(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0008666
(43) 공개일자 2010년01월26일

(51) Int. Cl.
C09K 11/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0069245
(22) 출원일자 2008년07월16일
심사청구일자 2008년07월16일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
고태경
경기도 과천시 중앙동 31번지 주공아파트 137-203
황덕기
서울 금천구 시흥4동 800-9호
(74) 대리인
장한특허법인

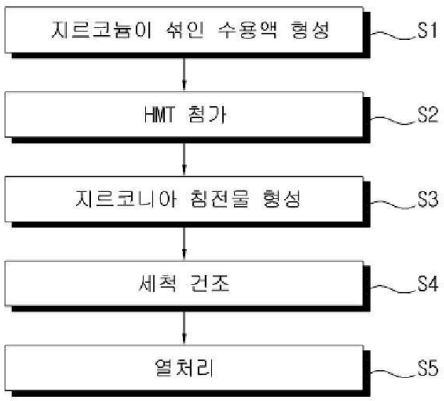
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 백색 발광 지르코니아의 제조방법 및 그 제조방법으로생산된 백색 발광 지르코니아

(57) 요 약

개시된 백색 발광 지르코니아의 제조방법은, 지르코늄(Zr) 금속염을 3차 증류수에 녹여 수용액을 형성하는 단계; 수용액을 가열한 후 침전제인 HMT(hexamethylentetramine)을 첨가하는 단계; 수용액을 교반하여 나노입자 상태의 지르코니아(ZrO_2) 침전물을 형성하는 단계; 지르코니아 침전물을 3차 증류수로 세척한 후 건조하는 단계; 지르코니아 침전물을 열처리하는 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

발광특성을 가지는 단상의 정방정상 결정구조인 백색 발광 지르코니아를 제조하는 방법에 있어서,

지르코늄(Zr) 금속염을 3차 증류수에 녹여 수용액을 형성하는 단계와;

상기 수용액을 가열한 후 침전제인 HMT(hexamethylentetramine)을 첨가하는 단계와;

상기 수용액을 교반하여 나노입자 상태의 지르코니아(ZrO_2) 침전물을 형성하는 단계와;

상기 지르코니아 침전물을 3차 증류수로 세척한 후 건조하는 단계; 및,

상기 지르코니아 침전물을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 지르코니아의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 지르코늄은 상기 3차 증류수에 0.01 mol/dm^3가 되도록 녹인 것을 특징으로 하는 백색 발광 지르코니아의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 HMT는 상기 수용액의 상기 지르코늄에 대한 몰비가 1:2.79가 되도록 첨가된 것을 특징으로 하는 백색 발광 지르코니아의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 수용액은 교반시 60℃를 유지하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 지르코니아의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 지르코니아 침전물의 건조는 100℃의 오븐에서 건조하는 것을 특징으로 하는 백색 발광 지르코니아의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 지르코니아 침전물의 열처리는 400℃에서 10분간 이루어지는 것을 특징으로 하는 백색 발광 지르코니아의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 따라 제조된 백색 발광 지르코니아.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 백색 발광 지르코니아의 제조방법에 관한 것으로서, 백색으로 발광하는 효과를 가지는 백색 발광 지르코니아의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 일반적으로, F-center가 효과적인 광발광 요소로 작용하기 위해서는 대칭도 높은 양자우물을 제공할 수 있는 모체(host material)를 필요로 한다.

<3> 이러한 조건에 적합한 재료로는 이온 결합의 결정구조가 단순한 단상 산화물이다. 단상 산화물은 흔히 F-center를 함유하며, 이러한 F-center는 일종의 전자 한 개를 가지는 양자우물의 역할을 한다.

<4> 그러므로, 외부자극으로 자외선에 의하여 광 발광(photoluminescence) 현상을 일으킬 수 있다.

<5> 광발광 효과는 모체의 에너지 갭에 따라 달라지고, MgO, CeO_2, ZnO와 Y_2O_3 등의 산화물계에서 녹색과 청색의 광발광 현상이 보고되고 있다.

<6> 여기서, 광발광 효과를 가져오는 F-center와 phonon과의 상호작용은 발광 파장영역을 넓게 한다.

<7> 그러므로 F-center에서 주로 나오는 청색광 혹은 녹색광에서 백색광으로 전이가 가능하게 되며, 활성제(active ion)에 따라 발광의 파장대 및 강도도 제어할 수 있게 된다. 즉, F-center의 청색에 양자효율이 낮은 황색광 혹은 적색광을 첨가할 경우, 태양광에 가까운 높은 휘도의 백색광을 구현할 수 있다.

<8> 따라서, 활성제로 치환 가능한 원소를 다양하게 활용하면 단상 산화물에서 F-center에서 유기하는 광발광 특성을 획기적으로 개선하는 것이 가능하게 된다.

<9> 특히, 산화물 중에서 지르코니아는 밴드갭이 넓은 전이금속 산화물로, 치환 원소에 따른 지르코니아의 독특한 전기적 물성은 전기적 중성을 이루기 위해 형성되는 산소 결함에서 유래한다.

<10> 이러한 산소 결함에 전자가 결합된 양태에 따라 밴드갭 내에 존재하는 전자 구속 레벨(trap level)은 다르게 나타난다.

<11> 따라서, 지르코니아는 F-center가 가져오는 광발광 현상을 최적화할 수 있는 모체로써 매우 적합하나, 현재까지 자외선 여기에 의한 지르코니아의 발광현상은 주로 내재된 불순물과 결정구조의 비대칭성(asymmetry)에서만 비롯되고 있다.

<12> 하지만, 지르코니아의 발광 특성은 결함의 종류, 양 및 분포에도 크게 영향을 받는다. 따라서, 지르코니아의 발광 특성을 제어하기 위해서는 F-center와 함께 여러 가지 복합적인 요소를 동시에 고려해야 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<13> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로서, 발광특성이 우수한 백색 발광 지르코니아의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

<14> 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 발광특성을 가지는 단상의 정방정상 결정구조인 백색 발광 지르코니아를 제조하는 방법에 있어서, 지르코늄(Zr) 금속염을 3차 증류수에 녹여 수용액을 형성하는 단계와; 상기 수용액을 가열한 후 침전제인 HMT(hexamethylentetramine)을 첨가하는 단계와; 상기 수용액을 교반하여 나노입자 상태의 지르코니아(ZrO_2) 침전물을 형성하는 단계와; 상기 지르코니아 침전물을 3차 증류수로 세척한 후 건조하는 단계; 및, 상기 지르코니아 침전물을 열처리하는 단계를 포함한다.

<15> 여기서, 상기 지르코늄은 상기 3차 증류수에 0.01 mol/dm^3가 되도록 녹인 것이 바람직하다.

<16> 그리고, 상기 HMT는 상기 수용액의 상기 지르코늄에 대한 몰비가 1:2.79가 되도록 첨가되는 것이 바람직하다.

<17> 또한, 상기 수용액은 교반시 60℃를 유지하는 것이 바람직하다.

<18> 또한, 상기 지르코니아 침전물의 건조는 100℃의 오븐에서 건조하는 것이 바람직하다.

<19> 또한, 상기 지르코니아 침전물의 열처리는 400℃에서 10분간 이루어지는 것이 바람직하다.

<20> 한편, 본 발명에 따른 또 다른 실시예에 의하면, 상기에 기재한 제조 방법을 사용하여 제조한 백색 발광 지르코

니아를 제공한다.

효 과

<21> 본 발명의 백색 발광 지르코니아의 제조방법은, 정방정상의 단결정상 형상을 가지는 나노 입자상태의 지르코니아를 형성되게 하여 고휘도의 백색 빛을 방출될 수 있게 하는 효과를 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<22> 이하 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

<23> 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

<24> 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

<25> 도 1은 본 발명에 의한 바람직한 일실시예에 따른 백색 발광 지르코니아의 제조방법에 대한 순서도이다.

<26> 도시된 바와 같이 본 발명의 백색 발광 지르코니아의 제조방법은, 지르코늄이 섞인 수용액 형성단계(S1), HMT첨가단계(S2), 지르코니아 침전물 형성단계(S3), 세척 건조단계(S4), 열처리단계(S5)를 거친다.

<27> 먼저, 3차 증류수에 금속염으로서 지르코늄(Zr)을 녹인 수용액을 형성하는 단계(S1)를 거치게 된다.

<28> 여기서, 상기 수용액은 상기 지르코늄을 상기 3차 증류수에 0.01 mol/dm^3가 되도록 녹이는 것이 바람직하며, 상기 지르코늄이 0.01 mol/dm^3을 초과하면 침전물의 응집이 심하게 되며, 상기 지르코늄이 0.01 mol/dm^3을 미만이면 이후 침전물 형성이 용이하지 못하게 된다.

<29> 상기 지르코늄이 포함된 수용액을 형성(S1)한 후에는, 상기 수용액에 침전제인 HMT(Hexamethylentetramine)을 첨가하는 단계를 거친다.

<30> 이때, 상기 HMT는 상기 수용액에 포함된 상기 지르코늄에 대한 몰비가 1:2.79가 되도록 첨가하는 것이 바람직하다.

<31> 이러한, 상기 HMT는 이후 상기 수용액의 교반시 상기 지르코늄의 침전을 용이하게 하면서 지르코니아(ZrO_2) 침전물이 형성될 수 있게 하며, 상기 지르코늄 1에 대한 몰비가 2.79를 벗어나면 이후 나노 입자상태의 지르코니아 침전물이 응집되는 문제점이 발생할 수 있다.

<32> 이렇게, 금속염인 상기 지르코늄이 혼합된 상기 수용액에 상기 HMT를 첨가한 후(S2)에는, 나노분체 상태의 지르코니아 침전물(ZrO_2)이 형성될 수 있도록 상기 수용액을 교반기에 넣어 교반하는 단계를 수행한다.(S3)

<33> 이러한, 상기 수용액을 교반시에는 상기 수용액이 60℃를 유지하는 것이 바람직하며, 상기 수용액의 온도가 60℃를 벗어나게 되면 HMT 분해가 빨라져 침전물 생성이 불균질할 수 있다.

<34> 이후, 상기 지르코니아 침전물이 형성되면(S3), 상기 지르코니아 침전물을 세척한 후 건조하는 단계(S4)를 수행한다.

<35> 여기서, 상기 지르코니아 침전물은 3차 증류수로 3 내지 4회 세척한 후, 오븐내에서 100℃로 건조하는 것이 바람직하다.

<36> 이렇게, 상기 지르코니아 침전물을 세척 건조(S4)한 후에는, 상기 지르코니아 침전물을 열처리하는 단계를 수행한다.(S5)

<37> 이때, 상기 지르코니아 침전물은 400℃에서 10분간 이루어지는 것이 바람직하다.

<38> 이러한, 나노분체의 구조를 가지는 상기 지르코니아 침전물의 미세구조 변화를 살펴보면, 도 2와 같다.

<39> 이때, 나노분체의 상기 지르코니아 침전물의 미세구조는 투과형 전자현미경(Transmissioned electron microscope; TEM)을 이용하여 가속전압 200kV하에서 명시야상과 제한시야 회절법으로 관찰하였다.

<40> 즉, 하소온도 400℃까지 입자의 형상은 전반적으로 구형이고, 온도증가에 따라 입도는 건조시 약 40 nm에서 400℃ 10분에서 약 17 nm로 감소된다. 300℃ 30분 하소한 분체의 경우 입자 내에 격자무늬가 관찰되는 것으로 미루어, 이 온도에서 비정질에서 결정화로 전이가 일어나는 것으로 유추할 수 있다. 400℃ 10분간 하소하여 얻은 시료의 고분해능 영상은 도 3에 도시한 바와 같이 입자가 단결정상(정방정상)으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 여기서, 도 3은 왼쪽으로부터 시계방향으로 400℃에서 10분동안 열처리된 지르코니아 나노분체의 TEM사진, 제한시야 회전사진, 그리고 FFT이다.

<41> 이렇게 형성된 나노분체의 상기 지르코니아 침전물에 생성되는 F-center의 양의 EPR분석을 통한 결과는 도 4에 도시한 바와 같다.

<42> 즉, 상온에서 측정한 EPR의 경우 400℃ 10분에서 g값이 2.0041에 해당하는 결함이 관찰되며, 피크의 형태가 등방성이므로 이것은 홀전자를 갖는 F-center인 F^+의 결함에 해당한다. 그리고 F^+의 피크 강도는 400℃ 10분의 시료에서 최대가 되고, 이는 F^+의 결함이 최대임을 나타낸다. 이후 EPR은 변하여 700℃의 시료에서 g-vector의 값은 g_{xx} = 2.0031 g_{yy} = 1.9864 g_{zz} = 1.9765로 구조적 이방성에 기인한 피크가 나타났으나, F^+의 결함은 관찰되지 않았다.

<43> 도 5는 상온에서 여기광을 325 nm로 하여 PL을 측정한 결과를 나타낸 스펙트라이다.

<44> 열처리전 시료에서는 PL 특성이 낮은 반면, 열처리 온도가 증가하여 결정화가 일어남에 따라 PL 특성이 점차 증가한다. 400℃ 10분에서 PL 강도는 최대가 되고, 이후 PL 강도는 감소한다. 이 결과는 EPR의 결과와 잘 일치하는 것으로 F^+-center가 PL 특성을 좌우하는 주 인자로 작용한다고 볼 수 있다. 또한, 열처리 조건에 따라 최대 발광 파장은 변하게 된다. 비정질 상에서 결정질로 변하면서 최대 강도를 갖는 파장은 440 nm에서 462 nm로 약 22 nm정도 적색전이 된다.

<45> 즉, 열처리 온도 및 시간이 증가함에 따라 최대 강도를 나타내는 발광 파장대는 이동하지 않았으나 PL 강도는 점점 줄어들게 된다. 이는 Frank-Gondon 원리에 의해 phonon에 의한 파장 전이와 확장이 400℃ 10분에서 최대가 됨을 나타낸다.

<46> 도 6은 400℃ 10분간 열처리한 지르코니아 침전물의 CIE좌표이고, 도 6은 400℃ 10분간 열처리한 지르코니아 침전물의 레이저 광원 제거 후 시간에 따른 광발광 특성의 변화를 나타낸 사진이다.

<47> 도 6과 같이, 400℃에서 10분간 열처리된 시료의 발광스펙트럼에 대해 표준 데이터를 이용하여 도출된 CIE 색좌표 값을 살펴보면, 계산한 색 좌표 값은 x = 0.23 y = 0.28이었고, 도 6의 색도계에 좌표 위치가 표시된다.

<48> 또한 도 7과 같이, 같은 시료에서 광 여기 후 여기 광을 제거한 후 시간에 따른 색의 변화를 살펴보면, 여기 광을 조사하는 동안 백색의 발광이 나타나고, 광 제거 후 녹색의 잔광이 나타나서 약 0.18초 가량 지속된다.

<49> 도 8은 400℃에서 10분간 열처리한 지르코니아 침전물과 상용화된 형광체들과의 광발광 강도를 비교한 그래프이다.

<50> 인가된 여기 파장이 325 nm로 동일할 경우, 상용화된 3개(A,B,C)의 형광체는 모두 450 nm를 중심으로 좁은 파장영역에서 예리하게 발광한다.

<51> 이때, "A"의 형광체 발광강도가 가장 높게 나타나며, 400℃ 10분간 열처리한 분체의 발광중심과 강도는 "A" 것과 유사하지만, 340 nm에서부터 680 nm에 이르기까지 넓은 파장영역에서 스펙트럼을 형성한다. 즉 F-center와 phonon의 결합이 파장 전이와 확장을 발생하는 것으로 판단된다. 이와 같은 결과를 통해 제조된 지르코니아 나노분체의 발광특성은 매우 우수하고, 산업적 응용 가능성이 높다고 볼 수 있다.

<52> 이같이, 본 발명의 백색 발광 지르코니아 제조방법에 따라 제조된 나노 입자상태의 지르코니아는, 침전제로 사용한 HMT와 지르코늄(Zr)이온과의 적정비율에서 지르코니아 나노입자의 응집이 가장 낮으면서, 열처리시 지르코니아 입자는 400℃에서 17 nm 크기의 구형으로 결정화되고, 각 입자들은 정방정상의 단결정상으로 존재하게 된다.

<53> 이러한 결정화 온도에서 지르코니아 나노입자는 고휘도의 백색 빛을 방출하게 되며, EPR 측정결과 F-center의 양이 가장 많아지는 온도와 일치하게 된다. 여기서 F-center의 양은 결정화 온도 이상에서 상전이에 수반하여 급격하게 감소하고, PL 강도가 낮아진다. 지르코니아 나노입자의 광발광 강도는 상용화된 형광체 중에서 6500K

와 유사한 정도의 효과를 발현하게 된다.

<54> 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면의 간단한 설명

<55> 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 백색 발광 지르코니아의 제조방법을 나타낸 순서도,

<56> 도 2는 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 구조를 가지는 지르코니아 침전물의 열처리 온도에 따른 미세구조 변화를 나타낸 TEM 사진,

<57> 도 3은 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 지르코니아 침전물의 고분해능 사진,

<58> 도 4는 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 지르코니아 침전물에 생성되는 F-center의 양의 EPR분석을 통한 결과 그래프,

<59> 도 5는 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 지르코니아 침전물을 상온에서 여기광을 325 nm로 하여 PL을 측정한 결과를 나타낸 스펙트라,

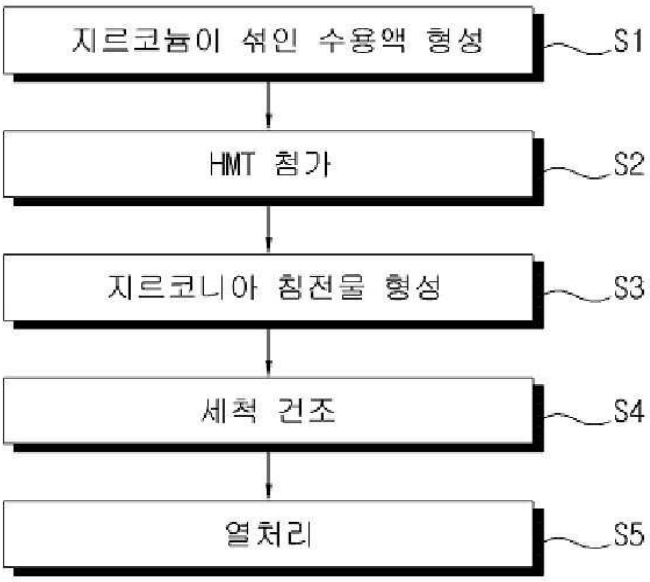
<60> 도 6은 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 지르코니아 침전물의 발광스펙트럼에 대해 표준 데이터를 이용하여 도출된 CIE 색 좌표 값을 나타낸 사진,

<61> 도 7은 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 지르코니아 침전물에 광 여기 후 여기 광을 제거한 후 시간에 따른 색의 변화를 나타낸 사진,

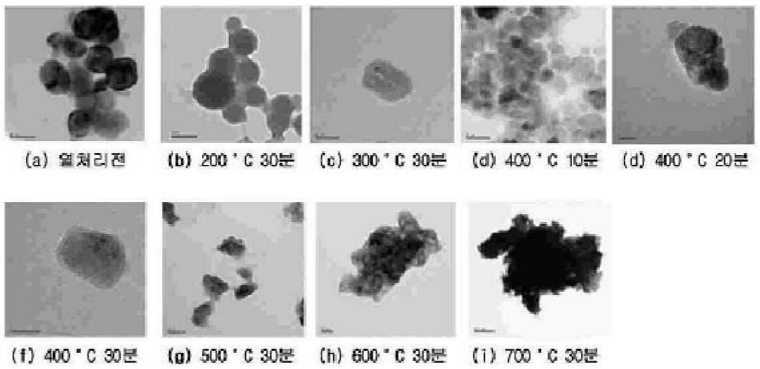
<62> 도 8은 본 발명에 의해 제조된 나노분체의 지르코니아 침전물의 상용화된 형광체들과의 광발광 강도를 비교한 그래프이다.

도면

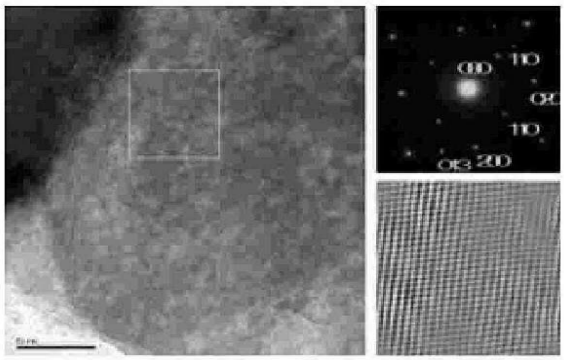
도면1



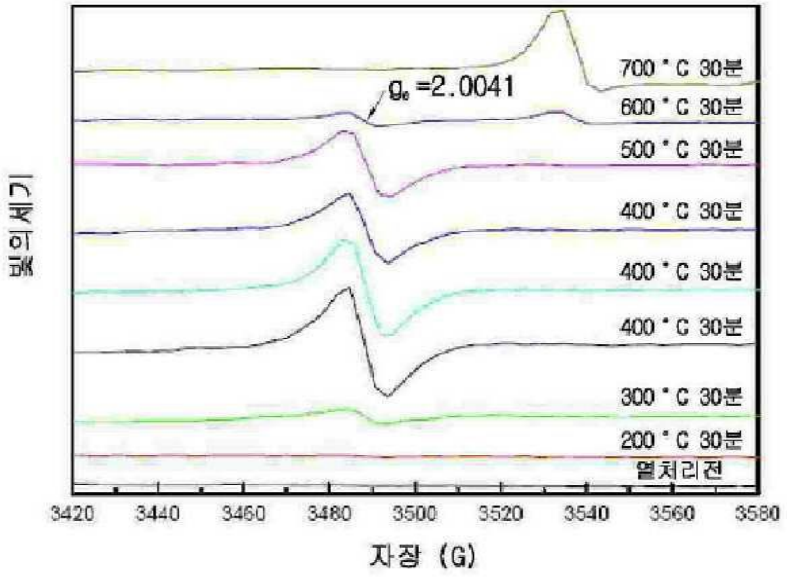
도면2


(a) 열처리전
(b) 200 ° C 30분
(c) 300 ° C 30분
(d) 400 ° C 10분
(d) 400 ° C 20분
(f) 400 ° C 30분
(g) 500 ° C 30분
(h) 600 ° C 30분
(i) 700 ° C 30분

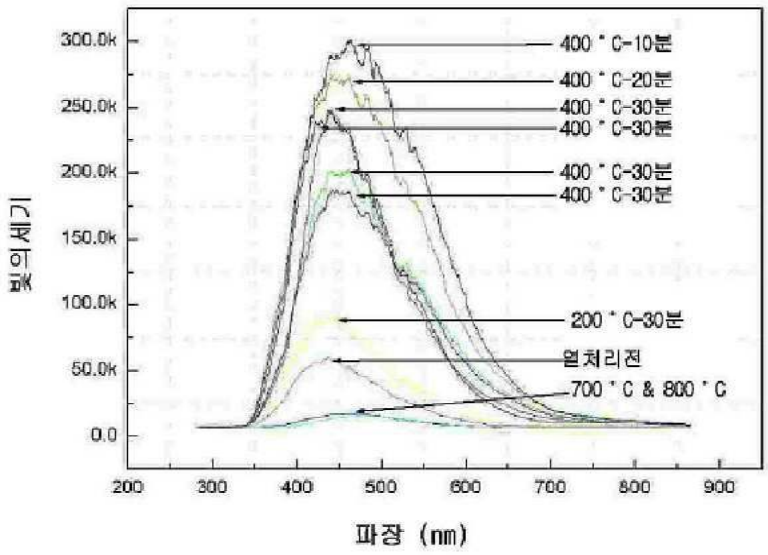
도면3



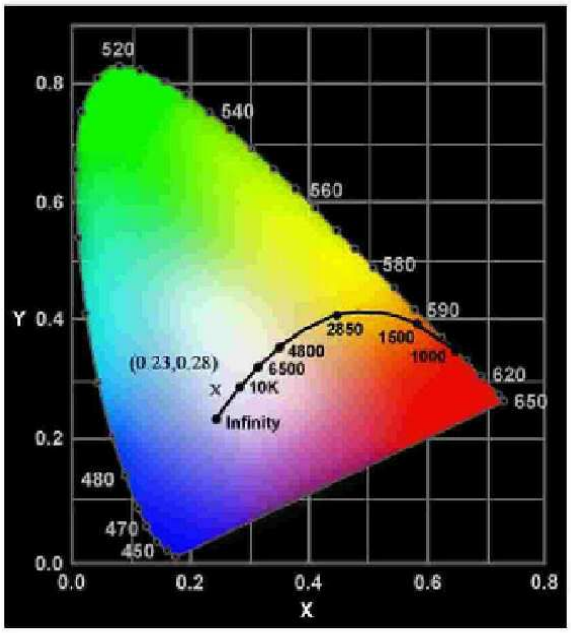
도면4


g_e =2.0041
700 ° C 30분
600 ° C 30분
500 ° C 30분
400 ° C 30분
400 ° C 30분
400 ° C 30분
300 ° C 30분
200 ° C 30분
열처리전
흡수세기
3420
3440
3460
3480
3500
3520
3540
3560
3580
자장 (G)

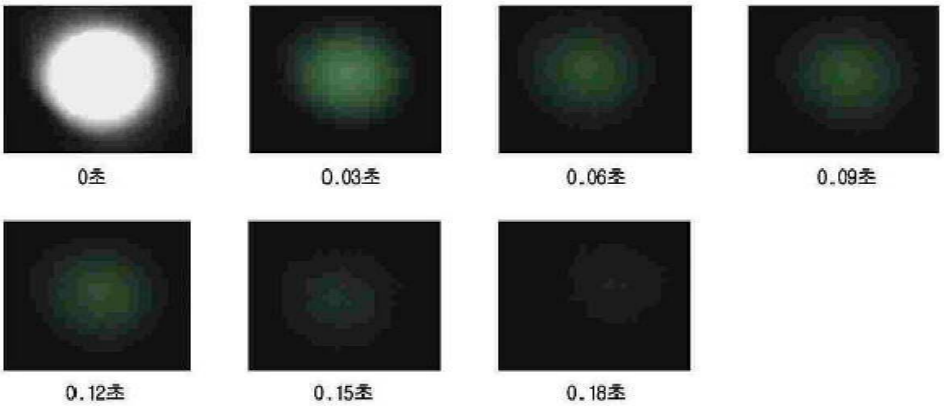
도면5


300.0k
250.0k
200.0k
150.0k
100.0k
50.0k
0.0
빛의세기
200
300
400
500
600
700
800
900
파장 (nm)
400 ° C-10분
400 ° C-20분
400 ° C-30분
400 ° C-30분
400 ° C-30분
400 ° C-30분
200 ° C-30분
열처리전
700 ° C & 800 ° C

도면6


520
540
560
580
590
620
650
480
470
450
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
Y
X
2850
1500
1000
4800
6500
10K
Infinity
(0.23,0.28)

도면7



도면8

