



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|                      |           |             |
|----------------------|-----------|-------------|
| (51) 。 Int. Cl.      | (45) 공고일자 | 2007년06월14일 |
| C09K 11/71 (2006.01) | (11) 등록번호 | 10-0726973  |
| C09K 11/61 (2006.01) | (24) 등록일자 | 2007년06월04일 |

|           |                 |           |
|-----------|-----------------|-----------|
| (21) 출원번호 | 10-2006-0018686 | (65) 공개번호 |
| (22) 출원일자 | 2006년02월27일     | (43) 공개일자 |
| 심사청구일자    | 2006년02월27일     |           |

(73) 특허권자                      한밭대학교 산학협력단  
                                        대전 유성구 덕명동 산16-1

(72) 발명자                        박인용  
                                        대전광역시 유성구 전민동 464-1 엑스포아파트 405동 401호

(74) 대리인                        권오식  
                                        김종관  
                                        박창희

(56) 선행기술조사문헌                      대한민국공개특허공보 제2000-34331호  
                                        일본공개특허공보 2005-60468호

심사관 : 이옥주

전체 청구항 수 : 총 2 항

## (54) 청색 발광 형광체 및 그 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 화학식  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$  (여기서,  $0 < x \leq 0.2$ 임)로 표시되는 칼슘 포스페이트계 청색 형광체 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 청색 형광체는 300 내지 410nm의 자외선 영역에서 높은 흡수 피크를 나타내며, 유로피움을 부활제로 포함하며 발광휘도가 우수하여 자외선 발광소자에서 고효율 청색 형광물질로 적용될 수 있다.

### 대표도

도 2

### 특허청구의 범위

청구항 1.  
삭제

청구항 2.

칼슘 화합물 및 유로피움 화합물을 증류수에 용해시켜 칼슘/유로피움 수용액을 만드는 단계;

인산암모늄, 인산수소암모늄 또는 인산이수소암모늄로부터 선택되는 인 화합물을 증류수에 용해시켜 인 수용액을 만드는 단계;

상기 칼슘/유로피움 수용액과 상기 인 수용액을 칼슘 및 유로피움의 합과 인의 몰비를 1.8 내지 2.6으로 반응시켜 침전물을 얻은 후, 상기 침전물을 포함한 수용액을 가열하여 수분을 증발시키거나 또는 동결건조하여 분말을 얻는 단계;

상기 분말을 환원 분위기에서 800℃ 내지 1000℃에서 1시간 내지 5시간 열처리하는 단계;

상기 열처리가 끝난 분말을 증류수로 세척하여 칼슘 할로인산염계 청색 형광체를 얻는 단계를 포함하여 제조되며

상기 칼슘 할로인산염계 청색 형광체가 하기의 화학식 1인 것을 특징으로 하는 장파장 자외선용 칼슘 할로인산염계 청색 형광체의 제조방법.

화학식 1



상기 식에서,  $0 < x \leq 0.20$ 이다.

### 청구항 3.

제2항에 있어서,

상기 칼슘 및 유로피움 화합물이 염화물인 것을 특징으로 하는 장파장 자외선용 칼슘 할로인산염계 청색 형광체의 제조방법.

### 청구항 4.

삭제

명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 장파장 자외선용 청색 형광체 및 그의 제조방법에 관한 것으로 보다 구체적으로는 칼슘 유로피움 할로인산염을 결정상으로 하는 형광체로 장파장 자외선용 청색 형광체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

청색, 녹색 또는 적색의 발광 다이오드(light emitting diode; LED)를 제조하기 위해서는 InGaN, GaN, GaAs 등의 기판을 각각 제조하여 서로 다른 반도체 박막을 활용하여야 하기 때문에, LED 제조 공정에 투자비가 많이 들고 제조 단가가 비싸지는 문제점이 있다. 따라서 한 종류의 반도체 박막을 이용하여 청색, 녹색 및 적색 발광을 하는 LED를 제조할 수 있다면 공정이 간단해지고 제조비용 및 투자비용을 획기적으로 줄일 수 있다. LCD(liquid crystal display)용 후면광원(backlight)으로 각광받고 있는 백색 LED는 청색 또는 자외선과 같은 단파장 영역의 LED에 야그(yttrium aluminum garnet, YAG)계,  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  형광체가 개시되어 있으나, 청색 LED를 활용한 백색 LED는 여기원으로 450nm의 파장

을 가지며, 이에 적합한 형광물질이 한정되므로, 예를 들면, YAG:Ge,  $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$  등을 이용한 백색 LED만을 구현할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 UV LED를 활용하여 청색, 녹색, 적색 및 백색 LED를 개발하려는 노력이 활발하며, 이러한 UV LED의 응용에 있어서, 즉 360 내지 420nm 범위의 여기원에서 발광효율이 우수한 청색, 녹색 및 적색 형광물질의 개발이 시급하다.

또한 청색 형광물질은 청색 및 백색 LED 뿐만 아니라 능동 발광형 액정 디스플레이에서는 액정의 보호를 위해 장파장 UV를 후면광원으로 사용하여야 하므로 장파장 UV에서 효율이 우수한 형광물질은 능동 발광형 액정 디스플레이 개발에 있어서도 매우 중요하다. 현재 254nm 및 365nm의 중·장파장 UV용으로 개발된 청색 형광물질로서  $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 이 개발되었고, 대한민국공개특허공보 제94-20463호에는 고연색 3파장형 형광램프용 청색발광 형광체로서  $(\text{Sr}_a\text{Ba}_b\text{Ca}_c)_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_d$  ( $0.5 \leq a \leq 0.9$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.3$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.4$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.1$ )의 형광물질을 제시하고 있으나, 상기 청색 형광물질들은 장파장 UV에서 발광 강도가 저하되는 문제점이 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 칼슘 할로인산염에 활성제로 유로피움을 첨가하여 장파장 UV LED, 능동 발광형 액정 디스플레이용 및 램프용 등으로 적합한 고효율 청색 형광체를 제공하는 것이다.

### 발명의 구성

본 발명에서는 화학식  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$  ( $0 < x < 0.2$ )로 표시되는 장파장 자외선용 칼슘 할로인산염계 청색 형광체 및 이의 제조방법 및 상기의 형광체를 포함하는 자외선 발광소자(LED)를 제공한다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 따른 화학식  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$  ( $0 < x < 0.2$ )로 표시되는 장파장 자외선용 칼슘 할로인산염계 청색 형광체는 형광체 원료로서 칼슘, 유로피움 화합물을 용매인 증류수에 용해시키고, 다른 용기에는 인 화합물을 증류수에 용해시킨 후, 이 두 용액을 반응시켜 침전물을 얻는다. 이 침전물을 증발 내지는 동결건조시켜 얻어진 분말을 800℃ 내지 1000℃ 범위에서 1시간 내지 4시간 동안 환원분위기 하에서 소성한 후 증류수로 수회 세척하여 마이크로미터 크기의 청색 분말 형광체를 제조할 수 있다.

상기 제조방법에 있어서, 원료물질인 칼슘 및 유로피움 화합물로서는 이들의 염화물, 질산염, 초산염, 탄산염, 수산화물, 또는 황산염이 바람직하고, 인 화합물로서는 인산암모늄(ammonium phosphate), 인산수소암모늄(ammonium hydrogen phosphate), 인산이수소암모늄(ammonium dihydrogen phosphate) 또는 인산이 바람직하며, 클로린(Cl)은 상기 금속 화합물, 즉 칼슘 및 유로피움 화합물의 일부를 그의 염화물로 사용하여 공급할 수 있다.

상기 형광체 원료물질을 이용한 형광체 분말 제조에 있어서, 암모늄 포스페이트를 이용하는 일반적인 고상법이나 액상법 등이 모두 적용될 수 있으나, 바람직하게는 액상법이 좋다. 고상법에 비해 액상법은 원자크기 상태에서 각 성분이 균질하게 혼합되어 결정상 및 결정입자의 조절이 용이하여 보다 규칙적인 형상의 형광체 입자를 얻을 수 있어, 이를 소자에 적용할 경우, 도포 및 발광 특성에서 우수하다.

상기와 같이 수득된 형광체 분말의 소성 공정은 1 내지 20% 수소와 80 내지 99% 아르곤 혹은 질소의 혼합 가스를 유량 10 내지 100 ml/min의 존재하에 수행되며, 이때 유로피움이 3가에서 2가로 환원된다.

본 발명의 방법에 따라 제조된, 상기 화학식 1로 표시되는 칼슘 할로인산염 청색 형광체는 형광체 모체인 칼슘 할로인산염에 활성제로 유로피움을 첨가함으로써 종래의 칼슘 바륨스트론튬 할로인산염 청색 형광체에 비해 300 내지 410nm 범위의 장파장 자외선 영역에서 고효율 발광 특성을 나타낸다.

본 발명은 또한 상기 장파장 자외선용 칼슘 할로인산염계 청색 형광물질을 포함하는 장파장 자외선 발광소자(LED)를 제공한다. 칼슘 할로인산염을 기본으로 하고 유로피움 성분이 도핑된 본 발명의 청색 형광체는 UV LED 및 능동 발광형 액정 디스플레이에 적용되었을 때 높은 발광효율을 가진다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

## 실시예

### 실시예 1: $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$ 형광체의 제조

원료물질로서,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{H}_3\text{PO}_4$  염들을 증류수에 혼합시켜 농도가 1M이 되도록 용액을 제조하였고, 암모니아수를 물로 희석하여 1M이 되게 제조하였다. 다음으로 이들 염 용액을 자력교반기로 교반하면서 암모니아수 용액을 첨가하거나 암모니아수 용액을 교반하면서 염 용액을 첨가하는 방법 등 두 가지 중 한 가지를 이용함으로써 백색 침전물이 생성된다. 생성된 침전물을 포함하는 용액을 가열장치가 부착된 자력교반기에 의하여 가열됨으로서 수분이 증발되어 백색 분말내지는 덩어리 상태의 물질이 얻어진다. 생성된 분말들을 알루미늄 보트에 넣고 환원분위기가 가능한 전기로에 장입하고 4% 수소/아르곤 혼합 가스를 30 ml/min로 흘려주면서 유로피움(Eu)이 3가에서 2가로 환원되도록 분위기를 조성하면서 800 °C 내지 1000 °C에서 1시간 내지 5시간 동안 열처리를 실시하였다. 이때, (Ca+ Eu)와 P의 몰비를 1.8에서 2.6까지 변화시키고, 활성물질인 유로피움의 첨가량(x)을 0.02에서 0.20까지 변화시키면서 형광체 입자를 제조하였다.

상기와 같이 제조된 형광물질 중 일부에 대하여 상대적인 발광 세기를 380nm의 자외선 파장을 사용하여 측정하였다.

### 실시예 2: $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$ 형광체의 제조

원료물질로서,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 을 사용한 것을 제외하고는, 비교실시예 1과 동일한 방법에 의해 백색 분말의 침전물을 얻는 과정은 동일하며, 이들 침전물이 포함된 용액을 증발시키는 방법은 비교실시예 1과 동일한 증발방법 내지는 동결건조 방법을 이용하여 형광체 입자를 제조하기 위한 전구체(precursor)를 얻는다.

상기 비교실시예 1과 마찬가지로, 칼슘 및 유로피움과 인의 몰비의 변화에 따른 형광물질의 상대적인 발광 세기를 각각에 대해 측정하였으며, 그 결과를 도2에 나타내었다. 도 3에 (Ca+ Eu)와 P의 몰비가 2.2이고 유로피움의 첨가량(x)이 0.06인 형광물질( $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$ ) 분말의 주사전자현미경(SEM)사진을 나타내었다.

### 실시예 3: 형광물질의 발광 특성

실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 형광물질들의 200 내지 425nm 사이에서의 흡수 스펙트럼을 도 4에 나타내었다.

도 4의 흡수 스펙트럼에서, 비교실시예 1 및 2의 형광물질은 300nm 내지 410nm의 중·장파장 UV에서 높은 흡수 피크를 보이며, 370nm에서 흡수 피크가 최대를 나타내고 있다. 그러나, 종래 기술의 고연색 3파장형 형광램프용 청색발광 형광체  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{+2}$ 의 흡수피크의 형태는 비교실시예 1 및 2의 형광물질과 비슷하나 강도가 낮게 나타났다. 따라서  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$  는 300nm에서 410nm 사이에서 다량의 자외선을 방출하는 여기 에너지를 사용하는 응용 분야에 있어서 중요한 청색 형광물질로 사용될 수 있다.

## 발명의 효과

이상에서 상술한 바와 같이, 본 발명의 청색 전기발광소자 및 그 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.

$\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$  형광체는 300 내지 410nm의 중·장파장 자외선 영역, 특히 370nm 근처에서 월등히 높은 흡수 피크를 가지며, 종래의 청색 발광 형광체인  $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{+2}$ 에 비해 휘도가 최대 1.5배 이상 높기 때문에 자외선 발광소자의 고효율 청색 형광물질로 적용될 수 있으며, 이를 활용한 능동 발광형 액정디스플레이에 적합하다.

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 비교실시에 1에 따른 청색 형광체  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$ 에 대한 X선 회절 그래프이고,

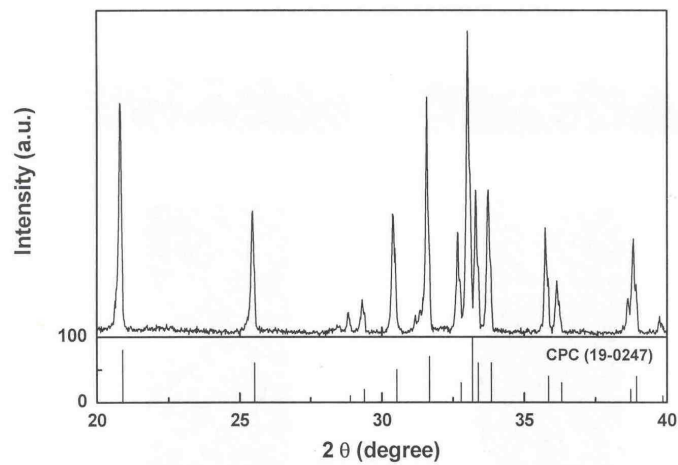
도 2는 본 발명의 실시예에 따른 청색 형광체  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$ 와 시판용 청색 형광체  $(\text{Ca},\text{Ba},\text{Sr},\text{Eu})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 에 대한 380nm의 여기파장을 사용한 광 발광 스펙트럼이고,

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 청색 형광체  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$  분말의 주사전자현미경(SEM) 사진이고,

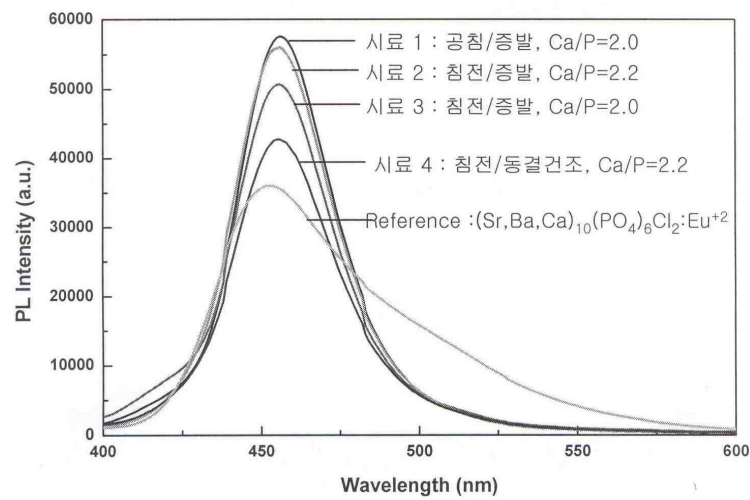
도 4는 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 청색 형광체  $\text{Ca}_{2-x}\text{PO}_4\text{Cl}:\text{Eu}_x^{2+}$ 와 시판용 청색 형광체  $(\text{Ca},\text{Ba},\text{Sr},\text{Eu})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$ 에 대한 광 흡수 스펙트럼이다.

도면

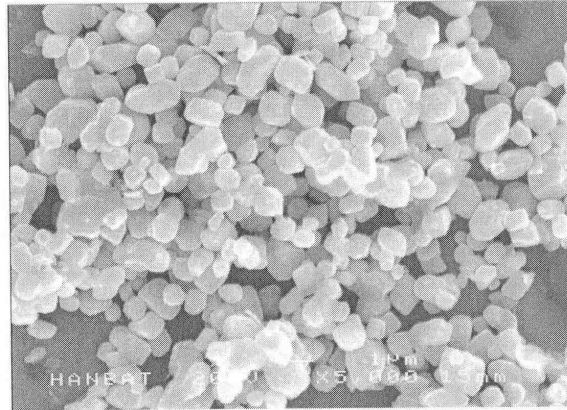
도면1



도면2



도면3



도면4

