



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월04일
(11) 등록번호 10-2197804
(24) 등록일자 2020년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/61 (2006.01) HO1L 33/50 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/613 (2013.01)
HO1L 33/502 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0016154
(22) 출원일자 2018년02월09일
심사청구일자 2019년04월02일
(65) 공개번호 10-2019-0096560
(43) 공개일자 2019년08월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170035807 A*
KR101796780 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교 산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
손기선
서울특별시 강남구 언주로146길 18, 4동 302호
김민석
서울특별시 노원구 동일로208길 19, 211동 1315호
(74) 대리인
특허법인아이엠

전체 청구항 수 : 총 9 항

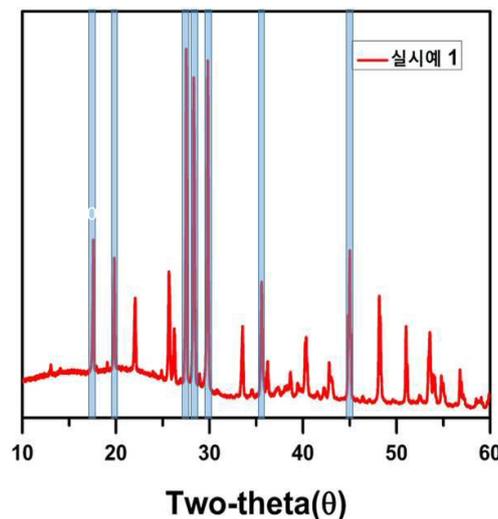
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 타이타늄 불화물계 형광체, 이를 포함하는 장치 및 타이타늄 불화물계 형광체의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 타이타늄 불화물계 형광체는, Ti, K 및 Mn을 포함하는 불화물로, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 큰 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그각도(2θ)가 17.1° ~18.1°, 19.2° ~20.2°, 25.1° ~26.1°, 26.7° ~27.7°, 28.9° ~28.7°, 29.2° ~30.2°, 35.0° ~36.0°, 44.4° ~45.4° 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 Mn을 고용시킨 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20150899
부처명	미래부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	일반 연구자 사업
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 기능성 무기소재 창제 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	세종대학교 산학협력단
연구기간	2015.12.04 ~ 2021.12.03

명세서

청구범위

청구항 1

Ti, K 및 Mn을 포함하는 불화물로, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 큰 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그각도(2θ)가 $17.1^\circ \sim 18.1^\circ$, $19.2^\circ \sim 20.2^\circ$, $25.1^\circ \sim 26.1^\circ$, $26.7^\circ \sim 27.7^\circ$, $28.9^\circ \sim 28.7^\circ$, $29.2^\circ \sim 30.2^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$, $44.4^\circ \sim 45.4^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절 피크를 나타내는 단사정계(monoclinic) 결정구조인 상을 주상으로 하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 Mn을 고용시킨, 타이타늄 불화물계 형광체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 형광체는, 300~480nm의 피크 파장 범위를 갖는 여기광에 대하여 580~680nm의 발광 피크 파장을 나타내는, 타이타늄 불화물계 형광체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 부활제(Mn)의 고용량은 몰비로 0.0001~0.2인, 타이타늄 불화물계 형광체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 모체에 함유된 K, Ti 및 F의 몰비가 3:1:7인, 타이타늄 불화물계 형광체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 형광체의 평균 입도는 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 인, 타이타늄 불화물계 형광체.

청구항 7

발광소자와,

상기 발광소자에서 발광된 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하며,

상기 파장변환부는 제1항, 제2항, 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 형광체를 포함하는, 발광 장치.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 발광소자는 자외선 발광다이오드 또는 청색 발광다이오드인 것을 특징으로 하는 발광장치.

청구항 9

K, Ti, F 및 Mn을 포함하는 전구체들을 혼합하는 단계; 상기 혼합 단계를 통해 얻어진 혼합물을 소성하여 타이타늄 불화물을 합성하는 단계; 및 상기 타이타늄 불화물을 파쇄하여 소정 입도를 갖도록 하는 단계;를 포함하고,

상기 혼합하는 단계에서 K, Ti, F, Mn의 원소비(몰비)가 $2 < K \leq 4$, $1 < Ti \leq 1.4$, $6 < F \leq 10$, $0.001 \leq Mn \leq 0.2$ 이 되도록

록 혼합하고,

상기 소성하는 단계는 산소와 질소, 질소와 수소, 또는 질소로 이루어지는 가스 분위기에서 200~400℃의 범위에서 수행하며,

소성된 타이타늄 불화물은, Ti, K 및 Mn을 포함하는 불화물로, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 큰 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그각도(2θ)가 17.1° ~18.1° , 19.2° ~20.2° , 25.1° ~26.1° , 26.7° ~27.7° , 28.9° ~28.7° , 29.2° ~30.2° , 35.0° ~36.0° 44.4° ~45.4° 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 단사정계(monoclinic) 결정구조인 상을 주상으로 하는, 타이타늄 불화물계 형광체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 원소비에 있어서, $2 < K/Ti \leq 4$, $0.001 \leq Mn/K \leq 0.2$ 인, 타이타늄 불화물계 형광체의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 새로운 결정구조를 갖는 형광체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 헵반치폭 불화물계 형광체이며, 청색 발광 다이오드나 자외선 발광 다이오드를 여기원으로 할 때 적색 영역의 범위에서 발광이 가능하며, 고출력 고색재연을 위해 CaSiN 적색 형광체의 대체 또는 보완용으로 적합하게 사용될 수 있는 헵반치폭 형광체에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 최근 조명, LCD 백라이트, 자동차 조명용 등으로 각광을 받고 있는 백색 LED발광장치는, 통상 청색 또는 근자외선을 방출하는 LED 발광소자와, 이 발광 소자에서 방출하는 광을 여기원으로 하여 파장을 가시광선으로 변환시키는 형광체를 포함하여 이루어진다.

[0004] 이러한 백색 LED를 구현하는 방법으로 종래, 발광 소자로서 파장이 450 ~ 550nm인 InGaN계 재료를 사용한 청색 발광 다이오드를 사용하고 형광체로는 (Y,Gd)₃(Al,Ga)₅O₁₂의 조성식으로 표현되는 황색발광의 YAG계 형광체를 사용한 것이 대표적인데, 이 백색 LED는 발광 소자로부터 방출된 청색광을 형광체층으로 입사시켜 형광체층 내에서 수회의 흡수와 산란을 반복하며 이 과정에서 형광체에 흡수된 청색광은 황색으로 파장변환이 이루어진 황색광과 입사된 청색광의 일부가 혼합되어 인간의 눈에는 백색으로 보이게 하는 것이다.

[0005] 그러나 이러한 구조의 백색 LED는 빛에 적색 성분이 적고, 색 온도가 높으며, 적색 및 녹색 성분이 부족하여 연색성이 떨어지는 조명광 밖에 얻지 못한다는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 문제점을 보완하기 위하여 헵반치폭의 적색 형광체를 개발하여 기존 LED의 부족한 성분을 보완하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제10-2017-0035807호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 불화물로 이루어져 있고, 헵반치폭의 적색 형광체로써 발광휘도가 우수하며, 기존의 적색 형광체의 조성 영역을 벗어나고, 헵반치폭을 가지는 것을 특징으로 하며, 발광휘도의 개선에 용이한 새로운 결정구조를 가져, 특히 LED 분야와 디스플레이 형광체로써 적합하게 사용될 수 있는 형광체 및 이 형광체를 포함하는 발광

장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제 1 측면은, Ti, K 및 Mn을 포함하는 불화물로, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 큰 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그각도(2θ)가 $17.1^\circ \sim 18.1^\circ$, $19.2^\circ \sim 20.2^\circ$, $25.1^\circ \sim 26.1^\circ$, $26.7^\circ \sim 27.7^\circ$, $28.9^\circ \sim 28.7^\circ$, $29.2^\circ \sim 30.2^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$, $44.4^\circ \sim 45.4^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 Mn을 고용시킨 타이타늄 불화물계 형광체를 제공하는 것이다.

[0012] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 제 2 측면은, 발광소자와, 상기 발광소자에서 발광된 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하며, 상기 파장변환부는 상기 타이타늄 불화물계 형광체를 포함하는 발광 장치를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명은 K, Ti, F을 포함하는 화합물을 기반으로 하며 종래 알려져 있지 않은 신규한 결정구조를 갖는 모체로 이루어진 것을 특징으로 하며, 이 모체는 Mn 도핑시 헵반치폭의 적색 형광체로 사용될 수 있으며, 광 효율이 우수하여 LED용 형광체 및 디스플레이 형광체로 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예 1 따라 제조된 형광체의 X선 회절패턴의 브래그 각도(θ)가 $17.1^\circ \sim 18.1^\circ$, $19.2^\circ \sim 20.2^\circ$, $25.1^\circ \sim 26.1^\circ$, $26.7^\circ \sim 27.7^\circ$, $28.9^\circ \sim 28.7^\circ$, $29.2^\circ \sim 30.2^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$, $44.4^\circ \sim 45.4^\circ$ 인 부분을 표시한 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2~7에 따라 제조된 형광체의 X선 회절 패턴을 표시한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 8~15에 따라 제조된 형광체의 PL 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 다음에 예시하는 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 다음에 상술하는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공 되는 것이다.

[0018] 이하 본 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용에 대해 상세하게 설명한다.

형광체 및 발광장치

[0020] 본 발명에 따른 형광체는, Ti, K 및 Mn을 포함하는 불화물로, 분말 X선 회절 패턴에 있어서 가장 강도가 큰 회절 피크의 상대 강도를 100%로 했을 때, 상기 X선 회절 패턴의 브래그각도(2θ)가 $17.1^\circ \sim 18.1^\circ$, $19.2^\circ \sim 20.2^\circ$, $25.1^\circ \sim 26.1^\circ$, $26.7^\circ \sim 27.7^\circ$, $28.9^\circ \sim 28.7^\circ$, $29.2^\circ \sim 30.2^\circ$, $35.0^\circ \sim 36.0^\circ$, $44.4^\circ \sim 45.4^\circ$ 인 범위에서 상대강도 10% 이상의 회절피크를 나타내는 상을 주상으로 하는 모체와, 상기 모체에 부활제로 Mn을 고용시킨 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 부활제(Mn)의 고용량은 몰비로 0.0001보다 작을 경우 발광 원소의 부족으로 휘도가 충분하지 않고, 0.2를 초과할 경우 이른바 농도 소광(消光)의 효과로 인해 오히려 휘도가 감소하므로, 0.0001~0.2의 범위로 고용되는 것이 바람직하고, 몰비로 0.01~0.15 범위로 고용되는 것이 보다 바람직하다.

[0022] 또한, 바람직하게, 상기 모체에 함유된 K, Ti 및 F의 비율은 3:1:7일 수 있다.

[0023] 상기 형광체는 300~480nm 파장의 자외선 여기광에 대하여 580~680nm의 발광 피크 파장을 나타낼 수 있다.

[0024] 또한, 바람직하게, 상기 형광체의 모체는 단사정계(monoclinic) 결정구조일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 조성의 형광체는 단상(single phase)으로 이루어지는 것이 이상적이나, 제조 과정에서 소량의 불가피한 비정질상이나 기타 결정상이 포함될 수 있으며, 이러한 비정질상이나 기타 결정상을 포함하는 혼

합물이라도 특성에 영향이 없는 한 일부 포함될 수 있다.

- [0026] 또한, 본 발명에 따른 형광체의 평균 입도는 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 의 범위가 바람직하는데, 평균입도가 $1\mu\text{m}$ 보다 작으면 산란에 의한 광 흡수율이 저하되고, LED를 밀봉하는 수지로의 균일한 분산이 용이하지 않을 수도 있고, 평균 입도가 $20\mu\text{m}$ 를 초과하면 발광 강도 및 색조의 불균일이 발생할 경우가 있기 때문이다.
- [0027] 또한, 본 발명은, 발광소자와, 상기 발광소자에서 발광된 여기광을 흡수하여 가시광을 방출하는 파장변환부를 포함하며, 상기 파장변환부는 상기 형광체를 포함하는 발광 장치를 제공한다.
- [0028] 상기 발광소자는 자외선 발광다이오드 또는 청색 발광다이오드일 수 있다.
- [0030] 형광체의 제조방법
- [0031] 본 발명에 따른 형광체 분말은, 예를 들어 주요 성분인 K, Ti, F, Mn의 경우 K_2TiF_6 , KHF_2 및 K_2MnF_6 분말과 같은 전구체를 사용하여 제조할 수 있다.
- [0032] 먼저, 상기 원료물질들이 소정의 조성이 되도록 K_2TiF_6 , KHF_2 및 K_2MnF_6 을 칭량하여 혼합하는 공정을 수행한다.
- [0033] 혼합 공정은 대기 분위기에서 수행할 수 있으며, 다양한 혼합 장치가 사용될 수 있으며, 원료물질을 균일하게 혼합시킬 수 있는 방법이라면, 특별히 제한이 없다.
- [0034] 혼합 공정을 통해 얻은 혼합 조성물을 대기압에서 산소, 질소, 또는 수소를 주성분으로 하여 산소, 질소 또는 질소 수소 또는 질소로 이루어지는 가스 분위기에서 소성 공정을 수행한다. 이때, 질소, 산소, 수소 가스를 주성분으로 한다는 것은, 전체 가스 대비 질소 가스가 78% 이상, 산소가스 21% 이상이거나 질소 99.99%이상, 질소 95%이상, 수소 1~5%이상으로 포함된 것을 의미한다.
- [0035] 또한, K, Ti, F 및 Mn을 포함하는 전구체들을 혼합하는 단계에서, K, Ti, F, Mn의 원소비(몰비)가 $2 < \text{K} \leq 4$, $1 < \text{Ti} \leq 1.4$, $6 < \text{F} \leq 10$, $0.001 \leq \text{Mn} \leq 0.2$ 이 되도록 혼합하는 것이 상기한 결정구조를 형성하는데 바람직하다. 또한, 상기 원소비에 있어서, $2 < \text{K}/\text{Ti} \leq 4$, $0.001 \leq \text{Mn}/\text{K} \leq 0.2$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [0036] 상기 소성하는 단계는 산소와 질소, 질소와 수소, 또는 질소로 이루어지는 가스 분위기에서 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 의 범위에서 수행하며,
- [0037] 또한, 소성 온도는 200°C 미만에서는 소성 공정이 원활하게 수행되지 않고, 400°C 초과의 온도에서는 고품질의 형광체를 얻기 어렵기 때문에, $200\sim 400^\circ\text{C}$ 의 범위에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 소성 시간은 30분 ~ 100시간의 범위 내로 할 수 있는데, 품질과 생산성 등을 고려할 때 2시간 ~ 24시간이 바람직하다.
- [0039] 이상과 같은 소성 공정을 수행한 후에는, 소성된 물질을 파쇄하여 소정 입도를 갖는 분말 상태로 만드는 파쇄 공정을 수행할 수 있다.
- [0041] 이하, 보다 구체적인 실시예를 참조하여 본 발명의 불화물계 형광체를 상세하게 설명한다.
- [0042] 아래 실시예 1은 실험 조건에 따른 XRD 패턴 차이를 확인하기 위한 것이고, 실시예 2 내지 7은 본 발명에서 제안하는 범위에서 온도에 따른 XRD 패턴 차이를 확인하기 위한 것이고, 8내지 15은 본 발명에서 제안하는 범위에서 Mn도핑 농도의 차이를 확인하기 위한 PL을 분석한 것이다.
- [0044] [실시예 1]
- [0045] 실시예 1의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7430g, KHF_2 0.2417g, K_2MnF_6 0.0153g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300°C 에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.
- [0047] [실시예 2]
- [0048] 실시예 2의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7087g, KHF_2 0.2767g, K_2MnF_6 0.0146g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300°C

에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0050] [실시예 3]

[0051] 실시예 3의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7087g, KHF_2 0.2767g, K_2MnF_6 0.0146g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 400℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0053] [실시예 4]

[0054] 실시예 4의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7087g, KHF_2 0.2767g, K_2MnF_6 0.0146g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 수소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0056] [실시예 5]

[0057] 실시예 5의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7087g, KHF_2 0.2767g, K_2MnF_6 0.0146g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 수소 가스를 분당 500cc 흘려주어 400℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0059] [실시예 6]

[0060] 실시예 6의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7087g, KHF_2 0.2767g, K_2MnF_6 0.0146g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0062] [실시예 7]

[0063] 실시예 7의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7087g, KHF_2 0.2767g, K_2MnF_6 0.0146g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소 가스를 분당 500cc 흘려주어 400℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0065] [실시예 8]

[0066] 실시예 8의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7487g, KHF_2 0.2436g, K_2MnF_6 0.0077g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0068] [실시예 9]

[0069] 실시예 9의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7373g, KHF_2 0.2399g, K_2MnF_6 0.0228g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을

460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0071] [실시에 10]

[0072] 실시예 10의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7263g, KHF_2 0.2363g, K_2MnF_6 0.0374g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0074] [실시에 11]

[0075] 실시예 11의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7156g, KHF_2 0.2328g, K_2MnF_6 0.0516g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0077] [실시에 12]

[0078] 실시예 12의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.7052g, KHF_2 0.2294g, K_2MnF_6 0.0653g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0080] [실시에 13]

[0081] 실시예 13의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.6976g, KHF_2 0.2270g, K_2MnF_6 0.0754g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0083] [실시에 14]

[0084] 실시예 14의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.6902g, KHF_2 0.2246g, K_2MnF_6 0.0853g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

[0086] [실시에 15]

[0087] 실시예 15의 형광체 조성물의 원료분말은, K_2TiF_6 0.6829g, KHF_2 0.2222g, K_2MnF_6 0.0949g을 각각 칭량한 후, 대기 분위기에서 유발을 사용하여 수작업으로 혼합하는 방식으로 1g의 원료 분말 혼합물을 얻었다. 이와 같이 혼합된 원료분말 혼합물 1g을 도가니에 충전하고, 소성로의 내부에 질소, 산소 가스를 분당 500cc 흘려주어 300℃에서 4시간 동안 가열하는 소성처리를 한 후, 분쇄함으로써, 형광체 조성물을 얻었다. 이 형광체 조성물을 460nm 광원으로 여기시켰을 때 적색 발광이 되는 것으로 확인되었다.

표 1

[0088]

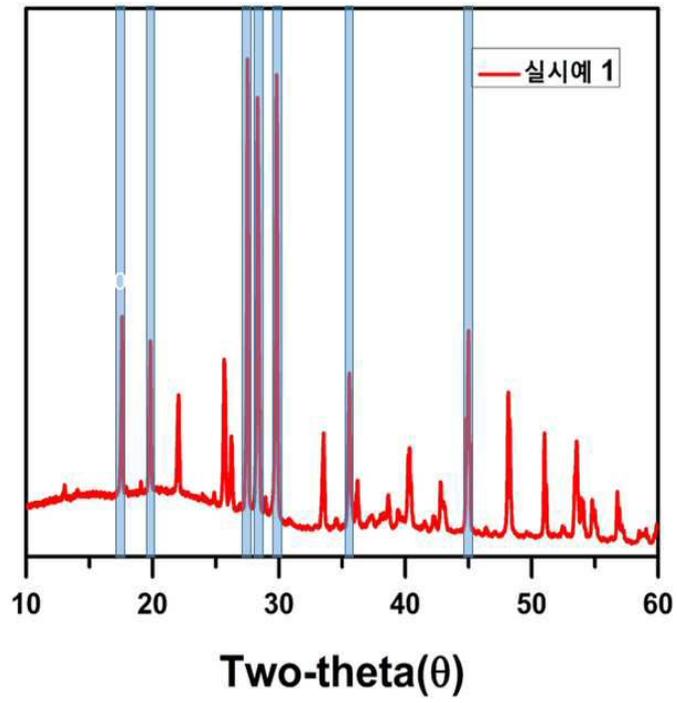
실시에	원료물질 혼합 비율			가스종류	온도
	K_2TiF_6	KHF_2	K_2MnF_6		
1	0.7430g	0.2417g	0.0153g	산소/질소	300℃
2	0.7087g	0.2767g	0.0146g	산소/질소	300℃
3	0.7087g	0.2767g	0.0146g	산소/질소	400℃

4	0.7087g	0.2767g	0.0146g	수소/질소	300℃
5	0.7087g	0.2767g	0.0146g	수소/질소	400℃
6	0.7087g	0.2767g	0.0146g	질소	300℃
7	0.7087g	0.2767g	0.0146g	질소	400℃
8	0.7487g	0.2436g	0.0077g	산소/질소	300℃
9	0.7373g	0.2399g	0.0228g	산소/질소	300℃
10	0.7263g	0.2363g	0.0374g	산소/질소	300℃
11	0.7156g	0.2328g	0.0516g	산소/질소	300℃
12	0.7052g	0.2294g	0.0653g	산소/질소	300℃
13	0.6976g	0.2270g	0.0754g	산소/질소	300℃
14	0.6902g	0.2246g	0.0853g	산소/질소	300℃
15	0.6829g	0.2222g	0.0949g	산소/질소	300℃

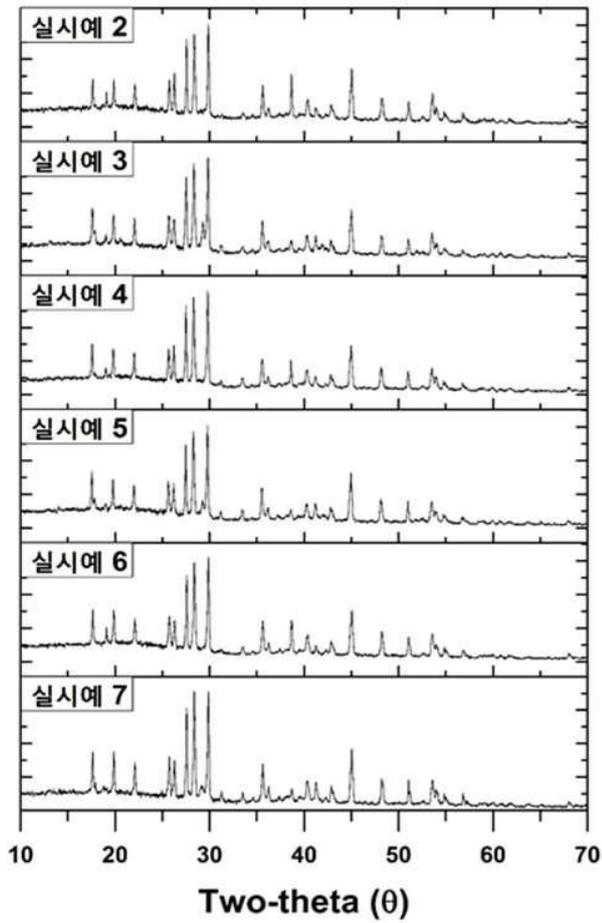
- [0089] 이상과 같이 제조된 형광체 조성물들을 도 1, 2과 같이, XRD 장치를 통하여 결정 구조를 분석하는 한편, 도 3, 4와 같이, PL를 통하여 발광특성을 분석하였다.
- [0090] 도 1은 실시예 1에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이며, 도 2은 실시예 2 내지 7에 대한 X선 회절 결과를 나타낸 것이며 도 3의 PL측정 결과는 도 12의 결과를 뒷받침하며, 도 4의 PL 측정 결과는 실시예 2 내지 7의 결과를 뒷받침한다.
- [0091] 실시예 1과 같이 K, Ti, F를 기초로 하는 형광체 조성물로서 이러한 XRD 패턴을 나타내는 결정 구조를 갖는 물질은 알려진 바가 없다. 즉, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 7의 XRD 패턴을 나타내는 물질은 신규한 결정 구조를 갖는 것이며, 실시예 8 내지 15의 경우에도 동일한 XRD 패턴을 확인하였다.
- [0092] 또한, 부활제인 Mn의 농도에 따른 PL 값을 측정한 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4을 참조하면 Mn의 농도가 0.12 mol%인 경우 가장 우수한 PL 특성을 나타내었으며, 이로부터 Mn의 농도가 커질수록 특성의 저하가 일어나는 것을 볼 수 있다. 이러한 PL 특성을 고려하였을 때, Mn은 몰비로 0.0001~0.2의 범위를 갖는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0093] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

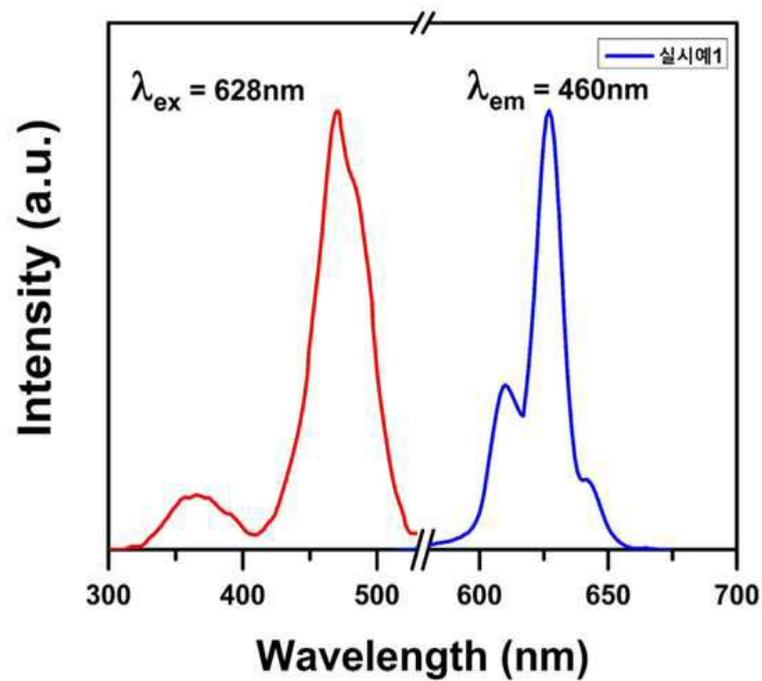
도면1



도면2



도면3



도면4

