

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0000534

(43) 공개일자 2020년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/77 (2006.01) B82Y 20/00 (2017.01)

B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/7774 (2013.01)

C09K 11/7706 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0072483

(22) 출원일자 2018년06월25일

심사청구일자 2018년06월25일

(71) 출원인

김태훈

경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233, 414동
604호(감계힐스테이트4차)

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

한국세라믹기술원

경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물
세라믹소재종합지원센터)

(72) 발명자

김태훈

경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233, 414동
604호(감계힐스테이트4차)

하장수

부산광역시 해운대구 재반로241번길 26(반여동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인현문

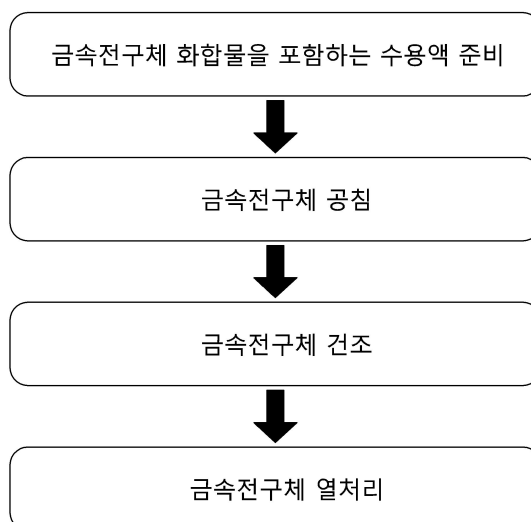
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 질화물 나노 형광체 및 형광체 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 금속전구체 화합물을 포함하는 수용액을 준비하는 단계와, 상기 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계와, 상기 금속전구체를 건조시키는 단계, 및 상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계를 포함하는 질화물 나노 형광체 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

이동규

경상남도 창원시 진해구 안청로42번길 13, 3층(안골동)

김선욱

경상남도 진주시 대밭골로 92, 202동 2402호(충무공동, 진주혁신도시 라온프라이빗 아파트)

손정훈

경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호 (율하동, 율상마을모아미래도6단지)

최연빈

경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82, 101동 208호 (삼계현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017-0323

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 창업성장기술개발과제

연구과제명 고연색성 레이저 조명 적용을 위한 산화물/질화물계 나노분말 개발

기 여 율 1/1

주관기관 유진머티리얼스

연구기간 2017.06.26 ~ 2018.06.25

명세서

청구범위

청구항 1

금속전구체 화합물을 포함하는 수용액을 준비하는 단계;
상기 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계;
상기 금속전구체를 건조시키는 단계; 및
상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계
를 포함하는 질화물 나노 형광체 제조방법

청구항 2

제1항에서,
상기 금속전구체 화합물은,
금속질산염, 금속탄산염, 금속초산염, 금속수산화염, 및 금속 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 질화물 나노 형광체 제조방법

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 공침시키는 단계는,
수용액의 PH 가 8~12인 것을 특징으로 하는 질화물 나노 형광체 제조방법

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 열처리 단계는,
진공상태 또는 N_2 가스 분위기로 승온하는 단계;
환원분위기에서 금속전구체를 금속으로 메탈화하는 단계; 및
 N_2 가스분위기에서 금속을 질화물계 화합물로 질화하는 단계
를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 나노 형광체 제조방법

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 열처리 단계는,
진공상태 또는 N_2 가스 분위기로 제1온도까지 승온하는 단계;
상기 승온된 제1온도를 유지하는 단계;

환원분위기에 제2 온도까지 승온하여 금속전구체를 금속으로 메탈화하는 단계;
상기 메탈화된 금속을 N2 가스분위지에서 질화물계 화합물로 질화하는 단계;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 나노 형광체 제조방법

청구항 6

금속전구체 화합물을 포함하는 수용액을 준비하는 단계;
상기 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계;
상기 금속전구체를 건조시키는 단계; 및
상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계
를 포함하는 질화물 나노 형광체 제조방법에 의해 제조되며,
아래의 화학식으로 표현되는 질화물 나노 형광체.

<화학식>



상기식에서,

M은 $M1_{(1-x-y)}M2_{(x)}M3_{(y)}$ 으로도 표기 할 수 있으며, M1, M2 및 M3는 Ca, Sr 및 Ba 알칼리토금속, La, Gd, Y 등의 희토류 금속 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되고, x 및 y의 범위는 $0 = x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이고;

RE는 $(RE1_{(1-w)}RE2_{(w)})_{(z)}$ 이고, RE1 및 RE2는 Eu, Ce, Tb, Dy, Sm, Er 및 Yb등의 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, w의 범위는 $0 \leq w \leq z$ 이고, z의 범위는 $0 \leq z \leq 1$ 이고;

$1 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq e$, $0 \leq e \leq 15$ 임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질화물 형광체 및 형광체 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속산염을 출발물질로 하여 공침법, 졸겔법 등의 화학적 합성법을 이용하여 금속전구체를 합성하고 이를 열처리하여 질화물 형광체를 형성하는 제조공정 및 이러한 제조공정에 의해 제조되는 질화물 형광체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 형광체란 에너지 자극에 의하여 발광하는 물질로서, 일반적으로 수은 형광램프, 무수은 형광램프 등에 사용되어 왔다. 또한 전계방출 디스플레이(FED), 발광다이오드(LED) 표시장치 또는 LED 백라이트 등에 이용되고 있다. 이들 형광체는 형광체를 여기시키기 위한 여기 에너지가 필요하며, 상기 에너지는 진공 자외선, 자외선, 전자선 또는 청색광 등의 높은 에너지를 지닌 여기광에 의해 여기되어 가시광선을 발생시킨다. 하지만, 이들 형광체는 높은 에너지의 여기광에 장시간 노출되거나 상기 디바이스의 사용에서 발생하는 열 또는 수분으로 인해 휘도가 저하되거나 연색지수가 나빠지는 문제가 있어 이른바 형광 소광현상(luminescence quenching) 문제를 해결할 수 있는 형광체가 요구되고 있다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 산질화물 및 질화물계 형광체가 사용되고 있으나, 이러한 형광체의 합성은 1800내지 2000℃의 고온 및 10 내지 100 atm의 고압에서 이루어지는 고상 반응법이 대부분이다. 또한 원료 물질이 대부분 금속분말에서부터 출발하기 때문에 합성에 있어 고가의 장비와 고가의 재료들이 사용되며 합성시 균일한 형광체를 얻기 어렵다는 문제점이 존재하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은, 상기한 문제점을 해결하기 위해 발광효율이 우수한 질화물계 나노형광체를 합성하기 위한 저온 합성 공정을 제시한다.
- [0007] 이에 본 발명에서는 금속산염을 출발물질로 하여 공침법을 이용하여 금속전구체를 합성하고 열처리 조건 및 분위기를 제어함으로써 질화물 형광체를 형성하는 제조방법 및 이에 의해 제조된 질화물 형광체를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 금속전구체 화합물을 포함하는 수용액을 준비하는 단계와, 상기 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계와, 상기 금속전구체를 건조시키는 단계, 및 상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계를 포함하는 질화물 나노 형광체 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0010] 상기 금속전구체 화합물은, 금속질산염, 금속탄산염, 금속초산염, 금속수산화염, 및 금속 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0011] 상기 공침시키는 단계는, 수용액의 PH가 8~12일 수 있다.
- [0012] 상기 열처리 단계는, 진공상태 또는 N₂가스 분위기로 승온하는 단계와, 환원분위기에서 금속전구체를 금속으로 메탈화하는 단계, 및 N₂ 가스분위기에서 금속을 질화물계 화합물로 질화하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0013] 다른 실시예로, 상기 열처리 단계는, 진공상태 또는 N₂가스 분위기로 제1온도까지 승온하는 단계와, 상기 승온된 제1온도를 유지하는 단계와, 환원분위기에 제2 온도까지 승온하여 금속전구체를 금속으로 메탈화하는 단계 및 상기 메탈화된 금속을 N₂ 가스분위기에서 질화물계 화합물로 질화하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 실시형태에 따르면, 금속전구체 화합물을 포함하는 수용액을 준비하는 단계와, 상기 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계와, 상기 금속전구체를 건조시키는 단계, 및 상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계를 포함하는 질화물 나노 형광체 제조방법에 의해 제조되며, 아래의 화학식으로 표현되는 질화물 나노 형광체를 제조할 수 있다.
- [0016] <화학식>
- [0017] $M_{a-z}RE_zAl_bSi_cO_dN_{e-d}$
- [0019] 상기 화학식에서, M은 $M1_{(1-x-y)}M2_{(x)}M3_{(y)}$ 으로도 표기 할 수 있으며, M1, M2 및 M3는 Ca, Sr 및 Ba 알칼리토금속, La, Gd, Y 등의 희토류 금속 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되고, x 및 y의 범위는 $0 = x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이고, RE은 $(RE1_{(1-w)}RE2_{(w)})_{(z)}$ 이고, RE1 및 RE2는 Eu, Ce, Tb, Dy, Sm, Er 및 Yb등의 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, w의 범위는 $0 \leq w \leq z$ 이고, z의 범위는 $0 \leq z \leq 1$ 이고, $1 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq e$, $0 \leq e \leq 15$ 일 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본원 발명의 일 실시형태에 따른 질화물 나노 형광체 제조방법 및 형광체는, 기존공정에 비해 상대적으로 낮은

온도에서 질화물 나노 형광체를 제조할 수 있으므로 질화물 형광체의 제조단가를 줄일 수 있으며, 고효율의 질화물 나노 형광체를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법의 순서도이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법 중 열처리 단계의 제1 실시예를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법 중 열처리 단계의 제2 실시예를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 필요한 경우 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명하겠다.
- [0026] 본원은 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 '포함'한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용하는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한 본원 명세서 전체에서, "~하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~을 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0030] 도 1은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법의 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법은, 금속전구체 화합물을 포함하는 수용액을 준비하는 단계와, 상기 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계와, 상기 금속전구체를 건조시키는 단계 및 상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 수용액을 준비하는 단계에서는, 금속 질산염 $[M(NO_3)_n \cdot xH_2O; M = \text{metal}]$, 금속 초산염 $[M(CH_3COO)_n \cdot xH_2O]$, 금속 탄산염 $[M(CO_3)_n \cdot xH_2O]$, 금속 수산화물 $[M(OH)_n \cdot xH_2O]$, 금속 황산염 $[M(SO_4)_n \cdot xH_2O]$ 등의 금속산염을 출발 물질로 사용하고 이를 수계 용액에서 용해시켜 준비할 수 있다.
- [0032] 상기 준비된 수용액의 PH를 조절하여 금속전구체를 공침시키는 단계에서는, 금속전구체 화합물을 포함하는 수용액에 수산화 암모니아(NH_4OH) 수용액, 수산화나트륨($NaOH$) 수용액, 수산화칼륨(KOH) 수용액 등의 알칼리성 수용액이나 염산(HCl) 수용액, 질산(HNO_3) 수용액 등의 산성 수용액을 첨가하여 용액의 PH를 조절할 수 있다. 이때 상기 용액의 PH 범위는 8~12로 하는 것이 바람직하다. 이처럼 PH를 조절하면 수용액에 녹아있던 금속전구체가 침전하게 된다.
- [0033] 상기 금속전구체를 건조시키는 단계는, 침전된 금속전구체를 여과, 원심분리, 혹은 기타 방법으로 분리시킨 후 건조시키는 단계이다. 건조온도는 바람직하게는 약 $20^\circ C$ 내지 약 $300^\circ C$, 및 더욱 바람직하게는 약 $90^\circ C$ 내지 약 $200^\circ C$ 범위내에서 실시할 수 있다. 건조시키는 방법의 예로는 증발, 및 혼합물을 건조시키면서 과립화시키는 분무 건조를 포함할 수 있다. 이러한 건조 공정을 통해 분산제 및 용매가 제거되고 금속전구체를 회수할 수 있다.
- [0034] 상기 건조된 금속전구체를 열처리하는 단계는, 환원분위기에서 금속전구체를 메탈화시키고, 이후 질화반응에 의해 질화물계 화합물을 합성하는 단계이다. 상기 환원분위기 조성을 위해 전기로 내에 질소(N_2), 수소(H_2), 수소-질소(H_2-N_2), 메탄(CH_4) 및 암모니아(NH_3) 등의 환원가스를 혼합 또는 교차로 주입할 수 있다. 이러한 환원분위

기에서의 열처리를 통해 금속전구체의 메탈화가 진행될 수 있다.

- [0035] 열처리 단계에서 열처리 온도의 제어 또는 입자의 성장속도 제어를 위해 플럭스(flux)를 사용할 수 있다. 플럭스를 첨가시킴으로서 형광체의 휘도를 향상시킬 수 있고, 또한 폭넓은 파장 범위에 걸치는 여기광에 의해 형광을 발하는 것이 가능해진다. 플럭스제로는 $M(NH_3)_n$; ($M=Na, K, Li, Ca, Sr, Ba, Mg$) 및 $M(Cl)_n$; ($M=Na, K, Li, Ca, Sr, Ba, Mg$)를 사용할 수 있다. 상기 플럭스 물질 중 Mg은 열처리 과정에서의 화학반응에서 메탈화 및 질화를 촉진시키고, 세척과정에서 미반응된 산화물계 부산물을 제거하는 효과가 있다. 1 종류의 플럭스를 단독으로 사용할 수도 있고, 혹은 2종류의 플럭스를 조합하여 사용할 수도 있다. 원료 혼합물에 대한 플럭스의 함유량은 0.01 ~ 15.0중량%인 것이 바람직하다. 플럭스의 함량이 0.01 중량% 이상이면 보다 우수한 발광특성을 갖는 형광체를 얻을 수 있다. 플럭스의 함량이 15.0중량% 이하이면 보다 높은 휘도를 갖는 형광체를 얻을 수 있다.
- [0036] 상기 열처리 단계에서 환원분위기는 질소가스 분위기일 수 있다. 질소가스를 포함하는 분위기로 함으로써, 원료에 포함되는 규소를 질화시키는 것도 가능하다. 또한, 질화물인 원료나 형광체의 분해를 억제하는 것이 가능하다. 본 단계에서 열처리의 분위기가 질소 가스를 포함하는 경우, 질소 가스에 더하여 수소, 아르곤 등의 희가스, 이산화탄소, 일산화탄소, 산소, 암모니아 등의 다른 가스를 포함할 수 있다. 본 단계에서 열처리의 분위기에 있어서 질소 가스의 함유율은 약 90체적% 이상이며, 95체적% 이상이 바람직하다. 산소 이외의 원소를 포함하는 가스의 함유율을 소정치 이하로 함으로써 가스 성분이 불순물을 형성하여 형광체의 발광 휘도를 저하시킬 가능성을 줄일 수 있다.
- [0037] 상기 열처리 단계에서의 압력은 상압으로부터 200MPa로 하는 것이 가능하다. 형성되는 질화물 형광체의 분해를 억제하는 관점에서는 압력을 높게 하는 것이 바람직하며 0.1MPa ~ 200MPa 이 가능하며 바람직하게는 0.6MPa ~ 1.2MPa 로 할 수 있다.
- [0038] 상기 열처리 단계는 가스 가압 전기로를 이용하여 행할 수 있다. 또한, 흑연 등의 탄소재질 또는 질화붕소(BN) 재질의 도가니, 보트(boat)등에 충전하여 행할 수 있다. 탄소재질, 질화붕소 재질 이외에 알루미늄(Al_2O_3), Mo 재질 등을 사용할 수도 있다.
- [0039] 상기 열처리 단계는 단일의 온도에서 행할 수도 있고, 2 이상의 열처리 온도를 포함하는 다단계로 행할 수도 있다. 도 2 및 도 3에서 열처리 단계의 서로 다른 방법을 설명하겠다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법 중 열처리 단계의 제1 실시예를 나타내는 그래프이다. 제1 실시예는 단일의 온도에서 열처리를 하는 행하는 방법이다. 도 2를 참조하면, 본 실시예에 따른 열처리방법은 시간의 흐름에 따라 1구간, 2구간, 및 3구간으로 구분될 수 있다.
- [0042] 상기 1구간은 진공상태 또는 N_2 가스 분위기로 승온시키는 단계로서, 승온속도는 $5^{\circ}C/min \sim 10^{\circ}C/min$ 으로 할 수 있다. 1 구간에서 최대 $1000 \sim 1500^{\circ}C$ 까지 온도를 승온시킬 수 있다. 승온에 필요한 시간은 1시간 이상 48시간 이하이며, 바람직하게는 2시간 이상 24시간 이하이며, 보다 바람직하게는 3시간 이상 20시간 이하일 수 있다. 승온에 필요한 시간이 1시간 이상이면 형광체입자의 입자 성장이 충분히 진행되는 경향이 있다.
- [0043] 상기 2구간은, 환원분위기에서 금속전구체를 금속으로 메탈화하는 단계이다. 2구간에서는 승온된 $1000 \sim 1500^{\circ}C$ 의 온도를 일정시간 유지시키며, 환원분위기 조성을 위해 수소(H_2), 수소-질소(H_2-N_2), 메탄(CH_4) 및 암모니아(NH_3)등의 가스를 사용하여 환원분위기를 조절하여 금속전구체에서 금속으로 메탈화를 진행할 수 있다. 2구간의 유지시간은 30분 이상 48시간 이하이며, 바람직하게는 1시간 이상 30시간 이하이며, 보다 바람직하게는 2시간 이상 12시간 이하로 할 수 있다.
- [0044] 상기 3구간은, N_2 가스분위기에서 금속을 질화물계 화합물로 질화하는 단계이다. 3구간에서는 2구간에서 유지한 온도인 $1000 \sim 1500^{\circ}C$ 를 소정시간 유지하면서 N_2 가스를 주입하여 금속을 질화물계 화합물로 질화시킨 후 실온까지 강온시킬 수 있다. 상기 온도 유지시간은 0.1시간 이상 20시간 이하이며, 바람직하게는 2시간 이상 12시간 이하, 보다 바람직하게는 2시간 이상 6시간 이하일 수 있다. 상기 실온으로 강온시키는 시간은 0.1시간 이상 20시간 이하이며, 바람직하게는 1시간 이상 15시간 이하이며, 보다 바람직하게는 3시간 이상 12시간 이하일 수 있다. 또한, 실온으로 강온하는 동안에 적절히 선택되는 온도에서의 유지시간을 마련할 수 있다. 이러한 유지시간을 추가함으로서 질화물 형광체의 발광휘도가 보다 향상되도록 할 수 있다.

- [0046] 도 3은, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물 나노형광체 제조방법 중 열처리 단계의 제2 실시예를 나타내는 그래프이다. 제2 실시예는 2 이상의 열처리 온도를 포함하는 다단계로 열처리를 행하는 방법이다. 도 3을 참조하면, 본 실시예에 따른 열처리방법은 시간의 흐름에 따라 1구간, 2구간, 및 3구간으로 나눌 수 있다. 도 2에 도시된 제1 실시예와는 1구간 및 2 구간의 내용에서 차이가 있다.
- [0047] 상기 1구간은 진공상태 또는 N₂가스 분위기로 제1 온도까지 승온하는 단계와, 상기 승온된 제1 온도를 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 이 단계에서 승온속도는 5℃/min ~ 10℃/min으로 할 수 있다. 1 구간에서는 최대 400 내지 800℃ 까지 온도를 승온시킬 수 있다. 승온에 필요한 시간은 30분 이상 4시간 이하이며, 바람직하게는 1시간 이상 3시간 이하일 수 있다. 승온에 필요한 시간이 1시간 이상이면 형광체입자의 입자 성장이 충분히 진행하는 경향이 있다. 이후 제1 온도를 유지하는 단계에서 유지시간은 30분 이상 3시간 이하이며, 바람직하게는 30분 이상 1시간 이하일 수 있다.
- [0048] 상기 2구간은, 온도를 제2 온도까지 승온 하여 환원분위기에서 금속전구체를 금속으로 메탈화하는 단계이다. 2 구간에서는 먼저 제1 온도보다 높은 제2 온도까지 승온시킨다. 이때, 승온속도는 10℃/min ~ 20℃/min으로 할 수 있다. 제2 온도는 약 1000~1500℃일 수 있다. 이후에는 승온된 1000~1500℃ 의 온도를 일정시간 유지시키며, 환원분위기 조성을 위해 수소(H₂), 수소-질소(H₂-N₂), 메타(CH₄) 및 암모니아(NH₃)등의 가스를 사용하여 환원분위기를 조절하여 금속전구체에서 금속으로 메탈화를 진행할 수 있다. 2구간의 유지시간은 30분 이상 48시간 이하이며, 바람직하게는 1시간 이상 30시간 이하이며, 보다 바람직하게는 2시간 이상 12시간 이하로 할 수 있다.
- [0049] 상기 3구간은, N₂ 가스분위기에서 금속을 질화물계 화합물로 질화하는 단계이다. 3구간에서는 2구간에서 유지한 온도인 1000~1500℃를 소정시간 유지하면서 N₂가스를 주입하여 금속을 질화물계 화합물로 질화시킨 후 실온까지 강온시킨다. 상기 온도 유지시간은 0.1시간 이상 20시간 이하이며, 바람직하게는 2시간 이상 12시간 이하, 보다 바람직하게는 2시간 이상 6시간 이하일 수 있다. 상기 실온으로 강온시키는 시간은 0.1시간 이상 20시간 이하이며, 바람직하게는 1시간 이상 15시간 이하이며, 보다 바람직하게는 3시간 이상 12시간 이하일 수 있다. 또한, 실온으로 강온하는 동안에 적절히 선택되는 온도에서의 유지시간을 마련할 수 있다. 이러한 유지시간은 질화물 형광체의 발광휘도가 보다 향상되도록 할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 다른 실시형태는 상기에서 설명한 공정을 이용하여 제조되며, 하기 화학식1 으로 표기되는 질화물계 나노 형광체이다.
- [0053] <화학식 1>
- [0054] $M_{a-z}RE_zAl_bSi_cO_dN_{e-d}$
- [0056] 상기식에서,
- [0057] M은 $M1_{(1-x-y)}M2_{(x)}M3_{(y)}$ 으로도 표기 할 수 있으며, M1, M2 및 M3는 Ca, Sr 및 Ba 알카리토금속, La, Gd, Y 등의 희토류 금속 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되고. x 및 y의 범위는 $0 = x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이고;
- [0058] RE는 $(RE1_{(1-w)}RE2_{(w)})_{(z)}$ 이고, RE1 및 RE2는 Eu, Ce, Tb, Dy, Sm, Er 및 Yb등의 희토류 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되고, w의 범위는 $0 \leq w \leq z$ 이고, z의 범위는 $0 \leq z \leq 1$ 이고;
- [0059] $1 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq e$, $0 \leq e \leq 15$ 이다.
- [0061] 상기 화학식 1로 표현되는 질화물계 나노형광체의 구체적인 예로서, $(M_{1-z}RE_z)_2Si_5N_8$ (M = Ca, Sr, Ba; RE = Eu, Ce), $(M_{1-z}RE_z)AlSiN_3$ (M = Ca, Sr, Ba; RE = Eu, Ce), $(M_{1-z}RE_z)AlSi_4N_7$ (M = Ca, Sr, Ba; RE = Eu, Ce), $(M_{1-z}RE_z)_3Si_6O_{12}N_2$ (M = Ca, Sr, Ba; RE = Eu, Ce), $(M_{1-z}RE_z)_3Si_6O_9N_4$ (M = Ca, Sr, Ba; RE = Eu, Ce), $(M_{1-z}$

$_{z}\text{RE}_z\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_3$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{RE} = \text{Eu}, \text{Ce}$), $(M_{1-z}\text{RE}_z)\text{Si}_3\text{O}_5$ ($M = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}; \text{RE} = \text{Ce}$), $(M_{1-z}\text{RE}_z)\text{M}'\text{SiO}_3\text{N}$ ($M = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}; \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{RE} = \text{Ce}$)등을 들 수 있다.

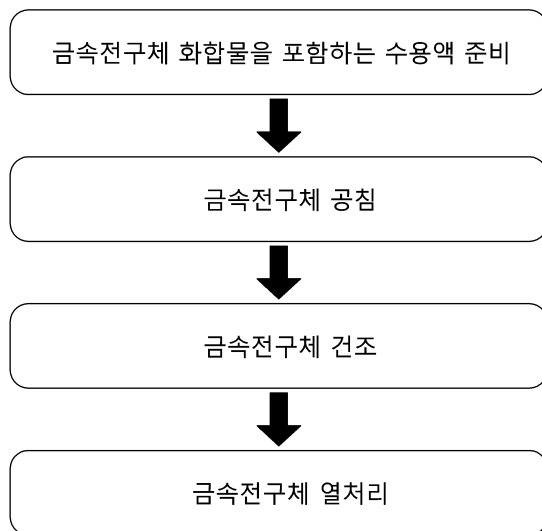
[0062] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 질화물계 나노형광체의 입자 사이즈는 나노형광체 입자의 중량 백분율 50%에 해당하는 평균입자인 D50의 범위가 100~500 nm의 크기를 가지는 입자를 제공하며, 합성 조건을 제어 함으로서 입자의 크기 변화를 쉽게 제어 할 수 있으며, 입자의 균일도를 $d50 \pm 30$ 으로 할수 있다. 예를 들어 D50 = 100 nm인 분말의 경우 균일도의 범위를 고려한 입도 분포는 70~130 nm의 나노입자이다.

[0063] 본 발명의 일 실시형태에 따른 질화물계 나노형광체는 형광체가 적용되는 white LED, micro-LED, LD lighting등 일체의 조명 및 디스플레이소자에 사용될 수 있다.

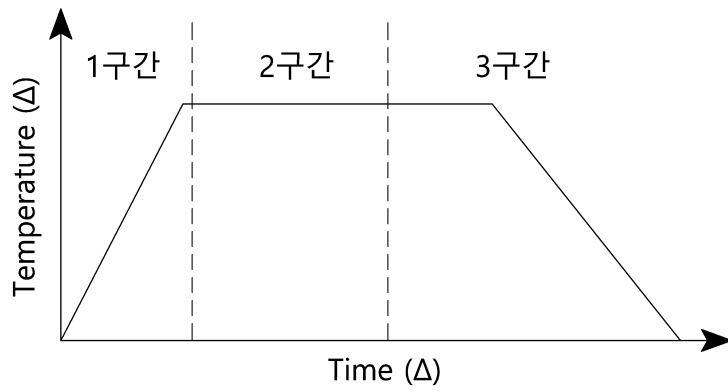
[0065] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당기술분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

