



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0033049
(43) 공개일자 2012년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/64 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0094645
(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)
차다브 아비지드 판두랑
서울특별시 마포구 승문12가길 17 (염리동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

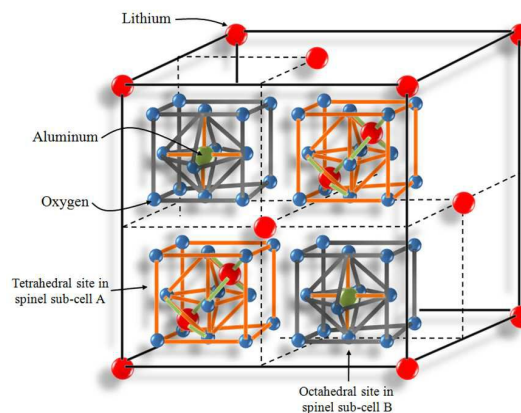
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본원은, 졸-겔 방법을 이용한 리튬알루미늄네이트 적색 나노형광체의 제조 방법에 있어서 상기 형광체 형성을 위한 전구체 용액의 pH 조절함으로써 상기 형성되는 리튬알루미늄네이트 적색 나노형광체의 모양, 상기 나노입자의 크기 분포, 파장 전환 효율 및 Fe^{3+} 활성제의 농도 중 하나 이상이 조절하는 것을 포함하는 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법, 이에 의한 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체, 및 상기 나노입자와 투명성 고분자 수지를 포함하는 나노형광체 복합 필름에 관한 것이다.

대표도 - 도1



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

일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체를 형성할 수 있는 비율로 Li 소스 화합물, Al 소스 화합물 및 Fe 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 수용액을 준비하고;

상기 반응 혼합물 수용액의 pH 값을 3 내지 11 로 조절하여 졸-겔 반응시켜 상기 일반식으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체를 형성하는 것;

을 포함하며,

여기서, 상기 반응 혼합물 수용액의 pH 값의 조절에 의하여, 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 모양, 크기 분포, 광장 전환 효율 및 도핑된 Fe^{3+} 활성제의 농도 중 하나 이상이 조절되는 것인,

리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반응 혼합물 수용액의 pH를 조절하기 전에 착체 형성제 (complex forming agent)를 첨가하는 것을 추가 포함하는, 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 반응 혼합물 수용액의 졸-겔 반응은 70℃ 이상의 온도에서 수행되는 것인, 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 반응 혼합물 수용액의 pH는 산 수용액 또는 알칼리 수용액의 첨가에 의하여 조절되는 것인, 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 형성된 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체를 800℃ 이상의 온도에서 어닐링(annealing) 하는 것을 추가 포함하는, 리튬알루미늄네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 pH 값을 3 내지 11 로 조절함으로써 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 평균 크기가 20 nm 내지 40 nm 로 조절되는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 pH 값을 7로 조절함으로써 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 파장 전환 효율이 향상되는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 pH 값을 3 내지 7로 조절함으로써 상기 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체에 도핑되는 Fe^{3+} 활성제의 양이 조절되는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 Li 소스 화합물은 리튬 하이드록사이드(LiOH), 리튬 카보네이트(Li_2CO_3), LiNO_3 , 리튬 아세틸아세토네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 스테아레이트, 리튬 포르메이트(lithium formate), 리튬 옥살레이트(lithium oxalate), 리튬 시트레이트, 리튬 락테이트, 리튬 타트레이트(lithium tartrate) 및 리튬 피루베이트(lithium pyruvate) 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 Al 소스 화합물은, Al의 질산염, 초산염, 염화물, 암모늄염 및 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 Fe 소스 화합물은, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FePO_4 및 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 부터 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

상기 착체 형성제는, HCl , NH_3 , 타르타르산($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), KOH , 아민류, KF 및 HF 로 부터 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것인, 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는, 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체.

청구항 14

투명성 고분자 수지 80 내지 99 중량부, 및 제 13 항에 따른 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체 1 내지 20 중량부를 포함하는, 나노형광체 복합 필름.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 투명성 고분자 수지는, 기재 수지(base resin)로서 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 나노형광체 복합 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본원은, 졸-겔 방법을 이용한 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체를 제조함에 있어서 상기 나노형광체 형성을 위한 반응 혼합물 용액의 pH 조절하는 것을 포함하여 형성되는 상기 적색 나노형광체의 다양한 특성을 조절하는 것을 포함하는, 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법, 이에 의한 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체, 및 상기 적색 나노형광체와 투명성 고분자 수지를 포함하는 나노형광체 복합 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양 스펙트럼은 3 부분, 즉, 자외선(UV), 가시광선, 및 적외선 영역으로 나뉘어진다. 태양광이 외기권, 열권, 중간권, 성층권 및 대류권과 같은 대기의 다양한 매체를 통과할 때 수 많은 현상이 일어난다. 오존층, 전리층 등과 같은 몇몇 다른 층은 고에너지 태양 복사의 흡수와 반사를 일으킨다. 태양 에너지의 일부는 대기 입자와 구름에 의해 우주로 돌아가 반사되거나 산란된다. 태양 에너지의 일부는 오존과 같은 다양한 대기 가스에 의해 흡수된다. 태양에너지의 나머지는 지구를 향하여 매체를 통과하고 광합성 과정을 위해 살아 있는 유기체와 식물에 의해 이용된다. 또한 이러한 에너지는 지구의 표면을 가열하는데 사용된다.

[0003] 광합성 과정은 식물 성장의 기본적 소스이다. 잘 알려져 있는 염료 클로로필은 바이올렛에서 청색 그리고 붉은 오렌지에서 적색 파장까지의 태양광을 흡수한다는 것이 Purves 등에 의해 보고되었다. 로로필 (a, b, c, d 및 e) 및 카로티노이드(carotenoid)와 같은 성분들은 광자 에너지에서부터 화학 에너지로의 에너지 전환을 돕는다. 그러한 태양 에너지의 더 좋은 활용을 위해, 가시광선 및 근적외선(near IR)으로의 고에너지 광의 전환은 필수적이다.

[0004] 식물에서 광합성은 청색 및 적색 방출 광의 영향 하에서 더 생산적인 것으로 관찰되었다. 적색 방출 형광체 물질을 전환시키는 파장은 폴리하우스(polyhouse)에서 식물 성장 실험 중에 인공 조명에서의 커다란 응용성을 가지고 있다. 적색 및 짙은 적색 방출을 가지는 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 와 같은, 빛의 UV 부분을 가시광선 또는 근적외선 범위로 전환하는 능력을 가지는 다양한 형광체 물질들이 있다.

[0005] 전이 금속 이온으로 도핑된 리튬 알루미네이트는 그것의 독특한 광학 특성과 여러가지 잠재적 응용을 위해 연구되었다. Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} 및 Eu^{3+} 와 같은 희토류족과 같은 그러한 전이 금속류로 도핑된 LiAl_5O_8 의 합성은

많은 연구 그룹에 의해 보고되었다. 도핑되거나 또는 도핑되지 않은 LiAl_5O_8 은 연소, 졸-겔, 수열 및 침전 방법 등에 의해 제조되었다. 그들 중에서, 습식 화학 방법은 물질의 광학적 및 다른 물리적 특성에 영향을 미치는, 다른 서브-상(sub-phase)에서 산화물의 형성을 특별히 억제하기 위하여, 물리적 방법들에 대하여 다양한 장점을 가지고 있다.

[0006] 그러나, 상기 형광체들의 사용 용도에 따라 상기 형광체 나노입자의 크기 및 크기 분포, 파장 전환 특성, 결정성, 적색 및 청색 방출 등의 특성들을 조절하는 방법에 대하여는 아직 보고된 바 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 졸-겔 방법을 이용한 리튬알루미네이트 적색 나노형광체의 제조 방법에 있어서 상기 형광체 형성을 위한 전구체 용액의 pH 조절함으로써 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트 적색 나노형광체의 모양, 상기 나노입자의 크기 분포, 파장 전환 효율 및 Fe^{3+} 활성제의 농도 중 하나 이상의 특성을 조절하는 것을 포함하는, 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법, 이에 의한 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체, 및 상기 나노입자와 투명성 고분자 수지를 포함하는 나노형광체 복합 필름을 제공하고자 한다,

[0008] 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

[0009] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본원의 제 1 측면은, 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 형광체를 형성할 수 있는 비율로 Li 소스 화합물, Al 소스 화합물, 및 Fe 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 수용액을 준비하고; 상기 반응 혼합물 수용액의 pH 값을 3 내지 11로 조절하여 졸-겔 반응시켜 상기 일반식으로 표시되는 리튬알루미네이트 적색 나노형광체를 형성하는 것:을 포함하는, 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 반응 혼합물 수용액의 pH 값의 조절에 의하여, 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트 적색 나노형광체의 모양, 상기 나노입자의 크기 분포, 파장 전환 효율 및 Fe^{3+} 활성제의 농도 중 하나 이상이 조절될 수 있다.

[0010] 본원의 제 2 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체를 제공한다.

[0011] 본원의 제 3 측면은, 투명성 고분자 수지 80 내지 99 중량부, 및 본원의 제 2 측면에 따른 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체 1 내지 20 중량부를 포함하는, 나노형광체 복합 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원에 의하여 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체 형성을 위한 반응 혼합물 수용액의 pH 값을 다양하게 조절함으로써 졸-겔법에 의해 고효율파장 전환능을 가지는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체를 용이하게 합성할 수 있다. 구체적으로, 본원에 의하여, 졸-겔 방법을 이용하여 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체를 제조함에 있어서 상기 적색 형광체 제조용 전구체 용액의 pH를 적절히 조절함으로써, 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬

알루미늄에이트 적색 나노형광체의 모양, 상기 나노입자의 크기 분포, 파장 전환 효율 및 Fe^{3+} 활성제의 농도 중 하나 이상이 용이하게 조절될 수 있다. 또한, 본원의 상기 적색 나노형광체의 제조 방법은, 졸겔 방법을 이용하여 가수분해 및 축합 반응시키는 형광체 조성물의 제조 방법이므로, 취급이 용이하고 염가인 원료를 이용해, 상기 적색 나노형광체를 용이하게 제조할 수 있다. 따라서, 재료 성능이 양호한 적색 형광체 조성물을 염가에 공업 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은 본원의 일 구현예에 따른 LiAl_5O_8 형광체의 기본 결정구조를 나타내는 모식도이고,

도 2는 본원의 일 구현예에 따른 반응 매질의 다양한 pH에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노입자를 사용한 파장 전환 현상의 개략도이고,

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 다양한 pH에서 졸-겔 공정을 통하여 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 샘플의 비교 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고,

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 a) pH 3, b) pH 5, c) pH 7, d) pH 9 및 e) pH 11에서 각각 졸-겔 방법에 의해 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 샘플의 대표적인 TEM 이미지이고,

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 반응 용액의 pH의 변화에 따른 최종 형광체의 나노입자 크기의 변화를 나타낸 그래프이고,

도 6은 본원의 일 구현예에 따른 반응 혼합물 수용액의 pH에 대한 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 형광체 나노입자의 크기의 의존성을 나타내는 개략도이고,

도 7은 본원의 일 실시예에 따른 다양한 pH에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 XPS 조사 스펙트럼이고,

도 8은 본원의 일 실시예에 따른 다양한 pH에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 확장된 Fe 2p 스펙트럼이고,

도 9는 본원의 일 실시예에 따른 반응 매질의 다양한 pH에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 상온에서의 X-밴드 ESR 흡수 스펙트럼이고,

도 10은 본원의 일 실시예에 따른 다양한 pH에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 상온에서의 PL 여기 및 방출 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014]

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0015]

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 "~의 단계" 또는 "~하는 단계"는 "~위한 단계"를 의미하지 않는다. 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.

- [0016] 본원의 일 측면은, 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$) 으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 형광체(이하, " $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ "로도 표시함) 나노입자는, 상기 일반식으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 형광체를 형성할 수 있는 비율로 Li 소스 화합물, Al 소스 화합물 및 Fe 소스 화합물을 포함하는 반응 혼합물 수용액을 준비하고; 상기 반응 혼합물 수용액의 pH 값을 3 내지 11 로 조절하여 졸-겔 반응시켜 상기 일반식으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트 적색 나노형광체를 형성하는 것:을 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 상기 반응 혼합물 수용액의 pH 값의 조절에 의하여, 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트 적색 나노형광체의 모양, 상기 나노입자의 크기 분포, 파장 전환 효율 및 Fe^{3+} 활성제의 농도 중 하나 이상이 조절될 수 있다.
- [0017] 예시적 구현예에 있어서, 상기 반응 혼합물 수용액의 pH는 산 수용액 또는 알칼리 수용액의 첨가에 의하여 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 알칼리 수용액은, 예를 들어, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 산 수용액은, 예를 들어, 염산, 질산, 탄산, 황산, 또는 인산을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 반응 혼합물 수용액의 졸-겔 반응은 70℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 일 구현예에 있어서, 상기 반응 혼합물 수용액의 졸-겔 반응은 상기 반응 혼합물 수용액을 70℃ 이상, 예를 들어, 70℃ 이상 내지 120℃의 온도로 가열하여 교반 하에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 졸-겔 반응에 의하여 상기 반응 혼합물 수용액 내에서 상기 금속들의 소스 화합물들의 가수분해 및 축합 반응이 진행되어 상기 형광체 형성을 위한 젤이 형성된다. 이에, 상기 졸-겔 반응 시간은 상기 금속들의 소스 화합물들의 가수분해 및 축합 반응이 완료되기에 충분한 시간 동안 수행되며, 예를 들어, 1 시간 이상, 또는 4 시간 이상, 또는 1 시간 이상 내지 24 시간 이하, 또는 4 시간 이상 내지 10 시간의 범위에서 충분한 시간 동안 수행되면 된다.
- [0019] 이후 상기 형성된 젤을 실온 또는 그 이상의 온도, 예를 들어, 20℃ 내지 150℃, 또는 50℃ 내지 120℃ 에서 건조시켜 상기 적색 나노형광체가 수득된다. 필요한 경우 상기 적색 나노형광체를 고온, 예를 들어, 800℃ 이상, 또는 800℃ 이상 내지 1500℃ 온도에서 어닐링할 수 있다. 상기 어닐링 온도가 800℃ 미만이면 상기 형광체의 결정성이 낮아져 형광체의 발광 효율이 저하되는 문제가 있고, 상기 어닐링 온도가 1500℃ 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.
- [0020] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Li 소스 화합물은 리튬 하이드록사이드(LiOH), 리튬 카보네이트(Li_2CO_3), LiNO_3 , 리튬 아세틸아세토네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 스테아레이트, 리튬 포르메이트(lithium formate), 리튬 옥살레이트(lithium oxalate), 리튬 시트레이트, 리튬 락테이트, 리튬 타트레이트(lithium tartrate) 및 리튬 피루베이트(lithium pyruvate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0021] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Al 소스 화합물은, Al의 질산염, 초산염, 염화물, 암모늄염 및 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Fe 소스 화합물은, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FePO_4 및 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 부터 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 예시적 구현예에 있어서, 상기 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체 제조 방법은, 상기 반응 혼합물 수용액의 pH를 조절하기 전에 착체 형성제 (complex forming agent)를 첨가하는 것을 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 착체 형성제는, HCl, NH_3 , 타르타르산($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$), KOH, 아민류, KF 및 HF로 부터 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 착체 형성제는, 상기 반응 혼합물 수용액 내에서 상기 금속들의 소스 화합물들의 가수분해 및 축

합 반응을 촉진시키는 역할을 할 수 있다.

[0024] 예시적 구현예에 있어서, 상기 pH 값을 3 내지 11 로 조절함으로써 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 평균 크기가 20 nm 내지 40 nm 로 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

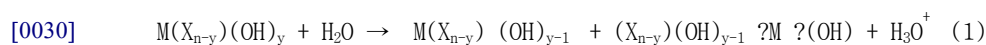
[0025] 예시적 구현예에 있어서, 상기 pH 값을 7로 조절함으로써 상기 형성되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미늄에이트계 적색 나노형광체의 파장 전환 효율이 향상되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따라 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^3$ 적색 나노형광체는 XRD 분석에 의하여 입방정계 (JCPDS No. 71-1736) 상에 해당하는 잘 분해된 회절 피크를 나타낸다. 모든 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^3$ 적색 나노형광체 샘플의 X-선 회절 피크는 표준 JCPDS 피크와 비교될 수 있다. pH 3 및 pH 5에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^3$ 적색 나노형광체 샘플은 입방정계 LiAl_5O_8 의 (110), (210), (220), (311), (400) 및 (541) 면에 해당하는 회절 피크를 나타낸다. pH(pH 7 내지 11)의 점차적 증가는 이전에 관찰된 회절 피크와 함께 (211), (310) 및 (222) 면에 해당하는 약간의 추가된 피크를 나타낸다. 합성되는 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^3$ 적색 나노형광체 샘플의 XRD 패턴에서 철 또는 그것의 산화물과 관련된 어떠한 추가적 피크의 부재(absence)는 호스트 격자 안으로 도펀트의 효과적인 혼입을 나타낸다. 관계식 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ 를 이용하여 상기 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^3$ 적색 나노형광체 샘플에 대해 추정된 평균 격자 상수는 $a = 7.9078 \text{ \AA}$ 이고, 그것은 LiAl_5O_8 의 표준 값과의 적절히 일치한다 ($a = 7.9080 \text{ \AA}$, JCPDS No. 71-1736). 상기 반응 혼합물 수용액의 pH의 변화가 LiAl_5O_8 외에 다른 상을 생성하지 않을지라도, 상기 반응 혼합물 수용액의 pH가 7 또는 더 높을 때 합성되는 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^3$ 적색 나노형광체 샘플의 회절 피크의 강도가 급격하게 감소하고, 입자 크기의 감소를 나타낸다.

[0027] 콜로이드 입자의 크기와 그들의 응집의 크기는 pH와 반응 혼합물 수용액 (반응 혼합물)의 구성 및 반응 온도와 같은 여러 인자에 의존한다. $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 졸-겔 합성에서, 반응 혼합물의 pH는 그들의 성장과 방출 특성을 조절하는 것에 중요한 역할을 한다. 나노 입자의 성장은 졸-겔 반응 공정 동안 다양한 성장 경로에 의해 설명될 수 있다. Li, Al 및 Fe와 같은 금속은 그들의 금속염(MX_n)을 수용액 중에 용해하는 동안, $\text{M}(\text{X}_{n-y})(\text{OH})_y$ 의 형태의 용액에 존재할 것으로 추측된다.

[0028] 물과 상기 금속염들의 가수분해 반응은 하기와 같이 나타낼 수 있다:

[0029] 가수분해 :



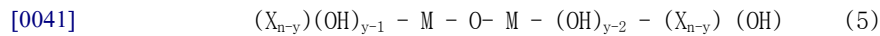
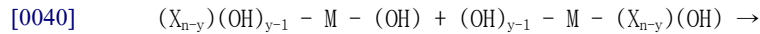
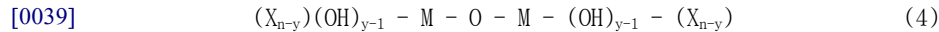
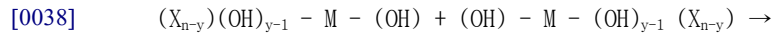
[0032] Li, Al 및 Fe 의 금속염은 물에서 가수분해되었고, 각각 수산화물을 형성하였다. 물 뿐만 아니라, 산(타르타르산) 또한 가수분해 동안에 이용될 수 있다.

[0033] 금속 수산화물 및 상기 산 사이에서 반응은 하기와 같이 나타낼 수 있다:



[0036] 한편, 수산화물의 축합은 하기와 같은 메커니즘 중 하나에 의해 발생할 수 있다.

[0037] 축합:

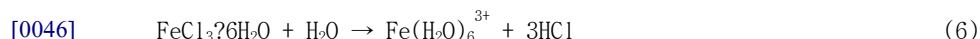


[0042] 예를 들어, 상기와 같이 축합된 겔은 6 시간 동안 1200℃ 의 온도에서 열처리하는 동안 산화물로 전환될 수 있다. 이러한 과정에 의하여 다양한 pH 값에서 합성되는 합성되는 $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ 적색 나노형광체는 TEM 이미지를 관찰하여 제한된 나노입자 크기 분포와 높은 결정화도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 합성되는 $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ 적색 나노형광체의 평균 입자 크기는 반응 혼합 수용액의 pH 증가에 따라 약 20 nm에서 약 40 nm으로 증가할 수 있다. 상기 반응 혼합물 수용액의 pH 가 3인 경우, 높은 산성 반응 매질은 상대적으로 광범위한 크기 분포를 가진 임의의 형상의 무쳐진 결정질 나노 입자를 보여준다. 상기 반응 혼합물 수용액의 pH가 5로 증가함에 따라, 더 큰 크기와 정사각형 형상을 가진 더 분산된 나노 입자가 수득된다. 상기 반응 매질의 pH가 7 또는 9로 증가했을 때, 구형의 더 균일하고 큰 나노 입자를 획득할 수 있다. 상기 반응 매질의 pH 11로의 점차적 증가는 더 큰 크기의 잘 분산된 준-구형 형태 나노 입자를 제조할 수 있다. 전체적으로, 상기 반응 매질의 pH 값의 증가는 입자 분산과 더 큰 평균 크기의 제조된 나노 입자를 개선하였다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응 혼합물 수용액의 더 낮은 pH의 경우에, 가수분해의 반응 비율은 주로 $[H^+]$ 에 의존한다. 도 6을 참조하면, 낮은 pH 상태에서 가수분해 및 축합 반응은 상대적으로 조절되고 선택적이며, 금속과 산소의 선형 체인을 형성하는 것을 돕는다. 졸-겔 반응에서 중합 공정 동안에, 더 작은 금속-산소 체인은 더 긴 체인 이전에 가수분해 된다. 더 긴 금속-산소 체인에서 가수분해의 속도는 더 크며, 그것이 선형 체인을 생산하는 것을 돕는다. 덜 교차-결합된 구조는 매우 작은 크기의 나노 입자를 생산하는 것을 돕는다. 나노 입자 상에서 작용하는 인력과 반발력의 수는 응집된 구조를 형성하는 경향이 있다. 또한 pH 3에서 합성된 $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ 는 20 - 40 nm 의 평균 입자 크기를 가진 덩어리된 구조를 나타낸다. 초기 가수분해 속도는 선형 체인을 생산하는 것을 돕는 매질 중에 존재하는 소량의 $[H^+]$ 에 의존한다. 수산기 이온 종의 양이 상기 용액의 pH에서의 증가와 함께 증가함에 따라, 상기 가수분해와 축합의 속도는 $[OH^-]$ 에 의존한다. 상기 겔 형성 공정 동안, 더 많은 양의 수산기 이온은, 분자간 반응의 확률이 분자 내 반응보다 더 커서 선형 체인들 사이에서 교차-결합된 구조를 생산하는 것을 돕는다. 높은 pH에서 가수분해와 축합과 같은 공정은 덜 제어되고 덜 선택적이며, 더 높은 분자와 더 큰 상호 연결된 입자를 유도한다. 겔 형성 동안에 상기 나노 입자 성장은 pH 5 내지 11 까지의 경우에서 관찰된 것처럼 큰 나노 입자를 생산하는 것을 돕는 오스트왈드(Ostwald) 속성에 의해 일어났다.

[0044] $LiAl_5O_8:Fe^{3+}$ 나노 형광체의 조성과 산화 상태는 X-선 광전자 분광 분석에 의해 측정할 수 있다. 모든 스펙트럼은 표준 참고 피크로서 284.6 eV에서 C1s 피크를 사용함으로써 캘리브레이션(calibration) 시킨다. 모든 샘플의 광전자 스펙트럼은 Li, Al, O 및 Fe에 해당하는 방출 피크를 나타낸다. 다양한 pH 값에서 합성된 샘플의 XPS 표면 분석 결과, Fe의 원자 백분율은 반응 혼합물의 pH의 변화에 따라 변화한다. 보통 도핑 농도는 졸-겔 반응 동안 가수 분해 과정의 비율에 주로 의존한다.

[0045] 예를 들어, 전구체 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 는 수성 용매에서 분해되어 착물을 형성한다:



[0047] 상기 양전기(electropositive) 양이온은 더 낮은 pH 값에서 산의 역할을 하는 H_2O 리간드를 유도하고, 상기 리간드의 탈양성자작용(deprotonation)이 일어난다. 예를 들어, 상기 착체의 완전한 가수 분해는 주변 공기 환경에서 6 시간 동안 1200℃에서 어닐링 공정 동안에 일어난다. 상기 가수분해의 속도는 상기 반응 매질의 pH 변화에 따라 변화한다.

- [0048] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 LiAl_5O_8 형광체의 기본 결정구조를 나타내는 모식도이다. 도 2a는 무기 적색 산화물 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 를 이용하여 파장 전환 메커니즘을 나타내는 개략도이다. 도 2b를 참조하면, 상기 형광체 물질에서 Fe^{3+} 이온의 에너지 레벨 다이어그램을 나타낸다. 그것의 여기된 상태에서의 Fe^{3+} 는 $3d^5$ 전자 배열을 나타낸다. 'd' 서브셸(subshell)이 반 채워짐에 따라, 전체 오비탈 양자수 $L = 0$, 스핀 양자수 $S = 5/2$ 를 나타낸다.
- [0049] 따라서, 기저 준위(ground state) 텀(term)은 ^6S 이다. Fe^{3+} 의 형성 동안, 4s로부터의 2개 전자와 3d 셸로부터의 한개 전자는 비어있게 되었다. 기저 상태 전자는 ^6S 레벨에서 $^2\text{I}(^2\text{A}_{2g})$ 레벨까지 453 nm의 파장에서 여기된다. $^2\text{I}(^2\text{A}_{2g})$ 레벨로부터의 여기된 전자는 $^4\text{T}_{2g}$ 레벨로 이완되고, 675 nm 파장의 방출을 나타내며 ^6S 기저 상태 레벨로 하방 천이시키거나 방출된다. 따라서 높은 에너지 파장은 적색 영역에서 더 낮은 에너지 파장으로 다운-전환된다.
- [0050] 상기 물질의 파장 전환 효율은 상기 형광체에 의해 흡수된 광자의 파장 대 상기 형광체에 의해 방출된 광자의 파장의 비율에 의해 결정된다. 파장 전환 형광체는 여기 또는 흡수 파장, 방출 파장 및 전환 효율과 같은 여러 중요 파라미터를 가지고 있다. 고유 파장 전환 손실은 파장 λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$)를 가진 광자로 파장 λ_1 의 광자가 전환할 때 발생한다. 그러므로 파장 전환 효율은 λ_1/λ_2 의 비율로부터 계산될 수 있다.
- [0051] Fe^{3+} 도핑된 LiAl_5O_8 이 자외선으로 여기될 때, 453 nm에서 여기 파장은 $^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 레벨로부터의 전자가 $^4\text{E}(^4\text{A}_1)$ 레벨로 여기됨에 따라 발생한다. 상기 여기된 전자는 연속적인 이완 단계를 통하여 $^4\text{T}_1(^4\text{G})$ 레벨까지 도달하고, 최종적으로 $^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 사이에서 전이를 통하여 675 nm에서 방출한다. $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 는 453 nm 근처에서의 흡수 밴드와 675 nm 주변에서 상대적으로 더 낮은 에너지 방출 밴드를 나타낸다. 이러한 높은 파장 전환 형광체는 고에너지 광을 가시광선 또는 근적외선 범위로 전환하는 온실 필름에서 큰 응용성을 가진다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 다양한 pH 값에서 합성되는 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노입자의 상온 PL 스펙트럼을 측정하여, Fe^{3+} 이온이 우선적으로 LiAl_5O_8 호스트 격자의 팔면체 위치를 차지하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 현상은 ESR 측정에 의하여도 확인가능하다. 예를 들어, pH 3에서 합성되는 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노입자 샘플은 Fe^{3+} 이온의 $^4\text{T}_{2g}(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 전이 때문에, 약 675.2 nm에서 방출 피크가 나타난다. 더 높은 pH 값에서 합성되는 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노입자 샘플은 각각 pH 값 5, 7, 9 및 pH 11에 대해, 약 677.4, 676.8, 677.8 및 677.6 nm에서 방출 피크가 나타나고, pH 3에서 합성되는 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노입자 샘플로부터의 방출과 비교하여 약간 적색-전이된다. 이러한 방출 강도의 변화는 그들의 XPS 분석으로부터 예측되는 활성제 농도 (Fe^{3+} 조성) 변화를 통하여 이해될 수 있다. 상기 Fe^{3+} 활성제 농도의 변화는 다양한 pH 값에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 샘플의 발광 스펙트럼에서 반영된다.
- [0053] 본원의 제 2 측면은 상기 본원의 제 1 측면에 따른 제조 방법에 따라 제조되는, 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$)으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체를 제공한다.
- [0054] 본원의 제 3 측면은, 투명성 고분자 수지 80 내지 99 중량부, 및 본원의 제 2 측면에 따른 일반식 $\text{LiAl}_{5-x}\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}_x$ (여기서, $0 < x < 0.04$)으로 표시되는 Fe^{3+} 로 도핑된 리튬알루미네이트계 적색 나노형광체 1 내지 20 중량부를 포함하는, 나노형광체 복합 필름을 제공한다.
- [0055] 예시적 구현예에 있어서, 상기 투명성 고분자 수지는, 기재 수지(base resin)로서 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 이하, 실시예에 의하여 본원을 좀더 구체적으로 설명하지만, 본원이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] [실시예]

[0058] <시약들>

[0059] 효율적 파장 전환 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\cdot\text{Fe}^{3+}$ 적색 형광체 형성을 위하여, 리튬 수산화물 모노하이드레이트($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 98% Aldrich), 알루미늄 클로라이드(AlCl_3 , 99.99% Aldrich), 철 클로라이드 헥사하이드레이트($\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acros Organics), 타르타르산 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 순물질(extra pure), Junsei Chemical Co. Ltd.) 및 NaOH (extra pure, Samchun Chemical Co. Ltd.)를 추가 정제없이 사용하였다.

[0060] <합성>

[0061] 적색 발광 Fe^{3+} 도핑된 LiAl_5O_8 의 합성은 졸-겔법에 의해 실행하였다. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.004 mol), AlCl_3 (0.02 mol) 및 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0005 mol)와 같은 전구체들은 둥근 바닥 플라스크 내에서 탈이온수 100 mL 중에 용해시켰다. 타르타르산 수용액 (0.005 mol)의 50 mL을 착체 형성제로서 상기 용액에 천천히 첨가하였다. 상기 반응 혼합물 (반응 혼합물 수용액)은 자기 교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 1 시간 동안 상온에서 교반하였다. 상기 반응 혼합물의 pH는 1 M NaOH 용액의 다양한 양을 첨가함으로써 각각 3, 5, 7, 9 및 11 로 각각 조절하였다. 이어서, 연속 자기 교반 하에서, 상기 반응 혼합물을 80℃로 가열하였고 4 시간 동안 유지하였다. 이에 따라 수득된 오렌지색 졸은 겔로 전환되었으며 공기 오븐에서 6 시간 동안 120℃에서 건조되었다. 상기 건조된 분말은 머플 로(muffle furnace)를 이용하여 6 시간 동안 공기 중에서 1200℃의 온도로 어닐링되었다.

[0062] <특성 분석>

[0063] 상기한 바와 같이 어닐링된 분말 샘플들에 대하여 X-선 회절 (XRD) 패턴을 측정하였다. 상기 X-선 회절 (XRD) 패턴은 $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 의 범위에서 초당 0.02° 의 스캔 속도로 40 kV와 150 mA에서 작동하는 Rigaku X-선 회절계의 Cu K α 방사($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)를 이용하여 측정되었다. 상기 형광체 입자의 구성 원소들의 표면 조성 과 화학적 상태는 Thermo VG Scientific(England), Multitab 2000 X-선 광전자 분광 분석계(XPS)로 검사하였다. 상기 합성된 입자의 크기와 형상은 200 kV에서 작동하는 JEOL JEM 2100 F 투과 전자 현미경(TEM)으로 검사하였다. TEM 관측을 위해, 상기 샘플은 탄소 코팅된 미세 그리드(300 메쉬 크기) 상에 시클로헥산에 분산된 콜로이드 한 방울을 적가시킴으로써 준비하였고, 이어서, 적외선 조사(infra-red illumination) 하에서 건조 하였다. 상기 나노 입자의 전자 스핀 공명(ESR) 스펙트럼은 JEOL(일본), JES PX 2300 FT-ESR 자력계(magnetometer) 상에서 상온에서 측정하였다. 상기 분말 샘플의 상온 광발광(PL) 방출 스펙트럼은 제논 램프(Xenon lamp)의 200 nm 여기를 이용하여, Hitachi F-7000 형광 분광광도계로 측정하였다.

[0064] 도 3은 다양한 pH 값에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\cdot\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 6 시간 동안 1200℃ 에서 어닐링한 후 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 샘플은 LiAl_5O_8 의 입방정계 상에 해당하는 잘 분해된 회절 피크 (JCPDS No. 71-1736)를 나타냈다. 모든 샘플의 회절 피크는 확인되었고 표준 JCPDS 카드와 비교되었다. pH 3 및 pH 5에서 합성된 샘플은 입방정계 LiAl_5O_8 의 (110), (210), (220), (311), (400) 및 (541) 면에 해당하는 회절 피크를 나타냈다. pH (pH 7 내지 11)의 추가 증가는 이전에 관찰된 회절 피크들과 함께 (211), (310) 및 (222) 면에 해당하는 일부 추가된 피크들을 나타냈다. 상기 샘플들의 XRD 패턴에서 철 또는 철산화물과 관련된 어떠한 추가 피크의 부재(absence)는 호스트 격자 안으로 도펀트의 효과적인 혼입을 나타낸다. 관계식 $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$ 를 이용하여 상기 샘플에 대해 평가된 평균 격자 상수는 $a = 7.9078 \text{ \AA}$ 이었고, 그것은 LiAl_5O_8 의 표준 값과의 잘 일치했다 ($a = 7.9080 \text{ \AA}$, JCPDS No. 71-1736). 상기 반응 혼합물의 pH의 변화가 LiAl_5O_8 외 어떠한 다른 상을 생성하지 않았을지라도, 상기 혼합물의 pH가 7 이상인 경우 상기 샘플의 회절 피크의 강도가 급격하게 감소하였

으며(도 3), 이는 상기 입자 크기의 감소를 나타낸다.

[0065] 도 4는 상기 반응 혼합물의 다양한 pH 값에서 제조된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 샘플의 TEM 이미지를 나타낸다. 좁은 크기 분포와 높은 결정도를 가지는 뚜렷한 형상의 나노미터 크기 입자의 형성은 각각의 TEM 이미지와 삽도(inset)로서 나타난 그들의 고해상도 이미지로부터 관찰된다. 평균 입자 크기는 반응 매질의 pH 증가에 따라 20 nm에서 약 37 nm으로 증가했다. pH 3에서, 높은 산성 반응 매질은 상대적으로 더 넓은 크기 분포를 가진 입자의 형상의 응집된 결정질 나노 입자를 생성했다(도 4A). 상기 반응 혼합물 용액의 pH가 5로 증가함에 따라, 더 큰 크기와 정사각형 형상을 가진 더 많이 분산된 나노 입자를 수득했다(도 4B). 상기 반응 매질의 pH가 7 또는 9로 증가했을 때, 구형의 더 큰 나노 입자를 수득하였다(각각, 도 4C 및 4D). 상기 반응 매질의 pH가 11로 추가 증가하면, 더 큰 크기의 잘 분산된 준-구형 형태 나노 입자를 생성하였다(도 4D). 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 제조된 나노 입자의 균질성은 pH 11에서 준비된 샘플의 크기 분포 히스토그램으로부터 이해될 수 있다. 상기 반응 매질의 pH 값의 증가는 입자분산을 향상시키고 더 큰 평균 크기의 나노 입자를 생성하였다. 상기 반응 매질의 pH 값에 따른 평균 입자 크기의 변화는 도 5에 그래프로 나타내었다.

[0066] 상기 반응 혼합물 용액의 pH에 대한 입자 크기의 의존성은 개략적으로 도 6에 나타내었다. 상기 용액의 더 낮은 pH의 경우에, 가수분해의 반응 속도는 일차적으로 $[\text{H}^+]$ 에 의존한다. 낮은 pH 상태에서 가수분해 및 축합 과정은 상대적으로 조절되고 선택적이며, 이는 금속과 산소의 선형 체인 형성을 돕는다. 졸-겔 반응에서 중합 과정 동안에, 더 작은 금속-산소 체인은 더 긴 체인 이전에 가수분해되었다. 더 긴 금속-산소 체인에서 가수분해의 속도는 더 크며, 그것은 선형 체인 생성을 돕는다. 덜 교차-결합된 구조는 매우 작은 크기의 나노 입자를 생성하는 것을 돕는다. 나노 입자에서 작용하는 인력과 반발력의 수는 응집된 구조를 형성하는 경향이 있다. 또한 pH 3에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 는 20 - 40 nm의 평균 입자 크기를 가진 응집된 구조를 나타낸다.

[0067] $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 형광체의 조성과 산화 상태는 X-선 광전자 분광 분석에 의해 측정하였다. 상기 반응 혼합물의 다양한 pH 값에서 합성된 나노 형광체의 비교 XPS 스펙트럼은 도 7에 나타내었다. 모든 스펙트럼은 표준 참고 피크로서 284.6 eV에서 C1s 피크를 사용함으로써 보정(calibration)하였다. 모든 샘플의 광전자 스펙트럼은 Li, Al, O 및 Fe에 해당하는 방출 피크를 나타냈다. 다양한 pH 값에서 합성된 샘플의 XPS 표면 조성은 표 1에 나타내었다.

표 1

$\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$	O (atom %)	Al (atom %)	Li (atom %)	Fe (atom %)
pH 3	48.15	26.81	23.91	1.13
pH 5	47.57	24.96	26.71	0.76
pH 7	41.88	25.79	31.34	0.98
pH 9	48.94	24.20	26.00	0.86
pH 11	48.27	23.66	27.16	0.91

[0068]

[0069] 표 1로부터 볼 수 있는 것처럼, 모든 샘플이 동일한 철(Fe) 농도로 제조되었지만, Fe의 원자 백분율은 상기 반응 혼합물의 pH의 변화에 따라 변화했다. 최종 생성물에서 측정된 Fe의 함량은 pH 3(1.13 Atom %)에서 합성된 샘플에 대해 최대였고, Fe의 함량은 pH 5 (0.76 Atom %)에서 합성된 샘플에 대해 최소라는 것을 발견했다. Fe^{3+} 활성제 이온에 대한 방출 스펙트럼에서 관찰된 것처럼, 도 8에 도시된 바와 같이, 2p 영역에서 Fe^{3+} 는 711.44 eV 피크의 강도가 pH 3의 경우에 최대이다. 그러므로, pH 3에서, 수산화철 종의 수가 상기 용액의 다른

pH 에서보다 더 큰 것이 분명하였다. 그러므로 LiAl_5O_8 격자 내로 철의 도핑은 더 높은 pH 에서 준비된 샘플보다 높다. Fe 2p 방출 밴드는 Fe $2p_{3/2}$ 와 Fe $2p_{1/2}$ 와 같은 2개 서브 피크로 분할되었다. LiAl_5O_8 내에 존재하는 철은 산소와 알루미늄과 결합되었다. pH 3, 5, 9 및 11에서 준비된 샘플에 대하여, 철의 피크 위치는 $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$ (철 (III) 수산화물 산화물) 상태에서 Fe를 나타내는 각각, 약 711.44, 711.81, 711.61과 711.86 eV에서 나타났다. pH 7에서 합성된 샘플은 $\text{Fe}(\text{OH})\text{O}$ 에서의 Fe의 결합 에너지 값 즉, 711.8 eV 로부터 0.49 eV 의 약간 적색-전이를 나타냈다.

[0070] 도 9는 다양한 pH 값에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 형광체의 상온 ESR 스펙트럼을 나타낸다. 모든 샘플은 단일 공명 흡수 피크를 나타냈다. 그들의 3d 전자 배열과 $S = 5/2$ 를 가진 철 이온은 $5/2 \leftrightarrow 3/2$, $3/2 \leftrightarrow 1/2$, $1/2 \leftrightarrow -1/2$, $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ 및 $-3/2 \leftrightarrow -5/2$ 전이에 해당하는 5개의 라인 스펙트럼을 나타냈다. 그러나, 커다란 초기 스플리팅(splitting) 때문에, $1/2 \leftrightarrow -1/2$ 외에 다른 전이들은 그들이 멀리 떨어져 분산되어 X-밴드 스펙트럼에서 관찰될 수 없었다. pH 3, 5, 7, 9 및 11에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 샘플에 대한 g-값은 각각, 1.65626, 1.65962, 1.64588, 1.65926 및 1.59038이었다. Fe^{3+} 가 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 에서 정팔면체 위치(octahedral position)를 차지할 때, g-값이 약 2.0이 된다. 하기 표 2는 다양한 pH 값에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 형광체의 ESR 시그널의 선폭을 나타낸다. ESR 시그널의 선폭은 pH 7까지 증가하고, 그리고 나서 pH 9 및 pH 11에서 감소한다. pH 7에서 준비된 샘플에 대한 더 넓은 ESR 시그널은 더 높은 격자 무질서(lattice disorder) 때문으로 보인다.

표 2

$\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ (pH)	선폭 (Line width, Gauss)
3	539
5	607
7	850
9	604
11	537

[0071]

[0072] Fe^{3+} 도핑된 LiAl_5O_8 이 자외선으로 여기될 때, 453 nm 에서 여기 파장은 전자가 ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 레벨로부터의 ${}^4\text{E}({}^4\text{A}_1)$ 레벨로 여기될 때 발생한다. 상기 여기된 전자는 연속되는 이완 단계를 통하여 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ 레벨까지 도달하고, 마침내 ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 사이의 전이를 통하여 675 nm에서 방출한다. $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 는 453 nm 근처에서 흡수 밴드 및 약 675 nm에서 상대적으로 더 낮은 에너지 방출 밴드를 나타낸다. 다양한 pH 값에서 계산된 전환 효율은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

pH	λ_{emi}	Conversion efficiency (%)
3	675.2	67.09
5	677.4	66.87
7	676.8	66.93
9	677.8	66.83
11	677.6	66.85

[0073]

[0074]

도 10은 다양한 pH 값에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노구조체의 상온 PL 스펙트럼을 나타낸다. 상기 방출 스펙트럼은 제논 램프의 453.0 nm 라인으로 상기 샘플을 여기시킴으로써 취득되었다. 무질서 상(disordered phase)의 발광은 LiAl_5O_8 의 정팔면체 위치에서 Fe^{3+} 의 존재에 기인된다. 상기 정팔면체 위치에 있는 Fe^{3+} 에 기인된 전이는 ESR 결과에 의하여 확인되는데, 여기서 3d 전자 배열을 가진 Fe^{3+} 이온이 우선적으로 상기 호스트 격자의 정팔면체 위치를 차지한다. pH 3에서 준비된 샘플은 Fe^{3+} 이온의 ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ 전이 때문에, 약 675.2 nm에서 방출 피크가 나타났다. 더 높은 pH 값에서 준비된 샘플은, 각각 pH 값 5, 7, 9 및 pH 11에 대해, 약 677.4, 676.8, 677.8 및 677.6 nm에서 방출 피크가 나타나고, 이들은 pH 3에서 준비된 샘플로부터의 방출과 비교하여 약간 적색-전이되었다. 상기 샘플에 대한 방출 강도의 변화는 그들의 XPS 분석(표 1)으로부터 측정된 활성제 농도(Fe 함량)의 변화를 통하여 이해될 수 있다. 상기 활성제 농도의 변화는 다양한 pH 값에서 합성된 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 샘플의 발광 스펙트럼에서 반영되었다.

[0075]

[0076]

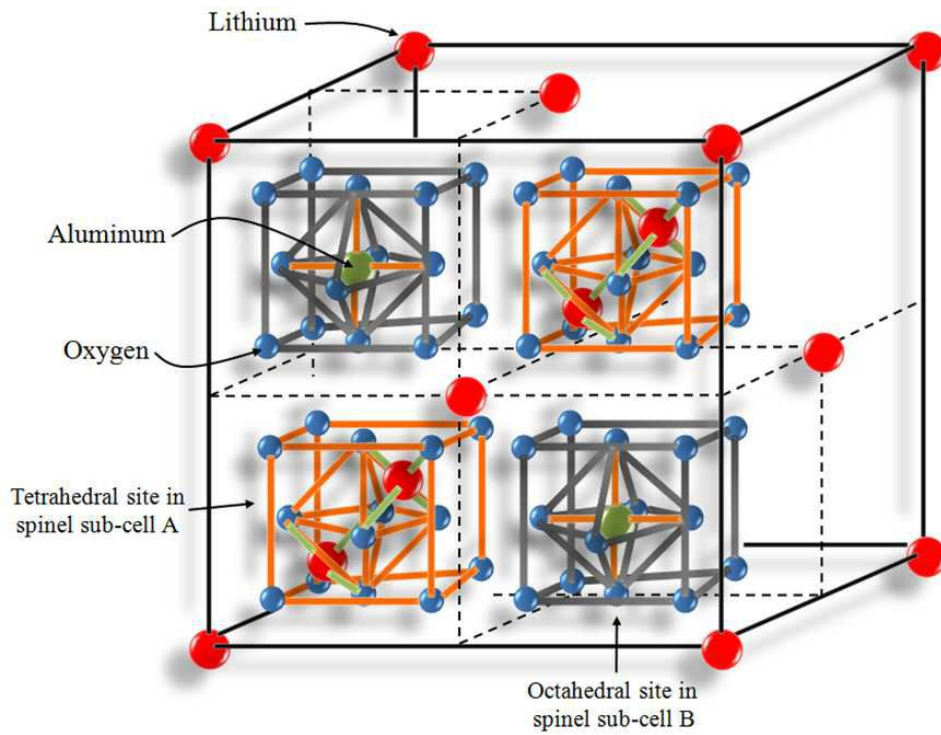
본원에 의하여, 높은 파장 전환 효율을 가진 Fe^{3+} 로 도핑된 LiAl_5O_8 의 나노 입자가 졸-겔 과정에서 반응 매질의 pH 값을 변화시킴으로써 성공적으로 합성할 수 있다. 상기 반응 매질의 pH는 성장하는 상기 형광체 나노 입자의 크기와 형상을 맞춤화(tailoring)하는 것에 있어서 중요한 역할을 한다. 다양한 형태를 가진 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 나노 입자의 형성 메커니즘은 그들의 결합 형성 및 반응 매질의 pH와 관련된다. 상기 물질의 파장 전환 효율은 여기 및 방출 파장에서 크게 의존한다. 상기 적색 나노 형광체의 PL 방출의 강도는 그들에서 상기 활성제의 농도를 제어함으로써 조절할 수 있다. 상기 형광체의 호스트 격자 내 Fe^{3+} 활성제 이온의 정팔면체 위치는 상기 나노 형광체의 적색 방출에 영향을 미친다.

[0077]

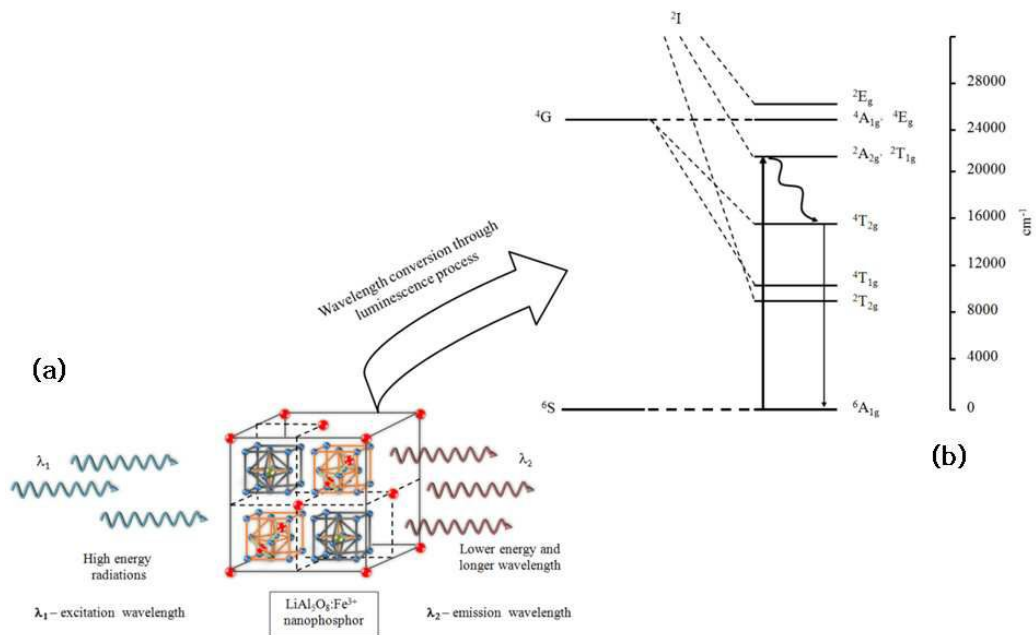
상기에서는 본원의 구현에 및 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

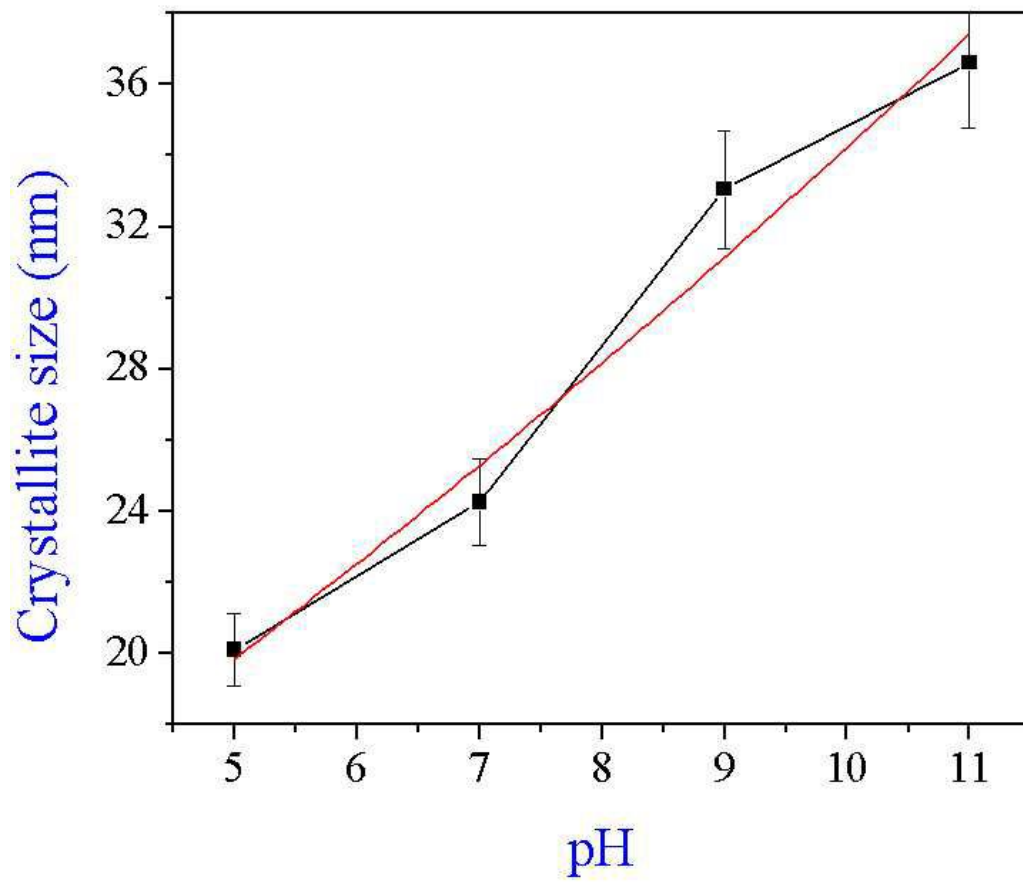
도면1



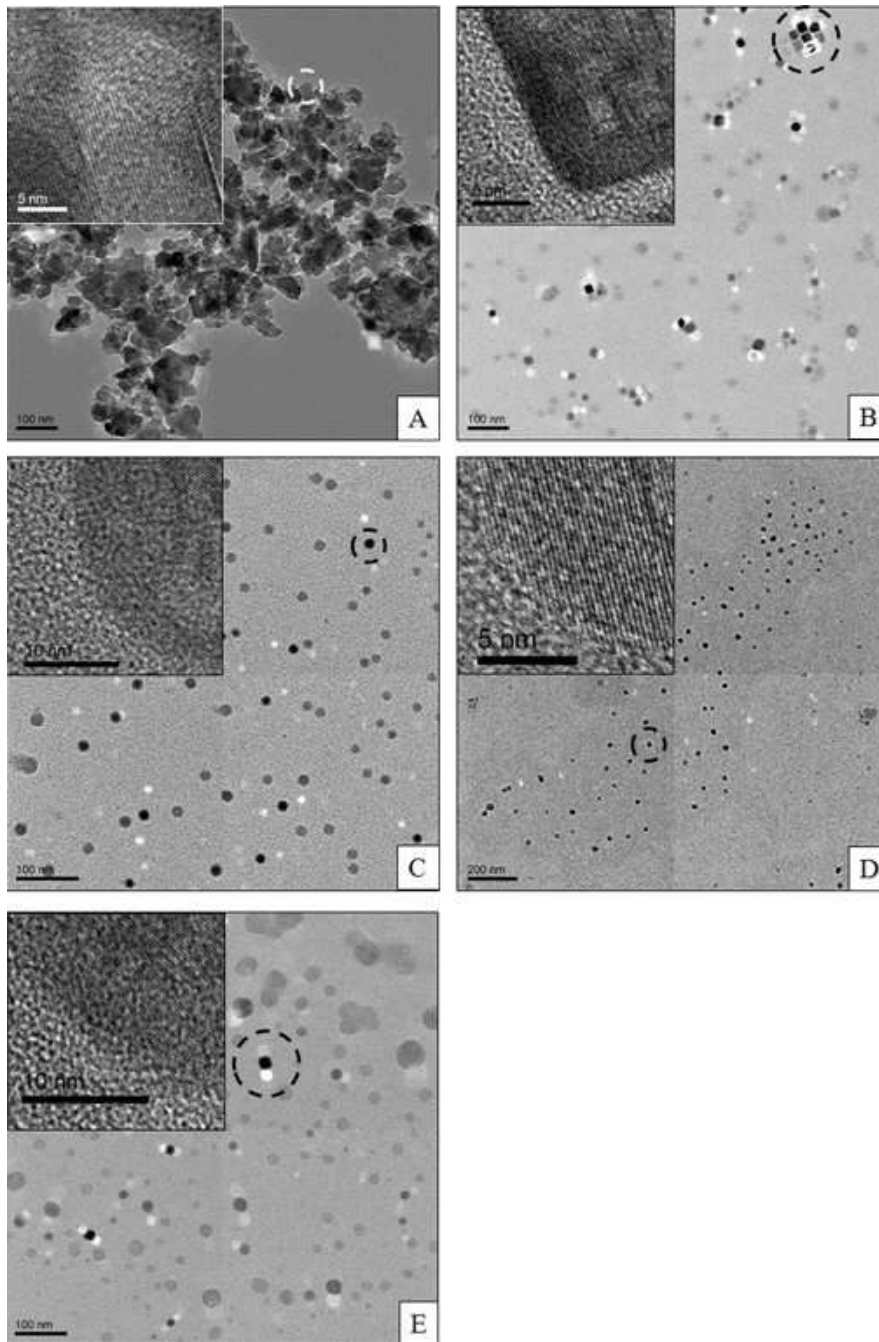
도면2



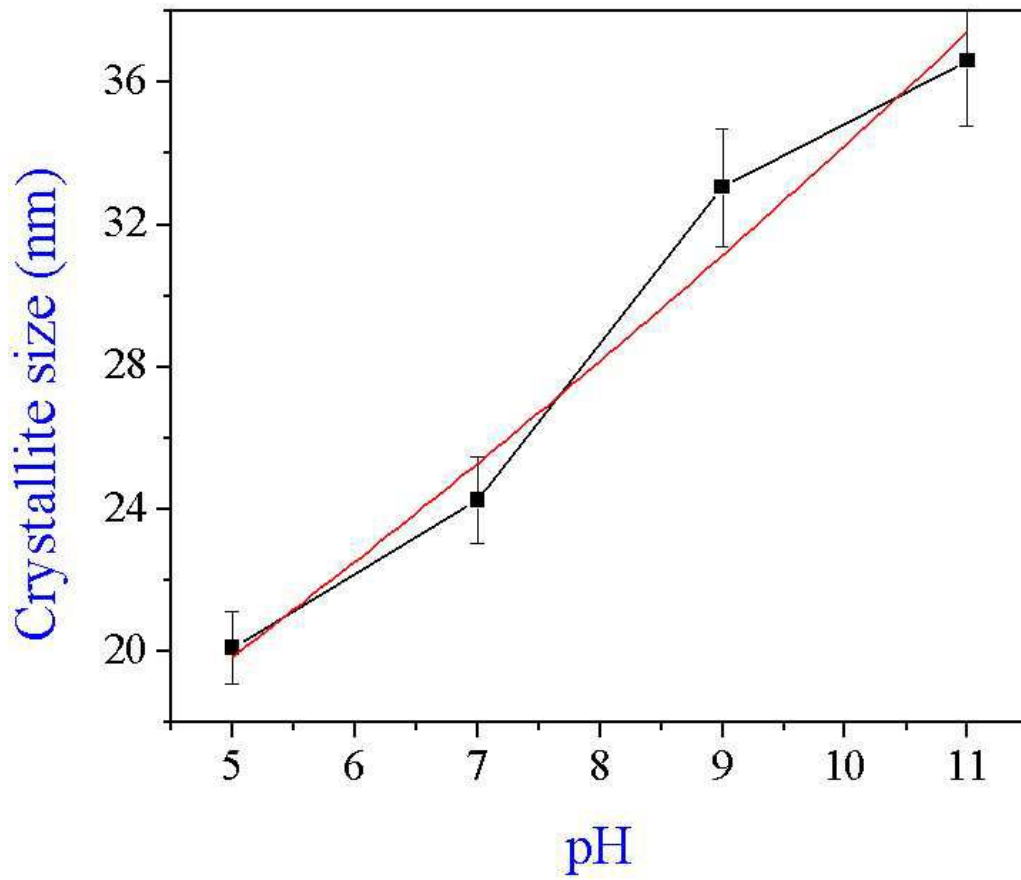
도면3



도면4

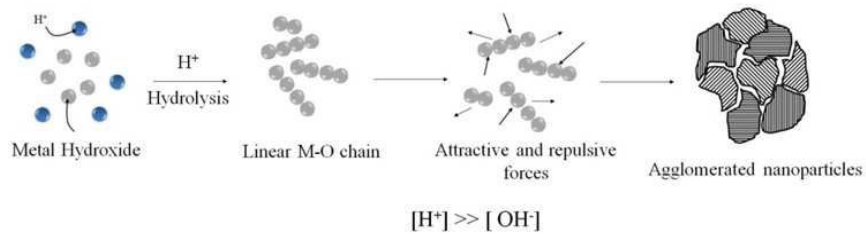


도면5

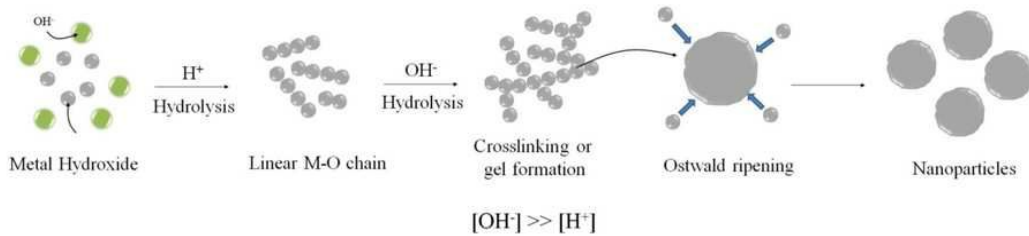


도면6

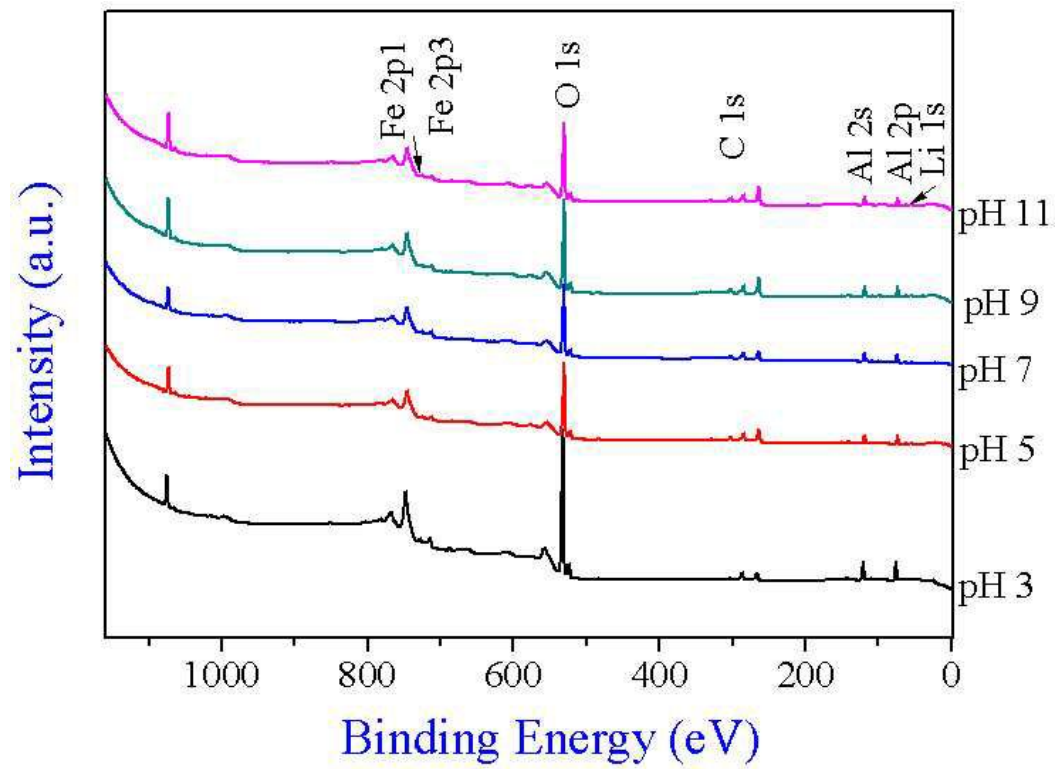
At lower pH (pH 3)



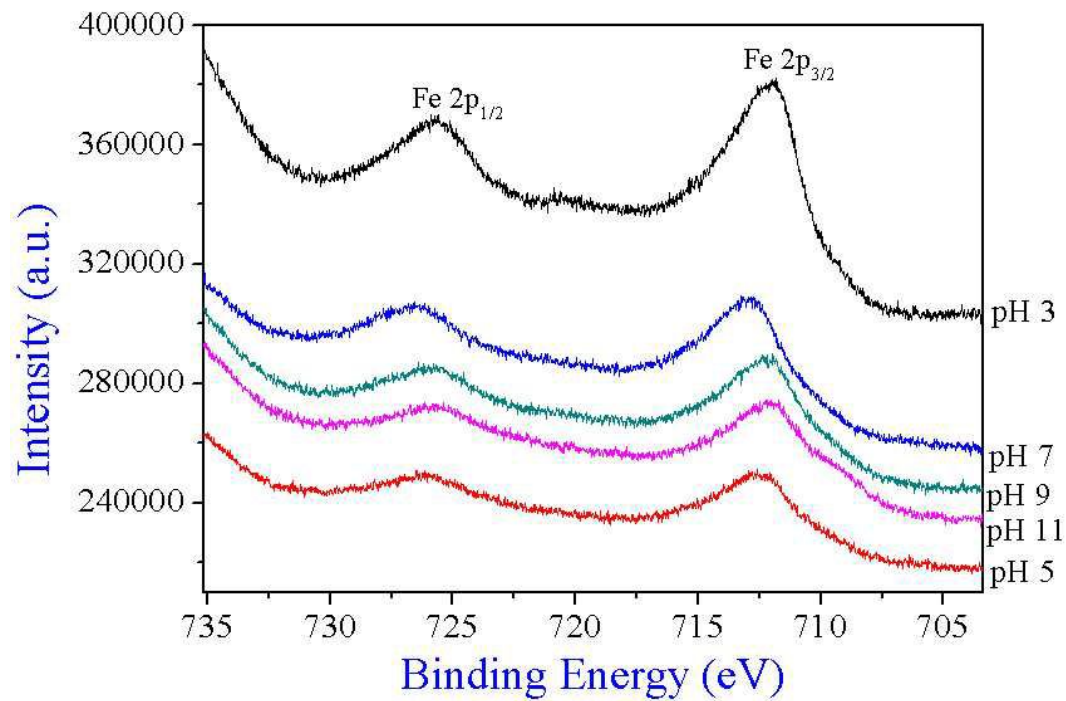
At higher pH (pH > 3)



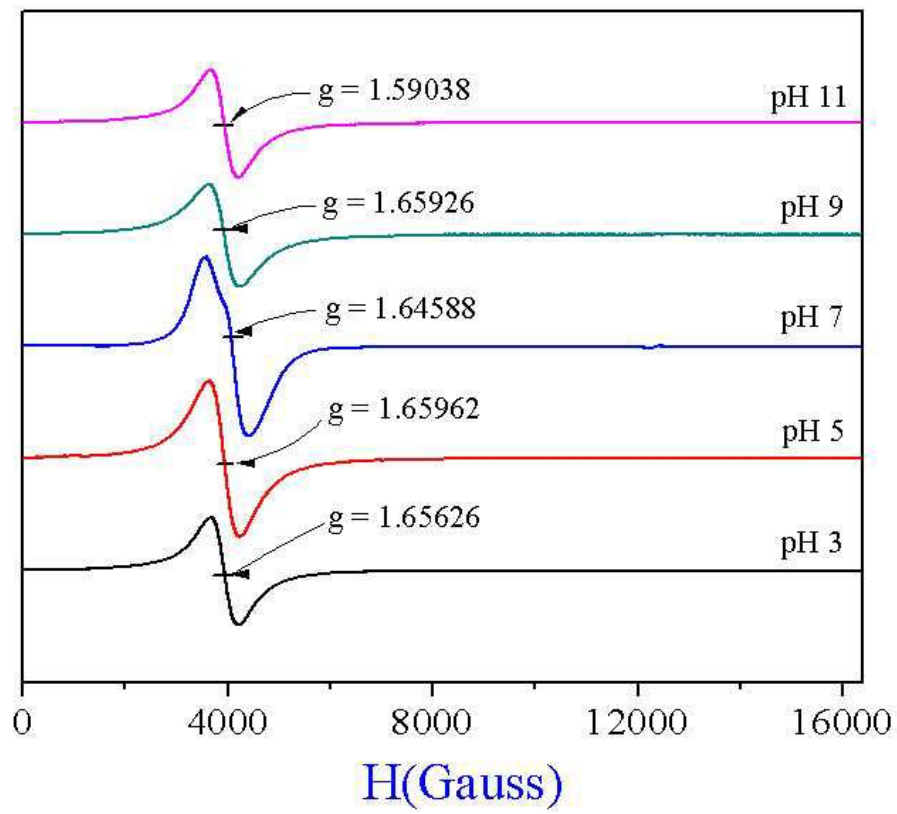
도면7



도면8



도면9



도면10

