



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월18일
(11) 등록번호 10-1164035
(24) 등록일자 2012년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/59 (2006.01) C09K 11/57 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0111514
(22) 출원일자 2009년11월18일
심사청구일자 2009년11월18일
(65) 공개번호 10-2011-0054751
(43) 공개일자 2011년05월25일
(56) 선행기술조사문헌
Journal of The Electrochemical Society Vol.
152, pp. H146-H151*
KR1020030046986 A
JP2007177010 A
KR1020000074761 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
문영민
대전광역시 서구 월평북로 11, 주공아파트 105동
508호 (월평동)
최성호
경기도 용인시 수지구 만현로67번길 19, 만현마을3단지 성원상떼 (상현동)
정하균
대전광역시 유성구 어은로 57, 116동 1105호 (어은동, 한빛아파트)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 최신혜

(54) 발명의 명칭 가시광 영역에서 투과도가 우수한 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조방법

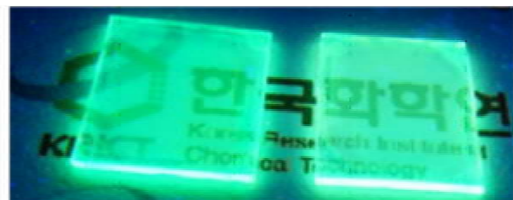
(57) 요약

본 발명은 가시광 영역에서 투과도가 우수한 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게 설명을 하면, 서브마이크론(submicron) 이하의 입자크기를 갖는 구형 실리카를 제조한 후, 이를 아연 전구체와 망간 전구체 등을 포함하는 수용액에 첨가하여 제조한 아연/망간 실리케이트 겔을 소성하여 녹색의 형광체를 제조하거나 또는 상기 아연/망간 실리케이트 겔을 용액코팅하여 투명 녹색 형광막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법으로 제조된 투명 녹색 형광막은 발광 특성 및 분산 특성이 우수하고, 가시광 영역에서 투과도가 우수하기 때문에, 투명 디스플레이 소자에 사용하기에 적합하다. 또한, 기존의 진공증착 시스템을 이용하여 제조한 박막형 형광막에 비교하여 발광효율 및 투광성이 높을 뿐만 아니라, 적색에서부터 청색까지 다양한 발광색을 변화시킬 수 있어서, 백색 디스플레이를 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



발광 전



발광 후

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 F0004073-2009-32

부처명 지식경제부

연구사업명 산업기술개발사업

연구과제명 고효율 나노스케일 형광체/형광막 제조기술 개발(2)

주관기관 홍익대학교산학협력단

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

1) 아연 전구체, 망간 전구체, 산, 증류수 및 (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올을 혼합한 혼합 수용액; 2) 겔화 작용제; 3) 폴리에틸렌글리콜; 및 4) 증류수, (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올, 암모니아 및 테트라에틸 오쏘실리케이이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 1 : 20 ~ 70 : 1 ~ 30 : 0.5 ~ 5 부피비로 혼합, 교반 및 반응시켜서 제조한 구형 실리카;를 혼합한 후 교반하여 상기 구형 실리카(코어, core) 표면에 아연이온과 망간이온이 막(셸, shell)을 형성하고 있는 평균입경 50 ~ 200 nm 크기 및 코어-셸 구조의 구형 아연/망간 실리케이이트를 포함하는 겔을 제조하는 단계;

상기 겔을 용액코팅법으로 도포하는 단계; 및

상기 도포된 겔을 가열건조 및 소성하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 가시광 영역에서 투과도가 우수한 아연/망간 실리케이이트계 투명 녹색 형광막의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올은 (C₁~C₅의 알콕시)에탄올인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 혼합 수용액은 아연 전구체 1 ~ 10 중량%, 망간 전구체 0.01 ~ 0.5 중량%, 산 1 ~ 3 중량%, 증류수 2 ~ 15 중량% 및 (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올 80 ~ 95 중량%를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 겔화 작용제는 구연산, 아세트산 및 옥살산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이며, 상기 겔화 작용제는 상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여 5 ~ 10 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌글리콜은 상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여 0.5 ~ 2 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 구형 실리카는 상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여 40 ~ 60 중량부를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 상기 아연 전구체는 아연아세테이트, 아연나이트레이트 또는 아연설페이트이며, 상기 망간 전구체는 망간아세테이트, 망간나이트레이트 또는 망간설페이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 2 항에 있어서, 상기 용액코팅법은 스핀코팅법이며, 상기 스핀코팅법의 스핀 속도는 1,000 ~ 3,000 rpm이며, 상기 소성은 700 ~ 1,000℃에서 1 ~ 3 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 서브마이크론(submicron) 이하의 입자크기를 갖는 구형 실리카를 제조한 후, 이를 아연 전구체와 망간 전구체 등을 포함하는 수용액에 첨가하여 제조한 아연/망간 실리케이트 겔을 소성하여 녹색 형광입자를 제조하는 방법, 상기 겔을 용액코팅하여 투명 녹색 형광막을 제조하는 방법 및 상기 녹색 형광입자를 포함하는 투명 녹색 형광막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명 디스플레이 소자는 시각적 투명성을 유지하면서 문자, 정보 또는 영상이 표시되도록 하는 장치로서, 옥외 전광판, 상가 윈도우를 이용한 광고판, 자동차용 표시판, 사무실 회의용 보드(board)등의 분야에 폭넓게 응용될 수 있다. 종래에는 유기물이나 소립자 형광체등을 이용한 방법으로 투명 디스플레이 소자에 대한 가능성을 제시했으나, 상대적으로 낮은 가시광 영역에서의 투과율 및 휘도 저하에 따라서 완전한 투명 디스플레이로 응용하기에는 어려운 점이 있다. 또한, 투과도가 상대적으로 우수한 박막형 발광층은 외부 광추출(light extraction) 효율이 매우 낮아서 발광효율이 감소하고 소자가 쉽게 손상되는 단점이 있다.

[0003] 대표적인 형광막을 형성하기 위한 공정으로는 물리적 증착법(physical vapour deposition, PVD), 화학적 증착법(chemical vapour deposition, CVD)등 진공공정을 이용하는 방법과 분무열분해(spray pyrolysis, SP), 스핀코팅(spin coating, SC)법, 잉크젯법(ink-jetting, IJ) 등 용액공정을 기반으로 하는 방법 등이 있다. 상기 진공공정은 증착공정 조건이 복잡하고, 기상 조건에서 반응이 진행되고, 반응조절이 용이하지 않는 문제점이 있다. 그리고, 용액공정 중 상기 분무열분해법은 구형 형태의 균일한 입자 및 성막이 가능하지만, 마이크론 크기의 조대한 입자가 형성되고, 불균일한 형광막이 형성될 뿐만 아니라, 점착력 등의 문제로 인하여 입자간 응집형성이 발생되어, 투명한 형광막을 제작할 수 없었다. 또한, 스핀코팅법, 잉크젯법 기술은 전자부품 제작시 저가(low-cost) 공정 및 양산성(productivity)이 유리하다고 알려져 있으나, 낮은 발광 효율로 인하여 상용화에는 한계가 있다.

[0004] 이상에서 살펴본 바와 같이, 형광막 제조방법으로서 기존의 진공공정 및 용액공정에 의해서 발광효율이 우수하면서도 투명한 형광막을 제조하기에는 한계가 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 이에, 본 발명자들이 발광 효율이 우수하면서 입도 조절 및 분산성이 양호한 형광입자를 합성하고 이를 이용한 투명 형광막을 제작하고자 한다. 기존 기술들은 수 마이크론 크기의 입도분포를 유지하고, 분말 형태의 발광 특성만 알려져 있으나, 본 발명자들은 투명 형광막의 투과도 및 발광특성을 향상시키기 위하여, 서브마이크론 이하의 입도 분포 및 성막 조건이 유리한 특정 조성의 아연/망간 실리케이트 겔(gel)을 안출하게 되었다. 이를 이용하면 가시광 영역에서 산란특성이 감소된 200 nm 이하 크기, 바람직하게는 100 nm 이하 크기의 형광체를 얻을 수 있고, 또한, 상기 아연/망간 실리케이트 겔을 용액코팅법으로 코팅하면 가시광 영역에서 투과도가 우수한 투명 녹색 형광막을 얻을 수 있음을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

[0006] 따라서, 본 발명은 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자의 제조방법 및 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0007] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명은 아연 전구체, 망간 전구체, 산, 증류수 및 고비점 유기용매의 혼합 수용액; 겔화 작용제; 폴리에틸렌글리콜; 및 증류수, 고비점 유기용매, 암모니아 및 테트라에틸 오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 1 : 20 ~ 70 : 1 ~ 30 : 0.5 ~ 5 부피비로 혼합 및 반응시켜서 제조한 구형 실리카를 혼합한 후, 교반하여 50 ~ 200 nm 크기 및 코어-셸 구조를 갖는 구형 아연/망간 실리케이트를 포함하는 겔(gel)을 제조하는 단계; 및 상기 겔을 가열 건조한 다음, 분쇄 및 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0008] 아연 전구체, 망간 전구체, 산, 증류수 및 고비점 유기용매의 혼합 수용액; 겔화 작용제; 폴리에틸렌글리콜; 및 증류수, 고비점 유기용매, 암모니아 및 테트라에틸 오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 1 : 20 ~ 70 : 1 ~ 30 : 0.5 ~ 5 부피비로 혼합 및 반응시켜서 제조한 구형 실리카를 혼합한 후, 교반하여 50 ~ 200 nm 크기 및 코어-셸 구조를 갖는 구형 아연/망간 실리케이트를 포함하는 겔을 제조하는 단계; 상기 겔을 용액코팅법으로 도포하는 단계; 및 도포된 겔을 가열 건조 및 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0009] 또한, 본 발명은 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자 제조용 아연/망간 실리케이트 겔 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0010] 또한, 본 발명은 가시광 영역에서 투과도가 우수한 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막을 제공하는데 그 목적이 있다.

효과

- [0011] 본 발명의 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막은 400 ~ 700 nm 범위의 가시광 영역에서 높은 투과율 및 발광특성을 나타내고, 기존의 진공증착법을 이용한 박막 형광막과 나노 입자형 형광체를 이용한 형광막에 비교하여 제조 공정이 단순하므로 디스플레이 소자, 특히, 자체발광형 투명 디스플레이용 형광막으로서의 적용이 기대되며, 또한, 적색에서부터 청색까지 다양한 발광색을 변화시킬 수 있어서, 백색 디스플레이를 구현할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하에서는 본 발명을 더욱 상세하게 설명을 하겠다.
- [0013] 본 발명의 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광체와 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막은 1) 아연 전구체, 망간 전구체, 산, 증류수 및 (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올의 혼합 수용액; 2) 겔화 작용제; 3) 폴리에틸렌글리콜; 및 4) 증류수, (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올, 암모니아 및 테트라에틸 오쏘실리케이트를 1 : 20 ~ 70 : 1 ~ 30 : 0.5 ~ 5 부피비로 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 구형 실리카;를 포함하는 아연/망간 실리케이트 겔을 이용하여 제조한다.
- [0014] 상기 아연/망간 실리케이트 겔은 아연 전구체, 망간 전구체, 산, 증류수 및 고비점 유기용매의 혼합 수용액; 겔화 작용제; 폴리에틸렌글리콜; 및 구형 실리카;를 포함하는데 특징이 있다.
- [0015] 상기 아연/망간 실리케이트 겔의 성분인 상기 구형 실리카는 증류수, 고비점 유기용매, 암모니아 및 테트라에틸 오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 1 : 20 ~ 70 : 1 ~ 30 : 0.5 ~ 5 부피비로 혼합 및 반응시켜서 얻을 수 있다. 이때, 상기 부피비를 벗어나는 경우, 얻고자 하는 크기의 구형 실리카를 제조할 수 없거나, 구형 실리카의 크기가 불균일하게 되므로, 상기 범위 내의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 그리고, 상기 부피비로 제조된 구형 실리카는 평균직경 50 ~ 200 nm 크기를 갖게 된다. 상기 구형 실리카의 주위에 아연이온과 망간이온들이 흡착되어, 얇은 막(shell) 형태로 상기 구형 실리카를 둘러싸아서, 셸을 형성하고 있는 코어-셸 구조의 구형 아연/망간 실리케이트를 포함하는 겔을 제조하게 된다. 그리고, 상기 코어-셸 구조의 구형 아연/망간 실리케이트는 평균입경 50 ~ 200 nm 크기를 갖는다. 다음으로, 상기 겔을 가열 건조 및 소성하게 되면 코어-셸 구조를 갖는 구형의 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광체를 얻게 된다. 또한, 상기 아연/망간 실리케이트 겔을 용액코팅시킨 후, 가열 건조 및 소성하게 되면, 코어-셸 구조를 갖는 구형의 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자가 적절하게 분산된 아연/망간

실리케이이트계 투명 녹색 형광막을 얻게 되었다.

- [0016] 상기 구형 실리카 제조에 사용하는 상기 고비점 유기용매는 (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올을, 바람직하게는 (C₁~C₅의 알콕시)에탄올을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올 및 2-부톡시에탄올 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 좋다.
- [0017] 다음으로, 상기 아연/망간 실리케이이트 겔의 성분인 상기 혼합 수용액은 아연 전구체, 망간 전구체, 산, 증류수 및 고비점 유기용매를 포함하고 있는데, 상기 혼합 수용액은 상기 혼합 수용액은 전체 중량에 대하여, 아연 전구체 1 ~ 10 중량%, 망간 전구체 0.01 ~ 0.5 중량%, 산 1 ~ 3 중량%, 증류수 2 ~ 15 중량% 및 고비점 유기용매 80 ~ 95 중량%를 포함하고 있는데 특징이 있다.
- [0018] 상기 아연 전구체는 아연아세테이트(zinc acetate), 아연나이트레이트(zinc nitrate) 또는 아연설페이트(zinc sulfate)를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 아연아세테이트를 사용할 수 있다. 그리고, 상기 혼합 수용액 전체 중량 중 1 ~ 10 중량%를 사용할 수 있으며, 이때, 1 중량% 미만으로 사용하면 아연/망간 실리케이이트 상을 얻을 수가 없고, 10 중량%를 초과하면 아연산화물의 형성을 유도하게 된다.
- [0019] 상기 망간 전구체는 본 발명에 있어서, 활성제 역할을 하는데, 상기 망간 전구체는 망간아세테이트(zinc acetate), 망간나이트레이트(zinc nitrate) 또는 망간설페이트(zinc sulfate)를 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 망간아세테이트를 사용할 수 있다. 그리고, 상기 혼합 수용액 전체 중량 중 0.01 ~ 0.5 중량%를 사용할 수 있으며, 이때, 0.01 중량% 미만으로 사용하면 발광 휘도치가 낮아서 형광체로서의 역할을 못하게 되고, 0.5 중량%를 초과하면 농도 소둔(concentration quenching)에 의한 발광특성의 저하를 초래한다.
- [0020] 상기 산은 본 발명에 있어서, 상기 아연 전구체와 망간 전구체를 용해시키는 역할을 하며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으나, 질산, 염산 및 황산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 무기산을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 질산을 사용하는 것이 좋다. 그리고, 산의 사용량은 상기 혼합 수용액 전체 중량 중 1 ~ 3 중량%를 사용할 수 있으며, 이때, 1 중량% 미만으로 사용하면 전구체가 완전히 용해되지 않는 문제가 있을 수 있고, 3 중량%를 초과하면 코팅하는데 요구되는 충분한 점도특성을 나타내지 않는 문제가 있을 수 있다.
- [0021] 상기 혼합 수용액 성분 중 상기 고비점 유기용매는 (C₁~C₅)알콕시(C₁~C₅)알칸올을, 바람직하게는 (C₁~C₅의 알콕시)에탄올을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 에탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올 및 2-부톡시에탄올 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 그리고, 상기 고비점 유기용매는 상기 구형 실리카 제조시에 사용하는 고비점 유기용매와 동일하거나 다른 것을 사용할 수 있다. 상기 고비점 유기용매는 상기 혼합 수용액 전체 중량 중 80 ~ 95 중량%를 사용할 수 있으며, 이때, 80 중량% 미만으로 사용하면 사용된 전구체 원료들의 용해도가 저하되는 문제가 있을 수 있고, 95 중량%를 초과하면 성막중의 코팅특성이 양호하지 못하므로, 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.
- [0022] 그리고, 상기 증류수는 2 ~ 15 중량%를 사용할 수 있는데, 이는 다른 조성물질들의 사용량에 따라 상대적으로 정해지는 사용량이다.
- [0023] 다음으로, 상기 아연/망간 실리케이이트 겔의 성분인 상기 겔화 작용제는 당업계에서 사용하는 것을 사용할 수 있으며, 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으나, 구체적인 예를 들면, 구연산, 아세트산, 및 옥살산 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기산을 사용할 수 있으며, 상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여, 5 ~ 10 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 5 중량부 미만이면 충분한 겔화 효과를 볼 수 없게 되어, 혼합 수용액과 구형 실리카를 혼합한 후, 교반하면 발생하는 코어-셸 구조의 구형 아연/망간 실리케이이트의 응집체가 침전되는 문제가 일어날 수 있으며, 10 중량부를 초과하면 겔화가 너무 진행하여, 형광막 제조시 점도가 너무 높아져서 코팅작업을 하기 어려운 문제가 있다.
- [0024] 다음으로, 상기 아연/망간 실리케이이트 겔의 성분인 상기 폴리에틸렌글리콜은 본 발명에 있어서, 에스테르 반응을 유도하는 역할을 수행하며, 상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여, 0.5 ~ 2 중량부를 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 0.5 중량부 미만이면 반응성이 낮고, 2 중량부를 초과하면 낮은 용해도를 나타내는 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.
- [0025] 그리고, 상기 혼합 수용액에 겔화 작용제 및 폴리에틸렌글리콜을 첨가하여 교반한 후, 상기 구형 실리카를 첨가, 교반 및 반응시키면, 코어-셸 구조의 아연/망간 실리케이이트의 응집체가 생긴다. 즉, 아연/망간 실리케이이트를 포함하는 겔을 제조할 수 있다. 상기 구형 실리카의 첨가량은 아연/망간 실리케이이트 겔 내에서

구형 실리카의 안정한 분산 특성을 조절하기 위하여 상기 혼합 수용액의 아연 전구체 및 망간 전구체와 비교하여 상대적으로 적정 비율로 첨가해야 하는 바, 상기 혼합 수용액 100 중량부에 40 ~ 60 중량부를 첨가하는 것이 바람직하며, 이때, 구형 실리카를 40 중량부 미만으로 첨가하는 경우, 그 사용량이 너무 적어서 얻고자 하는 형광막의 상대휘도가 너무 낮은 문제가 있을 수 있고, 60 중량부를 초과하여 사용하면 최종 입자의 크기가 조대화되며 균일한 형광막으로서의 성막이 어려운 문제가 있을 수 있으므로 상기 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.

[0026] 상기의 방법으로 제조한 아연/망간 실리케이트 겔을 가열건조한 다음 소성시키면 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자를 얻을 수 있다.

[0027] 그리고, 상기의 방법으로 제조한 아연/망간 실리케이트 겔을 유리기판 등에 용액코팅시킨 다음 가열건조 후, 소성시키면 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막을 얻을 수 있다. 상기 용액코팅은 스핀코팅, 바코팅, 잉크젯코팅 등의 방법으로, 더욱 바람직하게는 스핀코팅(spin coating)으로 물질 표면에 도포한 후, 가열건조 및 소성하여 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막을 제조할 수 있다. 이때, 상기 스핀코팅 전에 유리기판에 대한 전처리로서, 오존 플라즈마를 3분 ~ 10분 동안 조사(radiation)하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 스핀코팅의 스핀 속도는 1,000 ~ 3,000 rpm인 것이 균일한 막을 얻기위해 유리하다. 또한, 코팅 후 수행하는 소성 조건은 700 ~ 1,000°C에서 1 ~ 3 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.

[0028] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 자세하게 설명을 하겠다. 그러나, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예

[0029] **실시예 1 : 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조**

[0030] 증류수, 2-메톡시에탄올, 암모니아 및 TEOS를 1 : 67.5 : 1.75 : 1.76 의 부피비가 되도록 평량한 후, 이들을 혼합하고 교반하여 15 시간 반응시킨 다음, 여과하여 구형 실리카를 제조하였다.

[0031] 이와는 별도로 아연 아세테이트 4.0 중량%와 망간 아세테이트 0.3 중량%를 질산 2 중량%, 증류수 11 중량% 및 2-메톡시에탄올 수용액 82.7 중량%가 되도록 칭량하여 혼합하여, 상기 아연 아세테이트와 망간 아세테이트를 용해시켜서 혼합 수용액을 제조하였다. 상기 혼합 수용액 100 중량부에 겔화 작용제인 구연산 8.4 중량%와 에스테르 반응을 유도하는 폴리에틸렌글리콜 1.2 중량부를 첨가한 다음, 상기 제조된 겔 상태의 구형 실리카를 20 ml(상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여, 40 중량부임)를 첨가하여 아연/망간 실리케이트 겔(gel)을 제조하였다.

[0032] 다음으로, 상기 아연/망간 실리케이트 겔을 준비된 유리 기판에 스핀코팅시켜서 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막을 제조하였으며, 제조한 상기 투명 녹색 형광막을 254 nm의 여기원에서의 발광사진을 도 1에 나타내었다. 그리고, FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 결과를 도 2에 나타내었다. 도 1을 통하여 가시광 영역에서 투과도가 우수하면서 녹색 발광 특성을 나타냄을 확인할 수 있고, 도 2를 통하여 산란특성에 영향을 미치는 기공, 잔류 불순물의 영향이 없는 치밀한 결정립 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0033] **실시예 2 : 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조**

[0034] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 구형의 실리카를 25 ml(상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여, 50 중량부임)를 첨가하여 투명 녹색 형광막을 제조하였다.

[0035] **실시예 3 : 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조**

[0036] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 구형의 실리카를 27 ml(상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여, 54 중량부임)를 첨가하여 투명 녹색 형광막을 제조하였다. 그리고, 제조한 투명 녹색 형광막과 분말형 상용 녹색 형광체($Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$)의 147 nm 여기하에서의 발광스펙트럼 측정 결과를 도 6에 나타내었다. 이를 통하여 본 발명으로 제작한 투명 녹색 형광막은 투과도가 우수하면서 높은 발광 휘도치를 나타내는 형광막 특성을 확보

할 수 있다.

[0037] **실시예 4 : 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조**

[0038] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 구형의 실리카를 30 ml(상기 혼합 수용액 100 중량부에 대하여, 60 중량부임)를 첨가하여 투명 녹색 형광막을 제조하였다.

[0039] **실시예 5 : 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조**

[0040] 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 얻어진 투명 형광막의 후열처리 시 산소가스 분위기에서 진행하였다.

[0041] **실시예 6 : 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막의 제조**

[0042] 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 얻어진 투명 형광막의 후열처리 시 질소가스 분위기에서 진행하였다.

[0043] **실시예 7 : 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자의 제조**

[0044] 증류수, 2-메톡시알코올, 암모니아 및 TEOS를 1 : 24.4 : 28 : 3.67의 부피비가 되도록 평량한 후, 이들을 혼합하고 교반하여 15 시간 반응시킨 다음, 여과하여 구형 실리카를 제조하였다.

[0045] 이와는 별도로 아연 아세테이트 4 중량%와 망간 아세테이트 0.3 중량%를 질산 2 중량%, 증류수 11 중량% 및 2-메톡시에탄올 혼합액 89 중량%가 되도록 칭량하여 혼합하여, 상기 아연 아세테이트와 망간 아세테이트를 용해시켜서 혼합 수용액을 제조하였다. 상기 혼합 수용액 100 중량부에 겔화 작용제인 구연산 8.4 중량부와 에스테르 반응을 유도하는 폴리에틸렌글리콜 1.2 중량부를 첨가한 다음, 상기 분말상태로 얻은 구형 실리카 0.6 중량부를 첨가하여 아연/망간 실리케이트 겔을 제조하였다.

[0046] 다음으로 상기 아연/망간 실리케이트 겔을 가열 건조시켜서, 겔 분말을 제조한 다음, 이를 분쇄한 후, 900℃의 온도에서 소성하여 균일한 입자크기 및 구형을 유지하는 코어-셸 구조의 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자를 제조하였으며, SEM 측정 결과를 도 3에 나타내었다.

[0047] **실시예 8 : 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자의 제조**

[0048] 상기 실시예 5와 동일하게 실시하되, 상기 2-메톡시알코올 대신 2-에톡시에탄올을 사용하여, 코어-셸 구조의 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광입자를 제조하였으며, SEM 측정 결과를 도 4에 나타내었다..

[0049] 상기 실시예 7와 실시예 8에서 제조된 구형의 아연/망간 실리케이트계 녹색 형광입자 분말의 SEM 사진은 도 4에 나타내다.

[0050] **비교예 1**

[0051] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 스펀코팅 대신 분무열분해법을 이용하여 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막을 제조하였으며, 상기 분무열분해법은 아연실리케이트계 화합물 원료가 포함된 용액을 300℃ 분무 건조 조건에서 2 시간 동안 하였다. 그리고, FE-SEM 측정 결과를 도 5에 나타내었으며, 도 5의 사진을 보면, 형광체의 입자크기가 클 뿐만 아니라, 매우 불균질한 것을 확인할 수 있다. 이로 인하여, 발광 특성이 본 발명 보다 좋지 않을 뿐만 아니라, 투과도 특성이 현저히 감소함을 예상할 수 있다.

[0052] **비교예 2**

[0053] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 2-메톡시에탄올 대신 에탄올을 사용하여 아연/망간 실리케이트계 투명 녹색 형광막을 제조하였다.

[0054] **실험예**

[0055] 상기 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 2에서 제조된 형광체 및 형광막을 147 nm의 여기 에너지원으로 하였을 때의 상대휘도 및 투과율을 다음 표 1에 나타내었으며, 투과율과 상대휘도는 코팅을 진행하지 않은 석영 유리 (quartz glass) 기판의 550 nm 파장에서의 투과율을 기준으로 측정하였으며, 상대휘도는 비교예 1 에서 제조한 형광막의 휘도를 100으로 하여, 147 nm 여기조건에서 측정한 발광강도를 측정한 값이다.

표 1

[0056]

구 분	투과율	상대휘도
비교예1	65%	100
비교예2	불가	불가
실시예1	76%	100
실시예2	70%	120
실시예3	68%	280
실시예4	68%	200
실시예5	80%	150
실시예6	80%	120

[0057] 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 실시예 1 ~ 6에서 제조한 투명 녹색 형광막은 비교예 1와 비교했을 때, 높은 투과율 및 발광특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그리고, 비용매로서, 알콕시알 코올이 아닌 알코올(에탄올)을 사용한 비교예 2의 경우, 균일도 및 박막 접착도가 불량하여 성막 자체가 형성되기 어려워서, 투과도와 상대휘도를 측정할 수 없었다.

[0058] 실시예 4의 경우, 첨가하는 실리카의 양을 30 ml로 하여 코팅을 진행한 것으로, 첨가되는 실리카의 양이 최종적으로 얻어지는 투명 형광막의 휘도에 상당한 영향을 주는 것을 알 수 있고, 첨가되는 구형 실리카의 양은 아연/망간 실리케이트 겔 100 중량부에 대하여, 40 ~ 60 중량부를 사용하는 것이 효율적인 것을 확인할 수 있었다.

[0059] 상기 실시예와 실험예를 통하여, 본 발명의 제조방법으로 제조된 녹색 형광입자와 투명 녹색 형광막은 발광 특성 및 분산 특성이 우수하고, 가시광 영역에서 투과도가 우수함을 확인할 수 있었다. 이러한 특성을 갖는 본 발명의 녹색 형광체와 투명 녹색 형광막은 투명 디스플레이 소자에 사용하기에 적합하며, 적색에서부터 청색까지 다양한 발광색을 변화시킬 수 있어서, 백색 디스플레이를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 실시예 1에서 제조한 투명 녹색 형광막 사진으로서, 254nm 여기원이 없는 경우와 254 nm 여기원이 있는 경우의 발광 상태를 나타낸 사진이다.

[0061] 도 2는 실시예 1에서 제조한 투명 녹색 형광막의 FE-SEM 사진이다.

[0062] 도 3은 실시예 7에서 제조한 투명 녹색 형광막의 SEM 사진이다.

[0063] 도 4는 실시예 8에서 제조한 투명 녹색 형광막의 SEM 사진이다.

[0064] 도 5는 비교예 1에서 분무열분해법으로 제조한 투명 녹색 형광막의 FE-SEM 사진이다.

[0065] 도 6은 실시예 3에서 제조한 투명 녹색 형광막과 상용 분말 형광체를 147 nm 여기 하에서 측정한 발광 스펙트럼 측정 결과이다.

도면

도면1

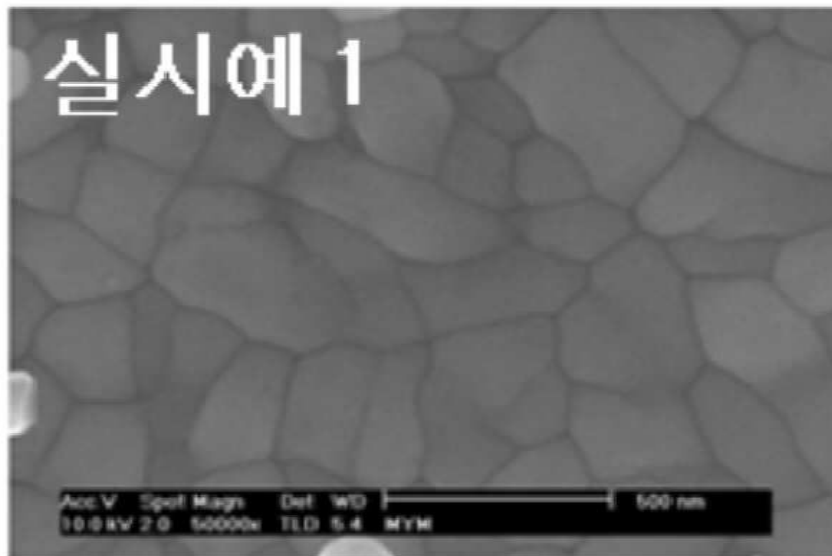


발광 전



발광 후

도면2



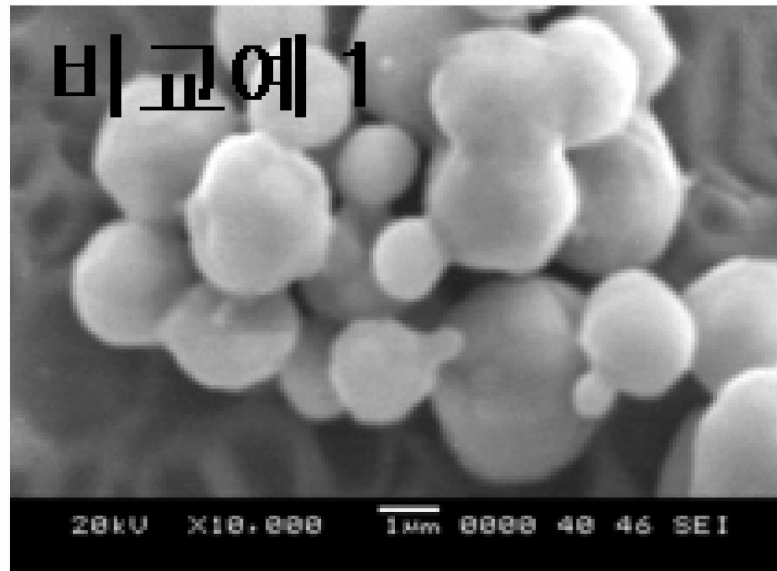
도면3



도면4



도면5



도면6

