



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0051189
(43) 공개일자 2009년05월21일

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006.01) C09K 11/79 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7004560

(22) 출원일자 2009년03월04일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년03월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/057870

국제출원일자 2007년07월31일

(87) 국제공개번호 WO 2008/015207

국제공개일자 2008년02월07일

(30) 우선권주장

10 2006 036 577.1 2006년08월04일 독일(DE)

(71) 출원인

오스람 게젤샤프트 미트 베쉬랭크터 하프통

독일 뮌헨 헬라부른넬 슈트라쎈 1 (우편번호 : 81543)

(72) 발명자

베크, 다니엘

독일 86199 아우크스부르크 벨렌부르거 슈트라쎈 50

피들러, 팀

독일 81377 뮌헨 지벤부뤼겐너 슈트라쎈 10

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남상선

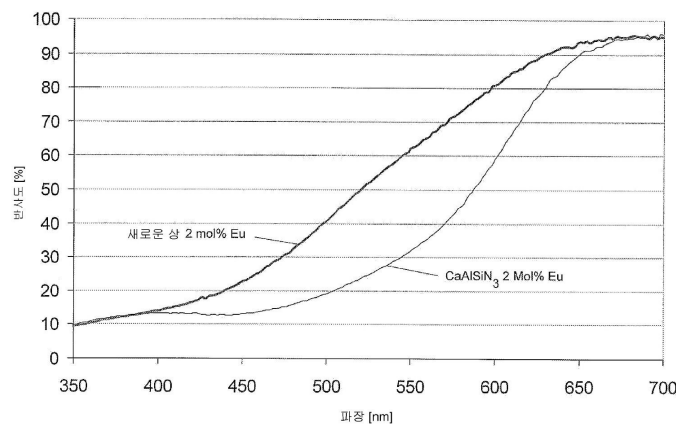
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 나이트라이드 실리케이트들 등급의 발광 물질 및 상기 발광물질을 가진 광 소스

(57) 요약

본 발명은 나이트라이드 실리케이트들 등급의 발광 물질 및 상기 발광 물질을 가진 광 소스에 관한 것이다. 발광 물질은 시스템 $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$ 에 할당된 상을 형성하는 것을 특징으로 하고, 성분들 M:Al의 원자 비율은 $M:Al \geq 0.375$ 에 대응하고, 원자 비율 $Si/Al \geq 1.4$ 이다. 이것은 Eu 및/또는 Ce가 도핑된다.

대표도



(72) 발명자

예르만, 프랭크

독일 86343 쾨닝스브룬 다흘아이엔베크 5체

코히, 크리스티앙

독일 88507 오베로트말자우젠 주그스뫼츠슈트라쎄
4

포홀, 비앙카

독일 81379 뮌헨 호프만슈트라쎄 36베

특허청구의 범위

청구항 1

양이온(M)을 포함하는 M-Al-Si-N 시스템으로부터의 나이트리도실리케이트들 등급으로부터의 형광체로서,

상기 M은 Ca 단독으로 표현되거나 그룹 Ba, Sr, Mg, Zn, Cd, Li, Na, Cu으로부터의 적어도 하나의 추가 엘리먼트와 Ca의 혼합물로 표현되고, 상기 형광체는 부분적으로 대체하는 그룹 Eu, Ce으로부터의 적어도 하나의 엘리먼트로 활성화되고,

상기 형광체는 시스템 $M_3N_2-AlN-Si_3N_4$ 에 할당될 상을 형성하고, 조성물들 M:Al의 원자 비는 ≥ 0.375 이고 원자 비 Si/Al은 ≥ 1.4 인,

형광체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 활성화기는 Eu이고, 상기 형광체는 적색을 방사하는,

형광체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 활성화기는 Ce이고, 형광체는 녹색을 방사하고, 활성화기는 Eu, Ce이고, 형광체는 녹색 내지 적색을 방사하는,

형광체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 형광체는 대략 화학양론 $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}$ 을 가지며, 여기서 $|\delta| \leq 0.5$ 인,

형광체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 형광체는 대략적으로 화학양론 $M_5Al_4Si_8N_{18}$ 을 가지는,

형광체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 형광체는 대략적으로 화학양론 $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y$ 을 가지며, 여기서 $|\delta| \leq 0.5$ 이고 $0 \leq y \leq 2$ 인,

형광체.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 형광체의 주 파장은 585 내지 620 nm 범위 내에 놓이는,

형광체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, $M=Ca$ 또는 $M=Ca_{1-x}Sr_x$ 이고 여기서 $x \leq 0.9$ 또는 $M=Ca_{1-x}Mg_x$ 이고 여기서 $x \leq 0.5$ 인,

형광체.

청구항 9

제 2 항에 있어서, M에서 활성화기 Eu의 비율은 적어도 0.5 mol% 및 바람직하게 기껏 5mol%인,

형광체.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 광양자적으로, 상기 형광체는 300 내지 485 범위, 특히 470 nm로 정확하게 여기될 수 있는, 형광체.

청구항 11

제 2 항에 있어서, 통상적인 사방정계 단위 셀의 가장 긴 축은 0.950 내지 0.965 내에 놓이는, 형광체.

청구항 12

300 내지 485 nm의 파장 범위내에서 광학 스펙트럼 범위의 단파 파장의 방사선을 방사하는 일차 방사선 소스를 포함하는 광 소스로서,

상기 방사선은 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 적어도 하나의 제 1 형광체에 의해 가시 스펙트럼 범위의 보다 긴 이차 파 방사선으로 전체적으로 또는 부분적으로 전환되는,

광 소스.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 사용된 일차 방사선 소스는 InGaN 또는 InGaAlP를 바탕으로 하는 발광 다이오드 또는 특히 인듐 함유 충전물을 가진 저압 또는 고압 바탕 방전 램프, 또는 전계발광 램프인,

광 소스.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 일차 방사선의 일부는 추가로 제 2 인광체에 의해 보다 긴 파의 방사선으로 전환되는, 광 소스.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 상기 일차 방사선의 일부는 추가로 제 3 형광체에 의해 보다 긴 파로 전환되고, 상기 형광체들은 특히 백색 광을 생성하기에 적당하게 선택 및 혼합되는,

광 소스.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 광 소스는 외부 전구에 수용된 방전 용기에 포함된 금속 할로젠 충전물을 가진 고압 방전 램프이고, 제 1 형광체를 포함하는 광 전환 코팅은 외부 전구에 인가되는,

광 소스.

청구항 17

제 1 항에 따른 고효율 형광체를 형성하는 방법으로서,

a) 실질적으로 화학양론 비율에서 시작 물질들 Ca_3N_2 , AlN 및 Si_3N_4 및 활성화기 선구체, 특히 Eu_2O_3 를 제공하는 단계; 가능하면 바람직하게 플루오르화 플럭스를 부가하는 단계; 예를들어 볼 밀 또는 모르타르 밀에서 이들 시작 물질들을 혼합하는 단계; 및

b) 1500 및 1700°C 사이의 온도들에서 감소 분위기에서 이 혼합물을 어닐링하는 단계를 포함하는,

고효율 형광체 형성 방법.

청구항 18

적어도 하나의 광 소스를 포함하는 조명 유니트로서,

상기 광 소스는 300 내지 485 nm 범위 내의 일차 방사선을 방사하고, 이 방사선은 광 소스의 일차 방사선에 노출된 형광체들에 의해 보다 긴 파의 방사선으로 부분적으로 또는 완전히 전환되고, 상기 전환은 제 1 항 내지 제 12 항에 따른 적어도 나이트리도실리케이트들 등급으로부터 발생하는 형광체의 도움으로 이루어지는,

조명 유니트.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 청구항 제 1 항의 전제부에 따른 나이트리도(nitrido)-실리케이트들로부터의 형광체에 관한 것이다. 본 발명은 바람직하게 광 소스들에 사용하기 위한 특히 적색 또는 녹색 방사 형광체에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 이에 따라 형성된 광 소스 및 상기 형광체를 형성하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> EP-A 1 568 753은 적색을 방사하고 조성물 $\text{MSiAlN}_3\text{:Z}$ 를 가진 형광체를 개시한다. 이 경우, M은 주로 Ca이고 활성화기는 Eu이다. 이 형광체는 UV 및 청색 스펙트럼 범위에서 쉽게 여기될 수 있다. 이 형광체는 LED들 같은 광 소스들에 적합하다. EP-A 1 153 101은 적색 방사 형광체 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ 를 개시하고, 여기서 M은 특히 Ca이고 활성화기는 Eu이다. 게다가, EP-A 1 278 250은 매우 우수한 열적 작용을 가진 Eu-활성화 알파-사이알론(alpha-sialon)을 개시하며, 상기 알파-사이알론의 방사 컬러 궤적은 노랑색 스펙트럼 범위 내에 놓인다.

발명의 상세한 설명

- <3> 본 발명의 목적은 고효율성을 가진 형광체, 특히 상기 형광체를 포함하는 광 소스를 제공하는 것이다. 본 발명의 추가 목적은 적색 또는 녹색을 방사하고, 특히 통상적인 UV 또는 청색 방사 LED들의 방사 범위 내에서 여기될 수 있는 형광체를 제공하는 것이다.
- <4> 이들 목적들은 청구항 제 1 항의 특징부들에 의해 달성된다. 특히 바람직한 구성들은 종속항들에서 발견된다.
- <5> 추가 목적은 광 소스, 특히 상과 형광체를 포함하는 LED를 제공하는 것이다.
- <6> 이 목적은 청구항 제 10 항의 특징부들에 의해 달성된다. 특히 바람직한 구성들은 종속항들에서 발견된다.
- <7> 본 발명에 따른 형광체들은 분자 방사체들(예를들어, 방전 램프) 같은 다른 UV 또는 청색 광 소스들, 청색 OLED들, 또는 청색 EL 형광체들과 결합하여 사용될 수 있다.
- <8> 본 발명에 따른 형광체는 M-Al-Si-N 시스템, 특히 Ca-Al-Si-N 시스템의 새로운 화합물이고, 전환 LED를 기초로 컬러 안정적이고 효과적인 LED들 또는 LED 모듈들을 형성할 수 있게 한다. 애플리케이션의 추가 영역들은 우수한 컬러 렌더링, 컬러 주문형 LED들 또는 백색 OLED들을 가진 LED들을 포함한다. 새로운 형광체는 추가로 통상적인 램프들, 특히 형광 램프들에 사용될 수 있지만, 또한 CRT, PDP, FED, 등등 같은 전기 장치들에 사용될 수 있다.
- <9> 특히, 수반되는 것은 특히 양 이온 M을 포함하는 M-Al-Si-N 시스템으로부터의 적색 방사 형광체이고, 여기서 M은 Ca 단독 또는 그룹 Ba, Sr, Mg, Zn, Cd으로부터의 적어도 하나의 추가 엘리먼트와 결합되는 Ca일 수 있고, 형광체는 Eu 단독 또는 Ce와의 결합으로 활성화된다. 활성화기는 부분적으로 M을 대체하고 형광체는 시스템 $\text{M}_3\text{N}_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$ 에 할당될 상을 형성한다. 선택적으로, 수반되는 것은 동일한 시스템이고 Ce로 도핑된 녹색 방사 형광체이다. 모든 경우들에서, 구성물들 M:Al 및 M:Si의 원자 비율은 실험식 $\text{Ca}_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}\text{:Eu}$ 에 의해 정의되고 여기서 $|\delta| \leq 0.5$. 즉 새로운 실리콘 부유 상은 알루미늄보다 항상 적어도 40% 많은 실리콘을 포함한다. 다른 방식을 수행하기 위하여, 비율 Si/Al은 적어도 1.4이다.
- <10> 새로운 형광체는 광대역 방식으로 방사하고 매우 안정하다. 상기 새로운 형광체는 주로 컬러 요구형 LED들, 특히 <5000K의 컬러 온도를 가진 백색 LED들, 및 다른 램프들에 사용하기 위한 적색 형광체로서 적합하다. 형광체는 대략 640 nm(1% Eu)에서 적색의 방사 최대값에 관련하여 비교적 높은 가시적 효과($V_s=0.33$) 및 이전에 EP-A 1 153 101에서 이미 공지된 형광체 $\text{Ca}_2\text{i}_5\text{N}_8\text{:Eu}$, 및 EP-A 1 568 753에서 공지된 형광체 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 와 비교하여 상당히 개선된 열적 쿨링 작용을 가진다.

<11> 근 UV 또는 청색에서 효과적으로 여기될 수 있는 공지된 적색 형광체들은 (Sr,Ca)S:Eu 같은 화학적으로 매우 안정하지 않은 황화물들 및 Sr(S,Se):Eu 같은 잠재적으로 환경적으로 해로운 화합물들과 함께, 소위 주로 단사정계 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 상 또는 사방정계 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 상 및 또한 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 에서 결정화하는 나이트리도실리케이트들이다. 대응하는 Eu 도핑(1%)이 제공되면, EP 1 568 753에 기술된 바와 같이 사방정계 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 상을 가진 형광체들은 낮은 가시 효과(<0.3)를 가진 깊은 적색 방사선을 가진다. 대조하여, 유용한 Eu 농도들에서, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 바탕 형광체들은 비교적 단파 방식(대략적으로 615 nm)으로 방사하지만, 두드러진 열적 퀀칭을 나타낸다.

<12> 본 발명은 다수의 예시적인 실시예들을 기초로 하기에 보다 상세히 설명될 것이다.

실시예

<39> 새로운 Eu-도핑 형광체는 특히 대략적으로 화학양론 $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$ 를 가진다. Ca는 여기서 M을 나타낸다. 이런 화학양론은 시작 재료들의 조성물로부터 발생하고 그러므로 기술된 상이 상당한 상 폭을 가지기 때문에 화합물의 특정 제한들 내에서 가변할 수 있다. 분석들은 표준 편차 범위내의 조성물을 확인한다. 새로운 상의 존재 범위는 명확하게 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 에 관련하여 한정될 수 있다. $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$ 의 기본 격자는 놀랍게도 XRD(X-선 회절도)에서 JCPDS 39-747에 따른 엔트리에 유사한 반사 패턴을 나타낸다. 대조하여, 이것은 EP-A 1 568 753에 기술된 형광체 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 와 상당히 다른 반사 패턴들을 나타낸다. 이런 차이는 또한 휘도 특성들로부터 명확하게 증명할 수 있다.

<40> 이런 형광체는 충분히 적색 방사 및 가시 효과 사이의 우수한 타협을 제공한다. 이 경우, 상기 형광체는 특정 환경들 하에서 이런 적색 형광체와 함께 광 소스의 상류쪽에 배치된 녹색 및/또는 노랑색 형광체들의 방사선을 화합물들 (Sr,Ca) $_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ 을 가지는 경우 및 특히 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 를 가지는 경우보다 낮은 범위로 흡수한다. 보다 우수한 열적 퀀칭 작용은 모든 다른 공지된 적색 형광체들과 비교하여 매우 바람직하다. 따라서 상기 형광체는 특히 2700 및 4200 K 사이의 컬러 온도들을 가진 다수의 형광체들의 전환을 기초로 효과적인 따뜻한-백색 LED들을 형성하는 것을 가능하게 한다.

<41> 도 1은 2성분 "화합물들" $\text{SiN}_{4/3}$, AlN 및 $\text{CaN}_{2/3}$ 에 의해 걸쳐진 삼각형 상을 도시한다. 다른 화합물들의 존재 범위는 여기에 도시되고, 적어도 80%의 상 비율은 각각의 경우 전체 조건으로서 가정된다. 0.2 미만의 $\text{CaN}_{2/3}$ 비율의 경우, 사실상 무산소 알파 사이알론 $\text{Ca}_x(\text{Si,Al})_{12}(\text{O,N})_{16}\text{:Eu}$ 는 주로 발생한다. $\text{AlN}<0.15$ 의 경우, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}$ 는 주로 형성된다. 대략 1:1의 Ca/Si 비율 및 0.2보다 큰 Al 함량의 경우, 공지된 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 상은 주로 형성된다. 새로운 실리콘-부유화 상은 주로 이들 공지된 상들 사이에 놓이는 영역에 형성된다. 이런 상은 만약 상대적 비율들 Al=0.7 내지 0.9 및 Si = 1.5 내지 1.8이 Ca=1과 관련하여 비율들 Ca:Al:Si에 대하여 진실이면 형광체로서 특히 매우 높은 효율성을 가진다. 매우 높은 효율성을 나타내는 화합물에 대한 간단한 화학양론 표현은 실험식 $\text{Ca}_{5-\delta}\text{Al}_{4-2\delta}\text{Si}_{8+2\delta}\text{N}_{18}\text{:Eu}$ 에 의해 표현되고 여기서 $-0.5 \leq \delta \leq 0.5$. 이런 조성 범위는 도 1의 삼각형 상에서 점선으로서 표시된다. 이 라인 아래 >80%의 새로운 상을 가진 샘플들은 이질 상으로서 주로 AlN을 가지는 경향이 있다. 실제로 백색 알루미늄 나이트라이드는 여기 방사선의 스펙트럼 범위에서 형광체의 흡수를 감소시키고 그러므로 바람직하지 않다. 상기 라인 약간 위 샘플들은 필수적으로 시작 재료들에 너무 많은 칼슘 나이트라이드를 포함한다. 그러나, 반응되지 않은 칼슘 나이트라이드가 높은 합성 온도들에서 기화하고, 이에 따라 일반적으로 상당한 순수한 상 샘플들을 발생시킨다. 도 20에서 수집된 바와 같이, 양자 효율성 생성, 여기 방사선 흡수 및 가시적 효과, 즉 눈으로 평가된 형광체의 휘도는 라인상 화합물들에 대해 최대값을 가지며, 여기서 $|\delta| \approx 0$. 그러므로, 실험식 $\text{Ca}_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Eu}$ 를 가진 화합물은 특히 본 발명에 따라 형광체의 특히 바람직한 실시예이다.

<42> 도 2는 두 개의 다른 Eu 농도들, 즉 1 및 2 mol%에서 이전에 공지된 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 상과 새로운 실리콘 부유 상의 방사 비교를 도시한다. 이 경우, Eu는 항상 Ca를 대체한다. 새로운 실리콘 부유 상은 다소 넓은 광대역이고 단파 스펙트럼 쪽으로 상당히 시프트된다.

<43> 도 3은 동일한 Eu 농도, 즉 2mol%에 대해 공지된 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 상과 새로운 실리콘 부유 상의 반사도 비교를 도시한다. 이 경우, Eu는 항상 Ca를 대체한다. 자체적으로 공지된 녹색 및 노랑색 형광체와 결합한 UV 여기가 제공되면, 새로운 실리콘 부유 상은 약 380-400nm의 UV의 유사한 흡수로 인해, 노랑색-녹색 스펙트럼 범위에 비해 청색 범위에서 크게 흡수하지 못하기 때문에 공지된 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}$ 상과 비교하여 바람직하다.

<44> 도 4는 다른 Eu 농도들에 대해 새로운 실리콘 부유 상의 반사도 비교를 도시한다. Eu 농도가 높을수록, 반사도는 낮아진다.

- <45> 도 5는 불변하여 선택된 Ca 및 Si 비율이 제공되는 경우 알루미늄 비율의 함수로서 새로운 형광체의 효율성을 도시한다. 이 경우, $Ca=1$ 및 $Si = 1.5$. 최대값은 바람직한 화학양론에 따라 대략 $Al = 0.8-0.9$ 이다.
- <46> 유사한 방식으로, 도 6은 불변하게 선택된 Ca 및 Al 비율이 제공되는 경우 실리콘 비율의 함수로서 새로운 형광체의 효율성을 도시한다. 이 경우, $Ca=1$ 및 $Al=0.75$. 최대값은 바람직한 화학양론에 따라 대략 $Si=1.5$ 내지 1.8 이다.
- <47> 도 7은 1mol% 내지 4mol%의 범위에서 활성화기 Eu^{2+} 의 농도에 대한 주 파장 및 중심 파장들(각각 마름모 및 정사각형들)의 의존도를 도시한다. 동일한 Eu 함량이 제공되는 경우, 방사선은 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 의 경우보다 파장면에서 상당히 길고 $CaAlSiN_3:Eu$ 의 경우보다 파장면에서 상당히 짧고, 이것은 2%의 Eu 비율에 대해 도시된다.
- <48> 새로운 실리콘 부유 형광체의 뛰어난 열적 안정성은 도 8에 도시되고, 여기서 두 개의 공지된 적색 방사 형광체들 $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 및 $CaAlSiN_3:Eu$ 의 상대적 휘도는 25 내지 225℃의 온도 범위에 대해 새로운 실리콘 부유 상과 비교된다. 현재까지 새로운 실리콘 부유 상보다 작은 열적 쿨링을 가진 공지된 형광체는 없다. 2mol%의 동일한 Eu 농도가 제공되면, $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 의 방사선은 제한된 범위까지에서만 열적으로 안정하다. 상대적 휘도는 실온과 비교하여 30% 감소한다. $CaAlSiN_3:Eu$ 는 상당히 안정되고 대략 30%의 휘도만을 사용하므로, 나머지 휘도는 여전히 70%이다. 대조하여, 새로운 실리콘 부유 상은 높은 안정성을 나타낸다. 225℃에서 나머지 휘도는 대략 85%이다. 보다 낮은 Eu 함량으로 인해, 90% 바로 아래까지도 추가로 증가될 수 있다.
- <49> 새로운 형광체의 추가 뛰어난 특성은 가변 온도에 대한 방사선의 중심 파장의 높은 안정성이고, 도 9를 참조하라. 실제로 활성화기, 예를들어 1mol% Eu의 비교적 낮은 농도에서 드리프트가 없다는 것이 확인될 수 있다. 이것은 보다 높은 농도(2 mol%)에서만 보다 짧은 파장들 쪽으로 상당한 드리프트가 관찰될 수 있다는 것이다. 이것은 실온과 비교하여 225℃에서 대략 3nm이다. 그러나, 이런 드리프트는 다른 적색 형광체들의 경우보다 여전히 상당히 작고 : $Ca_2Si_5N_8:Eu$ 및 $CaAlSiN_3:Eu$ 의 경우에서, 각각의 경우 동일한 온도 범위에서 9nm 크기 정도이다. 이들 발견들은 높은 전력 LED들에 대해 새로운 형광체의 뛰어난 중요성을 나타낸다.
- <50> 유사한 작용은 도 10에 표시된 동일한 형광체들의 주 파장의 검사 후 명백해진다.
- <51> 도 11은 EP 1 568 753으로부터 공지된 $CaAlSiN_3:Eu$ (상부쪽에 도시됨) 및 새로운 실리콘 부유화 상 $Ca_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ (바다쪽에 도시됨)에 대한 가장 중요한 XRD 라인들(그 기본은 Cu-K α 방사선이다)의 위치 비교를 도시한다.
- <52> 도 12는 새로운 상의 예시적인 실시예에 대한 회절도(XRD 기록)를 도시한다. EP 1 568 753으로부터 공지된 $CaAlSiN_3:Eu$ 의 XRD 기록은 또한 이것과 비교하여 (도 13)에 도시된다.
- <53> 형광체들 $CaAlSiN_3:Eu$ 및 $Ca_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ 의 결정 격자들은 놀랍게도 동일한 공간 그룹에 기술될 수 있다. 공지된 이전 $CaAlSiN_3:Eu$ (1%) 및 새롭게 합성된 형광체 $Ca_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ (1% Eu)에 대한 격자 파라미터들의 비교는 통상적인 상방정계 단위 셀의 가장 긴 축에 대해 0.9531nm(새로운 것)에 비해 0.9802nm(이전 것)의 길이를 나타낸다. 일반적으로, 상기된 화합물에 대해, 우수한 효율성들은 가장 긴 축의 격자 파라미터가 0.950 내지 0.965 nm 범위 내에 놓이는 형광체들에 대해 나타난다. 격자 파라미터의 변형은 예를들어 화학양론의 약간의 변화($\delta \neq 0$)에 의해 달성될 수 있다.
- <54> 테이블 1은 $Ca=1$ 로 표준화된 시스템 Ca-Al-Si-N과 연관된 다양한 화합물들을 바탕으로 컬러 제적 성분들(x,y)의 측정값을 도시한다. 새로운 형광체는 다양한 포인트들에서 발생하고 가장 높은 효율성 중 하나를 나타낸다.
- <55> 본 발명에 따른 Eu-도핑 형광체는 예를들어 다음과 같이 형성될 수 있다:
- <56> 본래, CaF_2 , AlF_3 , LiF 또는 H_3BO_3 같은 플럭스를 가진 다양한 예시적인 실시예들 및 상기 플럭스를 가지지 않는 다양한 예시적인 실시예들을 형성하는 것은 가능하다.
- <57> 합성을 위해, 선구체 물질들 AlN , Ca_3N_2 , Eu_2O_3 , Si_3N_4 및 바람직하게 CaF_2 같은 플럭스는 시작 물질로서 사용된다.
- <58> 시작 물질들의 계량은 글러브박스(glovebox)에서 달성되고, 한 묶음 양은 18g 또는 20g이다. 마찬가지로 보호 가스 분위기에서 혼합이 이루어진다.
- <59> 이에 따라 형성된 한 묶음 혼합물은 텅스텐, 알루미늄 나이트라이드 또는 붕소 나이트라이드 내에 충전되고 바람직하게 5% H_2 /95% N_2 분위기에서 1500℃-1700℃의 온도에서 어닐링된다. 어닐링 온도의 유지 시간은 여기에 제

공된 예시적인 실시예들에서 2 내지 5h 사이이다.

<60> 어닐링 후, 어닐링된 케이크는 20 분 동안 모르타르(mortar) 밀(mill)에서 갈아지고 추가로 54 μ m 스크리닝(screening)되는 것을 특징으로 한다.

<61> 테이블 1

<62> 다양한 계량된 한 묶음 양들의 실시예들:

물 질	샘플 1	샘플 2	샘플 3
Ca ₃ N ₂	5.563g	5.482g	5.499g
AlN	3.729g	3.674g	3.686g
Si ₃ N ₄	8.508g	8.384g	8.409g
Eu ₂ O ₃	0.200g	0.197g	0.198g
CaF ₂	0.000g	0.262g	0.000g
H ₃ BO ₃	0.000g	0.000g	0.208g
총 계량 양	18.000g	18.000g	18.000g

<64> 새로운 선구체는 특히 형광 램프들 또는 특히 LED 같은 광 소스들에 응용하기에 적당하다.

<65> 적색 광의 광 소스 구성은 도 16에 명백히 도시된다. 광 소스는 컷아웃(9) 영역에서 광 불투명 베이직 하우징(8)에 삽입된 405nm의 UV 피크 방사 파장을 가진 InGaN 타입의 칩(1)을 가진 반도체 구성요소이다. 칩(1)은 본딩 와이어(4)를 통하여 제 1 접속부(3)에 접속되고 직접 제 2 전기 접속부(2)에 접속된다. 컷아웃(9)은 주 구성요소들로서 에폭시 주조 수지(80 내지 90 중량퍼센트) 및 형광체 색소(6)(20중량퍼센트 미만)를 포함하는 포팅(potting) 화합물(5)로 충전된다. 컷아웃은 칩(1) 및 색소들(6)로부터의 일차 및 이차 방사선에 대한 반사기로서 사용하는 벽(7)을 가진다. UV LED의 일차 방사선은 형광체에 의해 적색으로 전환된다. 사용된 형광체는 상기된 나이트리도실리케이트이다. 백색 광을 위한 광 소스는 이에 따라 적색, 녹색 및 청색을 방사하기 위하여 UV 방사선 소스에 의해 여기되는 3개의 형광체들을 사용하여 유사하게 구현될 수 있다. 적색 형광체는 새로운 M5A14Si8N18:Eu이고, 녹색 형광체는 예를들어 (Sr0.95Eu0.05)Si₂O₂N₂이고 청색 형광체는 예를들어 BAM:Eu 또는 SCAP:Eu 또는 등등 같은 알루미늄이트 또는 인산염 형광체이다.

<66> 백색 광에 대해 다른 광 소스의 구성은 도 17에 명확하게 도시된다. 광 소스는 예를들어 460nm의 피크 방사 파장을 가진 InGaN 타입의 청색 방사 칩(11)을 가진 LED 타입의 반도체 구성요소(16)이다. 반도체 구성요소(16)는 측벽(15) 및 커버(19)를 가진 광 불투명 베이직 하우징(18)에 삽입된다. 칩은 두 개의 형광체들에 대한 일차 광 소스이다. 제 1 형광체(14)는 칩(13)으로부터 일차 방사선을 부분적으로 전환하는 옥시나이트로실리케이트(Sr0.05Eu0.05)Si₂O₂N₂이고 이를 $\lambda_{\text{dom}}=563\text{nm}$ 를 가진 피크 방사선 547 nm를 구비한 녹색 방사선으로 전환한다. 이차 형광체는 칩(13)으로부터의 일차 방사선을 부분적으로 전환하는 새로운 나이트로실리케이트 M5A14Si8N18:Eu이고 이를 $\lambda_{\text{dom}}=600\text{nm}$ 를 가진 피크 방사선 654 nm를 구비한 적색 방사선으로 전환한다.

<67> 발광 전환 LED를 위한 장파 일차 광 소스(450 내지 465nm)를 사용하는 것의 특별한 장점은 하우징 및 수지 또는 형광체의 노화 및 품질 저하 문제가 피해진다는 것이고, 그 결과 긴 서비스 수명은 얻어진다.

<68> 다른 예시적인 실시예에서, 사용된 일차 광 소스는 백색 RGB 발광 전환 LED를 위한 UV LED(대략 380nm)이고, 여기서 하우징 및 수지 또는 형광체의 노화 및 품질 저하 문제는 하우징 재료의 주의깊은 선택, UV 저항 수지 성분들의 부가 같은 자체적으로 공지된 부가적인 조치들에 의해 가장 큰 가능한 범위까지 피해져야 한다. 이런 해결책의 주요 장점은 방사 컬러 및 높은 컬러 안정성에 따른 작은 시정 각도이다.

<69> 도 18은 WO 02/10374와 유사하게 인듐 화합물 및 버퍼 가스를 포함하는 무수인 가스 충전물(21)(개략적으로)을 가진 저압 방전 램프(20)를 도시하고, 나이트로도실리케이트 M5A14Si8N18:Eu로 구성된 층(22)은 전구(23)의 내부에 인가된다. 특히, 여기서 M = Ca0.8Mg0.1Sr0.1 또는 Ca0.8Sr0.2이다. 청색 및 녹색 형광체는 또한 일반적으로 잘 혼합된다. BAM:Eu 또는 BaMgAl10O17:Eu 및 SrSi2O2N2:Eu는 매우 적당하다.

<70> 이런 형광체 시스템은, 인듐 방사선이 똑같이 잘 흡수되는 UV 및 청색 스펙트럼 범위의 성분들을 많이 가지기 때문에, 인듐 방사선에 우선 채택된다. 그러나, 이런 혼합은 또한 통상적인 형광 램프들에 적당하다. US 4

810 938에서 자체적으로 공지된 고압 바탕 인듐 램프에 응용은 또한 가능하다.

- <71> 적색이 개선된 고압 방전 램프는 도 15에 도시된다. 이 경우, 램프는 금속 할로겐 충전물을 가진 통상의 방전 용기를 가진다. 방사선은 외부 전구상 형광체 층에 부딪치고, 일차 방사선의 일부를 적색 방사선 성분들로 전환시킨다. 형광체 층은 $M5Al4Si8N18:Eu$ 로 구성된다. 이 기술은 본래 예들들어 US-B 6 958 575에 기술된다.
- <72> 도 19는 Ca를 대체하는 활성화기 Eu의 함량의 함수로서 새로운 형광체의 분말 휘도를 도시한다. 최적은 약 1.5 mol% 내지 2.5 mol% 범위에서 발견되었다. 분말 휘도는 LED의 형광체 효율성 측정값이다.
- <73> 새로운 형광체는 플럭스를 가지며 그리고 가지지 않으며 형성될 수 있다. 플럭스를 가지지 않는 경우, CaF_2 또는 AlF_3 같은 플루오르화 플럭스는 바람직하다. 공지된 화합물 $CaAlSiN_3:Eu$ 이 EP-A1 568753에 따라 플럭스 없이 형성될 수 있고, $Ca_5Al_4Si_8N_{18}:Eu$ 의 경우 가장 우수한 결과들이 특히 CaF_2 에서 플루오르화 플럭스들로 얻어질 수 있다. 만약 플럭스 없는 샘플의 효율성이 100%로 설정되면, 대략 107%의 효율성은 붕산 H_3BO_3 의 추가로 달성되고, 심지어 117%의 효율성은 CaF_2 가 플럭스로서 사용될 때 달성된다. $CaCl_2$ 또는 NH_4Cl 같은 염화물들이 사용될 수 있다.
- <74> 새로운 형광체는 특히 다음 조성물에 대응하는 일반적인 화학양론 식에 의해 기술될 수 있다:
- <75> $Ca_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}:Eu$ 여기서 $|\delta| \leq 0.5$
- <76> 이 경우, 활성화기 Eu는 각각의 경우 바람직하게 0.5 내지 5 mol%, 특히 바람직하게 1 내지 3 mol% 범위 내에서 금속 이온을 부분적으로 대체한다. 이 경우, 파라미터 δ 는 범위 $|\delta| \leq 0.5$ 내 및 바람직하게 $-0.5 \leq \delta \leq 0.35$ 내에 놓여야 하고, 이는 도 20을 참조하라. 이것은 양자 효율성(QE)의 형성 파라미터, 가시적 휘도(V_s) 및 값(1-R)(R은 반사도임)이 가장 높기 때문이다. 즉 새로운 실리콘 부유 상의 Si 비율은 항상 Al 비율 ($Si/Al > 1.4$)보다 적어도 40% 크고 $Ca/(Al+Si)$ 비율은 항상 0.375보다 크다. 따라서 화학양론은 $1.5/12$ (문헌 값) = 0.125의 최대 $Ca/(Si+Al)$ 비율을 가진 알파-사이알론 상으로부터 명백하게 다르다.
- <77> 이 경우, AlO에 의한 SiN의 대체는 항상 하기 식에 따라 작은 범위까지 가능하다:
- <78> $M_{5-\delta}Al_{4-2\delta+y}Si_{8+2\delta-y}N_{18-y}O_y:Eu$ 여기서 $|\delta| \leq 0.5$.
- <79> $y \leq 2$ 의 값은 여기서 바람직하다. 통상적으로, 2중량 퍼센트의 산소보다 작은 작은 잔류 산소 비율은 시작 재료 들내 산소 불순물들 및 시작 재료들의 선택 및 합성 방법의 결과로서 설정된다.
- <80> Ca 단독뿐 아니라 특히 Ca 및 Sr의 혼합물 및 Ca 및 Mg의 혼합물은 M에 적당하다. Ca-Sr 혼합물의 경우, 즉 $M = (Ca, Sr)$ 의 경우, 대략 90 mol%까지의 Sr 비율들(x), 즉 $M = Ca_{1-x}Sr_x$ 에 대해 $x=0$ 내지 0.9를 사용하는 것은 가능하다. Ca-Mg 혼합물의 경우, 즉 $M = (Ca, Mg)$ 의 경우, 대략 50mol%까지의 Mg 비율(x), 즉 $M = Ca_{1-x}Mg_x$ 에 대해 $x=0$ 내지 0.5를 사용하는 것은 가능하다.
- <81> 도 21은 $(Ca, Sr)_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}:Eu(2\%)$ 의 방사를 도시하고, 여기서 δ 는 $x=0$ 내지 $x=1$ 로부터의 다양한 Sr 비율들(x)에 대해 0.5이다. Sr 이온이 Ca 이온보다 크기 때문에, 보다 짧은 파장쪽으로 피크 파장의 시프트가 발생하는데, 그 이유는 격자 환경을 가진 활성화기의 상호작용이 팽창의 결과로서 보다 작아지기 때문이다. 그러나, 놀랍게도 Sr의 부가가, 얼마나 많은 Sr이 부가되는가에 따라 다른 효과들을 발생시킨다는 것을 발견하였다. Sr의 작은 부가들로 인해, 방사 세기는 발생한 피크 방사의 상당한 시프트없이 증가한다. 이런 효과는 대략 $x=0.2$ 까지의 Sr의 부가들 동안 진실을 유지한다. Sr 혼합물의 추가 증가로 인해, 상기 효과는 세기를 증가시키지 않고, 오히려 보다 짧은 파장들쪽으로 피크 방사선을 시프트한다. 이런 효과는 $x=0.25$ 내지 $x=0.9$ 에서 발생한다. Sr 비율의 추가 증가는 방사선 세기를 크게 감소시킨다. 도 22는 225°C까지 범위에서 실온으로 표준화된 새로운 형광체의 온도 민감도를 도시한다. 방사 작용 측면에서 바람직한 모든 샘플들이 우수한 열적 쿨링 작용을 나타내는 것이 발견되었고, 이것은 15%까지의 Sr의 작은 혼합들 동안 진실을 유지한다.
- <82> 도 23은 $(Ca, Mg)_{5-\delta}Al_{4-2\delta}Si_{8+2\delta}N_{18}:Eu(2\%)$ 의 방사를 도시하고, 여기서 $x=0$ 내지 $x=1$ 의 다양한 Mg 비율들에 대해 $\delta=-0.5$ 이다. Mg 이온이 Ca 이온보다 작기 때문에, Mg의 부가는 보다 긴 파장들쪽으로 피크 방사선의 시프트를 발생시킨다. 그러나, Mg의 부가가 필수적으로, 얼마나 많은 Mg가 부가되는가에 따라 정확하게 방사선 세기에 약간만 영향을 주는 것이 발견되었다. Mg의 작은 부가들로 인해, 방사선의 세기는 발생하는 피크 방사선의 큰 시프트 없이 증가한다. 이런 효과는 대략 $x=0.1$ 까지의 Mg의 부가들에 대해 진실을 유지한다. Mg 혼합물의 추가 증가로 인해, 상기 세기는 더욱 감소하고, 여기서 비교적 우수한 값들은 $x=0.25$ 에서 얻어지고 상기 세기는

$x=0.5$ 의 경우 대략 절반으로 하강한다. 방사선이 $x=1$ 의 경우 더 이상 발생하지 않는다. 도 24는 225℃까지의 범위에서 실온으로 표준화된 새로운 형광체의 온도 민감도를 도시한다. 방사 작용의 측면에서 바람직한 모든 샘플들이 우수한 열적 퀀칭 작용을 나타내는 것이 발견되었고; 특히, 이것은 놀랍게도 약 15%, 특히 13 내지 20%의 작은 Mg 혼합물들에 대해 진실을 유지한다. 그러므로, 전체적으로 최적의 Mg 혼합물은 $x=0.1$ 내지 0.15 범위 내에서 놓인다.

<83> 실제로 도면들 22 및 24로부터의 모든 샘플들은 225℃에서 70%의 열적 퀀칭 작용(실온 25℃에 관련한 분말 휘도)을 나타내는 공지된 $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}(2\%)$ 보다 고온에 응용하기에 보다 적당하다. 대부분의 도시된 샘플들은 75 내지 85%의 값들을 가진다.

<84> 도 25는 형광체 $\text{Ca}_5(\text{Al}_{0.98}\text{Mg}_{0.02375})_4\text{Si}_8\text{N}_{18}\text{:Ce}(1\%)$ 의 샘플 - 활성화기로서 세륨으로 도핑됨 -의 여기 스펙트럼을 도시하고, 여기서 Ca는 1%의 범위까지 Ce에 의해 대체된다. 이런 Ce 도핑된 형광체는 대략 300 내지 거의 450nm로 쉽게 여기될 수 있다.

<85> 본 발명에 따른 형광체의 추가 예시적인 실시예들은 다른 화학양론들, 및 통상적으로 M 중 0.5 내지 6mol%의 작은 양들의 M에 대한 Li 또는 Na의 부가적인 통합에 관한 것이다. 구체적인 실시예들은 테이블 2에 기술된다. 여기는 만약 다르게 지정되지 않은 460 nm에서 이루어졌다.

<86> 테이블 2

화합물	Rel.q.e.	Rel. 휘도	x	y	λ_{dom}	샘플
$(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_5\text{Al}_5\text{Si}_7\text{N}_{18}$	93%	76%	0.656	0.341	608	A
$(\text{Ca}_{0.98}\text{Eu}_{0.02})_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$	100%	100%	0.622	0.375	599	B
$(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Ce}_{0.01}\text{Li}_{0.01})_5\text{Al}_4\text{Si}_8\text{N}_{18}$	77%	99%	0.592	0.403	594	C
$(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.015}\text{Ce}_{0.015})_5\text{Al}_{3.975}\text{Si}_8\text{N}_{18}$	67%	76%	0.609	0.386	597	D
$(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_5(\text{Al}_{0.98}\text{Mg}_{0.02375})_4\text{Si}_4\text{N}_{18}^*$	44%	57%	0.344	0.479	558	E
$(\text{Ca}_{0.94}\text{Eu}_{0.02}\text{Li}_{0.04})_5\text{Al}_{3.8}\text{Si}_{8.2}\text{N}_{18}$	97%	93%	0.626	0.371	600	F

<88> *400nm 여기

<89> 상대적 양자 효율성(q.e.), 상대적 휘도, 컬러 궤적 성분들(x 및 y) 및 주 파장은 기술된다.

<90> 순수하게 세륨 도핑된 샘플은 대략적으로 400nm에서 흡수 최대값의 영역에서 대략적으로 여기되었다. 그러나, 460nm에서 여기는 이로 인해 가능해진다. Eu,Ce-도핑 샘플들의 경우, 컬러 궤적이 400 내지 460nm의 여기 파장으로 인해 시프트하는 것이 명백하다. 400nm에서 Ce 방사는 460nm보다 Eu에 관련하여 보다 우수하게 여기된다. 전체적으로, 녹색 Ce 방사선 성분의 결과로서, 샘플들의 방사는 460에서도 파장면에서 보다 짧게 된다.

<91> Ce를 통합하는 경우, M 자리에 일가의 이온 Li 또는 그 외에 Na에 의한 전하 보상은 주로 열적 퀀칭 작용과 관련하여 바람직하다. 가변하는 Al/Si 비율은 또한 이런 수단에 의해 잘 보상될 수 있다. 일반적으로, Li는 LiF 인 무산소 선구체 의해 도입된다. 비록 Al/Si에 의한 전하 보상에 의한 목적된 Li 통합이 효율성을 최소로 감소시키지만, 보답으로 열적 퀀칭 작용 - 특히 Eu 도핑 형광체들의 경우 -을 개선시킨다.

<92> Ce 도핑된 샘플의 열적 퀀칭 작용은 절대적인 측면에서 보았을 때 우수하다. 테이블 2에 이미 도시된 바와 같이, 순수하게 Ce 도핑된 실시예는 적색을 방사하고 순수하게 Eu 도핑된 실시예는 적색을 방사한다. 게다가, 또한 작은 양의 Cu가 특히 20mol%까지, 바람직하게 5mol% 까지 M에 대해 부분 대체물로서 사용될 수 있다는 것이 발견되었다. 이에 따라 방사 및 효율성은 Mg 또는 Sr로 대체하는 경우와 유사한 방식으로 영향을 받을 수 있다.

<93> 도 26은 샘플들 A,B,C,D,F의 방사 작용을 도시한다.

<94> 도 27은 225℃까지 모두 6개의 샘플들(A 내지 F)의 상대적 열적 퀀칭 작용을 도시한다. 이것은 거의 모든 샘플들에 대해 우수하다.

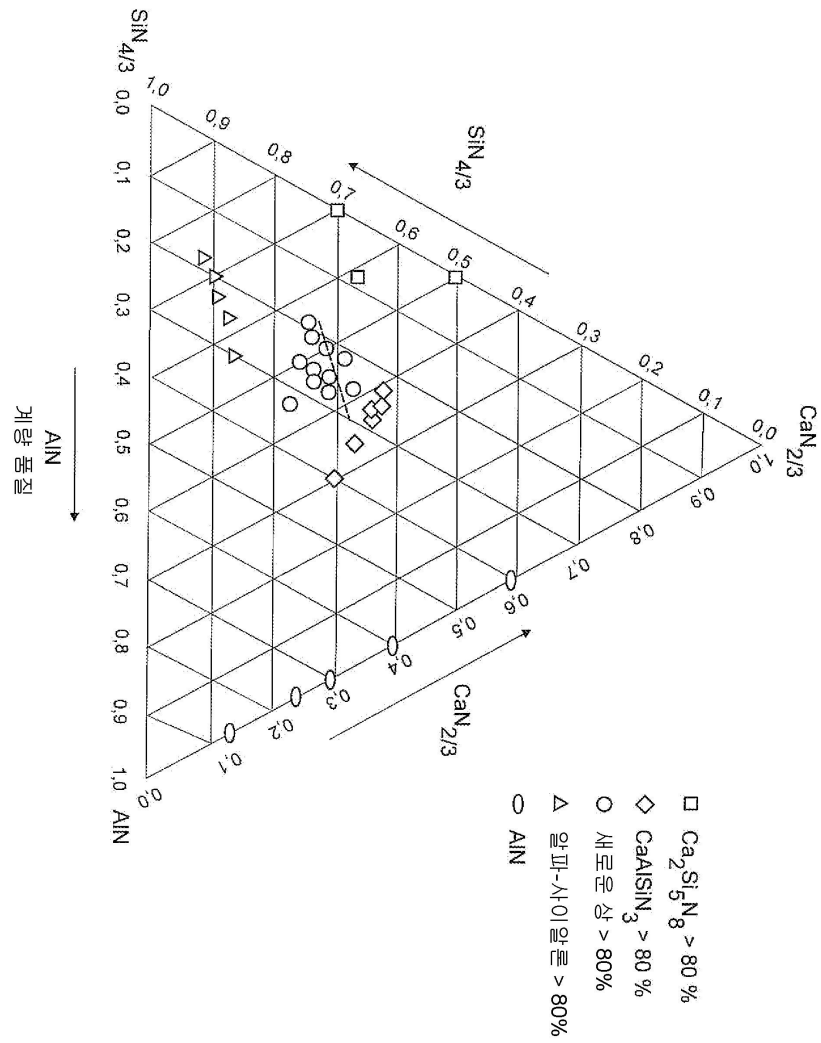
도면의 간단한 설명

<13> 도 1은 다른 화합물들의 존재 범위를 도시하는 삼각형 상을 도시한다.

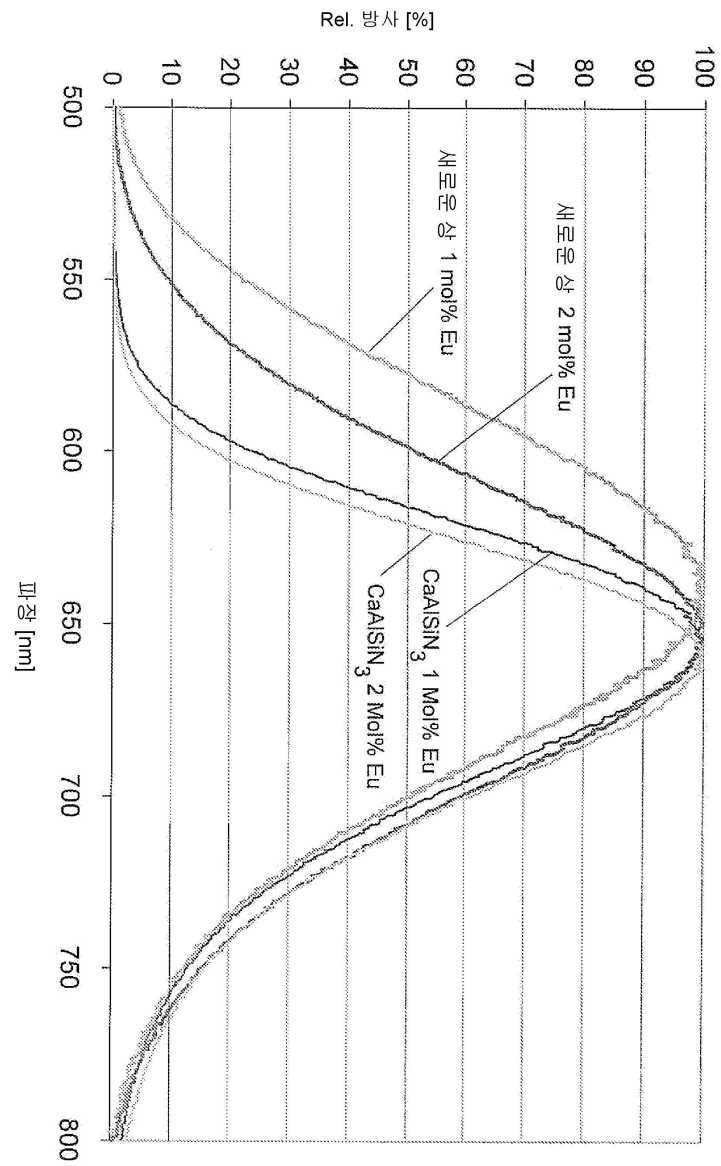
- <14> 도 2는 다른 활성화기 농도에 대한 다른 형광체들의 방사를 비교한다.
- <15> 도 3은 동일한 활성화기 농도에 대한 다른 형광체들의 반사율을 비교한다.
- <16> 도 4는 다른 활성화기 농도들에 대한 새로운 형광체의 반사율을 비교한다.
- <17> 도 5는 알루미늄 비율의 함수로서 상대적 효율성을 도시한다.
- <18> 도 6은 실리콘 비율의 함수로서 상대적 효율성을 도시한다.
- <19> 도 7은 활성화기 농도에 근거하여 새로운 형광체의 주 파장들 및 중심 파장들의 의존도를 도시한다.
- <20> 도 8은 다른 형광체들의 열적 안정성을 도시한다.
- <21> 도 9는 온도가 변화하는 경우 다른 형광체들의 중심 파장 변화를 도시한다.
- <22> 도 10은 온도가 변화하는 경우 다른 형광체들의 주 파장 변화를 도시한다.
- <23> 도 11은 다른 형광체들 사이의 가장 중요한 XRD 라인들의 비교를 도시한다.
- <24> 도 12는 새로운 형광체의 회절도(diffractogram)를 도시한다.
- <25> 도 14는 공지된 형광체 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:EU}$ 의 회절도를 도시한다.
- <26> 도 15는 공지된 형광체 α -사이알론의 회절도를 도시한다.
- <27> 도 16은 적색 광에 대한 광 소스의 기본 구성을 도시한다.
- <28> 도 17은 백색 광에 대한 광 소스의 기본 구성을 도시한다.
- <29> 도 18은 방전 램프의 기본 구성을 도시한다.
- <30> 도 19는 활성화기 농도의 함수로서 새로운 형광체의 분말 휘도를 도시한다.
- <31> 도 20은 파라미터(δ)의 함수로서 새로운 적색 방사 형광체의 휘도를 도시한다.
- <32> 도 21은 새로운 형광체에 대한 몇몇 추가 예시적인 실시예들의 방사 작용을 도시한다.
- <33> 도 22는 도 21의 형광체들의 열적 퀀칭 작용을 도시한다.
- <34> 도 23은 새로운 형광체에 대한 몇몇 추가 예시적인 실시예들의 방사 작용을 도시한다.
- <35> 도 24는 도 23의 형광체들의 열적 퀀칭 작용을 도시한다.
- <36> 도 25는 Ce-도핑 새로운 형광체(검출된 방사 파장 520 nm)의 여기 작용을 도시한다.
- <37> 도 26은 새로운 형광체에 대한 몇몇 추가 예시적인 실시예들의 방사 작용을 도시한다.
- <38> 도 27은 도 26의 형광체들의 열적 퀀칭 작용을 도시한다.

도면

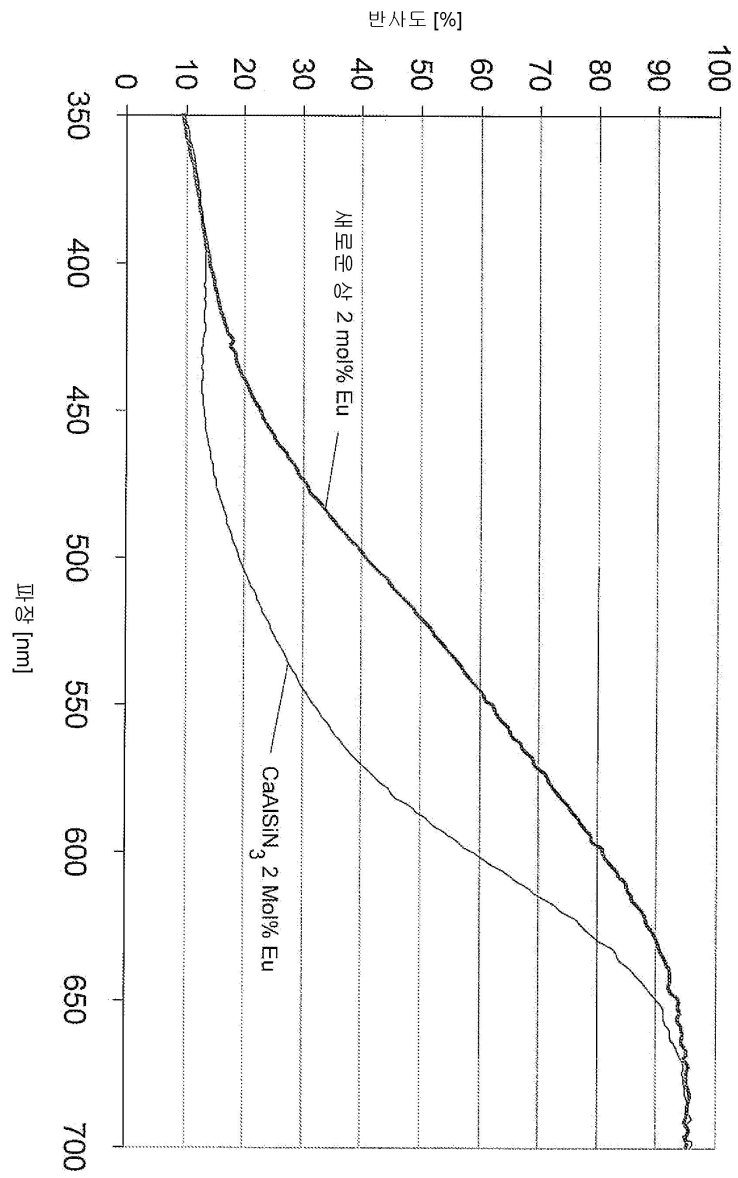
도면1



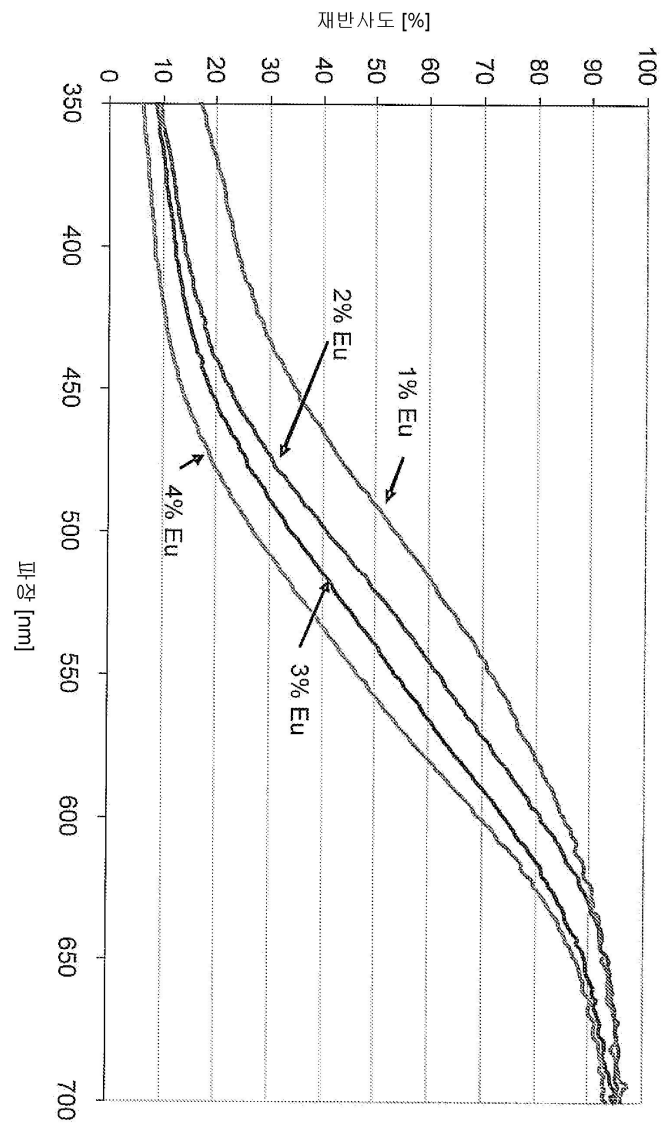
도면2



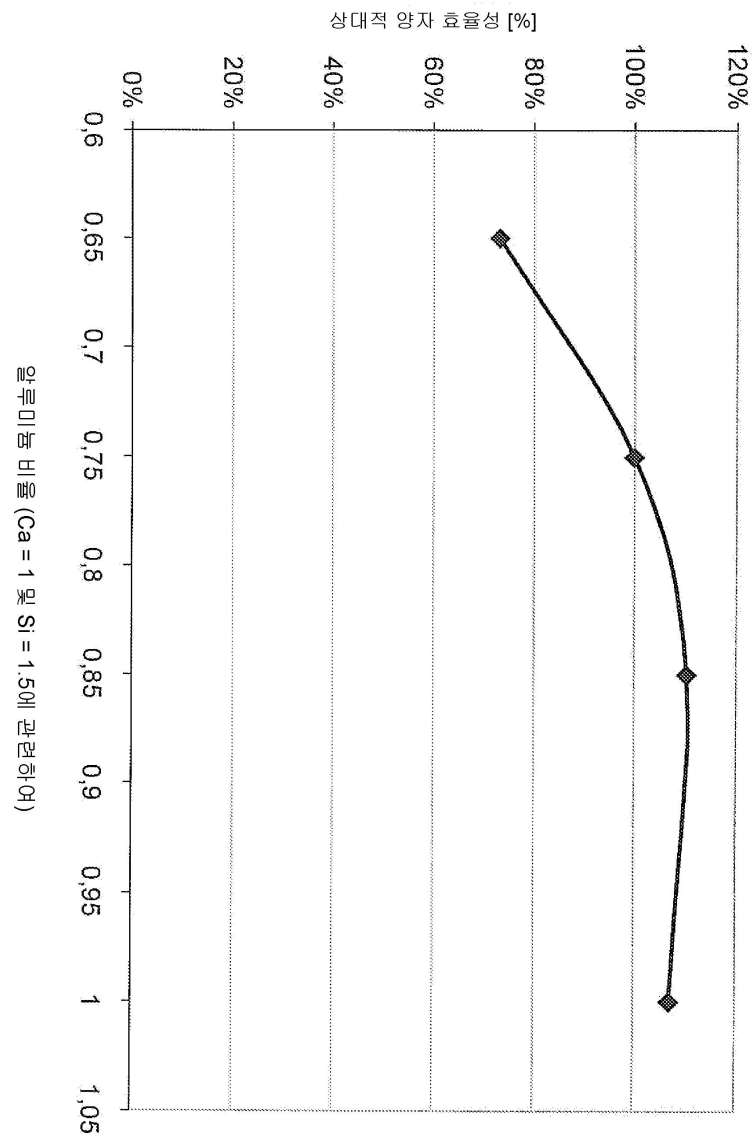
도면3



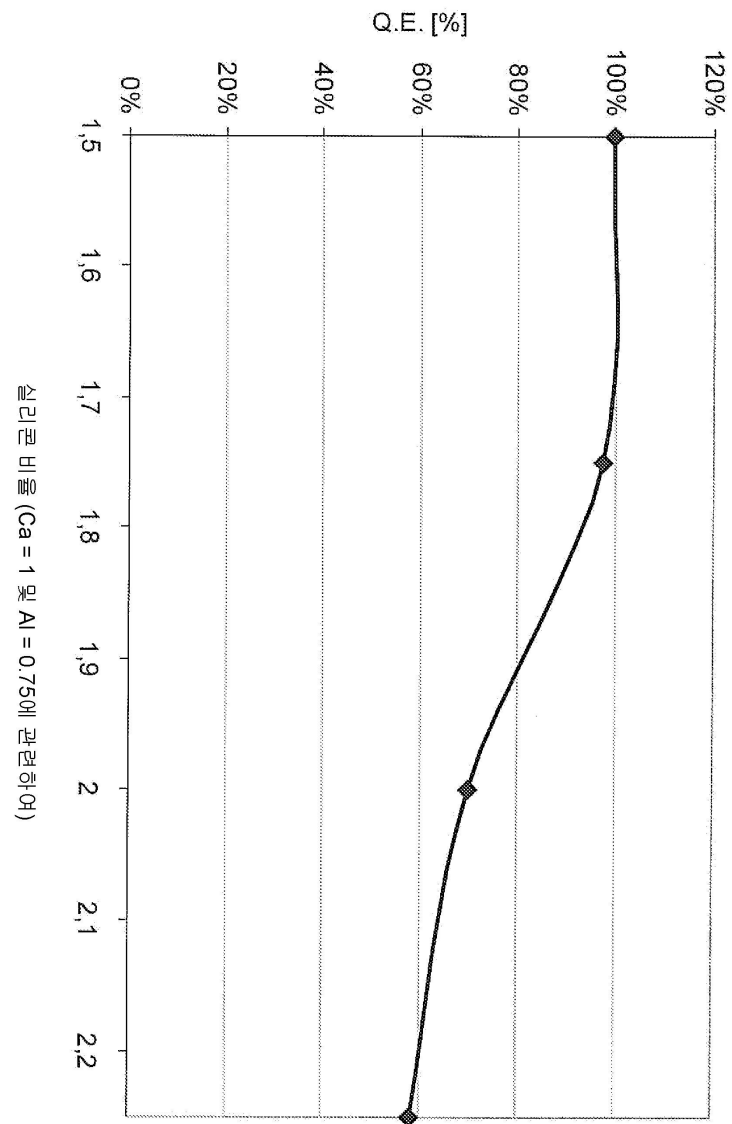
도면4



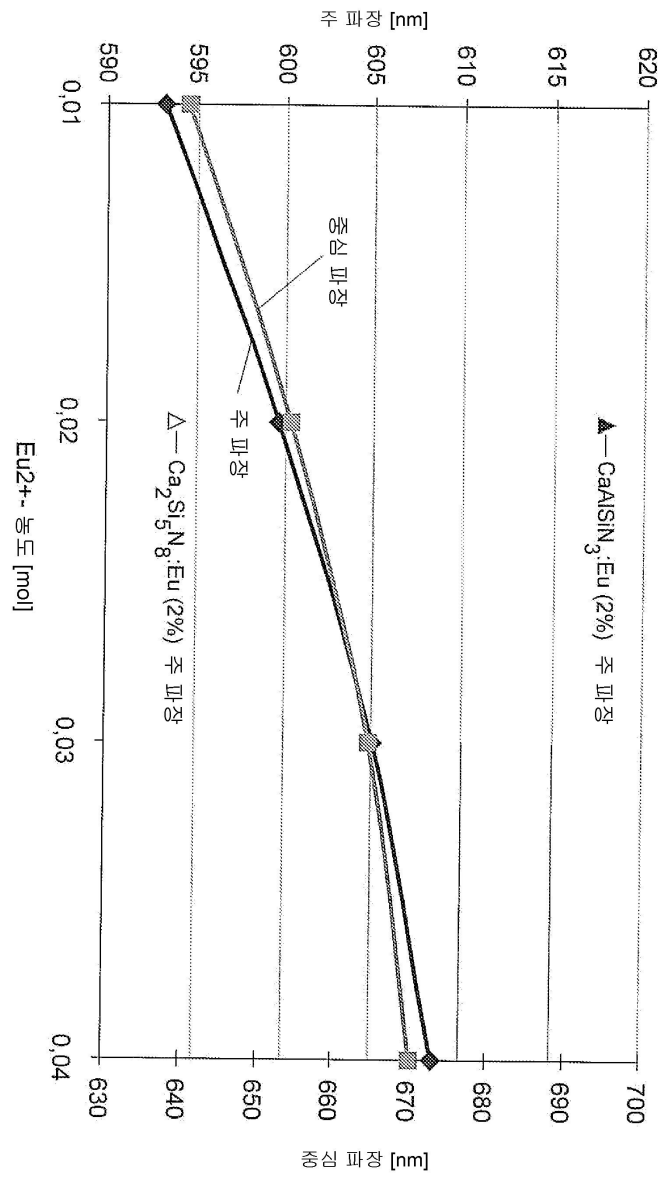
도면5



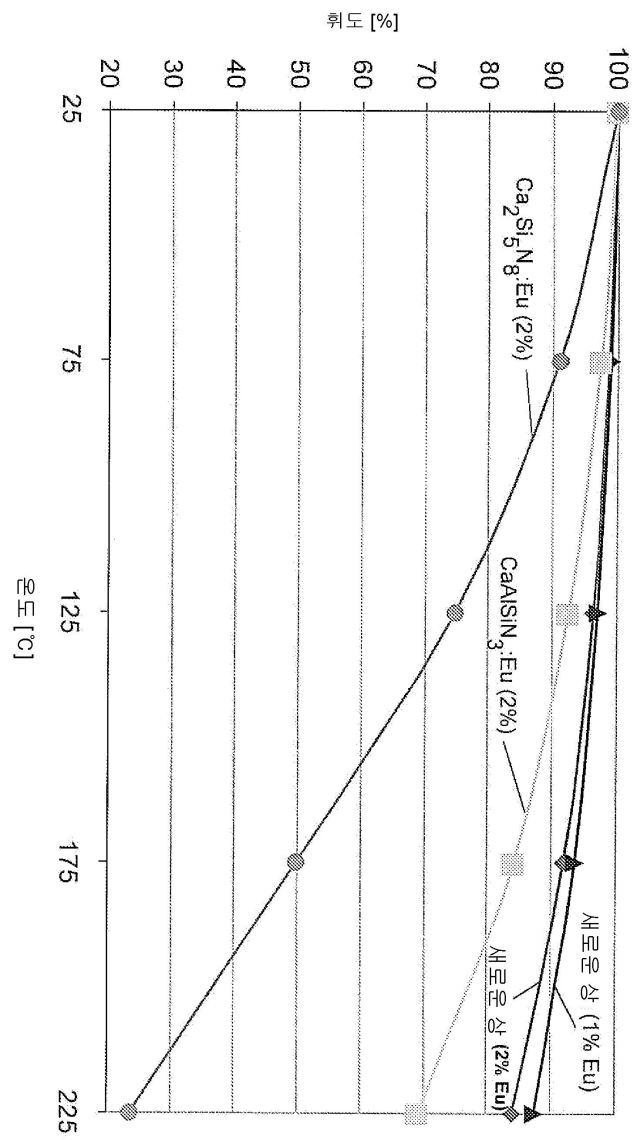
도면6



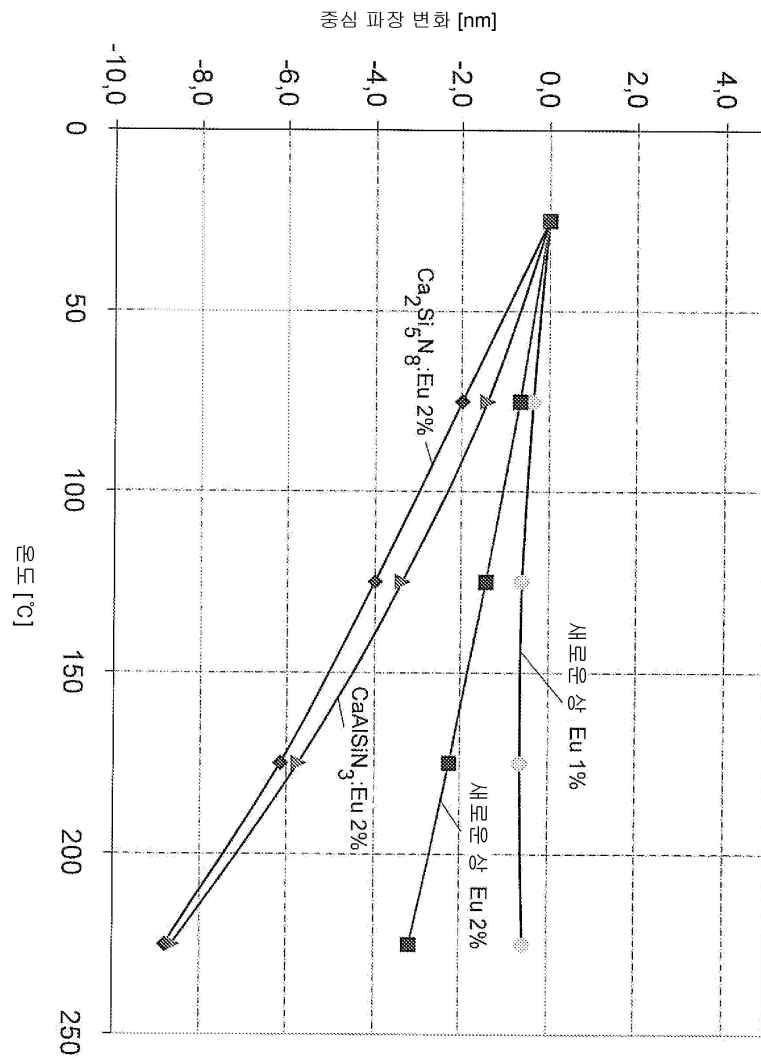
도면7



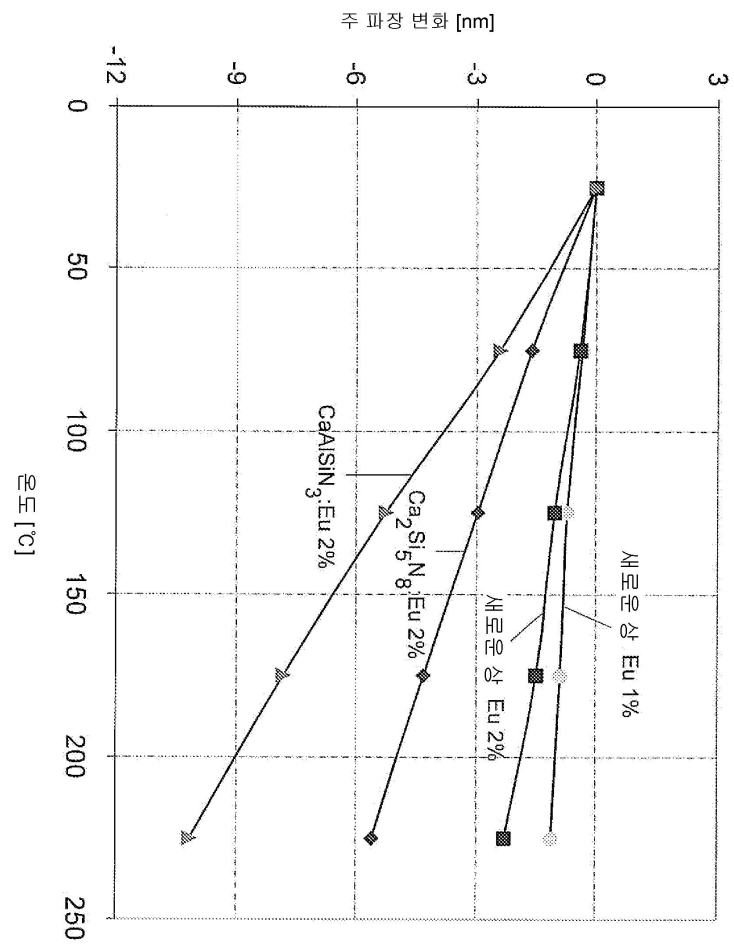
도면8



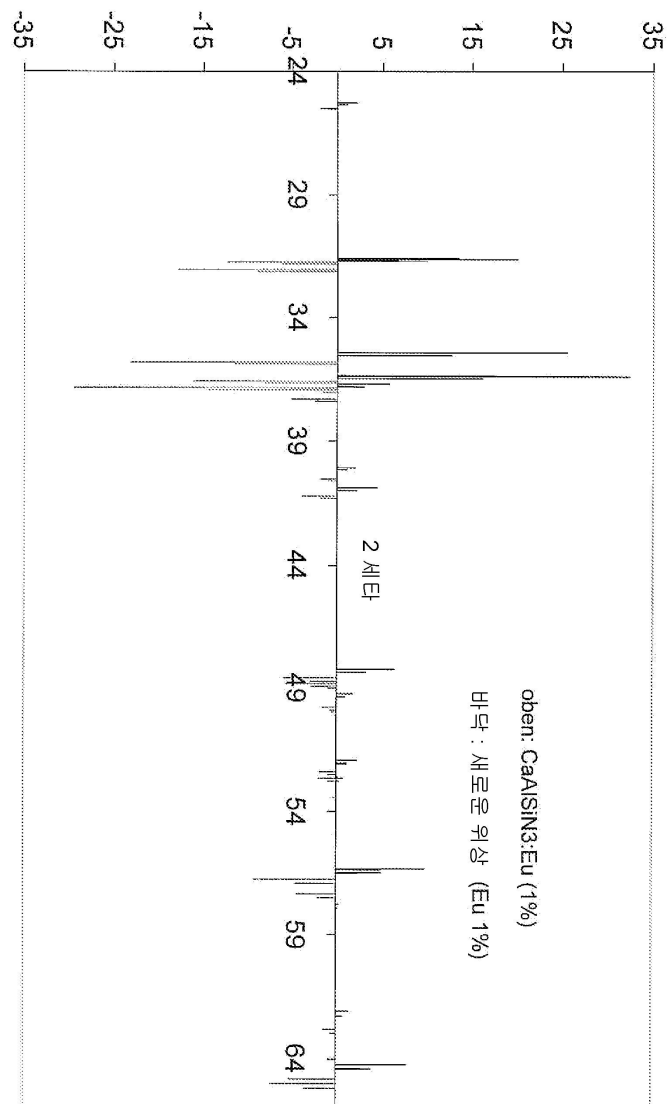
도면9



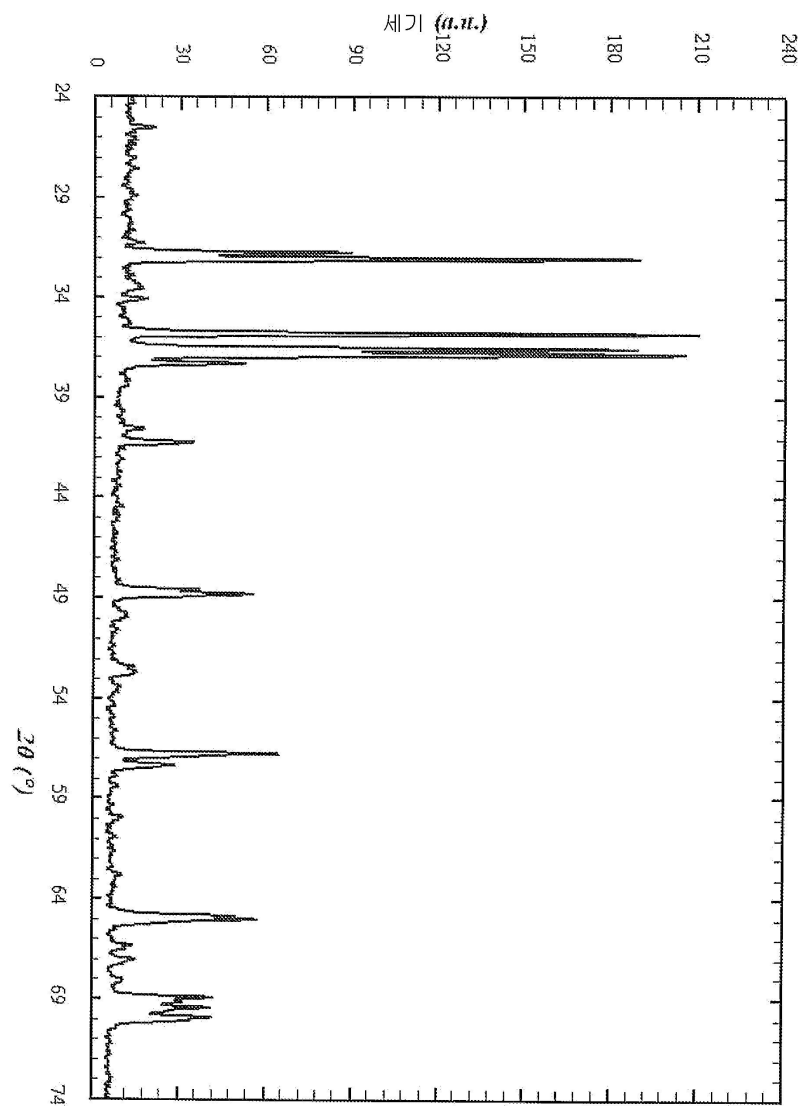
도면10



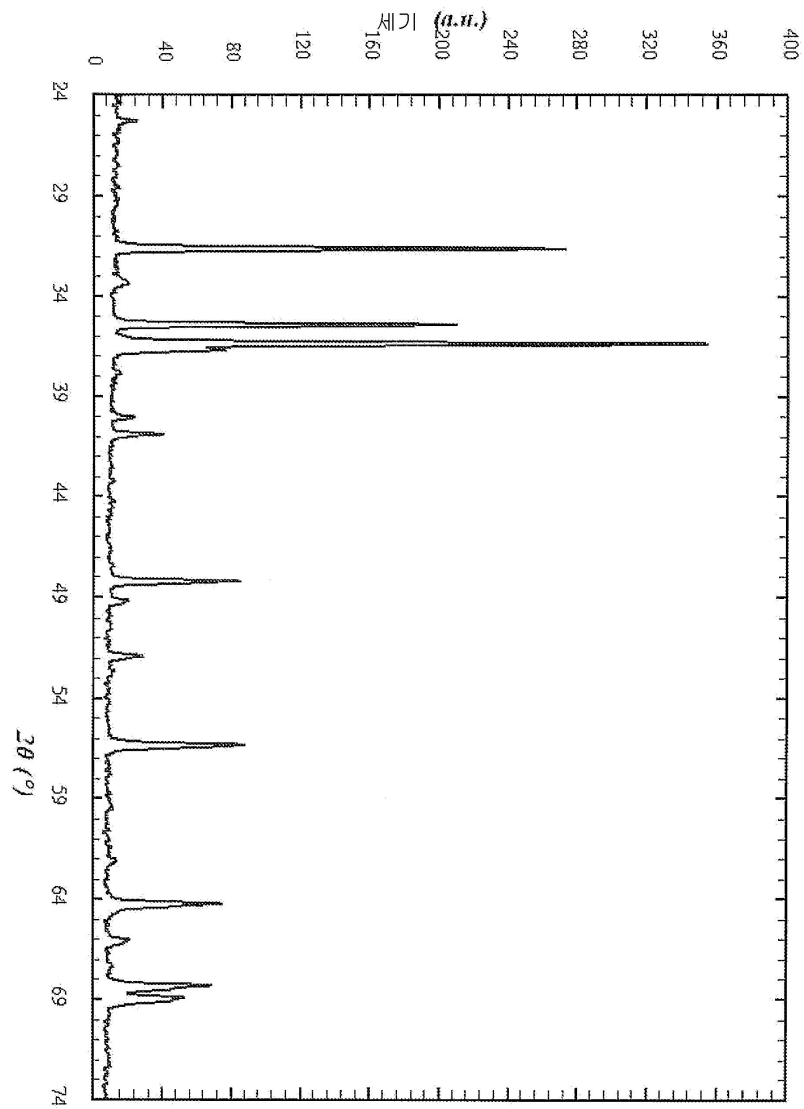
도면11



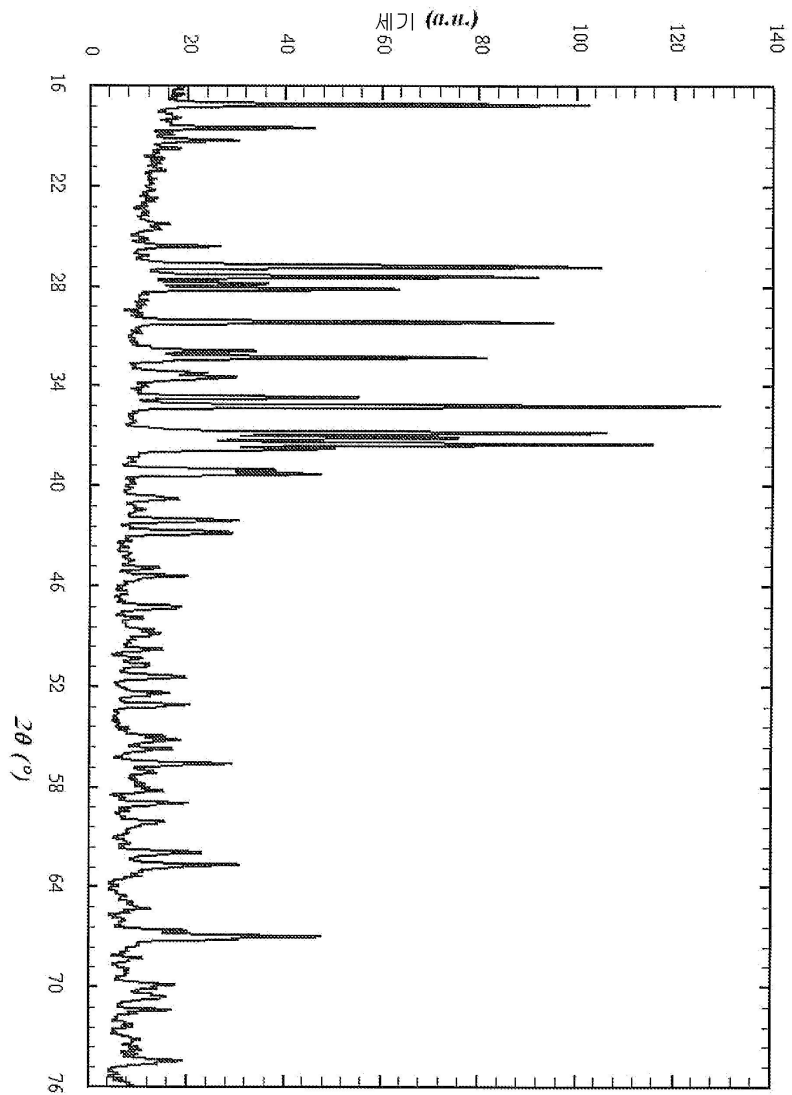
도면12



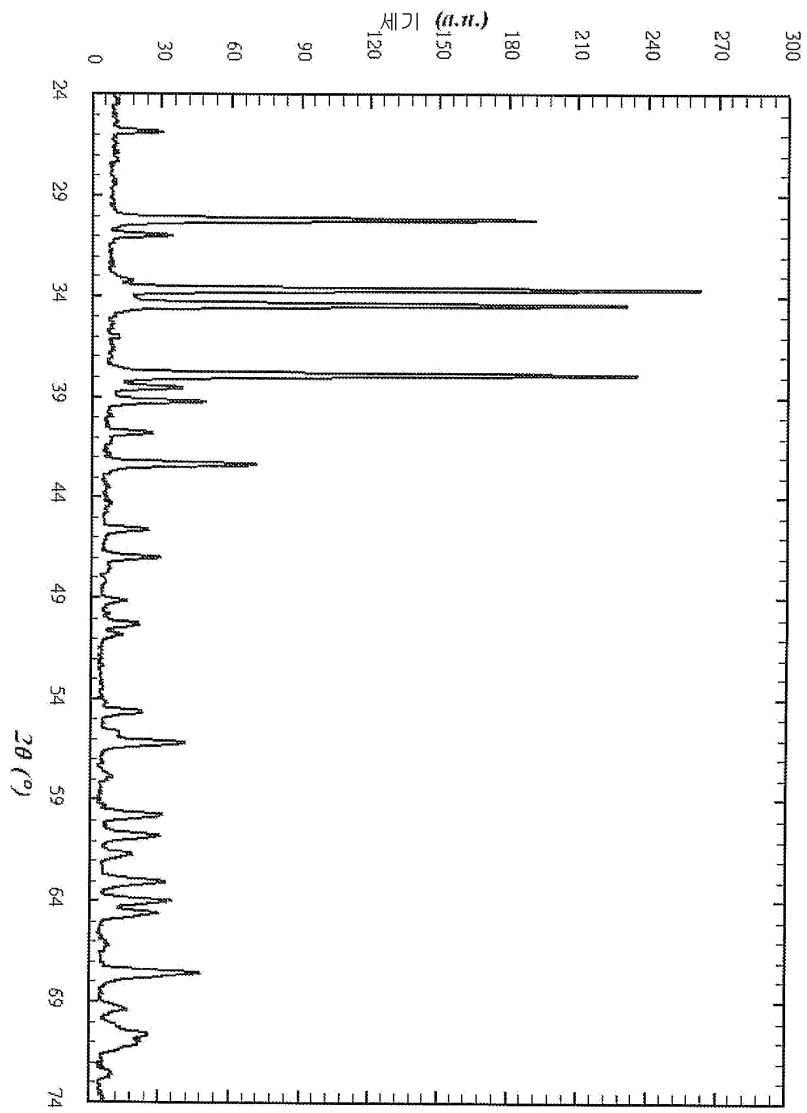
도면13



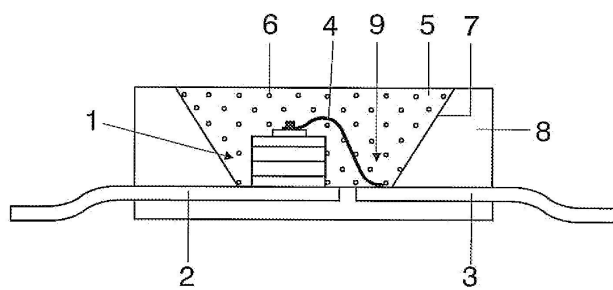
도면14



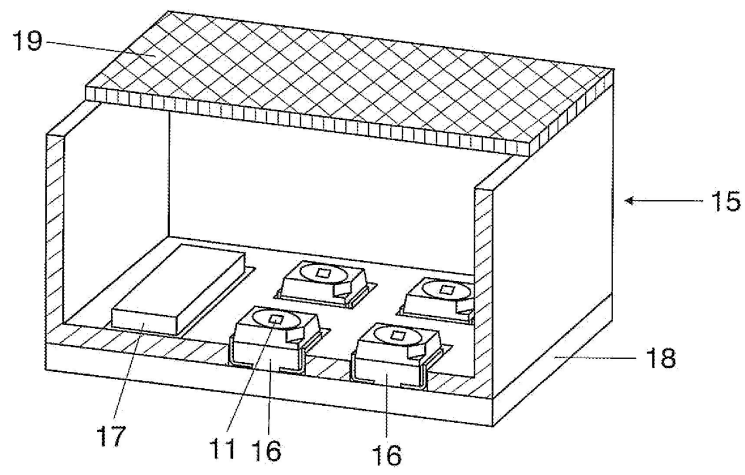
도면15



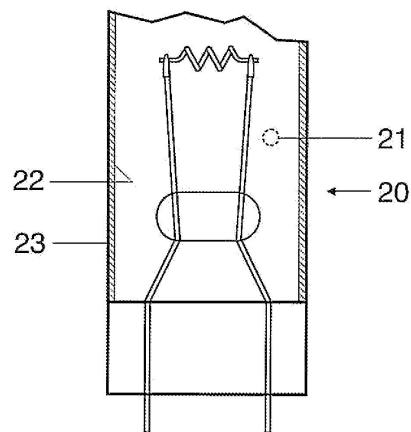
도면16



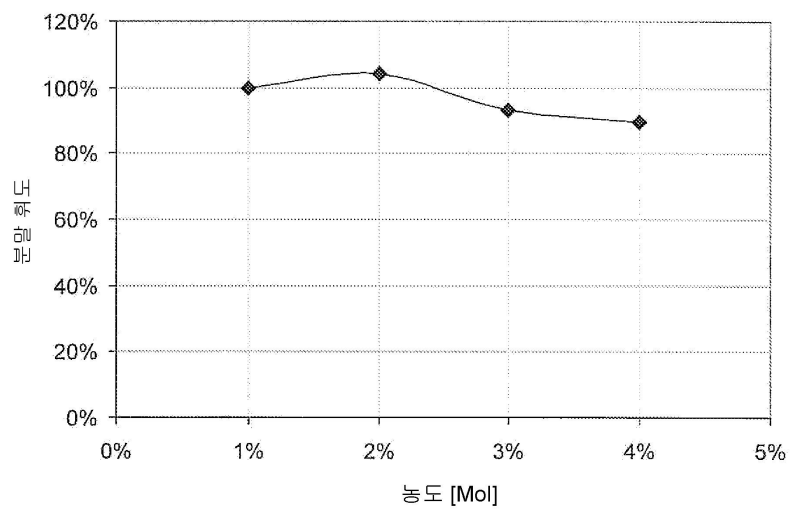
도면17



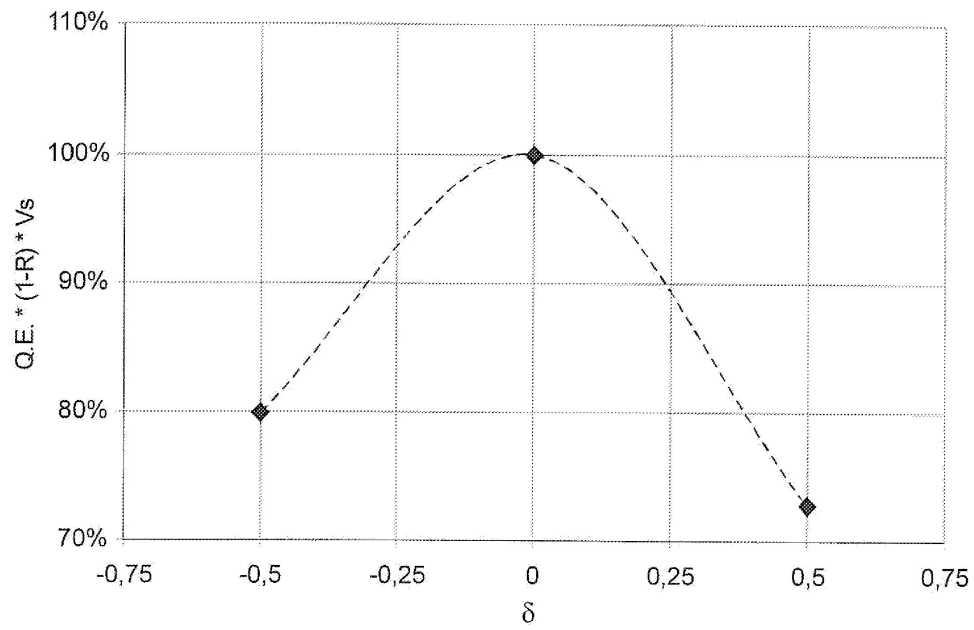
도면18



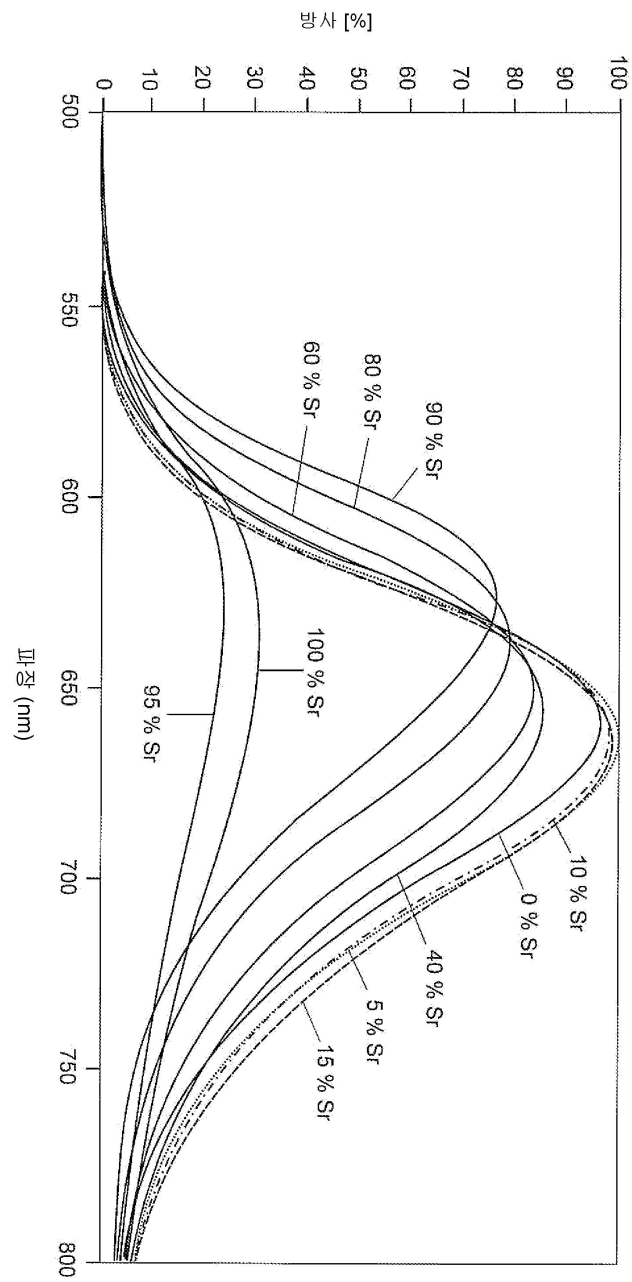
도면19



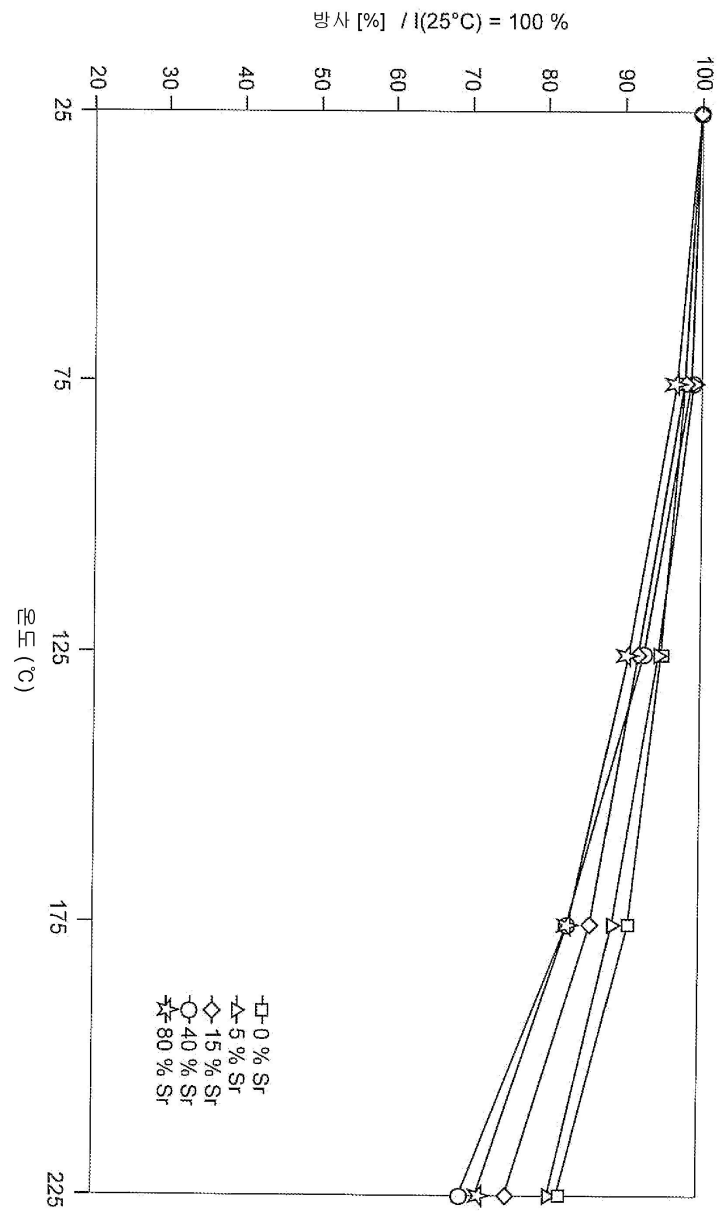
도면20



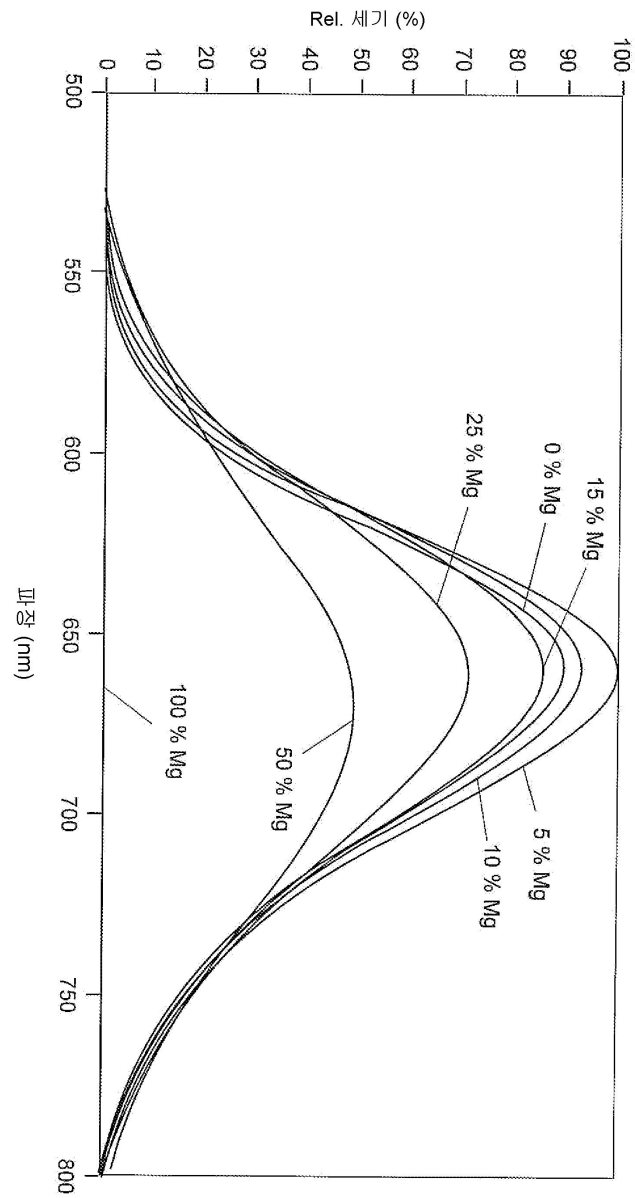
도면21



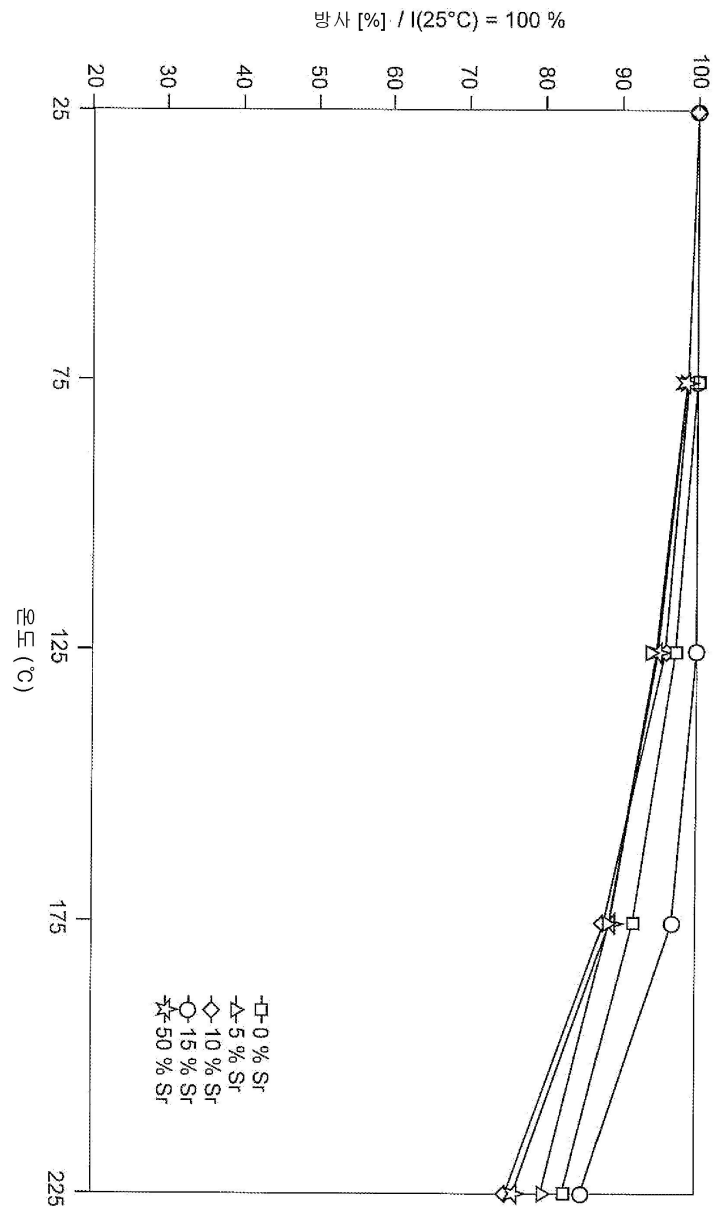
도면22



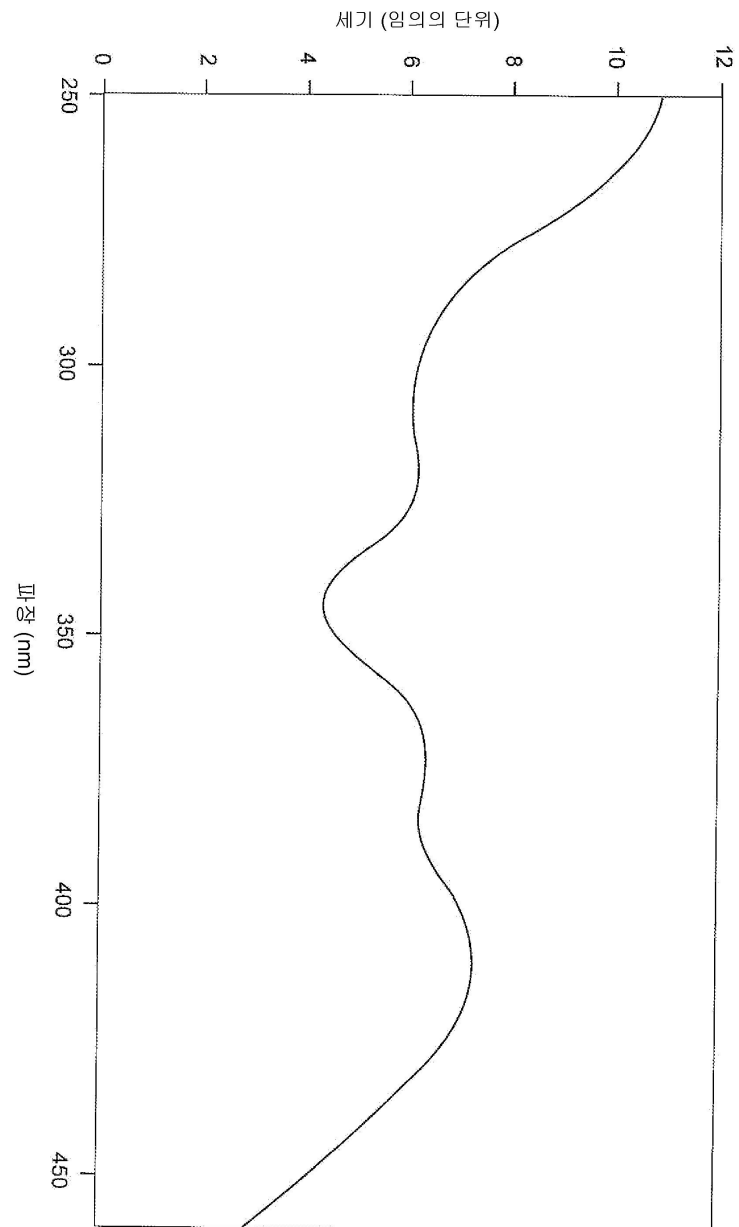
도면23



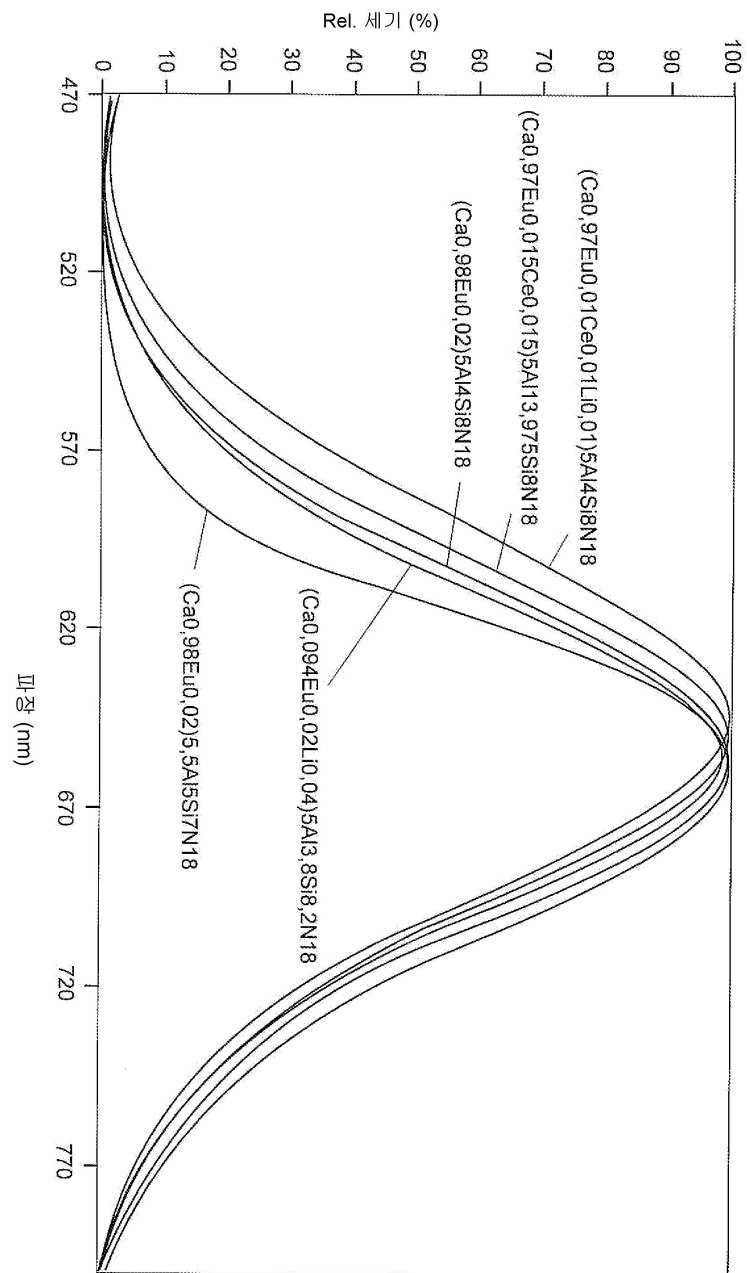
도면24



도면25



도면26



도면27

