(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월27일
(11) 등록번호 10-1730812
(24) 등록일자 2017년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/54 (2006.01) *C01G 9/02* (2006.01)
C09K 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/54 (2013.01)
C01G 9/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0038182
(22) 출원일자 2016년03월30일
심사청구일자 2016년03월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP4311360 B2
KR101305052 B1
KR101306663 B1
JP4785363 B2

(73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
강용
대전광역시 서구 청사서로 65 (월평동, 한아름아파트) 106동 1105호
이찬기
대전광역시 유성구 관평1로 12 대덕테크노밸리7단지아파트 702동 1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

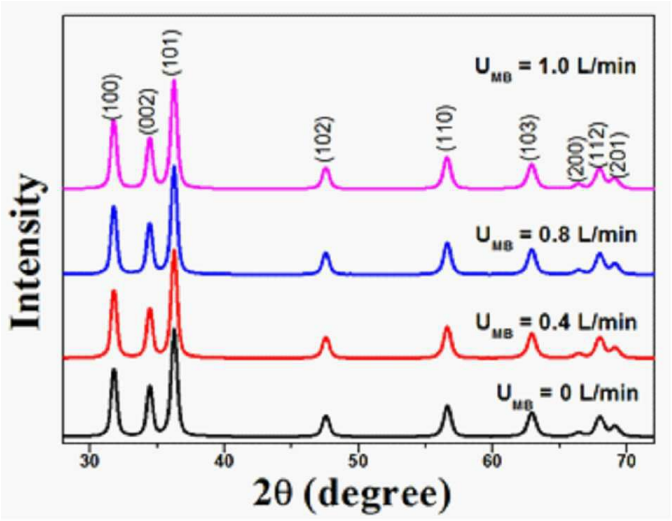
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 **알루미늄 이온이 도핑되는 산화아연 발광체 및 이의 연속 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 단결정 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가짐에 따라 우수한 발광 특성을 가지며, 입자의 조성 및 크기가 균일하고 높은 비표면적을 가지는 효과가 있다. 또한 제조 과정에서 미세기포에 의해 유동화 되어 열-수력학적 반응이 진행됨으로써, 발광체가 연속적으로 합성되어 생산량과 생산효율이 우수한 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09K 11/02 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
(72) 발명자
강경민
대전광역시 유성구 배울2로 61 대덕테크노밸리10단지아파트 1002동 304호
임대호
대전광역시 동구 동대전로284번길 131 아성빌라 B동 101호
유동준
대전광역시 서구 청사서로 70 무궁화아파트 105동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013R1A1A2059124
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 마이크로 액적/기포 유동층 연속 반응공정에서 나노구조 기체센서 소재입자의 개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교
연구기간 2013.11.01 ~ 2016.10.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하며,

밴드 갭 에너지가 2.88 eV 이하이고, 하기 관계식 1 및 하기 관계식 2를 만족하는 발광 특성을 갖는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체.

[관계식 1]

$1.5 \leq PL(\lambda 1)/PL_r(\lambda 1)$

(상기 관계식 1에서, $PL(\lambda 1)$은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 발광 스펙트럼에서 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이며, $PL_r(\lambda 1)$은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자인 기준 발광체의 발광 스펙트럼에서 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다.)

[관계식 2]

$1.5 \leq PL(\lambda 2)/PL_r(\lambda 2)$

(상기 관계식 2에서, $PL(\lambda 2)$는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 발광 스펙트럼에서 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이며, $PL_r(\lambda 2)$는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자인 기준 발광체의 발광 스펙트럼에서 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 링 형상의 2차입자는 평균직경이 10 ~ 90 nm인 내부기공을 갖는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 발광체는 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하여 형성되며, 상기 미세기포의 유속을 상기 금속 전구체 액적의 유속으로 나눈 유속비가 0.1 ~ 0.7인 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 발광체의 평균직경은 500 ~ 1,500 nm인 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 발광체는 0.01 ~ 0.65 중량%의 알루미늄을 함유하는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체.

청구항 8

아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하는 단계를 포함하며,

상기 단계는,

s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계

s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및

s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적 및 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하여 발광체가 합성되는 단계를 포함하는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 미세기포의 유속을 상기 금속 전구체 액적의 유속으로 나눈 유속비는 0.001 ~ 1인 알루미늄 도핑된 산화아연 발광체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 아연 산화물(zinc oxide)은 반도체 채널 재료로 가장 많이 연구되고 있는 재료 중 하나로, ZnO, InZnO, ZnSnO, InGaZnO, ZnGaSnO 등이 있다. 이중 산화아연(ZnO)은 광학적, 전기적 특성이 뛰어나며 가격이 저렴할 뿐만 아니라 독성이 없는 물질로서, 다양한 분야에서 연구 및 사용되고 있다. 예컨대 산화아연은 광 볼타 셀, 디스플레이 물질, 박막 트랜지스터(Thin film transistor, TFT) 등의 재료뿐만 아니라 광소자, 감지소자, 압전소자 등으로도 광범위하게 사용된다.

[0004] 아연 산화물은 졸-겔법, 화학증기 증착법, 스퍼터링법, 분무열분해법, 수열합성법, 공동침전법 등의 방법으로 합성된다. 그러나 이러한 방법들에 의해 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 아연 산화물 입자는 입자의 조성 및 크기가 균일하지 못하고 이들을 제어하는 것은 더욱 어렵다.

[0005] 뿐만 아니라 상기 방법은 소규모의 비연속적인 실험실적 제조 방법으로서, 대량 생산을 위한 규모의 증대 자체도 어려울뿐더러, 규모를 조금만 증대시켜도 입자의 조성 및 크기의 균일성이 무너지고, 제어가 불가능한 한계가 존재한다.

[0006] 또한 상기 방법들은 제조 과정에서 생성된 불순물이나 부산물들을 제거하기 위한 별도의 소결 등의 후처리 과정이 수반되므로, 공정이 복잡하고 입자의 순도가 떨어지는 단점이 있다.

[0007] 예컨대 일본특허 JP 2009-173469 A에는 분무열분해법을 이용하여 금속 산화물 입자를 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 연속적인 입자의 합성이 어려워 대량 생산에 적합하지 않다. 구체적으로, 반응 시 금속 전구체의 농도, 접촉강도, 공정의 반응시간 및 유속 등의 조절 인자를 제어하기가 까다로워 연속적으로 입자를 합성하기 어렵고, 규모의 증대도 어렵다. 또한 별도의 공정인 소성 등의 후처리 공정이 수반되므로 입자의 조성 및 크기가 불균일하고 순도도 떨어지는 문제가 존재한다.

[0008] 또한 한국공개특허 KR 2012-0040378 A에는 알루미늄이 도핑된 산화아연 입자의 제조 방법이 개시되어 있으나, 연속적인 입자의 제조가 어려워 규모의 증대가 어렵고 전구체의 아연 농도가 매우 낮은 수준이며 단위 시간 당 산화아연 입자 합성반응 농도도 매우 낮아 생산효율이 낮다. 또한 조성 및 크기가 불균일하고 순도가 높지 않으며, 광학적 특성이 좋지 않은 문제가 존재한다.

[0009] 근래에 들어, 스마트기기 등의 디스플레이에 대한 수요가 급증하고, 높은 품질이 요구됨에 따라 재료의 광학적 특성은 중요한 특성 중 하나로서, 이에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0010] 재료의 발광 특성에 대한 관심이 높아지면서, 기존의 일반적인 입자들의 발광 특성을 보다 향상시키기 위한 많은 연구가 시도되고 있다. 하지만 물질 자체의 한계 또는 공정 상의 한계로 인하여 종래 대비 발광 특성을 향상시키는 데에는 많은 어려움이 따른다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본공개특허 JP 2009-173469 A (2009.08.06)

(특허문헌 0002) 한국공개특허 KR 2012-0040378 A (2012.04.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 발광 특성이 현저히 향상된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 또한 본 발명의 목적은 우수한 발광 특성과 함께 입자의 조성 및 크기가 균일하고 높은 순도 및 높은 비표면적을 가지는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 또한 본 발명의 목적은 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산량과 생산효율을 가지며, 별도의 후처리 공정이 수반되지 않아 공정이 더욱 간소화된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 일 예에 따른 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자(1차입자)가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 링 형상의 2차입자는 평균직경이 10 ~ 90 nm인 내부기공을 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발광체의 평균직경은 500 ~ 1,500 nm일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발광체의 밴드 갭 에너지는 2.88 eV 이하일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발광체는 하기 관계식 1 및 하기 관계식 2를 만족하는 발광 특성을 가질 수 있다.

[0022] [관계식 1]

[0023] $1.5 \leq PL(\lambda 1)/PL_r(\lambda 1)$

[0024] 상기 관계식 1에서, $PL(\lambda 1)$은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 발광 스펙트럼에서 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다. $PL_r(\lambda 1)$은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자인 기준 발광체의 발광 스펙트럼에서 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다.

[0025] [관계식 2]

[0026] $1.5 \leq PL(\lambda 2)/PL_r(\lambda 2)$

[0027] 상기 관계식 2에서, $PL(\lambda 2)$는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 발광 스펙트럼에서 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다. $PL_r(\lambda 2)$는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자인 기준 발광체의 발광 스펙트럼에서 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다.

[0028] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발광체는 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 0.1 ~ 1.0의 유속비로 접촉하고 열반응하여 제조될 수 있다. 상기 유속비는 상기 미세기포의 유속을 상기 금속 전구체 액적의 유속으로 나눈 값이다.

[0029] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발광체는 0.01 ~ 0.65 중량%의 알루미늄 이온을 함유할 수 있다.

[0030] 일 예에 따른 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 제조 방법은 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응하는 열-수력학적 반응(Pyrohydrodynamic reaction) 단계를 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 구체적인 일 예에 따른 상기 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적 및 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하여 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체가 연속적으로 합성되는 단계를 포함할 수 있다.

[0032] 본 발명의 구체적인 일 예에 따른 상기 제조 방법에 있어서, 상기 미세기포의 유속을 상기 금속 전구체 액적의 유속으로 나눈 유속비는 0.001 ~ 1, 구체적으로는, 0.001 ~ 0.7, 1차입자가 링 형상의 2차입자로 응집되는 특이적인 구조를 가지는 측면에서 바람직하게는 0.1 ~ 0.7일 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 일 예에 따른 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 단결정 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함함으로써, 발광 특성이 현저히 향상되는 효과가 있다.

[0035] 또한 미세기포를 전구체에 접촉시키는 공정에 의해 알루미늄 이온이 산화아연 입자에 도핑됨에 따라 발광 특성이 현저히 향상되는 것은 물론, 입자의 조성 및 크기가 균일하고 높은 비표면적 및 높은 순도를 가지는 효과가 있다.

[0036] 본 발명의 일 예에 따른 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 제조 방법은 생산 규모를 현저히 증대시킬 수 있어 높은 생산량 및 생산효율을 가지며, 별도의 후처리 공정이 수반되지 않아 공정이 더욱 간소화된 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 및 도 2는 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)를 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 측정한 XRD 패턴 그래프이다.

도 3은 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)을 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 측정한 결과가 도시된 그래프이다.

도 4 및 도 5는 장방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 측정한 결과가 도시된 이미지이다.(a : 비교예 1, b : U_{MB}가 0.4 ℓ/min인 실시예 1, c : U_{MB}가 0.8 ℓ/min인 실시예 1, d : U_{MB}가 1.0 ℓ/min인 실시예 1)

도 6은 광발광분광법(Photoluminescence spectroscopy)를 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 측정한 결과가 도시된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑되는 산화아연 발광체 및 이의 연속 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0041] 또한 본 발명을 상술함에 있어, 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0042] 또한 본 발명을 상술함에 있어, 발광 특성은 물질이 빛, 전자파, 열, 마찰 등에 의해 에너지를 받아 여

기되어, 그 에너지로 특정 파장의 빛을 방출하는 특성을 의미한다. 구체적으로, 발광 특성은 에너지원에 따라 구분될 수 있으며, 예컨대 포토루미네선스(Photo luminescence, PL), 음극선 발광(Cathode luminescence, CL), 전계 발광(Electro luminescence, EL), 전계 발광(Electric luminescence), 화학 발광(Chemi luminescence,) 등으로 구분될 수 있다. 포토루미네선스는 물질이 광원의 에너지를 흡수하여 여기(勵起) 상태가 되고, 그것이 바닥상태로 돌아갈 때 흡수한 에너지를 빛으로서 방출하는 현상을 의미한다. 또한 이때 방출되는 빛의 세기를 측정한 값을 포토루미네선스 강도(Photoluminescence Intensity)로 정의할 수 있다.

[0044] 본 출원인은 미세기포를 이용하여 알루미늄/아연계 금속 산화물 입자를 합성할 경우, 발광 특성이 현저히 향상될 뿐만 아니라, 조성 및 입자 크기가 극히 정밀하게 제어된 입자가 제조됨을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0045] 상세하게, 본 출원인은 미세기포를 전구체에 접촉시키는 공정을 통해 단결정 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자인 발광체의 발광 특성이 매우 우수함을 발견하였다. 특히 상기 발광체는 종래의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자 대비 발광 특성이 1.5배 이상 증가되는 현저한 효과를 가지며, 순도가 높고, 조성 및 입자 크기가 극히 정밀하게 제어된 입자이다.

[0046] 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가질 수 있다.

[0047] 상세하게, 상기 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자, 즉, 단결정 입자인 1차입자가 응집된 링 형상의 2차입자를 포함할 수 있다. 상기 발광체 입자의 평균직경은 500 ~ 1,500 nm일 수 있으며, 상기 1차입자의 평균직경은 5 ~ 40 nm일 수 있다.

[0048] 상기 발광체는 2차입자가 다수 결합된 구형의 구조를 가질 수 있다. 2차입자는 중심부에 내부기공을 가진 링 형상의 구조를 가질 수 있으며, 2차입자의 표면은 단결정 입자 자체에 의한 표면굴곡이 겹쳐진 주름이 다수 분포된 구조를 가질 수 있다. 상기 2차입자의 링의 평균두께는 10 ~ 80 nm일 수 있으며, 내부기공의 평균직경은 10 ~ 90 nm일 수 있다. 즉, 상기 링 형상의 2차입자의 평균직경인 평균외경은 20 ~ 170 nm일 수 있다. 상기 기공은 원형 내지 타원형 구조를 가질 수 있으며, 불균일한 형상의 구조를 가질 수 있음은 물론이다. 이때 타원형 또는 불균일한 형상 등의 구조를 가지는 기공의 평균직경은 동일한 크기의 원 면적으로 환산된 평균지름을 의미할 수 있다.

[0049] 상기 발광체는 단결정 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가짐으로써, 산화아연 격자구조에 의한 발광 특성과 알루미늄 이온의 도핑에 의한 발광 특성 모두 현저히 증가된 우수한 발광 특성을 가진다.

[0050] 상세하게, 발광 스펙트럼에서, 상기 발광체의 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 산화아연 격자구조에 의한 발광 피크의 강도는 기준 발광체의 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도의 1.5 배 이상, 구체적으로는 1.5 ~ 3 배일 수 있다.

[0051] 또한 발광 스펙트럼에서, 상기 발광체의 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 알루미늄 이온의 도핑에 의한 발광 피크의 강도는 기준 발광체의 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도의 1.5 배 이상, 구체적으로는 1.5 ~ 3 배일 수 있다.

[0052] 이때 상기 기준 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자로, 본 발명의 발광체가 갖는 상기 특이적인 구조를 갖지 않는 종래의 일반적인 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자를 의미한다. 상세하게, 상기 기준 발광체는 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 산소 분위기에서 1 : 0.65 혼합 중량비로 분무열분해 반응시켜 합성되는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자이다. 구체적인 예로서, 비교예 1에 해당하는 입자로, 미세기포가 사용되지 않은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자를 의미할 수 있다.

[0053] 상기 발광체는 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가짐으로써, 산화아연 격자구조에 의한 발광 특성과 알루미늄 이온의 도핑에 의한 발광 특성 모두가 종래의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자 대비 1.5 배 이상 현저히 증가하는 우수한 발광 특성을 가진다. 이는 산화아연 격자구조 상의 아연 이온이 알루미늄 이온으로 치환되어 상기 특이적인 구조를 가짐으로써, 각 이온의 발광 특성이 함께 현저히 향상됨을 의미한다.

[0054] 이를 달리 표현하면, 하기 관계식 1 및 하기 관계식 2를 만족하는 발광 특성을 가지는 알루미늄 이온이

도핑된 산화아연 발광체일 수 있다.

[0055] [관계식 1]

[0056] $1.5 \leq PL(\lambda 1)/PL_r(\lambda 1)$

[0057] 상기 관계식 1에서, $PL(\lambda 1)$은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 발광 스펙트럼에서 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다. $PL_r(\lambda 1)$은 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자인 기준 발광체의 발광 스펙트럼에서 390 ~ 410 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다.

[0058] [관계식 2]

[0059] $1.5 \leq PL(\lambda 2)/PL_r(\lambda 2)$

[0060] 상기 관계식 2에서, $PL(\lambda 2)$는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 발광 스펙트럼에서 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다. $PL_r(\lambda 2)$는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자들이 구형으로 응집된 응집 입자인 기준 발광체의 발광 스펙트럼에서 580 ~ 660 nm 파장에 위치하는 발광 피크의 강도이다.

[0061] 구체적인 일 예에 있어서, 상기 관계식 1 및 상기 관계식 2에서의 발광 스펙트럼은 포토루미네선스 스펙트럼일 수 있으며, 450 ~ 600 nm, 구체적으로 532 nm 파장의 레이저 광원이 발광체에 조사되어 방출되는 에너지를 측정한 것일 수 있다.

[0062] 뿐만 아니라, 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 상기 특이적인 구조를 가짐으로써, 자외선 영역의 파장은 물론 가시광선 영역의 파장까지 흡수할 수 있는 특성을 가질 수 있다.

[0063] 상세하게, 상기 발광체의 밴드 갭 에너지(Band gap energy)는 2.88 eV 이하일 수 있으며, 구체적으로는 2.70 ~ 2.88 eV일 수 있다. 2.88 eV 이하의 밴드 갭 에너지를 갖는 입자는 가시광선 영역의 파장을 갖는 빛까지도 흡수할 수 있는 물질임을 의미한다. 따라서 상기 발광체는 종래의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자에서 흡수하지 못하는 가시광선 영역의 파장을 갖는 빛까지도 흡수할 수 있는 특성을 가진다.

[0064] 또한 발광체의 표면을 상술함에 있어, 단결정 입자들에 기인한 다수의 주름이 분포된 구조를 가지며 내부기공을 가지는 링 형상의 2차입자가 발광체 표면에 다수 돌출되어 있음에 따라, 매우 높은 비표면적을 가질 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 발광체의 조성비는 알루미늄 이온이 산화아연 입자에 도핑될 수 있을 정도면 무방하다. 구체적인 일 예로, 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 0.01 ~ 0.65 중량%의 알루미늄을 함유할 수 있다.

[0066] 합성 반응 상의 관점에 있어, 1차입자가 링 형상의 2차입자로 응집되는 특이적인 구조를 가지는 발광체는 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 0.1 ~ 0.7의 유속비로 접촉하고 열반응하여 합성될 수 있다. 즉, 상기 발광체는 금속 전구체 및 미세기포가 상기 유속비로 접촉하여 반응함으로써, 단결정 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 아연 전구체와 알루미늄 전구체는 미세기포에 의해 형성되는 유동층 반응영역에서 유동 상태로 존재하면서 발광체 입자로 합성되는 열-수력학적 반응이 진행되어 발광특성이 현저히 향상된다.

[0067] 또한 합성 과정에서 미세기포에 의해 산화아연 격자 구조의 미세한 변화가 발생하여 산화아연 입자에 알루미늄 이온이 안정적이며 균질하게 도핑될 수 있다. 상세하게, 발광체의 산화아연 결정격자에서 아연 이온 자리에 알루미늄 이온이 치환되어 도핑됨에도, 미세기포에 의한 유동 상태에서 열-수력학적 합성 반응이 진행됨에 따라 산화아연 결정격자의 기본구조가 안정적으로 유지될 수 있으며 균질하게 도핑될 수 있다. 따라서 상기 발광체는 알루미늄이 안정적으로 균질하게 도핑된 산화아연 입자일 수 있다.

[0068] 이와 함께 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하는 혼합 유체 상태에서 열에너지가 효과적으로 전달되어 발광체의 조성비, 결정크기 및 입자크기가 극히 정밀하게 제어될 수 있다.

[0069] 일 예에 따른 본 발명의 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자인 발광체의 제조 방법은 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열 반응하는 열-수력학적 단계를 포함할 수 있다.

[0070] 상세하게, 아연 전구체와 알루미늄 전구체가 반응하는 과정에서 미세기포가 각 전구체에 접촉하여 반응

에 직접적으로 영향을 주어 이온간 미세 반응 효율과 영역이 증대된다. 상기 영역은 아연 전구체, 알루미늄 전구체가 미세기포에 의해 유동 상태로 존재하는 광범위한 유동장이 형성되는 유동층 반응영역이다. 미세기포에 의해 발생되는 유동층 반응영역에서 아연 전구체와 알루미늄 전구체가 반응함에 따라 상기 특이적인 구조를 갖는 발광체 입자가 합성될 수 있다. 따라서 발광체는 발광 특성이 현저히 향상될 수 있으며, 가시광선 영역의 파장을 갖는 빛의 흡수 특성을 가질 수 있다.

[0071] 구체적인 일 예에 따른 상기 발광체의 제조 방법은 s1) 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함하는 금속 전구체 액적이 반응부로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부에서 상기 금속 전구체 액적 및 상기 미세기포가 접촉하고 열반응하여 알루미늄이 이온이 도핑된 산화아연 발광체가 연속적으로 합성되는 열-수력학적 단계를 포함할 수 있다.

[0072] 상기 미세기포의 유속을 상기 금속 전구체 액적의 유속으로 나눈 유속비는 합성 과정에서 알루미늄 이온이 산화아연 입자에 도핑될 수 있을 정도라면 자유롭게 조절될 수 있다. 예컨대 상기 유속비는 0.001 ~ 1, 구체적으로는 0.001 ~ 0.7, 1차입자가 링 형상의 2차입자로 응집되는 특이적인 구조를 가지는 측면에서 바람직하게는 0.1 ~ 0.7 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 발광 특성이 보다 현저히 향상될 수 있는 것은 물론, 가시광선 영역의 파장을 갖는 빛의 흡수 특성 효과도 보다 향상될 수 있다.

[0073] 특히 상기 유속비가 0.1 ~ 0.7 범위를 만족하여 제조되는 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가질 수 있다. 따라서 전술한 발광 특성 및 가시광선 영역의 파장을 갖는 빛의 흡수 특성 효과가 현저히 향상될 수 있다. 아울러 상기 유속비가 0.7를 초과할 경우, 제조 공정 효율이 현저히 저하될 수 있으며, 상기 유속비가 1을 초과하는 경우, 발광체 입자의 연속적인 생산이 어려울 수 있으므로, 별도의 공정으로 전환하여야 한다.

[0074] 상술한 바와 같이, 상기 발광체는 아연 전구체와 알루미늄 전구체가 미세기포에 의해 유동장이 형성되는 유동층 반응영역에서 유동 상태로 존재하는 동시에 합성된다. 유동층 반응영역에서는 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하고 열반응함으로써, 유동화된 상태에서 열에너지에 의해 열-수력학적 반응을 하여 발광체가 합성된다. 이때 열반응이 일어나는 반응부 내부에서는 반응부 벽면에서부터 내부로 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉하는 혼합 유체 상태에서 열에너지가 효과적으로 전달되므로, 발광체의 조성비 및 입자의 크기가 극히 정밀하게 제어될 수 있다.

[0075] 바람직한 일 예에 따른 상기 발광체의 제조 방법은 s1) 상기 금속 전구체 액적이 반응부 상부에서 하부 방향으로 유입되는 전구체 액적 흐름 단계, s2) 상기 미세기포가 상기 반응부 하부에서 상부로 유입되는 미세기포 흐름 단계 및 s3) 상기 반응부 내의 유동층 반응영역에서 금속 전구체 액적과 미세기포가 접촉 및 열반응하여 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체가 연속적으로 합성되는 열-수력학적 반응 단계를 포함할 수 있다. 이때 금속 전구체 액적은 반응부 상부에서 하부 방향으로 분사될 수 있으며, 미세기포는 반응부 하부에서 상부 방향으로 분사될 수 있다. 반응부 상부에서 하부로 유입되는 금속 전구체 액적과 반응부 하부에서 상부로 유입되는 미세기포에 의해 향류(count-current) 흐름이 발생하여 반응시간과 합성되는 발광체에 가해지는 미세전단응력이 현저히 증가할 수 있다. 이에 따라 금속 전구체 액적과 미세기포가 유동층 반응영역에서 보다 효과적으로 접촉 및 반응하여 발광 특성이 보다 향상될 수 있다. 이와 함께 반응 과정에서 금속 전구체 및 미세기포의 반응 체류 시간이 증가함에도 불순물에 의한 순도의 저하가 발생하지 않는 효과가 있다.

[0076] 본 발명의 일 예에 있어서, 금속 전구체 액적(droplet)은 기체(bubble)와 혼합된 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 금속 전구체 용액은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 이러한 금속 전구체 액적은 금속 전구체 용액과 기체를 혼합하고 초음파 진동이 인가되는 등의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0077] 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용매를 포함할 수 있으며, 이의 혼합비는 금속 전구체가 용매 상에 용해되어 분무될 정도면 자유롭게 조절 가능하다. 예컨대 상기 혼합비는 용매 100 중량부에 대하여 0.01 ~ 70 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 50 중량부 범위일 수 있다.

[0078] 상기 금속 전구체는 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 포함할 수 있다. 아연 전구체는 아연의 염화물, 아연의 질화물, 아연의 초산염, 아연의 수화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 알루미늄 전구체는 알루미늄의 염화물, 알루미늄의 질화물, 알루미늄의 수화물, 알루미늄 수산화물, 알루미늄 이소프로프산화물, 알루미늄의 산화물 및 이들의 혼합물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 구체적이며 실질적인 일 예로, 아연 전구체는 $Zn(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 등일 수 있으며, 알루미늄 전구체는 $Al(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 등일 수 있다.

[0079] 상기 아연 전구체와 상기 알루미늄 전구체의 혼합비는 알루미늄 이온이 산화아연 입자에 도핑될 수 있을 정도면 무방하다. 예컨대 상기 혼합비는 아연 전구체 1 mol에 대하여 알루미늄 전구체 0.0001 ~ 0.05 mol일 수 있다.

[0080] 상기 용매는 금속 전구체와 부반응하지 않고, 금속 전구체를 용해시킬 수 있는 것이라면 무방하다. 예컨대 물 및 탄소수 1 ~ 5의 알코올 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 알코올의 예로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등이 있다.

[0081] 본 발명의 일 예에 있어서, 미세기포는 용액 내부에 기체가 담긴 구형의 방울을 포함하는 상태로 존재하는 혼합물을 의미할 수 있다. 상세하게, 미세기포는 용액과 기체가 혼합되어 기포(Bubble) 상태로 존재하는 기포 혼합물을 의미할 수 있다. 이때 용액이 기체를 감싸는 다수의 방울(Droplet)을 포함하는 기포 혼합물을 의미할 수 있으며, 상기 방울은 표면장력에 의해 구형으로 존재할 수 있다. 상기 용액 및 상기 기체는 금속 전구체와 부반응하지 않는 것이라면 무방하며, 예컨대 각각 산소 및 물 등을 들 수 있다. 이러한 미세기포는 용액과 기체가 혼합되고 초음파 진동에 의해 제조될 수 있다. 실질적인 일 예로, 상기 기체로서 일반적인 공기를 사용하는 것이 비용적인 측면에서 바람직할 뿐만 아니라, 공기의 성분인 산소가 금속 전구체와 반응하는 측면에서 바람직하다.

[0082] 상기 미세기포의 평균직경은 미세기포가 금속 전구체와 접촉하여 반응에 도움을 줄 수 있을 정도라면 제한되지 않는다. 예컨대 10 ~ 1,000 ㎛, 구체적으로는 50 ~ 500 ㎛ 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 미세기포와 금속 전구체 액적의 접촉을 효과적으로 유도할 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 예에 따른 상기 발광체의 제조 방법은 금속 전구체 액적 또는 미세기포를 반응부로 운반시키기 위한 캐리어 가스가 사용될 수 있으며, 금속 전구체와 부반응하지 않는 기체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예컨대 캐리어 가스로 산소, 질소 등의 기체를 들 수 있다. 일 예로, 산소를 포함하는 기체를 사용할 경우, 상기 산소가 반응부 내의 유동층 반응영역에서 반응에 참여할 수 있으므로, 합성 반응을 효과적으로 유도할 수 있다. 실질적인 일 예로, 비용적 측면에서 용이한 일반적인 공기를 캐리어 가스로 사용할 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 예에 있어서, 열-수력학적 반응 온도는 아연 전구체와 알루미늄 전구체가 산소와 함께 반응하여 금속 산화물 입자로 합성될 수 있는 온도라면 무방하다. 예컨대 상기 온도는 500 ~ 2,000K의 범위일 수 있다. 또한 상기 온도의 변화에 따라 합성되는 입자의 비표면적, 입도크기, 결정성, 결정입도, 기공크기, 발광특성 등의 특성이 조절될 수 있다.

[0086] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0088] 질산아연 수화물(Zinc nitrate hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)과 질산알루미늄 수화물(aluminum nitrate nonahydrate, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)이 1:0.005의 몰비로 혼합된 금속 전구체가 0.4 mol/ℓ 농도로 함유된 수용액이 진동수가 1.7 MHz인 초음파분무기(ultrasonic atomizer, Htech Green Tech.)에 의해 액적화되어 금속 전구체 액적이 반응부에 연속적으로 유입되도록 하였다. 이때 상기 금속 전구체 액적은 유량계와 필터를 통과한 압축공기에 의해 반응부 상부로 이송되도록 하였다.

[0089] 이와 동시에, 공기와 증류수가 혼합되어 초음파에 의해 200 ㎛ 이하 크기의 미세기포를 포함하는 기포 혼합물이 반응부 하부로 연속적으로 유입되어 반응부 상부로부터 유입되는 상기 금속 전구체 액적과 연속적으로 접촉 및 열-수력학적 반응을 하도록 하여 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 합성하였다. 이때 반응부 내에서 합성되는 알루미늄 이온이 도핑된 아연 산화아연 발광체는 필터/포집부로 연속적으로 이송된다.

[0090] 상기 반응부는 지름이 0.03 m이며 높이가 1.20 m인 석영관(Quartz tube)이 구비된 것이며, 반응부의 온도는 수직로(Vertical furnace)의 온도조절기를 이용하여 1073K으로 유지되었다.

[0091] 이러한 액적과 미세 기포의 향류흐름 스트림을 갖는 액적/기포 유동반응시스템으로 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 합성하였다. 금속 전구체 액적 스트림의 유속(U_C)은 6 ℓ/min로 유지되도록 하였다. 또한 미세기포 스트림의 유속(U_{MB})을 조절변수로 각각 0.4, 0.8 및 1.0 ℓ/min로 유지되도록 각각 수행하여, 미세기포 스트림의 유속에 따라 합성되는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체 입자의 순도, 결정 크기, 비표면

적, 알루미늄 도핑 안정성 및 발광 특성을 측정하였다.

[0093] [비교예 1]

[0094] 실시예 1에서 미세기포를 금속 전구체 액적에 접촉시키지 않고(미세기포 스트림의 유속 0 ℓ/min) 금속 전구체 액적만을 그대로 열반응시켜 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 합성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0096] 도 1 및 도 2는 X-선 회절분석법(X-ray diffraction)을 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 측정한 XRD 패턴 그래프이다.

[0097] 알루미늄 이온과 아연 이온을 포함하는 금속 전구체 액적 유속이 6 ℓ/min이고 미세기포 유속이 각각 0.4, 0.8, 1.0 ℓ/min인 실시예 1의 모든 경우에서 제조된 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자(Al-ZnO)임을 도 1로부터 알 수 있다. 또한 불순물이 거의 없는 매우 높은 순도의 입자임을 알 수 있다.

[0098] 도 2는 도 1의 주 피크인 101 면에서의 피크를 확대하여 나타낸 것으로, 이로부터 미세기포에 의해 산화아연 격자 구조의 미세한 변화가 발생하여 아연 입자에 알루미늄 이온(Al^{3+})이 안정적으로 도핑된 것임을 알 수 있다. 구체적으로, 도 2에서와 같이, 미세기포 유속 변화에 의해 XRD의 101 면에서 주 피크의 이동이 나타나므로, 미세기포에 의해 알루미늄 이온이 아연 입자에 안정적으로 도핑되는 것을 알 수 있다. 나아가, 미세기포의 유속이 증가함에 따라 산화아연 입자에 알루미늄 이온이 보다 안정적으로 도핑되는 것을 알 수 있다.

[0099] 보다 구체적으로, 미세기포 유속이 0 ℓ/min에서 1.0 ℓ/min까지 증가함에 따라 101 면의 주 피크는 2Θ의 낮은 각도로 점점 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 반응부 내부의 산화아연 입자에 알루미늄 이온이 도핑되는 과정에서 미세기포가 직접적으로 영향을 주는 것을 의미한다. 상세하게, 산화아연 입자의 아연 이온(Zn^{2+})의 크기는 0.069 nm인 반면 알루미늄 이온의 크기는 0.051 nm이다. 따라서 산화아연 입자의 결정격자에서 아연 이온 자리에 알루미늄 이온이 도핑되어 서로 다른 크기의 이온이 치환됨에 따라 산화아연 결정격자의 기본구조를 유지하면서 약간의 뒤틀림 현상이 발생하게 된다. 상기 뒤틀림 현상에 의해 XRD에서 101 면의 주 피크가 이동하는 결과로 나타나므로, 도 2로부터 미세기포에 의해 아연 입자에 알루미늄 이온이 안정적으로 잘 도핑되는 것을 알 수 있다.

[0100] 또한 도 2에서와 같이, 미세기포의 유속이 증가함에 따라 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자의 결정 크기는 점점 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 서술한 내용과 마찬가지로 알루미늄 이온이 아연 입자에 도핑되는 과정에 미세기포가 지대한 영향을 끼치고 있음을 의미한다. 나아가, 미세기포의 유속을 조절함으로써, 입자의 결정 크기 등의 특성을 제어할 수 있음을 의미한다.

[0101] 도 3은 확산반사분광법(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)을 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 3에서 확인할 수 있듯이, 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 미세기포 유속이 증가함에 따라 합성된 발광체 입자의 밴드 갭 에너지는 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 즉, 미세기포 유속이 증가함에 따라 합성되는 상기 발광체가 가시광선 영역의 빛 까지 흡수할 수 있는 특성이 발현됨을 의미한다.

[0102] 구체적으로, 도 3으로부터 미세기포의 유속이 증가함에 따라 DRS 곡선은 점점 오른쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 일반적인 산화아연 입자는 결정격자의 밴드 갭 에너지가 크기 때문에 자외선 영역의 빛을 주로 흡수한다. 반면, 실시예 1로부터 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 합성 과정에서 도핑되는 알루미늄 이온에 의해 합성되는 발광체 입자가 흡수할 수 있는 빛의 파장이 길어져 가시광선 영역의 파장도 흡수할 수 있게 된다. 즉, 미세기포에 의해 알루미늄 이온이 산화아연 입자에 도핑됨에 따라 산화아연 결정격자에서 밴드 갭 에너지가 감소한 영역이 존재하게 되고, 따라서 가시광선 영역의 파장까지도 흡수할 수 있는 특성이 발현된다. 뿐만 아니라 도 3으로부터 미세기포 유속이 증가함에 따라 가시광선 영역의 파장을 흡수하는 특성이 현저히 증가하는 것을 알 수 있다.

[0103] 도 4 및 도 5는 장방출 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자를 측정한 결과를 나타낸 이미지이다 (a : 비교예 1, b : U_{MB}가 0.4 ℓ/min인 실시예 1, c : U_{MB}가 0.8 ℓ/min인 실시예 1, d : U_{MB}가 01.0 ℓ/min인 실시예 1). 이로부터 합성되는 발광체는 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자가 링 형상으로 응집된 2차입자를 포함하는 특이적인 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0104] 구체적으로, 미세기포의 유속이 증가함에 따라 합성된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체의 표면은 굴곡이 증가하며, 표면의 주름이 많이 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 미세기포의 유속이 증가함에 따라 입자의 합성 반응시간이 증가하여 입자가 생성되는 과정에서 입자와 입자간, 액적과 입자간, 액적과 액적간 및 미세기포와 액적간의 접촉 빈도와 강도가 증가하므로, 입자 형성 과정에서 표면에 미세하게 특성적으로 작용하는 접촉 힘과 밀어내는 힘인 미세전단응력(Shear stress)과 전단 스트레인(Shear strain)의 증가에 기인하는 것으로 해석된다. 이와 같은 현상은 도 5에서 구체적으로 확인할 수 있다. 도 5에서 볼 수 있듯이, 입자의 합성 과정에서 미세기포의 유속이 증가함에 따라 합성된 발광체의 표면에 미세기공과 굴곡도가 현저히 증가되는 것을 알 수 있다.

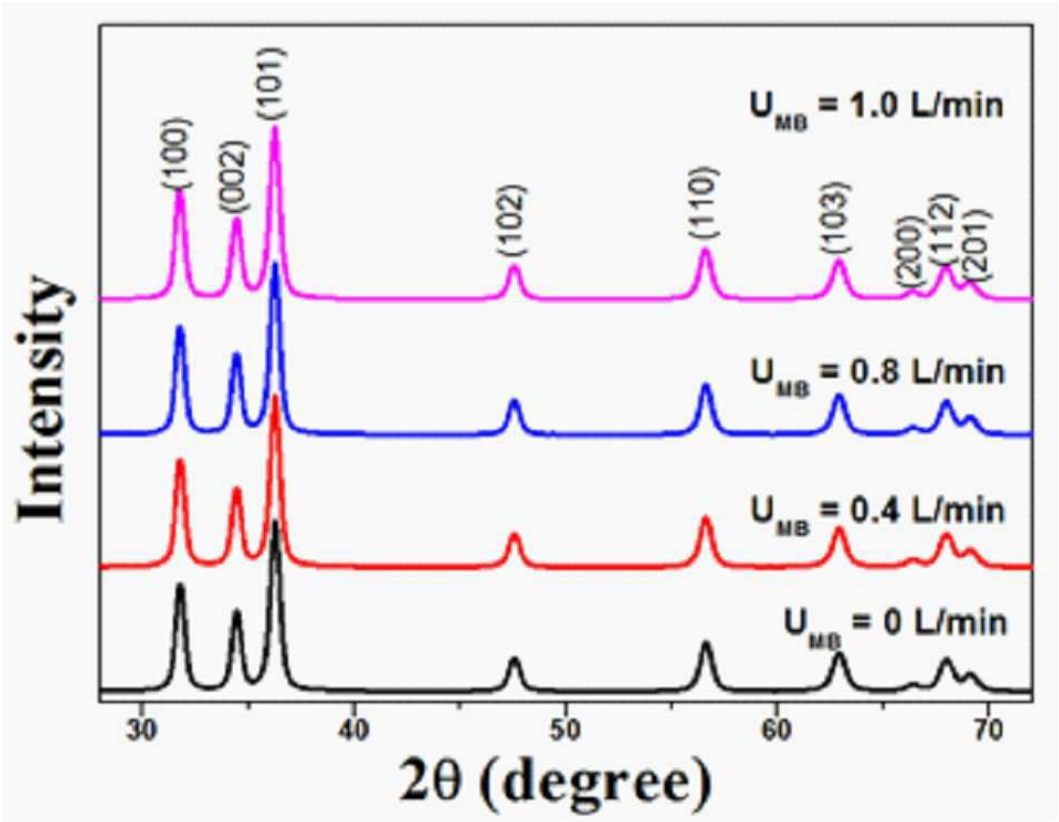
[0105] 특히 도 5의 (c), 바람직하게는 (d)에서와 같이, 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 발광체는 상기 특이적인 구조를 가지는 것으로, 단결정 입자가 응집된 2차입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 상기 2차입자는 내부에 기공을 가진 링 형상의 구조를 가짐을 알 수 있다.

[0106] 도 6은 광발광분광법(Photoluminescence spectroscopy)을 통해 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 알루미늄 이온이 도핑된 산화아연 입자를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6은 미세기포의 유속 변화에 따라 합성된 입자의 포토루미네선스(Photoluminescence) 스펙트럼을 나타낸 것으로, 미세기포의 유속이 증가함에 따라 포토루미네선스의 강도가 현저히 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 산화아연 격자구조에 의한 발광 피크의 강도와 알루미늄 이온에 의한 발광 피크의 강도 모두가 미세기포를 사용하지 않은 경우보다 1.5 배 이상 향상되는 것을 알 수 있다.

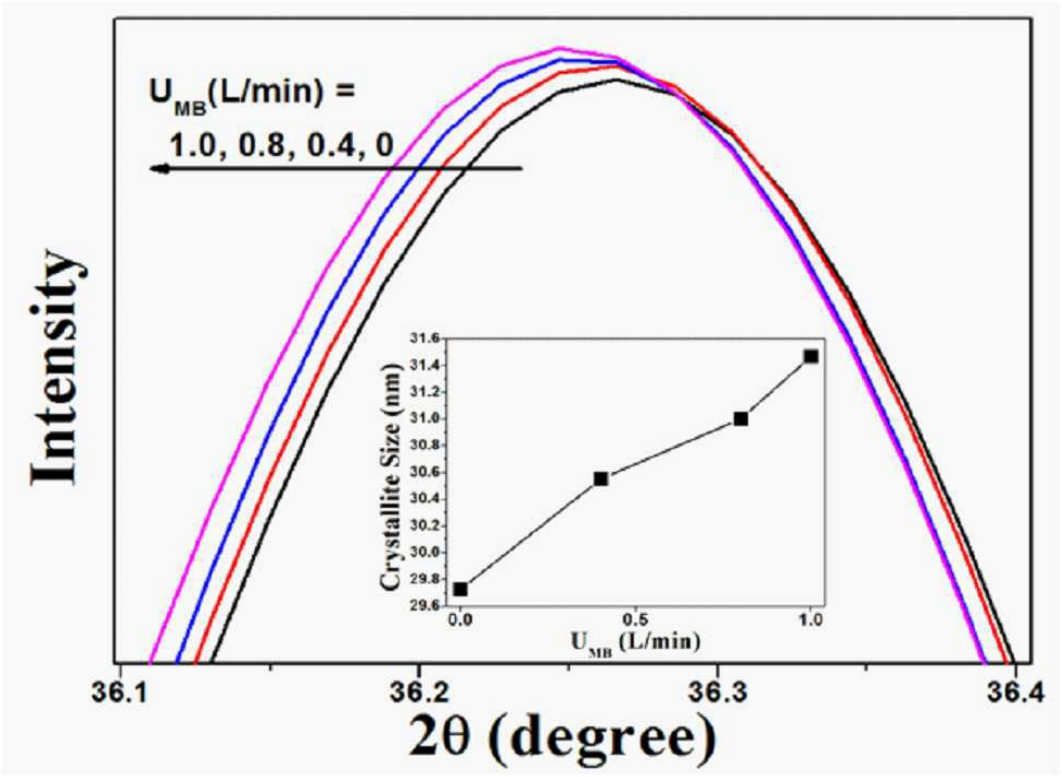
[0107] 구체적으로, 도 6에서 400 nm 파장 근처의 피크는 산화아연 격자구조에 의한 포토루미네선스를 나타내고, 580 ~ 660 nm 파장 근처의 넓은 피크는 알루미늄 이온이 도핑됨에 따라 나타나는 포토루미네선스를 나타낸다. 이 두 피크는 미세기포의 유속이 증가함에 따라 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 미세기포의 유속이 증가함에 따라 산화아연 입자에 알루미늄 이온이 도핑되어 발광체의 발광 특성이 매우 현저히 향상됨을 의미한다.

도면

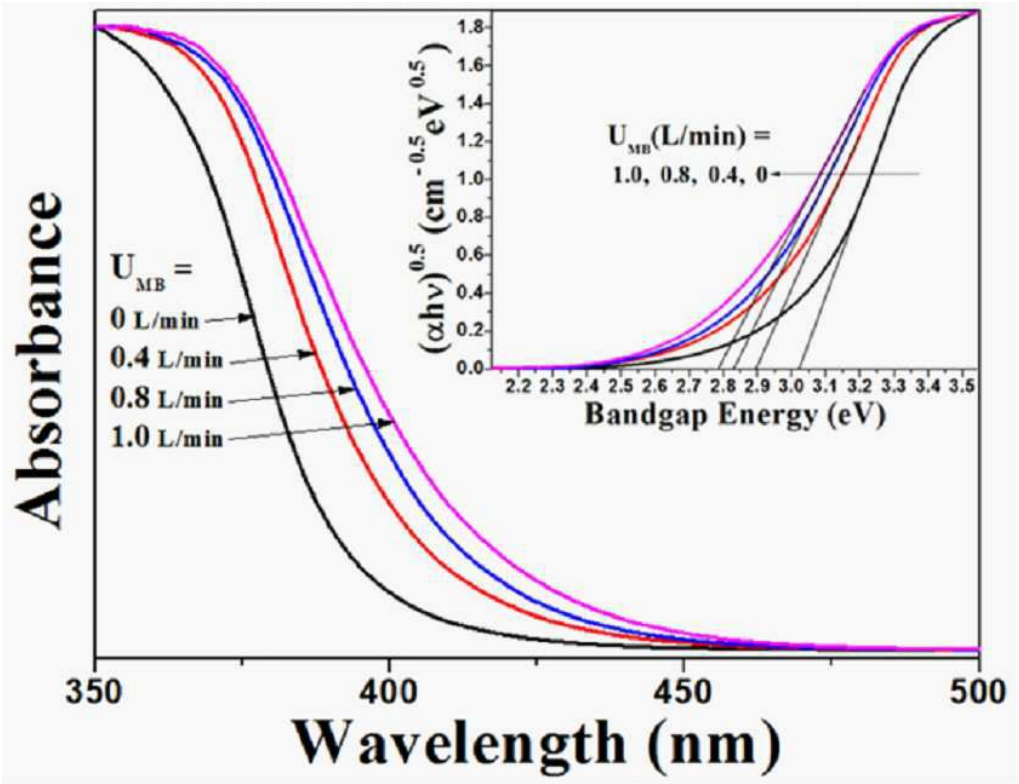
도면1



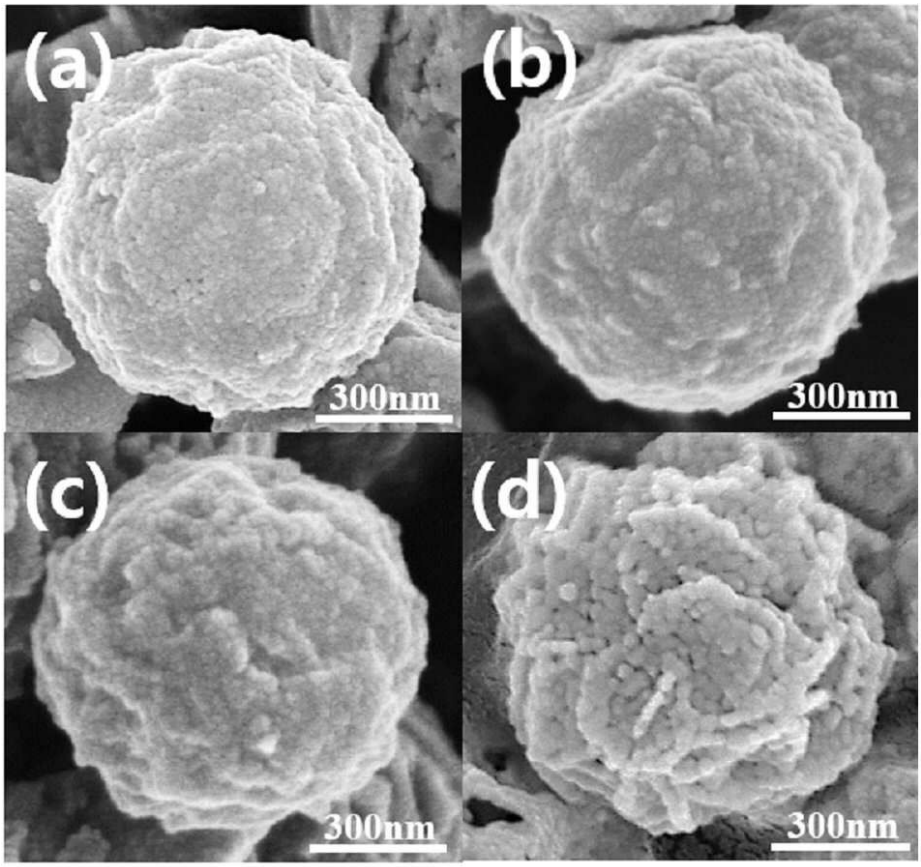
도면2


U_MB(L/min) =
1.0, 0.8, 0.4, 0
Intensity
Crystallite Size (nm)
U_MB (L/min)
2θ (degree)

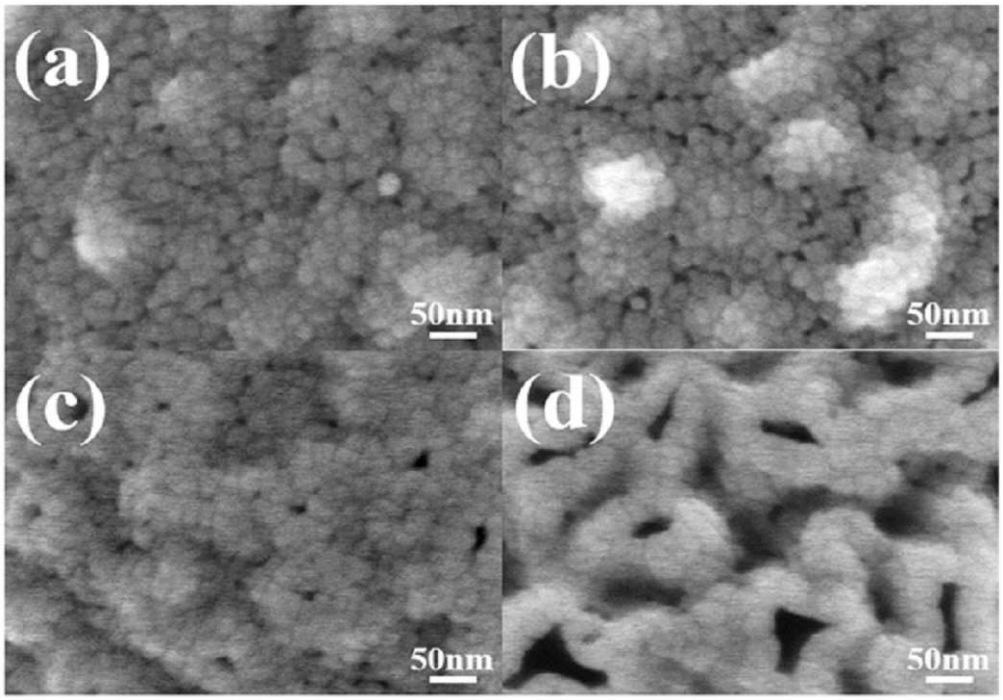
도면3


U_MB =
0 L/min
0.4 L/min
0.8 L/min
1.0 L/min
Absorbance
U_MB(L/min) =
1.0, 0.8, 0.4, 0
(αhν)^0.5 (cm^-0.5 eV^0.5)
Bandgap Energy (eV)
Wavelength (nm)

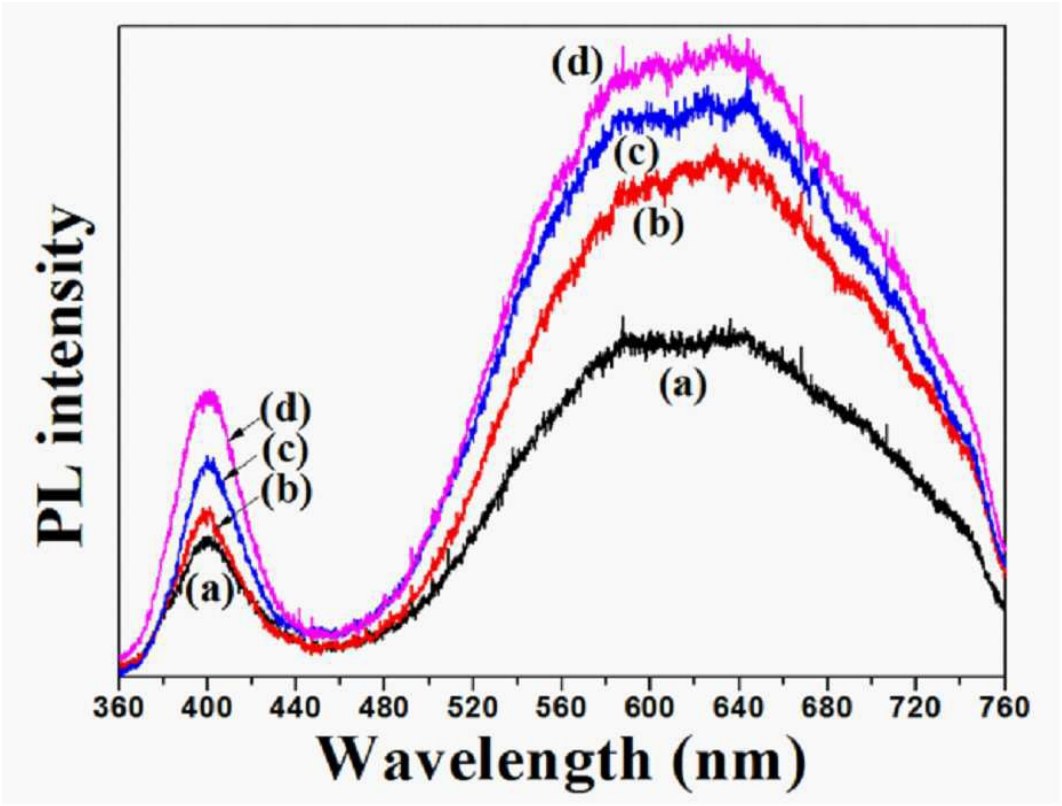
도면4



도면5



도면6


PL intensity
Wavelength (nm)
360
400
440
480
520
560
600
640
680
720
760
(a)
(b)
(c)
(d)
(a)
(b)
(c)
(d)