

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0093324 (43) 공개일자 2014년07월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09K 11/59</i> (2006.01) <i>C09K 11/02</i> (2006.01) <i>C09K 11/79</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0004057 (22) 출원일자 2013년01월14일 심사청구일자 2013년01월14일	(71) 출원인 루미마이크로 주식회사 경기도 용인시 처인구 남사면 봉무로 309 부경대학교 산학협력단 부산광역시 남구 신선로 365 (용당동, 부경대학교) (72) 발명자 김중수 부산광역시 남구 대연동 572번지 3호 18통 4번지 박성우 부산광역시 남구 장고개로 16번길 9-8 김태훈 경남 창원시 성산구 원이대로 774, 105동 402호 (상남동, 성원아파트) (74) 대리인 특허법인다나

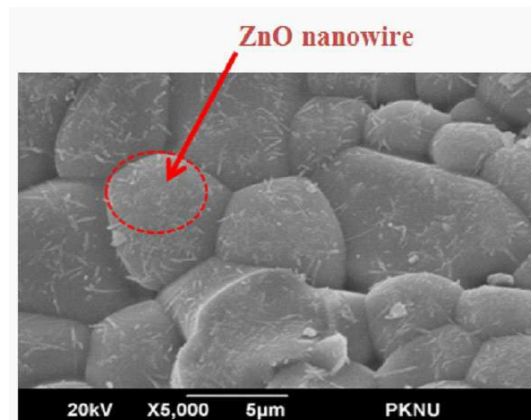
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 나노와이어로 표면 코팅된 형광체 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 목적은 새로운 금속 산화물 나노와이어로 표면이 코팅된 형광체 및 그 제조방법에 관한 것으로, 선행 기술에 나타난 형광체의 문제점인 높은 온도 소광율에 따른 낮은 열특성을 방지하고, 수분 흡착율을 낮춰 형광체의 수명을 연장할 수 있으며, 원료 및 공정비용을 절감할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415123734

부처명 지식경제부

연구사업명 글로벌전문기술개발(주력, 신산업)

연구과제명 200lm/W - CRI 80 고효율 조명용 백색 LED 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)루미마이크로

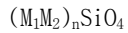
연구기간 2012.06.01 ~ 2017.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

금속 산화물 나노와이어로 표면이 코팅된 하기 화학식 1의 구조를 갖는 형광체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Sr 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n 은 1 내지 3이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

금속 산화물은 산화아연인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

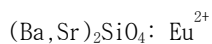
활성제로 유로퓸 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

산화아연 나노와이어로 코팅된 하기 화학식 2의 구조를 갖는 형광체.

[화학식 2]



청구항 5

제 1 항에 있어서,

형광체는 평균 직경이 10 내지 30 μm 인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

형광체 단위 표면적 당 5 내지 15개의 나노와이어/ μm^2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

형광체 표면에 코팅된 나노와이어의 두께는 0.01 내지 0.3 μm 이고, 길이는 0.1 내지 3 μm 인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

들뜸 파장(λ_{ex})은 450 내지 480 nm에서 피크를 나타내고, 발광파장(λ_{em})은 540 내지 580 nm에서 피크를 나타내

는 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

형광체를 물 속에 12 시간 동안 침지시켰을 때 표준화 강도는 95% 이상인 것을 특징으로 하는 형광체.

청구항 10

형광체를 합성하는 단계; 및

합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계를 포함하는 형광체 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

형광체를 합성하는 단계는, BaCO_3 , SrCO_3 , SiO_2 및 Eu_2O_3 를 혼합하여 형광체를 합성하는 것을 특징으로 하는 형광체 제조방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계는, 합성된 형광체의 전단 및 후단에 산화아연 나노와이어를 위치시킨 후, 수소와 질소의 혼합가스를 주입하며 1 내지 5 atm의 압력 및 800 내지 1500℃의 온도 하에서 합성하는 것을 특징으로 하는 형광체 제조방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계는 2 내지 6 시간 동안 수행하는 형광체 제조방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 형광체를 포함하는 조명장치.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 조명장치는 발광 다이오드인 것을 특징으로 하는 조명장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 나노와이어로 표면 코팅된 형광체, 그 제조방법 및 이를 포함한 조명장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광(luminescence)이란 물질이 전자과나 열, 마찰에 의하여 에너지를 받아 여기되어, 그 받은 에너지로 특정 파장의 빛을 방출하는 현상을 말한다. 그런 역할을 하는 물질이 형광체이다. 형광체는 여기원의 에너지를 가시광의 에너지로 전환시키는 매개체 역할을 한다. 또한, 다양한 디스플레이 소자의 이미지 구현과 전기에너지를 빛 에너지로의 변환시키는 효율에 직접적으로 연관되는 필수적인 요소이다. 또한, 디스플레이 제품의 효율에 큰 영향을 주는 물질이다.

[0003] 상용화 되어있는 발광 다이오드(LED; light emitting diode)는 반도체의 특성을 이용해 전기 신호를 적외선 또

는 가시광선과 같은 광 에너지로 전환시킨다. 가정용 가전제품, 각종 자동화 기기 등에 사용되고 있으며, Nichia사 에서는 InGaN 반도체를 이용하여 고효율의 청색과 녹색의 발광 다이오드를 만들었다. 또한, 고효율 청색 발광 다이오드에 YAG:CE(Y₃Al₅O₁₂:Ce) 형광체를 도핑하여 백색 발광 다이오드를 만들었다.

[0004] 현재 고휘도 LED에 주로 사용하는 450nm의 파장을 갖는 InGaN계 청색 LED에 YAG계열의 형광체로 가리면 형광에서 얻을 수 있는 노란색과 투과된 청색이 합쳐져서 백색을 얻을 수 있다. 그러나, 청색 LED에 YAG계열의 형광체를 조합한 백색 LED는 방출광은 태양광으로부터의 가시광의 모든 파장영역의 광을 함유하지 못해 연색성이 낮아지는 단점이 있다. 또한, 발광 색조가 한정되어 있어 특히, 적색 계열의 색 재현성이 떨어지고, 백색광을 얻은 경우에도 순수한 백색이 아닌 청색 빛이 강한 백색을 발광하게 된다는 단점이 있다.

[0005] 또한, 장파장 자외선을 여기원으로 하는 장파장 자외선 UV chip에 RGB(Red, Green, Blue) 발광을 하는 형광체를 도포하는 방법이 있다. 예를 들어, 적색, 녹색, 청색 LED를 모두 사용하여 백색을 구현할 수 있다. 그러나, 이는 하나의 백색광원을 형성하기 위해 3개의 LED를 조합 하여야 하기 때문에 제조 비용이 고가이며 제품의 부피가 증가하고 구동회로가 복잡해진다는 문제가 있다.

[0006] 또한, 상기 선행기술의 형광체의 경우, 온도 소광율이 높아 열특성이 열악하며, 높은 수분 흡착율로 인해 수명이 저하되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2010-0002649호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2010-0074474호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 새로운 금속 산화물 나노와이어로 표면이 코팅된 형광체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 금속 산화물 나노와이어로 표면이 코팅된 하기 화학식 1의 구조를 갖는 형광체를 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] (M₁M₂)_nSiO₄

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] M₁ 및 M₂는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Sr 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0014] n은 1 내지 3이다.

[0015] 또한, 본 발명은 형광체를 합성하는 단계; 및

[0016] 합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계를 포함하는 형광체 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 형광체를 포함하는 조명장치를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 형광체는 선행기술의 문제점인 높은 온도 소광율에 따른 낮은 열특성을 방지하고, 수분 흡착율

을 낮춰 형광체의 수명을 연장할 수 있으며, 원료 및 공정비용을 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 일 실시예에서, 본 발명에 따른 형광체의 SEM 사진이다.
- 도 2는 일 실시예에서, 본 발명에 따른 형광체의 발광 들뜸 스펙트럼이다.
- 도 3은 일 실시예에서, 본 발명에 따른 형광체의 발광 스펙트럼이다.
- 도 4는 비교예에 따른 형광체의 SEM 사진이다.
- 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 형광체의 시간에 따른 표준화 강도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명은 금속 산화물 나노와이어로 표면이 코팅된 하기 화학식 1의 구조를 갖는 형광체를 제공할 수 있다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] $(M_1M_2)_nSiO_4$
- [0023] 상기 화학식 1에서,
- [0024] M_1 및 M_2 는 각각 독립적으로 Mg, Ca, Sr 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0025] n은 1 내지 3이다.
- [0026] 구체적으로, 구형의 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어가 흡착되어 코팅된 형태일 수 있다.
- [0027] 예를 들어, 상기 금속 산화물은 산화아연일 수 있다. 상기 열전도성이 높고, 수분 흡착율이 낮은 특성을 갖는 산화아연 나노와이어를 형광체 표면에 코팅시킴으로써, 기존의 형광체가 나타내는 열특성 및 수분 흡착율에 대한 문제점을 해소할 수 있다.
- [0028] 상기 형광체의 활성화제(activator)로, 유로퓸 이온을 포함할 수 있다. 상기 유로퓸(Eu) 이온을 통해, 형광체의 활성화도를 높일 수 있다.
- [0029] 결과적으로, 본 발명에 따른 산화아연 나노와이어로 코팅된 형광체는 하기 화학식 2의 구조를 나타낼 수 있다.
- [0030] [화학식 2]
- [0031] $(Ba,Sr)_2SiO_4: Eu^{2+}$
- [0032] 이때, Ba 및 Sr 조성비에 따라 녹색부터 황색까지 다양한 색변환을 나타낼 수 있다. 예를 들어, $Ba_2SiO_4: Eu^{2+}$ 는 녹색을 나타낼 수 있고, $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ 는 황색을 나타낼 수 있다.
- [0033] 형광체는 평균 직경이 10 내지 30 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 형광체의 직경은 10 내지 25 μm , 15 내지 20 μm , 15 내지 30 μm 또는 20 내지 30 μm 일 수 있다. 상기 범위 내의 구형 형광체는 장치에 적용되었을 때, 높은 효율을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 형광체는 구형일 수 있다. 이때, 구형이란, 완전한 구체뿐만 아니라, 완만한 굴곡의 표면을 갖는 타원체 등을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 형광체는 단위 표면적 당 5 내지 15개의 나노와이어/ μm^2 를 포함할 수 있다. 예를 들어, 형광체 1 μm^2 당 5 내지 8개, 6 내지 8개, 7 내지 10개 또는 7 내지 15개를 포함할 수 있다. 또한, 형광체 표면에 코팅된 나노와이어는 두께는 0.01 내지 0.3 μm 이고, 길이는 0.1 내지 3 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 나노와이어의 두께는 0.01 내지 0.03 μm , 0.01 내지 0.1 μm , 0.05 내지 0.2 μm 또는 0.1 내지 0.3 μm 일 수 있고, 길이는 0.1 내지 2 μm , 0.1 내지 1 μm , 0.5 내지 1 μm 또는 0.1 내지 0.3 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 형광체 표면에 코팅된 나노와이어는 산화아연 나노와이어일 수 있으며, 결과적으로, 상기 두께 및 길이 범위의 산화아연 나노와이어는 형광체에 코팅될 경우, 낮은 온도 소광율 및 수분 흡착율을 나타낼 수 있다. 이때, 상기 나노와이어의 두께는 나노와이어의 단축 방향의 길이를 의미할 수 있고, 나노와이어의 길이는 나노와이어의 장축 방향의 길이를 의미

할 수 있다.

- [0035] 본 발명에 따른 형광체의 들뜸 파장(λ_{ex})은 450 내지 480 nm에서 피크를 나타내고, 발광파장(λ_{em})은 540 내지 580 nm에서 피크를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 450 내지 480 nm의 들뜸 파장은 블루(blue) 영역의 빛을 흡수한다는 것을 확인할 수 있으며, 540 내지 580 nm의 발광파장은 옐로우(yellow) 영역의 빛을 방출한다는 것을 의미할 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 형광체는 물 속에 12 시간 동안 침지시켰을 때 표준화 강도는 95% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 표준화 강도란, 기존의 형광체의 발광 휘도 100%에 대한, 물 속에 침지한 후 형광체의 발광 휘도 비율을 의미할 수 있으며, 상기 값이 높을수록 수분 흡착율이 낮은 것을 의미한다. 구체적으로, 상기 본 발명에 따른 형광체의 표준화 강도는 12 시간 경과 후 95% 이상으로, 낮은 수분 흡착율을 나타내며, 이를 통해, 높은 형광체 수명을 구현할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명은 형광체 제조방법을 제공할 수 있다. 하나의 예로서,
- [0038] 형광체를 합성하는 단계; 및
- [0039] 합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계를 통해 제조할 수 있다.
- [0040] 구체적으로, 상기 형광체를 합성하는 단계는 $BaCO_3$, $SrCO_3$, SiO_2 및 Eu_2O_3 를 혼합하여 형광체를 합성할 수 있다. 상기 $BaCO_3$, $SrCO_3$ 및 SiO_2 는 형광체를 구성하는 물질이며, Eu_2O_3 는 활성화제 역할을 할 수 있다.
- [0041] 그런 다음, 상기 합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계는, 합성된 형광체의 전단 및 후단에 산화아연 나노와이어를 위치시킨 후, 수소와 질소의 혼합가스를 주입하며 1 내지 5 atm의 압력 및 800 내지 1500℃의 온도 하에서 합성할 수 있다. 예를 들어, 상기 공정 조건의 압력은 3 atm일 수 있고, 온도는 1200℃일 수 있다. 구체적으로, 상기 합성 반응은 챔버 내에서 일어날 수 있으며, 상기 수소와 질소의 혼합가스는 수소 5% 및 질소 95%가 혼합된 혼합가스로, 이를 통해, 챔버 내를 환원 분위기로 조성하여, 환원 분위기 하에서 형광체에 나노와이어를 흡착시킬 수 있다. 또한, 높은 압력 및 온도를 통해, 형광체와 나노와이어의 높은 결합력을 구현할 수 있으며, 상기 합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계는 2 내지 6 시간 동안 수행될 수 있으며, 예를 들어, 4 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0042] 결과적으로, 상기 합성된 형광체 표면에 금속 산화물 나노와이어를 흡착시키는 단계 후, 자연 냉각시켜, 산화아연 나노와이어로 표면이 코팅된 형광체를 제조할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명은 상기 형광체를 포함하는 조명장치를 제공할 수 있다. 상기 조명장치는 광원에서 바로 나온 빛은 그대로 사용하기에 빛이 분산되어 조명 효과가 저하되므로, 빛을 제어하여 사용목적에 적합하게 조절하는 장치를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 조명장치는 발광 다이오드(light emitting diode, LED)일 수 있다. 상기 발광 다이오드의 구조 내지 추가되는 형광체의 종류 및 함량은 당업자에 의해 다양하게 변경 내지 추가될 수 있다.
- [0044] 이하, 본 발명에 따른 실시예 등을 통해 더욱 상술하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0045] **실시예**
- [0046] 본 발명에 따른 금속 산화물 나노와이어가 표면에 코팅된 형광체를 제조하였다. 구체적으로, $BaCO_3$, $SrCO_3$, SiO_2 및 Eu_2O_3 를 혼합하여 형광체를 합성한 후, 챔버 내에 상기 합성된 형광체 전단 및 후단에 산화아연 나노와이어를 위치시켰다. 그런 다음, 수소 5% 및 질소 95%가 혼합된 혼합가스로, 챔버 내를 환원 분위기로 조성한 후, 환원 분위기 하에서 3 atm의 압력 및 1200℃의 온도로 4 시간 동안 수행하여 제조하였다. 그런 다음, 자연 냉각시켜 산화아연 나노와이어가 표면에 코팅된 형광체를 제조하였으며, 제조된 형광체는 도 1을 통해 나타내었

다. 도 1을 통해, 형광체 표면에 산화아연 나노와이어(ZnO nanowire)가 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0047] 이렇게 제조된 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 촬영하였다. 발광 들뜸 스펙트럼은 도 2에 나타내었고, 발광 스펙트럼은 도 3에 나타내었다. 이를 통해, 들뜸 파장(λ_{ex})은 450 내지 480 nm에서 피크를 나타내고, 발광 파장(λ_{em})은 540 내지 580 nm에서 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0048] **비교예**

[0049] 산화아연 나노와이어를 표면에 코팅시키지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 형광체를 제조하였으며, 제조된 형광체는 도 4를 통해 나타내었다.

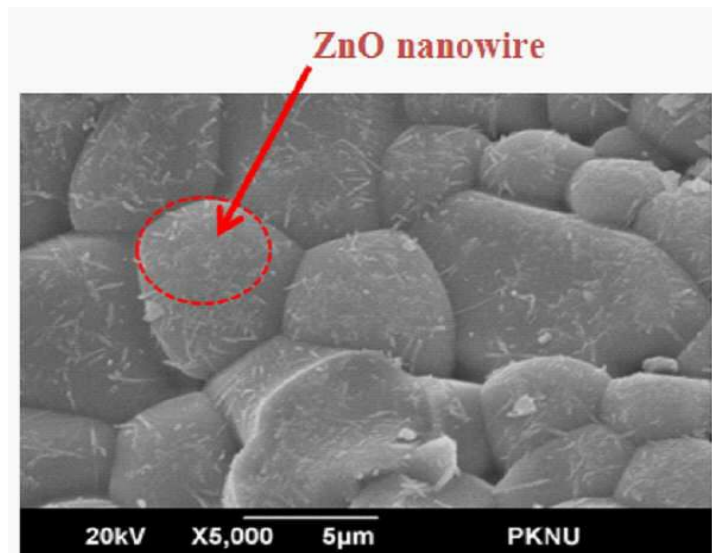
[0050] **실험예**

[0051] 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 형광체를 각각의 수분 흡착율에 따른 발광 휘도 저하를 실험하였다. 구체적으로, 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 형광체 각각을 물 속에 침지시켰으며, 이때, 각 형광체의 시간에 따른 표준화 강도를 도 5에 나타내었다. 도 5를 보면, 실시예에 따른 형광체의 경우, 물 속에 12 시간 침지시켰을 때, 97%, 비교예에 따른 형광체의 경우, 91%로 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 물 속에 48 시간 침지시켰을 때, 본 발명에 따른 실시예에서 제조된 형광체는 90% 이상의 표준화 강도를 유지한 것을 확인할 수 있었다.

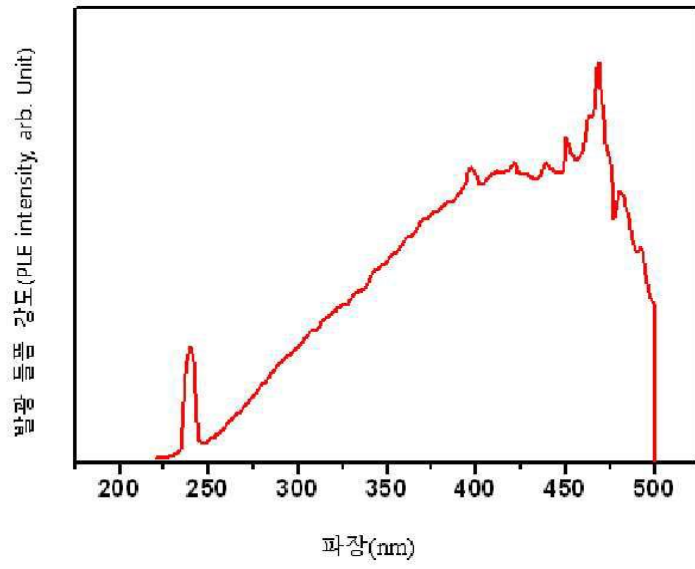
[0052] 결과적으로, 본 발명에 따른 산화아연 나노와이어가 표면에 코팅된 형광체의 경우, 수분 흡착율이 낮아 높은 수명을 구현할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

도면

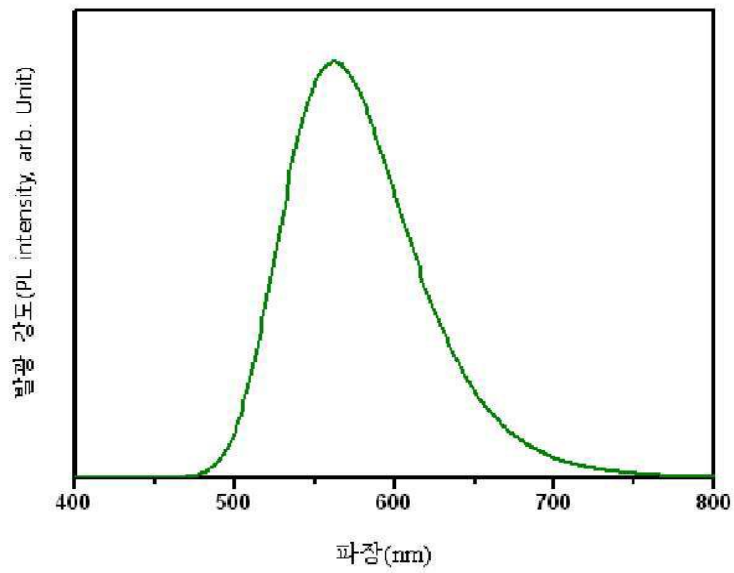
도면1



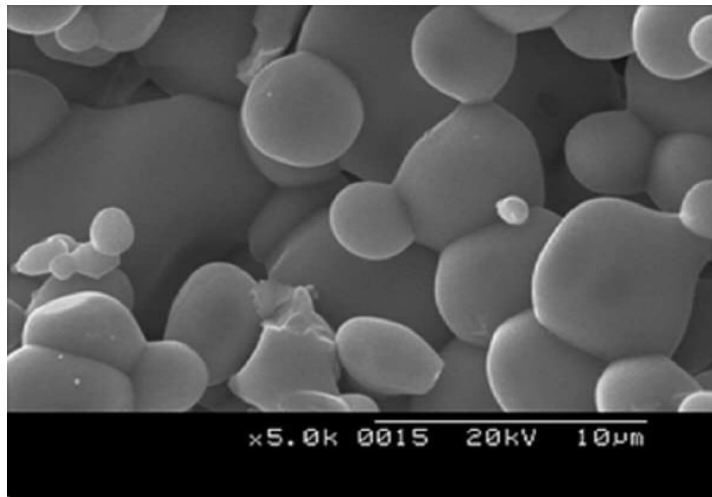
도면2



도면3



도면4



도면5

