

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0031355 (43) 공개일자 2012년04월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C09K 11/83 (2006.01) C09K 11/08 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)		(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(21) 출원번호	10-2010-0092837	(72) 발명자 박경순 서울특별시 강남구 언주로 107, 현대 2차 아파트 212동 303호 (개포동)
(22) 출원일자	2010년09월24일	허미현 인천광역시 계양구 봉오대로518번길 7, 3층 (효성동)
심사청구일자	2010년09월24일	(74) 대리인 특허법인엠에이피에스

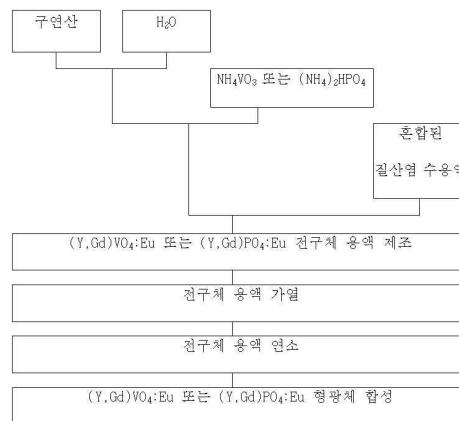
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 (Y,G d)(P 또는 V)O₄:E u-계 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 그에 의한 (Y,G d)(P 또는 V)O₄:E u-계 적색 형광체 분말

(57) 요약

본원은 용액연소법 및 고온 어닐링을 이용한 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 그에 의한 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말에 관한 것으로서, 본원에 의하여, 균일한 분말 형태를 가지며 고발광, 고색순도, 고휘도를 가지는 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말을 용이하고 단시간에 제조할 수 있으며, 이러한 적색 형광체 분말은 PDP 등 다양한 디스플레이 제조에 유용하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100112

부처명 교육과학기술부

연구사업명 핵심과학기술

연구과제명 차세대 평판디스플레이용 핵심 나노신소재

주관기관 세종대학교산학협력단

연구기간 2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

물에 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염을 용해시켜 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$ 임) 로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지는 제 1 용액을 준비하는 단계;

연료, V의 염 또는 P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$ 임) 로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계:를 포함하는, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 적색 형광체 분말은 나노분말인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 Y의 염, 상기 Gd의 염 및 상기 Eu의 염 각각은 Y, Gd 및 Eu 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Y의 염, 상기 Gd의 염 및 상기 Eu의 염 각각은 Y, Gd 및 Eu 각각의 질산염을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 질산염 각각은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 및 Eu_2O_3 을 각각 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 V의 염과 상기 P의 염은 각각 NH_4VO_3 및 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_3$ 를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 아민($-\text{NH}_2$) 및 카르복실($-\text{COOH}$) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 9

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, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며 $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}(\text{P 또는 V})\text{O}_4:\text{Eu}_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$ 임)로 표시되는 것인, 적색 형광체 분말.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

나노 분말 형태를 가지는, 적색 형광체 분말.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

$(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_y\text{VO}_4:\text{Eu}_{1-y}$ 로 표시되는 적색 형광체로서 600°C 내지 1200°C 에서 어닐링되어 정방정계(tetragonal) 결정 구조를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

$(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{PO}_4:\text{Eu}_y$ 로 표시되는 적색 형광체로서 1000°C 내지 1300°C 에서 어닐링되어 정방정계 결정구조를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 용액연소법 및 고온 어닐링(annealing)을 이용한 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 그에 의한 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계적색 형광체 분말에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 디지털 지상파 방송의 본격화, 케이블 TV의 디지털화 등의 디지털 영상 매체의 발달과 대면적 디스플레이에 대한 소비자들의 요구에 따라 대형 평면 디스플레이 분야의 시장 경쟁이 가속화되고 있다. 또한 전 세계적 경제 위기로 소비 시장의 위축과 이로 인한 제조 원가 절감과 동시에 제품의 고급화 및 다양화의 필요성이 대두되고 있다. 지금까지의 디스플레이 산업의 추이를 보면, 1990년대까지 디스플레이 시장은 주로 CRT(Cathode Ray Tube)가 차지하고 있었고, 1990년대 후반부터 대면적화, 경량화에 초점을 맞추어 평면 디스플레이 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), LED(Light Emitting Diode)에 대한 산업이 고도로 발전해 왔다. 현재 LCD의 기술이 대형투자에 기인한 대량 생산의 이점을 극대화하면서 상대적으로 부각되었지만, 최근 3D-TV가 디스플레이 업계에 화두로 등장하면서 PDP가 다시 주목을 받고 있다. 우선 3D-TV는 화면이 클수록 몰입도가 크고, 응답속도가 빠를수록 화면 간 간섭현상(cross talk)이 줄어들어 3D 입체감을 더욱 살릴 수 있다. PDP는 빠른 응답속도, 넓은 시야각, 자연에 가까운 뛰어난 색 재현력, 낮은 제조원가 등의 장점을 가지고 있어 대형 평면 디스플레이 기기 중 3D-TV로써 가장 우수한 경쟁력을 가지고 있다. 계속적으로 PDP가 대형 평면 디스플레이 기기 분야에서 경쟁적 우위를 점하기 위해서는 Full-HD급 3D-PDP 개발의 필요성이 대두되고 있는 실정이며, Full-HD급 3D-PDP를 구현하기 위해서는 고정세화 및 고발광, 고효율화의 조건이 만족되어야 한다. 특히 세 조건에 직접적인 영향을 미치는 중요한 구성 재료인 형광체의 역할이 아주 중요하다.

[0003] 고정세화는 PDP에서 형광체가 도포되는 단위 셀 크기를 작아지게 한다. 이런 고정세화 달성을 위해 미세한 구조의 단위 셀이 요구된다. 따라서 미세하고 균일한 크기의 형광체가 필요하고, 작아진 단위 셀에서 고효율, 고발광의 조건을 만족해야 한다. 그러나 상용 형광체들은 고상법으로 제조되어 높은 반응 온도 때문에 평균 분말의 크기가 매우 크다. 또한 분쇄에 의해 줄일 수 있는 분말의 크기가 제한적이고, 분말의 형상 조절이 어렵다는 단점이 있으며, 밀링 공정에서 불순물의 유입 가능성이 크고, 형광체 표면의 손상과 결정성의 변화 등이 문제점으로 제기되고 있다.

[0004] 공침법, 다단 침전법, 마이크로에멀전법, 착제중합법, 졸-겔법, 수열합성법, 용액연소법 등의 액상법은 원료 물질의 균일한 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 원하는 순수한 결정을 가지는 형광체 분말의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 액상법은 일부 형광체의 경우를 제외하고는 분말의 크기 및 형상 조절이 어려운 단점을 가지고 있다.

[0005] 기상을 이용한 대표적인 합성법에는 크게 기상 응축법과 분무열분해법이 있다. 이러한 기상법에 의해 제조되는 분말들은 주로 100 nm 이하의 미세한 크기를 가지고 또한 분말 크기의 균일성이 좋고 고순도의 분말을 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 분말의 응집을 방지할 수 있어 디스플레이용 형광체 분말의 제조에 많이 연구되고 있다. 하지만 기상법 공정에서는 각각의 원료 분말들의 기화특성이나 응축 특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에 적합하지 않고, 대량 생산에 있어서도 문제점을 가지고 있다.

[0006] 적색 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체는 진공자외선 여기에 의한 발광 강도가 우수한 특성을 가지는 반면에 강한 오렌지색이 포함되어 색순도에 문제점을 가지고 있고, 녹색 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 진공자외선 하에서 좋은 발광 특성을 보이거나 잔광시간이 길고 방전전압이 높다는 단점이 있다. 청색 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체는 열화에 의한 수명 단축의 문제가 있다. 이러한 형광체의 단점들을 보완하기 위해 지난 수십 년간 다양한 연구가 진행되어 왔고, 새로운 형광체 조성과 제조공정을 개발하고 있다. 새로운 조성의 YVO₄:Eu 및 Y₂O₃:Eu 적색 형광체는 우수한 색순도를 실현하였지만 발광 강도가 낮기 때문에, 147 nm에서 우수한 흡수 특성을 가지는 Gd³⁺를 YVO₄:Eu에 증감제(sensitizer)로 첨가하여 (Y,Gd)VO₄:Eu 형광체를 제조한 후, 발광 특성을 연구하였다. 하지만 이 형광체 또한 상용 적색 형광체를 대체할만한 발광 강도를 가지지 못한다. 따라서 Full-HD급 3D-PDP를 구현하기 위해서는 고발광과 고색순도를 동시에 만족하며, 미세하고 균일한 분말 특성을 갖는 형광체의 개발이 절실하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 이에, 본원은 미세하고 균일한 분말 특성을 갖는 적색 형광체 분말을 제조하기 위하여, 용액연소법 및 고온 어닐링을 이용한 $(Y,Gd)(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu$ -계 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 그에 의한 $(Y,Gd)(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu$ -계 적색 형광체 분말을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 일 측면은 용액연소법 및 고온 어닐링을 이용한 $(Y,Gd)(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu$ -계 적색 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법은, 물에 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염을 용해시켜 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$ 임) 로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지는 제 1 용액을 준비하는 단계; 연료, V의 염 또는 P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100°C 내지 300°C 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$ 임) 로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 형광체 분말을 600°C 내지 1300°C 에서 어닐링하는 단계:를 포함한다.
- [0010] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 나노분말일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0011] 다른 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, 상기 Gd의 염 및 상기 Eu의 염 각각은 Y, Gd 및 Eu 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0012] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, 상기 Gd의 염 및 상기 Eu의 염은 각각 Y의 질산염, Gd의 질산염 및 Eu의 질산염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Y의 질산염, 상기 Gd의 질산염 및 상기 Eu의 질산염 각각은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 및 Eu_2O_3 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염들은 산화제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염들과 상기 연료의 비율은 몰비로 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0013] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0014] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 V의 염과 상기 P의 염 각각은 NH_4VO_3 및 $(NH_4)_2PO_3$ 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 V의 염 및 상기 P의 염 각각은 환원제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0016] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 연료는 아민($-NH_2$) 및 카르복실($-COOH$) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0017] 또 다른 구현예에 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 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0018] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 용매는 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 본원의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조되며 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$ 임) 로 표시되는, 적색 형광체 분말을 제공할 수 있다.

[0020] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 나노 분말 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 다른 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}VO_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$)로 표시되는 적색 형광체로서 600℃ 내지 1200℃ 에서 어닐링되어 정방정계(tetragonal)의 결정구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}PO_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$)로 표시되는 적색 형광체로서 1100℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링되어 정방정계 결정구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0023] 본원에 의하여, 용액연소법 및 고온 어닐링을 이용하여 적색 형광체 분말을 제조함으로써 균일 분말 형태를 가지는 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 특히, 상기 용액연소법은 상기 적색 형광체 형성을 위한 금속염 및 연료를 포함하는 전구체 용액을 고온에서 가열하여 순간적으로 자기폭발시킴으로써 단시간 내에 균일한 형태를 가지는 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말을 제조하도록 한다. 이러한 본원의 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법에 의하여 상기 적색 형광체의 나노 분말을 수득할 수 있어, 수득되는 형광체 분말을 위한 밀링 공정이 추가적으로 필요하지 않아 간단한 공정을 통하여 단시간 내에 저비용으로 균일한 형태를 가지는 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말을 수득할 수 있다. 또한, 어닐링에 의하여 상기 형성되는 (Y,Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 적색 형광체 분말은 고발광, 고색순도, 고휘도를 가지기 때문에 각종 형광체를 이용하여 제조되는 PDP 등 다양한 디스플레이 제조에 있어서 적색 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본원의 일 실시예에 따라 질산 수용액을 준비하는 과정을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 (Y,Gd)VO₄:Eu 또는 (Y,Gd)PO₄:Eu 형광체를 합성하는 과정을 나타내는 모식도이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 형광체의 (a) 합성 분말 및, (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100, 및 (f) 1200℃ 에서 각각 어닐링한 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 형광체의 (a) 합성 분말 및, (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100, 및 (f) 1200℃ (scale bar: 5 μm) 에서 각각 어닐링한 형광체의 FE-SEM 사진이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 형광체의 (a) 합성 분말 및, (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100, 및 (f) 1200℃ (scale bar: 5 nm) 에서 각각 어닐링한 형광체의 FE-SEM 사진이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 형광체를 (a) 600, (b) 800, (c) 1000, (d) 1100, 및 (e) 1200℃ 에서 어닐링한 형광체의 방출 스펙트럼($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$) 그래프이다.

도 7은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 분말의 TGA/DSC 곡선이다.

도 8은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체의 (a) 합성 분말 및, (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100, (f) 1200, 및 (g) 1300℃ 에서 (●: 단사정계, ▽: 정방정계 구조) 어닐링한 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체의 (a) 합성 분말 및, (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e), 1100 (f) 1200, 및 (g) 1300℃ (scale bar: 5 μm) 에서 어닐링한 형광체의 FE-SEM 사진이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체의 (a) 합성 분말 및, (b) 600, (c) 800, (d) 1000, (e) 1100 (f) 1200, 및 (g) 1300℃ (scale bar: 500 nm) 에서 어닐링한 형광체의 FE-SEM 사진이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 따라 600, 800, 1000, 1100, 1200, 및 1300℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 방출 스펙트럼($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$) 그래프이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 (a) 800 - 1000 및 (b) 1100 - 1300℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 VUV 방출 스펙트럼($\lambda_{ex} = 147 \text{ nm}$) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0026] 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.
- [0027] 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.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, $(Y,Gd)(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu$ -계 적색 형광체 분말은, 물에 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염을 용해시켜 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$)로 표시되는 식에 포함된 금속들의 원자비를 가지는 제 1 용액을 준비하는 단계; 연료, V의 염 또는 P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃로 가열하여 자기폭발시킴으로써 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(P \text{ 또는 } V)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$)로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및 상기 형성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃에서 어닐링하는 단계:를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0029] 상기 적색 형광체 분말의 제조 시, 상기 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염들을 포함하는 제 1 용액 및 V의 염 또는 상기 P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃로 가열하면 상기 전구체 용액은 순간적으로 자기폭발을 일으키게 되어 균일한 적색 형광체 분말이 합성되며, 이러한 본원의 상기 제조 방법은 일종의 용액연소법을 이용하는 것이다.
- [0030] 이러한 용액연소법은 액상법의 한 공정으로 기존 고상법의 단점을 해결할 수 있는 새로운 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.
- [0031] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용액연소법에 의한 상기 적색 형광체 분말의 제조에 있어서, 상기 전구체 용액은 그에 포함되는 성분들 중 적어도 일부는 산화제 또는 환원제로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 상기 Y, Gd 및 Eu 각각의 염으로서 질산염이 사용되는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있으며, 상기 V의 염과 상기 P의 염으로서 각각 NH_4VO_3 및 $(NH_4)_2PO_3$ 각각이 사용되는 경우 상기 염에 포함된 양이온들은 각각 환원제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 이에, 상기 용액연소법에 의한 상기 적색 형광체 분말의 제조 시 연소 합성 반응에 산화/환원 관계를 적용하여 상기 전구체 용액 중에 포함되는 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 정할 수 있다. 이 방법을 적용하여 적절한 산화/환원 반응식을 만들 수 있다. 상기 연료는 아민($-NH_2$) 및 카르복실($-COOH$) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 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.
- [0033] 예를 들어, 상기 전구체 용액에 금속의 질산염이 포함되는 경우, 즉, Y, Gd 및 Eu 각각의 염으로서 질산염이 사

용되는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있어, 상기 연료와 산화제로서 작용할 수 있는 상기 금속들의 질산염을 증류수에 용해시킨 후 가열하면 용액중의 NO_3^- 가 연료로부터 분해된 가연성 기체와 급격한 발열반응을 한다. 이러한 연소반응 후에 합성된 적색 형광체 분말은 결정성이 뛰어난 단일상이거나 간단한 열처리 공정을 통하여 특성이 우수한 분말을 얻을 수 있다. 상기 사용되는 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염들 각각의 전체 산화?환원의 원자가수는 화학양론적 계산에 의하여 당업계에 보고된 방법에 의해 조절할 수 있다. 이 외에도 상기 적색 형광체 분말 합성 시 산화물 상태의 첨가물이나 용액의 낮은 pH, 이온간의 불충분한 합성 등이 연소합성에 영향을 주는 요인이 될 수 있다.

[0034] 일 구현예에서, 상기 Y의 질산염, 상기 Gd의 질산염 및 상기 Eu의 질산염 각각은 Y_2O_3 , Gd_2O_3 및 Eu_2O_3 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 일 구현예에 있어서, 상기 질산염들과 상기 연료의 비율은 몰비로 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이는 산화제로 작용하는 질산 이온과 환원제로 작용하는 연료의 화학양론비가 연소반응 중 열에너지를 제어하는데, 최대 에너지는 환원제 : 산화제의 비가 1 : 1인 조건에서 얻어지기 때문이다. 이 조건에서 발열량이 커서 연소반응이 잘 일어나고, 연소과정 만으로도 최종 목적의 결정상을 얻기에 적합한 것으로 알려져 있다.

[0036] 이와 관련하여, 예시적 구현예에 있어서, $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{VO}_4$ 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 금속 질산염 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)과 질산(HNO_3)을 사용하고, 상기 연료로서 구연산(citric acid; $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$)을 사용하고 NH_4VO_3 (상기 염 중 NH_4^+ 이온이 환원제로 작용할 수 있음)을 사용하는 경우, 전술한 연소 합성 반응에서 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 적용하여 적절한 산화?환원 반응식을 만들 수 있다. 특히, 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 1로 계산할 수 있다.

[0037] 또 다른 예시적 구현예에 있어서, $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_{0.94}\text{Eu}_{0.06}\text{PO}_4$ 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 질산(HNO_3)을 사용하고, 구연산 ($\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ 연료와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용할 수 있다.

[0038] 상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가되는 질산은 상기 전구체 용액 중 산화제 : 환원제의 몰비가 1 : 1이 되는 조건으로 칭량하여 첨가한다.

[0039] 상기 전구체 용액은 보다 효과적인 혼합을 위하여 용매를 첨가하여 사용할 수 있는데, 예를 들어, 아세톤, 알코올 및 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 선택된 용매를 사용하여 교반하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합할 수 있다.

[0040] 본원의 용액연소법을 이용하여 제조되는 (Y,Gd)(P 또는 V) O_4 :Eu-계 적색 형광체는 상용하는 적색 형광체를 대체하는 고발광, 고색순도의 미립자 분말 형태로 수득될 수 있다.

[0041] 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}(\text{P 또는 V})\text{O}_4:\text{Eu}_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1$)로 표시될 수 있으며, 나노 분말 형태를 가질 수 있다.

[0042] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{VO}_4:\text{Eu}_y$ 로 표시되는 적색 형광체로서 600℃ 내지 1200℃, 또는 600℃ 내지 1000℃ 에서 어닐링되어 정방정계 결정구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 적색 형광체 분말을 1000℃ 에서 어닐링한 경우 가장 강한 발광 강도와 가장 우수한 색순도를 얻을 수 있다. 상기 어닐링 온도가 600℃ 미만인 경우 단사정계 결정구조를 가지게 되므로 바람직하지 못하고, 1200℃를 초과하는 경우에는 응집이 심해지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0043] 다른 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{PO}_4:\text{Eu}_y$ 로 표시되는 적색 형광체로서 1000℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링되어 정방정계 결정구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_{1-y}\text{PO}_4:\text{Eu}_y$ 로 표시되는 적색 형광체의 경우, 어닐링 온도가 1000℃ 미만인 경우 단사정계 결정구조를 가지게 되므로 바람직하지 못하고, 1300℃를 초과하는 경우에는 응집이 심해지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0044] 상기 본원의 용액연소법을 이용하여 제조되는 (Y,Gd)VO₄:Eu-계 형광체와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 형광체의 열적 거동을 분석하기 위해 예를 들어, TGA-DSC(Thermo Gravimetric Analysis-Differential Scanning Calorimeter)를 사용할 수 있다. 또한, 합성한 형광체의 결정성과 결정 구조를 조사하기 위하여, XRD(X-ray Diffraction)를 사용하여 분석할 수 있으며, 형광체 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위하여, 스퍼터(sputter)를 사용하여 분말의 표면에 두께의 백금을 코팅한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 사용하여 분석할 수 있다. 또한, 제조한 형광체 분말의 발광 특성은 분광형광계(Spectro-Fluorophotometer; PSI)를 사용하여 분석하는 것이 가능하다.

[0045] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] (Y,Gd)VO₄:Eu-계와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 적색 형광체의 제조에 대한 일 실시예를 개괄적으로 설명하면 하기와 같다.

[0047] 출발물질로서 산화이트륨(III) (Y₂O₃, 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 산화가돌리튬(III) (Gd₂O₃, 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 산화이로프(III) (Eu₂O₃, 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 질화바나데이트 (NH₄VO₃, 99%, Kojundo Chemical Laboratory) 그리고 디암모늄수소 인산염 ((NH₄)₂HPO₄, 99%, Junsei)을 사용하였다.

[0048] 1. 혼합 질산염 수용액 제조

[0049] 산화제로 작용하는 질산 이온을 포함하는 금속의 질산염과 이를 이용한 질산염 수용액을 만드는 과정을 도 1에 나타내었다. 설계된 조성에 따라 칭량한 Y₂O₃, Gd₂O₃, 및 Eu₂O₃ 각각을 질산(HNO₃, 60%, PFP Osaka Japan)이 들어 있는 준비된 비커에 각각 천천히 넣어 용해시키고 건조하여 질산염을 제조하였다. 제조된 질산염을 증류수에 용해시켜 Y 질산염 수용액, Gd 질산염 수용액, 및 Eu 질산염 수용액을 제조하고, 제조한 이들 질산염 수용액을 혼합하여 혼합 질산염 수용액을 준비하였다.

[0050] 2. 전구체 제조와 용액연소법을 이용한 (Y,Gd)VO₄:Eu-계와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 형광체의 합성

[0051] 용액연소법을 이용한 (Y,Gd)VO₄:Eu-계와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 형광체의 합성 과정을 도 2에 개략적으로 나타내었다. 연료로서 구연산(C₃H₄(OH)(COOH)₃, 99.5 %, Duksan)과 상기 금속들의 질산염(질산이온은 산화제로서 작용)의 몰비가 1 : 1의 조건으로 구연산을 칭량한 후 이것을 증류수에 넣어 용해시켰다. 이 용액에 설계된 조성에 따라 칭량한 NH₄VO₃(양이온이 환원제 역할) 또는 (NH₄)₂HPO₄(양이온이 환원제 역할)를 각각 넣어 혼합액을 만들었다. 제조된 혼합액에 가돌리튬 포스페이트 수용액(GdPO₄·H₂O)의 침전을 방지하고, NH₄VO₃ 용해도를 높이기 위해 질산(산화제)을 첨가하였다. 질산은 산화제 : 환원제의 몰비가 1 : 1이 되는 조건으로 칭량하여 넣었다. 마지막으로 제조한 혼합액과 앞에서 준비해 놓은 혼합 질산염 수용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, 100℃ ~ 300℃ 에서 자기폭발까지 가열하였다. 자기폭발하여 합성된 분말의 결정성 증가와 발광 특성의 향상을 위해 여러 온도(600 - 1300℃)에서 어닐링을 하였다. 10 °C/min의 승온 속도로 어닐링 온도까지 가열하고 이 온도에서 4 시간 동안 유지한 후, 상온까지 로냉시켜 (Y, Gd)(P 또는 V)O₄:Eu-계 형광체 분말을 제조하여 후술하는 바와 같이 특성을 분석하였다.

[0052] 3. (Y,Gd)VO₄:Eu-계와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 형광체의 특성평가

[0053] 본 실시예에 따라 제조된 (Y,Gd)VO₄:Eu-계와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 형광체 분말 각각의 열적 거동을 분석하고, 최적의 어닐링 온도를 결정하기 위해 열분석 장비인 TGA-DSC(Thermo Gravimetric Analysis-Differential Scanning

Calorimeter: Scinco STA S-1500)를 사용하여, 10 °C/min 승온 속도로 40 °C - 1200 °C의 온도범위에서 열분석을 실시하였다.

[0054] 합성한 (Y,Gd)VO₄:Eu-계와 (Y,Gd)PO₄:Eu-계 형광체의 결정성과 결정 구조를 조사하기 위하여, XRD(X-ray Diffraction: Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 전압 = 40 kV, 전류 = 100 mA, target = Cu K α ₁, 주사범위(2 θ) = 10 ° - 60 °, scan speed = 4 °/min, step size = 0.01 °, slit = 10 mm 하에서 XRD 실험을 실시하였다. XRD 결과와 Scherre's 방정식을 이용하여 미세결정 크기(D)를 계산하였다. Scherre's 방정식은 아래와 같다.

[0055]
$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

[0056] 여기서 λ 는 Cu K α ₁ radiation에 의한 X-선의 파장(1.541 Å), θ 는 회절각, B는 2 θ 에서의 반치폭(full width at the half-maximum; FWHM)이다.

[0057] 형광체 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위하여, 스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 분말의 표면에 두께의 백금을 코팅한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope: Hitachi S4700, JEOL JSM-6390)을 사용하여 분석하였다. 가속 전압은 10 - 20 kV이었고, 작동 거리(working distance)는 10 - 15 mm이었다.

[0058] 제조한 형광체 분말의 발광 특성을 분석하기 위해 분광형광계(Spectro-Fluorophotometer; PSI)를 사용하여 진공 자외선(vacuum ultraviolet; VUV) 하에서 발광 스펙트럼(emission spectrum)을 얻었다. 광원은 D₂ 램프를 사용하였으며, 단색화 장치(monochromator)를 이용하여 147 nm로 단색화하여 사용하였다. 단색화 장치와 시편 챔버(chamber)는 TMP(Turbo Molecular Pump)를 사용해 4 $\times 10^{-5}$ torr 이상의 진공으로 유지시켰으며, 형광체의 발광은 1200 groove/mm의 회절발(grating)을 사용해 380 - 780 nm 범위를 0.5 nm 간격으로 주사(scanning)한 후 광 증배관(photomultiplier tube)으로 검출하였다.

[0059] 4. 어닐링 온도에서 따른 (Y,Gd)VO₄:Eu-계 형광체의 특성 시험

[0060] 어닐링 온도의 영향을 분석하기 위하여 상기 실시예와 같이 제조된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 형광체를 여러 온도(600, 800, 1000, 1100, 및 1200 °C)에서 열처리하였다. 활성체로 첨가된 Eu³⁺ 이온은 0.06 mol, Y³⁺와 Gd³⁺ 이온은 0.47 mol, 그리고 V⁵⁺ 이온은 1 mol이었다. 여러 어닐링 온도에서 제조한 형광체의 결정 구조, 결정성, 미세결정 크기(미세결정 크기), 분말 형상 및 크기, 발광 강도, 및 색순도를 연구하였다. 본원에서 가장 좋은 발광 특성을 보이는 어닐링 온도를 도출하였다.

실시예 1

[0061] (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 적색 형광체 분말의 합성

[0062] (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 적색 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해, Y(NO₃)₃·6H₂O, Gd(NO₃)₃·5H₂O, 및 Eu(NO₃)₃·6H₂O의 금속 질산염과 질산(HNO₃)을 산화제로 사용하였고, 구연산(C₃H₄(OH)(COOH)₃) 연료와 NH₄VO₃를 환원제로 사용하였다.

[0063] 연소 합성 반응에서 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 적용하여 적절한 산화/환원 반응식을 만들 수 있다. 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 상기한 바와 같이 계산하여 1로 하였다. 질산은 산화제 : 환원제의 물비가 1 : 1이 되는 조건으로 칭량하여 넣었다. 마지막으로 제조한 혼합액과 앞에서 준비해 놓은 혼합 질산염 수용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, 100 °C ~ 300 °C 에서 자기폭발까지 가열하였다. 자기폭발하여 합성된 분말의 결정성 증가와 발광 특성의 향상을 위해 600 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C, 및 1200 °C 각각에서 어닐링을 하였다. 10 °C/min의 승온 속도로 어닐링 온도까지 가열하고 이 온도에서 4 시간 동안 유지한 후, 상온까지 로냉시켜 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO₄ 적색 형광체 분말을 제조하였다.

[0064] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 적색 형광체의 결정 구조 분석

[0065] 도 3은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체 합성분말과 600, 800, 1000, 1100, 및 1200℃ 에서 각각 어닐링한 형광체의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 모든 분말은 JCPDS(no. 85-2317)에 의해 정방정계 결정구조를 가지는 구성 산화물의 고용체임을 확인할 수 있다. 또한 어닐링 온도가 600℃ 에서 1200℃ 로 증가할수록 형광체의 XRD 피크 강도가 증가하며, XRD 폭이 좁아진다. 이것으로 미뤄볼 때 어닐링 온도가 증가하면 결정성이 향상되고, 미세결정 크기가 증가함을 짐작할 수 있다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 주 피크인 (200), (112), 및 (312)와 Scherrer 방정식을 이용하여 미세결정 크기를 계산할 수 있다. 계산한 결과, 600, 800, 1000, 1100, 및 1200℃ 에서 어닐링한 분말의 미세결정 크기는 각각 30.5, 59.4, 62.4, 62.6, 및 63.7 nm이다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 미세결정 크기가 증가함을 명백히 알 수 있다.

[0066] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 적색 형광체의 미세 구조

[0067] 도 4는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 의 합성분말과, 600, 800, 1000, 1100, 및 1200℃ 에서 어닐링한 형광체의 FE-SEM 사진이다. 합성분말과 600, 800, 1000, 1100, 및 1200℃ 에서 어닐링한 형광체 분말의 크기는 각각 대략 40 - 60 nm, 60 - 120 nm, 0.5 - 1.4 μm , 0.7 - 3.6 μm , 2.4 - 4.8 μm , 및 3.3 - 5.5 μm 이었다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체 분말의 크기가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 나노 크기를 갖는 합성분말과 600℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체 분말은 도 4에서 형상 확인이 어렵기 때문에 고배율에서 관찰한 FE-SEM 사진을 도 5에 나타내었다. 본원에서는 용액연소법을 이용하여 나노 크기의 분말을 합성하였다. 어닐링 후에도 대부분 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체 분말은 구형을 유지하고 있었다.

[0068] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 적색 형광체의 발광 특성

[0069] 도 6은 147 nm에서 여기시킨 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 어닐링 온도(600, 800, 1000, 1100, 및 1200℃)에 따른 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 발광 스펙트럼에서 네 개의 발광 피크가 594, 615 - 619, 653, 및 698 - 704 nm에서 관찰되었다. 이 네 개의 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 의한 것으로 전형적인 적색 발광 패턴이다. $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의한 적색 발광 강도가 가장 강한 것을 볼 수 있으며, 619 nm에서 관찰되었다. 이는 적색과 오렌지색을 함께 발광하는 상용 형광체보다 본 연구에서 제조한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 색순도가 더 좋을 것을 의미한다.

[0070] 여러 온도에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 발광 강도를 619 nm에서 관찰하였다. 600℃ 에서 어닐링한 형광체에 비해 800, 1000, 1100, 및 1200℃ 에서 어닐링한 형광체의 적색 발광 강도는 각각 100, 244, 321, 290, 및 248% 만큼 증가하였다. 1000℃ 에서 어닐링한 시편이 가장 강한 발광 강도를 나타내고, 발광 강도는 600℃ 에서 어닐링한 형광체에 비해 약 3.2배 증가하였다. 그 이유는 어닐링 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되었기 때문이다. 그리고 어닐링 온도가 1100℃ 이상이 되면 발광 강도가 감소되는 것을 볼 수 있는데, 이는 결정성이 향상되어 발광 강도가 증가되는 효과보다 분말의 크기가 증가하여 발광 강도가 감소하는 효과가 더 크게 나타난 것으로 사료된다. 일반적으로 분말 크기가 감소하면 단위 면적 당 분말의 수가 증가하게 되어 발광 효율이 증가한다.

[0071] Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이(594 nm)에 의해 오렌지색을 발광하고, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이(619 nm)에 의해 적색을 발광한다. 따라서 두 피크의 발광 강도 비율 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)의 값은 적색 형광체의 색순도와 연관성을 가지고 있다. 어닐링 온도별 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 전이와 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 전이에 의한 발광 강도, 그리고 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)의 값은 표 1에 나타내었다. 어닐링 온도별 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$)의 값은 도 6에 나타낸 619 nm에서의 발광 강도 값

과 같은 경향을 보였다. 어닐링 온도가 1000℃ 까지 증가함에 따라 (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/(${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)의 값이 증가하고, 이 온도 이상에서 감소하였다. 따라서 1000℃ 에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 색순도가 가장 우수함을 예상할 수 있다.

표 1

다양한 온도에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체의 발광 강도 관계.

어닐링 온도(℃)	594 nm 에서 발광 강도	619 nm 에서 발광 강도	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$
600	340	1217	3.573
800	571	5970	5.199
1000	818	4796	5.862
1100	626	3529	5.633
1200	572	3023	5.285

[0072]

[0073]

600 - 1200℃의 온도에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체는 모두 정방정계 결정구조를 가졌다. 1000℃ 에서 어닐링한 형광체가 가장 강한 발광 강도와 가장 우수한 색순도를 보였다. 이 형광체는 600℃ 에서 어닐링한 형광체에 비해 321% 만큼 최대 발광 강도가 컸음을 관찰하였다.

실시예 2

[0074]

본 실시예에서는 합성에서 중요한 공정 중 하나인 어닐링 온도의 영향을 연구하기 위해서 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체를 여러 온도(600, 800, 1000, 1100, 1200, 및 1300℃)에서 어닐링하였다. 활성체로 첨가된 Eu^{3+} 이온은 0.06 mol, Y^{3+} 와 Gd^{3+} 이온은 0.47 mol, 그리고 P^{5+} 이온은 1 mol이었다. 여러 어닐링 온도에서 제조한 형광체의 결정 구조, 결정성, 미세결정 크기, 분말 형상 및 크기, 발광 강도, 및 색순도를 연구하였다.

[0075]

$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 적색 형광체 분말의 합성

[0076]

$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 및 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 과 질산(HNO_3)을 사용하였고, 구연산 ($C_3H_4(OH)(COOH)_3$ 연료와 $(NH_4)_2HPO_4$ 을 사용하였다.

[0077]

C, H, 및 O의 원자가는 각각 +4, +1, 및 -2이고, P의 원자가는 +5이고, Y, Gd, 및 Eu는 모두 +3이다. N의 경우에는 산화/환원 반응에 영향을 미치지 않으므로 고려하지 않았다. 사용한 환원제의 산화 원자수와 산화제의 환원 원자수는 상기한 바와 같이 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 1로 계산하였다.

[0078] 합성한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 적색 형광체의 열분석

[0079] 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 의 열적 거동을 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석(TGA)으로 얻은 결과를 도 7에 나타내었다. 40 - 125℃까지 나타나는 중량 감소는 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 분말 표면에 흡착된 물과 잔류하는 물 분자의 제거에 의한 것이다. 230 - 500℃에서 나타나는 중량 감소는 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 분말에 잔류하는 구연산의 분해에 의한 것이며, 462℃에서 나타나는 DSC의 큰 발열피크와 일치한다. 742℃에서 나타나는 DSC의 작은 발열피크는 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 분말의 결정화에 의한 것이며, 이 온도 이상으로 가열시 비정질 분말이 단사정계 결정 구조로 결정화 된다. 1030℃에 있는 약한 발열피크는 단사정계 결정 구조에서 정방정계 결정 구조로 상전이 되기 때문으로 판단된다.

[0080] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 적색 형광체의 결정 구조

[0081] 어닐링 온도별 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 결정성과 결정구조를 관찰하고자, 합성분말과, 600, 800, 1000, 1100, 1200, 및 1300℃에서 어닐링한 형광체의 XRD 결과를 도 8에 나타내었다. 합성분말과 600℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 비정질인 것을 확인할 수 있다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 800℃의 어닐링 온도에서 결정화되었으며, 이것은 앞에서 언급한 DSC 결과와 일치한다. 800 - 1000℃에서 어닐링한 형광체는 JCPDS (no. 32-0386)에 의해 단사정계 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 1100℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 단사정계 결정구조 이외에 정방정계 결정구조가 존재하고 있으며, 이것은 1000℃와 1100℃ 사이에서 단사정계 결정구조가 정방정계 결정구조로 바뀌기 시작하였음을 의미한다. 1300℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 단사정계 결정구조를 아주 조금 가지고 있었고, 대부분 정방정계 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 어닐링 온도가 증가함에 따라 결정상의 XRD 피크 강도가 커지고, 피크가 sharp 해짐을 알 수 있는데 이는 결정성이 향상되었고, 미세결정 크기가 증가하였음을 보여준다. Scherrer 방정식과 800, 1000℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 주 피크인 (200), (120), (012) 피크들을 이용하여 미세결정 크기를 계산하였다. 800℃와 1000℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 미세결정 크기는 각각 29.5 nm와 45.8 nm이다. 1100, 1200, 및 1300℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 주 피크인 (200), (101), 및 (312) 피크들을 이용하여 계산된 미세결정 크기는 각각 47.0, 47.8, 및 52.9 nm이다.

[0082] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 적색 형광체의 미세 구조

[0083] 도 9는 합성분말과, 600, 800, 1000, 1100, 1200, 및 1300℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 FE-SEM 사진이다. 합성분말과 600, 800, 1000, 1100, 1200, 및 1300℃ 온도에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체 분말의 크기는 각각 대략 3 - 20 nm, 5 - 20 nm, 25 - 50 nm, 100 - 250 nm, 125 - 400 nm, 0.3 - 1 μm, 및 0.75 - 1.5 μm의 크기를 가진다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체 분말의 크기는 어닐링 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 나노 크기를 갖는 합성분말과 600℃에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체 분말은 형상 확인이 어렵기 때문에 고배율에서 관찰한 FE-SEM 사진을 도 10에 나타내었다. 이들 시편의 FE-SEM 결과는 앞 절에서 논의한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체 분말과 다른 특성을 보였다. 어닐링 온도가 증가함에 따라 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체 분말은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체보다 훨씬 적게 성장함을 알 수 있다. 1300℃의 높은 온도에서 어닐링한 형광체에서 미세한 결정립(0.75 - 1.5 μm)을 관찰할 수 있었다.

[0084] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 적색 형광체의 발광 특성

[0085] 도 11은 147 nm에서 여기시킨 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 어닐링 온도별 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 600℃에서 어닐링한 비정질의 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 거의 발광하지 않았고, 800℃ 이상에서 어닐링한

(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 Eu³⁺ 이온의 전이(⁵D₀ → ⁷F₁, ⁵D₀ → ⁷F₂, ⁵D₀ → ⁷F₃, ⁵D₀ → ⁷F₄)에 의해 네 개의 발광 피크가 관찰되었다. 또한 어닐링 온도별 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체의 네 개의 발광 파장은 결정 구조의 영향을 크게 받았다. 단사정계 결정 구조를 갖는 800와 1000℃ 에서 어닐링한 형광체는 588 - 594, 613 - 621, 653, 및 667 - 700 nm에서 네 개의 발광 피크가 관찰되었고, 부분적으로 단사정계 결정구조에서 정방정계 결정구조로 상전이가 일어났던 1100, 1200, 및 1300℃ 에서 어닐링한 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 592, 619, 651, 및 696 - 703 nm에서 네 개의 발광 피크가 관찰되었다. 이러한 발광 파장의 변화를 쉽게 알아보기 위해 800℃ 와 1000℃ 에서 어닐링한 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체의 발광 스펙트럼을 도 12(a)에 나타내었고, 1100, 1200, 및 1300℃ 에서 어닐링한 형광체의 발광 스펙트럼을 도 12(b)에 나타내었다. 도 12(a)에서 단사정계 결정 구조를 갖는 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이에 의해 594 nm의 발광 강도가 가장 크고, 이들 발광 피크는 1000℃에서 어닐링한 형광체가 800℃에서 어닐링한 형광체보다 더 큰 발광 강도를 보이고 있다. 이것은 앞의 XRD에서 언급한 바와 같이 결정성이 증가하였기 때문이다. 도 12(b)를 보면 1100℃에서 어닐링한 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이에 의해 592 nm의 발광 강도가 가장 크고, 1200℃ 이상에서 어닐링한 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 의한 619 nm의 발광 강도가 가장 큰 것을 알 수 있다. 이와 같이 주 발광 피크가 변하는 결과는, 1100℃ 이상의 온도에서 어닐링하여 단사정계 결정구조가 정방정계 결정구조로 상전이 하였기 때문이라고 생각하며, 정방정계 결정구조가 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 의한 발광 강도를 증가시키는 것으로 판단된다.

[0086]

Eu³⁺ 이온의 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이에 의해 594 nm에서 오렌지색을 발광하고, ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 의해 619 nm에서 적색을 발광한다. 따라서 두 전이에 의한 발광 강도 비율 (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁)의 값은 적색 형광체의 색순도와 밀접한 관계를 가지고 있다. 어닐링 온도별 ⁵D₀ → ⁷F₁ 전이와 ⁵D₀ → ⁷F₂ 전이에 의한 발광 피크의 강도, 그리고 (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁)의 값을 표 2에 나타내었다. 1000℃에서 어닐링한 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 800℃ 에서 어닐링한 형광체에 비해 (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁)의 값이 작았다. 1100℃ 이상에서 어닐링하여 정방정계 결정구조가 생성된 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체는 어닐링 온도가 증가할수록 (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁)의 값이 증가하였다. 1300℃ 에서 어닐링한 형광체의 (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁) 값은 1.037으로 가장 큰 것을 알 수 있다. (⁵D₀ → ⁷F₂)/(⁵D₀ → ⁷F₁)의 값이 증가된 원인은 어닐링 온도가 증가함에 따라 단사정계 결정구조가 정방정계 결정구조로 많이 변화하였기 때문이다. 따라서 1300℃ 에서 어닐링한 (Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO₄ 형광체의 색순도가 가장 우수할 것을 알 수 있다.

표 2

다양한 온도에서 어닐링된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 발광 강도 관계.

어닐링 온도 (℃)	592 nm 에서 발광 강도	619 nm 에서 발광 강도	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$
800	1824	827	0.453
1000	2224	828	0.372
1100	2136	1981	0.927
1200	2704	2728	1.009
1300	3575	3709	1.037

[0087]

[0088]

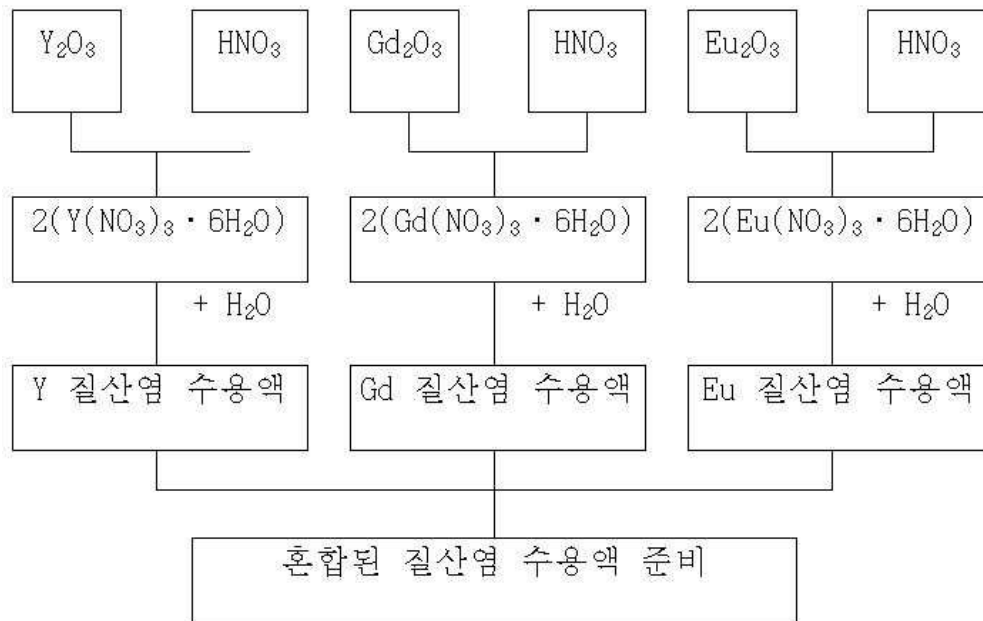
600 - 1300℃ 의 온도에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체의 결정 구조를 분석한 결과, 800℃ 에서 어닐링한 시편은 단사정계 결정 구조를 가지고 있었으며, 1100℃ 이상에서 어닐링한 시편은 단사정계 구조를 가지는 상과 정방정계 구조를 가지는 상이 공존하였다. 정방정계 상이 증가할 때 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 적색 발광 강도가 증가하였다. 1300℃ 에서 어닐링한 형광체가 가장 많은 정방정계 상을 가지고 있었으며, 가장 강한 발광 강도와 가장 우수한 색순도를 보였다.

[0089]

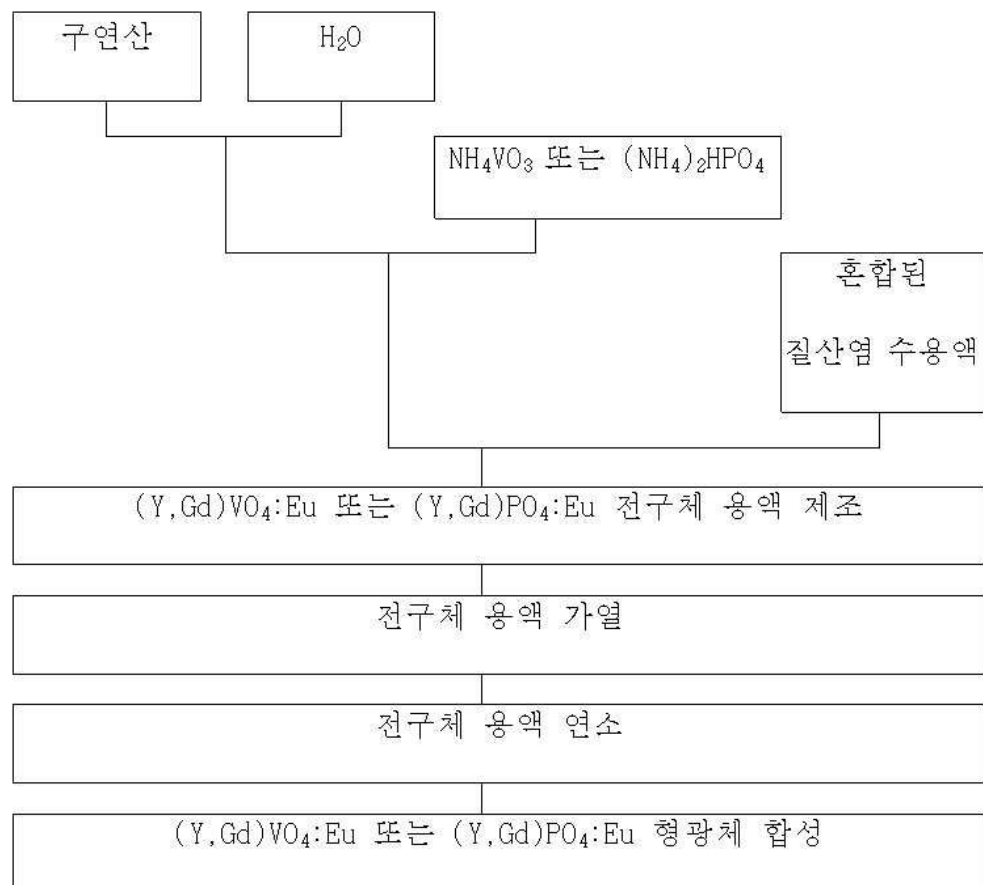
이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

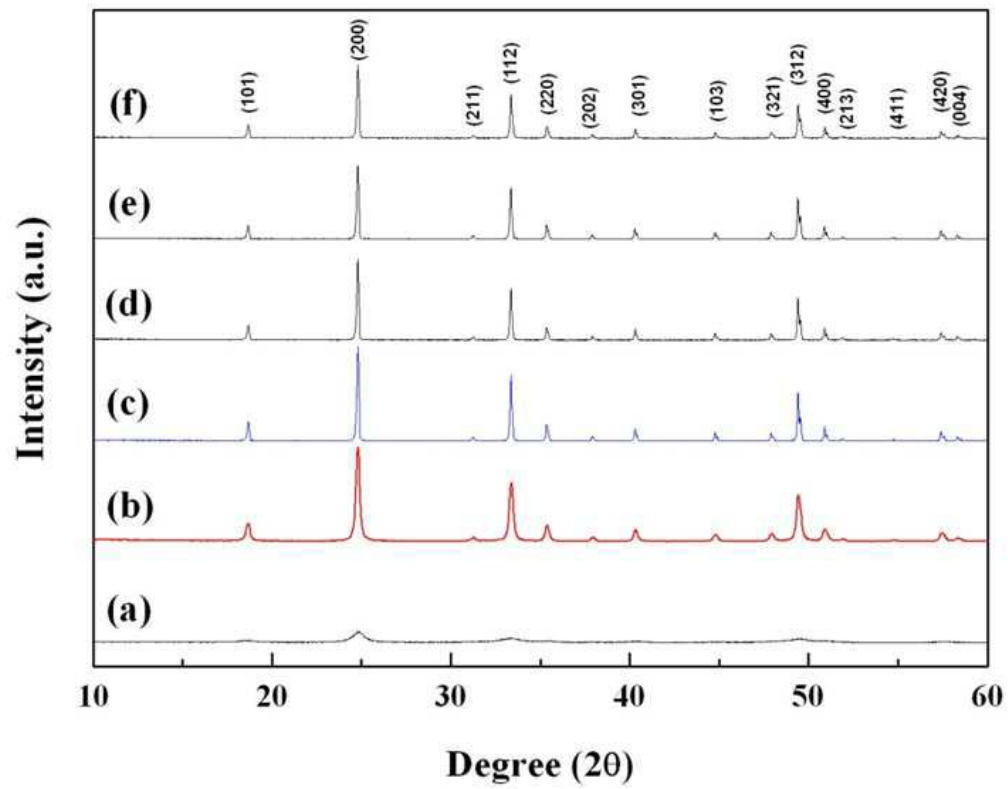
도면1



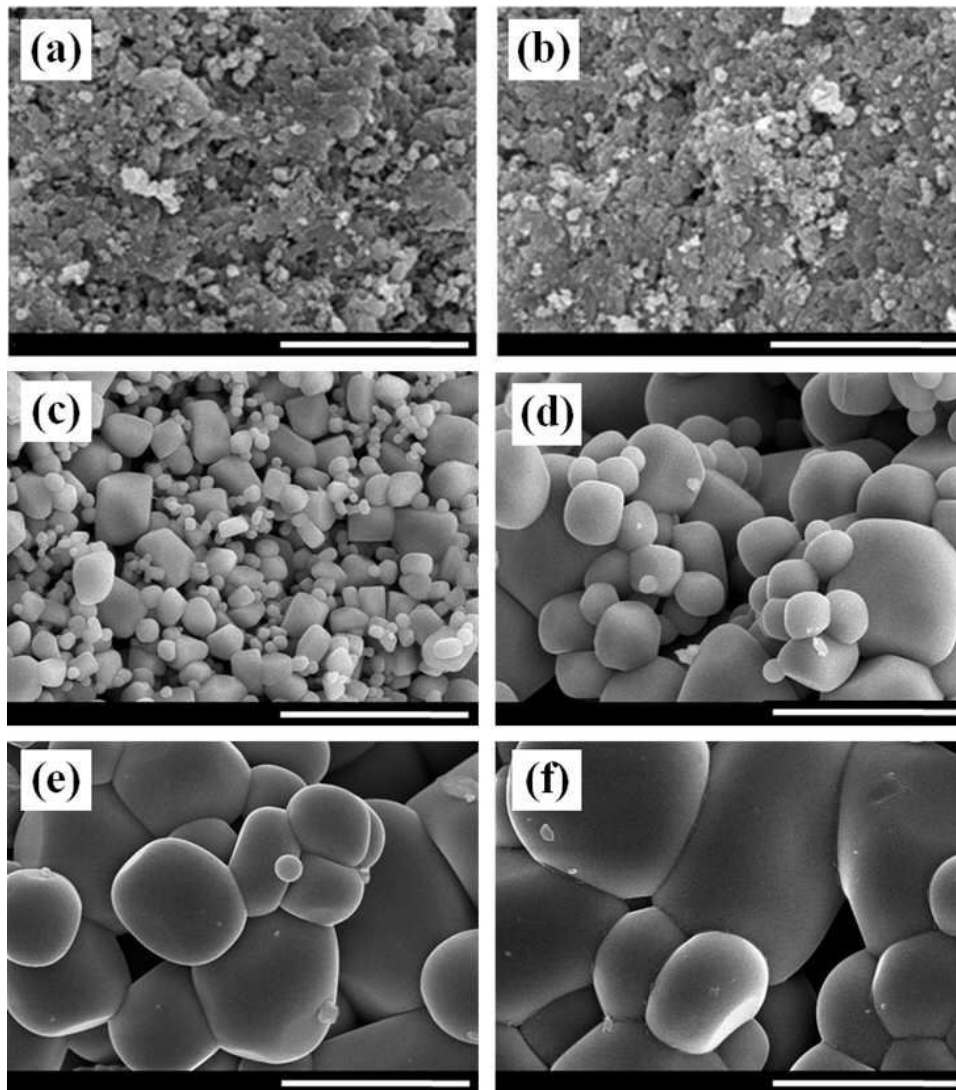
도면2



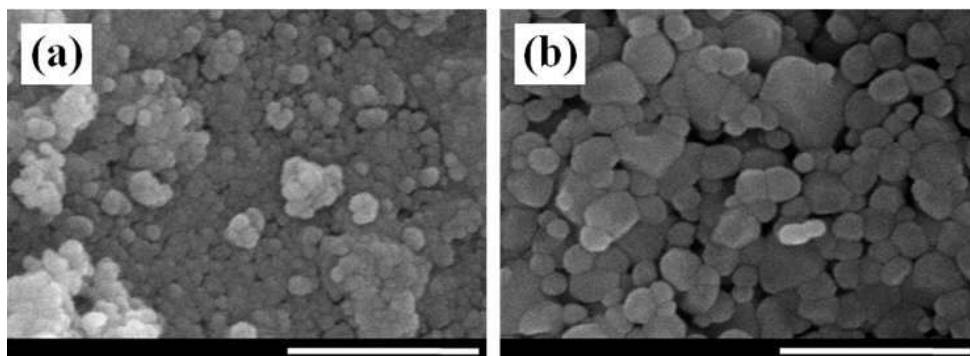
도면3



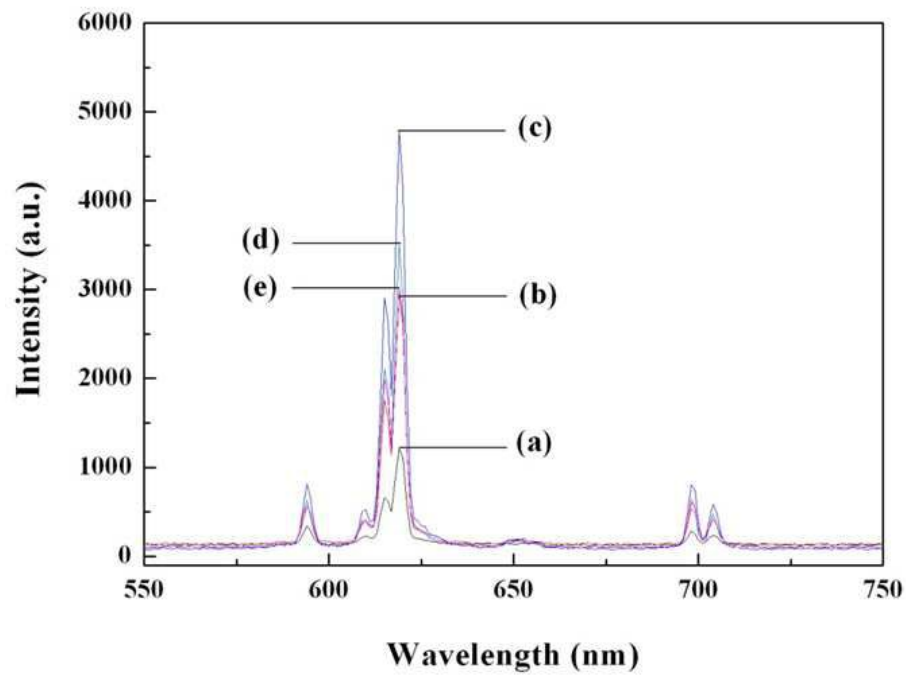
도면4



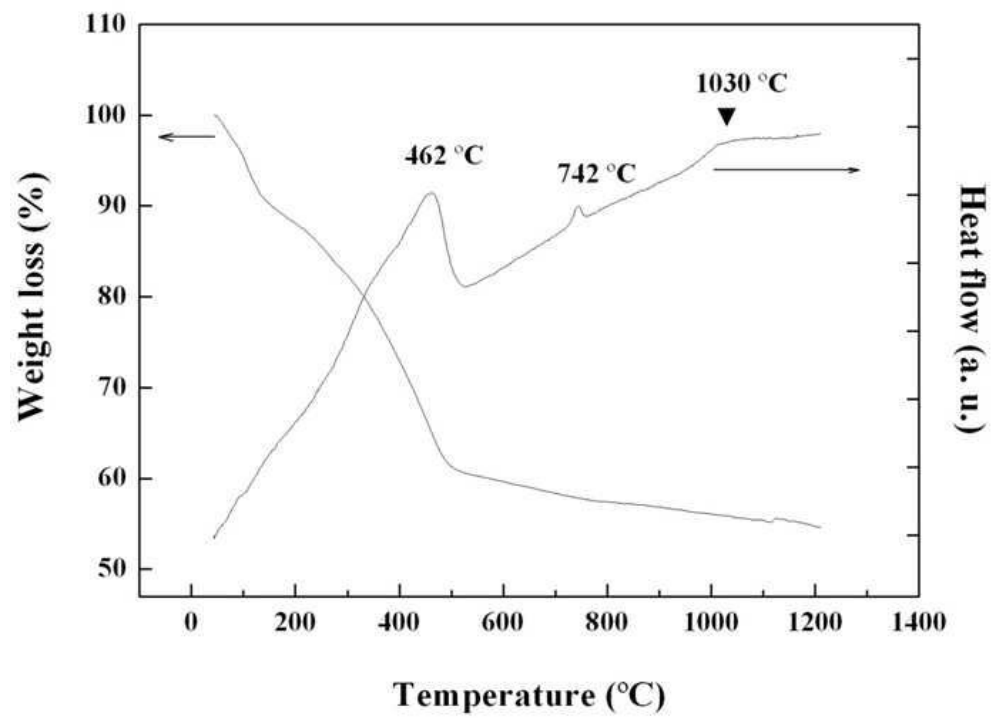
도면5



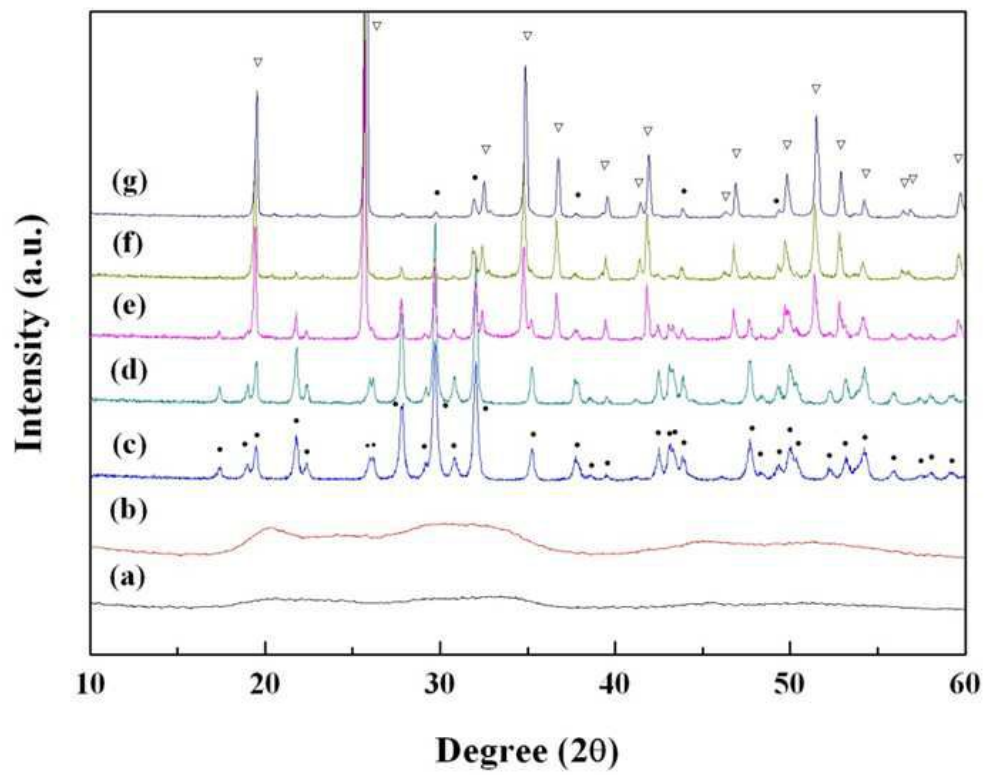
도면6



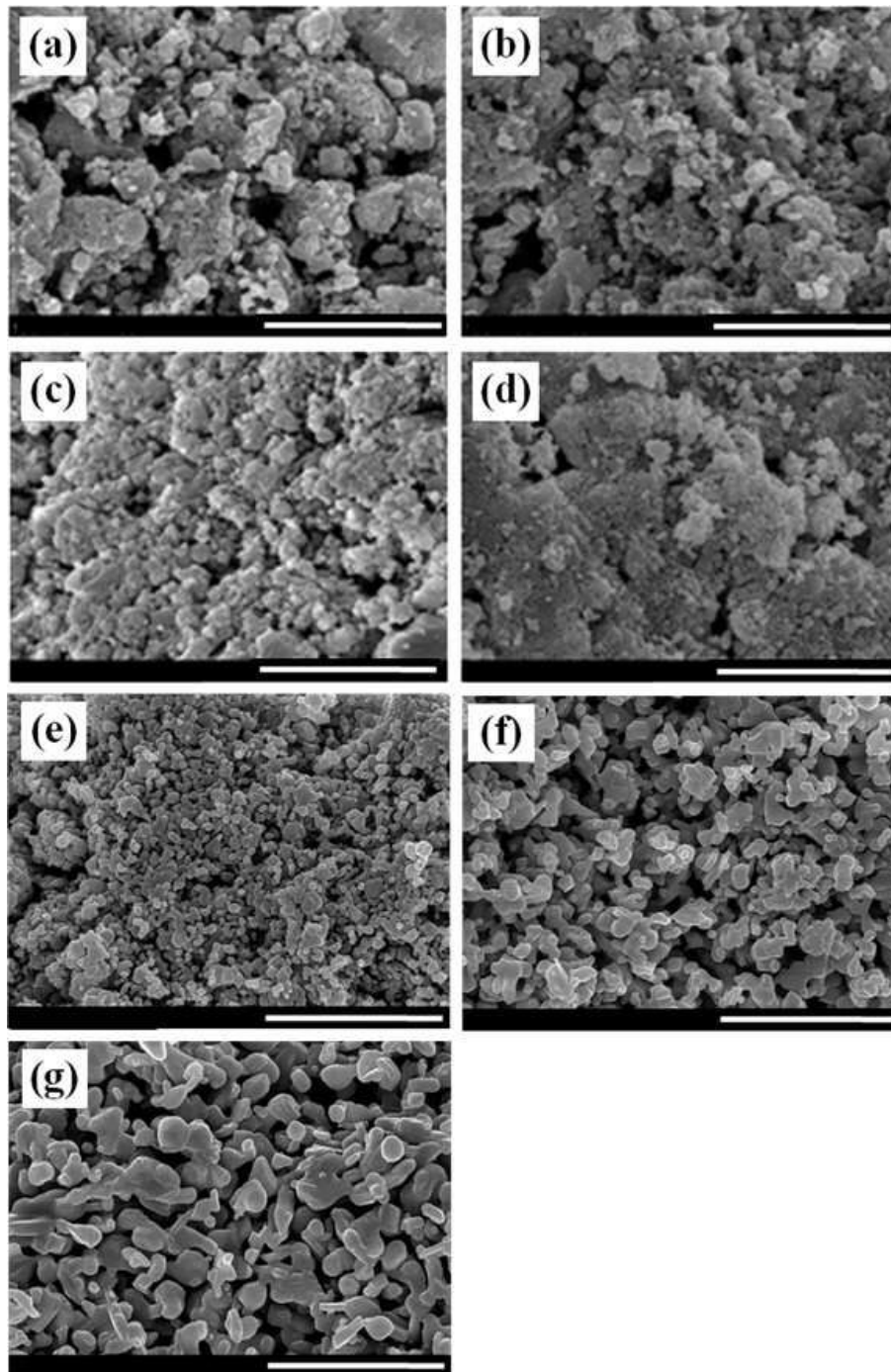
도면7



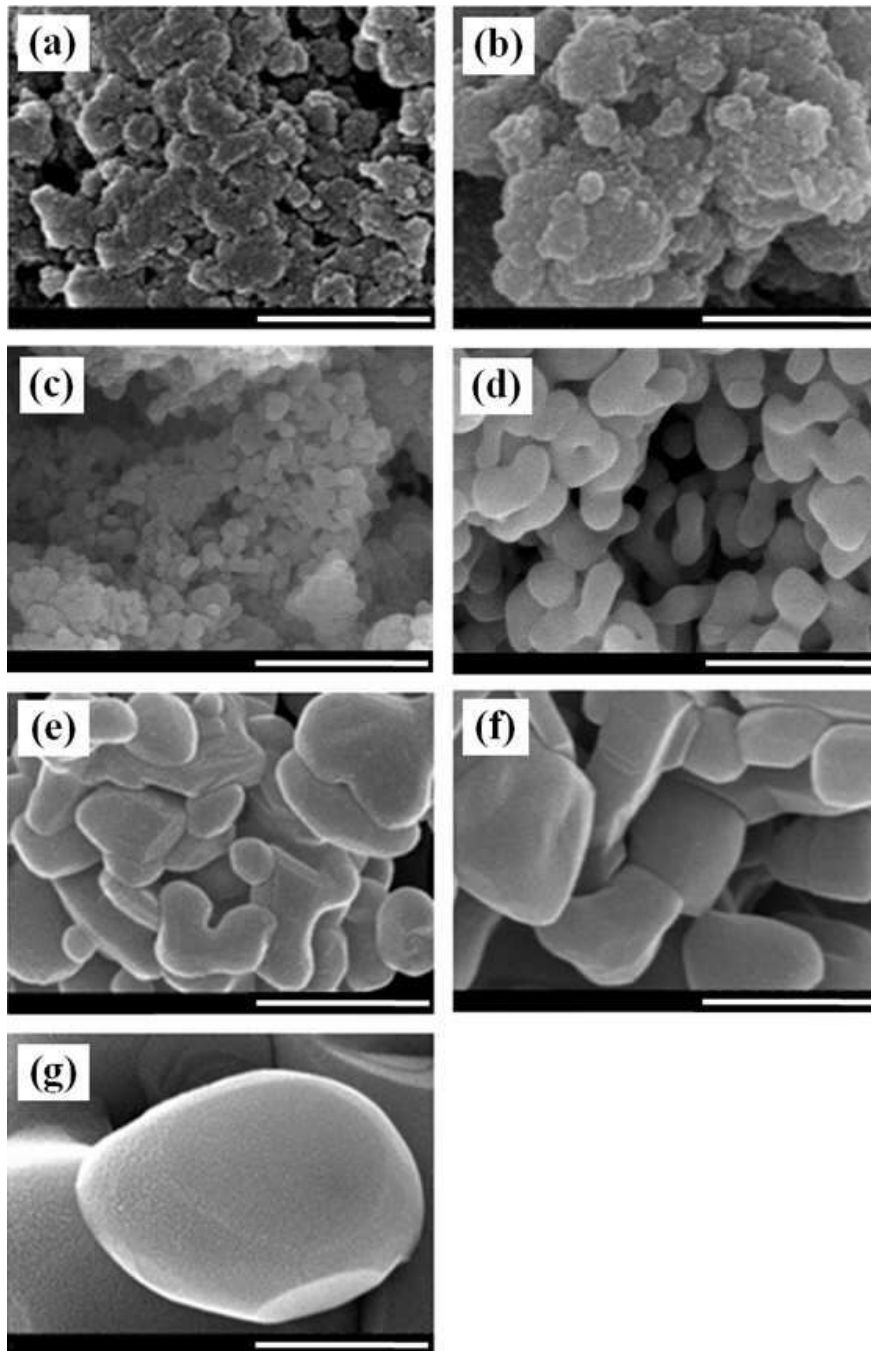
도면8



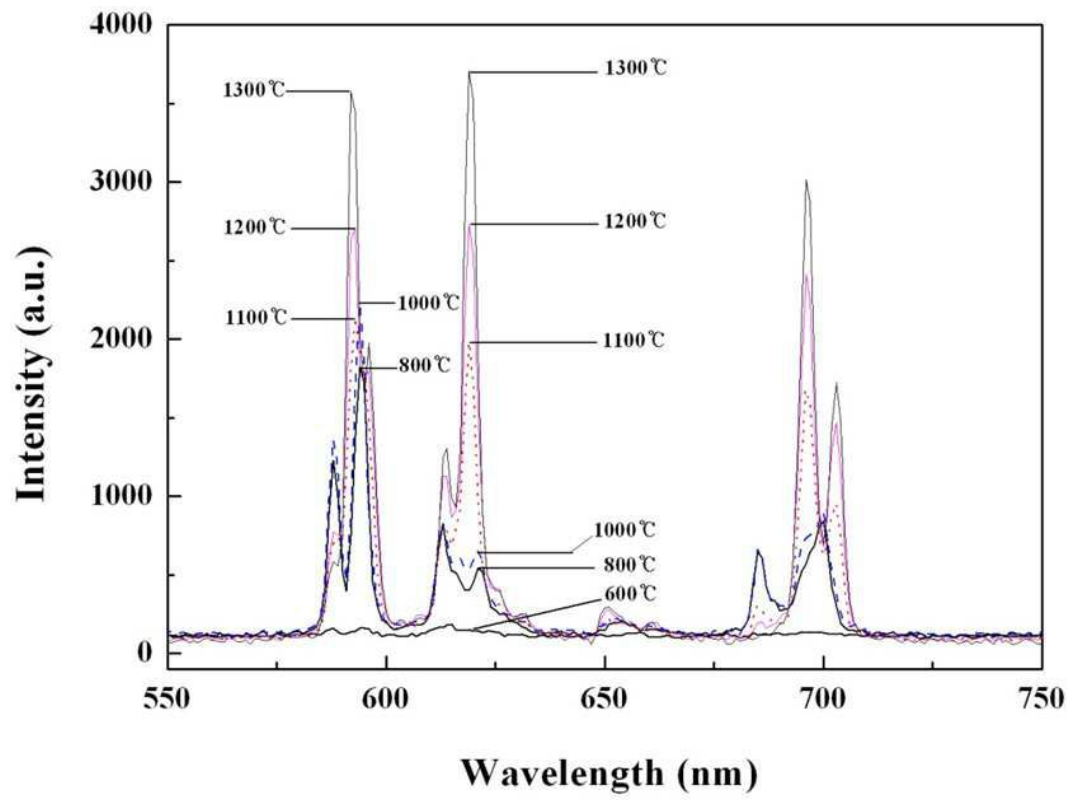
도면9



도면10



도면11



도면12

