(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0046840
(43) 공개일자 2022년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) *B82Y 20/00* (2017.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/7706 (2021.01)
C09K 11/7731 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0129999
(22) 출원일자 2020년10월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
김종수
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교대연캠퍼스 B21 가온관 903호
박재홍
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교대연캠퍼스 B21 가온관 903호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
오위환, 나성곤, 정기택

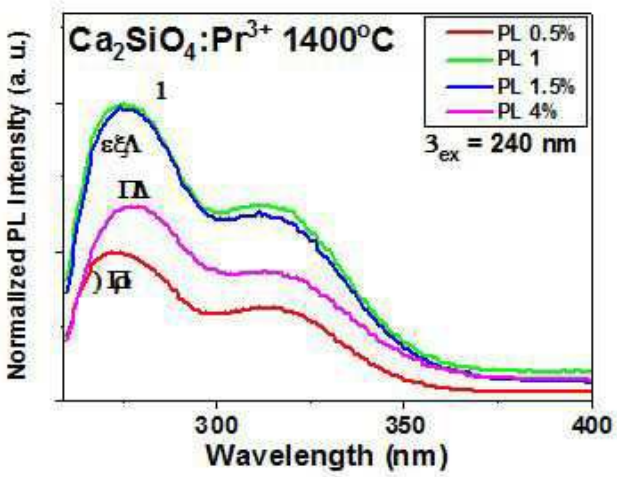
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **자외선-C 발광 프라세오디뮴(Pr)을 활성화제로 사용하는 칼슘실리케이트 형광체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 자외선-C 발광 알카리토실리케이트 중 칼슘실리케이트 형광체에 관한 것으로, 보다 자세하게는 칼슘 및 실리케이트를 포함하고, 프라세오디뮴(Pr)을 활성화제로 사용하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
B82Y 20/00 (2013.01)
(72) 발명자
강현우
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교대연캠퍼스 B21 가온관 903호
정현돈
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교대연캠퍼스 B21 가온관 903호

안타릭사 기안
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교대연캠퍼스 B21 가온관 903호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345288925
과제번호	2018R1D1A1A02086123
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	대면적 UVC 발광 실리콘기반 무기전계발광소자
기 여 율	1/1
과제수행기관명	부경대학교
연구기간	2019.11.01 ~ 2021.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 자외선-C 발광 알카리토실리케이트인 칼슘실리케이트 형광체:

[화학식 1]

$Ca_{2-x}SiO_4:xPr^{3+}$

상기 식에서, x는 0.001≤x≤0.200의 범위를 가진다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 x는 0.005≤x≤0.020의 범위인 것을 특징으로 하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 형광체를 240nm 내외의 UV 및 140-180 nm 내외의 진공자외선 (VUV)로 여기시 240-380 nm 영역의 UV 발광하는 것을 특징으로 하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체.

청구항 4

a) 칼슘(Ca) 화합물, 실리콘(Si) 화합물, 프라세오디뮴(Pr) 화합물 및 규산염 포함 화합물을 혼합하는 단계; 및

b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 900 내지 1400℃에서 1~10시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 따른 형광체를 자외선-C 발광용으로 적용한 진공자외선 (VUV) 램프.

청구항 6

제1항에 따른 형광체를 자외선-C 발광용으로 적용한 분말형 무기전계발광소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체에 관한 것으로, 보다 자세하게는 칼슘 및 실리케이트를 포함하고, 프라세오디뮴(Pr)을 활성화제로 사용하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자외선 영역(400~200 nm)을 자외선-A (400~315 nm), 자외선-B (315~280 nm), 자외선-C (280~200 nm)와 같이 세 가지 영역으로 구분되며 해당 영역에 따라 응용분야가 다르다. 자외선-A (400~315 nm)영역은 자외선 영역 중 가장 긴 파장으로 투과성이 우수하다. 자외선-B (315~218 nm)영역은 바이오 영역에서 치료의 목적으로 주로 쓰이며, 본 발명에 해당하는 자외선-C 영역은 공기, 물, 살균, 폐수처리, 일상생활의 세균 및 미생물을 박멸하는 등의 용도로 활용이 가능하다.

[0003] 최근 식수 및 폐수처리에 관해서 2020년부터 수은램프의 사용금지로 인하여 이를 대체 할 부분으로 쟁점이 되고 있는데, 특히 자외선-C 영역의 파장(wavelength)은 미생물 박멸은 물론이고 공기, 표면의 살균처리에서도 효과가 있으므로 수요가 점점 증가하고 있지만, 수은램프를 대체하기 위해서는 더욱 많은 수요가 일어날 것으로 보인다.

[0004] 수은램프를 대체하기 위해서는 자외선-C 영역에 주 발광 피크를 가지는 형광체가 필수적이며, 보편적으로 실리케이트(silicate) 형광체인 Y_2SiO_5:Pr, $Y_2Si_2O_7$:Pr와 포스페이트(phosphate) 형광체인 YPO_4:Pr, $LaPO_4$:Pr는 VUV(150~200 nm, 진공자외선) 여기시 강한 자외선-C 영역의 광 발광을 발생시키는 것으로 알려져 있다 [특허 문헌 1-4]. 상기 특허에 사용된 프라세오디뮴(Pr)은 d-4f 천이에 의한 자외선-C 영역 발광이 일어난다. 또한 f-f 천이에 의한 가시광 영역의 발광을 동반한다.

[0005] 또한, 한국 특허 10-2013-0061893에 따르면 종래의 형광체 YPO4:Pr나 LaPO4:Pr는 자외선-C 발광 효율이 높지 못하여 상용화에 어려움이 많고, 발광 휘도 조절 또한 쉽지 않다는 점들이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국 등록 특허 US 7,396,491

(특허문헌 0002) 미국 등록 특허 US 7,238,302

(특허문헌 0003) 한국 공개 특허 10-2006-0076224

(특허문헌 0004) 한국 공개 특허 10-2013-0061893

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 기존의 프라세오디뮴이 도핑된 기존의 실리케이트 및 포스페이트 형광체의 단점을 해결하기 위한 것으로써, 프라세오디뮴 알카리토실리케이트 형광체를 사용함으로써 자외선-C 영역의 광 발광 효율을 높이고, 원재료(raw materials)의 최소화 및 공정의 간소화를 이루는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 알카리토실리케이트인 칼슘실리케이트 형광체를 이용한 가시광 또는 UV 광원을 이용하여 자외선-B, 자외선-C 영역에서 활용 가능한 모든 영역의 장치에 제공하는 것을 목적으로 한다. 종래의 자외선 발광 형광체로 실리케이트 및 포스페이트계가 많이 존재하며, 활성체로는 Pr, Pb, Bi등이 대부분이다.

[0009] 본 발명은 친환경적인 알카리토실리케이트인 칼슘실리케이트를 적용하여, 원재료의 재료를 줄여 비용을 절감하고, 무해한 재료를 채용하였다. 또한, 광 추출효율이 높으며, 폭 넓은 분야의 자외선 광원이 필요로 하는 램프에 적용이 가능한 것을 달성하였다.

과제의 해결 수단

[0010] 한편으로, 본 발명은

[0011] 하기 화학식 1로 표시되는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체를 제공한다:

[0012] [화학식 1]

[0013] $Ca_{2-x}SiO_4:xPr^{3+}$

[0014] 상기 식에서, x는 $0.001 \leq x \leq 0.200$의 범위를 가진다.

[0015] 다른 한편으로, 본 발명은

[0016] a) 칼슘(Ca) 화합물, 실리콘(Si) 화합물, 프라세오디뮴(Pr) 화합물을 혼합하는 단계; 및

[0017] b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 900 내지 1400℃에서 1~10시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 다른 한편으로, 본 발명은

[0019] 상기 자외선-C 발광 실리케이트 형광체를 포함하는 UV 발생 램프를 제공한다.

[0020] 다른 한편으로, 본 발명은

[0021] UV 발생 램프를 포함하는 자외선 발생 살균 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 형광체는 가시광 또는 UV 광원을 이용하여 자외선-B, 자외선-C 영역에서 활용 가능한 모든 영역의 장치에 적용 가능하며, 친환경적인 알카리토실리케이트인 칼슘실리케이트를 적용하여, 원재료의 재료를 줄여 비용을 절감할 수 있다. 기존 보고된 Y_2SiO_5:Pr, YPO_4:Pr, YBO_4:Pr 등의 형광체를 대체할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 형광체의 자외선 영역 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다; 합성온도 (1200 및 1400도)에 따른 휘도 변화.

도 2는 본 발명에 따른 형광체의 가시광 영역 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다; 합성온도(1200 및 1400도)에 따른 휘도 변화.

도 3은 본 발명에 따른 Pr 함유비율에 따른 휘도변화 확인을 위한 PL(photoluminescence) 세기에 대한 발광 스펙트럼이다; 발광휘도는x=0.01에서 최고를 보임.

도 4는 VUV 여기시 자외선 및 가시광 영역의 발광 스펙트럼이다 (1400도 합성샘플, x=0.01).

도 5는 1200도 샘플의 x-선 회절 패턴 (XRD) 패턴이다; 표준 Ca_2SiO_4 (ICSD #86-0396)과 일치함 (x=0.01 샘플)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체에 관한 것이다:

[0026] [화학식 1]

[0027] $Ca_{2-x}SiO_4:xPr^{3+}$

[0028] 상기 식에서, x는 $0.001 \leq x \leq 0.200$의 범위를 가진다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 x는 $0.005 \leq x \leq 0.020$의 범위를 갖는 것이 바람직하다. 상기 x의 값이 0.005보다 작으면 형광체 제조 시에 Pr^{3+}의 조절이 어려워지고, 더불어 형광체의 활성화 비율이 낮아진다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 형광체는 상기와 같은 범위에서, 220~240 nm의 UVC 또는 140~200 nm의 VUV 여기시 발광하게 된다.

[0031] 또한, 본 발명에 따른 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체의 제조방법은,

[0032] a) 칼슘옥사이드(CaO), 실리콘옥사이드(SiO_2), 프라세오디뮴옥사이드(Pr_6O_{11})를 혼합하는 단계; 및

[0033] b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 900 내지 1400℃에서 1~10시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 또한 본 발명은 a) 칼슘(Ca) 화합물, 실리콘(Si) 화합물, 프라세오디뮴(Pr) 화합물 및 규산염 포함 화합물을 혼합하는 단계; 및 b) 상기 a) 단계에서 혼합된 혼합물을 900 내지 1400℃에서 1~10시간 동안 소성하는 단계를 포함하는 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체의 제조방법에 있어서,

[0035] 상기 칼슘(Ca) 화합물은 칼슘의 산화물, 질산염, 황산염, 탄산염 또는 할로겐화물 중 어느 하나이고, 상기 실리콘(Si) 화합물은 실리콘의 산화물, 질산염, 황산염, 탄산염 또는 할로겐화물 중 어느 하나이고, 프라세오디뮴(Pr) 화합물은 프라세오디뮴(Pr)의 산화물, 질산염, 황산염, 탄산염 또는 할로겐화물 중 어느 하나인 것이 바람직하다. 또한, 상기 칼슘(Ca) 산화물은 칼슘옥사이드(CaO)이고, 상기 실리콘(Si) 산화물은 실리콘옥사이드(SiO_2)이고, 상기 프라세오디뮴(Pr) 산화물은 프라세오디뮴옥사이드(Pr_6O_{11})인 것이 가장 바람직하다.

[0036] 또한, 상기 혼합물은 1회 또는 수회의 소성 단계로 소성될 수 있고, 상기 소성 조건은 약 900 내지 1400℃의 온

도 하에서 약 1 내지 10시간 동안 공기조건에서 연소시키는 것이 바람직하다.

[0037] 상기 칼슘옥사이드(CaO), 실리콘옥사이드(SiO_2)이고, 프라세오디뮴옥사이드(Pr_6O_{11}) 분말을 당량비에 맞추어 혼합 후 고온의 열처리를 통하여 형광체 분말로 합성할 수 있으며, 이때 칼슘은 스트론튬(Strontium), 바륨(Barium)으로 치환 가능하고, 프라세오디뮴은 네오디뮴(Neodymium)과 Co-doping 하거나, 세륨(Cerium), 유로퓸(Europium)으로 치환 가능하다.

[0038] 본 발명의 제조방법에 따르면, 상기 칼슘 화합물은 프라세오디뮴 화합물의 사용량을 조절하여 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체에 포함되는 Ca와 Pr의 상대적인 비율을 조절할 수 있으며, 이러한 조절을 통하여, 제조된 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체의 자외선-C 영역의 발광 휘도 조절이 가능하므로, 자외선-C 영역에서 발광 효율이 뛰어난 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체를 제공할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 자외선-C 발광 실리케이트 형광체를 포함하는 UV 발생 램프를 제공한다.

[0040] 상기 UV 발생 램프는 상기 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체를 램프에 도포하여 제조할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은 UV 발생 램프를 포함하는 자외선 발생 살균 장치를 제공한다.

[0042] 본 발명의 UV 발생 램프와 이를 포함하는 UV 발생 의료 장치, UV 발생 미용 장치는 상기의 일례에 한정되는 것이 아니고, 다양한 모습으로 적용될 수 있다.

[0043] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예, 비교예 및 실험예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0044] **실시예 1 내지 4: UV-C 발광 칼슘실리케이트 형광체의 농도 최적화**

[0045] 칼슘옥사이드(CaO), 실리콘옥사이드(SiO_2), 프라세오디뮴옥사이드(Pr_6O_{11})을 각각 하기 표 1과 같이 몰비에 따라 무게를 측정하여 혼합 후, 혼합물을 알루미나 도가니(Alumina Crucible)에 넣은 후 1200, 1400℃의 온도하에서 4시간 동안 소성 후, 화학식 Ca_2-xSiO_4:xPr^{3+}로 표시되는 조성의 다수개의 형광체를 하기 표 1과 같이 제조하였다.

표 1

[0046]

표 1	mole of Ca	mole of Pr	$Ca_{2-x}SiO_4:{}_xPr^{3+}$
실시 예 1	0.995	0.005	$Ca_{2-0.005}SiO_4:0.005Pr^{3+}$
실시 예 2	0.990	0.010	$Ca_{2-0.010}SiO_4:0.010Pr^{3+}$
실시 예 3	0.985	0.015	$Ca_{2-0.015}SiO_4:0.015Pr^{3+}$
실시 예 4	0.960	0.040	$Ca_{2-0.040}SiO_4:0.040Pr^{3+}$

[0047] 상기 실시예 1과 2, 3 그리고 4의 Pr 함유비율에 따른 휘도변화 확인을 위한 PL(photoluminescence) 세기에 대한 발광 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이, 농도소광 효과에 따라 Pr 함유비율에 따른 자외선-C 영역의 빛의 발광을 조절할 수 있고, x= 0.010 mole를 적용한 실시예 2의 발광 스펙트럼의 휘도가 우수한 것을 알 수 있었다.

[0048] 상기 실시예 2의 비율의 형광체의 PL(photoluminescence) 스펙트럼을 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타난 바와 같이, 발광 휘도가 우수한 x= 0.01 를 비교하였으며 1200 ℃대비 1400 ℃에 합성된 실리케이트 형광체가 우수한 것을 알 수 있었다. 가시광 영역인 540 nm의 발광피크를 비교하여 육안상으로 확인을 할 수 있었다.

[0049] 또한, 휘도가 가장 우수한 실시예 2의 구조 분석을 위해 x선 회절 패턴 (XRD)를 측정하였고, 도 5에 나타내었다. 도 5에 나타난 바와 같이, Ca_2SiO_4 화학조성의 monoclinic 결정구조를 확인할 수 있었다.

[0050] **실시예 2: UVC발광 칼슘실리케이트의 진동자외선 (VUV) 발광 시험**

[0051] 수은(Hg)이 들어가지 않은 친환경 VUV 램프 (D2 혹은 X2 excimer)의 적용 가능성을 시험하기 위해 도 4와 같이 VUV PL 스펙트럼을 측정하였다. 도 1에 나타난 바와 같이, 1400 ℃에 합성된 실리케이트 형광체의 발광 휘도가 우수한 것을 확인하여 도 4와 같이 VUV 발광 스펙트럼을 172 nm의 여기광을 사용하여 f-d 천이에 기인한 286 nm 및 f-f 천이에 기안한 590 nm의 주 발광 피크를 가진 것을 확인할 수 있었다.

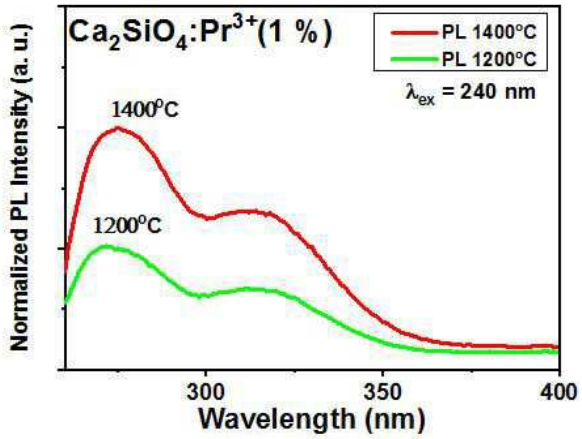
[0052] 본 발명의 자외선-C 발광 칼슘실리케이트 형광체는 VUV여기 하에서 우수한 UVC 발광을 보이며, VUV 램프에 적용이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

[0053] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

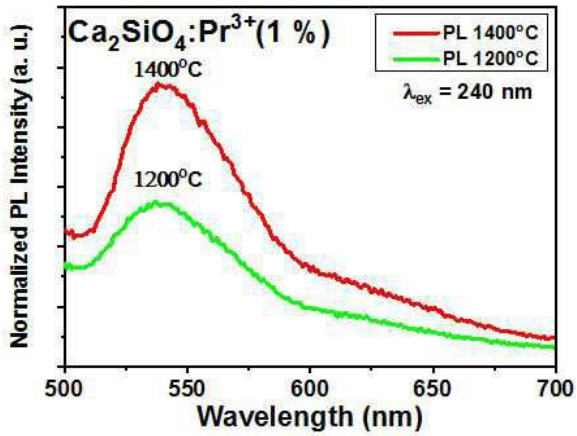
[0054] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

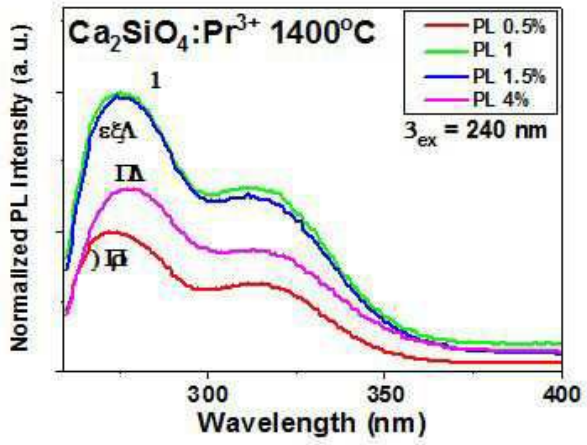
도면1



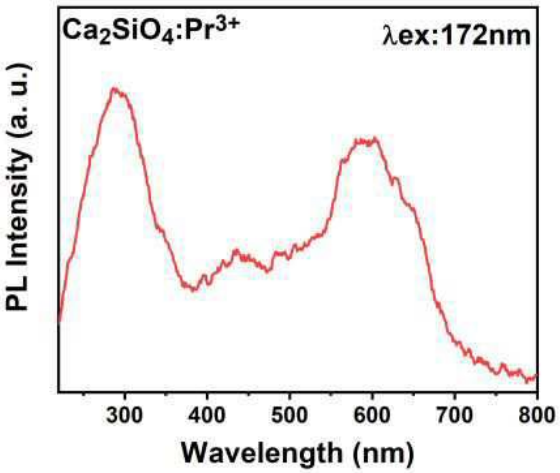
도면2



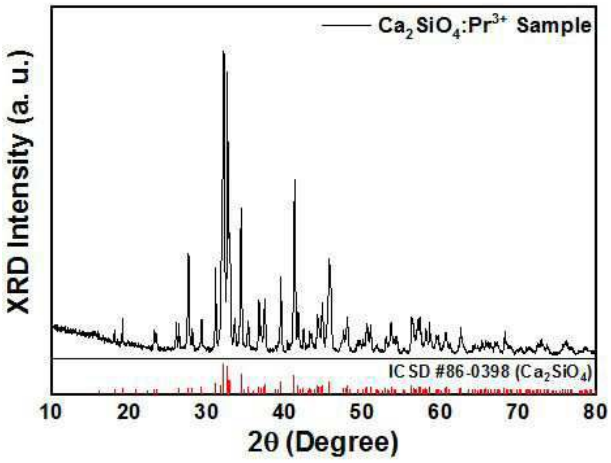
도면3


Ca2SiO4:Pr3+ 1400°C
PL 0.5%
PL 1
PL 1.5%
PL 4%
λex = 240 nm
Normalized PL Intensity (a. u.)
300
350
400
Wavelength (nm)

도면4


Ca2SiO4:Pr3+
λex:172nm
PL Intensity (a. u.)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

도면5


Ca2SiO4:Pr3+ Sample
ICSD #86-0398 (Ca2SiO4)
XRD Intensity (a. u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (Degree)