(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0039428
(43) 공개일자 2014년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) *C09K 11/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0105443
(22) 출원일자 2012년09월21일
심사청구일자 2012년09월21일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울 강남구 언주로 107, 212동 303호 (개포동, 현대2차아파트)
김기영
대전광역시 서구 갈마동 279-7번지 쉬크빌 아파트 502호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

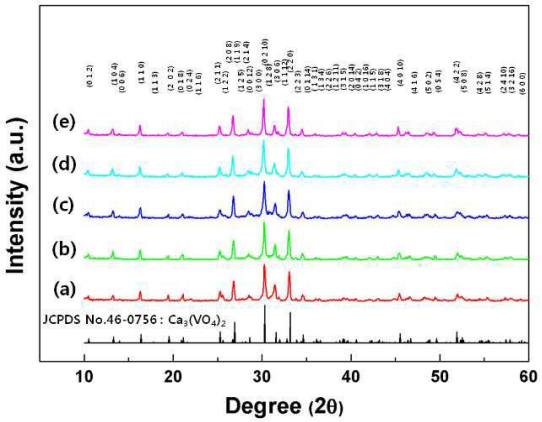
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **용액연소법을 이용한 금속이온-함유 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 형광체 분말**

(57) 요 약

본원은 용액연소법을 이용한 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 형광체 분말의 크기와 형태가 균일하고, 고발광 강도, 고색순도, 및 고휘도를 가지기 때문에, 이 형광체 분말은 LED, PDP 등 다양한 디스플레이용 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

산제이 잔라오 도블

42, 이스트 삼라드 나가르, 니어 에프.씨.아이. 갓 다운, 나그프르-440015, 인디아

카틱 엔. 씬데

엔.에스.싸이언스 앤 아트 칼리지, 바드라와티, 디스트:찬드라푸르-442902, 인디아

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20120062
부처명	교육과학기술부
연구사업명	BK21 - 2단계 핵심사업
연구과제명	BK21) 차세대 평판 디스플레이용 핵심 나노 신소재 사업팀(7차년도)
기 여 율	1/1
주관기관	세종대학교 산학협력단
연구기간	2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

$M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말을 제조하기 위하여, M의 염, 유로퓸(Eu)의 염, 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액과, 연료, 바나듐(V)의 염, 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 500℃에서 열처리하여 자기폭발시켜 분말을 합성하는 단계;

상기 분말을 200℃ 내지 500℃에서 열처리하여 하소하는 단계; 및,

상기 하소된 분말을 500℃ 내지 1500℃에서 어닐링하는단계

를 포함하는,

형광체 분말의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 1가 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 또는 세슘(Cs)을 포함하는 것이고, 상기 2가 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 바륨(Ba)을 포함하는 것이고, 상기 3가 금속은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 또는 란탄(La)을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 M의 염 및 상기 Eu의 염 각각은 상기 M 및 Eu 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 M의 염은 $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, 또는 $Ba(NO_3)_2$ 을 포함하고, 상기 Eu의 염은 $Eu(NO_3)_3$을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 V의 염은 V의 암모늄염을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 각각 독립적으로 물 또는 질산 수용액을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방

법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 아민기(-NH_2) 및 카르복실기(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 8

제 8 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 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것인, 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 9

$M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되며, 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되는, 형광체 분말.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 M은 칼슘(Ca)을 포함하고, 상기 형광체 분말의 결정 크기가 20 nm 내지 40 nm인 것을 포함하며, 상기 형광체 분말의 결정 구조는 능면체(rhombohedral)인 것을 포함하는, 형광체 분말.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 M은 스트론튬(Sr)을 포함하고, 상기 형광체 분말의 결정 크기가 40 nm 내지 2 ㎛인 것을 포함하며, 상기 형광체 분말의 결정 구조는 삼방정계인 것을 포함하는, 형광체 분말.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 M은 바륨(Ba)을 포함하고, 상기 형광체 분말의 결정 크기가 40 nm 내지 10 ㎛인 것을 포함하며, 상기 형광체 분말의 결정 구조는 삼방정계인 것을 포함하는, 형광체 분말.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 용액연소법을 이용하여 일반식 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체(phosphors) 분말의 제조 방법 및 이에 의한 형광체 분말에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 정보화 시대의 급진적인 발전이 지속됨에 따라 멀티미디어 시스템 및 고전자화시스템의 급속한 보급이 활발하게 이루어지고 있으며, 이에 따른 인간과 각종 장치 사이를 연결하는 디스플레이에 대한 중요성이 더욱더 커지고 있다. 디스플레이(Display)란 일반적으로 인간-기계-인터페이스(man-machine-interface)로 일컬어지듯이 여러 전자기기로부터 다양한 정보를 시각적으로 인간에게 전달하는 전자장치를 말한다. 즉, 다양한 정보의 시각화를 통해 인간과 인간간의 정보교환을 위한 전자적 도구라고 말할 수 있다. 따라서 정보화 사회에 있어서 디스플레이는 매우 중요한 역할을 하며, 각종 디스플레이 장치가 다양한 응용분야에 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 1970년대에 반도체 기술의 집약적인 발전으로 LED(light Emitting Diode)가 개발되었으며 이는 기존에 사용하던 단순한 표시용 장치가 아닌 차세대 광원으로 주목을 받고 있다. LED 분야에서 파생된 조명 사업은 반도체 소자를 사용하기 때문에 환경 친화적이며 높은 효율과 긴 수명을 갖을 뿐만 아니라, 기존의 조명 사업에서 갖는 환경오염 및 에너지 고갈 문제를 해결할 수 있기 때문에 새로운 핵심 사업으로 각광받고 있다. 태양광에 가까운 파장을 가지면서도 높은 효율을 갖는 백색 LED는 크게 네 가지로 구분된다. 청색, 녹색, 및 적색의 LED 칩을 사용하여 백색광을 구현하는 경우에는 다수의 LED 칩이 사용되기 때문에 가격이 비싸고, LED 칩이 하나라도 손상이 발생할 경우 백색광을 구현하는데 어려움이 따른다. 다른 백색광을 구현하는 방법으로 UV(ultraviolet)를 방출하는 UV-LED 칩 위에 적색, 녹색, 및 청색의 형광체를 조합하는 방법이 있는데, 이는 다양한 조성의 형광체를 사용하기 때문에 고가로 유통되는 형광체의 특성상 가격적인 부분에서 상당한 부담을 가지고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 백색광의 구현 방법으로 청색 LED 칩 위에 YAG:Ce 형광체를 도포하는 방법이 있다. 적색과 녹색 영역 중간의 노란색 발광 스펙트럼을 갖는 YAG:Ce 형광체는 청색 영역의 여기원에서 여기 효율이 높고 넓은 발광 파장을 갖기 때문에 청색 LED 칩을 이용하여 백색광을 구현하지만 상대적으로 YAG:Ce 형광체가 갖는 특성상 적색 영역에서 발광 스펙트럼의 강도가 상대적으로 너무 낮아 높은 연색 지수와 우수한 백색광을 유도하는데 어려움을 갖는다.

[0004] 한편, 대한민국특허출원 공개번호 2004-0092625호에는 $X_{3-y-z}MgSi_2O_8:yEu^{2+}$로 표시되며, 실리케이트를 모체로 하여 X의 원소에 Ca, Sr 또는 Ba으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속과 유로퓸을 포함하는 형광체에 대해 개시된 바 있다.

[0005] 그러나, 높은 연색 지수와 광학적 효율을 갖는 형광체의 중요성이 더욱 부각되고 있으며, 그에 따른 개발이 여전히 시급하다. 이에, 지난 수십 년 동안 다양한 조성의 형광체 개발로 인해 현재에는 완전히 새로운 형광체 조성을 찾기에는 어려움이 있으며, 그나마 상용화되고 있는 디스플레이 제품과 조명용으로 사용되는 형광체들은 대부분 수입에 의존하고 있어 가격 경쟁력이 부족한 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에, 본원은, 용액연소법을 이용하여 알칼리 토금속 이온(M)을 함유하는 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말의 제조 방법, 및 이에 의한 상기 식으로 표시되는 형광체 분말을 제공하고자 한다.

[0007] 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

[0008] 본원의 제 1 측면은, 용액연소법을 이용하여 일반식 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 본원에 따른 형광체 분말의 제조 방법은, 하기를 포함할 수 있다:

[0009] $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말을 제조하기 위하여, M의 질산염, 유로퓸(Eu)의 질산염, 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액과, 연료, 바나듐(V)의 염, 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 500℃에서 열처리하여 자기폭발시켜 분말을 합성하

는 단계; 상기 분말을 200℃ 내지 500℃에서 열처리하여 하소하는 단계; 및, 상기 하소된 분말을 500℃ 내지 1500℃에서 어닐링하는 단계.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조되며, 용액연소법을 이용하여 일반식 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는, 형광체 분말을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본원에 의하여, 용액연소법을 이용하여 백색 형광체 분말을 제조함으로써 크기와 형태가 균일한 분말 형태를 가지는 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 또한, 본원에 따른 상기 형광체 분말의 제조 방법에 있어서, 상기 형광체 형성을 위한 금속염 및 연료를 포함하는 전구체 용액을 고온에서 가열하여 순간적으로 용액연소법에 의하여 단시간 내에 균일한 형태를 가지는 상기 형광체 분말을 제조하도록 한다. 이러한 본원의 상기 형광체 분말의 제조 방법에 의하여 상기 형광체의 나노 분말을 수득할 수 있는데, 이때 수득되는 형광체 분쇄를 위한 밀링 공정이 추가적으로 필요하지 않아 간단한 공정을 통하여 단시간 내에 저비용으로 균일한 형태를 가지는 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2:xR$ (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말을 수득할 수 있다. 또한, 본원에 의하여 합성된 상기 형광체 분말은 고발광 강도, 고색순도, 고휘도 등을 가지기 때문에 LED, PDP 등 다양한 디스플레이용 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ [x = (a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.07, 및 (e) 0.09] 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ [x = (a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.07, 및 (e) 0.09] 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ [x = (a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.07, 및 (e) 0.09] 형광체의 FE-SEM 이미지(스케일 바 : 3 ㎛)를 나타낸 것이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ [x = (a) 0.01, (b) 0.03, (c) 0.05, (d) 0.07, 및 (e) 0.09] 형광체의 FE-SEM 이미지(스케일 바 : 10 ㎛)를 나타낸 것이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 613 nm)이다.

도 6은 본원의 일 구현예에 따른 VO_4^{3-} 작용기 내 오비탈의 쪼개짐(splitting)을 나타내는 모식도이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 발광 스펙트럼 (λ_{ex} = 300 nm)이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 발광 피크의 적분된 면적을 나타낸 것이다 (λ_{ex} = 300 nm).

도 9는 본원의 일 실시예에 따라 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 상대 발광 강도 (λ_{ex} = 300 nm)를 나타낸 것이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라 750℃, 850℃, 950℃, 및 1050℃에서 어닐링된 $Ca_{2.925}(VO_4)_2:0.05Eu$ 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 613 nm)이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 따라 750℃, 850℃, 950℃, 및 1050℃에서 어닐링된 $Ca_{2.925}(VO_4)_2:0.05Eu$ 형광체의

발광 스펙트럼 (λ_{ex} = 300 nm)이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 다양한 온도에서 어닐링된 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 발광 피크의 적분된 면적을 나타낸 것이다 (λ_{ex} = 300 nm).

도 13은 본원의 일 실시예에 따라 다양한 온도에서 어닐링된 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 상대 발광 강도 (λ_{ex} = 300 nm)를 나타낸 것이다.

도 14는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu [x = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03, (d) 0.05, (e) 0.07, (f) 0.1, (g) 0.2, 및 (h) 0.3) 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 15는 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu [x = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03, (d) 0.05, (e) 0.07, (f) 0.1, (g) 0.2, 및 (h) 0.3] 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 16은 본원의 일 실시예에 따라 (a) 합성된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (x = 0) 분말 및 x = (b) 0, (c) 0.01, (d) 0.03, (e) 0.05, (f) 0.07, (g) 0.1, (h) 0.2, 및 (i) 0.3 인 어닐링된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu 형광체의 FE-SEM 이미지(스케일 바 : 3 ㎛)를 나타낸 것이다.

도 17은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (0 ≤ x ≤ 0.3) 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 613 nm)이다.

도 18은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (0 ≤ x ≤ 0.3) 형광체의 발광 스펙트럼 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 19는 본원의 일 실시예에 따라 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (0 ≤ x ≤ 0.3) 형광체 내 VO_4^{3-} 작용기의 에너지-준위 개략도이다.

도 20은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (0 ≤ x ≤ 0.3) 형광체의 발광 강도 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 21은 본원의 일 실시예에 따라 750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃에서 어닐링된 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 510 nm)이다.

도 22는 본원의 일 실시예에 따라 750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃에서 어닐링된 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 발광 스펙트럼 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 23은 본원의 일 실시예에 따라 다양한 온도에서 어닐링된 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 발광 강도 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 24는 본원의 일 실시예에 따라 x = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03, (d) 0.05, (e) 0.07, (f) 0.1, (g) 0.2, 및 (h) 0.3으로 합성된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 25는 본원의 일 실시예에 따라 x = (a) 0, (b) 0.01, (c) 0.03, (d) 0.05, (e) 0.07, (f) 0.1, (g) 0.2, 및 (h) 0.3으로 어닐링된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 26은 본원의 일 실시예에 따라 (a) 합성된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (x = 0) 분말 및 x = (b) 0, (c) 0.01, (d) 0.03, (e) 0.05, (f) 0.07, (g) 0.1, (h) 0.2, 및 (i) 0.3 인 어닐링된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu 형광체의 FE-SEM 이미지(스케일 바 : 3 ㎛)를 나타낸 것이다.

도 27은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (0 ≤ x ≤0.3) 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 493 nm)이다.

도 28은 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu (0 ≤ x ≤ 0.3) 형광체의 발광 스펙트럼 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 29는 본원의 일 실시예에 따라 어닐링된 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 발광 강도 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 30은 본원의 일 실시예에 따라 750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃, 및 1250℃에서 어닐링된 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 493 nm)이다.

도 31은 본원의 일 실시예에 따라 1150℃, 및 1250℃에서 어닐링된 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 여기 스펙트럼 (λ_{em} = 619 nm)이다.

도 32는 본원의 일 실시예에 따라 (a) 400-700 nm 및 (b) 590-660 nm 파장의 범위 내 750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 1150℃, 및 1250℃에서 어닐링된 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 스펙트럼 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

도 33은 본원의 일 실시예에 따라 다양한 온도에서 어닐링된 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 강도 (λ_{ex} = 360 nm)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0014] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 디바이스를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0016] 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.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0018] 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.

[0019] 본원의 제 1 측면은, 용액연소법을 이용하여 일반식 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 본원에 따른 형광체 분말의 제조 방법은, 하기를 포함할 수 있다: $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체 분말을 제조하기 위하여, M의 염, 유로퓸(Eu)의 염, 및 제 1 용매를 포함하는 제 1 용액과, 연료, 바나듐(V)의 염, 및 제 2 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체액을 100℃ 내지 500℃에서 열처리하여 자기폭발시켜 분말을 합성하는 단계; 상기 분말을 200℃ 내지 500℃에서 열처리하여 하소하는 단계; 및, 상기 하소된 분말을 500℃ 내지 1500℃에서 어닐링하는 단계.

[0020] 예를 들어, 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체액을 약 150℃에서 열처리하여 분말을 합성하고, 상기 분말을 약 300℃에서 열처리하여 하소하고, 상기 하소된 분말을 약 750℃, 약 850℃, 약 950℃, 약 1050℃, 약 1150℃, 또는 1205℃ 에서 어닐링하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 1가 금속은 나트륨(Na), 리튬(Li), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 또는 세슘(Cs)을 포

함하는 것이고, 상기 2가 금속은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 또는 바륨(Ba)을 포함하는 것이고, 상기 3가 금속은 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 또는 란탄(La)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M의 염 및 상기 Eu의 염 각각은 상기 M 및 Eu 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염, 및 이들의 조합들로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M의 염은 $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, 또는 $Ba(NO_3)_2$ 을 포함하고, 상기 Eu의 염은 $Eu(NO_3)_3$을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Eu의 질산염은 Eu_2O_3의 산화물을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염은 산화제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염과 상기 연료의 비율은 몰비로 약 1 : 약 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 V의 염은 V의 암모늄염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 제 1 용매 및 제 2 용매는 각각 독립적으로 물 또는 질산 수용액을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 연료는 아민기($-NH_2$) 및 카르복실기(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 연료는 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원에서 사용되는 용액연소법은 액상법의 한 공정으로 기존 고상법의 단점을 해결할 수 있는 공정이다. 이 방법은 전구체 용액의 혼합물로부터 쉽고 빠르게 중간상의 형성 없이 최종상을 얻을 수 있도록 하며, 매우 미세하고 균질한 단일 또는 다성분 산화물 분말을 얻을 수 있다. 상기 형광체 분말은 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 형광체로서 500℃ 내지 1500℃ 에서 어닐링되어 삼방정계(trigonal) 또는 정방정계(tetragonal) 결정구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 형광체 분말을 어닐링한 경우 가장 강한 발광 강도와 가장 우수한 색순도를 얻을 수 있다. 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 있으며, 산화제와 환원제의 전구체 혼합 용액을 사용하여 산화·환원 반응에 의한 자전 발열화학반응을 이용하는 방법이다. 이 개념을 근거로 화학양론적인 반응식을 사용할 수 있다. 연소 합성 반응에 있어서 산화제와 환원제의 화학양론비가 연소반응 중 열에너지를 제어하는데, 최대에너지는 일반적으로 환원제 : 산화제의 비가 약 1 : 1 조건에서 얻어진다. 예를 들어, 산화제와 환원제의 비율은 몰비로 약 1 : 약 0.5 내지 약 2 , 또는 약 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 조건에서 발열량이 커서 연소반응이 잘 일어나고, 연소과정 만으로도 최종 목적의 결정상을 얻기에 적합한 것으로 알려져 있다. 전구체 제조를 위한 출발 물질의 원료로는 증류수와 함께 환원제이자 연료로서 요소, 글리신, 카르보하이드라자이드, 구연산 등을 사용하며 산화제로서는 금속의 질산염(metal nitrate)과 질산에 녹인 금속산화물을 사용한다. 산화제와 환원제를 증류수에 용해시킨 후 가열하면 수분이 증발하면서 점차 불투명한 젤(gel) 형태로 변한 뒤 용액 중의 NO_3^-가 연료로부터 분해된 가연성 기체와 급격한 발열반응을 한다. 이러한 연소반응 후에 생성된 연소 잔여물은 그 자체가 결정성이 뛰어나며 간단한 하소 공정을 통하여 특성이 우수한 분말을 얻을 수 있다.

[0029] 본원의 제 2 측면은, $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되며 제 1 측면의 방법에 따라 제조되는 형광체 분말을 제공한다. 상기 본원에 따른 상기 미세하고 균일한 크기를 가지는 형광체 분말은 상기한 바와 같이 용액연소법을 이용하여 용이하게 제조될 수 있으며, $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xR (식 중, $0 \leq x \leq 0.3$ 이며, M은 1가 금속, 2가 금속 또는 3가 금속이고, R은 Eu, Tb, Ce, Dy, 또는 Sm임)로 표시되는 우수한 고색순도와 고발광 강도를 가진다.

[0030] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M은 칼슘(Ca)을 포함하고, 상기 형광체 분말의 결정 크기가 약 20 nm 내지 약 40 nm인 것을 포함하며, 상기 형광체 분말의 결정 구조는 능면체(rhombohedral)인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 형광체의 분말의 결정 크기는 약 20 nm 내지 약 31 nm일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M은 스트론튬(Sr)을 포함하고, 상기 형광체 분말의 결정 크기가 약 40 nm 내지 약 2 ㎛인 것을 포함하며, 상기 형광체 분말의 결정 구조는 삼방정계인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 형광체의 분말의 결정 크기는 약 40 nm 내지 약 1.7 ㎛일 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 M은 바륨(Ba)을 포함하고, 상기 형광체 분말의 결정 크기가 약 40 nm 내지 약 10 ㎛인 것을 포함하며, 상기 형광체 분말의 결정 구조는 삼방정계인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 형광체의 분말의 결정 크기는 약 40 nm 내지 약 6 ㎛일 수 있다.

[0033] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034]

[0035] **[실시예]**

[0036] 본 실시예에 따라 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체로 표시되는 형광체를 합성하여 그 특성을 분석하였다. 우선, $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 제조에 대한 일 실시예를 개괄적으로 설명하면 하기와 같다.

[0037] $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체를 제조하기 위한 출발물질로 질산 칼슘(Ⅱ) ($Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 99.9%, High Purity Chemical), 질산 스트론튬(Ⅱ) ($Sr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 99%, High Purity Chemical), 질산 바륨(Ⅱ) ($Ba(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, 99.5%, High Purity Chemical), 산화 유로퓸(Ⅲ) (Eu_2O_3, 99.9%, High Purity Chemical), 암모늄 바나데이트 (NH_4VO_3, 99%, High Purity Chemical), 구연산($C_3H_4(OH)(COOH)_3$, 99.5%, Duksan Pure Chemical)을 사용하였다.

[0038] **1. 혼합 질산염 수용액 제조**

[0039] 용액연소법을 이용한 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba)형광체 분말 제조를 위해 설계된 조성에 따라 Eu_2O_3 분말을 칭량한 후 질산(HNO_3, 60%, PFP, Osaka, Japan)이 들어있는 준비된 비이커에 천천히 넣어 용해시켰다. 용해시킨 용액은 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, 150℃의 열을 가하여 질산염을 제조하였다. 상기 질산염을 증류수에 용해시켜 $Eu(NO_3)_3$ 수용액을 제조하였다. 상기 $Eu(NO_3)_3$ 수용액에 미리 준비한 $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, 또는 $Ba(NO_3)_2$ 를 첨가하여 혼합 질산염을 제조하였다.

[0040] **2. 전구체 제조와 용액연소법을 이용한 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체의 합성**

[0041] 용액연소법을 이용한 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체의 연소 합성 반응에 있어서 산화제와 환원제의 화학양론비가 중요한 영향을 미치기 때문에 환원제 역할을 하는 구연산($C_3H_4(OH)(COOH)_3$, 99.5%, Duksan)을 질산염(산화제)과의 비율을 1:1 조건으로 칭량한 후 이것을 증류수가 담긴 비이커에 넣어 용해시켰다. 상기 용액에 설계된 조성에 따라 칭량한 NH_4VO_3를 첨가하고 12 시간 동안 교반기(stirrer)를 이용하여 완전히 용해시킨 후 제조된 혼합액에 상기 $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ 또는 $Eu(NO_3)_3$이 첨가된 혼합 질산염을 첨가하였다. 상기 제조된 전구체 용액을 핫플레이트 위에 놓고, 교반하며 열(150℃)을 가하였다. 일정시간이 지나 증류수가 모두 증발되고 제조된 전구체는 젤(gel)의 형태를 띠게 되며, 이후에 산화·환원 반응을 통해 분말을 합성하였다. 합성된 분말은 불순물의 제거와 반응하지 않은 일부 전구체를 반응시키기 위해 300℃에서 3 시간 동안 하소(calcination) 처리한 후 분말의 결정성 증가와 발광 특성의 변화를 분석하기 위해 설계된 여러 온도에서 어닐링 하였다. 5 ℃/min의 승온 속도로 어닐링 온도까지 가열하여 5 시간 내지 10 시간 동안 유지한 후, 상온까지 로냉하였다. Eu^{3+} 이온에 따른 최적의 발광 특성을 도출하기 위해 $M_3(VO_4)_2$:Eu (M=Ca, Sr, 또는 Ba)의 조성에 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량을 변화시켜 형광체를 합성하였다 (표 1).

[0042] [표 1]

$M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:Eu(M=Ca, Sr, 또는 Ba) 내 Eu^{3+} 이온의 양

	Eu^{3+}의 양(x mol)
$Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu	0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 및 0.09
$Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu	0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 및 0.3
$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu	0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.2, 및 0.3

[0043]

[0044] 3. $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체의 특성평가

[0045] 제조한 형광체의 결정성과 결정 구조를 조사하기 위하여, XRD(X-ray Diffraction: Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 전압 = 40 kV, 전류 = 100 mA, target = Cu $K\alpha_1$, 주사범위(2Θ) = 10° - 60°, scan speed = 4°/min, step size = 0.01°, slit = 10 mm 하에서 XRD 실험을 실시하였다. 형광체 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위하여, 스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 분말의 표면에 백금을 코팅한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope: Hitachi S4700 및 JEOL JSM-6390)을 사용하여 분석하였다. 가속 전압은 10 - 20 kV이었고, working distance는 10 mm 내지 15 mm이었다. 제조한 형광체의 발광(photoluminescence) 특성을 분석하기 위해 분광형광계(Spectrofluorometer, QM-4/2005SE, PTI, USA)를 사용하였다. 광원은 75W Xenon 램프를 사용하였으며, 이 광원으로부터 나온 여기원은 여기 모노크로메이터 (standard ruled 1,200 line/mm blazed at 300 nm)에 의해 UV 영역의 단일파장으로 변환되어 형광체 시료에 조사하였다. 여기원으로 인해 발생한 시료의 발광 스펙트럼은 발광 모노크로메이터 (standard ruled 1,200 line/mm blazed at 400 nm)을 거쳐 광증배관(photomultiplier tube)에 의해 검출되었다. 모든 형광체 시료의 발광 스펙트럼은 직경 1 cm의 고체 시료 홀더를 사용하여 상온에서 얻었으며, 입사광과의 각을 45°로 고정하여 측정하였다.

[0046] 4. Eu^{3+} 이온의 첨가 및 어닐링 온도에 따른 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체의 특성 시험

[0047] $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu형광체에서, 활성체인 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량별 결정 구조, 미세구조, 및 발광 특성을 조사하여, 최적의 Eu^{3+} 이온의 첨가량을 도출하였다. 그 후 최적의 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량을 갖는 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체들을 합성하고 여러 어닐링 온도에서 제조한 형광체 시편의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 연구하였다.

[0048] 이하, 각 실시예에서는 용액연소법을 이용한 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba)형광체 분말을 각각 제조하고, 최적의 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량을 갖는 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체를 합성하고 여러 어닐링 온도에서 제조한 형광체 시편의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 연구하였다.

[0049] [실시예 1]

[0050] $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체

[0051] $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 금속 질산염 $Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$과 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 산화제로 사용하였고, 구연산$C_3H_4(OH)(COOH)_3$)를 환원제로 사용하였다. NH_4VO_3의 경우에는 금속 질산염(산화제)과 연료(환원제) 어느 곳에도 속하지 않기 때문에 고려하지 않았다.

[0052] 연소반응이 잘 일어나도록 산화제($Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)와 환원제(citric acid)의 원자가(valence)를 고려하여 산화제와 환원제의 비가 1:1인 조건으로 산화·환원 반응식을 작성하였다.

[0053] **$Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 결정 구조**

[0054] 용액연소법을 통한 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 합성분말의 합성 여부를 알아보고자 XRD를 이용하여 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 합성분말의 결정 구조를 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 합성분말은 능면체(rhombohedral) 결정 구조를 가지는 단일상이었으며, JCPDS(No. 46-0756)와 일치하였다. 이것을 통해 본 조성의 형광체는 용액연소법을 이용하여 중간상의 생성 없이 최종상의 합성이 가능함을 확인하였으며, 합성된 분말을 750℃에서 5 시간 동안 어닐링하여 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체를 제조하였다.

[0055] Eu^{3+} 이온의 첨가 함량 변화별 750℃에서 5 시간 동안 어닐링한 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 XRD 스펙트럼을 도 2에 나타내었다. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체는 능면체(rhombohedral) 결정 구조를 가지는 단일상으로 존재하였다. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 주 피크인 (0 2 10)은 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 2Θ가 30.20°에서 30.28°로 이동하였는데, 이는 첨가된 Eu^{3+}의 이온 반경(0.095 Å)이 Ca^{2+}의 이온 반경(0.099 Å)에 비해 상대적으로 작기 때문에 생긴 것으로 생각한다.

[0056] **$Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 미세 구조**

[0057] $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 합성분말과 750℃에서 5 시간 동안 어닐링한 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 각각 도 3과 도 4에 나타내었다. 용액연소법을 이용하여 합성된 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 분말은 폭발열로 인해 분말들이 서로 응집된 형태로 존재함을 확인할 수 있다.

[0058] 750℃에서 어닐링한 형광체 분말의 크기는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.01 mol, 0.03 mol, 0.05 mol, 0.07 mol, 및 0.09 mol일 때 각각 1.3 ㎛, 1.2 ㎛, 1.05 ㎛, 940 nm, 및 880 nm이었으며, 분말이 응집되어 있는 것을 볼 수 있다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체 분말의 크기는 점차 감소하였다.

[0059] **$Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 여기 스펙트럼**

[0060] UV 여기원 하에서 얻은 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 흡수 파장 영역 및 강도를 알아보고자 최대의 발광 강도 파장인 613 nm에서 여기 스펙트럼 결과를 얻었으며, 이를 도 5에 나타내었다. 모든 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 여기 스펙트럼에서는 305 nm를 중심으로 하는 225 nm - 375 nm 영역 강한 여기 피크가 존재하였다. 이러한 여기 피크의 발생은 도 6에서 나타낸 바와 같이 사면체로 조직화된 VO_4^{3-} 그룹 내부의 산소 리간드(ligand)와 전이금속인 바나듐의 상호작용에 의한 것으로서, O^{2-} 이온의 $2p$ 오비탈에서 V^{5+} 이온의 $3d$ 오비탈 중심으로의 전하 이동 전이(charge transfer transition)가 발생하였음을 의미한다. 다시 말하면 V^{5+} 이온은 전자가 채워지지 않은 $3d$ 오비탈을 가지며 주위의 산소 리간드와의 정전기적 인력으로 인해 배위결합(coordinate bond)을 이루는 과정에서 V^{5+} 이온의 $3d$ 오비탈은 O^{2-} 이온의 $2p$ 오비탈로부터 전자를 공급받는다. 이것은 일종의 내부 산화/환원 (internal oxidation/reduction) 반응이라 할 수 있으며, VO_4^{3-} 그룹의 기저 준위를 $^1A_1$(A = degenerate)으로 표현하고, 여기 준위는 $^3T_1$, $^3T_2$, $^1T_1$, 및 $^1T_2$(T = Triply degenerate)로 표현한다. 이러한 다양한 여기 준위의 존재는 VO_4^{3-} 그룹이 형성될 때 산소 리간드 장(ligand field)에 의해 쪼개짐(splitting)이 일어난 것이며 단일(singlet) 상태인 $^1T_1$ 및 $^1T_2$ 준위는 상대적으로 삼중(triplet) 상태

인 $^3T_1$ 및 $^3T_2$ 보다 높은 에너지 준위를 갖는다. 여기원의 흡수로 인해 발생한 305 nm 중심의 여기 피크는 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이에 기인하고, 다른 $^1A_1 \rightarrow {}^3T_1$, $^3T_2$ 흡수 전이에 기인하는 피크는 강한 스핀 선택 규칙(spin selection rule)에 의한 영향으로 관찰되지 않았다.

[0061] 또한 225 nm - 375 nm에서 발견된 여기 피크 이외에 350 nm - 475 nm에서 다른 여기 피크가 관찰되었는데, 이는 Eu^{3+} 이온이 갖는 *f-f* 궤도 사이의 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, 및 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 흡수 전이에 기인하는 것으로 이 전이에 의해 각각 381 nm, 395 nm, 415 nm, 및 465 nm에 피크가 존재하였다. 이러한 다양한 흡수 전이가 존재하는 이유는 Eu^{3+} 이온이 갖는 복잡한 *f-f* 궤도 내에서 발생하는 스핀-오비탈 상호작용에 의한 에너지 준위의 쪼개짐이 발생하기 때문이다.

[0062] Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.01 mol - 0.03 mol로 증가됨에 따라 모든 여기 피크의 강도는 점차적으로 증가하였으며 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.03 mol일 때 가장 강한 여기 피크의 강도를 보였다. 특히, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 와 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 흡수 전이는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량 변화에 큰 영향을 받았다. 또한 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.07 mol - 0.09 mol로 증가됨에 따라 여기 피크의 강도는 점차적으로 감소하였다.

[0063] **$Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu 형광체의 발광 스펙트럼**

[0064] 300 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 발광 스펙트럼 결과를 도 7에 나타내었다. 모든 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체는 여섯 개의 발광 피크가 537 nm, 556 nm, 592 nm, 613 nm, 654 nm, 및 701 nm에서 관찰되었다. 상기 여섯 개의 발광 피크는 각각 Eu^{3+} 이온의 $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 기인하는 것으로 전형적인 적색 발광 피크이다. 이러한 다양한 전이의 존재는 Eu^{3+} 이온이 *f-f* 궤도 내에서 발생하는 스핀-오비탈 상호작용(spin-orbital interaction)에 의한 에너지 준위의 쪼개짐 때문이라고 생각한다. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 여기원 흡수에 의한 적색 발광 현상은 VO_3^{4-} 그룹의 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이에 해당하는 모든 에너지가 Eu^{3+} 이온으로 완전히 에너지 전달(energy transfer)이 된 것을 의미한다.

[0065] Eu^{3+} 이온의 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition)를 나타내는 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이(592 nm)에 의한 피크는 주황색 발광에 해당하며, Eu^{3+} 이온이 점유된 site가 대칭성이 있기 때문이다. 반면에 전기 쌍극자 전이(electric dipole transition)를 나타내는 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이(613 nm)에 의한 피크는 적색 발광에 해당하며, Eu^{3+} 이온이 점유된 site가 대칭성이 부족하기 때문이다.

[0066] 모든 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이와 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 피크 면적의 변화를 도 8에 나타내었다. $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 피크 면적이 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의한 발광 피크 면적에 비해 월등히 큼을 확인할 수 있으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 각 피크의 발광 피크 면적이 점차 증가하였다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.05 mol일 때 가장 큰 발광 피크 면적을 보였으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.05 mol 이상으로 증가함에 따라 발광 피크 면적은 급격히 감소하였다. 이는 농도 소광(concentrate quenching)때문이다. 모체에 첨가되는 활성체의 함량이 증가함에 따라 형광체의 발광 강도가 향상되는 것이 일반적인 현상이다. 그러나 활성체의 첨가 함량이 일정량 이상을 초과하게 되면 활성체간의 거리가 상대적으로 근접해진다. 모체에 흡수된 에너지가 활성체에 전달되어 여기된 후, 다시 기저상태로 돌아오면서 빛을 방출하는 형광체의 특성을 고려할 때, 활성체에서 방출되는 빛에너지는 다시 근접한 위치에 있는 활성체의 여기원으로 작용하게 된다. 이러한 현상이 반복적으로 지속되면 빛에너지가 손실되거나 열로 소모되어 발광 효율이 낮아지는 현상이 발생하게 된다.

[0067] $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$와 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광은 적색 형광체의 색순도를 평가하는 지표가 되며, 이들 발광 피크 면적의 비율 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)로써 색순도의 우수성을 판단할 수 있다. 도 9에서, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량 변화에 따른 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)의 값을 나타내었다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.01 mol, 0.03 mol, 0.05 mol, 0.07 mol, 및 0.09 mol일 때 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)는 각각 6.2, 7.9, 9.1, 8.5, 및 7.8이었으며, 이로써 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.05 mol일 때 색순도가 가장 우수함을 예상할 수 있다. 상기 결과를 근거로 Eu^{3+}의 함량이 0.05 mol일 때 가장 우수한 강도와 색순도를 보였고, 상기 결과를 근거로 0.05 mol의 Eu^{3+} 이온이 첨가된 조성의 형광체 분말을 합성하고, 어닐링 온도별 실험을 진행하였다.

[0068] **$Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 여기 스펙트럼**

[0069] 613 nm 파장에서 얻은 어닐링 온도별 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 여기 스펙트럼 결과를 도 10에 나타내었다. 모든 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체는 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ 흡수 전이에 의한 여기 피크는 225 nm - 375 nm(중심 : 305 nm)에서 존재하였으며, Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, 및 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 흡수 전이에 의한 여기 피크는 381 nm, 395 nm, 415 nm, 및 465 nm에 각각 존재하였다. 어닐링 온도가 증가됨에 따라 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 모든 여기 강도가 증가하였으며, 1050℃에서 어닐링한 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 여기 강도가 가장 크게 나타났다. 이것은 어닐링 온도가 증가함에 따라 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 결정성이 향상되어 효율적으로 여기원을 흡수하였기 때문이라고 생각한다.

[0070] **$Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 발광 스펙트럼**

[0071] 300 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 어닐링 온도별 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 발광 스펙트럼 결과를 도 11에 나타내었다. 모든 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 발광 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온의 $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크가 각각 537 nm, 556 nm, 592 nm, 613 nm, 654 nm, 및 701 nm에서 관찰되었다. 어닐링 온도별 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이와 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 피크 강도 적분 면적의 변화를 도 12에 나타내었다. 어닐링 온도가 증가함에 따른 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 nm) 전이에 의한 발광 피크 강도는 크게 증가하였으며, 1050℃에서 가장 큰 발광 피크 강도를 보였다. 어닐링 온도의 증가에 따른 발광 강도의 증가에 대한 설명은 다음과 같다. 하나는 어닐링 온도의 증가에 따른 높은 열에너지 공급으로 용이하게 Eu^{3+} 이온이 Ca^{2+} 이온을 치환하여, VO_4^{3-} 그룹에서 Eu^{3+} 이온으로 에너지 전달 효율(energy transfer efficiency)이 증가되었기 때문이다. 다른 하나는 어닐링 온도가 증가함에 따라 형광체 분말 크기가 증가하여 빛을 방출할 수 있는 발광 면적이 증가되었기 때문이라고 생각한다.

[0072] 적색 형광체의 색순도를 평가하는 지표가 되는 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)의 값을 도 13에 나타내었다. ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)의 값은 어닐링 온도가 750℃, 850℃, 950℃, 및 1050℃일 때 각각 9.0, 9.2, 9.3, 및 9.6이었다. 상기 결과로써 $Ca_{2.85}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체는 어닐링 온도가 1050℃일 때 색순도가 가장 우수함을 확인할 수 있었다.

[0073] 상기 결과를 통해 큰 발광 강도와 높은 색순도를 갖는 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체는 기존의 백색광의 구현에서 문제점으로 지적되었던 적색 형광체의 색 분리 현상과 부족한 색순도 문제를 모두 해결할 가능성이 높다고 생각한다.

[0074] **[실시예 2]**

[0075] **$Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 합성**

[0076] 본 실시예에서는 활성체로 첨가한 Eu^{3+} 이온의 함량별 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 결정 구조, 미세결정 크기, 분말 형상 및 크기, 여기 및 발광 스펙트럼을 분석하였다. 발광 스펙트럼을 통해 최적의 발광 특성을 보이는 Eu^{3+} 이온 함량을 선정한 후, 선정된 Eu^{3+} 이온 함량을 가지는 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 분말을 합성하고 여러 다른 온도(750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃)에서 어닐링 하였으며, 어닐링 온도별 발광 특성을 분석하였다. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 금속 질산염 $Sr(NO_3)_2 \cdot xH_2O$와 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$을 산화제로 사용하였고, 연료 구연산($C_3H_4(OH)(COOH)_3$를 환원제로 사용하였고, 환원제/산화제의 화학양론비는 1:1로 하였다.

[0077] **$Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 결정 구조**

[0078] 용액연소법을 이용하여 합성한 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 분말의 합성 상태를 확인하기 위해 XRD 스펙트럼을 분석하였으며, 이를 도 14에 나타내었다. 모든 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 합성분말은 cubic 구조를 갖는 $Sr(NO_3)_2$ 상과 cubic 구조를 갖는 $VN_{0.25}O_{0.26}$ 상으로 구성되어 있었다. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu은 용액연소시 자기폭발이 일어나지 않고 10 시간 동안 지속적으로 수분이 증발되어 건조한 전구체를 얻었다. 따라서 단일상을 얻을 수 없었으며, 단일상을 갖는 형광체를 제조하기 위해서는 추가적인 후 열처리가 필요함을 알 수 있다. 도 15는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량별 850℃에서 10 시간 동안 어닐링한 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 XRD 결과이다. Eu^{3+} 함량이 0.07 mol 이하일 때 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체는 삼방정계 결정 구조를 갖는 단일상이며, JCPDS(No. 81-1844)와 일치하고 있다. 또한 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.07 mol 이상일 때 정방정계 결정 구조(JCPDS(No. 86-0995))를 갖는 제 2 상 $EuVO_4$가 발견되었으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.3 mol까지 증가됨에 따라 $EuVO_4$ 상의 피크 강도도 증가함을 확인하였다. 이것은 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 고용한도를 초과하여 $EuVO_4$ 상이 생성되었음을 의미한다.

[0079] $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 주요 상의 피크는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가할수록 큰 각도로 이동하였으며, 이는 Sr^{2+}(0.113 Å)에 비해 상대적으로 Eu^{3+}(0.095 Å)의 이온 반경이 작기 때문이다. 예를 들어 (0 1 5) 피크는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0 mol에서 0.3 mol까지 증가할 때, 2Θ는 28.71° 에서 28.77° 로 이동하였다.

[0080] **$Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 미세 구조**

[0081] 도 16은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (x=0) 합성분말과, 850℃에서 10 시간 동안 어닐링한 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말의 FE-SEM 사진이다. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (x=0) 합성분말은 대략 225 nm의 크기를 가지며, 불균일한 형태의 분말들이 서로 응집되어 있었다. Eu^{3+}를 첨가한 다른 합성 분말의 크기 및 형태는 x=0인 시편과 유사하였다. 850℃에서 어닐링한 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체는 구형에 가까운 분말의 서로 응집된 상태로 존재하였다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0 mol, 0.01 mol, 0.03 mol, 0.05 mol, 0.07 mol, 0.1 mol, 0.2 mol, 및 0.3 mol로 증가함에 따라 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체 분말의 크기는 각각 580 nm, 450 nm, 410 nm, 378 nm, 367 nm, 355 nm, 340 nm, 및 315 nm로 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

[0082] $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ 형광체의 여기 스펙트럼

[0083] 최대의 발광 강도 파장인 510 nm에서 얻은 Eu^{3+} 함량별 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 17에 나타내었다. 모든 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 여기 스펙트럼은 225 nm - 375 nm 영역(중심 : 331 nm)에서 강한 여기 피크가 존재하였다. 331 nm를 중심으로 존재하는 여기 피크는 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이를 의미하며, 이는 모체 격자 내부의 VO_4^{3-} 그룹에 의한 흡수 피크로써, 산소의 $2p$ 오비탈에서 바나듐의 $3d$ 오비탈 중심으로의 전하 이동 전이(charge transfer transition)에 기인한 것이다. Eu^{3+} 이온이 첨가되지 않은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$ 형광체는 VO_4^{3-} 그룹의 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이(331 nm)에 의한 여기 피크만을 보이고 있다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 함량이 증가됨에 따라 225 nm - 375 nm 영역에서 강한 여기 피크 이외에 375 nm - 475 nm 영역에서 여기 피크들이 관찰되었다. 382 nm, 396 nm, 416 nm, 및 466 nm에 존재하는 여기 피크는 각각 Eu^{3+} 이온이 갖는 f-f 궤도 사이의 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, 및 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 흡수 전이 때문이다.

[0084] Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가됨에 따라 여기 피크의 강도가 증가하였으며 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol일 때 가장 큰 여기 피크 강도를 보였다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol 이상일 때 Eu^{3+} 첨가 함량이 증가됨에 따라 농도 소광에 의해 여기 피크의 강도가 감소하였다.

[0085] $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ 형광체의 발광 스펙트럼

[0086] 360 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 발광 스펙트럼 결과를 도 18에 나타내었다. Eu^{3+} 이온을 첨가하지 않은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체는 425 nm - 575 nm 영역에서 강한 발광 피크가 존재하였다. 이러한 발광 피크는 청-녹색 광이 혼합된 것을 의미하며, 469 nm 및 510 nm를 중심으로 존재하는 발광 피크는 각각 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$과 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 전이에 기인한다. 이것은 V^{5+} 주위의 산소 리간드에 의해 발생되는 산소 리간드 장(ligand field)에 의한 에너지 준위의 쪼개짐으로 생성된 $^3T_2$ 와 $^3T_1$ 준위에서 기저 상태인 $^1A_1$ 준위로 천이가 동시에 진행되기 때문이다. 이러한 현상은 전이금속과 산소 리간드의 결합을 이루는 물질에서 발생하는 일반적인 것으로 $Mg_3(VO_4)_2$, $LiZnVO_4$, 및 $NaCaVO_4$계 물질에서도 이와 같은 발광 현상이 나타난다. 상기 결과를 통해 Eu^{3+} 이온을 첨가하지 않은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ 형광체는 청-녹색 발광이 일어남을 확인할 수 있다. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ 형광체에서 발생하는 여기 및 발광 과정을 개략적으로 도 19에 나타내었다.

[0087] Eu^{3+} 이온이 첨가된 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2:xEu$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$) 형광체는 425 nm 내지 575 nm 영역에서의 발광 피크 이외에 580 nm 내지 675 nm 영역에서 발광 피크가 발견되었다. Eu^{3+} 이온이 갖는 f-f 궤도 사이의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 의한 발광 피크가 각각 589 nm, 614 nm, 및 651 nm에서 존재하였다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가됨에 따라 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$, $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 기인하는 모든 발광 피크 강도가 증가하였으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol 일 때 가장 높은 발광 피크 강도를 보였다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol 이상으로 증가함에 따라 모든 발광 피크의 강도는 점차 감소되었는데, 이것은 농도 소광 때문이다. 모체에 첨가되는 활성체의 함량이 증가함에 따라 형광체의 발광 강도가 향상되는 것이 일반적인 현상이다. 그러나 활성체의 첨가 함량이 일정량 이상을 초과하게 되면 활성체간의 거리가 상대적으로 근접해진다. 모체에 흡수된 에너지가 활성체에 전달되어 여기된 후, 다시 기저상태로 돌아오면서 빛을 방출하는 형광체의 특성을 고려할 때, 활성체에서 방출되는 빛에너지는 다시 근접한 위치에 있는 활성체의 여기원으로

작용하게 된다. 이러한 현상이 반복적으로 지속되면 빛에너지가 손실되거나 열로 소모되어 발광 효율이 낮아지는 현상이 발생하게 된다

[0088] Eu^{3+} 이온의 첨가 함량 변화에 따른 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$, $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 강도를 도 20에 나타내었다. 모든 시편은 청색, 녹색, 및 적색을 발광하며, 이것은 백색 발광이 일어남을 의미한다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol일 때 가장 강한 발광 강도를 보이고 있으며, 0.1 mol의 Eu^{3+} 이온 함량을 가지는 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체를 합성한 후 여러 다른 온도에서 어닐링하여 어닐링 온도별 특성을 분석하였다.

[0089] **$Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 스펙트럼**

[0090] 510 nm 파장에서 얻은 어닐링 온도별 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 스펙트럼 결과를 도 21에 나타내었다. 750℃에서 어닐링한 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 스펙트럼은 VO_4^{3-} 그룹의 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이에 기인하는 331 nm 중심의 여기 피크가 225 nm - 375 nm(중심 : 331 nm)영역에서 존재하였으며, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, 및 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 전이에 기인하는 여기 피크가 각각 382 nm, 396 nm, 416 nm, 및 466 nm에서 존재하였다.

[0091] 어닐링 온도가 증가함에 따라 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 피크 강도는 증가하였으며, 1150℃에서 어닐링한 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 피크 강도가 가장 높게 나타냈다. 이는 어닐링 온도의 증가로 인한 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 결정성 향상으로 인해 VO_4^{3-} 그룹과 Eu^{3+} 이온의 여기원 흡수가 증가되었음을 의미한다.

[0092] **$Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 발광 스펙트럼**

[0093] 도 22는 360 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 어닐링 온도별 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 750℃에서 어닐링한 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체는 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 전이에 기인하는 발광 피크가 각각 469 nm 및 510 nm를 중심으로 관찰되었으며, 또한 Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 기인하는 발광 피크가 각각 589 nm, 614 nm, 및 651 nm에서 관찰되었다. 어닐링 온도가 750℃에서 1150℃로 증가됨에 따라 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$, $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 기인하는 발광 피크 강도의 변화를 관찰하였으며, 이를 도 23에 나타내었다.

[0094] 어닐링 온도가 증가됨에 따라 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_2$ 전이에 기인하는 청-녹색 발광 피크 강도는 점차적으로 감소하는 반면에, Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 기인하는 적색 발광 피크 강도는 증가하였다. 특히 1050℃ 및 1150℃에서 어닐링한 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체는 VO_4^{3-} 그룹 내부에서 발생하는 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 전이에 의한 발광 피크 강도가 아주 약하였으며, Eu^{3+} 이온의 전이에 의한 적색의 발광 피크 강도가 아주 강하였다. 이것은 어닐링 온도의 증가로 인해 VO_4^{3-} 그룹에서 Eu^{3+} 이온으로 에너지가 효율적으로 전달되고, $EuVO_4$이 적색 발광 강도를 증가시켰기 때문이라고 생각한다.

[0095] **[실시예 3]**

[0096] **$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 합성**

[0097] 본 실시예에서는 활성체로 첨가한 Eu^{3+} 이온의 함량별 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 결정 구조, 미세결정 크기, 분말 형상 및 크기, 여기 및 발광 스펙트럼을 분석하였다. 발광 스펙트럼을 통해 최적의 발광 특성을 보이는 Eu^{3+} 이온 함량을 선정한 후, 선정된 Eu^{3+} 이온 함량을 가지는 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 분말을 합성하고 여러 다른 온도(750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃)에서 어닐링하였으며, 어닐링 온도별 발광 특성을 분석하였다.

[0098] **$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 결정 구조 분석**

[0099] $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 합성분말의 XRD 스펙트럼을 도 24에 나타내었다. $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 합성분말은 cubic 구조를 갖는 $Ba(NO_3)_2$ 상과 cubic 구조를 갖는 $VN_{0.25}O_{0.26}$ 상으로 존재하였다. 이것은 용액연소시 충분한 발화열이 발생되지 않았기 때문이라 생각되며, 단일상을 갖는 형광체를 제조하기 위해서는 추가적인 후 열처리가 필요함을 알 수 있다.

[0100] 도 25는 850℃에서 5 시간 동안 어닐링한 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 XRD 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol 이하의 시편에서는 삼방정계 결정 구조를 가지는 단일상으로 이루어짐을 확인하였다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.2 mol 이상일 때 정방정계 결정 구조를 갖는 $EuVO_4$ 제 2 상이 존재하였다.

[0101] $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 주 피크는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 큰 각도로 이동하였으며, 이는 Ba^{2+}(0.135 Å)에 비해 상대적으로 Eu^{3+}(0.095 Å)의 이온 반경이 작기 때문이다. (0 1 5) 피크의 경우 x의 값이 0에서 0.1 mol까지 증가할 때, 2Θ는 27.40° 에서 27.44° 로 이동하였다. 그러나 0.2 mol 이상인 시편에서 피크의 이동은 발견되지 않았다.

[0102] **$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 미세 구조**

[0103] 도 26은 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (x=0) 합성분말과, 850℃에서 5 시간 동안 어닐링한 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 FE-SEM 사진이다. 합성분말은 대략 235 nm의 크기를 가지고 있으며, 불균일한 형태의 분말들이 서로 응집되어 있었다. Eu^{3+}를 첨가한 다른 합성 분말의 크기 및 형태는 x=0인 시편과 유사하였다. 850℃에서 어닐링한 형광체 분말은 서로 응집되어 있으며, 크기는 Eu^{3+} 이온 함량이 0 mol, 0.01 mol, 0.03 mol, 0.05 mol, 0.07 mol, 0.1 mol, 0.2 mol, 및 0.3 mol일 때 각각 2.6 ㎛, 1.1 ㎛, 805 nm, 725 nm, 685 nm, 671 nm, 506 nm, 및 473 nm이다. Eu^{3+} 이온 함량의 증가에 따라 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말의 크기는 점차 감소하는 것을 알 수 있다.

[0104] **$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 여기 스펙트럼**

[0105] 493 nm 파장에서 얻은 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 27에 나타내고 있다. Eu^{3+} 이온을 첨가하지 않은 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체는 여기 현상을 보이지 않았다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가됨에 따라 350 nm 파장을 중심으로 넓고 강한 여기 피크가 관찰되었다. 모체 격자내부의 VO_4^{3-} 그룹에 의한 흡수피크로써, 산소의 $2p$ 오비탈에서 바나듐이온의 $3d$ 오비탈 중심으로의 전하 이동 전이 때문에 이 여기 피크가 존재한다고 생각되며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.03 mol일 때 가장 큰 여기 피크 강도를 보였다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 그 이상일 때, Eu^{3+} 이온의 함량이 증가됨에 따라 여기 피크의 강도는 급격히 감소하였

다. 또한 Eu^{3+} 이온이 갖는 *f-f* 궤도 사이의 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ 흡수 전이에 기인하는 약한 강도를 가지는 여기 피크가 385 nm에 존재하였다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가됨에 따라 385 nm에 있는 여기 피크의 강도는 증가하였으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol일 때 가장 높은 여기 피크 강도를 보였다.

[0106] **$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu 형광체의 발광 스펙트럼**

[0107] 도 28은 360 nm 파장의 여기원에서 얻은 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. Eu^{3+} 이온이 첨가되지 않은 $Ba_3(VO_4)_2$ 형광체는 463 nm에서 약한 강도를 가지는 발광 피크가 관찰되었으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.01 mol일 때 463 nm 및 493 nm 파장에서 약한 강도를 가지는 발광 피크가 관찰되었다. 그러나 Eu^{3+} 함량이 0.03 mol 이상일 때, 463 nm, 493 nm, 587 nm, 612 nm, 및 648 nm에서 발광 피크가 관찰되었다. 또한 463 nm 및 493 nm 중심의 발광 피크 강도가 급격히 증가되어 Eu^{3+} 이온이 0.03 mol 일 때 가장 높은 발광 강도를 보였다. 463 nm 및 493 nm를 중심으로 관찰되는 발광 피크는 각각 VO_4^{3-} 그룹의 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 흡수 전이에 의한 청색 및 녹색 발광을 의미한다. 또한 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.03 mol 이상으로 증가함에 따라 463 nm 및 493 nm 중심의 발광 피크 강도는 점차적으로 감소하고, Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$(587 nm), $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$(612 nm), 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$(648 nm) 전이에 의한 적색 발광 피크 강도는 오히려 증가하여 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.3 mol 일 때 가장 높은 발광 강도를 보였다. 이는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가됨에 따라 VO_4^{3-} 그룹으로부터 Eu^{3+} 이온으로의 에너지 전달이 효율적으로 이루어져 VO_4^{3-} 그룹의 청색 및 녹색 발광이 일어나지 않고, Eu^{3+} 이온의 전이에 의해 적색 발광 강도가 증가하였기 때문이라고 생각한다. Eu^{3+} 이온 함량별 $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:*x*Eu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$, $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 강도를 도 29에 나타내었다.

[0108] **$Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 여기 스펙트럼**

[0109] 도 30은 493 nm 파장에서 얻은 어닐링 온도별 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 여기 스펙트럼을 나타내고 있다. 850 ℃에서 어닐링한 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 여기 스펙트럼은 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이에 의한 여기 피크가 225 - 375 nm(중심 : 350 nm)에서 관찰되었고, Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 흡수 전이에 기인하는 여기 피크가 386 nm에서 존재하였다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이에 기인하는 여기 피크 강도는 점차 감소하였으며, 1150℃ 및 1250℃에서 어닐링한 시편의 여기 피크 강도는 아주 작았다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 흡수 전이에 기인하는 여기 피크는 어닐링 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

[0110] 1150℃ 및 1250℃에서 어닐링한 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체에서, 619 nm 파장에서 얻은 여기 스펙트럼을 도 31에 나타내었다. 이들 시편에서 VO_4^{3-} 그룹의 $^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ 흡수 전이에 기인하는 여기 피크는 330 nm에서 관찰되었으며, Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, 및 $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 흡수 전이에 기인하는 여기 피크는 각각 364 nm, 385 nm, 397 nm, 및 418 nm에 존재하였다. 1150℃ 및 1250℃에서 어닐링한 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체는 Eu^{3+} 이온에 의한 여기원 흡수가 VO_4^{3-} 그룹의 여기원 흡수보다 강하게 일어남을 확인할 수 있으며, 1250℃에서 어닐링한 시편이 1150℃에서 어닐링한 시편에 비해 두 종류의 여기원 흡수가 더 큼을 알 수 있다.

[0111] **$Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 스펙트럼**

[0112] 360 nm 파장을 가지는 여기원에서 얻은 어닐링 온도별 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 도 32에 나타내었으며, 또한 어닐링 온도의 변화에 따른 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$, $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 강도를 도 33에 나타내었다. 750℃, 850℃, 950℃, 및 1050℃에서 어닐링한 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 스펙트럼에서, VO_4^{3-} 그룹의 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 흡수 전이에 의한 발광 피크가 463 nm 및 693 nm에서 관찰되었으며, $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 흡수 전이에 기인하는 발광 피크는 3개의 피크로 쪼개짐이 관찰되었으며, 이에 대한 원인의 분석이 향후 필요하다고 생각한다. 또한 Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 전이에 기인하는 발광 피크가 각각 587 nm, 612 nm, 및 648 nm에서 관찰되었다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 전이에 의한 발광 피크의 강도는 점차 감소하였으나, Eu^{3+} 이온에 의한 발광 피크의 강도는 점차 증가하였다.

[0113] 1150℃ 및 1250℃에서 어닐링한 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 스펙트럼은 VO_4^{3-} 그룹의 $^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$ 및 $^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ 전이에 기인하는 발광 피크의 강도가 아주 약하였으나, Eu^{3+} 이온에 의한 발광 피크의 강도는 아주 강하였음을 알 수 있다. 또한 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 기인하는 발광 피크는, 750℃ - 1050℃에서 어닐링한 시편은 612 nm에 위치하고 있었으나, 1150℃ 및 1250℃에서 어닐링한 시편은 619 nm에 위치하고 있었다. 이것은 어닐링 온도가 증가함에 따라 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체에 있는 Eu^{3+} 이온에 의한 발광 효과보다 $EuVO_4$에 의한 발광 효과가 크다는 것을 의미한다. 따라서 1150℃ 및 1250℃에서 어닐링한 형광체에서, 발광 특성에 영향을 크게 미친 $EuVO_4$의 발광 특성을 조사하였다. 이를 위해 여러 다른 온도(850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃)에서 $EuVO_4$ 분말을 어닐링한 후 얻은 시편의 발광 특성을 분석하였다.

[0114] **<결과 및 고찰>**

[0115] 본 실시예에서는 용액연소법을 이용하여 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba) 형광체를 합성하였다. $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체에서, 활성체인 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량별 결정 구조, 미세구조, 및 발광 특성을 조사하여, 최적의 Eu^{3+} 이온의 첨가량을 도출하였다. 이후 최적의 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량을 갖는 $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체들을 합성하고 여러 어닐링 온도에서 제조한 형광체 시편의 결정 구조, 미세 구조, 및 발광 특성을 연구하였다.

[0116] **1. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체**

[0117] $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체 분말을 용액연소법으로 합성한 후 750℃에서 5 시간 동안 어닐링하여 제조하였다. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체는 능면체(rhombohedral) 결정 구조를 갖는 단일상으로 존재하였으며, 구형의 입자들이 서로 응집된 형태로 존재하였다. $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 분말 크기는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

[0118] 613 nm에서 얻은 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체는 여기 스펙트럼에서 VO_4^{3-} 그룹과 Eu^{3+} 이온의 흡수 전이에 기인하는 여기 피크가 존재하였으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.05 mol일 때 가장 큰 흡수 강도를 보였다.

[0119] 300 nm에서 얻은 $Ca_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0.01 \leq x \leq 0.09$) 형광체의 발광 스펙트럼에서 VO_4^{3-} 그룹의 전이에 기인하는 발광 피크는 존재하지 않았으며, Eu^{3+} 이온에 의한 적색 발광 피크가 존재하였다. 또한 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.05 mol일 때 가장 높은 적색 발광 강도를 보였다.

[0120] 이러한 발광 스펙트럼의 결과를 근거로 가장 우수한 발광 특성을 보인 0.05 mol의 Eu^{3+} 이온이 첨가된 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체를 합성한 후 어닐링 온도를 750℃, 850℃, 950℃, 및 1050℃로 증가시켜 시편을 제조하였다. 어닐링 온도의 증가에 따라 결정 구조의 변화는 관찰되지 않았지만, 회절 피크의 폭은 좁아지고 강도가 증가하였다. 또한 어닐링 온도가 증가함에 따라 미세결정 크기는 증가하였다.

[0121] 613 nm 파장에서 얻은 어닐링 온도별 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 여기 피크 강도는 어닐링 온도가 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 1050℃에서 가장 큰 여기 피크 강도를 보였다. 또한 300 nm 파장을 갖는 여기원에서 얻은 $Ca_{2.925}(VO_4)_2$:0.05Eu 형광체의 발광 강도는 1050℃에서 가장 큰 발광 강도를 보였으며, 적색 형광체의 색순도를 평가하는 지표가 되는 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 값도 가장 크게 나타났다.

[0122] **2. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체**

[0123] $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말을 용액연소법으로 합성한 후 850℃에서 10 시간 동안 어닐링하여 제조하였다. Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.07 mol 이하일 때, 형광체는 삼방정계 결정 구조를 가지고 있었다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol 이상일 때, 정방정계 결정 구조를 갖는 $EuVO_4$ 상이 제 2 상으로 존재하였다. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말은 불균일한 형태를 띠고 있으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 크기가 감소하였다.

[0124] 510 nm 파장에서 얻은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 여기 스펙트럼은 VO_4^{3-} 그룹과 Eu^{3+} 이온의 흡수가 강하게 일어났으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 흡수 피크 강도가 증가하였다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.2 mol일 때 농도 소광에 의해 여기 피크 강도가 감소하였다. 360 nm에서 얻은 $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체의 발광 스펙트럼에서는 VO_4^{3-} 그룹의 전이에 기인하는 청-녹색 발광이 469 nm 및 510 nm를 중심으로 존재하였다. 또한 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 589 nm, 614 nm, 및 651 nm에서 적색 발광 강도가 증가하였다. $Sr_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 발광 스펙트럼은 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.1 mol일 때 가장 큰 발광 강도를 보였으며, 이것을 근거로 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체를 합성한 후 합성한 분말을 750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 및 1150℃에서 어닐링하였다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 여기 피크 강도는 증가하였으며, 특히 Eu^{3+} 이온의 흡수가 강하게 일어났다. $Sr_{2.85}(VO_4)_2$:0.1Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 분석한 결과, 어닐링 온도의 증가에 따라 효율적으로 VO_4^{3-} 그룹에서 Eu^{3+} 이온으로 에너지 전이가 일어나서 VO_4^{3-} 그룹의 전이에 기인하는 청-녹색 발광 강도는 점차 감소하고, Eu^{3+} 이온의 f-f 전이에 기인하는 적색 발광 강도가 점차 증가하였다.

[0125] **3. $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체**

[0126] $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말을 용액연소법으로 합성하였으며, 합성 분말을 850℃에서 5 시간 동안 어닐링하였다. $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.1$) 형광체는 삼방정계 결정 구조를 가지고 있었다. 그러나 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.2 mol 이상에서 정방정계 결정 구조를 갖는 $EuVO_4$ 상이 제 2 상으로 발견되었다.

$Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu ($0 \leq x \leq 0.3$) 형광체 분말은 구형에 가까운 형태를 띠고 있었으며, Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 분말의 크기는 작아졌다. $Ba_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu 형광체의 여기 및 발광 강도는 Eu^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.3 mol일 때 가장 강하였다.

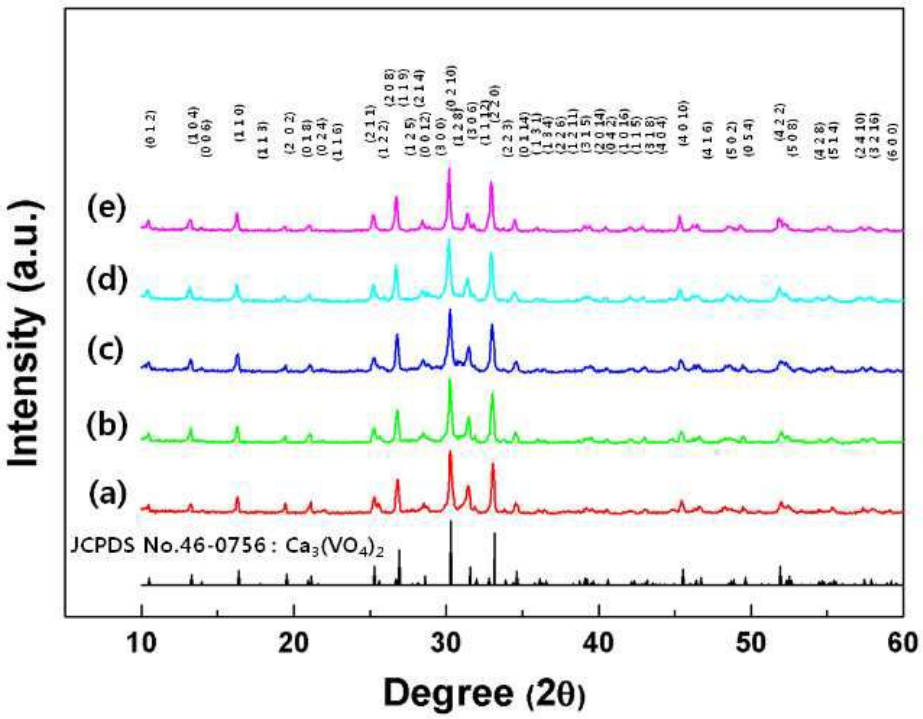
[0127] 상기 결과를 토대로 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체 분말을 합성한 후, 합성 분말을 750℃, 850℃, 950℃, 1050℃, 1150℃, 및 1250℃에서 어닐링 하였다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 결정 구조의 변화는 발견되지 않았으며, 제 2 상인 $EuVO_4$의 양이 크게 증가하였다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 스펙트럼에서, VO_4^{3-} 그룹의 전이에 기인하는 청-녹색 발광 강도는 점차 감소하였으며 Eu^{3+} 이온에 의한 적색 발광 강도는 급격히 증가하였다. 이것을 통해 $EuVO_4$ 제 2 상이 $Ba_{2.55}(VO_4)_2$:0.3Eu 형광체의 발광 특성에 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다.

[0128] 결론적으로, $M_{3-3x/2}(VO_4)_2$:xEu (M=Ca, Sr, 또는 Ba)형광체는 V^{5+} 이온과 산소 리간드간의 결합에 의한 발광 특성과 Eu^{3+}에 의한 발광 특성의 적절한 제어로 원하는 발광색을 얻을 수 있었다. 본 실시예에서 개발한 화합물은 기존의 백색광 구현에 사용되는 상용 형광체의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 형광체가 될 수 있을 것으로 기대된다.

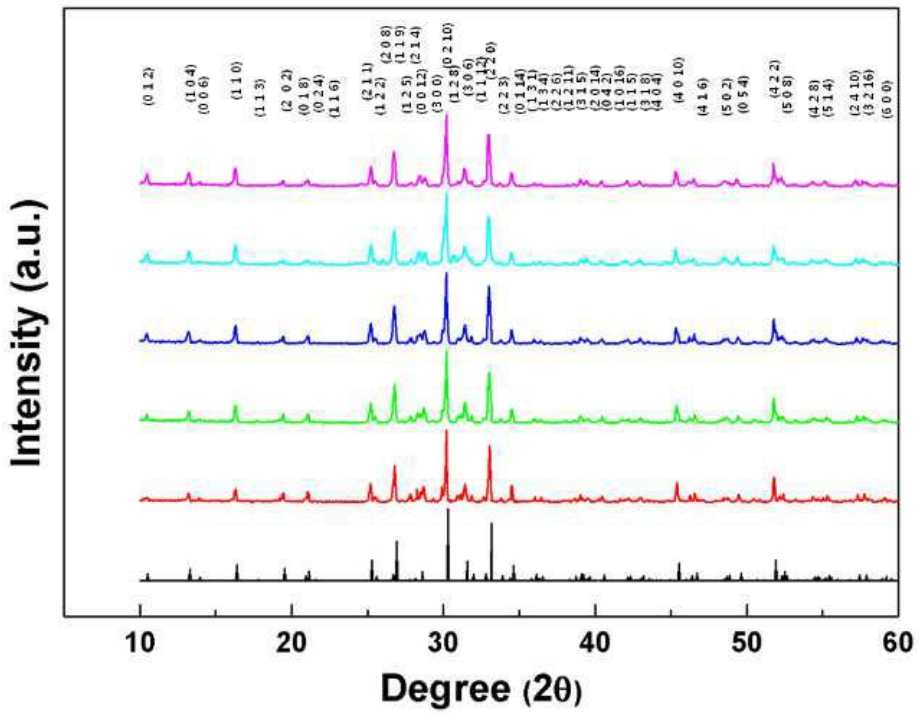
[0129] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

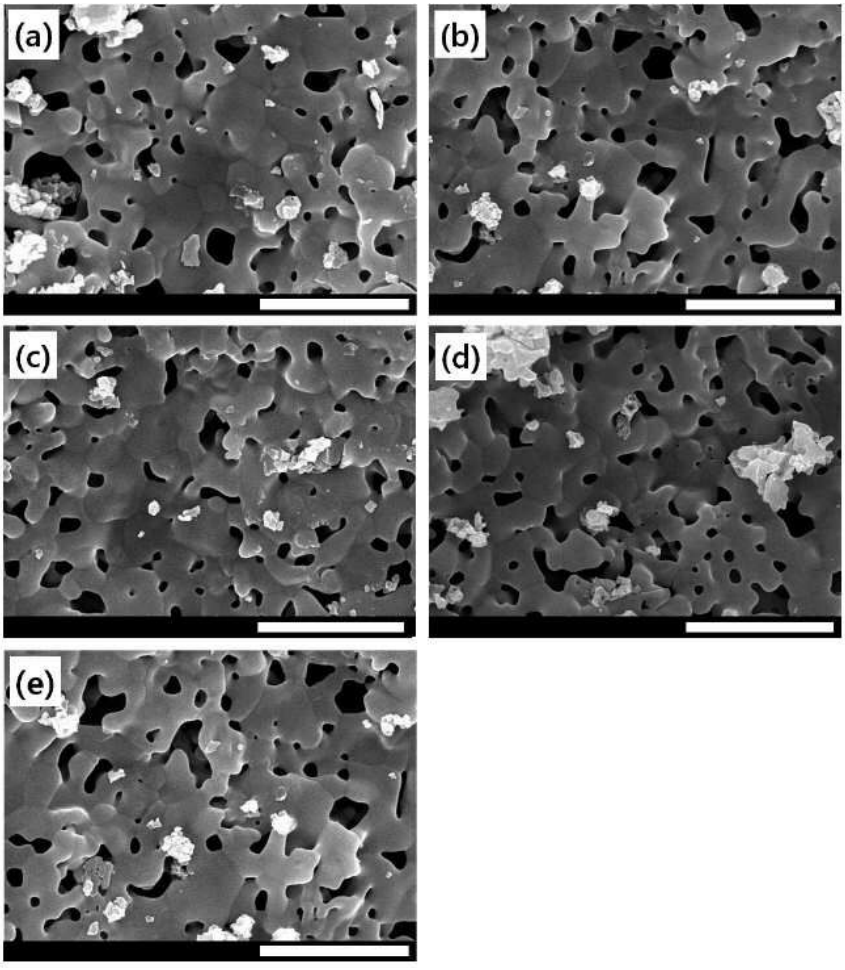
도면1



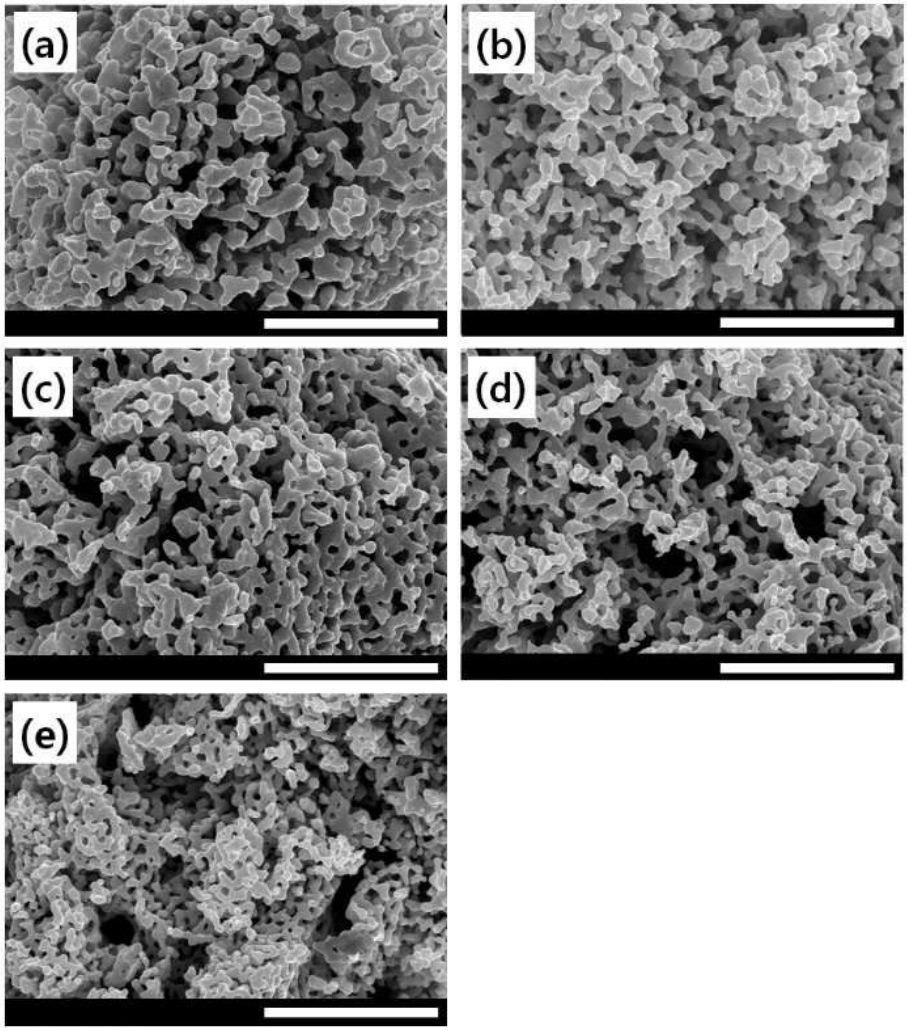
도면2



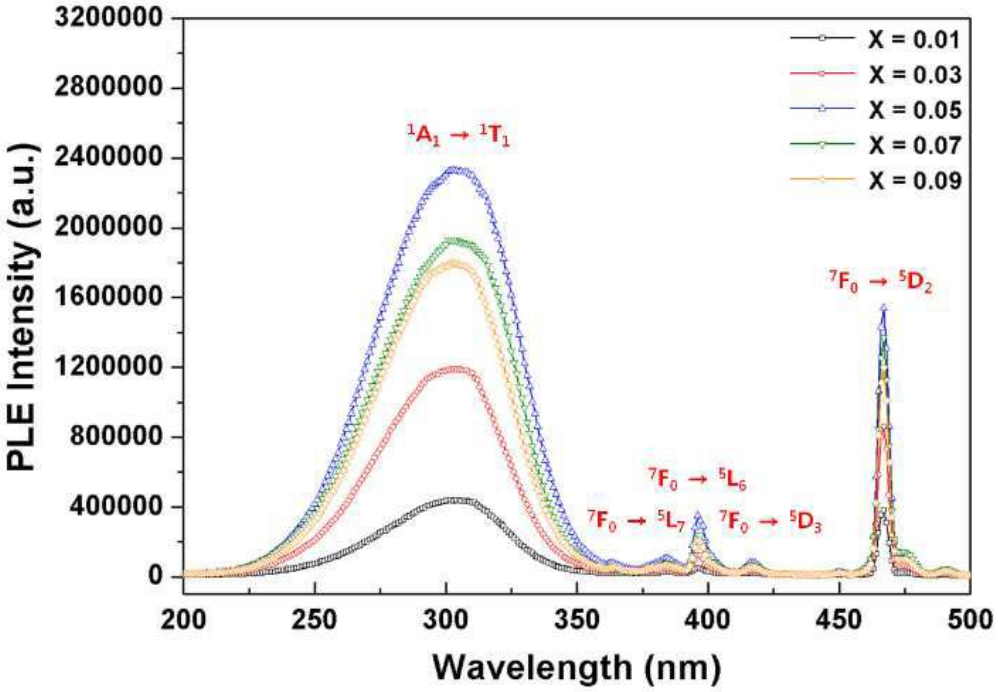
도면3



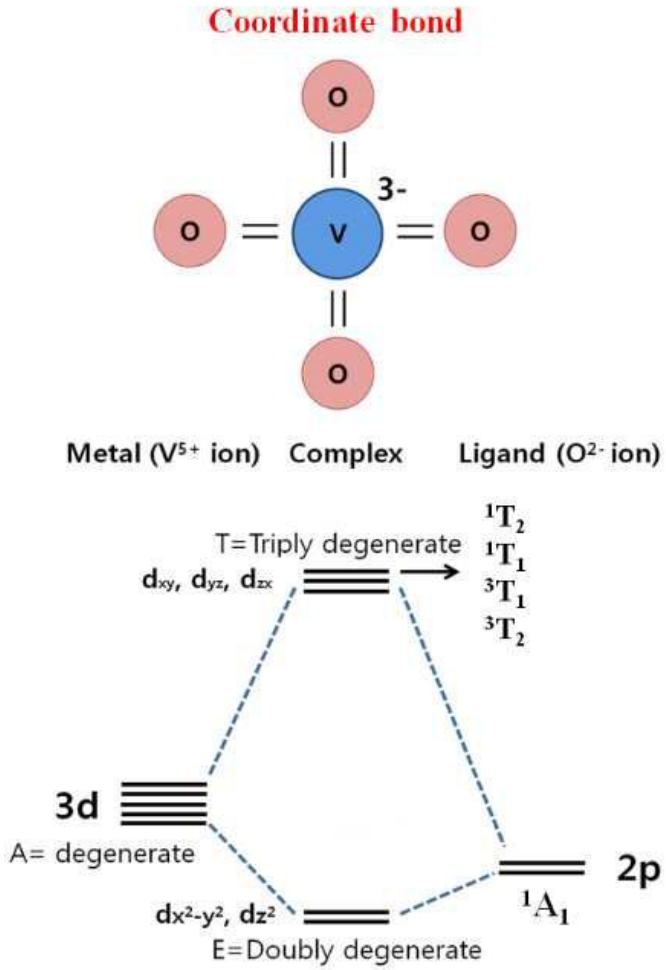
도면4



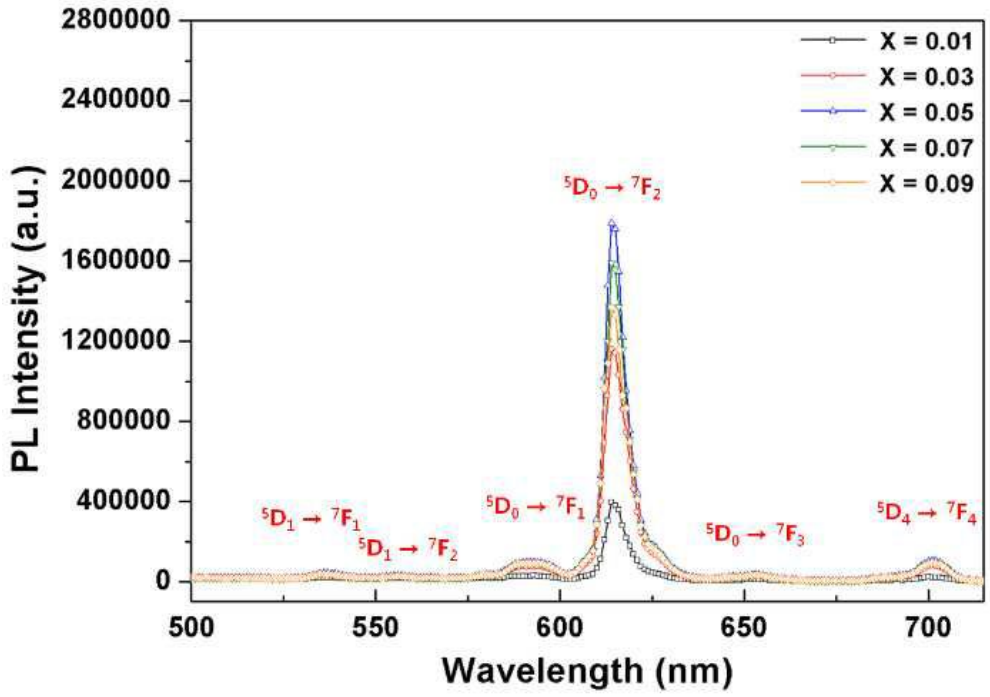
도면5


PLE Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
X = 0.01
X = 0.03
X = 0.05
X = 0.07
X = 0.09
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
3200000
2800000
2400000
2000000
1600000
1200000
800000
400000
0
200
250
300
350
400
450
500

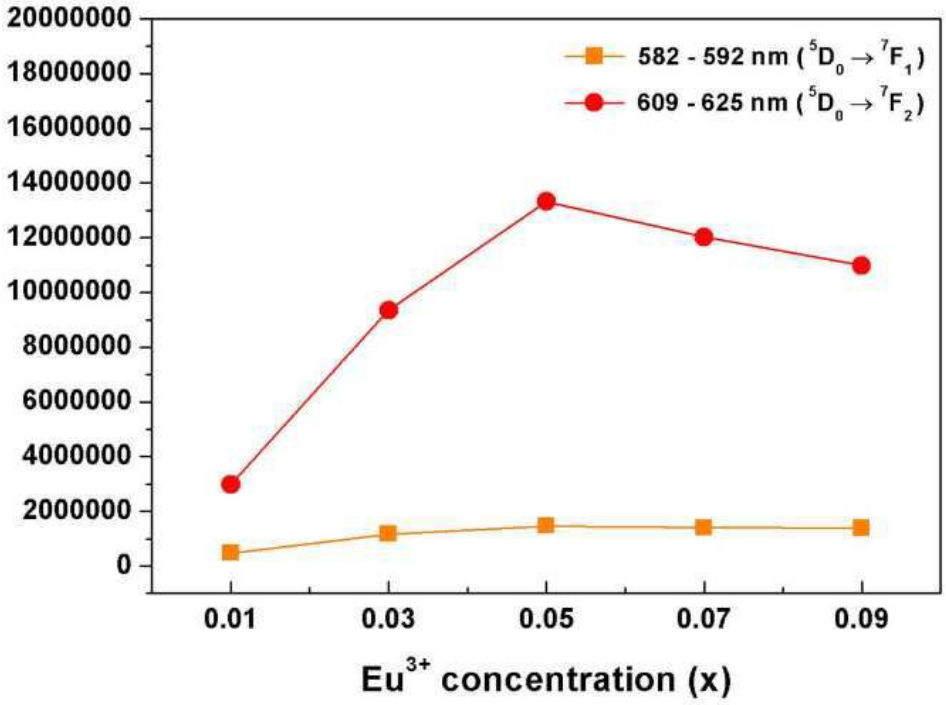
도면6


Coordinate bond
O
O
V
O
O
3-
Metal (V^{5+} ion)
Complex
Ligand (O^{2-} ion)
T=Triply degenerate
d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}
$^1T_2$
$^1T_1$
$^3T_1$
$^3T_2$
3d
A= degenerate
$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
E=Doubly degenerate
$^1A_1$
2p

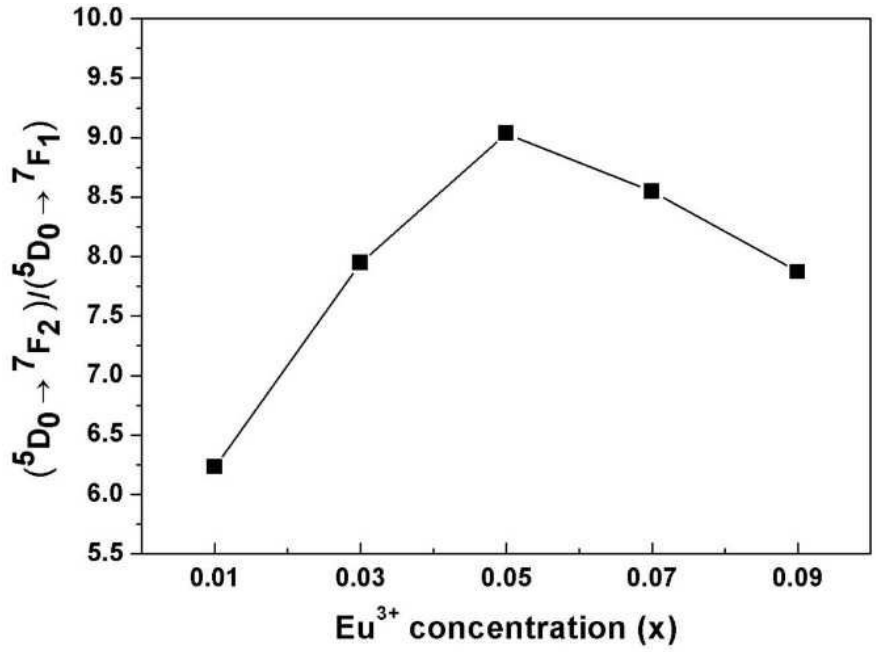
도면7


PL Intensity (a.u.)
2800000
2400000
2000000
1600000
1200000
800000
400000
0
500
550
600
650
700
Wavelength (nm)
X = 0.01
X = 0.03
X = 0.05
X = 0.07
X = 0.09
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$

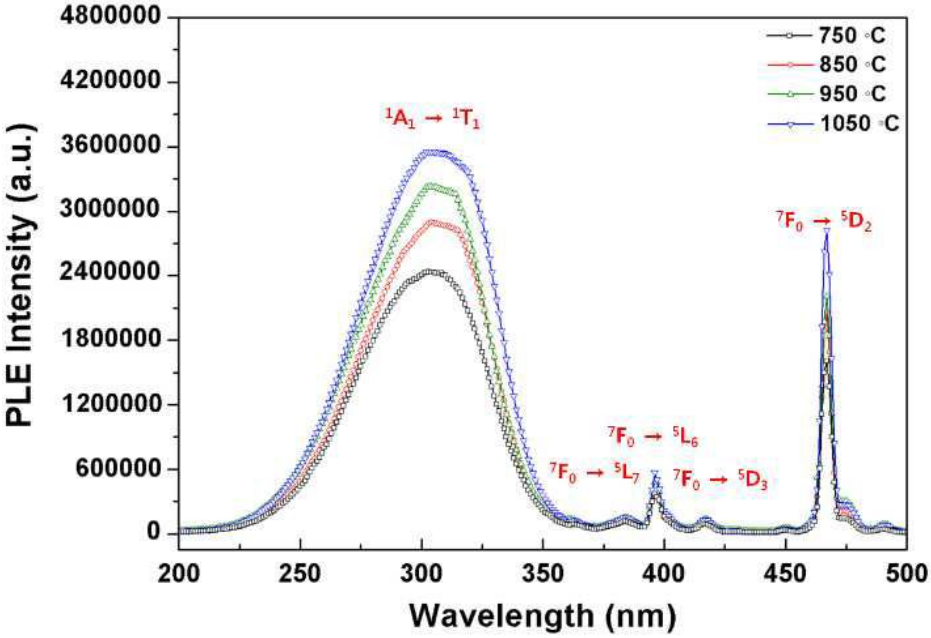
도면8


582 - 592 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)
609 - 625 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)
20000000
18000000
16000000
14000000
12000000
10000000
8000000
6000000
4000000
2000000
0
0.01
0.03
0.05
0.07
0.09
Eu3+ concentration (x)

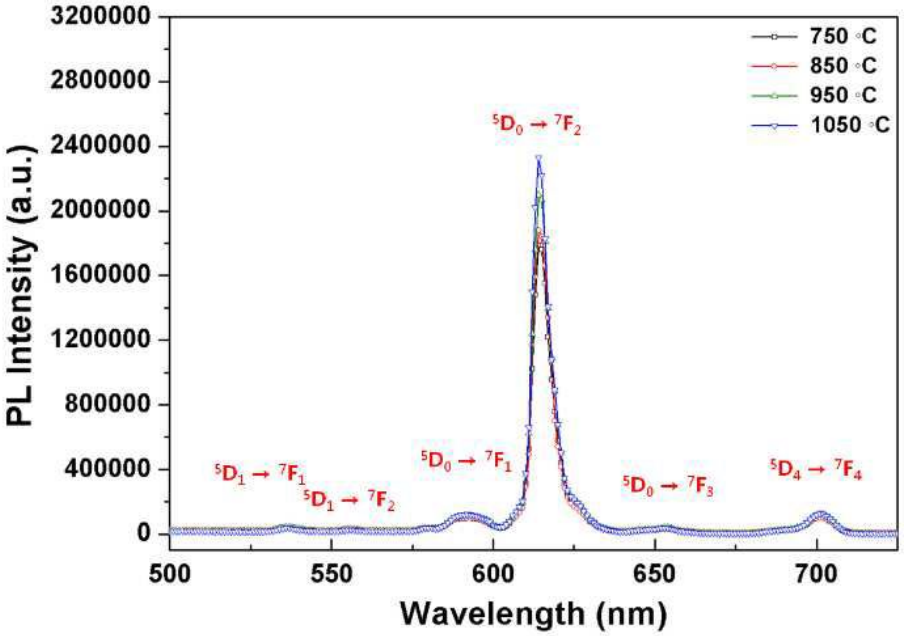
도면9


($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
0.01
0.03
0.05
0.07
0.09
Eu3+ concentration (x)

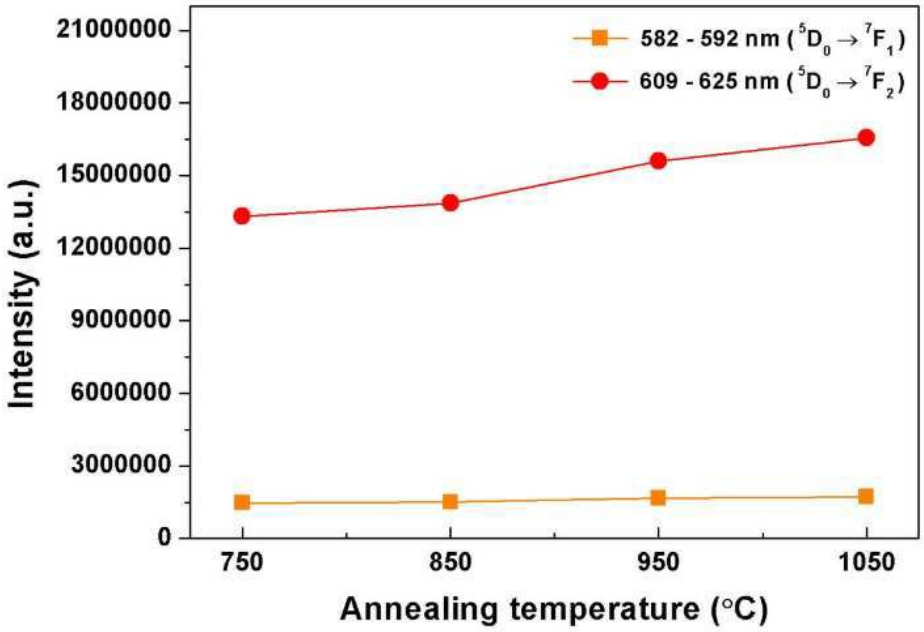
도면10


PLE Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
750 °C
850 °C
950 °C
1050 °C
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$

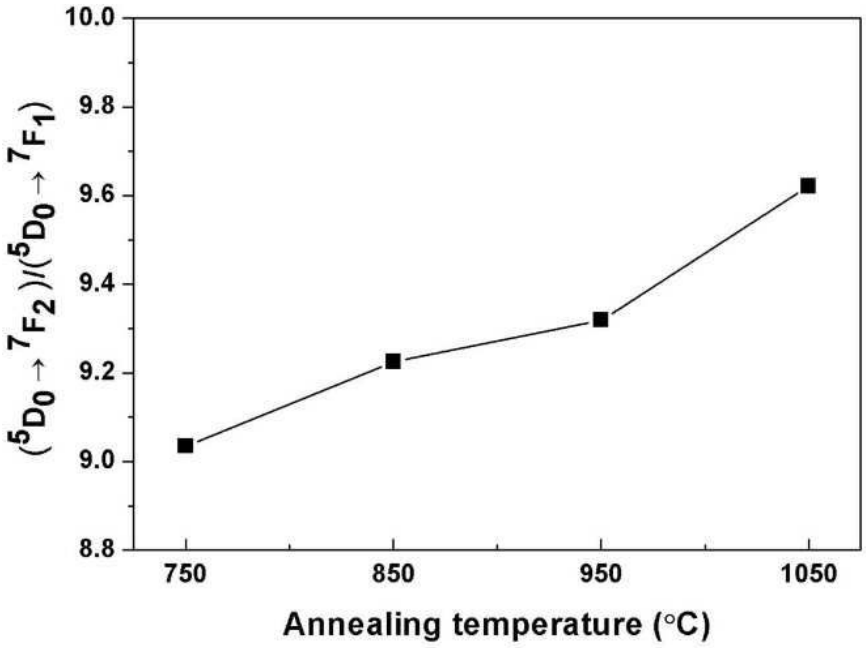
도면11


PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
750 °C
850 °C
950 °C
1050 °C
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
$^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$

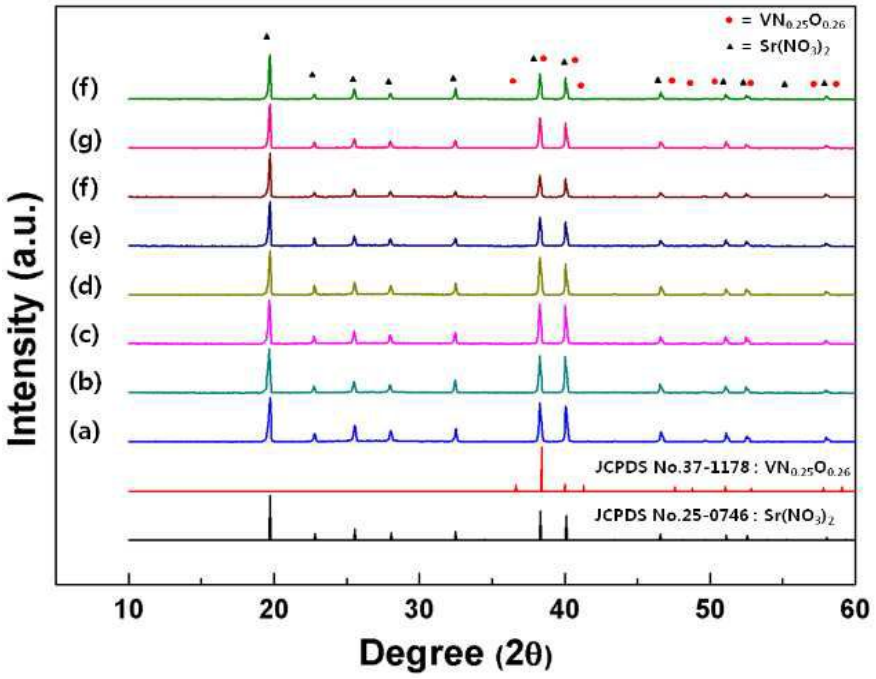
도면12


582 - 592 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)
609 - 625 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)
Intensity (a.u.)
21000000
18000000
15000000
12000000
9000000
6000000
3000000
0
750
850
950
1050
Annealing temperature (°C)

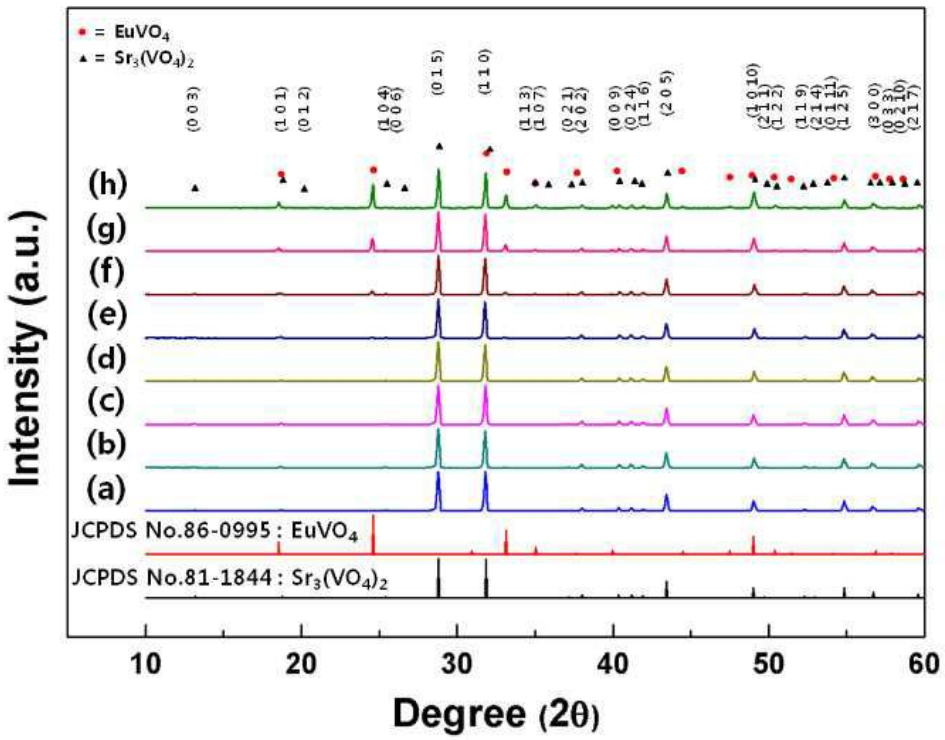
도면13


$(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
10.0
9.8
9.6
9.4
9.2
9.0
8.8
750
850
950
1050
Annealing temperature (°C)

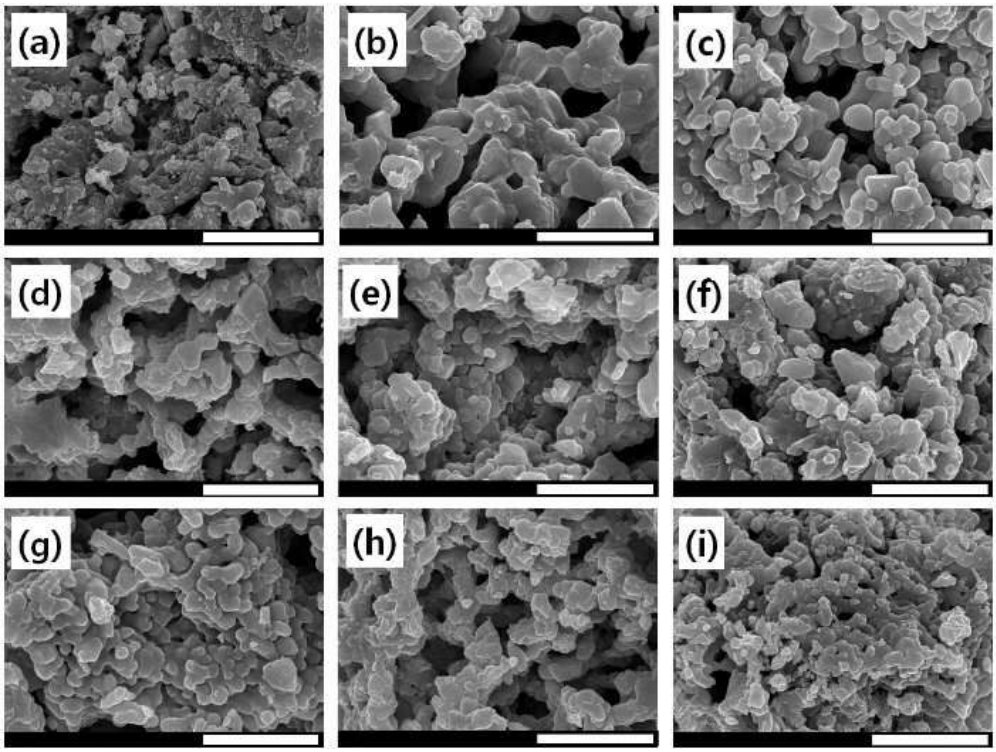
도면14


= $VN_{0.25}O_{0.26}$
= $Sr(NO_3)_2$
(f)
(g)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No.37-1178 : $VN_{0.25}O_{0.26}$
JCPDS No.25-0746 : $Sr(NO_3)_2$
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
Degree (2θ)

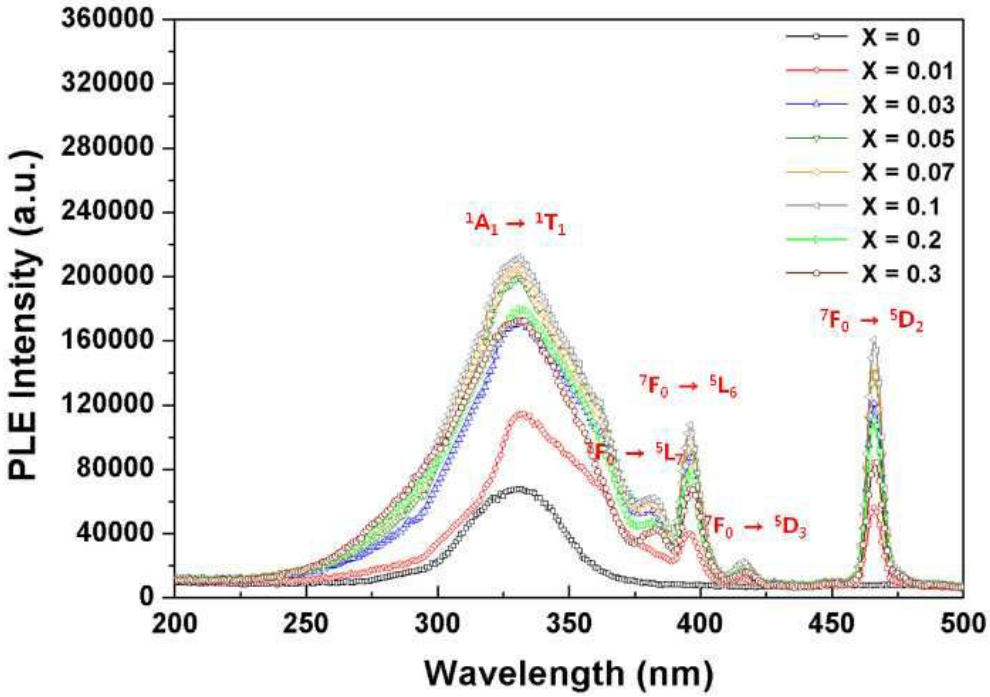
도면15


= $EuVO_4$
= $Sr_3(VO_4)_2$
(003)
(101)
(012)
(104)
(006)
(015)
(110)
(113)
(107)
(021)
(202)
(009)
(024)
(116)
(205)
(1010)
(211)
(122)
(119)
(214)
(0111)
(125)
(300)
(0310)
(217)
(h)
(g)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No.86-0995 : $EuVO_4$
JCPDS No.81-1844 : $Sr_3(VO_4)_2$
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
Degree (2θ)

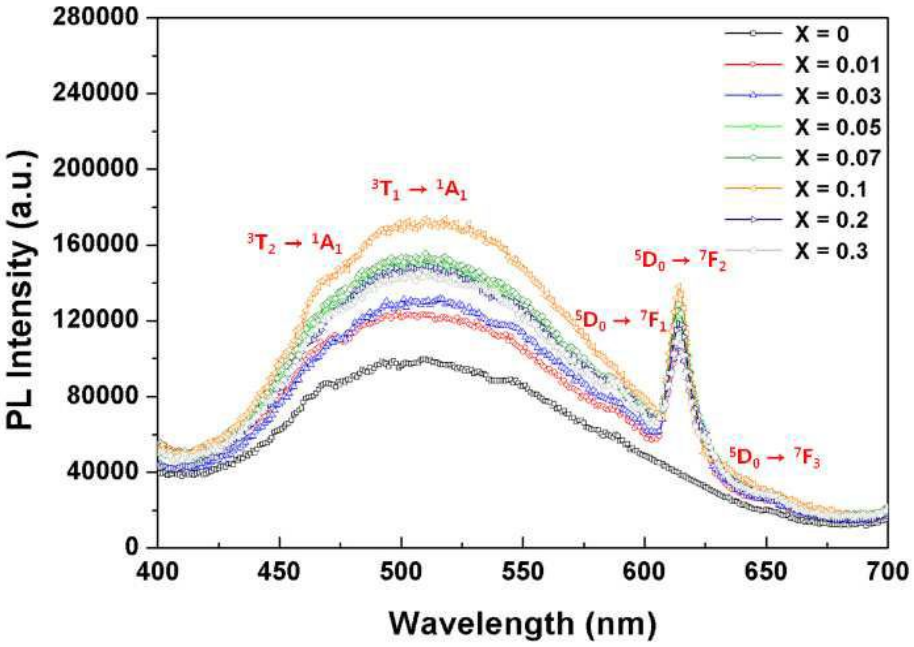
도면16


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)

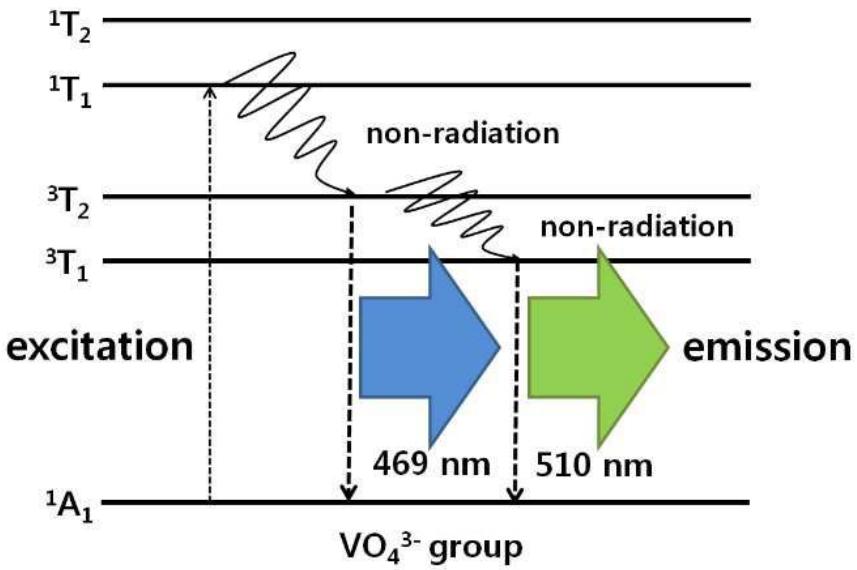
도면17


PLE Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
X = 0
X = 0.01
X = 0.03
X = 0.05
X = 0.07
X = 0.1
X = 0.2
X = 0.3
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$

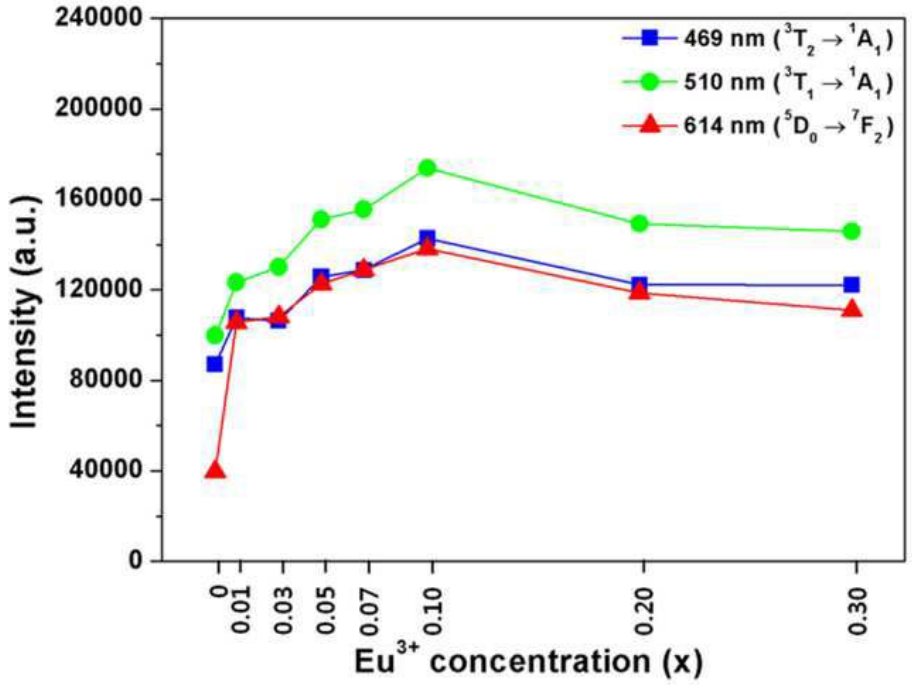
도면18


PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
X = 0
X = 0.01
X = 0.03
X = 0.05
X = 0.07
X = 0.1
X = 0.2
X = 0.3
$^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$
$^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$

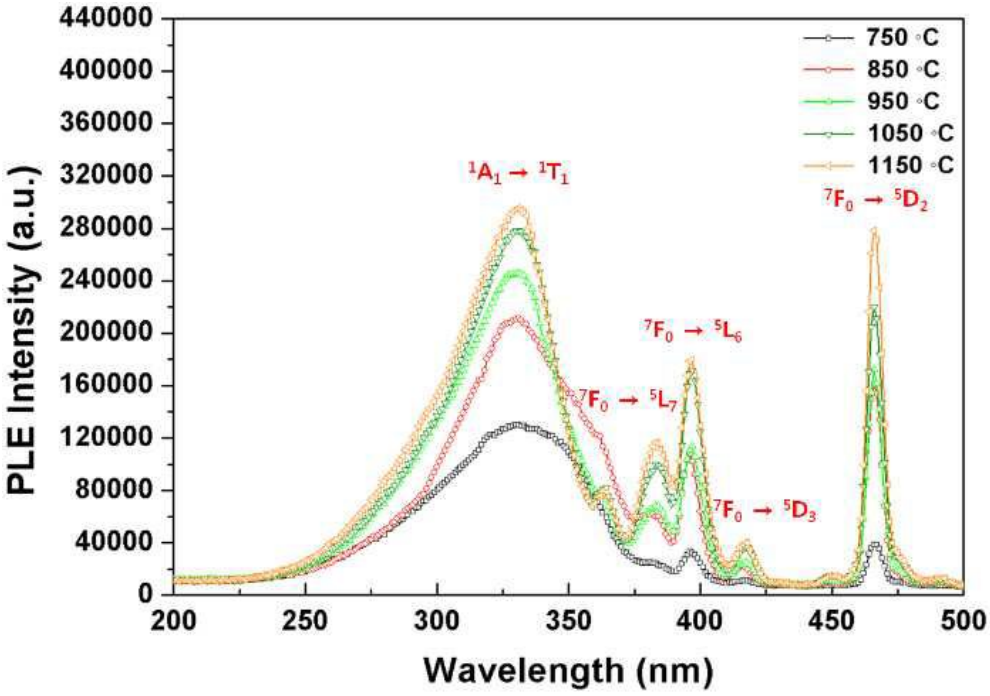
도면19


$^1T_2$
$^1T_1$
non-radiation
$^3T_2$
non-radiation
$^3T_1$
excitation
emission
469 nm
510 nm
$^1A_1$
VO_4^{3-} group

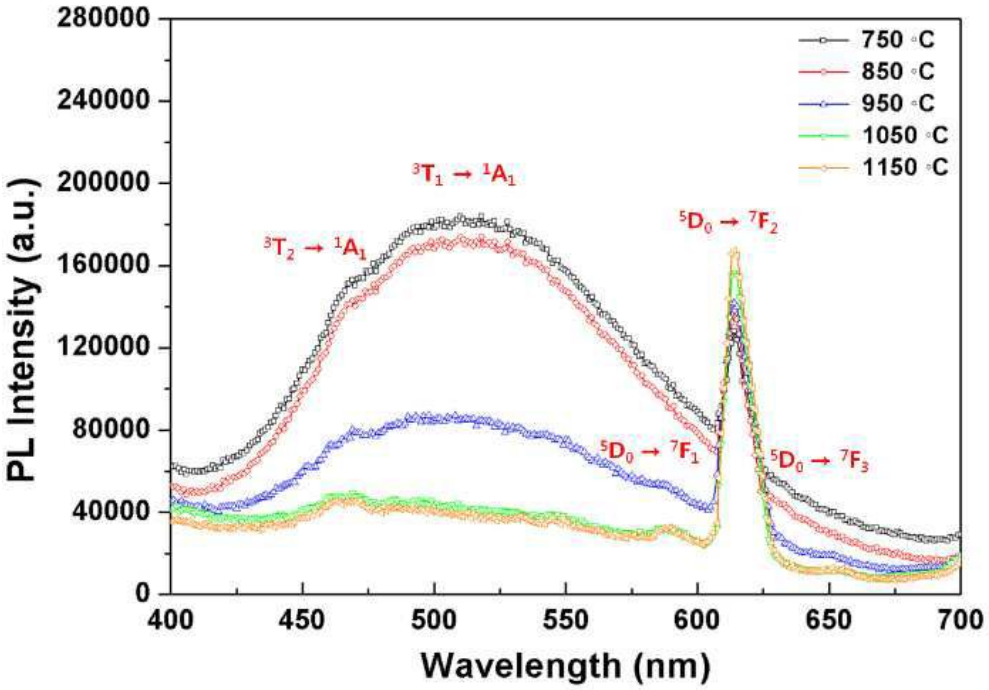
도면20


469 nm ($^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$)
510 nm ($^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$)
614 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)
Intensity (a.u.)
240000
200000
160000
120000
80000
40000
0
0
0.01
0.03
0.05
0.07
0.10
0.20
0.30
Eu^{3+} concentration (x)

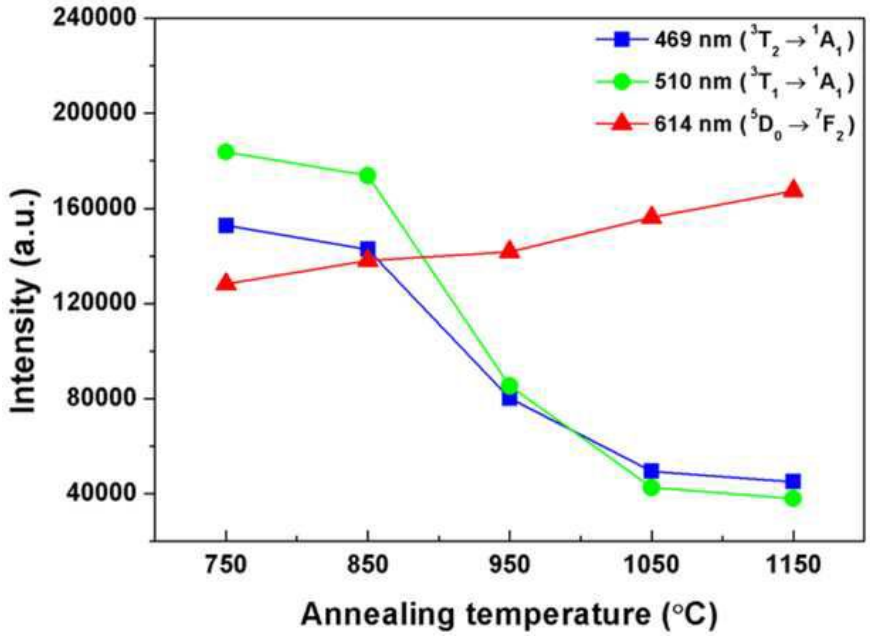
도면21


750 °C
850 °C
950 °C
1050 °C
1150 °C
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$
PLE Intensity (a.u.)
440000
400000
360000
320000
280000
240000
200000
160000
120000
80000
40000
0
200
250
300
350
400
450
500
Wavelength (nm)

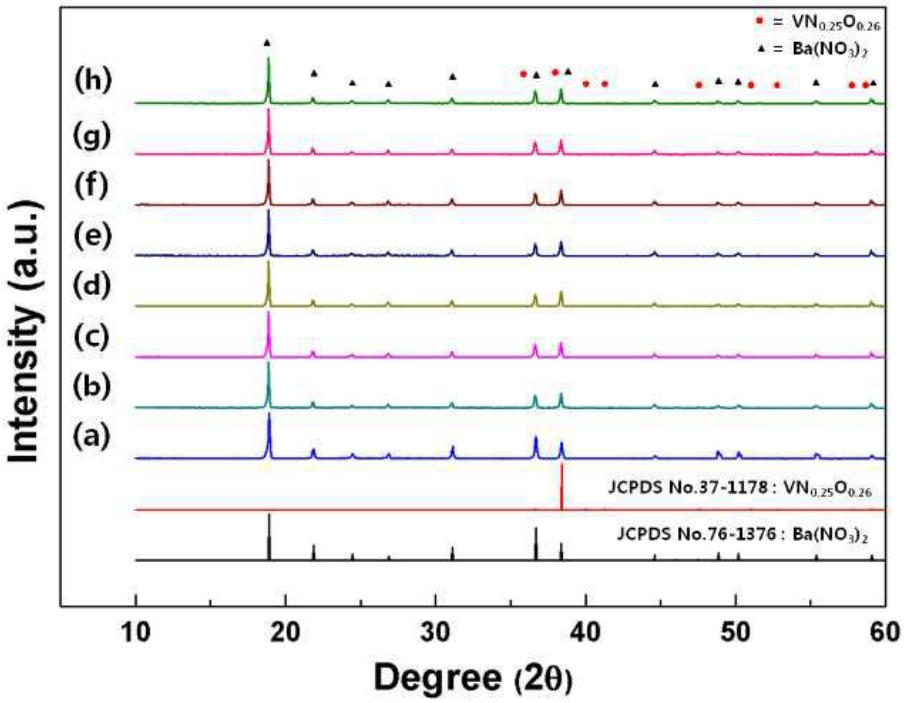
도면22


750 °C
850 °C
950 °C
1050 °C
1150 °C
$^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$
$^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
280000
240000
200000
160000
120000
80000
40000
0
400
450
500
550
600
650
700

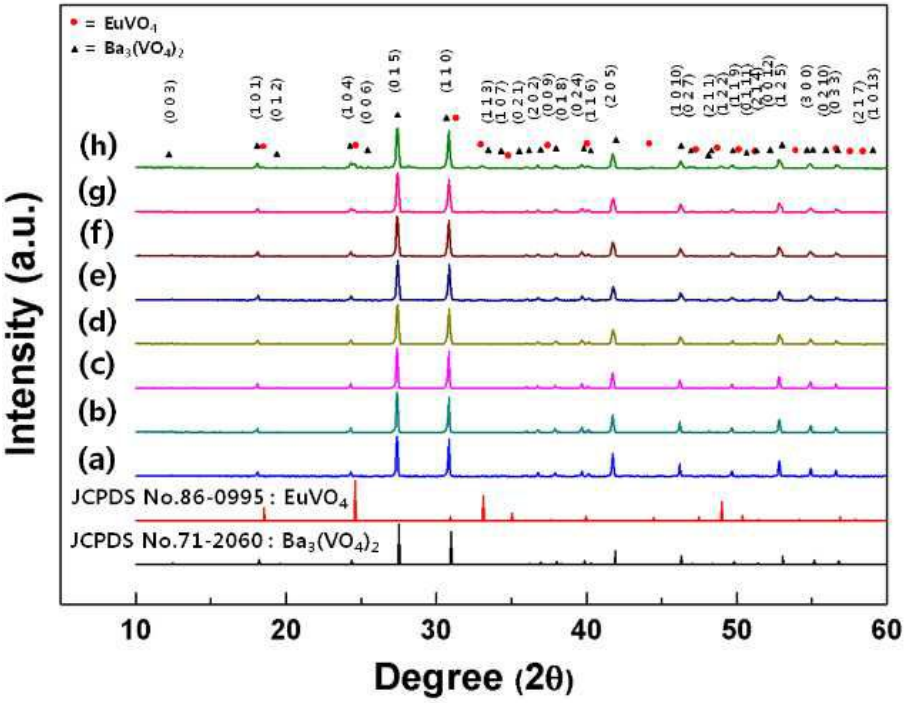
도면23


469 nm ($^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$)
510 nm ($^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$)
614 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)
Intensity (a.u.)
Annealing temperature (°C)
240000
200000
160000
120000
80000
40000
750
850
950
1050
1150

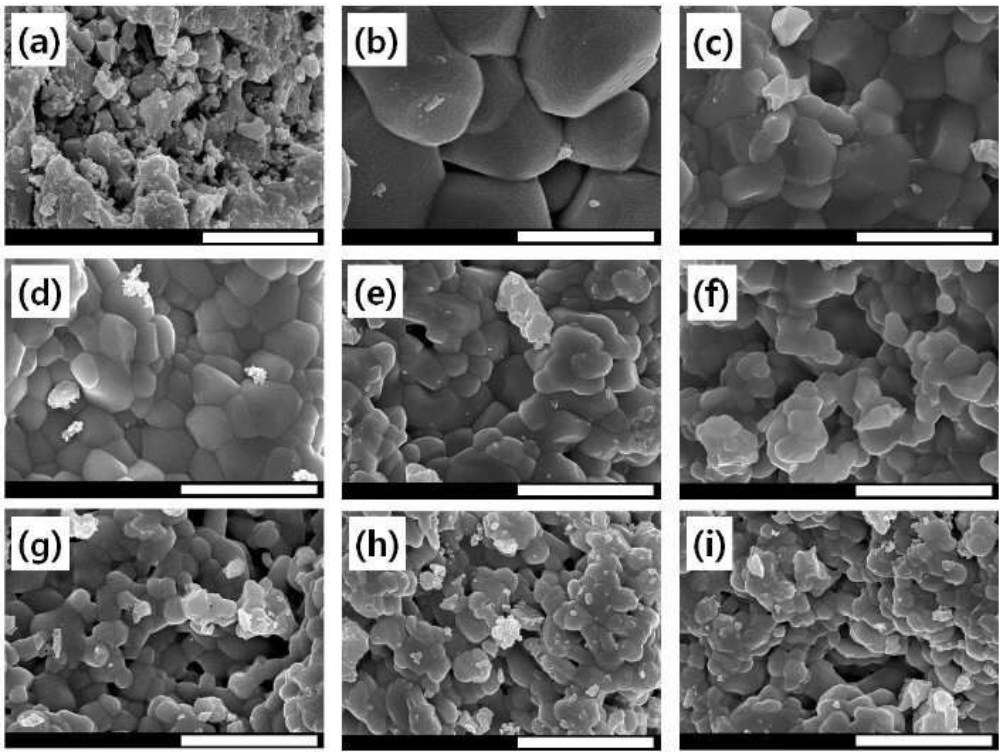
도면24


▪ = $VN_{0.25}O_{0.26}$
▲ = $Ba(NO_3)_2$
(h)
(g)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No.37-1178 : $VN_{0.25}O_{0.26}$
JCPDS No.76-1376 : $Ba(NO_3)_2$
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
Degree (2θ)

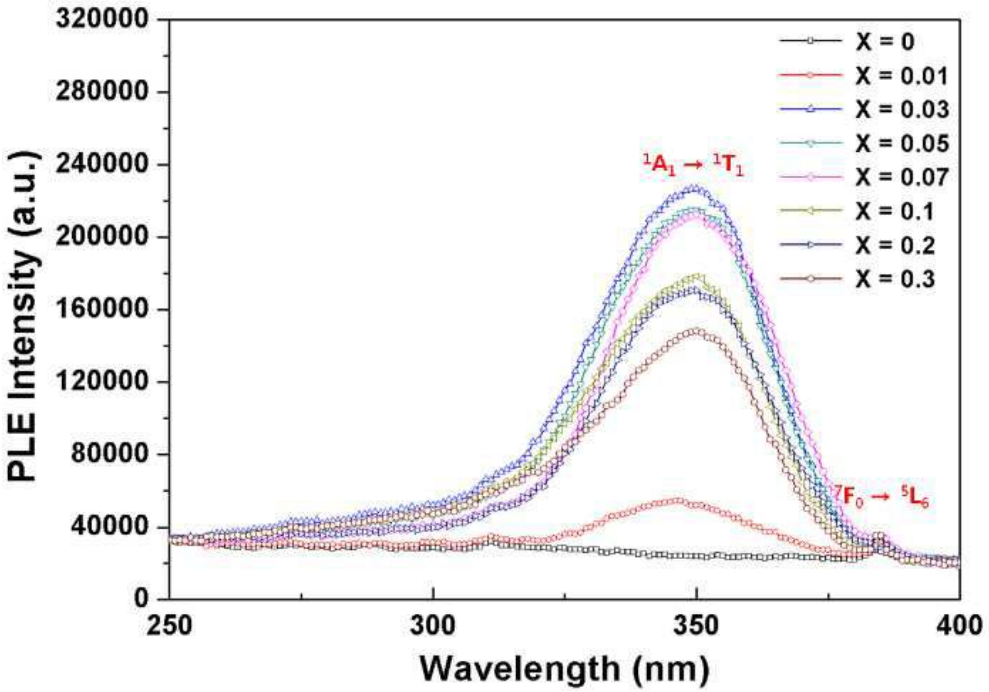
도면25


● = $EuVO_4$
▲ = $Ba_3(VO_4)_2$
(h)
(g)
(f)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
JCPDS No.86-0995 : $EuVO_4$
JCPDS No.71-2060 : $Ba_3(VO_4)_2$
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
Degree (2θ)

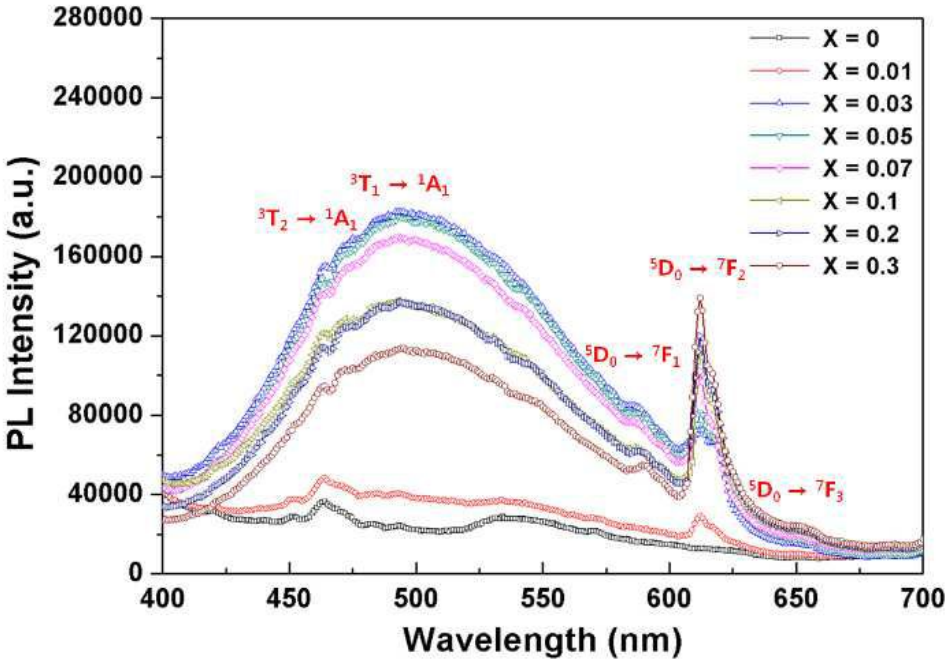
도면26


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)

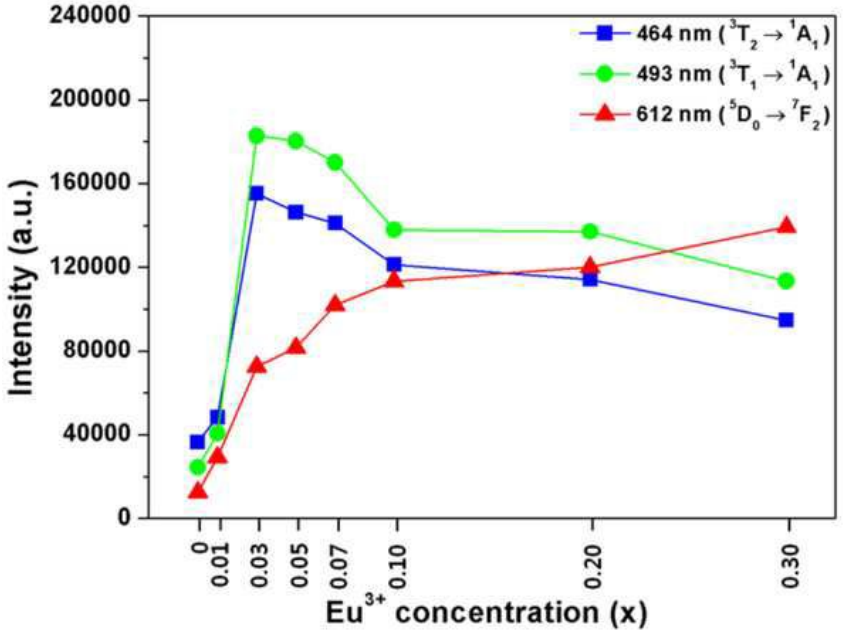
도면27


PLE Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
320000
280000
240000
200000
160000
120000
80000
40000
0
250
300
350
400
X = 0
X = 0.01
X = 0.03
X = 0.05
X = 0.07
X = 0.1
X = 0.2
X = 0.3
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$

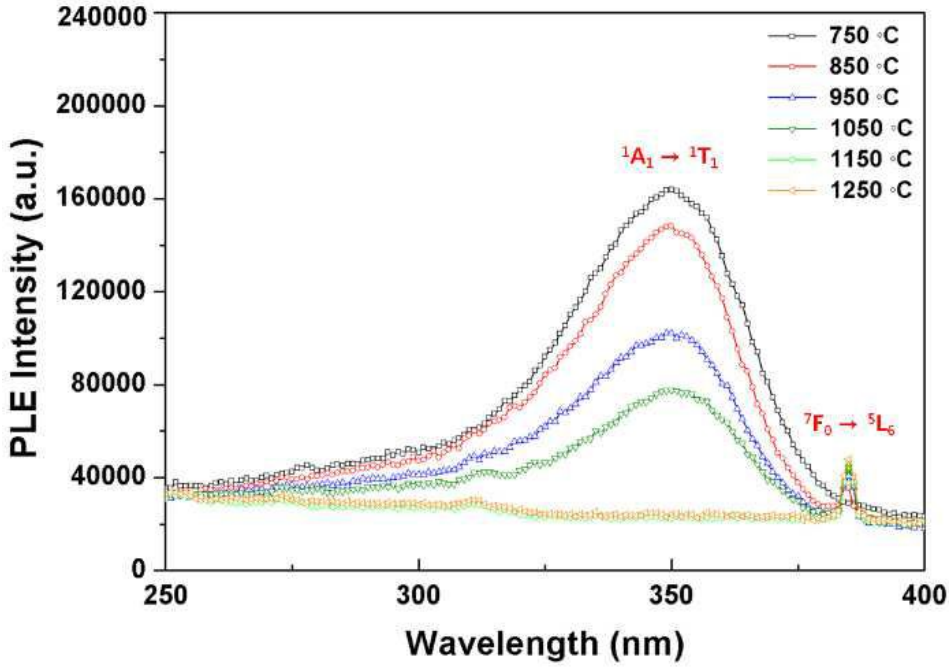
도면28


PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
X = 0
X = 0.01
X = 0.03
X = 0.05
X = 0.07
X = 0.1
X = 0.2
X = 0.3
$^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$
$^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$

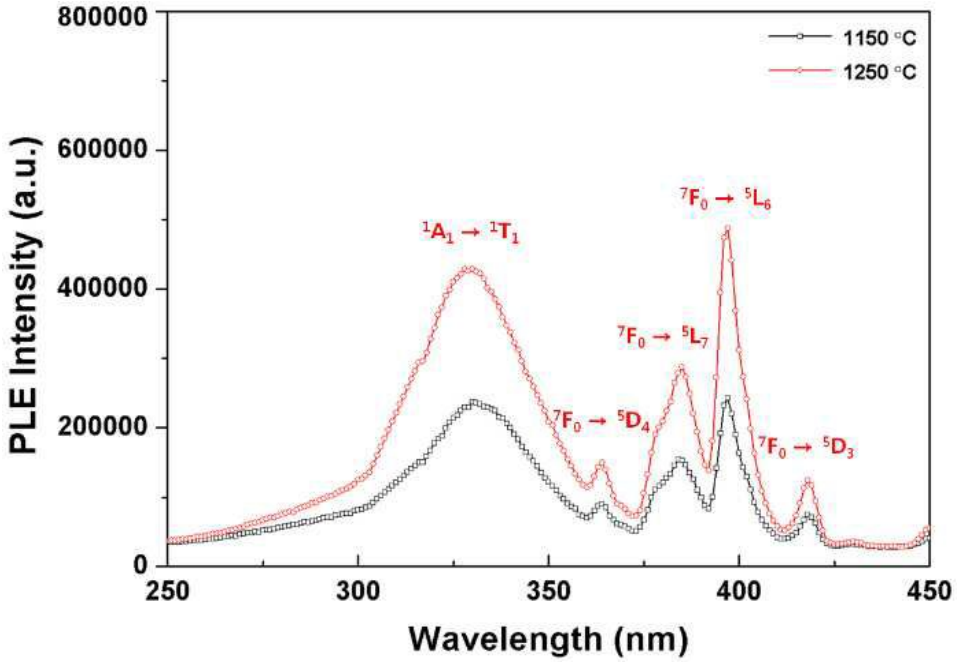
도면29


Intensity (a.u.)
Eu^{3+} concentration (x)
464 nm ($^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$)
493 nm ($^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$)
612 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)

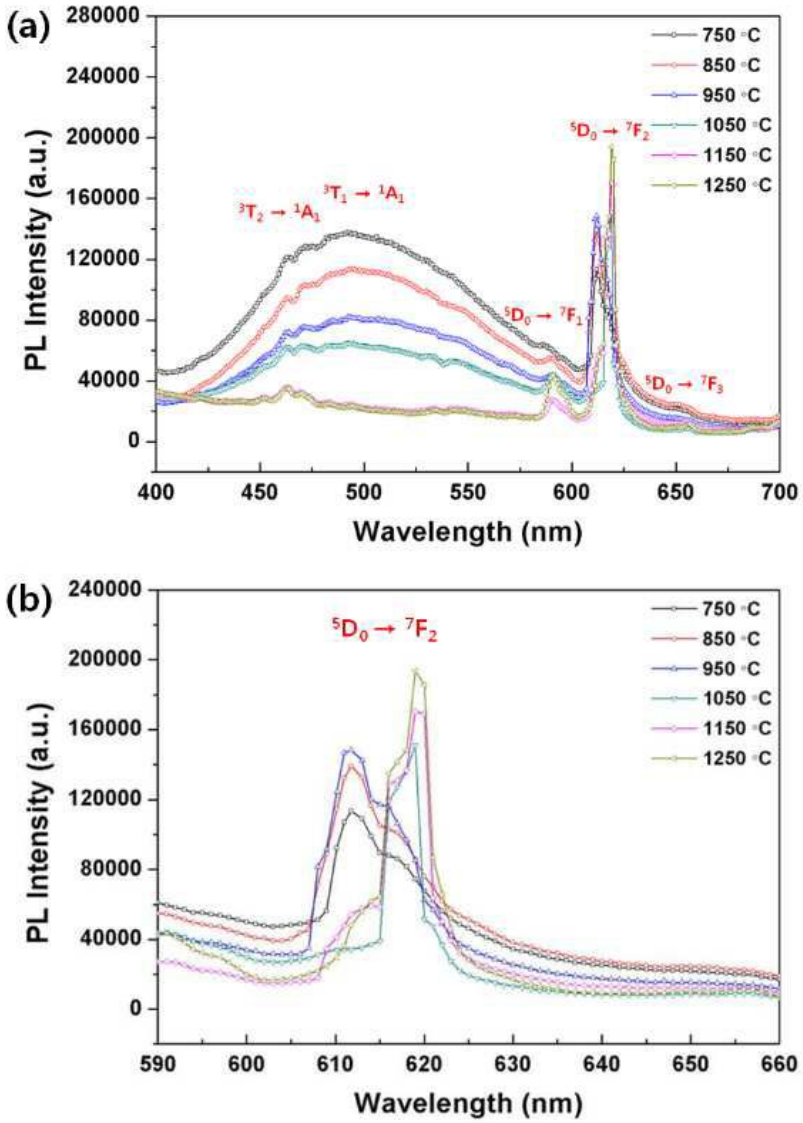
도면30


240000
200000
160000
120000
80000
40000
0
PLE Intensity (a.u.)
250
300
350
400
Wavelength (nm)
750 °C
850 °C
950 °C
1050 °C
1150 °C
1250 °C
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$

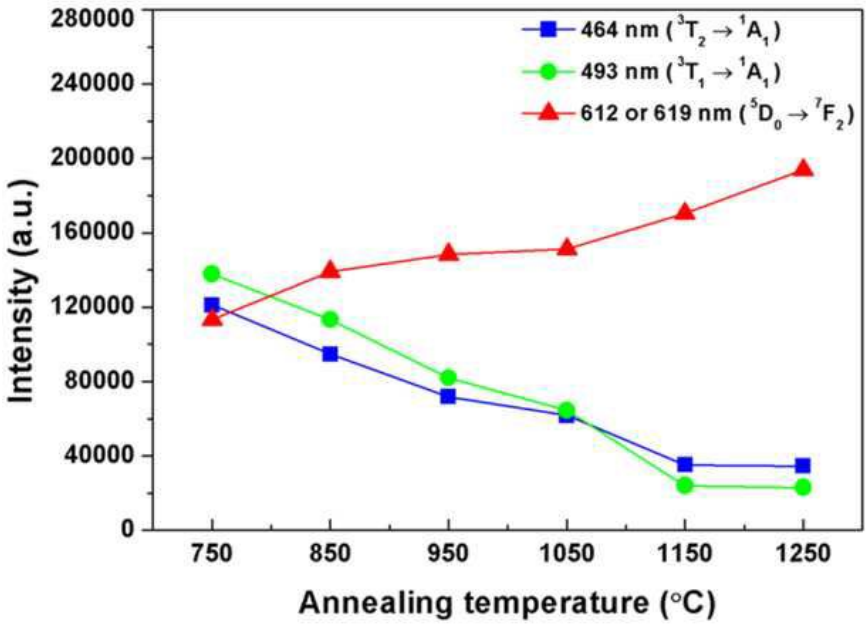
도면31


800000
600000
400000
200000
0
PLE Intensity (a.u.)
250
300
350
400
450
Wavelength (nm)
1150 °C
1250 °C
$^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$

도면32


(a)
PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
750 °C
850 °C
950 °C
1050 °C
1150 °C
1250 °C
$^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$
$^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
(b)
PL Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

도면33


464 nm ($^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$)
493 nm ($^3T_1 \rightarrow {}^1A_1$)
612 or 619 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)
Intensity (a.u.)
280000
240000
200000
160000
120000
80000
40000
0
750
850
950
1050
1150
1250
Annealing temperature (°C)