



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월23일
(11) 등록번호 10-0840861
(24) 등록일자 2008년06월17일

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0040257
(22) 출원일자 2007년04월25일
심사청구일자 2007년04월25일
(56) 선행기술조사문헌
대한민국공개특허공보 제2002-89821호

(73) 특허권자

호서대학교 산학협력단

충청남도 아산시 배방면 세출리 165 호서대학교내

(72) 발명자

김정석

충남 천안시 신부동 570-1번지 새한 5차 아파트 303호

천채일

서울 송파구 방이1동 코오롱 아파트 101동 1106호

채기웅

충남 천안시 신방동 두레현대아파트 206-1702호

(74) 대리인

정종욱, 조현동, 진천웅

전체 청구항 수 : 총 3 항

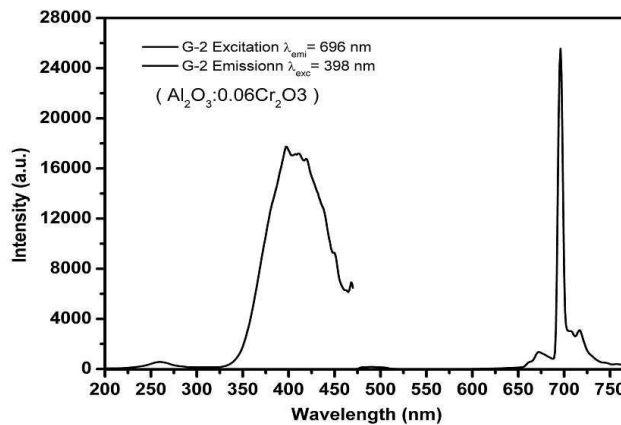
심사관 : 이옥주

(54) 적색 형광체 및 이것의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 적색 형광체 및 이것의 제조방법에 관한 것으로, 특히 Al_2O_3 (산화알루미늄)을 모체로 하는 조성물에 산화크롬(Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , CrO)등을 활성제로 포함하는 적색 형광체에 대한 것이다. 이러한 본 발명에 의하면 610 nm 부근의 발광 파장을 나타내었던 종래의 $SrTiO_3:Pr$, $Y_2O_3:Eu$, $Y_2O_3S:Eu$ 등과 같은 기존의 적색형광체 보다 색순도 및 발광효율이 높은 650~750 nm 부근의 발광 파장을 가지는 적색 형광체를 제공할 수 있다.

대표도 - 도3

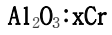


특허청구의 범위

청구항 1

Al₂O₃을 모체로 하고, 크롬(Cr)을 활성제로 포함하여 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 적색 형광체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 x는 몰수를 나타내는 것으로 0.000003 ≤ x ≤ 0.3이며, Cr은 Cr⁴⁺, Cr³⁺ 및 Cr²⁺ 중에서 선택된 하나 이상이 원소가 조합된 것임)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

Al을 함유한 나노크기의 산화물 또는 Al을 함유한 유기 및 무기 화합물과 크롬(Cr) 함유 화합물의 혼합 물질을 에탄올, 이소프로필렌 알코올, 증류수 또는 물 중에서 선택된 용매에 혼합하는 단계;

상기 혼합된 물질을 오븐에 넣어 80℃ ~ 300℃ 에서 2시간 내지 4시간 동안 건조하는 단계 및

상기 건조된 건조체를 고순도 알루미늄 보트에 넣어 가온온도 500℃ ~ 1750℃범위로 공기 또는 산소 분위기에서 0.5시간 내지 16시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 적색 형광체 제조방법.

청구항 6

Al을 함유한 나노크기의 산화물 또는 Al을 함유한 유기 및 무기 화합물과 크롬(Cr) 함유 화합물의 혼합 물질을 에탄올, 이소프로필렌 알코올, 증류수 또는 물 중에서 선택된 용매에 혼합하는 단계;

상기 혼합된 물질을 오븐에 넣어 80℃ ~ 300℃ 에서 2시간 내지 4시간 동안 건조하는 단계;

상기 건조된 건조체를 고순도 알루미늄 보트에 넣어 가온온도 500℃ ~ 1750℃범위로 공기, 산소, 질소, 아르곤 가스, 수소 및 진공으로 이루어진 균에서 하나 이상이 선택된 소성 분위기 조건 하에서 1시간 내지 8시간 동안 1차 소성한 후 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 분쇄물을 다시 공기나 산소 분위기에서 1200℃~1750℃에서 0.5시간 내지 8시간 동안 2차 소성하는 단계;를 포함하는 적색 형광체 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<12> 본 발명은 적색 형광체 및 이것의 제조방법에 관한 것으로, 특히 전자 디스플레이용 소자나 패널 제조 등에 적용되는 적색 형광체에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 Al₂O₃(산화알루미늄)을 모체로 하고 산화크롬

(Cr₂O₃, Cr₃O₄, CrO)등을 활성제로 포함하는 것을 특징으로 한다.

<13> 일반적으로 형광체는 고순도의 원료 및 용제(flux)를 혼합하여 로에서 고상반응이 이루어지도록 1000℃ ~1700℃의 온도에서 소성하여 형광체를 제조하고 있다. 적색 형광체의 제품화 적용을 위해서는 제조가격이 낮 으면서도 고휘도 및 높은 색순도를 나타낼 수 있는 형광체가 필요하다.

<14>

<15> 현재, 조명, 노트북, 휴대폰 등의 LCD용 백라이트로 각광받고 있는 백색 LED는 RGB LED의 조합 또는 청색 및 자 외선 반도체 발광소자와 여러 형광체를 결합하여 제조하고 있으며, 이와 관련한 예로는 대한민국 공개특허 제 2000-49728호에 YAG:Ce 형광체가 제시되어 있다. YAG:Ce 형광체는 일본 Nichia사가 세계적인 특허를 갖고 있 으며 국내업체는 물론 세계 업체들도 YAG:Ce 형광체를 적용하여 사용하고 있다. 그러나 이러한 YAG:Ce 형광체는 여기 파장이 450nm를 가지기 때문에 이에 적합한 형광체는 한정되어 있다.

<16> 한편, 플라즈마 디스플레이(PDP), 형광 램프(CCFL), FED등에서도 RGB 형광체가 소요되며, 이들 분야 제품에 응 용되기 위해서는 RGB 개별형광체의 색순도 및 휘도, 발광효율성이 우수해야 하며, 이러한 기술적 요구 사항들 을 개선하기 위하여 많은 형광체 기지상(모체) 및 활성제 조성물이 연구되고 있다.

<17>

<18> 자외선 LED용 형광체와 관련한 종래기술로 미국특허 US6,621,211는 R, G, B 형광체의 혼합방법으로 백색광을 제 조하였고, 대한민국 공개특허 제2003-0089947호는 (1-x)Al₂O₃SiO₂: Eu²⁺ 형광체를 개발하여 UV-LED에 적용함으로 써 백색광을 구현하고자 하였으며, 대한민국 공개특허 제2003-0053919호에는 장중파장 UV용으로 개발된 적색형 광체로서 LiW₂O₄:Eu,Sm가 기재되어 있다. 상기 LiW₂O₄:Eu,Sm 적색형광체는 발광휘도는 높은 편이나 여기파장대 역이 350-400nm 로서, 청색 LED용 형광체로 사용하기가 어렵다는 한계가 있다.

<19> LED 및 PDP용 적색 형광체로는 현재 (Y,Gd)BO₃:Eu가 상용제품으로 나와 있으나 발광 파장이 611nm으로서 색순도 가 떨어지는 문제점이 있다. 또한, PDP나 형광램프 등의 PL용 적색 형광체로는 Y(V, P)O₄:Eu⁺³, FED, CRT, VFD 등의 적색형광체로서 SrTiO₃:Pr, Y₂O₃:Eu, Y₂O₃S:Eu 등이 개발되었지만, 이들 적색형광체들 역시 여전히 발광 파 장이 610 nm 부근이어서 색순도 및 발광효율이 낮다는 문제점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<20> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 종래에 알려진 적색형광체들의 여기 파장 대역 및 발광파장 대역에 대한 제한과 적색 발광의 색순도 한계점을 해결하기 위한 것이다. 이를 위하여, 종래의 적색 형광체 조성물이 가지고 있는 기지상 및 활성제와는 전혀 상이한 조성을 가지는 혼합물을 이용하여 적색으로 발광하는 형광체를 제조하고자 하였으며, 그러면서도 원료물질의 입수가 용이한 재료를 이용하고자 하였다.

<21> 또한, 본 발명은 단파장 자외선(120~200nm) 대역 및 청색광 대역(350~460nm)을 가지는 광원에 의해, 종래보다 순수한 적색 발광 파장을 가지고, 최대 발광 피크의 발광 파장 대역도 종래보다 좁은 우수한 적색 발광 파장을 제공하기 위한 것이다. 나아가, VUV(vacuum ultraviolet) 파장인 130 ~ 200nm에 의해서도 우수한 적색발광특 성을 나타내고, 종래 적색형광체들의 여기파장 대역 및 발광파장 대역과 비교해서도 적색 색순도 및 발광 효율 면에서 우수한 형광체를 제조하는 것을 발명의 목적으로 한다.

<22> 삭제

발명의 구성 및 작용

<23> 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 적색 형광체는 기본적으로 Al₂O₃(산화알루미늄)을 모체로 하고 산화크롬(Cr₂O₃, Cr₃O₄, CrO)등을 활성제로 포함하여, 후술하는 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

<24> 구체적으로는, 본 발명의 바람직한 실시형태는 Al₂O₃를 모체로 하고 크롬(Cr)이 주활성제로 포함되는(화학식 1

참조) 것을 특징으로 하는 적색 형광체이다.

- <25> 이하에서는 본 발명에 첨부된 도면을 참고로 하여 본 발명의 기술적 특징을 상세하게 설명하기로 한다.
- <26> 먼저, 본 발명의 첫번째 실시형태는 Al_2O_3 을 모체로 하고, 크롬(Cr)을 활성제로 포함하여 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 적색 형광체이다.
- <27> [화학식 1]
- <28> $Al_2O_3:xCr$
- <29> (상기 화학식 1에서 x는 몰수를 나타내는 것으로 $0.000003 \leq x \leq 0.3$ 이며, Cr은 Cr^{4+} , Cr^{3+} 및 Cr^{2+} 중에서 선택된 하나 이상이 원소가 조합된 것임)
- <30> 본 발명에 있어서, Al_2O_3 를 모체로 한다는 것은 산화알루미늄계 적색형광체를 말하는 것으로 형광체를 구성하는 주요 성분이 알루미늄(Al)과 산소(O)로 이루어지는 것이다. 종래의 적색 형광체는 Li_2WO_4 , $LiEuW_2O_4$, $(Y,Gd)BO_3$, $Y(V,P)O_4$, $SrTiO_3$, Y_2O_3 , Y_2O_3S 등을 모체로 하고, 활성원소도 Eu, Pr를 사용하여 적색 발광을 구현하였다. 그러나 이와 같이 종래의 Li, W, Y, B, P, Sr, Ti, O 등의 원소를 모체로 하는 적색 형광체는 발광 파장이 610 nm 부근으로써 적색의 색순도가 낮고 발광효율 또한 낮은 문제점이 있었던바, 본 발명자들은 종래의 적색 형광체 조성물이 가지고 있는 성분과는 전혀 상이한 조성 및 활성제를 가지는 혼합물을 이용하여 적색으로 발광하는 형광체를 제조한 것이다.
- <31> 즉, 본 발명은 Al_2O_3 를 주요 모체로 하고 크롬(Cr)을 주요 활성제로 하는 산화 알루미늄계 적색형광체으로써, γ -알루미나, β -알루미나, α -알루미나, 코란덤, kappa-알루미나 결정상 군에서 1가지 이상의 상을 주상으로 하는 것을 특징으로 한다. 이것은 후술하는 실시예에서, 물질을 구성하는 성분의 특성을 나타내는 XRD 회절 패턴에 의해 확인할 수 있다.
- <32> 이러한 본 발명에 따른 적색 형광체는 광원으로 단파장 자외선(120~200nm) 대역 및 청색광 대역(350~460nm)에 의해서 발광 파장은 660~740nm에 이르는 파장 범위의 순수 적색 발광을 보이며, 최대 발광 피크 파장도 690~700nm로써 발광 파장 대역도 좁다는 것이 특징이다. 또한, 본 발명에 따른 적색형광체는 VUV(vacuum ultraviolet) 파장인 130 ~ 200nm에 의해서도 우수한 적색발광특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 본 발명의 효과는 종래 적색형광체들의 여기파장 대역 및 발광파장 대역이 610nm에 불과한 것과 비교하면 적색 색순도 및 발광 효율 면에서 현저히 우수한 것이다.
- <33> 본 발명에서 사용되는 알루미늄 화합물은 알루미늄을 함유하는 것이면 수산화알루미늄, 알루미늄질산염, 알루미늄 염화염, 알루미늄 아세테이트염 중에서 하나 이상이 선택되어 사용되는 것도 가능하고, 크롬 함유 화합물은 크롬을 함유하는 것이면 크롬 수산화물, 크롬질산염, 크롬염화염, 크롬아세테이트염 중에서 하나 이상이 선택되어 사용될 수 있다. 또한, 상기 크롬 함유 화합물은 상기 알루미늄을 모체로 하는 화합물에 대하여 0.003~0.1의 몰 비 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.
- <34> 삭제
- <35> 삭제
- <36> 삭제
- <37> 삭제
- <38> 삭제

<39> 삭제

<40> 삭제

<41> 삭제

<42> 삭제

<43> 삭제

<44> 삭제

<45> 삭제

<46> 삭제

<47> 삭제

<48> 삭제

<49> 삭제

<50> 삭제

<51> 삭제

<52> 한편, 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 적색 형광체 제조 방법을 나타내는 흐름도이고, 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위한 또 다른 실시형태는 적색 형광체를 제조하는 제조방법이다.

<53> 먼저, 본 발명에 따른 적색 형광체 제조방법은 도 1a에 나타난 바와 같이, 원료물질을 준비해서(S10) 칭량한다(S20). 그리고, 이렇게 칭량된 것으로 Al을 함유한 나노크기의 산화물과 크롬(Cr) 함유 화합물이 혼합된 혼합물질 또는 Al을 함유한 유기 및 무기 화합물과 크롬(Cr) 함유 화합물이 혼합된 혼합물질을 에탄올, 이소프로필렌 알코올, 증류수 또는 물 중에서 선택된 용매에 혼합하는 단계를 거치며(S30), 상기 혼합된 물질을 오븐에 넣어 80℃ ~ 300℃ 에서 2시간 내지 4시간 동안 건조하는 단계(S40) 및 상기 건조된 건조체를 고순도 알루미늄나 보트에 넣어 가온온도 500℃ ~ 1750℃범위로 공기 또는 산소 분위기에서 0.5시간 내지 16시간 동안 소성하는 단계(S50)를 거치는 것이 특징이다.

<54> 여기서, 상기 소성하는 단계(S50)는, 도 1b에 나타난 바와 같이 1차 소성(S150) 내지 2차 소성 단계(S154)로 세분될 수 있다. 즉, 상기 건조된 건조체를 고순도 알루미늄나 보트에 넣어 가온온도 500℃ ~ 1750℃범위로 공기, 산소, 질소, 아르곤 가스, 수소 및 진공으로 이루어진 균에서 하나 이상이 선택된 소성 분위기 조건 하에서 1시간

내지 8시간 동안 1차 소성(S150)한 후 분쇄하는 단계(S152) 및 상기 분쇄된 분쇄물을 다시 공기나 산소 분위기에서 1200℃~1750℃에서 0.5시간 내지 8시간 동안 2차 소성하는 단계(S154)를 포함해서 이루어지는 것도 가능하다.

<55> 이러한 적색 형광체 제조방법은 상기의 화학식 2에 따른 적색 형광체를 제조하기 위한 방법을 예로 들어 설명하였지만, 상기의 화학식 1, 3 및 4에 따른 적색 형광체 역시, 원료를 용매에 혼합하는 단계(S30)에서 혼합되는 원료만을 달리하여, 상기한 바와 같은 1차 열처리 또는 2단계의 열처리 과정을 거침으로써 제조될 수 있다는 것은 명백하다.

<56> 이와 같이, 상기 화학식 1, 2, 3, 4로 표시되는 적색형광체는 도 1a 및 도 1b에 나타나있는 고상 반응법에 의해 제조될 수 있고, 이외에 각 원소들을 포함한 금속 유기물, 염화물, 질화물, 수산화물등을 용액 상태로 만든 후 고형물을 석출 시켜 열처리하는 sol-gel법, pyrolysis법, 결정성장 등과 같은 여러 형광체 제조방법에 의해 제조가 가능하다. 또한, 브릿지만법, 초크랄스키법, 대역성장법, 플락스(flux)법 등에 의해 단결정 내지 다결정을 성장시키고, 이를 분쇄하여 적색형광체를 제조하는 것도 가능하다.

<57> 상술한 바와 같은 제조 과정에 따라 형성된 본 발명에 따른 적색 형광체 조성물들(화학식 1, 2, 3, 4)은 여기과장 영역 120nm ~ 200nm과 여기과장 350 ~ 480nm영역에서 발광과장이 650nm ~ 750nm인 적색 발광 특성을 보이며, 발광 휘도는 기준에 알려진 자외선 여기 적색 형광체와 비교해서도 우수한 특성을 보인다. 최대 여기 과장과 발광 과장은 조성물의 화학조성, 사용원료, 첨가 원소 등에 의해 조절이 가능하고, 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 형광체는 종래에 상용되는 적색형광체 및 개발형광체에 혼합하여 사용함으로써 적색 발광의 색순도, 발광 과장 대역, 발광강도 등을 조절하는 것도 가능하다. 이에 따라, 본 발명에 의한 적색 형광체는 청색 LED, LCD 백라이트, 형광 램프, PDP 형광체 등의 분야에 다양하게 적용할 수 있다.

<58> 본 발명은 하기의 실시 예에 의하여 보다 더 잘 이해 될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며, 첨부된 특허청구 범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<59> 실시예 1: $Al_2O_3:y$ 몰 $Cr_2O_3(y=0.003, 0.06)$ (화학식 1)의 적색 형광체

<60> 실시예 1-1

<61> 먼저, 도 1a에 나타난 바와 같은 **1단계 열처리** 과정을 통하여 $Al_2O_3:0.003$ 몰 Cr_2O_3 (화학식 1)과 같은 적색 형광체를 제조하였다. 즉, 나노(nm, nanometer) 크기의 알루미늄(Al_2O_3) 원료분말에 Cr_2O_3 원료 분말을 **0.003몰**을 첨가하고, 1200℃에서 4시간 동안 공기 분위기에서 1차례 열처리를 거친 후, 이를 분쇄하여 적색 형광체를 제조하였다.

<62> 실시예 1-2

<63> 그리고, 도 1b에 나타난 바와 같은 **2단계 열처리** 과정을 통하여 $Al_2O_3:0.003$ 몰 Cr_2O_3 (화학식 1)과 같은 적색 형광체를 제조하였다. 즉, 나노(nm, nanometer) 크기의 알루미늄(Al_2O_3) 원료분말에 Cr_2O_3 원료 분말을 **0.03몰**을 첨가하고, 가소온도 1350℃에서 4시간 동안 공기 중에서 1차 열처리를 한 후, 이를 분쇄 및 혼합하고, 다시 1600℃로 공기 중에서 5시간 동안 2차 열처리하여 적색 형광체를 제조하였다.

<64> 실시예 1-3

<65> 또한, 도 1b에 나타난 바와 같은 **2단계 열처리** 과정을 통하여 $Al_2O_3:0.06$ 몰 Cr_2O_3 (화학식 1)과 같은 적색 형광체를 제조하였다. 즉, 나노(nm, nanometer) 크기의 알루미늄(Al_2O_3) 원료분말에 Cr_2O_3 원료 분말을 **0.06몰**을 첨가하고, 가소온도 1350℃에서 4시간 공기 중에서 열처리한 후, 이를 분쇄 및 혼합하고, 다시 1600℃로 공기 중에서 5시간 동안 2차 열처리하여 적색 형광체를 제조하였다.

<66> 도 2는 상기한 실시예 1-3에 따라 2단계 열처리 과정을 통하여 제조한 $Al_2O_3:0.06$ 몰 Cr_2O_3 (화학식 1)의 적색 형광체에 대한 XRD 회절 패턴 그래프이다. 이러한 적색 형광체의 XRD 패턴 분석에 의하면, 결정구조는 공간군(R-3c, Rhombohedral), 결정계는 트리고날(trigonal), 격자상수 $a = b = c = 5.13$ 옹스트롬(Å), $\alpha = \beta = \gamma = 55.28^\circ$ 인 코란덤(corundum), 알룬덤(alundum), 또는 알파 알루미늄($\alpha-Al_2O_3$), 등으로 불리는 특수한 구조를 가지는 알루미늄 상(JCPDS 번호 43-1483, 또는 42-1468)으로 구성되어 있었다. 활성제로 첨가한 Cr_2O_3 원료물질은

알루미나 상에 고용되어 나타나지 않는다. 도 2에 나타난 알루미나 물질은 알루미나 카파상 구조 (kappa 상, ICDS 번호: 8584)와도 매우 유사한 결정구조를 갖는 형광체이다.

<67>

<68>

도 3은 상기한 실시예 1-3에 따라 2단계 열처리 과정을 통하여 제조한 $Al_2O_3:0.06\text{몰}Cr_2O_3$ (화학식 1)의 적색 형광체에 대한 PL (photoluminescence) 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 본 발명에 따른 적색 형광체는 주 여기 파장 대역이 350 ~ 460nm이고 최대 여기 파장은 398nm이며, 발광 파장대역은 650 ~ 750nm로서, 최대 발광 피크는 695nm인 것으로 나타났다.

<69>

도 4는 상기한 실시예 1-1에 따라 1단계 열처리 과정을 통하여 제조한 $Al_2O_3:0.003\text{몰}Cr_2O_3$ (화학식 1)의 적색 형광체에 대한 PL (photoluminescence) 스펙트럼이다. 이 스펙트럼에서 본 발명에 따른 적색 형광체는 주 여기 파장 대역이 360 ~ 450nm이고 최대 여기 파장은 411nm이며, 발광 파장대역은 650 ~ 750nm로서, 최대 발광 피크가 696nm인 것으로 나타났다.

<70>

이와 비교하여, 도 5는 종래 기술에 따른 상업용 적색형광체 [$Ba_2Mg(PO_4)_2:0.1Eu0.1(0.02Ce)$]의 PL 스펙트럼 그래프로써, 본 발명에 따른 적색형광체와의 발광특성을 비교하기 위한 것이다. 종래의 상업용 적색형광체는 500 ~ 700nm대역 발광 스펙트럼을 나타내며, 이는 녹색, 황색, 적색의 여러 색의 발광성분을 가지고 있어서, 본 발명의 적색형광체와는 색순도 측면에서 현저한 차이를 보이고 있음을 확인할 수 있다.

<71>

도 6은 상기한 실시예 1-3에 따라 2단계 열처리 과정을 통하여 제조한 $Al_2O_3:0.06\text{몰}Cr_2O_3$ (화학식 1)의 적색 형광체에 대한 VUV-PL(vacuum ultraviolet photoluminescence) 스펙트럼이다. 이 VUV-스펙트럼에서 본 발명에 따른 적색 형광체는 주 여기 파장 대역이 120 ~ 210nm이고 최대 여기 파장은 147nm이며, 발광 파장대역은 660 ~ 740nm, 최대 발광피크는 698nm인 것으로 나타났다.

<72>

도 7은 상기한 실시예 1-3에 따라 적색형광체를 제조할 때 사용한 나노(nano) 크기의 미세한 산화알루미나 원료분말의 XRD 회절 패턴 (CuK α 타겟, 파장=0.154nm) 그래프로써, 나노알루미나 원료분말을 구성하는 주 구성결정상이 θ -상 알루미나 (JCPDS 번호: 23-1009, 11-0517: 단사정계 구조, 격자상수 $a = 1.2\text{nm}$, $b = 0.27\text{nm}$, $c = 0.55$, $\beta=103^\circ$)이고,

<73>

도 8은 상기한 실시예 1-2에 따라 2단계 열처리 과정을 통하여 제조한 $Al_2O_3:0.03\text{몰}Cr_2O_3$ (화학식 1)의 적색 형광체에 대한 VUV-PL(vacuum ultraviolet photoluminescence) 스펙트럼이다. 도 6의 $Al_2O_3:0.06\text{몰}Cr$ 적색형광체에 대한 VUV-스펙트럼과 유사하게 여기 스펙트럼에서 주 여기 파장 대역은 120-210nm이고 최대 여기 파장은 147nm이며, 발광 파장대역은 660-740nm, 최대 발광피크는 698nm인 것으로 나타났다.

<74>

도 9는 종래 기술에 따른 상업용 적색형광체 [$Ba_2Mg(PO_4)_2:0.1Eu0.1(0.02Ce)$]의 VUV-PL 스펙트럼으로써, 본 발명에 따른 적색형광체와의 발광특성을 비교하기 위한 것이다. 종래의 상업용 적색형광체는 VUV 스펙트럼으로 여기 파장대역이 130 ~ 260nm이고, 최대 파장은 147nm로 나타났다. 이것을 도 6과 도 7에 나타난 본 발명에 따른 적색형광체의 VUV 스펙트럼과 비교하였을 때 최대 여기파장 값 147nm는 동일하나, 발광 파장 대역이 본 발명의 경우 660 ~ 740nm대역으로서 상업용 적색형광체의 발광 파장대역인 570nm ~ 630nm보다 적색 색순도 측면에서 매우 우수함이 명백하다. 즉, 종래의 상업용 적색형광체에 따른 발광 파장대역인 560 ~ 630nm 대역은 적색 채도 및 색상 측면에서 순수한 적색과는 차이가 있으나, 본 발명의 형광체는 순수한 적색에 가까운 발광을 하여 상용 적색형광체보다 현저히 우수한 색도 특성을 갖는다.

<75>

이와 같은 본 발명의 우수한 색순도를 하기의 표 1에 정리하였다. 표 1은 본 발명의 일 예에 따라 나노 크기의 산화알루미늄 분말과 Cr_2O_3 산화물 분말을 원료물질로 사용하여 제조된 화학식 1에 따른 적색 형광체 $Al_2O_3:xCr_2O_3$ ($x=0.003, 0.03, 0.06$ 몰)의 CIE xy 색좌표이고, 이로부터 본 발명에 따른 적색 형광체의 우수한 색순도를 확인할 수 있다.

<76> [표 1: Al₂O₃:y몰Cr₂O₃ 형광체의 CIE xy 좌표값]

본 발명의 적색 형광체 조성	최대 강도 여기 파장 (nm)	최대 강도 발광 파장 (nm)	CIE xy 값
Al ₂ O ₃ :0.003몰Cr ₂ O ₃	411	696	0.61, 0.28
Al ₂ O ₃ :0.03몰Cr ₂ O ₃	397	696	0.61, 0.28
Al ₂ O ₃ :0.06몰Cr ₂ O ₃	410	696	0.61, 0.29

<78> 비교예 1: Al₂O₃:vEu₂O₃(v=0.06몰)의 적색 형광체 제조

<79> 도 1b에서와 같이 나노 크기의 Al₂O₃분말과 Eu₂O₃ 원료 물질을 사용하여 Al₂O₃:0.06몰Eu의 조성물이 되게 칭량하고, 에탄올 중에서 볼밀과 유발을 사용하여 균일한 조성이 되도록 3시간이상 충분히 혼합하였다. 상기 혼합물을 오븐에 넣고 80℃에서 2-3시간동안 건조한 후 건조한 혼합물을 고순도 알루미늄이나 보트에 넣어 전기로를 사용하여 5시간 동안 1350℃에서 1차 가소 한 후, 분쇄하여 얻어진 분말을 전기로를 사용하여 1600℃에서 5시간동안 재소성하고 반응물을 분쇄하여 적색 형광체를 얻었다. 이때 1차 및 2차 소성 열처리 과정에서의 분위기는 대기 중에서 시행함으로써 산화 분위기를 유지하였다.

<80> 도 10은 이렇게 제조된 Al₂O₃:0.06몰Eu의 적색 형광체에 대한 XRD 패턴 그래프이다. 형광체를 구성하는 주상은 실시예 1에서와 같이 코란덤, 또는 알파 알루미늄으로 불리는 특정한 구조를 가지는 알루미늄 상(JCPDS 번호 42-1468)으로 구성되었다. 활성제로 첨가한 Eu₂O₃ 원료물질은 패턴상에 관찰되지 않았으나 일부는 고용되었으나 대부분 알루미늄과 반응하여 제2상(검은 점 ● 표시)을 형성하였다. 도 9에 나타난 알루미늄은 알루미늄 물질이 가지는 결정구조 중 코란덤이라 불리는 상(JCPDS 번호43-1484) 및 알루미늄 카파상(kappa 상, ICDS 번호: 8584)과 결정구조가 유사한 결정상이다.

<81> 도 11은 상기와 같이 제조된 Al₂O₃:0.06몰Eu의 적색 형광체에 대한 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다. 여기(excitation) 스펙트럼에서 주여기 파장 대역이 270~370nm이고 최대 여기 파장은 322nm이다. 발광 파장대역은 420~520nm와 동시에 670~730nm대역에서 나타났고, 최대 발광피크는 679nm이다. 도 3과 도 4에 나타난 본 발명에 따른 Al₂O₃:0.06몰Cr 형광체와 Al₂O₃:0.003몰Cr 형광체의 PL 스펙트럼과 비교하였을 때, Eu₂O₃만을 활성제로 사용할 때는 발광강도가 현저히 저하했음을 확인할 수 있다.

발명의 효과

<82> 상술한 바와 같이 본 발명은 Al₂O₃(산화알루미늄)을 모체로 하는 조성물에 산화크롬(Cr₂O₃, Cr₃O₄, CrO) 등을 활성제로 포함하는 적색 형광체로써, 이러한 본 발명에 따르면 원료물질의 입수가 용이하면서도 종래의 적색 형광체 조성물과는 전혀 상이한 기지상과 활성제를 가지는 적색 형광체를 제조할 수 있었다.

<83> 이러한 본 발명에 따른 적색 형광체는 광원으로 단파장 자외선(120~200nm) 대역 및 청색광 대역(350~460nm)에 의해서 발광 파장은 660~740nm에 이르는 파장 범위의 순수 적색 발광을 보이며, 최대 발광 피크 파장도 690~700nm로써 발광 파장 대역도 좁다는 것이 특징이다. 또한, 본 발명에 따른 적색형광체는 VUV(vacuum ultraviolet) 파장인 130 ~ 200nm에 의해서도 우수한 적색발광특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 본 발명의 효과는 종래 적색형광체들의 여기파장 대역 및 발광파장 대역이 610nm에 불과한 것과 비교하면 적색 색순도 및 발광 효율 면에서 현저히 우수한 것이다.

<84> 이러한 색순도 및 휘도 변화 특성을 갖는 본 발명에 의한 적색 형광체는 청색 LED용 적색형광체에 적용하여 백색광 LED의 구현, UV Lamp 형광체, PDP용형광체 및 형광램프에 고효율 고색순도의 적색 형광체로 적용될 수 있는 것이다.

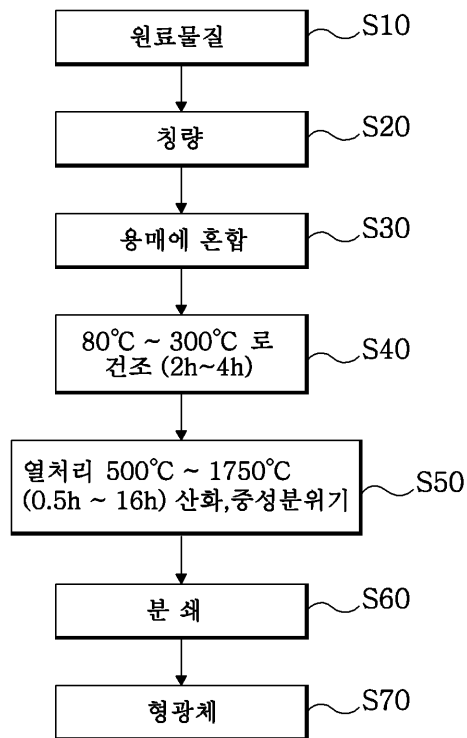
<85> 삭제

도면의 간단한 설명

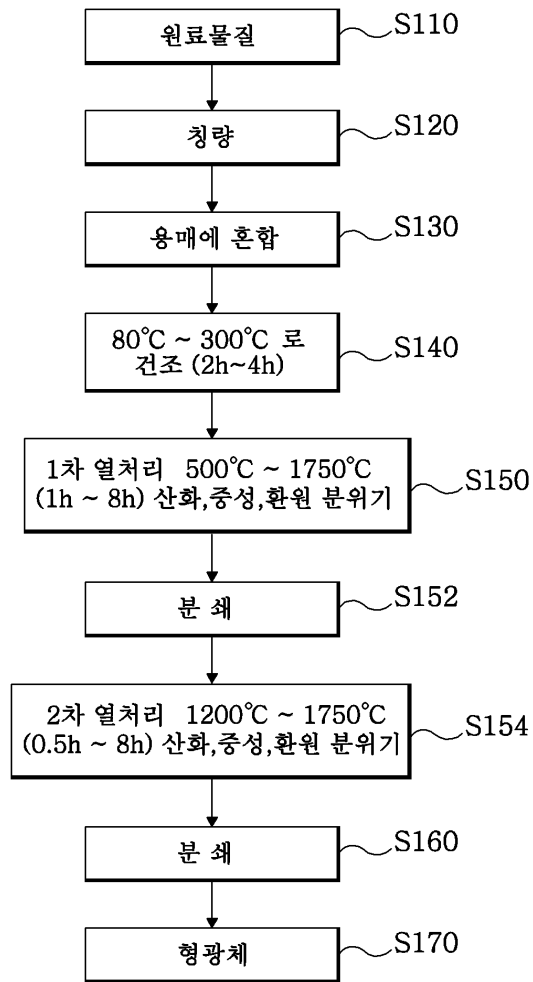
- <1> 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 적색 형광체 제조 방법을 나타내는 흐름도이고,
- <2> 도 2는 본 발명의 일 예에 따라 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화크롬(Cr_2O_3) 분말을 원료 물질로 사용하여 제조된 화학식 1에 따른 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.06\text{몰Cr}_2\text{O}_3$ 의 XRD 회절 패턴 (CuK α 타겟, 파장=0.154nm) 그래프이고,
- <3> 도 3은 본 발명의 일 예에 따라 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화크롬(Cr_2O_3) 분말을 원료 물질로 사용하여 제조된 화학식 1에 따른 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.06\text{몰Cr}_2\text{O}_3$ 의 UV(ultraviolet)-PL(photoluminescence) 스펙트럼(흡수 및 발광스펙트럼) 그래프이고,
- <4> 도 4는 본 발명의 일 예에 따라 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화크롬(Cr_2O_3) 분말을 원료 물질로 사용하여 제조된 화학식 1에 따른 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.003\text{몰Cr}_2\text{O}_3$ 의 UV(ultraviolet)-PL(photoluminescence) 스펙트럼(흡수 및 발광스펙트럼) 그래프이고,
- <5> 도 5는 종래 기술에 따른 상업용 적색형광체[Ba $_2$ Mg(PO $_4$) $_2:0.1\text{Eu}0.1(0.02\text{Ce})$]의 PL 스펙트럼 그래프이고,
- <6> 도 6은 본 발명의 일 예에 따라 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화크롬(Cr_2O_3) 분말을 원료 물질로 사용하여 제조된 화학식 1에 따른 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.06\text{몰Cr}_2\text{O}_3$ 의 VUV(vacuum ultraviolet)-PL(photoluminescence) 스펙트럼(흡수 및 발광스펙트럼) 그래프이고,
- <7> 도 7은 본 발명의 일 예에 따라 형광체 제조 시 원료분말로 사용한 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 원료분말의 XRD 회절 패턴 (CuK α 타겟, 파장=0.154nm) 그래프이고,
- <8> 도 8은 본 발명의 일 예에 따라 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화크롬(Cr_2O_3) 분말을 원료 물질로 사용하여 제조된 화학식 1에 따른 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.003\text{몰Cr}_2\text{O}_3$ 의 VUV(vacuum ultraviolet)-PL(photoluminescence) 스펙트럼(흡수 및 발광스펙트럼) 그래프이고,
- <9> 도 9는 종래 기술에 따른 상업용 적색형광체의 VUV-PL 스펙트럼 그래프이고,
- <10> 도 10은 비교예로써 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화유로피움(Eu_2O_3) 분말을 원료물질로 사용하여 제조된 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.06\text{몰Eu}_2\text{O}_3$ 의 XRD 패턴(CuK α 타겟, 파장=0.154nm) 그래프이고,
- <11> 도 11은 비교예로써 나노(nano) 크기의 산화알루미늄 분말과 산화유로피움(Eu_2O_3) 분말을 원료물질로 사용하여 제조된 적색 형광체 $\text{Al}_2\text{O}_3:0.06\text{몰Eu}_2\text{O}_3$ 의 PL(photoluminescence) 스펙트럼(흡수 및 발광스펙트럼) 그래프이다.

도면

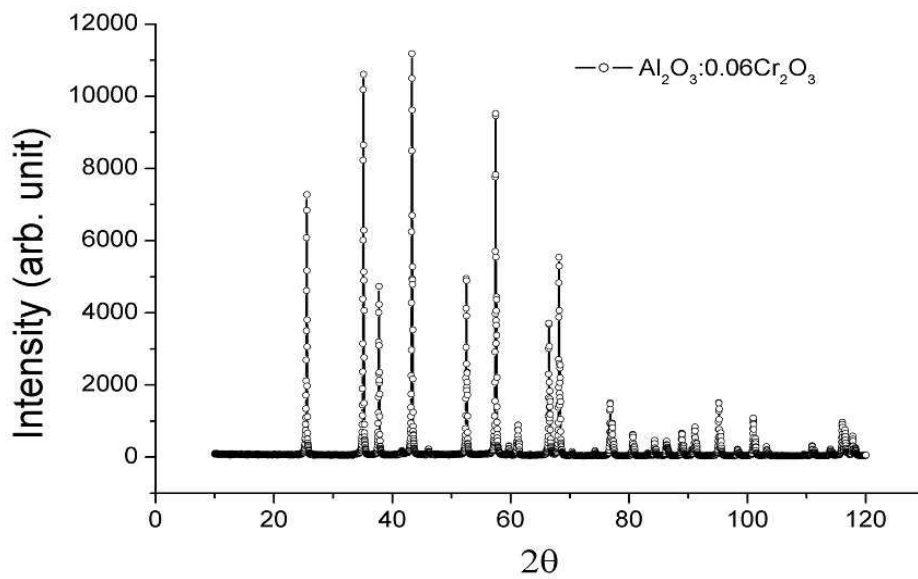
도면1a



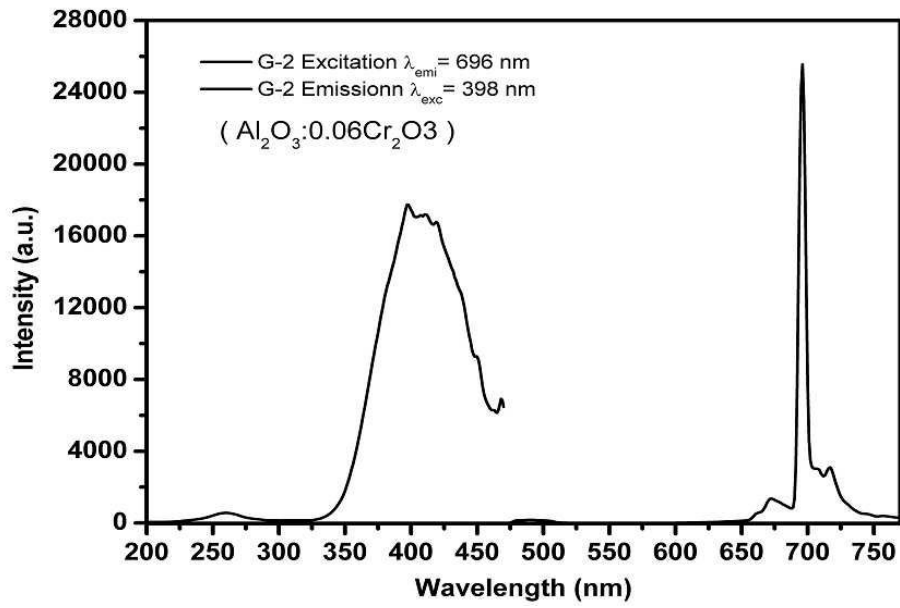
도면1b



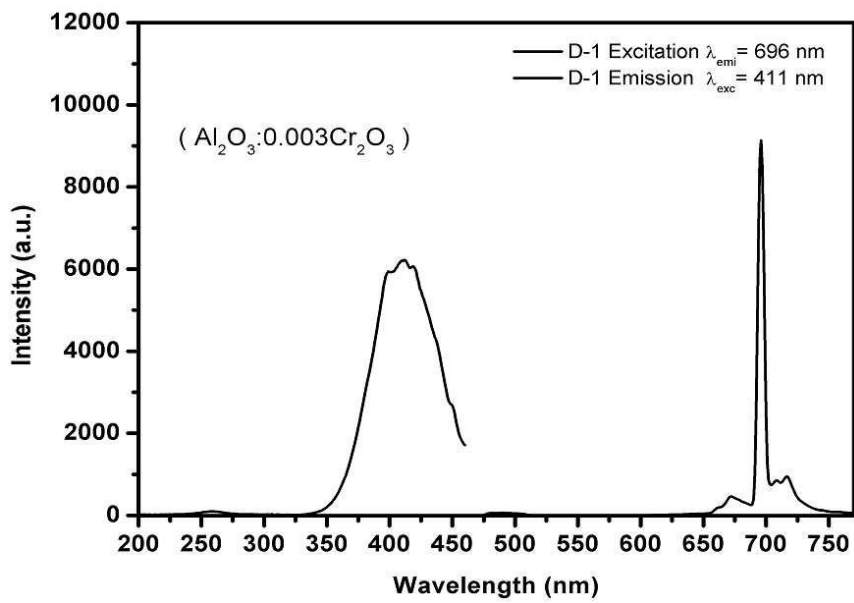
도면2



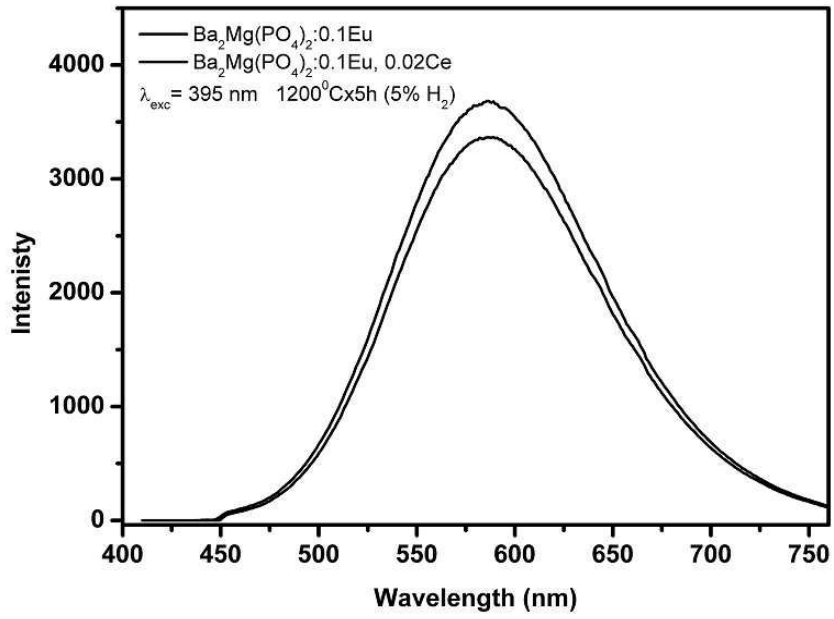
도면3



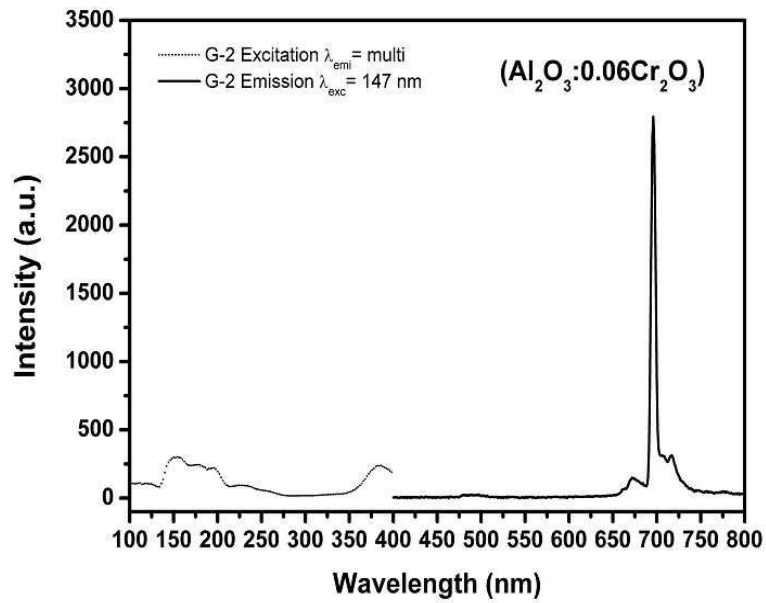
도면4



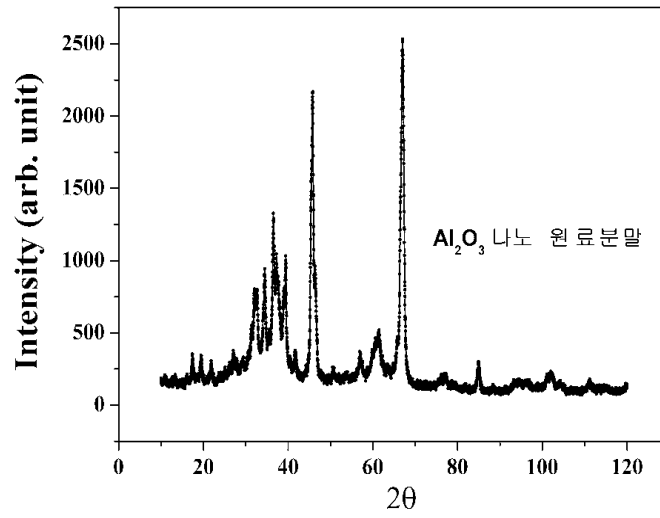
도면5



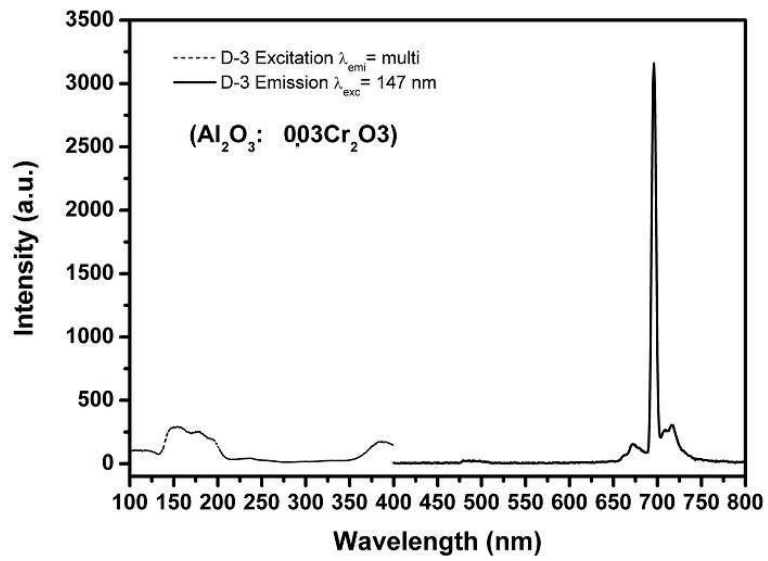
도면6



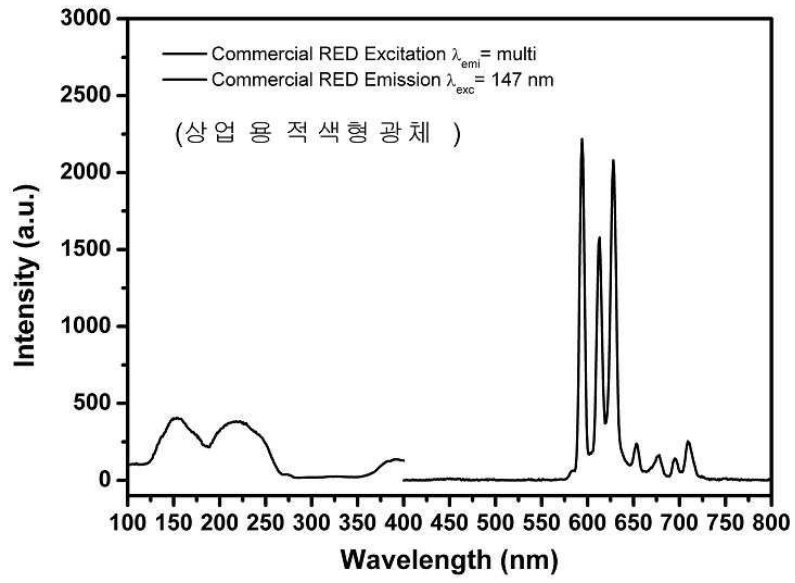
도면7



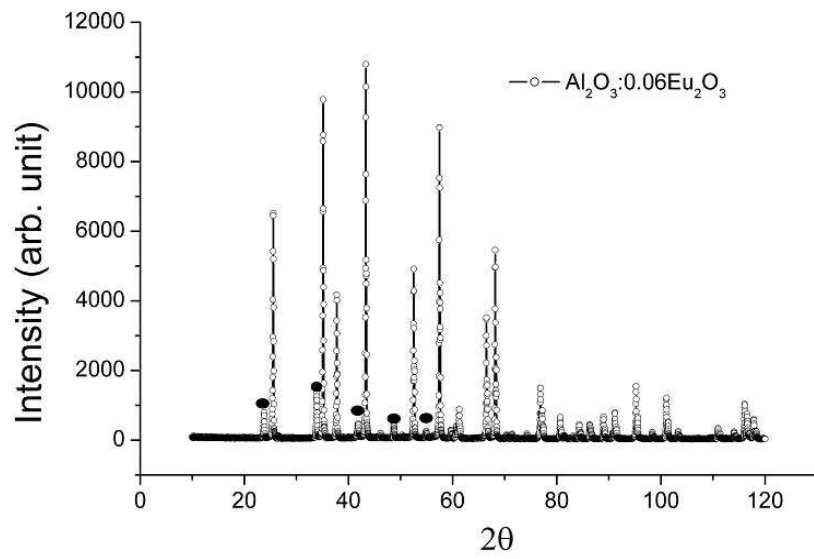
도면8



도면9



도면10



도면11

