 짧아질 수 있다.
- <21> 여기서, 졸-겔법에서의 용액의 겔화(Gelation) 공정은 가수분해와 중합반응의 결과 일어나며, 겔화가 일어나기 위해서는 금속 알콕사이드의 중합에 의해 $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ 의 결합으로부터 생성되는 실리카 중합체의 생성 전에 가수분해가 먼저 일어나게 된다.
- <22> 균일한 다성분계 겔을 제조함에 있어서, 가수분해와 축합반응은 동시에 일어나며 졸 용액이 유동성을 잃게 되면 서 겔화가 일어나기 때문에, 이 두 반응은 반응 동안에 유사한 반응속도가 요구된다. 이러한 반응을 진행시켜

졸(sol)을 겔(gel)로 고화하게 된다.

- <23> 여기서, 겔 화의 판정은 1) 점도가 수백 또는 수천 푸아즈(poise)이상으로 될 때, 2) 용기를 기울여도 유동이 일어나지 않을 때, 3) 레올리직적(유동학적) 점도 측정에 의하여 항복치가 나타날 때 등의 방법으로 판정할 수 있다. 여기서, 실시 예에서의 용액의 겔화 시간은 용기를 기울여 유동성이 없어진 시점으로 설정할 수 있다.
- <24> 그리고, 상기 형성된 겔을 건조하게 된다(S105). 이러한 겔 건조 단계는 겔 상태의 시편을 출발 물질의 특성이나 상태에 따라 24시간 동안 80~200℃로 가열, 건조하여 겔의 수분을 최대한 제거하게 된다.
- <25> 그리고 겔 상태의 시편을 소성(소결)하게 된다(S107). 상기 소성 단계는 건조된 겔의 완전한 수분 제거 및 유기물을 제거하는 단계로서, 3~5시간 동안 500~1000℃으로 1차 열처리를 하여 잔류 유기물을 연소시켜 준다.
- <26> 여기서, 본 발명은 졸 용액 상태로 반응이 이루어진다. 이에 따라, 모든 화학적인 반응이 액상에서 진행되기 때문에 반응이 이루어지는 분자의 균일한 조성과 분자간의 1:1 반응이 용이하게 된다. 즉, 용액으로부터 출발하므로 다성분계의 원료(예: Si)가 분자단위나 원자단위로 혼합되므로 균질성이 증가하며, 이는 다성분계 화합물의 합성시 빈공간을 최소화하여 치밀하게 소결할 수 있다.
- <27> 이러한 겔 상태의 시편이 소성되면, 환원 처리를 수행하게 된다. 이는 유로피움 산화물 이온과 스트론튬 질산염 이온의 치환 반응을 위해, 5% 수소가스와 95% 질소가스를 공급하여 3~5시간 동안 1200~1350℃ 온도로 가열함으로써, Eu^{3+} 이온 모두가 Eu^{2+} 이온으로 환원된다. 이때 $-\text{Eu}^{3+} + \text{N}_2 = \text{Eu}^{2+}$ 이 된다.
- <28> 이러한 과정을 거친 최종 겔로 고화된 산화물 고체가 형광체 분말 즉, 형광체가 된다. 이에 따라 실리게이트계 황색 형광체 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.1$)가 제조된다.
- <29> 이와 같이 액상법을 이용하여 형광체를 합성하였을 경우, 고상법에 비해 입자가 치밀하게 응집되어 있으며, 입자간의 접촉이 많으므로 낮은 온도에서 소결이 가능하게 된다. 또한 용액으로부터 출발하므로 다성분계에서 원료가 분자단위나 원자 단위로 혼합되므로 균질성이 증가하고, 형광체 입자 모양(예: 구형) 및 사이즈(예: 1~10um)의 제어를 통해 휘도 증가가 가능하며, 저온 소결 합성까지 가능하게 된다.
- <30> 도 2는 본 발명의 청색 형광체를 제조함에 있어서, 물과 금속알루미늄사이드의 비(Rw)에 따른 입자 형상의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, 도 3은 도 2의 Rw에 따른 휘도 분포를 나타낸 도면이다.
- <31> 도 2의 (a)~(d)는 Rw(60,75,90,105)에 따른 입자 형상을 나타낸 것으로, Rw의 구하는 식은 하기와 같다. $\text{Rw} = \text{물}/\text{TEOS의 물}$ 비로서 구해진다. 여기서, 상기 TEOS의 물 수는 1이면, 물의 물 수가 60이 되게 한다. 즉, Rw는 60(1:60)이 되게 조절한다.
- <32> 도 2의 SEM 이미지에 나타난 바와 같이, 입자가 비교적 치밀하게 응집되어 있는 Rw=60인 조건에서, 도 3의 휘도 분포에서와 같이 다른 조건(Rw=75,90,105) 보다 발광 특성이 좋다. 이는 형광체 입자간의 접촉이 많으므로 소결이 일어나지 않고, 공극이 균등하게 분포하고 있어 기공율이 작고, 입경이 가지런한 치밀한 소결체가 얻어지게 된다. 여기서, Rw가 커질수록 크고 작은 입자가 있어 밀 충진이 일어나기 어렵고, 공극에도 대소가 생겨 큰 공극이 소결시에 잔존하게 되므로, 치밀화가 어렵게 된다. 또한 소결시에 큰 입자는 작은 입자를 소비하여 보다 커지게 되어, 예상하는 이상의 입자 성장이 일어나서 소결체의 치밀도가 저하되고, 이는 형광체의 발광특성을 감소시키는 원인이 된다.
- <33> 도 4의 (a)~(d)는 pH(pH=1, pH=3.5, pH=4.5, pH=6.2)에 따른 입자 형상을 SEM 이미지로 나타낸 것이며, 도 5는 pH에 따른 휘도 분포를 나타낸 것이다.
- <34> 도 5의 그래프와 같이, pH=1인 조건에서 발광 특성이 높게 나타나고 있으며, 그 이상의 pH 조건(pH=2.5, pH=3.5, pH=4.5, pH=5.5, pH=6.2)에서는 발광 특성이 떨어지게 나타난다. 또한 pH≥5.5 조건에서는 최대 발광 스펙트럼이 청색 영역이 455nm를 벗어나 480~650까지 폭 넓게 위치하고 있다.
- <35> 또한 도 4의 SEM 이미지에 나타난 바와 같이, pH=1과 pH=3.5인 조건에서는 입자들이 구형은 아니지만, 작고 긴 입자의 형태로 응집되어 있다. 이것은 동일한 pH 조건에서 물의 양을 변화시킨 도 2의 Rw에 따른 SEM 도면에서 확인할 수 있듯이 Rw가 증가할수록 입자들이 서로 연결되어 있는 것처럼 세밀하게 되어 있고, 중합의 정도가 낮아서 입자가 길어지게 된다.
- <36> 이와 같이 두 가지 화학반응(Rw와 pH)의 조절에 의한 형광체 입자의 형상과 크기를 조절함으로써, 최종 형광체 파우더의 휘도를 개선시켜 줄 수 있다. 그리고 형광체가 최적화된 입자의 형상(예: 원형) 및 크기(예: 1~10um)

를 가질 경우 흡수된 빛 에너지에 대해 양자 에너지 효율이 커지게 된다. 또한 형광체가 구형의 입자를 이루게 될 경우, LED 위에 형광체를 도포할 때 고밀도의 형광층을 형성할 수 있어, 성능 향상에 기여할 수 있다.

<37> 이상에서 본 발명에 대하여 실시 예를 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다.

<38> 예를 들어, 본 발명의 실시 예에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

<39> 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 형광체 제조방법을 나타낸 플로우 차트.

<40> 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 청색 형광체에 있어서, 물과 금속알콕사이드의 비(Rw)에 따른 입자 형상을 SEM 이미지로 나타낸 도면.

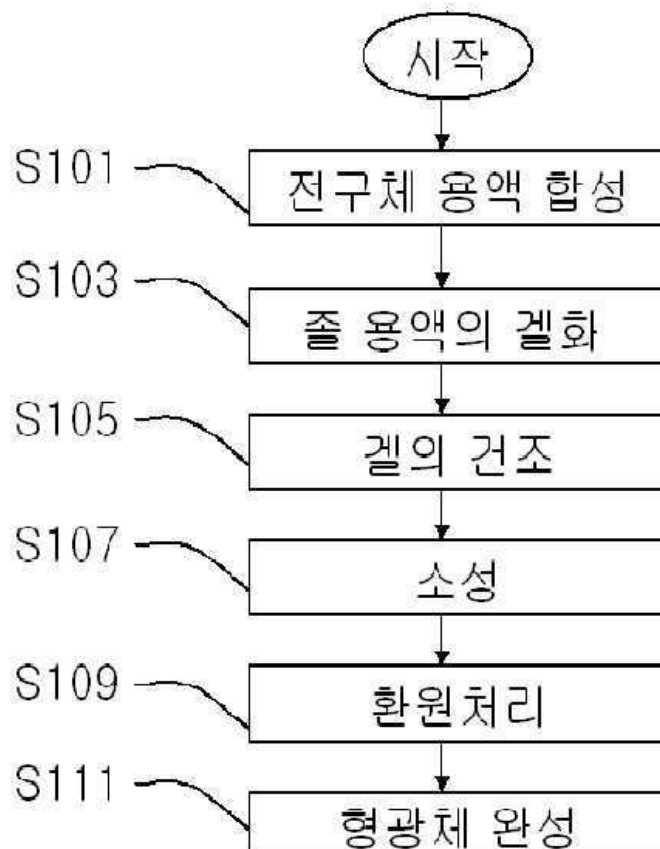
<41> 도 3은 도 2의 물과 금속알콕사이드의 비에 따른 청색 형광체의 휘도 분포를 그래프로 나타낸 도면.

<42> 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 청색 형광체에 있어서, pH에 따른 입자 형상을 SEM 이미지로 나타낸 도면.

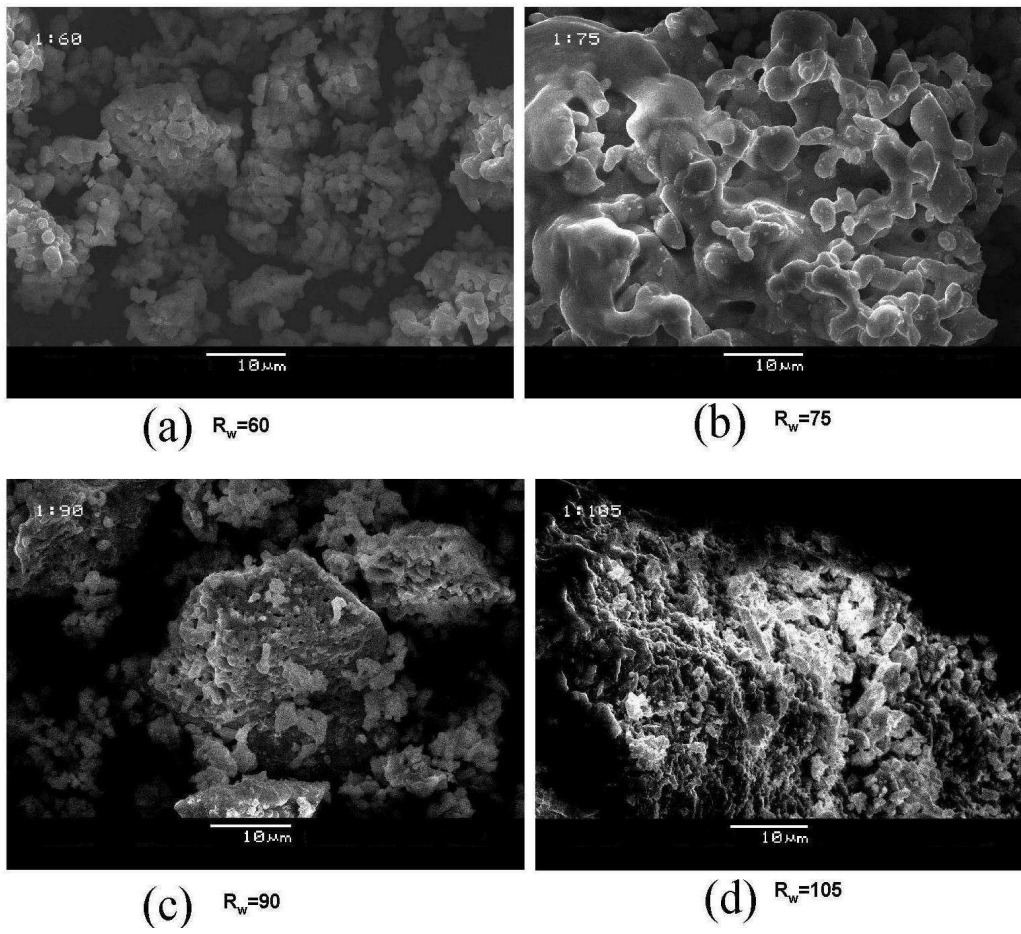
<43> 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 형광체 있어서, pH에 따른 휘도 분포를 그래프로 나타낸 도면.

도면

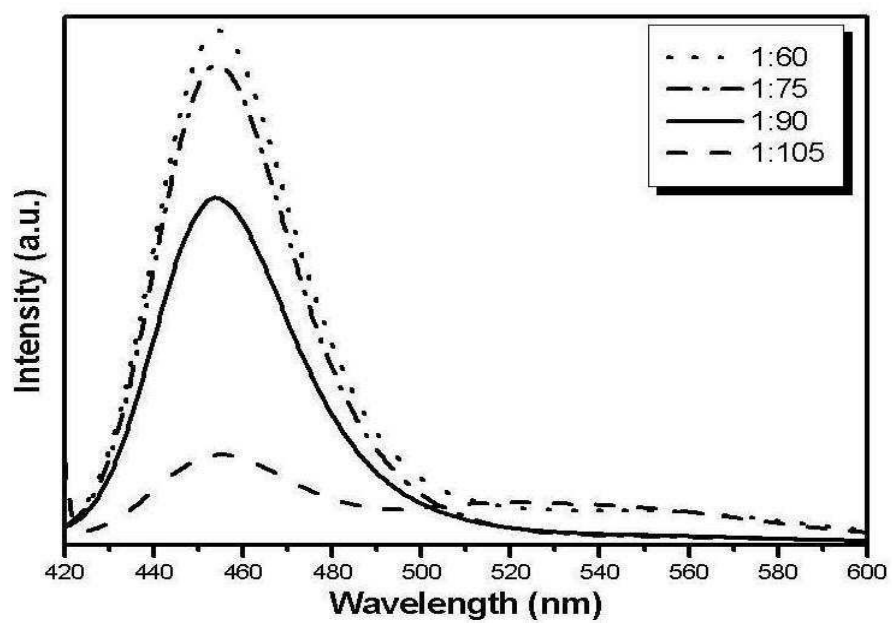
도면1



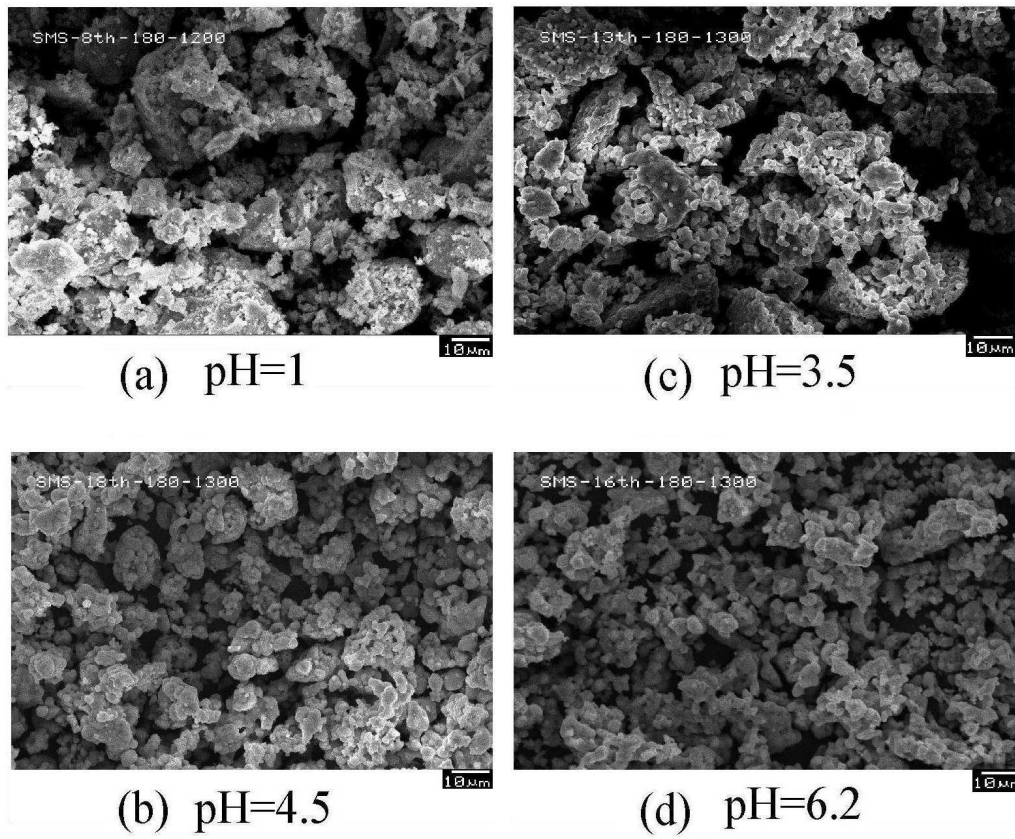
도면2



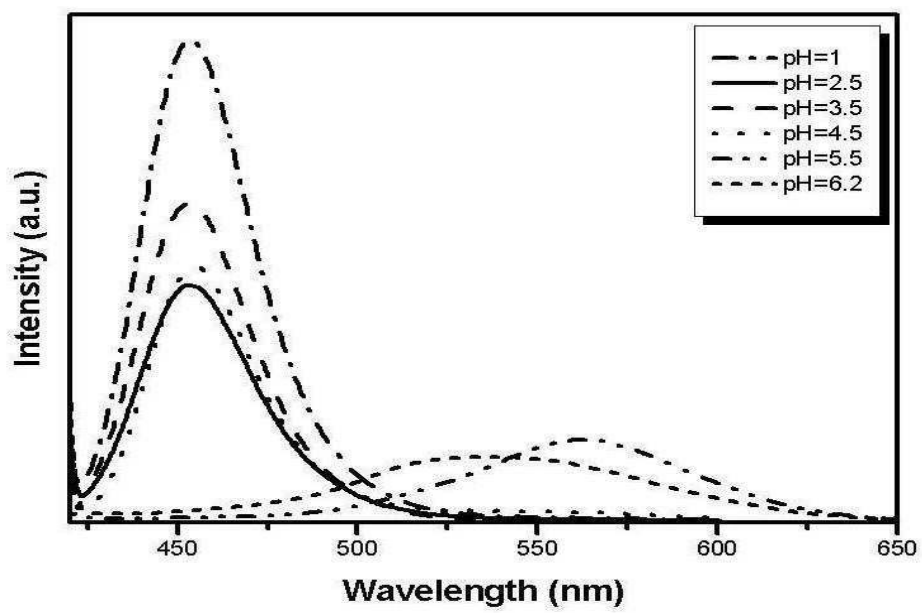
도면3



도면4



도면5



专利名称(译)	制造磷光体和磷光体的方法		
公开(公告)号	KR1020090023791A	公开(公告)日	2009-03-06
申请号	KR1020070088820	申请日	2007-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	印诺泰克公司		
申请(专利权)人(译)	LG伊诺特有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	LG伊诺特有限公司		
[标]发明人	AN JOONG IN		
发明人	AN, JOONG IN		
IPC分类号	C09K11/71		
CPC分类号	C09K11/7734		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的实施方式提供使用液相法的蓝色荧光体及其制造方法。根据本发明实施方案的制造荧光体的方法包括含有硝酸锶 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)，金属醇盐 (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 和硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) 的荧光体基质。合成包含氧化铕 (Eu_2O_3) 作为前体溶液的磷光体活化剂；加热合成的前体溶液以形成凝胶；干燥凝胶标本；从干燥的凝胶中除去有机物质和水分的烧制步骤；并且还原处理步骤是通过还原处理凝胶的氧化铕来形成作为磷光体的氧化物固体。

