

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0033042 (43) 공개일자 2012년04월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/79 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01) (21) 출원번호 10-2010-0094633 (22) 출원일자 2010년09월29일 심사청구일자 없음		(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교) (72) 발명자 강영수 서울특별시 서대문구 이화여대길 50-12, 럭키아파트 104동 402호 (대현동) 파와르 아폴 우파르 서울특별시 마포구 백범로 35, R관 319호 (신수동, 서강대학교) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

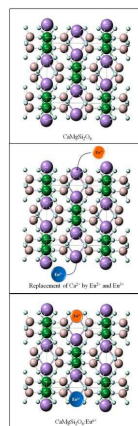
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본원은 물 및/또는 알코올을 포함하는 용매와 Ca 소스 화합물, Mg 소스 화합물, Si 소스 화합물, 및 Eu 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 용액을 준비하고; 상기 반응 혼합물 용액에 침전제를 첨가하여 공침법에 의하여 유로퓸(Eu)으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 형성하는 것:을 포함하며, 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 형성되는 나노 형광체의 입자 크기, 상기 입자 크기 분포, 상기 유로퓸의 도핑 농도, 상기 유로퓸의 이온 상태, 및 상기 나노 형광체의 청색 발광과 적색 발광의 상대적 강도 중 하나 이상의 특성을 조절하는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법, 및 이에 의한 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체에 관한 것이다.

대표도 - 도11



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007EID02P0500002009

부처명 지식경제부

연구사업명 에너지 자원기술개발 사업

연구과제명 회토류금속을 이용한 에너지 절약형 광전환 나노 소재 제조 및 응용기술 개발

주관기관 서강대학교산학협력단

연구기간 2009.10.01 ~ 2010.09.30

특허청구의 범위

청구항 1

물 및/또는 알코올을 포함하는 용매와 Ca 소스 화합물, Mg 소스 화합물, Si 소스 화합물, 및 Eu 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 용액을 준비하고;

상기 반응 혼합물 용액에 침전제를 첨가하여 공침법에 의하여 유로퓸(Eu)으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 형성하는 것:을 포함하며,

여기서, 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 형성되는 나노 형광체의 입자 크기, 상기 입자 크기 분포, 상기 유로퓸의 도핑 농도, 상기 유로퓸의 이온 상태, 및 상기 나노 형광체의 청색 발광과 적색 발광의 상대적 강도 중 하나 이상의 특성을 조절하는 것인,

청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비는 1 : 0 내지 0 : 1의 범위에서 조절되는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 나노 형광체는 유로퓸으로 도핑된 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (CMS), 유로퓸으로 도핑된 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (C2MS), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 유로퓸은 Eu^{2+} 및/또는 Eu^{3+} 을 포함하는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 유로퓸의 도핑 농도는 0.89 wt%(0.89 무게%) 내지 1.50 wt%(1.50 무게%)인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 형성된 나노 형광체를 건조시킨 후 산화 분위기 또는 환원 분위기 하에서 800℃ 내지 1200℃ 에서 어닐링(annealing)하는 것을 추가 포함하는, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 침전제는 NH_4OH , 우레아 또는 히드라진을 포함하는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 용매 중 물 함량의 증가에 따라 상기 형성된 나노 형광체의 크기가 증가되는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 나노 형광체의 크기가 5 nm 로부터 20 nm 로 조절되는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 용매 중 물 함량의 증가에 따라 상기 형성된 나노 형광체 내에 도핑된 유로퓸에 있어서 $\text{Eu}^{3+} / (\text{Eu}^{2+} + \text{Eu}^{3+})$ 의 비율이 증가되는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 Ca 소스 화합물, 상기 Mg 소스 화합물, 및 상기 Eu 소스 화합물 각각은 Ca, Mg, 및 Eu 각각의 질산염, 염 화물, 수산화물, 옥살산염, 아세트산염, 탄산염, 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 Si 소스 화합물은 실리콘 알콕사이드를 포함하는 것인, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며 청색 및 적색 이중 발광을 나타내는, 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체.

청구항 14

제 13 항에 따른 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체 1 내지 20 중량부, 및 투명성 고분자 수지 80 내지 99 중량부를 포함하는, 나노 형광체 복합 필름.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 투명성 고분자 수지는, 기재 수지(base resin)로서 폴리에틸렌 및/또는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)를 포함하는 것인, 나노 형광체 복합 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 나노 형광체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로, 청색 및 적색 이중 발광을 나타내는, 유로퓸이 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 형광체 물질은 형광 램프(fluorescent lamps), 음극선관(cathode ray tubes), 진공 형광 디스플레이(vacuum fluorescent display), 플라즈마 디스플레이(plasma display), LED, 폴리하우스(polyhouses) 등과 같이 다양한 응용에 광범위하게 사용된다. 기술적 응용을 위해 청색, 적색, 녹색, 및 때로는 이중 발광 특성을 가지는 다양한 형태의 형광체들이 요구된다. 일반적으로, 이러한 형광체 물질은 활성제(도펀트)가 혼입된, 금속의 산화물(oxides), 황화물(sulfides), 가넷(garnets), 바나듐산염(vanadates) 및 산황화물(oxysulfides)과 같은 호스트 매트릭스(host matrices)이다. $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (CMS)는 잘 알려져 있는 호스트 물질로서, 감람암(peridotites), 현무암(basalts) 및 맨틀(mantle)의 중요 성분의 휘석 미네랄(pyroxene mineral)(투회석: diopside)이다. 한편, CMS는 좋은 생활성, 높은 열적 안정성을 가지는 좋은 생체적합성 물질이고, 소결된 투회석 형태에서 인회석(apatite) 보다 더 빠르게 생체 골조직(living bone tissues)을 형성시키는 것으로 보인다.

[0003] 농작물에서, 파장 변환 효율(wavelength conversion efficiency)은 광합성 과정을 돕는다. 식물, 조류(algae) 및 일부 박테리아는 당질 및 다른 생체 필수 화합물(life-essential compounds)을 합성하기 위해 태양 에너지를 사용한다. 그들은 주로 부가적 카로틴(carotenoids)을 가지는 엽록소 안테나(chlorophyll antenna) 및 완벽에 가까운 전환 효율을 가지는 제노필(xanthophylls)을 통하여 태양광을 수확한다. 그러나, 이러한 화합물은, 청색 및 적색광 만을 흡수하고, 태양광의 다른 부분을 사용하지 않는다. 상기 광합성 과정 즉, 광전환 효율(light conversion efficiency)을 향상시키기 위해, 상기 태양광의 미사용된 부분을 청색 및 적색 광으로 전환시키는 것이 필요하다. 자외선(UV) 및 가시광선 여기에 대한 Cu^+ 및 Eu^{2+} 로 활성화된 형광체(이중-여기, 이중-발광 형광체)의 적색 및 청색 이중 발광(dual emission) 거동에 대해 보고된 바가 있으며, 방향족 카르복실산(aromatic carboxylic acids)을 가지는 프라세오디뮴 복합체(praseodymium complexes)에 의한 자외선(245 내지 415 nm) 및 가시 영역(415 내지 595 nm) 양쪽에 광 파장 변환에 대하여 보고된 바 있다. 이중 발광은 또한 형광 염료 시스템 및 히토류가 도핑된 유기 복합체에서 보고된 바 있다. 그러나, 단일 여기 에너지를 통하여 이중(청색 및 적색) 발광을 가지는 CMS 나노 형광체의 제조는 아직 보고되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 단순한 공침법을 통하여 청색 및 적색의 이중 발광을 가지는 Eu로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 제조하는 방법으로서, 상기 공침 과정에서 사용되는 용매의 조성 변화를 통하여 형성되는 상기 나노 형광체의 입자 크기, 상기 입자 크기 분포, 상기 유로퓸의 도핑 농도, 상기 유로퓸의 이온 상태, 및 상기 나노 형

광체의 청색 발광과 적색 발광의 상대적 강도 중 하나 이상의 특성을 조절하는 것을 포함하는, 청색 및 적색의 이중 발광을 가지는 Eu로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 제조하는 방법, 및 이에 의한 Eu로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 제공하고자 한다.

[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, 물 및/또는 알코올을 포함하는 용매와 Ca 소스 화합물, Mg 소스 화합물, Si 소스 화합물, 및 Eu 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 용액을 준비하고; 상기 반응 혼합물 용액에 침전제를 첨가하여 공침법에 의하여 유로퓸(Eu)으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 형성하는 것:을 포함하는, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법을 제공한다. 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 형성되는 나노 형광체의 입자 크기, 상기 입자 크기 분포, 상기 유로퓸의 도핑 농도, 상기 유로퓸의 이온 상태, 및 상기 나노 형광체의 청색 발광과 적색 발광의 상대적 강도 중 하나 이상의 특성을 조절할 수 있다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 상기 방법에 의하여 제조되며 청색 및 적색 이중 발광을 나타내는, 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 상기 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체 1 ~ 20 중량부, 및 투명성 고분자 수지 80 ~ 99 중량부를 포함하는, 나노 형광체 복합 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 물과 알코올을 포함하는 혼합 용매의 다양한 조성에 따른 공침법(co-precipitation method)을 이용하여 잘 분산된 5 nm 내지 20 nm에 이르는 크기의 구형의 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체가 성공적으로 실온 공침 기술을 이용하여 합성될 수 있다. 상기 반응 매질/용매의 조성 및 이에 따른 유효 유전 상수는 상기 나노 형광체에서 입자 크기, 조성 및/또는 도펀트 혼입을 조절함에 있어서 중요한 역할을 한다. 알코올 용매를 사용하는 경우 단사정계 상(monoclinic phase)의 유로퓸으로 도핑된 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (CMS)를 생성하는 반면, 순수(pure water)를 사용하는 경우 혼합상의 유로퓸으로 도핑된 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (C2MS) 및 CMS를 생성했다. CMS 및 C2MS의 조성 및 크기, 활성제의 농도 및/또는 이온화 상태는 상기 용매의 조성(유효 유전 상수)에 강하게 의존했다. 상기 나노 형광체의 입자 크기는 용매의 유전 상수의 감소에 따라 감소한다. 물-에탄올 혼합 용매에서 물 분율은 또한 활성제/도펀트의 이온화 상태를 조절하고, 그로 인해 상기 나노 형광체의 청색 및 적색 발광 효율을 조절한다. 청색 및 적색 발광 밴드는 모두 단일 유로퓸(europium) 전구체를 이용하여 상기 유로퓸에 의해 활성화된 CMS 나노 입자에서 보여질 수 있다. Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 산화 상태(oxidation states)에서 유로퓸의 상대적 함량에 의해 조절되는, 상기 나노 형광체에서 청색 및 적색 발광의 효율은, 상기 용매에서 물 함량을 조절함으로써 조절될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 가지는 용매를 이용하여 합성되는 CMS 나노 형광체의 비교 XRD 스펙트럼이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 CMS 나노 형광체의 전형적 TEM 이미지이다. 상기 샘플들에 대한 입자 크기 분포 막대그래프는 상응하는 TEM 이미지의 삽입도로서 제공된다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 CMS 나노 형광체의 전형적 EDAX 스펙트럼이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 CMS 샘플

플의 XPS 조사 스펙트럼이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 나노 형광체의 Eu3d5 위치에서 고해상도 XPS 스펙트럼이다. 반응 용매 내의 수분 함량의 변화를 가지는 세기비 $\text{Eu}^{3+} / (\text{Eu}^{2+} + \text{Eu}^{3+})$ 의 변화는 삽입도로서 제공된다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 CMS 나노 형광체의 ESR 스펙트럼이다.

도 7은 본원의 일 구현예에 따라 유로퓸 원자, Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 이온의 전자 배열이다.

도 8은 본원의 일 구현예에 따라 유로퓸 원자, Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 상태의 에너지 준위 도표이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 나노 형광체에 대한 청색 발광 영역에서의 실온 PL 스펙트럼이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 나노 형광체에 대한 적색 발광 영역에서의 실온 PL 스펙트럼이다. 용매에서 수분 함량의 변화를 가진 $I_{\text{Eu}^{3+}} / (I_{\text{Eu}^{3+}} + I_{\text{Eu}^{2+}})$ 의 변화는 삽입도로서 제공된다.

도 11은 본원의 일 구현예에 따라 유로퓸 및 칼슘 원자의 교환의 개략도이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 물-에탄올 부피비 (A) 0:1, (B) 1:1 및 (C) 1:0 를 이용하여 제조되는 CMS 나노 형광체의 CL 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0012] 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.

[0013] 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.

[0014]

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예에 의한 나노 형광체 제조 방법에 대해 상세히 설명하고자 한다.

[0016]

[0017] 본원의 일 측면은, 물 및/또는 알코올을 포함하는 용매와 Ca 소스 화합물, Mg 소스 화합물, Si 소스 화합물, 및 Eu 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 용액을 준비하고; 상기 반응 혼합물 용액에 침전제를 첨가하여 공침법에 의하여 유로퓸(Eu)으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 형성하는 것:을 포함하는, 청색 및 적색 이중 발광 나노 형광체의 제조 방법을 제공한다. 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 형성되는 나노 형광체의 입자 크기, 상기 입자 크기 분포, 상기 유로퓸의 도핑 농도, 상기 유로퓸의 이온 상태, 및 상기 나노 형광체의 청색 발광과 적색 발광의 상대적 강도 중 하나 이상의 특성을 조절할 수 있다.

[0018] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비는 1 : 0 내지 0 : 1의 범위에서 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 범위에서 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 형성되는 나노 형광체의 입자 크기, 상기 입자 크기 분포, 상기 유로퓸의 도핑 농도, 상기 유로퓸의 이온 상태, 및 상기 나노 형광체의 청색 발광과 적색 발광의 상대적 강도 중 하나 이상의 특성을 조절

할 수 있다.

- [0019] 예시적 구현예에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0020] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Ca 소스 화합물, 상기 Mg 소스 화합물, 및 상기 Eu 소스 화합물 각각은 Ca, Mg, 및 Eu 각각의 질산염, 염화물, 수산화물, 옥살산염, 아세트산염, 탄산염, 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Si 소스 화합물은 실리콘 알콕사이드를 포함할 수 있으며, 그 구체적 예로서, 테트라에틸 오르쏘실리케이트, 테트라메틸 오르쏘실리케이트, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써, 상기 나노 형광체는, 유로퓸으로 도핑된 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (CMS), 유로퓸으로 도핑된 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (C2MS), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비에 따라 상기 유로퓸은 Eu^{2+} 및/또는 Eu^{3+} 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써 상기 유로퓸의 이온 상태가 조절될 수 있다.
- [0023] 예시적 구현예에 있어서, 상기 유로퓸의 도핑 농도는 0.89 wt% 내지 1.58 wt% 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매 중 물 대 알코올의 부피비를 조절함으로써 상기 유로퓸의 도핑 농도가 조절될 수 있다.
- [0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 형성된 나노 형광체를 상온 또는 그 이상의 적절한 온도, 예를 들어, 70℃ 내지 150℃ 에서 건조시킨 후 산화 분위기 또는 환원 분위기 하에서 800℃ 내지 1200℃ 에서 어닐링(annealing)할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 어닐링 온도가 800℃ 미만이면 상기 형광체의 결정성이 낮아져 형광체의 발광 효율이 저하되는 문제가 있고, 상기 어닐링 온도가 1200℃ 초과이면 결정성은 증가하나 입자간 응집이 증가하여 나노입자 크기 조절이 곤란해진다. 상기 어닐링 분위기는 공기 또는 산소를 포함하는 산화 분위기, 또는, 질소, 수소, 아르곤 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 환원 분위기 하에서 적절한 시간, 예를 들어, 30분 내지 24 시간 또는 1 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 침전제는 염기성 화합물이 사용될 수 있으며, 예를 들어, NH_4OH 수용액, 우레아, 또는 히드라진 수용액을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 침전제의 양은 상기 형광체 형성을 위한 금속 소스 화합물들을 공침시키기에 충분한 양을 사용하면 되며, 그 양은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 침전제의 양은 몰비로 상기 금속 소스 화합물들에 대하여 1 배 내지 10 배, 또는 1 배 내지 5 배, 또는 1 배 내지 3 배의 양을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용매 중 물 함량의 증가에 따라 상기 형성된 나노 형광체의 크기가 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 용매 중 물 함량의 증가에 따라 상기 나노 형광체의 크기가 5 nm 로부터 20 nm 로 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용매 중 물 함량의 증가에 따라 상기 형성된 나노 형광체 내에 도핑된 유로퓸에 있어서 $\text{Eu}^{3+} / (\text{Eu}^{2+} + \text{Eu}^{3+})$ 의 비율이 증가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 일 구현예에 있어서, 알코올 용매를 사용하는 경우 단사정계 상(monoclinic phase)의 유로퓸으로 도핑된 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (CMS)를 생성하는 반면, 순수(pure water)를 사용하는 경우 혼합상의 유로퓸으로 도핑된 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (C2MS) 및 CMS를 생성될 수 있다. CMS 및 C2MS의 조성 및 크기, 활성제의 농도 및/또는 이온화 상태는 상기 용매의 조성(유효 유전 상수)에 강하게 의존한다. 상기 나노 형광체의 입자 크기는 용매의 유전 상수의 감소에 따라 감소한다. 물-알코올 혼합 용매에서 물 분율은 또한 활성제/도펀트의 이온화 상태를 조절하고, 그로 인해 상기 나노 형광체의 청색 및 적색 발광 효율을 조절한다. 청색 및 적색 발광 밴드는 모두 단일 유로퓸 전구체를 이용하여 상기 유로퓸에 의해 활성화된 CMS 나노 입자에서 보여질 수 있다. Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 산화 상태(oxidation states)에서 유로퓸의 상대적 함량에 의해 조절되는, 상기 나노 형광체에서 청색 및 적색 발광의 효율은, 상기 용매에서 물 함량을 조절함으로써 조절될 수 있다.

[0029]

[0030]

본원의 제 2 측면은, 상기 방법에 의하여 제조되며 청색 및 적색 이중 발광을 나타내는, 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체를 제공한다. 상기 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체는 유로퓸으로 도핑된 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (CMS), 유로퓸으로 도핑된 $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (C2MS), 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 유로퓸은 Eu^{2+} 및/또는 Eu^{3+} 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체는 5 nm 내지 20 nm 크기의 구형 입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031]

예시적 구현예에 있어서, 상기 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체 내 유로퓸의 도핑 농도는 0.89 wt% 내지 1.50 wt% 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체는 460 nm 에서 청색발광 및 630 nm에서 적색발광을 보여줄 수 있으며, 상기 각 발광의 비율 및 효율은 상기 형광체 제조 시 사용되는 용매 중 물과 알코올의 비율을 조절함으로써 조절될 수 있다.

[0032]

본원의 제 3 측면은, 상기 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체 1 내지 20 중량부 및 투명성 고분자 수지 80 내지 99 중량부를 포함하는, 나노 형광체 복합 필름을 제공한다. 상기 나노 형광체 복합 필름은 청색 및 적색 이중 발광을 나타냄으로써 태양광 중 자외선 부분을 흡수하여 청색 및 적색 이중 발광을 일으킴으로써 식물의 광합성을 보조할 수 있다.

[0033]

예시적 구현예에 있어서, 상기 투명성 고분자 수지는, 기재 수지(base resin)로서 폴리에틸렌 및/또는 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034]

예시적 구현예에 있어서, 상기 기재 수지로서 폴리에틸렌과 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA)의 비율은, 폴리에틸렌 : 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA) = 2 내지 4 : 6 내지 8의 중량비인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035]

또한, 상기 본원에 따른 유로퓸으로 도핑된 Ca-Mg-실리케이트계 나노 형광체는 각종 전기/전자 소자, 디스플레이 등에 이용될 수 있다.

[0036]

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

[0037]

[실시예]

[0038]

형광체 합성을 위한 재료

[0039]

염화칼슘(CaCl_2 , 95.0%, Junsei Chemicals Co. Ltd.), 염화 마그네슘(MgCl_2 , 초순도, Junsei Chemicals Co. Ltd.), 테트라에틸오르토실리케이트($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, TEOS, 98.0%, Samchung Chemicals), 염화유로퓸(III) 헥사하이드레이트($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9% 금속 기초, Aldrich), 암모니아수(NH_4OH , 초순도, Jin Chemical Pharmaceutical Co. Ltd.), 및 에틸 알코올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 94.0%, Samchung Chemicals)은 추가 정제 없이 제공된 것으로 사용되었다.

[0040]

형광체 합성

[0041]

유로퓸이 도핑된 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ -계 나노 형광체 입자의 합성은 화학적 공침법을 통해 이루어졌다. 이를 위하여, 0.015 몰의 CaCl_2 (0.4162 g), 0.015 몰의 MgCl_2 (0.3570 g), 0.030 몰의 TEOS(1.6728 mL), 및 0.0015 몰의 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1373 g)은 물-에탄올 혼합 용매 250 mL에서 용해되었다. 상기 혼합 용매에서 물 및 에탄올의 부피 비율은 1:0, 1:1 또는 0:1 로서 유지되었다. 상기 혼합물을 1 시간 동안 격렬하게 교반시킨 후, 10 mL 의 NH_4OH 용액(28-30%)이 상기 반응 혼합물에 첨가되었다. 상기 NH_4OH 용액을 첨가함에 따라, 상기 반응 혼합물의 색상이 백색으로 변했다. 상기 백색 혼합물 용액은 추가 2 시간 동안 자기 교반(magnetic stirring) 하에서 실온에서 유지되었다. 마지막으로 상기 침전물은 원심분리에 의해 상기 혼합 용액으로부터 분리되었고, 탈이온수

(DI water)를 사용하여 몇 차례 세척하였다. 상기 얻어진 생성물은 120℃ 에서 건조되었고, 대기(air ambient)에서 2 시간 동안 1100℃ 에서 어닐링되었다.

특성 분석

구조 결정을 위해, 상기 샘플의 분말 X-선 회절(XRD) 패턴은 Rigaku X-선 회절계의 CuK α 방사선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하여 기록되었다. 합성된 상태 그대로의 샘플 및 어닐링된 샘플의 표면 형태 및 원소 조성은 전계 발광 주사 전자 현미경 (FE-SEM, JEOL LTD JSM 890)을 사용하여 조사되었다. 200 kV에서 작동하는 전계 발광 JEOL JEM 2100F 투과 전자 현미경(TEM)은 합성된 CMS 및 C2MS 나노 형광체의 크기, 형상 및 결정도를 측정하기 위해 사용되었다. 상기 분말 샘플의 실온 광발광(PL)은 Xenon 램프의 337 nm 여기를 이용하는 Hitachi F-7000 형광 분광 광도계(spectrophotometer)의 도움으로 측정되었다. Thermo VG Scientific(영국), Multitab 2000 X-선 광전자 분광 분석계(XPS)는 상기 샘플들에서 표면 원소 조성 및 원소의 화학적 상태를 측정하는데 사용되었다. 호스트 매트릭스에서 활성제 Eu의 원자가 상태(valence state)를 결정하기 위해, 상기 샘플의 전자 스핀 공명(ESR) 스펙트럼은, 9.18 GHz의 마이크로파 주파수, 0.99 mW의 마이크로파 전력 및 100 Hz의 변조 필드(modulation field)를 이용하는, X 밴드 JEOL JEX-FX 200-300 분석기에서 기록되었다. 실온 음극선발광(CL) 스펙트럼은 저진공 주사 전자 현미경(JEOL Japan, JSM-6490 LV Gatan (U.K) mono CL³⁺)으로 측정되었다.

도 1은 물 및 에탄올의 다양한 부피비 [(A)0:1, (B)1:1, (C)1:0]를 사용하여 제조된 CaMgSi₂O₆(CMS) 샘플의 XRD 패턴을 보여준다. 상기 모든 샘플들은 공기에서 2 시간 동안 1100℃ 에서 어닐링되었다. 에탄올(W:E=0:1) 및 물-에탄올 혼합물(W:E=1:1)을 사용하여 제조된 상기 샘플들은 단사정계 CMS 상(JCPDS #01-070-3482)과 관련된 회절 피크들을 나타낸 반면, 순수(W:E=1:0)를 사용하여 제조된 상기 샘플은 CMS 및 Ca₂MgSi₂O₇(C2MS) 상들(JCPDS #01-074-0990) 모두에 해당하는 회절 피크들을 나타내었다. 반응 혼합물에서 칼슘 전구체의 몰 함량(molar content)이 마그네슘 전구체의 2 배일 때에만 공침 공정에서 C2MS 상이 발생하는 것으로 이전에 보고된 바 있다. 그러나, 본원에서 얻어진 상기 생성물의 조성이 상기 용매 조성에 강하게 의존한다는 것을 발견했다. 상기 최종 물질의 중간체 수산화물 상태의 용해도곱(k_{sp}) 값은 상기 용매의 유전 상수에 강하게 의존하고, 용매 유전 상수의 감소는 상기 수산화물의 k_{sp} 값을 감소시킨다. 물의 유전 상수($\epsilon_w = 79.5$)가 에탄올($\epsilon_E = 24.9$)보다 더 높으므로, Ca은 에탄올보다 물에서 더 빨리 침전한다. 그러므로, 상기 용매에서 물 분율이 50% 보다 높을 때, 상기 최종 생성물이 혼합상(mixed phase) (CMS 및 C2MS)으로 수득되었다.

도 2는 물 및 에탄올의 다양한 부피비 [(A)0:1, (B)1:1, (C)1:0]를 이용하여 합성된 상기 샘플들의 TEM 이미지를 보여준다. 상기 모든 샘플은 공기에서 2 시간 동안 1100℃ 에서 어닐링되었다. 상기 샘플들에서 5 내지 20 nm 크기의 잘 분산된 나노 입자의 형성은 TEM 마이크로그래프로부터 명백하다. 도 2의 삽입도(insets)로서 제공된 상기 입자 크기 분포 히스토그램으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 상기 나노 입자의 평균 크기는 상기 반응 용매에서 에탄올 함량의 증가와 함께 감소하며, 이는 상기 용매의 유전 상수에 대한 명백한 의존성을 보여준다. 본원의 샘플들에서, 상기 혼합된 용매에서 물-에탄올 비율이 0:1 내지 1:0 로 변화되었을 때, 상기 나노 입자의 평균 크기는 12 내지 16 nm 로 변화했다.

도 3은 물 및 에탄올의 다양한 비율 [(A)0:1, (B)1:1, (C)1:0]을 사용하여 합성된 CMS 샘플들에 대한 X-선(EDAX) 스펙트럼의 에너지 분산 분석을 나타낸다. 모든 샘플들은 공기에서 2 시간 동안 1100℃ 에서 어닐링되었다. 상기 EDAX 스펙트럼은 상기 모든 샘플에서 Mg, Ca, Si, O 및 Eu 에 해당하는 상기 발광과 함께 Eu의 존재를 나타낸다. 모든 샘플들의 원소 조성은 원자 백분율로 표 1에 나타낸다.

표 1

물: 에탄올 (W:E)	원자 (%)				
	O	Si	Mg	Ca	Eu
0:1	68.63	18.52	8.71	2.85	1.28
1:1	68.86	15.37	7.32	7.56	0.89
1:0	64.38	16.94	7.10	10.08	1.50

- [0048] 상기 XRD 결과로부터 예상된 바와 같이, 상기 용매에서 물 함량이 증가함에 따라, 상기 샘플에서 Ca의 양이 증가되었다.
- [0049] 도 4는 물-에탄올의 다양한 부피비 [(A)0:1, (B)1:1, (C)1:0]를 사용하여 합성된 상기 샘플의 XPS 조사 스펙트럼을 나타낸다. 모든 샘플들은 공기에서 2 시간 동안 1100℃ 에서 어닐링되었다. 상기 모든 스펙트럼은 284.6 eV 에서 C1s 위치를 고려하여 기구 및 샘플 전하에 대해 보정되었다. 모든 상기 샘플들은 Ca 2p, Mg 2p, Si 2p, O1s, C1s 및 Eu3d5 발광에 해당하는 광전자 피크를 나타내었다. 도 5는 물 및 에탄올의 다양한 부피비 [(A)0:1, (B)1:1, (C)1:0]를 사용하여 합성된 상기 샘플에 대한 Eu3d5 발광 위치에서 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 상기 샘플들에서 Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 산화 상태 모두의 Eu 활성제의 존재는 그들의 고해상도 XPS 스펙트럼으로부터 명백하다 (도 5). 상기 반응 용매에서 물-에탄올 부피비가 증가함에 따라, 상기 $\text{Eu}^{3+}/(\text{Eu}^{3+} + \text{Eu}^{2+})$ 강도 비율은 감소했다(도 5의 삽입물). CMS에서 Ca^{2+} 가 6 개의 산소 배위를 가지는 격자 위치를 가짐으로써, Eu^{3+} 이온이 상기 CMS 격자 내로 혼입될 때, Eu^{3+} 는 Ca^{2+} 위치를 대체할 것인데, 이는 Eu^{3+} 의 반경($r = 0.107 \text{ nm}$)이 Ca^{2+} 의 반경($r = 0.1 \text{ nm}$)과 유사하기 때문이다. 그러나, 불충분한 전하 균형 및 높은 형성 열에너지 (고온에서의 어닐링)로 인하여, Eu_2O_3 의 약한 산소 결합(즉, Eu_2O_3 내의 유로퓸과의 단일 산소 결합)이 끊어져 하나의 전자가 3가 유로퓸에 전달되어, Eu^{3+} 의 일부가 Eu^{2+} 로 전환되는 것으로 해석된다.
- [0050] ESR 측정은 상기 합성된 물질 내의 유로퓸 이온의 원자가 상태를 조사하기 위해 수행되었다. 도 6은 물-에탄올의 다양한 부피비 [(A)0:1, (B)1:1, (C)1:0]의 용매를 이용하여 제조된 상기 샘플의 ESR 스펙트럼을 나타낸다. 모든 샘플들은 공기에서 2 시간 동안 1100℃에서 어닐링되었다. 도 6에서 $g = 1.9847$ 및 3.9656 을 가지는 ESR 밴드는 합성된 상기 샘플들에서 Eu^{2+} 상태의 존재를 명확하게 나타냈다. 앞서 언급된 바와 같이, 용매로서 순수를 사용하여 제조된 상기 샘플에서(도 6, 곡선 A), 2 개의 상(CMS 및 C2MS)이 존재한다. C2MS의 경우, Eu^{2+} 이온은 6 및 8 의 배위수를 가지는 2 개의 상이한 종류의 격자 위치를 차지한다; 반면에, CMS에서, Eu^{2+} 이온은 배위수 6을 가지는 한 종류만의 격자 위치를 차지한다. 용매로서 순수를 사용하여 제조된 상기 샘플에 대해 관찰된 1.9847 및 3.9656 의 g 값을 가지는 상기 피크들은(도 6, 곡선 A), 상기 Eu^{2+} 위치의 배위수 6 및 8 과 각각 관련된 것으로 보인다. $g = 3.9656$ 을 가지는 상기 피크는 어떠한 C2MS 상도 형성되지 않는 다른 두 샘플(물 : 에탄올 = 1:1 및 0:1)에서 나타나지 않는다. 그러나, 상기 모든 합성된 샘플들에서 Eu^{2+} 산화 상태의 활성제의 존재는 그들의 ESR 스펙트럼으로부터 명백하다.
- [0051] 도 7은 유로퓸 원자, Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 이온의 전자 배열을 보여준다. 유로퓸 원자의 경우에서 보는 바와 같이, 'f' 부껍질은 반이 채워지고, 그래서
- [0052] 전체 오비탈 양자수 $L = 0$,
- [0053] 스핀 양자수 $S = 7/2$, 및
- [0054] 각운동량 양자수 $J = S = 7/2$ 이다.
- [0055] 그러므로, 기저 상태 텀(term)은 $^8S_{7/2}$ 이다. Eu^{2+} 상태의 형성에서, '6s' 셸로부터 2 개의 전자는 잃어서 '6s' 셸은 비어있게 되고, 'f' 부껍질은 반이 채워지므로 Eu^{2+} 의 기저 상태 텀은 Eu 원자, 즉, $^8S_{7/2}$ 와 유사하다.
- [0056] Eu^{3+} 이온 형성의 경우, '6s' 셸로부터 2 개의 전자 및 '4f' 셸로부터 하나의 전자를 잃어 $L = 3$, $S = 3$ 및 $J = 0$ ($J = L - S$, 상기 부껍질(subshell)의 반 미만이 전자에 의해 차지되는 경우), 기저 상태 텀은 7F_0 이다. Eu^{2+} 에서 비공유 전자의 존재 때문에, X-밴드 ESR 스펙트럼은 Eu^{2+} 의 초미세 커플링(hyperfine coupling)의 특성인 분리된(spitted) 넓은 밴드 신호를 나타냈다.
- [0057] 도 8은 유로퓸 원자의 Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 상태의 에너지 준위 도표를 보여준다. Eu^{3+} 상태에서, 여기 파장은 395 nm 이고, $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ 로부터 여기된 전자를 의미한다. 상기 여기된 전자는 광발광 없이 $^5D_4 \rightarrow ^5D_0$ 으로 이완된다.

전자 전이는 615 nm 파장에서 발광을 가지는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 사이에서 일어난다. Eu^{2+} 상태에서 전자는 337 nm 파장에서 ${}^8S_{7/2}$ 기저 상태부터 $4f^65d$ 여기 상태까지 여기되고, $4f^65d \rightarrow 4f^65d^*$ 로부터 이완된다. 상기 이완된 전자는 450 nm 파장에서 청색 발광을 가지는 $4f^65d^* \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 로부터 탈-여기한다. PL 스펙트럼은 상기 나노 형광체에서 청색 및 적색 발광을 연구하기 위해, 각각 337 및 395 nm에서 여기 하에서 실온에서 측정되었다. 청색 및 적색 발광 영역에서 합성된 상기 샘플들의 비교 PL 스펙트럼은 각각 도 9 및 도 10에 나타난다. 모든 샘플들은 공기에서 2 시간 동안 1100°C 에서 어닐링되었다. 상기 나노 형광체의 청색 및 적색 발광은 각각 약 450 및 615 nm 에서 나타났다. 이러한 두 가지 주요 발광은 상기 호스트 매트릭스 내에 혼입된 활성제의 Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 이온화 상태에 해당된다. 도 11은 유로퓸 및 칼슘 원자 교환의 개략도를 보여준다. 상기 Eu^{3+} 의 반경($r = 0.107$ nm)은 Ca^{2+} 의 반경($r = 0.1$ nm)과 유사하다. 이에 Ca^{2+} 가 Eu^{3+} 에 의해 대체될 때 적색 발광이 발생하고, 불충분한 전하 균형 및 높은 열에너지 교환 (고온에서의 어닐링)에 기인하여, Eu^{2+} 일부가 Eu^{3+} 로 전환된다. 이러한 Eu^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온으로 교환될 때, 청색 발광이 일어난다. 상기 청색 발광(도 9)은 Eu^{2+} 의 여기된 $5d$ 및 $4f^7$ 기저 상태 에너지 준위 사이의 전이 때문에 발생하는 반면, 상기 적색 발광(도 10)은 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 해당된다. 다른 두 개의 약한 숄더 피크(shoulder peaks)는 약 590 및 630 nm 영역에서 나타났고, 이 영역은 각각 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 해당한다. 상기 청색 발광의 세기(450 nm)는 상기 용매에서 물 함량의 증가에 따라 급격하게 감소했다. 상기 용매 중 물 함량의 변화에 대하여 Eu^{3+} 이온에 해당하는 상기 발광 밴드 및 집적 발광 (integral emission) (Eu^{3+} 및 Eu^{2+} 이온에 해당하는) 사이의 강도(intensity) 비율의 변화는 도 10의 삽입도로서 나타낸다. Eu^{3+} 이온에 해당하는 상대적 발광 강도는 상기 용매 내의 물의 부피 분율이 증가함에 따라, 그것들의 XPS 연구로부터 추정되는 해당 이온 농도의 변화에 따라 감소한다 (도 5의 삽입물).

[0058] 물 및 에탄올의 다양한 용매비를 이용하여 합성된 CMS 나노 형광체의 CL 스펙트럼은 도 12에 나타낸다. 상기 스펙트럼은 460 nm 에서 청색광 및 630 nm 에서 적색광을 보여준다. 청색 및 적색광의 세기는 용매비에서 에탄올의 농도가 증가함에 따라 증가되는 것을 발견했다. 이것은 에탄올의 농도가 증가함에 따라 순수한 CMS 상 형성이 일어나기 때문이며, 이것은 이미 XRD 스펙트럼에서 논의되었다. CL의 경우, 상기 샘플에 고에너지 전자 빔이 입사되었을 때, X-선, 2 차 전자, 후방산란된 전자, Auger 전자(Auger electrons), 포논(phonons) 및 포톤(photons)과 같은 많은 신호들이 생성되었다. CL에 대해, 검출기는 샘플로부터 생성된 포톤 신호만을 탐지한다. 상기 스펙트럼은 청색 및 적색 발광의 세기에서 큰 변화를 보여준다. 상기 발광 세기에서 차이는 상기 포논, 즉 물질의 격자 진동에 의한 저에너지 적색광의 흡수와 관련될 수 있다. 또한 PL 스펙트럼(도 9 & 도 10)에서 관찰되는 발광 피크로부터, 적색 발광과 청색 발광에서 각각 10 nm 및 15 nm 적색 변위를 관찰했다. 이것은, 상기 물질이 CL 분석 동안 가열됨에 따라 원자가띠(valence band) 및 전도띠(conduction band) 사이의 트랩(trap) 에너지 준위가 변위되기 때문이다.

[0059] 상기 용매에서 물 함량이 상기 CMS 나노 형광체에서 입자 크기, 활성제 농도(즉, Eu 농도) 및 활성제의 이온화 상태를 조절하는 것에 중요한 역할을 하므로, 상기 반응 매질(용매)의 조성을 변화함으로써, 그들의 청색 및 적색 발광 효율이 조절될 수 있다.

[0060] 본원의 일 실시예에 따라, 5 nm 내지 20 nm에 이르는 크기의 구형의 CMS 나노 입자는 성공적으로 실온 공침 기술을 이용하여 합성될 수 있다. 상기 반응 매질/용매의 조성 및 이에 다른 유효 유전 상수는 상기 나노 형광체에서 입자 크기, 조성 및 도펀트 혼입을 조절함에 있어서 중요한 역할을 한다. 에탄올은 단사정계 상(monoclinic phase)의 순수한 CMS를 생성하는 반면, 순수(pure water)는 혼합상의 $Ca_2MgSi_2O_7$ (C2MS) 및 CMS를 생성했다. CMS 및 C2MS의 조성 및 크기, 활성제의 농도 및 이온화 상태는 상기 용매의 조성(유효 유전 상수)에 강하게 의존했다. 상기 나노 형광체의 입자 크기는 용매의 유전 상수의 감소에 따라 감소한다. 물-에탄올 혼합 용매에서 물 분율은 또한 활성제/도펀트의 이온화 상태를 조절하고, 그로 인해 상기 나노 형광체의 청색 및 적색 발광 효율을 조절한다. 청색 및 적색 발광 밴드는 모두 단일 유로퓸 전구체를 이용하여 상기 유로퓸에 의해 활성화된 CMS 나노 입자에서 보여질 수 있다. Eu^{2+} 및 Eu^{3+} 산화 상태(oxidation states)에서 유로퓸의 상대

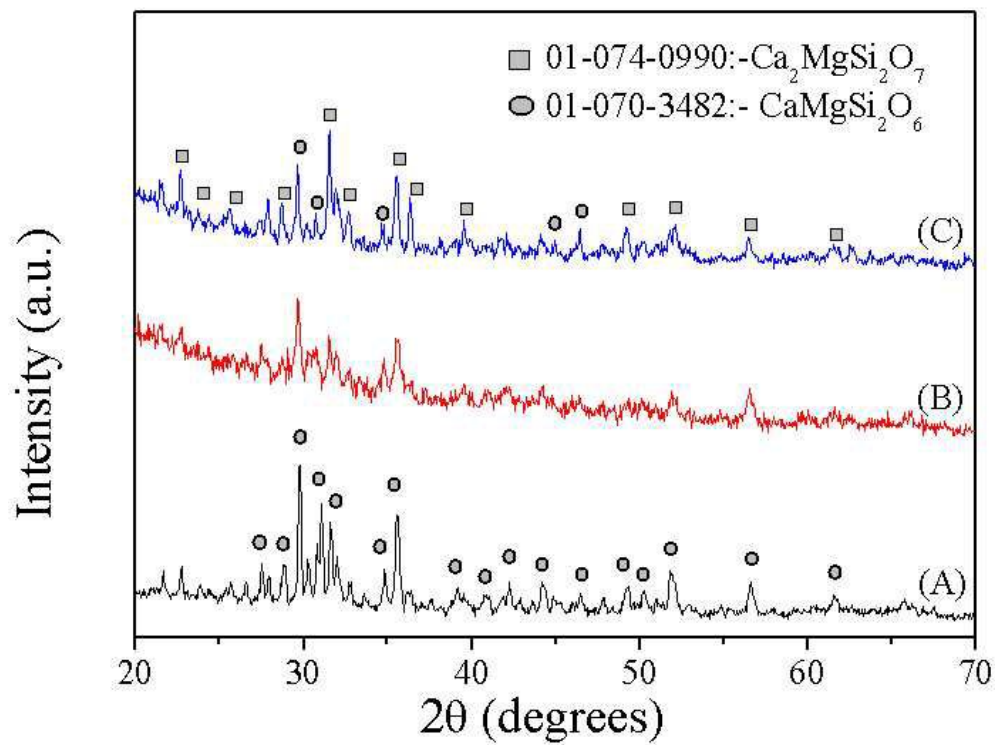
적 함량에 의해 조절되는, 상기 나노 형광체에서 청색 및 적색 발광의 효율은, 상기 용매에서 물 함량을 조절함으로써 조절될 수 있다. 상기 적색 발광 (615 nm)의 상대 세기(relative intensity)는 상기 용매에서 물 함량의 증가에 따라 감소했다.

[0061]

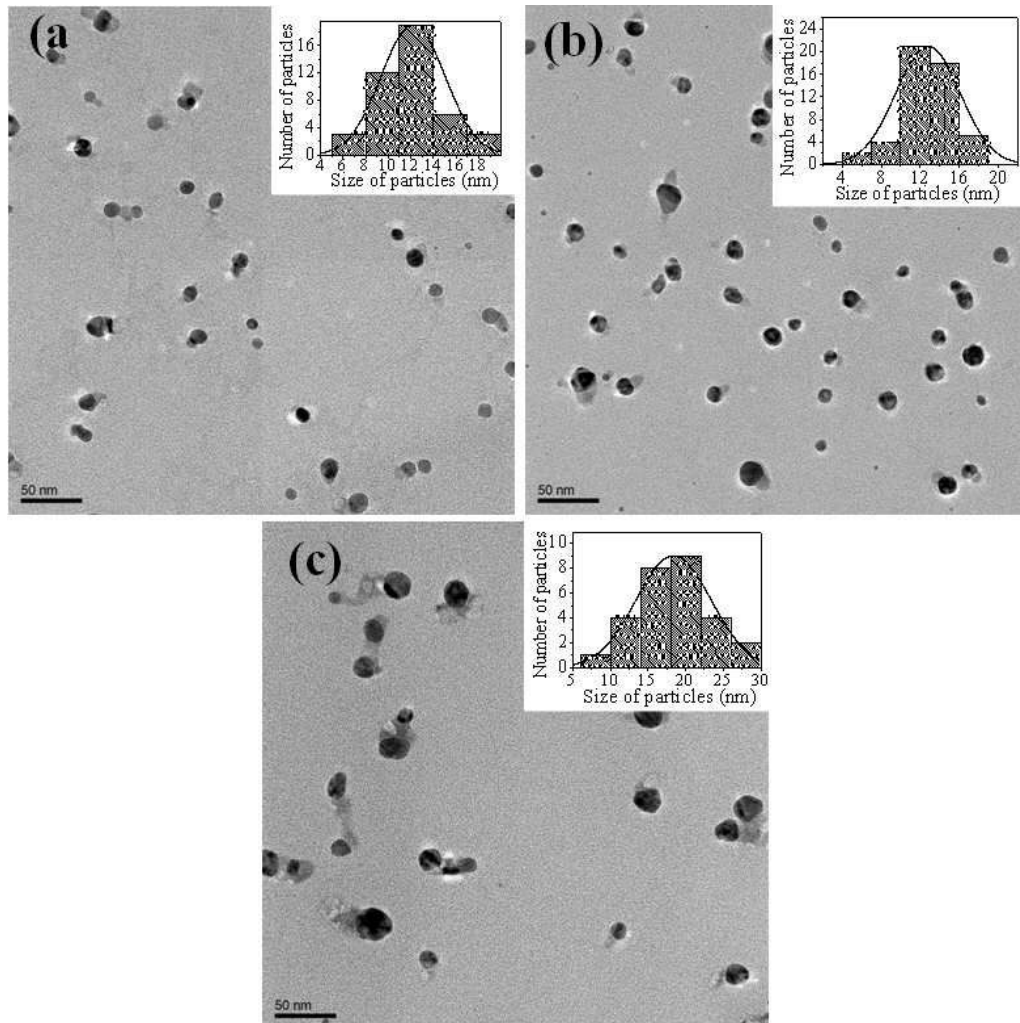
이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

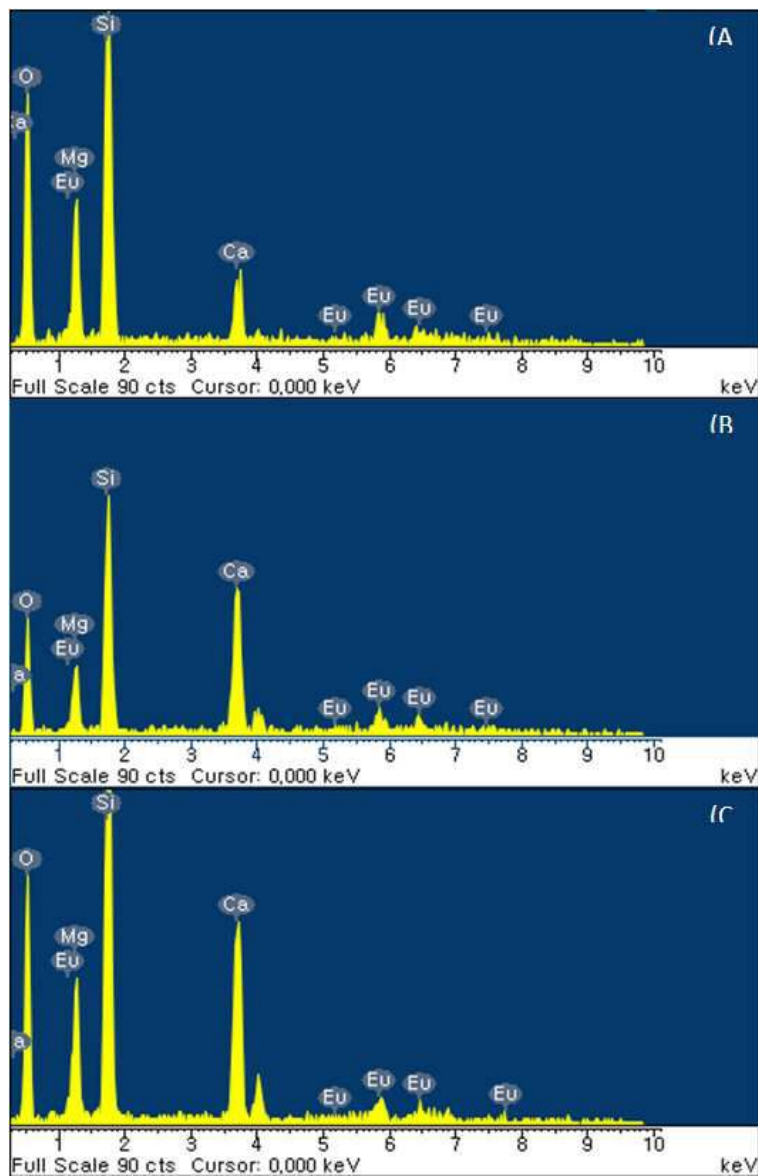
도면1



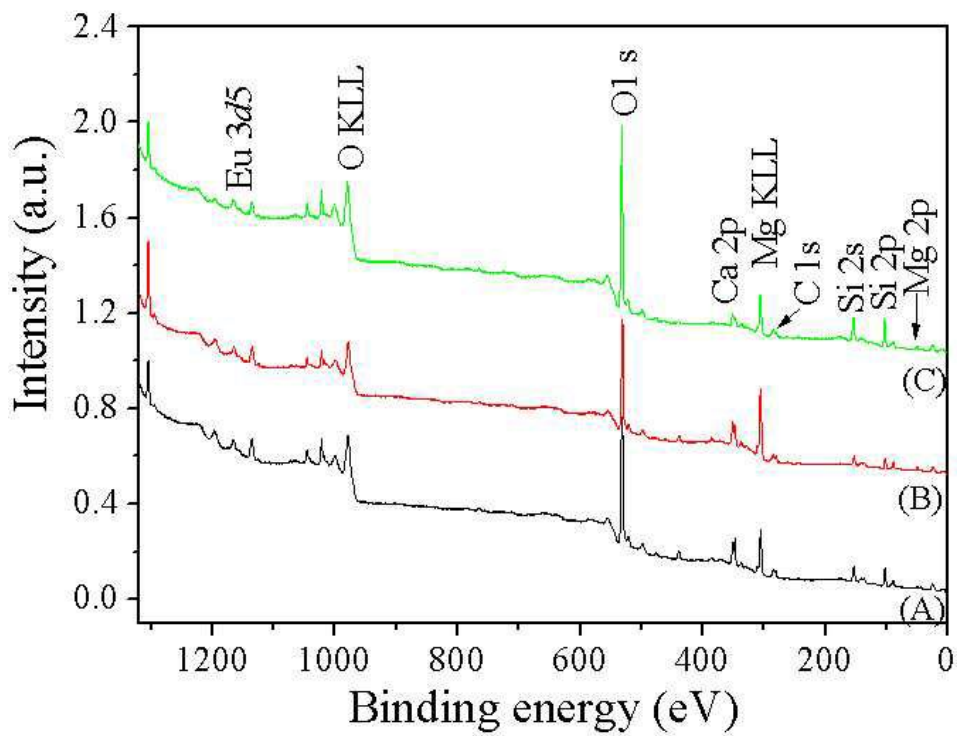
도면2



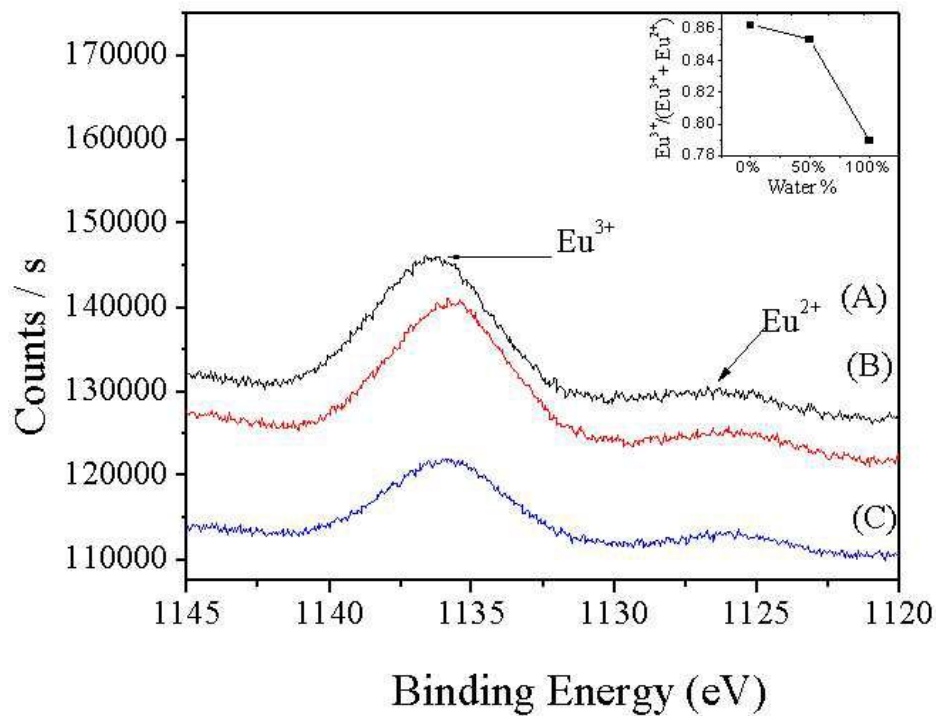
도면3



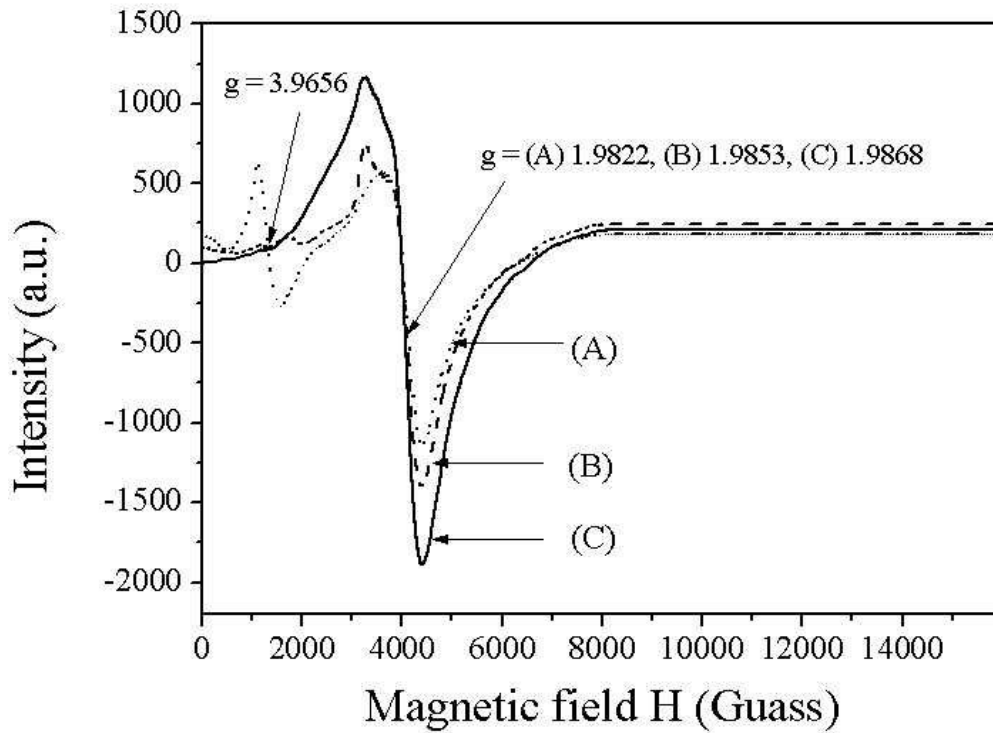
도면4



도면5



도면6

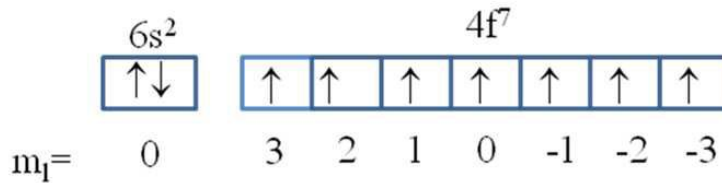


도면7

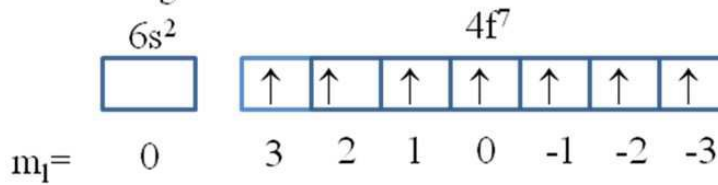
Electronic configuration of Europium

atomic number = 63

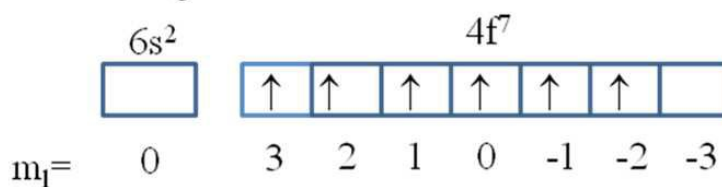
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7$



Eu^{2+} electronic configuration

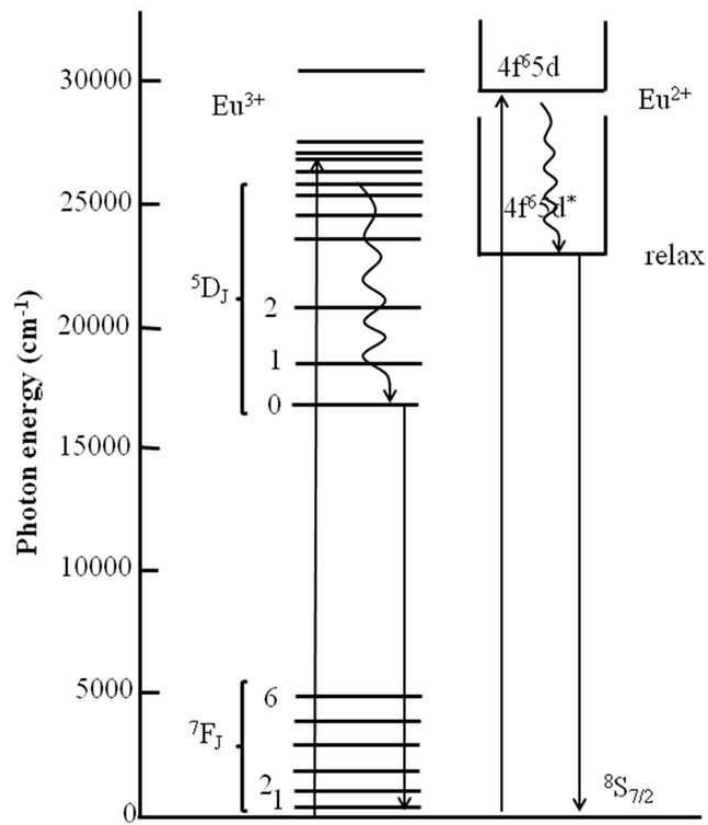


Eu^{3+} electronic configuration

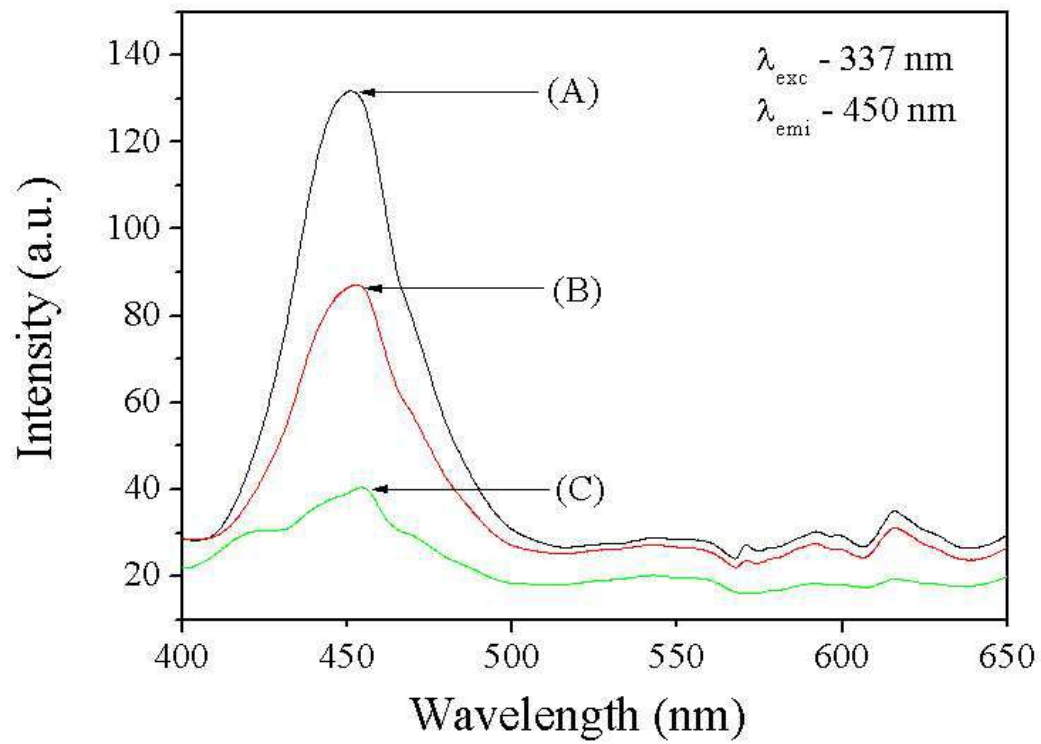


m_l = Orbital quantum number

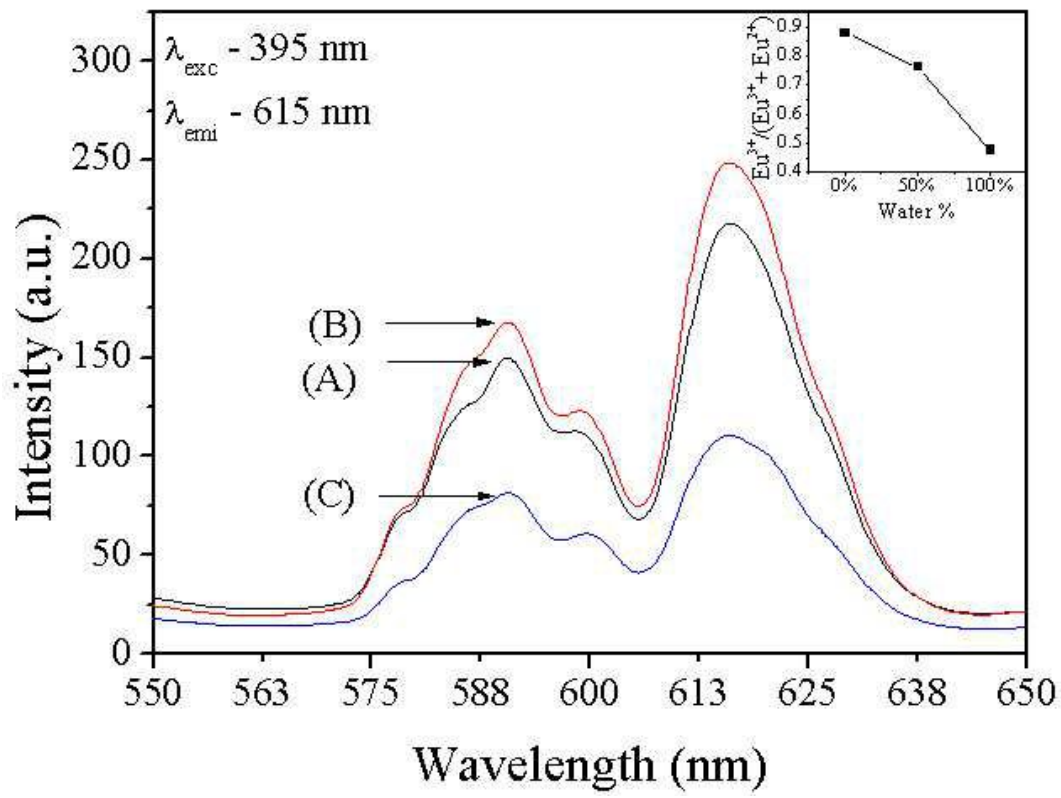
도면8



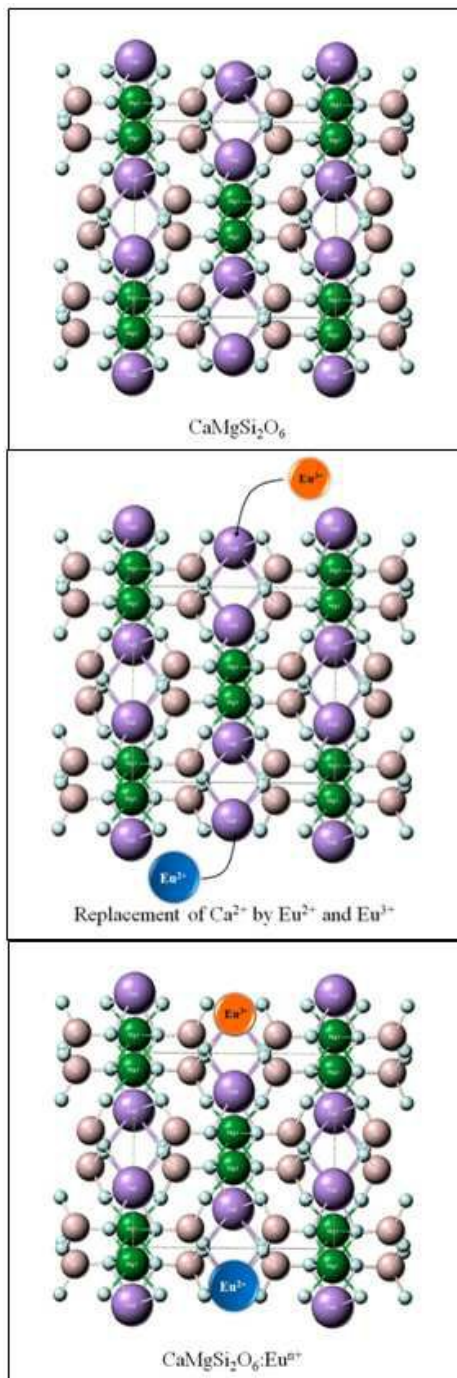
도면9



도면10



도면11



도면12

