



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0002383

(43) 공개일자 2016년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/77 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/77 (2013.01)

C04B 35/48 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0091377

(22) 출원일자 2015년06월26일

심사청구일자 2015년06월26일

(30) 우선권주장

1020140079266 2014년06월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박경순

서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호 (개포동, 현대2차아파트)

장대일

서울특별시 성동구 아차산로7나길 18, 509호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

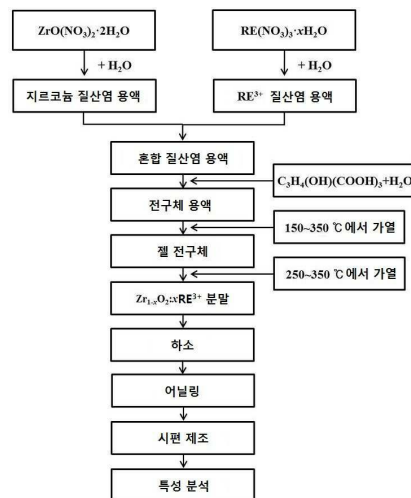
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 지르코니아 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 형광체 분말

(57) 요약

용액연소법을 이용하여 합성되며, $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ (식 중, RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho 이며, $0 < x \leq 0.3$ 임)로 표시되는 형광체, 및 상기 형광체의 제조 방법에 관한 것으로서, 백색 LED를 구현하기 위하여 간단하고 저렴하게 적색, 녹색, 또는 청색 형광체 분말을 용액연소법으로 각각 제조할 수 있으며, 이들 형광체 분말의 조합을 통해 백색광을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/50 (2013.01)

C09K 11/7706 (2013.01)

(72) 발명자

임현태

서울특별시 성동구 아차산로7나길 18, 509호

윤세중

충청북도 청원군 남이면 비룡1길

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0103302

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산학연합회

연구사업명 산학협력 기술개발사업

연구과제명 백색 LED용 고효율 지르코니아 계열 형광체 나노분말 개발

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

지르코늄(Zr)의 염 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액을 준비하는 단계;

RE(RE=Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho)의 염 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 용액, 상기 제 2 용액, 및 연료를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계;

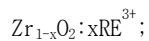
상기 전구체 용액을 100℃ 내지 400℃에서 열처리하여 자기폭발시켜 형광체 분말을 합성하는 단계;

상기 형광체 분말을 100℃ 내지 600℃에서 하소하는 단계; 및

상기 하소된 형광체 분말을 600℃ 내지 1,200℃에서 어닐링하는 단계를 포함하며,

하기 화학식 1로서 표시되는, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며,

$0 < x \leq 0.3$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용액, 상기 제 2 용액, 및 연료를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계 이후, 첨가체로서 알루미늄(Al) 또는 란타넘(La)의 염을 추가하는 것을 포함하는, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 열처리를 2 회 이상 수행하는 것을 포함하는, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 지르코늄(Zr)의 염은 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 를 포함하고, 상기 유로퓸(Eu), 테르븀(Tb), 또는 디스프로슘(Dy)의 염은 각각 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, 또는 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 을 포함하는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매는 각각 독립적으로 물 또는 질산 수용액을 포함하는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 아민기(-NH₂) 및 카르복실기(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

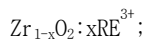
상기 연료는 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(alanine), 글리신(glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되고,

하기 화학식 1로서 표시되는, 지르코늄 산화물 형광체 분말:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며,

$0 < x \leq 0.3$ 임.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 첨가제로서 Al³⁺ 또는 La³⁺를 추가 포함하는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 정방정계, 입방정계, 단사정계, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 결정 구조를 가지는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 적색, 녹색, 청색, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 발광을 포함하는 것인, 지르코늄 산화물 형광체 분말.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 용액연소법을 이용하여 합성되며, $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ (식 중, RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며, $0 < x \leq 0.3$)로 표시되는 형광체 분말, 및 상기 형광체 분말의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 정보화 사회에 있어서 디스플레이는 매우 중요한 역할을 하며, 각종 디스플레이 장치가 산업분야와 민생분야를 불문하고 다양한 응용분야에 광범위하게 사용되고 있다. 따라서 고효율, 고성능의 디스플레이를 만들기 위해 디스플레이 BLU(back light unit) 광원 부분으로 백색 LED(light emitting diode)가 주목 받고 있다. 백색 LED는 디스플레이뿐만 아니라 자동차 헤드램프, 일반조명 등에도 사용되고 있다.

[0003] LED는 p-n 접합 다이오드의 일종으로 순방향 전압이 걸릴 때 활성층에서 전자(electron)와 정공(hole)의 결합에 의해 빛을 방출하는 반도체 소자이다. p형 전극에 양극 그리고 n형 전극에 음극으로 순방향 전류를 가할 때 p형과 n형의 접합 부근에 전압이 걸리게 된다. p 영역에서는 다수 캐리어(majority carrier)인 정공과 소수 캐리어(minority carrier)인 전자가 존재하고, n 영역에서는 다수 캐리어인 전자와 소수 캐리어인 정공이 존재하며, 전압의 인가에 의해 p 영역의 다수 캐리어인 정공은 접합부분을 통과하여 n 영역으로 확산된다. 이때 접합부에서 p 영역의 정공과 n 영역의 전자가 결합 하면서 전도대(conduction band)와 가전대(valance band)의 높이 차이(energy gap)에 해당하는 에너지를 발산하는데, 이 에너지는 주로 빛의 형태로 방출된다. LED는 위와 같은 원리에 의해 빛을 방출하게 되는 것이며, 이를 통해 LED-TV용 백라이트, 자동차 헤드램프, 및 일반 조명 등으로 사용되고 있다.

[0004] 백색 LED를 구현하는 방법은 청색 LED 칩과 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 형광체를 조합하는 방법을 많이 사용하고 있다. 이러한 형광체는 고휘도를 갖지만 청색과 노란색 영역의 파장 간격이 넓어서 색 분리가 발생하기 때문에 천연색에 가까운 백색광을 얻는데 어려움이 있으며, 주변온도에 따른 색 변환 현상이 치명적인 단점이 있다. 이에 따라 적색 영역의 발광 스펙트럼을 갖는 형광체 첨가를 통해 색 분리를 방지하여 색 재현성을 향상시키는 방법이 있다. 백색 LED를 구현하는 방법 중 다른 방법인 UV-LED 칩과 적색, 녹색, 및 청색 형광체를 조합하는 방법이 있다.

[0005] 한편, 지르코니아(ZrO_2)는 주로 높은 용융온도(약 2,700℃)를 갖는 내열성 재료로 사용되며, 화학적으로 안정하고, 낮은 열팽창계수, 고강도 및 고경도 (약 7.0 이상의 모스 경도), 낮은 광 손실, 우수한 광학적 특성을 가지고 있다. 이 물질은 고체상태의 전해물, 촉매, 절연체, 가스 센서에서 다양하게 응용되고 있다. 그러나 ZrO_2 세라믹 재료가 갖고 있는 취성(brittleness) 때문에 그 활용 범위가 제한되어 왔다. 1975 년, ZrO_2 세라믹 재료가 상 변화에 의해 강도가 증진되면서 세라믹스의 단점인 취성을 개선할 수 있음이 가르니에(Garnie)에 의해 밝혀진 후, 고강도 및 고인성의 ZrO_2 세라믹스 제조의 대한 연구가 활발하게 진행되었으며 그 결과 다양한 분야에 ZrO_2 가 활용되게 되었다.

[0006] 현재까지 형광체 제조하는 방법으로 고상법이 많이 사용되었고, 이러한 고상법은 합성온도가 높고, 합성시간이 길며, 합성 온도를 낮추기 위해서 용제(flux)를 사용하기도 한다. 이와 같은 문제점들을 해결하기 위한 합성법이 액상법이며 액상법에는 공침법, 분무법, 수열 합성법, 졸겔법, 또는 연소법 등이 있다.

[0007] 그 중에서도 용액연소법은, 1990 년대부터 도입된 신 세라믹 합성 기술로써 기존의 합성법들이 갖는 단점들을 보완할 수 있는 새로운 공정으로 기대되고 있다. 또한, 용액연소법은 다른 합성법들과는 달리 전구체 용액의 혼합물로부터 쉽고 빠르게 중간상의 형성 없이 최종상으로의 변환이 가능하며, 매우 미세하고 균일한 단일 또는 다성분 산화물 분말을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

[0008] 한편, 대한민국 공개특허 제10-2004-0092625호에서는 $X_{3-y-z}MgSi_2O_8:yEu^{2+}$ 로 표시되며, 실리케이트를 모체로 하여 X의 원소에 Ca, Sr, 또는 Ba로부터 선택되는 1 종 이상의 금속과 유로퓸을 포함하는 형광체에 대해 개시된 바

있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에, 본원은, 용액연소법을 이용한 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법, 및 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 지르코늄 산화물 형광체 분말을 제공하고자 한다.

[0010] 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

[0011] 본원의 제 1 측면은, 지르코늄(Zr)의 염 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액을 준비하는 단계; RE(RE=Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho)의 염 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액, 상기 제 2 용액, 및 연료를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 약 100℃ 내지 약 400℃에서 열처리함으로써 자기폭발시켜 형광체 분말을 합성하는 단계; 상기 합성된 형광체 분말을 약 100℃ 내지 약 600℃에서 하소하는 단계; 및 상기 하소된 형광체 분말을 약 600℃ 내지 약 1,200℃에서 어닐링하는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로서 표시되는, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다:

[0012] [화학식 1]

[0013] $Zr_{1-x}O_2 \cdot xRE^{3+}$;

[0014] 상기 화학식 1에 있어서, RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며, $0 < x \leq 0.3$ 임.

[0015] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되고, 하기 화학식 1로서 표시되는, 지르코늄 산화물 형광체 분말을 제공한다:

[0016] [화학식 1]

[0017] $Zr_{1-x}O_2 \cdot xRE^{3+}$;

[0018] 상기 화학식 1에 있어서, RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며, $0 < x \leq 0.3$ 임.

발명의 효과

[0019] 본원의 일 구현예에 의하면, 용액연소법을 이용하여 $Zr_{1-x}O_2 \cdot xRE^{3+}$ (RE=Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho)로 표시되는 형광체 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 상기 형광체 분말의 제조 과정에 있어서, 산화·환원반응에 의하여 순간적으로 발화하여 단시간 내에 나노 분말을 수득할 수 있다. 또한, 중간상 형성 없이 최종상으로 직접 변환이 가능하여 단시간 내에 저비용으로 형광체 분말을 제조할 수 있다.

[0020] 본원의 일 구현예에 의하면, 상기 $Zr_{1-x}O_2 \cdot xRE^{3+}$ (RE=Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho) 형광체 분말들은 RE의 이온의 종류에 따라 색 발광의 제어가 가능하며, 이들의 조합으로 백색광을 구현할 수 있으며, RE의 함량의 조절, 어닐링 온도의 조절, 또는 증감제의 첨가를 통해 발광 강도 효율을 높일 수 있다. 또한, 본원에 의하여 합성된 형광체 분말은 고발광 강도, 고색순도, 및 고휘도 등을 가지기 때문에 LED 등 다양한 디스플레이용 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

[0021] 본원의 일 구현예에 의하면, 지르코늄 산화물 형광체의 활성제로서, Eu^{3+} 이온을 첨가할 경우 적색 형광체의 특성을 나타내며, Tb^{3+} 이온을 첨가할 경우 녹색 형광체 특성을 나타내고, Dy^{3+} 이온을 첨가할 경우 청색 형광체 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 활성제가 첨가된 각각의 형광체 분말을 혼합함으로써 백색광을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022]

도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 용액연소법을 사용하여 $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ ($RE=Eu, Tb, \text{ 또는 } Dy$) 형광체를 합성하는 과정을 나타내는 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 유로퓸(Eu) 질산염 용액의 제조 방법에 대한 모식도이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 형광체 발광에 대한 모식도이다.

도 4는, 본원의 일 구현예에 있어서, ZrO_2 의 입방정계(cubic), 정방정계(tetragonal), 및 단사정계(monoclinic)의 구조를 나타낸다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체들의 X-선 회절분석법(X-ray diffraction; XRD) 패턴을 나타낸다.

도 6의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체들의 전계방출 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscope; FE-SEM) 이미지를 나타낸다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{em} = 604 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체들의 여기 스펙트럼을 나타낸다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체들에서 Eu^{3+} 이온의 에너지 준위 모식도이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 농도 소광(concentration quenching)에 대한 모식도이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체들의 CIE(international commission on illumination) 색좌표(chromaticity coordinates)이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 13의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 온도에서 어닐링된 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Al^{3+} 함량에 따른 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}, xAl^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 16의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Al^{3+} 함량에 따른 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}, xAl^{3+}$ 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 17은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Al^{3+} 함량에 따른 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}, xAl^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Al^{3+} 함량에 따른 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}, xAl^{3+}$ 형광체들의 CIE 색좌표이다.

도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{0.96-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}$, $x\text{Eu}^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 20의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{0.96-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}$, $x\text{Eu}^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 21은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{0.96-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}$, $x\text{Eu}^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 22는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Eu}^{3+}$ 및 $\text{Zr}_{0.96-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}$, $x\text{Eu}^{3+}$ 형광체들의 발광 강도를 나타낸다.

도 23은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Tb^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 24의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Tb^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 25는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Tb^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 여기 스펙트럼을 나타낸다.

도 26은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{ex}} = 296 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Tb^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 27은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Tb}^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체에서 Tb^{3+} 이온의 에너지 준위 모식도이다.

도 28은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Tb^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 CIE 색좌표이다.

도 29는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2:0.05\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 30의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2:0.05\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 31은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{ex}} = 296 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 온도에서 어닐링된 $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2:0.05\text{Tb}^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 32는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Dy^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Dy}^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 33의 (a) 내지 (f)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Dy^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Dy}^{3+}$ 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 34는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{em}} = 577 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Dy^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Dy}^{3+}$ 발광체들의 여기 스펙트럼을 나타낸다.

도 35는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{\text{ex}} = 354 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 Dy^{3+} 함량에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:x\text{Dy}^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 36은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Zr_{1-x}O_2:x Dy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체에서 Dy^{3+} 이온의 에너지 준위 모식도이다.

도 37은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 354 \text{ nm}$ 일 때, Dy^{3+} 농도의 함수로서 $Zr_{1-x}O_2:x Dy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체들의 발광 강도를 나타낸다.

도 38은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Dy^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:x Dy^{3+}$ 형광체들의 CIE 색좌표이다.

도 39는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 $Zr_{0.999}O_2:0.001 Dy^{3+}$ 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 40의 (a) 내지 (d)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 $Zr_{0.999}O_2:0.001 Dy^{3+}$ 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 41은, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 296 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 온도에서 어닐링된 $Zr_{0.999}O_2:0.001 Dy^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 42는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 La^{3+} 첨가량에 따른 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11 Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체들의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 43의 (a) 내지 (e)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 La^{3+} 첨가량에 따른 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11 Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체들의 FE-SEM 이미지이다.

도 44는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 La^{3+} 첨가량에 따른 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11 Eu^{3+}$ 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 45는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$ 일 때, 다양한 La^{3+} 첨가량에 따른 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11 Eu^{3+}$ 형광체들의 발광 강도를 나타낸다.

도 46은, 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 La^{3+} 첨가량에 따른 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11 Eu^{3+}$ 형광체들의 CIE 색좌표이다.

도 47은, 본원의 일 실시예에 있어서, 어닐링된 $Zr_{1-x}O_2:x RE$ ($RE=Eu^{3+}$, Tb^{3+} , 또는 Dy^{3+}) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

도 48a 및 도 48b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 세 종류의 형광체 분말을 각각 상이한 비율로 혼합한 형광체의 발광 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 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. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0024]

본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0025]

본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

- [0026] 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.
- [0027] 본 명세서에서 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.
- [0028] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0031] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 제 1 측면은, 지르코늄(Zr)의 염 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액을 준비하는 단계; RE(RE=Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho)의 염 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액, 상기 제 2 용액, 및 연료를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 약 100℃ 내지 약 400℃의 온도 범위에서 열처리하여 자기폭발시켜 형광체 분말을 합성하는 단계; 상기 형광체 분말을 약 100℃ 내지 약 600℃에서 하소하는 단계; 및 상기 하소된 형광체 분말을 약 600℃ 내지 약 1,200℃에서 어닐링하는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로서 표시되는, 지르코늄 산화물 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다:
- [0033] [화학식 1]
- [0034] $Zr_{1-x}O_2 \cdot xRE^{3+}$;
- [0035] 상기 화학식 1에 있어서, RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며, $0 < x \leq 0.3$ 임.
- [0036] 지르코늄은 화학적 안정성, 낮은 열팽창계수, 고강도, 고경도, 낮은 광 손실, 및 우수한 광학적 특성을 가지는 물질로서, 본원의 일 구현예에 따른 상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 상기 지르코늄의 우수한 열적 안정성(내열성)에 의해 고온에서도 안정적으로 형광체 분말을 수득할 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지르코늄(Zr)의 염은 $ZrO(NO_3)_2$ 를 포함하고, 상기 유로퓸(Eu), 테르븀(Tb), 또는 디스프로슘(Dy)의 염은 각각 $Eu(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, 또는 $Dy(NO_3)_3$ 을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 용매 및 상기 제 2 용매는 각각 독립적으로 물 또는 질산 수용액을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 연료는 아민기(-NH₂) 및 카르복실기(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 연료는 아스파르트산(aspartic acid), 글루타민산(glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(alanine), 글리신(glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광체 분말의 제조 방법은, 상기 제 1 용액, 상기 제 2 용액, 및 연료를 혼합하여 전구체 용액을 제조하는 단계 이후, 첨가제로서 알루미늄(Al) 또는 란타넘(La)의 염을 추가하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광체 분말을 합성하는 단계는, 상기 열처리를 2 회 이상 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 상기 전구체 용액을 1 차 열처리함으로써 젤(gel) 형태의 전구체를

수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 1 차 열처리는 약 100℃ 내지 약 400℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 1 차 열처리 온도는 약 100℃ 내지 약 400℃, 약 100℃ 내지 약 350℃, 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 150℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 350℃, 약 250℃ 내지 약 350℃, 또는 약 300℃ 내지 약 350℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 상기 젤 형태의 전구체를 2 차 열처리에 의해 산화·환원반응시켜 상기 형광체 분말을 합성하는 것을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 2 차 열처리는 약 200℃ 내지 약 400℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 2 차 열처리 온도는 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 200℃ 내지 약 350℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 200℃ 내지 약 250℃, 약 250℃ 내지 약 350℃, 또는 약 300℃ 내지 약 350℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 열처리는 상기 산화·환원반응에 의한 용액연소법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용액연소법은 산화제와 환원제의 전구체 혼합 용액을 사용하여 산화·환원반응에 의한 자가 발열화학반응을 이용하는 방법이다. 이러한 개념을 근거로 화학양론적인 반응식을 사용할 수 있다. 연소 합성 반응에 있어서 산화제와 환원제의 화학양론비가 연소반응 중 열에너지를 제어하는데, 최대에너지는 일반적으로 환원제:산화제의 비율이 약 1:1인 조건에서 얻어질 수 있고, 상기 환원제:산화제의 비율은, 예를 들어, 약 1:1, 약 2:1, 약 3:1, 약 1:2, 또는 약 1:3 등의 비율도 가능하며, 상기 비율은 1:1인 것이 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 조건에서 발열량이 커서 연소반응이 잘 일어나고, 연소과정만으로도 최종 목적의 결정상을 얻기에 적합한 것으로 알려져 있다.

[0045] 전구체 제조를 위한 출발 물질의 원료로는 증류수와 함께 환원제이자 연료로서, 예를 들어, 요소(urea), 글리신(glycine), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid) 등을 사용하며, 산화제로서는, 예를 들어, 금속 질산염(metal nitrate) 및 질산에 녹인 금속산화물을 사용한다. 산화제와 환원제를 증류수에 혼합하여 용해시킨 후 가열하면 수분이 증발하면서 점차 젤(gel) 형태로 변한 뒤 용액 중의 NO₃가 연료로부터 분해된 가연성 기체와 급격한 발열반응을 하여 자가 연소반응 후에 생성된 연소 잔여물은 그 자체가 결정성이 뛰어나며, 간단한 하소 공정을 통하여 특성이 우수한 분말을 얻을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광체 분말을 하소하는 단계는 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있으며, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 600℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 하소 온도는 약 100℃ 내지 약 600℃, 약 100℃ 내지 약 550℃, 약 100℃ 내지 약 500℃, 약 100℃ 내지 약 450℃, 약 100℃ 내지 약 400℃, 약 100℃ 내지 약 350℃, 약 100℃ 내지 약 300℃, 약 100℃ 내지 약 250℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 150℃ 내지 약 550℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 250℃ 내지 약 450℃, 또는 약 300℃ 내지 약 400℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지르코늄 산화물 형광체의 제조 방법은, 상기 어닐링 온도 또는 상기 RE 이온의 함량에 따라 상기 형광체 분말의 발광 강도 및 색순도가 조절되는 것을 포함할 수 있으며, 상기 어닐링은 약 600℃ 내지 약 1,200℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 어닐링 온도는 약 600℃ 내지 약 1,200℃, 약 600℃ 내지 약 1,100℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 950℃, 약 600℃ 내지 약 900℃, 약 600℃ 내지 약 850℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 600℃ 내지 약 750℃, 약 600℃ 내지 약 700℃, 약 600℃ 내지 약 650℃, 약 650℃ 내지 약 1,200℃, 약 700℃ 내지 약 1,100℃, 약 750℃ 내지 약 1,000℃, 약 800℃ 내지 약 950℃, 또는 약 850℃ 내지 약 900℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 방법에 의하여 제조되고, 하기 화학식 1로서 표시되는, 지르코늄 산화물 형광체 분말을 제공한다:

[0049] [화학식 1]

[0050] $Zr_{1-x}O_2 \cdot xRE^{3+}$;

[0051] 상기 화학식 1에 있어서, RE는 Eu, Tb, Dy, Ce, Er, Yb, Pr, Nd, Sm, 또는 Ho이며, $0 < x \leq 0.3$ 임.

- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1의 RE는 상기 지르코늄 산화물 형광체 분말의 활성제로서 사용되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 정방정계, 입방정계, 단사정계, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 결정구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 도 4에 나타낸 바와 같이, ZrO_2 는 상온 내지 약 $1,100^\circ C$ 에서는 단사정계, 약 $1,100^\circ C$ 내지 약 $2,370^\circ C$ 에서는 정방정계, 약 $2,370^\circ C$ 이상에서 입방정계 결정구조를 갖는 동질다형체(同質多形體)로서 존재한다. 그러나, MgO , Y_2O_3 , 또는 CaO 등과 같은 산화물을 일정 비율 혼합시키면 상온에서 불안정한 정방정계 또는 입방정계 결정구조를 가지는 ZrO_2 상을 안정화할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 상온에서 정방정계의 결정구조를 가질 때는 부분 안정화 ZrO_2 , 또는 입방정계의 결정구조를 가질 때는 완전안정화 ZrO_2 라 한다.
- [0055] 한편, ZrO_2 의 에너지 띠 간격은 진공 자외선 영역에 놓이므로 근자외선을 쏘이면 ZrO_2 는 상기 광을 투과하며, 상기 물질에 첨가된 불순물 이온이 흡수한다. 3가 란타늄 양이온 중에 Eu^{3+} 이온을 첨가하면, 상기 이온의 전이(charge transfer state)에 의해 흡수하고, Tb^{3+} 이온을 첨가하면, 상기 이온의 f-d 전이($4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$)가 자외선을 흡수한다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 적색, 녹색, 청색, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 발광을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 형광체 분말의 활성제로서, Eu^{3+} 이온을 첨가할 경우 적색 형광체의 특성을 나타내며, Tb^{3+} 이온을 첨가할 경우 녹색 형광체 특성을 나타내고, Dy^{3+} 이온을 첨가할 경우 청색 형광체 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 형광체 분말을 혼합함으로써 백색광을 구현할 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 지르코늄 산화물 형광체 분말은 상기 RE 이온의 함량이 증가할수록 상기 형광체 분말의 결정 크기 및 입자 크기는 감소되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광체 분말의 입자 크기는 약 15 nm 내지 약 150 nm인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 입자 크기는 약 15 nm 내지 약 150 nm, 약 15 nm 내지 약 125 nm, 약 15 nm 내지 약 100 nm, 약 15 nm 내지 약 90 nm, 약 15 nm 내지 약 80 nm, 약 15 nm 내지 약 70 nm, 약 15 nm 내지 약 60 nm, 약 15 nm 내지 약 50 nm, 약 15 nm 내지 약 45 nm, 약 15 nm 내지 약 40 nm, 약 15 nm 내지 약 35 nm, 약 15 nm 내지 약 30 nm, 약 15 nm 내지 약 25 nm, 약 15 nm 내지 약 20 nm, 약 20 nm 내지 약 100 nm, 약 25 nm 내지 약 80 nm, 약 30 nm 내지 약 60 nm, 약 35 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 40 nm 내지 약 45 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광체 분말은 첨가제로서 Al^{3+} 또는 La^{3+} 를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 첨가제는 상기 형광체 분말의 발광 효율 향상을 위한 증감제로서의 역할을 수행하는 것일 수 있으며, 따라서, 상기 형광체 분말이 상기 첨가제를 포함함으로써 발광 효율이 향상될 수 있다.
- [0060] 형광체는 일반적으로 외부 에너지를 흡수하는 모체(host lattice)와 모체로부터의 에너지 전달을 통해 빛을 발생시키는 활성제(activator)로 구성되는데, 이들 활성제의 역할은 발광 과정에 관여하여 에너지 준위를 결정하고 빛의 파장을 결정하므로 발광 효율에 큰 영향을 미친다. 모체는 활성제를 격자 내에 고정시켜 주는 역할을 함과 동시에 여기원으로부터 대부분의 에너지를 흡수하여 활성제로 에너지를 전달해주는 역할을 한다. 또한, 효과적인 에너지 전달로 발광 효율을 높이기 위해 증감제(sensitizer)를 첨가하기도 한다. 그러나, 과도한 증감제의 첨가는 오히려 형광체 내부의 루미네선스 킬러(luminescence killer)로 작용하게 되어 발광 효율을 낮출 수가 있다.
- [0061] 형광체의 발광은 도 3에서 나타낸 바와 같이 네 단계를 통해 이루어진다; 1 단계: 모체가 여기 원으로부터 에너지 흡수(absorption); 2 단계: 모체 중심에 있는 전자의 여기(excitation); 3 단계: 여기 상태의 완화(relaxation) 및 활성제 중심으로의 에너지 전달; 및 4 단계: 기저 상태로의 전이에 의한 발광(emission).

[0062] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] **[실시예]**

[0064] 본 실시예에 따라 $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ (RE = Eu, Tb, 또는 Dy)로서 표시되는 형광체를 합성하여 그 특성을 분석하였다. 우선, $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ 형광체의 제조에 대한 일 실시예를 개괄적으로 설명하면 하기와 같다.

[0065] $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ (RE = Eu, Tb, 또는 Dy) 형광체 분말을 제조하기 위한 출발물질로서 지르코늄 옥사이드(IV) 질산염 [$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, 98%, High Purity Chemical], 유로퓸(III) 옥사이드 [Eu_2O_3 , 99.9%, High Purity Chemical], 테르븀(III) 질산염 [$Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 99.9%, High Purity Chemical], 디스프로슘(III) 질산염 [$Dy(NO_3)_3 \cdot xH_2O$, 99.9%, High Purity Chemical], 알루미늄(III) 질산염 [$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99.9%, High Purity Chemical], 란탄(III) 질산염 [$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, Kanto Chemical], 및 구연산 [$C_3H_4(OH)(COOH)_3$, 99.5%, Duksan Pure Chemical]을 사용하였다.

[0066] **1. 혼합 질산염 수용액 제조**

[0067] 용액연소법을 이용한 $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ (RE=Eu, Tb, 또는 Dy) 형광체 분말 제조를 위해 산화제로 쓰이는 질산염의 제조과정을 도 2에 나타내었다. 설계된 조성에 따라 Eu_2O_3 분말을 칭량한 후 질산(HNO_3 , 60%, PFP, Osaka, Japan)이 들어있는 준비된 비커에 천천히 넣어 용해시켰다. $Tb(NO_3)_3$ 또는 $Dy(NO_3)_3$ 의 경우에는, 질산염으로 만들어진 시약을 사용하였다. 상기 용해시킨 용액은 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, 150℃의 열을 가하여 질산염을 제조하였다. 상기 제조된 질산염을 증류수에 용해시켜 $Eu(NO_3)_3$ 수용액을 제조하였다.

[0068] **2. 전구체 제조 및 용액연소법을 이용한 $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ (RE = Eu, Tb, 또는 Dy) 형광체 분말의 합성**

[0069] 도 1은 본 실시예에 따른 용액연소법을 이용한 $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ (RE = Eu, Tb, 또는 Dy) 형광체 분말의 합성 과정을 나타내었다. 연소 합성 반응에 있어서 산화제와 환원제의 화학양론비가 중요한 영향을 미치기 때문에 본 실시예에서는 환원제인 구연산(citric acid)과 질산염(산화제)의 비율을 1:1 조건으로 하였다. 증류수에 설계된 조성에 따라 칭량한 $ZrO(NO_3)_2$ 분말을 첨가하고 10 분 동안 교반기(stirrer)를 이용하여 완전히 용해시켰다. 또한, 증류수에 칭량한 $Eu(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, 또는 $Dy(NO_3)_3$ 를 첨가한 후 10 분 동안 용해시켰다. 상기 수득한 두 수용액을 혼합하여 혼합 질산염 수용액을 제조하였다. 상기 혼합 질산염 수용액과 구연산(citric acid) 수용액을 혼합하고, 상기 혼합 수용액을 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, 교반하여 열(150℃ 내지 350℃)을 가하였다. 일정시간이 지나 증류수가 모두 증발되고 제조된 전구체는 겔(gel)의 형태를 띠게 되며, 이후에 산화·환원반응을 통해 분말을 합성하였다.

[0070] 상기 합성된 분말은 불순물의 제거 및 반응하지 않은 일부 전구체를 반응시키기 위해 300℃에서 4 시간 동안 하소(calcination) 처리한 후 다양한 온도(700℃ 내지 1,100℃)에서 어닐링(annealing)하였다. 5 °C/min의 승온 속도로 어닐링 온도까지 가열하였으며, 상기 온도에서 4 시간 동안 유지한 후, 상온까지 로냉하였다.

[0071] 희토류 금속 이온 첨가에 따른 발광 특성의 변화를 연구하기 위해 ZrO_2 에 3 종류의 희토류 금속(RE = Eu, Tb, 또는 Dy)을 첨가한 $Zr_{1-x}O_2:xRE^{3+}$ 형광체 분말을 합성하였고, 상기 희토류 금속들의 각 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

화학식	RE ³⁺ 의 양 (x mol)
Zr _{1-x} O ₂ :xEu ³⁺	0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13
Zr _{1-x} O ₂ :xTb ³⁺	0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13
Zr _{1-x} O ₂ :xDy ³⁺	0.0001, 0.0005, 0.0007, 0.001, 0.005, 0.01

또한, Zr_{1-x}O₂:xEu³⁺ 조성을 갖는 형광체 분말의 경우, 발광 특성이 가장 우수했던 시편(x = 0.11 mol)에 다양한 함량의 Al³⁺을 첨가하여 Zr_{0.89-x}O₂:0.11Eu³⁺, xAl³⁺ 시편을 제조하였고, Al³⁺ 이온의 함량을 0.04 mol로 고정시킨 후 Eu³⁺ 이온의 함량을 변화시켜 Zr_{0.96-x}O₂:0.04Al³⁺, xEu³⁺ (0.05 ≤ x ≤ 0.13) 형광체 분말을 합성하였으며, Zr⁴⁺ 대신에 La³⁺를 치환한 Zr_{0.89-x}La_xO₂:0.11Eu³⁺ (0.05 ≤ x ≤ 0.5) 형광체 분말을 합성하였다.

[표 2]

화학식	① Al ³⁺ , ② Eu ³⁺ , 또는 ③ La ³⁺ 의 양 (x mol)
① Zr _{0.89-x} O ₂ :0.11Eu ³⁺ , xAl ³⁺	0.015, 0.02, 0.04, 0.06
② Zr _{0.96-x} O ₂ :0.04Al ³⁺ , xEu ³⁺	0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.13
③ Zr _{0.89-x} La _x O ₂ :0.11Eu ³⁺	0.05, 0.1, 0.3, 0.5

3. Zr_{1-x}O₂:xRE³⁺ (RE=Eu, Tb, 또는 Dy) 형광체 분말의 특성평가

상기 제조한 Zr_{1-x}O₂:xRE³⁺ 형광체 분말의 결정성과 결정구조를 조사하기 위하여 XRD(X-ray diffractometer; Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 전압 = 40 kV, 전류 = 100 mA, target = Cu Kα₁, 주사범위(2θ) = 20° 내지 80°, scan speed = 10°/min, step size = 0.04°, slit = 10 mm 하에서 XRD 실험을 실시하였다. XRD 결과와 셰르(Scherre's) 방정식을 이용하여 결정(crystallite) 크기(D)를 계산하였으며, 셰르 방정식은 하기 식 1과 같다:

[식 1]

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta};$$

상기 식 1에서, λ는 Cu Kα₁ 방사선에 의한 X-선의 파장(1.541 Å), θ는 회절각, B는 2θ에서의 반치폭(FWHM: full width at the half-maximum)이다.

스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 상기 분말의 표면에 백금을 코팅한 후 FE-SEM(field emission scanning electron microscope; Hitachi S4700)을 사용하여 제조한 형광체 분말의 크기와 형상을 분석하였다. 가속 전압은 10 kV 내지 20 kV이었고, 작동 거리(working distance)는 10 mm 내지 15 mm이었다.

상기 제조한 형광체 분말의 발광(photoluminescence) 특성을 분석하기 위해 분광형광계(spectrofluorometer; QM-4/2005SE, PTI, USA)를 사용하였다. 광원은 75 W 제논(Xe) 램프를 사용하였으며, 상기 광원으로부터 나온 여기원은 여기 모노크로메이터(excitation monochromator; standard ruled 1,200 line/mm blazed at 300 nm)에 의해 UV 영역의 단일파장으로 변환되어 형광체 분말 시료에 조사하였다. 여기원으로 인해 발생한 시료의 발광 스펙트럼은 발광 모노크로메이터(emission monochromator; standard ruled 1,200 line/mm blazed at 400 nm)를 거쳐 광증배관(photomultiplier tube)에 의해 검출되었다. 모든 형광체 분말 시료의 발광 스펙트럼은 직경 1

cm의 고체 시료 홀더를 사용하여 상온에서 얻었으며, 입사광과의 각을 45° 로 고정하여 측정하였다.

[0084] 실시예 1: $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체

[0085] 1-1. Eu^{3+} 이온의 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체

[0086] $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 상기 기재한 제조 과정과 같이, 질산염 $ZrO(NO_3)_2$ 수용액 및 $Eu(NO_3)_3$ 수용액을 산화제로 사용하였고, 구연산(citric acid) 수용액을 환원제로 사용하였다. 본 실시예에서는 활성제로 첨가한 상기 표 1에 따른 Eu^{3+} 이온의 함량 별 상기 형광체의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 분석하였다.

[0087] 1-2. $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조

[0088] 용액연소법으로 합성한 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 분말의 결정 구조를 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5는 다양한 Eu^{3+} 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 나타낸다. Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.05 mol 내지 0.11 mol일 때 정방정계 결정구조를 가지고 있었으며, Eu^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 정방정성이 감소하는 것을 확인하였다. Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.13 mol인 시편은 입방정계 결정구조를 가졌다. 이에 의해, 본 실시예에서 활성제로 첨가한 Eu_2O_3 는 상온에서 ZrO_2 의 결정구조가 정방정계 결정구조를 갖도록 하는 부분안정화 물질임을 확인할 수 있었다.

[0089] 또한, 도 5를 참조하면, $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 주 피크인 (0 1 1)은 Eu^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 2θ 가 30.11° 에서 30° 로 이동하였다. 이것은 첨가한 Eu^{3+} 의 이온 반경(0.947 Å)이 Zr^{4+} 의 이온 반경(0.84 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문에 격자상수가 증가되며, 저각으로 이동한 것으로 보인다.

[0090] 웨르 방정식과 XRD의 주 피크인 (0 1 1)과 (1 1 2) 피크들을 이용하여 결정(crystallite) 크기를 산출하였다. 산출한 결과, Eu^{3+} 이온의 첨가량이 각각 0.05 mol, 0.07 mol, 0.09 mol, 0.11 mol, 및 0.13 mol일 때, 결정 크기는 각각 21.8 nm, 21.6 nm, 20.1 nm, 18.4 nm, 및 16.5 nm이었다. 상기 결과로부터 Eu^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0091] 1-3. $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조

[0092] 900 °C에서 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 6의 (a) 내지 (e)에 나타내었다(스케일 바: 50 nm). 도 6의 (a) 내지 (e)는 Eu^{3+} 의 함량이 각각 (a) 0.05 mol, (b) 0.07 mol, (c) 0.09 mol, (d) 0.11 mol, 및 (e) 0.13 mol일 때, 상기 형광체들의 FE-SEM 이미지이다. 상기 합성된 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체 분말은 서로 응집된 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. 이는, 액상 합성법은 개개 입자의 응집경향이 강하다는 특징이 있기 때문이다. Eu^{3+} 이온의 함량이 0.05 mol 내지 0.09 mol일 때, 상기 분말의 크기는 약 38 nm이었고, Eu^{3+} 이온의 함량이 0.11 mol 내지 0.13 mol일 때, 상기 분말의 크기는 약 35 nm로서, Eu^{3+} 이온의 함량이 증가함에 따라 분말 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0093]

1-4. $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성

[0094]

제조한 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 흡수 파장 영역 및 여기 강도를 알아보기 위해 최대의 발광 강도 파장인 604 nm에서 여기 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 7에 나타내었다. 200 nm 내지 350 nm의 영역에서 여기 밴드가 존재하였고, 상기 여기 밴드는 O^{2-} 의 2p 상태에서 Eu^{3+} 의 여기 상태로 전하 전이(charge transition)에 기인하는 Eu-O 전하 전이에 의한 것으로 보인다. 또한, 상기 여기 밴드 이외에 361 nm, 384 nm, 393 nm, 414 nm, 및 465 nm에서 여기 피크가 관찰되었는데, 이는 각각 Eu^{3+} 이온의 f-f 전이에 의한 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, 및 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 흡수 전이에 기인한다. 여기서, Eu^{3+} 이온의 함량이 0.11 mol일 때 흡수 전이 강도가 가장 강했다.

[0095]

393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼 결과를 도 8에 나타내었다. 모든 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말에서 강한 발광 피크를 550 nm 내지 750 nm에서 볼 수 있었다. 590 nm, 604 nm, 650 nm, 및 710 nm에 존재하는 발광 피크는 각각 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 및 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 기인한다. $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말에서 Eu^{3+} 의 발광 기구를 도 9에 나타내었다. $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 모체에서 흡수한 에너지를 Eu^{3+} 이온으로 전달하여 적색 발광이 나타난 것으로 생각된다. 본 실시예에서 제조된 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 강도는 Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.11 mol일 때 가장 컸으며, Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.13 mol 이상일 때 발광 강도가 급격히 감소하였으며, 이는 농도 소광(concentration quenching)에 의한 것으로 생각된다. 농도 소광 현상을 도 10에 나타내었다.

[0096]

일반적으로 모체에 첨가되는 활성제의 함량이 증가할수록 발광 강도가 증가한다. 그러나 활성제의 첨가량이 일정량 이상을 초과하게 되면 활성제간의 거리가 상대적으로 근접하게 된다. 모체에 흡수된 에너지가 활성제에 전달되어 여기된 후, 다시 기저상태로 돌아오면서 빛을 방출하는 형광체 분말의 특성을 고려할 때, 활성제에서 방출되는 빛 에너지는 근접한 위치에 있는 활성제로 전달되어 빛 에너지가 흡수된다. 이러한 현상이 일어나게 되면, 빛 에너지가 손실되어 발광 효율이 낮아지게 된다. Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.13 mol 이상 일 때 발광 강도가 감소하는 다른 가능성은 Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.13 mol일 때 결정구조가 정방정계에서 입방정계로 바뀌었기 때문이라고 생각된다.

[0097]

또한, 발광 강도를 더욱 높이기 위해, 가장 발광 강도가 큰 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말을 합성한 후 다양한 온도에서 어닐링하여, 어닐링온도가 발광 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

[0098]

도 11은 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 색좌표계 결과이다. Eu^{3+} 의 함량이 각각 0.05 mol($\triangle$), 0.07 mol($\circ$), 0.09 mol($\square$), 0.11 mol($\diamond$), 및 0.13 mol($\star$)일 때 색좌표는 각각 (0.554, 0.372), (0.567, 0.370), (0.573, 0.371), (0.581, 0.370), 및 (0.560, 0.373)인 것을 확인할 수 있었으며, Eu^{3+} 의 함량이 0.11 mol일 때 X축 값이 가장 크고, Y축 값이 가장 작은 것을 확인하였다. 이것은 0.11 mol일 때, 색순도가 가장 우수함을 의미한다.

[0099]

2-1. 어닐링 온도에 따른 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체

[0100]

$Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 조성을 갖는 형광체 분말 중 발광 특성이 가장 우수했던 시편($x=0.11$ mol)의 어닐링 온도 별 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 결정구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 조사하기 위하여 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체

분말을 각각 850℃, 900℃, 및 950℃에서 4 시간 동안 어닐링하여 그 결과를 분석하였다.

2-2. $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조

어닐링 온도 별 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 결정성 및 결정구조를 관찰하기 위하여 850℃, 900℃, 및 950℃에서 각각 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 XRD 결과를 도 12에 나타내었다. 850℃, 900℃, 또는 950℃에서 각각 어닐링한 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 의 조성을 갖는 형광체 분말 모두 정방정계 결정구조를 가지고 있었다. 또한, 어닐링 온도가 증가함에 따라 회절 피크의 강도가 증가되는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 결정성의 향상과 결정의 크기가 증가되는 것을 의미한다. 셰르 방정식과 XRD의 주 피크인 (0 1 1) 및 (1 1 2) 면에 해당하는 피크를 이용하여 결정 크기를 계산한 결과, 850℃, 900℃, 및 950℃에서 각각 어닐링한 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 결정 크기는 각각 17.5 nm, 18.3 nm, 및 20.3 nm였다.

2-3. $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조

도 13의 (a) 내지 (c)는 각각 (a) 850℃, (b) 900℃, 및 (c) 950℃에서 어닐링한 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 FE-SEM 사진이다(스케일 바: 500 nm). 각각 850℃, 900℃, 및 950℃에서 어닐링한 상기 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 평균 크기는 각각 약 27 nm, 약 29 nm, 및 약 33 nm의 크기를 가졌다. 상기 어닐링 온도가 증가함에 따라 분말의 크기 또한 커지는 것을 확인할 수 있었다. 상기 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말은 응집되어있는 것을 확인할 수 있었고, 이는 액상 합성법의 단점인 개개 입자들 간에 응집력이 크기 때문에 응집된 것으로 판단된다.

2-4. $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성

393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 어닐링 온도 별 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 도 14에서 나타내었다. 상기 모든 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크가 각각 590 nm, 604 nm, 650 nm, 및 710 nm에서 관찰되었다. $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 발광 특성 결과에서와 마찬가지로, 뾰족한 피크 형태의 전형적인 Eu^{3+} 의 적색 발광을 보였다. 어닐링 온도 별 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의한 발광 강도는 어닐링 온도가 850℃에서 900℃로 증가함에 따라 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (604 nm) 전이에 의한 발광 강도가 크게 증가하였으나, 950℃에서는 발광 강도가 약간 감소하는 것을 볼 수 있었다(도 14의 삽입도). 어닐링 온도가 850℃에서 900℃까지 증가함에 따라 결정성의 향상에 의해 발광 강도가 증가되었으나, 900℃ 이상의 어닐링 온도에서 발광 강도가 감소한 이유는 FE-SEM 사진에서 볼 수 있듯이 액상법으로 합성했을 때 개개 입자들의 응집 성향이 크기 때문이다. 따라서, $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말을 900℃보다 높은 950℃에서 어닐링 처리를 할 때는 활성화에너지가 더욱 커졌기 때문에 분말들 사이에 응집이 많이 되어 발광 강도가 감소된 것으로 사료된다.

실시예 2: 첨가제를 넣은 지르코니아 형광체

1-1. $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} 형광체

[0109] 본 실시예에서는, 첨가제에 따른 형광체의 특성을 분석하기 위해 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 조성을 갖는 형광체 분말 중 발광 특성이 가장 우수했던 시편($x=0.11$ mol)에 상기 표 2에 따른 함량 별로 Al^{3+} 가 첨가된 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0 \leq x \leq 0.060$)의 조성을 갖는 형광체 분말을 제조하여 상기 Al^{3+} 첨가량에 따른 형광체 분말의 결정구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 조사하였다.

[0110] **1-2. $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} 형광체 분말의 결정 구조**

[0111] $900^\circ C$ 에서 어닐링한 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 XRD 결과를 도 15에 나타내었다. Al^{3+} 가 첨가되지 않은 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말 및 Al^{3+} 가 첨가된 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0.015 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말은 모두 정방정계 결정구조를 가지고 있었다. 또한, Al^{3+} 의 첨가량이 증가함에 따라 XRD 피크의 강도가 현저히 낮아졌다. 이는 첨가된 Al^{3+} 가 결정성에 나쁜 영향을 끼치기 때문이다. 셰르 방정식과 XRD의 주 피크인 (0 1 1) 및 (1 1 2) 등을 이용하여 결정 크기를 계산한 결과, Al^{3+} 의 함량이 각각 0 mol, 0.015 mol, 0.02 mol, 0.04 mol, 및 0.06 mol인 시편의 결정 크기는 각각 14.5 nm, 14.4 nm, 14.3 nm, 14.2 nm, 및 13.6 nm이었다. 따라서 Al^{3+} 의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소함을 알 수 있었다.

[0112] **1-3. $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} 형광체 분말의 미세 구조**

[0113] $900^\circ C$ 에서 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 16의 (a) 내지 (e)에 나타내었다(스케일 바: 500 nm). 도 16의 (a) 내지 (e)는 Al^{3+} 의 첨가량이 각각 (a) 0 mol, (b) 0.015 mol, (c) 0.02 mol, (d) 0.04 mol, 또는 (e) 0.06 mol일 때, 상기 형광체의 FE-SEM 이미지이다. $900^\circ C$ 에서 어닐링하였을 때, Al^{3+} 이온이 첨가되지 않은 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 크기는 약 35 nm이었고, Al^{3+} 이온이 첨가된 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0.015 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 크기는 약 27 nm이었다. 따라서, Al^{3+} 이온의 첨가량이 증가하면서 형광체 분말의 크기가 점점 감소하는 경향을 보였다. 이는 Al^{3+} 의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소하는 경향과 관련이 있는 것으로 보인다.

[0114] **1-4. $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} 형광체 분말의 발광 특성**

[0115] 393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼 결과를 도 17에 나타내었다. $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크를 각각 590 nm, 604 nm, 650 nm, 및 710 nm에서 볼 수 있었다. $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} 형광체 분말과 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 형광체 분말의 발광 피크는 동일한 위치에 있음을 나타낸다. 즉, Al^{3+} 이온은 발광 피크의 위치에 영향을 끼치지 않음을 의미한다. 또한, Al^{3+} 이온이 첨가되지 않은 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말보다 Al^{3+} 이온이 첨가된 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0.015 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 발광 강도가 우수함을 확인할 수 있었다. 그러므로, Al^{3+} 이온이 모체에서 활성제로 에너지를 전달하는 중간 매개체로서 역할을 한 것으로 보인다. Al^{3+} 이온의 함량이 0.04 mol일 때 가장 큰 발광 강도를 나타냈다.

[0116] 393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{0.89-x}O_2:0.11Eu^{3+}$, xAl^{3+} ($0 \leq x \leq 0.060$) 형광체 분말의 색좌표계 결과를 도 18에 나타내었다. Al^{3+} 의 함량이 각각 0 mol($\triangle$), 0.015 mol($\circ$), 0.02 mol($\square$), 0.04 mol($\diamond$), 및 0.06 mol($\star$)일 때 색좌표의 값이 각각 (0.545, 0.373), (0.567, 0.372), (0.568, 0.372), (0.572, 0.373), 및 (0.567, 0.372)인 것을 확인할 수 있었으며, Al^{3+} 이온의 함량이 0.04 mol일 때 X축 좌표의 값이 가장 큰 것을 확인했다. 이것은 Al^{3+} 의 함량이 0.04 mol일 때, 색순도가 가장 우수함을 의미한다.

[0117] **2-1. $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} 형광체**

[0118] $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} ($0.05 \leq x \leq 0.13$)의 조성을 갖는 형광체 분말 제조를 통해 Eu^{3+} 의 함량 별 특성을 확인하였다. 상기 $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} 분말을 상기 표 2에 따른 Eu^{3+} 이온의 함량 별로 제조하여 상기 Eu^{3+} 의 함량에 따른 형광체 분말의 결정구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 조사하였다.

[0119] **2-2. $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} 형광체 분말의 결정 구조**

[0120] 900°C에서 어닐링한 $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 XRD 결과를 도 19에 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 함량이 0.05 mol일 때 정방정계 결정구조의 ZrO_2 상을 가지고 있었으며, Eu^{3+} 이온의 함량이 증가하면서 입방정계 결정구조의 ZrO_2 상과 가까워지는 경향을 보였다. 또한, $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 주 피크인 (0 1 1)은 Eu^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 2θ 가 29.96° 에서 29.8° 로 이동하였다. 이것은 첨가한 Eu^{3+} 의 이온 반경(0.947 Å)이 Zr^{4+} 의 이온 반경(0.84 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문에 격자상수가 증가되며, 저각으로 이동한 것으로 보인다. XRD의 주 피크인 (0 1 1), (1 1 2)를 이용하여 2θ 값 크기를 계산한 결과, Eu^{3+} 활성체의 함량이 각각 0.05 mol, 0.07 mol, 0.09 mol, 0.11 mol, 및 0.13 mol 인 시편의 결정 크기는 각각 15.2 nm, 15.1 nm, 14.4 nm, 14.2 nm, 및 14.1 nm이었다. 따라서, Eu^{3+} 의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소함을 확인할 수 있었다.

[0121] **2-3. $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} 형광체 분말의 미세 구조**

[0122] 900°C에서 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 20의 (a) 내지 (e)에 나타내었다(스케일 바: 500 nm). Eu^{3+} 이온의 첨가량이 각각 (a) 0.05 mol, (b) 0.07 mol, (c) 0.09 mol, (d) 0.11 mol, 및 (e) 0.13 mol일 때, 형광체 분말의 크기가 각각 33.3 nm, 31.3 nm, 25 nm, 23.8 nm, 및 22.7 nm로 점점 감소하는 것을 확인하였다.

[0123] **2-4. $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} 형광체 분말의 발광 특성**

[0124] 393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼 결과를 도 21에 나타내었다. $Zr_{0.96-x}O_2:0.04Al^{3+}$, xEu^{3+} ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크를 각각 590 nm, 604 nm, 650 nm, 및 710 nm에서 볼 수 있었다. Eu^{3+} 의 이온 함량이 0.09 mol일 때, 가장 발광 강도가 높은 것을 확인할 수 있었

다.

[0125]

도 22는 Al^{3+} 이온을 첨가하지 않은 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xEu}^{3+}$ 의 조성을 갖는 형광체 분말과 $\text{Zr}_{0.85}\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$, 0.04Al^{3+} 의 조성을 갖는 형광체 분말의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 에 기인하는 발광 강도를 비교한 결과이다. Al^{3+} 이온을 첨가하지 않은 Eu^{3+} 이온의 0.11 mol 함량의 발광 강도 보다 $\text{Zr}_{0.96-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}$, xEu^{3+} 형광체 분말의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 에 기인하는 발광 강도를 나타내었다. 도 22는 Al^{3+} 이온을 첨가하지 않은 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xEu}^{3+}$ 형광체 분말보다 $\text{Zr}_{0.96-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}$, xEu^{3+} 형광체 분말의 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 에 기인하는 발광 강도가 훨씬 큰 것을 보여주고 있다. 따라서 Al^{3+} 는 발광 강도를 증대시키고, 최대 발광 강도를 보이는 Eu^{3+} 이온의 함량을 낮추는 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

[0126]

3-1. $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ 형광체

[0127]

본 실시예에서는, $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xEu}^{3+}$ 조성을 갖는 형광체 분말 중 발광 특성이 가장 우수했던 시편($x=0.11$ mol)에 상기 표 2에 따른 함량 별로 Zr^{4+} 대신에 La^{3+} 를 치환한 $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)의 조성을 갖는 형광체 분말을 제조하여 상기 La^{3+} 함량에 따른 형광체 분말의 결정구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 조사하였다.

[0128]

3-2. $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조

[0129]

900℃에서 4 시간 동안 어닐링한 $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체 분말의 XRD 결과를 도 42에 나타내었다. La^{3+} 이온의 함량이 0 mol 내지 0.3 mol일 때 정방정계 결정구조를 가지고 있었으며, La^{3+} 이온의 함량이 0.5 mol일 때 입방정계 결정구조를 가지고 있었다. 따라서, $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체 분말은 정방정계 또는 입방정계 결정구조로서 La^{3+} 이온에 의해 안정화 되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말의 주 피크인 (0 1 1)은 La^{3+} 이온의 함량이 0 mol로부터 0.3 mol까지 증가함에 따라 2θ 가 30.04°에서 28.04°로 크게 이동하였다. 이것은 첨가한 La^{3+} 의 이온 반경(1.032 Å)이 Zr^{4+} 의 이온 반경(0.84 Å)에 비해 상대적으로 크므로 격자상수가 증가되었기 때문인 것으로 보인다.

[0130]

XRD의 주 피크인 (0 1 1), (1 1 2), (1 1 1), 및 (2 2 0)을 이용하여 결정 크기를 계산한 결과, La^{3+} 의 함량이 각각 0 mol, 0.05 mol, 0.1 mol, 0.3 mol, 및 0.5 mol인 시편의 결정 크기는 각각 14.5 nm, 12.6 nm, 10.9 nm, 12.5 nm, 및 22.3 nm이었다. 따라서 La^{3+} 증감제의 첨가량이 증가함에 따라 첨가량이 0.1 mol까지는 결정 크기가 감소하였다가, 0.3 mol 및 0.5 mol일 때는 결정 크기가 커지는 경향을 보였다.

[0131]

3-3. $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조

[0132]

900℃에서 4 시간 동안 어닐링한 $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 43의 (a) 내지 (e)에 나타내었다(스케일 바: 500 nm). La^{3+} 이온의 함량이 각각 (a) 0 mol, (b) 0.05 mol, (c) 0.1 mol, (d) 0.3 mol, 및 (e) 0.5 mol일 때, 형광체 분말의 크기가 각각 31.2 nm, 29.4 nm, 26.3 nm, 28.7 nm, 및 45.4 nm이었다. La^{3+} 이온의 함량이 증가함에 따라 형광체 분말의 크기가 감소하였다가, La^{3+} 이온의 첨가량이 0.3 mol 이상일 때 분말의 크기가 증가하는 경향을 나타냈다.

[0133] **3-4. $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11Eu^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성**

[0134] 393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼 결과로도 44에 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크를 각각 590 nm, 604 nm, 650 nm, 및 710 nm에서 확인할 수 있었다. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 의 전이에 의한 발광 강도의 경우 La^{3+} 의 함량이 0.1 mol일 때 가장 강하였다. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 의 전이에 기인하는 발광 강도는 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (1) 및 $D_0 \rightarrow ^7F_2$ (2)의 전이로 구분하였다. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (1)의 전이에 의한 발광피크 위치는 La^{3+} 가 첨가되지 않았을 때 604 nm에서 La^{3+} 가 0.5 mol일 때 611 nm로 이동하였다. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (2)의 전이에 의한 발광피크 위치는 La^{3+} 의 치환량이 0.05 mol일 때 631 nm에서 La^{3+} 첨가량이 0.5 mol일 때 625 nm로 이동하였다. 이러한 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (1), 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (2)에 기인하는 전이들이 색순도에 큰 영향을 주는 것으로 보인다. La^{3+} 치환량이 증가할수록 $Zr_{1-x}O_2:xEu^{3+}$ 의 조성을 갖는 형광체 분말의 발광 특성 현상에서 $La_{2-x}O_3:xEu^{3+}$ 의 조성을 갖는 형광체 분말의 발광 특성으로 변화되는 것을 확인할 수 있었다. La^{3+} 의 함량 별 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (1), 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (2)의 전이에 의한 발광 강도를 도 45에 나타내었다.

[0135] 또한, 393 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{0.89-x}La_xO_2:0.11Eu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 형광체 분말의 색좌표 결과를 도 46에 나타내었다. La^{3+} 의 함량이 각각 0 mol(Δ), 0.05 mol($\bigcirc$), 0.1 mol($\square$), 0.3 mol($\diamond$), 및 0.5 mol($\star$)일 때 색좌표의 값이 각각 (0.581, 0.370), (0.619, 0.378), (0.621, 0.376), (0.631, 0.366), 및 (0.640, 0.357)이었다. La^{3+} 의 함량이 0.5 mol일 때 x축 좌표의 값이 가장 컸고, y축 좌표의 값이 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. La^{3+} 의 함량이 증가함에 따라 x축 좌표의 값이 증가됨을 알 수 있으며, 이것은 색순도가 향상됨을 의미한다. 도 46에서 보여준 La^{3+} 함량 별 색순도는 도 45의 결과와 일치하고 있다.

[0136] **실시예 3: $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체**

[0137] **1-1. Tb^{3+} 이온의 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체**

[0138] $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말을 용액연소법으로 합성하기 위해 질산염 $ZrO(NO_3)_2$ 수용액 및 $Tb(NO_3)_3$ 수용액을 산화제로 사용하였고, 구연산(citric acid) 수용액을 환원제로 사용하였다. 본 실시예에서는 활성제로 첨가한 상기 표 1에 따른 Tb^{3+} 이온의 함량 별 상기 형광체 분말의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 분석하였다.

[0139] **1-2. $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조**

[0140] 용액연소법을 이용하여 합성한 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 분말의 XRD 결과를 도 23에 나타내었다. 상기 합성한 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말은 정방정계 결정 구조를 가지고 있었다. $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 주 피크인 (0 1 1)은 Tb^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 2θ 가 30.31° 에서 30.2° 로 이동하였는데, 이는 첨가된 Tb^{3+} 의 이온 반경(0.923 Å)이 Zr^{4+} 의 이온 반경(0.84 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문에 격자상수가 증가되었기 때문인 것으로 보인다. Tb^{3+} 이온의 첨가량이 각각 0.03 mol, 0.05 mol, 0.07

mol, 0.09 mol, 0.11 mol, 및 0.13 mol일 때, 결정 크기는 각각 22.5 nm, 21.9 nm, 19.4 nm, 18.2 nm, 17.2 nm 및 15.9 nm이었다. 상기 결과로부터 Tb^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0141] **1-3. $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조**

[0142] 900℃에서 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 미세 구조를 FE-SEM으로 분석하였으며, 수득한 FE-SEM 결과를 도 24의 (a) 내지 (f)에 나타내었다. 상기 합성한 분말들이 서로 응집된 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 합성된 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 크기는 Tb^{3+} 이온의 첨가량이 각각 (a) 0.03 mol, (b) 0.05 mol, (c) 0.07 mol, (d) 0.09 mol, (e) 0.11 mol, 및 (f) 0.13 mol 일 때 상기 분말의 크기는 각각 31.3 nm, 27.8 nm, 23.8 nm, 20.8 nm, 20 nm, 및 19.2 nm였으며, Tb^{3+} 이온의 함량이 증가함에 따라 분말의 크기가 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0143] **1-4. $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성**

[0144] 도 25는 최대의 발광 강도 파장인 545 nm에서 얻은 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 여기 스펙트럼이다. Tb^{3+} 이온과 O^{2-} 이온 간의 상호작용에 의한 Tb^{3+} 의 전하 이동 밴드(charge transfer band; CTB)로서 220 nm 내지 400 nm 영역에 걸쳐 분포하였다. 또한, Eu^{3+} 의 f-f 전이와는 다르게 Tb^{3+} 이온의 f-d 전이가 일어나며, 5d 전자는 결정장의 영향을 많이 받으므로 주위 결정장에 따라 주 파장의 이동이 많으며 스펙트럼의 폭이 넓다. 따라서, Tb^{3+} 이온의 함량이 0.05 mol일 때 296 nm 피크에 해당하는 여기 강도가 가장 강하게 일어났다. 그 밖에 $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$ (354 nm) 및 $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (380 nm) 전이에 기인하는 여기 스펙트럼을 확인할 수 있었다.

[0145] 도 26은 296 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. Tb^{3+} 이온의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, 및 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 전이에 의해 발광 피크가 각각 489 nm, 545 nm, 587 nm, 및 617 nm에서 존재하였다. 따라서, 뾰족한 형태의 피크를 갖는 전형적인 Tb^{3+} 이온의 녹색 발광을 보여주었다. 상기 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 의 발광 기구를 도 27에 나타내었다. Tb^{3+} 이온의 첨가량이 0.05 mol일 때 가장 큰 발광 강도를 보였으며, 0.07 mol 이상에서 Tb^{3+} 이온의 첨가량이 증가됨에 따라 발광 강도가 감소하였다. 이는 농도 소광 때문이다.

[0146] 도 28은 296 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 색좌표계를 나타낸다. Tb^{3+} 의 이온 첨가량이 각각 0.03 mol($\triangle$), 0.05 mol($\circ$), 0.07 mol($\square$), 0.09 mol($\diamond$), 0.11 mol($\star$), 및 0.13 mol(∇)일 때, 각각 색좌표의 XY축은 각각 (0.384, 0.528), (0.364, 0.552), (0.368, 0.543), (0.369, 0.544), (0.368, 0.536), 및 (0.438, 0.495)인 것을 확인할 수 있었다. $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.01 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말에서 Tb^{3+} 이온의 함량이 0.05 mol일 때 색순도가 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

[0147] **2-1. 어닐링 온도에 따른 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체**

[0148] Tb^{3+} 이온 함량을 상기 실시예에서 가장 우수한 발광 특성을 나타낸 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 함량인 0.05 mol로 고정하여 어닐링 온도 별 상기 형광체 분말의 결정구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 조사하였다. 700℃,

800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃에서 각각 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말을 분석하였다.

2-2. $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조

700℃, 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃에서 각각 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 XRD 결과를 도 29에 나타내었다. 상기 어닐링 온도 별로 제조한 모든 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말은 정방정계 결정 구조를 가지고 있었다. 또한, 어닐링 온도가 증가함에 따라 회절 피크의 강도가 증가되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 결정성의 향상과 결정 크기의 증가를 의미한다. 셰르 방정식과 XRD의 주 피크인 (0 1 1) 및 (1 1 2)들을 이용하여 결정 크기를 계산한 결과, 700℃, 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1100℃에서 각각 어닐링한 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 결정 크기는 각각 12.8 nm, 16.4 nm, 19.4 nm, 30.0 nm, 및 33.6 nm이었다.

2-3. $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조

(a) 700℃, (b) 800℃, (c) 900℃, (d) 1,000℃, 및 (e) 1,100℃에서 각각 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 30의 (a) 내지 (e)에 나타내었다(스케일 바: 500 nm). $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말들이 서로 응집된 형태로 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, 700℃, 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃에서 각각 어닐링한 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 크기는 각각 38.4 nm, 45.4 nm, 50 nm, 55.5 nm, 및 58.8 nm였고, 어닐링 온도가 증가함에 따라 형광체 분말의 크기가 점점 커지는 것을 확인할 수 있었다.

2-4. $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성

296 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 어닐링 온도 별 $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 도 31에 나타내었다. 모든 형광체는 어닐링 온도에 상관없이 Tb^{3+} 이온의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, 및 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 전이에 의해 발광 피크가 각각 489 nm, 545 nm, 587 nm, 및 617 nm에서 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$ 형광체 분말의 발광 강도는 어닐링 온도가 700℃에서 900℃로 증가함에 따라 크게 증가하였으나, 1,000℃ 이상에서는 발광 강도가 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 900℃까지는 결정성 향상으로 인해 발광 강도가 크게 증가하였지만, 1,000℃ 이상에서는 분말들 사이에 응집이 많이 발생하여 발광 강도가 감소한 것으로 보인다.

실시예 4: $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체

1-1. Dy^{3+} 이온의 함량에 따른 $Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ 형광체

$Zr_{1-x}O_2:xTb^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말을 용액연소법으로 합성하기 위해 질산염 $ZrO(NO_3)_2$ 수용액 및 $Dy(NO_3)_3$ 수용액을 산화제로 사용하였고, 구연산(citric acid) 수용액을 환원제로 사용하였다. 본 실시예에서는 활성제로 첨가한 상기 표 1에 따른 Dy^{3+} 이온의 함량 별 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 분석하였다.

[0158]

1-2. $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조

[0159]

도 32에서는, 900℃에서 4시간 동안 어닐링한 $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 분말의 XRD 결과를 나타낸다. Dy^{3+} 이온의 함량이 0.0001 mol, 0.0005 mol, 0.0007 mol, 0.001 mol, 또는 0.005 mol인 $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ 형광체 분말은 단사정계 결정구조 및 정방정계 결정구조의 혼합 결정구조를 가지고 있었다. Dy^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 단사정계 결정구조를 갖는 상은 감소하고, 정방정계 결정구조를 갖는 상이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, Dy^{3+} 이온의 첨가량이 0.01 mol일 때 정방정계 결정구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0160]

쉐르 방정식과 회절 피크들을 이용하여 결정 크기를 계산한 결과, Dy^{3+} 이온의 첨가량이 각각 0.0001 mol, 0.0005 mol, 0.0007 mol, 0.001 mol, 0.005 mol, 및 0.01 mol 일 때, 결정 크기는 각각 27.1 nm, 27.5 nm, 26.5 nm, 25.4 nm, 21.4 nm, 및 20.4 nm이었다. Dy^{3+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 결정 크기가 감소하는 것을 확인하였다.

[0161]

1-3. $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조

[0162]

900℃에서 4 시간 동안 어닐링한 $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 33의 (a) 내지 (f)에 나타내었다(스케일 바: 500 nm). 상기 합성된 $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말의 크기는 Dy^{3+} 이온의 첨가량이 각각 (a) 0.0001 mol, (b) 0.0005 mol, (c) 0.0007 mol, (d) 0.001 mol, (e) 0.005 mol, 및 (f) 0.01 mol일 때 각각 38.4 nm, 35.7 nm, 34.4 nm, 33.7 nm, 33.3 nm, 및 31.2 nm였으며, Dy^{3+} 이온의 함량이 증가함에 따라 분말의 크기가 점점 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0163]

1-4. $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성

[0164]

최대의 발광 강도 파장인 577 nm에서 얻은 $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말의 여기 스펙트럼을 도 34에 나타내었다. 220 nm 내지 310 nm 영역에서 강한 여기 밴드를 확인할 수 있었다. 또한, 상기 여기 피크 이외에 310 nm 내지 500 nm에서 여러 상이한 여기 피크가 관찰되었는데, 이는 Dy^{3+} 이온이 갖는 f-f 전이에 의한 $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{3/2}$ (326 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$ (354 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$ (365 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (388 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ (426 nm), $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (450 nm), 및 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (472 nm) 전이에 기인하였다. 여기 피크의 강도는 Dy^{3+} 이온의 함량이 0.001 mol일 때 가장 컸다.

[0165]

354 nm 파장을 가지는 여기원에서 수득한 $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말의 발광 스펙트럼 결과를 도 35에 나타내었다. Dy^{3+} 이온의 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (청색) 및 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (황색) 전이에 의한 발광 피크가 각각 482 nm 및 577 nm에서 존재하였다. 수득한 청색 및 황색 발광을 조합하여 백색광을 수득할 수 있었다. $Zr_{1-x}O_2:xDy^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말의 발광 기구를 도 36에 나타내었다. Dy^{3+} 이온의 첨가량이 0.001 mol 일 때 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$, 및 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 전이에 기인하는 발광 강도가 가장 컸으며, 그 이상의 함량에서는 발광 강도가 감소하였다. 이는 모체에 활성체의 농도를 임의의 임계 값 이상 첨가할 때 형광체의 발광 강도가 감소하는 농도 소광 현상, 또는 단사정계에서 정방정계로의 상전이 때문인 것으로 보인다. 따라서, 도 37에서 $^4F_{9/2} \rightarrow$

${}^6\text{H}_{15/2}$ (청색) 및 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (황색) 전이에 기인하는 발광 피크의 강도를 나타내었다.

[0166] 354 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{x Dy}^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말의 색좌표계 결과를 도 38에 나타내었다. Dy^{3+} 이온의 함량이 각각 0.0001 mol($\triangle$), 0.0005 mol($\circ$), 0.0007 mol($\square$), 0.001 mol($\diamond$), 0.005 mol($\star$), 및 0.01 mol(∇)일 때, 색좌표는 (0.357, 0.371), (0.375, 0.387), (0.323, 0.362), (0.315, 0.350), (0.320, 0.362), 및 (0.383, 0.394)임을 확인하였다. 상기 색좌표는 백색광을 의미한다.

[0167] 2-1. 어닐링 온도에 따른 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체

[0168] $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{x Dy}^{3+}$ 조성을 갖는 형광체 분말 중 발광 특성이 가장 우수했던 시편($x=0.001$ mol)의 어닐링 온도 별 상기 형광체 분말의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 조사하기 위하여 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말을 각각 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃에서 4 시간 동안 어닐링하여 그 결과를 분석하였다.

[0169] 2-2. $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 결정 구조

[0170] 도 39는 용액연소법으로 합성한 후 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃에서 4 시간 동안 어닐링한 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 XRD 결과를 나타낸다. 모든 시편은 단사정계 결정구조와 정방정계 결정구조의 혼합 결정 구조를 가지고 있었다. 셰르 방정식과 주요 회절 피크들을 이용하여 결정 크기를 계산한 결과, 어닐링 온도가 각각 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃일 때, 결정 크기는 각각 18.3 nm, 23.7 nm, 25.6 nm, 및 26.4 nm이었다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 결정 크기가 증가하는 것을 확인하였다.

[0171] 2-3. $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 미세 구조

[0172] (a) 800℃, (b) 900℃, (c) 1,000℃, 및 (d) 1,100℃에서 각각 4 시간 동안 어닐링한 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 도 40의 (a) 내지 (d)에 나타내었다(스케일 바: 500 nm). 상기 합성된 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 크기는 어닐링 온도가 각각 800℃, 900℃, 1,000℃, 및 1,100℃일 때, 각각 35.7 nm, 38.4 nm, 50 nm, 및 100 nm이었다.

[0173] 2-4. $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 특성

[0174] 354 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 어닐링 온도 별 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 도 41에 나타내었다. 모든 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 피크는 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 및 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이의 의한 발광 피크가 각각 489 nm 및 577 nm에서 존재하였다. Dy^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 전이에 의한 발광 피크 강도는 900℃까지는 증가하였으나, 그 이상의 온도에서는 발광 강도가 감소하였고, 또한, Dy^{3+} 이온의 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 전이에 의한 발광 피크 강도는 1,000℃까지는 증가하였으나, 그 이상 온도에서는 발광 강도가 감소하였다.

[0175] <결론>

[0176] 본 실시예에서는 용액연소법을 이용하여 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{x RE}^{3+}$ (RE=Eu, Tb, 또는 Dy) 형광체 분말을 합성하였다. Zr_{1-x}

$x\text{O}_2:\text{xRE}^{3+}$ 형광체 분말에서, 활성제인 RE^{3+} 이온의 첨가량 별 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 각각 조사하여, 최적의 RE^{3+} 이온의 첨가량을 도출하였다. 또한, 최적의 발광 특성을 보인 $\text{Zr}_{0.89}\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$, $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2:0.05\text{Tb}^{3+}$, 및 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말을 각각 합성하였고, 다양한 어닐링 온도에서 제조한 형광체 분말의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 연구하였다. 도 47에서는, 본 실시예에 따른 상기 $\text{Zr}_{0.89}\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$, $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2:0.05\text{Tb}^{3+}$, 및 $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 스펙트럼을 비교하였다.

1. $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xEu}^{3+}$ 형광체

본 실시예에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xEu}^{3+}$ ($0.05 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말의 결정 구조를 분석한 결과, Eu^{3+} 이온의 첨가량이 0.05 mol 내지 0.11 mol일 때 정방정계 결정 구조를 가지고 있었으며, 0.13 mol일 때 입방정계 결정 구조를 가지고 있었다. 상기 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xEu}^{3+}$ 형광체 분말은 적색 발광을 나타냈으며, Eu^{3+} 이온의 함량이 0.13 mol 이상일 때 발광 강도가 급격히 감소하였다. $\text{Zr}_{0.89}\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말은 어닐링 온도가 900℃일 때, 가장 큰 발광 강도를 나타냈다. 또한, $\text{Zr}_{0.89}\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말에 증감제로서 Al^{3+} 이온을 첨가하였고, 상기 증감제의 첨가량이 0.015 mol 내지 0.06 mol일 때, 증감제를 첨가하지 않았을 때보다 발광 강도가 더 컸다. Al^{3+} 이온의 첨가량이 0.04 mol일 때 가장 큰 발광 강도를 나타냈다.

한편, $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:0.04\text{Al}^{3+}, \text{xEu}^{3+}$ 형광체 분말은 Eu^{3+} 이온의 함량이 0.09 mol일 때, 가장 큰 발광 강도를 나타냈으며, $\text{Zr}_{0.89-x}\text{La}_x\text{O}_2:0.11\text{Eu}^{3+}$ 형광체 분말은 La^{3+} 의 함량이 증가함에 따라 색순도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

2. $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xTb}^{3+}$ 형광체

본 실시예에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xTb}^{3+}$ ($0.03 \leq x \leq 0.13$) 형광체 분말은 Tb^{3+} 이온의 첨가량이 0.03 mol 내지 0.13 mol일 때 정방정계 결정 구조를 가지고 있었다. Tb^{3+} 이온의 함량이 0.03 mol 내지 0.13 mol인 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xTb}^{3+}$ 형광체 분말은 녹색 발광($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$)을 나타냈으며, 상기 Tb^{3+} 이온의 함량이 0.05 mol일 때 가장 큰 발광 강도를 보였다. $\text{Zr}_{0.95}\text{O}_2:0.05\text{Tb}^{3+}$ 형광체 분말을 700℃ 내지 1,100℃에서 어닐링하여 제조하였으며, 상기 어닐링 온도가 900℃일 때, 가장 큰 발광 강도를 나타냈다.

3. $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xDy}^{3+}$ 형광체

본 실시예에 따른 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xDy}^{3+}$ ($0.0001 \leq x \leq 0.01$) 형광체 분말은 Dy^{3+} 이온의 첨가량이 0.0001 mol 내지 0.005 mol일 때 단사정계 결정 구조 및 정방정계 결정 구조의 혼합 결정 구조를 가지고 있었으며, Dy^{3+} 이온의 첨가량이 0.01 mol일 때 정방정계 결정 구조를 가지고 있었다. 상기 $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2:\text{xDy}^{3+}$ 형광체 분말은 Dy^{3+} 이온의 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (청색) 및 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (황색) 전이에 의한 발광으로 인해 청백색 발광을 나타냈으며, Dy^{3+} 이온의 함량이 0.001 mol일 때, 가장 큰 발광 강도를 나타냈다. $\text{Zr}_{0.999}\text{O}_2:0.001\text{Dy}^{3+}$ 형광체 분말을 800℃ 내지 1,100℃에서 어닐링하여 제조하였으며, 어닐링 온도가 상기 형광체 분말의 발광 특성에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다.

4. 형광체 분말의 혼합

상기 실시예 1, 실시예 3, 및 실시예 4에 따른 각각 상이한 활성제(RE^{3+})를 사용한 지르코늄 산화물 형광체 분말을 혼합하여 백색광을 구현하였다. 이를 통해 백색 LED를 구현할 수 있었다.

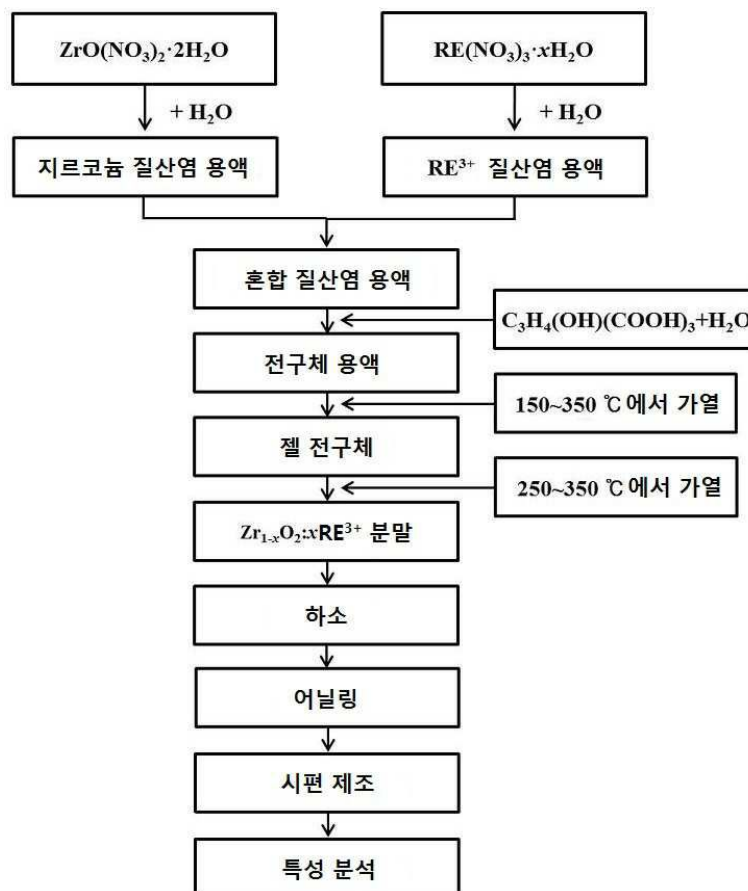
도 48a는 $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$, $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$, 및 $Zr_{0.999}O_2:0.001Dy^{3+}$ 형광체 분말을 1:1:1의 비율로 혼합하였을 때의 발광 사진이고, 도 48b는, $Zr_{0.89}O_2:0.11Eu^{3+}$, $Zr_{0.95}O_2:0.05Tb^{3+}$, 및 $Zr_{0.999}O_2:0.001Dy^{3+}$ 형광체 분말을 0.5:1:1의 비율로 혼합하였을 때의 발광 사진이다.

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

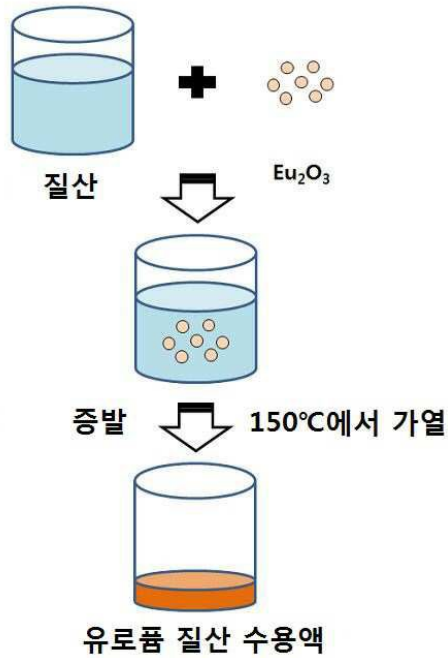
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



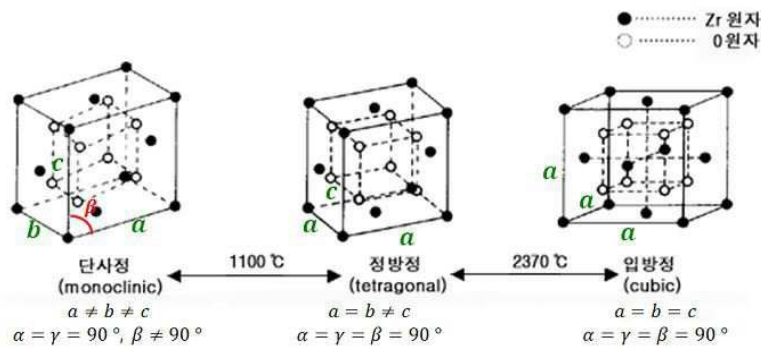
도면2



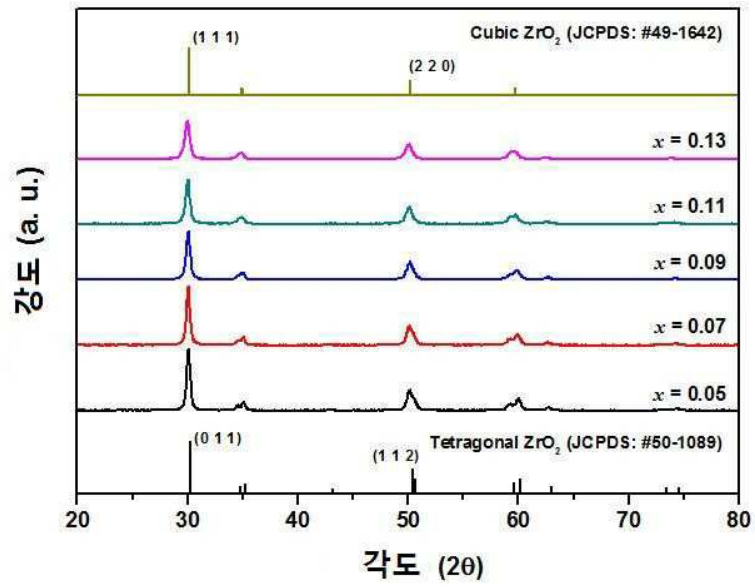
도면3



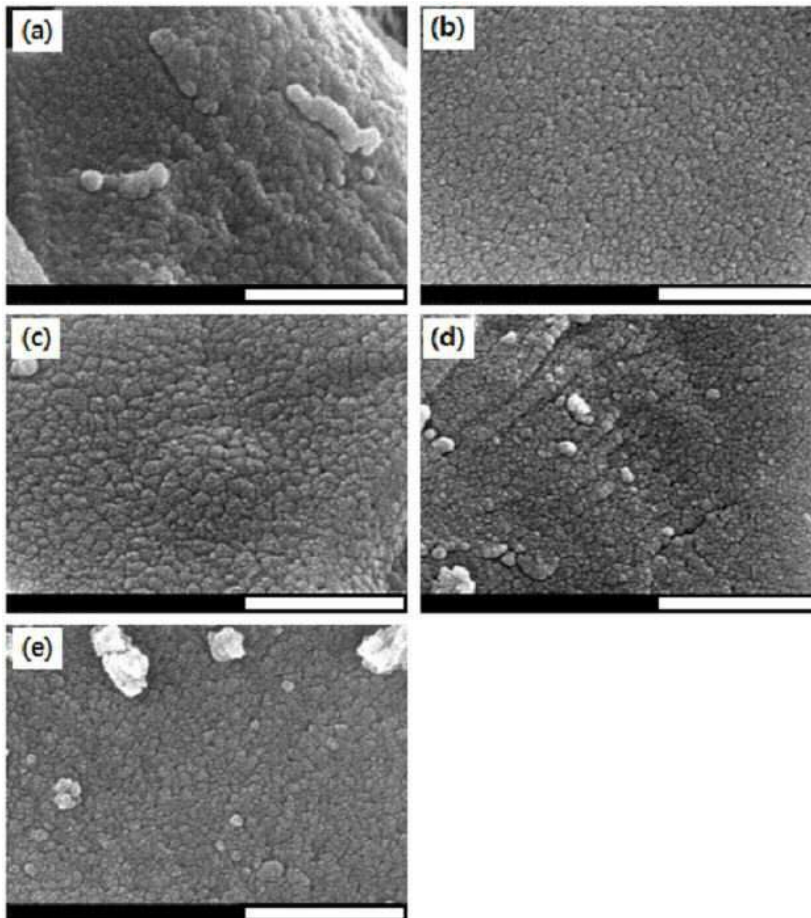
도면4



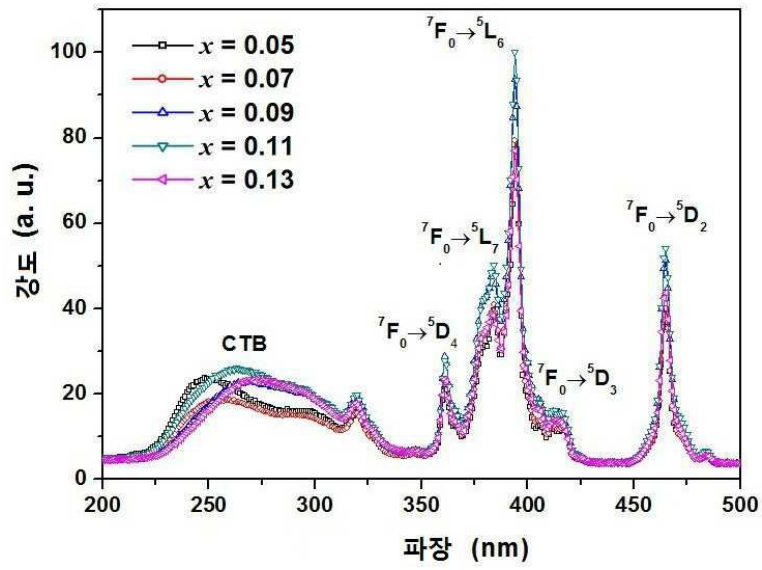
도면5



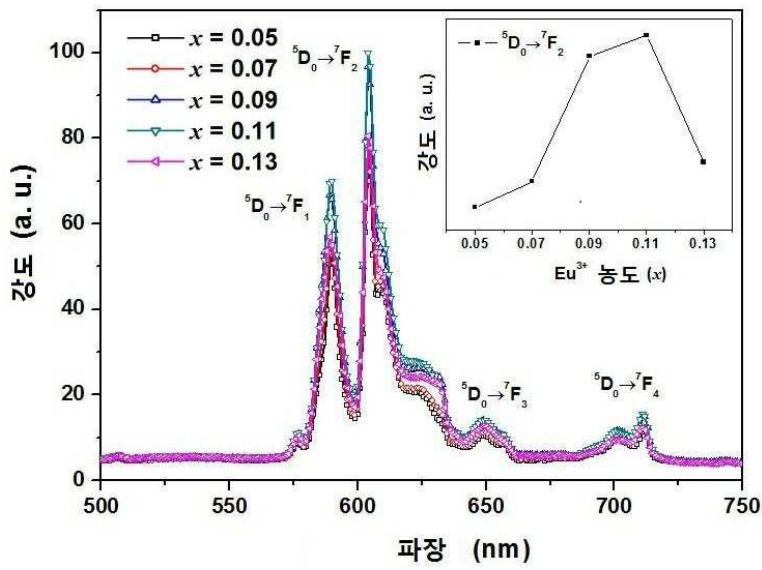
도면6



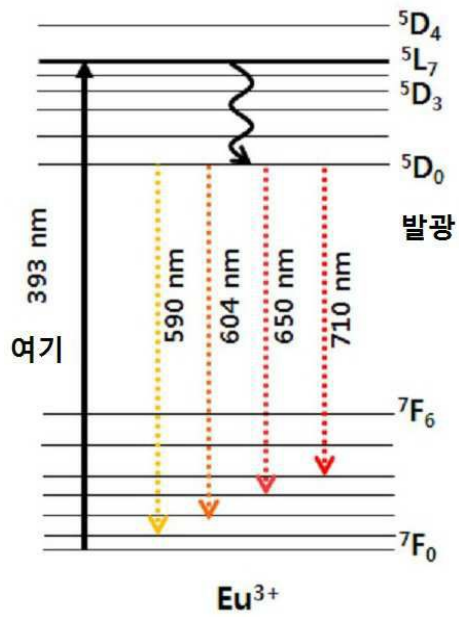
도면7



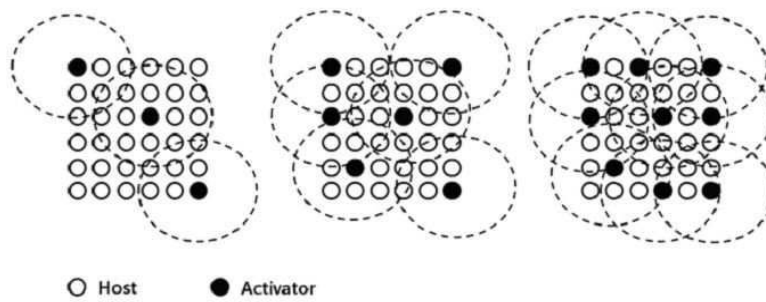
도면8



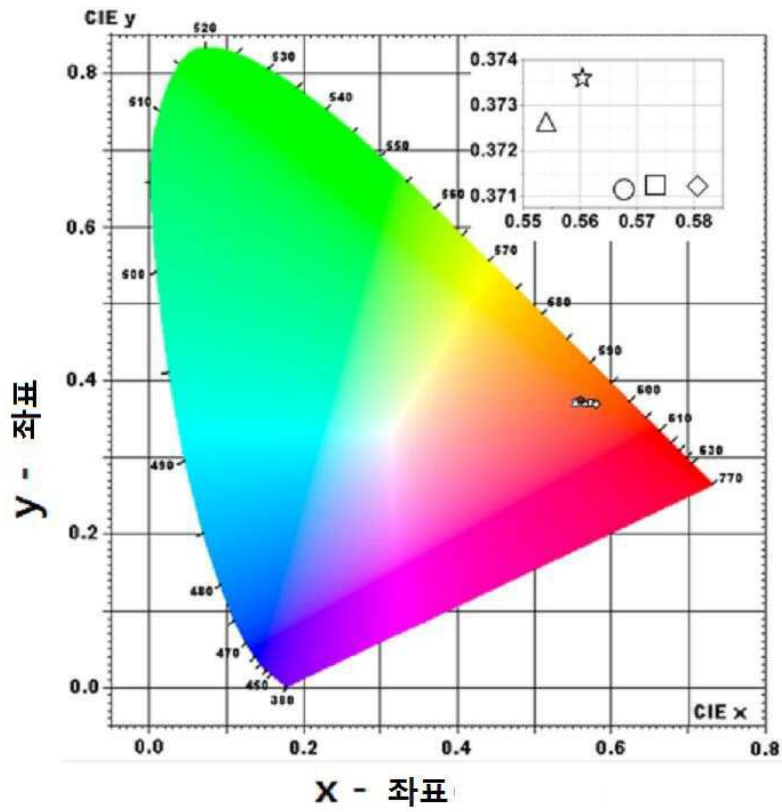
도면9



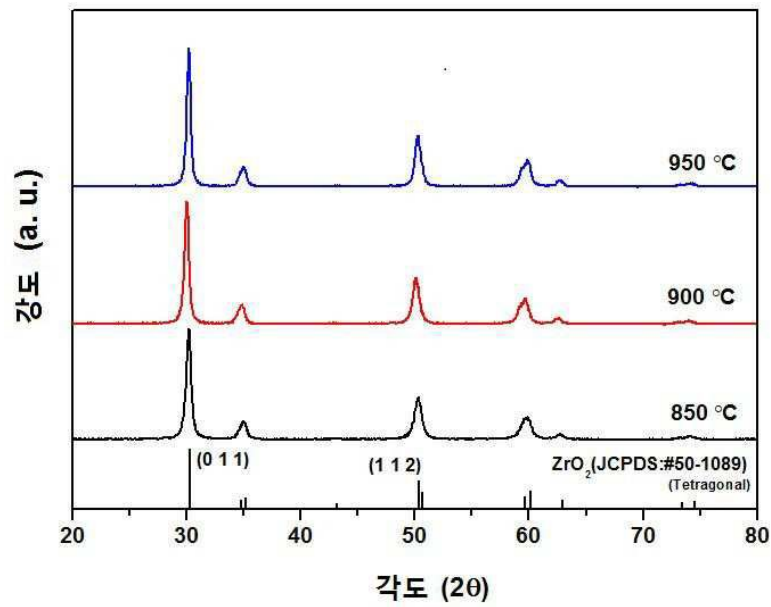
도면10



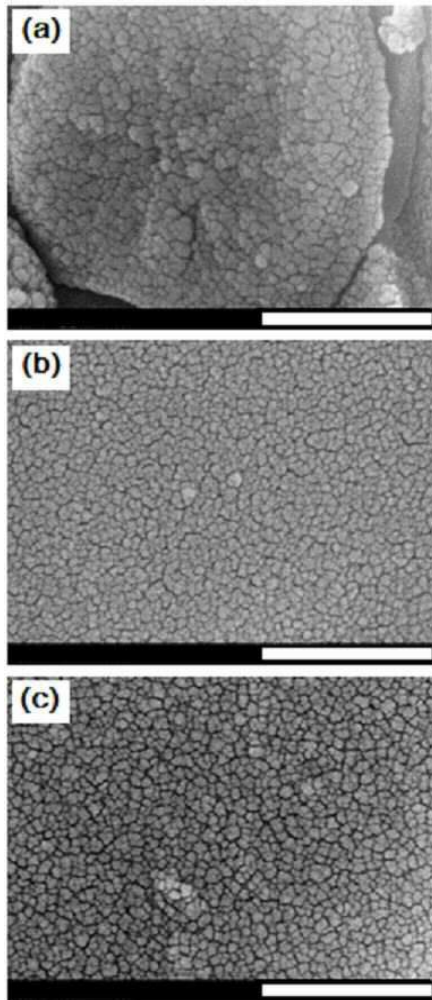
도면11



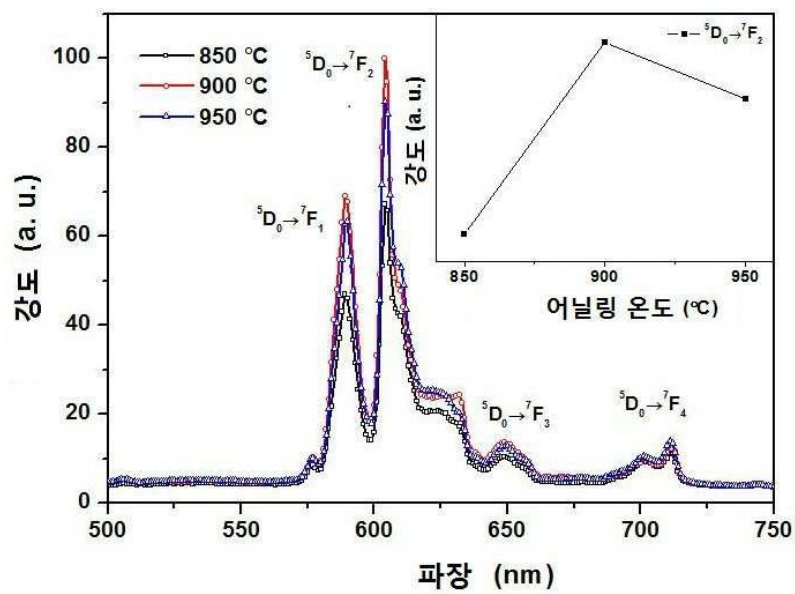
도면12



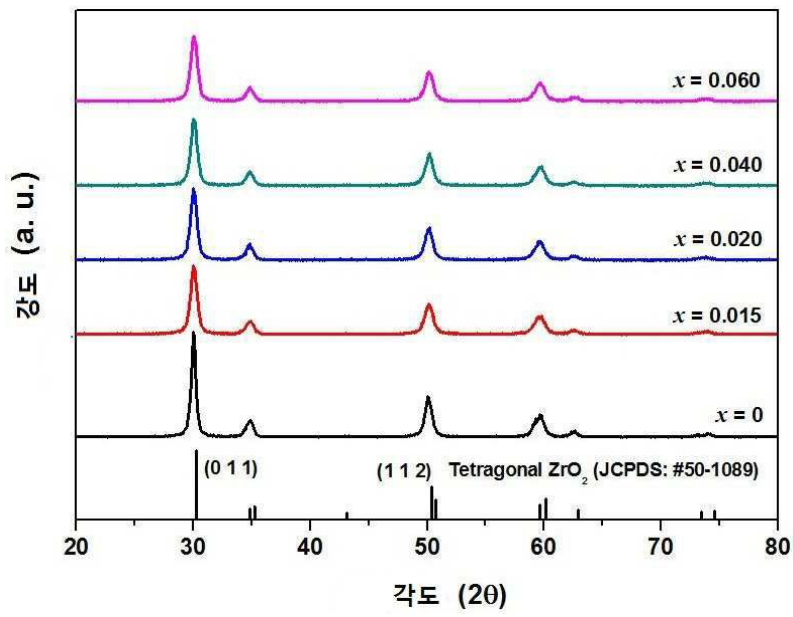
도면13



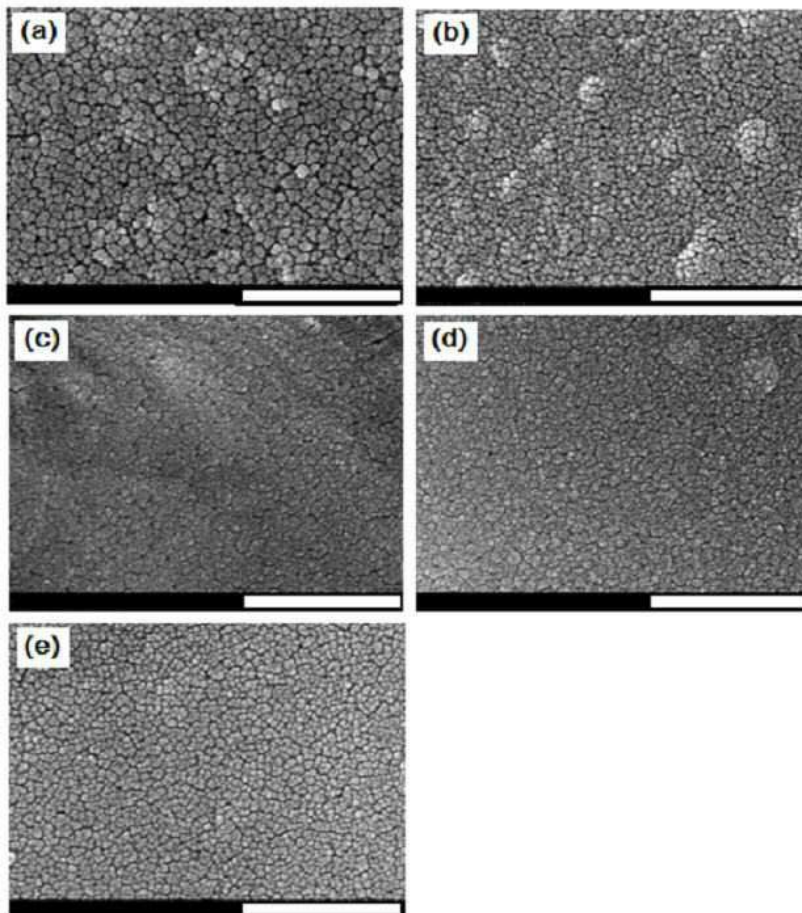
도면14



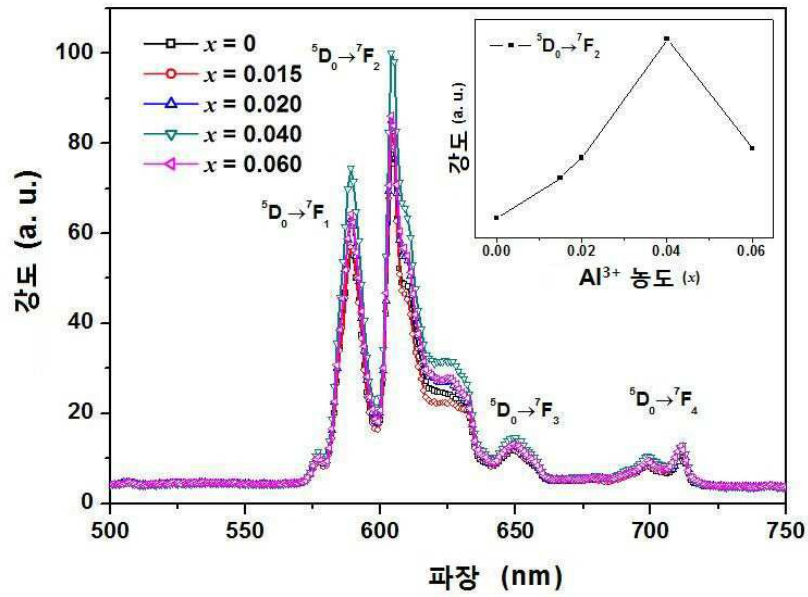
도면15



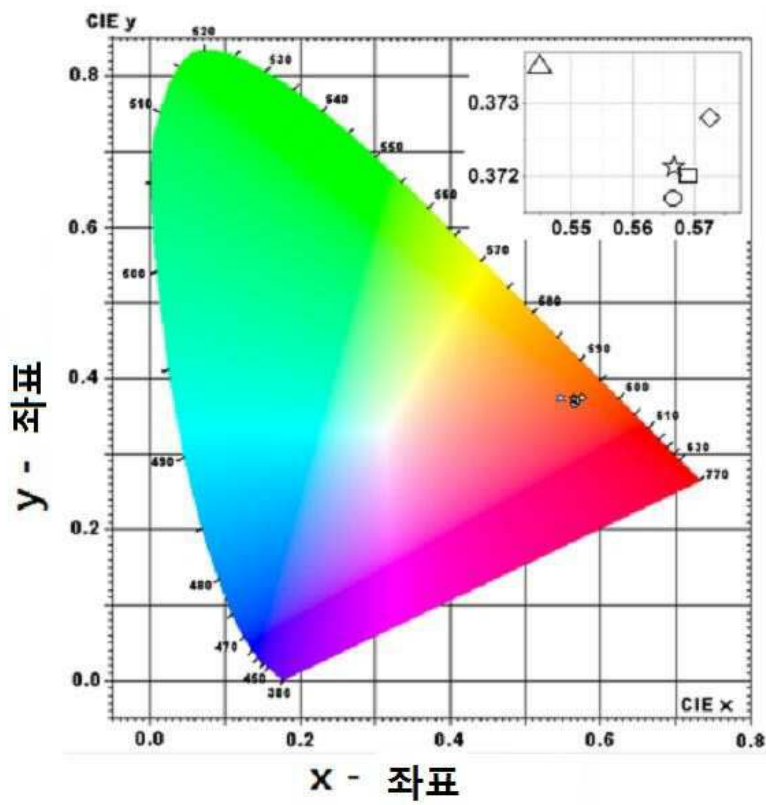
도면16



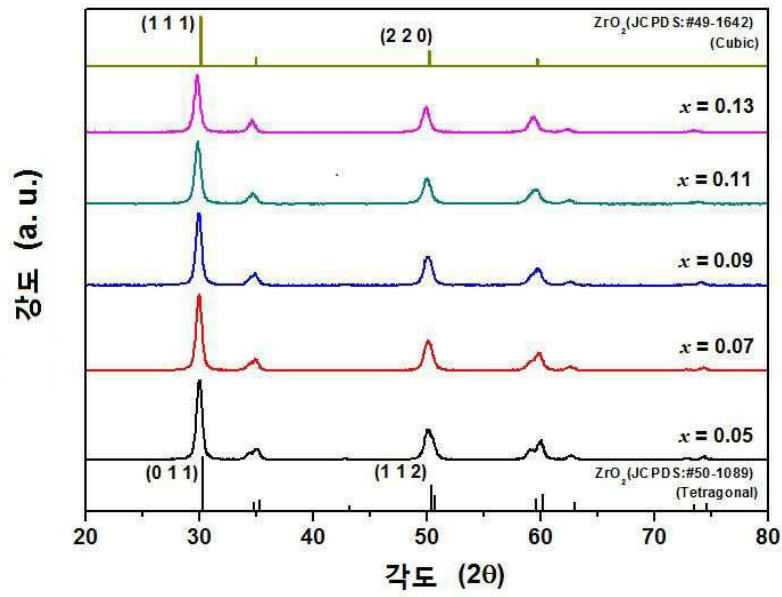
도면17



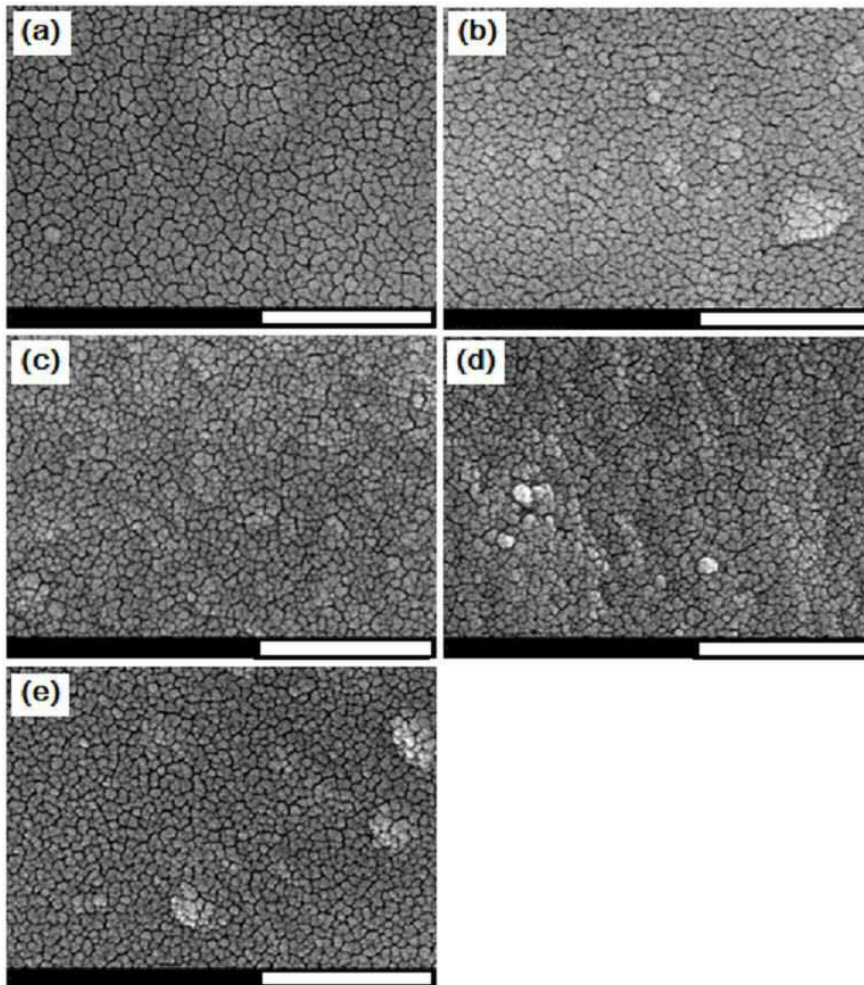
도면18



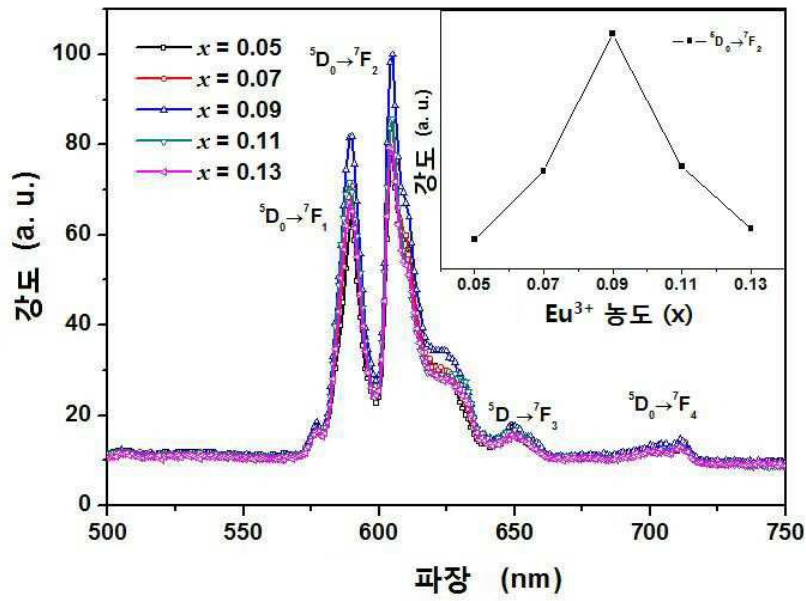
도면19



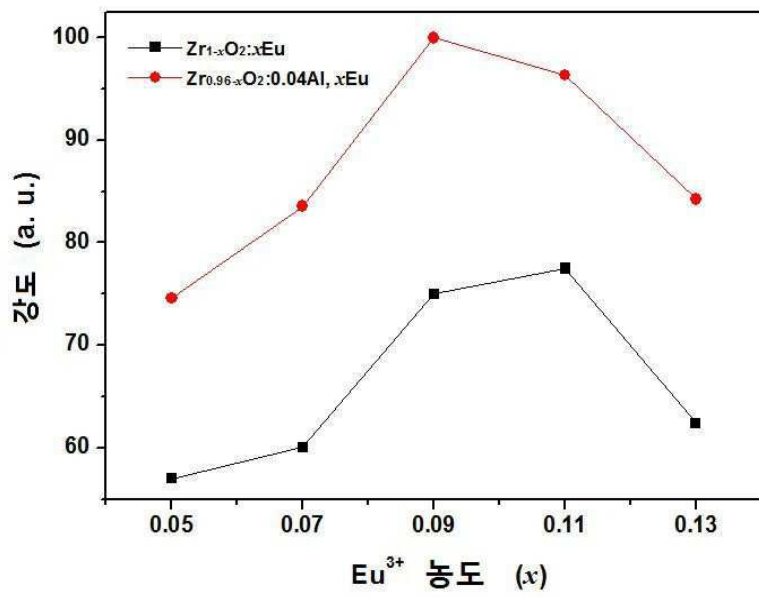
도면20



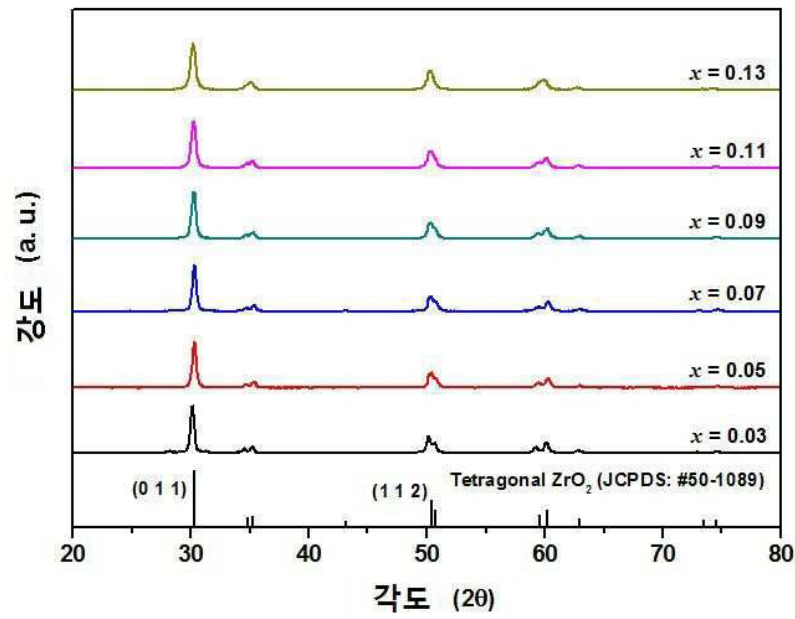
도면21



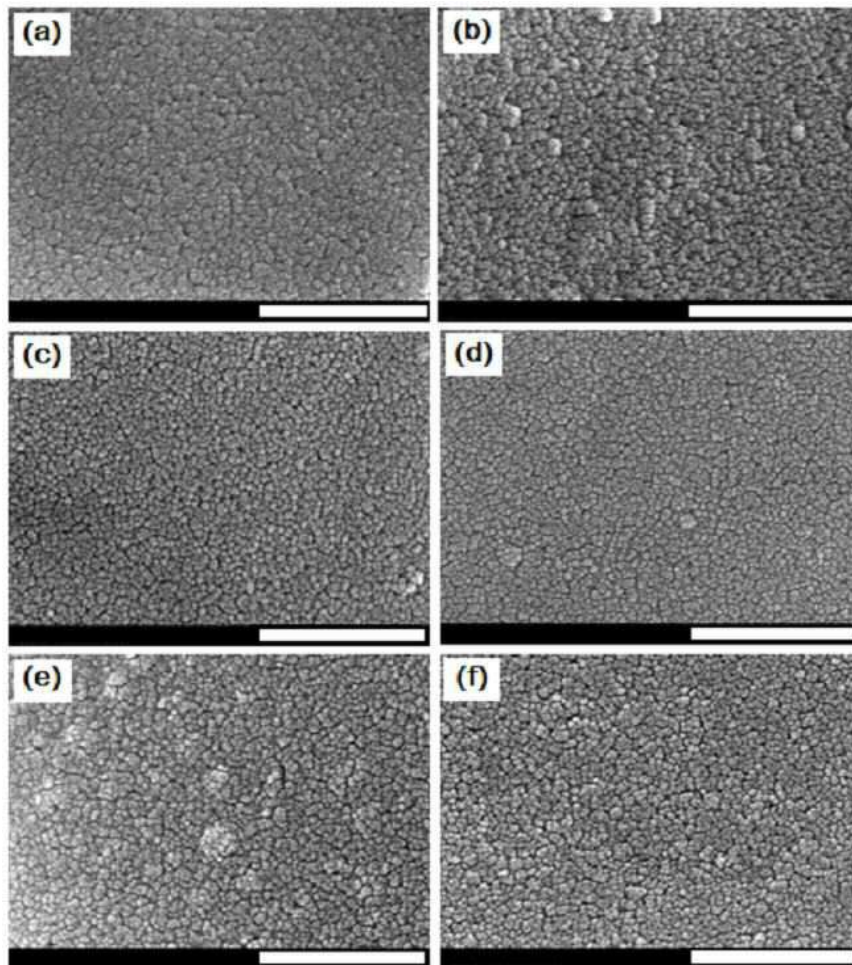
도면22



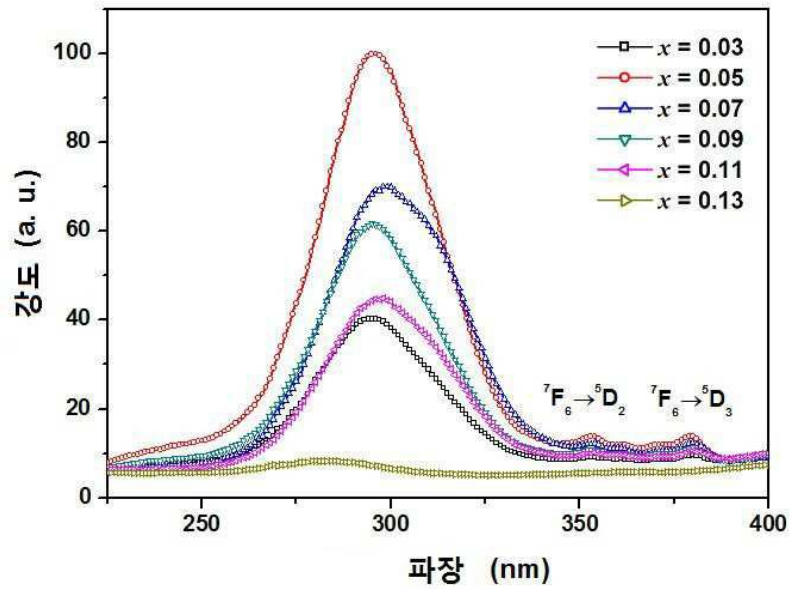
도면23



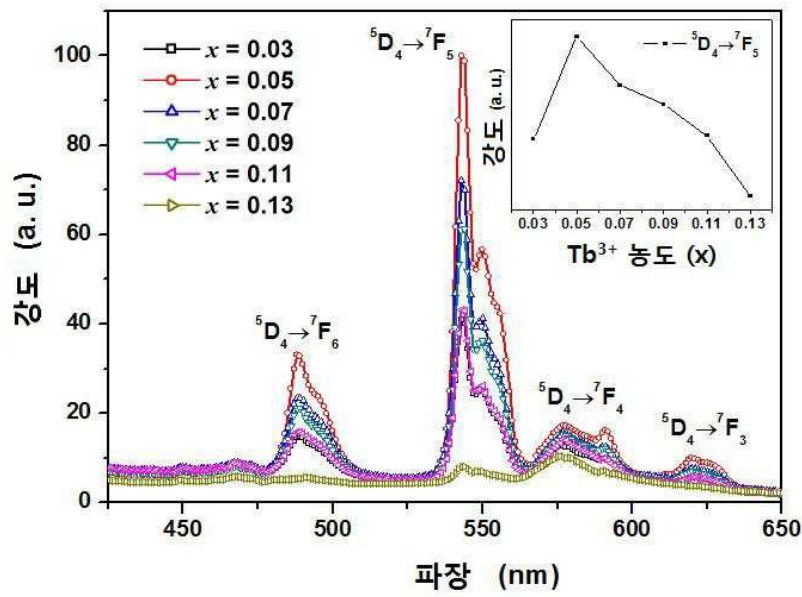
도면24



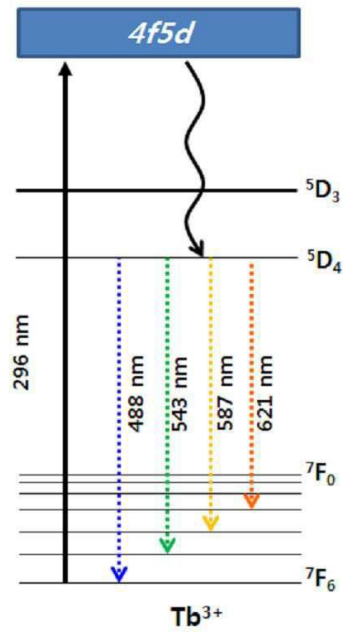
도면25



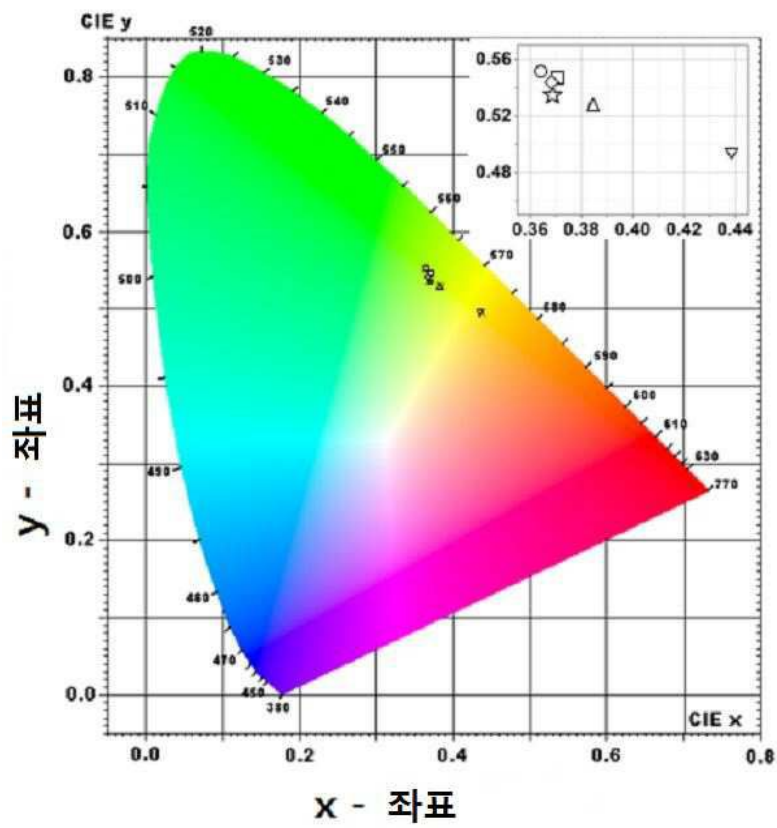
도면26



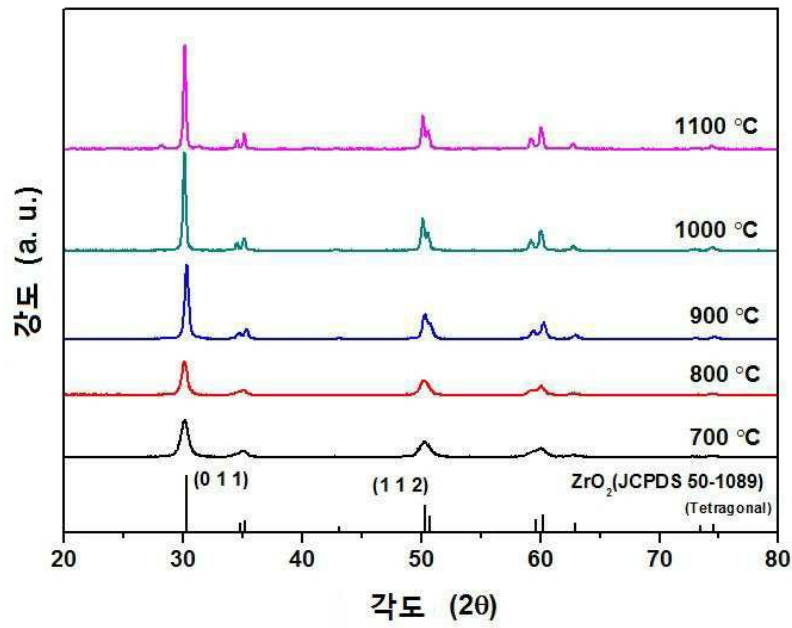
도면27



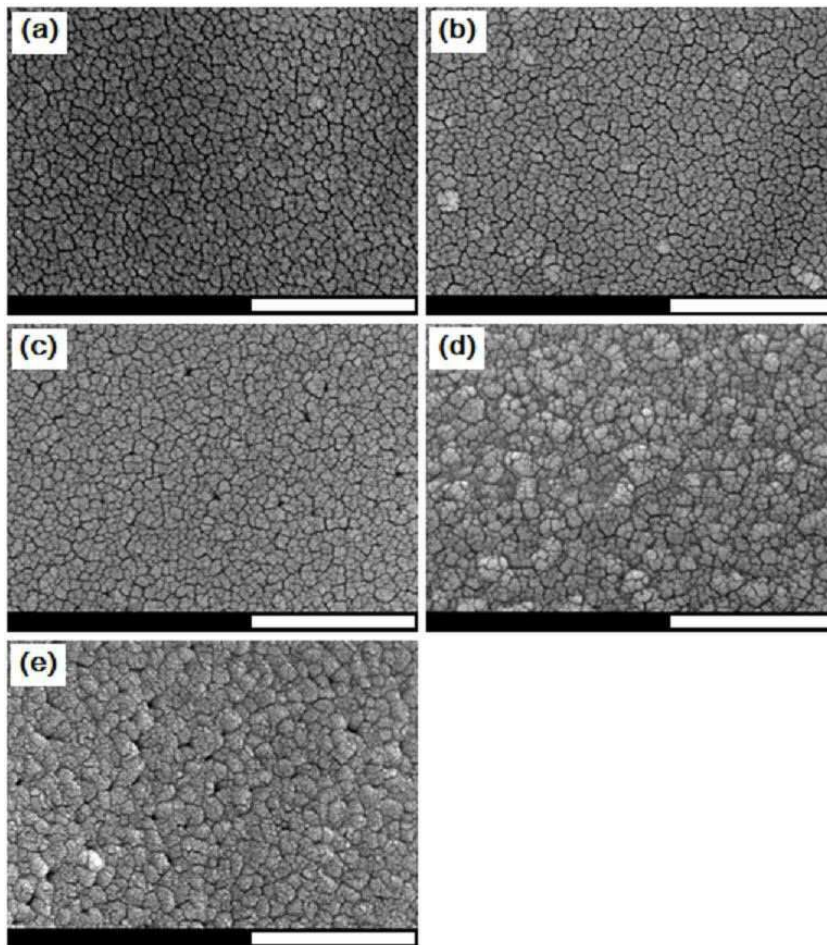
도면28



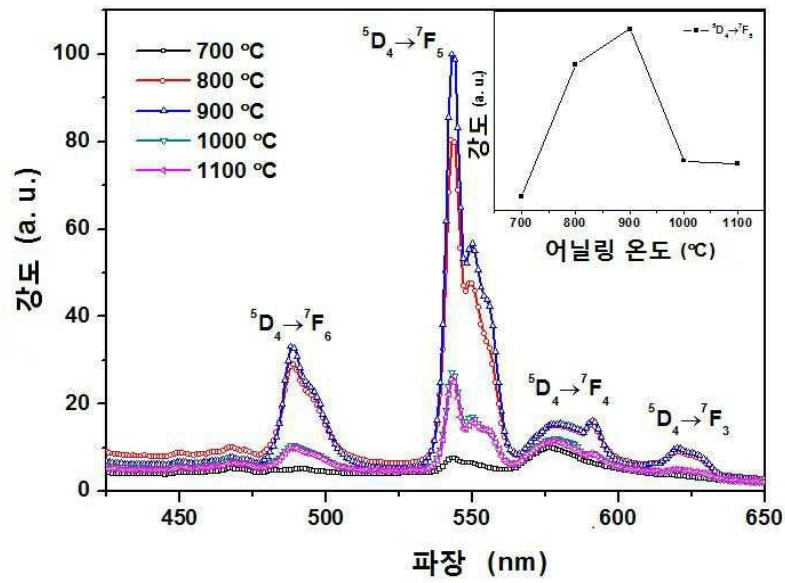
도면29



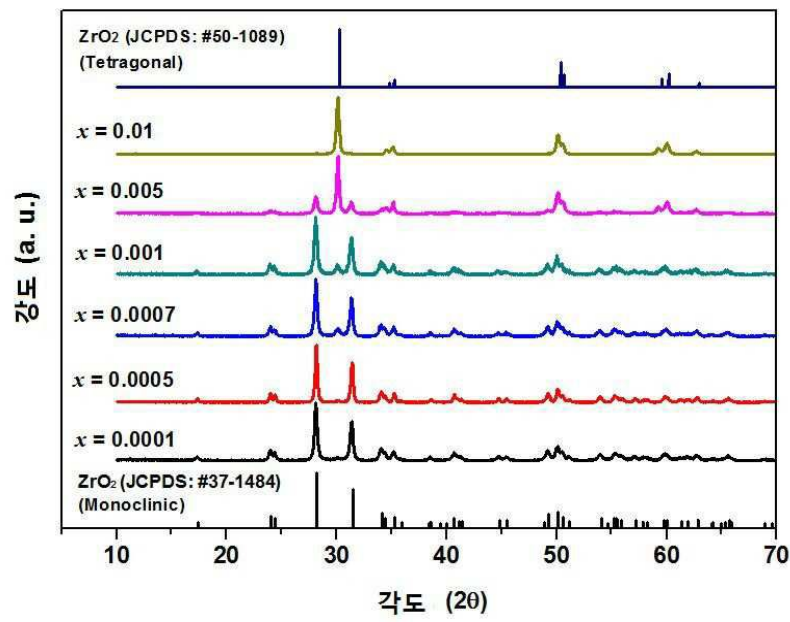
도면30



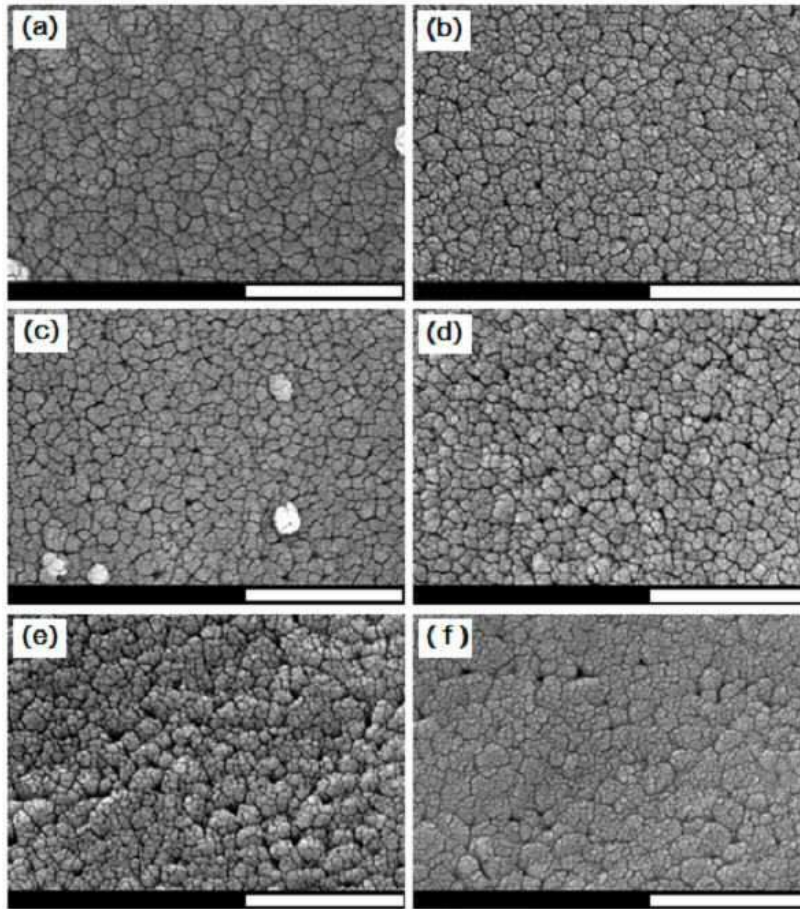
도면31



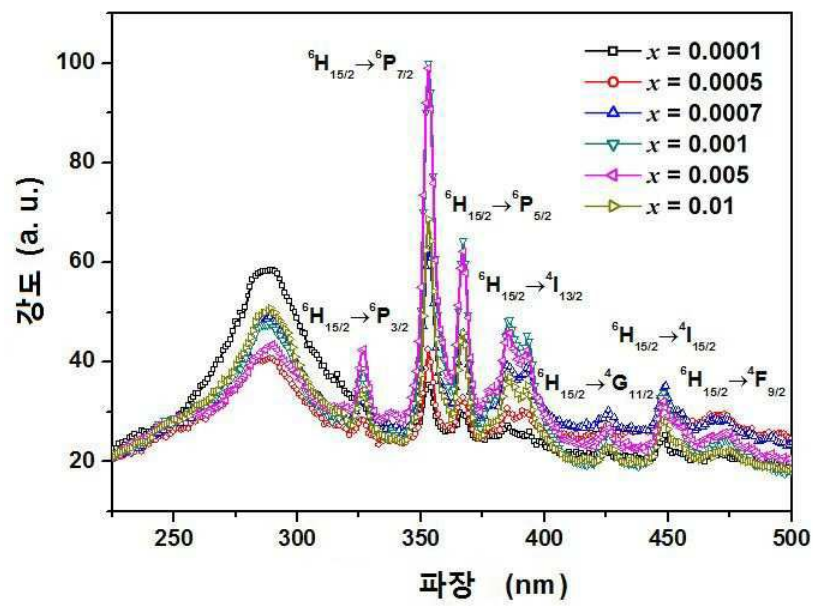
도면32



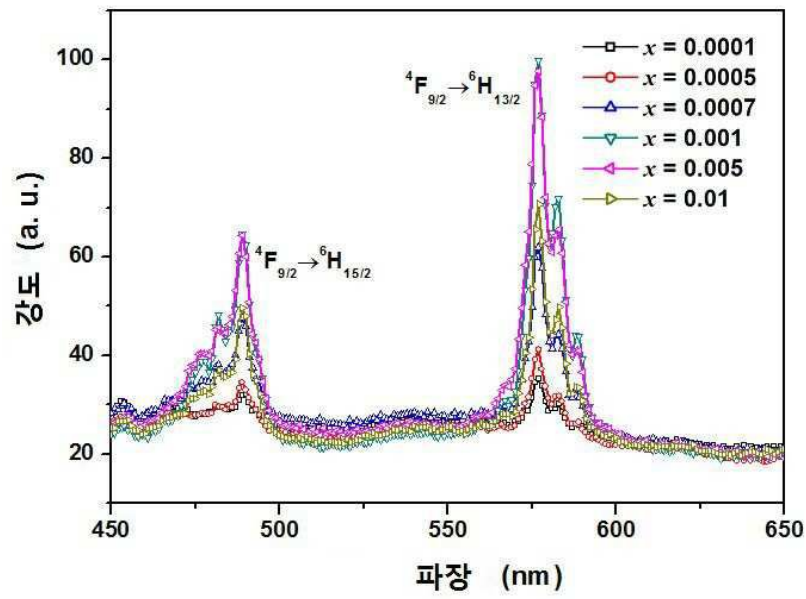
도면33



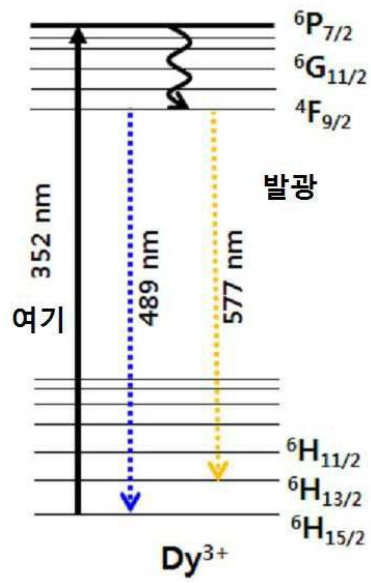
도면34



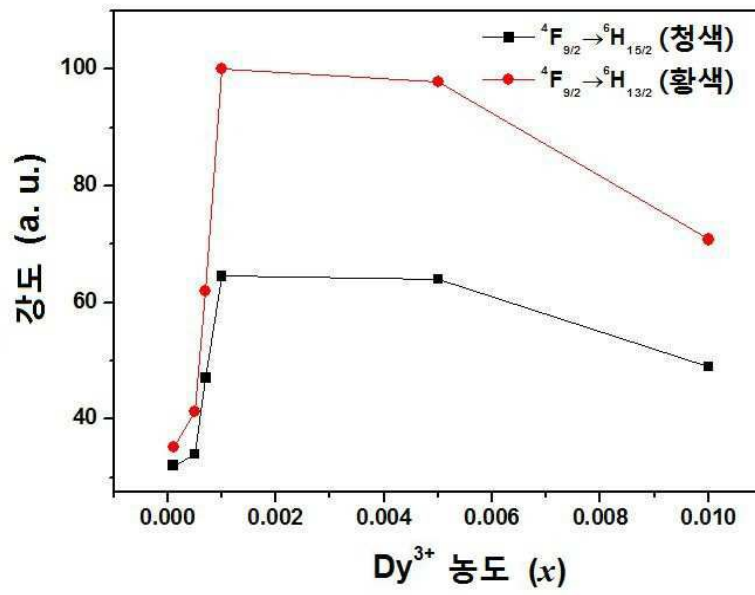
도면35



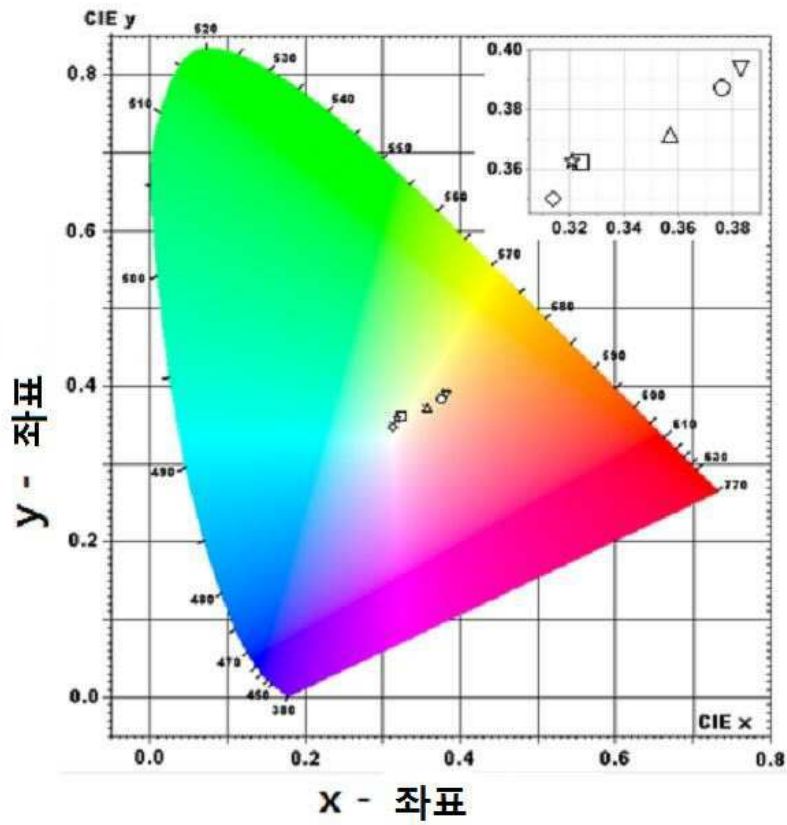
도면36



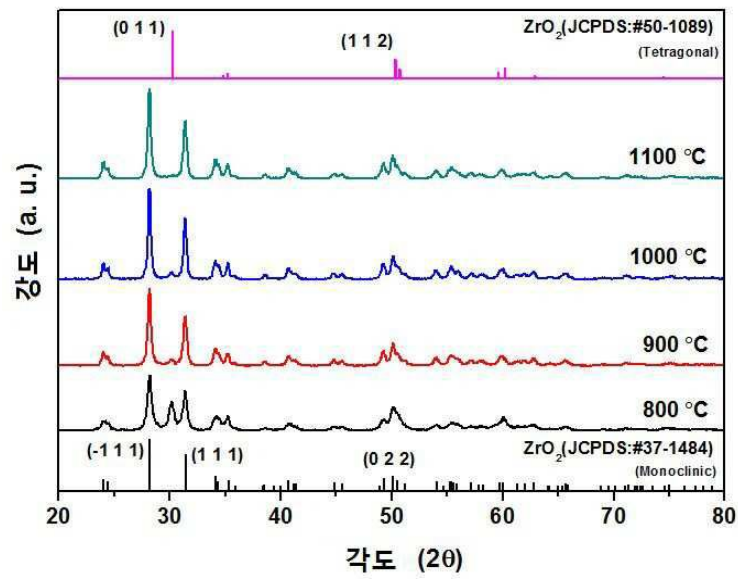
도면37



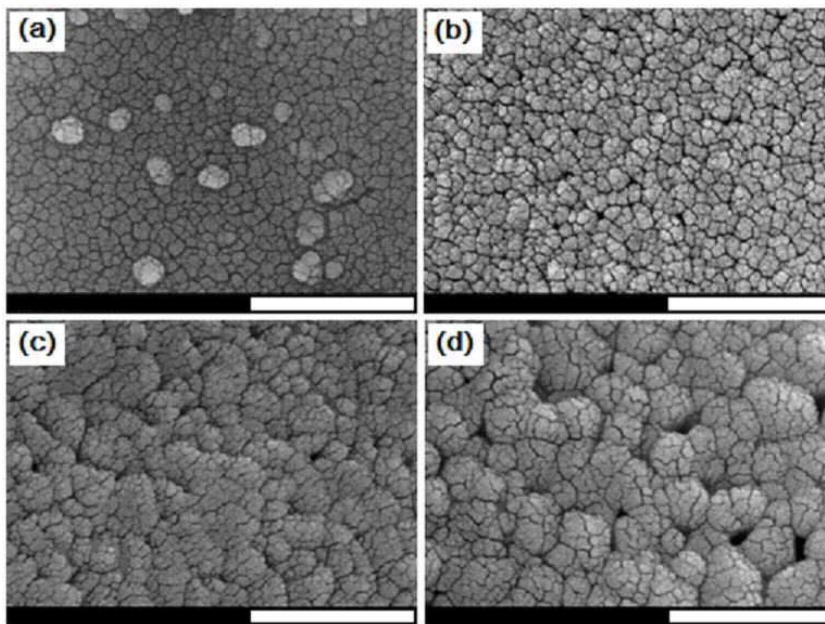
도면38



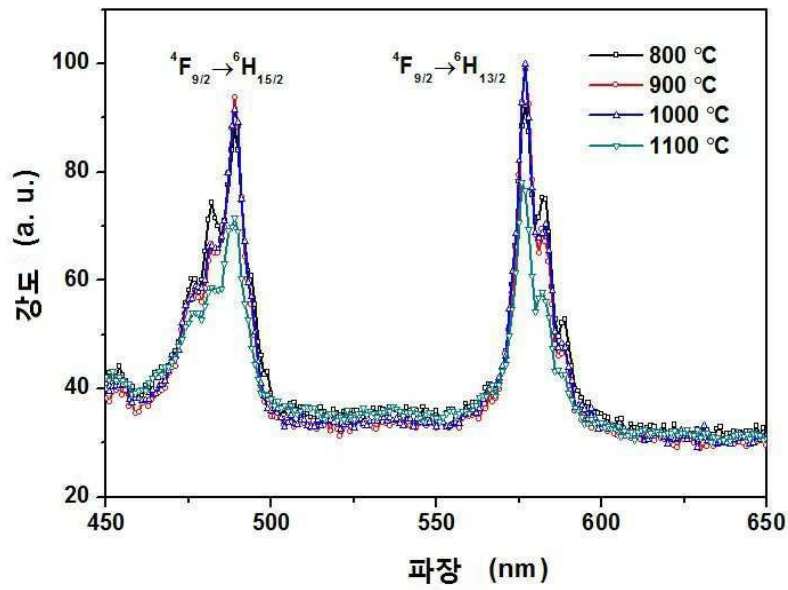
도면39



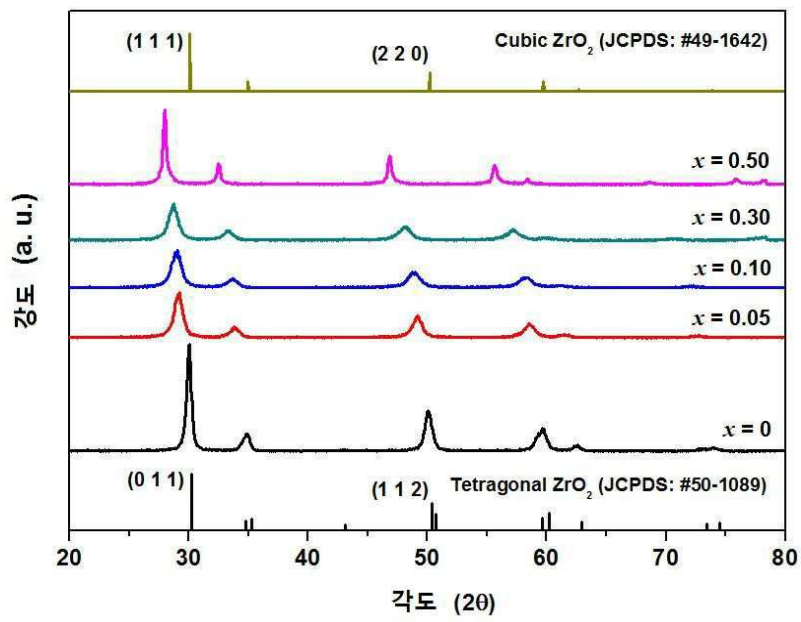
도면40



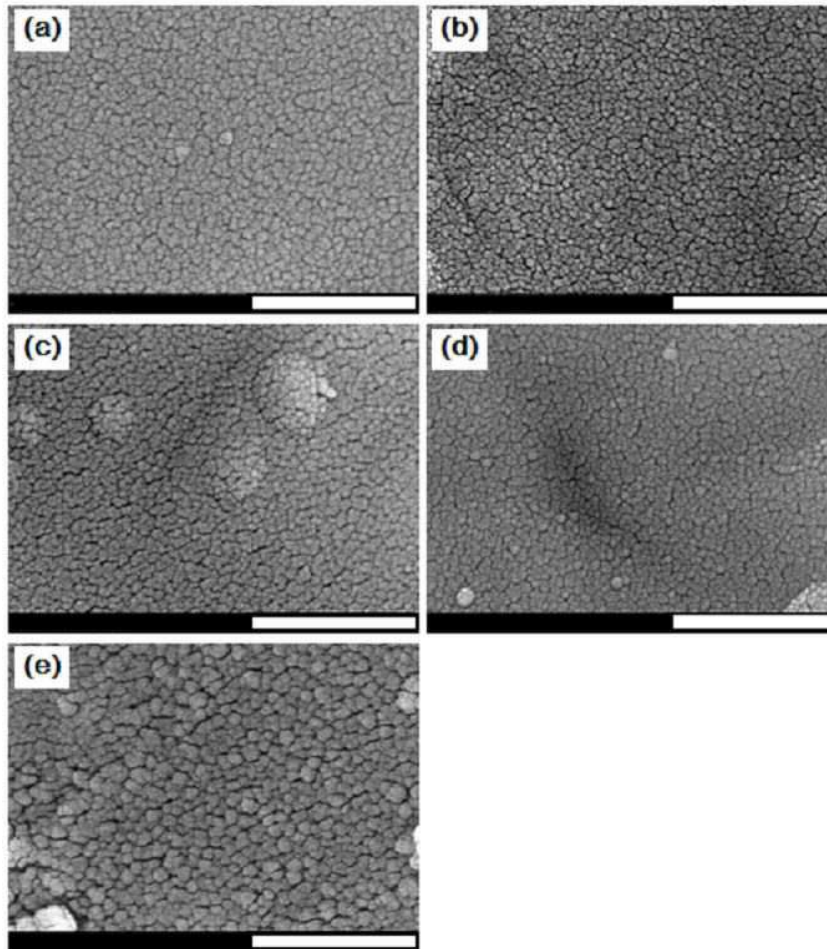
도면41



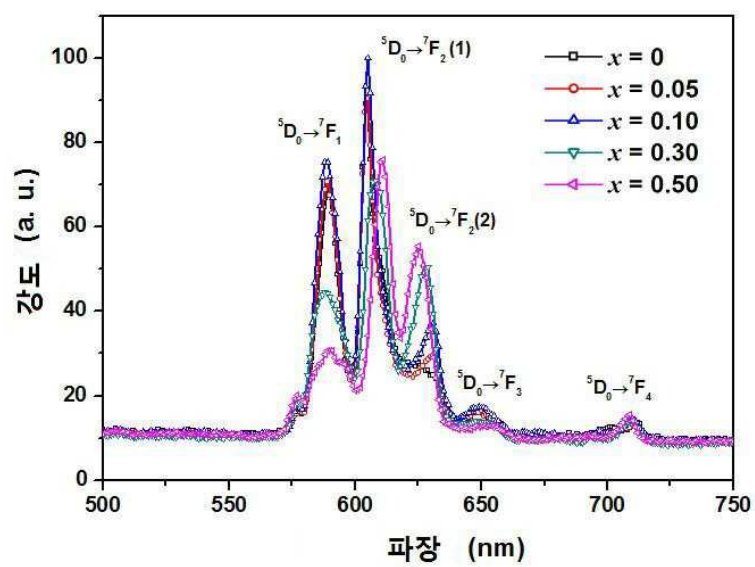
도면42



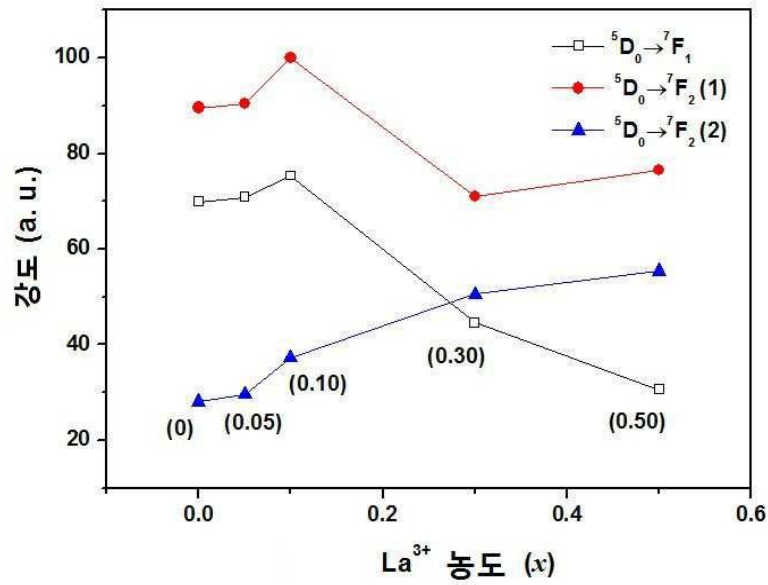
도면43



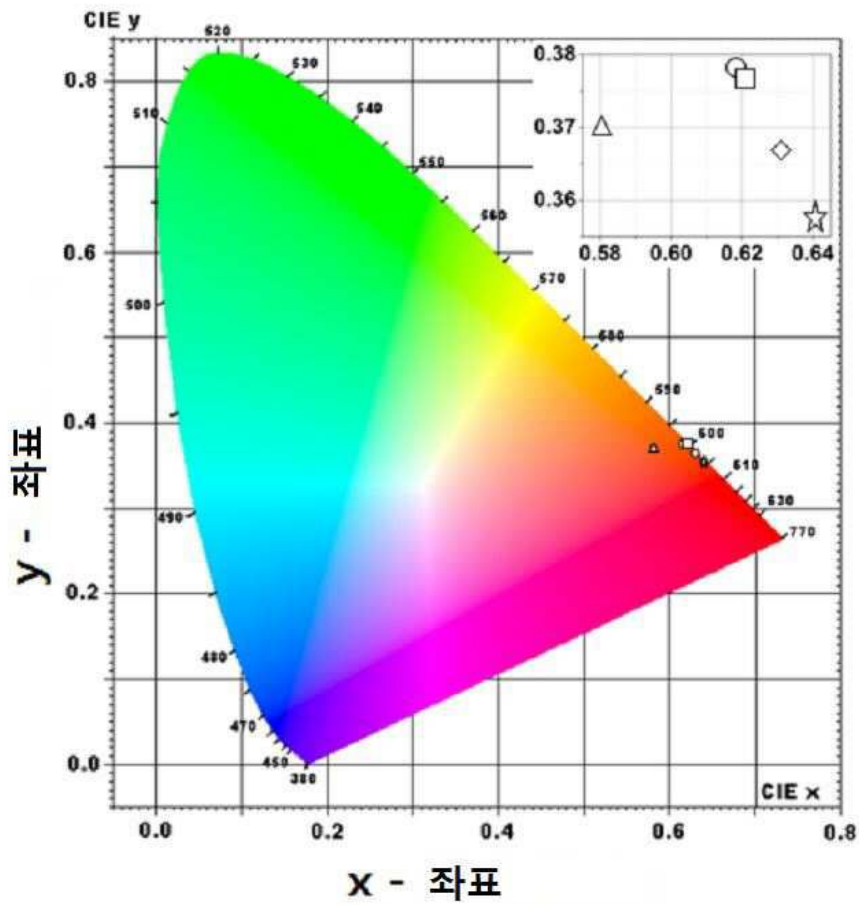
도면44



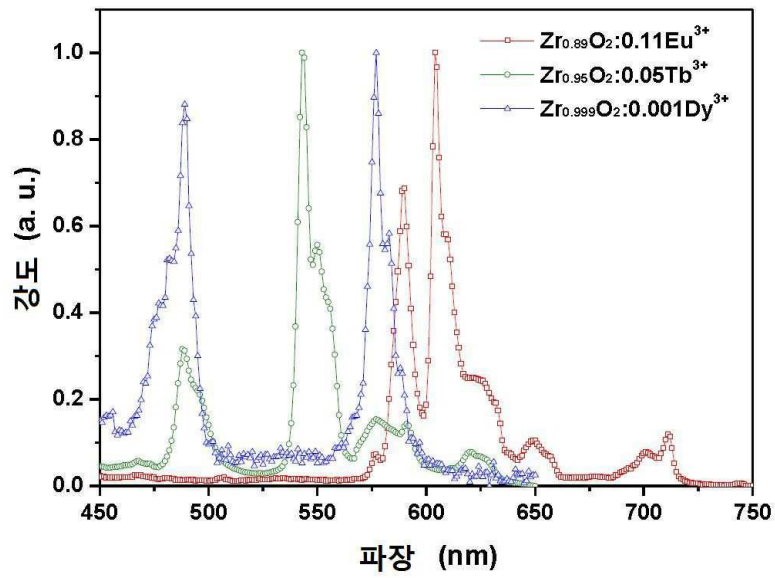
도면45



도면46



도면47



도면48a



도면48b

