



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0122383
(43) 공개일자 2013년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/57 (2006.01) C09K 11/54 (2006.01)
H01L 33/00 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0045668
(22) 출원일자 2012년04월30일
심사청구일자 2012년04월30일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
김중수
부산광역시 남구 대연동 572번지 3호 18통 4번지
최희탁
부산광역시 수영구 남천1동 558번지 뉴비치아파트
501동 1406호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 동원

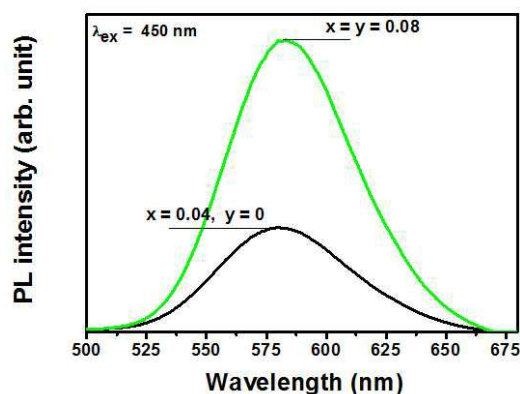
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 황색 형광체와 이를 이용한 백색 발광 장치

(57) 요약

본 발명은 황색 형광체 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ 의 Mn^{2+} 도핑농도 조절을 통하여 450~500 nm 부근의 청색 파장영역의 여기 에너지원에 대해 발광효율이 향상되어진 황색계 형광체에 대한 것으로, 본 발명은 황색 형광체에 있어서 화학식이 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ (단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P 중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$ 임)으로 표시되며, 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 황색 형광체 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$)는 기존 황색 형광체 ZnS : Mn (자외선 여기 시 최적 발광 효율 Mn농도 $x=0.04$)와 비교하여 Mn^{2+} 함량이 높고 동시에 청색영역 여기시 발광효율이 높고, 열 특성이 우수한 황색 형광체를 제공하며 이를 청색 발광 다이오드의 파장변환용 형광체로 적용하여 고효율 백색 발광 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

박재홍

부산광역시 남구 대연3동 599-1 가온관 903호

임형석

부산광역시 남구 대연3동 599-1 가온관 903호

임상현

부산광역시 남구 대연3동 599-1 가온관 903호

유영문

서울특별시 관악구 봉천4동 1560-62 풍림아이원아파트 201동 204호

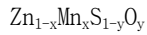
특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되며,

450 nm ~ 500 nm구간에서 파장을 흡수하고, 주 발광피크가 580 nm내외(오차범위 ± 5 nm)이고 반치폭이 65 nm 내외(오차범위 ± 5 nm)인 것을 특징으로 하는 황색 형광체.

[화학식 1]



(단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 < x < 0.5$, $0.05 < y < 0.5$ 이며, hexagonal 구조에 P 63 mc (186) 공간 군을 가지는 형광체임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식으로 표시되며

1.0 기압에서 1.5 기압까지의 H_2S 가스 혹은 수소- 질소 혼합가스 분위기에서 제조된 것을 특징으로 하는 황색 형광체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식으로 표시되며,

용제로써 MgF_2 , MgCl_2 , BaF_2 , BaCl_2 , SrF_2 , SrCl_2 , CaF_2 , CaCl_2 , ZnCl_2 , ZnF_2 , KCl , KH_2PO_4 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , NH_4F , NH_4Cl , LiF , Li_3PO_4 , Li_2SO_4 등이 1종이상 포함되어 제조되는 것을 특징으로 하는 황색 형광체.

청구항 4

제 1 항의 상기 화학식으로 표시되는 황색형광체를 포함하며,

450 nm ~ 500 nm 범위의 파장을 여기광으로 하는 백색 발광장치.

청구항 5

제 1 항의 상기 화학식으로 표시되는 황색형광체를 포함하며,

450 nm ~ 500 nm 범위의 파장을 여기광으로 하는 하나 이상의 형광체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광장치.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 하나 이상의 형광체 중 녹색형광체를 더 포함하며,

상기 녹색 형광체는 CaSc_2O_4 계열 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$: Eu계열 형광체, $(\text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}$: Ce계열 형광체 및 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$: Eu계열 형광체인 것을 특징으로 하는 백색 발광장치.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 하나 이상의 형광체중 적색형광체를 더 포함하며,

상기 적색 형광체는 CaS:Eu 계열 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 계열 형광체, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 및 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_3\text{N}_8\text{:Eu}$ 계열 형광체인 것을 특징으로 하는 백색 발광장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 형광체, 그 제조방법 및 이를 이용한 백색 발광장치에 관한 것으로, 근자외선(254 nm) 영역의 광을 흡수하여 황색 파장영역의 빛을 발광하는 hexagonal 구조에 P63mc (186) 공간 군을 가지는 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ 황색 형광체 (단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$ 임)의 Mn 농도를 $0.05 \leq x \leq 0.5$, O_y 농도를 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 으로 정량화를 통하여 청색 광(450~500 nm) 영역 흡수성능을 향상시켜, 이를 여기 원으로 하였을 때 우수한 발광 효율을 나타내며, 동시에 색순도(주 발광피크: 580 nm, 반치폭: 65 nm)가 향상된 청색 발광 다이오드용 황색 형광체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 InGaN계열의 발광소자를 이용하여 백색을 구현하는 기술은 전 세계적으로 활발하게 진행되고 있다. 특히, 청색 발광다이오드 칩 위 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 황색 형광물질을 결합하여 백색을 구현하는 기술이 주류를 이루고 있다. 하지만, 상기 기술의 원천 기술 및 특허권이 국외 선진 기업의 독점으로 인하여 기술 응용 및 로열티 문제로 어려움을 겪고 있다. 이에 따라 새로운 황색 형광체에 대한 개발이 국내적으로 활발히 진행되고 있다.

[0003] 특히, 현재 상용 형광체인 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 경우 제조원료가 고가의 희토류 금속이 사용되어 지고 있어, 제조 원료인 희토류 가격에 따른 형광체 가격 폭의 변동이 심하여 이 부분의 개선을 위하여 저가의 제조 원료를 이용한 황색 형광체 개발이 필수적이다.

[0004] 따라서, 450~470 nm 영역의 청색 여기 에너지원에 대해 높은 발광효율을 가지며, 고온에서 안정한 발광 휘도를 유지하고, 발광 색 변화가 적으며, 제조공정이 간단하고 양산이 가능한 형광체 개발이 요구되고 있다. 상기의 기술적 문제를 해결하기 위해서, 생산 공정이 용이하고 고가의 희토류 원소를 구성원소로 하지 않으며, 특히 열적 안정성 및 발광 효율이 우수한 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ 황색 형광체가 선택되었다. 종래 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ 황색 형광체는 그 에너지 흡수 영역이 주로 원자외선 (254 nm)으로 한정되고 청색 영역의 흡수가 아주 미비하다고 알려져 있다.

[0005] 또한, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ 황색 형광체는 원자외선 영역의 에너지를 가진 여기원 하에서 최대 발광 휘도를 보이는 Mn의 소광농도는 대체로 $x = 0.04$ 을 초과하지 않는다고 보고되어 있다(참조 문헌: A.H. KITAI, J. Lumin., 39 (1988) 227; W.Q. Peng et al, J. Crystal Growth, 279 (2005) 454) 상기 선택된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ 황색 형광체의 청색영역 흡수효율을 향상시키고자하는 것이 본 발명의 주 목적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국특허 제10-11039990000호 (2012.01.02.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 기술한 바와 같은 기술적 문제를 해결함으로써, 활성제인 Mn 을 이용한 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ 황색 형광체를 합성하는데 있어서, Mn 농도를 x가 $0.05 \leq x \leq 0.5$, O 농도를 y가 $0.05 \leq y \leq 0.5$ 로 정량화함으로써 청색 광 영역(450~500 nm)에서의 발광효율이 우수한 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$)조성물을 제공한다. 이를 통하여 기존 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$, $Sr_2SiO_4: Eu^{2+}$ 계열의 청색 발광 다이오드용 황색 형광체와 비교하여, 제조 단가가 낮으며, 제조공정이 간단한 장점을 이용, 백색 발광 장치에 적용하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 황색 형광체는, $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ (단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$ 임)에 있어서, Mn_x 농도($0.05 \leq x \leq 0.5$) O_y 농도($0.05 \leq y \leq 0.5$)조절을 통하여, 청색영역(450~500 nm)에서의 발광효율이 우수한 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ 황색 발광 형광체를 제공한다.

[0009] 여기 과장영역을 구분 짓는 이유는 원래 이 형광체의 여기광은 자외선 영역으로 알려져 있으나, 본 발명에서는 망간의 농도를 과잉 첨가 하여 도면 3과 같이 흡수스펙트럼에서 450nm ~500nm 영역이 증가함을 확인하였다. 그러므로 그 영역의 흡수가 향상된 형광체란 부분을 특징으로 하여 450nm ~500nm 이란 구간을 설정 한 것이다.

[0010] 이러한 특징을 갖는 본 발명의 기술적 구성을 정리하면 다음과 같다. 본 발명의 황색발광형광체는 다음 화학식 1로 표시되며,

[0011] 450 nm ~ 500 nm구간에서 과장을 흡수하고, 주 발광피크가 580 nm내외(오차범위 ± 5 nm)이고 반치폭이 65 nm내외(오차범위 ± 5 nm)이다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$

[0014] (단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 < x < 0.5$, $0.05 < y < 0.5$ 이며, hexagonal 구조에 P 63 mc (186) 공간 군을 가지는 형광체임)

[0015] 또한, 본 발명의 황색 발광 형광체는 상기 화학식으로 표시되며 1.0 기압에서 1.5 기압까지의 H_2S 가스 혹은 수소- 질소 혼합가스 분위기에서 제조될 수 있다. (경계값 전후의 데이터는 도 7 참고)

[0016] 또한, 본 발명의 황색 발광 형광체는 상기 화학식으로 표시되며,

[0017] 용제로써 MgF_2 , $MgCl_2$, BaF_2 , $BaCl_2$, SrF_2 , $SrCl_2$, CaF_2 , $CaCl_2$, $ZnCl$, ZnF , KCl , KH_2PO_4 , ZnO , In_2O_3 , SnO_2 , NH_4F , NH_4Cl , LiF , Li_3PO_4 , Li_2SO_4 등이 1종이상 포함되어 제조될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 백색발광장치는 제 1 항의 상기 화학식으로 표시되는 황색형광체를 포함하며, 450 nm ~ 500 nm 범위의 과장을 여기광으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명의 백색발광장치는 제 1 항의 상기 화학식으로 표시되는 황색형광체를 포함하며, 450 nm ~ 500 nm 범위의 과장을 여기광으로 하는 하나 이상의 형광체(발광과장 범위가 다른 황색형광체, 또는 황색형광체를 제외한 형광체)를 더 포함할 수 있다.

[0020] 이러한 백색발광장치에 있어서,

[0021] 상기 하나 이상의 형광체 중에 녹색형광체가 포함되어 있으며, 그 경우 상기 녹색 형광체는 $CaSc_2O_4$ 계열 형광체 형광체, $(Sr, Ba)Si_2O_2N_2: Eu$ 계열 형광체, $(Lu, Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}: Ce$ 계열 형광체 및 $(Sr, Ba)_2SiO_4: Eu$ 계열 형광체일 수 있다.

- [0022] 이러한 백색발광장치에 있어서,
- [0023] 상기 하나 이상의 형광체 중에 적색형광체가 포함되어 있으며, 그 경우 상기 적색 형광체는 CaS:Eu 계열 형광체, $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{SiO}_5\text{:Eu}$ 계열 형광체, $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 및 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ 계열 형광체일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 상기 기술한 바와 같이, 본 발명에 따른 hexagonal 구조에 P63mc (186)공간 군을 가지는 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ (단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P 중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb 중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$ 임) 황색 형광체를 청색영역의 흡수를 향상 시킴으로써, 현재 백색 발광 소자의 형광체 여기 원으로 사용되고 있는 소자의 발광 파장영역인 청색 발광다이오드용 칩(450 nm) 적용이 가능하며, 우수한 색순도 (주 발광피크: 580 nm, 반치폭: 65 nm) 특징과 225 에서 50 %의 발광휘도를 유지하는 우수한 열 특성, 이를 이용한 백색 발광소자는 종래 디스플레이 LED 뿐만 아니라 고연색 및 장시간 구동에 있어 안정적인 백색광을 필요로 하는 실내조명용 백색발광소자까지 응용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1는 본 발명에 따른 P63mc(186) 공간 군의 hexagonal 구조를 취하는 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체에 대한 X선 회절 그래프이다.
- 도 2는 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체의 SEM(Scanning Electron Microscopy) 측정을 통한 입자 상태를 보여 주는 사진이다.
- 도 3는 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체의 x농도에 따른 발광스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체의 x농도에 따른 흡수스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체의 온도에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 6는 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체의 온도에 따른 발광휘도를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체의 기압에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명을 통해 제작된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 발광 형광체와 상용 녹색 형광체의 혼합에 의한 백색 발광 장치의 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서는 본 발명에 의한 형광체, 그 제조방법 및 이를 이용한 백색 발광장치에 대하여 순서대로 설명한다.
- [0027] 먼저, 본 발명에 따른 형광체는 하기의 화학식 1로 표기된다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$
- [0030] (단, Zn는 Mg, Ca, Sr, Ba, Cd 중 선택된 1종이상의 금속으로 치환 가능하며, S는 Se, F, Cl, N, P 중 선택된 1종이상의 비금속으로 치환 가능하며, Mn는 Ce, Pr, Sm, Tb, Yb 중 선택된 1종 이상의 금속으로 치환 가능하며, $0.05 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$ 이며, hexagonal 구조에 P63mc (186)공간 군을 가지는 형광체임)
- [0031] 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 형광체 제조방법은 아래와 같다.

- [0032] 1. 원료물질로써 Zn을 함유하는 황화합물(예컨대, ZnS, ZnSO₄ 등), Mn을 함유하는 황화합물 혹은 산화물(예컨대, MnS, MnO 등)를 혼합한다.
- [0033] 이때, 원료물질을 황화물인 ZnS로 하고, 황성제를 산화물인 MnO로 하는 경우 각각을 1-x : x (여기서 y = x)의 몰 비로 측량하여 혼합한다. 합성 시 보다 효과적인 혼합을 위하여 볼밀링(ball milling) 또는 막자 사발과 같은 혼합 기를 이용하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합하고 분쇄한다.
- [0034] 한편, 상기 원료물질과 황성제 및 부활제 이외에 MgF₂, MgCl₂, BaF₂, BaCl₂, SrF₂, SrCl₂, CaF₂, CaCl₂, ZnCl, ZnF, KCl, KH₂PO₄, ZnO, In₂O₃, SnO₂, NH₄F, NH₄Cl, LiF, Li₃PO₄, Li₂SO₄ 등에서 선택된 1종 이상의 화합물을 용제로서 첨가하는 것이 바람직하다. 이는 용제의 녹는점이 형광체 결정성장을 위한 합성 온도 보다 낮기 때문에 다른 원료물질보다 빨리 용융되어 전체 혼합물의 유동성을 향상시킴으로써 형광체의 결정성장을 향상시키며, 합성 온도와 합성 시간을 단축시킬 수 있고, 수득된 형광체에서 부활제를 균일하게 분포시킬 수 있으며, 동시에 형광체 입자의 크기 분포를 균일하게 하는 효과를 제공한다. 또한 용제는 다른 원료 물질보다 빨리 용융되어 전체 혼합물을 감싸주어 다른 원료물질의 휘발을 방지하는 효과 및 용제 물질의 음이온이 환원 분위기 속에서 발생하는 산소결함을 보충하는 효과로 인하여 최종화합물의 화학당량비 조절을 보다 용이하게 한다.
- [0035] 2. 상기의 혼합물을 내열성 도가니, 또는 알루미늄 보트에 담고 화로(furnace)에 위치시켜 열처리한다.
- [0036] 상기 혼합물의 합성분위기 및 그 압력은 H₂S 가스가 1기압 이상으로 1기압에서 1.5기압까지가 바람직하며, 또는 H₂/N₂ 혼합 가스가 1기압 이상으로 1기압에서 1.5기압까지가 바람직하다. 이는 휘발성이 높은 Zn 및 Mn의 휘발을 억제하고 화학당량비를 유지하는 데 도움이 된다. 3기압 초과시는 기술적 고가이며 안전상에 어려움이 따르며, 최종 수득되는 분말이 심하게 덩어리지는 현상을 보인다.
- [0037] 상기 혼합물의 합성온도는 1000℃ 에서 1500℃ 까지 이며, 더 바람직하기로는 1100℃ 에서 수행하는 것이다. 상온에서부터 합성온도까지 올리는 데 걸리는 시간은 분당 10℃ 이며 상기 합성온도에서 2시간 내지 10시간 동안 열처리 한다.
- [0038] 3. 상기 열처리 된 형광체는 상온(25℃ 정도)까지 자연냉각 후 시료를 화로에서 꺼내는 것이 바람직하다.
- [0039] <실시 예1: Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08) 황색 형광체의 제조>
- [0040] 본 실시 예 1의 hexagonal 구조에 P63mc (186)공간 군을 가지는 Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08) 황색 형광체를 제조하기 위하여, ZnS, MnO를 0.92 : 0.08의 몰 비로 측량하여 균일하게 혼합한다. 얻어진 혼합물을 도가니에 넣고 전기화로에 위치시켜, 합성분위기를 수소/질소 혼합가스 상황에서 1.2기압의 압력을 가하여, 1100℃ 에서 2시간 동안 소성한다. 소성 후 상온까지 자연 냉각 후 수득된 형광체를 균일하게 분쇄시켜 Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08) 황색 형광체를 수득하였다.
- [0041] 도 1에 본 실시 예 1에 따른 Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08) 형광체에 대한 X 선 회절 그래프를 도시하였다. 도 1과 같이 상기 제조된 형광체의 분말 회절무늬 패턴은 표준 분말 회절무늬 패턴(JCPDS) #36-1450과 일치하며, 이에 따른 P63mc (186)공간 군의 hexagonal구조의 Wurtzite광물 구조임을 확인하였다.
- [0042] 본 실시예 1에 따른 Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08) 황색 형광체의 입자상태를 SEM(Scanning Electron Microscop) 측정하여 그 결과를 다음 도 2에 나타낸 결과, 입자 크기는 약 10 μm이며 각진 구형의 형태를 갖추고 있다.
- [0043] 본 실시 예 1에 따른 Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08)황색 형광체를 발광 및 흡수스펙트럼을 측정하여 그 결과를 다음 도 3, 4에 나타내었다. 대조군으로써, 종래에 최고 발광 효율을 보인다고 알려진 x=0.04, y=0인 황색 형광체를 상기 제조 방법과 동일하게 제조하였다. 450 nm광 여기서 발광스펙트럼에서, 대조군 (x=0.04, y=0)와 비교하여, x가 증가함에 따라 발광 휘도가 향상되었고 발광 밴드가 장파장으로 적색편이 하였다. 흡수 발광스펙트럼에서, 대조군 (x=0.04, y=0)와 비교하여, x가 증가함에 따라, 자외선 영역의 흡수 스펙트럼 휘도가 감소하고, 450 nm ~ 500 nm의 청색 영역에서 흡수 스펙트럼 휘도 증가를 확인할 수 있었다. 더 나아가, x=0.20 이상에서는 x가 증가함에 따라 휘도가 감소된다. 이는 Mn 과잉첨가에 따른 격자결함 및 Mn-Mn간 농도소광현상에 기인한다.
- [0044] 본 실시 예 1에 따른 Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y (x = y = 0.08) 황색 형광체의 온도에 따른 발광 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 다음 도5에 나타낸 결과, 저온에서 고온으로 온도가 상승 할수록 반치폭이 65nm에서 75nm로 점점 커지는

것을 확인할 수 있었다. 고온에서의 최대 발광파장 변화가 5nm이하로 매우 안정적인 발광 색을 유지하는 특성을 이용하여, 고출력 백색발광소자의 장시간 구동 시 발광소자에서 발생하는 고열에 대해 발광 색 변형이 적고 안정한 발광강도를 유지 할 수 있는 백색 발광 소자를 제공할 수 있다.

- [0045] 본 실시 예 1에 따른 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 형광체의 온도에 따른 발광 휘도 특성 변화를 측정 하여 그 결과를 다음 도 6에 나타낸 결과, 본 발명의 형광체는 온도가 225℃ 에서도 50 % 이상의 휘도를 유지 하고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 황색 형광체는 고온에서 발광휘도 변화가 적어, 발열량이 많은 고출력 백색 발광 장치에서 안정적으로 사용될 수 있다.
- [0046] 본 실시 예 1에 따른 $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 형광체의 기압에 따른 발광 스펙트럼을 측정 하여 그 결과를 다음 도 7에 나타낸 결과, 본 발명의 형광체는 적정 압(1.0 ~1.5)이 가해지면 산소/질소 결합 감소의 의한 결정성 향상으로 휘도가 상승하는 특성을 확인 할수 있었다.
- [0047] <실시 예 2: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), Zn을 Mg로 소량 치환>
- [0048] 본 실시 예 2 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, ZnS의 0.05 몰비를 MgS로 치환하여 형광체를 제조 하였다.
- [0049] <실시 예 3: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), Zn을 Ca로 소량 치환>
- [0050] 본 실시 예 3 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, ZnS의 0.05 몰비를 CaS로 치환하여 형광체를 제조 하였다.
- [0051] <실시 예 4: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), S을 Se로 소량 치환>
- [0052] 본 실시 예 4 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, ZnS의 0.05 몰비를 ZnSe로 치환하여 형광체를 제조 하였다.
- [0053] <실시 예 5: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), S을 P 및 Cl로 소량 치환, 즉, KH_2PO_4 및 KCl 용제 추가>
- [0054] 본 실시 예 5 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, KH_2PO_4 및 KCl 용제를 0.05 몰비 더 추가하여 형광체를 제조 하였다.
- [0055] <실시 예 6: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), CaCl 용제 소량 첨가>
- [0056] 본 실시 예 6 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, CaCl 용제를 0.05 몰비 더 추가하여 형광체를 제조 하였다.
- [0057] <실시 예 7: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), MgCl 용제 소량 첨가>
- [0058] 본 실시 예 7 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, MgCl 용제를 0.05 몰비 더 추가하여 형광체를 제조 하였다.
- [0059] <실시 예 8: $Zn_{1-x}Mn_xS_{1-y}O_y$ ($x = y = 0.08$), H_2/N_2 혼합가스 1.5 기압에서 제조>
- [0060] 본 실시 예 8 는 실시 예 1과 동일하게 실시하되, H_2/N_2 혼합가스 압을 1.5 기압 유지하여 형광체를 제조 하였다.
- [0061] 상기 실시예 2에서 8까지의 결정구조를 정리하면, X 선 회절 그래프는 표준 분말 회절무늬 패턴(JCPDS) #36-1450과 일치하며, 이에 따른 P63mc (186)공간 군의 hexagonal구조의 Wurtzite광물 구조를 보였다. 특히, Zn 및 Se보다 큰 원소인 Ca 및 Se가 치환된 경우와 CaCl용제가 추가 된 경우에서 X 선 회절 그래프가 낮은 각도로 0.02도 정도 쉬프트 하였고, 반면 Zn 및 Se보다 작은 원소 Mg가 치환된 경우와 Mg용제가 추가 된 경우에서 X 선 회절 그래프가 높은 각도로 0.02도 정도 쉬프트 하였다. 이는 브래그법칙(Bragg' law)으로 잘 설명되며, 치환 원소가 잘 치환되었음을 의미한다.
- [0062] 상기 실시예 2에서 8까지의 발광스펙트럼은 대체로 실시예 1과 유사한 발광피크가 580 nm이고 반치폭이 65 nm이다. 특히, Zn 및 Se보다 큰 원소인 Ca 및 Se가 치환된 경우와 CaCl용제가 추가 된 경우에서 발광 스펙트럼은 장파장으로 5 nm정도 쉬프트 하였고, 반면 Zn 및 Se보다 작은 원소 Mg가 치환된 경우와 Mg용제가 추가 된 경우에서 발광스펙트럼은 단파장으로 3 nm 정도 쉬프트 하였다. 이는 상기 X선 회절 패턴의 변화 양상과 아주 일치하며, 결정성 효과가 잘 나타남을 보인다.
- [0063] 상기 실시예 2에서 8까지의 분말 특성을 정리하면, 대체로 실시예 1과 유사한 입자 크기로 약 10 μm 이며 각진구형의 형태를 갖추고 있다. 특히, 용제를 추가한 실시예 5, 6, 7 및 가스 압이 1.5기압에서 제조된 실시예 8의 형광체 분말의 크기가 2 μm 정도 더 큰 양상을 보였다. 이는 용제에 의한 결정성장이 촉진되었고, 고압 분위기

에서 결정성장이 더 활발함을 보인다.

[0064] 실시예 1-8까지의 발광픽, 발광휘도, 분말크기를 비교하면 아래 표 1과 같다.

표 1

[0065]

	조성 조건($x = y = 0.08$)	발광픽(nm)	발광휘도 (실시예1를 100%로 설정)	분말크기 (μm)
실시예1	무용제, 1.2기압	580	100	10
실시예2	무용제, 1.2기압, Zn을 Mg로 소 량 치환	578	110	10
실시예3	무용제, 1.2기압, Zn을 Ca로 소 량 치환	585	95	10
실시예4	무용제, 1.2기압, S을 Se로 소량 치환	584	94	10
실시예5	무용제, 1.2기압, S을 P 및 Cl로 소량 치환	580	112	10
실시예6	CaCl 용제, 1.2기압	585	95	13
실시예7	MgCl 용제, 1.2기압	577	115	12
실시예8	무용제, 1.5기압	580	98	12

[0066]

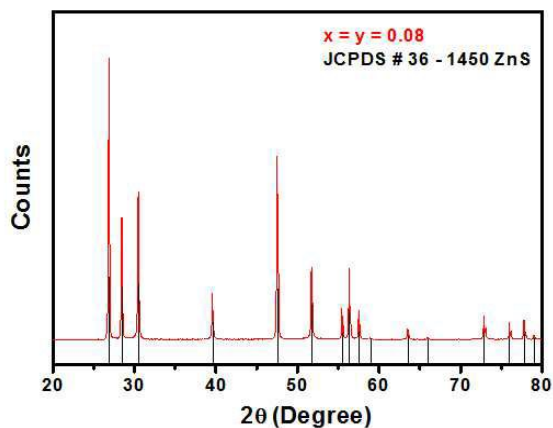
<실시 예 9: 백색 발광소자의 제조>

[0067]

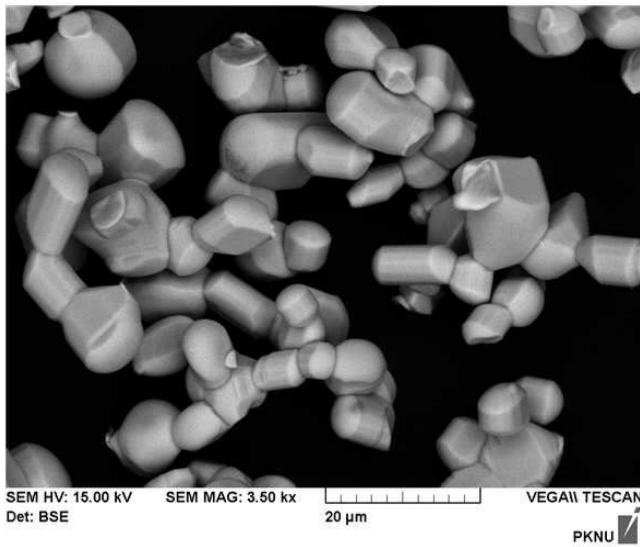
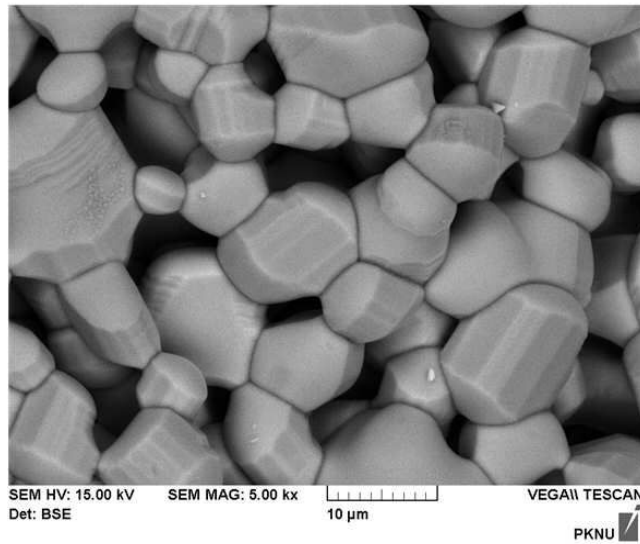
본 실시 예 4는 청색 발광 다이오드 칩의 상면에, 실시 예 1에 따른 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 형광체를 광 투과성 수지 속에서 고르게 혼합 (수지대비 형광체 비율: 5%) 한 후 도포하여 백색 발광 소자를 제작하였다. 도 8은 상기의 실시 예 1에 따른 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 형광체를 450 nm의 발광피크 특성을 나타내는 청색 발광 다이오드를 이용한 백색 발광 장치의 발광 스펙트럼이다. 본 발명의 황색 형광체 및 상용 녹색 형광체 ((주)루시미아 제조)를 광 투과성 수지 속에서 고르게 혼합 (수지대비 형광체 비율: 5%) 한 후 도포하여 백색 발광 소자를 제작하였다. 발광 스펙트럼은 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_{1-y}\text{O}_y$ ($x = y = 0.08$) 황색 형광체에 기인한 580nm의 황색 발광 및 상용 녹색 형광체에 530 nm의 녹색을 보이며, 색온도가 5500 K 및 연색성 76의 고품질 백색광을 보인다.

도면

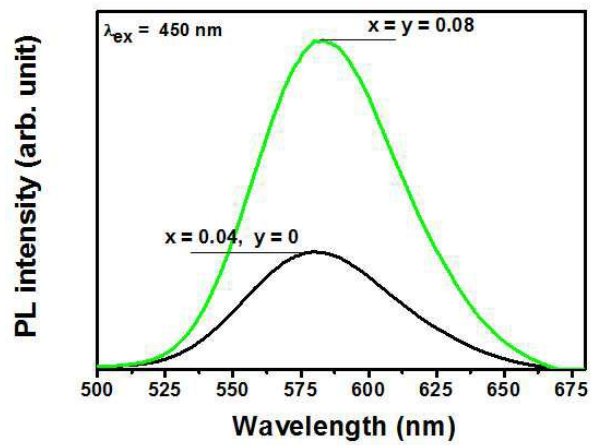
도면1



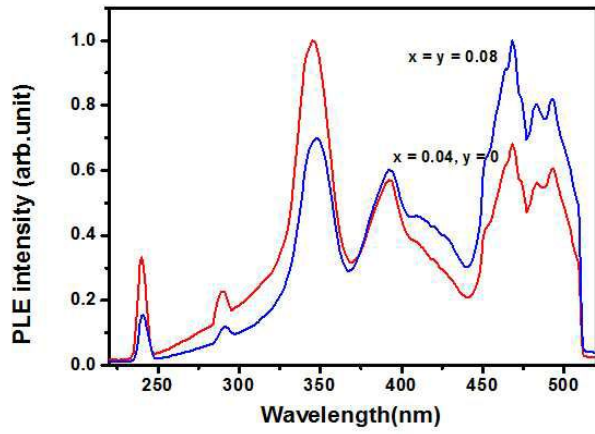
도면2



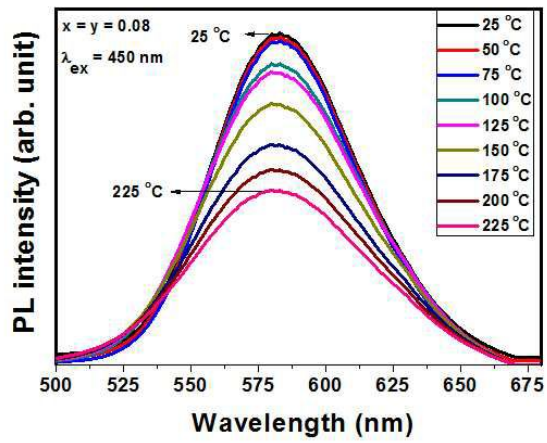
도면3



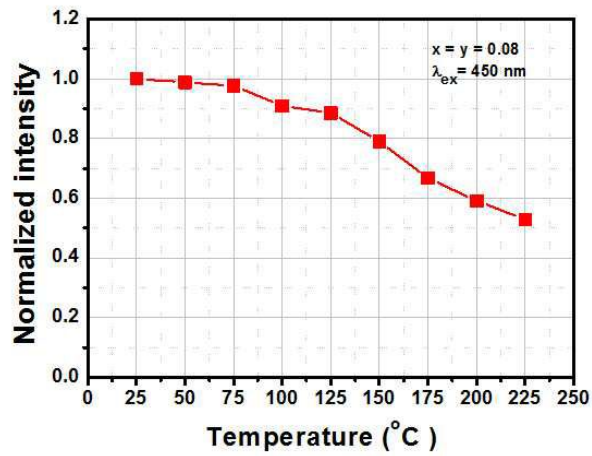
도면4



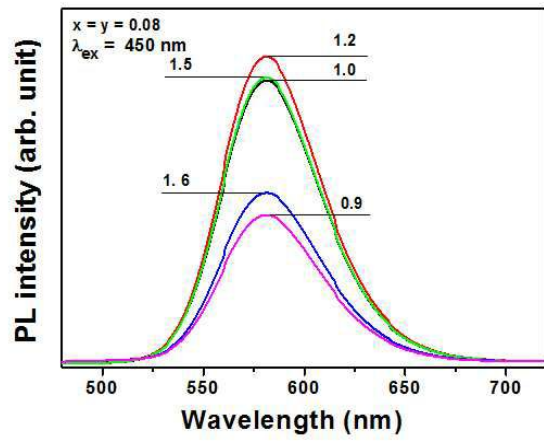
도면5



도면6



도면7



도면8

