(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0056688
(43) 공개일자 2013년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/55 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)
C09K 11/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0122414
(22) 출원일자 2011년11월22일
심사청구일자 2011년11월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김성현
서울특별시 강남구 영동대로 210, 쌍용아파트 5-1008 (대치동)
정원근
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 213동 1903호 (신천동, 파크리오)
정현철
서울특별시 도봉구 창4동 주공17단지아파트 1704-1304
(74) 대리인
특허법인충현

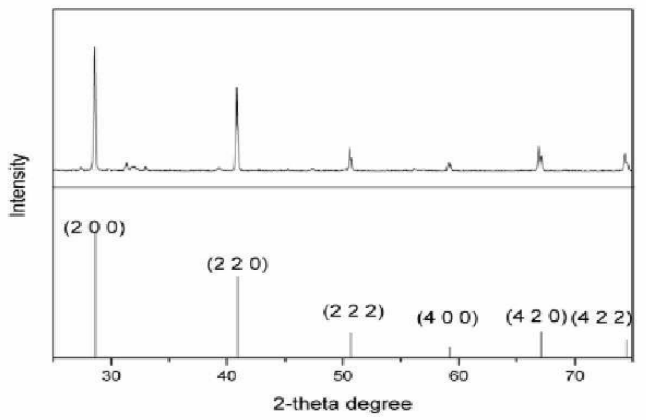
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **초음파 분무 열분해 방법을 이용한 셀레나이드 계열 형광체의 합성방법**

(57) 요 약

본 발명은 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 셀레나이드계 계열의 형광체를 합성하는 방법에 관한 것으로서, (a) 전구체로서 스트론튬 수용성염;과 셀레늄 수용성염; 및 활성제로서 유로피움 수용성염;을 증류수에 용해시켜 분무 용액을 제조하는 단계, (b) 상기 분무 용액을 초음파 액적발생장치를 이용하여 액적으로 분무시키는 단계, (c) 상기 액적을 질소운반가스를 이용하여 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기내로 이동시키는 단계, (d) 상기 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기에서 반응시켜서 형광체 입자를 형성하는 단계 및 (e) 상기 형광체 입자에 대해서 수소와 질소의 혼합가스 분위기에서 열처리하여 형광체 입자를 결정화시키고 활성화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명에 따른 셀레나이드계 계열의 구형 형광체 입자는 결정성 및 순도가 우수하고, 근자외선 및 청색 영역에서 높은 여기 효율을 나타내어 이를 백색 LED에 적용시 넓은 발광 스펙트럼을 나타내며 기존의 백색 LED보다 연색지수와 효율이 향상된 백색 LED의 구현이 가능하다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011K000068
부처명	교육과학기술부
연구사업명	21C프론티어사업
연구과제명	유무기 나노발광소재를 이용한 백색광용 고효율 에너지 절약소재 개발
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

MSe:R로 표시되는 셀레나이드 계열의 형광체로서,

상기 M은 Sr, Ba, Ca, Zn, Cu 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 R은 Eu, Ce, Pr 및 Mn 중에서 선택되는 어느 하나의 이온이고, 상기 R은 상기 M 대비 5-10 몰%이며,

상기 형광체 입자의 크기는 500-800 ㎚인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 셀레나이드 계열의 형광체는 $SrSe:Eu^{2+}$인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 셀레나이드 계열의 형광체는 $Ca_{1-X}Zn_XSe:Eu^{2+}$(0<X<1)인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 X는 0.15-0.25인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체.

청구항 5

(a) 금속 M을 포함하는 수용성염;과 셀레늄 전구체; 및 유로피움 수용성염;을 증류수에 용해시켜 분무 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 분무 용액을 초음파 액적발생장치를 이용하여 액적으로 분무시키는 단계;

(c) 상기 액적을 질소운반가스를 이용하여 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기내로 이동시키는 단계;

(d) 상기 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기에서 반응시켜서 형광체 입자를 형성하는 단계; 및

(e) 상기 형광체 입자에 대해서 수소와 질소의 혼합가스 분위기에서 열처리하여 형광체 입자를 결정화시키고 활성화시키는 단계;를 포함하여 MSe:R로 표시되는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법으로서,

상기 M은 Sr, Ba, Ca, Zn, Cu 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 R은 Eu, Ce, Pr 및 Mn 중에서 선택되는 어느 하나의 이온이고, 상기 R의 농도는 상기 M 대비 5-10 몰%인 것을 특징으로 하는 MSe:R로 표시되는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 금속 M을 포함하는 수용성염 및 유로피움 수용성염은 각각 독립적으로 질산염(nitrate), 초산염(acetate), 황산염(sulfate) 및 염화물(chloride) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 셀레늄 전구체는 SeO_2인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 분무 용액의 농도는 0.001-0.1 M인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 액적발생장치는 50 KHz - 1.7 MHz의 진동자 6 개를 구비하고, 이를 이용하여 상기 분무 용액을 액적으로 분무시키는 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 (c) 단계는 40-45 ℓ/분 속도의 질소운반가스를 이용하여 액적을 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기내로 이동한 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 관형 반응기의 직경은 40 ㎜, 길이는 700 ㎜이며, 온도는 300-700 ℃인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 (e) 단계는 900-1200 ℃의 온도에서 1-3시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 백색 발광다이오드에 이용되는 셀레나이드계 계열의 형광체 합성방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 셀레나이드계 계열의 형광체 합성방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 고출력 백색 LED가 차세대 광원으로서 급부상하고 있다. 이는 EU의 RoHS에 의해 수은 등 6개의 중금속을 포함한 물질이 유럽에서 수입이 규제되며, 앞으로는 유럽에서 형광등과 같이 수은(水銀)이 들어가는 광원의 사용을 규제하기로 잠정 협의를 한 바가 있기 때문이다. 따라서, 무(無)수은 광원의 필요성이 커지고 있으며, 수은을 사용하지 않는 여러 대체 광원 중 LED 광원이 가장 현실적으로 접근할 수 있는 광원으로 생각되고 있다.

[0003] 현재 연구되고 있는 백색광 구현 방법은 크게 세 가지로 나뉘는데, 청색 발광 LED와 황색 발광 형광체를 이용하는 방법, 청색 발광 LED와 녹색, 적색 발광 형광체를 이용하는 방법, 그리고 근 자외선 발광 형광체와 청, 녹, 적색 발광 형광체를 이용하여 백색광을 구현하는 방법이 있다. 이에 따라 다양한 형광체의 개발이 시도되고 있다.

[0004] 특히, 넓은 발광 스펙트럼을 나타내며 기존의 백색 LED보다 연색지수와 효율이 향상된 백색 LED를 제조할 수 있는 새로운 형광체의 개발이 절실히 필요한 실정이다.

[0005] 셀레나이드(Se) 계열의 형광체(SrSe:Eu, CaSe:Eu 등)는 상용적으로 사용되어지는 산화물계 및 질화물계 형광체에 비해서 제조 온도가 낮고, 청색광의 여기 효율이 높아 백색 발광 다이오드용 형광체로 각광받고 있다. 하지만, 대부분 고상법에 의해 제조되고 있으며, 고상법에서는 각각의 구성 성분들을 혼합하고 반복되는 고온 열처리 및 분쇄공정을 거쳐 최종적으로 원하는 다성분 형광체를 제조하므로, 고상법으로 순수한 조성을 얻기 위해서는 고온과 장시간의 공정을 거쳐야 하는 문제점이 있다.

[0006] 또한, 반복되는 열처리 및 분쇄 과정을 거치면서 형광체 입자에 불순물이 함유될 수 있으며, 이 방법으로 제조되는 입자들은 일반적으로 입자의 크기가 불균일하고, 수 마이크론에 이르며, 표면이 거칠고 형태가 불균일하여 발광 다이오드에 적용시 많은 문제점을 야기한다.

[0007] 최근 나노사이즈(1 ㎛ 미만)의 균일한 형광체 입자를 제조하기 위해서 초음파 분무 열분해 방법이 많이 시도되고 있으나, 그 범위가 산화물로 한정되고 있는 실정이다.

[0008] 종래 기술로서, 한국공개특허 제10-2008-0056230호에 Mo, Se, Al_2O_3, B_2O_3, P_2O_5 : Eu/Ln으로 표시되는 장잔광성 발광체 및 산화, 환원 단계를 포함하는 고온 고상 반응법에 의하여 이를 제조하는 방법에 관한 것이 있고, 미국등록특허 7811543호에 초음파 분무 열분해법을 이용하여 카드뮴셀레나이드 나노입자 형광체 입자를 제조하는 방법에 관한 것이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 연색지수와 효율이 향상된 백색 LED를 제조할 수 있는 형광체의 합성방법으로서, 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 결정성 및 순도가 우수한 셀레나이드계 계열의 형광체의 합성방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,

[0011] MSe:R로 표시되는 셀레나이드 계열의 형광체로서, 상기 M은 Sr, Ba, Ca, Zn, Cu 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 R은 Eu, Ce, Pr 및 Mn 중에서 선택되는 어느 하나의 이온이고, 상기 R의 농도는 상기 M 대비 5-10 몰%이며, 상기 형광체 입자의 크기는 500-800 ㎚인 것을 특징으로 하는 셀레나이드 계열의 형광체를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 셀레나이드 계열의 형광체는 $SrSe:Eu^{2+}$일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 셀레나이드 계열의 형광체는 $Ca_{1-X}Zn_XSe:Eu^{2+}$(0<X<1)일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 과제를 달성하기 위하여,

[0015] (a) 금속 M을 포함하는 수용성염;과 셀레늄 전구체; 및 활성제로서 유로피움 수용성염;을 증류수에 용해시켜 분무 용액을 제조하는 단계;

[0016] (b) 상기 분무 용액을 초음파 액적발생장치를 이용하여 액적으로 분무시키는 단계;

[0017] (c) 상기 액적을 질소운반가스를 이용하여 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기내로 이동시키는 단계;

[0018] (d) 상기 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기에서 반응시켜서 형광체 입자를 형성하는 단계; 및

[0019] (e) 상기 형광체 입자에 대해서 수소와 질소의 혼합가스 분위기에서 열처리하여 형광체 입자를 결정화시키고 활성화시키는 단계;를 포함하여 MSe:R로 표시되는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법으로서,

[0020] 상기 M은 Sr, Ba, Ca, Zn, Cu 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 R은 Eu, Ce, Pr 및 Mn 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R 이온의 농도는 상기 M 대비 5 몰%인 것을 특징으로 하는 MSe:R로 표시되는 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속 M을 포함하는 수용성염 및 유로피움 수용성염은 각각 독립적으로 질산염(nitrate), 초산염(acetate), 황산염(sulfate) 및 염화물(chloride) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 셀레늄 전구체는 SeO_2일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 분무 용액의 농도는 0.001-0.1 M일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계의 액적발생장치는 50 KHz - 1.7 MHz의 진동자 6 개를 구비하고, 이를 이용하여 상기 분무 용액을 액적으로 분무시킬 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계는 40-45 ℓ/분 속도의 질소운반가스를 이용하여 액적을 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기내로 이동할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (d) 단계에서 관형 반응기의 직경은 40 ㎜, 길이는 700 ㎜이며, 온도는 300-700 ℃일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (e) 단계는 900-1200 ℃의 온도에서 1-3 시간 동안 열처리할 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 셀레나이드계 계열의 구형 형광체 입자는 결정성 및 순도가 우수하고, 근자외선 및 청색 영역에서 높은 여기 효율을 나타내어 이를 백색 LED에 적용시 넓은 발광 스펙트럼을 나타내며 기존의 백색 LED보다 연색지수와 효율이 향상된 백색 LED의 구현이 가능하다. 또한, 진동자의 파워, 운반가스의 속도 및 용액의 농도 등의 공정 조건을 조절하여 500-800 ㎚의 셀레나이드계 계열의 구형 형광체 입자 제조가 가능하여 백색 LED에 다양하게 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조하고, 950 ℃에서 후열처리한 $SrSe:Eu^{2+}$의 구형 형광체 입자에 대한 XRD 데이터 결과를 보여주는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조하고, 950 ℃에서 후열처리한 $SrSe:Eu^{2+}$의 구형 형광체 입자에 대한 여기 및 발광 스펙트럼 그래프이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에 따라 초음파 분무 열분해 방법으로 제조한 $SrSe:Eu^{2+}$의 구형 형광체 입자에 대한 SEM 이미지이고,

도 3b는 비교예에 따라 종래 고상법을 통하여 제조한 $SrSe:Eu^{2+}$의 입자에 대한 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 초음파 분무 열분해 방법으로 제조한 $Ca_{0.8}Zn_{0.2}Se:Eu^{2+}$의 구형 형광체 입자에 대한 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 초음파 분무 열분해 방법으로 제조한$Ca_{1-X}Zn_XSe:Eu^{2+}$의 구형 형광체 입자에 대해서 Zn의 함량비에 따른 상대적 발광세기 발광 위치를 나타낸 그래프이다.

도 6은 $Ca_{0.8}Zn_{0.2}Se:Eu^{2+}$ 형광체와 청색 InGaN LED와 결합하여 제작한 소자에 대한 460 ㎚에서 측정한 특성 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0031] 본 발명은 백색 발광다이오드용 형광체로 활용할 수 있는 셀레나이드 계열 형광체 입자를 초음파 분무열분해 방법을 이용하여 제조한 것을 특징으로 한다.

[0032] 본 발명에 따른 셀레나이드 계열 형광체 입자는 MSe:R로 표시되고, 상기 M은 Sr, Ba, Ca, Zn, Cu 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 R은 Eu, Ce, Pr 및 Mn 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R 이온의 농도는 상기 M 대비 5-10 몰%이며, 상기 형광체 입자의 크기는 500-800 ㎚인 것을 특징으로 한다.

[0033] 또한, 본 발명에 따른 셀레나이드계열 형광체는 근자외선 및 청색광 영역에서 여기가 가능한 형광체로 백색 발광다이오드의 효율 및 색순도 향상에 큰 역할을 할 수 있는 형광체이다. 특히, 본 발명은 셀레나이드 형광체 제조에 있어서, 기존의 고상법이 아닌 초음파 분무열분해 공정을 적용한 것으로서, 입자의 크기 및 형상조절이 가능하고, 입자의 순도 및 효율도 높일 수 있을 뿐만 아니라, 본 발명은 초음파 분무 열분해방법을 적용하여, 1 ㎛ 미만의 구형의 고순도 셀레나이드 입자를 합성할 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법은 (a) 전구체로서 금속 M을 포함하는 수용성염;과 셀레늄

전구체; 및 활성제로서 유로피움 수용성염;을 증류수에 용해시켜 분무 용액을 제조하는 단계;

[0035] (b) 상기 분무 용액을 초음파 액적발생장치를 이용하여 액적으로 분무시키는 단계;

[0036] (c) 상기 액적을 질소운반가스를 이용하여 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기내로 이동시키는 단계;

[0037] (d) 상기 초음파 분무 열분해장치의 관형 반응기에서 반응시켜서 형광체 입자를 형성하는 단계; 및

[0038] (e) 상기 형광체 입자에 대해서 수소와 질소의 혼합가스 분위기에서 열처리하여 형광체 입자를 결정화시키고 활성화시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0039] 본 발명에 따른 셀레나이드 계열의 형광체의 제조방법은 크게 액적을 발생시키는 초음파 공정과, 입자가 형성되는 반응기 부분, 형성된 입자를 포집하고, 열처리하여 결정화 및 활성화시키는 공정 3 부분으로 구성되어 있다.

[0040] 상세하게는 초음파 분무열분해를 적용하기 위해서 먼저 $Sr(NO_3)_2$, SeO_2, $Eu(NO_3)_3$를 당량비대로 증류수에 녹인 후, 1.7 MHz 짜리 6 개로 진동자를 이용하여 액적을 발생시키고, 발생된 액적은 45 ℓ/분 속도의 질소운반가스를 이용하여 600 ℃의 반응기로 이동시켜 입자를 형성한다. 상기 형성된 입자는 백필터를 통해서 포집하여, 결정성 향상 및 Eu^{3+}의 Eu^{2+}로의 환원을 위해서 950 ℃, H/N (5/95) 환원분위기에서 2 시간 동안 열처리를 수행한다.

[0041] 또한, 먼저 $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3$를 당량비대로 증류수에 녹인 후, 1.7 MHz 짜리 6개로 진동자를 이용하여 액적을 발생시키고, 발생된 액적은 45 ℓ/분 속도의 질소운반가스를 이용하여 600 ℃의 반응기로 이동시켜 입자를 형성한다. 상기 형성된 입자는 백필터를 통해서 포집하여, 결정성 향상 및 Eu^{3+}의 Eu^{2+}로의 환원을 위해서 950 ℃, H/N (5/95) 환원분위기에서 2 시간 동안 열처리를 수행한다.

[0042] 본 발명에 따른 합성방법에 의해서 제조된 $SrSe:Eu^{2+}$, $Ca_{0.8}Zn_{0.2}Se:Eu^{2+}$ 셀레나이드 형광체는 근자외선 및 청색 영역에서 높은 여기 효율을 보였고, 또한 500-800 ㎚의 구형 입자를 얻을 수 있었으며, 입자의 크기 및 형태는 초음파 진동자의 파워, 운반가스의 속도 및 분무 용액의 농도에 따라 달라지므로, 공정 조건의 조절을 통하여 다양한 입자의 제조가 가능한 것을 특징으로 한다.

[0043] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0044] <실시예>

[0045] 실시예 1. 초음파 분무 열분해 방법을 이용한 $SrSe:Eu^{2+}$ 형광체의 합성

[0046] $SrSe:Eu^{2+}$는 전구체로 $Sr(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 사용하여 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 합성하였다. Eu 이온의 도핑 농도를 Sr 이온 대비 5 몰%로 하였다.

[0047] 상기 $Sr(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 증류수에 용해시켜 0.01 M의 분무용액을 만든 이후에, 1.7 MHz 진동자 6 개를 이용하여 액적을 제조하였다. 상기 액적을 40 ℓ/분의 속도의 질소운반가스를 이용하여 반응기로 이동시켰으며, 상기 반응기 튜브의 직경은 40 ㎜, 길이는 700 ㎜이고, 그 온도는 600 ℃이다.

[0048] 상기 반응기에서 형성된 입자는 백필터를 통하여 포집하였고, 이후 입자의 결정성 향상 및 Eu^{3+}의 Eu^{2+}로의 환원을 위하여 H/N(5/95) 분위기에서 950 ℃에서 2 시간 동안 열처리하였다.

[0049] 상기 실시예 1에서 합성한 $SrSe:Eu^{2+}$ 형광체 입자의 형성을 하기 도 3a에서 나타난 바와 같이, SEM 이미지로서 확인하였고, 구형의 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 실시예 1에서 합성한 $SrSe:Eu^{2+}$ 형광체 입자에 대해서 XRD 패턴에서도 충분히 결정성을 가지며, 미반

응물이나 중간 생성물이 거의 없음을 확인할 수 있다.

[0051] 실시예 2. 초음파 분무 열분해 방법을 이용한 $Ca_{0.8}Zn_{0.2}Se:Eu^{2+}$ 형광체의 합성

[0052] $Ca_{0.8}Zn_{0.2}Se:Eu^{2+}$는 전구체로 $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 사용하여 초음파 분무 열분해 방법을 이용하여 합성하였다. Eu 이온의 도핑 농도를 Ca과 Zn 이온 대비 5 몰%로 하였다.

[0053] 상기 $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 증류수에 용해시켜 0.01 M의 분무용액을 만든 이후에, 1.7 MHz 진동자 6 개를 이용하여 액적을 제조하였다. 상기 액적을 40 ℓ/분의 속도의 질소운반가스를 이용하여 반응기로 이동시켰으며, 상기 반응기 튜브의 직경은 40 ㎜, 길이는 700 ㎜이고, 그 온도는 600 ℃이다.

[0054] 상기 반응기에서 형성된 입자는 백필터를 통하여 포집하였고, 이후 입자의 결정성 향상 및 Eu^{3+}의 Eu^{2+}로의 환원을 위하여 H/N(5/95) 분위기에서 950 ℃에서 2 시간 동안 열처리하였다.

[0055] 상기 실시예 1에서 합성한 $SrSe:Eu^{2+}$ 형광체 입자의 형성을 하기 도 4에서 나타난 바와 같이, SEM 이미지로서 확인하였고, 구형의 입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0056] 실시예 3 내지 6.

[0057] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하고, 다만 Zn의 함량비를 상기 20 mol%가 아닌, 10 mol%(실시예 3), 30 mol%(실시예 4), 40 mol%(실시예 5), 50 mol%(실시예 6)으로 하여 제조하였다.

[0058] 상기 실시예 2 내지 6에 대해서 각각 발광세기를 비교하였고, 그 결과를 하기 도 5에 나타내었다. 하기 도 5에 나타난 바와 같이, Zn의 함량비 20 mol%인 경우에 가장 우수한 발광 효율을 보였다.

[0059] 실험예 1.

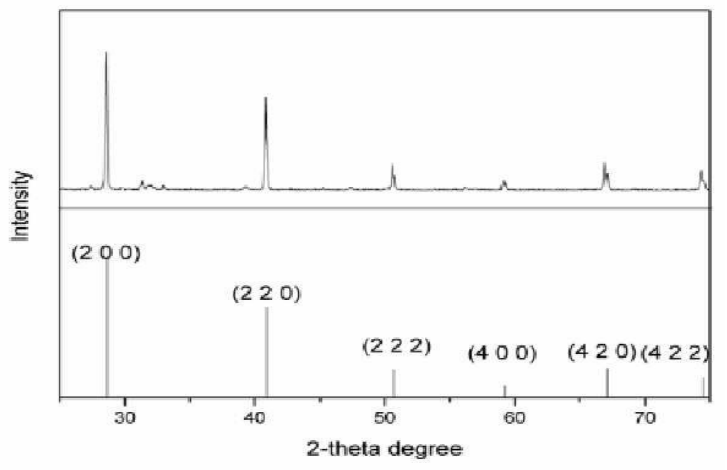
[0060] 상기 실시예 1에 따라 제조한 $Ca_{0.8}Zn_{0.2}Se:Eu^{2+}$ 형광체와 청색 InGaN LED와 결합하여 제작한 소자에 대한 460 ㎚에서 측정한 특성 결과를 하기 도 6에 나타내었고, 20 ㎃에서 색좌표(0.5353, 0.3026)으로 적색 발광을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0061] 비교예 1.

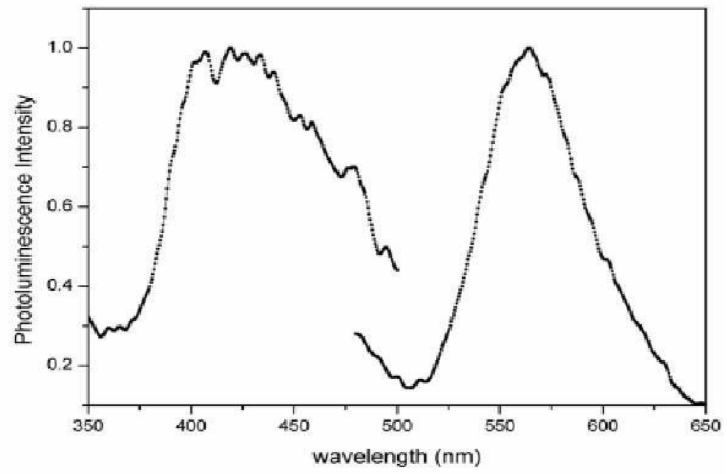
[0062] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전구체 및 활성제를 $Sr(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$로 사용하여 $SrSe:Eu^{2+}$ 형광체 입자를 합성하였고, 다만, 실시예 1과 같이 초음파 분무 열분해 방법이 아닌 고상법으로 합성하였다. $Sr(NO_3)_2$, SeO_2 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$를 증류수에 용해시킨 후 80-100 ℃에서 건조시켰고, 이후 1200-1400 ℃에서 3-4 시간 동안 반응시켜서 합성하였다.

도면

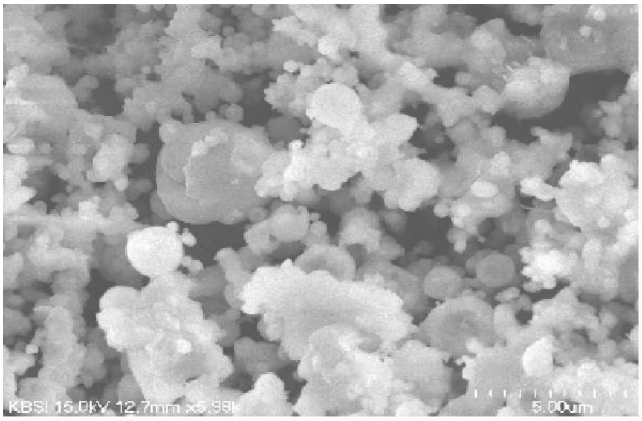
도면1



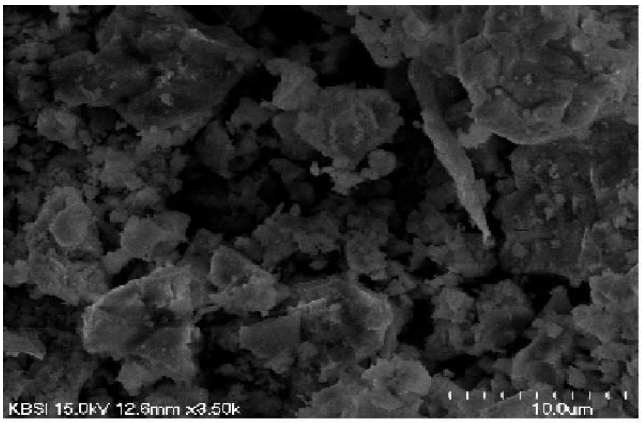
도면2



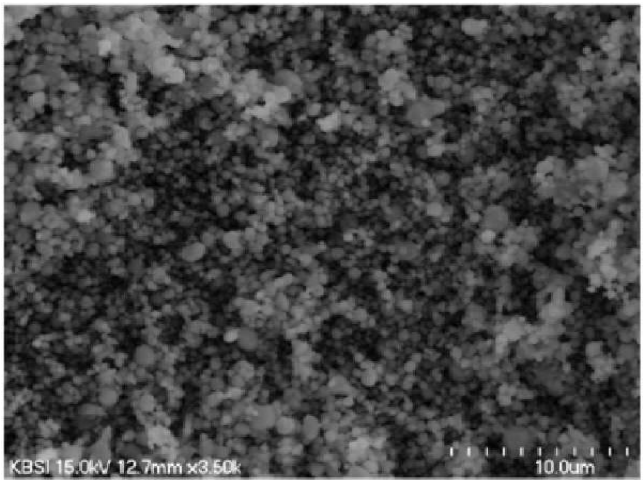
도면3a



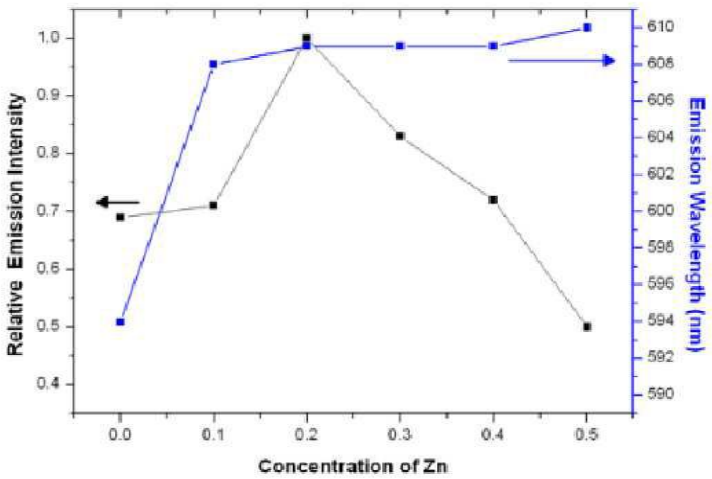
도면3b


KBSI 15.0kV 12.8mm x3.50k
10.0um

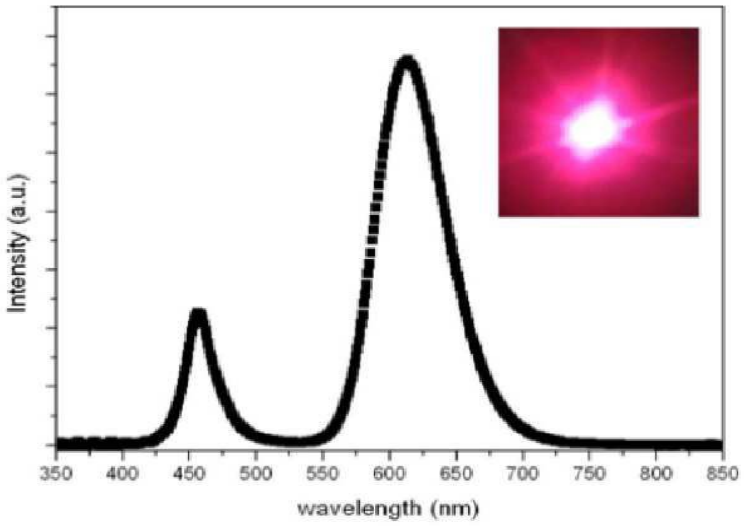
도면4


KBSI 15.0kV 12.7mm x3.50k
10.0um

도면5


Relative Emission Intensity
Emission Wavelength (nm)
Concentration of Zn
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
610
608
606
604
602
600
598
596
594
592
590
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5

도면6


Intensity (a.u.)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
850
wavelength (nm)