



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0076842
(43) 공개일자 2012년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/83 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

H01J 17/49 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0138570

(22) 출원일자 2010년12월30일

심사청구일자 2010년12월30일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박경순

서울특별시 강남구 언주로 107, 현대 2차 아파트 212동 303호 (개포동)

허미현

인천광역시 계양구 봉오대로518번길 7, 3층 (효성동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

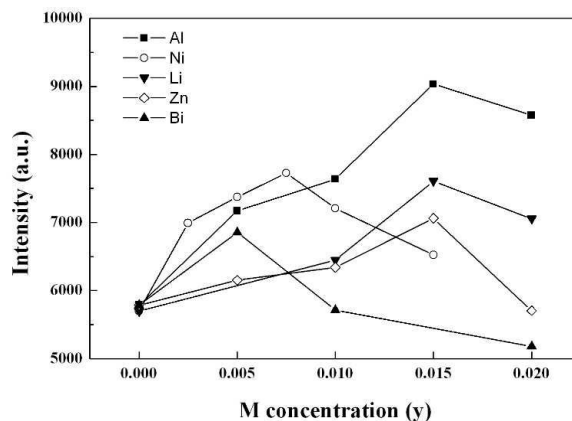
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 용액연소법을 이용한 금속이온 증감제-함유 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 적색 형광체 분말

(57) 요약

본원은 용액연소법을 이용한 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말에 관한 것으로서, 본원에 의한 상기 적색 형광체 분말은 (Y,Gd)(P,V) 복합산화물에 증감제 금속이온 M을 포함하고 있으며, 상기 적색 형광체 분말의 크기와 형태가 균일하고, 고발광 강도, 고색순도, 및 고휘도를 가지기 때문에, 이 형광체 분말은 PDP 등 다양한 디스플레이용 적색 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도17



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100112

부처명 교육과학기술부

연구사업명 핵심과학기술

연구과제명 차세대 평판디스플레이용 핵심 나노신소재

주관기관 세종대학교산학협력단

연구기간 2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

$(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4 \cdot Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^{+} 임)로 표시되는 적색 형광체 분말을 제조하기 위해, 물에 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염이 용해된 제 1 용액과, 연료, V의 염, P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃로 가열하여 자기폭발시킴으로써 용액연소법에 의하여 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및,

상기 형성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계:를 포함하는, 적색 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 적색 형광체 분말은 나노분말인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염 각각은 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염 각각은 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 질산염 각각은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , 및 상기 M의 산화물을 각각 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 V의 염, 및 상기 P의 염은 각각 NH_4VO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 아민기($-\text{NH}_2$) 및 카르복실기($-\text{COOH}$) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 연료는 아스파르트산(Aspartic acid), 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며 $(\text{Y}_a\text{Gd}_{1-a})_{1-z-y}\text{M}_y(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4:\text{Eu}_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는 우수한 고색순도와 고발광 강도 특성을 보유한, 적색 형광체 분말.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

나노분말 형태를 가지는, 적색 형광체 분말.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

정방정계(tetragonal) 결정구조를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말.

명세서

기술 분야

본원은 용액연소법을 이용하여 $(\text{Y,Gd})(\text{P,V})$ 복합산화물에 금속이온 증감제 M을 함유하는 $(\text{Y}_a\text{Gd}_{1-a})_{1-z-y}\text{M}_y(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4:\text{Eu}_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는 적색 형광체 분말의 제조 방법, 및 이에 의하여 제조되는

상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] PDP(Plasma Display Panel)의 성능 개선에 대한 요구가 더욱 증대되면서 대화면과 고화질의 평판 디스플레이를 제조하기 위한 새로운 PDP 공정 기술의 발전과, 부품 및 소재 개발의 필요성이 더욱 커지고 있다. 특히 PDP 장치의 화면이 커지고 해상도가 높아질수록 기존 형광체의 낮은 발광효율(emission efficiency)과 긴 잔광시간(residual time), 그리고 낮은 화면 휘도(brightness)가 문제가 되고 있다. 그러므로 이러한 문제들을 해결하기 위해 기존의 조성과는 다른 새로운 조성의 형광체 합성에 대한 다양한 연구가 필요한 실정이다. 또한 이와 동시에 해상도를 높이기 위해 형광체가 도포되는 화면용 셀의 구조가 기존의 간단한 형태에서 더욱 복잡해지는 추세에 있으며, 셀의 선폭도 매우 미세해지고 있다. 따라서, 기존의 형광막 형성에 사용되는 스크린 프린팅 기법을 대체할 새로운 형광막 형성 기술 개발이 요구되고 있는데, 대표적인 차세대 형광막 형성 방법으로는 잉크젯 프린팅 기법이 주목을 끌고 있다. 그러나 이러한 기법이 실제 패널의 제조에 적용되기 위해서는 몇 가지 문제점이 우선 개선되어야 하며, 그 중 가장 시급한 문제점은 형광체 분사 시 발생하는 노즐의 막힘 현상과 형광체 막의 균일한 도포이다. 이 문제는 형광체 분말의 형상이 불균일하고 크기가 수 마이크로미터 이상으로 큰 경우에 발생할 가능성이 크기 때문에, 이를 해결하기 위해서는 구형의 분말이 좋으며, 크기는 서브마이크론 수준으로 미세해야 한다.

[0003] 지금까지 개발된 PDP용 적색 형광체 중에서 Gd^{3+} 증감제(sensitizer)와 Eu^{3+} 활성제(activator)를 함께 도핑한 보레이트계 이트륨 산화물 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 이 가장 널리 사용되고 있으나, 앞으로 고휘도화를 이루기 위해서는 형광체 분말의 형상 및 진공자외선 영역에서 광 특성을 더욱 개선할 필요성이 있다. 특히 Full-HD급 3D-PDP를 구현하기 위해 고발광과 고색순도를 동시에 만족해야 하며, 이를 위해 미세하고 균일한 분말 특성을 갖는 형광체의 개발이 절실하다. 현재까지 $(Y,Gd)(P,V)$ 복합산화물에 증감제 금속 이온을 첨가한 고발광 강도와 고색순도를 가지는 적색 형광체 및 용액연소법을 이용한 상기 형광체에 대하여 아직 보고된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 이에, 본원은, 용액연소법을 이용하여 금속이온 증감제를 포함하는 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^{+} 임)로 표시되는 미세하고 균일한 크기를 가지는 적색 형광체 분말의 제조 방법, 및 이에 의한 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 제공하고자 한다. 상기 본원에 따른 적색 형광체 분말은 $(Y,Gd)(P,V)$ 복합산화물에 금속이온 증감제 M을 포함함으로써 고발광 강도와 고색순도를 가진다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 일 측면은, 용액연소법을 이용하여 금속이온 증감제 M을 포함하는 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ 적색 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법은, 하기를 포함한다:

[0007] $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^{+} 임)로 표시되는 적색 형광체 분말을 제조하기 위해, 물에 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염이 용해된 제 1 용액과, 연료, V의 염, P의 염 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

[0008] 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃로 가열하여 자기폭발시킴으로써

용액연소법에 의하여 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및,

[0009] 상기 합성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계.

[0010] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 나노분말일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 상기 본원에 따른 적색 형광체 분말의 제조 방법은 용액연소법을 이용하여 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는 미세하고 균일한 크기를 가지는 적색 형광체 분말을 용이하게 제조하는 것으로서, 특히, 상기 적색 형광체 분말은 (Y,Gd)(P,V) 복합산화물에 금속이온 증감제 M (Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)을 포함함으로써 고발광 강도와 고색순도를 가진다.

[0012] 다른 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염 각각은 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염 각각은 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , 및 상기 M의 산화물 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염들은 산화제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염들과 상기 연료의 비율은 몰비로 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또 다른 구현예에 있어서, 상기 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , 및 M의 산화물 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0014] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 V의 염, 및 상기 P의 염 각각은 NH_4VO_3 , 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 V의 염, 및 상기 P의 염 각각은 환원제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 연료는 아민기($-NH_2$) 및 카르복실기($-COOH$) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 연료는 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 용매는 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 본원의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조되며 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는, 적색 형광체 분말을 제공할 수 있다.

[0020] 상기 본원에 따른 상기 미세하고 균일한 크기를 가지는 적색 형광체 분말은 상기한 바와 같이 용액연소법을 이용하여 용이하게 제조될 수 있으며, 특히, (Y,Gd)(P,V) 복합산화물에 추가하여 금속이온 증감제 M (Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)을 포함함으로써 고발광 강도와 고색순도를 가진다.

[0021] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 나노분말 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 다른 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 정방정계(tetragonal)의 결정구조를 포함하는 것일 수 있다.

나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0023] 본원에 의하여, 용액연소법을 이용하여 적색 형광체 분말을 제조함으로써 크기와 형태가 균일한 분말 형태를 가지는 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는 적색 형광체 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 특히, 본원에 의한 상기 적색 형광체 분말은 (Y,Gd)(P,V) 복합산화물에 추가하여 금속이온 증감제 M (Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)을 포함함으로써 고발광 강도와 고색순도를 가진다. 또한, 본원에 따른 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법에 있어서, 상기 적색 형광체 형성을 위한 금속염 및 연료를 포함하는 전구체 용액을 고온에서 가열하여 순간적으로 자기폭발시킴으로써 용액연소법에 의하여 단시간 내에 균일한 형태를 가지는 상기 적색 형광체 분말을 제조하도록 한다. 이러한 본원의 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법에 의하여 상기 적색 형광체의 나노분말을 수득할 수 있는데, 이때 수득되는 형광체 분쇄를 위한 밀링 공정이 추가적으로 필요하지 않아 간단한 공정을 통하여 단시간 내에 저비용으로 균일한 형태를 가지는 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임) 적색 형광체 분말을 수득할 수 있다. 또한, 본원에 의하여 합성된 상기 적색 형광체 분말은 (Y,Gd)(P,V) 복합산화물에 금속이온 증감제를 포함함으로써 고발광 강도, 고색순도, 고휘도 등을 가지기 때문에 PDP 등 다양한 디스플레이용 적색 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임) 적색 형광체에 있어서 금속이온 증감제 M의 도핑에 의하여 모체 결정 격자 내에 잔류 응력이 발광 강도를 증가시키는 메커니즘을 나타내는 개략도이다 (○ : 홀, ● : 전자).

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Al_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015, 및 (e) 0.02) 형광체의 XRD 패턴이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Bi_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.005, (c) 0.01, 및 (d) 0.02) 형광체의 XRD 패턴이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Ni_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.0025, (c) 0.005, (d) 0.0075, (e) 0.01, 및 (f) 0.015) 형광체의 XRD 패턴이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Zn_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015, 및 (e) 0.02) 형광체의 XRD 패턴이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Li_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.01, (c) 0.015, (d) 0.02, 및 (e) 0.025) 형광체의 XRD 패턴이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Al_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.01, (c) 0.015, 및 (d) 0.02) 형광체의 FE-SEM 이미지 (스케일바 : 5 μm)이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Bi_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.005, (c) 0.01, 및 (d) 0.02) 형광체의 FE-SEM 이미지 (스케일바 : 5 μm)이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Ni_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0$, (b) 0.0075, (c) 0.01, 및 (d) 0.015) 형광체의 FE-SEM 이미지 (스케일바 : 5 μm)이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Zn_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.015, \text{ 및 } (d) 0.02$)형광체의 FE-SEM 이미지 (스케일바 : $5 \mu m$)이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Li_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.015, (d) 0.02, \text{ 및 } (e) 0.025$)형광체의 FE-SEM 이미지 (스케일바 : $5 \mu m$)이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 $1000^\circ C$ 에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Al_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015, \text{ 및 } (e) 0.02$) 형광체의 VUV 발광 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)이다.

도 13은 본원의 일 실시예에 따라 $1000^\circ C$ 에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Bi_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, \text{ 및 } (d) 0.02$) 형광체의 VUV 발광 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따라 $1000^\circ C$ 에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Ni_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.0025, (c) 0.005, (d) 0.0075, (e) 0.01, \text{ 및 } (f) 0.015$) 형광체의 VUV 발광 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)이다.

도 15는 본원의 일 실시예에 따라 $1000^\circ C$ 에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Zn_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.005, (c) 0.01, (d) 0.015, \text{ 및 } (e) 0.02$) 형광체의 VUV 발광 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 따라 $1000^\circ C$ 에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}Li_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($y = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.015, (d) 0.02, \text{ 및 } (e) 0.025$) 형광체의 VUV 발광 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)이다.

도 17은 본원의 일 실시예에 따라 증감제 금속이온(M) 함량(y)의 함수로서 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ ($M = Bi^{3+}, Zn^{2+}, Li^+, Al^{3+}, \text{ 및 } Ni^{2+}$ 및 $0 \leq y \leq 0.02$)의 발광 강도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 18은 본원의 일 실시예에 따라 최대 발광 강도를 보여주는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 CIE 색도표 ($\square : y = 0; \bigcirc : M = Al^{3+}, y = 0.015; \nabla : M = Ni^{2+}, y = 0.0075; \triangleright : M = Li^+, y = 0.015; \diamond : M = Zn^{2+}, y = 0.015; \text{ 및 } \triangle : M = Bi^{3+}, y = 0.005$)이다.

도 19는 상용 적색 형광체 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 과, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 및 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$, 및 본원의 일 실시예에 따른 적색 형광체 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.925}Al_{0.015}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 의 VUV 발광 스펙트럼 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0026] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1, 0 < x < 1, 0 \leq y \leq 0.04, 0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 $Al^{3+}, Bi^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ 또는 Li^+ 임)로 표시되는 적색 형광체 분말을 제조하기 위해, 물에 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염이 용해된 제 1 용액과, 연료, V의 염, P의

염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 용액연소법에 의하여 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및, 상기 형성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계:를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0029] 상기와 같은 제조 방법에 의하여 제조되는 형광체에 있어서, 상기 형광체에 기계적인 응력을 인가함으로써 형광체의 발광 강도를 증가시킬 수 있다. 이와 관련하여, 이온반경이 다른 금속이온 M ($M = Al^{3+}, Bi^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$, 및 Li^{+})을 상기 형광체의 모체 양이온 자리에 증감제로서 도핑함으로써 모체 결정 격자 내에 잔류 응력이 생성되도록 할 수 있다. 상기 금속이온 M의 도핑에 의하여 모체 결정 격자 내에 잔류 응력이 발광 강도를 증가시키는 메커니즘을 도 1에 나타내었다. 상기 형광체에 VUV(147 nm)를 조사하면 기저 상태의 전자가 여기되어 기저 상태에는 정공이 생성되고 여기 상태에는 전자가 생성된다. 이러한 여기 과정에서 기저 상태와 여기 상태 사이에 존재하는 트랩(trap)에 전자가 갇히게 된다. 이러한 트랩에 갇혀있는 전자는 잔류 응력으로 인해 트랩에서 해방되고, 해방된 전자는 전도대(conduction band)에 존재한다. 이 전자가 다시 기저 상태로 돌아오면서, 발광을 수반하게 된다. 이러한 모체 결정 격자에 있는 잔류 응력은 트랩에 갇혀있는 전자를 해방시켜 발광하게 함으로써 발광 강도를 크게 한다. 따라서, 상기 본원에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 용액연소법을 이용하여 제조됨으로써 나노 형태의 미세하고 균일한 분말 특성을 가지며, 모체 양이온 자리에 금속이온이 도핑됨으로써 고발광 강도와 고색순도를 가진다.

[0030] 상기 적색 형광체 분말의 제조 시, 상기 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염들을 포함하는 제 1 용액과, V의 염, 상기 P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하면 상기 전구체 용액은 순간적으로 자기폭발을 일으키게 되어 균일한 적색 형광체 분말이 합성되며, 이러한 본원의 상기 제조 방법은 일종의 용액연소법을 이용하는 것이다.

[0031] 이러한 용액연소법은 액상법의 한 공정으로 기존 고상법의 단점을 해결할 수 있는 새로운 공정이다. 이 방법은 전구체 용액의 혼합물로부터 쉽고 빠르게 중간상의 형성 없이 최종상을 얻을 수 있도록 하며, 매우 미세하고 균질한 단일 또는 다성분 산화물 분말을 얻을 수 있다.

[0032] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용액연소법에 의한 상기 적색 형광체 분말의 제조에 있어서, 상기 전구체 용액은 그에 포함되는 성분들 중 적어도 일부는 산화제 또는 환원제로서 작용할 수 있다.

[0033] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염 각각은 Y, Gd, Eu, 및 M 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 Y, Gd, 및 Eu 각각의 염으로서 질산염이 사용되는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있으며, 상기 V의 염과 상기 P의 염으로서 각각 NH_4VO_3 , 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 사용되는 경우 상기 염에 포함된 양이온들은 각각 환원제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 이에, 상기 용액연소법에 의한 상기 적색 형광체 분말의 제조 시 연소 합성 반응에 산화?환원 관계를 적용하여 상기 전구체 용액 중에 포함되는 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 정할 수 있다. 이 방법을 적용하여 적절한 산화 ?환원 반응식을 만들 수 있다.

[0035] 상기 연료는 아민기($-NH_2$) 및 카르복실기($-COOH$) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 연료는 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 예를 들어, Y, Gd, Eu 및 M 각각의 염으로서 질산염이 사용되는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있어, 상기 연료와 산화제로서 작용할 수 있는 상기 금속들의 질산염을 증류수에 용해시킨 후 가열하면 용액 중의 NO_3^- 가 연료로부터 분해된 가연성 기체와 급격한 발열반응을 일으킨다. 이러한 연소반응 후에 합성된 적색 형광체 분말은 그 자체로 결정성이 뛰어난 단일상이거나, 간단한 열처리 공정을 통하여 특성이 우수한 분말을 얻을 수 있다. 상기 사용되는 Y의 염, Gd의 염, Eu의 염, 및 M의 염들 각각의 전체 산화?환원 원자가수는 화학양론적 계산에 의하여 조절할 수 있다. 이 외에도 상기 적색 형광체 분말 합성 시 산화물 상태의 첨가물이나 용액의 낮은 pH, 이온간의 불충분한 합성 등이 연소합성에 영향을 주는 요인

이 될 수 있다.

[0037] 일 구현예에서, 상기 Y의 질산염, 상기 Gd의 질산염, 상기 Eu의 질산염, 상기 M의 질산염 각각은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 및 상기 M의 산화물 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 일 구현예에 있어서, 상기 질산염들과 상기 연료의 비율은 몰비로 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 산화제로 작용하는 질산 이온과 환원제로 작용하는 연료의 화학양론비가 연소반응 중 열에너지를 제어하는데, 최대 에너지는 환원제 : 산화제의 비가 1 : 1인 조건에서 얻어지기 때문이다. 이 조건에서 발열량이 커서 연소반응이 잘 일어나고, 연소과정 만으로도 최종 목적의 결정상을 얻기에 적합한 것으로 알려져 있다.

[0039] 이와 관련하여, 예시적 구현예에 있어서, $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임) 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 금속 질산염 [M의 질산염, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]과 질산(HNO_3)을 산화제로 사용하고, 구연산($C_3H_4(OH)(COOH)_3$) 연료, NH_4VO_3 , 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 을 환원제로서 사용한다. 특히, 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 1로 계산할 수 있다. 상기 M의 질산염은 필요에 따라 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 및 $LiNO_3$ 로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0040] 상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가되는 질산은 상기 전구체 용액 중 산화제 : 환원제의 몰비가 1 : 1이 되는 조건으로 청량하여 첨가한다.

[0041] 상기 전구체 용액은 보다 효과적인 혼합을 위하여 용매를 첨가하여 사용할 수 있는데, 예를 들어, 아세톤, 알코올, 및 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 선택된 용매를 사용하여 교반하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합할 수 있다.

[0042] 본원의 용액연소법을 이용하여 제조되는 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임) 적색 형광체는 상용하는 적색 형광체를 대체하는 고발광 강도, 고색순도, 고휘도의 미립자 분말 형태로 수득될 수 있다.

[0043] 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시될 수 있으며, 나노분말 형태를 가질 수 있다.

[0044] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 $(Y_aGd_{1-a})_{1-z-y}M_y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu_z$ (여기에서, $0 \leq a \leq 1$, $0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 0.04$, $0.02 < z < 0.4$ 이고, M 은 금속이온 증감제로서 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 또는 Li^+ 임)로 표시되는 적색 형광체로서 600°C 내지 1300°C 에서 어닐링되어 정방정계(tetragonal) 결정구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 적색 형광체 분말을 어닐링한 경우 가장 강한 발광 강도와 가장 우수한 색순도를 얻을 수 있다. 상기 어닐링 온도가 600°C 미만인 경우 단사정계 결정구조를 가지게 되므로 바람직하지 못하고, 1300°C 를 초과하는 경우에는 응집이 심해지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0045]

[0046] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047]

[실시예]

[0049] 본 실시예에 따라 $(Y,Gd)_{0.94-y}M_y(V_{0.25},P_{0.75})O_4:Eu_{0.06}$ (M = Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 또는 Li^+)로 각각 표시되는 적색 형광체를 합성하여 그 특성을 분석하였다.

[0050] 우선, 출발물질로서 산화이트륨(III) (Y_2O_3 , 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 산화가돌리늄(III) (Gd_2O_3 , 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 산화유로퓸(III) (Eu_2O_3 , 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 암모늄바나데이트 (NH_4VO_3 , 99%, Kojundo Chemical Laboratory), 및 디암모늄수소 인산염 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 99%, Junsei)을 사용하였다. 또한, 상기 M의 질산염으로서 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 LiNO_3 을 각각 사용하였다.

[0051] 용액연소법을 이용한 $(\text{Y,Gd})_{0.94-y}\text{M}_y(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.06}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, 또는 Li^+) 적색 형광체의 합성

[0052] 상기 식에 의하여 설계된 조성에 따라 칭량한 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 LiNO_3 과 질산(HNO_3)을 산화제로 사용하였다. 준비된 이들 질산염과 증류수를 혼합하여 혼합 질산염 수용액을 준비하였다.

[0053] 구연산($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$) 연료, NH_4VO_3 , 및 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 을 환원제로 사용하였다. 연소 합성 반응에서 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 적용하여 적절한 산화/환원 반응식을 만들 수 있다. 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 1로 하였다. 질산은 산화제 : 환원제의 몰비가 1 : 1 이 되는 조건으로 칭량하여 넣었다. 환원제 혼합 수용액과 앞에서 준비해 놓은 혼합 질산염 수용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 에서 자기폭발까지 가열하였다. 자기폭발하여 합성된 분말을 1000°C 에서 어닐링을 하였다. $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 어닐링 온도까지 가열하고 이 온도에서 4 시간 동안 유지한 후, 상온까지 로냉시켜 $(\text{Y,Gd})_{0.94-y}\text{M}_y(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.06}$ ($0 \leq y \leq 0.04$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Li}^+$) 적색 형광체 분말을 제조한 후 후술하는 바와 같이 특성을 분석하였다.

[0054] $(\text{Y,Gd})_{0.94-y}\text{M}_y(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.06}$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Li}^+$) 적색 형광체의 특성평가

[0055] 본 실시예에 따라 제조된 $(\text{Y,Gd})_{0.94-y}\text{M}_y(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.06}$ ($0 \leq y \leq 0.04$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$, 또는 Li^+) 적색 형광체 각각의 결정성과 결정구조를 조사하기 위하여 XRD(X-ray Diffraction: Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 전압 = 40 kV, 전류 = 100 mA, target = Cu K α , 주사범위($2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$, scan speed = $4^\circ/\text{min}$, step size = 0.01° , slit = 10 mm 조건 하에서 XRD 스펙트럼을 측정하였다. XRD 측정 스펙트럼과 Scherrer 방정식을 이용하여 미세결정 크기(D)를 계산하였다. Scherrer 방정식은 아래와 같다:

[0056]
$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

[0057] 여기서, λ 는 Cu K α_1 radiation에 의한 X-선의 파장($1.541 \text{ \AA}$, θ 는 회절각, B는 2θ 에서의 반치폭(full width at the half-maximum; FWHM))이다.

[0058] 상기 제조된 적색 형광체 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위하여, 스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 분말의 표면에 백금을 코팅한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope: Hitachi S4700, JEOL JSM-6390)을 사용하여 분석하였다. 가속 전압은 10 - 20 kV이었고, 작동 거리(working distance)는 10 - 15 mm이었다.

[0059] 상기 제조된 적색 형광체 분말의 발광 특성을 분석하기 위해 분광형광계(Spectro-Fluorophotometer: PSI)를 사용하여 진공 자외선(vacuum ultraviolet; VUV) 하에서 발광 스펙트럼(emission spectrum)을 얻었다. 광원은 D_2 램프를 사용하였으며, 단색화 장치(monochromator)를 이용하여 147 nm 로 단색화하여 사용하였다. 단색화 장치와 시편 챔버(chamber)는 TMP(Turbo Molecular Pump)를 사용해 $4 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 이상의 진공으로 유지시켰으며, 형광체의 발광은 1200 groove/mm의 회절발(grating)을 사용해 380 - 780 nm 범위를 0.5 nm 간격으로 주사(scanning)한 후 광증배관(photomultiplier tube)으로 검출하였다.

[0060] $(Y,Gd)_{0.94-y}M_y(V,P)O_4:Eu_{0.06}$ 적색 형광체의 결정구조

[0061] Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Li^{+} 이온(M)이 각각 도핑된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 XRD 스펙트럼을 각각 도 2 내지 6에 나타내었다. 여러 증감제 금속이온을 도핑한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체는 도핑하지 않은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체와 동일한 정방정계 결정구조를 가지는 것을 알 수 있다. 여러 증감제 금속이온을 도핑한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 격자상수 변화를 회절 피크의 2θ 값의 이동으로 확인하였다. Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Li^{+} 을 각각 도핑한 적색 형광체는 격자상수가 감소하여 Y^{3+} 와 Gd^{3+} 이온의 모체 결정 격자 내에 인장 응력을 생성시키고, Bi^{3+} 를 도핑한 형광체는 격자상수가 증가되어 Y^{3+} 와 Gd^{3+} 이온의 모체 결정 격자 내에 압축 응력을 생성시켰을 것으로 판단된다.

[0062] Scherrer 방정식과 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 주 피크인 (200), (112), 및 (312)을 이용하여, 증감제 금속이온이 도핑된 형광체의 결정립 크기를 계산한 결과, Al^{3+} 을 도핑한 형광체의 결정립 크기는 38.7 - 43.3 nm, Bi^{3+} 는 38.6 - 48.9 nm, Ni^{2+} 은 41.2 - 47.6 nm, Zn^{2+} 은 34.2 - 46.3 nm, 그리고 Li^{+} 은 22.1 - 41.2 nm에 있었다.

[0063] 본 실시예에서는 증감제 금속이온을 도핑하여 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 모체 결정 격자 내에 잔류 응력을 생성시켰고, 그 잔류 응력의 크기는 도핑하는 증감제 금속 양이온과 모체 양이온의 이온반경 차이와 연관성이 있다고 사료된다. 배위수가 6일 때 모체 양이온 Y^{3+} 와 Gd^{3+} 의 평균이온 반경은 0.915 Å 이고, 도핑하는 Al^{3+} 의 이온반경은 0.53 Å, Bi^{3+} 는 1.03 Å, Ni^{2+} 은 0.69 Å, Zn^{2+} 는 0.75 Å, 그리고 Li^{+} 은 0.74 Å 이다 (표 1). 두 이온 반경의 차이는 $Al^{3+} > Ni^{2+} > Li^{+} > Zn^{2+} > Bi^{3+}$ 의 순서이며, 증감제 금속이온으로서 Al^{3+} 이온을 도핑하였을 때 형광체 모체 결정 격자 내에 가장 큰 잔류 응력이 생성된 것으로 판단된다.

표 1

다양한 금속 이온의 이온 반경

금속 이온	이온 반경 (Å, 6CN)
Y^{3+}	0.89
Gd^{3+}	0.94
Bi^{3+}	1.03
Li^{+}	0.74
Zn^{2+}	0.75
Al^{3+}	0.53
Ni^{2+}	0.69
Eu^{3+}	0.95

[0064]

[0065] $(Y,Gd)_{0.94-y}M_y(V,P)O_4:Eu_{0.06}$ 적색 형광체의 미세 구조

[0066] Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Li^{+} 증감제 금속이온(M)이 각각 도핑된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 FE-SEM 사진을 각각 도 7 내지 11에 나타내었다. 도 7에서 Al^{3+} 이온이 0과 0.01 mol 도핑된 두 적색 형광체 분말의 크기(0.25 - 0.9 μm)가 비슷함을 볼 수 있다. Al^{3+} 이온 도핑량이 각각 0.015 mol 와 0.02 mol 일 때

제조된 적색 형광체 분말 크기는 각각 대략 $0.3\ \mu\text{m} - 1\ \mu\text{m}$ 와 $0.7\ \mu\text{m} - 1.2\ \mu\text{m}$ 으로, Al^{3+} 이온의 도핑량이 증가함에 따라 상기 적색 형광체 분말이 약간 성장한 것을 알 수 있다. 도 8에서 Bi^{3+} 이온의 도핑량이 0에서 0.02 mol로 증가함에 따라 제조된 적색 형광체 분말 크기가 $0.25\ \mu\text{m} - 0.9\ \mu\text{m}$ 에서 $0.5\ \mu\text{m} - 1.7\ \mu\text{m}$ 으로 성장하였고, 제조된 적색 형광체 분말 형상이 구형에서 각형으로 변한 것을 볼 수 있다. 도 9에서 Ni^{2+} 이온의 도핑은 제조된 적색 형광체 분말의 크기 및 형상에 큰 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다. 도 10에서 Zn^{2+} 이온을 도핑하였을 때, 제조된 적색 형광체 분말의 형상이 구형에서 각형으로 변화되었고, 크기가 크게 커진 것을 볼 수 있다. 또한 도 11에서 보는 바와 같이, Li^{+} 이온으로 도핑한 경우 제조된 적색 형광체 분말의 크기가 성장되었고, 제조된 적색 형광체 분말의 크기는 Li^{+} 이온 도핑량이 0에서 0.025 mol로 증가함에 따라 각각 대략 $0.25\ \mu\text{m} - 0.9\ \mu\text{m}$ 에서 $0.5\ \mu\text{m} - 2.6\ \mu\text{m}$ 으로 증가하였다. 또한, Li^{+} 이온 도핑량이 증가에 따라 제조된 적색 형광체 분말의 형상이 구형에서 각형으로 변화됨을 알 수 있다.

[0067] $(\text{Y,Gd})_{0.94-y}\text{M}_y(\text{V,P})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.06}$ 형광체의 발광 특성

[0068] 도 12 내지 도 16은 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Li^{+} 이온(M)이 각각 도핑된 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94-y}\text{M}_y\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ 적색 형광체의 발광 스펙트럼을 각각 보여준다. 이들 증감제 금속이온을 도핑한 모든 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94-y}\text{M}_y\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ 형광체는 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, 그리고 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이에 의해 방출 파장이 594, 615 - 620, 653, 및 697 - 704 nm에서 관찰되었다. 또한 이들 전이 가운데 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 발광 강도가 가장 큰 것을 볼 수 있으며, 이것은 색순도가 좋을 것을 의미한다. 상기한 증감제 금속이온을 도핑한 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94-y}\text{M}_y\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ 적색 형광체의 발광 강도가 도핑하지 않은 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94}\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ 적색 형광체의 발광 강도보다 더 큼을 알 수 있다. Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Li^{+} 증감제 금속이온이 각각 도핑된 적색 형광체의 최대 발광 강도는 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94}\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ 형광체에 비해 현저히 증가하였다. 모체 양이온과 도핑 금속이온의 이온 반경 차이가 가장 큰 Al^{3+} 이온을 도핑하였을 때, 최대 발광 강도가 가장 큰 것을 알 수 있으며, 이것은 모체 결정 격자에 있는 잔류 응력이 가장 크기 때문이라고 사료된다. 발광강도는 $\text{Al}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Li}^{+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Bi}^{3+}$ 의 순서를 가지며, 이 발광 순서는 앞에서 언급한 모체 양이온과 도핑된 증감제 금속이온의 이온 반경 차이와 일치하였다. 이것은 두 이온 반경 차이가 발광 강도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0069] ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 전이에 의한 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94-y}\text{M}_y\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ (M = Bi^{3+} , Zn^{2+} , Li^{+} , Al^{3+} , 및 Ni^{2+}) 형광체의 도펀트별 적색 발광 강도를 도 17에 나타내었다. 최대 발광 강도를 보이는 Al^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , 및 Li^{+} 각 증감제 금속이온의 도핑량은 각각 상기 식에서 y 값이 각각 0.015, 0.005, 0.0075, 0.015, 그리고 0.015 mol이었다. 이들 도핑량보다 더 많은 함량의 도핑시 발광 강도의 감소는 도핑된 증감제 금속이온 간의 상호 작용에 의해 에너지가 소모되어 비 복사 전이(non-radiative transition)가 많이 일어났기 때문이다. 즉 농도 소광(concentration quenching) 현상 때문이다.

[0070] 최대 발광 강도를 보이는 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94-y}\text{M}_y\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ (M = Bi^{3+} , Zn^{2+} , Li^{+} , Al^{3+} , 및 Ni^{2+}) 적색 형광체의 첨가이온 함량과 CIE 색좌표를 표 2에, 색도표를 도 18에 나타내었다. 이 결과를 보면 상기한 증감제 금속이온의 도핑은 CIE 색좌표 x의 값을 증가시켰음을 알 수 있다. 제조한 시편 중 발광 강도가 가장 강한 $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.925}\text{Al}_{0.015}\text{Eu}_{0.06}(\text{V}_{0.25}\text{P}_{0.75})\text{O}_4$ 형광체의 CIE 색좌표 x-축값과 y-축값은 각각 0.606과 0.324이며, 금속이온이 도핑 되지 않은 형광체에 비해 훨씬 우수한 색순도를 보여주고 있다.

표 2

최대 발광 강도를 보여주는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94-y}M_yEu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$
적색 형광체의 CIE 색좌표 ($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$)

금속 이온 (mol)	CIE	
	x	y
0	0.583	0.322
Al ³⁺ (0.015)	0.606	0.324
Ni ²⁺ (0.0075)	0.604	0.328
Li ⁺ (0.015)	0.602	0.321
Zn ²⁺ (0.015)	0.596	0.327
Bi ³⁺ (0.005)	0.583	0.322

[0071]

[0072]

마지막으로 본 실시예에서 제조한 형광체와 상용 적색 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체의 발광 강도를 비교하였으며, 도 19에서 상용 적색 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체와, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$, 및 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.925}Al_{0.015}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 발광 스펙트럼을 볼 수 있다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$, 및 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.925}Al_{0.015}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 발광 피크는 594, 615 - 620, 653, 및 697 - 704 nm에 존재하고 있으며, 이들 피크는 각각 Eu³⁺ 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이에 의한 것으로 전형적인 적색 발광 패턴이다. 이들 발광 피크 가운데 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의한 적색 발광 피크가 가장 강한 것을 볼 수 있다. 그러나 상용 적색 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체는 오렌지색을 발광시키는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이에 의한 발광 강도가 가장 큼을 보여주고 있다. 따라서 본 실시예에서 제조한 형광체의 색순도가 상용 적색 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체보다 훨씬 우수함을 알 수 있다.

[0073]

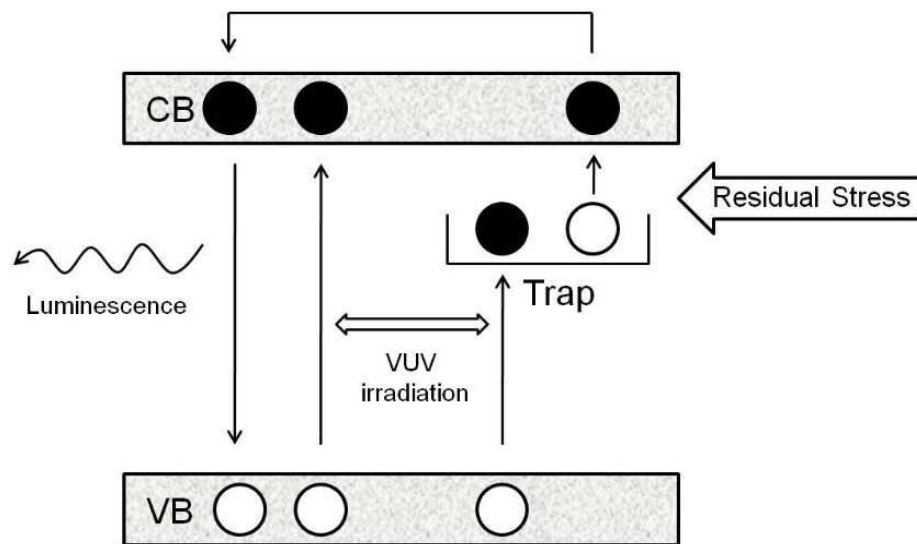
색순도는 우수하지만 발광 강도가 낮은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 적색 형광체의 V⁵⁺ 이온 대신에 P⁵⁺ 이온을 일부 치환한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체는 고색순도를 가지는 적색광을 발광하였다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 적색 발광 강도는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체에 비해 620 nm에서 119% 만큼 더 강하였다. 또한 Al³⁺ 금속이온을 도핑한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.925}Al_{0.015}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 적색 형광체는 금속이온을 도핑하지 않은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 적색 형광체에 비해 158% 만큼 더 강한 발광 강도를 보였다. 결론적으로 본 실시예에서 제조한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.925}Al_{0.015}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 적색 형광체는 (Y,Gd)(P,V) 복합산화물에 금속이온 증감제 M을 포함함으로써 우수한 고색순도와 고발광 강도 특성을 보유하였으며, 상용 적색 형광체를 대체할 만한 발광 특성을 가지고 있다고 판단된다.

[0074]

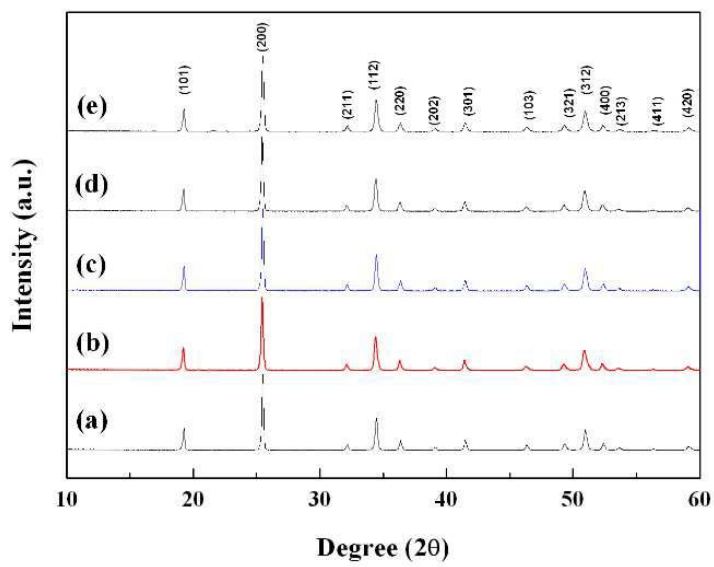
이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

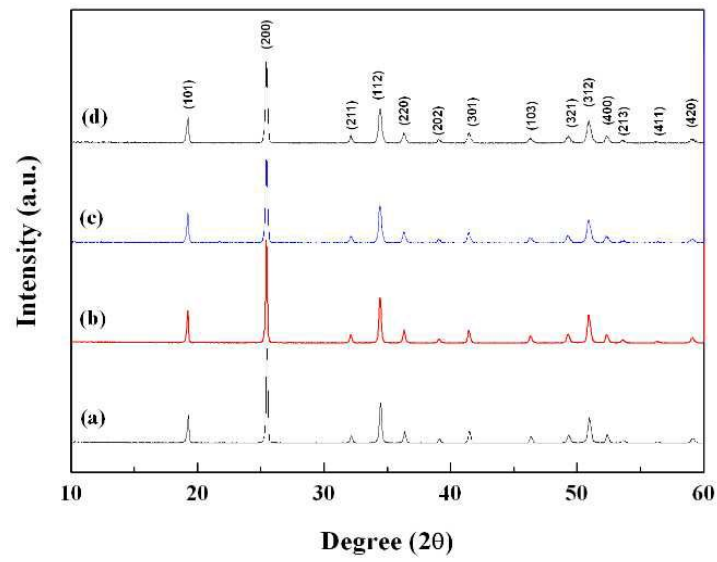
도면1



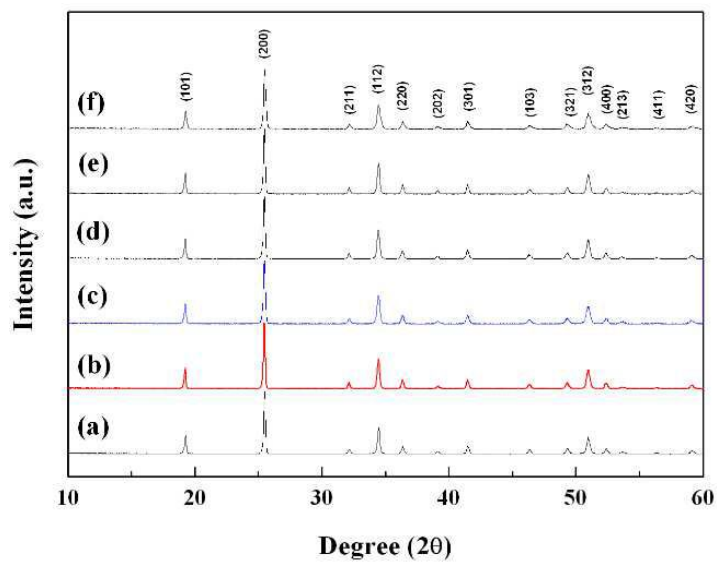
도면2



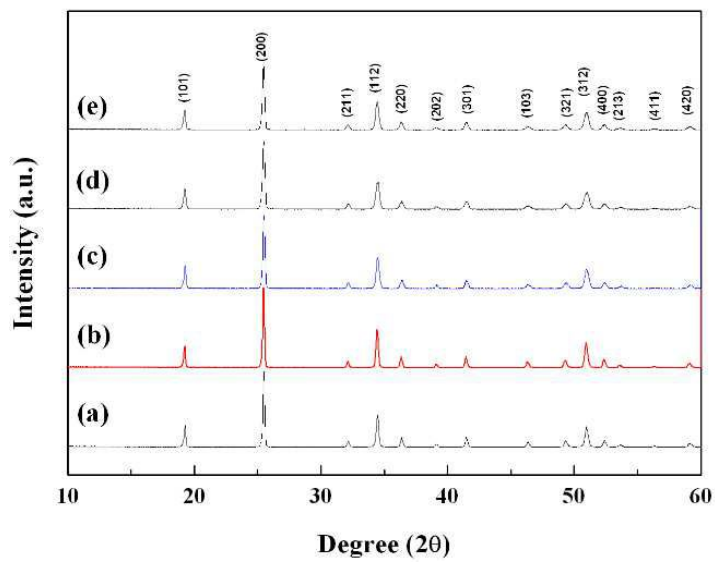
도면3



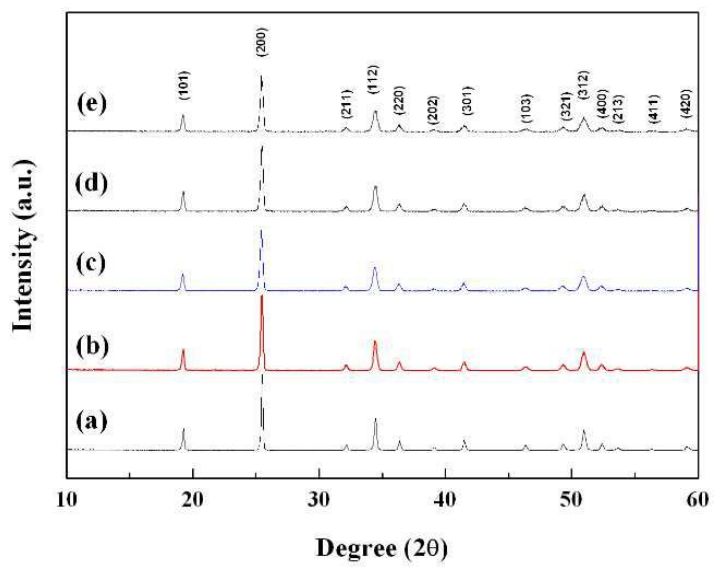
도면4



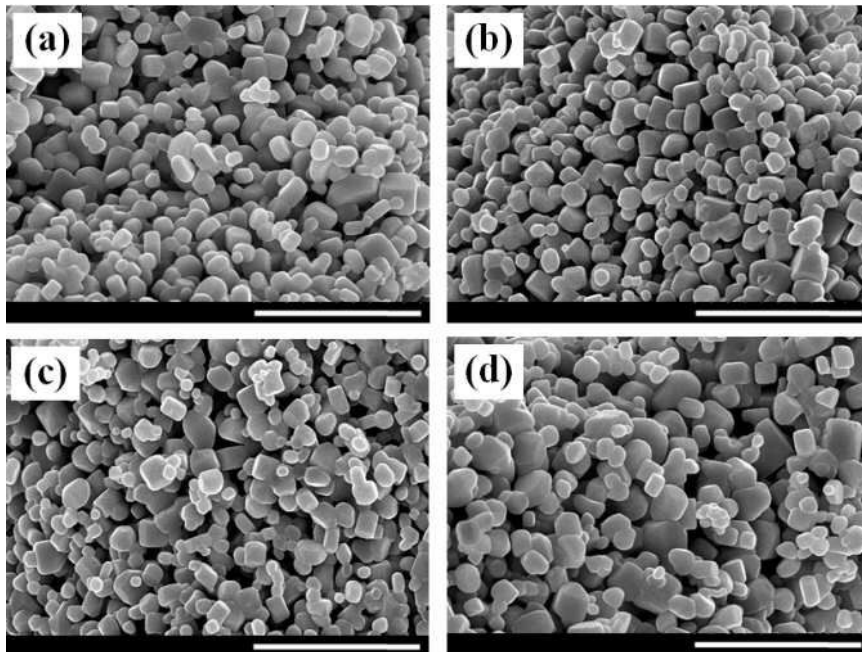
도면5



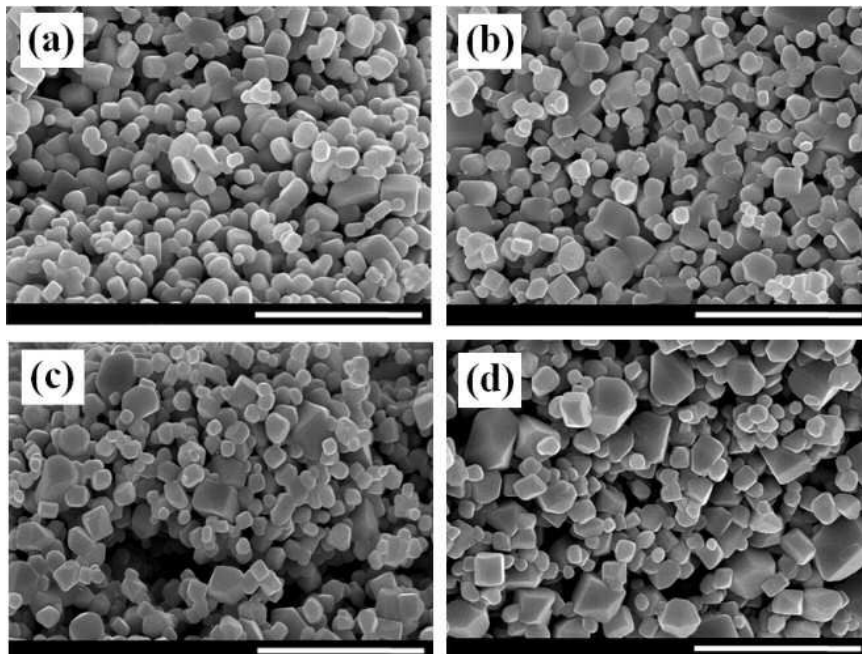
도면6



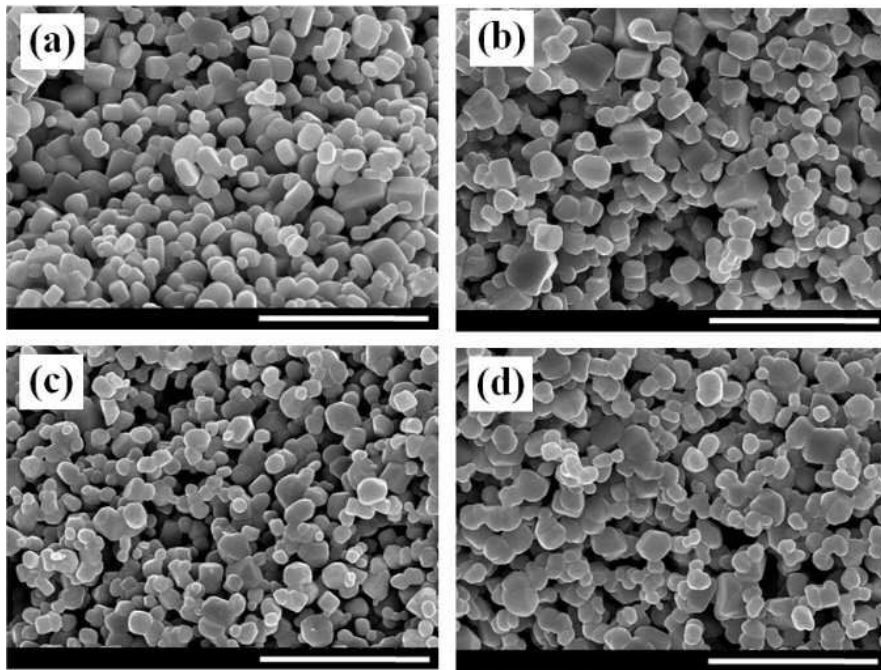
도면7



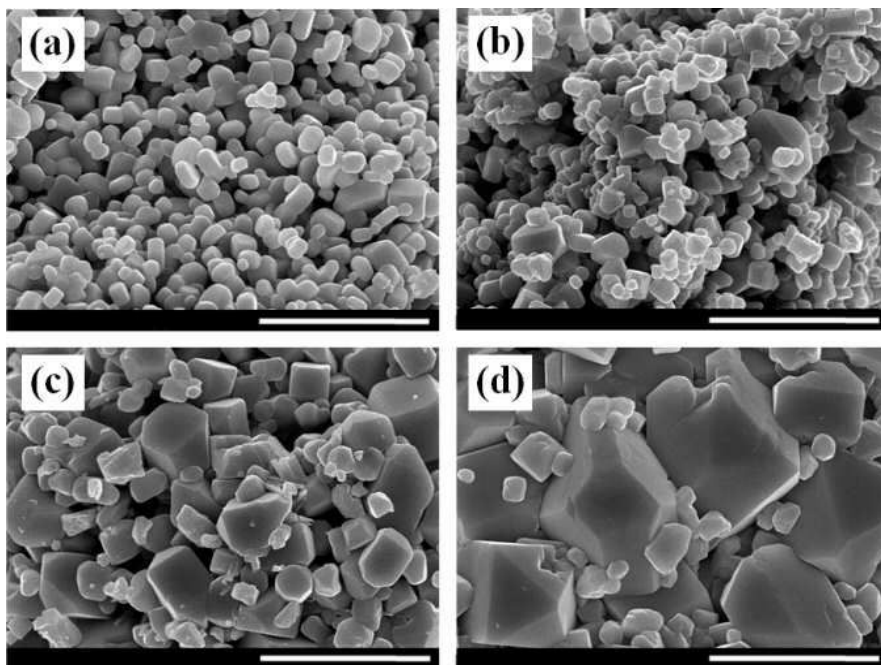
도면8



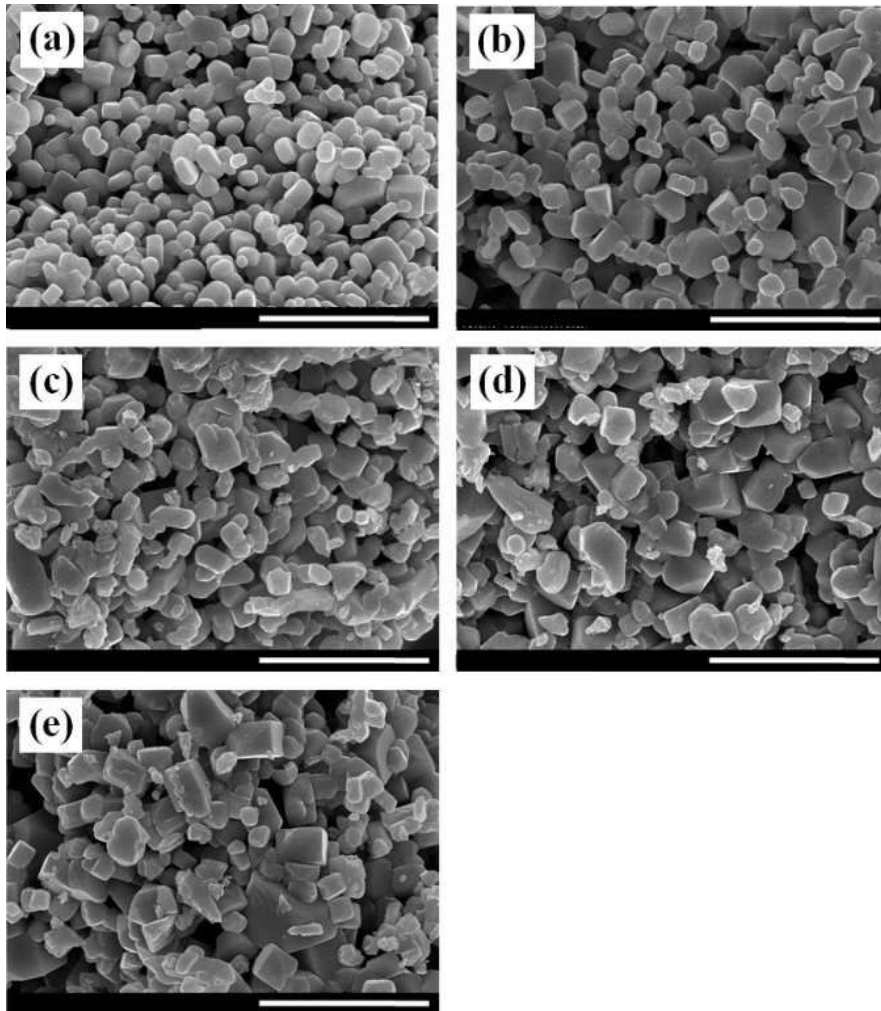
도면9



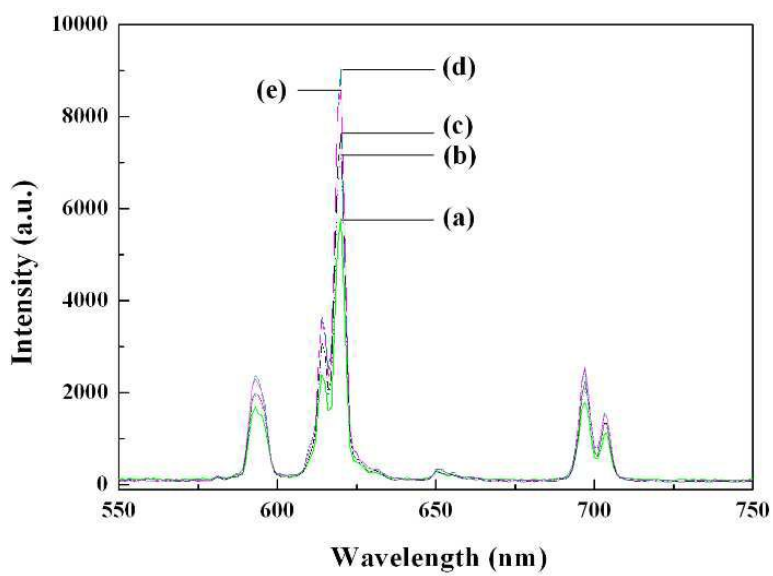
도면10



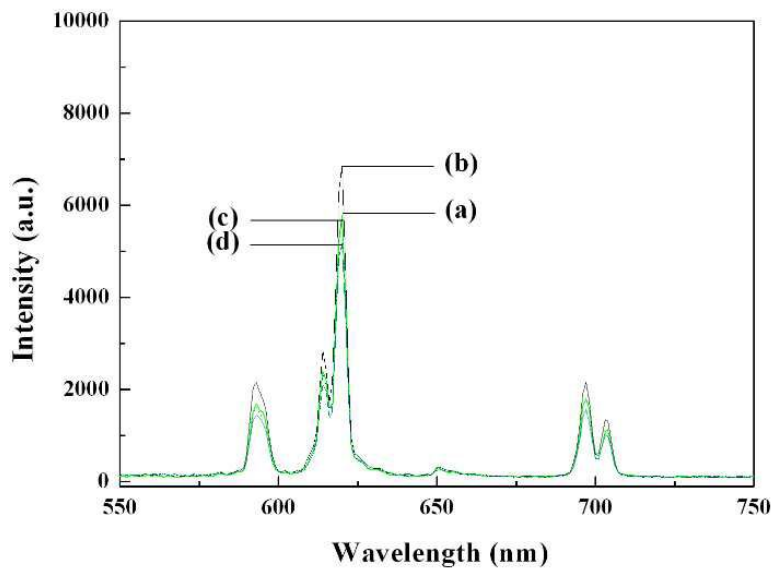
도면11



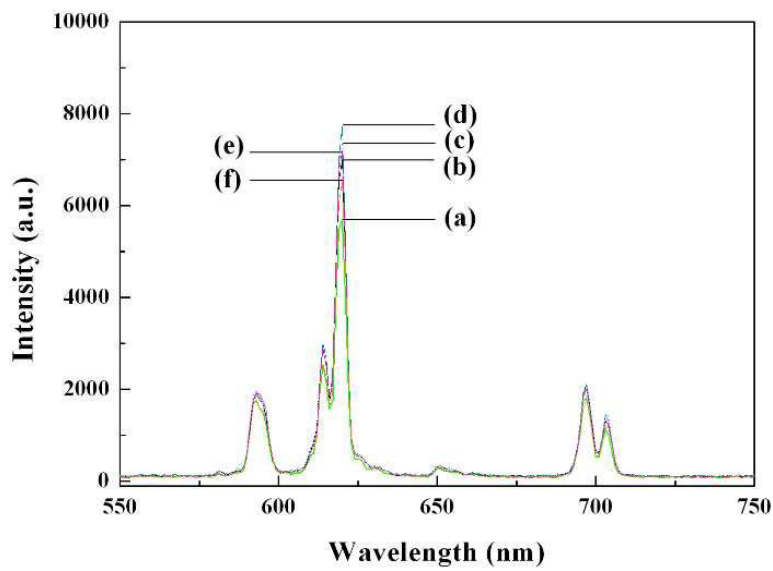
도면12



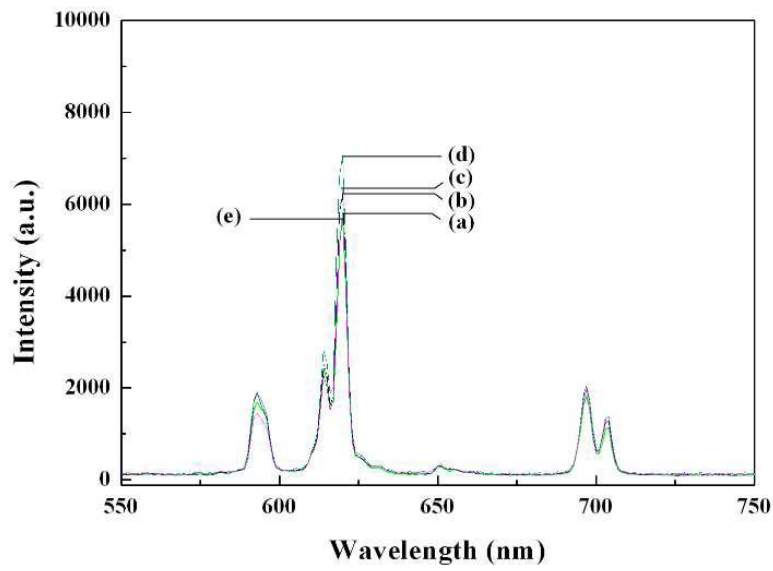
도면13



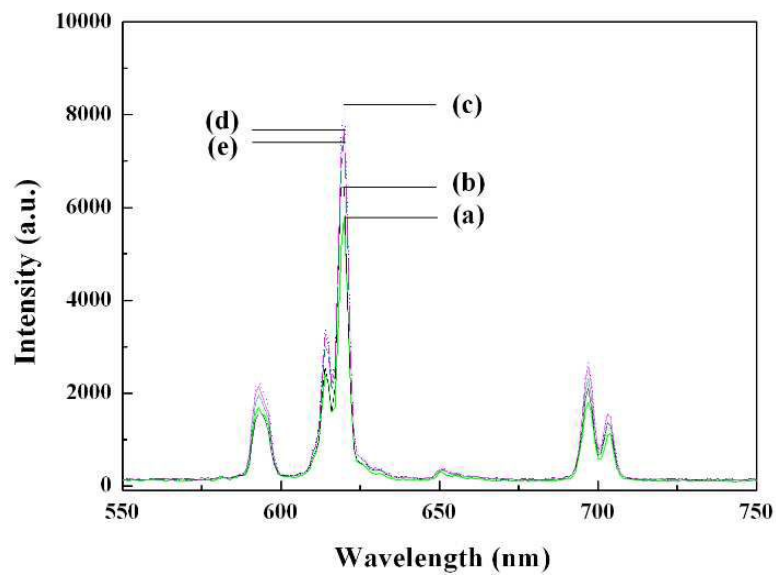
도면14



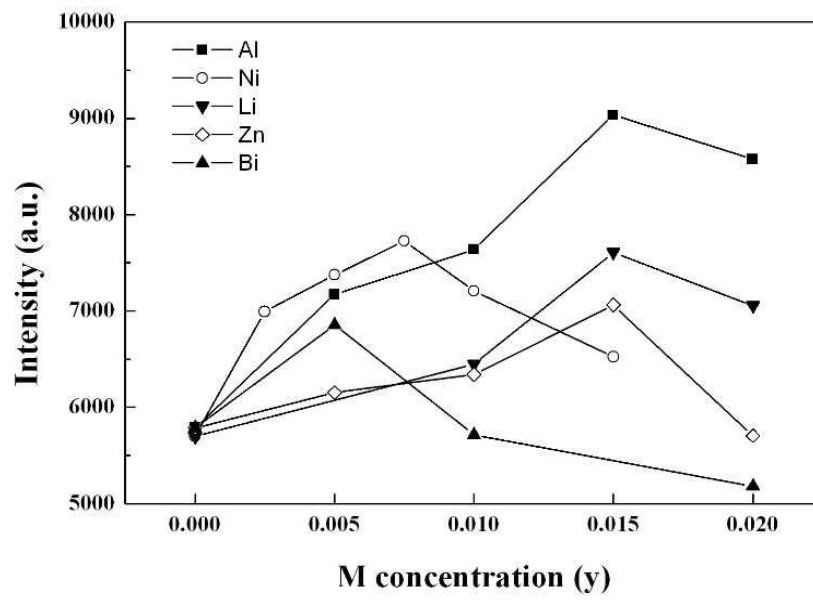
도면15



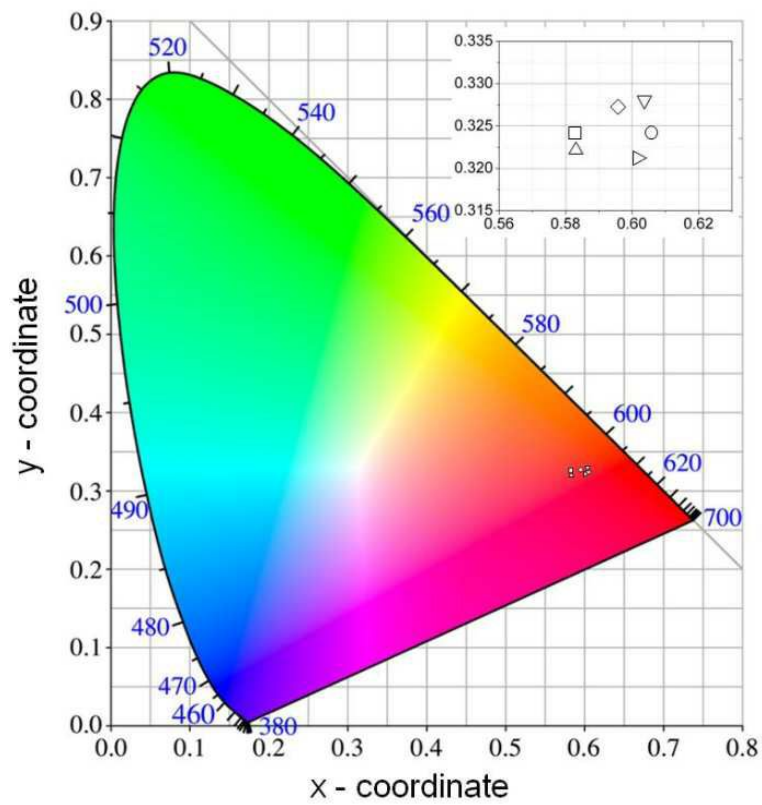
도면16



도면17



도면18



도면19

