



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월17일
 (11) 등록번호 10-0912495
 (24) 등록일자 2009년08월10일

(51) Int. Cl.
C09K 11/57 (2006.01) *C09K 11/56* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-0125107
 (22) 출원일자 2008년12월10일
 심사청구일자 2008년12월10일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019930002479 A
 KR1020030045500 A

(73) 특허권자
한빛 주식회사
 경기 수원시 영통구 이의동 906-5 차세대융합기술
 연구원 C동 4층
서울대학교산학협력단
 서울 관악구 신림동 산 56-1
 (72) 발명자
박병우
 서울특별시 관악구 신림동 서울대학교 공과대학
 33동 201호
정대룡
 서울특별시 관악구 신림동 서울대학교 공과대학
 131동 406호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인다래

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 반응병

(54) 황화아연계 적색형광체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 망간과 리튬을 함유한 균일입경을 갖는 황화아연계 형광체 나노입자로, 입자표면으로부터 중심방향으로 일정 두께의 비정질층이 형성되어 종래에 비해 인광 장기안정성 및 550-625 nm의 파장 범위에서 발광특성이 우수한 황화아연계 적색형광체와, 액체-고체-액체 합성법을 이용하여 상기 황화아연계 적색형광체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

손동연

서울특별시 관악구 신림동 서울대학교 공과대학
131동 409호

김종민

서울특별시 관악구 신림동 서울대학교 공과대학
131동 409호

김천중

서울특별시 관악구 신림동 서울대학교 공과대학
131동 409호

오병두

서울특별시 강남구 대치동 511 한보미도맨션
207-605

신현우

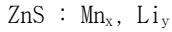
경기도 과천시 부림동 41 주공아파트 806-903

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 황화아연계 적색형광체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, x 및 y는 아연금속원자 1몰에 대한 각 금속의 원자몰비로, $0 < x < 0.5$ 이고 $0 < y < 0.5$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 적색형광체는 입자 표면으로부터 0.5-3 nm 범위의 비정질층이 형성된 것을 특징으로 하는 적색형광체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 적색형광체는 입경이 5-20 nm인 것을 특징으로 하는 적색형광체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적색형광체는 색좌표(CIE)의 $X=0.51-0.53$ 이고 $Y=0.41-0.43$ 이며, 발광파장이 550-625 nm 인 것을 특징으로 하는 적색형광체.

청구항 5

아연아세트산염, 망간질산염 및 리튬수산화물·수화물을 증류수에 용해시켜 액상의 1층을 제조하는 단계;

상기 액상의 1층 혼합물에, 리놀레이트계 화합물을 첨가하여 액상의 1층과 고상의 2층을 형성하는 단계;

상기 액상과 고상의 2개의 층이 형성된 혼합물에, 티오아세트아마이트 및 에탄올에 용해된 리놀레산 용액을 첨가하여 액상의 1층, 고상의 2층 및 액상의 3층을 갖는 혼합물을 형성하는 단계;

상기 3개의 층을 갖는 혼합물을 85-95 °C에서 9-12 시간동안 처리하여 Mn-Li-ZnS 나노입자를 형성하는 단계;

상기 형성된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 회수하여 세척한 후 건조하는 단계; 및

상기 건조된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 100-600 °C에서 열처리하여 입자 표면으로부터 0.5-3 nm 범위의 비정질층을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자를 제조하는 단계

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 황화아연계 적색형광체의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, x 및 y는 아연금속원자 1몰에 대한 각 금속의 원자몰비로, $0 < x < 0.5$ 이고 $0 < y < 0.5$ 이다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 아연아세트산염, 망간질산염 및 리튬수산화물·수화물은 1 몰 : 0.001-0.5 몰 : 0.001-0.5 몰 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 리놀레이트계 화합물은 알코올에 용해시켜 0.001-0.01 g/mL 농도로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 리놀레이트계 화합물은 소듐 리놀레이트인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 티오아세트아마이트는 아연아세트산염 1 몰에 대하여 0.9-1.1 몰 범위로 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 리놀레산은 에탄올 1 중량에 대하여 0.01-0.5 중량비 범위로 혼합 사용하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 Mn-Li-ZnS 나노입자 형성은 89-91 °C에서 10-11 시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서, 상기 세척은 에탄올을 사용하여 5-9회 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제5항에 있어서, 상기 건조는 55-65 °C에서 3-6 시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제5항에 있어서, 상기 열처리는 400-500 °C에서 3-6 시간동안 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제5항에 있어서, 상기 황화아연계 적색형광체는 입경이 5-20 nm이고, 색좌표(CIE)의 X= 0.51-0.53이고 Y= 0.41-0.43이고, 발광파장이 550-625 nm인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 망간 및 리튬을 함유하고 입자표면으로부터 중심방향으로 일정 두께의 비정질층을 형성하여 우수한 인광 장기안정성 및 발광효율을 갖는 황화아연계 적색형광체와 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 형광체는 백색 광원, 디스플레이 등의 분야에서 폭넓게 사용되고 있는데 현재 상업적으로 사용하고 있는 형광체는 입경이 마이크로 사이즈인 벌크 형광체이다. 그러나 벌크 형광체의 경우 입자 크기가 가시광의 파장(400-700 nm) 보다 크기 때문에 형광이 전방 입자에 의해 후방 산란되어 빛의 추출 효율이 떨어지는 문제가 발생한다.

<3> 이처럼 빛의 후방 산란에 의한 손실을 줄이기 위한 방법 중 하나로 광 산란의 효과가 적은 나노 사이즈까지 입경을 작게 하는 방법이 제시되고 있다. 또한 나노 발광재료의 경우 화질의 고정밀화를 이룰 수 있고, 크기에 따라 광 파장을 변화시킬 수 있으며, 사이즈를 균일하게 할 경우 광파장의 넓이를 줄일 수 있어 보다 선명하고 채도가 높은 빛을 낼 수 있다. 하지만 나노 형광체는 입자의 크기가 작아짐에 따라 부피에 비해 입자 표면의 상대적인 비율이 커지게 되고, 이러한 표면에 형성되는 결함에 의해 광 변환 효율이 저하되는 문제점을 지니고 있다. 따라서, 나노 형광체를 상업적으로 이용하기 위해서는 표면 개질이 필수적이라고 할 수 있다.

<4> 나노 형광체의 표면 개질은 목표로 하는 나노 형광체를 합성한 뒤에 추가적으로 전구체를 도입하는 2단계 합성 방식이 주로 사용되고 있다. 이러한 2단계 합성 방법을 통해 나노 형광체 코어와 상기 코어 표면에 다른 물질을 코팅한 셸 구조를 만들어 형광체 표면의 결함을 줄이고 광변환 효율을 향상시킬 수 있다. 그러나 이 방법

은 두 단계에 거쳐 나노 형광체를 합성하기 때문에 제작비용이 너무 커서 상용화에 큰 문제가 있다는 단점이 있다.

- <5> 구체적으로 관련문헌을 살펴보면, 대한민국 특허공개 제2007-0119104호에서는 셀렌화카드뮴 양자점 주위를 황화아연으로 둘러싼 양자점을 형성하거나 황화아연으로 둘러싼 셀렌화카드뮴 양자점을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 이는 빠른 핵 생성과 느린 성장의 2단계 공정을 이용하여 균일한 코어를 생성하고 성장 온도와 시간에 따라 코어 주변을 셀 물질로 성장시켜 코어-셸 구조를 만드는 기술이다.
- <6> 또한 대한민국 특허공개 제2006-0006627호에서는 액상환원법을 이용하여 미세금속 입자의 표면 개질 방법에 대하여 개시되어 있다. 이는 입자를 분산시킨 용액과 금속을 용해시킨 용액을 혼합시켜 금속이온환원제 등을 첨가시키는 액상환원법을 이용하여 미세 금속입자를 제조하는 것이다.
- <7> 한편, 황화아연계 형광체는 휘도나 수명의 특성이 디스플레이 디바이스에 요구되는 특성을 완전히 만족하지 못하고 상당히 개선해야할 점이 있어 종래부터 개량을 위한 여러 가지 방법이 시도되어 왔다.
- <8> 예를 들면 황화아연의 경우 1020 ℃ 이상에서는 육방정계의 결정 구조가 되고, 그 이하에서는 입방정계의 결정 구조를 갖는 것으로 알려져 있으며 발광효율은 입방정계쪽이 높다. 단 처음부터 입방정계로 하는 것보다는 우선 육방정계를 제작하고, 그 후에 입방정계로 변환하는 쪽이 발광효율이 높아진다. 따라서, 일본특개 소61-296085호에는 황화아연계 형광체의 결정을 변환시키는 방법으로 부활제를 혼합한 황화아연에 알칼리 금속 원소의 화합물 및 알칼리토류 금속원소의 화합물을 첨가하여 육방정계의 중간체를 제작하고, 그 후 고압을 가해 입방정계의 황화아연계 전장 발광 형광체를 얻는 방법이 기재되어 있다. 일본특개 소57-145174호에는 상기에서 제시한 부활제 및 공부활제의 첨가량을 최적화하는 것에 의해 황화아연계 발광 형광체의 효율이나 수명을 향상시키는 방법이 기재되어 있다.
- <9> 상기와 같이 종래부터 황화아연계 발광 형광체의 발광 효율이나 수명 등의 특성을 향상시키기 위한 다양한 방법이 제시되고 있으나, 종래의 방법으로는 현재의 휘도나 수명에 대한 요구 레벨을 만족시킬 수 없다. 특히, 최근의 디스플레이 디바이스는 밝기나 수명 특성을 더욱 향상시키는 것이 요구되고 있기 때문에 상기 디스플레이 디바이스에 이용되는 발광 형광체의 휘도나 수명 등의 특성을 더욱 높이는 것이 과제로 남아 있다.
- <10> 또한, 미국특허 제2,952,642호에는 부활제로서 납과 구리를 함유하고, 또 0.001%의 마그네슘을 함유하는 황화아연 형광체가 기재되어 있으나 납을 함유하는 황화아연 형광체는 발광 효율이나 수명 특성이 떨어져 디스플레이 디바이스에 요구되는 특성을 만족하는 레벨에는 이르지 못하는 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 이에 본 발명자는 황화아연, 망간 및 리튬을 일정비로 함유하고 입자표면으로부터 중심방향으로 일정 두께의 비정질층 구조를 형성하는 형광체로, 인광 장기안정성 및 550-625 nm 범위에서 발광특성이 우수하여 디스플레이 장치, LED 형광체, 고효율 램프 등의 전자재료 분야에서 유용한 신규의 황화아연계 적색형광체를 제시하고자 한다.
- <12> 또한, 본 발명은 액체-고체-액체 합성법을 이용하여 상기 황화아연계 적색형광체를 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

과제 해결수단

- <13> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 황화아연계 적색형광체에 그 특징이 있다.

화학식 1

- <14> $ZnS : Mn_x, Li_y$
- <15> 상기 화학식 1에서, x 및 y는 아연금속원자 1몰에 대한 각 금속의 원자몰비로, $0 < x < 0.5$ 이고 $0 < y < 0.5$ 이다.
- <16> 또한, 본 발명은 아연아세트산염, 망간질산염 및 리튬수산화물·수화물을 증류수에 용해시켜 액상의 1층을 제조하는 단계; 상기 액상의 1층 혼합물에, 리놀레이트계 화합물을 첨가하여 액상의 1층과 고상의 2층을 형성하는

단계; 상기 액상과 고상의 2개의 층이 형성된 혼합물에, 티오아세트아마이트 및 에탄올에 용해된 리놀레산 용액을 첨가하여 액상의 1층, 고상의 2층 및 액상의 3층을 갖는 혼합물을 형성하는 단계; 상기 3개의 층을 갖는 혼합물을 85-95 °C에서 9-12 시간동안 처리하여 Mn-Li-ZnS 나노입자를 형성하는 단계; 상기 형성된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 회수하여 세척한 후 건조하는 단계; 및 상기 건조된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 100-600 °C에서 열처리하여 입자 표면으로부터 0.5-3 nm 범위의 비정질층을 갖는 상기 화학식 1로 표시되는 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자를 제조하는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 황화아연계 적색형광체의 제조방법에 또 다른 특징이 있다.

효 과

<17> 본 발명에 따른 황화아연계 적색형광체는 입자 표면으로부터 중심방향으로 일정 두께의 비정질층을 형성하여 인광 장기안정성 및 발광효율이 우수하며, 아연, 망간 및 리튬의 조성, 최적 화합물의 종류 및 열처리 온도 등을 적의 선택함으로써 종래에 비해 비교적 저온에서 균일한 크기의 황화아연계 적색형광체를 효과적으로 제조할 수 있으므로 원가절감의 효과가 있고, 제조공정이 단순하여 기존의 공정에 쉽게 적용시킬 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 발명에 따른 황화아연계 적색형광체 및 이의 제조방법은 PDP 등의 디스플레이 장치, LED 형광체, 고 효율 램프 등에 우수한 적색 형광체로서 활용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<18> 본 발명은 망간과 리튬을 함유하고 균일한 입경을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 황화아연계 적색형광체에 관한 것으로, 상기 형광체 입자의 표면으로부터 중심방향으로 일정 두께의 비정질층이 형성되어 인광 장기안정성 및 550-625 nm 범위에서 발광특성이 우수한 신규의 황화아연계 적색형광체에 관한 것이다.

<19> [화학식 1]

<20> ZnS : Mn_x, Li_y

<21> 상기 화학식 1에서, x 및 y는 아연금속원자 1몰에 대한 각 금속의 원자몰비로, 0 < x < 0.5이고 0 < y < 0.5이다. 바람직하기로는 0.005 < x < 0.2이고 0.01 < y < 0.2이며, 보다 바람직하기로는 0.005 < x < 0.05 이고 0.001 < y < 0.005 이다.

<22> 일반적으로 형광체는 모체 이외에 활제, 부활제 및 용제 등으로 구성되며, 동일한 모체를 가지더라도 활제, 부활제 및 용제 성분의 종류 및 이들의 혼합비에 따라 발현되는 색, 발광과장, 결정성 등의 특성이 전혀 다르게 나타나 이들 형광체는 별개의 물질로 인식된다. 본 발명과 같이 황화아연을 모체로 사용하고 망간을 활성제로 사용한 형광체는 다양하게 알려져 있으나, 활성제 성분으로 망간과 동시에 아연을 사용하여 비정질층을 형성하는 구조를 가지며 적색을 발현하는 황화아연계 형광체는 아직 알려진 바 없는 신규의 형광체이다.

<23> 또한, 본 발명의 황화아연계 적색형광체는 입자 표면으로부터 중심방향으로 0.5-3 nm 범위의 비정질층을 형성하는 바, 상기 비정질층은 형광체 표면의 결함을 완화시켜 전자-전공 비방사 결함을 감소하게 된다. 이와 같이 표면의 결함이 감소되면 안정적인 장기인광특성 및 발광효율의 증가 등을 나타낸다는 것은 당 분야에서 이미 알려져 있다[H. Yang and P. H. Holloway, Adv. Funct. Mater. 14, 152 (2004)].

<24> 다시 말하면, 일반적으로 형광체는 입자 표면의 결함이 적을수록 장기인광 및 발광특성이 증가된다는 것이 알려져 있는 바, 리튬(Li) 원자에 의해 표면의 비정질층을 형성하는 본 발명의 황화아연계 적색형광체는 종래 Li 원자를 함유하지 않은 형광체에 비해 상대적으로 입자 표면의 결함이 현저히 낮아 발광 효율이 증가한다. 또한 나노형광체가 오랜 시간 동안 작동할 경우 표면의 결함이 증가하여 발광 효율이 감소할 것인데, 리튬에 의해 표면이 개질된 본 발명에 따른 형광체의 경우는 개질되지 않은 형광체에 비해 표면 결함이 현저히 적어 동일한 시간동안 작동하는 경우 상대적으로 장기 인광 특성이 증가한다.

<25> 한편, 본 발명의 액체-고체-액체 합성법을 이용하여 황화아연계 적색형광체를 제조하는 방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<26> 본 발명에서 적용한 액체-고체-액체 합성법은 밀도차이 및 리놀레이트계 화합물을 이용함으로써 아래층에 존재하는 양이온과 위층에 존재하는 음이온 간의 반응이 계면에서 일어나도록 조절하여, 계면에서 형성되는 입자는 중력과 계면장력의 영향을 동시에 받으면서 서서히 크기가 커지게 되고 결국 특정 크기 이상으로 입자가 커지게 되면 중력의 영향이 우세해지면서 결국 입자는 아래로 가라앉게 되어 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있도록 하는 나노입자의 일반적 합성방법이다[X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, Nature 437, 121 (2005)]. 이

러한 원리를 이용하여 망간으로 도핑된 황화아연계 나노 형광체 입자를 제조하는 방법은 본 출원인에 의해 대한민국 특허등록 제0842376호에서 제시한 바 있다. 본 발명은 상기 대한민국 특허등록 제0842376호에서 제시된 방법과 유사한 액체-고체-액체 합성법으로 형광체 입자를 제조하나, 상기에서 전혀 개시 및 예측하지 못한 방법인 리튬 성분을 사용하여 입자 표면으로부터 일정두께의 비정질층을 형성하는 데 그 특징이 있는 것이다. 즉 이는 단순한 성분 추가가 아니라 일정 두께의 비정질층을 형성하기 위하여 특정의 금속성분으로 리튬을 선택 사용한 것이다.

- <27> 먼저, 아연아세트산염, 망간질산염 및 리튬수산화물·수화물을 증류수에 용해시켜 액상의 1층을 제조한다.
- <28> 상기 아연아세트산염은 아연 양이온(Zn^{2+})을 제공하기 위한 최적의 전구체이고, 망간질산염은 도판트인 망간 양이온(Mn^{2+})을 제공하기 위한 최적의 전구체로 본 발명에서 사용된다. 또한, 리튬수산화물·수화물은 형광체 입자의 표면개질을 수행하는 촉진제로 리튬 양이온(Li^+)을 제공하는 최적의 전구체로 사용된다. 아연 양이온, 망간 양이온 및 리튬 양이온을 공급하기 위하여 다른 조합을 사용할 경우에는 망간의 도핑양이 제한되는 경향을 보였으므로, 이 전구체들이 최선의 전구체라고 할 수 있다.
- <29> 아연 양이온과 망간 양이온을 공급하기 위해 다른 조합을 사용하는 경우 망간의 도핑양이 제한되는 경향을 보이므로, 본 발명의 제조방법에서는 상기 아연아세트산염과 망간질산염의 조합이 바람직하다.
- <30> 본 발명의 제조방법에서 아연의 전구체로 공지의 디메틸 아연(dimethyl zinc), 디에틸 아연(diethyl zinc), 아연 아세틸아세토네이트(zinc acetylacetonate), 요오드화 아연(zinc iodide), 브롬화 아연(zinc bromide), 염화 아연(zinc chloride), 불화 아연(zinc fluoride), 탄산 아연(zinc carbonate), 시안화 아연(zinc cyanide), 질산 아연(zinc nitrate), 산화 아연 (zinc oxide), 과산화 아연(zinc peroxide), 과염화 아연(zinc perchlorate) 및 황산 아연(zinc sulfate)과 같은 아연을 포함하는 유기금속화합물과 그 염을 사용할 경우 균일상의 황화아연 이외에 다른 상(phase)이 형성될 가능성이 있으므로 바람직하지 못하고, 망간의 전구체로서 공지의 아세트산 망간(manganese acetate), 망간 아세틸아세토네이트(manganese acetylacetonate), 탄산 망간(manganese carbonate), 브롬화 망간(manganese bromide), 염화 망간(manganese chloride), 불화 망간(manganese fluoride), 산화 망간(manganese oxide), 황산 망간(manganese sulfate) 및 과염화 망간(manganese perchlorate)과 같은 망간을 포함하는 유기금속화합물과 그 염을 사용하는 경우 망간 도핑이 원활하지 않게 되는 문제점이 발생하여 바람직하지 못하다.
- <31> 리튬의 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 Li_2CO_3 , $LiNO_3$, $LiOH$ 및 $LiOH \cdot H_2O$ 등과 같은 리튬을 포함하는 유기금속화합물과 그 염을 사용하는 경우에도 본 발명의 형광체 제조가 가능하나, Li_2CO_3 , $LiNO_3$, $LiOH$ 등의 전구체를 사용하는 경우에는 황화아연 내에 리튬 도핑이 원활히 일어나지 않아 비정질층 형성이 용이하지 못하므로 목적으로 하는 형광체 특성 유지가 어려운 문제가 있으므로 바람직하지 못하다. 따라서 리튬수산화물의 수화물 형태인 $LiOH \cdot H_2O$ 를 사용하는 것이 좋다.
- <32> 이러한 아연아세트산염, 망간질산염 및 리튬수산화물·수화물은 1 몰 : 0.001-0.5 몰 : 0.001-0.5 몰, 바람직하기로는 1 몰 : 0.005-0.2 몰 : 0.01-0.2 몰 범위, 보다 바람직하기로는 1 몰 : 0.005-0.05 몰 : 0.001-0.005 몰을 사용할 수 있다. 이의 범위는 상기 화학식 1에 표시된 바와 같은 비율을 갖도록 하기 위한 최적의 범위이며, 이의 범위에서 인광 및 발광 특성이 우수하게 된다. 특히 상기 리튬수산화물·수화물은 이의 사용량 변화에 따라 표면의 비정질층의 형성 정도가 크게 달라지는 바, 상기 범위를 유지할 때 본 발명이 목적으로 하는 두께의 비정질층 형성이 가능하다.
- <33> 상기 아연아세트산염, 망간질산염 및 수산화리튬의 수용액을 오토클레이브 내열용기에 넣어 하층을 형성한다.
- <34> 다음은 상기 액상의 1층 혼합물에, 리놀레이트계 화합물을 첨가하여 액상의 1층과 고상의 2층을 형성한다.
- <35> 상기 리놀레이트계 화합물은 본 발명에서 밀도차를 이용하여 반응속도를 조절하는 역할을 하여 균일한 나노입자를 만드는데 기여한다. 이 화합물로는 몇 가지 형태의 메탈 리놀레이트 중에서 선택된 하나를 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 소듐 리놀레이트를 사용할 수 있다.
- <36> 이러한 리놀레이트계 화합물은 알콜에 용해하여 0.001-0.01 g/mL 농도 범위, 바람직하기로는 0.004-0.007 g/mL 농도인 것을 사용한다. 상기 리놀레이트계 화합물은 액상의 1층 혼합물 1 중량에 대하여 0.05-0.5 중량비 범위, 바람직하기로는 0.08-0.1 중량비 범위로 사용하는 것이 좋다. 이때, 상기 알콜은 에탄올을 사용하고, 리

놀레이트계 화합물은 소듐 리놀레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

- <37> 다음으로 상기 액상과 고상의 2개의 층이 형성된 혼합물에, 티오아세트아마이드 및 에탄올에 용해된 리놀레산 용액을 첨가하여 액상의 1층, 고상의 2층 및 액상의 3층을 갖는 혼합물을 형성한다.
- <38> 상기 티오아세트아마이드는 황을 제공하는 전구체 화합물로 몇 가지 형태의 다른 황화물 전구체를 사용할 수 있으나 본 발명의 티오아세트아마이드가 황화아연을 가장 안정적으로 만들 수 있는 전구체이다. 또한, 상기 리놀레산은 초기의 반응속도를 조절하는 역할로서 작용한다.
- <39> 이러한 티오아세트아마이드는 아연아세트산염 1몰에 대하여 0.9-1.1 몰비 범위로 사용하며, 리놀레산은 에탄올 1 중량에 대하여 0.01-0.5 중량비, 바람직하기로는 0.02-0.05 중량비 농도 범위를 유지하는 것이 좋다.
- <40> 이 정도의 농도 범위로 사용할 때 도핑농도가 최적화되어 우수한 특성을 나타내게 된다. 최적화된 농도범위를 벗어나는 경우에는, 망간의 도핑이 저하되거나 또는 망간의 응집현상이 발생하여 발광특성이 나빠진다.
- <41> 상기 농도의 리놀레산 에탄올 용액은 2층이 형성된 혼합물 1 중량에 대하여 0.001-0.1 중량비 범위, 바람직하기로는 0.005-0.01 중량비 범위로 사용하는 것이 좋다.
- <42> 이상과 같은 방법으로 본 발명의 제조 방법을 수행하게 되면, 액체(1층)-고체(2층)-액체(3층)의 구조가 형성되는데, 이는 층별 사용 용매의 밀도차이 및 리놀레이트계 유기물의 사용으로 가능하다. 이때, 이들 3단계에서 사용 가능한 용매는 증류수 및 에탄올 뿐만 아니라 밀도 차이를 형성할 수 있는 다양한 유기물이 될 수 있다.
- <43> 다음으로 상기 3개의 층을 갖는 혼합물을 85-95 °C에서 9-12 시간동안, 바람직하기로는 89-91 °C에서 10-11 시간동안 처리하여 Mn-Li-ZnS 나노입자를 형성한다. 상기 3개의 층을 갖는 혼합물은 오토클라브 내열용기에서 처리한다.
- <44> 이때 밀도차이 및 리놀레이트 유기물을 이용함으로써 아래층에 존재하는 양이온(Zn^{2+} , Mn^{2+} , Li^{+})과 위층에 존재하는 음이온(S^{2-}) 간의 반응이 계면에서 일어나, 계면에서 본 발명의 황화아연계 형광체 입자가 생성되며, 생성되는 입자는 중력과 계면장력의 영향을 동시에 받으면서 서서히 크기가 커지게 된다. 결국 특정 크기 이상으로 입자가 커지게 되면 중력의 영향이 우세해지면서 결국 본 발명의 황화아연계 형광체 입자는 아래로 가라앉게 된다 (도 1 참조).
- <45> 다음으로 상기 형성된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 회수하여 세척한 후 건조한다. 회수한 나노입자는 부산물과 유기물을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 세척하고 원심분리하여 침전물을 얻고, 다시 회수한 입자는 반복 수행하여 총 5회 이상, 바람직하기로는 5-9회의 세척과정을 수행한다. 또한 건조는 55-65 °C에서 3-6 시간동안 수행한다.
- <46> 다음으로 상기 건조된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 100-600 °C에서, 바람직하기로는 400-500 °C에서 3-6 시간동안 열처리하여 입자 표면으로부터 0.5-3 nm 범위의 비정질층을 갖는 상기 화학식 1로 표시되는 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자를 제조한다. 이때, 열처리 시간은 승온속도 180-230 °C/h에서 승온시간 약 2시간, 유지시간은 약 3시간동안 수행하는 것이 바람직하다.
- <47> 상기 첫 단계에서 첨가된 수산화리튬에 의해 리튬이 ZnS:Mn에 미량 도핑 되어있는 상태인데, 상기 열처리 과정 중에 리튬이 표면 개질의 촉진제로 작용하여 나노 형광체의 표면으로부터 중심으로 약 0.5-3 nm 두께의 비정질층을 형성하게 된다.
- <48> 본 발명의 황화아연계 적색형광체는 입경이 5-20 nm인 균일한 입자로 입자 표면으로부터 중심방향으로 0.5-3 nm 두께의 비정질층을 형성하는 구조를 갖는다. 또한, 상기 적색형광체는 색좌표(CIE)의 X=0.51-0.53이고 Y=0.41-0.43이며, 발광파장이 550-625 nm이고, 인광 장기안정성 및 발광특성이 우수하여 PDP 등의 디스플레이 장치, 고효율 램프 등에 우수한 적색형광체로서 활용이 유용하다.
- <49> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- <50> **실시예 1 : 적색 형광체**
- <51> 증류수 10 mL가 함유된 각각의 용기에, 아연아세트산염($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) 0.66 g, 망간질산염($Mn(NO_3)_2$) 0.05

g 및 수산화리튬·수화물(LiOH·H₂O) 0.017 g을 각각 넣고 교반하여 충분히 용해시켰다.

- <52> 상기에서 준비된 각각의 아연아세트산염 수용액, 망간질산염 수용액 및 수산화리튬 수용액을 혼합하고 이를 오토클레이브(autoclave) 내열용기에 가하여 액상의 1층을 형성시켰다.
- <53> 소듐 리놀레이트(sodium linoleate, (C₁₇H₃₁)COONa)) 0.115 g을 에탄올 25 mL에 용해한 후 이를 1 mL 취하여 상기 액상의 1층 혼합물에 첨가하였다. 이때 밀도차에 의하여 액상의 1층과 고상의 2층을 형성하였다.
- <54> 이후에 황(S)의 소스로 티오아세트아마이드(CH₃CSNH₂) 0.225 g을 에탄올 10 mL에 용해시켜 상기 고상의 2층에 가하고, 리놀레산(linoleic acid, (C₁₇H₃₁)COOH) 5 mL를 에탄올 20 mL에 용해시킨 이 용액을 0.20 mL 다시 가하여 액상의 1층, 고상의 2층 및 액상의 3층 구조를 갖는 용액을 제조하였다.
- <55> 상기에서 제조한 3개의 층을 갖는 용액을 오토클레이브 내열용기에 넣고 밀봉하여 90 °C에서 10 시간 동안 반응시켜 Mn-Li-ZnS 나노입자를 형성하였다.
- <56> 이후에 상기에서 제조된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 회수하고, 에탄올을 사용하여 5 회 원심분리 과정을 통해 부산물과 유기물을 제거하는 세척 과정을 수행하였다. 세척된 Mn-Li-ZnS 나노입자를 60 °C에서 5 시간 동안 건조시킨 후, 210 °C/시간 속도로 승온하고 450 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 입자 표면으로부터 약 1 nm 범위의 비정질층을 갖는 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자를 제조하였다. 이때, 제조된 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자의 입경은 약 9 nm이었다.
- <57> 상기에서 제조된 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자의 구조를 분석하기 위하여 고해상도의 투과전자현미경(HRTEM: JEM3010, JEOL사)을 사용하여 관찰하였고, 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP1000IV, Shimadzu사) 분석은 시료의 화학적 조성을 결정하기 위해 수행되었다. 상기 투과전자 현미경 분석 결과는 도 2에 나타내었으며, 이를 통해 표면으로부터 약 1 nm의 비정질층이 존재함을 확인할 수 있다.
- <58> 상기 투과전자 현미경에 의해 확인된 비정질층의 존재로부터, 실시예 1에서 제조된 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자는 Mn-ZnS으로 구성된 정질층의 표면에 Li-ZnS으로 구성된 비정질층이 둘러싼 코어-셸 구조를 형성한다는 것을 미루어 짐작할 수 있다. 이때, 표면의 비정질층은 XPS 장비를 통해 ZnS와 Li로 구성되어 있음을 추측할 수 있었다.
- <59> 상기와 같이 비정질층의 표면층을 형성하여 종래에 비해 표면결함이 현저히 낮아 H. Yang and P. H. Holloway, Adv. Funct. Mater. 14, 152 (2004) 등에 의하면 안정적인 장기인광성을 나타내고 발광 효율이 증가됨이 명백하므로 본 발명에 따른 황화아연계 적색형광체도 이러한 효과 발현이 가능할 것으로 보여진다.
- <60> 또한, 상기 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자는 색좌표(CIE)의 X= 0.52이고 Y= 0.42이며 발광파장이 600 nm인 적색형광체임을 확인할 수 있었다.
- <61> **실시예 2 : 리튬의 농도에 따른 변화**
- <62> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 하기 표 1에 나타낸 바와 같이 리튬원자의 농도를 변화시켜 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자를 제조하였다.

표 1

구분	리튬의 첨가 농도 (원자%)	형광체에 함유된 리튬의 농도 (원자%)
2-1	0	0
2-2	5	0.18
2-3	10	0.34

- <64> 상기와 같이 각각의 리튬 농도에 따른 광특성 변화를 PL 스펙트럼(FP6500, JASCO) 분석을 통해 확인하고 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다. 이때, 도 3에서 표기된 농도는 ICP 분석을 통해 구해진 실제 리튬 도핑 농도를 나타낸다.
- <65> 도 3의 리튬 농도에 따른 광특성을 PL 스펙트럼 분석한 결과, PL의 강도는 합성 시 넣어준 리튬의 양이 10 원자%이고 ICP 분석 시 0.34 원자%일 때 최고치를 보였다. 즉 도핑한 리튬의 양에 의해서 표면 개질의 정도를 조절할 수 있으며, 특히 최적 조건의 표면 개질 정도가 존재함을 확인할 수 있었다.

<66> **비교예 1**

<67> 대한민국 특허등록 제0842376호의 실시예 1(망간이 도핑된 황화아연 나노입자)

<68> **비교예 2**

<69> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, LiOH·H₂O 대신에 Li₂CO₃, LiNO₃, LiOH을 사용하여 Mn-Li-ZnS 형광체 나노입자를 제조하였다. 각각의 리튬화합물은 입자의 표면 개질을 위한 전구체로 Li₂CO₃, LiNO₃, LiOH 등도 사용이 가능하나 실제 개질 효율은 큰 차이를 나타내었으며, 이들 중 수산화리튬·수화물이 가장 우수한 개질효율을 보였다.

<70> **비교예 3**

<71> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 수산화리튬·수화물 대신에 수산화알루미늄·수화물, 수산화나트륨·수화물 및 수산화칼륨·수화물을 사용하여 형광체 나노입자를 제조하였다.

<72> 그 결과, 도핑양이 아주 적고 비정질층이 제대로 형성되지 않아 본 발명에서 목적으로 하는 발광 특성이 발현되지 않음을 확인할 수 있었다.

<73> **실험예**

<74> 상기 실시예 2에 나타난 바와 같이 리튬의 양을 조절하여 제조된 형광체의 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

<75> 제조된 형광체는 PL 스펙트럼 분석방법을 사용하였으며, 방출 스펙트럼을 스펙트로플루오로메터(FP-6500, JASCO)로 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

<76> 도 3에 나타난 바와 같이, 종래 리튬이 사용하지 않은 비교예 1의 황화아연계 형광체에 비해 리튬이 함유된 황화아연계 적색형광체의 발광효율이 향상되었으며, 사용되는 리튬의 양이 증가할수록 발광효율이 증가한다는 것을 확인할 수 있었으며, 표면 개질을 통해 장기 발광 특성도 보다 향상된다는 것을 예측할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<77> 도 1은 본 발명에 따른 황화아연계 적색형광체의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

<78> 도 2는 본 발명에 따른 황화아연계 적색형광체의 고배율(× 1,500,000) 투과전자현미경을 나타낸 것이다.

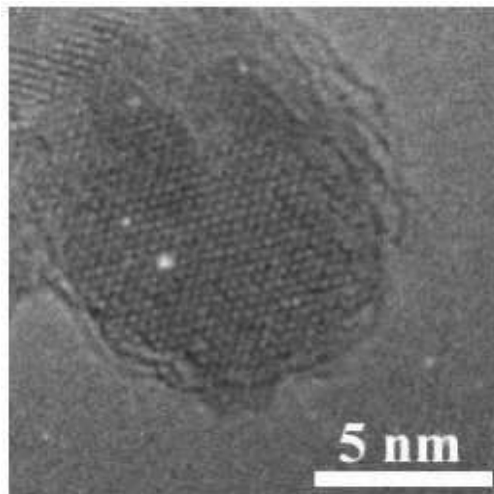
<79> 도 3은 본 발명에 따른 황화아연계 적색형광체의 리튬농도에 따른 인광특성을 형광분석기로 분석한 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

