



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0018959
(43) 공개일자 2019년02월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)
B32B 18/00 (2006.01) C09K 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/7773 (2013.01)
B05D 7/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0103783
(22) 출원일자 2017년08월16일
심사청구일자 2017년08월16일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김웅
서울특별시 동대문구 약령시로 25, 106동 1105호 (제기동, 안암골 벽산아파트)
박희연
서울특별시 은평구 증산로17가길 11, A동 103호 (신사동, 성우빌라)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선, 이형석

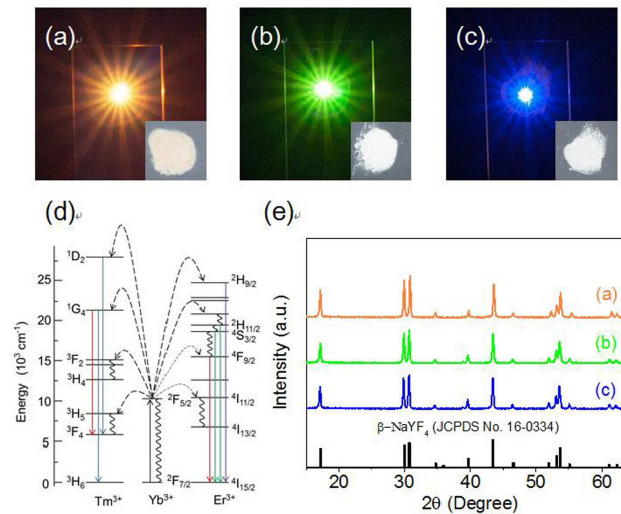
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 NaYF₄ 박막, 적층체, 패턴 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 NaYF₄ 박막, 적층체, 패턴 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 박막의 두께를 조절하여 발광강도를 조절할 수 있는 NaYF₄ 박막, 박막의 적층 수를 조절하여 발광색을 조절할 수 있는 NaYF₄ 적층체 및 패턴을 형성하여 발광 효율을 조절할 수 있는 NaYF₄ 패턴 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 18/00 (2018.08)

C09K 11/02 (2013.01)

(72) 발명자

류강열

서울특별시 동대문구 약령사로2길 44 (제기동)

김민섭

서울특별시 은평구 가좌로 391, 101동 102호 (신사동, 씨티아파트)

김계인

서울특별시 송파구 오금로35길 17, 23동 706호 (오금동, 현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711048738

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래유망융합기술파이오니어사업

연구과제명 스펙트럼 제어 플랫폼 적용을 위한 고효율 스펙트럼 변환 나노물질 합성

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2013.09.17 ~ 2019.02.28

명세서

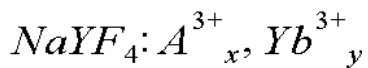
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되며, A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 박막으로서,

표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 $NaYF_4$ 박막:

[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고,

상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고,

상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

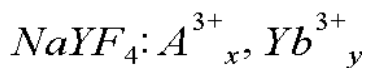
상기 박막의 두께는 100 nm 이상 400 nm 이하인 것을 특징으로 하는 $NaYF_4$ 박막.

청구항 3

하기 화학식 1로 표시되며, A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 적층체로서,

표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하인 $NaYF_4$ 박막이 둘 이상 적층된 것을 특징으로 하는 $NaYF_4$ 적층체:

[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고,

상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고,

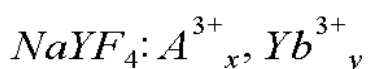
상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되며, A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 의 패턴으로서,

상기 패턴은 기둥 형태이고, 높이 및 직경이 나노 사이즈인 것을 특징으로 하는 $NaYF_4$ 패턴:

[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고,

상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고,

상기 y 는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

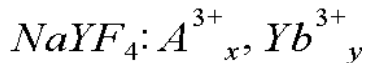
청구항 5

소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계; 및

상기 제1 혼합 용액을 기관에 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

하기 화학식 1로 표시되며, A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 박막 제조방법:

[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고,

상기 x 는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고,

상기 y 는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

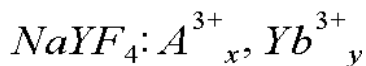
청구항 6

소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계; 및

상기 제1 혼합 용액을 기관에 코팅하는 단계;를 두 번 이상 반복하는 것을 특징으로 하는,

하기 화학식 1로 표시되며, A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 적층체 제조방법:

[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고,

상기 x 는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고,

상기 y 는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

청구항 7

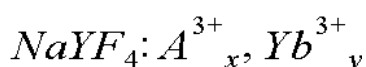
소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계;

상기 제1 혼합 용액을 기관 위에 준비시키는 단계; 및

상기 제1 혼합 용액이 준비된 기관에 기둥 형태 패턴이 형성된 스탬프를 가압하여 패턴을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

하기 화학식 1로 표시되며, A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 패턴 제조방법:

[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고,

상기 x 는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고,

상기 y 는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 NaYF_4 박막, 적층체, 패턴 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 박막의 두께를 조절하여 발광 강도를 조절할 수 있는 NaYF_4 박막, 박막의 적층 수를 조절하여 발광색을 조절할 수 있는 NaYF_4 적층체 및 패턴을 형성하여 발광 효율을 조절할 수 있는 NaYF_4 패턴 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 전자, 정보통신 및 생명공학 산업의 급속한 발전으로 인하여 나노기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 나노 분말을 합성하기 위한 방법으로는 가스응축법, 열분해법 등이 있으나 가스응축법은 나노 분말 표면의 산화막이 산소화산을 차단할 수 있어야 하고 열분해법은 열의 근원인 산소로 인하여 불순물을 얻는다는 단점이 있다.
- [0003] 박막을 제작하기 위한 방법으로는 열증착법, 전기증착법 등이 있으나 열증착법은 고진공 상태를 필요로 하고 전기증착법은 약 500 nm 크기의 나노 분말로 이루어져 있어 거친 표면을 갖는다는 단점이 있다. 나아가 Journal of Korean Ceramic Society(Vol. 48. pp. 86~93)에서 상대적으로 낮은 온도(100 ~ 300℃)에서 합성이 가능한 수열합성법을 제시하였으나 수열합성법은 기판 사이와 같은 한정된 공간 안에서만 합성이 가능하다는 단점이 있다.
- [0004] 또한, 나노 패턴을 형성하는 방법으로 포토 리소그래피, 전자-빔 라이팅, 집중 이온 빔 리소그래피, X-선 리소그래피, 스캐닝 프로브 리소그래피 등이 있으나 정교함이 떨어지고 설비가 복잡하다는 단점이 있다. 이에 따라, 고순도의 나노 분말 합성, 매끄러운 표면의 박막 제작 및 정교한 패턴 형성에 대한 새로운 기술 개발이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) Journal of Korean Ceramic Society(Vol. 48. pp. 86~93)

발명의 내용

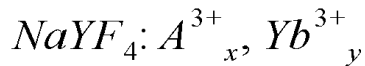
해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 박막의 두께를 조절하여 발광 강도를 조절할 수 있는 NaYF_4 박막, 박막의 적층 수를 조절하여 발광색을 조절할 수 있는 NaYF_4 적층체 및 패턴을 형성하여 발광 효율을 조절할 수 있는 NaYF_4 패턴을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 졸겔법을 이용한 매끄러운 표면의 NaYF_4 박막, 적층체 제조방법 및 소프트 리소그래피 공정을 이용한 정교한 NaYF_4 패턴 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 NaYF_4 박막은 하기 화학식 1로 표시되며, 표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하이다.

화학식 1

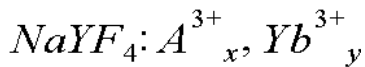


상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

상기 박막의 두께는 100 nm 이상 400 nm 이하일 수 있다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 적층체는 하기 화학식 1로 표시되며, 표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하인 $NaYF_4$ 박막이 둘 이상 적층된 것이다.

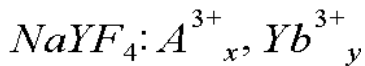
[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 패턴은 하기 화학식 1로 표시되며, 기둥 형태이고, 높이 및 직경이 나노 사이즈이다.

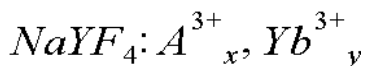
[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한, 하기 화학식 1로 표시되며 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 박막 제조방법은 소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계 및 상기 제1 혼합 용액을 기판에 코팅하는 단계를 포함한다.

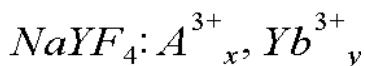
[화학식 1]



상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한, 하기 화학식 1로 표시되며 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 적층체 제조방법은 소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계 및 상기 제1 혼합 용액을 기판에 코팅하는 단계를 두 번 이상 반복하는 것이다.

[화학식 1]

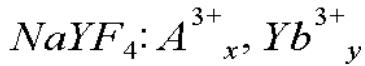


상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한, 하기 화학식 1로 표시되며 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 패턴 제조방법은 소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계, 상기 제1 혼합 용액을 기판 위에 준비시키는 단계 및 상기 제1 혼합 용

액이 준비된 기관에 기둥 형태 패턴이 형성된 스탬프를 가압하여 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

[0028] [화학식 1]



[0030] 상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이다.

발명의 효과

[0031] 본 발명인 NaYF₄ 박막에 따르면 박막의 두께를 조절하여 발광 강도를 조절할 수 있는 효과가 있고, 본 발명인 NaYF₄ 적층체에 따르면 박막의 적층 수를 조절하여 발광색을 조절할 수 있는 효과가 있으며, 본 발명인 NaYF₄ 패턴에 따르면 패턴을 형성하여 발광 효율을 조절할 수 있는 효과가 있다. 또한, 본 발명인 NaYF₄ 박막, 적층체 제조방법은 다양한 조성의 물질에 응용 가능한 졸겔법을 이용하여 매끄러운 표면의 박막, 적층체를 제공하는 효과가 있고, 본 발명인 NaYF₄ 패턴 제조방법에 따르면 간단하고 저비용의 소프트 리소그래피 공정을 이용하여 정교한 NaYF₄ 패턴을 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 전구체 분말의 발광을 나타내는 사진, 에너지 준위 다이어그램 및 X선 회절 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 전구체 분말의 X선 회절, 시차주사열량 및 열중량 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 박막의 주사전자 현미경, 원가간력 현미경 및 X선 회절 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 박막 및 적층체의 발광을 나타내는 사진, 발광 스펙트럼 및 색좌표상의 위치를 나타낸 그림이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 박막, 적층체 및 패턴의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 패턴의 제조방법을 나타낸 이미지이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 패턴의 주사전자 현미경 이미지이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 NaYF₄ 박막 및 패턴의 발광 스펙트럼 및 발광 강도를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명에 대해서 본 발명에 따른 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세한다.

[0034] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 A³⁺ 및 Yb³⁺가 도핑된 NaYF₄ 박막은 하기 화학식 1로 표시되며, 표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하이다. 보다 바람직하게는 표면 거칠기 값(Ra)이 2 nm 이상 4 nm 이하일 수 있다. 표면 거칠기가 상기 하한 미만일 경우 구성 입자의 크기 감소에 따른 표면적 증가로 인하여 발광 효율이 현저하게 떨어지며, 표면 거칠기 값이 상기 상한을 초과할 경우 투명도가 감소하게 되어 태양전지와 같은 광학 장치에 대한 응용이 어려워진다. 표면 거칠기 값(Ra)에 대하여 도 3(e)에 그 모식도를 나타내었다.

[0035] 표면 거칠기 값(Ra)은 하기와 같은 중심선 평균 산출법을 구하는 하기 수식식 1에 의하여 산출할 수 있다.

수학식 1

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

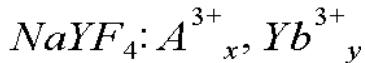
[0036]

[0037]

상기 Ra는 산술평균 거칠기, x는 평균선 방향 축의 변수, L은 기준길이, f(x)는 거칠기 곡선 함수를 의미한다.

[0038]

[화학식 1]



[0039]

[0040]

상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 인 실수이다. x가 상기 하한 미만일 경우에는 빛 감응력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, x가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0041]

상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 인 실수이다. y가 상기 하한 미만일 경우에는 여기력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, y가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0042]

상기 박막의 두께는 100 nm 이상 400 nm 이하일 수 있으며, 바람직하게는 120 nm 이상 300 nm 이하일 수 있다. 박막의 두께를 조절하여 발광 강도를 조절할 수 있으며, 도 4에 그 발광 사진을 나타내었다. 두께가 상기 하한 미만일 경우에는 박막의 강도가 떨어지고 NaYF₄의 양이 감소하여 발광 효율이 현저하게 떨어지게 된다. 두께가 상기 상한을 초과할 경우에는 박막의 투명도가 감소하게 되어 태양전지와 같은 광학 장치에 대한 응용이 어려워진다.

[0043]

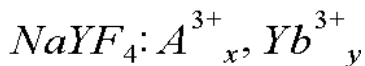
Er³⁺ 및 Tm³⁺은 각각 어븀 이온 및 툴륨 이온으로서 NaYF₄ 모체에서 에너지 전달을 하는 증감제 또는 활성제 역할을 하며, Yb³⁺은 이터븀 이온으로서 증감제 역할을 한다. 도 1(d)는 Tm³⁺, Yb³⁺, Er³⁺ 이온의 에너지 준위 및 에너지 전달 다이어그램을 나타낸다.

[0044]

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 A³⁺ 및 Yb³⁺가 도핑된 NaYF₄ 적층체는 하기 화학식 1로 표시되며, 표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하인 NaYF₄ 박막이 둘 이상 적층된 것이다. 표면 거칠기 값(Ra)은 보다 바람직하게는 2 nm 이상 4 nm 이하일 수 있다. 표면 거칠기가 상기 하한 미만일 경우 구성 입자의 크기 감소에 따른 표면적 증가로 인하여 발광 효율이 현저하게 떨어지며, 표면 거칠기 값이 상기 상한을 초과할 경우 투명도가 감소하게 되어 태양전지와 같은 광학 장치에 대한 응용이 어려워진다.

[0045]

[화학식 1]



[0046]

[0047]

상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 인 실수이다. x가 상기 하한 미만일 경우에는 빛 감응력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, x가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0048]

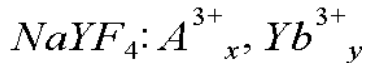
상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 인 실수이다. y가 상기 하한 미만일 경우에는 여기력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, y가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다. 박막을 적층함으로써 발광색을 조절할 수 있으며, 이에 대하여 도 5에 나타내었다.

[0049]

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 A³⁺ 및 Yb³⁺가 도핑된 NaYF₄ 패턴은 도 7에서 보는 바와 같이 기둥 형태이고,

높이 및 직경이 각각 1000 nm 이하의 나노 사이즈이다. 기둥이 나노 사이즈로 구현될 경우, 전반사로 인하여 박막에 갇히는 빛을, 산란을 통하여 발광시키는 효과를 제공하여 발광 효율을 증가시킬 수 있다.

[0050] [화학식 1]



[0051]

상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 인 실수이다. x가 상기 하한 미만일 경우에는 빛 감응력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, x가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0053]

상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 인 실수이다. y가 상기 하한 미만일 경우에는 여기력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, y가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0054]

도 7(a)는 주사전자현미경을 통해 관측한 실시예 11 NaYF₄ 패턴의 기울인 이미지와 단일 기둥의 이미지이다.

[0055]

상기 기둥 형태 패턴의 간격은 350 nm 이상일 수 있다. 이 값은 기둥 형태 패턴의 직경 값에 해당한다. 도 7(b)는 주사전자현미경을 통해 관찰한 실시예 11 NaYF₄ 패턴의 위에서 본 이미지와 기둥들 사이 간격 이미지이다.

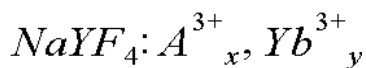
[0056]

패턴을 형성할 경우 패턴이 없는 매끄러운 박막과 달리 상향변환 아웃커플링 효과 즉, 전반사로 인하여 박막에 갇히는 빛을, 산란을 통하여 발광시키는 효과를 제공하여 발광 효율을 증가시킬 수 있다.

[0057]

상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한, 하기 화학식 1로 표시되며 A³⁺ 및 Yb³⁺가 도핑된 NaYF₄ 박막 제조방법은 소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계 및 상기 제1 혼합 용액을 기판에 코팅하는 단계를 포함한다.

[0058] [화학식 1]



[0059]

상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 인 실수이다. x가 상기 하한 미만일 경우에는 빛 감응력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, x가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0061]

상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 인 실수이다. y가 상기 하한 미만일 경우에는 여기력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, y가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0062]

상기 소듐 화합물로는 규산 소듐, 글루탐산 소듐, 로릴 황산 소듐, 몬모틸로나이트, 붕사, 사이안화 소듐, 산화 소듐, 소듐 퍼카보네이트, 수산화 소듐, 싸이오황산 소듐, 아세트산 소듐, 아이오딘화 소듐, 아지드화 소듐, 염소산 소듐, 염화 소듐, 질산 소듐, 탄산 소듐, 탄산 수소 소듐, 불화 소듐, 황산 소듐, 황산 수소 소듐, 황화 소듐, 황화 수소 소듐 등을 들 수 있으나 이에 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0063]

상기 어븀 화합물은 산화 어븀, 아세트산 어븀, 질산 어븀, 불화 어븀 등을 들 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0064]

상기 틀륨 화합물은 산화 틀륨, 아세트산 틀륨, 질산 틀륨, 불화 틀륨 등을 들 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0065]

상기 이트륨 화합물은 산화 이트륨, 아세트산 이트륨, 질산 이트륨, 불화 이트륨 등을 들 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0066]

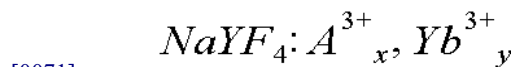
상기 이터븀 화합물은 산화 이터븀, 아세트산 이터븀, 질산 이터븀, 불화 이터븀 등을 들 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[0067] 상기 코팅 단계는 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 감압 여과법, 딥 코팅, 로드 코팅법 등에 의하여 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는 코팅 용액을 기관 위에 균일하게 캐스팅하고 기관을 회전시키는 스핀 코팅에 의하여 수행될 수 있다.

[0068] 위 단계에 열처리 단계를 추가할 수 있다. 상기와 같은 제조방법은 졸-겔 공정(sol-gel process)으로서, 이전의 방법으로는 제조가 불가능하였던 조성의 물질을 만들 수 있다는 장점이 있으며, 다성분계 재료를 균질하게 만들기 쉽다는 장점이 있다. 졸-겔 공정을 거침으로 인하여 표면 거칠기 값(Ra)이 3 nm 이상 10 nm 이하이며, 보다 바람직하게는 표면 거칠기 값(Ra)이 2 nm 이상 4 nm 이하인, 매끄러운 박막을 얻을 수 있다. 상기 과정은 도 5(a)에 나타내었다.

[0069] 상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한, 하기 화학식 1로 표시되며 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 적층체 제조방법은 소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계 및 상기 제1 혼합 용액을 기관에 코팅하는 단계를 두 번 이상 반복하는 것이다.

[0070] [화학식 1]



[0072] 상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 인 실수이다. x가 상기 하한 미만일 경우에는 빛 감응력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, x가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

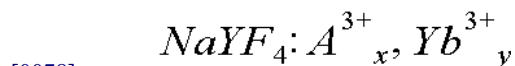
[0073] 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 인 실수이다. y가 상기 하한 미만일 경우에는 여기력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, y가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0074] 위 단계에 열처리 단계를 추가할 수 있다.

[0075] 상기 소듐 화합물, 어븀 화합물, 틀륨 화합물, 이트륨 화합물, 이터븀 화합물, 코팅 단계 및 열처리 단계의 유형은 위에서 설명하였다. 상기 과정은 도 5(b)에 나타내었다.

[0076] 상기와 같은 다른 목적을 달성하기 위한, 하기 화학식 1로 표시되며 A^{3+} 및 Yb^{3+} 가 도핑된 $NaYF_4$ 패턴 제조방법은 소듐 화합물, A 화합물, 이트륨 화합물 및 이터븀 화합물을 삼불화 아세트산, 폴리아크릴산 및 2-프로판올과 혼합하여 제1 혼합 용액을 형성하는 단계, 상기 제1 혼합 용액을 기관 위에 준비시키는 단계 및 상기 제1 혼합 용액이 준비된 기관에 기둥 형태 패턴이 형성된 스탬프를 가압하여 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

[0077] [화학식 1]



[0079] 상기 A는 Er 또는 Tm이고, 상기 x는 $0.001 \leq x \leq 0.03$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.003 \leq x \leq 0.02$ 인 실수이다. x가 상기 하한 미만일 경우에는 빛 감응력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, x가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0080] 상기 y는 $0.1 \leq y \leq 0.7$ 인 실수이고, 바람직하게는 $0.2 \leq y \leq 0.6$ 인 실수이다. y가 상기 하한 미만일 경우에는 여기력이 현저하게 떨어져 발광 효율이 낮으며, y가 상기 상한을 초과할 경우에는 농도 소광에 의하여 발광이 구현되지 않을 수 있다.

[0081] 위 단계에 열처리 단계를 추가할 수 있다.

[0082] 상기 소듐 화합물, 어븀 화합물, 틀륨 화합물, 이트륨 화합물, 이터븀 화합물 및 열처리 단계의 유형은 위에서 설명하였다.

[0083] 상기 패턴을 형성하는 단계는 소프트 리소그래피에 의하여 수행될 수 있다. 소프트 리소그래피는 포토 리소그래피, 전자-빔 라이팅, 집중 이온 빔 리소그래피, X-선 리소그래피, 스캐닝 프로브 리소그래피에 비하여 비용이

적게 들고 유연한 기판에 적용할 수 있다는 장점이 있다. 이와 같은 소프트 리소그래피의 유형으로는 미세접촉 프린팅, 데칼 전사 미세리소그래피, 광 스탬프, 레플리카 몰딩, 모세관 힘 리소그래피, 모세관 미세몰딩, 미세 전사 몰딩, 액체중재 전사몰딩, 나노 임프린팅 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 공정이 간단하고 저가의 장비를 이용하는 나노임프린팅에 의하여 수행될 수 있다. 패턴 형성의 순서는 도 5(c) 및 도 6에 나타내었다. 도 6의 사선으로 표시한 그림은 기판, 점으로 표시한 그림은 제1 혼합 용액, 상부의 무늬가 없는 그림은 패턴이 형성된 스탬프를 나타낸다.

[0084] 상기 기둥 형태 패턴의 간격은 350 nm 이상일 수 있다. 이 값은 기둥 형태 패턴의 직경 값에 해당한다. 도 7(b)는 주사전자현미경을 통해 관찰한 실시예 11의 NaYF_4 패턴의 위에서 본 이미지와 기둥들 사이 간격 이미지이다.

[0085] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0086] {실시예}

[0087] 1. 실시예 1

[0088] 아세트산 소듐(3 mmol, 246 mg), 아세트산 이트륨(2.34 mmol, 623 mg), 아세트산 이터븀(0.6 mmol, 210 mg), 아세트산 어븀(0.06 mmol, 20 mg) 및 폴리아크릴산(250 mg)을 삼불화 아세트산(1 ml) 및 2-프로판올(1 ml) 혼합용액에 섞었다. 100 핫플레이트에서 20분 간 마그네틱 교반을 통해 투명한 용액을 만들었다. 투명한 용액을 150 핫플레이트에서 용매 증발시켜 건조된 전구체 분말을 얻었다. 건조된 분말을 튜브 전기로 안에서 150℃로 1시간, 이어서 350℃로 1시간 열처리 하여 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 분말을 얻었다.

[0089] 2. 실시예 2

[0090] 아세트산 이터븀 함량이 1.8 mmol, 630 mg이며, 아세트산 이트륨 함량이 1.14 mmol, 303 mg 인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.6}$ 분말을 얻었다.

[0091] 3. 실시예 3

[0092] 아세트산 어븀(0.06 mmol, 20 mg) 대신 아세트산 툴륨(0.009 mmol, 3 mg)을 이용하고 아세트산 이트륨 함량이 2.4 mmol, 636 mg 인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{NaYF}_4: \text{Tm}^{3+}_{0.003}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 분말을 얻었다.

[0093] 4. 실시예 4

[0094] 아세트산 소듐(246 mg), 아세트산 이트륨(623 mg), 아세트산 이터븀(0.6 mmol, 210 mg), 아세트산 어븀(20 mg) 및 폴리아크릴산(250 mg)을 삼불화 아세트산(1 ml) 및 2-프로판올(1 ml) 혼합용액에 섞었다. 100℃ 핫플레이트에서 20분 간 마그네틱 교반을 통해 투명한 용액을 만들었다. 상기 투명한 용액 1 ml와 2-프로판올 7 ml를 섞어 희석하였다. 상기 희석된 용액을 1.5×1.5 cm 슬라이드 글라스에 35 μl 올려두고 스핀 코팅을 통해 박막 형태로 만들었다. 상기 전구체 박막을 튜브 전기로 안에서 150℃에서 1시간, 이어서 350℃에서 1시간 열처리 하여 두께가 120 nm 인 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 박막을 얻었다.

[0095] 5. 실시예 5

[0096] 2-프로판올 5 ml를 섞어 희석된 용액을 사용하였으며 두께가 190 nm 인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 박막을 얻었다.

[0097] 6. 실시예 6

[0098] 2-프로판올 4 ml를 섞어 희석된 용액을 사용하였으며 두께가 300 nm 인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 박막을 얻었다.

[0099] 7. 실시예 7

[0100] 아세트산 이터븀 함량이 1.8 mmol, 630 mg이며, 아세트산 이트륨 함량이 1.14 mmol, 303 mg 인 것을 제외하고는

실시에 4와 동일한 방법으로 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.6}$ 박막을 얻었다.

[0101] 8. 실시예 8

[0102] 아세트산 어븀(0.06 mmol, 20 mg) 대신 아세트산 툴륨(0.009 mmol, 3 mg)을 이용하고 아세트산 이트륨 함량이 2.4 mmol, 636 mg 인 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 $\text{NaYF}_4: \text{Tm}^{3+}_{0.003}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 박막을 얻었다.

[0103] 9. 실시예 9

[0104] 실시예 4의 박막과 실시예 8의 박막을 적층하여 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2} / \text{NaYF}_4: \text{Tm}^{3+}_{0.003}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 적층체를 얻었다.

[0105] 10. 실시예 10

[0106] 실시예 4의 박막과 실시예 7의 박막을 적층하여 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2} / \text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.6}$ 적층체를 얻었다.

[0107] 11. 실시예 11

[0108] 아세트산 소듐(246 mg), 아세트산 이트륨(623 mg), 아세트산 이터븀(0.6 mmol, 210 mg), 아세트산 어븀(20 mg) 및 폴리아크릴산(250 mg)을 삼불화 아세트산(1 ml) 및 2-프로판올(1 ml) 혼합용액에 섞었다. 100℃ 핫플레이트에서 20분 간 마그네틱 교반을 통해 투명한 용액을 만들었다. 투명한 용액을 1.5×1.5 cm 슬라이드 글라스에 35 μ l 올려두고 PDMS 몰드를 올린 후 150℃ 핫플레이트에서 용매를 증발시킴으로써 전구체 패턴을 형성하였다. 상기 전구체 패턴을 튜브 전기로 안에서 150℃에서 1시간, 이어서 350℃에서 1시간 열처리 하여 $\text{NaYF}_4: \text{Er}^{3+}_{0.02}, \text{Yb}^{3+}_{0.2}$ 패턴을 얻었다.

[0109] {평가}

[0110] NaYF_4 박막과 패턴의 두께 및 모양은 주사 전자 현미경(SEM, Hitachi, S-4800)과 원자력 현미경(AFM, Park Systems, XE-100)을 이용하여 측정하였다. NaYF_4 박막과 전구체 분말의 결정학적 구조는 X-선 회절 분석기(Rigaku D, max-250 V/PC)를 이용하여 분석하였다. 열중량/시차 주사 열량은 TGA/DSC(TA instruments, SDT Q600)를 이용하여 10℃/min의 승온 속도로 측정하였다. NaYF_4 박막과 패턴의 상향변환 발광 스펙트럼은 980 nm 파장을 갖는 연속파 다이오드 레이저(Changchun New Industries Optoelectronics Tech Co. Ltd., MDL-H-980)와 스펙트로 포토미터(Ocean Optics, HR 2000+)를 이용하여 얻었다. NaYF_4 전구체 분말의 작용기를 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR, Agilent, Cary 630)를 이용하여 확인하였다. NaYF_4 박막과 전구체 분말의 사진은 디지털 일안 반사식 카메라(DSLR camera, Sony, Sony alpha A900)를 이용하여 얻었다.

[0111] 1. NaYF_4 전구체 분말의 발광 특성 및 구조

[0112] 도 1(a) 내지 도 1(c)는 각각 980 nm 빛의 조사 하에서 상향변환 발광하는 실시예 2, 실시예 1 및 실시예 3 열처리 단계 전의 전구체 분말의 발광 모습이다. 이에 따르면 도핑되는 란타늄 이온의 종류와 도핑 농도에 따라 발광색이 조절되어 각각 주황색, 녹색, 청색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다.

[0113] 도 1(e)는 실시예 1 내지 실시예 3 전구체 분말의 X선 회절 패턴이다. 이에 따르면 상기 전구체 분말들은 모두 육방정계의 결정학적 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 육방정계 구조는 입방정계에 비하여 높은 상향변환 효율을 보인다.

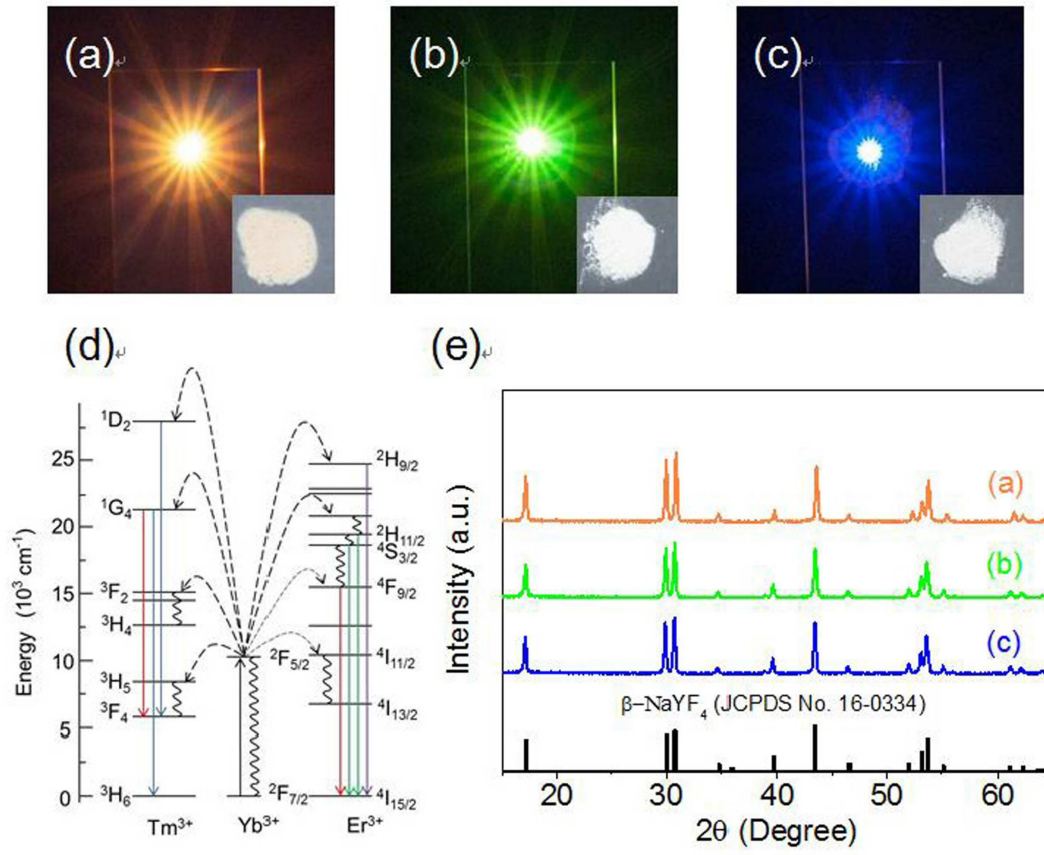
[0114] 2. NaYF_4 분말의 시차주사열량 및 열중량

[0115] 도 2(a)는 전구체 분말을 열처리 하여 얻은 실시예 1 내지 실시예 3 NaYF_4 분말의 X선 회절 패턴이다. 도 2(b)는 전구체 분말의 시차주사열량 분석과 열중량 분석 곡선이다. 이에 따르면 전구체 분말이 열처리 단계를 통하여 NaYF_4 분말이 되면서, 그 온도에 따라 결정학적 구조가 비정질에서 등축정계를 거쳐 육방정계로 변함을 확인할 수 있다. 육방정계 구조는 입방정계에 비하여 높은 상향변환 효율을 보인다.

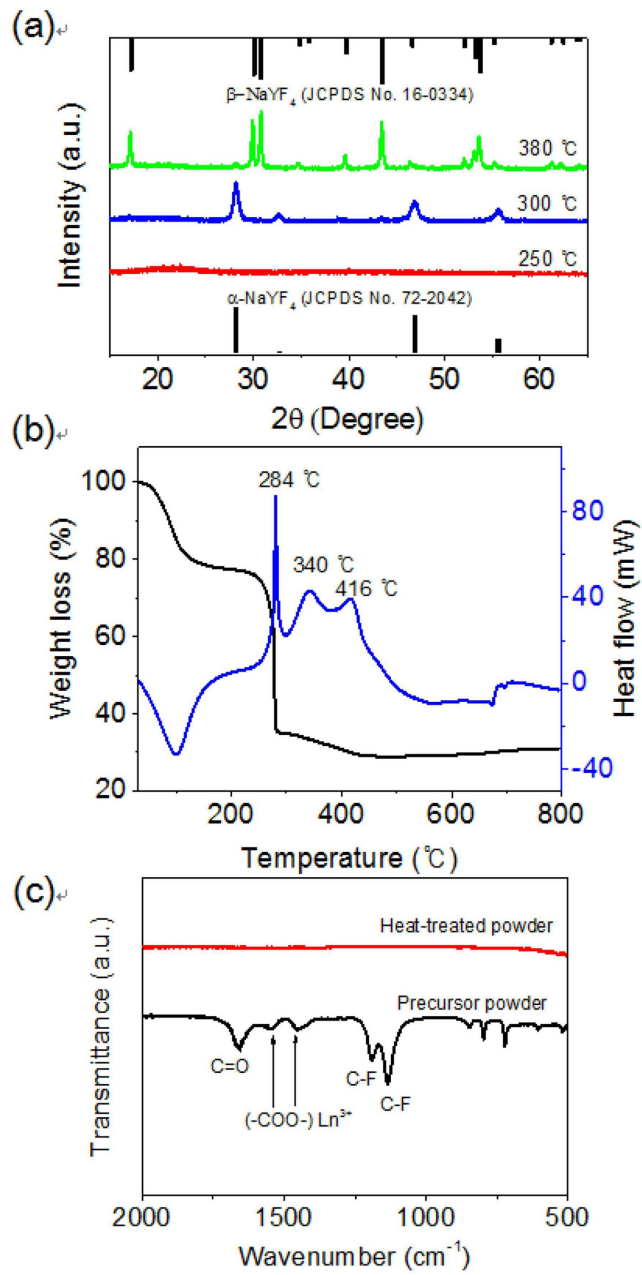
- [0116] 도 2(c)는 실시예1 내지 실시예 3 전구체 분말 및 NaYF₄ 분말의 푸리에 변환 적외선 분광 스펙트럼이다. 이에 따르면 열처리 단계 후 유기 화합물이 모두 제거되어 무기 분말이 만들어졌음을 확인할 수 있다.
- [0117] 3. NaYF₄ 박막의 형태 및 구조
- [0118] 도 3(a) 내지 도 3(c)는 각각 주사전자현미경을 통해 찍은 실시예 4 내지 실시예 6 NaYF₄ 박막의 옆모습 이미지이다. 이에 따르면 NaYF₄ 박막의 두께가 조절될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0119] 도 3(d)는 주사전자현미경을 통해 찍은 실시예 5 NaYF₄ 박막의 표면 이미지이다. 도 3(e)는 원자간력 현미경을 통해 찍은 실시예 4 NaYF₄ 박막의 표면 거칠기이다. 이에 따르면 표면 거칠기가 3.8 nm 로 매끄러운 표면을 갖는 박막이 제작되었음을 확인할 수 있다.
- [0120] 도 3(f)는 실시예 4 NaYF₄ 박막의 X선 회절 패턴이다. 이에 따르면 NaYF₄ 박막은 육방정계의 결정학적 구조를 가짐을 확인할 수 있다. 육방정계 구조는 입방정계에 비하여 높은 상향변환 효율을 보인다.
- [0121] 4. NaYF₄ 박막 및 적층체의 발광 특성
- [0122] 도 4(a), 도 4(c) 도 4(e)는 각각 980 nm 빛의 조사 하에서 상향변환 발광하는 실시예 8, 실시예 4, 실시예 7 NaYF₄ 박막의 모습이다. 이에 따르면 도핑되는 란타늄 이온의 종류와 도핑 농도에 따라 발광색이 조절되어 황색, 녹색, 청색으로 발광하는 것을 확인할 수 있다.
- [0123] 도 4(b) 및 도 4(d)는 각각 980 nm 빛의 조사 하에서 상향변환 발광하는 실시예 9, 실시예 10 NaYF₄ 적층체의 모습이다. 이에 따르면 적층 구조를 통해 발광색이 조절되어 청록색과 연두색으로 발광함을 확인할 수 있다.
- [0124] 도 4(f)는 980 nm 빛 조사 하에서의 실시예 8, 실시예 4, 실시예 7 NaYF₄ 박막 및 실시예 9, 실시예 10 NaYF₄ 적층체의 발광 스펙트럼이다.
- [0125] 도 4(g)는 980 nm 빛 조사 하에서의 실시예 8, 실시예 4, 실시예 7 NaYF₄ 박막 및 실시예 9, 실시예 10 NaYF₄ 적층체의 CIE(국제조명위원회) 색좌표 상의 표기이다.
- [0126] 5. NaYF₄ 박막 및 패턴의 발광 특성
- [0127] 도 8(a)는 실시예 4 NaYF₄ 박막 및 실시예 11 NaYF₄ 패턴의 상향변환 발광 스펙트럼이다. 도 8(b)는 입사광선의 강도에 따른 실시예 4 NaYF₄ 박막 및 실시예 11 NaYF₄ 패턴의 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 전이에 의한 발광 강도 변화 그래프이다. 도 8(c)는 입사광선의 강도에 따른 실시예 4 NaYF₄ 박막 및 실시예 11 NaYF₄ 패턴의 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 전이에 의한 발광 강도 변화 그래프이다. 이에 따르면, NaYF₄ 패턴의 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 전이에 의한 상향변환 발광 효율이 매끄러운 NaYF₄ 박막에 비하여 2.7 배 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0128] 본 발명이 상기 언급된 바람직한 실시예와 관련하여 설명되었지만, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 따라서 첨부된 청구범위에는 본 발명의 요지에 속하는 한 이러한 수정이나 변형이 포함될 것이다.

도면

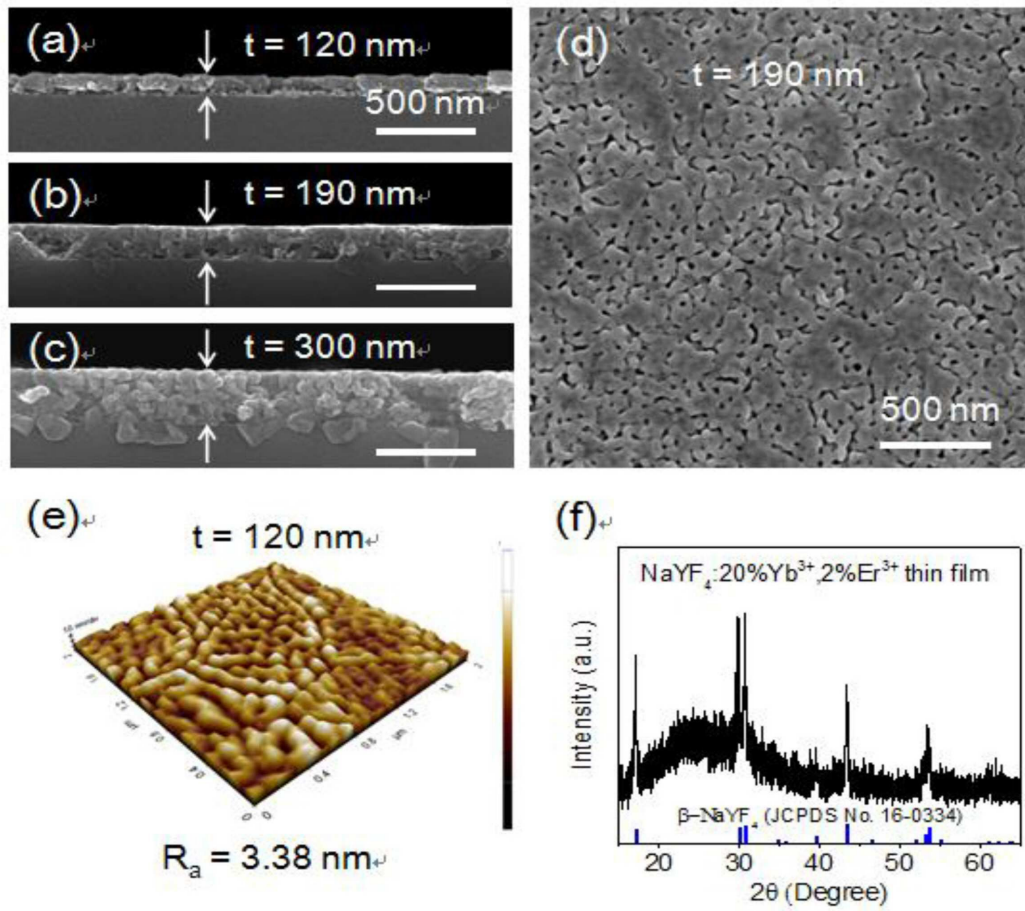
도면1



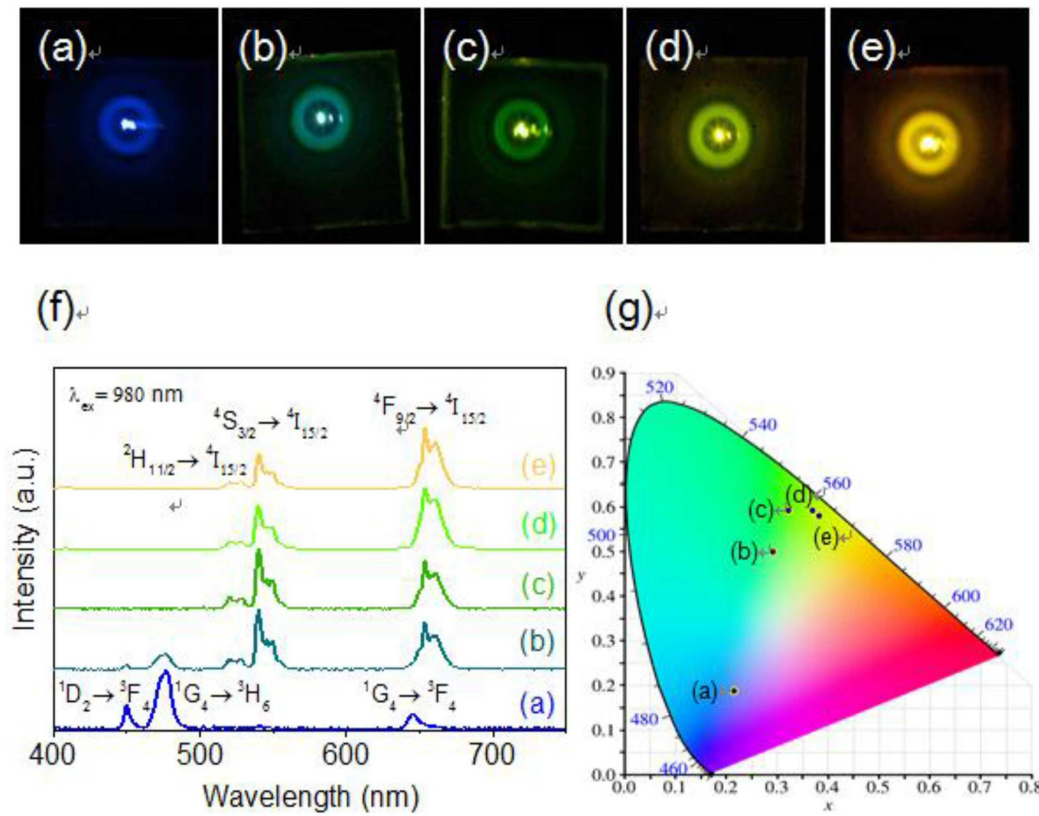
도면2



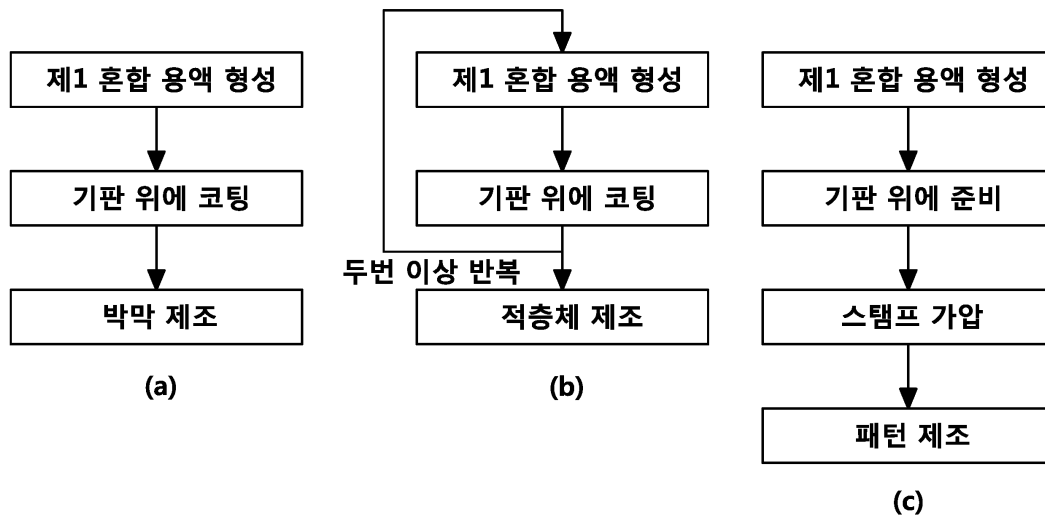
도면3



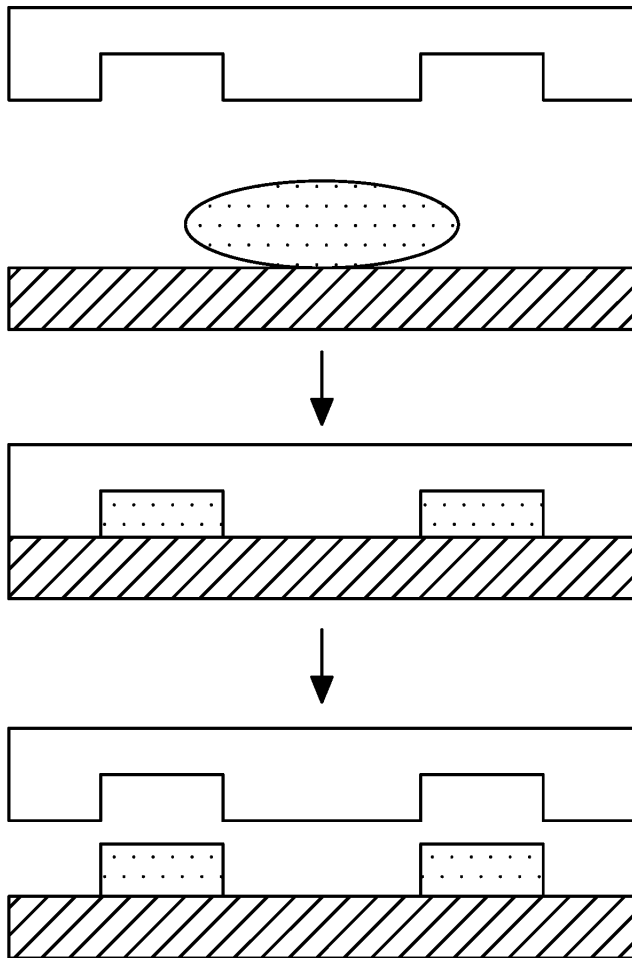
도면4



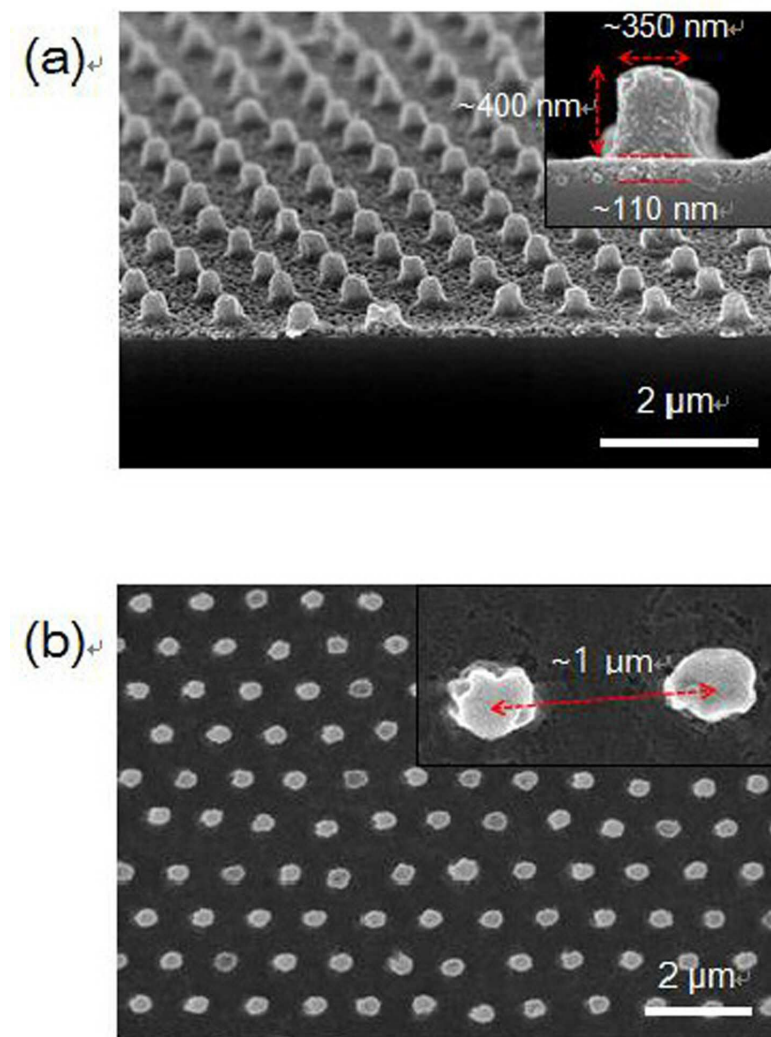
도면5



도면6



도면7



도면8

