



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월13일
 (11) 등록번호 10-1374076
 (24) 등록일자 2014년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/64 (2006.01) C09K 11/59 (2006.01)
 C09K 11/80 (2006.01) C09K 11/79 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0000865
 (22) 출원일자 2013년01월04일
 심사청구일자 2013년01월04일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100841676 B1
 JP2012224757 A

(73) 특허권자
 한국기계연구원
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
 (72) 발명자
 이재욱
 서울 관악구 관악로6길 29, 202호 (봉천동, 세영빌라)
 박영조
 경남 창원시 성산구 원이대로 449, 127동 402호 (반림동, 노블파크아파트)
 김진명
 경남 창원시 성산구 상남로 48, 11동 104호 (상남동, 대우아파트)
 (74) 대리인
 특허법인명문

전체 청구항 수 : 총 7 항

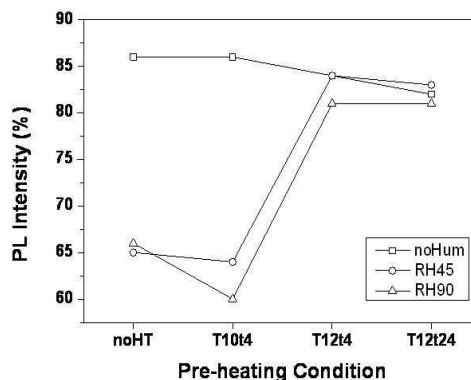
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법, 그로부터 제조된 알파 사이알론 형광체 조성용 조성물 및 알파 사이알론 형광체의 제조 방법**

(57) 요약

형광체 발광 강도의 열화를 방지하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법이 개시된다. 본 발명은 Si_3N_4 , AlN, 희토류 금속 원소의 산화물과 칼슘 소스로 Ca_3N_2 를 포함하며, $Ca_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}:Re_y$ (여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 알파 사이알론 조성식에 따른 원료 분말을 혼합하는 단계; 및 상기 원료 분말을 열처리하여 상기 칼슘 소스를 Ca-Al-Si-N계 화합물로 전환하는 단계를 포함하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 날씨, 계절 및 취급 환경에 구애 받지 않고 신뢰성 있는 발광 강도를 갖는 알파 사이알론 형광체의 제조가 가능하게 된다.

대표도 - 도9



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KI002126201204100300012470KI002126201204

부처명 지식경제부

연구사업명 산업원천기술개발사업

연구과제명 고연색 LED 조명용 적색 형광 질화물 소재 및 자기 조립 적층 기술(4/5)

기 여 율 1/1

주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소

연구기간 2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

Si_3N_4 , AlN , 희토류 금속 원소의 산화물과 칼슘 소스로 Ca_3N_2 를 포함하며, $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y$ (여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 알파 사이알론 조성식에 따른 원료 분말을 혼합하는 단계; 및

상기 원료 분말을 열처리하여 상기 칼슘 소스를 Ca-Al-Si-N계 화합물로 전환하는 단계를 포함하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전환 단계는 1000°C 이상의 온도와 질소 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전환 단계는 $1000\sim 1250^\circ\text{C}$ 의 온도와 질소 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 원료 분말 혼합 단계가 수행되는 혼합 장치와 상기 전환 단계가 수행되는 열처리 장치가 질소 분위기에서 연통된 것을 특징으로 하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Ca-Al-Si-N계 화합물은 CaAlSiN_3 을 포함하는 것을 특징으로 하는 알파 사이알론 형광체의 제조 방법.

청구항 6

$\text{Ca}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y$ (여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 배합식에 따라 Si_3N_4 , AlN , 희토류 금속 원소의 산화물 및 Ca-Al-Si-N계 화합물을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 원료를 소성하여 알파 사이알론 형광체를 제조하는 단계를 포함하는 알파 사이알론 형광체 제조 방법.

청구항 7

Si_3N_4 , AlN 및 희토류 금속 원소의 산화물과 Ca-Al-Si-N계 화합물을 포함하며, $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y$ (여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 알파 사이알론 형광체 소성용 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은 알파 사이알론 형광체 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 원료 분말의 취급 과정에서 습도

등에 따른 형광체 발광 강도의 열화를 방지하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] LED 소자에서 백색광을 구현하는 방식은 여러 가지가 있으나, 청색 LED 발광 칩과 이에 의해 여기되는 황색 형광체로 이루어진 것이 가장 전형적인 방식이다. GaN 박막으로 제조된 청색 LED 발광칩에 의해 여기되는 YAG:Ce 계 황색 형광체가 개발된 이후 다양한 발광 칩과 형광체를 적용하여 발전하여 왔다.

[0003] 이와 같은 황색 계열의 형광체는 LED 칩에서 나오는 근자외선 또는 청색광을 여기원으로 사용하여 우리가 직접 눈으로 보는 가시광선으로 전환하는 물질이므로 백색광의 구현에 필수불가결한 핵심 소재이다. 현재 백색 LED의 일반 조명 시장 진입을 앞두고 조명의 고효율화와 더불어 녹색/황색/적색 형광체를 적절하게 혼합하여 사용함으로써 고연색과 색온도 제어가 가능한 고품격의 감성 조명 개발에 집중하고 있다. 그 중에서도 현재 보편적으로 산업화되어 있는 산화물 소재의 산소 원자의 전부 또는 일부가 질소 원자로 대체된 산질화물 형광체는 강한 공유결합성과 낮은 전자친화도에 기인하여 장파장 여기/발광 특성 및 온도/습도 안정성이 우수하기 때문에 전 세계적으로 이에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.

[0004] 그러나, 종래의 α-사이알론(sialon) 형광체는 Si₃N₄-CaO-AlN-Eu₂O₃계의 원료분말 혼합물을 고온으로 소성하여 합성하는 방법이 주를 이루고 있다. 그러나, 이 방법은 다량의 산화물을 사용하기 때문에 산소의 함유율이 높아, 발광강도와 발광 피크 파장을 장파장화 하는 데에 한계가 있다.

[0005] 일본공개특허 제2005-307012호는 안정화 이온인 Ca의 소스로 산화물 대신 질화물을 사용하여 종래의 α-사이알론에 비하여 Ca의 고용 범위가 넓고, 이온 반경이 큰 Eu²⁺의 고용을 용이하게 하여 진술한 문제점을 해결하고자 하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2005-307012호
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 제2005-235934호
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 제2006-124501호
- (특허문헌 0004) 일본특허공개 제2010-47772호
- (특허문헌 0005) 일본특허공개 제2012-512307호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 본 발명의 발명자들은 Ca₃N₂와 같은 알파상 안정화 화합물은 대기 중에서 매우 불안정한 화합물로서, 작업 환경에 따라 원하는 발광 강도가 얻어지지 않는 것을 발견하여 본 발명에 이르게 되었다.

[0008] 본 발명은 알파 사이알론 형광체의 제조를 위한 원료 분말에 함유된 Ca₃N₂ 질화물을 안정화하기 위한 전처리 공정을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 작업 환경에 따른 발광 강도의 열화가 발생하지 않는 알파 사이알론 형광체의 제조 방법 및 그 제조를 위한 형광체 소성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, Si₃N₄, AlN, 희토류 금속 원소의 산화물과 칼슘 소스로 Ca₃N₂를 포함하며, Ca_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}:Re_y(여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서

선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 알파 사이알론 조성식에 따른 원료 분말을 혼합하는 단계; 및 상기 원료 분말을 열처리하여 상기 칼슘 소스를 Ca-Al-Si-N계 화합물로 전환하는 단계를 포함하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 처리 방법을 제공한다.

- [0011] 본 발명에서 상기 전환 단계는 1000℃ 이상의 온도와 질소 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한 본 발명에서 상기 전환 단계는 1000~1250℃의 온도와 질소 분위기에서 수행되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1100~1200℃의 온도와 질소 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명에서 상기 원료 분말 혼합 단계가 수행되는 혼합 장치와 상기 전환 단계가 수행되는 열처리 장치가 질소 분위기에서 연통된 것일 수 있다.
- [0014] 또한 본 발명에서 상기 Ca-Al-Si-N계 화합물은 CaAlSiN_3 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0015] 또한 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y$ (여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 배합식에 따라 Si_3N_4 , AlN, 희토류 금속 원소의 산화물 및 Ca-Al-Si-N계 화합물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합된 원료를 소성하여 알파 사이알론 형광체를 제조하는 단계를 포함하는 알파 사이알론 형광체 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 또한 상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, Si_3N_4 , AlN 및 희토류 금속 원소의 산화물과 Ca-Al-Si-N계 화합물을 포함하며, $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Re}_y$ (여기서, Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)로 표현되는 알파 사이알론 형광체 소성용 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따르면, 질화물계 칼슘 소스를 포함하는 알파 사이알론 형광체 원료 분말이 높은 발광 강도를 갖도록 안정화하는 기술을 제공할 수 있게 된다. 이에 따라, 날씨, 계절 및 취급 환경에 구애 받지 않고 신뢰성 있는 발광 강도를 갖는 알파 사이알론 형광체를 제조할 수 있게 된다.
- [0018] 또한, 본 발명은 Ca-Al-Si-N계 화합물을 칼슘 소스로 하는 알파 사이알론 형광체의 원료 분말 조성물 및 이를 이용한 알파 사이알론 형광체의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에서 원료 분말로 함유된 Ca-Al-Si-N계 화합물은 알파 사이알론 형광체 분말의 격자 내부로 고용되어 소모되므로, 청색 발광 소자와 결합하여 백색 LED를 구현하기 위한 단색 형광체로 사용되기에 매우 적합하다.

도면의 간단한 설명

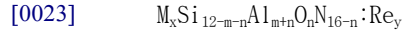
- [0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라 글러브박스에서 혼합된 알파 사이알론 원료분말을 상대습도 90%, 25℃의 항온항습조에서 노출하였을 때의 시간별 무게증가 추이를 보여주는 그래프이다.
- 도 2는 항온항습조에서 노출된 알파 사이알론 형광체 제조용 원료 분말을 가스압 소결로에서 고온 합성한 형광체 분말의 발광 강도 측정 결과를 보여준다.
- 도 3은 알파 사이알론 형광체 원료 분말에 대한 TG-DTA 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 열처리를 거친 알파 사이알론 형광체 원료 분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 알파 사이알론 형광체 원료 분말을 가스압 소결한 샘플에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 습도 조건에 따른 무게 변화를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 안정화 열처리 및 습도 노출을 거쳐 합성된 알파 사이알론 형광체 분말의 산소 함량 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 가스압 소결로 합성된 알파 사이알론 형광체 분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 안정화 열처리 조건 및 습도 노출 조건에 따라 합성된 알파 사이알론 형광체 분말의 발광 특성 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 도면을 참조하여 본 발명을 상술한다.

[0021] 안정화 알파 사이알론(α -Sialon) 형광체의 조성식은 다음과 같다.

[0022] <화학식 1>

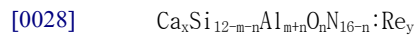


[0024] (여기서, M은 Li, Mg 및 Ca 및 Y로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, Re는 Re는 활성제로 Eu, Ce, Tb, Yb, Sm 및 Dy로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 원소이고, $0.3 \leq m \leq 1.0$, $0.02 \leq y \leq 0.15$, $m=2x+3y$)

[0025] 여기서, 첨가된 Li, Mg, Ca 및/또는 Y는 알파상 안정화제로 작용한다.

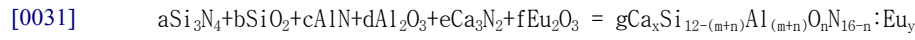
[0026] 따라서, Ca 안정화 알파 사이알론 형광체는 다음과 같은 조성식으로 표현된다.

[0027] <화학식 2>



[0029] 한편, 상기 화학식에 따른 알파 사이알론은 Si_3N_4 , AlN 및 Ca_3N_2 를 출발 원료로 하여 제조될 수 있는데, 출발 원료 분말인 Si_3N_4 및 AlN에 포함된 미량의 표면 산화막(SiO_2 , Al_2O_3)을 고려하면 다음과 같이 표현될 수 있다.

[0030] <화학식 3>



[0032] 예컨대, 아래 표 1은 위 화학식 3에 따른 α -SiAlON 조성식에서 $m=3$, $y=0.05$ 의 값으로 정해지는 조성의 배합비를 예시한 표이다. 여기서, Si_3N_4 분말에는 1.25wt%의 SiO_2 가 함유되며, AlN 분말에는 1.5 wt%의 Al_2O_3 가 함유된 것으로 가정하였다.

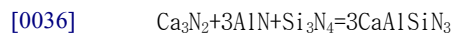
표 1

[0033]

Si_3N_4 (g)	AlN (g)	Ca_3N_2 (g)	Eu_2O_3 (g)	Eu (at%)
63.96	23.32	11.30	1.41	0.17

[0034] 본 발명의 알파 사이알론 형광체 원료 분말의 안정화 공정에서 원료 분말에 포함된 Ca_3N_2 는 안정화 화합물인 Ca-Al-Si-N계 화합물로 전환된다. 예컨대 상기 Ca-Al-Si-N계 화합물로는 $CaAlSiN_3$, $CaAl_2Si_4N_8$ 등을 들 수 있으며, 그 일례로 $CaAlSiN_3$ 의 생성 반응식은 다음과 같이 표현된다.

[0035] <화학식 4>



[0037] 또한, 본 발명은 상기 Ca_3N_2 를 대신하여 $CaAlSiN_3$ 를 Ca 소스로 하여 알파 사이알론을 합성하는 방법을 제공하는데, 이 때 알파 사이알론의 합성식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

[0038] <화학식 5>



[0040] 예컨대, 아래 표 2는 위 화학식 5에 따라 α -SiAlON 조성식에서 $m=3$, $y=0.05$ 의 값으로 정해지는 조성의 배합비를 예시한 표이다.

표 2

Si ₃ N ₄ (g)	AlN (g)	CaAlSiN ₃ (g)	Eu ₂ O ₃ (g)	Eu (at%)
53.03	13.18	31.38	1.41	0.17

[0041]

[0042]

[0043]

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

[0050]

[0051]

[0052]

본 발명은 알파 사이알론 조성식에서 Ca 소스로 사용되는 Ca₃N₂의 안정화 처리 공정을 제공한다. 또한 본 발명은 칼슘 소스로 안정화 화합물인 Ca-Al-Si-N계 화합물을 사용하여 알파 사이알론 형광체를 제조하는 방법을 제공한다. 이하 이를 보다 상세히 설명한다.

<실험예>

표 1의 원료 분말의 배합비 구성에 따라 질소분위기의 글러브박스 안에서 원료 분말을 배합하였다. 출발 분말을 표 1에 따라 칭량 후 테프론이 블레이드에 코팅된 가정용 푸드믹서를 이용하여 건식 혼합하였다.

글러브 박스에서 혼합된 분말을 상대습도 90%, 25℃의 항온항습조에서 습기에 노출시킨 후 무게 변화를 측정하였다.

도 1은 글러브박스에서 혼합된 원료분말을 상대습도 90%, 25℃의 항온항습조에서 노출하였을 때의 시간별 무게 증가 추이를 보여준다. 큰 그래프는 무게 변화율을 나타내었으며 큰 그래프 내의 작은 그래프는 2시간 노출시 최종 변화 정도를 100으로 두었을 때 시간별 반응 정도를 나타내는 그래프이다.

도 1로부터 Ca₃N₂를 사용한 원료분말이 매우 빠른 속도로 외부 습도와 반응하고 있는 것을 보여준다. 반응 정도를 보면 불과 1분 사이에 전체 반응의 20% 이상이 진행되었고 5분 경과시 60%, 10분 경과시 80%이상 반응이 완료되고, 30분 이상에서는 97%이상으로 반응이 거의 완료되었음을 볼 수 있다.

2시간까지 노출을 시켰을 때 무게 증가는 약 6.9%정도로 Ca₃N₂가 Ca(OH)₂로 모두 반응했다고 했을 때 이론적인 무게 증가량인 5.64%에 비해 더 큰 것을 볼 수 있다. 이는 다습 조건에서 원료분말 표면에 수분이 흡착된 것에 기인한 것으로 사료된다.

이상과 같이, 항온항습조에서 노출된 분말 샘플을 글러브박스 안에서 BN 용기에 일정량의 혼합분말을 자유낙하에 의한 자체 하중에 의해 충전되었다. 충전된 분말을 가스압 소결로(Gas Pressure Sintering furnace; GPS)의 질소 가압 하에서 고온 합성하였다. 합성 조건은 상온에서 900℃까지는 진공분위기에서 승온을 하고, 이후의 온도에서 N₂ 가스를 충전하여 0.5 MPa 압력까지 가압시킨 후 최종 합성온도까지 이 압력을 유지하였다. 최종 합성 온도는 1800℃ 이며 합성온도에서 유지시간은 4h 이었다. 합성된 형광체를 알루미늄 유발분쇄하였다. 이어서, 분쇄된 형광체 분말을 분석하였다.

도 2는 항온항습조에서 노출된 분말 샘플을 GPS에서 고온 합성한 형광체 분말의 발광(Photoluminescence; PL) 강도 측정 결과를 보여준다. 발광강도의 측정은 PSI사의 excitation 200W Xe lamp 장비를 사용하였고, 여기 파장으로는 390 nm 및 450 nm의 파장을 이용하였다. 도 2의 그래프에서 발광강도는 일본 덴카사의 상용 알파 사이알론 형광체에 따라 정규화하였다.

도 2로부터 여기파장에 무관하게 항온항습조에서의 노출 시간이 1분 이내일 경우에는 발광 강도의 차이가 거의 없음을 볼 수 있다. 그러나, 5분 이상이 경과될 경우 390nm 여기파장에서는 PL 강도가 현격히 떨어지며 450nm에서도 약간 PL 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 노출 시간이 10 분을 경과할 경우 390nm 여기파장의 경우 습도 노출이 없는 경우에 비해 20% 가량 PL 강도가 감소한 채로 이후에 계속 유지되는 것을 볼 수 있다. 여기파장이 450nm인 경우 습도 노출 시간이 지남에 따라 PL 강도가 소폭 상승하기는 하지만 그래프상으로 보았을 때 초기 PL 강도에 비해 특성이 저하됨을 알 수 있다.

알파 사이알론 형광체에서 함유 산소량이 증가할 경우 PL 강도가 떨어진다는 것이 알려져 있다. 또한 산소량이 증가함에 따라 주발광파장(DWL; dominant wavelength)이 단파장 영역으로 이동하는데, 이것은 형광체 내의 질소 함량이 감소함에 따른 전자구름 효과 및 공유결합성의 저하에 기인하는 것으로 알려져 있다. 따라서 도 2의 결과로부터 Ca₃N₂를 원료 분말로 포함하는 혼합 분말은 습도에 노출될 경우 형광체 합성 분말 내의 산소량이 증가하여 발광 특성이 현저히 저하된 것으로 짐작된다. 그러므로, 알파 사이알론 형광체 제조를 위한 칼슘 소스로

사용되는 칼슘 질화물(Calcium nitride compound)은 안정화되어야 할 필요성이 있다.

- [0053] 표 1의 배합비에 따른 원료 분말에 대한 TG-DTA 분석하였다. 도 3은 TG-DTA 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 이때, 원료 분말은 습도 또는 대기 중에 노출되지 않도록 하였다. 또한 TG-DTA 분석 온도 구간은 40~1600℃로 하였고, 질소 가스 분위기에서 수행하였다.
- [0054] TG 분석 결과 원료 분말의 무게 변화는 크게 발생하지 않는 것으로 보인다. 그러나, 히트 플로우(Heat flow) 그래프를 보면 830℃부터 1200℃ 사이 구간에서 강한 흡열 반응이 일어나는 것을 알 수 있다.
- [0055] 원료분말에 첨가된 다양한 질화물 및 산화물의 녹는점(Si_3N_4 의 경우 1900℃, AlN 의 경우 2200℃, Ca_3N_2 의 경우 1195℃, Eu_2O_3 의 경우 2350℃)을 고려하면, 흡열 반응은 용융에 의한 흡열이라기 보다는 화학반응에 의한 흡열로 추정할 수 있다. 또한, 최대 흡열 저점은 약 1000℃이며, 1200℃에 도달했을 때 흡열 반응이 종료함을 알 수 있다. 따라서, 후술하는 Ca_3N_2 안정화 처리를 위해 적절한 열처리 구간은 1000~1250℃, 더욱 바람직하게는 1100~1200℃인 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.
- [0056] <실시예>
- [0057] 표 1의 배합비에 따른 원료분말을 질소 분위기에서 열처리하였다. 열처리는 글러브 박스에 연결된 튜브로에서 수행하였다.
- [0058] 열처리 조건은 1000℃ 4시간, 1200℃ 4시간, 1200℃ 24시간으로 하였고, 승온 속도는 10℃/min으로 하였고, 열처리 완료 후에는 상온까지 공냉시킨 후 외부에 노출 없이 글러브박스로 이동시켰다.
- [0059] 도 4는 열처리를 거친 원료분말에 대한 XRD 분석 결과이다. 열처리 온도 및 시간에 따라 각 샘플을 T10t4, T12t4, T12t24로 표기하였고, 따로 열처리를 수행하지 않은 원료 분말은 noHT로 표기하여 나타내었다.
- [0060] 도 4를 참조하면, 열처리를 거치지 않은 noHT의 경우 소량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 검출됨을 알 수 있다. 이것은 의도적인 습도 노출은 없었지만 보관시 또는 XRD 측정 중 에 불가피한 공기 노출에 기인한 것으로 추측된다.
- [0061] T10t4의 경우 Ca_3N_2 나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 피크가 검출되지 않았으며, T12t4와 T12t24의 경우 CaAlSiN_3 에 해당하는 피크가 검출되었다. 또한, CaAlSiN_3 피크는 전형적인 JCPDS 카드 상의 피크에 비해 고각으로 이동한 것이다.
- [0062] T10t4의 경우 CaAlSiN_3 반응이 일어나기에는 낮은 온도로 이해되며, 이 샘플에는 비정질의 중간 반응물이 생성되었을 가능성을 유추할 수 있다. 이 샘플의 Si_3N_4 피크는 전형적인 JCPDS 값과 일치하였으며, AlN 이 상당량 남아있는 것으로 미루어 보아 이 온도에서는 알파 사이알론이 합성되지 않은 것으로 추측할 수 있다.
- [0063] 한편, T12t4 및 T12t24 샘플을 PL 측정된 결과 여기과장 450 nm에서 640 nm 부근의 발광 피크를 검출할 수 있었다. 이 피크는 CaAlSiN_3 의 적색 발광 스펙트럼과 일치하며, 이로부터 이들 샘플에는 비교적 저온에서 CaAlSiN_3 가 생성되었음을 확인할 수 있다.
- [0064] 이상의 안정화 열처리를 거친 샘플을 가스압 소결로(GPS)에서 알파 사이알론 형광체를 합성하였다. 합성 시 상온에서 900℃까지는 진공분위기로 유지하였고, 이후의 온도에서 N_2 가스를 충전하여 0.5 MPa 압력까지 가압시킨 후 최종 합성온도까지 이 압력을 유지하였다. 합성온도는 1800℃이며 합성 온도에서 유지 시간은 4h 이었다. 합성된 형광체를 알루미늄 유발 분쇄하고, 합성된 형광체 분말을 분석하였다.
- [0065] 도 5는 가스압 소결한 샘플에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 안정화 열처리를 거치지 않고 합성된 샘플은 noHT로 표기하였다.
- [0066] 도 5를 참조하면, 모든 샘플에 대하여 알파 사이알론이 합성되었음을 알 수 있다. 또한, 열처리를 거친 샘플에 대해서도 열처리 과정의 중간 생성물인 CaAlSiN_3 는 검출되지 않았으며, 이를 통해 CaAlSiN_3 중간상이 고온 합성 과정에서 모두 알파사이알론으로 반응하여 소멸된 것을 알 수 있다.
- [0067] 일부 샘플에서 미확인 상이 소량 검출되었는데 Si, Al, O, N 조성의 유리질 부산물로 추측되며, XRD 피크 데이터로부터 m값을 산출한 결과, 모든 샘플이 약 2.4 전후의 m값을 갖는 것으로 나타났다. 이것은 목표치인 m=3값에 비해 낮은 값인데, 고온 반응 중 분말 표면에 액상이 생성되면서 결정 내 Ca 및 Eu 함량이 목표치보다 낮아졌기

때문으로 추측된다.

- [0068] 또한, 안정화 열처리를 거친 샘플과 열처리를 거치지 않은 샘플(noHT)의 최종 생성물이 유사한 상분석 결과를 나타내는 것으로부터, 원료 분말의 안정화 열처리 공정은 최종적으로는 안정적인 알파 사이알론 형광체를 생성하는 것을 확인할 수 있다.
- [0069] 이하에서는 안정화 열처리를 거친 원료 분말의 습도에 대한 저항성과 관련한 분석 결과를 설명한다.
- [0070] 도 6은 열처리를 통해 안정화를 한 분말과 열처리하지 않는 분말을 다양한 습도 조건에 노출시킨 후 무게 변화를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 RH45와 RH90은 각각 상대습도 45% 및 90%를 의미하며, 노출 시간은 2 시간으로 하였다.
- [0071] 도 6으로부터 습도 조건에 무관하게 noHT와 T10t4 샘플의 무게 증가 정도가 크을 알 수 있고, T12t4 및 T12t24 샘플은 무게증가가 1% 미만의 값을 가졌다. T12t4 및 T12t24 샘플에서 나타난 약 1% 내외의 무게 변화는 수분 흡착과 관련된 것으로 추정된다. 결국, T12t4와 T12t24의 경우 안정화 열처리에 의해 생성된 CaAlSiN_3 상은 습도 노출에 대한 저항성이 매우 큰 물질임을 알 수 있다.
- [0072] 그러나, noHT와 T10t4 샘플의 경우 RH45보다는 RH90일 경우 더 큰 무게 증가가 관찰되었으며, 이를 통해 안정화가 이루어지지 않은 경우 습도 변화에 의해 형광체 품질 관리가 어려울 수 있다고 유추할 수 있다. 다만, T10t4의 경우 RH45조건에서 수분과의 반응이 noHT에 비해 느리게 일어나고 있으며 이를 통해 CaAlSiN_3 의 생성에 의한 완전한 안정화상이 생성되지 않았더라도 안정화 열처리는 어느 정도의 습도 저항성을 보증한다고 추정할 수 있다.
- [0073] 도 7은 안정화 열처리 및 습도 노출을 거쳐 합성된 최종 알파 사이알론 형광체 분말의 산소 함량 분석 결과이다. 산소 함량 분석은 미국 LECO사의 TC-436 oxygen/nitrogen analyzer 장비를 사용하여 측정하였다.
- [0074] 각 샘플의 안정화 공정 조건(noHT, T10t4, T12t4, T12t24)과 습도 노출 조건(noHum, RH45, RH90)에 따라 최종 합성된 알파 사이알론 형광체(noHum-GPS, RH45-GPS, RH90-GPS)의 산소 함유량을 표시하였고, 비교를 위해 알파 사이알론 합성 전의 분말(noHum, RH45, RH90)에 대한 산소 함유량도 함께 표기하였다. 이 때, noHT 조건에서의 noHum 샘플의 경우 이론 산소량을 표기하였고, 이론 산소량의 계산에는 원료 분말인 Si_3N_4 및 AlN 분말의 표면에 존재하는 산화막의 산소 함유량을 고려하여 계산한 값이다.
- [0075] GPS에 의한 알파 사이알론 형광체 합성 공정을 거치지 않은 샘플들(noHum, RH45, RH90)의 경우 습도 노출 시 도 6의 무게 변화와 유사한 경향의 산소량 증가가 관찰된다. 즉 noHT와 T10t4의 경우 산소량의 증가가 크며 T12t4와 T12t24는 약간의 산소량 증가를 보이고 있다.
- [0076] 한편, GPS로 고온 가압 합성을 한 샘플(noHum-GPS, RH45-GPS, RH90-GPS)들은 전반적으로 산소량이 많이 줄어들어 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 Ca(OH)_2 가 열처리 과정에서 CaO와 H_2O 로 분해되고, Si_3N_4 (평균입도:0.2 μm)가 수 μm 크기의 알파 사이알론으로 합성되면서 결정화 및 입성장이 일어남에 따라 함유 산소량이 줄어든 것에 기인하는 것으로 보인다.
- [0077] 그럼에도 불구하고, 습도 노출에 의해 오염된 noHT, T10t4 샘플의 경우 GPS 합성 후에도 이론 산소량의 2배 가량되는 4~5 wt%의 높은 산소 함유량을 보이는 반면, 안정화 열처리를 거친 T12t4, T12t24 샘플의 경우 이론 산소량과 거의 흡사한 산소량을 나타냄을 알 수 있다.
- [0078] RH45 조건에서 습도 노출된 원료분말들의 GPS 합성 후 XRD 분석하였다. 도 8은 $2\theta = 26\sim 35^\circ$ 구간에서의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0079] 도 8을 참조하면, noHT, T10t4 형광체 분말의 알파 사이알론 피크가 우측으로 시프트되어 있음을 알 수 있고, 그 결과 이들 분말의 m 값은 다른 샘플에 비해 낮은 것을 알 수 있다.
- [0080] 알파 사이알론 형광체에서 $m=2x+3y$ 의 관계에 있으며, m 값이 낮아지면 사이알론 내에 고용되는 Ca 및 Eu의 양이 줄어든다. 이것은 Ca 및 Eu가 알파 사이알론 격자 내로 고용되지 못하고 비정질의 액상에 남아 있다는 것을 의미한다. 또한, 형광체 분말 내에 산소량이 증가하는 경우 과도한 액상이 생성되며, 입자 간의 단단한 응집을 초래하여 분쇄 과정에서 보다 더 큰 에너지가 요구된다. 따라서, 형광체 분말 내의 산소량 증가는 질소량의 감소에 의한 전자구름 효과 및 공유결합성 감소에 따른 발광 특성의 저하를 유발하고, 그 밖에도 과다 액상의 형성에 의한 Ca, Eu 고용도 감소 또는 분쇄 시 가해지는 결함들로 인해 발광 특성의 저하 요인을 제공할 수 있다.

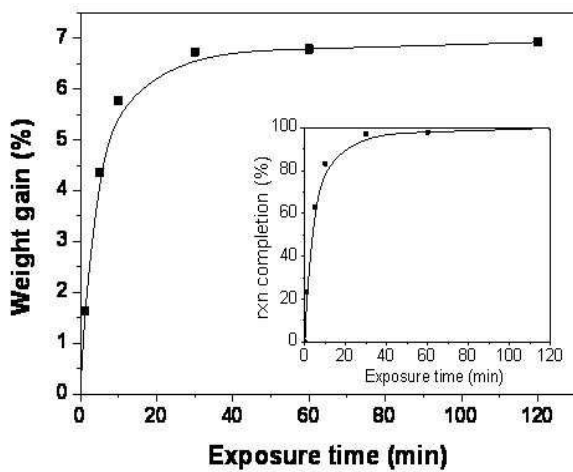
[0081] 도 9는 안정화 열처리 조건 및 습도 노출 조건에 따라 합성된 알파 사이알론 형광체 분말의 발광 특성 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 이 때, 여기 파장은 390 nm로 하였다.

[0082] 도 9를 참조하면, noHum 조건에서 1200°C 안정화 공정을 거친 샘플의 경우 약 1~3% 가량 PL 강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나, RH45와 RH90의 습도 노출 조건에서 noHT와 T10t4 샘플의 경우 PL 강도가 20% 이상 감소하였으나, T12t4 및 T12t24 샘플의 경우 noHum 조건의 샘플과 유사한 PL 강도를 나타냄을 확인할 수 있다.

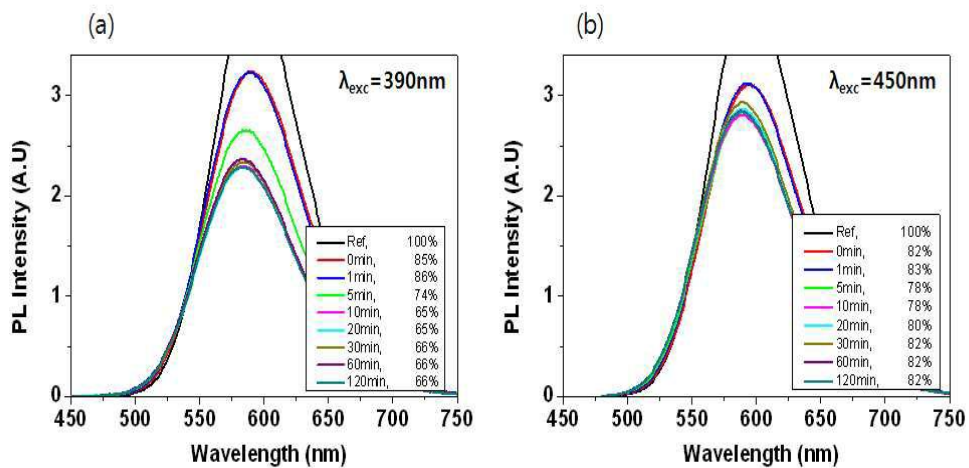
[0083] 상술한 본 발명의 실시예는 예시를 목적으로 개시된 것이고, 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자라면 본 발명의 기술적 사상의 범주 내에서 실시예의 다양한 변경, 추가 또는 대체가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 그러한 변경, 추가 및 대체가 본 발명의 범주에 포함될 것이라는 것은 자명하다.

도면

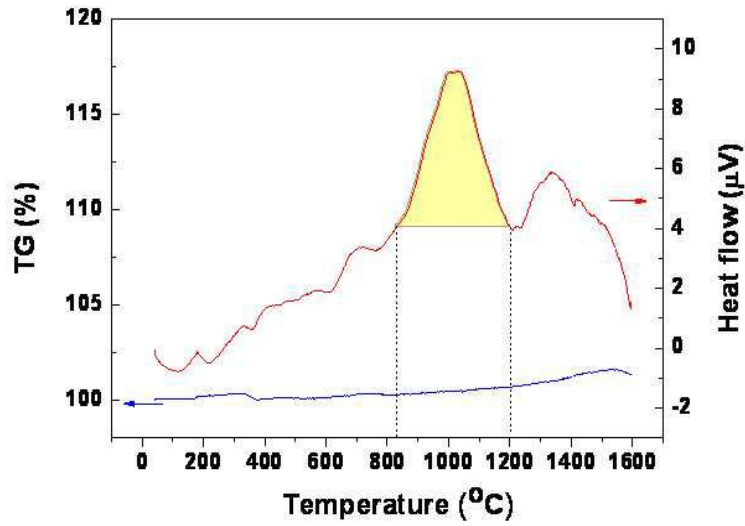
도면1



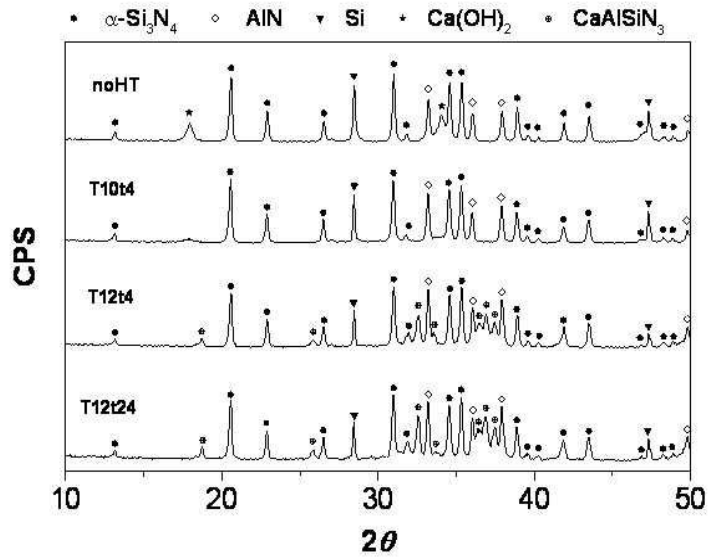
도면2



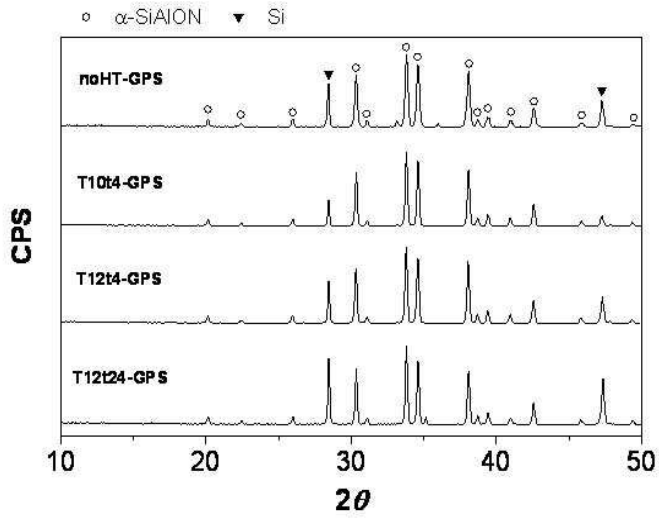
도면3



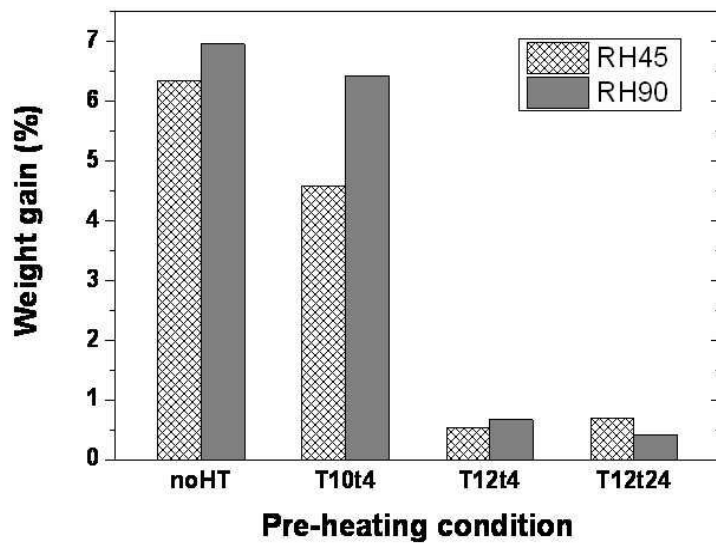
도면4



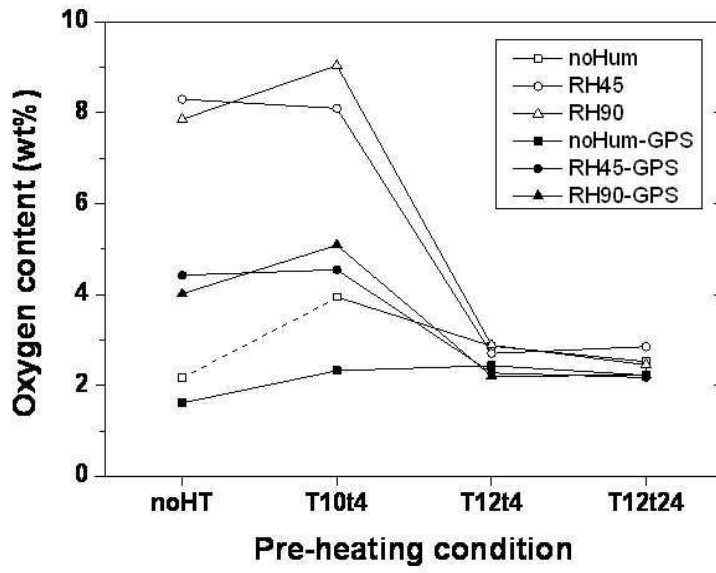
도면5



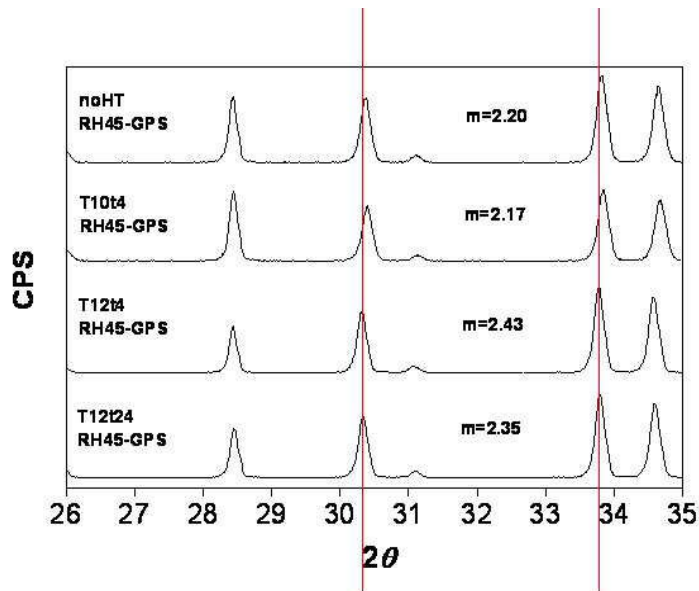
도면6



도면7



도면8



도면9

