



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. (45) 공고일자 2007년01월15일
C09K 11/59 (2006.01) (11) 등록번호 10-0669372
(24) 등록일자 2007년01월09일

(21) 출원번호 10-2004-0014258 (65) 공개번호 10-2005-0088793
(22) 출원일자 2004년03월03일 (43) 공개일자 2005년09월07일
심사청구일자 2004년07월21일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 이민석
서울특별시마포구망원동398-14샬롬하우스501호

(74) 대리인 유미특허법인

(56) 선행기술조사문헌
JP2002327173 A JP2003301174 A *
KR1020030046986 A * US20030230740 A1
US5507976 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 손창호

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의제조방법

(57) 요약

본 발명은 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 a) 아연 산화물, 실리콘 산화물, 및 망간계 화합물을 혼합하는 단계; 및 b) 마이크로 웨이브의 에너지를 이용하여 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 녹색형광체의 제조방법은 높은 휘도, 낮은 공정 열화 및 장시간의 수명을 갖는 Zn₂SiO₄:Mn 녹색형광체를 저온-단시간 반응으로 제조할 수 있으며, 상기 방법으로 제조된 형광체는 발광 효율이 우수하고 공정 열화에 강할 뿐만 아니라 장시간의 VUV 조사에 의한 형광체의 열화를 방지할 수 있어 패널의 성능을 장시간 유지할 수 있는 장점이 있다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

청구항 1.

- a) 아연산화물, 실리콘 산화물, 및 망간계 화합물을 혼합하는 단계; 및
- b) 주파수가 900 MHz 내지 30 GHz인 마이크로 웨이브의 에너지를 이용하여 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 마이크로 웨이브는 주파수가 915 MHz, 2.45 GHz, 5.8 GHz, 18 GHz, 28 GHz 또는 30 GHz인, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 열처리 단계는 질소 기체 또는 질소와 수소의 혼합 기체의 존재하에, 950 내지 1150℃ 온도에서 마이크로 웨이브 에너지를 이용하여 3시간 이하 동안 진행되는 것인, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 열처리 단계는 30분 내지 1시간 동안 진행되는 것인, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 상기 열처리 단계에서 질소 및 수소 기체는 100:0 내지 90:10의 비율인, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법

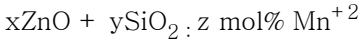
청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 아연산화물은 ZnO이고, 상기 실리콘 산화물은 SiO₂이며, 상기 망간계 화합물은 MnCO₃, MnO, MnF₂, Mn(NO₃)₂, 및 MnCl₂로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 아연산화물, 실리콘 산화물, 및 망간계 화합물을 하기 조성식 1의 비율로 혼합하는 것인, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법.

[조성식 1]



단, $1.5 \leq x/y \leq 2$, $0 \leq z \leq 15$ 이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용분야]

본 발명은 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 녹색형광체의 제조방법에 관한 것이다.

[종래기술]

진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자 중 형광 디스플레이 패널, 특히 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma display panel)은 유리기관 사이에 봉입 되어진 Ne과 Xe의 혼합가스의 방전에 의해서 생성된 자외선에 의한 발광을 이용한 디스플레이이다. 이때 각각의 형광체는 Xe 이온의 공명 방사광(147 nm 진공 자외선)에 의해서 가시광을 발생한다. 플라즈마 디스플레이 패널에 사용되는 형광체는 플라즈마 디스플레이 패널의 개발 초기부터 사용되어 왔던 CRT 형광체나 형광등 등의 형광체 응용 제품에 사용되어 온 형광재료를 개량하는 방향으로 검토가 진행되어 왔다. 형광체가 플라즈마 디스플레이 패널에 사용되기 위해서는 발광 휘도, 발광효율 및 색순도가 우수해야 하며, 잔광 시간이 짧아야 하고, 특히 열이나 자외선에 의한 형광체의 열화가 일어나지 않아야 한다.

현재 플라즈마 디스플레이 패널용 녹색형광체로는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 가 주로 사용되고 있다. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 은 발광 휘도가 우수한 반면 플라즈마 디스플레이 패널에 사용되는 청색, 적색 형광체에 비해서 상대적으로 잔광 시간이 길고 진공 자외선에 대한 발광 휘도가 빨리 새추래이션(saturation)되는 단점이 있다. 또한 유전 상수가 청색이나 적색 형광체에 비해서 높기 때문에 플라즈마 디스플레이 패널 구동 시 방전 개시 전압이 높아지는 치명적인 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체의 코팅, 신조성 형광체 합성, 제조공정의 개선 등에 관한 연구가 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 높은 휘도, 낮은 공정 열화 및 장시간의 수명을 갖는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 녹색형광체를 저온-단시간 반응으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, a) 아연산화물, 실리콘 산화물, 및 망간계 화합물을 혼합하는 단계; 및 b) 마이크로 웨이브 에너지를 이용하여 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 포함하는, 진공자외선을 여기원으로 하는 발광소자용 녹색형광체의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 진공자외선(VUV:Vacuum Ultraviolet)를 여기원으로 한 디바이스 용 녹색형광체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 녹색형광체는 하기 화학식 1로 표시되는 녹색형광체이며, 상기 녹색형광체는 Xe 가스의 플라즈마에서 나오는 147nm 와 173nm의 자외선으로 여기했을 때 530nm의 녹색 발광 밴드를 나타낸다.

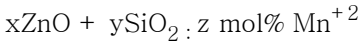
[화학식 1]



상기 녹색형광체를 제조하기 위하여 사용되는 원료물질 중에서, 상기 아연 산화물에는 ZnO를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 실리콘 산화물에는 SiO₂를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 망간계 화합물로는 MnCO₃, MnO, MnF₂, Mn(NO₃)₂, 또는 MnCl₂를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 원료물질의 조성은 하기 조성식 1의 비율로 혼합되는 것이 바람직하다.

[조성식 1]



단, $1.5 \leq x/y \leq 2$, $0 \leq z \leq 15$ 이다.

이와 같은 조성으로 상기 원료물질을 균일하게 혼합한 다음, 상기 혼합물을 열처리하는 공정을 거친다. 이때, 상기의 열처리 공정은 기존에 열원인 전기로를 사용하지 않고, 마이크로웨이브 에너지를 열원으로 이용한다.

도 1은 본 발명의 녹색형광체의 제조에 사용되는 마이크로 웨이브 퍼니스(furnace) 장치(1)의 모식적인 단면도이다.

도 1을 참조하면, 상기 마이크로 웨이브 퍼니스 장치는 연료물질이 투입되는 도가니(11), 상기의 도가니 내의 온도를 측정하기 위하여 도가니 뚜껑(12)의 중심을 관통하여 설치된 온도계(13), 상기 도가니의 외부를 둘러싸며 형성된 예열체(pre-heater)(14), 상기 예열체의 외부를 둘러싸며 형성된 단열재(15), 상기 단열재의 외부를 둘러싸며 형성된 수정(quartz) 챔버(16)를 포함하며, 상기 수정 챔버는 다중모드 공동(multimode cavity)(17) 내에 위치한다. 또한, 상기 마이크로 웨이브 퍼니스 장치는 마이크로 웨이브를 발생장치(미도시)와 상기 마이크로 웨이브를 균일하게 하기 위한 모드 교반기(mode stirrer)(미도시)를 포함한다.

본 발명의 녹색형광체의 제조에 사용되는 마이크로 웨이브 퍼니스 장치에서 상기 도가니(11)는 알루미늄으로 이루어진 것이 바람직하며, 상기 예열체(14)는 실리콘 카바이드 블록인 것이 바람직하다.

마이크로 웨이브 발생장치에서 발생한 마이크로 웨이브는 상기 수정 챔버(16)를 통과하여 도가니(11) 내부에 포함되어 있는 원료물질을 직접 가열한다. 이 때, 환원분위기를 제공하는 질소 기체 또는 질소 기체와 수소 기체의 혼합기체는 수정 챔버 내부로 투입된다.

마이크로 웨이브란 파장 1 mm에서 1 m까지의 전파를 말하며, 일반적으로 300 ~ 3,000 MHz의 주파수를 갖는 마이크로 웨이브를 극초단파(UHF:ultrahigh frequency)라고 하며, 3 ~ 300 GHz의 주파수를 갖는 마이크로 웨이브를 초단파(SHF:superhigh frequency)라고 한다. 마이크로 웨이브는 공기, 유리, 종이 등을 투과하고, 금속에 의해서 반사되며 식품이나 물 등에는 흡수되기 쉬운 성질을 가지고 있다.

따라서, 기존의 열원인 전기로를 사용하는 경우에는 상기 혼합물이 고르게 가열되지 못하여 공정시간이 길어지고, 고온을 요하게 되는 반면, 본 발명의 마이크로 웨이브 에너지를 이용하게 되면, 상기 원료물질 혼합물 자체에서 열이 발생하므로, 균일하게 가열되어 저온에서 단시간에 녹색형광체를 제조할 수 있다는 장점이 있다.

본 발명에서는 높은 주파수의 마이크로 웨이브의 에너지를 사용할수록 좋은 효과를 얻을 수 있으며, 900 MHz 내지 30 GHz의 마이크로 웨이브 주파수를 갖는 마이크로 웨이브의 에너지를 사용하는 것이 바람직하고, 915 MHz를 포함하여, 2.45, 5.8, 18, 28, 30 GHz의 ISM (Industrial, Scientific, Medical) 마이크로웨이브 주파수를 가지는 마이크로 웨이브의 에너지를 사용하는 것이 더 바람직하다.

이 때, 상기 열처리 온도는 950 내지 1150℃가 되도록 하는 것이 바람직하다. 열처리 온도가 950℃ 미만인 경우에는 아연 산화물과 실리콘 산화물의 반응이 충분히 일어나지 않으며, 1150℃를 초과하는 경우에는 제조되는 형광체의 입자가 커져서 도포특성이 나빠질 수 있다. 상기 열처리는 3시간 이하, 바람직하게는 30분 내지 1시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.

상기 열처리 과정은 환원 분위기 하에서 진행되며, 이러한 환원 분위기를 만들어 주기 위해서, 질소 기체 또는 질소 기체와 수소 기체를 혼합한 혼합기체를 흘려보내 준다. 이 때, 상기 질소와 수소의 비율은 100:0 내지 90:10의 부피비인 것이 바람직하다.

본 발명의 녹색형광체의 제조방법은 전기로 열원에 근거한 기존의 방식 보다 합성온도가 낮고 합성 시간이 단축되는 장점이 있다. 또한, 상기 방법으로 제조되는 녹색형광체는 결정성이 향상되고, 크기가 작으며, 표면조성, 형광체 분말의 입도 및 형상이 최적화됨으로써, 형광체 막 형성시 Mn^{+2} 이 균일하게 분포시킬 수 있으므로, 사용되는 Mn^{+2} 의 양이 줄어들게 되고, 휘도, 색순도, 방전특성, 및 잔광시간 등과 같은 광특성이 극대화된다.

본 발명의 제조 방법으로 제조된 녹색형광체는 진공자외선을 여기원으로 사용하는 발광소자에 사용될 수 있으며, 바람직하게는 평판 디스플레이, 더 바람직하게는 플라즈마 디스플레이 패널(PDP:Plasma Display Panel)에 사용될 수 있으며, 장시간의 진공자외선 조사에 의한 형광체의 열화를 방지할 수 있으므로, 패널의 성능을 장시간 유지할 수 있다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

ZnO와 SiO_2 를 2:1의 몰비로 믹서에 투입하고, 최종 녹색형광체에서 Mn^{+2} 의 양이 11 mol%로 포함되도록 $MnCO_3$ 를 첨가한 후, 균일하게 혼합하였다. 상기 혼합물을 도 1의 알루미늄 도가니(11)에 담고, 2.45 GHz의 주파수의 파장을 갖는 마이크로 웨이브를 이용하여 1060℃의 온도에서 1시간 동안 열처리 하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색형광체를 제조하였다.

상기 열처리 과정은, 질소 기체와 수소 기체가 95:5의 부피비로 혼합된 혼합기체를 수정 챔버(16) 내부로 흘려주면서 진행하였다.

상기 제조된 형광체 분말, 유리 볼 및 증류수를 1:4:2의 비율로 혼합하고, 150 rpm으로 1시간 동안 밀링한 후 분말을 다시 산 용액(1.5 ml의 37% HCl/ 1L의 순수)에 넣어 약 1시간 세정하여 2 μ m이하의 입경을 갖는 형광체 분말을 제조하였다.

[비교예 1]

ZnO와 SiO_2 를 2:1의 몰비로 믹서에 투입하고, 최종 녹색형광체에서 Mn^{+2} 의 양이 11 mol%로 포함되도록 $MnCO_3$ 를 첨가한 후, 균일하게 혼합하였다. 상기 혼합물을 전기로에 넣고, 1300℃의 온도에서 3시간 동안 열처리 하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색형광체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 녹색형광체 분말을 제조하였다.

상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 녹색형광체 분말의 X선 회절 패턴을 조사하여 그 결과를 도 2에 나타내었고, 147 nm의 여기 광으로 측정된 형광(PL) 발광 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이 실시예 1의 녹색형광체와 비교예 1의 녹색형광체의 x 좌표와 y 좌표는 동일하지만, 휘도는 실시예 1의 녹색형광체가 더 높은 것을 알 수 있다.

상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 녹색형광체 분말의 잔광 그래프를 도 4에 나타내었다. 녹색형광체 분말 내에 Mn^{+2} 의 양이 증가하면, 잔상시간이 짧아지게 된다. 따라서, 도 4에서 보는 바와 같이 마이크로 웨이브의 에너지를 열원으로 사용한 실시예 1의 녹색형광체는 전기로를 열원으로 사용한 비교예 1의 녹색형광체에 비해 동일한 잔상 시간을 얻는데 첨가되는 Mn^{+2} 의 양이 적은 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 녹색형광체의 제조방법은 높은 휘도, 낮은 공정 열화 및 장시간의 수명을 갖는 Mn^{+2} 이 첨가된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색형광체를 저온-단시저온-단시 제조할 수 있으며, 상기 방법으로 제조된 형광체는 발광 효율이 우수하고 공정 열화에 강할 뿐만 아니라 장시간의 VUV 조사에 의한 형광체의 열화를 방지할 수 있어 패널의 성능을 장시간 유지할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

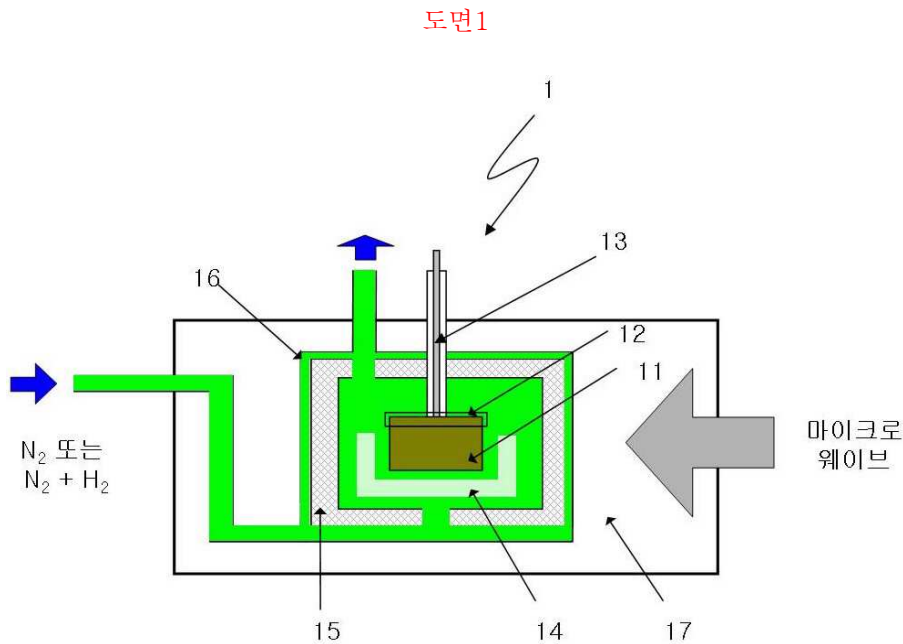
도 1은 본 발명의 녹색형광체의 제조에 사용되는 마이크로 웨이브 퍼니스 장치의 모식적 단면도이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 녹색형광체 분말의 X선 회절도이다.

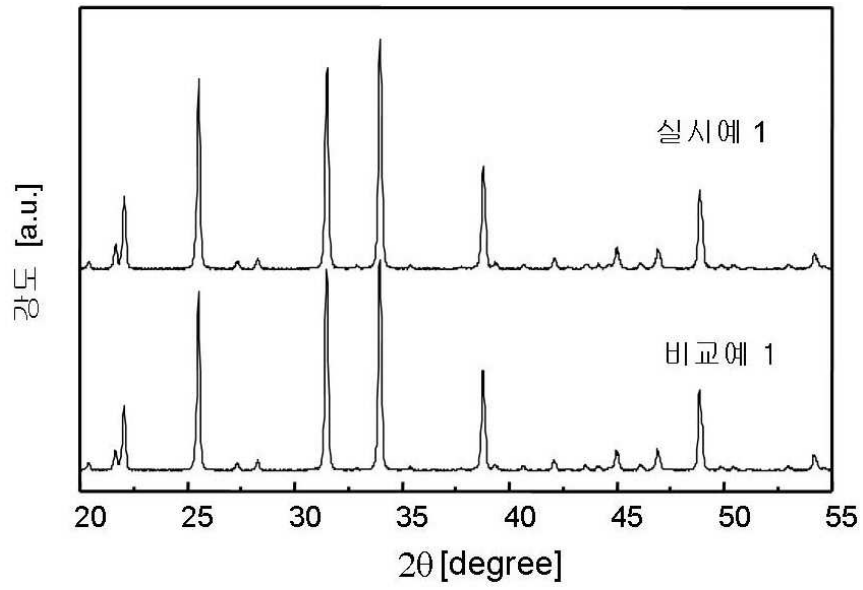
도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 녹색형광체 분말의 형광(PL) 발광 스펙트럼이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 녹색형광체 분말의 잔광시간을 측정한 그래프이다.

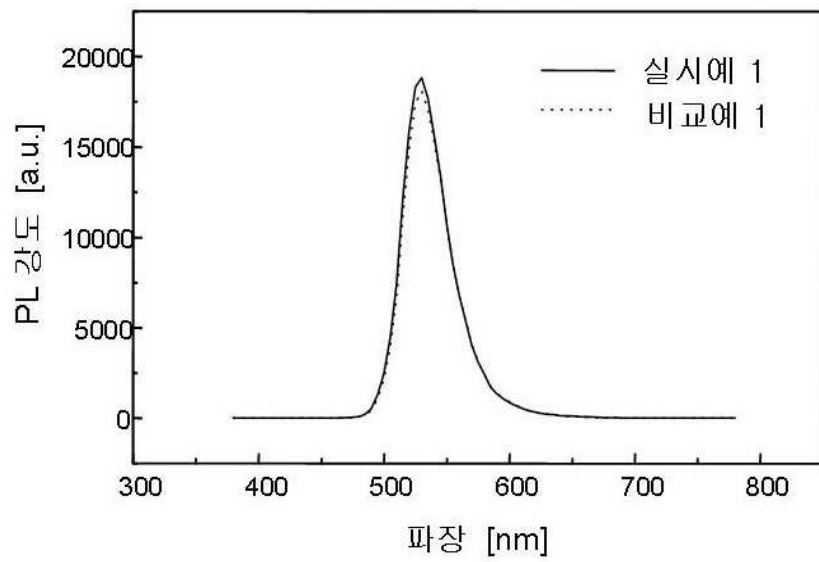
도면



도면2



도면3



도면4

