(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0059383
(43) 공개일자 2009년06월11일

(51) Int. Cl.
C09K 11/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0126211
(22) 출원일자 2007년12월06일
심사청구일자 2007년12월06일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내
(주)아이씨비
부산 남구 용당동 부경대학교 산학협력관 425호
(72) 발명자
김종수
부산광역시 남구 대연동 865-10 (14/6) 황우빌라 211호
박재홍
부산 북구 구포동 53-20 삼경장미아파트 1208호
최남식
부산 동래구 안락2동 충렬아파트 3동 210호
(74) 대리인
특허법인맥

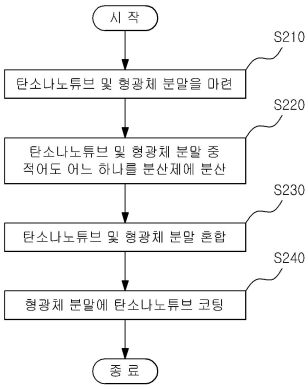
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 탄소나노튜브 형광체 제조방법과, 탄소나노튜브 형광체와,이를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치

(57) 요 약

탄소나노튜브 형광체 제조방법은, 탄소나노튜브와 형광체 분말을 마련하고, 이를 혼합한 후에, 형광체 분말에 탄소나노튜브를 코팅하여 이루어진다. 이에 의하여 열전도도와 전기전도도가 우수하여, 높은 광효율과 수명이 증가된 탄소나노튜브 형광체를 제공할 수 있으며, 이를 전계발광소자 및 전계방출표시장치에 이용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

탄소나노튜브 및 형광체 분말을 마련하는 단계;

상기 탄소나노튜브 및 상기 형광체 분말을 혼합하는 단계; 및

진공 상태에서 열처리하여, 상기 형광체 분말에 상기 탄소나노튜브를 코팅하는 단계;

를 구비하는 탄소나노튜브 형광체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브 및 상기 형광체 분말의 혼합은,

탄소나노튜브와 상기 형광체 분말 중 적어도 어느 하나를 분산제에 분산시켜 혼합하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 형광체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브와 상기 형광체 분말의 중량비는 1: 0.005 내지 1:0.02인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 형광체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 단층 또는 복층으로 형성된 적어도 어느 하나를 이용하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 형광체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 형광체 분말은 Y2O3:Eu3+, Y2O2S:Eu3+, Gd2o2s:Tb3+, ZnS :Cu,Al, Zns:Ag, Cl, Y2SiO5:Tb3+, ZnSiO4:Mn2+, Y3Al5O12:Tb3+, Y3Al3Ga2O12:Tb3+, CaS: Ce3+, MgGa2O4:Eu3+, (Ca, Sr)Y2S4:Eu2+, SrGa2S4:Eu2+, CaAl2S4:Eu2+, BaAl2S4:Eu2+, SrS:Ce3+, SrS:Cu+, SrTiO3:Pr, Zn(Ga, Al)2O4:Mn으로 이루어진 그룹 중 선택된 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브 형광체 제조방법.

청구항 6

상기 제1항 내지 상기 제5항에 따른 탄소나노튜브 형광체 제조방법으로 제조되는 탄소나노튜브 형광체를 이용한 전계발광소자.

청구항 7

상기 제1항 내지 상기 제5항에 따른 탄소나노튜브 형광체 제조방법으로 제조되는 탄소나노튜브 형광체를 이용한 전계방출표시장치.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 형광체를 제조하는 제조방법과, 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체와, 이를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치에 관한 것으로서, 더 구체적으로는, 형광체 분말에 탄소나노튜브를 코팅하여 형광체를 제

조하는 제조방법과, 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체와, 이를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 탄소나노튜브는 탄소 6개로 이루어진 육각형들이 서로 연결돼 관 모양을 이루는 원통형태의 소재이며, 관의 지름이 수 내지 수십 나노미터에 불과하여 탄소나노튜브로 불리운다. 탄소나노튜브는 전기전도도가 구리와 비슷하고, 열전도율은 다이아몬드와 같으며, 강도는 강철의 십만배 이상의 특성을 나타내며, 인장력은 다이아몬드보다 월등하다. 이러한 소재 특성으로 인해 탄소나노튜브는 여러 분야에서 활발한 기술 연구가 이루어 지고 있다. 특히, 두께가 얇고 전력 소모가 적으며 수명을 향상시킬 수 있는 디스플레이를 제조하기 위하여 탄소나노튜브를 형광체에 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

<3> 디스플레이에 사용되는 형광체는 외부에너지를 흡수하여 발광한다. 그러나, 일반적인 형광체는 절연체이기 때문에 포톤, 음극선, 초음파, 화학반응 등에 의한 외부 에너지를 흡수할 경우, 형광체의 발광에 사용되지 않는 나머지 에너지들은 형광체 내부에 대부분 그대로 잔류하게 된다. 이러한 잔류에너지들은 형광체의 발광특성을 저하시키고, 심지어 수명을 단축시키는 원인이 된다. 이는 결국 표시장치의 표시품질을 저하시키고, 제품의 수명을 단축시키게 된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<4> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 일 목적은 열전도도 및 전기전도도가 향상된 탄소나노튜브 형광체 제조방법과, 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체와, 이를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치를 제공하는 것이다.

<5> 또한, 본 발명의 다른 목적은 음극선발광 특성이 향상된 탄소나노튜브 형광체 제조방법과, 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체와, 이를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치를 제공하는 것이다.

<6> 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 수명을 증가시킬 수 있는 탄소나노튜브 형광체 제조방법과, 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체와, 이를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

<7> 상술한 본 발명의 목적들을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 탄소나노튜브 형광체(Phosphor) 제조방법은, 탄소나노튜브 및 형광체 분말을 마련하는 단계와, 탄소나노튜브 및 상기 형광체 분말을 혼합하는 단계와, 진공 상태에서 열처리하여 형광체 분말에 탄소나노튜브를 코팅하는 단계를 구비한다.

<8> 형광체(Phosphor)란, 외부에너지를 흡수하여 가시광을 방출하는 물질을 통틀어 말하며, 이러한 가시광을 방출하는 현상을 발광(Luminescence)이라고 한다. 발광은 형광체에 흡수되는 외부에너지의 형태에 따라 빛(자외선)에 의해서 빛에너지를 방출하는 빛발광(Photoluminescence)과, 전기장(전기에너지)에 의해서 빛에너지를 방출하는 전계발광(Electroluminescence), 음극선(전자)에 의해서 빛에너지를 방출하는 음극선발광(Cathodoluminescence) 등으로 구분한다. 그러나, 상술한 발광은 반응하는 외부에너지의 종류만 다를 뿐이며 모두 외부에너지가 주어져야 발광이 일어나는 공통점이 있다.

<9> 본 발명에 사용되는 형광체 분말은 고상 반응법, 졸겔법, 공침법 및 수열법 중 어느 하나를 이용하여 제조될 수 있으며, Y2O3:Eu3+, Y2O2S:Eu3+, Gd2o2s:Tb3+, ZnS :Cu,Al, Zns:Ag, Cl, Y2SiO5:Tb3+, ZnSiO4: Mn2+, Y3Al5O12:Tb3+, Y3Al3Ga2O12:Tb3+, CaS:Ce3+, MgGa2O4:Eu3+, (Ca, Sr)Y2S4:Eu2+, SrGa2S4:Eu2+, CaAl2S4:Eu2+, BaAl2S4:Eu2+, SrS:Ce3+, SrS:Cu+, SrTiO3:Pr, Zn(Ga, Al)2O4:Mn으로 이루어진 그룹 중 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이때, 형광체 분말은 각각 독특한 색을 나타내는데 상술한 형광체 분말을 구성하는 원자의 주위를 도는 전자가 외부에너지에 의해서 여기(exciting)되는 조건이 상이하기 때문이다. 따라서, 제작자는 원하는 색을 발광하는 형광체 분말을 선택하여 사용할 수 있다.

<10> 탄소나노튜브는 전기방전식(arc-discharge), 레이저 증착식(Laser vaporization), 열화학 기상증착식(Thermal Chemical Vapor Deposition) 및 플라즈마 화학기상증착식(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 등의 방법으로 생산할 수 있으며, 본 발명에서 형광체 분말에 코팅되는 탄소나노튜브는 단층 또는 복층으로 형성된 탄소나노튜브를 이용할 수 있다. 단층의 탄소나노튜브(single-walled nanotube)의 경우 6000W/m K의

열전도도(thermal conductivity)를 나타내며, 복층의 탄소나노튜브(multiwall nanotube)의 경우 3000W/m K의 열전도도를 가진다. 또한, 전기전도도(electric conductivity)가 단층의 탄소나노튜브의 경우에는 0.25mΩcm의 수치를 보인다.

<11> 상술한 바와 같은 탄소나노튜브의 특성으로 인하여, 형광체에 대하여 탄소나노튜브의 코팅량이 증가함에 따라 형광체의 열전도도 및 전기전도도가 향상되고, 형광체의 음극선발광 특성이 향상되며, 특히, 저전압에서의 그 발광특성이 우수하다.

<12> 상술한 탄소나노튜브 및 형광체 분말을 마련한 후에는, 탄소나노튜브 및 형광체 분말을 혼합하는 단계를 거친다. 이때, 탄소나노튜브 및 형광체 분말의 혼합은, 탄소나노튜브와 형광체 분말 중 적어도 어느 하나를 분산제에 분산시켜 혼합하는 것이 바람직하며, 탄소나노튜브와 형광체 분말의 중량비는 1:0.005 내지 1:0.02인 것이 바람직하다. 이는, 0.005이하일 경우에는 상술한 바와 같이 탄소나노튜브를 형광체에 코팅하여 발생하는 형광체의 열전도도 및 전기기전도도의 증가, 음극선발광 특성 향상, 저전압 하에 우수한 발광특성 등의 소재 특성이 발생하기 어렵기 때문이며, 0.02이상일 경우에는 불투명한 탄소나노튜브가 형광체의 광특성을 저하시킬 수 있기 때문이다.

<13> 탄소나노튜브 및 형광체 분말을 혼합한 후에는 형광체 분말에 탄소나노튜브를 코팅하는 단계를 거친다. 탄소나노튜브의 코팅은, 불순물이 최대한 유입되지 않도록 진공의 분위기에서 가열하여 이루어지는 것이 바람직하다.

<14> 상술한 바와 같은 탄소나노튜브 형광체 제조방법으로 제조되는 탄소나노튜브 형광체는 전계발광소자와 전계방출표시장치에 적용될 수 있다.

효 과

<15> 본 발명의 탄소나노튜브 형광체의 제조방법은, 열전도도 및 전기전도도가 향상되며, 저전압에서도 발광특성이 우수한 탄소나노튜브 형광체 및 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치를 제공할 수 있다.

<16> 또한, 본 발명의 탄소나노튜브 형광체의 제조방법은, 음극선발광 특성이 향상된 탄소나노튜브 형광체 및 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치를 제공할 수 있다.

<17> 또한, 본 발명의 탄소나노튜브 형광체의 제조방법은 수명이 증가된 탄소나노튜브 형광체 및 이러한 제조방법으로 제조되는 형광체를 이용한 전계발광소자 및 전계방출표시장치를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<18> 이하 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

<19> 이하, 녹색을 발광하는 탄소나노튜브 형광체의 제조방법에 대해서 상세하게 설명한다. 구체적으로, 탄소나노튜브는 직경이 10~15 nm인 복층의 탄소나노튜브(multiwall nanotube)를 이용하며, 형광체 분말은 ZnGa2O4:Mn2+를 사용하여, 탄소나노튜브가 코팅된 ZnGa2O4:Mn2+를 제조한다.

<20> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브 형광체의 제조과정을 설명하기 위한 블럭도이다.

<21> 도 1을 참조하면, 탄소나노튜브 형광체 제조방법은, 탄소나노튜브와 형광체 분말을 마련하는 단계(S210)와, 이를 각각 분산하는 단계(S220)와, 분산제에 분산된 탄소나노튜브와 형광체 분말을 혼합하는 단계(S230)와, 형광체 분말에 탄소나노튜브를 코팅하는 단계(S240)를 포함한다.

<22> 먼저, 탄소나노튜브와 형광체 분말을 마련하는 단계에 대하여 상세하게 설명한다.

<23> 탄소나노튜브는 전기방전식, 레이저 증착식, 열화학 기상증착식 및 플라즈마 화학기상증착식 등의 방법으로 생산할 수 있으며, 탄소나노튜브 자체는 빛을 통과시키지 못하기 때문에 형광체 분말에 고루 구배되지 않으면 형광체의 발광효율을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 따라서, 후에 형광체 분말과 혼합하는 과정에서 상호 잘 혼합되도록 하기 위해서 미리 분산시키는 것이 바람직하다.

<24> 탄소나노튜브를 분산시키기 위하여, 탄소나노튜브와 이소프로필알콜 (isopropyl alcohol) 또는 에탄올과 같은 분산제를 적정혼합하여, 일반적으로 사용되는 볼밀(ball mill)과정을 거친 후, 초음파 진동을 행한다. 이때,

라우릴황산나트륨(sodium dodecyl sulfate), 안식향산나트륨(sodium benzoate) 등의 계면활성제를 혼합하여 사용함으로써, 탄소나노튜브의 분산 효율을 향상시킬 수 있다. 본 실시예에서는, 탄소나노튜브 0.5그램 당 이소프로필알콜 100 미리리터를 첨가하여 24시간 볼밀링, 5시간 초음파진동과정을 거쳐서 탄소나노튜브를 이소프로필알콜에 분산시킨다.

<25> 형광체 분말은 고상 반응법, 졸겔법, 공침법 및 수열법 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, Y203:Eu3+, Y202S:Eu3+, Gd2o2s:Tb3+, ZnS :Cu,Al, Zns:Ag, Cl, Y2Si05:Tb3+, ZnSi04: Mn2+, Y3Al5012:Tb3+, Y3Al3Ga2012:Tb3+, CaS:Ce3+, MgGa204:Eu3+, (Ca, Sr)Y2S4:Eu2+, SrGa2S4:Eu2+, CaAl2S4:Eu2+, BaAl2S4:Eu2+, SrS:Ce3+, SrS:Cu+, SrTi03:Pr, Zn(Ga, Al)204:Mn 으로 이루어진 그룹 중 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 본 실시예에서는 녹색을 발광하는 형광체를 제조하기 위하여, 녹색을 발광하는 징크(ZnO), 갈륨옥사이드(Ga203), 망간옥사이드(MnO)를 1:1:0.006의 몰 비로 용기에 넣고, 볼밀링(ball milling)으로 혼합 분쇄한 다음, 1250 ℃에서 4시간 공기중에서 열처리, 950 ℃에서 30분 환원분위기에서 열처리과정을 통한 고상반응법으로 녹색을 발광하는 형광체인 ZnGa204:Mn2+를 제조한다.

<26> 이렇게 마련된 형광체 분말 또한 탄소나노튜브와 잘 혼합되도록 하기 위해서 분산시키는 것이 바람직하다. 형광체 분말의 분산은 형광체 분말과 이소프로필알콜(isopropyl alcohol) 또는 에탄올을 적정혼합하여, 볼밀과정을 거친다. 본 실시예에서는 수득된 형광체 분말 1그램 당 1리터의 이소프로필알콜을 첨가하여 12시간 동안 교반하여 형광체 분말을 이소프로필알콜에 분산시킨다.

<27> 참고로, 이소프로필알콜 1리터 당 형광체 분말 1~2 그램이 적당하다. 형광체 분말이 1그램 미만일경우 분산은 더 잘 되지만 과다한 이소프로필알콜로 인한 비용증대가 발생하며, 2 그램 초과의 경우에는 분산이 잘 되지 않는다.

<28> 이렇게 수득된 이소프로필알콜에 분산된 형광체분말과 탄소나노튜브를 1:0.005~0.02의 중량 비율로 혼합한 다음 적절한 시간동안 교반 및 초음파진동과정을 거친다. 그 후에, 이소프로필알콜을 제거한 다음, 이를 다시 진공중의 환경에서 1000 ℃로 2시간동안 열처리하여 형광체 입자 표면에 탄소나노튜브가 코팅된 탄소나노튜브 형광체를 제조한다.

<29> 도 2는 탄소나노튜브가 코팅된 ZnGa204:Mn2+의 음극선발광의 세기를 나타내는 도면이며, 도 3은 탄소나노튜브가 코팅된 ZnGa204:Mn2+의 전기전도도의 크기 나타내는 도면이다.

<30> 도 2에 도시된 바와 같이, 형광체에 탄소나노튜브의 중량비가 증가함에 따라, 즉 코팅량이 증가함에 따라 형광체의 음극선발광 특성이 향상되며, 특히, 저전압(5kV)에서도 음극선발광 특성이 우수하다.

<31> 도 3에 도시된 바와 같이, 탄소나노튜브의 특성으로 인하여, 형광체에 대하여 탄소나노튜브의 코팅량이 증가함에 따라 형광체의 전기전도도가 급격히 증가한다. 즉 형광체의 열전도도 및 전기전도도가 향상되어, 형광체의 발광에 사용되지 않는 잔류 에너지들이 외부로 용이하게 방출되어 형광체의 수명이 증가한다.

<32> 본 실시예에서는 녹색을 발광하는 탄소나노튜브 형광체의 제조방법에 대해서 상세하게 설명하나, 경우에 따라서, 적색을 발광하는 탄소나노튜브 형광체를 제조하기 위하여, 본 실시예에서 사용한 징크(ZnO), 갈륨옥사이드(Ga203), 망간옥사이드(MnO) 대신에 이티륨옥사이드(Y203), 유로퓸옥사이드(Eu203)를 1:0.01~0.05의 비율로 하여 Y203: Eu3+제조를 제조할 수 있다.

<33> 상술한 제조방법으로 제조된 탄소나노튜브 형광체는 전계발광소자(Electro luminescence device) 또는 전계방출표시장치(Field Emission Display)에 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 탄소나노튜브 형광체를 사용한 전계발광소자(Electro luminescence device) 또는 전계방출표시장치(Field Emission Display)는 표시품질이 우수하고, 제품의 수명이 길다.

<34> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술분야의 숙련된 당업자라면 하기의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

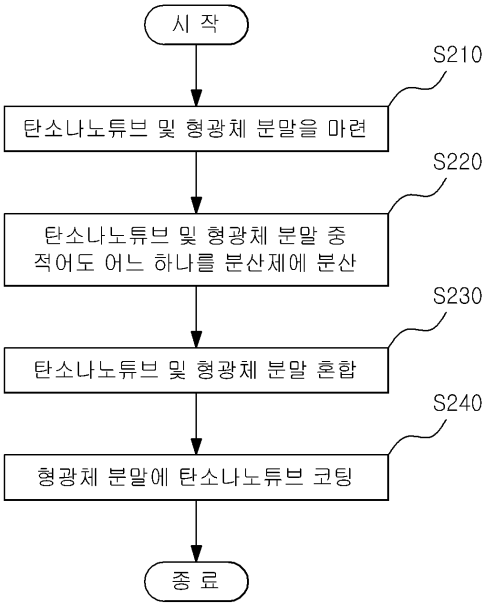
<35> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브 형광체의 제조과정을 설명하기 위한 블럭도이다.

<36> 도 2는 탄소나노튜브가 코팅된 ZnGa204:Mn2+의 음극선발광의 세기를 나타내는 도면이다.

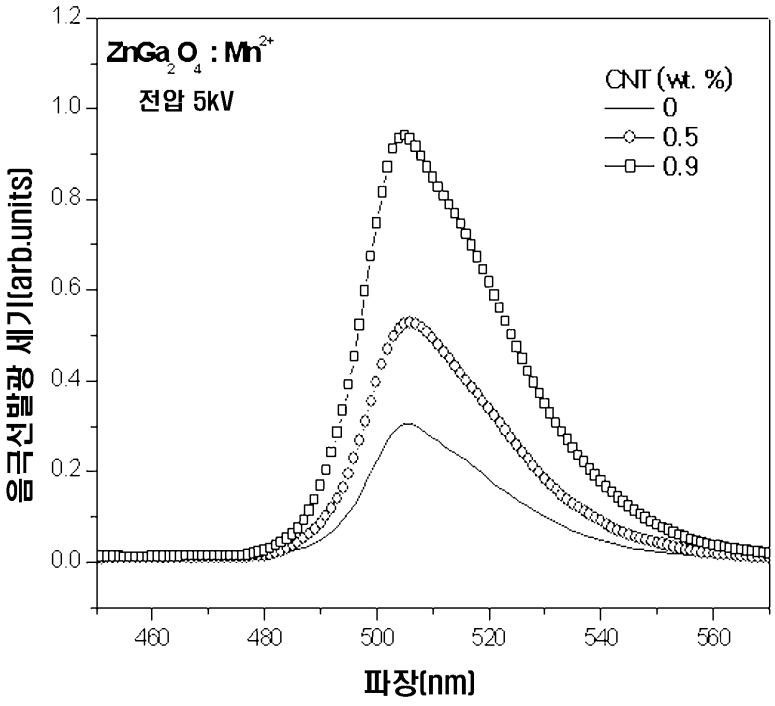
<37> 도 3은 탄소나노튜브가 코팅된 ZnGa2O4:Mn2+의 전기전도도의 크기를 나타내는 도면이다.

도면

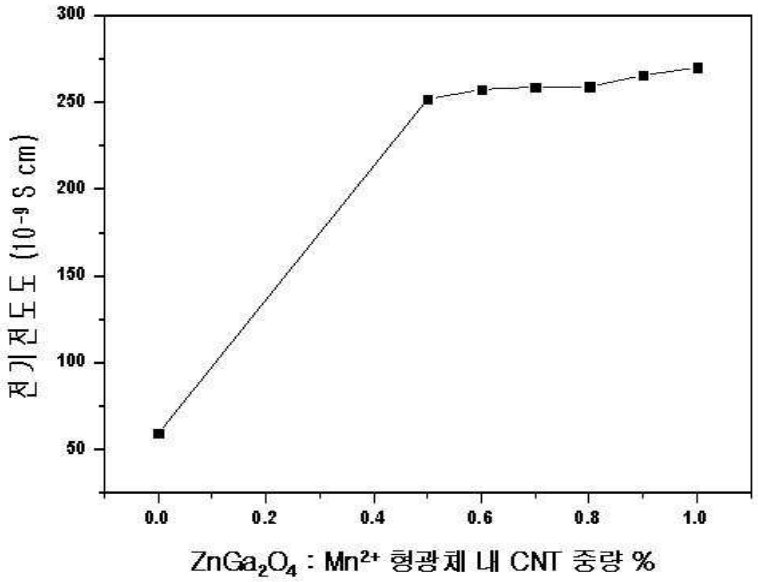
도면1



도면2



도면3


300
250
200
150
100
50
전기전도도 (10^{-9} S cm)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
$ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} 형광체 내 CNT 중량 %