



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월18일

(11) 등록번호 10-1940439

(24) 등록일자 2019년01월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/61 (2006.01) **C09K 11/57** (2006.01)
C09K 11/59 (2006.01) **H01L 33/50** (2010.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/617 (2013.01)
C09K 11/57 (2013.01)
(21) 출원번호 **10-2017-7036905(분할)**
(22) 출원일자(국제) **2014년12월09일**
심사청구일자 **2018년02월26일**
(85) 번역문제출일자 **2017년12월21일**
(65) 공개번호 **10-2018-0002893**
(43) 공개일자 **2018년01월08일**
(62) 원출원 특허 **10-2016-7017423**
원출원일자(국제) **2014년12월09일**
심사청구일자 **2016년06월29일**
(86) 국제출원번호 **PCT/JP2014/082516**
(87) 국제공개번호 **WO 2015/087861**
국제공개일자 **2015년06월18일**
(30) 우선권주장
JP-P-2013-254437 2013년12월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
W02009119486 A1*
JP2010209311 A
W02013137144 A1
JP2013014715 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 도시바
일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고
도시바 마테리알 가부시끼가이샤
일본 가나가와켄 요코하마시 이소고쿠 신스기타초 8반치
(72) 발명자
히라마츠 료스케
일본 1058001 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
다무라 준
일본 1058001 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장수길, 이중희

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 최준례

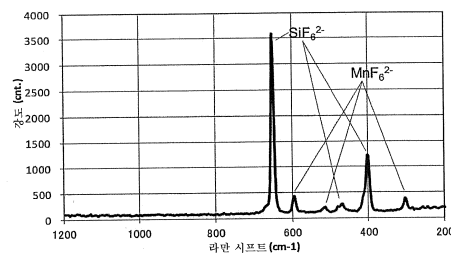
(54) 발명의 명칭 **형광체 및 그의 제조 방법, 및 상기 형광체를 포함하는 발광 장치**

(57) 요약

[과제] 발광 효율이 높은 적색 발광 형광체, 발광 장치, 및 형광체의 제조 방법을 제공하기 위함.

[해결 수단] 기본 조성이 화학식 $K_a(Si_{1-x}, Mn_x)F_b$ 에 의해 나타내어지고, 또한 특정한 라만 스펙트럼을 갖는 적색 발광 형광체가 개시된다. 상기 스펙트럼에서, $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 라만 시프트에서의 결정 중 Si-F 결합에 귀속 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



되는 피크에 대한 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 라만 시프트에서의 결정 중 Mn-F 결합에 귀속되는 피크의 강도비는 0.09 이상 0.22 이하이다. 상기 형광체는 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 물비가 87 이상 127 이하이도록 하는 양으로 과망가니즈산칼륨 및 플루오린화수소를 함유하는 반응 용액을 규소원과 접촉시킴으로써 제조될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 11/59 (2013.01)

H01L 33/502 (2013.01)

(72) 발명자

이시다 구니오

일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방
1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

알베사르 게이코

일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방
1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

가토 마사히로

일본 1058001 도쿄도 미나토꾸 시바우라 1쵸메 1방
1고 가부시끼가이샤 도시바 지적재산실 내

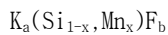
명세서

청구범위

청구항 1

기본 조성이 하기 화학식 A

<화학식 A>



(식 중, $1.5 \leq a \leq 2.5$, $5.5 \leq b \leq 6.5$ 및 $0 < x \leq 0.06$ 임)

로 나타나는 형광체이며, 상기 형광체의 라만 스펙트럼을 측정한 경우에, 라만 시프트가 $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위로 나타나는 결정 중의 Si-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_0)에 대한, 라만 시프트가 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위로 나타나는 결정 중 Mn-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_1)의 강도비 (I_1/I_0)가 0.09 이상 0.17 이하인 것을 특징으로 하는, 형광체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 형광체의 내부 양자 효율이 87% 이상인, 형광체.

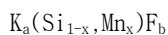
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 형광체의 외부 양자 효율이 61% 이상인, 형광체.

청구항 4

기본 조성이 하기 화학식 A

<화학식 A>



(식 중, $1.5 \leq a \leq 2.5$, $5.5 \leq b \leq 6.5$ 및 $0 < x \leq 0.06$ 임)

로 나타나는 형광체이며, 상기 형광체의 라만 스펙트럼을 측정한 경우에, 라만 시프트가 $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위로 나타나는 결정 중의 Si-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_0)에 대한, 라만 시프트가 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위로 나타나는 결정 중 Mn-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_1)의 강도비 (I_1/I_0)가 0.09 이상 0.17 이하인 것을 특징으로 하는 형광체의 제조 방법에 있어서,

과망가니즈산칼륨 및 플루오린화수소를 함유하는 반응 용액에 규소원을 접촉시켜 반응시키는 것을 포함하며, 상기 반응 용액 중 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 몰비가 87 이상 127 이하이고, 상기 반응 용액 중 플루오린화수소 농도가 27 질량% 이상 내지 40 질량% 이하인, 형광체를 제조하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제4항에 있어서, 규소원이 단결정 실리콘인, 형광체를 제조하는 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 규소원이 실리콘 기관인, 형광체를 제조하는 방법.

청구항 8

440 nm 이상 470 nm 이하의 파장 영역의 광을 발광하는 발광 소자와, 제1항 또는 제2항에 따른 형광체를 함유하는 형광체 층을 구비하는 것을 특징으로 하는, 발광 장치.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 형광체 층이 520 nm 이상 570 nm 이하의 파장 영역에 주요 발광 피크를 갖는 형광체를 함유하는 것인 발광 장치.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 형광체 층은 녹색 발광 형광체 또는 황색 발광 형광체를 추가로 함유하는, 발광 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 녹색 발광 형광체 또는 황색 발광 형광체가 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 및 $(\text{Ca}, \text{Sr})-\alpha\text{SiAlON}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 발광 장치.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 형광체 층이 주황색 발광 형광체 또는 적색 발광 형광체를 추가로 함유하는, 발광 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 주황색 발광 형광체 또는 적색 발광 형광체가 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$, $\text{Li}(\text{Eu}, \text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$, $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$, $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{S}:\text{Eu}$, $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 및 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 발광 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시내용은 형광체 및 상기 형광체의 제조 방법, 및 상기 형광체를 사용한 발광 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드(LED) 발광 장치는 주로 여기 광원으로서의 LED 칩과 형광체의 조합을 포함하며, 이러한 조합에 따라 다양한 색의 발광을 실현할 수 있다.

[0003] 구체적으로, 백색 광을 방출하는 백색 LED 발광 장치는, 청색 영역의 광을 방출하는 LED 칩과 조합된 형광체를 포함한다. 예를 들어, 장치는 청색 광을 제공하는 LED 칩 및 형광체 혼합물을 포함한다. 실제로, 형광체로서는 청색의 보색인 황색을 방출하는 형광체가 종종 채용되어, 유사 백색 LED 발광 장치가 제조된다. 추가로, 청색 광을 방출하는 LED 칩, 녹색 발광 형광체 또는 황색 발광 형광체, 및 적색 발광 형광체를 포함하는 3-파장 백색 LED 장치가 또한 개발되어 있다. 이러한 발광 장치에 사용되는 적색 발광 형광체의 한 예로서, $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 형광체가 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 제2009-528429호 공보

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) J. Electrochem. Soc. 158(6), J179-183 (2011)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시내용은, 청색 영역에 발광 피크를 갖는 광에 의해 여기 시에 발광을 제공하는 적색 발광 형광체, 또한 상기 형광체의 제조 방법, 및 추가로 상기 형광체를 사용한 발광 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 개시내용의 한 실시형태에 따른 적색 발광 형광체는 하기 화학식 A에 의해 나타내어지며,

[0008] <화학식 A>

[0009] $K_a(Si_{1-x}, Mn_x)F_b$

[0010] 상기 식에서, a, b 및 x는 각각 $1.5 \leq a \leq 2.5$, $5.5 \leq b \leq 6.5$, $0 < x \leq 0.06$ 의 조건을 충족시키는 수이고,

[0011] 상기 형광체는 $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 결정 중 Si-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_0)에 대한 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 결정 중 Mn-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_1)의 강도비 (I_1/I_0)가 0.09 이상 0.22 이하인 라만 스펙트럼을 또한 갖는다.

[0012] 추가로, 본 개시내용의 또 다른 실시형태에 따른 형광체의 제조 방법은,

[0013] 과망가니즈산칼륨 및 플루오린화수소를 함유하는 수용액으로 이루어진 반응 용액을 준비하고,

[0014] 상기 반응 용액 중에 규소원을 첨가시켜 반응시키는 것

[0015] 을 포함하며, 상기 반응 용액 중 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 몰비가 87 이상 127 이하이다.

[0016] 게다가, 본 개시내용의 또 다른 실시형태에 따른 발광 장치는,

[0017] 440 nm 이상 470 nm 이하의 파장 범위의 광을 방출하는 발광 소자, 및

[0018] 상기 형광체를 함유하는 형광체 층

[0019] 을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0020] [도 1] 도 1은 실시형태에 따른 형광체의 라만 스펙트럼을 나타낸다.

[도 2] 도 2는 라만 스펙트럼 측정에 따른 Si-F 결합에 귀속되는 피크에 대한 Mn-F 결합에 귀속되는 피크의 강도비와 내부 양자 효율 사이의 관계를 나타낸다.

[도 3] 도 3은 라만 스펙트럼 측정에 의해 따른 Si-F 결합에 귀속되는 피크에 대한 Mn-F 결합에 귀속되는 피크의 강도비와 외부 양자 효율 사이의 관계를 나타낸다.

[도 4] 도 4는 본 개시내용의 한 실시형태에 따른 발광 장치의 개략적 단면도를 나타낸다.

[도 5] 도 5는 본 개시내용의 또 다른 실시형태에 관한 발광 장치의 개략적 단면도를 나타낸다.

[도 6] 도 6은 반응 용액 중 [HF] 농도에 대한 흡수율, 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율의 변화를 나타낸다.

[도 7] 도 7은 반응 용액 중 [HF] 농도와 형광체 수량 사이의 관계를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 하기는 본 개시내용의 실시형태에 대한 상세한 기재이다. 그러나, 하기 기재된 실시형태는 단지 본 개시내용의

기술 사상을 구체화한 형광체 또는 발광 장치를 예시하며, 따라서 어떠한 의미로도 하기 예에 한정되지는 않는다.

[0022] 추가로, 본 명세서는 청구범위에 언급된 부재 또는 구성요소를 기재된 실시형태에 특정하려는 것은 아니다. 특히, 실시형태에 기재된 구성요소의 크기, 재료, 형상, 배치 등은 본 개시내용의 범주를 한정하려는 것은 아니며, 단지 예시적 예를 제공하려는 것이다. 부수적으로, 도면에 나타난 부재의 크기 및 위치 관계는 설명을 명확히 하는 목적을 위해 과장될 수 있다. 도면에서의 동일 명칭 또는 동일 부호는 동일 또는 등가 부재를 나타내며, 따라서 그의 상세한 기재를 생략할 것이다. 본 실시형태를 구성하는 구성요소의 일부는 부재가 복수의 구성요소로서 기능할 수 있도록 1개의 부재로 통합될 수 있으며, 반대로 일부 부재는 1개의 구성요소의 기능을 분담할 수 있다.

[0023] 본 출원인들은 실리코플루오린화칼륨을 주로 포함하며 망가니즈에 의해 활성화되는 형광체에 대해 예의 검토 및 연구를 거듭한 결과, 라만 스펙트럼 측정에 의해, 결정 중 결합에 귀속되는 피크의 강도와 이들 형광체의 발광 특성 사이에 상관관계가 있는 것을 발견했다. 구체적으로, 망가니즈에 의해 활성화된 실리코플루오린화칼륨 형광체 중 Si-F 결합에 귀속되는 피크에 대한 Mn-F 결합에 귀속되는 피크의 강도비가 특정한 범위에 있는 경우에, 형광체가 탁월한 발광 특성을 갖는 것을 발견했다.

[0024] 실시형태에 따른 적색 발광 형광체는 실리코플루오린화칼륨을 주로 포함하며 망가니즈에 의해 활성화된다. 여기서, "실리코플루오린화칼륨을 주로 포함한다"는 형광체가 실리코플루오린화칼륨의 기본적인 결정 구조를 갖지만 결정 구조를 구성하는 원소가 다른 원소로 부분적으로 대체되는 것을 의미한다. 실시형태에 따른 형광체의 기본 조성은 하기 화학식 A에 의해 나타내어진다.

[0025] <화학식 A>

[0026] $K_a(Si_{1-x}, Mn_x)F_b$

[0027] 상기 식에서, a, b 및 x는 각각

[0028] $1.5 \leq a \leq 2.5$, 바람직하게는 $1.8 \leq a \leq 2.2$,

[0029] $5.5 \leq b \leq 6.5$, 바람직하게는 $5.7 \leq b \leq 6.2$,

[0030] $0 < x \leq 0.06$, 바람직하게는 $0.01 \leq x \leq 0.05$

[0031] 의 조건을 충족시키는 수이다.

[0032] 실시형태에 따른 형광체는 활성화제로서 망가니즈를 함유한다. 망가니즈를 함유하지 않는 경우 (즉, x=0의 경우)에는, 형광체는 청색 내지 UV 영역에 발광 피크를 갖는 광에 의해 여기 시에도 발광하는 것으로 관찰될 수 없다. 따라서, 화학식 A에서의 x는 0보다 커야 한다. 추가로, 망가니즈의 함유량이 많아짐에 따라 발광 효율이 개선되는 경향이 있기 때문에, x는 바람직하게는 0.01 이상이다. 또한, 적색 발광의 형광체를 얻기 위해, 망가니즈의 가수는 바람직하게는 +4가이다.

[0033] 그러나, 다른 한편, 망가니즈의 함유량이 너무 많은 경우에는, 농도 소광 때문에 형광체의 발광 강도가 약해지는 경향이 있다. 따라서, 소광을 회피하기 위해, 망가니즈 함유량 (x)은 일반적으로 0.06 이하, 바람직하게는 0.05 이하이다.

[0034] 형광체 중 각각의 원소의 함유량은, 예를 들어 하기 방법으로 분석될 수 있다. K, Si 및 Mn 등의 금속 원소를 분석하기 위해서는, 합성된 형광체에 대해 알칼리 용해를 실시하고, 이어서 예를 들어 IRIS 어드밴티지(IRIS Advantage) ICP 분광분석기 ([상표], 써모 피셔 사이언티픽 인크.(Thermo Fisher Scientific Inc.) 제조)에 의해 ICP 발광 분광분석법에 따라 분석한다. 비-금속 원소 F를 분석하기 위해서는, 합성된 형광체에 대해 열가수 분해를 실시하고, 예를 들어 DX-120 이온 크로마토그래프 시스템 ([상표], 니폰 다이오넥스 가부시기가이샤(Nippon Dionex K.K.) 제조)에 의해 분석한다. 그러나, 원소 F는 상기 금속 원소와 동일한 방법으로 알칼리 용해 절차를 행한 후에, 이온 크로마토그래피 방법에 의해 분석될 수도 있다.

[0035] 실시형태에 따른 형광체는, 화학양론적으로는 산소를 함유하지 않지만, 종종 형광체의 합성 공정 동안 또는 그 후에 표면의 분해에 의해 불가피하게 산소로 오염된다. 형광체 중 산소 함유량은 이상적으로는 0이지만, 실제로는 바람직하게는

[0036] $[\text{산소 함유량}]/[(\text{플루오린 함유량})+(\text{산소 함유량})]<0.05$

- [0037] 의 조건을 충족시키며, 이는 상기 조건 하에 발광 효율이 심각하게 저하되지 않기 때문이다.
- [0038] 추가로, 실시형태에 따른 형광체는 Na, Rb 및 Cs 등의 알칼리 금속 원소, 및 Ti, Ge 및 Sn 등의 다른 원소를 소량 함유할 수 있다. 이는 이들 원소를 소량 함유하는 경우에도 형광체가 거의 동일한 발광을 나타내어 원하는 효과를 달성할 수 있기 때문이다. 그러나, 형광체의 안정성 및 형광체의 제조 공정에서의 반응성 관점에서, 이들의 함유량은 바람직하게는 적다. 또한, 이들 원소를 형광체에 혼입하려는 경우에는, 합성 절차를 변경하는 것이 필요할 수 있다. 따라서, 제조 비용을 절감하기 위해, 화학식 A에서의 금속 원소 이외의 금속 원소는 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0039] 실시형태에 따른 형광체 조성은 화학식 A에 의해 나타내어지며, 실제로 형광체를 용해 또는 분해시키고, 이어서 분석함으로써 검사할 수 있다. 본 출원인들의 검토에 따르면, 실시형태에 따른 형광체는 2 종류의 망가니즈를 함유하며, 이들 중 1종은 형광체 내부에 위치하며 플루오린과 조합되어 발광에 기여하고, 다른 1종은 형광체의 표면 등에 위치하며 산소 등과 결합하여 발광을 저해하는 것으로 밝혀졌다. 이는 ICP 발광 분광분석법에 의해 형광체 중 Mn의 총 함유량을 측정할 수 있지만, 상기 총 함유량이 발광을 저해하는 Mn의 양도 포함한다는 것을 의미한다. 여기서, "표면"은 실제 표층면 뿐만 아니라 XPS 분석에 의해 검출가능한 깊이 내의 영역을 의미하며, "내부"는 상기보다 내측인 부분을 의미한다.
- [0040] 플루오린과 결합한 망가니즈는 라만 스펙트럼 측정에 의해 검출할 수 있으며, 라만 스펙트럼 측정은 샘플에 광을 조사하여 방출된 산란 광을 사용함으로써 샘플의 고유 분자 구조 또는 결정 구조를 검사하는 기술이다. 구체적으로, 라만 스펙트럼 측정에서는, 샘플을 광에 노출시키고, 이어서 산란 광을 측정한다. 이러한 산란 광은 레일리 산란 광 뿐만 아니라 결정 구조 중 다양한 원자 결합에 따른 입사광과는 파장이 상이한 라만 산란 광을 포함한다. 따라서, 산란 광을 분석함으로써, 샘플인 형광체 중 Si-F 결합 및 Mn-F 결합에 귀속되는 피크를 개별적으로 검출하는 것이 가능하다.
- [0041] 예를 들어, 라만 스펙트럼 측정은 LabRAM HR-PL 유닛 ([상표], 호리바 조반 이본 인크.(HORIBA Jobin Yvon Inc.) 제조) 등에 의해 행할 수 있다. 측정 조건은 샘플인 형광체의 종류, 입자 형상 등에 따라 달라질 수 있다. 그의 예는 하기와 같다:
- [0042] 방법: 후방 산란 라만 스펙트럼 측정,
- [0043] 슬릿 폭: 100 μm ,
- [0044] 광원: 반도체 레이저 (785 nm),
- [0045] 광학계: 현미경 (대물 렌즈, 100배 확대),
- [0046] 빔 직경: 1 μm ,
- [0047] 광원 출력: 15 mW
- [0048] 검출기: CCD 멀티 채널,
- [0049] 적분 시간: 120초,
- [0050] 적분 횟수: 3회, 및
- [0051] 샘플 조건: 실온에서, 대기 중.
- [0052] 실시형태에 따른 형광체의 라만 스펙트럼 측정 결과, Si-F 결합 (SiF_6^{2-})에 기인한 3종의 피크 및 Mn-F 결합 (MnF_6^{2-})에 기인한 3종의 피크가 관찰된다. 도 1은 실시형태에 따른 형광체의 라만 스펙트럼을 나타내고, 그 피크의 귀속을 또한 나타낸다.
- [0053] 본 출원인들은 조성이 화학식 A에 의해 나타내어지는 형광체가, $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 Si-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_0)에 대한 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 Mn-F 결합에 귀속되는 피크 강도 (I_1)의 비 (I_1/I_0)가 0.09 이상 0.22 이하인 라만 스펙트럼을 갖는 경우에, 높은 외부 양자 효율 및 내부 양자 효율을 나타내는 것을 발견했다. 구체적으로, 실시형태에 따른 형광체는 80% 이상의 내부 양자 효율을 나타낸다.
- [0054] 비특허문헌 1에 따르면, $650 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 및 $600 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 피크는 각각 Si-F 결합 및 Mn-F 결

합의 A_{1g} 모드, 즉 신축 진동에 귀속되어 있다. 이들 피크는 둘 다 동일 진동 모드에 기인하기 때문에, Si-F 결합과 Mn-F 결합 사이의 존재비는 피크 강도비에 상응한다. 따라서, 강도비가 클수록, F 원자와 결합한 Mn 원자가 많아진다고 할 수 있다. 이하, 이러한 피크 강도비는 R_{A1g}로 지칭된다.

[0055] 비특허문헌 1에 따르면, $480 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 및 $520 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 각각 Si-F 결합 및 Mn-F 결합에 기인한 피크는 둘 다 E_g 모드에 귀속되어 있으며, $410 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 및 $310 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 의 라만 시프트에서의 각각 Si-F 결합 및 Mn-F 결합에 기인한 피크는 둘 다 F_{2g} (T_{2g}) 모드에 귀속되어 있다. 또한, 각각 E_g 및 F_{2g} (T_{2g})에 귀속되는 이들 피크의 강도비 R_{Eg} 및 R_{F2g}에 대해 평가한 바, 이들이 각각 0.75 내지 1.5 및 0.31 내지 0.61 범위에 있는 경우에, 형광체는 외부 양자 효율 및 내부 양자 효율이 높은 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. Mn-F 결합에 귀속되는 피크 강도가 0인 경우에, 형광체는 Mn-F 결합을 함유하지 않는 것으로 추정되며, 따라서 Mn에 의한 활성화 효과가 얻어질 수 없어서, 형광체의 발광을 관찰하는 것이 불가능하다.

[0056] 상기 기재된 바와 같이, 조성이 화학식 A에 의해 나타내어지는 형광체 중 Mn의 총 함유량은 ICP 발광 분광분석법에 의해 정량적으로 결정될 수 있다. 그러나, 일반적인 합성 방법에 의해 얻어진 실리콘플루오린화칼륨 형광체는 종종 표면 등에 산소와 결합한 Mn, 즉 MnO_x를 함유하며, 따라서 ICP 발광 분광분석법에 의해 발광 지지 Mn만을 선택적으로 검출하는 것은 곤란하다. 반면에, 라만 스펙트럼 측정은 Mn량을 정량적으로 결정할 수 없지만, 발광에 직접 기여하는 Mn-F 결합을 Si-F 결합의 피크에 대한 강도비 환산으로 검출할 수 있다.

[0057] 여기서 "외부 양자 효율 (η)"은 하기 흡수율 (α)과 내부 양자 효율 (η')을 곱한 값을 의미한다.

$$\text{흡수율}(\alpha) = \frac{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad (I)$$

$$\text{내부 양자 효율}(\eta') = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda) - R(\lambda)] d\lambda} \quad (II)$$

$$\text{외부 양자 효율}(\eta) = \frac{\int \lambda \cdot [P(\lambda)] d\lambda}{\int \lambda \cdot [E(\lambda)] d\lambda} \quad (III)$$

[0058]

[0059] 상기 식에서,

[0060] E(λ): 형광체 상으로의 여기 광원에 의해 방출된 광의 전체 스펙트럼 (광자수 환산)이고,

[0061] R(λ): 여기 광원에 의해 방출되지만 형광체에 의해 반사된 광의 스펙트럼 (광자수 환산)이고,

[0062] P(λ): 형광체의 발광 스펙트럼 (광자수 환산)이다.

[0063] 상기 나타낸 바와 같이, 외부 양자 효율 (η)은 (I) x (II)에 의해 얻을 수 있다.

[0064] 외부 양자 효율, 내부 양자 효율 및 흡수율은, 예를 들어 C9920-02G 절대 PL 양자 수율 측정 시스템 ([상표], 하마마츠 포토닉스 가부시키키가이샤(Hamamatsu Photonics K.K.) 제조)에 의해 측정할 수 있다. 이들 발광 특성은 여기 광으로서 피크 파장이 약 440 내지 460 nm이고 반치폭이 5 내지 15 nm인 청색 광을 사용함으로써 측정할 수 있다.

[0065] 도 2 및 3은 각각 라만 스펙트럼으로부터 얻어진 R_{A1g}와 내부 양자 효율 사이의 관계 및 R_{A1g}와 외부 양자 효율 사이의 관계를 나타낸다 (하기에 상세하게 기재함). 이들은 R_{A1g} 값이 0.09 이상 0.22 이하 범위에 있는 조건 하에 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율 둘 다가 유리한 것을 나타낸다.

[0066] 실시형태에 따른 형광체는 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 구체적으로, 예를 들어 하기 방법으로 제조될 수

있다.

[0067] 먼저, 반응 용액으로서 과망가니즈산칼륨 (KMnO_4) 및 플루오린화수소 (HF)를 함유하는 수용액을 준비한다. 이어서, 상기 용액을 규소원과 접촉시켜, 상기 규소원의 표면 상에서 반응이 진행되어 형광체가 형성된다. 상기 반응 용액 중 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 몰비 (이하, 종종 " $r_{\text{H/K}}$ "로 지칭됨)는 87 이상 127 이하, 바람직하게는 90 이상 및/또는 120 이하이다. 반응 용액 중 $[\text{HF}]$ 농도는 바람직하게는 27 질량% 이상 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 28 질량% 이상 35 질량% 이하이다. 반응 용액 중 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 비 및 플루오린화수소의 농도가 상기 범위에 있는 경우에, 내부 양자 효율이 높은 형광체를 얻는 것이 가능하다.

[0068] 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 비인 $r_{\text{H/K}}$ 및 HF 농도가 상기 범위에 있는 경우에 내부 양자 효율이 높은 형광체를 얻을 수 있는 이유는 완전히 명확하지는 않다. 그러나, 현재 그 이유는 하기와 같이 추정된다.

[0069] 실시형태에 따른 형광체는 K_3SiF_6 매트릭스 중 Si 가 Mn 으로 부분적으로 치환된 결정 구조를 갖고 있다. 과망가니즈산칼륨 및 플루오린화수소를 함유하는 반응 용액에 규소원을 침지시키는 단계를 포함하는 합성 공정에서는, 규소원이 과망가니즈산칼륨에 의해 산화되어 실리카로 전환되고, 이어서 실리카가 HF 에 의해 플루오린화되고, 추가로 이온 교환 반응이 진행되어 K_3SiF_6 매트릭스가 형성된다. 다른 한편, 규소원을 산화시킨 후, 과망가니즈산칼륨 중 Mn 은 4가가 되고, K_3SiF_6 매트릭스 중에 포획된다. 이러한 공정에서, 실리카로부터 K_3SiF_6 의 생성 반응은 매우 빠르며, 4가의 Mn 의 생성 반응은 K_3SiF_6 의 생성 속도보다 더 느리게 진행된다.

[0070] K_3SiF_6 의 생성 속도는 $[\text{H}^+]$ 농도 및 $[\text{K}^+]$ 농도에 따라 달라진다. 구체적으로, HF 농도가 높아지면, 실리카의 용해가 촉진되고, 따라서 K_3SiF_6 의 생성 속도가 가속된다. 그러나, Mn 가수의 변화 속도는 가속되지 않기 때문에, HF 의 농도가 너무 높으면, K_3SiF_6 매트릭스 중에 포획된 Mn 량이 적어진다. 이는 생성된 형광체 중 Si-F 결합에 대한 Mn-F 결합의 비가 감소하는 이유로 생각된다. 반면에, KMnO_4 의 농도가 너무 높으면, Mn-F 결합이 너무 많아져서 Mn 원자가 서로 상호작용하여 농도 소광에 의해 효율을 저하시킬 수 있다. 따라서, 반응 용액 중 과망가니즈산칼륨에 대한 플루오린화수소의 비 및 플루오린화수소의 농도는 상기 특정한 범위에 있을 필요가 있다.

[0071] 반응 용액이 플루오린화수소를 높은 농도로 함유하면, K_3SiF_6 의 생성이 촉진되며, 이는 바람직하다. 그러나, HF 농도가 너무 높으면, $[\text{K}^+]$ 의 상대 농도가 감소하며, 따라서 이온 교환 반응이 원활하게 진행되지 않고, 결과적으로 형광체 수량이 현저하게 감소될 것으로 생각된다.

[0072] 이렇게 하여 제조된 형광체 입자에 대해 그의 표면 상에, 예를 들어 형광체를 습기로부터 보호하거나 또는 장치 제작 시의 코팅성을 개선시키기 위해, 코팅 처리를 실시하여 표층을 형성할 수도 있다. 이러한 표층의 재료는, 예를 들어 실리콘 수지, 에폭시 수지, 플루오로수지, 테트라에톡시실란 (TEOS), 실리카, 규산아연, 규산알루미늄, 칼슘 폴리포스페이트, 실리콘 오일 및 실리콘 그리스로부터 선택되는 적어도 1종이다. 규산아연 및 규산알루미늄은 각각, 예를 들어 $\text{ZnO} \cdot c\text{SiO}_2$ ($1 \leq c \leq 4$) 및 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot d\text{SiO}_2$ ($1 \leq d \leq 10$)에 의해 나타내어진다. 형광체 입자의 표면은 표층으로 완전히 코팅될 필요는 없으며, 부분적으로 노출될 수 있다. 형광체 표면의 일부 상에 제공되는 한, 전체 표면을 완전히 피복하지 않는 경우에도 상기 재료의 표층은 효과적으로 작용할 수 있다. 표층은 재료의 분산액 또는 용액 중에 형광체 입자를 침지시키고, 이어서 이를 가열 등에 의해 건조시킴으로써 제공될 수 있다. 형광체의 본래 기능을 손상시키지 않으면서 표층의 효과를 얻기 위해, 표층의 양은 바람직하게는 형광체 입자를 기준으로 하여 0.1 내지 5 부피%이다.

[0073] 실시형태에 따른 형광체 입자는 발광 장치를 제조하기 위해 채용되는 코팅 방법에 따라 체로 분류될 수 있다. 청색 영역에 발광 피크를 갖는 여기 광을 채용한 통상의 백색 LED 장치를 제조하기 위해, 1 내지 50 μm 의 평균 입자 크기를 갖도록 체질된 형광체 입자를 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 형광체 입자가 너무 작도록 체질되면, 발광 강도가 저하될 수 있다. 다른 한편, 너무 크게 체질되면, LED 장치에서 형광체 층을 형성할 때에 코팅 기계의 노즐이 막힐 수 있어서, 작업 효율 및 수율이 저하될 수 있고/거나 생성된 발광 장치가 불균일한 색의 광을 나타낼 수 있다.

[0074] 본 개시내용의 실시형태에 따른 형광체는 청색 영역에 발광 피크를 갖는 발광 소자와 조합하여 실시형태의 LED 발광 장치를 얻을 수 있다. 실시형태에 따른 LED 발광 장치는 종래의 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 적색 발광 형광체를 사용한 장

치보다 발광 강도가 더 높다.

- [0075] 실시형태의 형광체는 청색 내지 UV 영역에 발광 피크를 나타내는 여기 광원에 의해 여기될 수 있다. 이러한 형광체를 발광 장치에 사용하는 경우에, 여기 광원은 바람직하게는 440 nm 이상 470 nm 이하의 파장 범위에 발광 피크를 갖는 발광 소자이다. 이는 실시형태에 따른 형광체의 여기 스펙트럼을 나타내는 도 5로부터 명백하다. 발광 효율 관점에서, 상기 파장 범위 외에 발광 피크를 갖는 발광 소자를 사용하는 것은 바람직하지 않다. 발광 소자의 예는 LED 칩 및 레이저 다이오드 등의 고체 상태 광원 소자를 포함한다.
- [0076] 실시형태에 따른 형광체는 적색 발광을 방출하며, 따라서 녹색 발광 형광체 및 황색 발광 형광체와 조합되어 백색 발광 장치를 얻을 수 있다. 사용할 형광체는 발광 장치의 목적에 따라 자유롭게 선택될 수 있다. 예를 들어, 색 온도가 낮은 백색 발광 장치를 제조하는 경우에는, 실시형태의 형광체를 황색 발광 형광체와 조합하여 효율 및 연색성 둘 다가 탁월한 장치를 얻는다.
- [0077] 녹색 발광 형광체 및 황색 발광 형광체는 520 nm 이상 570 nm 이하의 파장 범위에 주요 발광 피크를 갖는 형광체라 할 수 있다. 이들 형광체의 예는 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 및 $\text{Ca}_3(\text{Sc}, \text{Mg})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 등의 규산염 형광체; $(\text{Y}, \text{Gd})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$; $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 등의 황화물 형광체; 및 $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 및 $(\text{Ca}, \text{Sr})-\alpha\text{SiAlON}$ 등의 알칼리토류 산화질화물 형광체를 포함한다. 여기서, "주요 발광 피크"는 형광체가 발광 스펙트럼에서 가장 큰 발광 강도를 나타내는 파장을 의미한다. 예시된 형광체의 발광 피크는 이미 다양한 참조문헌 등에 보고되었다. 발광 피크는 종종 형광체 제조 시에 사용되는 소량의 첨가 원소 또는 약간의 조성 변동에 의해 약 10 nm 내로 시프트하지만, 이러한 시프트된 발광 피크를 나타내는 형광체가 상기 예시된 형광체에 또한 포함된다.
- [0078] 목적에 따라, 실시형태에 따른 형광체를 사용한 발광 장치는 상기 이외의 청록색 발광 형광체, 주황색 발광 형광체 및/또는 적색 발광 형광체를 추가로 포함할 수 있다.
- [0079] 주황색 발광 형광체 및 적색 발광 형광체의 예는 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 등의 규산염 형광체; $\text{Li}(\text{Eu}, \text{Sm})\text{W}_2\text{O}_8$ 등의 텅스텐산염 형광체; $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Y})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 등의 산화황화물 형광체; $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{S}:\text{Eu}$ 등의 황화물 형광체; 및 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_2\text{Si}_3\text{N}_8:\text{Eu}$ 및 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 등의 질화물 형광체를 포함한다. 이들을 실시형태에 따른 형광체와 조합하여 사용하여, 효율 뿐만 아니라 조명 용도를 위한 연색성 및 백라이트 용도를 위한 색역을 관리할 수 있다. 그러나, 사용하는 형광체의 수가 너무 많으면, 형광체 중 1종이 또 다른 형광체로부터 방출된 광을 흡수하는 재흡수 현상 및/또는 형광체 중 1종으로부터 방출된 광이 다른 형광체에 의해 산란되는 산란 현상 때문에, 발광 장치의 효율이 손상될 수 있다.
- [0080] 도 4는 본 개시내용의 한 실시형태에 따른 발광 장치의 개략적 단면도를 나타낸다.
- [0081] 나타난 발광 장치는 리드(100 및 101), 스템(102), 반도체 발광 소자(103), 반사면(104) 및 형광체 층(105)을 포함한다. 저부 중앙에는 반도체 발광 소자(103)가 Ag 페이스트 등을 사용하여 마운트되고, 예를 들어 UV 또는 가시 발광을 방출한다. 반도체 발광 소자(103)의 예는 GaAs 유형 및 GaN 유형 반도체 발광 다이오드를 포함한다. 리드(100 및 101)의 위치는 적절히 변경될 수 있다.
- [0082] 발광 장치의 오목부 내에는 형광체 층(105)이 배치된다. 이는 실시형태의 형광체를, 예를 들어 실리콘 수지로 제조된 수지 층(211) 중에 5 질량% 이상 50 질량% 이하의 양으로 분산시킴으로써 형성될 수 있다. 형광체는 유기 수지 재료 및 무기 유리 재료 등의 다양한 바인더로 고정될 수 있다.
- [0083] 유기 바인더 재료는 바람직하게는 상기 기재된 실리콘 수지 뿐만 아니라 에폭시 수지 및 아크릴 수지 등의 고내광성 투명 수지이다. 무기 바인더 재료는 바람직하게는, 예를 들어 알칼리토류 붕산염으로 제조된 저융점 유리 등; 큰 입자의 형광체를 고정할 수 있도록 하는 미세한 입자 형태의 실리카 또는 알루미나; 및 침전에 의해 얻어진 알칼리토류 인산염 등이다. 이들 바인더는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 추가로, 형광체 층에 사용되는 형광체에 대해 필요에 따라 표면 코팅 처리를 실시할 수 있다. 이러한 표면 코팅은 형광체가 열, 습도 및 UV 등의 외부 요인으로 인해 열화되는 것을 방지한다. 또한, 이러한 처리는 형광체의 분산성을 관리하는 것을 가능하게 하여, 형광체 층을 용이하게 설계할 수 있다.
- [0084] 반도체 발광 소자(103)는 n형 전극 및 p형 전극이 동일 평면에 배치된 플립 칩 유형의 것일 수 있다. 이러한 소자는 와이어의 단선 또는 이탈 및 와이어에 의한 광 흡수 등의 와이어와 관련된 문제를 회피할 수 있다. 따라서, 이러한 경우에, 신뢰성 및 휘도 둘 다가 탁월한 반도체 발광 장치를 얻는 것이 가능하다. 추가로, 반도체 발광 소자(103)에 n형 기판을 채용하여, 하기 기재된 바와 같이 구성된 발광 장치를 제조하는 것이 또한 가

능하다. 이러한 장치에서, n형 기관의 이면에 n형 전극을 형성하고, 기관 상에 놓인 반도체 층의 상면에 p형 전극을 형성한다. n형 전극 또는 p형 전극을 리드 중 1개에 마운트하고, p형 전극 또는 n형 전극을 각각 와이어에 의해 다른 1개의 리드에 접속시킨다. 반도체 발광 소자(103)의 크기 및 종류 및 오목부의 치수 및 형상은 적절히 변경될 수 있다.

[0085] 도 5는 반도체 발광 소자(51)가 마운트 부재(52)를 사용하여 리드(50')에 마운트되며 프리딥 재료(54)로 피복되어 있는 셀 유형 발광 장치의 개략적 단면도를 나타낸다. 반도체 발광 소자(51)는 와이어(53)에 의해 리드(50)에 접속되고, 캐스팅 재료(55)로 봉입되어 있다. 프리딥 재료(54) 중에는 실시형태의 형광체가 함유된다. 상기 기재된 바와 같이, 실시형태에 따른 발광 장치, 예컨대 백색 LED 장치는 일반 조명에 적합하게 사용될 뿐만 아니라, 유리하게는 컬러 필터 등의 필터와 조합되어 사용되어 발광 소자, 예컨대 액정 디스플레이의 백라이트를 위한 광원으로서 기능한다. 구체적으로, 이는 LED 백라이트 광원으로서, 또는 청색 발광층을 포함하는 무기 전계발광 장치에 사용되는 적색 발광 소자로서 채용될 수도 있다.

[0086] 본 개시내용의 실시형태는 하기 기재된 실시예 및 비교예에 의해 추가로 상세하게 설명되지만, 본 개시내용의 범주 및 취지를 일탈하지 않는 한 어떠한 의미로도 하기 실시예에 한정되지는 않는다.

[0087] 실시예

[0088] [실시예 1 내지 3]

[0089] 출발 물질로서, 상업적으로 입수가 가능한 Si 단결정을 준비했다. 독립적으로, KMnO_4 분말 10.8 g, HF 수용액 (49%) 250 ml 및 순수한 물 150 ml를 충분히 혼합하여 반응 용액을 제조하였으며, 여기서 KMnO_4 에 대한 HF의 몰비 및 [HF] 농도는 각각 103 및 31.5 질량%였다. 반응 용액을 균질화되기에 충분하게 천천히 교반하면서, 상기 반응 용액 중에서 Si 단결정을 실온 (20°C)에서 40분 동안 반응시켰다. 그 결과, Si 단결정의 표면 상에 형광체가 형성되었다. 형광체 입자가 성장해서 커지면, 이들은 Si 단결정 표면으로부터 자발적으로 분리되고, 용기 저부에 퇴적되었다.

[0090] 얻어진 형광체에 대해 라만 스펙트럼 측정을 실시하여 R_{Alg} 를 산출했다. 추가로, 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율을 C9920-02G 절대 PL 양자 수율 측정 장치 ([상표], 하마마츠 포토닉스 가부시끼가이샤 제조)에 의해 측정했다.

[0091] 재료 배합비를 변경한 것 이외에는 상기 절차를 반복하여, 실시예 2 및 3 및 비교예 1 및 2의 형광체를 제조했다. 그의 R_{Alg} , 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율을 또한 상기 기재된 바와 동일한 방법으로 측정했다. 그 결과는 하기 표 1 및 도 2 및 3에 제시되어 있다.

[0092] [표 1]

	반응 용액		형광체 조성			내부 양자 효율	외부 양자 효율	R_{Alg}
	$r_{\text{H/K}}$	[HF] 농도 (질량%)	a	b	x			
실시예 1	124	37%	1.9	6.1	0.02	92%	61%	0.09
실시예 2	91	28%	2.0	6.0	0.04	87%	73%	0.17
실시예 3	103	31%	2.2	6.2	0.03	88%	58%	0.22
비교예 1	83	26%	2.2	6.2	0.04	73%	52%	0.26
비교예 2	62	20%	1.9	6.1	0.06	61%	43%	0.32

[0093]

[0094] [실시예 4, 5 및 비교예 3 내지 7]

[0095] KMnO_4 분말 및 HF 수용액의 배합비를 변경한 것 이외에는 실시예 1의 절차를 반복하여, 하기 표 2에 제시된 반응 용액을 제조했다. 제조된 반응 용액으로부터, 표 2에 제시된 형광체를 실시예 1과 동일한 방법으로 합성했다. 그의 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율, 및 얻어진 형광체의 수량은 또한 표 2에 제시되어 있다. 추가로, 도 6은 [HF] 농도에 대한 흡수율, 내부 양자 효율 및 외부 양자 효율의 변화를 나타내고, 도 7은 [HF] 농도와 형광체 수량 사이의 관계를 나타낸다.

[0096] [표 2]

	반응 용액		형광체 조성			형광체의 수량	발광 특성		
	$r_{H/K}$	[HF] 농도 (질량%)	a	b	x		흡수율	내부 양자 효율	외부 양자 효율
비교예 3	145	43%	—	—	—	0.00	—	—	—
실시예 4	124	37%	2.1	6.1	0.02	0.57	66%	92%	61%
실시예 5	103	31%	2.0	6.1	0.02	1.13	70%	91%	63%
실시예 6	91	28%	1.9	6.0	0.04	1.20	69%	85%	59%
비교예 5	62	20%	2.0	6.0	0.03	1.15	67%	33%	22%
비교예 6	41	13%	1.9	5.9	0.03	0.48	57%	27%	15%

[0097]

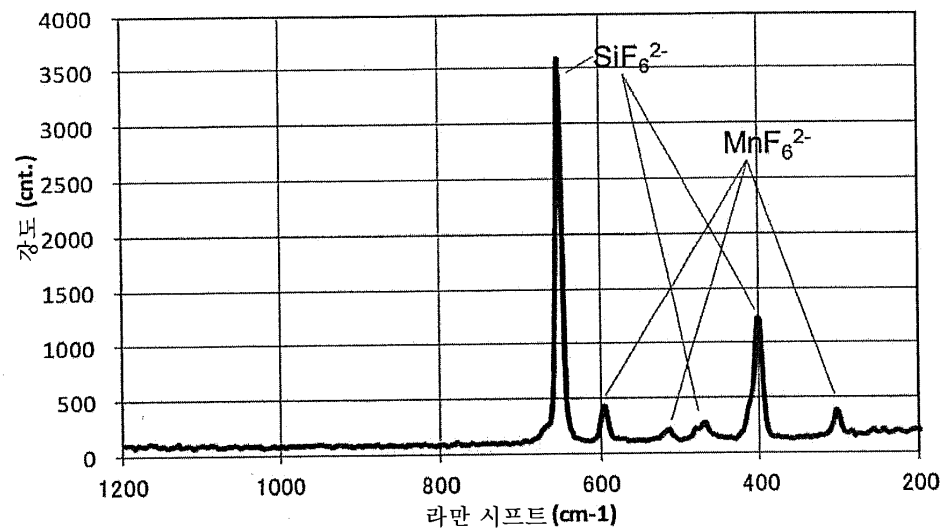
부호의 설명

[0098]

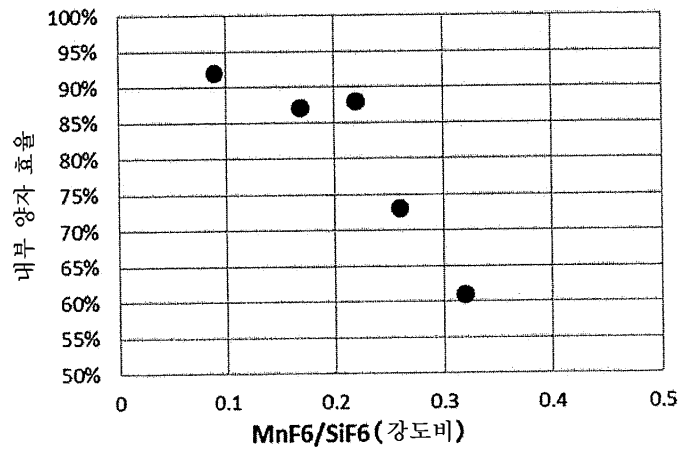
100: 리드, 101: 리드, 102: 스템,
103: 반도체 발광 소자,
104: 반사면,
105: 형광체 층,
50, 50': 리드,
51: 반도체 발광 소자,
52: 마운트 부재, 53: 본딩 와이어,
54: 프리딤 재료, 55: 캐스팅 재료

도면

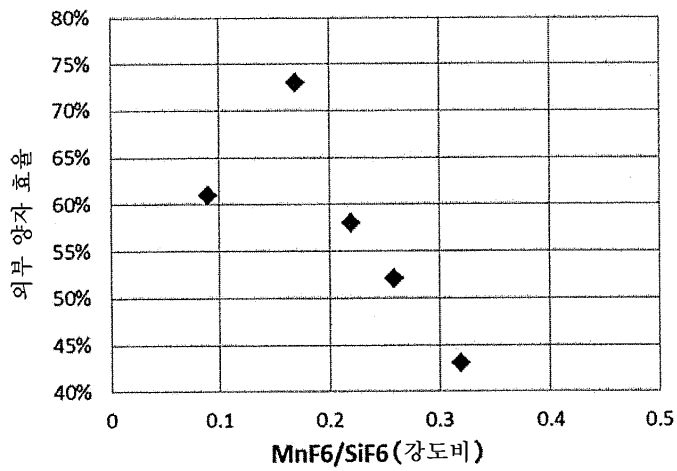
도면1



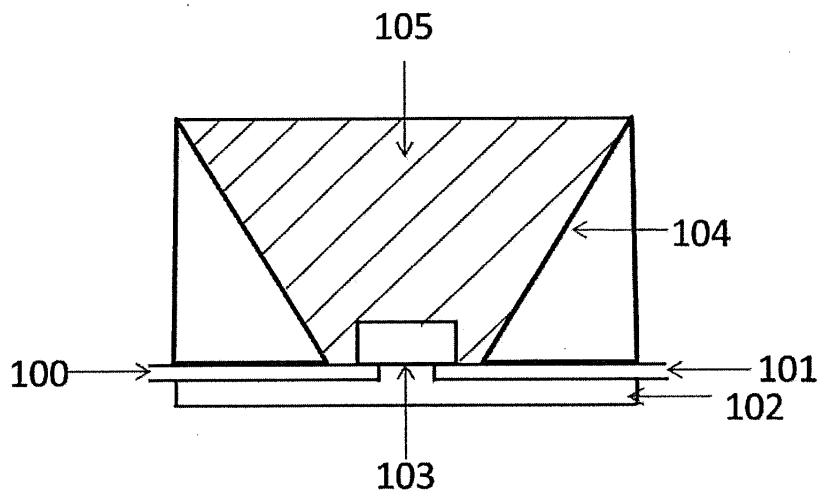
도면2



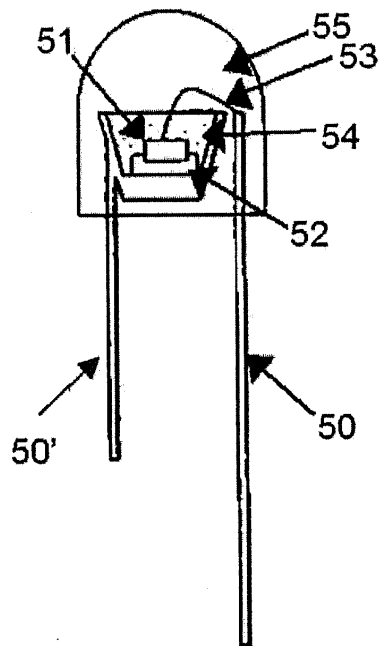
도면3



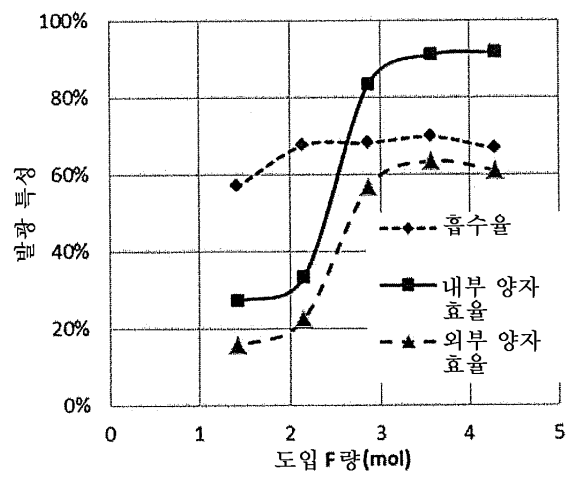
도면4



도면5



도면6



도면7

