

# **그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용 기술 개발**

(Light Conversion Nano Ultra Particle Manufacture and Application Technology  
Development use of Greenhouse Film)

## **협동: 광전환소재 분산 그린하우스 필름 개발**

(Light conversion nano particle dispersion green house film  
development)

(주)존인피니티

농림수산식품부

## 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용 기술 개발”  
과제 (세부과제 “광전변환소재 분산 그린하우스 필름 개발”)의 보고서로 제출합니  
다.

2011. 06. 24.

주관연구기관명	:	(주)존인피니티 기술연구소
주관연구책임자	:	조 인 철
세부연구책임자	:	조 인 철
연 구 원	:	최 명 흥
”	:	박 천 용
”	:	김 진 규
”	:	민 들 레
협동연구기관명	:	선진쏘닉테크 기술연구소
협동연구책임자	:	조 국 환
연 구 원	:	최 광 수
”	:	정 석 준
”	:	김 환 진
위탁연구기관명	:	한국과학기술원
위탁연구책임자	:	조 성 오
위탁연구기관명	:	원광대학교
위탁연구책임자	:	배 종 향

## 요 약 문

### I. 제 목

그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용 기술 개발

### II. 연구개발의 목적 및 필요성

2006년도 한미 FTA체결 협상에 따른 농업 생산성을 미국 등 선진국보다 경쟁력을 확보하여야 하는 시급성이 대두되고 있는 실정이다.

국내의 경우는 사계절이 뚜렷하여 겨울철의 농작물, 원예 등의 생산이 비닐하우스 재배로 에너지비용의 증대로 생산 단가의 증가로 경쟁력이 취약한 실정이다.

비닐하우스 및 유리하우스 농작물 재배시 난방비를 약 10%절감하고, 식물 성장속도를 10%이상 향상 시킬 수 있는 장점이 있어, 농업 선진국인 이스라엘, 네덜란드 등에서 실제 적용되고 있는 실정이다.

또한 러시아에서 혹한기의 식물재배 시 에너지절감과 성장속도를 향상 시킬 목적으로 활발하게 연구개발 되어 상용화 되고 있는 상황이다.

국내의 경우는 고려대학교, 화학연구원에서 관련 기초연구를 수행하고 있는 수준으로 광전환 나노 Phosphor는 전량 수입되고 있는 실정으로 고가이다.

현재 에너지절약형 그린하우스용 필름은 전무한 상황으로 국내 농업의 경쟁력을 확보하기 위하여는 나노 광변환소재의 국산화와 그린하우스용 필름의 상업적 생산이 절실하며 초기에는 생산단가의 일부 보조로 농업에 적극적으로 보급할 필요성이 절실한 실정이다.

본 연구는 광변환 그린하우스 필름용 광 활성을 가지는 무기첨가제 및 이를 함유하는 그린하우스 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 광 스펙트럼의 자외선(Ultra Violet) 영역을 식물성장에 유용한 적색광(Infrared)스펙트럼 영역으로 광변환시키고, 이러한 능력을 장시간 지속할 수 있는 광변환 나노소재와 이를 이용한 그린하우스 필름 개발에 대한 것이다. 본 연구는 같이 태양광선의 자외선(200-400nm)을 400-500nm 및 600-650nm 적색 가시광선으로 광전환시키는 무기포스포 나노입자를 수열합성법을 이용한 대량 생산 원천기술을 개발 할 시, 겨울철 그린하우스의 실내온도를 3~5℃의 상승효과를 낼 수 있으며 비닐하우스의 난방비를 절약할 수 있는 핵심소재로 응용될 수 있다. 따라서 수열합성법을 통한 무기 형광체 합성 기술은 초미립자 무기발광소재를 제조하는 원천기술을 개발하고 농업용 그린하우스에 적용함으로써, 상용화를 촉진 할 수 있는 획기적인 연구개발 기술이다.

### Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

1차년도 : Sol-Gel법을 이용한 나노 광변환소재 합성

- 실험실 규모 나노크기의 광변환 소재 제조 수열합성공정 개발
- 입자크기제어 및 잔광 특성 유지를 위한 첨가제 연구
- 최적의 광변환 특성을 갖는 반응 조건 확립

2차년도 : 광변환 나노 미립자의 분산 결정화 기술개발

- 실험실 규모 나노크기의 광변환 소재 제조 수열합성공정 개발
- 최적의 광변환 특성을 갖는 반응 조건 확립
- 고분산성 광변환나노소재 첨가량별 마스터 펠렛 시편제조
- 고분산성 필름 시편 제조

3차년도 : Pilot 광변환소재 첨가 그린하우스 필름 시제품 생산

- 광변환 소재 분산 그린하우스 필름 개발
- 현장실험을 통한 필름의 광변환 특성 및 작물에 대한 실증실험
- 광변환 소재 및 필름 광학특성 평가
- 그린하우스필름 Pilot생산 품질특성 평가
- 광변환효과에 의한 에너지절감 및 작물성장효과 실증분석.

### Ⅳ. 연구개발결과

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ 의 조성비를 갖는 나노크기의 무기형광체를 졸-겔 합성법으로 제조하였다.

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$  조성 Phosphors는 20nm 이하의 나노크기의 입자들이 형성되어 있음을 TEM 조직 관찰로 나노입자크기 대부분 20nm이하로 석출되고 있었다. 상기 조성물중 Red Phosphor  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ 와 Blue Phosphor인  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ 를 2:1비율로 혼합하여 형광체분말 첨가량별 0.1-0.2wt%첨가한 LDPE비닐의 형광세기를 측정하였다. 광전환 특성은 PL(Photoluminescence Analyser)측정결과 200-400nm의 단파장이 400-600nm 장파장으로 변환되는 것을 확인하였다. 이러한 나노입자를 필름상에 0.1wt%, 0.15wt%, 0.2wt%첨가하여 형광세기를 측정한 결과 광투광도가 80%이상으로 나타났다. 첨가량이 증가할수록 형광세기가 증가하는 경향으로 분

석되었다. SEM, TEM, XRD, PL 분석장비를 이용하여 연구결과를 도출하였다. 최종적으로 광전변환 기능을 갖는 무기형광체 나노입자를 생산하여 농업용 비닐을 전문으로 생산하는 (주)일신화학공업(주)에 의뢰하여 생산 공정에 투입하여 양산화 시험을 하여 외피두께 0.08mm, 넓이 550cm, 길이 100mm, 내피두께 0.07mm, 넓이 450cm, 길이 98m를 생산하여 농업용 필름으로 그린하우스에 적용하여 원광대학교 생명자원과학대에서 딸기를 재배하여 성장속도, 수확량, 온도상승효과를 실장 시험하여 모니터링한 결과 우수한 특성을 나타내고 있다.

## V. 연구성과 및 성과활용 계획

- 새로운 광전환 초미립자 무기포스포 합성기술 확보
  - 기존 고온하성법 기술에 비해 합성절차가 간단하며 생산속도가 빠름
  - 현재 기술로 어려웠던 초미립자 무기포스포 물질 양산화기술 개발
  - 무기 형광 물질 이용 기술 향상
- 관련 산업계 기술 수준 향상
  - 희토류금속산화물을 이용한 초미립자 광전환물질을 제조하는 기술을 개발하여 산업전반에 응용함으로써 기술수준 향상 도모
- 새로운 첨단 복합 연구 분야 개척 및 관련 인력양성
  - 새로운 고효율 광전환 무기형광물질 개발
  - 광전환 나노소재/첨단재료 등의 분야가 복합된 새로운 연구 분야 개척
  - 새로운 연구 분야에서의 인력양성
- 다양한 산업 분야에의 응용
  - 도료산업, 접착제산업, 섬유산업, 정밀화학산업, 전기전자산업, 자동차산업 및 금속산업 등 무기형광 나노분말 등의 기능성을 부여하는 다양한 용도로 산업 전반에 걸쳐서 다양하게 응용
  - 무기형광체의 조성기술은 미국, 일본, 유럽 선진국에서 특허화하여 종래의 화학 합성법으로는 조성물 특허가 매우 어려운 상황으로 본 연구에 의한 무기형광체의 제조기술을 상용화시 기술자립도에 크게 기여할 것으로 예상된다.
- 무기형광체(Inorganic Phosphors) 나노소재 시장의 충족

# S U M M A R Y

## I. Title

### **Light Conversion Nano Particle Manufacture and Application Technology Development use of Greenhouse Film**

## II. Purpose and Demand of R&D

Manufacturing technique for nano-sized inorganic phosphors using Hydro-thermal Synthetic Method

- Phosphors particle Size : <100nm
- Efficiency of light conversion(UV  $\lambda = 280\sim 400\text{nm}$ : >80%
- Accumulated Intensity:45Cd/m<sup>2</sup>
- Brightness of Radiation:>180%

## III. Details of R&D

Nano-sized emitting phosphors in a film for vinyl plastic hothouse can change ultraviolet rays into infrared rays.

In present, both of red emitting phosphors,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  and blue emitting phosphors,  $\text{Y}_2\text{SiO}_3:\text{Ce}$  are widely used in the film. They have a problem which in homogeneous and micro-size particles. There are several methods to fabricate inorganic phosphors like gas-phase and liquid-spray methods. Since the gas-phase and liquid-spray have the problems such as low-productivity and poor-quality controlling, most of oxide phosphors for lamp and informative, so called hydro-thermal synthetic method, and characterization of them were carried out in this study.

- Sol gel Process to precursors of various rare-earth metals and nano-sized particles analyses.
- Particle size control by variable factors of **electron beam** and effect of additives.
- Optimum reaction condition of light conversion and evaluation of properties.

#### IV. Application of R&D result

Utilizing techniques of inorganic phosphors by electron beams can be saved the energy for manufacturing film for vinyl plastic hothouse.

- 1) Step-up of the yields and improvement of quality of fruit, increasement of income due to shortening of production time.
- 2) More than 10% reduction of heating expenses due to effect of 3~5°C in a film for vinyl hothouse in winter.
- 3) Domestic production of nano-sized phosphors.
- 4) Strengthen the competitiveness of our farm production against FTA

## C O N T E N T S

Chapter 1 Outline of R&D .....	11
Chapter 2 Importance of R&D .....	12
1. Technical importance .....	12
2. Economic importance .....	14
3. Social importance .....	15
Chapter 2 Domestic/foreign situation of technical development .....	17
Clause 1 Foreign situation .....	17
Clause 2 Domestic situation .....	18
Clause 3 Fragility of current technology .....	20
Clause 4 Prospect .....	21
Clause 5 Possibility of buying technology instead of R&D .....	21
Clause 6 Contents and results of R&D .....	22
Chapter 4 Goal and achievement of R&D .....	26
Clause 1 Final goal .....	26
Clause 2 Step goal and degree of achievement .....	27
Clause 3 Contents and results of R&D .....	28
Clause 4 Activities of each researcherI .....	121
Clause 5 Publication of SCI journal paper .....	121
Clause 6 Self evaluation and discussion of R&D .....	137
1. Goal and degree of achievement .....	137
가. Final goal .....	137
나. Step goal and degree of achievement .....	137
2. Self evaluation degree of achievement .....	138
Chapter 5 Application of R&D results .....	141
Chapter 6 Performances .....	143
가. Table of performances .....	143
나. Presentation and publication of papers .....	144
다. Patent pending and registration .....	144
Chapter 7 Foreign technical information obtained during R&D .....	146
Clause 1 Investigation of similar research case .....	146
1. Foreign case .....	146
2. Domestic case .....	146
3. Analysis and evaluation of investigated research case .....	147
Clause 2 Comparison of Domestic/Foreign specific technologies level .....	147
Clause 3 Budget and character of world market .....	148



1. Main market -----	148
2. Budget of market -----	148
3. Character of world market -----	148
4. Foreign company that have this technology -----	148
Chapter 8 References -----	149

## 목 차

<b>제 1 장 연구개발과제의 개요</b> -----	<b>11</b>
<b>제 2 장 연구개발의 기술·경제·사회적 중요성과 필요성</b> -----	<b>12</b>
1. 기술적 측면 -----	12
2. 경제적 측면 -----	14
3. 사회적 측면 -----	15
<b>제 3장 국내외 기술개발 현황</b> -----	<b>17</b>
제 1 절 국외 기술개발 현황 -----	17
제 2 절 국내 기술개발 현황 -----	18
제 3 절 현기술상태의 취약성 -----	20
제 4 절 앞으로의 전망 -----	21
제 5 절 국내에서 연구개발하는 대신 기술도입 가능성 -----	21
제 6 절 연구개발 수행 실적 -----	22
<b>제 4 장 연구개발 목표 및 달성도</b> -----	<b>26</b>
제 1 절 최종목표 -----	26
제 2 절 연구개발 단계목표 및 달성도-----	27
제 3 절 세부 연구 목표별 주요연구 내용 및 결과 -----	28
제 4 절 참여연구원 연구활동 및 주요 연구실적 -----	121
제 5 절 SCI저널 논문게재 -----	121
제 6 절 자체평가 의견서-----	137
1. 연구개발 목표 및 목표달성도 -----	137
가. 최종목표-----	137
나. 단계별 목표 및 달성도-----	137
2. 목표달성도에 대한 자체평가 -----	138
<b>제 5 장 연구개발 결과 활용방안</b> -----	<b>141</b>
<b>제 6 장 연구성과</b> -----	<b>143</b>
가. 연구개발결과의 성과 및 활용목표 대비 실적 -----	143
나. 논문게재 성과 -----	144
다. 지적재산권 출원,등록-----	144
라. 기술료 징수현황-----	145
마. 사업화현황-----	145
바. 인력활용 양성성과-----	145
사. 경제사회적 파급효과-----	145
<b>제 7 장 연구개발과정에 수집한 해외 과학기술정보</b> -----	<b>146</b>
제 1 절 유사연구사례에 대한 조사현황 -----	146
1. 외국의 경우 -----	146

2. 국내의 경우 -----	146
3. 조사한 연구개발 사례에 대한 자체분석 및 평가결과 -----	147
제 2 절 국내외 세부기술 수준 비교표 -----	147
제 3 절 세계 시장규모 및 성격 -----	148
1. 주시장-----	148
2. 시장규모 -----	148
3. 세계시장 성격 -----	148
4. 본 기술을 보유하고 있는 외국회사 -----	148
<b>제 8 장 참고문헌 -----</b>	<b>149</b>

# 평가용 최종보고서

## 제 1 장 과제개요

사업명	농림기술개발사업	기술분야	농기자재		
단위과제명	그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용 기술 개발				
주관 연구기관	(주)존인피니티	주관연구책임자	조인철		
총 연구기간 (년차)	2008 . 6 . 25 ~ 2011 . 6 . 24 .(3년)	연 참여인력	12명		
	3차년				
연구개발비 (백만원)	년도	정부출연금	기업체부담금		계
			현금	현물	
	1차년도	100,000	3,500	31,500	135,000
	2차년도	100,000	3,500	31,500	135,000
3차년도	100,000	3,500	31,500	135,000	
특기사항	<p>본 연구는 광변환 나노소재는 농업용 그린하우스 필름용 첨가제인 광활성을 가지는 무기포스포로서, 광스펙트럼의 자외선(Ultra Violet)영역을 식물성장에 유용한 적색광(Infrared)스펙트럼 영역으로 광변환시키고, 이러한 능력을 장시간 지속할 수 있는 광변환 나노소재를 전자빔 방사선을 이용한 양산화 기초연구를 수행하였다.</p> <p>본 연구에서는 수열합성법을 이용한 광전환 나노입자를 대량으로 제조할 수 있는 신기술을 개발하였다. 세부적인 연구내용은 다음과 같다</p> <p>-<math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math>, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math>의 조성비를 갖는 다양한 희토류금속 전구물질에 대한 첨가제조성 최적화실험 및 나노입자 특성 분석</p> <p>- 희토류 조성물 및 합성변수에 따른 입자크기제어 및 잔광 특성을 위한 첨가제 연구하여 반응온도 및 시간이 길어질수록 결정질로 전이 되는 경향이었으며, 결정립이 커지는 현상을 발견하였다. 이러한 연구결과를 "The 10th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design"에 Poster 발표 하였으며, Material Science Form"2009"에 게재하였다.</p> <p>- 최적의 광변환 특성을 갖는 반응 조건 확립 및 광변환 특성평가 결과, 나노입자를 필름상에 첨가하여 형광세기를 측정된 결과 광투광도가 80% 이상으로 나타났다. 상기 무기형광체조성물에 따라서 나노입자크기 대부분 20nm이하로 석출되고 있다. 입자크기 작아지면 필름내부에 무기형광체의 첨가량이 증가시켜도 광투광도는 저하하지 않으며, 소량첨가시 광전변환율이 우수한 특성이 있었다. 필름 종류별 광변환 물질의 중합체 기재 최적화하여 무기 나노 광변환 소재를 함유한 그린하우스용 필름 제조하여 그린하우스를 설치 겨울철동안 딸기재배를 통한 작물성장 효과 입증하였다.</p>				

## 제 2 장 연구개발의 기술·경제·사회적 중요성과 필요성

### 1. 기술적 측면

가. 희토류조성에 첨가제를 첨가한 조성물을 이용하여 나노입자화한 반도체 성격을 갖는 무기 광전환 물질을 합성하는 기술을 개발 하고자 한다. 본 기술은, 졸-겔 합성과 수열합성법을 활용하여 경제적인 공정으로 희토류금속 이용 에너지절약형 광전환 나노소재 무기 형광 물질을 고속으로 대량생산을 할 수 있다. 따라서 졸-겔 합성법을 이용한 무기형광체 합성기술은, 국산화에 어려움이 있었던 선진국의 액상 나노미립자 합성법을 대신할 무기형광체 제조분야에서의 획기적인 기술이 될 것으로 보인다.

나. 본 연구는 광변환 그린하우스 필름용 광 활성을 가지는 무기첨가제 및 이를 함유하는 그린 하우스 필름에 관한 것으로, 보다 상세하게는 광 스펙트럼의 자외선(Ultra Violet) 영역을 식물 성장에 유용한 적색광(Infrared)스펙트럼 영역으로 광변환시키고, 이러한 능력을 장시간 지속할 수 있는 광변환 나노소재와 이를 이용한 그린하우스 필름 개발에 대한 것이다.

다. 그린하우스는 작물의 성장기간에 일교차가 큰 기후를 가진 지구의 북반구, 남반구에 널리 분포되어있다. 이런 식물성장에 바람직하지 못한 주야간 기온 차이를 줄이기 위해 바람직한 온도와 광을 유지하기 위한 설비를 갖춘 한시적 또는 영구적 그린하우스가 요구되어 왔다. 광 스펙트럼의 가시광선 영역의 광 투과도가 높은 무기(silicate glass) 및 유기(투명organic glass, polymers)물질을 시트 또는 롤 형태로 만들어 포장재로서 보온용 그린하우스를 만든다.

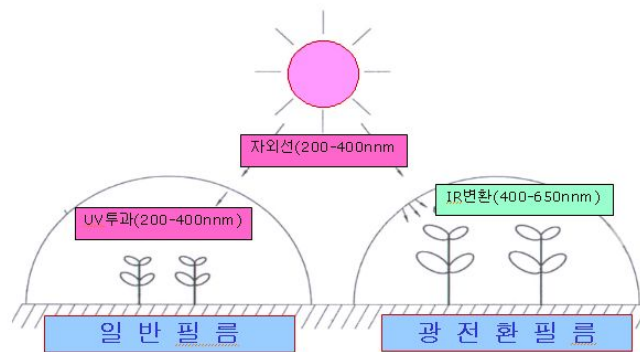


그림 1. 에너지 절약형 광전환 나노소재 활용 그린하우스

작물에 도달하는 광 스펙트럼이 그린하우스내 식물의 성장속도 및 수확량에 크게 영향을 미친다는 것을 1869년 러시아과학자인 K. A. Timiryazev 등이 처음으로 입증하였다. 즉 이들은 오렌지-레드(590~700nm) 또는 블루(420~470nm) 광이 식물의 수확

량을 크게 증가시킨다는 것을 발견하였다. 이러한 식물에 대한 광합성 특성은 식물의 녹색소인 클로로필의 광학 인자와 관련이 있다. K. A. Timiryazev가 제안한 이 이론은 오랫동안 농업의 기반 및 응용 연구에 큰 관심을 유발시켰다.

라. 이 이론을 바탕으로 그린하우스 내 빛의 세기, 빛 조사 (照射)시간 및 스펙트럼 속성에 관한 "식물 조명 (照明) 기술" 분야가 창출되었으며 이를 목적으로 그린하우스 내 특별한 백열 램프 및 발광 램프 시스템을 설치하여 식물 성장 촉진에 활용하게 되었다. 이 분야의 연구결과를 이용하여 가을-겨울-봄에 걸쳐 대규모 원예작물, 야채, 딸기, 화초, 양배추 등의 높은 수확량을 얻었다. 그러나 그린하우스의 조명에 사용되는 전기비용의 급격한 증가로 원예 재배비용도 급증하였다. 따라서 가을-겨울-봄에 걸쳐 그린하우스 고분자 필름의 수요를 촉진시키기 위해서는 다음과 같은 특성을 지닌 고분자필름이 필요하다.

- 내후성이 강한 인장강도
- 전 가시광선 영역의 광 스펙트럼 고 투과
- 그린하우스 내 토양이 방출하는 파장 10~25 $\mu$ m 적외선(Infrared)의 높은 흡수 및 재 방출
- 태양광의 단파장 및 중파장 영역의 자외선(Ultra Violet) 스펙트럼 흡수력, 이는 대기에 오존층 파손(오존층 홀 출현)으로 최근 증가한 UV에 의해 식물의 화상(火傷)(Sun-Burn) 방지.

마. 상기 그림과 같이 태양광선의 자외선(200-400nm)을 400~500nm 및 600~650nm 적색가시광선으로 광전환시키는 무기포스포를 졸-겔 합성법을 이용한 대량 생산 원천기술을 개발할 시, 겨울철 그린하우스의 실내온도를 3~5 $^{\circ}$ C의 상승효과를 낼 수 있으며 비닐하우스의 난방비를 절약 할 수 있는 핵심소재로 응용될 수 있다.

바. 종래의 비닐하우스용 필름들은 작물생육에 필요한 즉, 광합성에 필요한 광선(450nm 내지 750nm파장)을 근본적으로 많이 투과시키지 못하므로 작물의 조기수확이나 다수확 등에 크게 기여하지 못하고 있는 실정이다.

한편, 종래 비닐하우스용 필름이 일본특개소 제 50-88147호에 제시되어 있는데, 상기 공보에서는 420nm 내지 470nm 파장의 적색광을 나타내는 청색중량 형광제를 혼합시킨 비닐 하우스용 필름이 제시되어 있다. 그러나 상기 필름은 청색광을 발현함으로써 작물의 광합성에 보다 효과적인 적색광을 나타내지 못하여 작물의 성장에 크게 기여하지 못한다는 단점이 있다.

또한, 종래의 다른 비닐하우스용 필름이 일본특개소 제 56-820459호 및 일본 특개소 제 49-16301호의 공보에 제시되어 있으며, 상기 일본특개소 제 56-820459호에서는 무기형광제를 혼합 시켰으나 형광특성 기간이 매우 짧으며, 상기 일본 특개소 제 49-16301호에서는 유기형광제

를 사용함에 따른 단점을 보완시켰으나 햇빛의 가시광선 투과량이 많지 않고, 유적성, 내후성 등이 보완되지 않으므로 작물 생육에 크게 기여하지 못한다는 단점이 있다.

사. 또한, 종래 또 다른 비닐하우스용 필름이 국제공개특허 WO 85-01945호의 공보에 제시되어 있으며, 상기 공보에 따르면, 작물 생육에 매우 효과적인 적색광을 나타내는 형광체를 혼합시켰지만, 필름의 수명이 짧고 유적성을 보완시키지 못하여 필름표면에 물방울이 맺히는 단점이 있다.

아. 또한, 종래 또 다른 비닐 하우스용 필름이 일본특개평 제 3-198721호에 제시되어 있으며, 상기의 공보에 따르면, 자외선에 의한 형광체의 수명이 짧아짐을 보완하였으나 광전환 특성만 장기 유지되며 필름의 내후성, 유지성을 향상시키지는 못한다는 단점이 있다.

종래의 비닐 하우스용 필름은 농업에서 온상용 비닐하우스의 필름으로 사용하기에는 필름의 수명이 짧고, 필름표면에 맺힌 물방울로 인해 작물 생육에 많은 영향을 끼친다는 문제점이 있다. 따라서 작물의 성장속도와 수확량을 증대시킬 수 있는 비닐 하우스용 필름의 개발이 지속적으로 요구되고 있는 실정이었다.

자. 본 연구팀은 전자빔 조사방법을 통한 무기 형광체 합성 기술은 초미립자 무기발광 소재를 제조하는 원천기술을 개발하고 농업용 그린하우스에 적용함으로써, 상용화를 촉진 할 수 있는 획기적인 연구개발 기술이다.

## 2. 경제적 측면

가. 본 연구개발 기술은 농업 분야에서 온실 및 동물용 건물 등을 보호하기 위해; 의료 분야에서, 예를 들어 태양 광선에 의한 화상으로부터 인간을 보호 또는 자외선 복사선 양을 감소시키는 성능으로 인해 치유 속도를 증가시키거나, 광 산업 분야에서, 예를 들어 선 루프 후드, 차일, 의복을 제조하는데 사용되는 광변환용 직물을 제조하거나, 생물 공학에서, 예를 들어 적색 스펙트럼 범위로의 자외선 복사선 변환조건 하에서 세포 배양 및 미생물 배양 장치의 개발을 위하여 공학 분야에서, 예를 들어, 주거용 건물, 사무용 건물, 온실 및 동물용 건물에 유리를 끼우기 위해 광변환 유리를 제조하고, 또한 광변환 유리 및 자동차 윈도우를 제조하는데 이용될 수 있다.

나. 졸-겔 합성법을 이용한 무기 형광 물질 합성기술이 개발되면, 초미립자 광전환 무기 형광 물질을 경적제로 생산할 수 있어 농업용 그린하우스용 필름을 쉽게 저가로 농가에서 이용할 수 있다. 특히, 무기 형광 광전환 소재는 기존의 유기형광소재 보다 수명이 길고 높은 휘도와

효율, 빠른 응답 속도 그리고 넓은 광파장대의 변환 등의 많은 장점 가지고 있음에도 불구하고 습식합성공정의 정밀제어 기술부족으로 구현에 기술적인 어려움이 있어 전량 수입되고 있던 점을 고려할 때 졸-겔 합성법을 이용한 무기 형광물질 합성기술이 첨단 디스플레이 산업에 미치는 파급효과도 상당할 것이라 기대한다.

다. 본 연구개발 기술은 농업용 그린하우스 필름이나 유리하우스에 적용한 유기형광체를 대체할 수 있는 에너지절감형 광변환 소재를 제조하여 농업용 비닐, 광전환 유리외에 의류, 의료분야, 태양에너지, 등에도 곧바로 적용될 수 있어, 신제품 및 신산업을 창출하는 데 큰 역할을 할 것으로 기대된다.



(a)원예용광전환 형광필름(하우스) (b)채소재배용전환 형광필름(하우스) (c)광전환 스펙트럼

그림 2. 무기형광소재이용 분야

### 3. 사회적 측면

가. 2006년도 한미 FTA협상에 따른 농업 생산성을 미국 등 선진국보다 경쟁력을 확보하여야 하는 시급성이 대두되고 있는 실정이다. 국내의 경우는 사계절이 뚜렷하여 겨울철의 농작물, 원예 등의 생산이 비닐하우스 재배로 인한 에너지비용의 증대로 생산단가의 증가로 경쟁력이 취약한 실정이다.

나. 비닐하우스 및 유리하우스 농작물 재배 시 난방비를 약 10%절감하고, 식물 성장속도를 10%이상 향상 시킬 수 있는 장점이 있어, 농업 선진국인 이스라엘, 네덜란드 등에서 실제 적용되고 있는 실정이다. 또한 러시아에서 혹한기의 식물재배 시 에너지절감과 성장속도를 향상 시킬 목적으로 활발하게 연구개발 되어 상용화 되고 있는 상황이다. 현재 고에너지효율 그린하우스용 필름은 전무한 상황으로 국내 농업의 경쟁력을 확보하기 위하여는 나노 광변환소재의 국산화와 그린하우스용 필름의 상업적 생산이 절실하며 초기에는 생산단가의 일부 보조로 농업에 적극적으로 보급할 필요성이 절실한 실정이다.



다. 본 연구개발과 같이 졸-겔 합성기술을 이용하여 광범위한 산업에 활용 가능한 새로운 기능성 물질을 생산 할 수 있는 기술은 무기형광체 소재의 유용한 산업적 활용가치를 높이는 새로운 기술이다. 특히 농업용 고에너지효율 그린하우스 필름용 무기 형광체를 이용하여 그린하우스용 비닐을 제조함으로써, 국내 농업분야의 경쟁력강화에 기여하고 상당한 부가가치를 창출할 수 있는 신기술로 판단된다.

라. 본 기술은 농업 분야에서 온실 및 동물용 건물 등을 보호하기 위해; 의료 분야에서, 예를 들어 태양 광선에 의한 화상으로부터 인간을 보호 및/또는 자외선 복사선 양을 감소시키는 성능으로 인해 치유 속도를 증가시키기 위해; 광 산업 분야에서, 예를 들어 선 루프 후드, 차일, 의복을 제조하는데 사용되는 광변환용 직물을 제조하기 위해; 생물 공학에서, 예를 들어 적색 스펙트럼 범위로의 자외선 복사선 변환 조건 하에서 세포 배양 및 미생물 배양 장치의 개발을 위해; 공학 분야에서, 예를 들어, 주거용 건물, 사무용 건물, 온실 및 동물용 건물에 유리를 끼우기 위해 광변환 유리를 제조하고, 또한 광변환 유리 및 자동차 윈도우를 제조하는데 이용될 수 있다.

## 제 3 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1 절 국외 기술 개발 현황

1. 무기 Red Phosphor를 함유한 Film 및 Glass 코팅지는 일본, 러시아 등에서 상용화되었으나, Polymer에 균일 분산이 어렵고 입자가 커서 광전환율이 낮은 수준이다.

2. 일본:

①420nm 내지 470nm 파장의 적색광을 나타내는 청색중량 형광제를 혼합시킨 비닐 하우스용 필름이 사용되고 있으나, 청색광을 발현함으로써 작물의 광합성에 보다 효과적인 적색광을 나타내지 못하여 작물의 성장에 크게 기여하지 못함.

②무기형광제를 혼합시켰으나 형광특성 기간이 매우 짧으며, 상기 유기형광제를 사용함에 따른 단점을 보완시켰으나 햇빛의 가시광선 투과량이 많지 않고, 유적성, 내후성 등이 보완되지 않으므로 작물생육에 크게 기여하지 못함.

③비닐 하우스용 필름을 작물생육에 매우 효과적인 적색광을 나타내는 형광제를 혼합시킨 필름을 사용한 광전환 그린하우스를 상용화 하고 있으나, 필름의 수명이 짧고 유적성을 보완시키지 못하여 필름표면에 물방울이 맺히는 단점이 있다.

3. 이스라엘:

-그린하우스의 광변환 필름을 활용한 농작물의 생산성을 세계적인 수준으로 농업경쟁력을 갖고 있는 상황이다. 또한 광전환 기초소재 뿐만 아니라 에너지절약형 그린하우스 필름을 상업생산하고 있으며 군사용으로 도전성을 부여한 기능성 고강도의 필름을 생산하고 있다.

4. 러시아:

-그린하우스 필름용 고분자 필름에 유기 글래스를 그린하우스의 광 변환 필름 모두 그린하우스에서 식물의 광합성반응을 촉진하는 기초소재 및 필름 개발 상용화하고 있다.

5. 생산 회사: 제품명 (Low Energy Glass, Low Energy Film), 독일 HUPER OPTIK Co., 미국 3M Co, 일본 MADICO Co, 중국 SUN GARD Co., 영국 PILKINGTON Co., 유럽 SAINT-GOBAIN Co.

6. 국외 특허 출원 및 등록현황은 다음과 같다.

표 1. 국외 관련 특허출원 및 등록현황 조사

등록번호	특허명	보유기관명	출원일
WO1999/27006	광변환 물질 및 이를 제조하기 위한 조성물	브라트코바 르 주보브 로베 르토브나	1997.11.25
C09D5/00	Coating compositions, e.g. paints, varnishes or lacquers, characterised by their physical nature or the effects produced; Filling pastes [5]	-	-
C08J5/18	. Manufacture of films or sheets [2]	-	-
WO85-01945	비닐하우스용 필름 제조방법	-	-
일본특개소 제56-820459	무기형광제 및 필름 제조방법	-	-
러시아특허2 127511	그린하우스용 고분자필름, 무기포스포 소재 제조방법	-	-
E04H5/08 (IPC코드)	Buildings or groups of buildings for agricultural purposes (silos E 04 H 7/22; manure storage places A 01 C 3/02; greenhouses A 01 G 9/14)	-	-
A01G9/14 (IPC코드)	Greenhouses (cloches A 01 G 13/04)	-	-
C08K5/00 (IPC코드)	Use of organic ingredients [2]	-	-
C08K13/06 (IPC코드)	Pretreated ingredients and ingredients covered by the main groups C 08 K 3/00 to C 08 K 7/00 [4]	-	-
C08K3/00 (IPC코드)	Use of inorganic ingredients [2]	-	-

## 제 2 절 국내 기술 개발 현황

1. TiO<sub>2</sub>, 에어로실(Aerosil), 및 유로피움니트레이트(Europium Nitrate)와 1,10-페난트롤린(1,10-Phenanthroline) 또는 4,4-디프리딜(4,4-Diphridill)로 된 유로피움 착화물(Europium Complex)등이 광전환 무기소재로 특허 등록되어 있다.

이중에서 유로피움 착화물(Europium Complex)이 비교적 가장 좋은 효율을 보이나, 무기 형광제의 단점이라고 할 수 있는 비교적 큰 입자 크기 때문에 필름에 사용하였을 때 필름의 투명성 저하 및 필름내 분산성이 나쁘고, 또한 제조과정이 비교적 복잡하고 고가인 문제점 등이 있어 상용화는 어려운 상황임.

2. 한화 등에서 유기형광체를 이용한 비닐이 개발되었으나, 제품 수명이 2~3개월로 매우 짧음.

3. 무기 형광체를 함유한 Suntin Film이 개발 되었으나 Micro Particle Size로 인하여 투명성이

낮고 불균일 분산으로 광전환율이 현저히 떨어지는 문제로 상용화가 안되고 있음.

4. 국내 특허 출원 및 등록현황은 다음과 같다.

표 2. 국내 특허 출원 및 등록현황 조사

등록번호	특허명	보유기관명	출원일
10-0351633	-금속염화물로 처리된 필름형 광활성물질과 이의 제조방법	한국화학연구원	2000.04.04
10-1999-0034009	농업용 필름의 제조방법	안형환	1999.08.17
10-0522922	광전환 필름용 수지조성물	삼성토탈주식회사	1998.06.16
10-2005-0105920	비닐하우스용 필름	대진화학공업(주)	2005.11.07
10-2006-0009657	작물성장 촉진기능 비닐의 제조기술	강영수	2004.07.26
10-0262449	광변환 유리의 조성물과 이를 이용한 광변환 유리의 제조방법	한국자원연구소	1998.07.08
10-2006-0003263	광변환 그린하우스 필름용 광 활성 무기첨가제 및 이를 함유하는 그린하우스 필름	한국에너지기술연구원	2006.01.11
10-2005-0090206	긴잔광을 얻을수 있는 광전환 필름	한국에너지기술연구원	2005.09.28
10-0404977	광전환 필름용 수지조성물	삼성아토피나주식회사	1996.06.27

5. 1999년 러시아에서 “광변환 물질 및 이를 제조하기 위한 조성물”기술이 특허로 등록된 이래 일본, 미국등에서 무기형광제 및 필름이 상용화되어 시판되고 있다. 무기형광제가 개발된 이후 농업용 그린하우스용 필름으로 적용되고 있다. 그러나 현재 무기형광 나노소재는 화학적인 공정에 의해 합성되어지고 있어 형광 안정성이 떨어지고 광전환 효율이 낮고 입자Size가 크기 때문에 농업용 필름에 적용하기에는 다소 어려움이 있었으며, 전량 수입되고 있는 실정이다.

6. 본 연구는 기존의 고온합성법에 의한 광전입자를 보다 혁신적인 방법으로 나노미립자를 제조하는 기술과 보다 경제적인 제조기술을 개발하는데 있다. 그동안 기초 연구한 경험을 바탕으로 Sol-Gel method를 이용하여 나노 초미립자를 제조하며, 또한 희토류금속과 보조성분을 혼합한 결정도가 높은 합성기술을 개발 하였다. 또한 본 Sol-Gel method를 이용하여 나노 초미립자를 하우스 적용면에서 단가를 획기적으로 낮추며, 광전효율이 크게 향상되는 방향으로도

집중적으로 연구하였다.

7. 기존에는 고온합성법으로 제조한 광전환 소재는 기계적인 분쇄 방법으로 제조하여 필름내에 첨가제로 혼합하여 제조한 필름을 농가의 비닐하우스에 활용 할 경우 인장강도가 낮아 잘 찢어지고, 광투광성이 매우 낮아 광전효율이 크게 떨어지며, 필름내에 광전환 소재의 첨가량이 0.1-0.2wt%로 그 이상 첨가 시 혼탁하여 광 투광도가 떨어져 효능이 떨어지는 문제가 있었다. Sol-Gel법으로 제조 시 고순도화 고결정도를 갖는 복합화 조성물 합성이 가능하고, 광전효율이 크게 향상되는 양호한 결과를 얻을 수가 있었다.

8. 한국과학기술원은 광전효과의 체계적인 기술지원과 나노합성기술을 공동으로 연구하여, 주로 광전환 성능 분석 평가기술을 지원받았다. 또한 비닐하우스 필름 제조 시의 광전환에 의한 에너지 절감능력을 분석 평가 하였다.

9. 농작물 성장촉진정도는 3차년도에 원광대학교 원예작물재배 연구팀에 의뢰하여 광전환 Piot 생산 필름을 시험용 비닐하우스에 적용하여 작물성장 촉진과 광전환 효과에 의한 보온성 증온도상승효과와 작물 수확량 촉진효과를 종합적으로 검증하였다.

### 제 3 절 현 기술상태의 취약성

1. 무기 형광 물질이 농업용 에너지절약용 그린하우스용 광변환 소재로서 사용하기 위해서는 광전환 효율이 우수하며 초미립자(<50nm)로 사용 수명이 길어야 한다. 하지만 기존의 개발된 무기 형광 물질은 광전환 효율이 낮고, 입자가 크며 사용수명이 3개월 정도로 매우 짧은 단점이 있다. 따라서 추가 적인 연구를 통해 광전환 효율과 안정성에 대한 개선이 이루어져야 한다.

2. 대량생산기술을 구현하기 위해서는 무기 형광체의 대용량 제조뿐만 아니라 초미립자 제어가 가능해야 한다. 특히 희토류금속 무기포스포를 만들기 위해서 현재까지는 고온합성방법 등을 이용하여 4~10 $\mu$ m의 Coarse 입자를 만들었으나 50nm이하의 초미립자를 만들기 위해서는 희토류금속 합성 활성전구체 제조와 첨가제조성을 변화하여 고효율 광전변환 나노소재의 대량 생산기술이 개발 되어야 한다.

#### 제 4 절 앞으로의 전망

Sol-Gel method를 이용한 무기 형광 물질 합성방법은, 기존의 고온합성법에 의한 광전입자를 보다 혁신적인 방법으로 나노미립자를 제조하는 기술과 보다 경제적인 제조기술을 개발하는데 있었다. 그동안 상용화 연구한 결과를 바탕으로 Sol-Gel method를 이용하여 나노 초미립자를 제조하며, 또한 희토류금속과 보조성분을 혼합한 결정도가 높은 합성기술을 개발 하였다. 또한 본 Sol-Gel method를 이용하여 나노 초미립자를 하우스 적용면에서 단가를 획기적으로 낮추며, 광전효율이 크게 향상되는 연구결과를 얻었다. 이러한 장점들로 인해, 본 연구로 인하여 상당한 산업적 활용가치를 가지며, 기존에 불가능했던 새로운 연구/산업분야에 활용될 수 있어 향후의 전망이 상당히 높은 신개념의 기술이다.

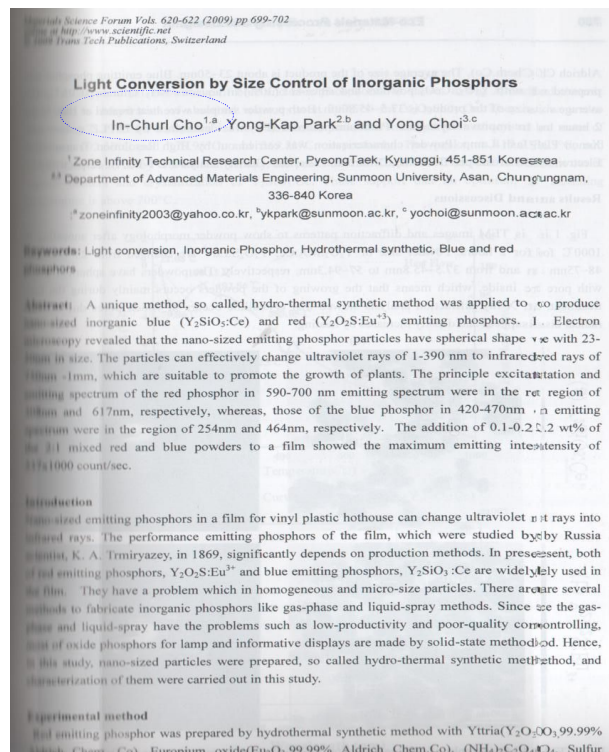
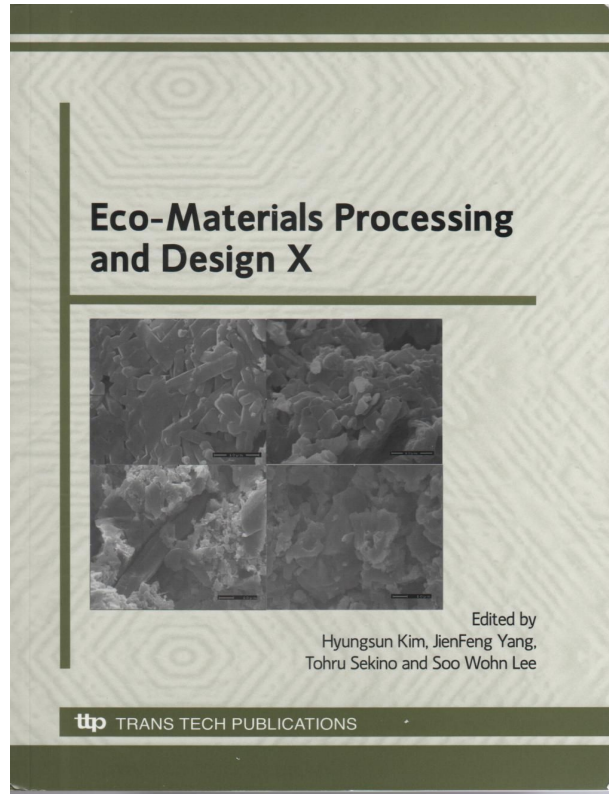
#### 제 5 절 국내에서 연구개발하는 대신 기술도입 가능성

본 연구에서 개발하려는 무기 형광 복합물질 합성방법은 아직 전 세계적으로 아직 일부 선진국이 독점적인 기술을 선도하고 있는 실정이다.

따라서 현재 이러한 선진기술을 도입 할 수 는 없고, 모두 새롭게 개발하여야 한다. 특히 우리나라가 이분야에서의 선진국으로 나아가기 위해서는 이러한 기술개발을 통한 원천기술 확보가 매우 중요하다.

## 제 6 절 연구개발 수행실적

2008년도 SCI 연구논문 발표집 (2009년 개최지: 중국)



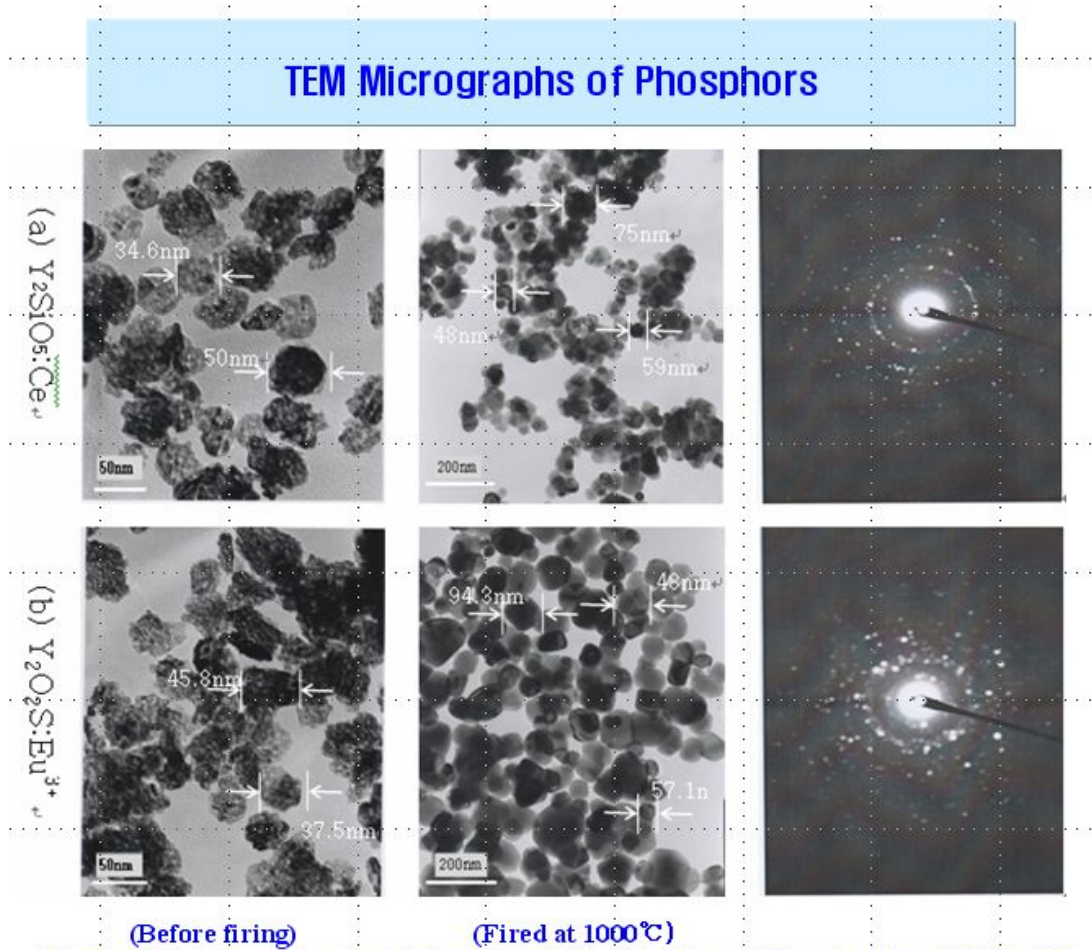


Fig.1 TEM micrographs of red phosphor ( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ) and blue phosphor ( $Y_2SiO_5:Ce$ )

그림 3. 수열합성법에 의한 무기형광체 나노입자 TEM Microstructure Photographs. (The 10th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design(ISEPD2009) 포스터 발표)



## Cathodoluminescence Analysis

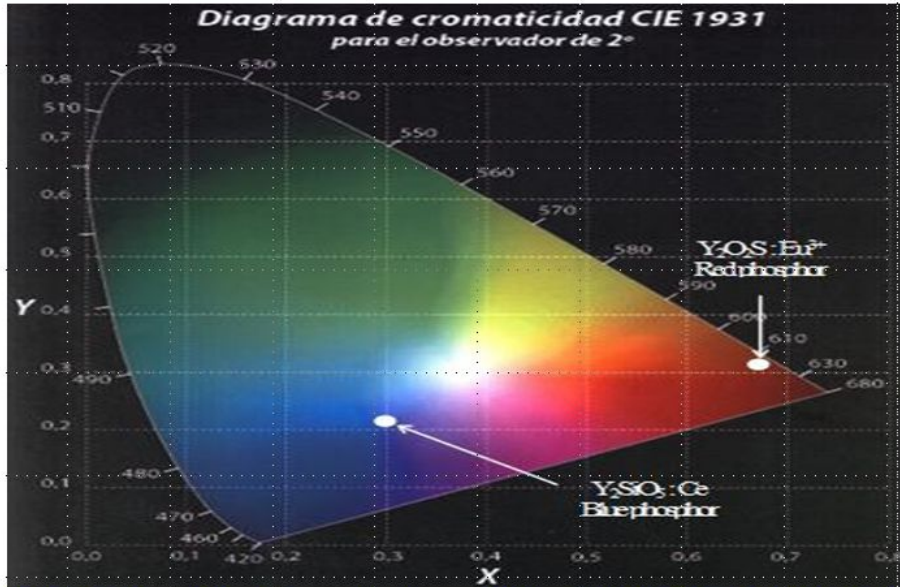
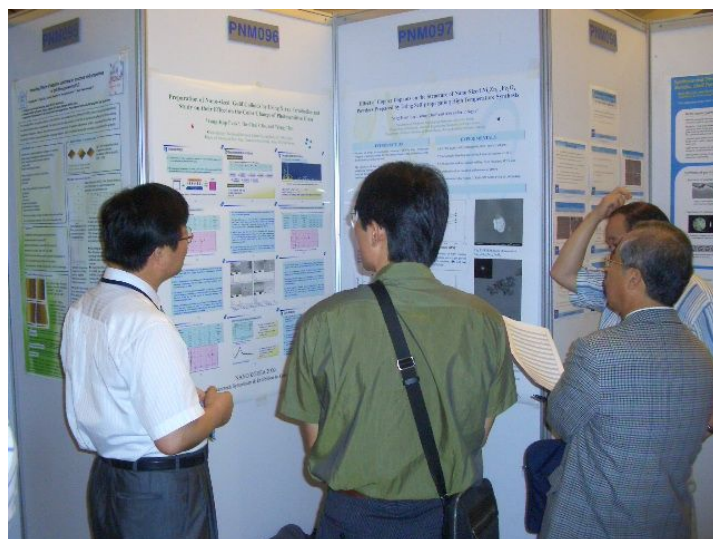
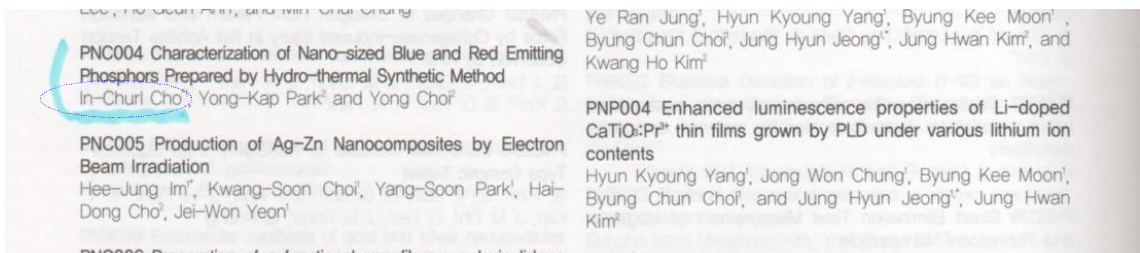


Fig.5 CIE chromaticity diagram showing coordinate of (a)  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  (b)  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor prepared by hydrothermal process

+	<b>Red Emitting Phosphor</b>	$Y_2O_2S:Eu^{3+}$ CIE1913	$x=0.6709, y=0.325$
+	<b>Blue Emitting Phosphor</b>	$Y_2SiO_5:Ce$ CIE1913	$x=0.21, y=0.05$

그림 4. 수열합성법에 의한 무기형광체 나노입자 광전환 PL분석 (The 10th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design(ISEPD2009) 포스터 발표)

SCI 연구논문 발표 (2009년 개최지: KINTEX, SEOUL, KOREA)



IEEE NANO 2009 발표 사진  
(The 7th International Nanotechnology Symposium 2009 in Korea)

## 제 4 장 연구개발 목표 및 달성도

### 제 1 절 최종 목표

○ 그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용기술 개발

- 1) Phosphors Particle Size: 50nm
- 2) Crystall Size: 100nm
- 3) Zeta Potential 분산도: -50mV
- 4) 광전환효율(UV  $\lambda=280-400\text{nm}$ ): 80%
- 5) 광투명성(UV  $\lambda=580-700\text{nm}$ ): 90%
- 6) Brightness of Radiation: 180%
- 7) Accumulated Intensity:  $45\text{mCd/m}^2$
- 8) Film Tension Strength ( $t=160-180\mu\text{m}$ ):  $200\text{kgf/cm}^2$

①수열합성법을 이용한 나노크기의 광과장 변환소재 제조기술 개발

Blue Emitting Phosphor 조성물: Y-Ce-SiO<sub>2</sub>(Y-Ce-O-Si)

Red Emitting Phosphor 조성물: Y-Eu-O-S(Eu<sub>m</sub>-Y<sub>n</sub>-O<sub>k</sub>-Si)

첨가제 조성 최적화: Ba, Mg, Al, V, P, B, W

Ba-Mg-Eu-Al-O, La-Eu-(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>), La-Eu-(BO<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>), Y-Eu-(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,

Y-Sm-O-S, Y-Tb-O-S, Y-Gd-O-S, La-Eu-O-S

②무기 나노 광변환 소재를 함유한 그린하우스용 필름 개발

-고분산성 마스터 펠렛 제조

-고인장력

-고투광성

③실증적용을 통한 작물성장 효과 입증

-필름의 최적 광변환 물질의 최적조건

-필름 종류별 광변환 물질의 중합체기재 최적화

-Pilot급 소재 및 필름 양산화 제조공정 확립.

④광전환 소재 및 필름 광학특성 평가

제 2 절 연구개발 단계목표 및 달성도

구분	세부연구 목표		주요 연구개발 실적	연구목표 달성도 (%)	비고
1차년도 (2008)	세부	Sol-Gel법을 이용한 나노 광변환소재 합성	-실험실 규모 나노크기의 광변환 소재 제조 수열합성공정 개발 -입자크기제어 및 잔광 특성 유지를 위한 첨가제 연구 -최적의 광변환 특성을 갖는 반응조건 확립	100	1) Phosphors Particle Size: 100nm 2) Crystall Size: 150nm 3) Zeta Potential 분산도: -20mV 4) 광전환효율
	위탁	광변환 소재 성능평가	-기초문헌조사 -광변환 특성 분석방법 조사 -광변환 합성소재의 광전환 특성 평가	100	(UV λ=280-400nm):60% 5) 광투명성 (UV λ=580-700nm): 50% 6) Brightness of Radiation: 70%
	참여	광변환소재 분산필름 시편제작	광변환 합성소재별 마스터 펠렛 및 필름 시편제조	100	7) Accumulated Intensity: 20mCd/m <sup>2</sup>
2차년도 (2009)	세부	광변환 나노 미립자의 분산 결정화 기술개발	-실험실 규모 나노크기의 광변환 소재 제조 수열합성공정 개발 -입자크기제어 및 잔광 특성 유지를 위한 첨가제 연구 -최적의 광변환 특성을 갖는 반응조건 확립	100	1) Phosphors Particle Size: 50nm 2) Crystall Size: 100nm 3) Zeta Potential 분산도: -30mV 4) 광전환효율
	위탁	광변환 나노소재 및 필름의 광변환 특성 평가	-무기 광변환소재 나노입자 특성 평가 -고분산성 나노입자 분산도 시험 -광전환 합성소재 필름적용소재 특성평가	100	(UV λ=280-400nm): 70% 5) 광투명성 (UV λ=580-700nm): 70% 6) Brightness of Radiation: 100% 7) Accumulated Intensity: 30mCd/m <sup>2</sup>
	참여	고분산성 마스터 펠렛제조	-고분산성 광변환나노소재 첨가량별 마스터 펠렛 시편제조 -고분산성 필름 시편 제조	100	8) Film Tension Strength (t=160-180μm): 150kgf/cm <sup>2</sup>
3차년도 (2010)	세부	Pilot 광변환소재 첨가 그린하우스 필름 시제품 생산	-필름의 최적 광변환 물질의 최적조건 -필름 종류별 광변환 물질의 중합체 기재 최적화 -Pilot급 소재 및 필름 양산화 제조공정 확립	100	1) Zeta Potential 분산도: -50mV 2) 광전환효율 (UV λ=280-400nm): 80%
	위탁	현장실험을 통한 필름의 광변환 특성 및 작물에 대한 실증실험	-광변환 소재 및 필름 광학특성 평가 -그린하우스필름 Pilot생산 품질특성 평가 -광변환효과에 의한 에너지절감 및 작물성장효과 실증분석	100	3) 광투명성 (UV λ=580-700nm): 90% 4) Brightness of Radiation: 180% 5) Accumulated Intensity: 45mCd/m <sup>2</sup> 6) Film Tension Strength (t=160-180μm): 200kgf/cm <sup>2</sup>
	참여	광변환 소재 분산 그린하우스 필름 개발	레드포스퍼,블루포스퍼 최적조건 필름 제조	100	

### 제 3 절 세부연구목표별 주요연구내용 및 결과

#### 1) 수열합성법을 이용한 다양한 조성의 나노 광전환소재 합성

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$ ,  $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$ ,  $Ba_{2.94}Mg_{0.95}Eu_{0.06}Mn_{0.05}Si_2O_8$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ 의 조성비를 갖는 나노크기의 무기 형광체를 제조하였다

광변환 나노분말은 농업용 그린하우스 필름용 첨가제인 광활성을 가지는 무기 형광체로서, 광스펙트럼의 자외선영역을 식물성장에 유용한 적색광 스펙트럼 영역으로 변환시키는 적색(Red), 녹색(Green), 청색(Blue)형광체 분말을 수열합성법에 의하여 합성하였다. 이들의 발광특성과 장잔광 특성 등에 대하여 고찰하였다. 상기 조성물 조합분말을 질산( $HNO_3$  1mol/ℓ), 황산( $H_2SO_4$  1mol/ℓ)을 혼합 첨가하여 산 용해한 용액을 가수분해 하였으며, 중화제로서  $NH_4OH$ 를 사용하여 PH를 조정하여, 겔상을 얻었다. 이러한 겔상의 슬러리에 중성산인  $H_2O_2$ 를 1:1농도로 첨가하여 Sol상을 형성 시킨 후 증류수( $H_2O$ )를 고형분의 3배수를 가하여 희석하여 가열한다. 이 슬러리용액에 Silica Sol용액(7nm입자, 15%농도)과 증류수( $H_2O$ )를 2.5배수 첨가하여 130℃ 12시간 수열합성 하였다. 이때의 초미세 나노입자크기는 30nm~100nm이었다.

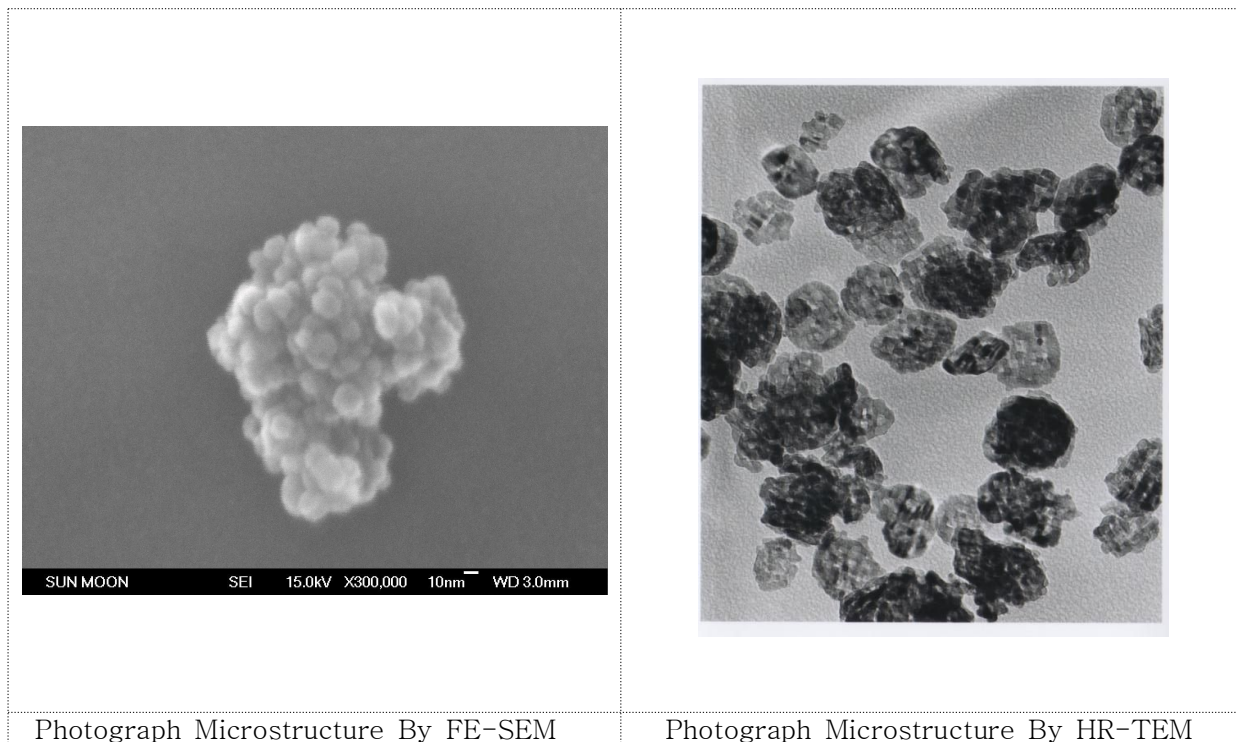
본 연구에서 수득되는 무기형광체들의 응용을 더욱 효과적으로 할 수 있게 되는 장점이 있다. 예를 들면, 상기 실리콘 기판 상에의 슬러리의 코팅 후의 전자선의 조사에 의해 상기 실리콘 기판 상에 고정된 나노크기의 무기형광체들을 수득할 수 있으며, 이를 이용하여 발광다이오드(LED), 디스플레이 뿐만 아니라 농업용 그린하우스필름에 무기형광체 첨가제로서 사용 시 고효율 광전환나노입자를 제조할 수 있다. 농업용으로는 비닐하우스 필름의 제조 시 필름 내에 첨가하여 각 작물(딸기, 채소, 과일류) 등에 따라서 적색광이 유용한 작물과, 청색광이 유용한 작물이 있으며, 이러한 작물에 가장 적합한 용도로 그린하우스필름으로 제작이 가능하다.  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$  조성 Phosphor는 20nm 이하의 나노크기의 입자들이 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$  조성 Phosphor는 50nm 이하의 나노크기의 입자들로 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$  조성 Phosphor는 100nm 이하의 나노크기의 입자들로 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 나노입자를 필름상에 첨가하여 형광세기를 측정 한 결과 광투광도가 80%이상으로 나타났다. 상기 무기형광체조성물에 따라서 나노입자크기 대부분 20nm이하로 석출되었으나, 50-100nm로 입자크기가 다소 크고 불균일한 상으로 나타나고 있다

수열합성법을 이용한 나노입자 제조방법의 모식도는 다음과 같다.

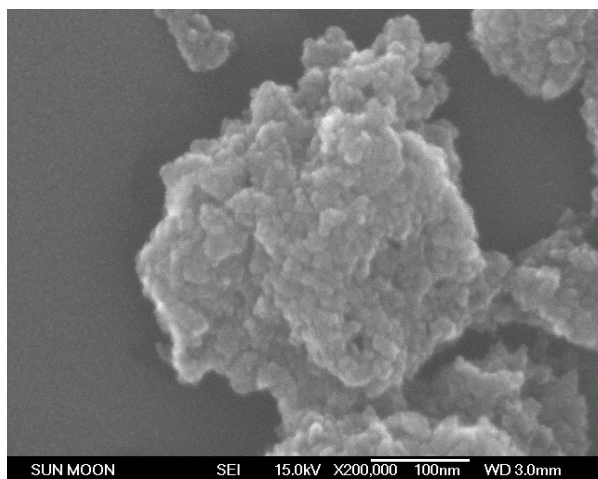


그림 5. 수열합성법을 이용한 광변환 무기포스포 나노입자 제조 방법의 모식도

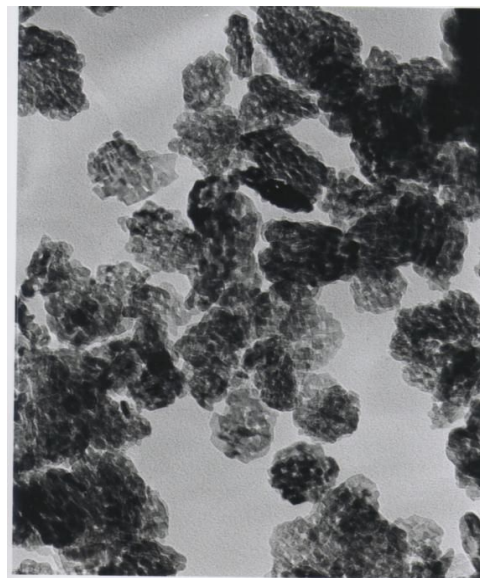
### $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ 무기형광체의 제조



Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

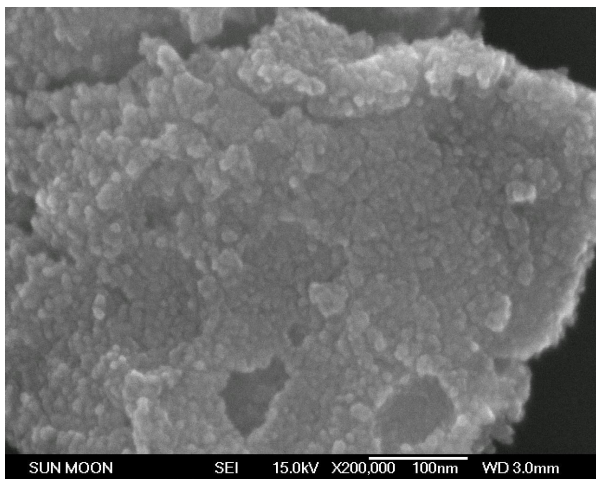


Photograph Microstructure By FE-SEM

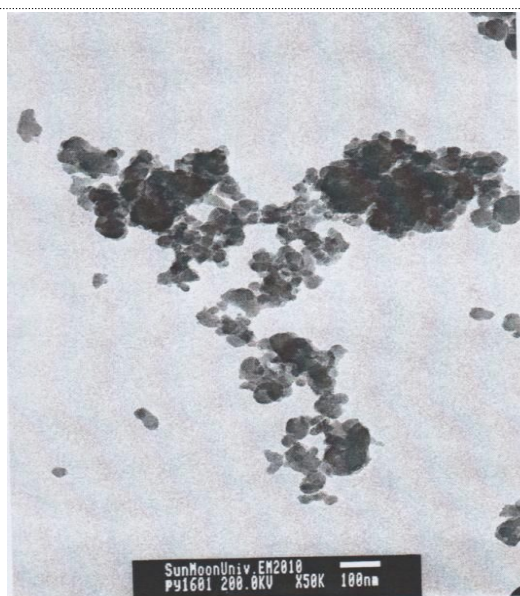


Photograph Microstructure By HR-TEM

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>) 무기형광체의 제조

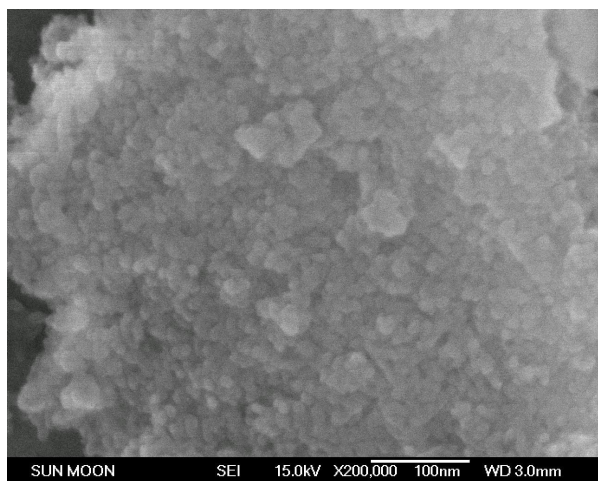


Photograph Microstructure By FE-SEM



Photograph Microstructure By HR-TEM

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>) 무기형광체의 제조

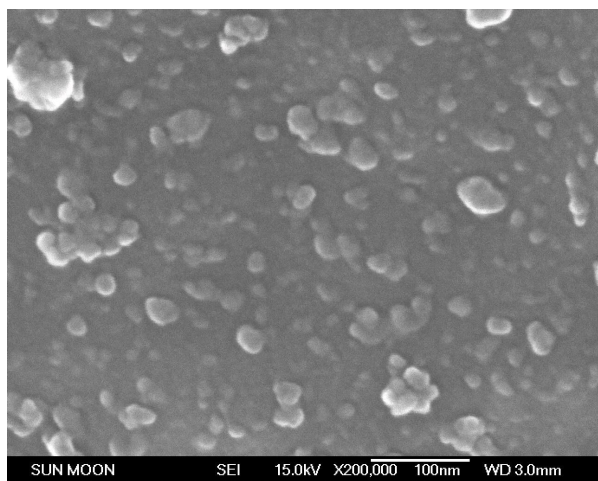


Photograph Microstructure By FE-SEM

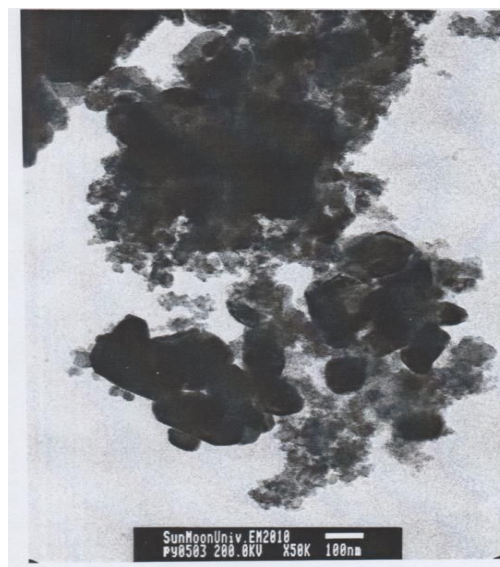


Photograph Microstructure By HR-TEM

Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>2</sub>)(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 무기형광체의 제조



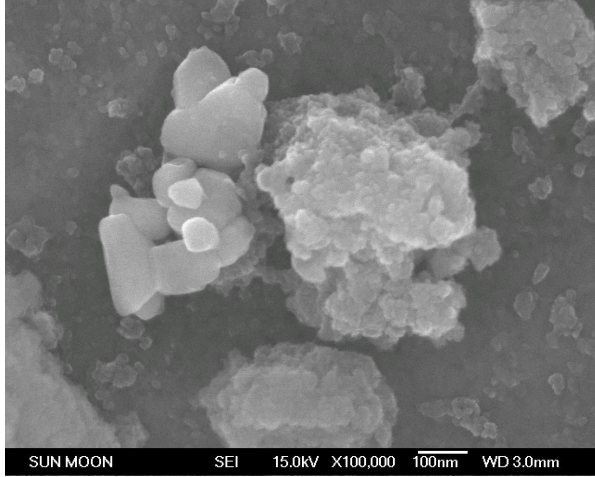
Photograph Microstructure By FE-SEM



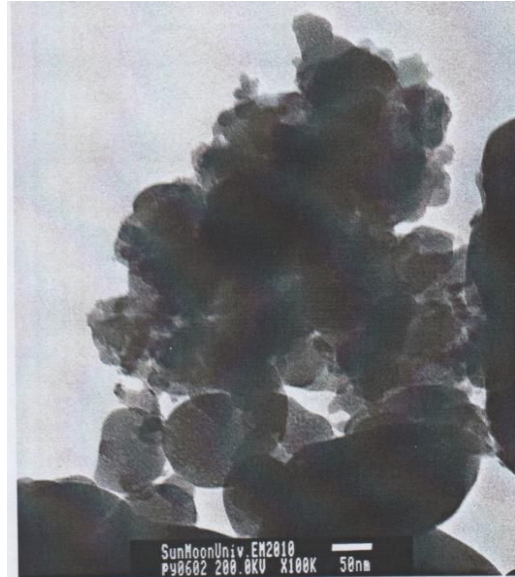
Photograph Microstructure By HR-TEM



Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

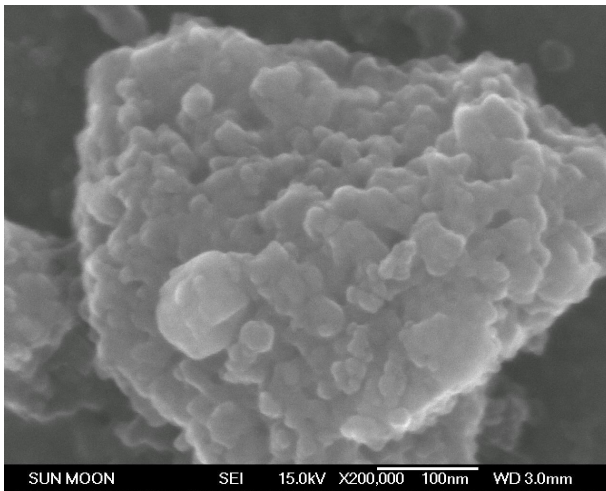


Photograph Microstructure By FE-SEM



Photograph Microstructure By HR-TEM

Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

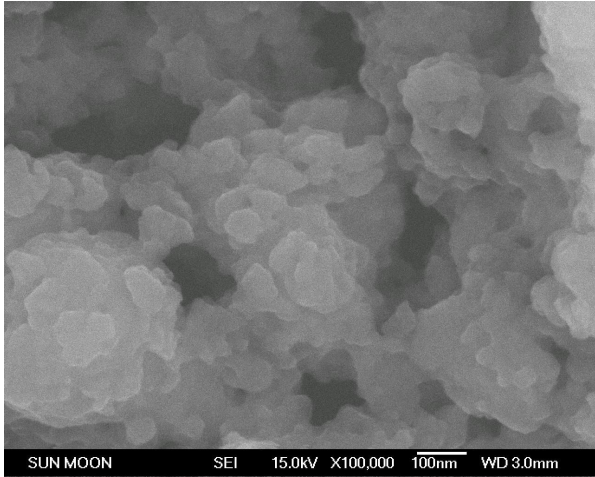


Photograph Microstructure By FE-SEM

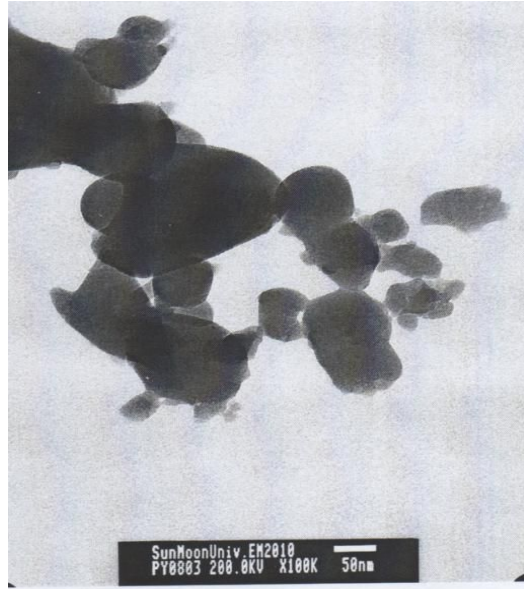


Photograph Microstructure By HR-TEM

Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

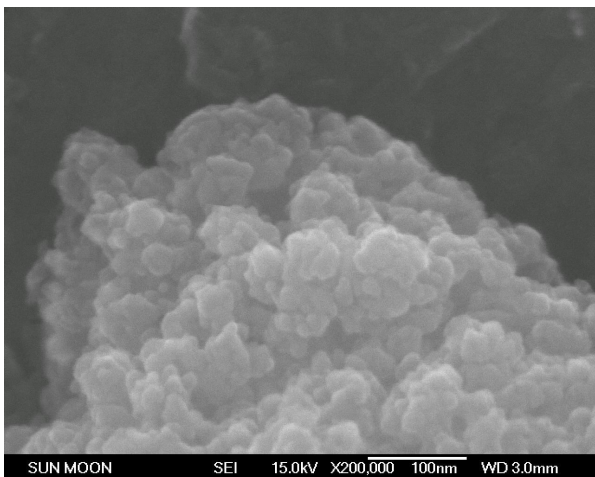


Photograph Microstructure By FE-SEM

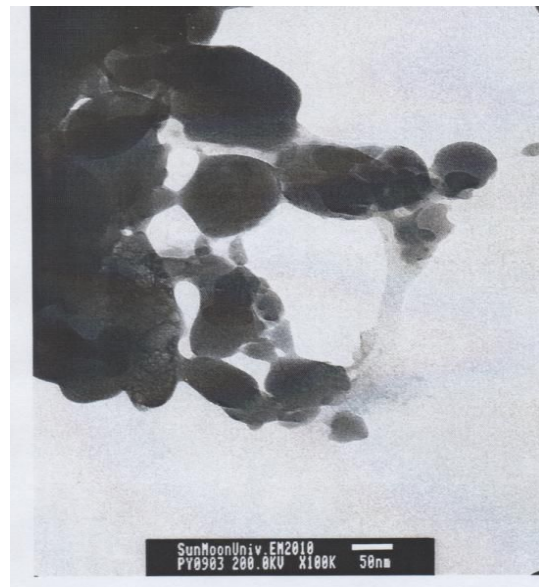


Photograph Microstructure By HR-TEM

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

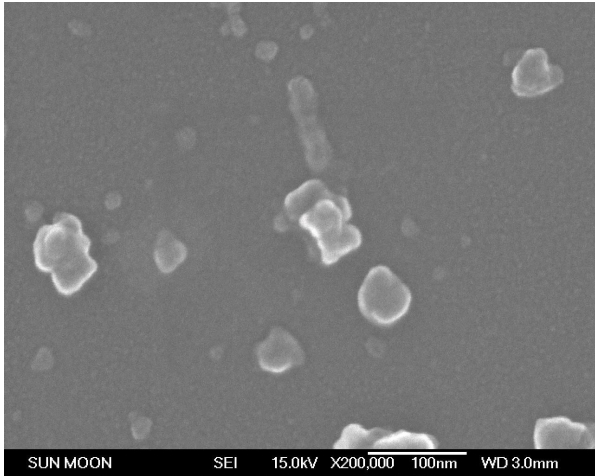


Photograph Microstructure By FE-SEM

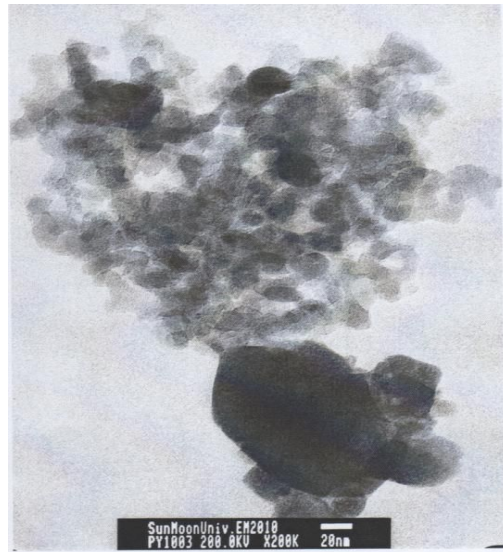


Photograph Microstructure By HR-TEM

(DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>] 무기형광체의 제조

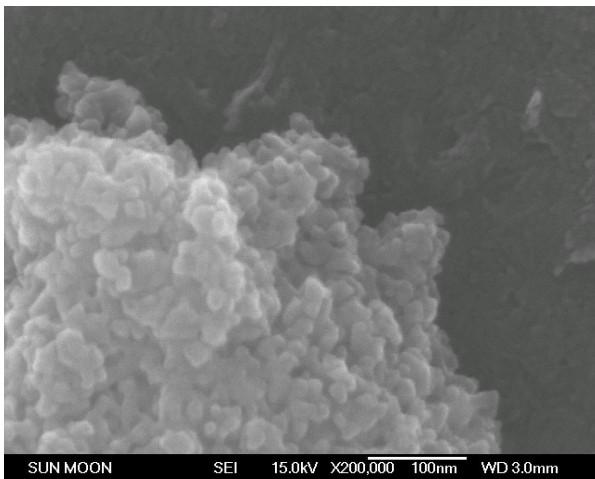


Photograph Microstructure By FE-SEM

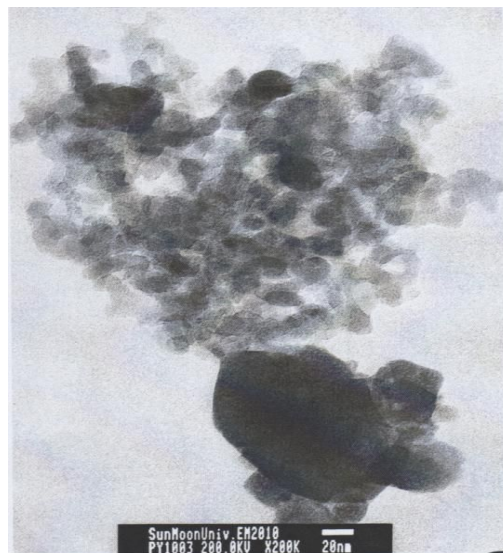


Photograph Microstructure By HR-TEM

Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub> 무기형광체의 제조

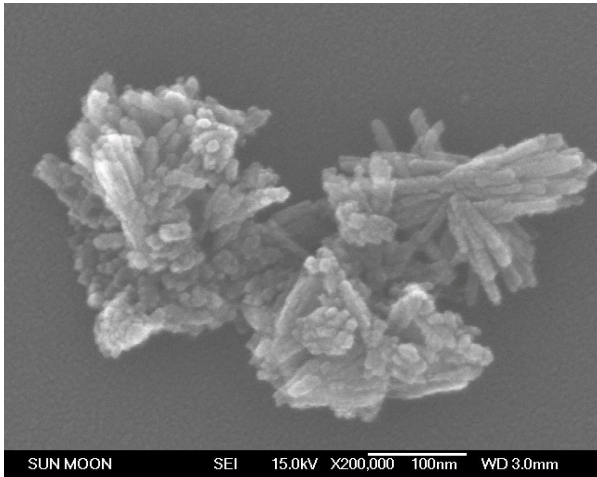


Photograph Microstructure By FE-SEM

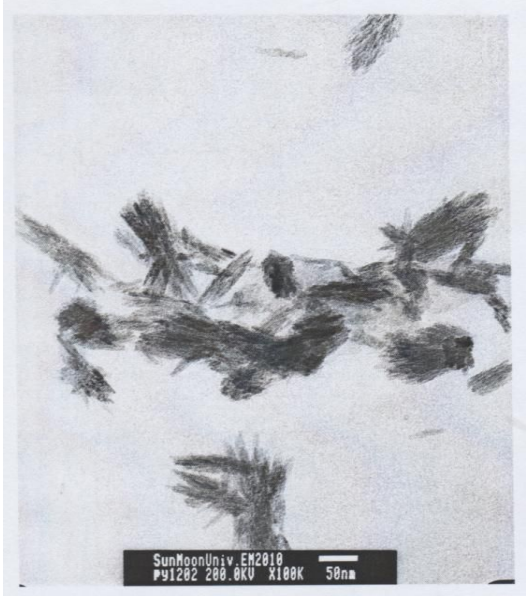


Photograph Microstructure By HR-TEM

Ba<sub>2.94</sub>Mg<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 무기형광체의 제조

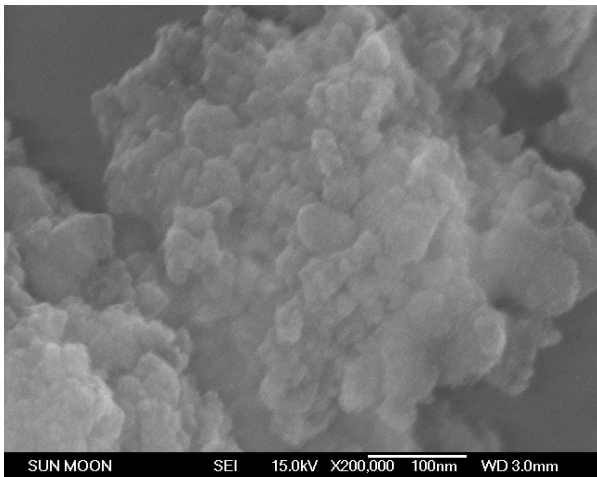


Photograph Microstructure By FE-SEM

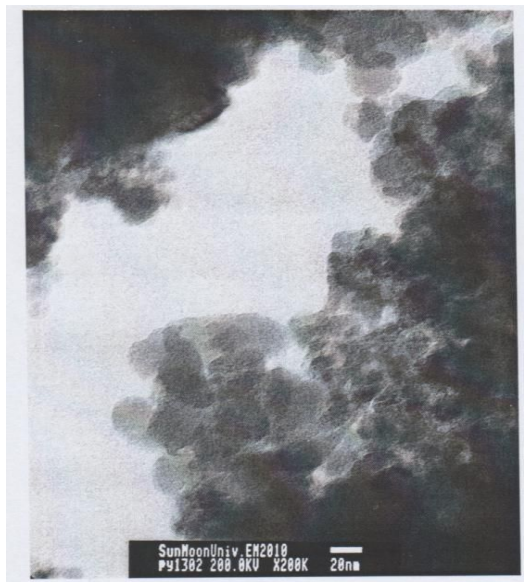


Photograph Microstructure By HR-TEM

Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 제조

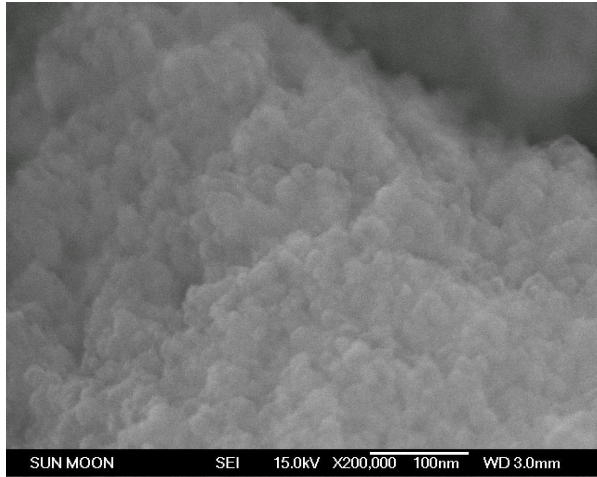


Photograph Microstructure By FE-SEM

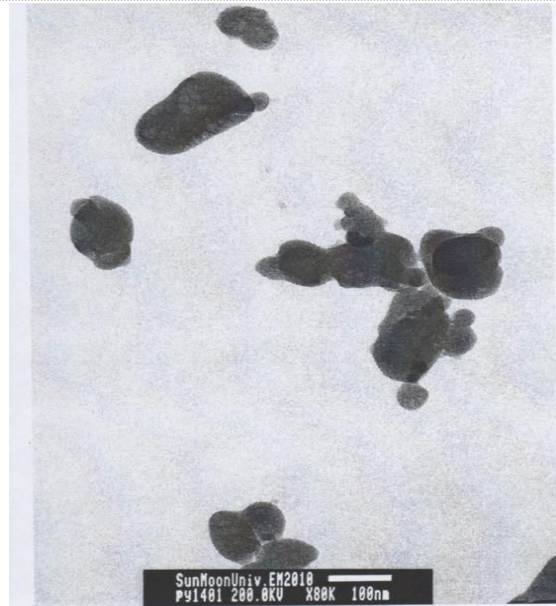


Photograph Microstructure By HR-TEM

Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 무기형광체의 제조

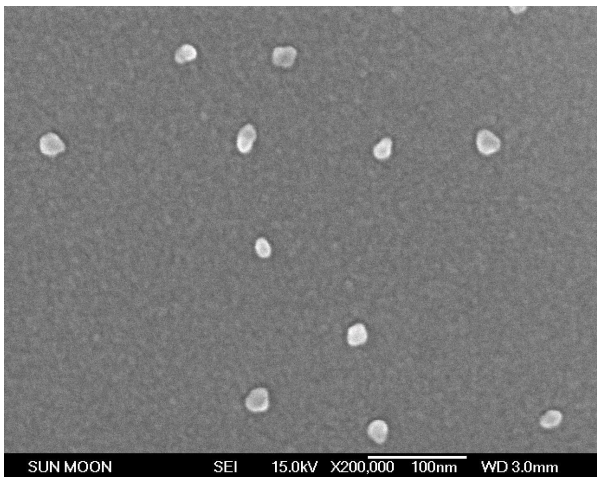


Photograph Microstructure By FE-SEM

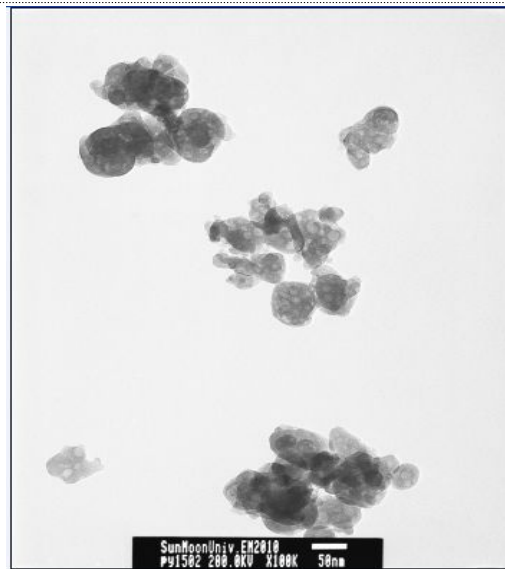


Photograph Microstructure By HR-TEM

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 제조



Photograph Microstructure By FE-SEM



Photograph Microstructure By HR-TEM

## 2) 광전환 소재 성능평가

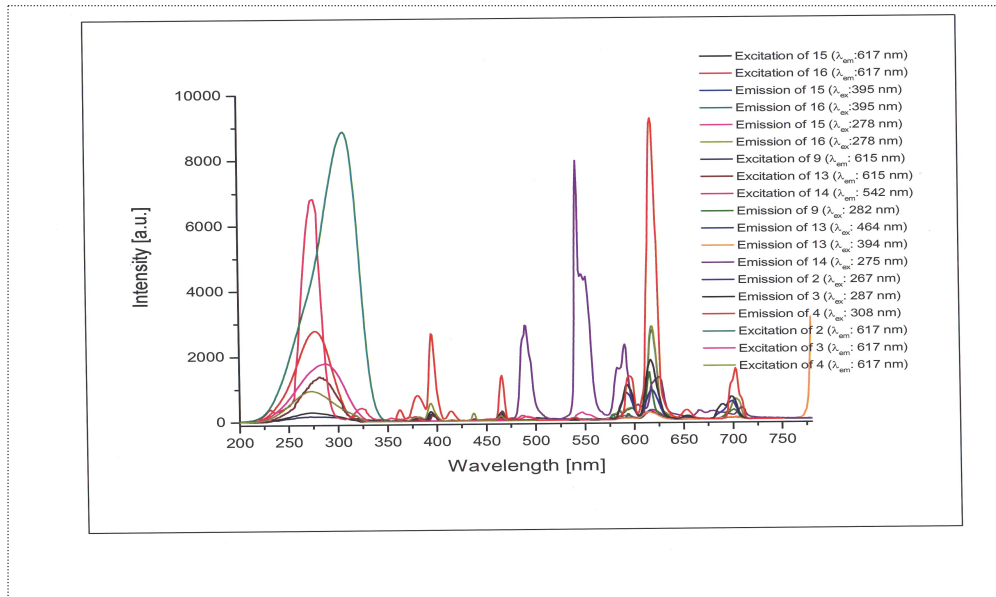


그림 6. 광전환 나노소재 형광특성분석(PL)

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$ ,  $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$ ,  $Ba_{2.94}Mg_{0.95}Eu_{0.06}Mn_{0.05}Si_2O_8$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ 의 조성비를 갖는 나노크기의 무기형광체를 제조한 분말입자의 특성을 분석하였다.

합성조건을 변화한 다양한 희토류조성물을 합성한 샘플을 고분해능투과전자현미경으로 나노입자크기 및 형상을 관찰하였으며, 또한 미소부위의 결정도를 관찰하였다. TEM관찰결과 숙성시간이 길어질수록 결정질로 전이 되는 경향이였으며, 결정립이 커지는 현상을 발견하였다. 또한 PH가 증가할수록 입자가 커지며 Zeta Potential Value가 크게 변화하며, PH=7-9에서 Zeta Potential Value -20mV로 양호한 분산성을 나타내고 있었다.

PL측정결과  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 464nm로 청색형광을,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 267nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617nm로 적색형광을,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 287nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617nm로 적색형광을,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 270nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 517nm로 적색형광을 나타내는 것을 확인하였으며,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 273nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 550nm로 녹색형광을,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 282nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 615nm로 적색형광을,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 394nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 655nm로 녹색형광을,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 275nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 542nm로 청색형광을,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$  무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 464nm로 청색형광을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과를 "The

### 3) 나노크기의 광파장 전환소재 합성

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ 의 조성비를 갖는 나노크기의 무기형광체를 제조하였다.

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$  조성 Phosphor는 20nm 이하의 나노크기의 입자들이 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$  조성 Phosphor는 50nm 이하의 나노크기의 입자들로 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$  조성 Phosphor는 100nm 이하의 나노크기의 입자들로 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 나노입자를 필름상에 첨가하여 형광 세기를 측정 한 결과 광투광도가 80%이상으로 나타났다. 상기 무기형광체조성물에 따라서 나노입자크기 대부분 20nm이하로 석출되었으나, 50-100nm로 입자크기가 다소 크고 불균일한 상으로 나타나고 있다 이는 2차년도에 보다 연구가 필요한 부분이었다. 입자크기 작아지면 필름내부에 무기형광체의 첨가량이 증가시켜도 광투광도는 저하하지 않으며, 소량 첨가 시 광전변환율이 우수한 특성이 있다. 따라서 광전변화 나노소재의 입자제어와 형광특성 즉 광전환 파장이 장파장으로 가도록 보다 심층적인 연구를 수행하였다.

#### $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ 무기형광체의 결정상

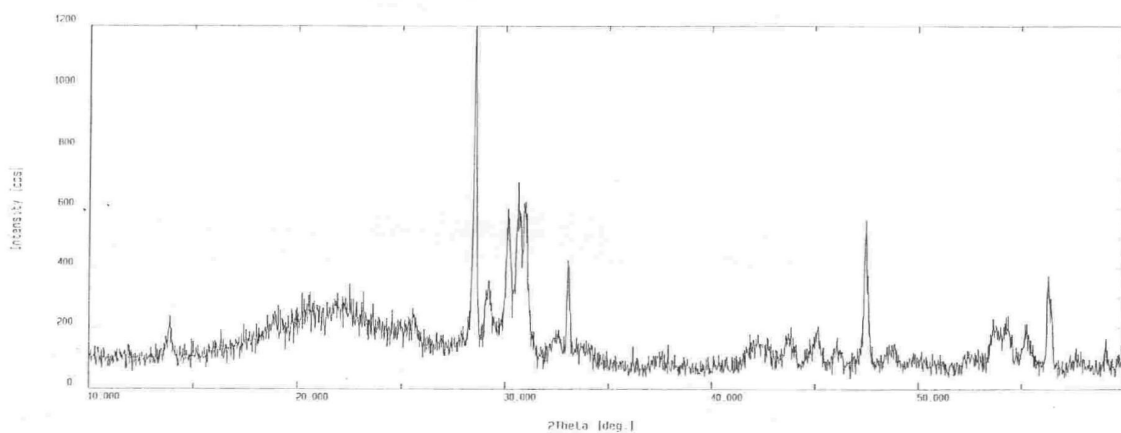


그림 7.  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$  무기형광체의 XRD 분석

Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 결정상

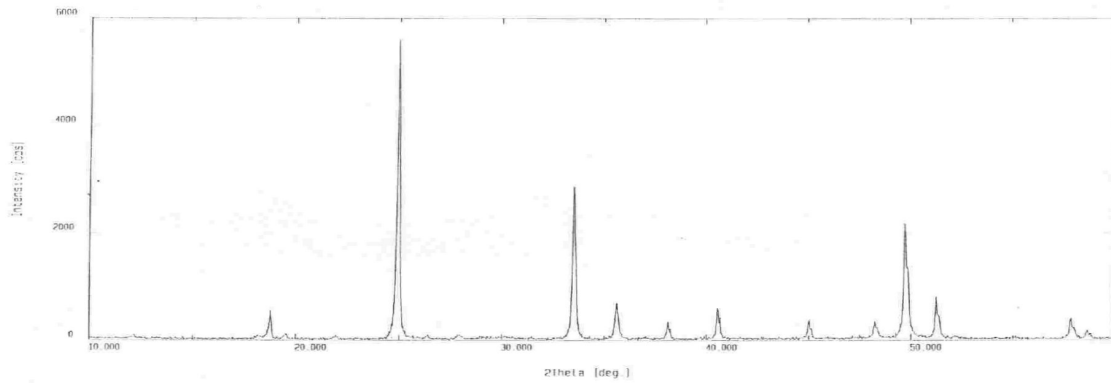


그림 8. Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>) 무기형광체의 결정상

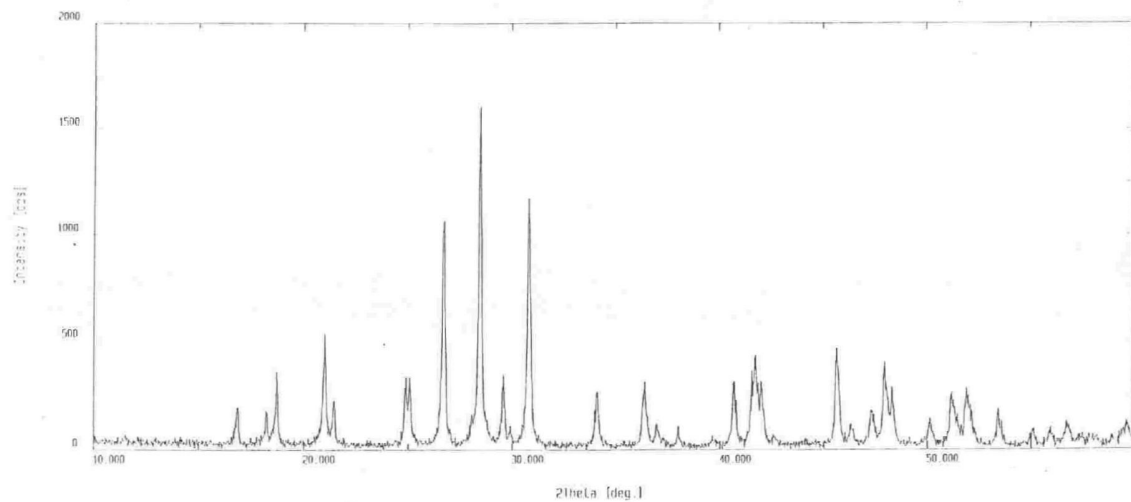


그림 9. La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>) 무기형광체의 XRD 분석



Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 결정상

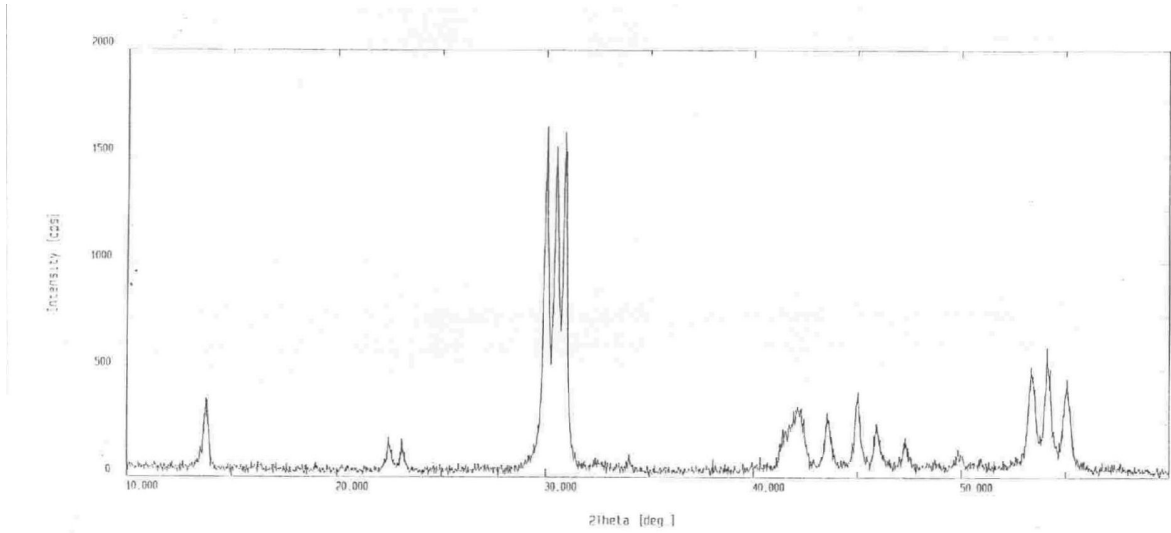


그림 10. Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석

Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 결정상

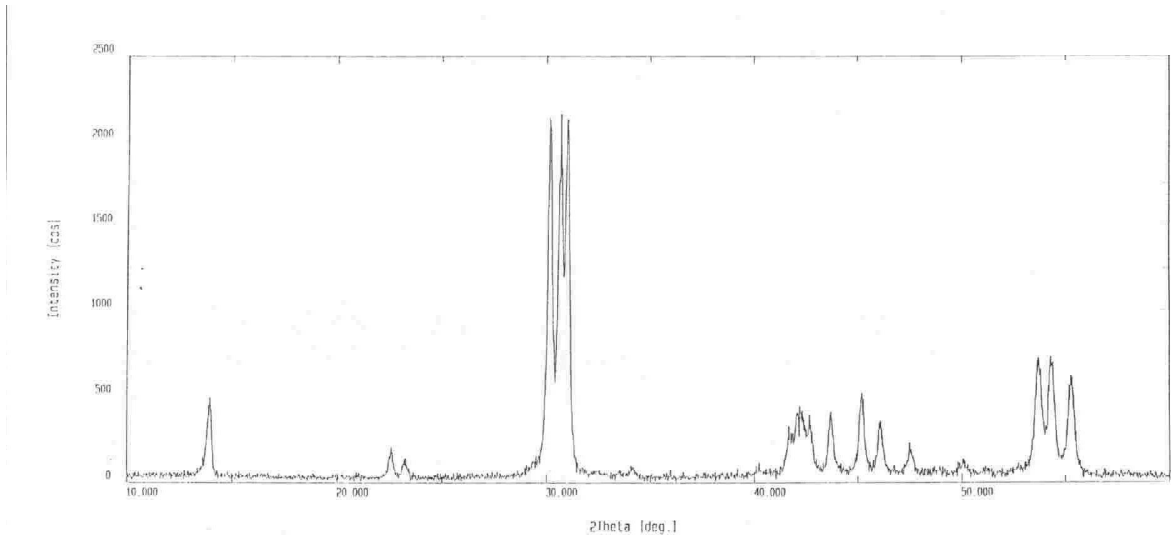


그림 11. Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석

Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 결정상

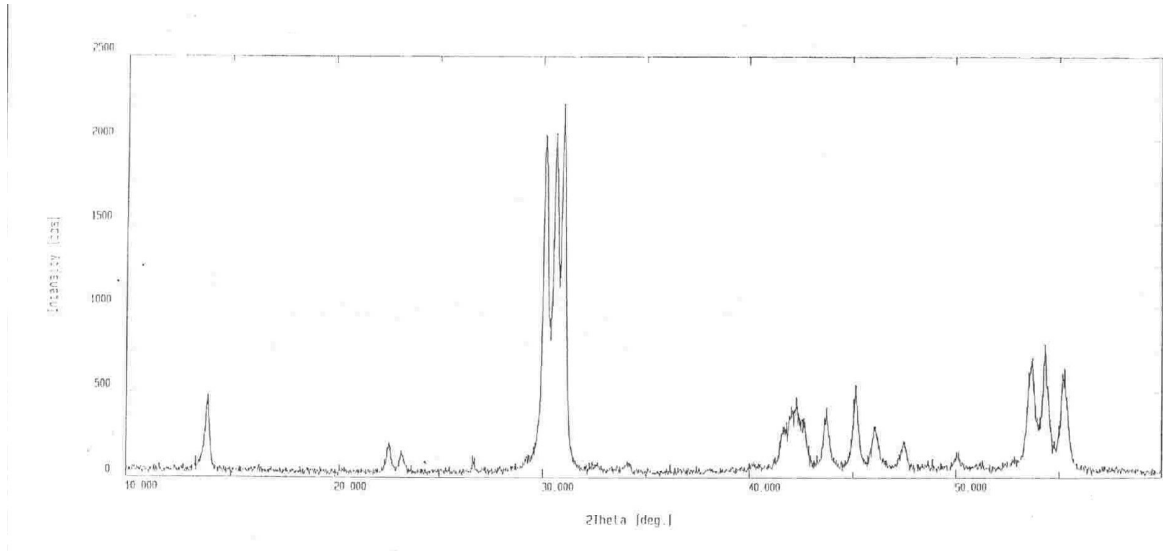


그림 12. Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석

Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 결정상

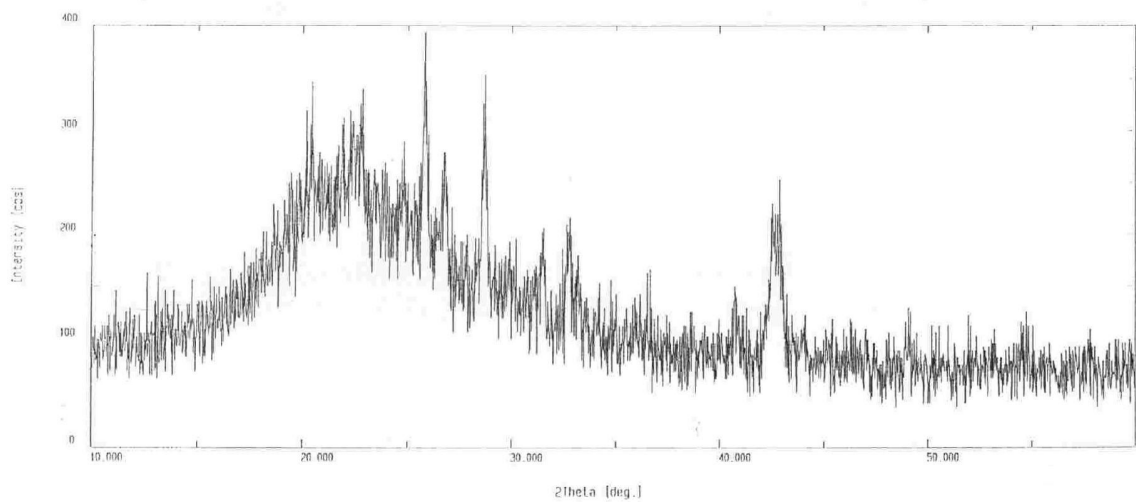


그림 13. Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 XRD 분석

Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 무기형광체의 결정상

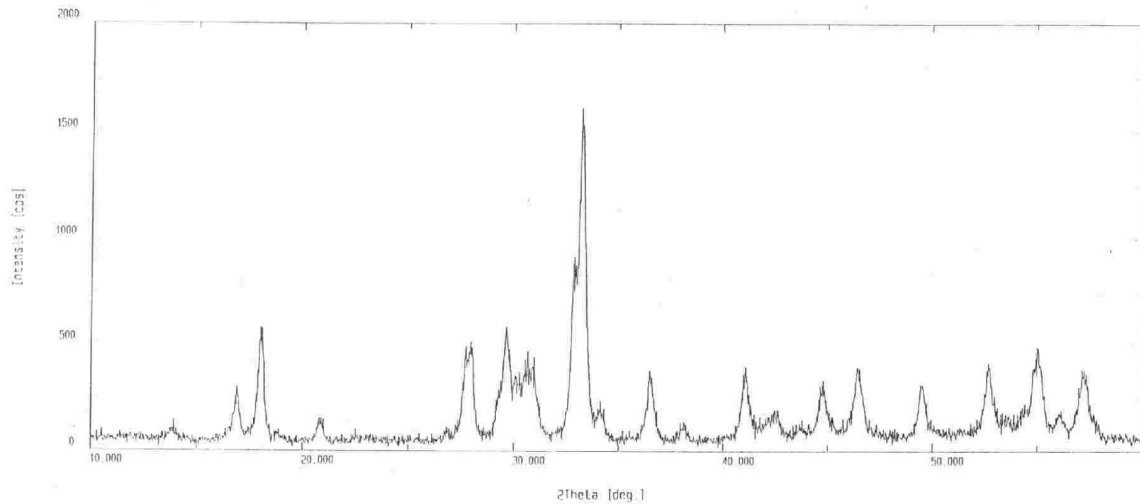


그림 14. Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 무기형광체의 XRD 분석

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 결정상

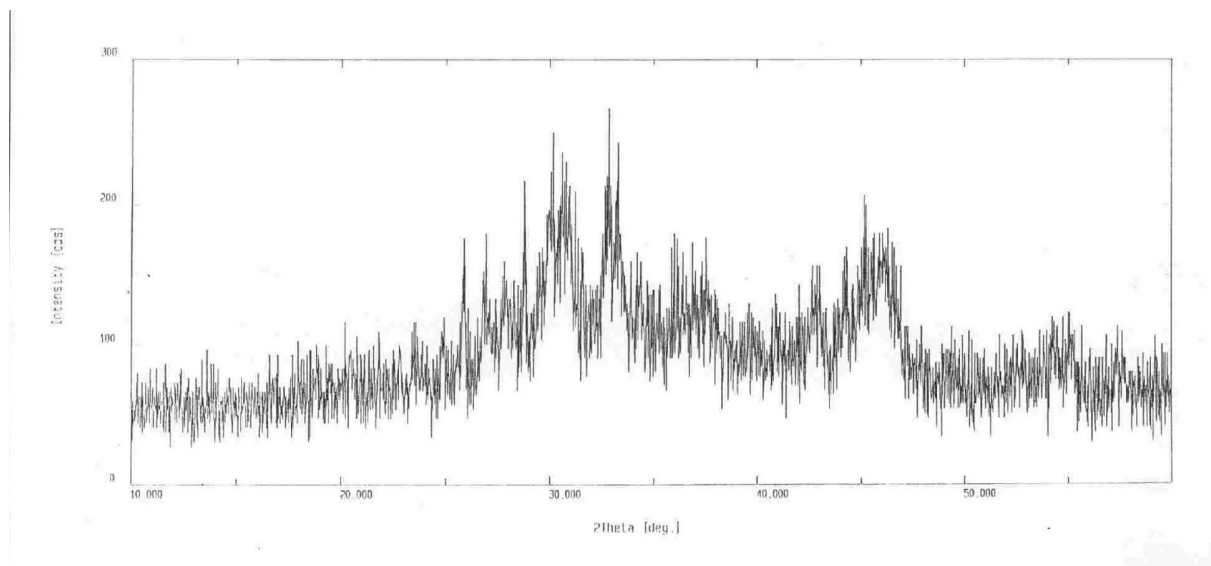


그림 15. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 XRD 분석

이러한 결과를 바탕으로 SCI 학술지인 Material Science Form"2009년3월"에 게재될 예정이며, The 10th Internation Symposium on Eco-Materials Processing and Design(ISEPD2009)에 포스터로 발표하였다.

#### 4) 입자크기제어 및 잔광 특성 유지를 위한 첨가제 연구

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2Si_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2Si_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2Si_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2Si_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2Si_1$ ,  $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$ ,  $Eu(NO_3)_3(Phen)_2$ ,  $Ba_{2.94}Mg_{0.95}Eu_{0.06}Mn_{0.05}Si_2O_8$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ 의 조성비를 갖는 나노크기의 무기 형광체를 제조하였다. 광변환 나노분말은 농업용 그린하우스 필름용 첨가제인 광활성을 가지는 무기 형광체로서, 광스펙트럼의 자외선영역을 식물성장에 유용한 적색광 스펙트럼 영역으로 변환시키는 적색(Red), 녹색(Green), 청색(Blue)형광체 분말을 수열합성법에 의하여 합성하였다.

합성한 샘플을 고분해능 주사형전자현미경(HR-FE-SEM)으로 관찰하여 입자크기 및 결정도를 XRD로 분석하였다. 결정도를 높이기 위하여 소성온도별, 가스분위기별 형광 특성을 PL장비로 분석하였다.

전자빔을 조사한 무기형광체 조성물의 고분해능 주사형전자현미경(HR-FE-SEM) 조직 사진과 결정 광물상(XRD)은 다음과 같다.

##### 1. $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ 무기형광체의 제조

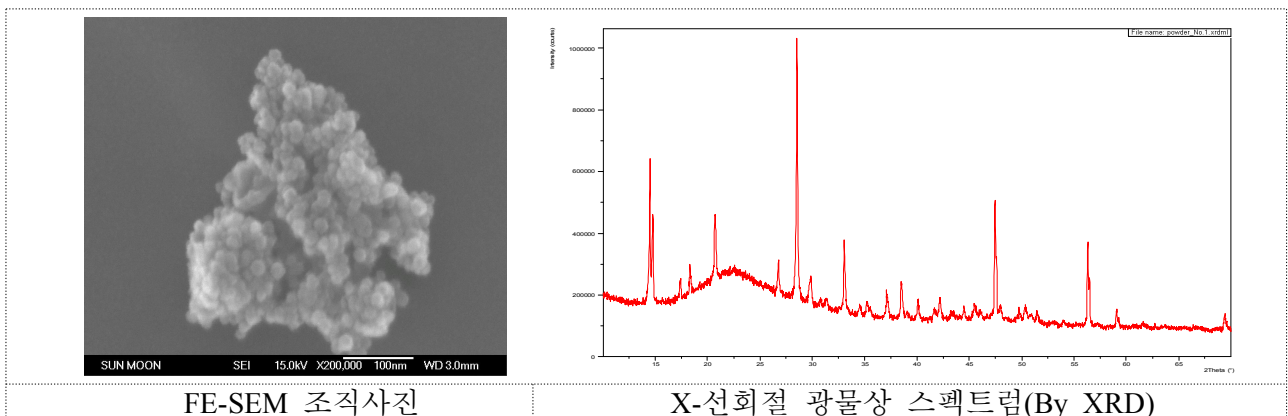


그림 16.  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$  무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

## 2. $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ 무기형광체의 제조

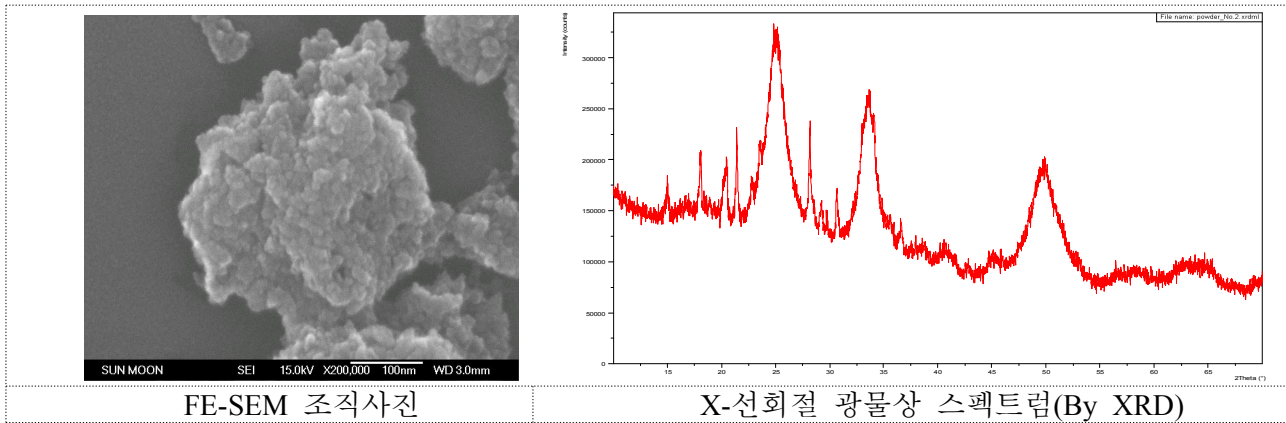


그림 17.  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

## 3. $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ 무기형광체의 제조

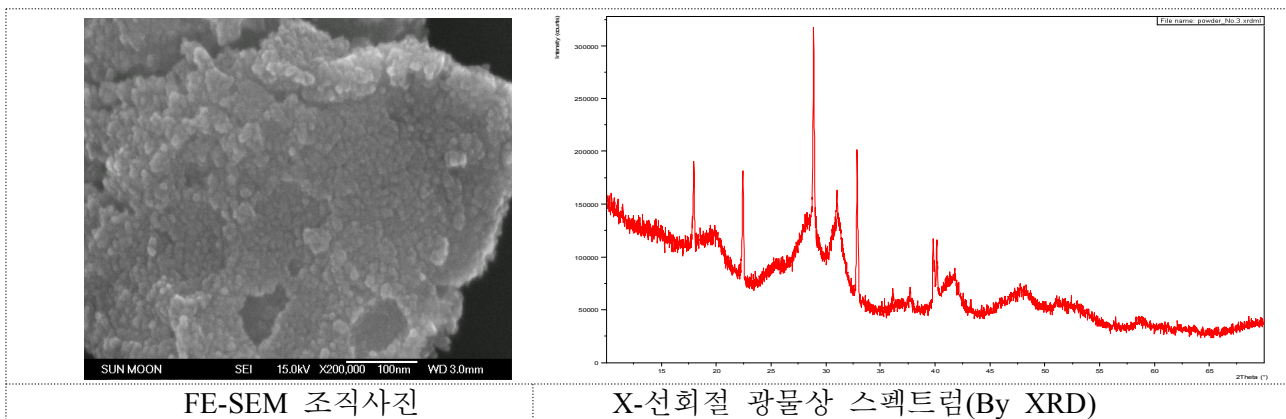


그림 18.  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$  무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

#### 4. $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$ 무기형광체의 제조

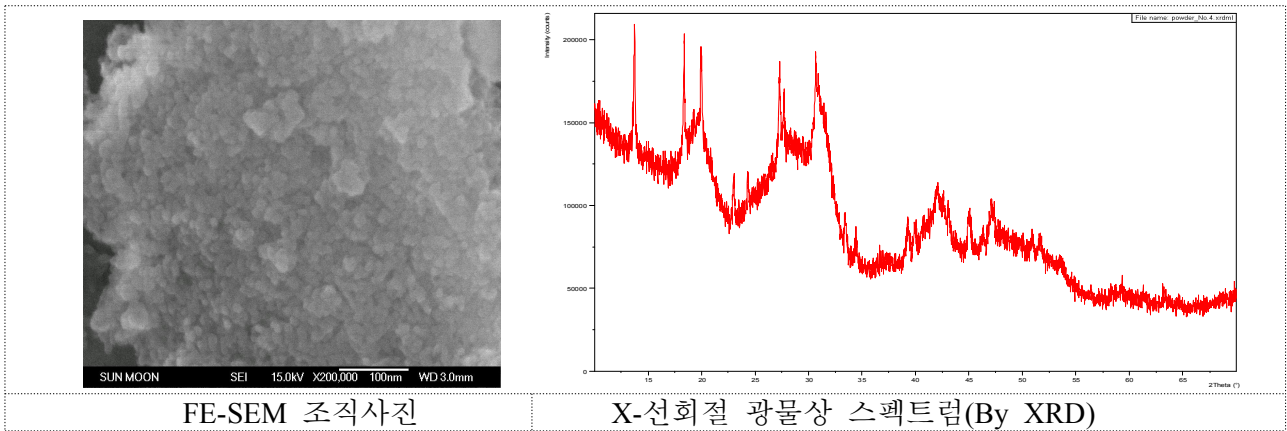


그림 19.  $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$  무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

#### 5. $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_2)_2(\text{WO}_4)_2$ 무기형광체의 제조

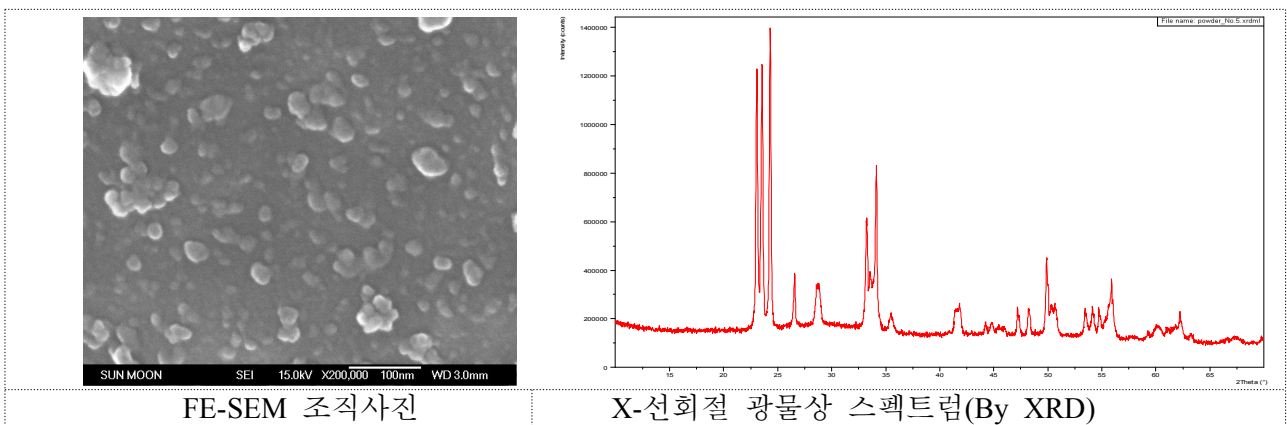


그림 20.  $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_2)_2(\text{WO}_4)_2$  무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

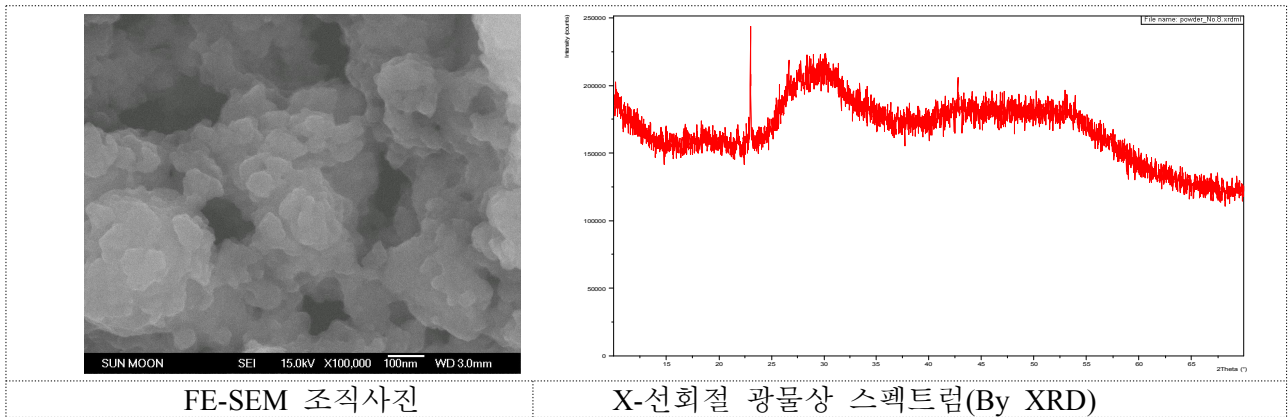


그림 21. Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 제조

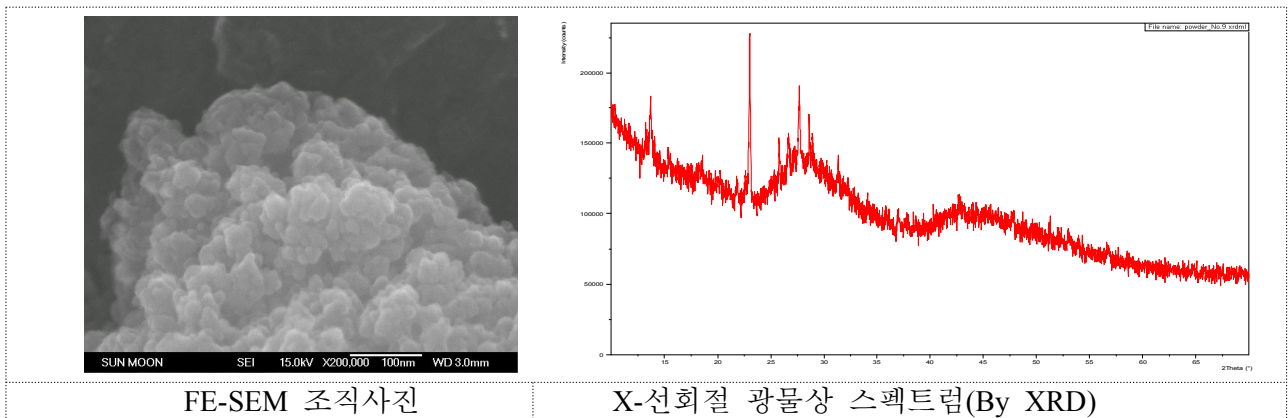
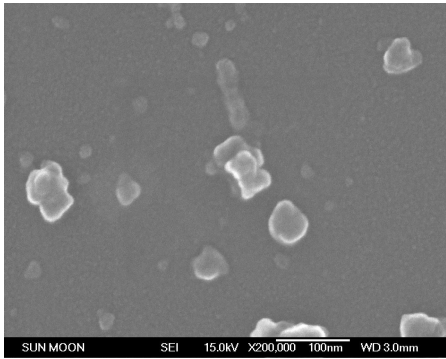


그림 22. La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 SEM 및 XRD 분석

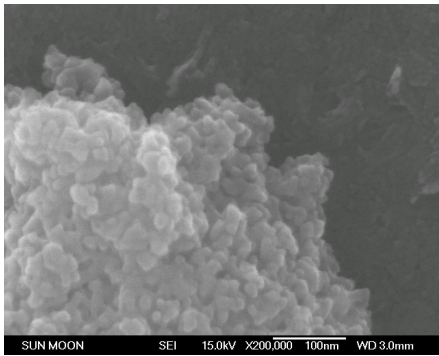
(DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>] 무기형광체의 제조



FE-SEM 조직사진

그림 23. (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>]무기형광체의 SEM 분석

Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub> 무기형광체의 제조



FE-SEM 조직사진

그림 24. Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>무기형광체의 SEM 분석



Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 무기형광체의 제조

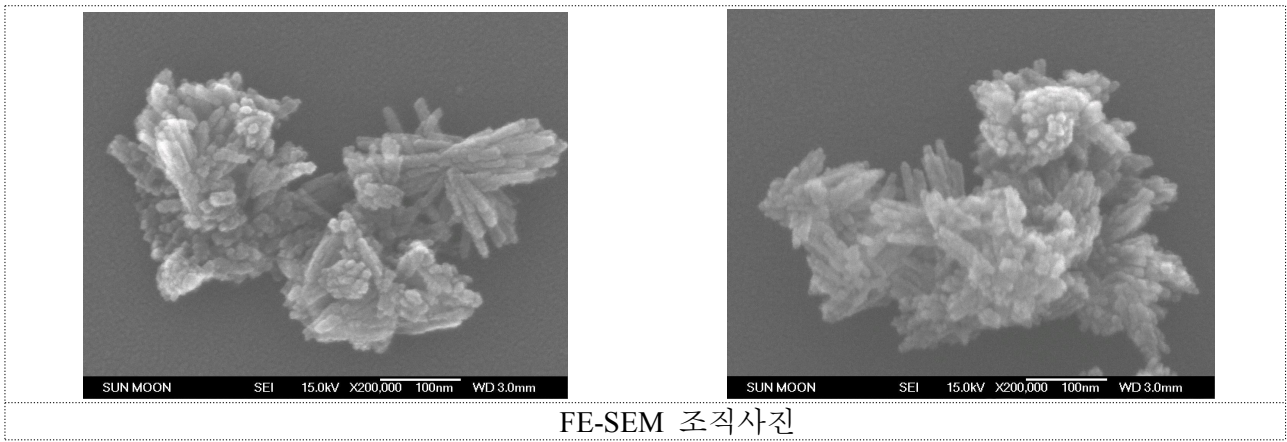


그림 25. Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 무기형광체의 SEM 분석

Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 결정상

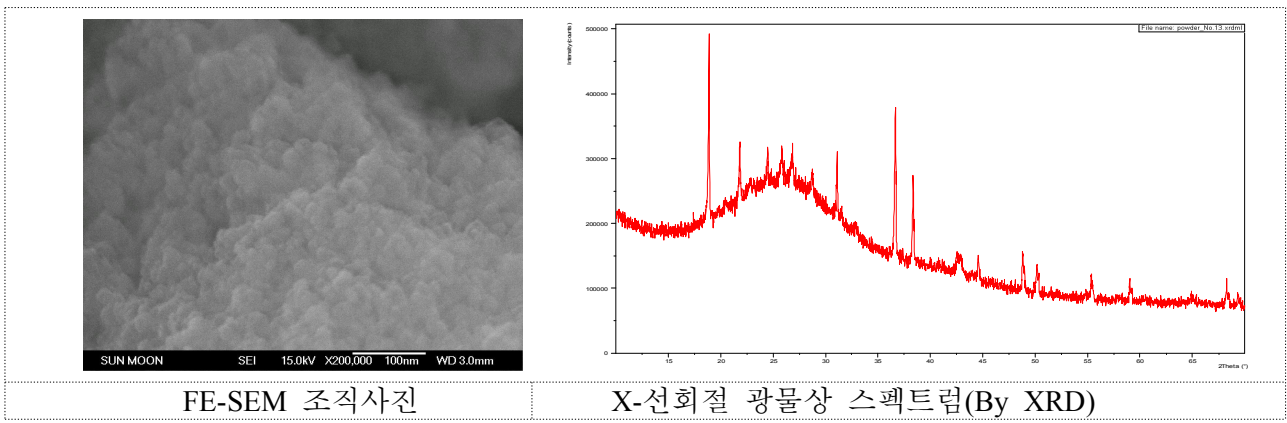


그림 26. Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 SEM 분석

## SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 결정상

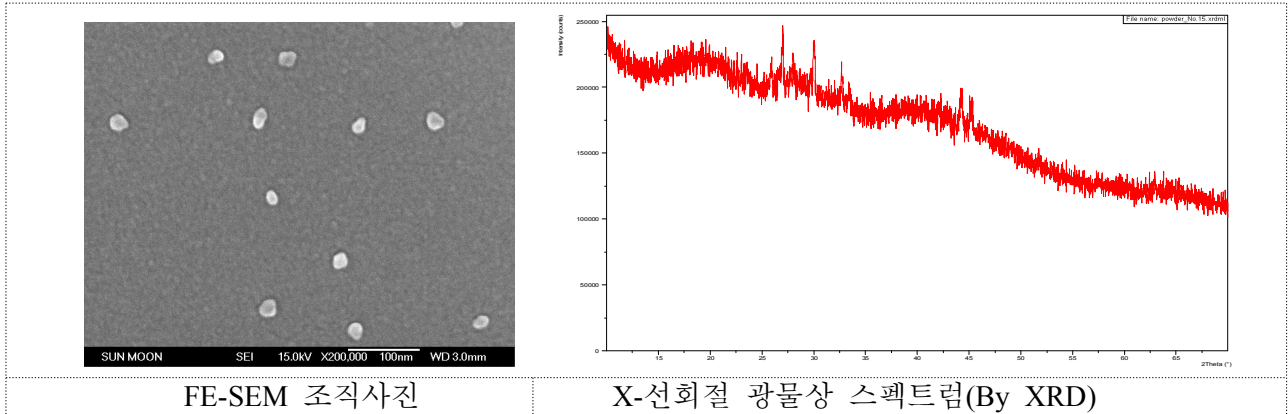


그림 27. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 SEM 분석

### RESULT & DISCUSSION:

상기 FE-SEM 및 XRD 분석결과 Phosphors Particle Size는 20nm이하로 응집된 상태이지만 내부에 나노 초미립자가 생성되어 있는 것을 SEM 조직에서 관찰되었으며, XRD Peak가 나타나는 것으로 보아 결정화가 되었다.

### 5) 소성분위기 및 온도별 광변환 나노소재의 결정성 연구

Tube Furnace에서  $H_2+N_2$  혼합가스 환원분위기에서  $600^\circ C$  2hr 열처리한 분말의 X-선회절분석기(XRD) 분석결과는 다음과 같다.

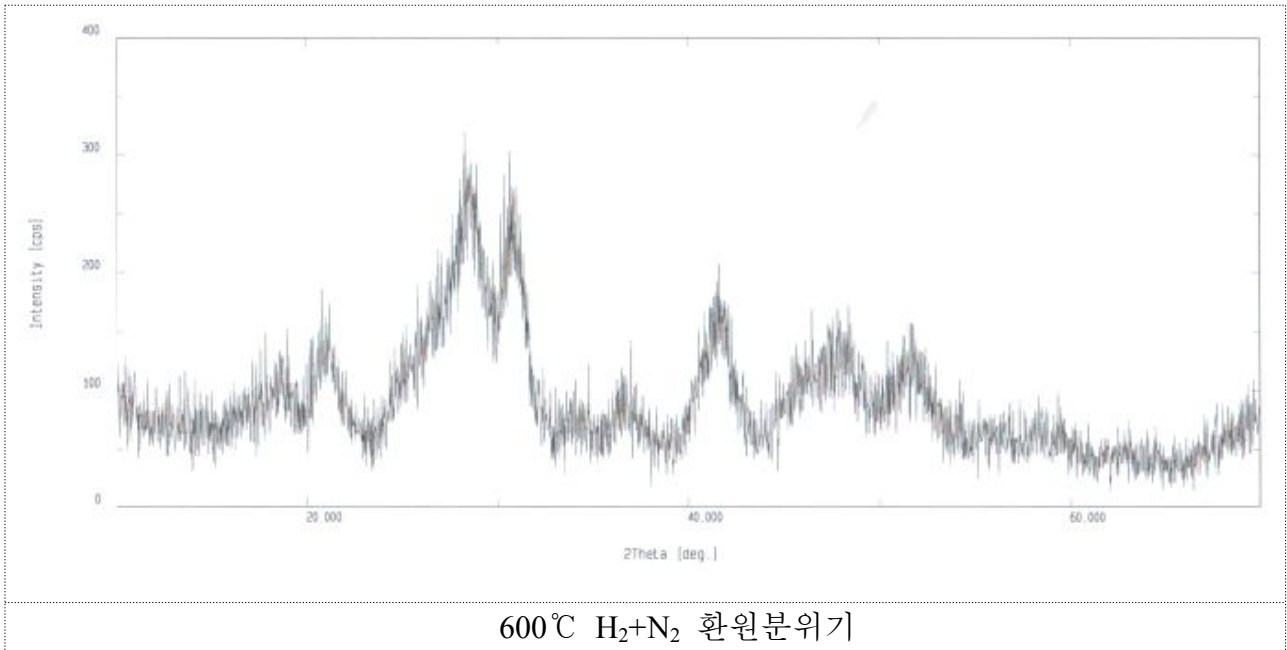


그림 28.  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$  무기형광체의 XRD 분석

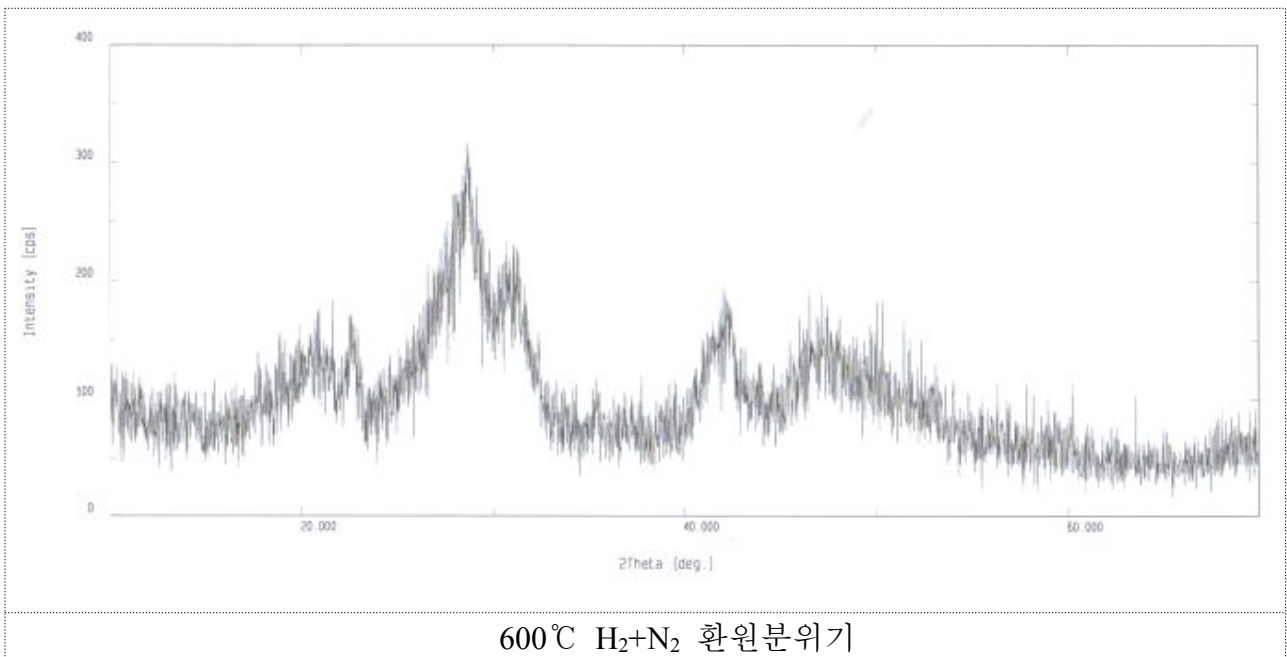
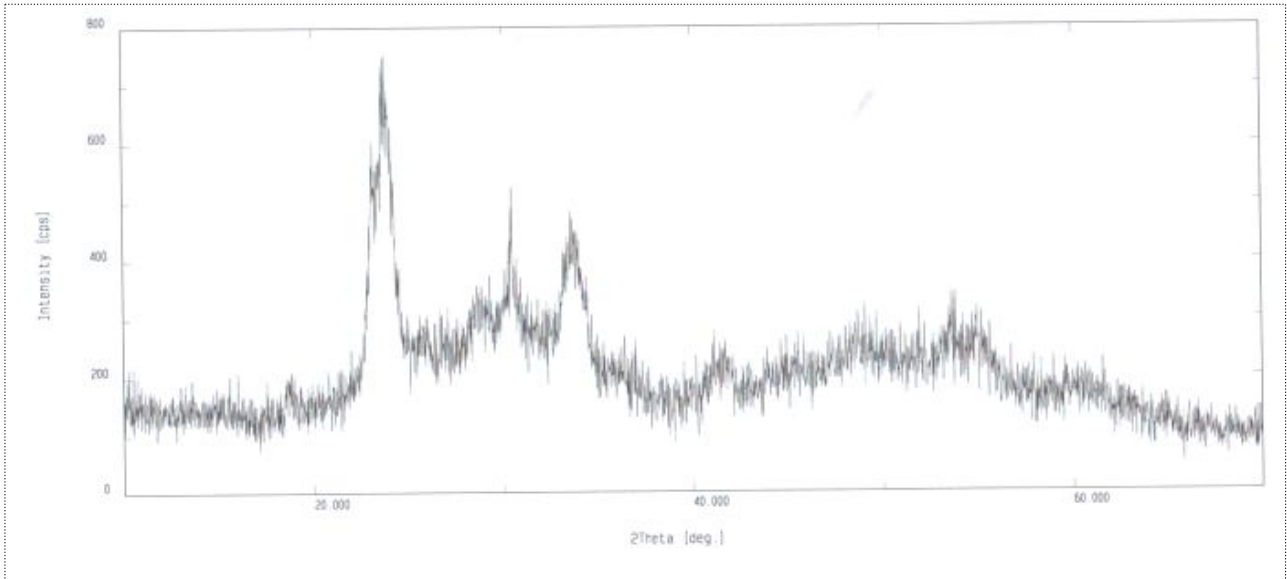
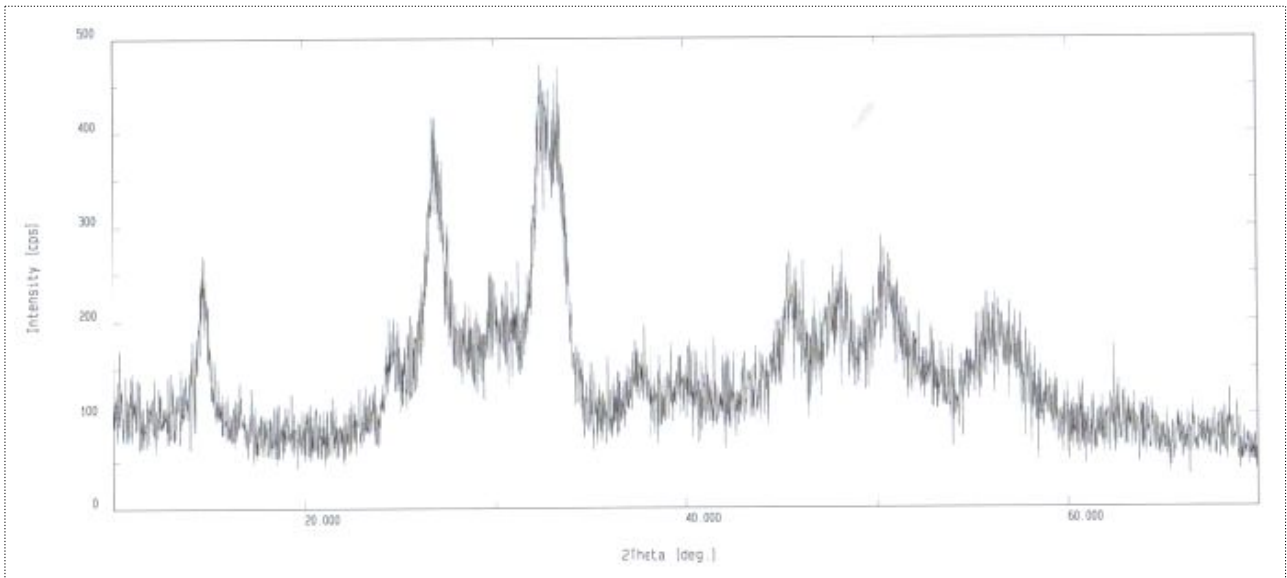


그림 29.  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$  무기형광체의 XRD 분석



600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 30. La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 무기형광체의 XRD 분석



600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 31. Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석

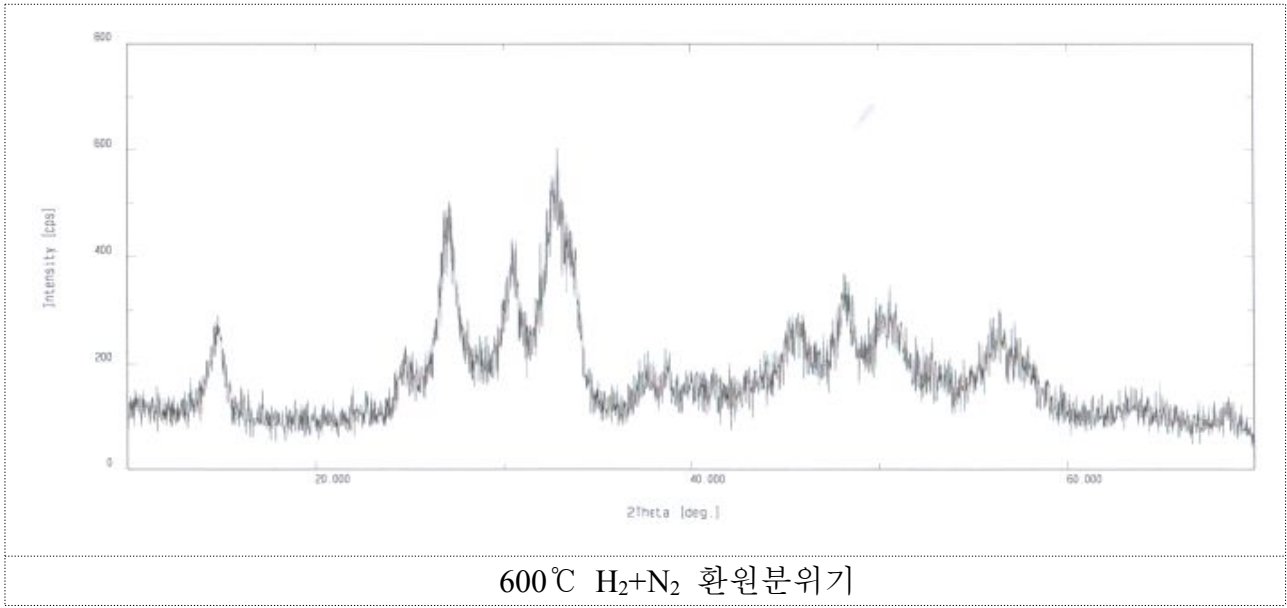


그림 32. Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석

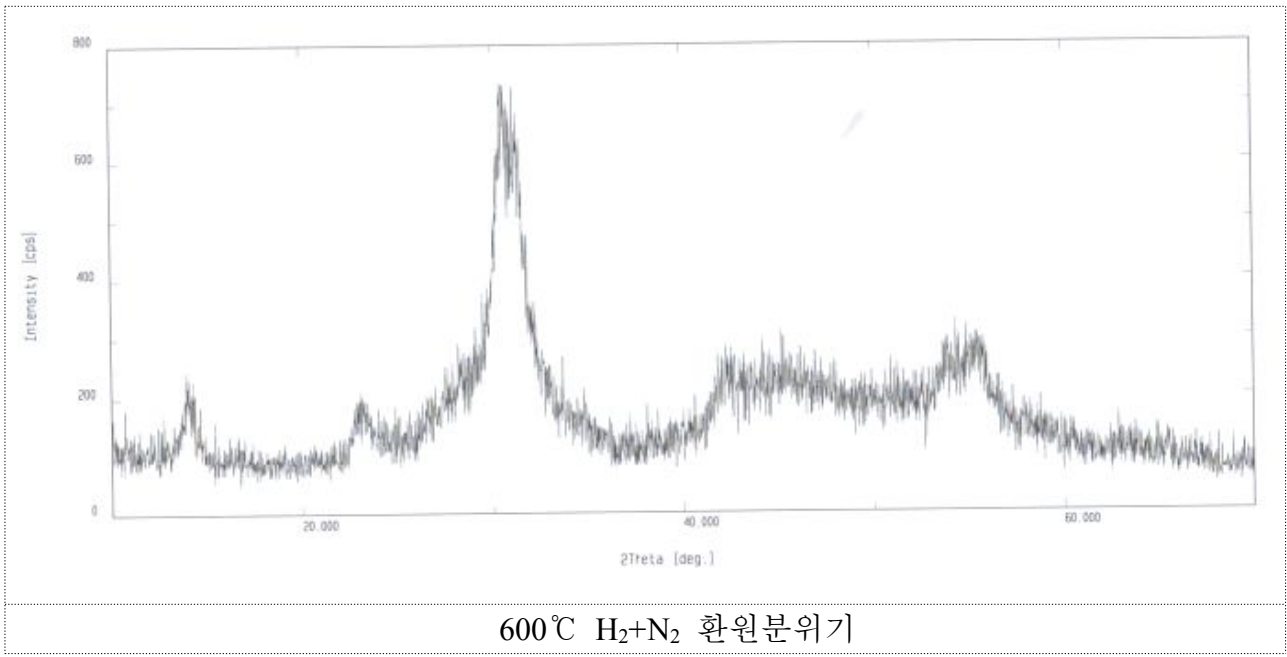
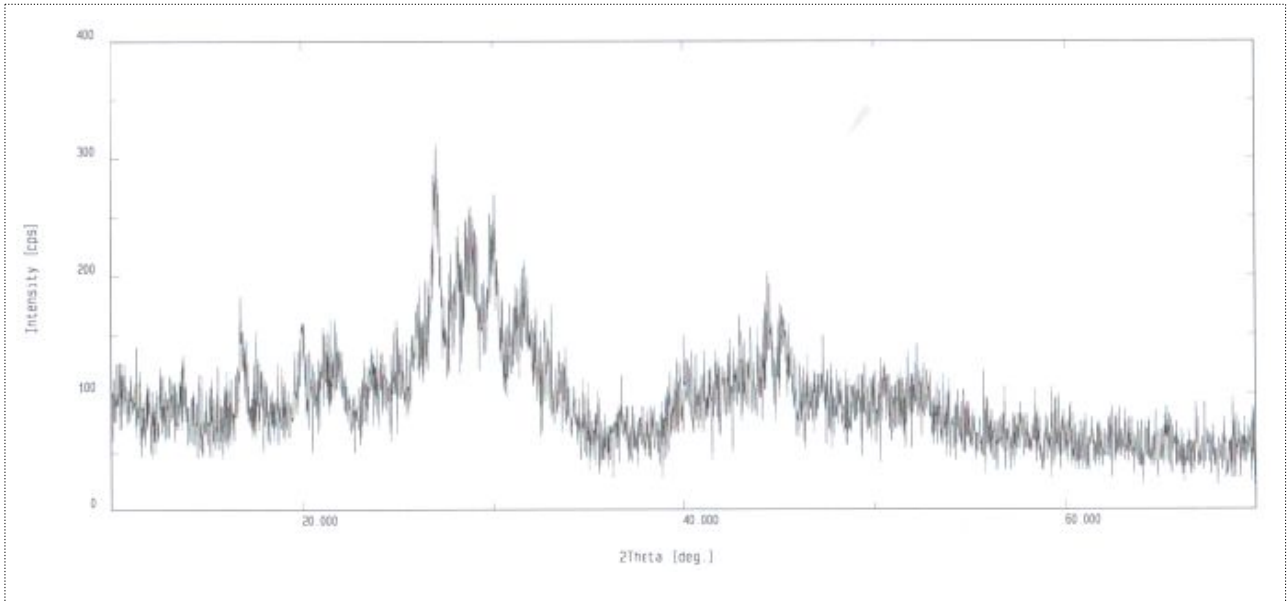
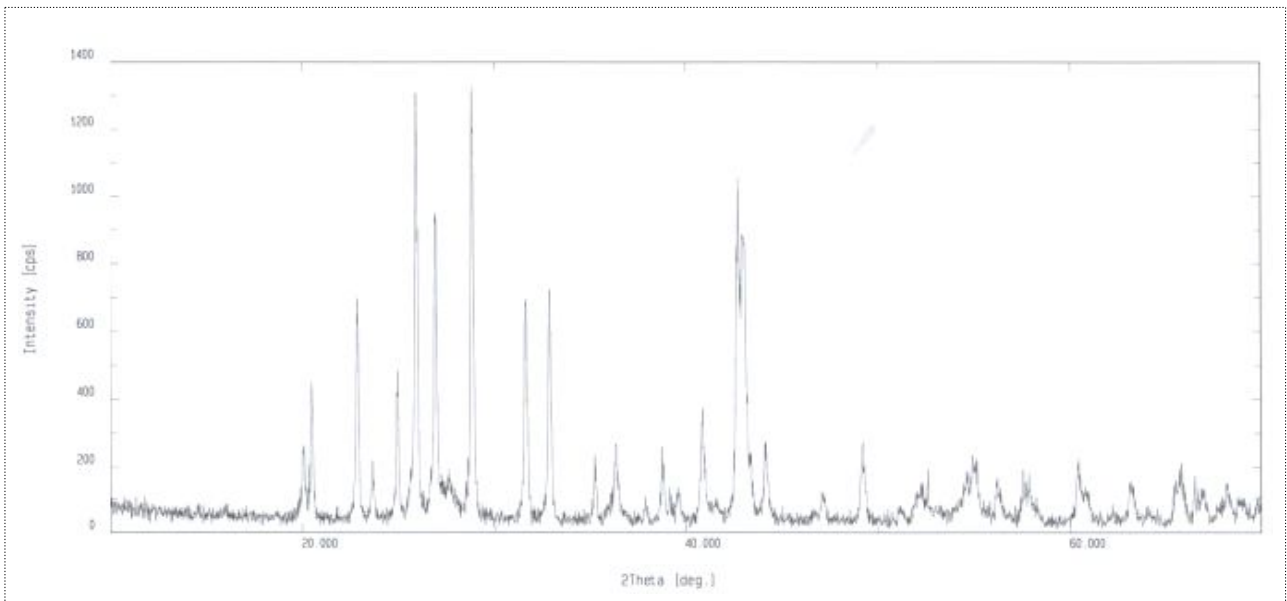


그림 33. Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석



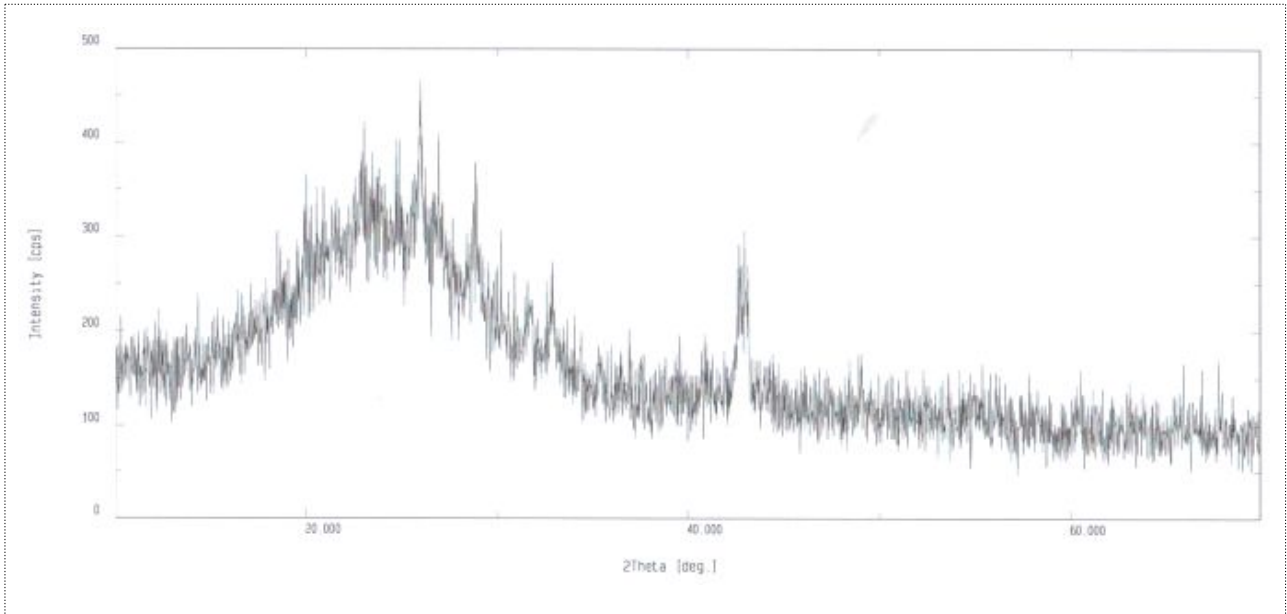
600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 34. La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석



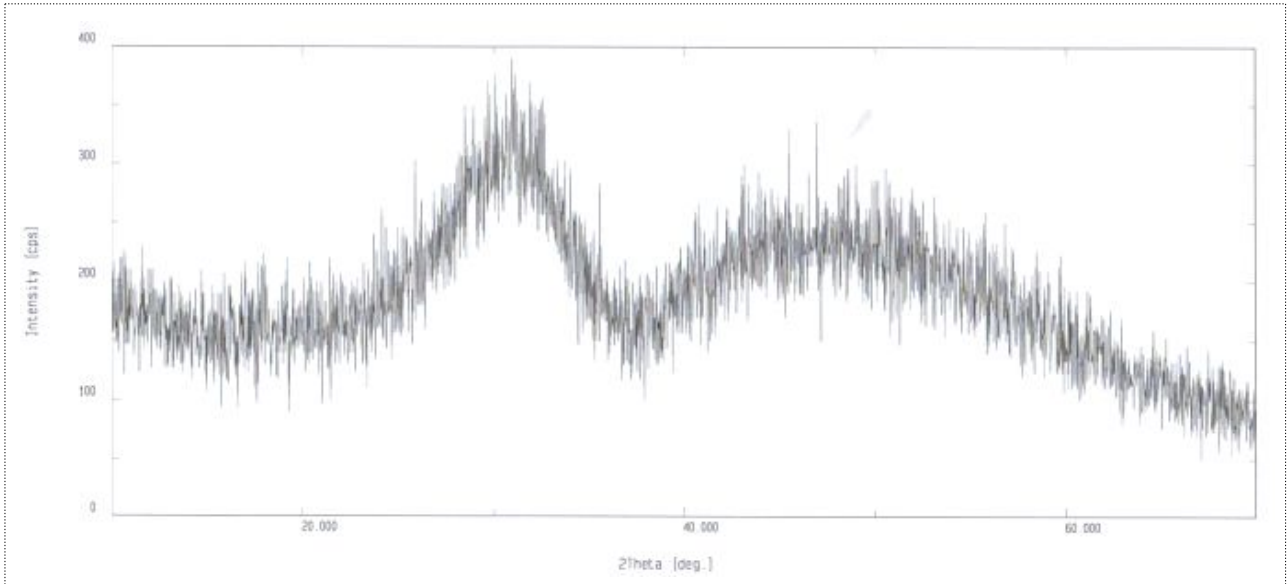
600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 35. Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 무기형광체의 XRD 분석



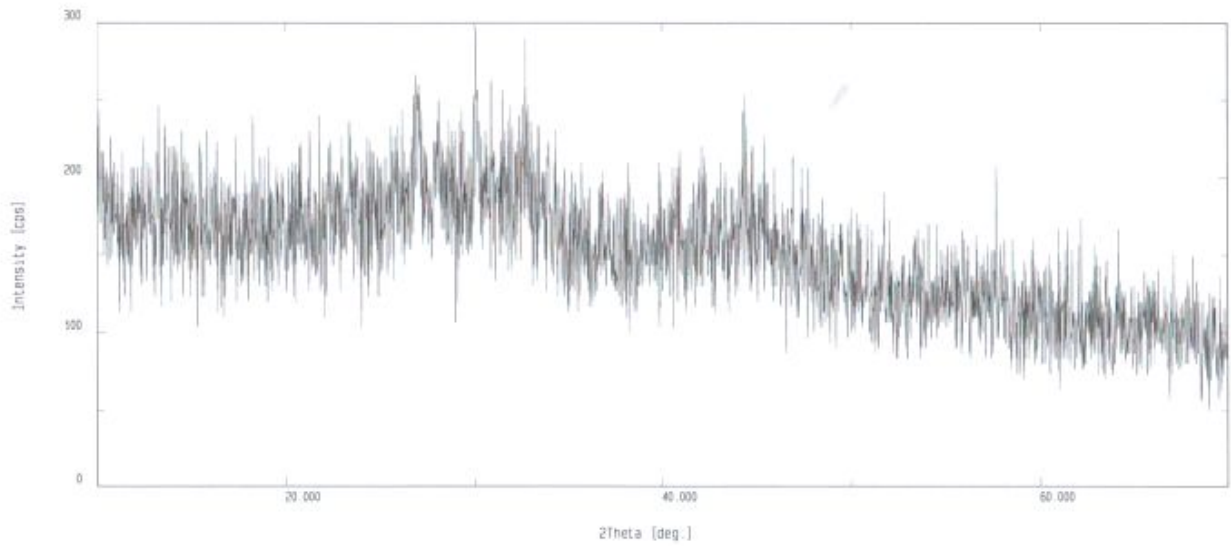
600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 36. Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 XRD 분석



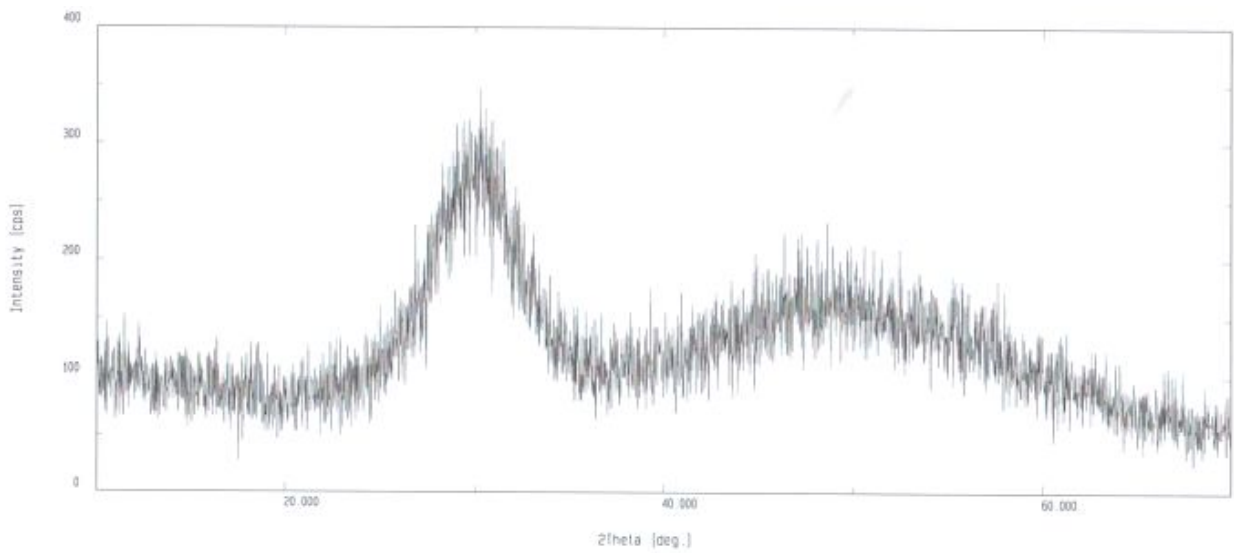
600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 37. Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 무기형광체의 XRD 분석



600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 38. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 XRD 분석



600°C H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 39. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 XRD 분석



- $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{VO}_4)(\text{PO}_4)$ ,  $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$ ,  $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_2)(\text{WO}_4)_2$ ,  $\text{Y}_{1.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_2\text{S}_1$ ,  $\text{Y}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{O}_2\text{S}_1$ ,  $\text{Y}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2\text{S}_1$ ,  $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_2\text{S}_1$ ,  $\text{Ba}_{2.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 조성물을 Tube Furnace에서  $\text{H}_2+\text{N}_2$  혼합가스 환원분위기에서  $600^\circ\text{C}$  2hr 열처리한 분말을 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 결정상을 측정하였다.

- $\text{Ba}_{2.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_8$  Blue Phosphor의 결정도가 매우 양호한 상태로 FWHM값이 작고 특성 Spectrum의 Intensity가 Sharp하게 나타나고 있어 결정성이 우수하다.

-그외의 Phosphor는 결정이 Brode하게 검출되어 결정성이 낮아 형광특성이 미약하게 검출되고 있다.

-결정도를 올리기 위하여는 소성온도를  $600^\circ\text{C}$ , 2h으로 소성조건을 변경하여 환원분위기 ( $\text{H}_2+\text{N}_2$ ) 소성에 의한 결정도 변화를 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하여 평가하였다.

Tube Furnace에서  $H_2+N_2$  혼합가스 환원분위기에서  $1,000^\circ C$  2hr 열처리한 분말의 X-선회절분석기(XRD) 분석결과는 다음과 같다.

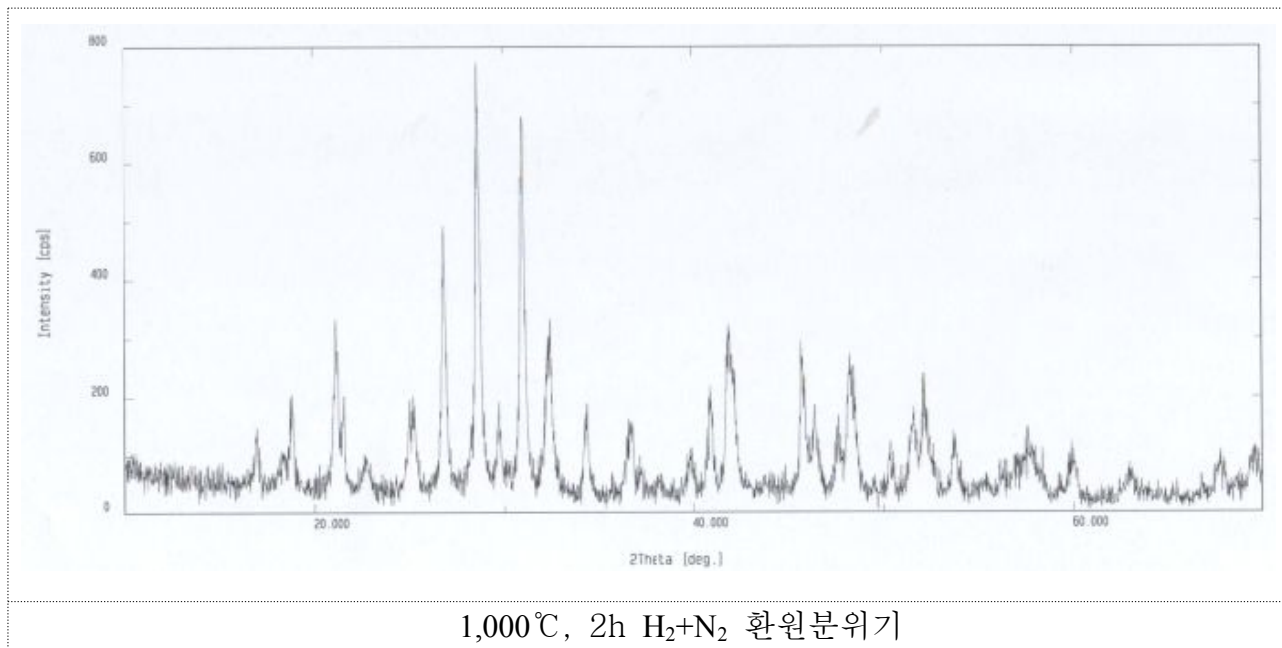


그림 40.  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$  무기형광체의 XRD 분석

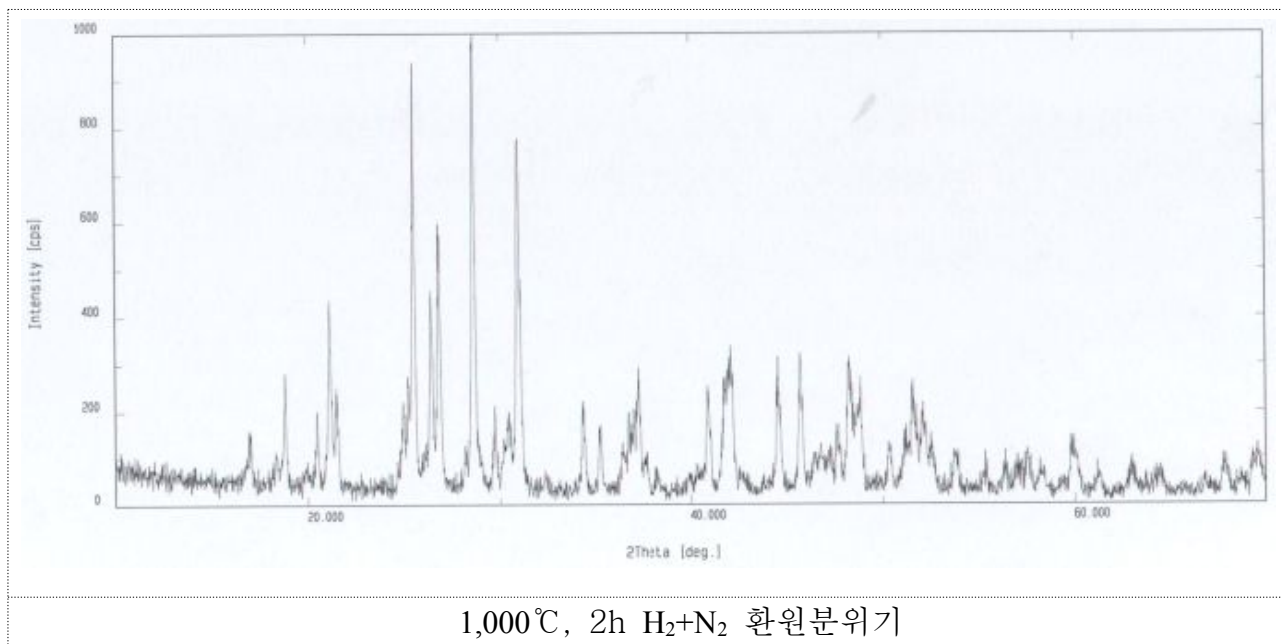
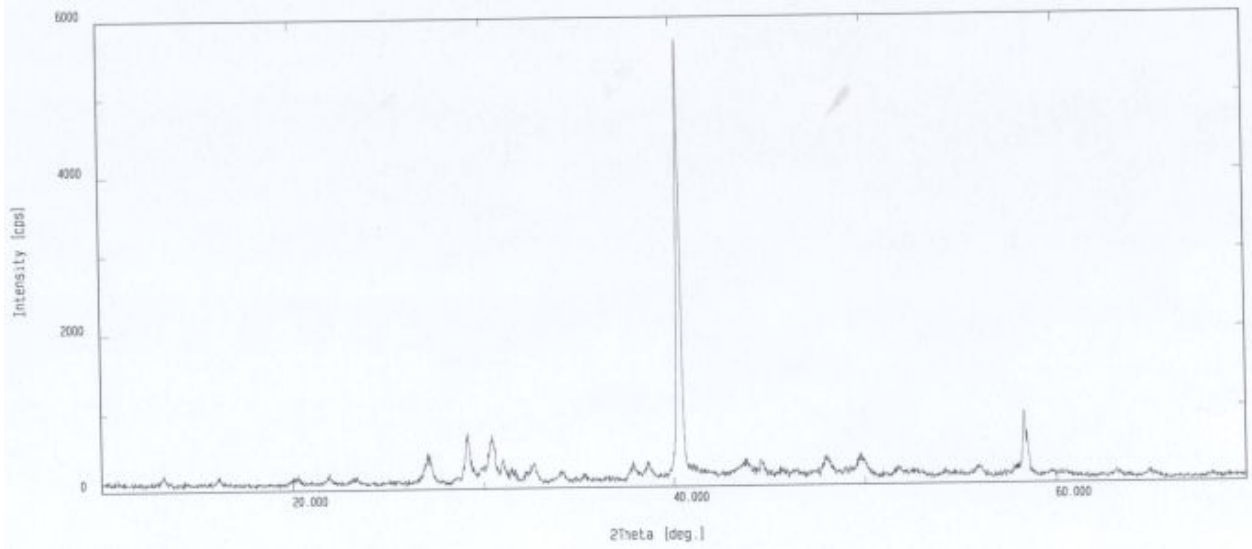
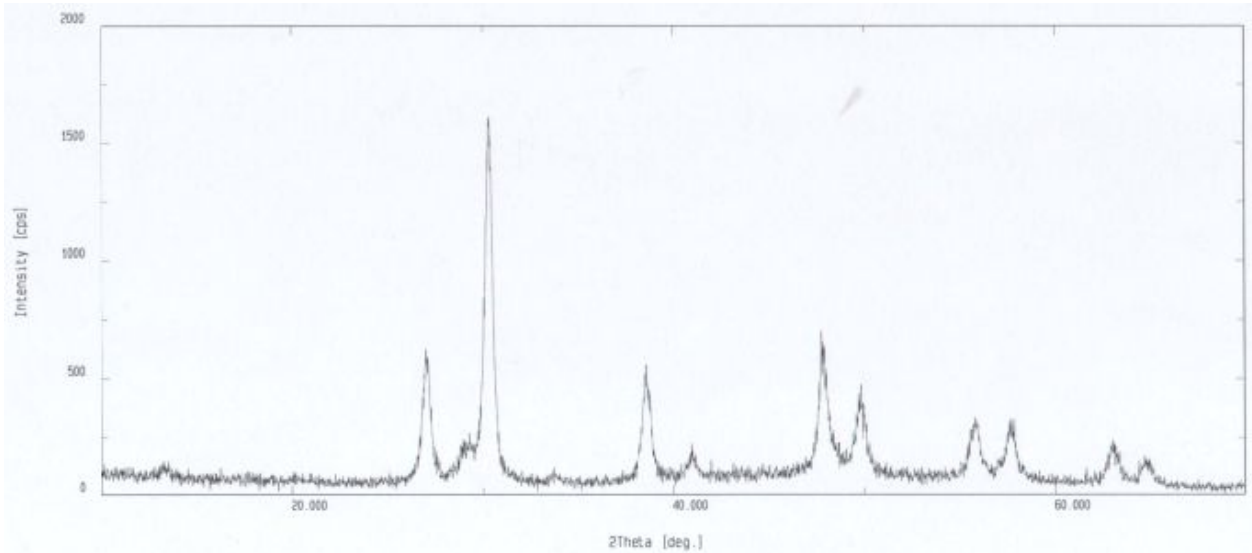


그림 41.  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$  무기형광체의 XRD 분석



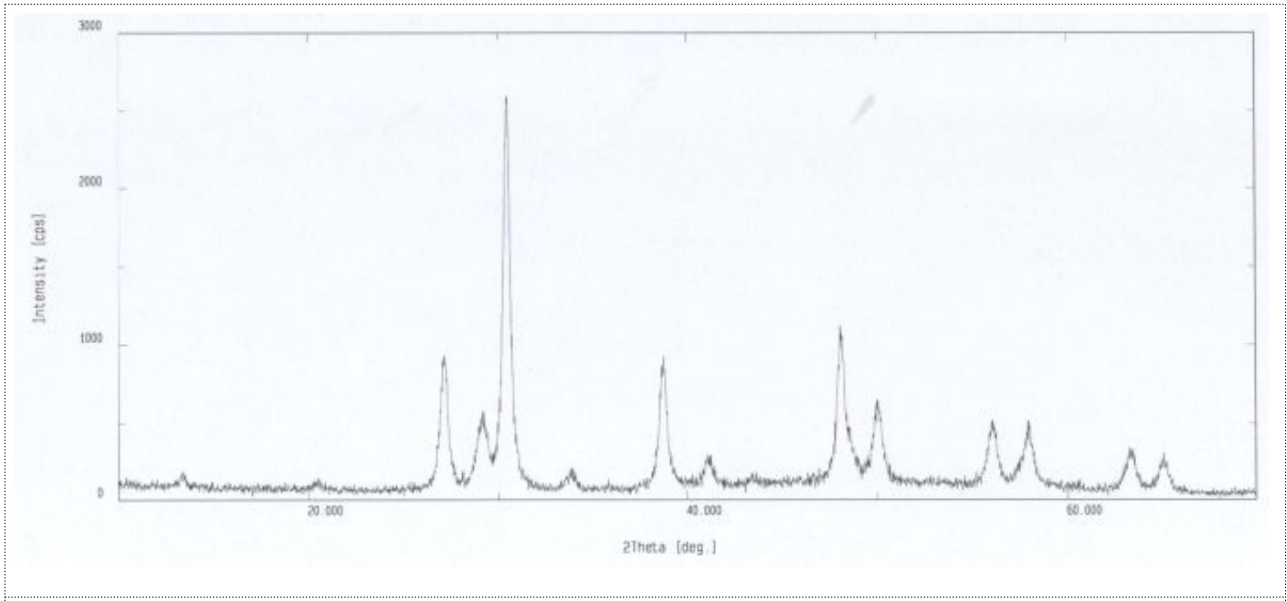
1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 42. Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>2</sub>)(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 무기형광체의 XRD 분석



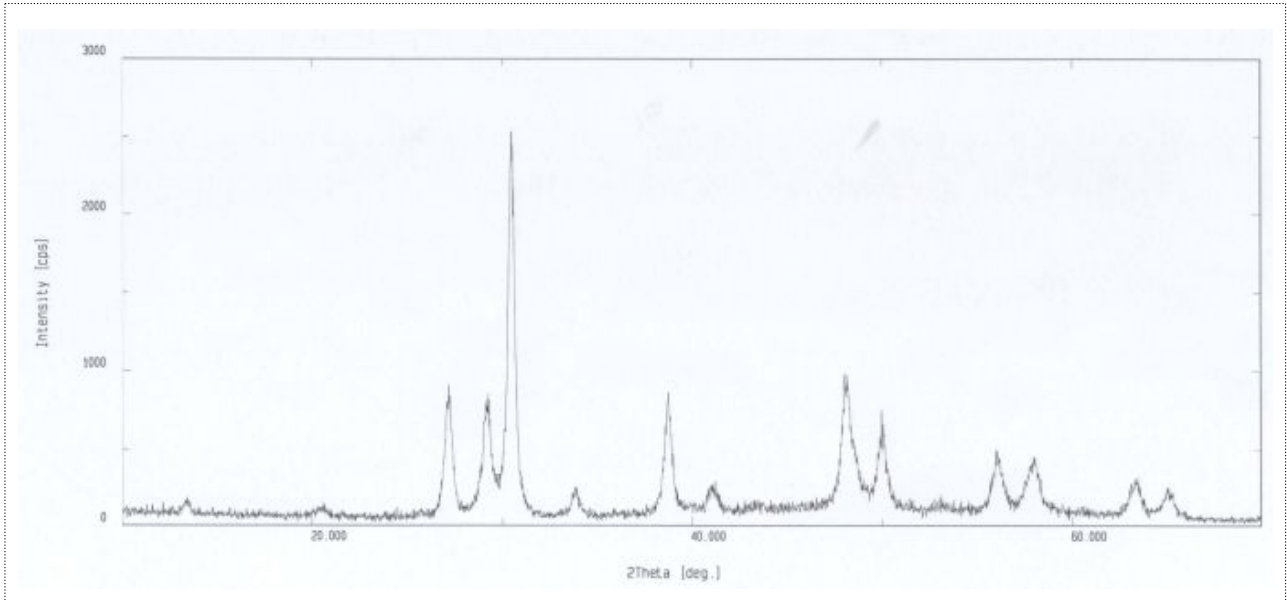
1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 43. Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석



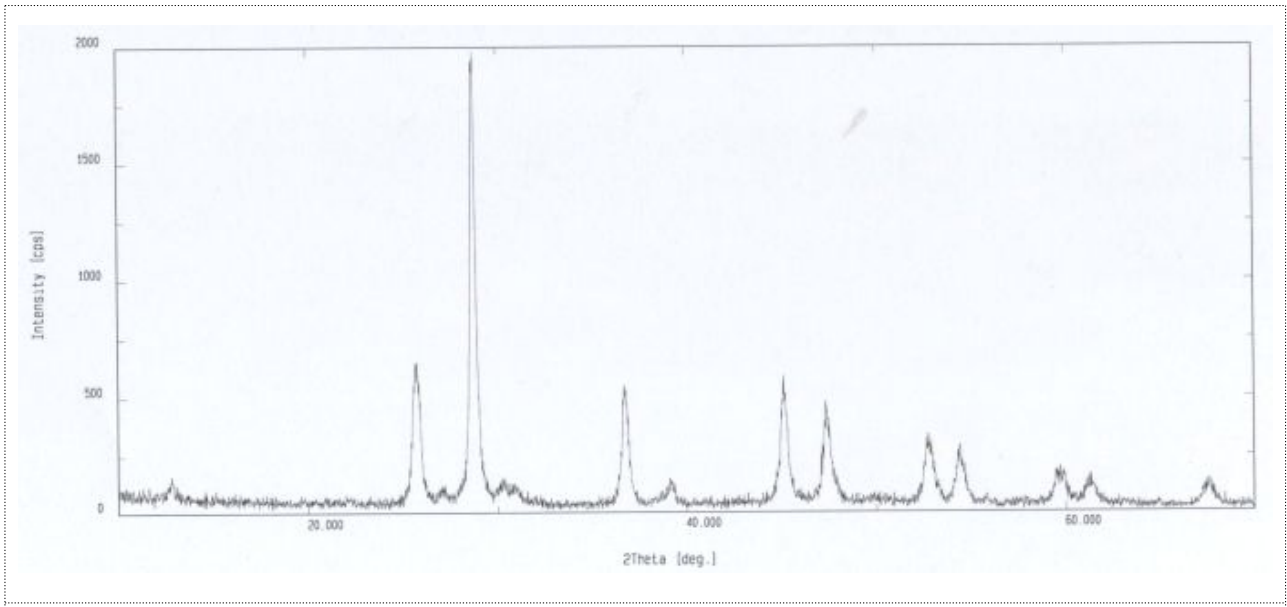
1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 44. Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석



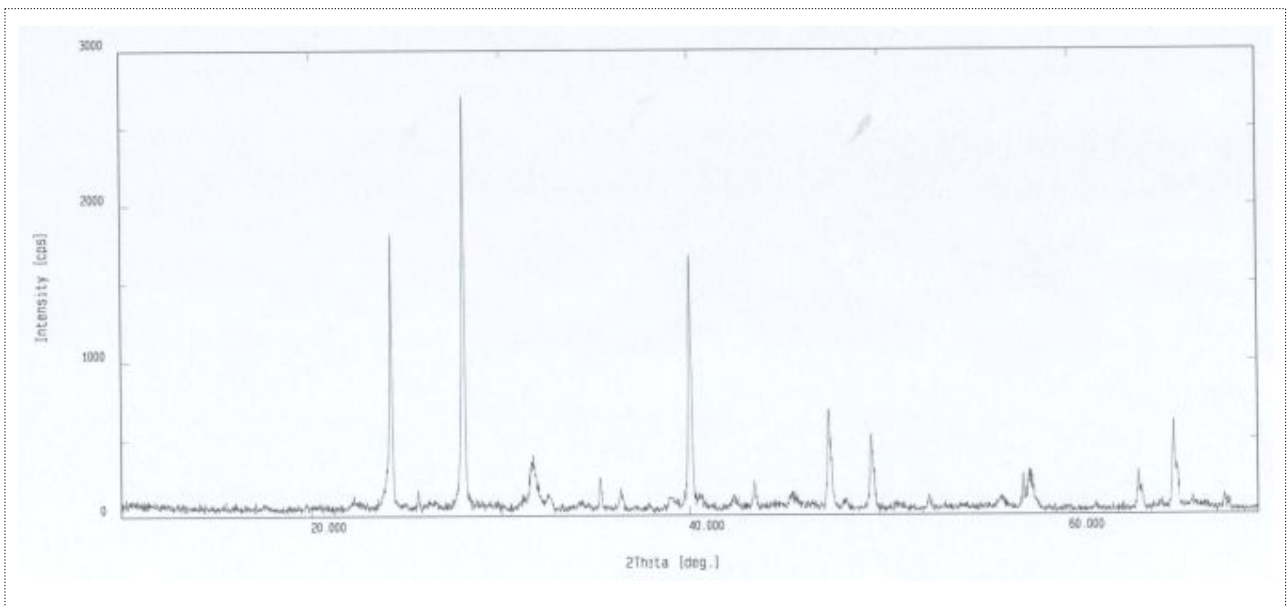
1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 45. Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석



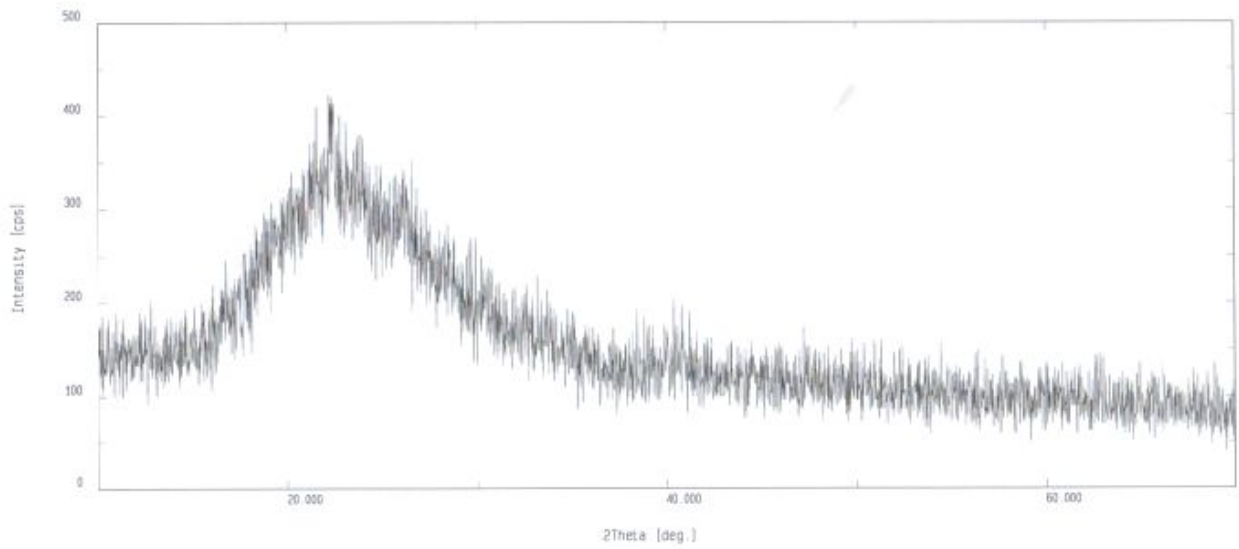
1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 46. La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 XRD 분석



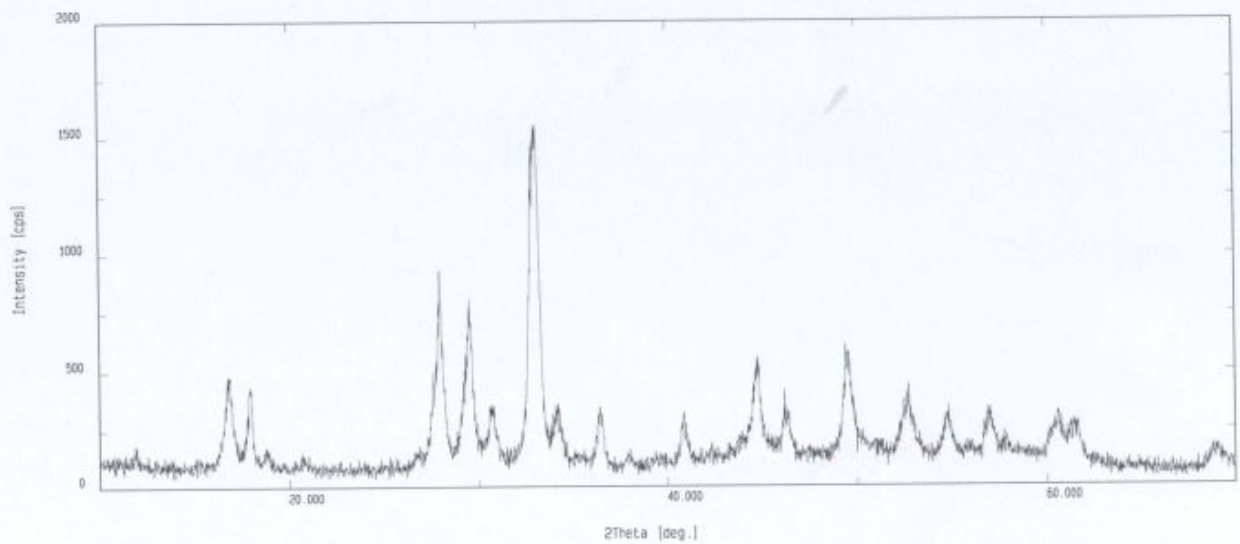
1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 47. Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 무기형광체의 XRD 분석



1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 48. Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 무기형광체의 XRD 분석



1,000°C, 2h H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 환원분위기

그림 49. Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 무기형광체의 XRD 분석

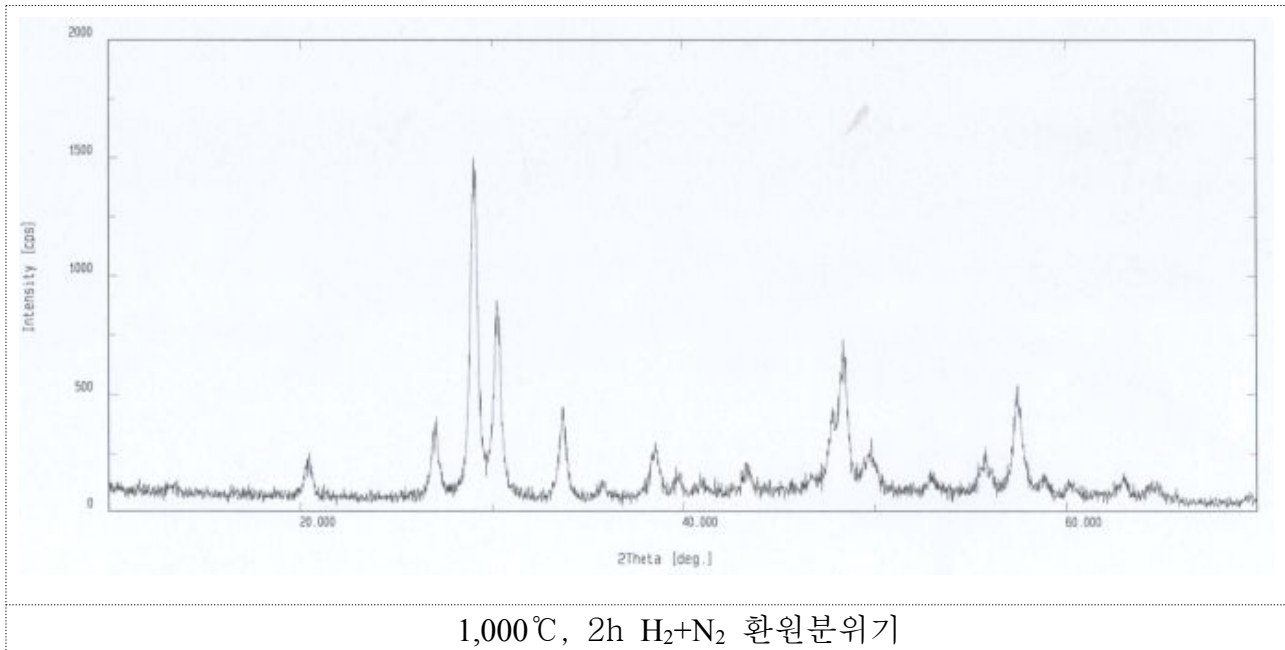


그림 50.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  무기형 광체의 XRD 분석

## RESULT & DISCUSSION:

- $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_{2.94}Eu_{0.06}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Si_2O_8$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 조성물을 Tube Furnace에서  $H_2+N_2$  혼합가스 환원분위기에서  $1,000^\circ C$  2hr 열처리 한 분말을 X-선회절분석기(XRD)를 이용하여 결정상을 측정하였다.

-상기의 Phosphor 모두 결정도가 매우 양호한 상태로 FWHM값이 작고 특성Spectrum의 Intensity가 Sharp하게 나타나고 있어 결정성이 우수하다.

- $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$  Phosphor의 결정도가 낮게 분석된 결과는 시료량이 적어 Sample Holder에 분말시료 충전량이 적어서 X-Ray Intensity가 낮게 분석되었다. 실제로는 결정상이 충분히 성장한 상태로 사료된다.

Tube Furnace에서 Air 산화분위기에서 1,000°C 2hr 열처리한 분말의 X-선회절분석기(XRD)분석결과는 다음과 같다.

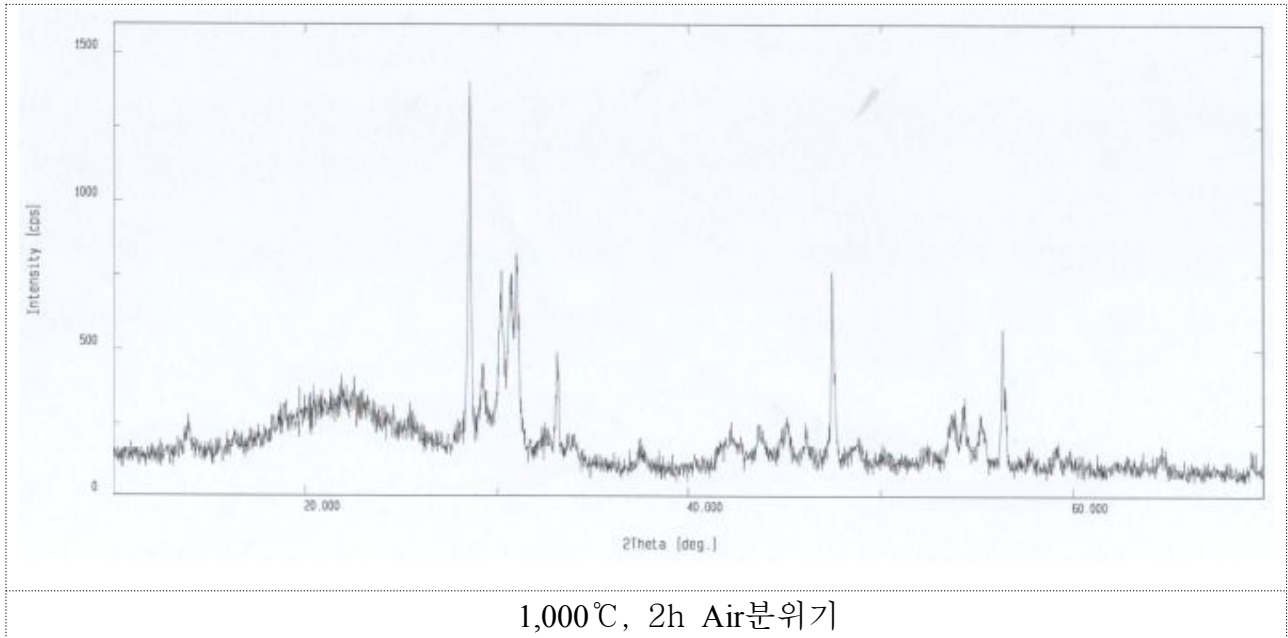


그림 51.  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$  무기형광체의 XRD 분석

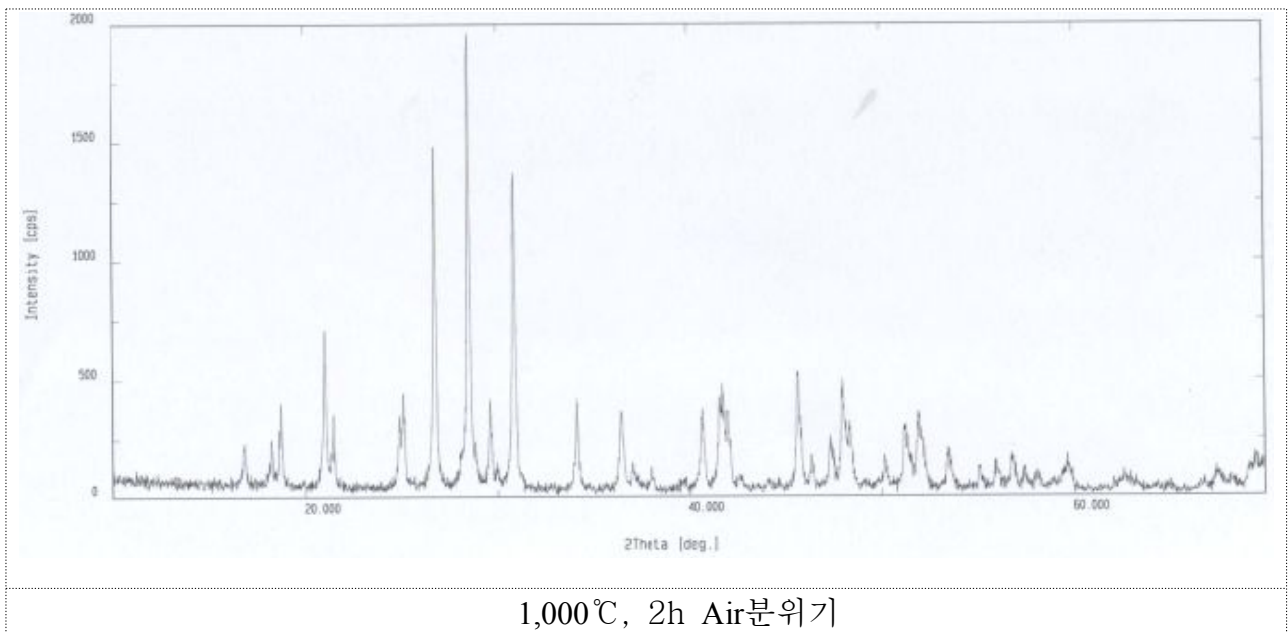
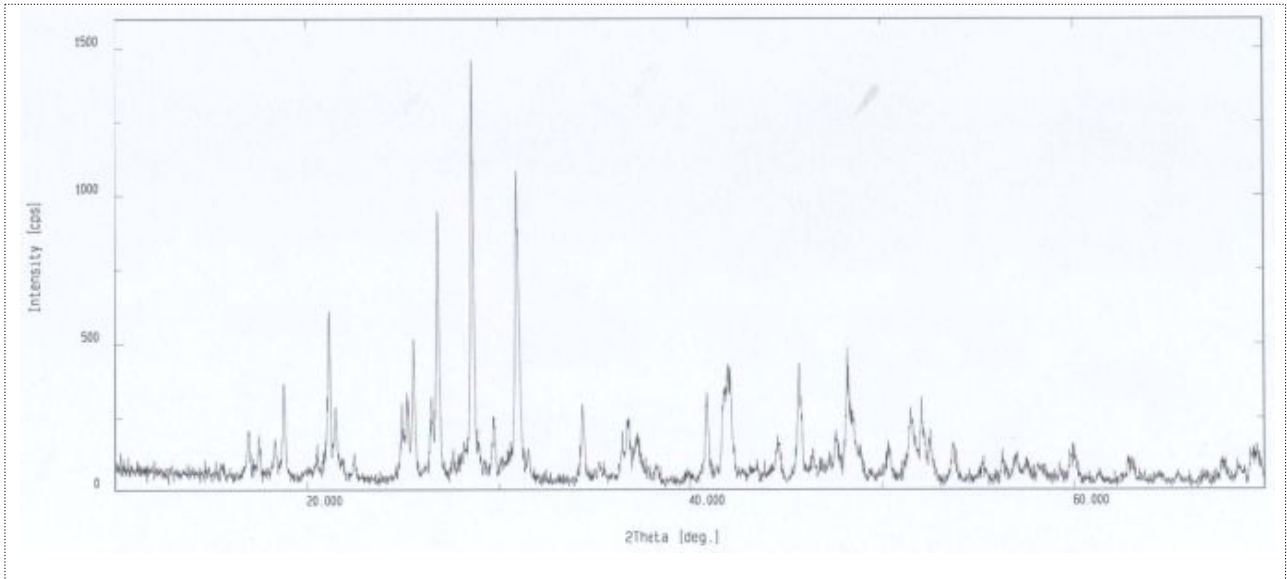


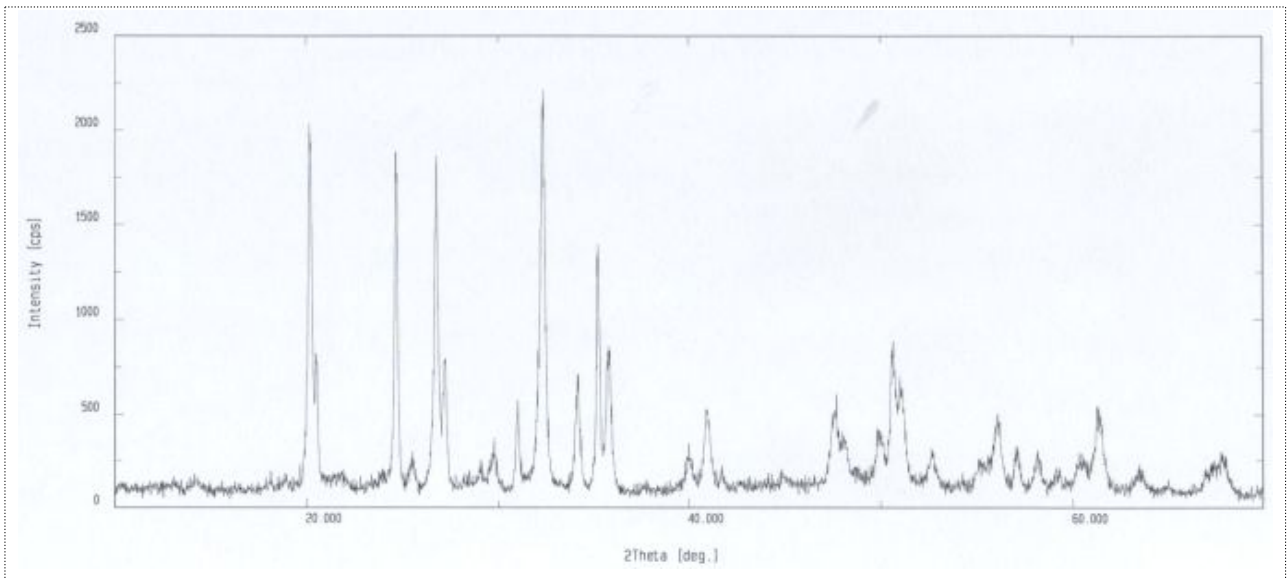
그림 52.  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$  무기형광체의 XRD 분석





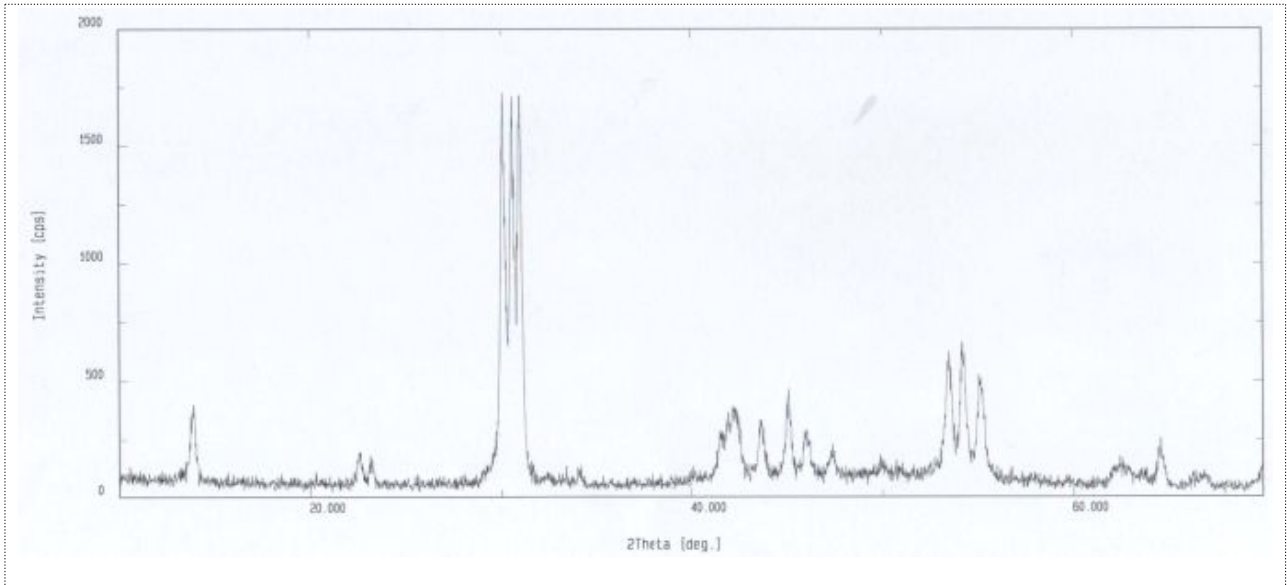
1,000°C, 2h Air분위기

그림 53.  $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_3)(\text{PO}_4)$  무기형광체의 XRD 분석



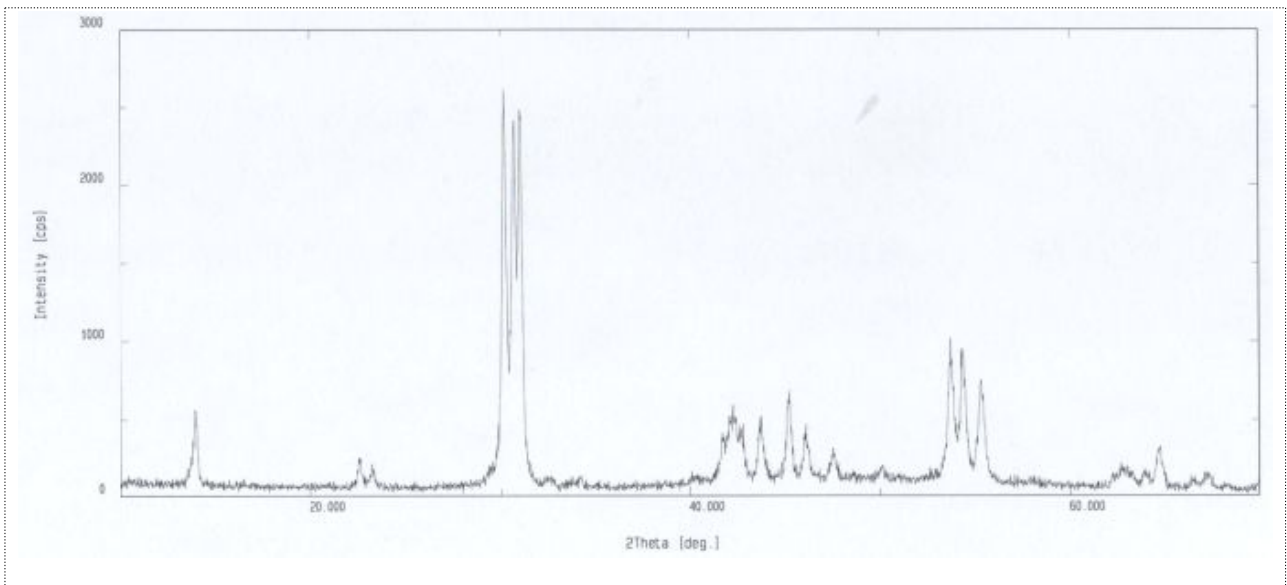
1,000°C, 2h Air분위기

그림 54.  $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{BO}_2)(\text{WO}_4)_2$  무기형광체의 XRD 분석



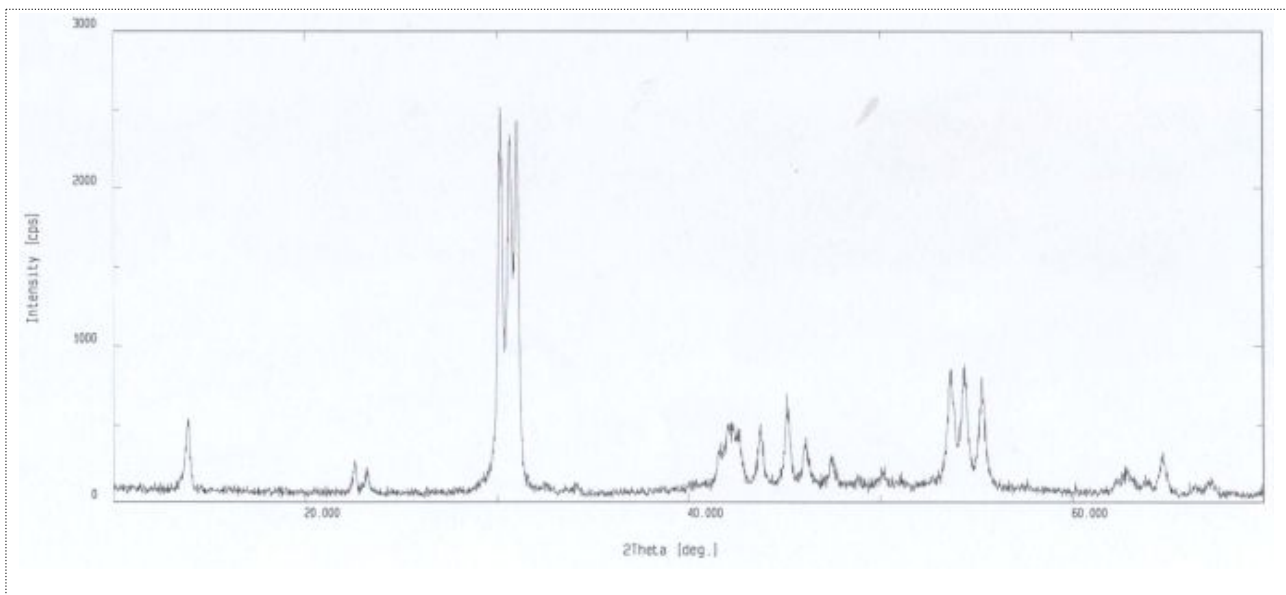
1,000°C, 2h Air분위기

그림 55.  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 XRD 분석



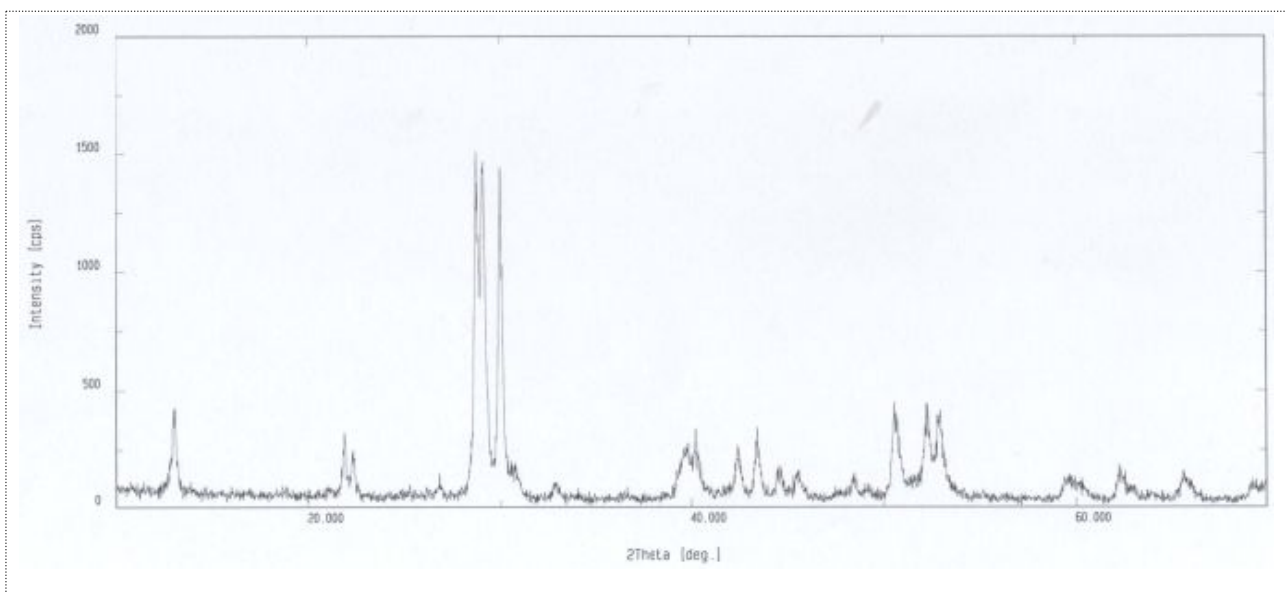
1,000°C, 2h Air분위기

그림 56.  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 XRD 분석



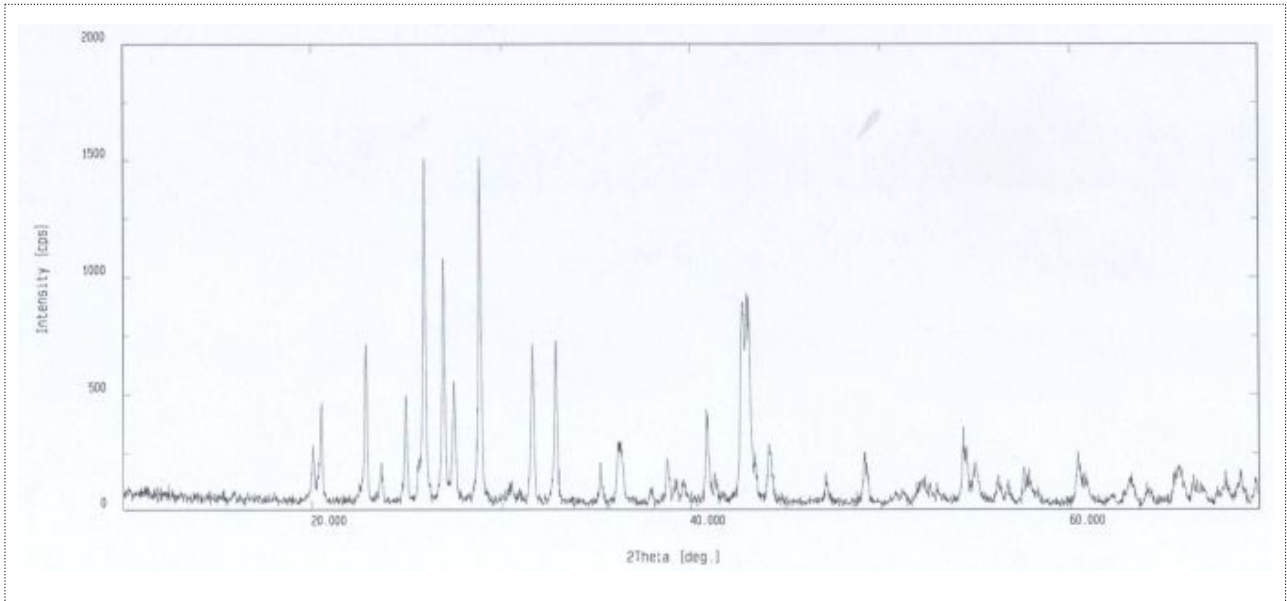
1,000°C, 2h Air분위기

그림 57.  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 XRD 분석



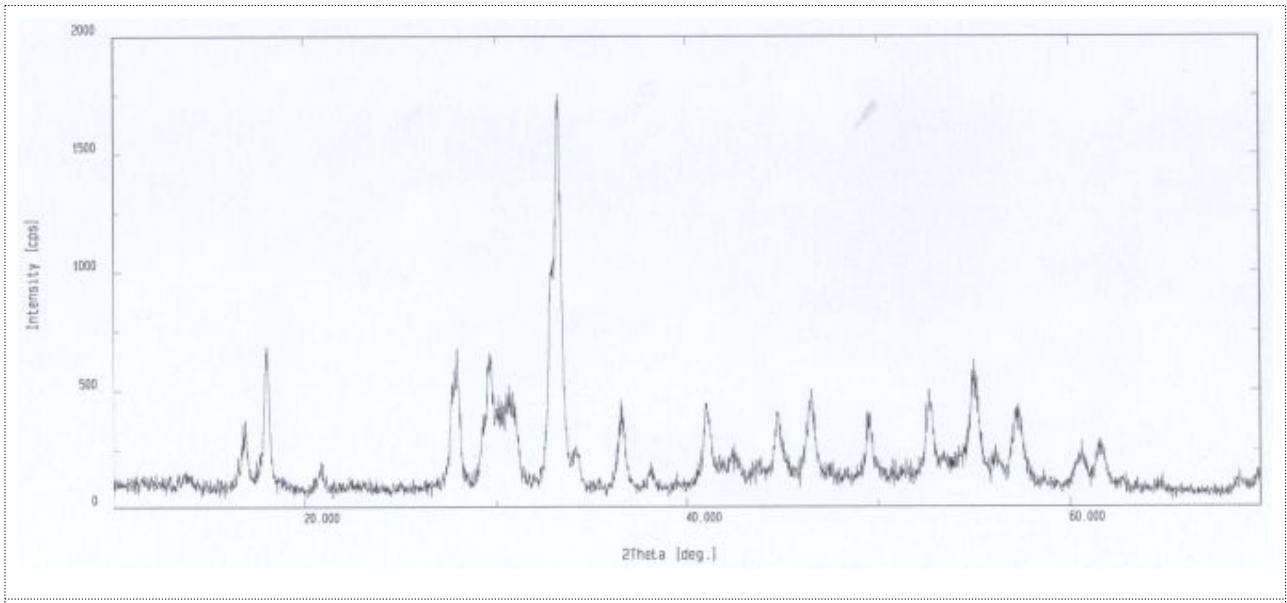
1,000°C, 2h Air분위기

그림 58.  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$  무기형광체의 XRD 분석



1,000°C, 2h Air분위기

그림 59.  $\text{Ba}_{2.94}\text{Eu}_{0.06}\text{Mg}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_8$  무기형광체의 XRD 분석



1,000°C, 2h Air분위기

그림 60.  $\text{Y}_{3-x}\text{Tb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  무기형광체의 XRD 분석

## RESULT & DISCUSSION:

- $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$ ,  
 $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $Ba_{2.94}Eu_{0.06}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Si_2O_8$ ,  
 $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ 의 조성물을 Tube Furnace에서 Air 산화분위기에서 1,000°C 2hr 열처리한 분말  
을 X-선회절분석기(XRD)를 이용하여 결정상을 측정하였다.

-상기의 Phosphor 모두 결정도가 매우 양호한 상태로 FWHM값이 작고 특성Spectrum의  
Intensity가 Sharp하게 나타나고 있어 결정성이 우수하다.

-1,000°C 2hr로 소성온도는 동일하게 하여 가스분위기조건을 산화분위기와 환원분위기로 소성  
하여 각각의 나노분말을 X-선회절분석기(XRD)를 이용하여 결정상을 측정한 결과를 대비하여  
비교 분석한 결과, 산화분위기의 XRD Peak가 Clear하며 결정성이 우수하며, 환원분위기의  
XRD Peak는 미세한 Peak가 다량 존재하여 결정상이 다양하게 존재하는 상태로 분석된다.  
이러한 다양한 결정상이 형광특성이 산화분위기 보다 양호한 결과를 나타내는 원인이라고 예  
상되나 보다 정확한 원인은 심층적인 연구가 수행되어야 밝힐 수가 있다.

**6) 최적의 광변환 특성을 갖는 반응조건 확립**

- $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$ ,  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$ ,  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$ ,  $Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$ ,  $La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ,  $(DPhG)H[Eu(TTA)_4]$ ,  $Ba_{2.94}Eu_{0.06}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Si_2O_8$ ,  $Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$ ,  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$ ,  $SrAl_2O_4:Eu^{3+}$ 의 조성물을 수열합성법으로 제조한 분말을 이용하여 열처리 온도 및 가스분위기에 따른 형광특성을 분석하였다. 분석장비는 VUV-UV PL/PLE System(PSI사)을 사용하여 측정하였다.

-Tube Furnace에서  $H_2+N_2$  혼합가스 환원분위기에서 1,000℃ 2h 열처리한 분말의 형광특성 분석결과는 다음과 같다.

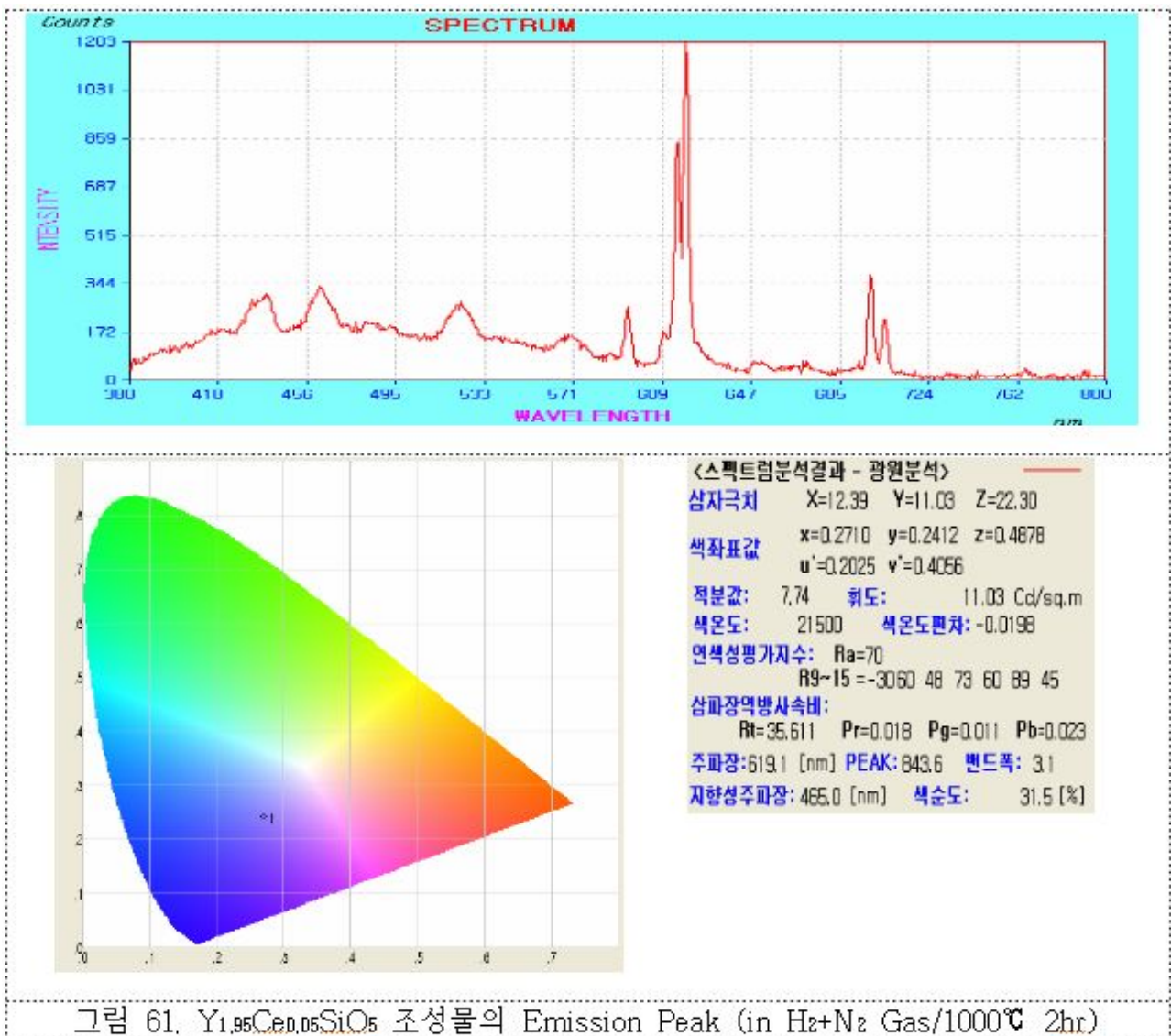
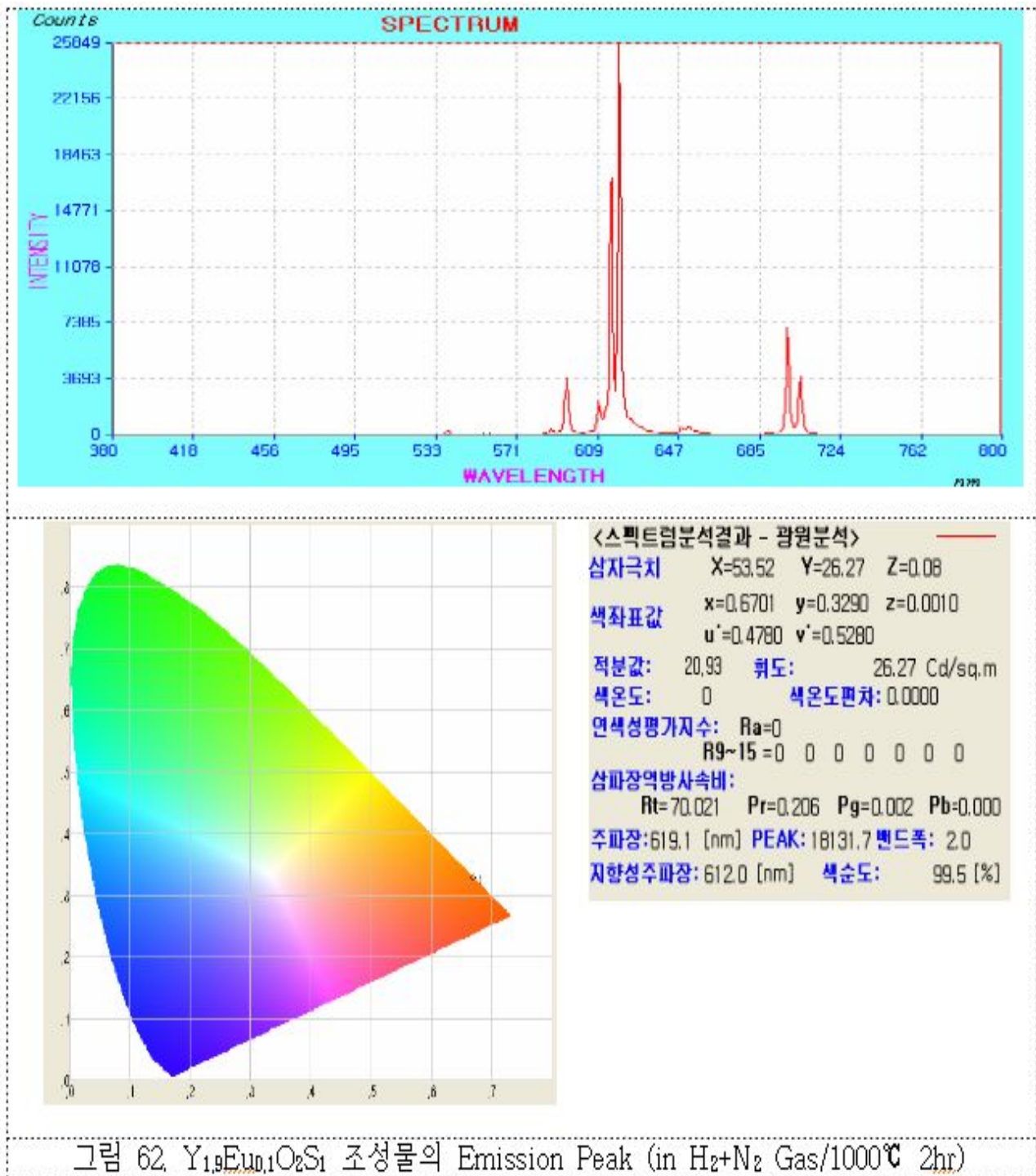


그림 61.  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$  조성물의 Emission Peak (in  $H_2+N_2$  Gas/1000℃ 2hr)

$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ 의 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 상기 Data를 분석한 결과 여기 파장( $\lambda_{ex}$ )은 250nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 619nm로 전형적인 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.



$Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$  전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 상기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 288nm이고, 발광파장 ( $\lambda_{em}$ )은 615nm로 전형적인 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>) 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기 파장( $\lambda_{ex}$ )은 274nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 615nm, 695nm로 전형적인 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.

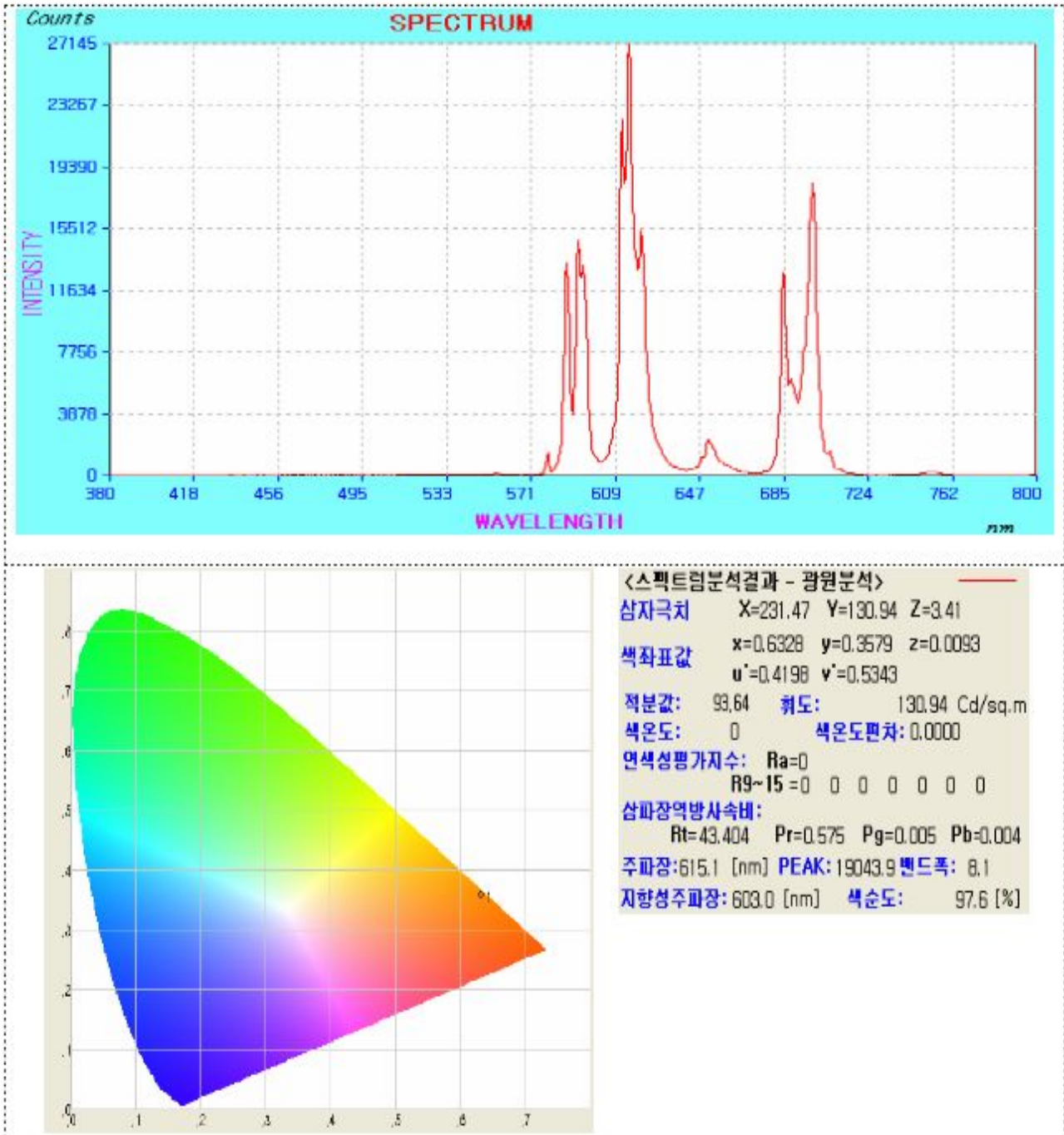
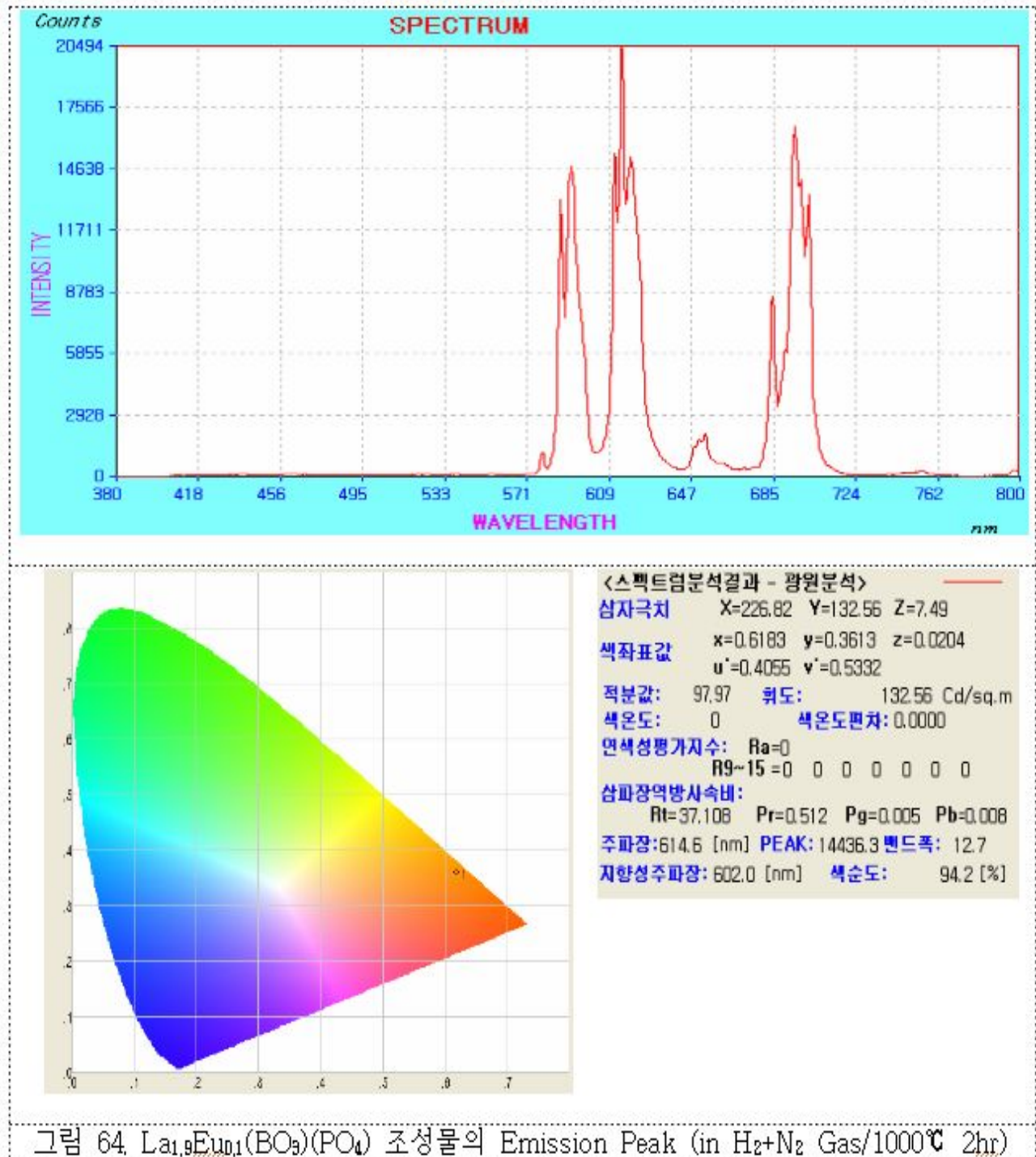


그림 63. La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>) 조성물의 Emission Peak (in H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> Gas/1000℃ 2hr)



La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>) 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 파장( $\lambda_{ex}$ )은 270nm이고, 발광 파장( $\lambda_{em}$ )은 615nm, 695nm로 전형적인 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.



$Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$  전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 파장( $\lambda_{ex}$ )은 252nm이고, 발광 파장( $\lambda_{em}$ )은 615nm로 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.

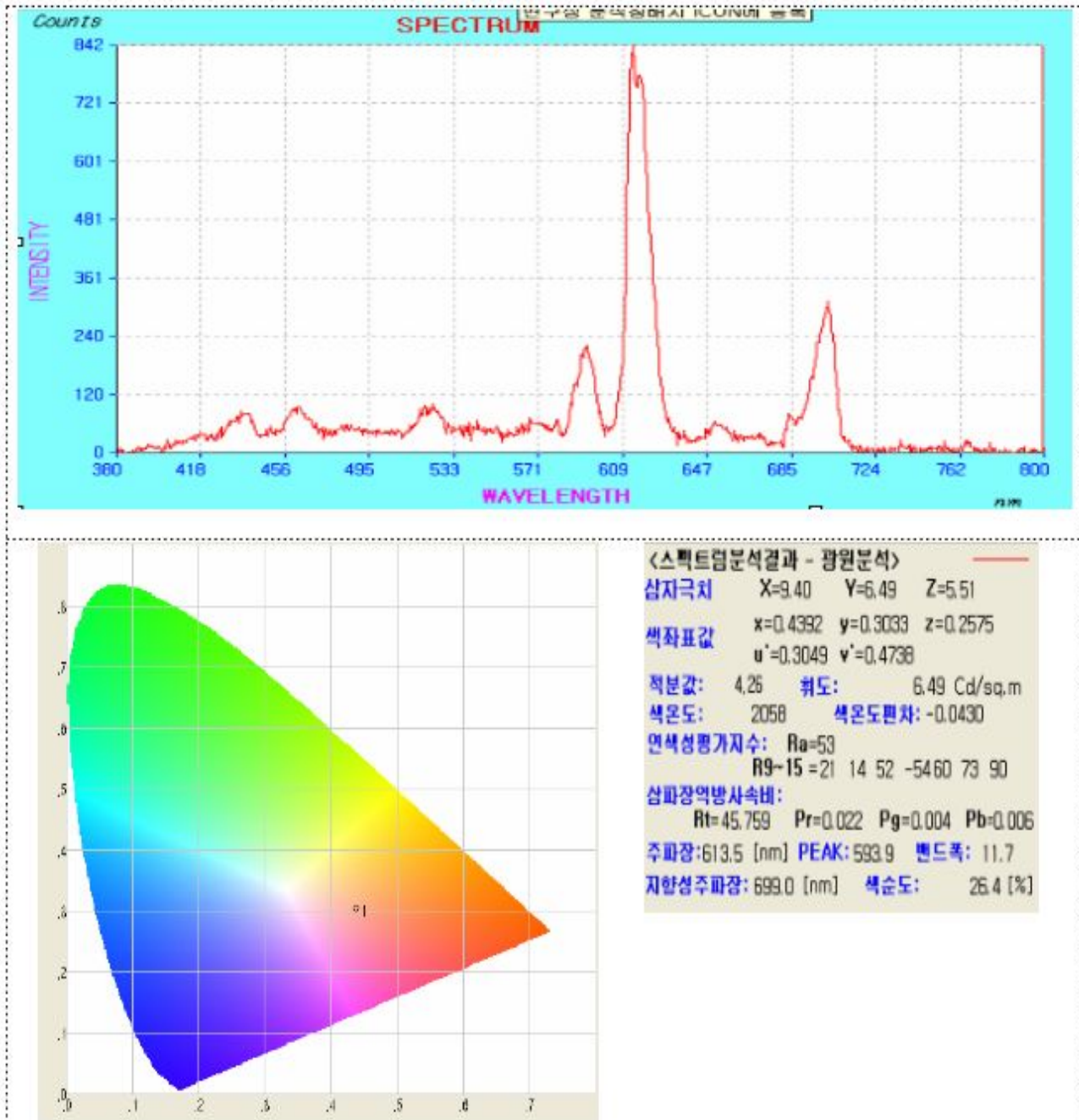


그림 65.  $Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2$  조성물의 Emission Peak (in  $H_2+N_2$  Gas/1000°C 2hr)

$Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$  전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.

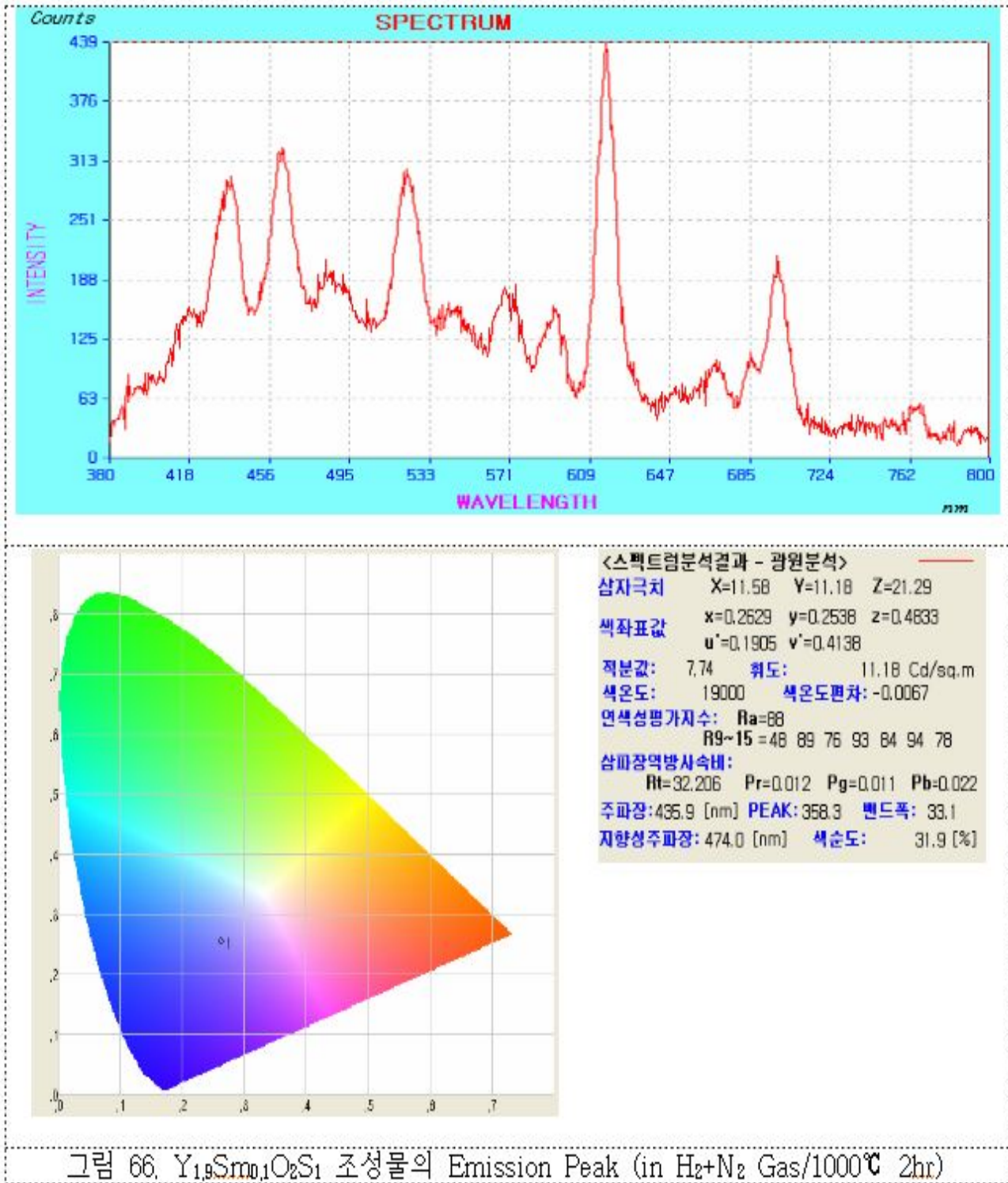
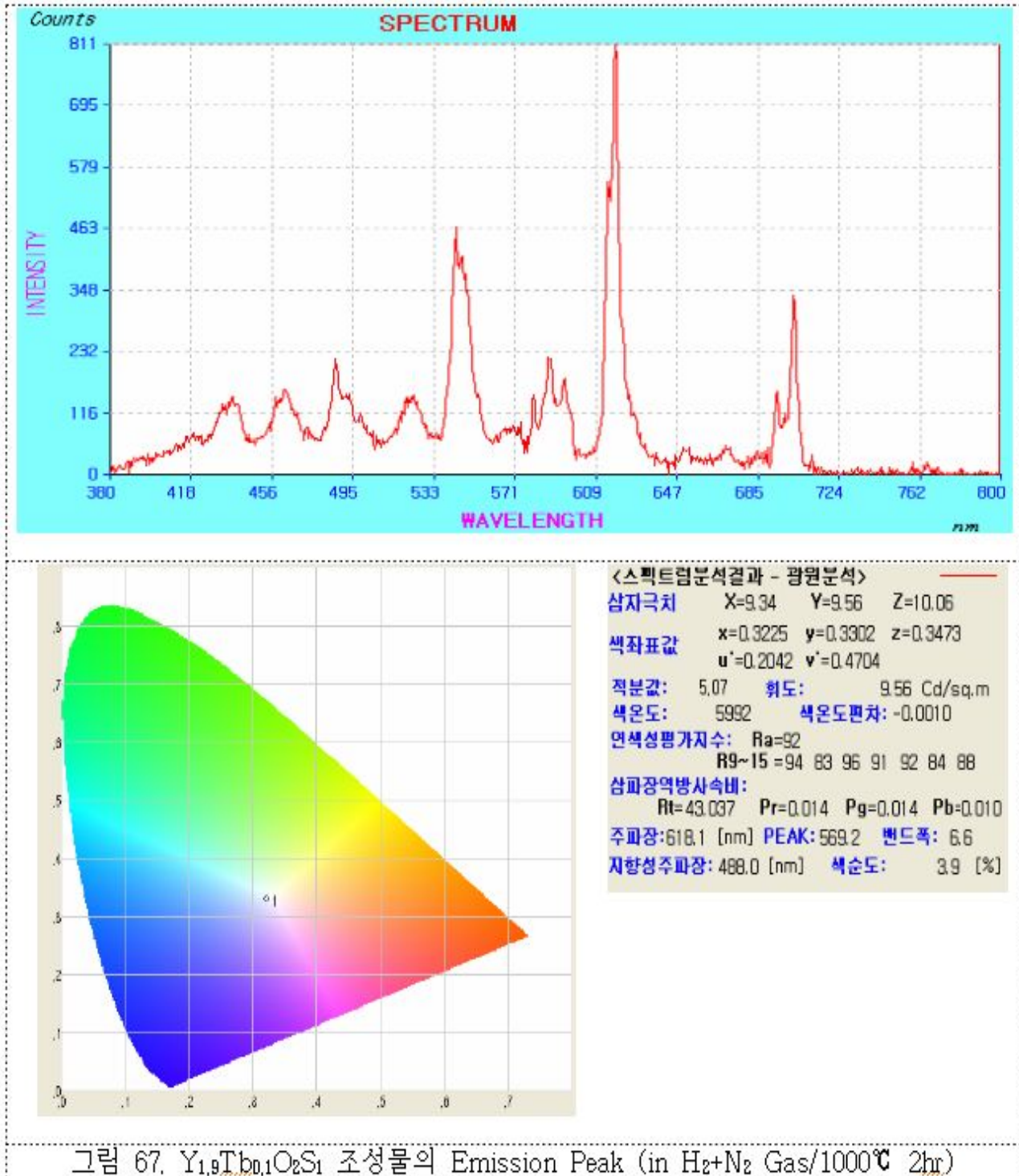


그림 66.  $Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$  조성물의 Emission Peak (in  $H_2+N_2$  Gas/1000 $^{\circ}C$  2hr)

$Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$  전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.



Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.

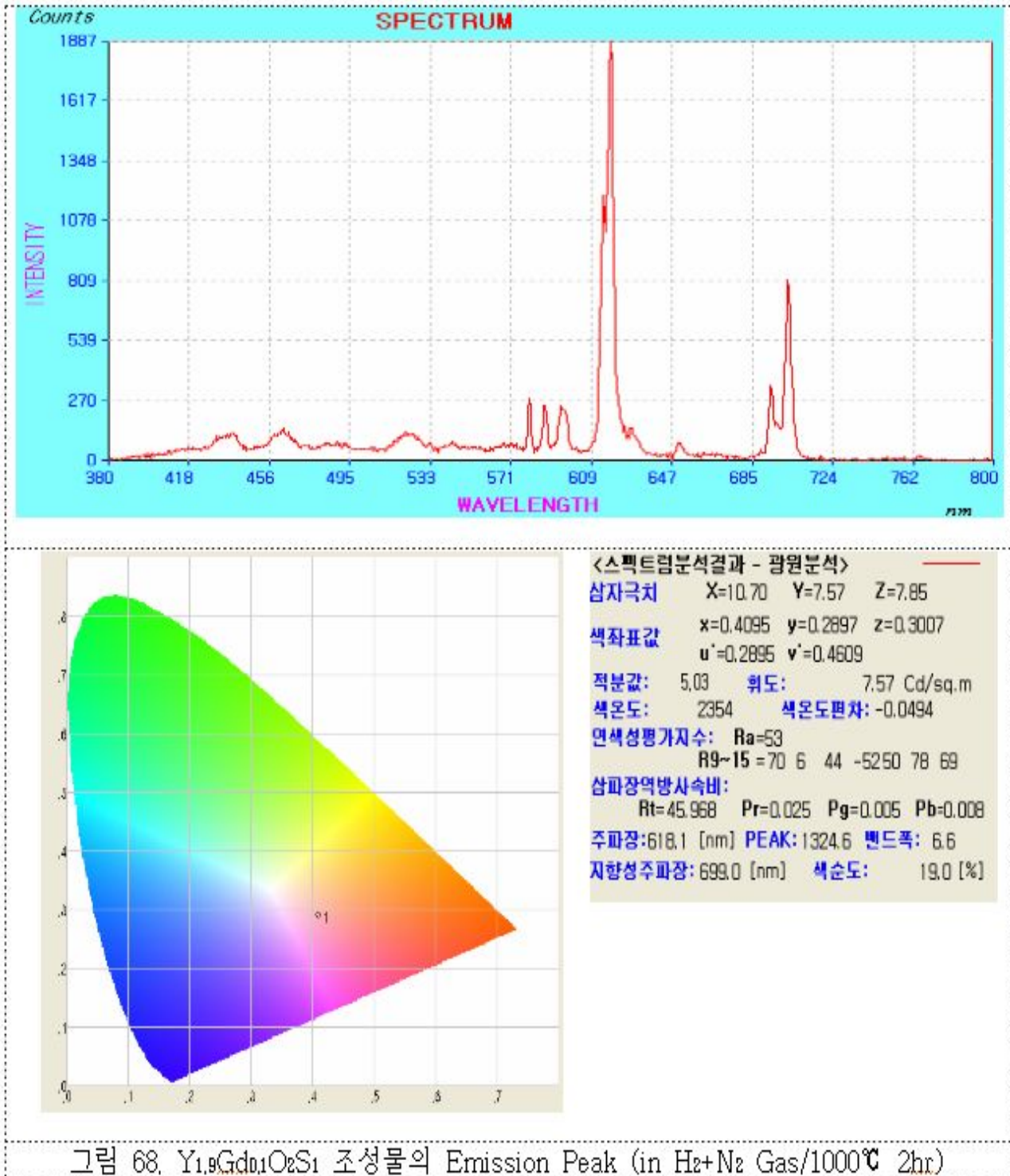
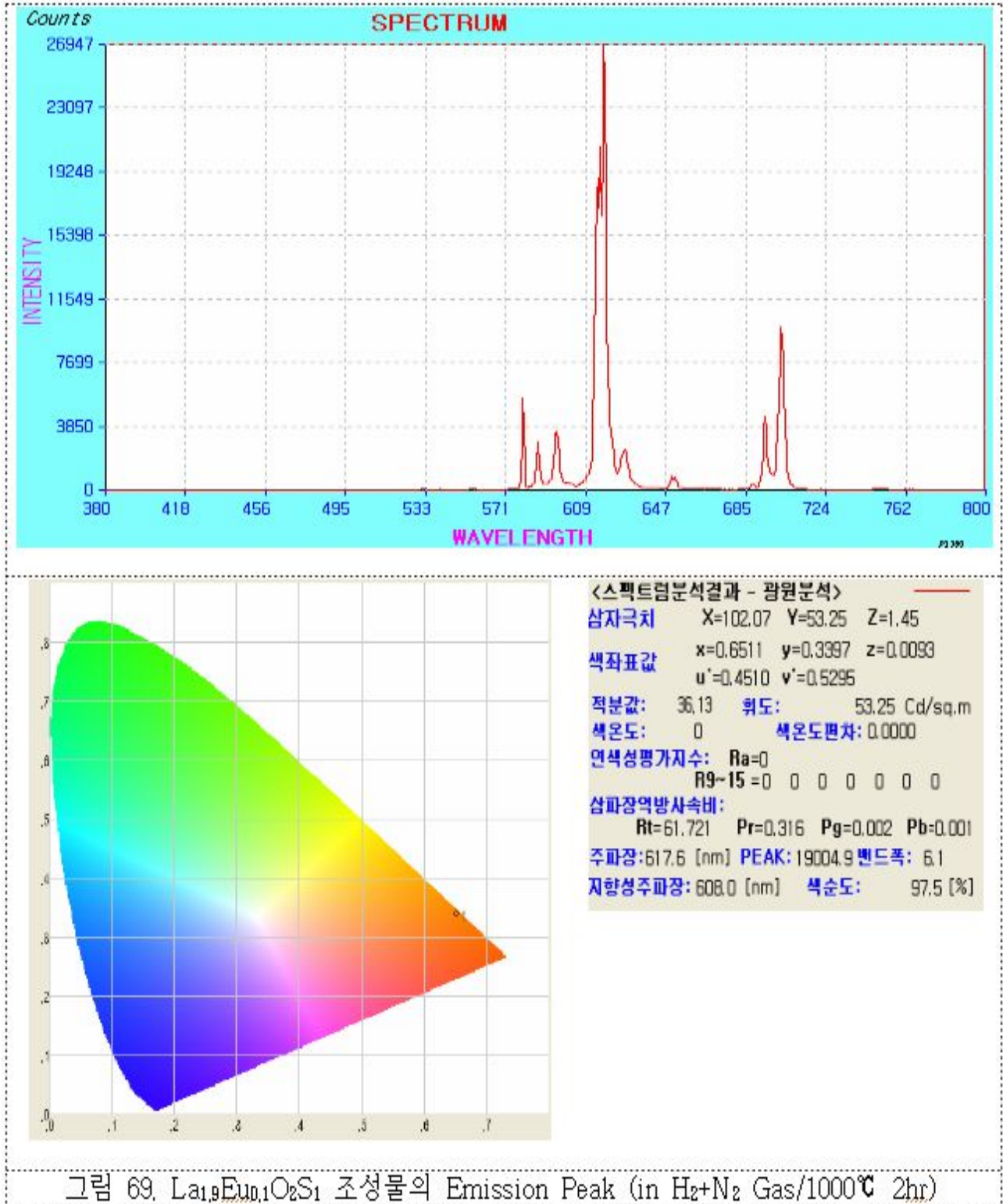


그림 68. Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 조성물의 Emission Peak (in H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> Gas/1000°C 2hr)

La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.



Europium(III)Nitrate 4.46g, Ethanol 50ml 첨가하여 용해한 후 Ethanol 10ml, 테노일트리플루오르아세톤 8.89g 혼합 용매를 넣고 반응시킨다. 또한 Ethanol 15ml, 이페닐구아니딘 8.44g을 넣고 Hot Plate상에서 Magnetic Bar를 이용하여 Stirring하여 균일하게 혼합 반응시킨다. 반응된 용액을 진구체로 전자선을 전장에 기술한 방법으로 조사하여 Seed를 형성시켜 증발 건조하여 수득된 분말을 형광특성을 측정하였다. 측정결과는 다음과 같다. (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>]진구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.

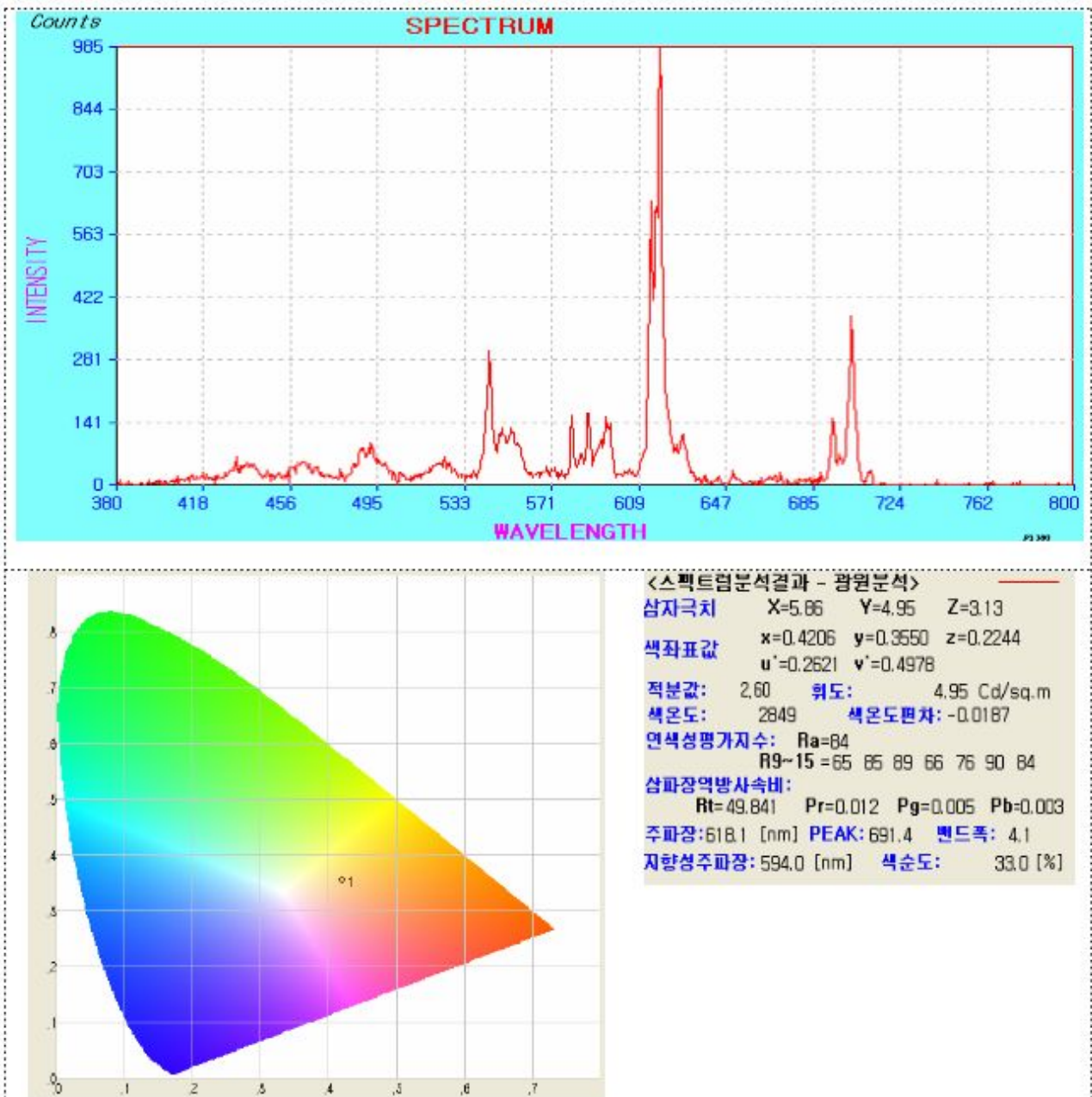
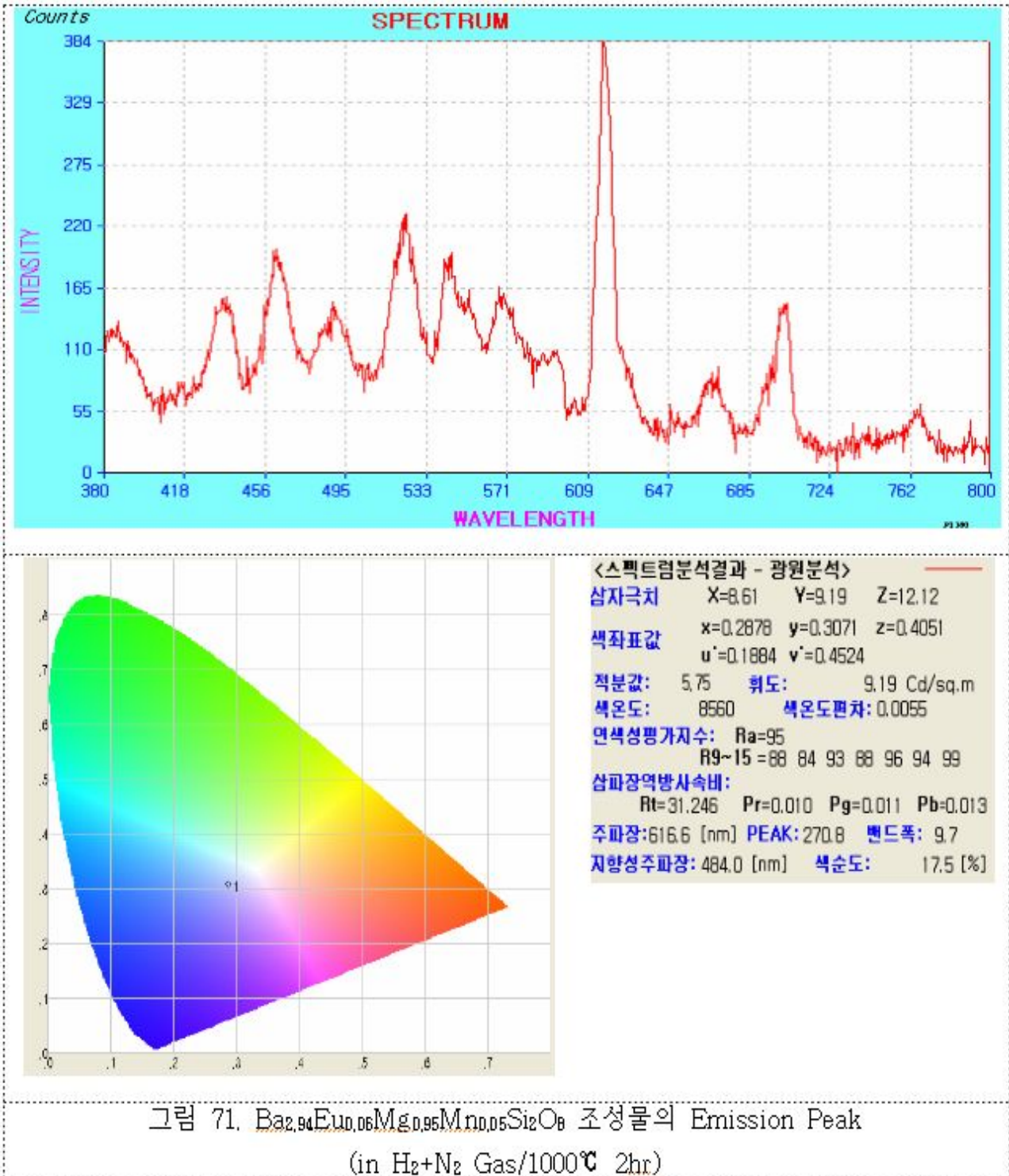


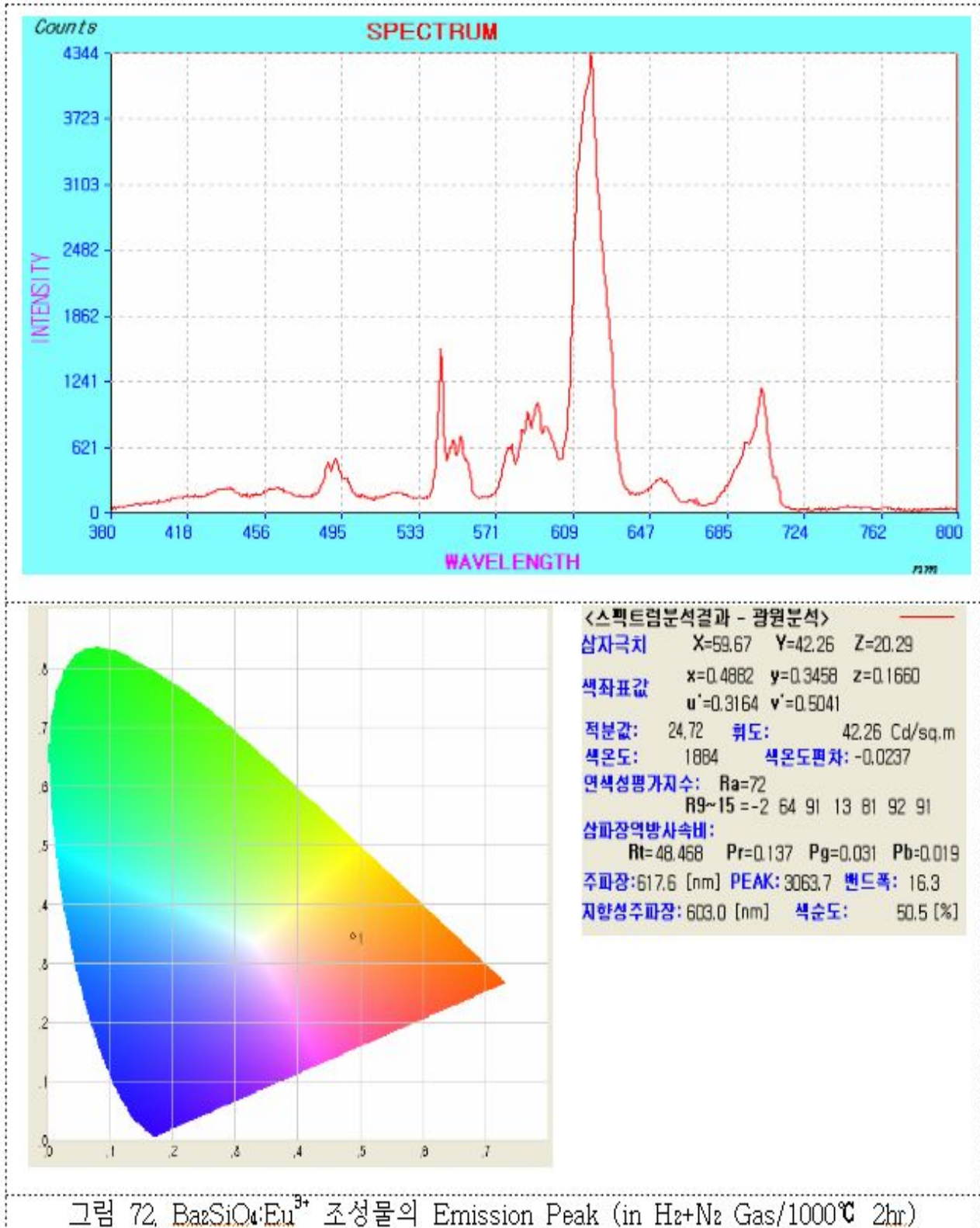
그림 70. (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>] 조성물의 Emission Peak (in H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> Gas/1000°C 2hr)

Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 254nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다.

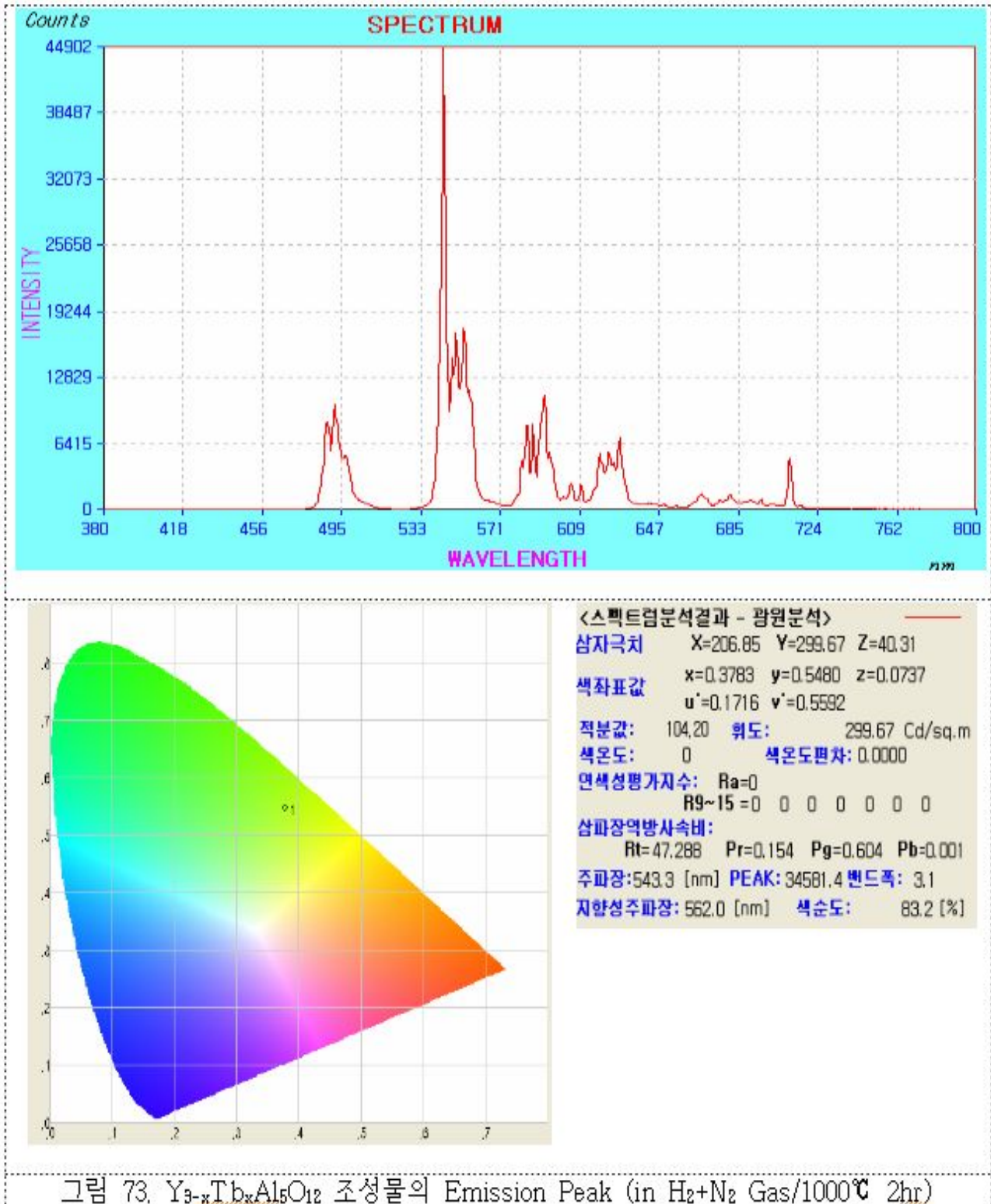




Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 252nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617.5nm로 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.



$Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$  전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 274nm이고, 발광 파장 ( $\lambda_{em}$ )은 543nm로 녹색형광체(Green Phosphor)로 분석되었다



SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 파장( $\lambda_{ex}$ )은 274nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 543nm, 618nm로 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.

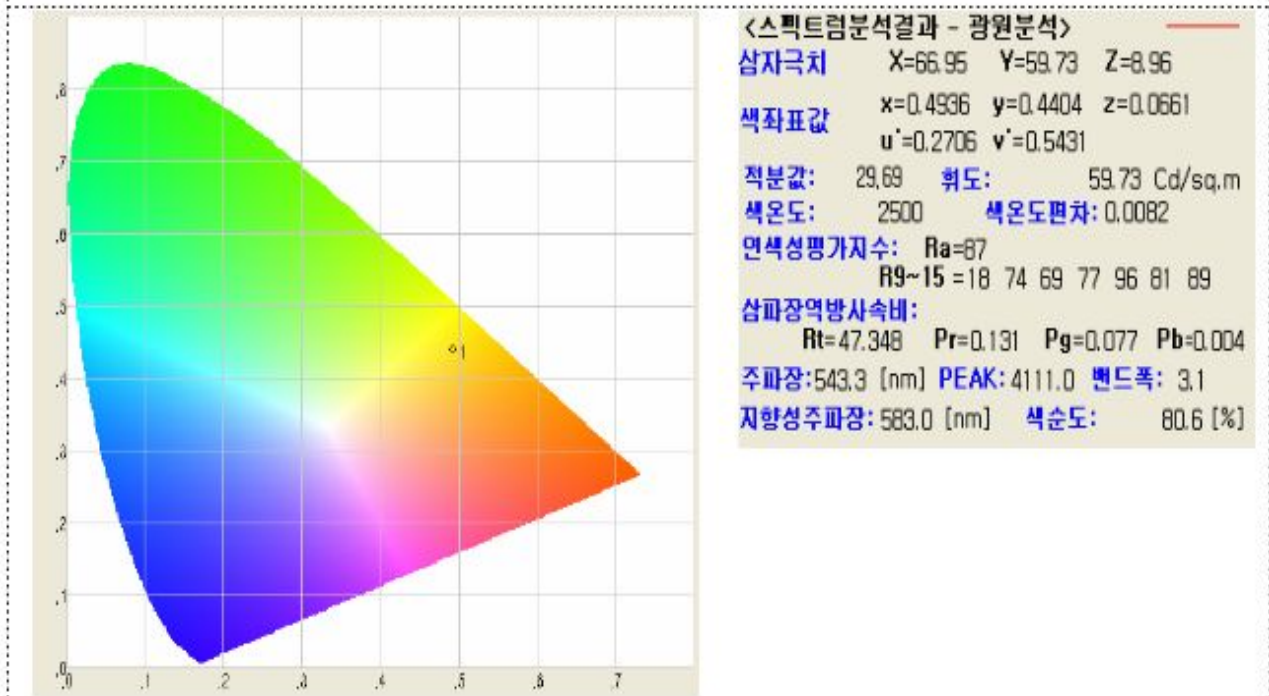
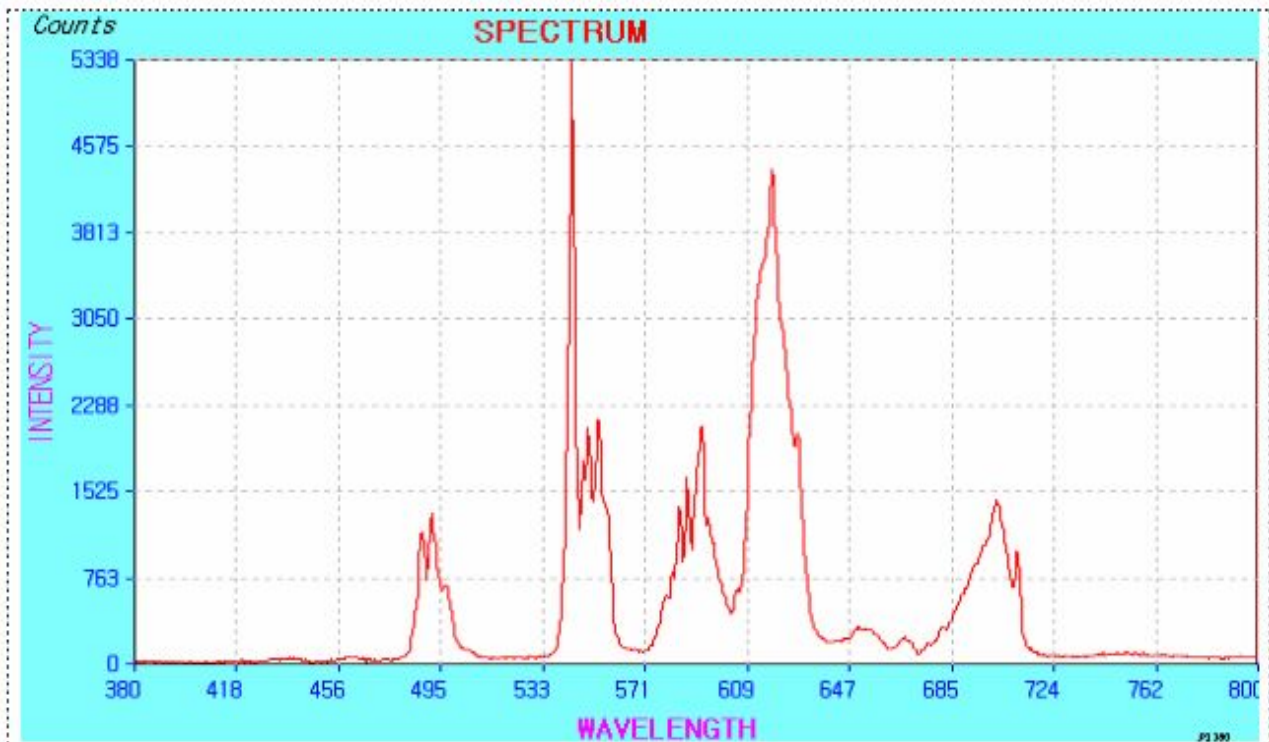


그림 74 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 조성물의 Emission Peak (in H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> Gas/1000℃ 2hr)

Tube Furnace에서 H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 가스 환원분위기에서 1,000°C 2hr 열처리한 분말의 형광특성 분석 결과를 종합하여 정리하면 표 3.과 같다.

표 3. H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>가스 환원분위기에서 1,000°C 2hr 열처리한 분말의 형광특성 분석결과

형광체 진구체조성물	여기파장( $\lambda_{ex}$ )	발광파장( $\lambda_{em}$ )	CIE <sub>xy</sub>
Y <sub>1.95</sub> Ce <sub>0.05</sub> SiO <sub>5</sub>	250	619	청색
Y <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	288	615	적색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (VO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> )	274	615,695	적색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (BO <sub>3</sub> )(PO <sub>4</sub> )	270	615,695	적색
Y <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (BO <sub>2</sub> )(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	252	615	적색
Y <sub>1.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	254	617.5	청색
Y <sub>1.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	268	617.5	녹색
Y <sub>1.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	266	617.5	적색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	278	617.5	적색
(DPhG)H[Eu(TTA) <sub>4</sub> ]	278	617.5	적색
Ba <sub>2.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	275	617.5	청색
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	252	617.5	적색
Y <sub>3-x</sub> Tb <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	274	543	녹색
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	274	543,618	적색

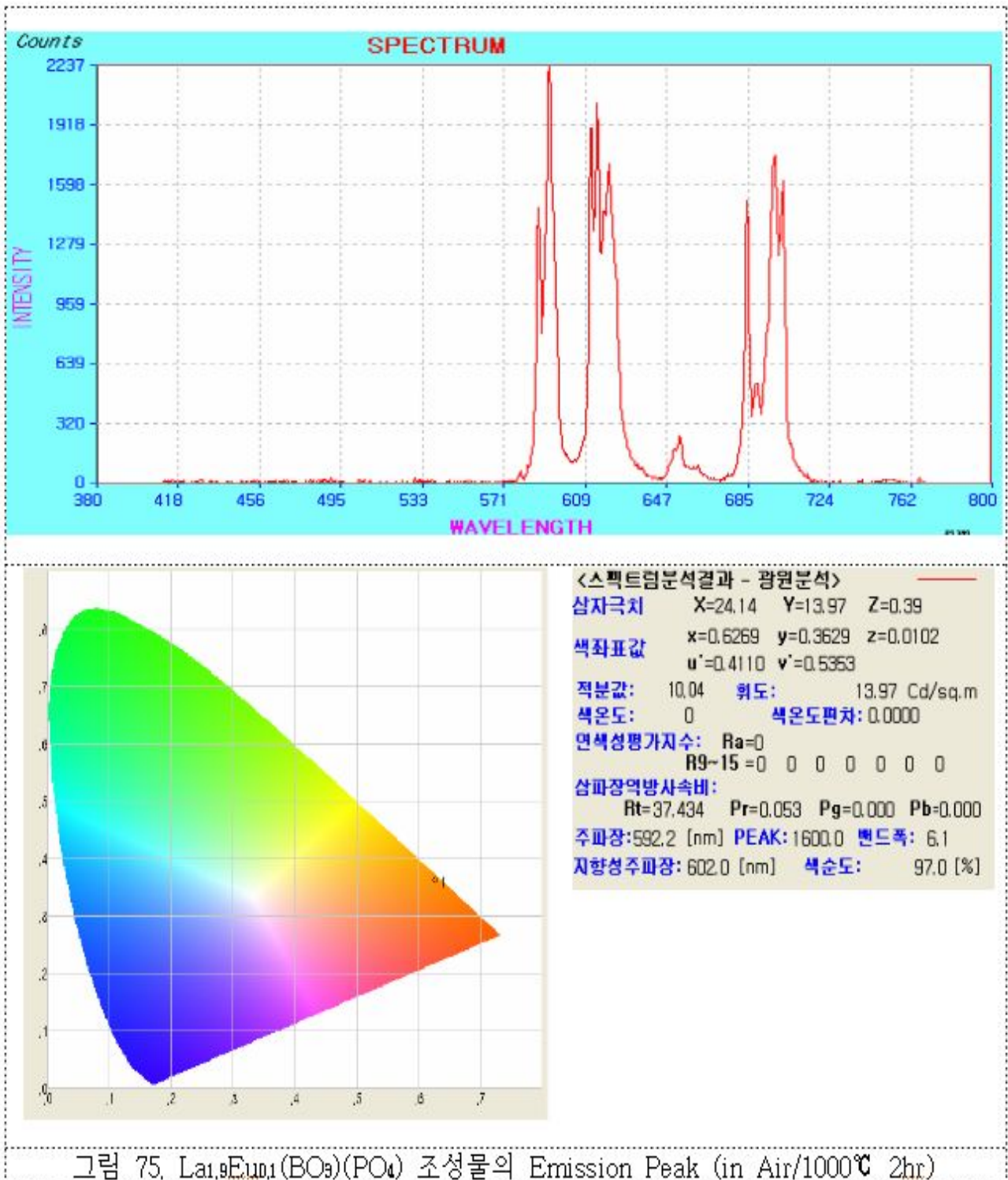
La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>), Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>, Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 조성물을 전장에서 제조한 분말을 이용하여 열처리온도와 Air 산화분위기에 따른 형광특성을 분석하였다. 분석장비는 VUV-UV PL/PLE System(PSI Co.)을 사용하여 측정하였다.

-Tube Furnace에서 Air 산화분위기에서 1,000°C 2h 열처리한 분말의 형광특성 분석결과는 다음과 같다.

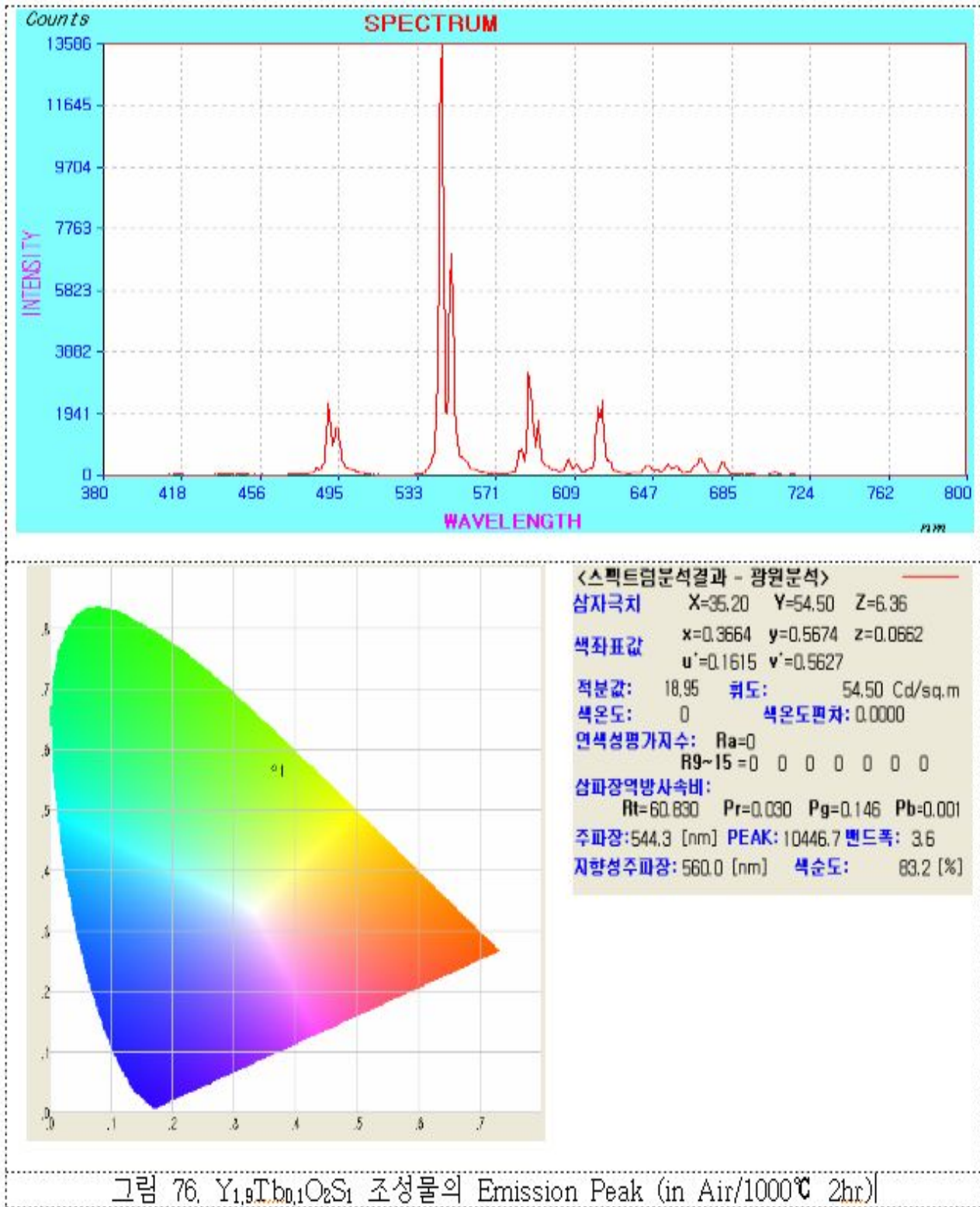
공기중에서 열처리한 분말의 PL측정결과 Y<sub>1.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>SiO<sub>5</sub> 무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 254nm 이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 464nm로 청색형광을, Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 267nm 이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617nm로 적색형광을, La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>) 무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 287nm 이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 617nm로 적색형광 발광강도가 미약한 상태이다. 이는 공기 중에서 열처리 시 산화에 의한 영향으로 사료 된다.

Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>2</sub>)(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>], Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>, Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 무기형광체의 여기파장( $\lambda_{ex}$ )과 발광파장( $\lambda_{em}$ )의 강도가 상기 조성물과 같이 미약한 상태이다.

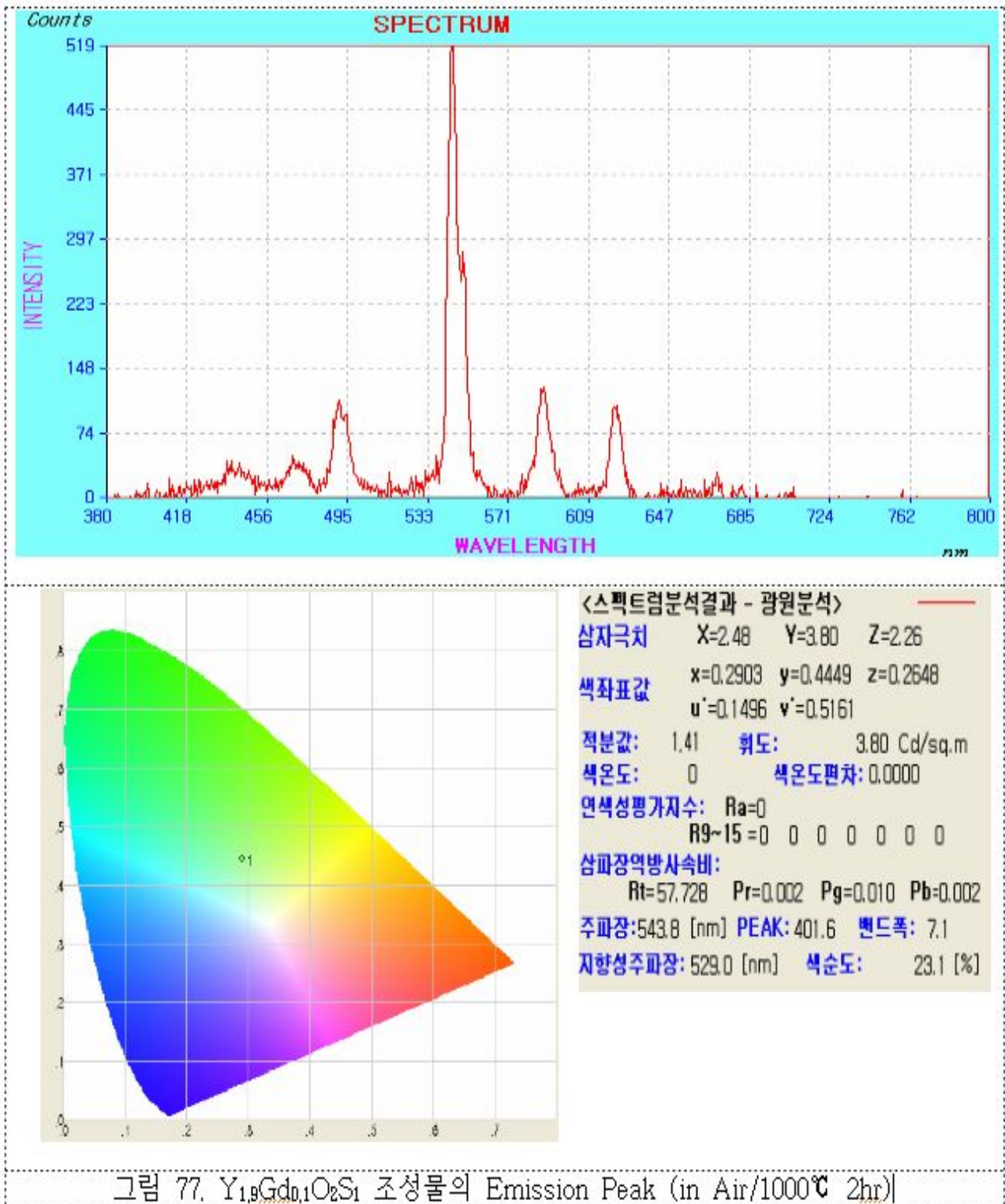
La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>) 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기 파장( $\lambda_{ex}$ )은 258nm이고, 발광 파장( $\lambda_{em}$ )은 592nm, 610nm로 적색형광체(Red Phosphor)로 분석되었다.



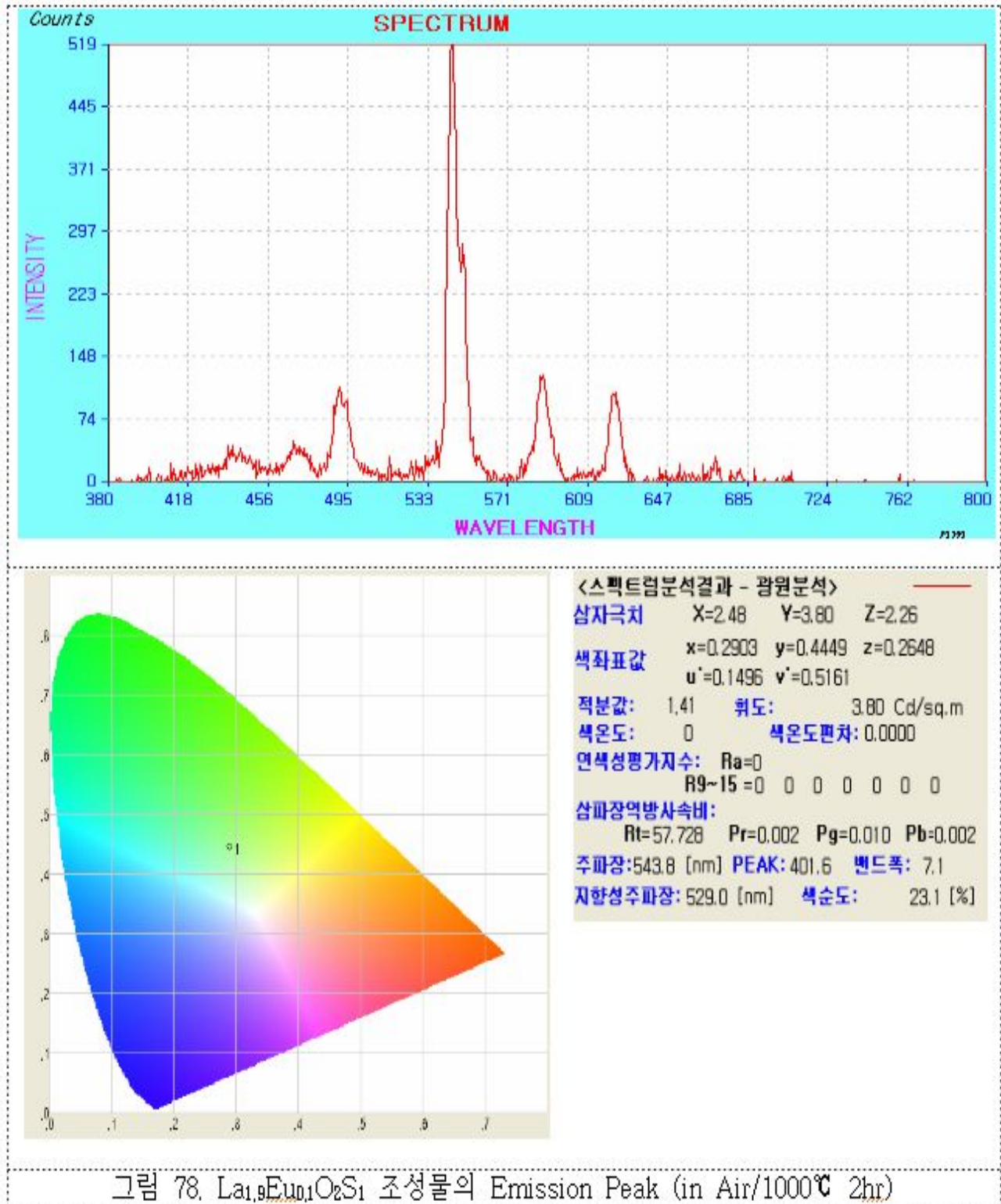
Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 282nm이고, 발광파장 ( $\lambda_{em}$ )은 543nm로 녹색형광체(Green Phosphor)로 분석되었다



Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 282nm이고, 발광 파장 ( $\lambda_{em}$ )은 544nm로 녹색형광체(Green Phosphor)로 분석되었다

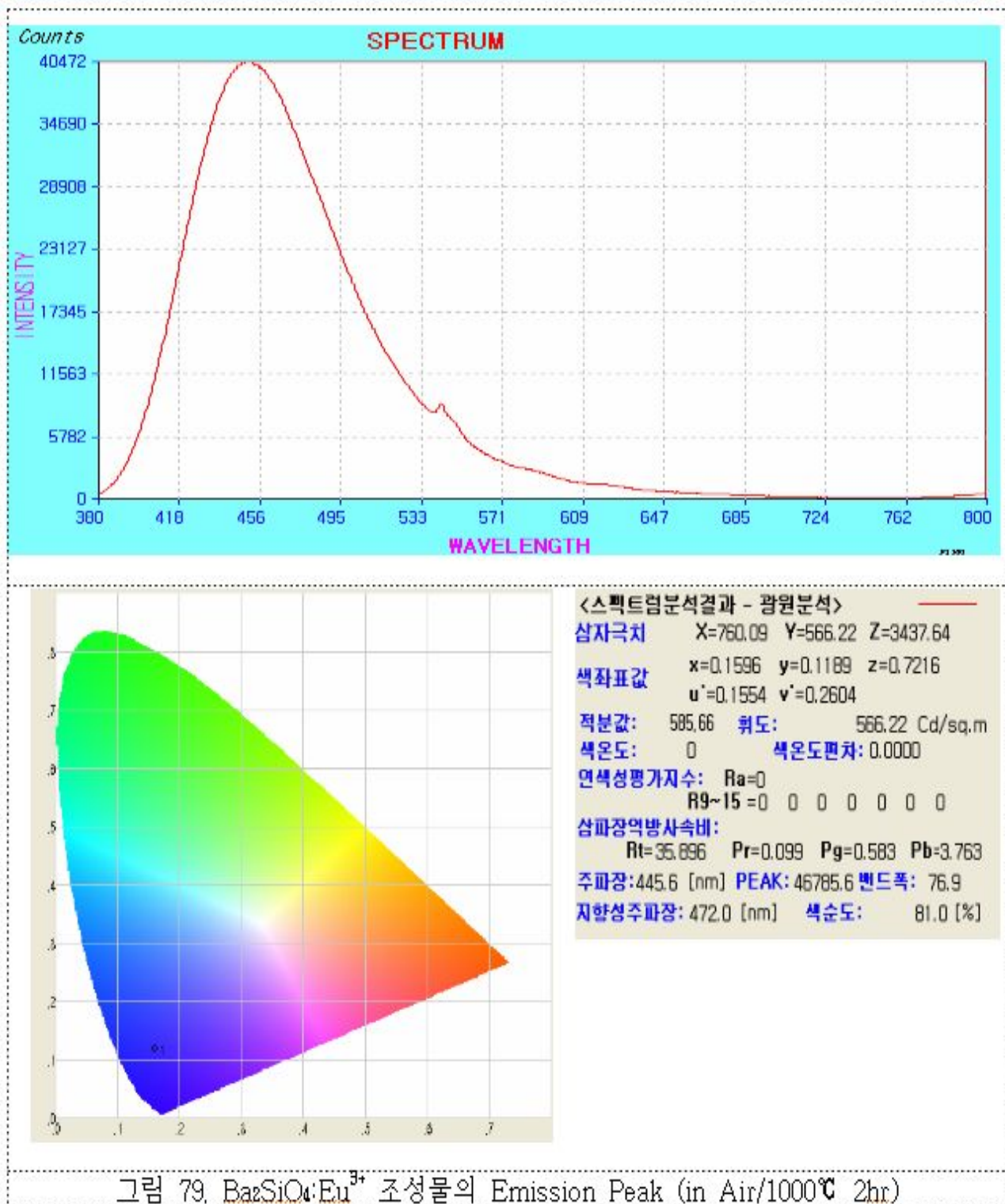


La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 282nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 625nm로 녹색형광체(Green Phosphor)로 분석되었다.





Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> 전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 하기 Data를 분석한 결과 여기파장 ( $\lambda_{ex}$ )은 276nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 450nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다



$Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$  전구체 조성물의 광전환 특성은 다음과 같다. 여기 Data를 분석한 결과 여기파장( $\lambda_{ex}$ )은 272nm이고, 발광파장( $\lambda_{em}$ )은 450nm로 청색형광체(Blue Phosphor)로 분석되었다

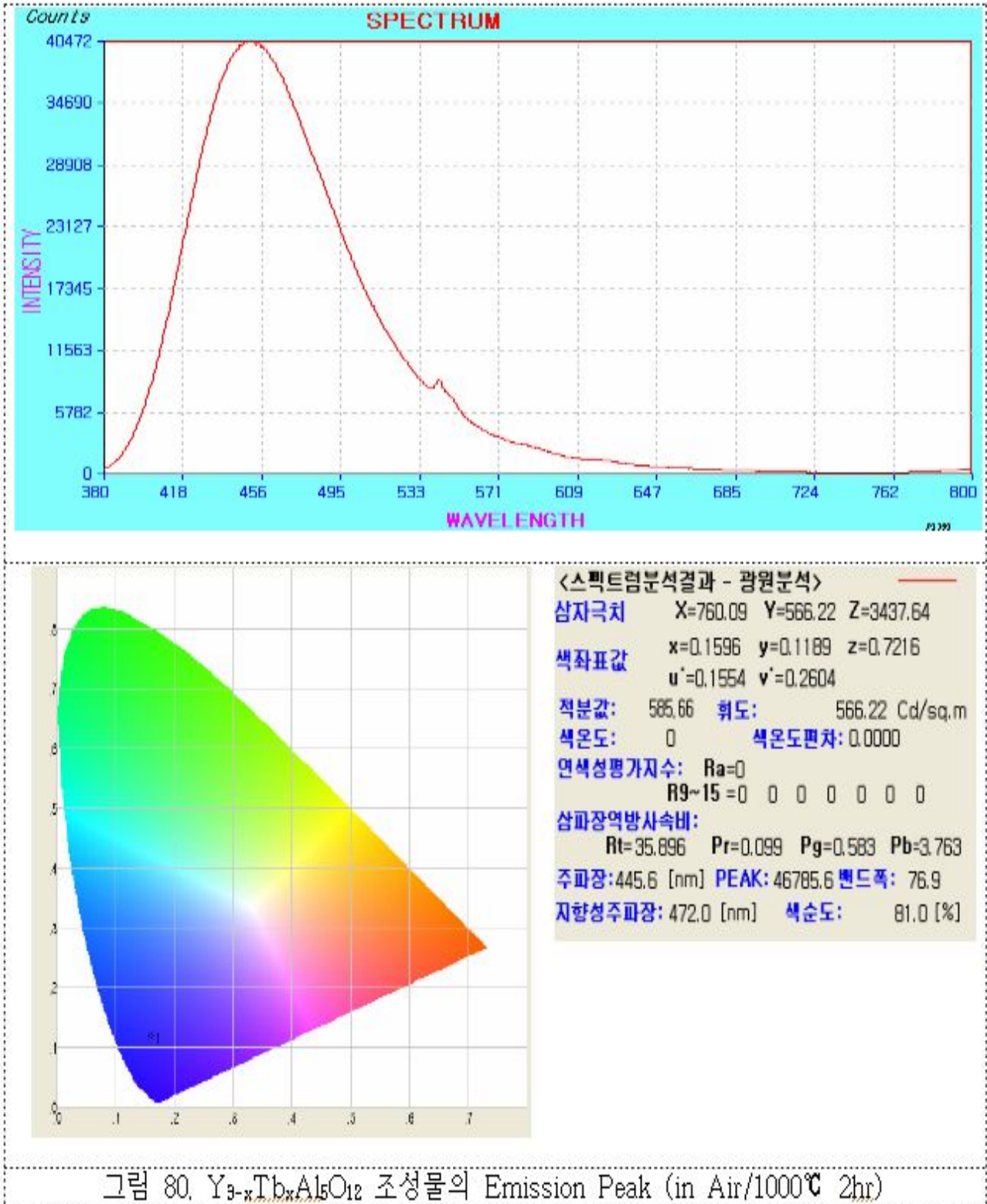


그림 80.  $Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$  조성물의 Emission Peak (in Air/1000°C 2hr)

Tube Furnace에서 Air 산화분위기에서 1,000℃ 2h 열처리한 분말의 형광특성 분석결과를 종합하여 정리하면 표 4.와 같다

표 4. Air 산화분위기에서 1,000℃ 2h 열처리한 분말의 형광특성 분석결과

형광체 전구체조성물	여기파장( $\lambda_{ex}$ )	발광파장( $\lambda_{em}$ )	CIE <sub>xy</sub>
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (BO <sub>3</sub> )(PO <sub>4</sub> )	258	592,610	적색
Y <sub>1.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	282	543	녹색
Y <sub>1.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	282	544	녹색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	282	625	녹색
Ba <sub>2.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	276	450	청색
Y <sub>3-x</sub> Tb <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	272	450	청색

#### 4) 무기형광체(Inorganic Phosphors) 나노분말의 분산성 실험

-Tube Furnace에서 H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 가스 환원분위기에서 1,000℃ 2h 열처리한 분말의 분산특성을 알아보기 위하여 ZETA전위계를 이용하여 전기 이중층의 전위를 측정하여 분산성을 분석하였다.

-대상시료 Blue Emitting Phosphor, Red Emitting Phosphor조성물을 열처리하여 수득된 나노분말을 평균 입자 크기가 200nm이하 나노분말을 분산제로 증류수를 사용하여 PH 변화에 따른 분산성을 검토하였다.

-측정 조건은 다음과 같다.

Blue Emitting Phosphor(Y<sub>1.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>SiO<sub>5</sub>), Red Emitting Phosphor(Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>)조성물의 농도는 20wt% Phosphor:30g + 증류수 120g을 분산체로서 증류수를 사용하였다. PH 조절제로서 1:10 HCl, 1:10 NaCl을 사용하여 PH조절 범위를 PH 3~12로 조정하여 분산성을 측정하였다.

-Blue Emitting Phosphor( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ), Red Emitting Phosphor( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ) 나노분말의 분산성 실험 결과는 표5. 표6에 나타냈다.

표 5. Blue Phosphor ( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ) 나노분말의 Zeta Potential 측정 결과

PH	Zeta Potential(mV)	관정
1.95	+ 7.63	응집성 강함
3.01	-17.10	응집성 약함
5.15	-38.77	분산성 양호
6.34	-83.10	분산성 매우양호
7.60	-102.05	분산성 매우양호
9.19	-30.35	분산성 보통
10.61	-25.22	분산성 나쁨
11.06	-13.96	분산성 나쁨
12.25	+ 246.95	응집성 매우 강함

분산성양호

표 6. Red Phosphor( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ) 나노분말의 Zeta Potential 측정 결과

PH	Zeta Potential(mV)	관정
1.90	+ 7.63	응집성 강함
3.00	-17.10	응집성 약함
5.10	-32.47	분산성 양호
6.40	-94.10	분산성 매우양호
7.30	-112.40	분산성 매우양호
9.24	-34.35	분산성 보통
10.00	-26.42	분산성 보통
11.10	-16.96	분산성 보통
12.40	+ 216.14	응집성 매우 강함

분산성양호

표 7. 분산 상태의 판정

-120	-70	-50	-30	-20	-10	-5	-3
Excellent	Good	Moderate	Transition	Poor	Fair	Excellent	
Dispersion				Agglomeration			

**RESULT & DISCUSSION:**

-상기의 시험결과 Blue Phosphor( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ) 나노분말을 ZETA Potential Meter을 이용하여 분산성을 측정한 결과 PH 6.3~7.6에서 Zeta Potential(mV)값이 -83.10~-102.05로 분산성이 매우 우수하였다.

-상기의 시험결과 Blue Phosphor ( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ) Red Phosphor( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ) 나노분말을 ZETA Potential Meter을 이용하여 분산성을 측정한 결과 PH 6.40~7.30에서 Zeta Potential(mV)값이 -94.10~-112.40로 분산성이 매우 우수하였다.

-Blue Emitting Phosphor( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ), Red Emitting Phosphor( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ )조성물 모두 PH 5.10~5.15까지 분산성은 양호한 시험결과로 산성쪽에서 분산성이 우수한 현상으로 분석되었다.

## 7) 무기형광체(Inorganic Phosphors)나노분말을 첨가하여 제조한 필름의 광변환 특성

Tube Furnace에서 H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 가스 환원분위기에서 1,000°C 2h 열처리한 분말의 형광특성 분석결과 종합하여 정리하면 표 8.과 같다

표 8. H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 가스 환원분위기에서 1,000°C 2hr 열처리한 분말의 형광특성 분석결과

무기형광체 조성물	여기과장( $\lambda_{ex}$ )	발광과장( $\lambda_{em}$ )	CIE <sub>xy</sub>
Y <sub>1.95</sub> Ce <sub>0.05</sub> SiO <sub>5</sub>	250	619	청색
Y <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	288	615	적색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (VO <sub>4</sub> )(PO <sub>4</sub> )	274	615,695	적색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (BO <sub>3</sub> )(PO <sub>4</sub> )	270	615,695	적색
Y <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> (BO <sub>2</sub> )(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	252	615	적색
Y <sub>1.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	254	617.5	청색
Y <sub>1.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	268	617.5	녹색
Y <sub>1.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	266	617.5	적색
La <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> S <sub>1</sub>	278	617.5	적색
(DPHG)H[Eu(TTA) <sub>4</sub> ]	278	617.5	적색
Ba <sub>2.94</sub> Eu <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.95</sub> Mn <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	275	617.5	청색
Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	252	617.5	적색
Y <sub>3-x</sub> Tb <sub>x</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	274	543	녹색
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	274	543,618	적색

상기의 무기형광체 나노분말을 0.1~0.2wt%, 폴리에틸렌(Poly Ethylene)그라놀(Granule) 99.8~99.9wt%, 첨가제(인회석) 0.05wt% 복합 화합물을 혼합기내에 넣고 1h 교반한 후 두께 100~150 $\mu$ m의 필름 형태로 압출하였다. Extruder의 금형온도는 180°C이며, 성형 필름의 온도는 70°C으로 압출조건은 다음 표 9.과 같다.

표 9. 필름 Extruder압출조건

Screw Speed	Hopper Feed Rate	Roll Speed	Twin-screw torque	Press at Die Outlet
96rpm	4kg/h	2.3m/min	6.3A	49bar

표 10. 무기형광체 나노분말을 첨가하여 제조한 필름의 광변환 특성

No.	폴리에틸렌수지 (wt%)	활성첨가제(Wt%)			UV 흡수파장 범위(nm)	변환양자효율 (%)	광투명성 (500~700nm)
		무기형광체	인회석				
1	99.80	$Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$	0.1	0.1	280~400	80	84
2	99.85	$Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$	0.1	0.05	280~400	82	80
3	99.60	$La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)$	0.35	0.05	280~400	84	86
4	99.10	$La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)$	0.8	0.1	280~400	82	83
5	99.80	$Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)_2(WO_4)_2$	0.1	0.1	280~400	75	77
6	99.80	$Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1$	0.1	0.1	280~400	74	73
7	99.80	$Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1$	0.1	0.1	280~400	72	73
8	99.70	$Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1$	0.2	0.1	280~400	83	84
9	99.70	$La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$	0.2	0.1	280~400	82	80
10	99.80	(DPhG)H[Eu(TTA) <sub>4</sub> ]	0.1	0.1	280~400	80	75
11	99.80	$Ba_{2.94}Eu_{0.06}Mg_{0.95}Mn_{0.05}Si_2O_8$	0.1	0.1	280~400	78	82
12	99.80	$Ba_2SiO_4:Eu^{3+}$	0.1	0.1	280~400	80	84
13	99.8	$Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}$	0.1	0.1	280~400	80	82
14	99.80	$SrAl_2O_4:Eu^{3+}$	0.1	0.1	280~400	78	80

본 연구에서는 무기형광체 기본조성물에 첨가제로서 V, B, W, P, La, Mg, Mn, Ba, Al 등의 원소를 첨가한 조성물이 보다 활성도가 높은 광변환 효율을 나타내는 것으로 분석되며, 인회석을 첨가 시 발광 지속성이 보다 안정적인 특성을 갖는 것을 확인하였다.

### 8) 시작품제작용 최적의 광변환 특성을 갖는 무기형광체 특성 평가

전장의 실험 Data를 검토하여 최적의 조건으로 Blue Emitting Phosphor, Red Emitting Phosphor 조성물의 전자빔 조사실험 수행하여 수득된 나노분말을 이용하여 박막 필름을 제조하기 전에 형광특성을 평가하였다.

고분해능투과전자현미경(HR-TEM)에 의한 입자크기를 관찰하고 형광특성을 평가하였다.

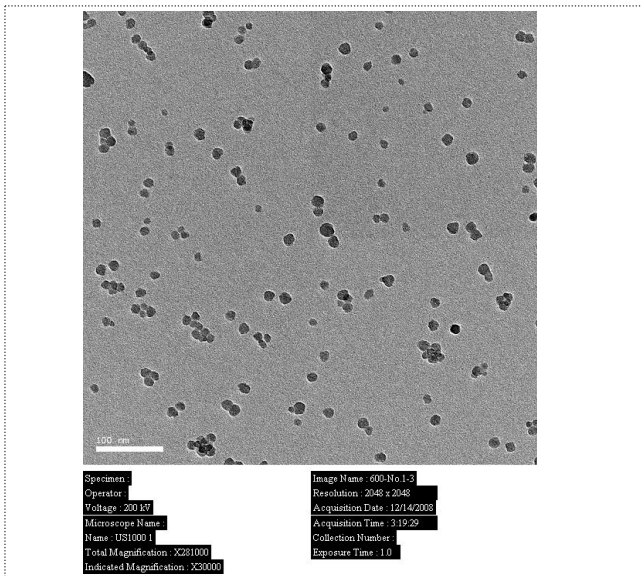


그림 81. Blue Phosphor 투과전자현미경 조직 (배율: X30,000)

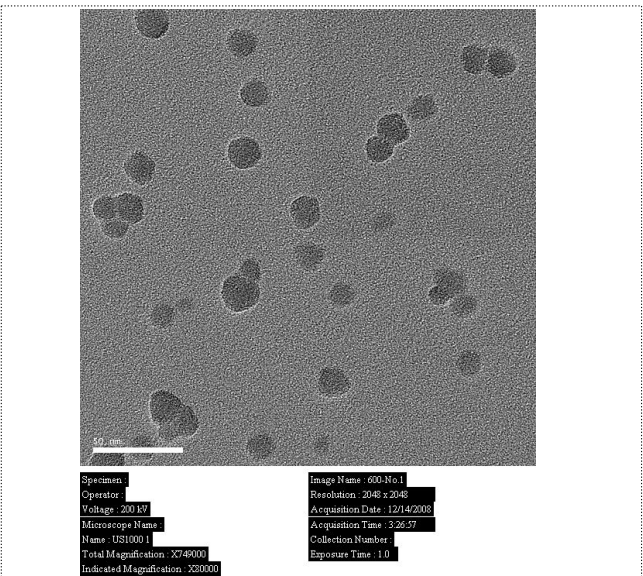


그림 82. Blue Phosphor 투과전자현미경조직 (배율: X80,000)

Blue Phosphor ( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ ) 나노분말의 TEM조직으로 나노입자크기가 20nm이하로 관찰된다

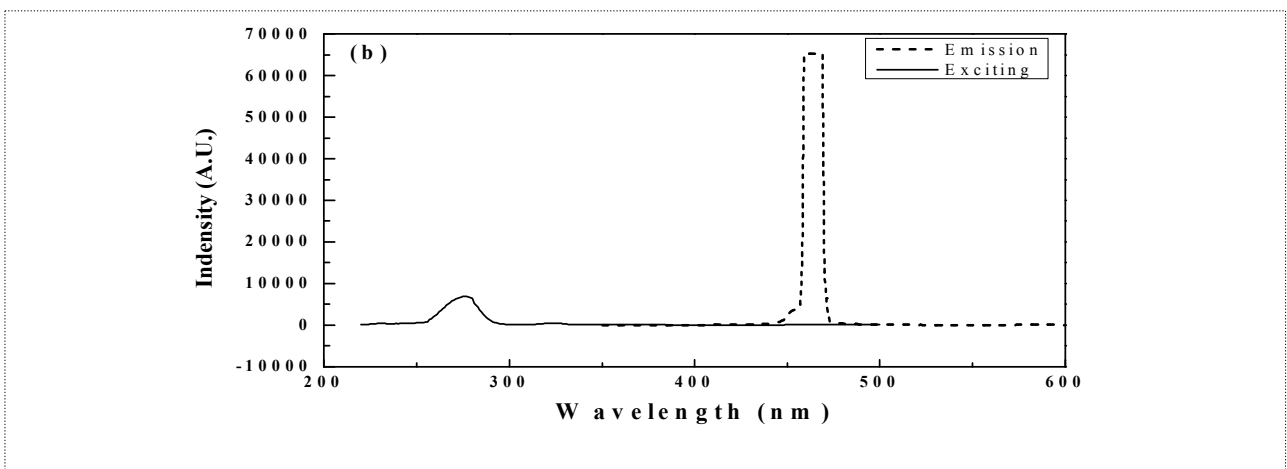
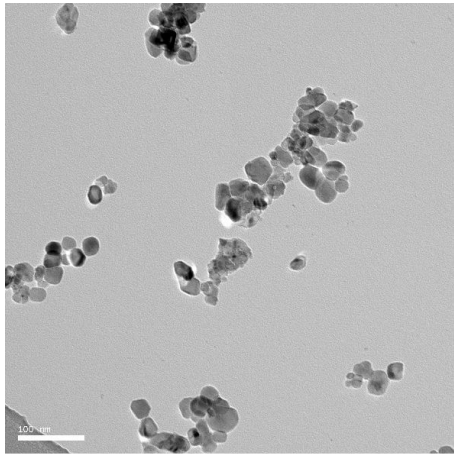


그림 83. Blue Phosphor CL(Cathodoluminescence) 형광특성

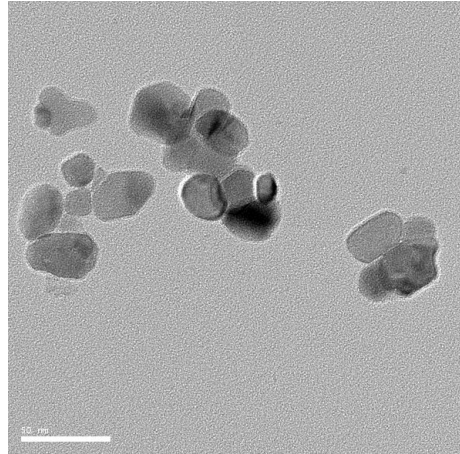




Specimen: [redacted]  
 Operator: [redacted]  
 Voltage: 200 kV  
 Microscope Name: [redacted]  
 Name: US1000 I  
 Total Magnification: X281000  
 Indicated Magnification: X30000

Image Name: 600-No.2-4  
 Resolution: 2048 x 2048  
 Acquisition Date: 12/14/2008  
 Acquisition Time: 3:44:36  
 Collection Number: [redacted]  
 Exposure Time: 1.0

그림 84. Red Phosphor 투과전자현미경 조직(배율: X30,000)



Specimen: [redacted]  
 Operator: [redacted]  
 Voltage: 200 kV  
 Microscope Name: [redacted]  
 Name: US1000 I  
 Total Magnification: X749000  
 Indicated Magnification: X80000

Image Name: 600-No.2-2  
 Resolution: 2048 x 2048  
 Acquisition Date: 12/14/2008  
 Acquisition Time: 3:45:59  
 Collection Number: [redacted]  
 Exposure Time: 1.0

그림 85. Red Phosphor 투과전자현미경 조직(배율: X80,000)

Red Phosphor( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ ) 나노분말의 TEM조직으로 나노 입자크기가 20nm이하로 관찰된다.

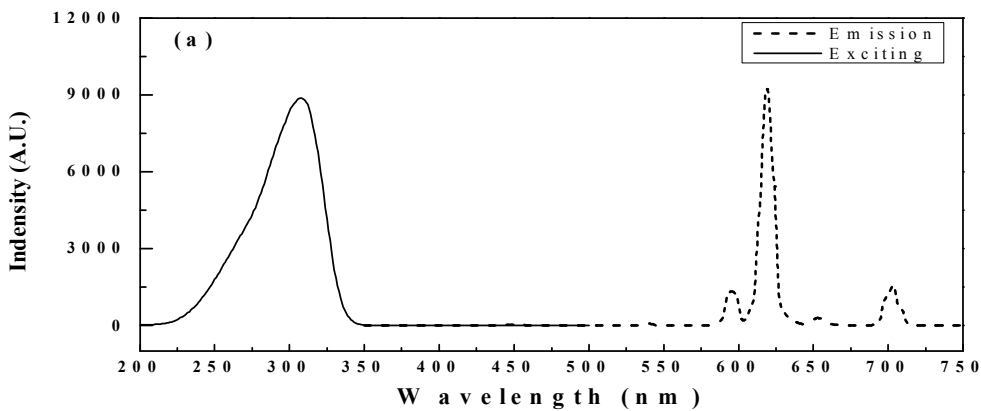


그림 86. Red Phosphor CL(Cathodoluminescence) 형광특성

$Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 의 여기스펙트럼을 보면 308nm로 최대 흡수피크를 갖는 강한 흡수대를 갖고 있다. 발광 스펙트럼은 617nm 발광피크를 갖고 있으며, 이는 전형적인 적색 형광체의 발광특성을 나타낸다. 그림83.은 수열합성한  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  형광체에 대하여 CL(Cathodoluminescence) 특성을 측정하였을 때 발광하는 형광체의 Color를 CIE1913색좌표에 나타낸 것이다. X=0.6709 Y=0.325로 Red color로 나타내고 있다.

$Y_2SiO_5:Ce$ 의 여기스펙트럼을 보면 254nm부근에 최대 흡수피크를 갖는 강한 흡수대를 갖고 있다. 발광 스펙트럼은 464nm에서 최대 발광피크를 갖고 있으며, 전형적인 청색 형광체의 발광특성을 나타낸다.

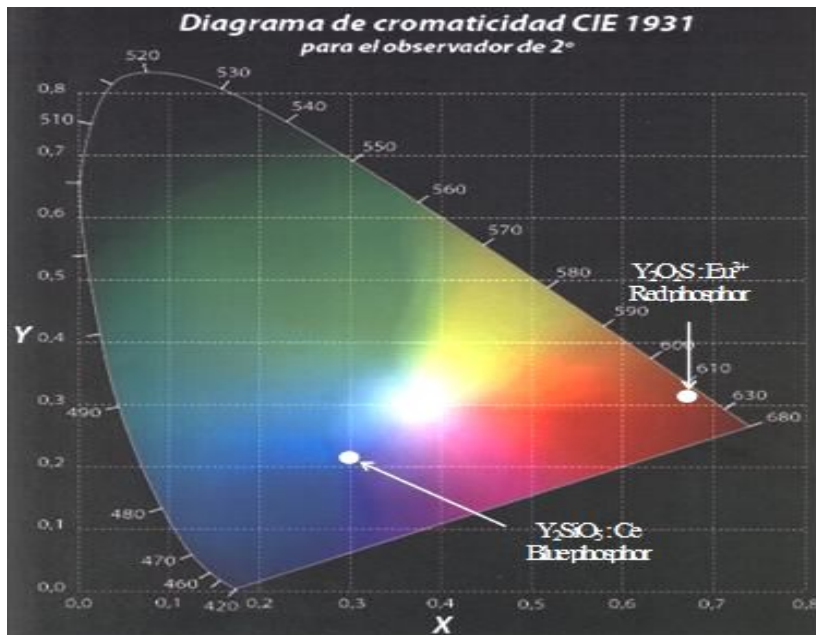


그림 87. CIE chromaticity diagram 색차표  
 (a)  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  (b)  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor

그림 87.은 수열합성한  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체에 대하여 CL(Cathodoluminescence)특성을 측정하였을 때 발광하는 형광체의 Color를 CIE1913 색좌표에 나타낸 것이다.  $X=0.300$   $Y=0.219$ 로 Blue color로 나타내고 있다.

## 9) 개발한 광변환 소재이용 박막 필름 제조 및 특성 평가

-고분자 필름을 제조하기 위하여 밀도가 0.95, 분자구조가 2,400~3,000인 저밀도폴리에틸렌(Low Density Poly Ethylene:LDPE)을 사용하였다. 우선 Extruder로 10kg의 저밀도폴리에틸렌 (Low Density Polyethylene)그래놀(Granule)을 Blue Emitting Phosphor 1kg 및 Red Emitting Phosphor 2kg과 균일하게 혼합하여 Master Batch를 제조하였다.

LDPE의 열분해를 막기 위하여 IRGANOX 1020(Ciba Co.)를 Polyethylene에 대하여 1:10의 비율로 혼합하였으며, TINUVIN 622(Ciba Co.)와 같은 Ternary Amine을 첨가하면 연쇄산화 반응을 억제하여 물리적, 기계적 특성이 우수해지며 TINUVIN 622(Ciba Co.)의 첨가량은 저 밀도 Polyethylene(LDPE)에 대하여10:0.5가 적정하였다.

-0.5M<sup>3</sup>인 Extruder에서 100kg의 LDPE granule과 2kg의 고분자 Master batch를 균일하게 혼합한 다음 175~185℃까지 가열하여 용융한후 2kg.min의 속도로 필름을 제조한다. 필름은 1기압 이상의 더운공기를 불어넣어주면서 직경 1m의 die를 통하여 뽑아낸후 냉각시켜 드럼에 감는다. Blu Emitting Phosphor와 Red Emitting Phosphor의 첨가량별 Relative Brightness of Radiation(%)과 Accumulated Intensity(mCd/m<sup>2</sup>)을 측정하여 경향을 분석하였다.

표 11. 무기형광체 첨가량별 필름의 광변환특성

No.	필름 조성물(Blue+Red Phosphor)				형광체 첨가량 (wt%)	Relative Brightness of Radiation(%)	Accumulated Intensity (mCd/m <sup>2</sup> )
	LDPE	Blue Phosphor	Red Phosphor	안정 제			
1	99.5	0.1	0.1	0.3	0.2	100	12
2	99.4	0.2	0.1	0.3	0.3	124	30
3	99.2	0.25	0.25	0.3	0.5	187	48
4	99.4	0.05	0.25	0.3	0.3	114	19
5	99.3	0.15	0.25	0.3	0.4	127	37
6	99.6	-	0.1	0.3	0.1	76	2

-Blue Phosphor 함량이 증가할수록 상대적 광밝기가 증가하며, 광저장능력도 증가하는 것으로 분석되었다. Red Phosphor 단독으로 첨가시 광변환능력이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다.

-광변환능력을 증가 시키기위하여는 Blue Phosphor: Red Phosphor 혼합조성물이 유리한 것으로 분석되었다.

-상기의 결과를 바탕으로 Polyethylene(PE)+Ethylene Vinyl Acetate(EVA)혼합수지에 광변환 무기형광체 분말, 안티블로킹제, 무적제를 투입하여 Pellet을 제조한 후 인플레이션 필름제조 장치로 가공온도 160~180℃에서 두께 100~150 $\mu$ m로 필름을 제조하였다.

제조된 필름은 발광형광분석기(Photoluminescence Analyser)를 이용하여 형광세기를 측정하였다. 측정결과는 다음 표12.와 같다.

표 12. 광변환제 첨가량에 따른 광변환 효율

No.	수지 (Wt%)	무기형광체		안티블로킹제 (Wt%)	무적제 (Wt%)	형광세기(X1,000) ( p h o t o n Counts/sec)
		조성	Wt%			
1	96.80	B2+ R1	0.10	1.5	1.7	270
2	96.65	B2+ R1	0.15	1.5	1.7	404
3	96.60	B2+ R1	0.20	1.5	1.7	641
4	96.70	B1+ R2	0.10	1.5	1.7	214
5	96.65	B1+ R2	0.15	1.5	1.7	342
6	96.60	B1+ R2	0.20	1.5	1.7	512
7	96.70	630T	0.10	1.5	1.7	178

\*B2+ R1: Blue Emitting Phosphor : Red Emitting Phosphor 비율이 2:1 조성물

\*B1+ R2: Red Emitting Phosphor : Blue Emitting Phosphor 비율이 1:2 조성물

\*Blue Emitting Phosphor :  $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$  조성물

\*Red Emitting Phosphor :  $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$  조성물

\*630T: 러시아 Plastopolyoner 광변환분말 사용 필름

- 상기 분석결과를 검토한 결과 Blue Emitting Phosphor : Red Emitting Phosphor 비율이 2:1 조성물로 제조한 필름의 광변환 특성이 우수하며, Red Emitting Phosphor : Blue Emitting Phosphor 비율이 1:2 조성물은 다소 광변환효율이 낮게 나타나고 있다
- 이러한 경향은 Red Emitting Phosphor 단독 보다는 Blue Emitting Phosphor가 혼합된 필름의 광변환 특성이 우수한 결과로 분석 되었다. 그 원인은 Blue Emitting Phosphor가 장파장 쪽으로 광활성이 높아지는 현상으로 사료된다.
- 상기의 실험결과 필름의 조성은 0.05~0.5wt%의 복합산화물 무기형광체를 함유하여, 이 필름에 광이 조사되면 Red 및 Blue 광변환체가 UV광에 의하여 여기되어 가시광을 발광한다. 또한 발광과 동시에 광자(Photon)의 축척이 일어난다.
- 잔광의 원리는 그린하우스필름에 UV광이 조사되면 UV광에 의하여 여기된 Red 및 Blue Emitting Phosphor가 자발 발광하는 동시에 광자의 축척이 일어난다. 광자의 축척은 하전(전자와 빈홀)의 축척을 의미하며 그 수는 약  $10^{20} \sim 10^{21}$ 에 달한다. 이 전자와 빈홀이 광저장을 유도하여 야간의 10~50%에 해당하는 1~10시간동안 잔광이 지속된다. 이 잔광은 세기가 높을 뿐만 아니라 야간에 광을 필요로 하는 식물의 성장을 증대시킨다고 사료 된다.

## 10) 시제품제작 및 특성 평가

-Blue Phosphors( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ )와 Red Phosphors( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ )을 혼합하여 사용하였다.

### STEP-1)

10kg의 필름을 제조하기 위하여 0.05kg의 Blue Phosphors( $Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5$ )와 0.2kg의 Red Phosphors( $Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1$ )를 Weighting 한 후 열안정제인 산화방지제(IRGANOX 1010(스위스 Ciba Co.) 0.05kg, 광안정제(TINUVIN 622(스위스 Ciba Co.) 0.3kg, 저밀도 Polyethylene 2kg을 넣고 100℃로 가열된 Rotary Mix에 투입하여 1시간 동안 혼합하였다.

### STEP-2)

이 혼합물을 수평형 익스투르더(Extruder)에 넣어서 출력 플레이트의 온도를 150℃로 유지한다. 완전한 용융상태가 되었을 때 로드타입으로 사출을 시작하고 냉각수를 이용하여 냉각한 다음 5~10mm Granule 형태로 성형하여, Master Batch를 제조하였다.

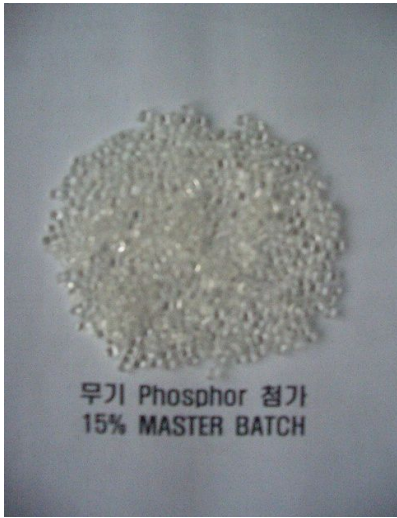
### STEP-3)

이 Master Batch를 사용하여 Twin Head Extruder를 이용하여 3층의 필름을 제조하였다. 필름의 제조 공정중 필름의 내층에는 15%의 Master Batch를 중간층에는 35%의 Master Batch를 바깥쪽에는 50%의 Master Batch를 사용하였으며, 필름의 주재료는 저밀도 Polyethylene을 용하였다. 또한 안쪽의 안개(Fog)가 맺히는 것을 방지하기 위하여, 즉 이슬방울 맺힘 현상을 막기 위하여 무적제를 첨가하였다. 이때 필름의 두께는 180 $\mu$ m이었다.

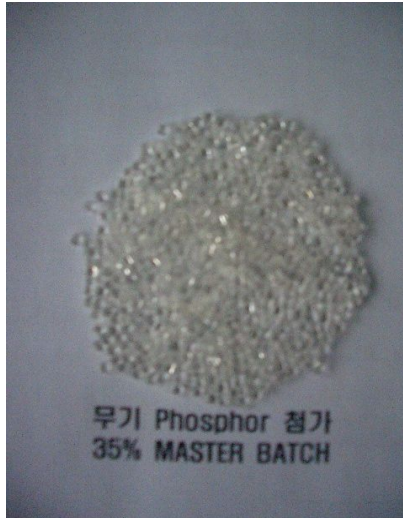
### STEP-4)

상기의 공정으로 제조된 필름을 인장강도기를 이용하여 인장강도를 측정하였다.

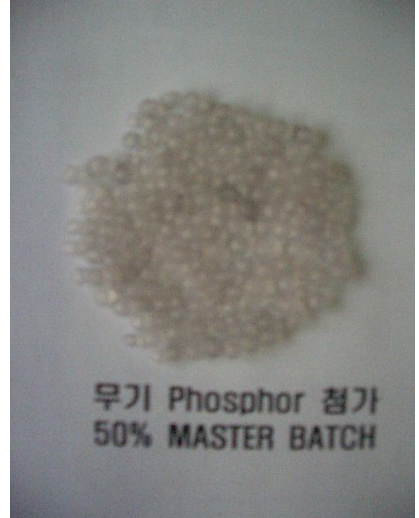
다음은 본 2차년도 연구로 제작된 시작품의 Master Batch 및 Film의 시제품 사진을 제시 하였다.



15% MASTER BATCH



35% MASTER BATCH



50% MASTER BATCH



필름 시작품( $t=180\mu\text{m}$ )

그림 88. MASTER BATCH 및 FILM의 시작품 사진

상기의 필름을 인장력 및 투광도를 측정하였다.

인장강도 시험장치는 Micro Peel Strength Tester을 이용하여 측정하였다.  
측정 장비의 사진은 다음 그림89와 같다.



그림 89. Micro Peel Strength Tester

측정결과는 다음 표 13.과 같다.

표 13. 필름의 인장강도 시험결과

항 목	단 위	인장강도
Film Tension Strength (t=180 $\mu$ m)	kgf/cm <sup>2</sup>	204

상기의 시작품으로 제조한 필름의 광투광도를 FT-IR을 이용하여 분석을 수행하였다  
시험결과는 다음 표14와 같다.

표 14. 필름의 광투명도 시험결과

항 목	단 위	광투광도
광투명성 (UV $\lambda$ =580~700nm)	%	90



## 11) 나노크기의 광과장 전환소재를 이용한 그린하우스 필름 Pilot 생산 품질특성 평가.

### 11-1) 광전환 소재 및 필름 광학특성 평가

본 연구는 광전환나노 미립자를 대량 제조하여 양산화 적용실험과 제조된 비닐을 실제 비닐하우스에 적용하여 작물성장실험과 광전환 특성을 평가하였다.

○광전환 소재를 함유한 농업용 그린비닐하우스 제조 및 광변환 특성 분석

-필름제조는 농업용 필름 전문제조업체인 일신화학공업(주)에 의뢰하여 양산라인에서 현재 생산조건과 동일한 조건으로 배합한 조성물을 가지고 그린하우스용 광전환 필름을 제조하였다.

제조사양은 다음과 같다

1) 그린하우스용 필름의 두께 및 폭크기는 다음과 같이 제조 하였다.

외피) 두께: 0.08mm, 넓이: 550cm, 길이: 100m

내피) 두께: 0.07mm, 넓이:470cm, 길이: 98m

2) 제조공정은 다음과 같다.

1. 내외피 모두 무적이어야 하며, 외피는 인장강도, 내피는 보온력을 높이도록 제조 요함.

2. LDPE 99.7wt%, Inorganic Phosphors(Red+Blue) 0.3wt% 산화방지제 Irganox 1010 or B225 0.05wt% 광안정제 Tinuvin 622(ciba Co.) 0.03wt% 무적제첨가

Master Pellet 제조:

1) LDPE Granul 100kg + Inorganic Phosphors 30kg -->Mixed + Irganox 1020 10kg + Tinuvin 5kg + Hexene 5kg 혼합-->175-185°C Extruder 투입 (Master Batch제조(150kg)

필름 제조:

1) 1000kg LDPE Granul + 20kg Master Batch(20wt% Phosphors)---> Mixing--->157-185°C가열 ---> 2kg/min Speed 필름 제조

LDPE-Polymer에 광전환나노분말을 상기(2)의 제조공정으로 제조한 마스터 펠렛으로 하기의 그림 90에 제시하였다.



MASTER PELLET

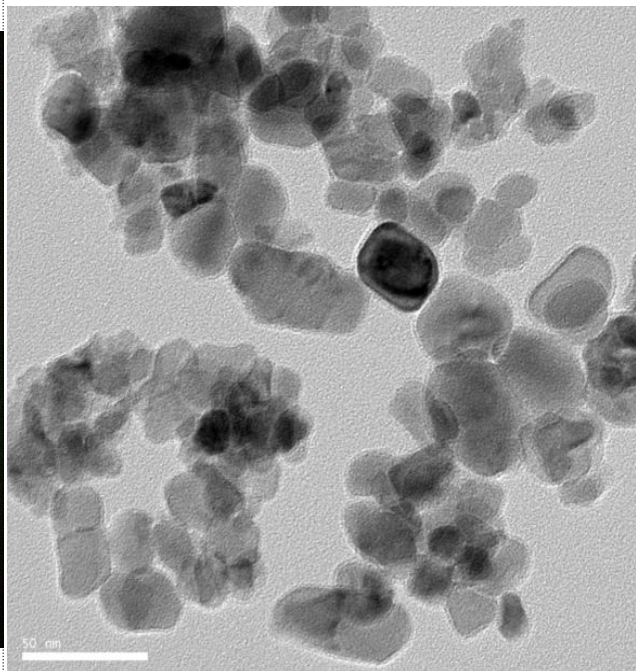


그림 90. NANO-PHOSPHER POWDER  
(좌사진:대량생산 광전환 분말/우사진:광전환 나노분말 TEM조직)

-하기의 그림 91은 일신화학공업(주)의 생산라인에 설치된 필름 제조라인이다



그림 91. 필름 제조라인 및 마스터 펠렛 제조 설비

설비명: 다층삼중기(농업용 비닐제작)

설비 Capacity: 20,000 Ton/year

주요설비: Extruder, Die, Pinch-Roll, Z-Folder

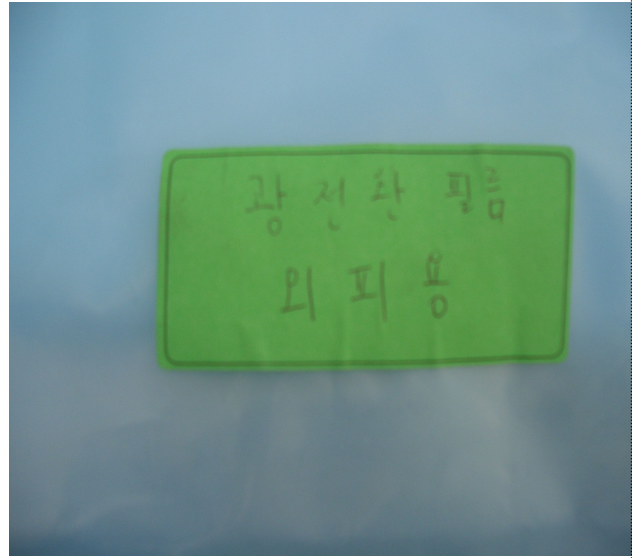


그림. 양산화 공정에 적용하여 생산한 외피용 광전환 비닐

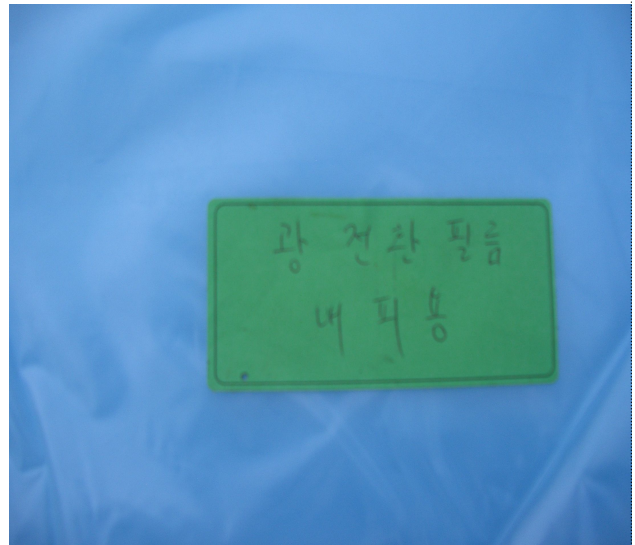


그림 92. 양산화 공정에 적용하여 생산한 내피용 광전환 비닐

최종평가 수정보완 요구사항에 대한 추가적인 연구는 다음과 같다.

-생산단가를 고려하여 희토류등의 재질 변경 검토연구는 현재 연구결과는 희토류원소에 첨가제를 나노소재로 합성하여 광전환 효율을 향상시킨 결과를 얻었지만, 향후 희토류원소를 극소량 사용하거나 배제된 화학조성을 보완 실험하여 성업적으로 보다 경제성을 갖도록 보완연구를 할 계획이다.

## 11) 실증적용을 통한 식물재배 및 에너지절약 효과 입증

전술의 제조공정으로 제조한 그린하우스필름을 실제로 원광대학교 원예연구실에서 농가에 비닐하우스를 당사가 제조한 광전환 비닐과 종래의 일반 비닐을 각각 다르게 비닐하우스를 설치하여 작물재배시험을 실증적으로 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 본 실증연구에서 중점적으로 연구한 내용은 다음과 같다.

- 그린하우스 작물재배에 따른 식물성장 효과 검증
- 광전효과에 의한 겨울철 실내온도 상승효과와 에너지 절감효과 분석

### 10-1) 연구개발 수행내용 및 목표달성도

#### 가. 핵심 및 세부연구수행 결과

##### (1) 연구 수행 방법

전북 삼례에 위치한 딸기 재배 농가를 대상으로 광변환 나노 초미립자 피복재 실증 시험을 수행하였다. 시험 품종은 '설향'이었고, 피복 시기는 11월 상순으로 농가 관행 피복재인 수피장 수필름(0.08mm)을 대조구로 하였다. 시험 조사는 피복 후 주별로 온실 내부 환경, 딸기의 생육 및 수확 폐턴을 조사하였다.

- 환경 조사 : 광량, 온도, 습도를 10분 단위로 측정하여 주야간으로 구분한 후 일평균 값으로 평균하였다. 측정은 식물환경 및 성장모니터링 시스템을 식물체 주변에 설치하여 실시간 측정하였다.
- 생육 조사 : 피복재별로 위치를 고려하여 15주를 선택한 후 관부직경, 주당 완전 전개된 엽을 3개 선택하여 관부직경, 엽장, 엽병장, 소엽장, 소엽폭, 엽록소 함량 등을 일주일마다 조사하였다.
- 과실 조사 : 첫 수확부터 일주일 간격으로 수확하여 과중, 과경, 과폭, 당도, 건물중을 조사하였다.

##### (2) 연구 결과

관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 내부 환경 차이를 살펴보았다(표 15). 조사 기간 동안 일평균광량은 광변환 나노 초미립자 피복재에서 다소 낮았으나, 일평균 주간 및 야간 온도는 높았다. 그리고 내부 습도는 다소 낮은 편이었다.

표 15. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 내부 주간 일평균 환경 차이.

처리	일평균 광량 ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )	온도( $^{\circ}\text{C}$ )		습도(%)	
		주간	야간	주간	야간
대조구	304.2	14.6	6.8	78.5	92.9
처리구	226.5	14.8	7.3	74.7	91.2

투광량 변화를 비교하면(그림 93), 조사 기간 동안 온실 내부의 일평균 광량이 광변환 나노 초미립 피복재 온실에서 뚜렷하게 낮았다. 그러나 광포화점이 낮은 딸기에서 본 광량은 생육에 큰 영향을 주지는 않을 것으로 생각된다. 하지만 광에 민감하거나 광포화점이 높은 작물 재배에 이용할 시 이에 대한 보완이 필요할 것으로 생각된다.

주간 및 야간의 일평균 온도를 비교하면(그림 94), 광변환 나노 초미립 피복재 온실에서 뚜렷히 높은 경향을 나타내었다. 그러나 주간 온도를 살펴보면 피복 후 6주후부터 광변환 나노 초미립 피복재 온실에서 낮은 경향을 나타내었다. 이때 광변환 나노 초미립 피복재 온실에서는 결로 현상이 심하게 나타났는데(그림 95) 이로 인하여 내부 공간의 열손실이 많았을 것으로 생각된다. 그러나 또한 이에 반해 야간 온도는 주간 온도가 낮은 기간에도 다소 높은 경향을 나타내었다. 이로 보아 본 광변환 나노 초미립 피복재의 온도 상승 효과는 분명한 것으로 생각된다. 하지만 광변환 나노 초미립 피복재 조제 시 결로 현상 방지를 위한 무적처리의 보완이 있어야 할 것으로 생각된다.

주간 및 야간의 일평균 습도를 비교하면(그림 96), 온도 경향과 반대의 결과를 나타내었다. 이는 동일한 관수 방법과 본 시험 포장의 가온 또는 환경 제어를 하지 않는 것을 고려하면 온도와 습도의 정상적인 관계성을 나타내었다.

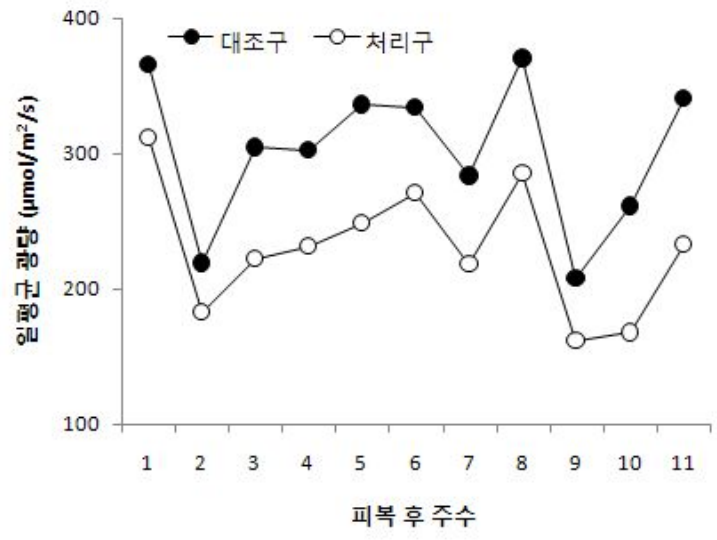


그림 93. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 내부 투광량 변화.

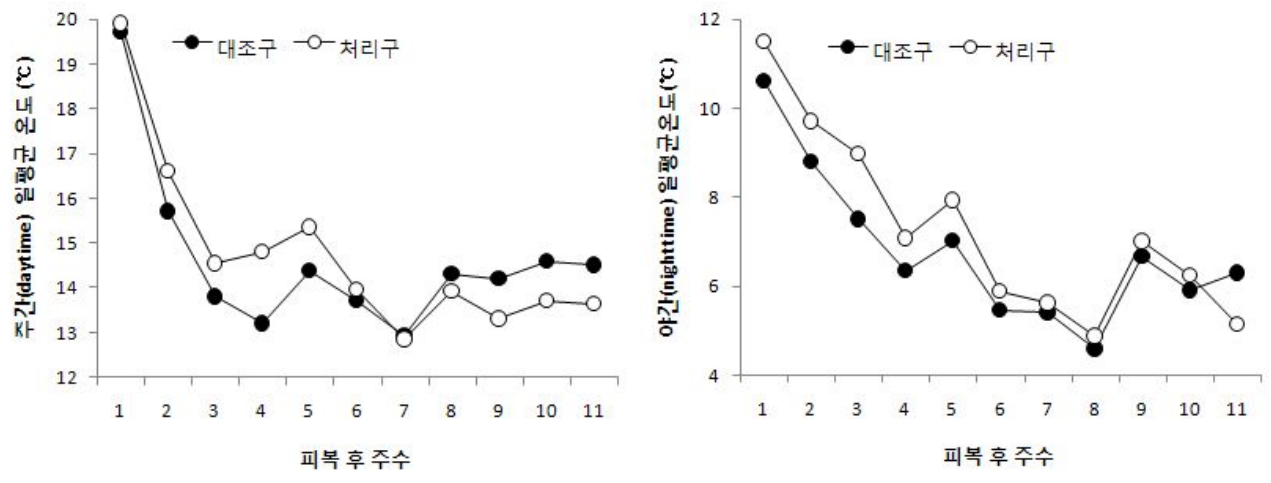


그림 94. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 주야간 일평균 온도 변화.

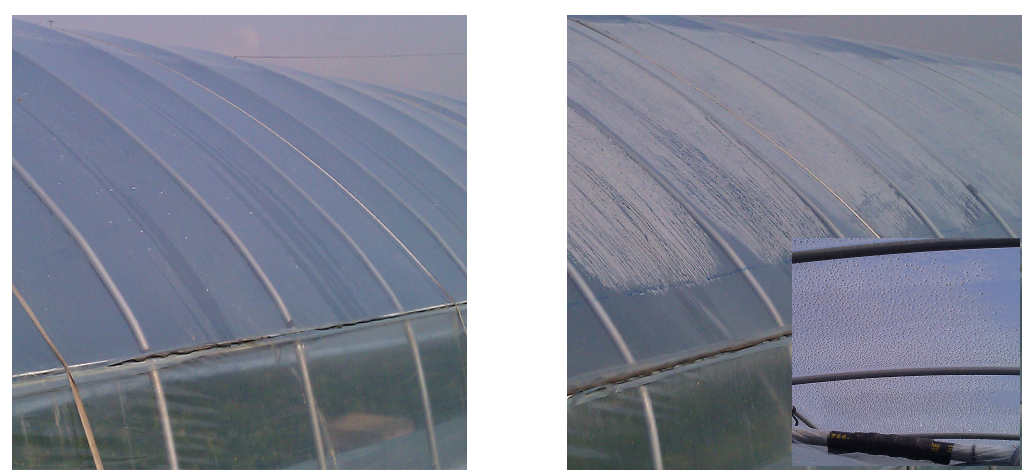


그림 95. 관행(좌) 및 광변환 나노 초미립자(우) 피복재 온실의 결로현상 비교.

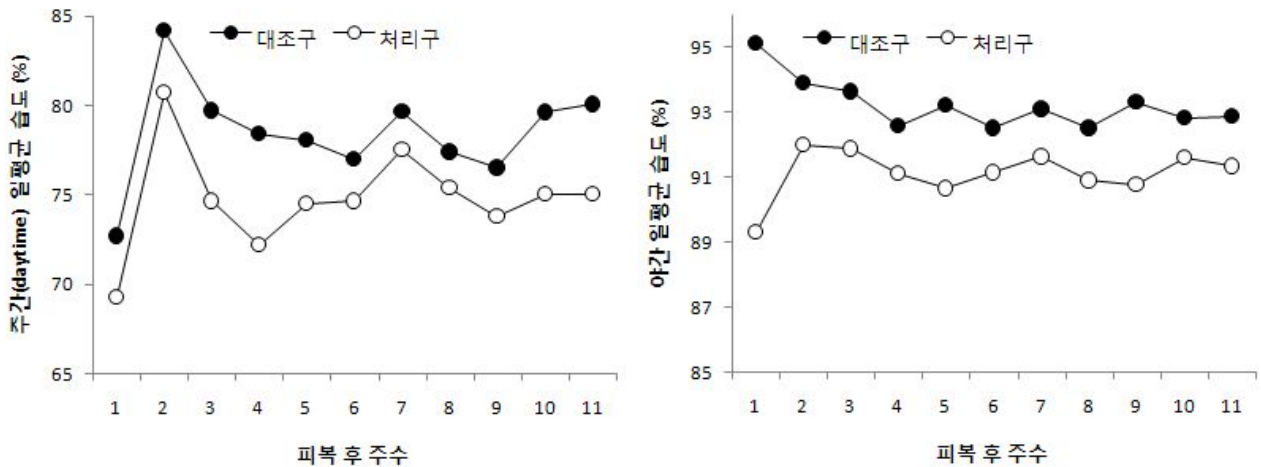


그림 96. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복제 온실의 주야간 습도 변화.

관행 및 광변환 나노 초미립자 피복제 온실의 식물체 생육 특성 차이를 살펴보았다(표 2). 시험 종료 시 최종 식물체의 관부직경(crown)은 광변환 나노 초미립자 피복제 온실에서 다소 얇았지만 엽수는 두 온실에서 차이를 나타내지 않았다. 엽장, 엽병장, 소엽폭, 엽록소 함량은 광변환 나노 초미립자 피복제 온실에서 낮았으나 소엽장은 길었다.

표 16. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복제 온실의 식물체 생육 특성 차이.

처리	최종 식물체		주마다 평균 성숙엽				
	관부직경 (mm)	엽수 (개/주)	엽장 (cm)	엽병장 (cm)	소엽장 (cm)	소엽폭 (cm)	엽록소 (SPAD)
대조구	23.1	20.6	24.2	14.9	10.1	8.54	47.5
처리구	21.8	20.6	20.6	13.6	10.4	8.43	44.8

엽장, 엽병장 및 엽수 변화를 보면(그림 97), 엽장과 엽병장은 조사 초기부터 광변환 나노 초미립자 피복제 온실에서 일정한 차이로 낮았다. 이는 관행 피복제보다 광변환 나노 초미립자 피복제의 투광량이 적은 데에서 온 것으로 생각된다. 하지만 엽수는 광변환 나노 초미립자 피복제 온실에서 피복 후 7주까지는 많았고, 이후로 적은 경향이었는데 이는 초기에 온도 상승 효과에 의해서 세포분열이 더 잘 이루어져 초기 엽 발생이 더 많았지만 결로 현상이 심하게 발생하고 이에 온도가 낮아졌기 때문으로 생각된다.



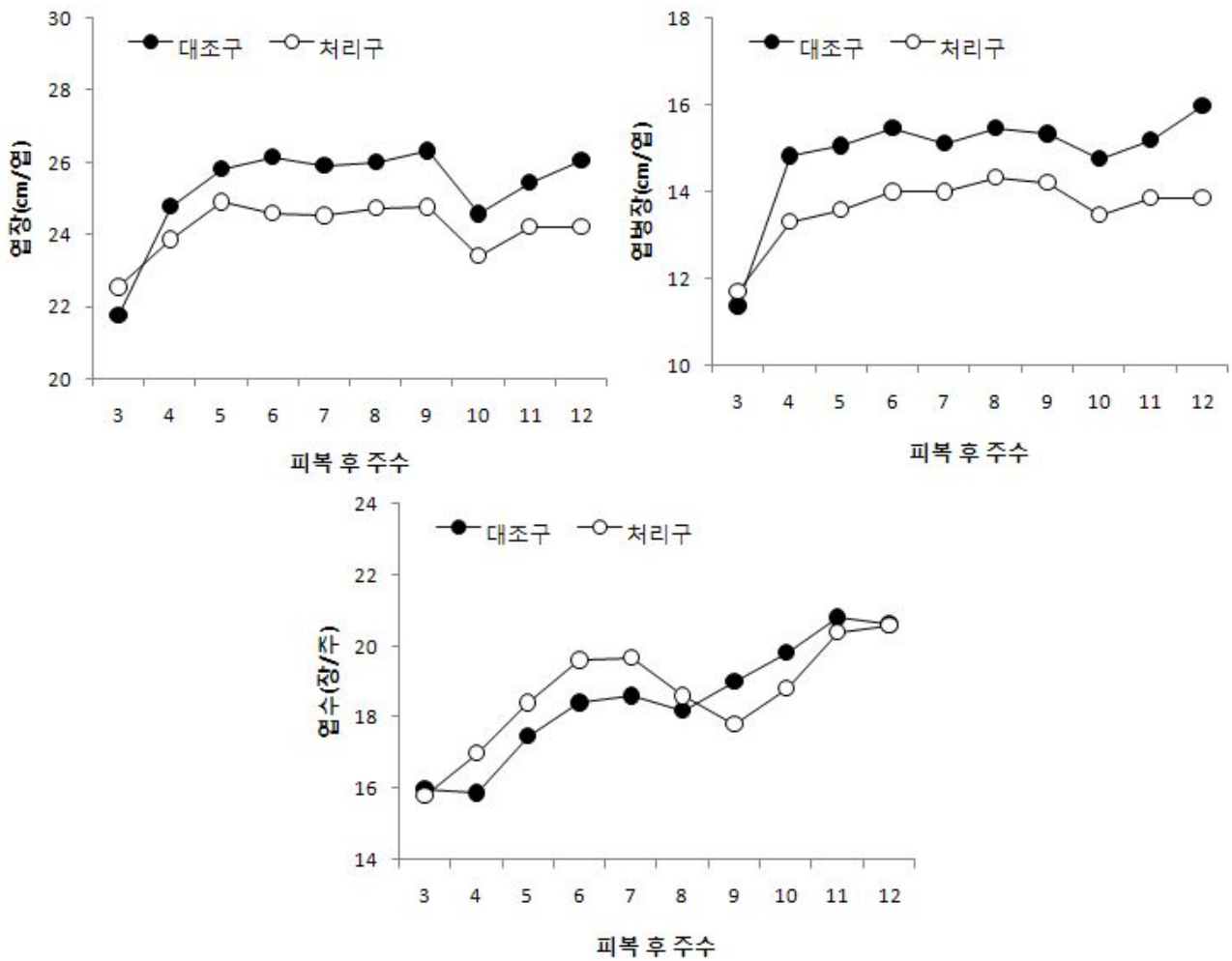


그림 97. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복제 온실의 엽장, 엽수, 엽병장 변화.

소엽의 생육도(그림 98) 결로 현상에 의한 온도 변화와 관계하였다. 조사 초기에는 광변환 나노 초미립자 피복제 온실의 소엽장이 빨리 발달하여 길었지만 결로 현상 이후에는 오히려 짧은 경향을 나타내었다. 그리고 소엽폭도 초기에는 길이 생장에서 우수하였으나 결로 현상 이후로 길이뿐만 아니라 폭 성장도 관행 피복제 온실보다 낮은 수준이었다.

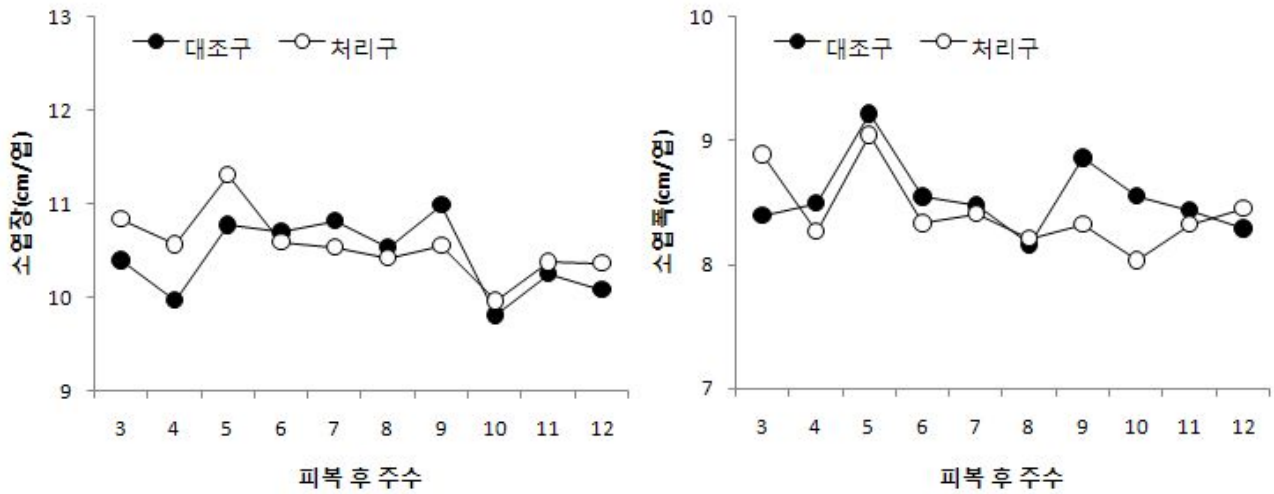


그림 98. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 소엽장 생육 변화.

관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 과실 특성 및 수확량 차이를 살펴보았다(표 17). 전체 조사 기간 동안 주별로 관행 피복재 온실에서는 9.7개인 반면 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서는 10.6개로 많았으나, 개당 평균 과중이 낮아 수확무게는 낮았다. 그리고 과실의 건물율도 다소 낮은 경향을 나타내었다.

표 17. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 과실 특성 및 수확량 차이.

처리	과실 특성				수확량	
	과중 (g/개)	과형지수 (L/D)	당도 (Brix)	과실건물율 (%)	수확과실수 (개/week)	수확무게 (g/week)
대조구	26.6 a	1.2 a	13.3 a	10.7 a	9.7 a	258.7 a
처리구	22.3 b	1.2 a	13.4 a	10.5 a	10.6 a	236.3 a

주간 평균 수확과실수를 보면(그림 99), 초기 수확과실수는 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서 아주 많았으나 이후에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 초기 수확과실수에서 큰 차이를 나타낸 것은 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서 주간 및 야간 온도가 빨리 높아지면서 화아분화가 더 빠르고 잘 이루어졌기 때문으로 생각된다.

과중, 과형지수, 건물율을 보면(그림 100, 101), 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서는 화아분화가 잘 이루어지고 많은 꽃이 발생하여 착과되면서 이에 따른 엽과비 수준이 낮았기 때문에

과중이 낮아진 것으로 생각된다. 특히 과형지수(과경/과폭)를 보면 관행 피복재 온실보다 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서 높은 것을 볼 수 있는데 이는 초기 종축생장은 초기에 잘 되었으나 후반부로 가면서 횡축 생장이 잘 이루어지지 않은 것을 볼 수 있다. 이 원인은 조사 초기에는 낮은 투광량으로 엽록소 함량이 낮아 꽃수 대비 동화산물 생산량이 적었고 이후에는 엽이 확보되었다하더라도 결로 현상에 의해 주간 온도가 낮고 야간 온도가 높았기(그림 94) 때문으로 생각된다.

이에 전체 조사기간 동안 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서 수확한 과실의 총 무게는(그림 102) 각각 3,881g 및 3,545g이었다. 광변환 나노 초미립자 피복재 온실에서 결로 현상으로 인한 악영향을 고려하면 총 수확무게가 높은 것으로 생각된다.

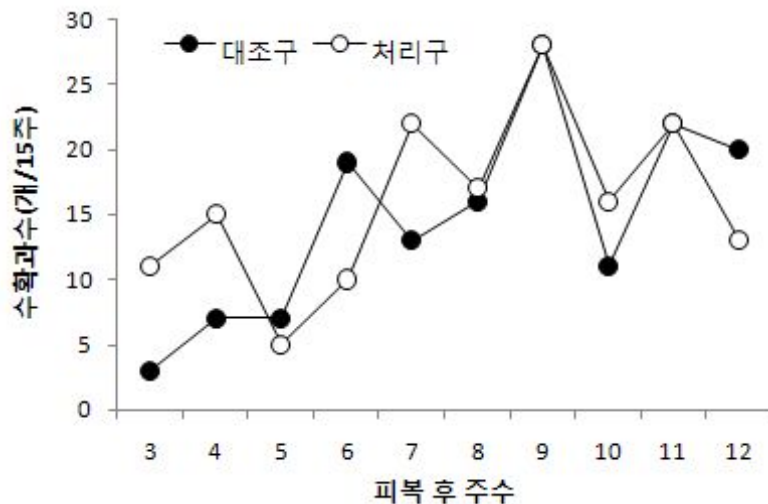


그림 99. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 주간 수확과수 변화.

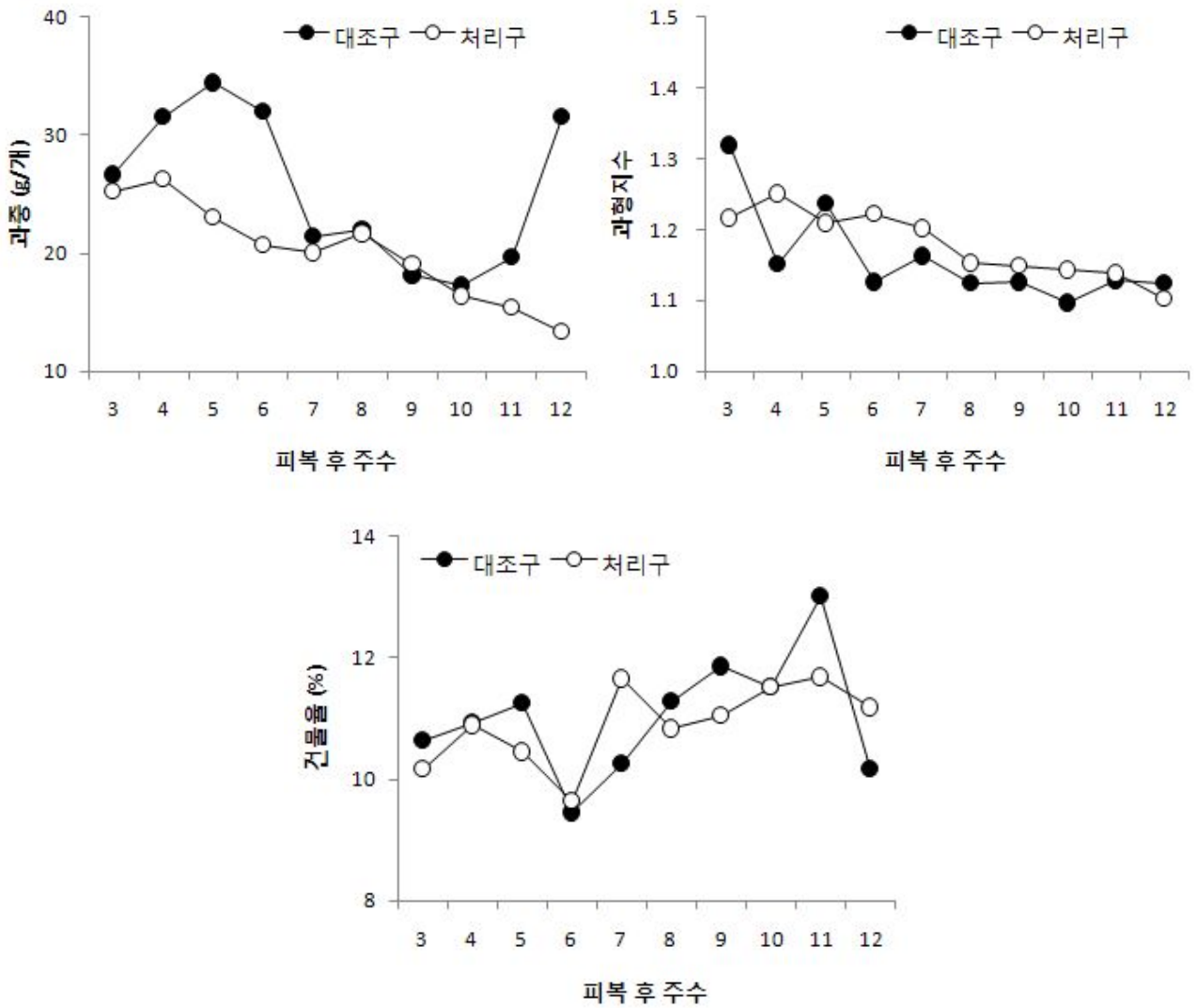


그림 100. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 과실 특성 변화.

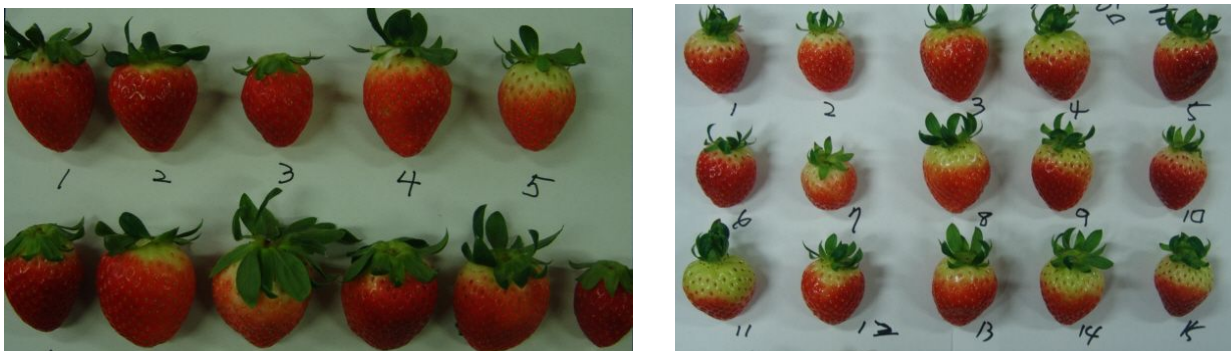


그림 101. 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 초기(좌, 12월 하순) 및 후기(우, 2월상순) 수확 과실

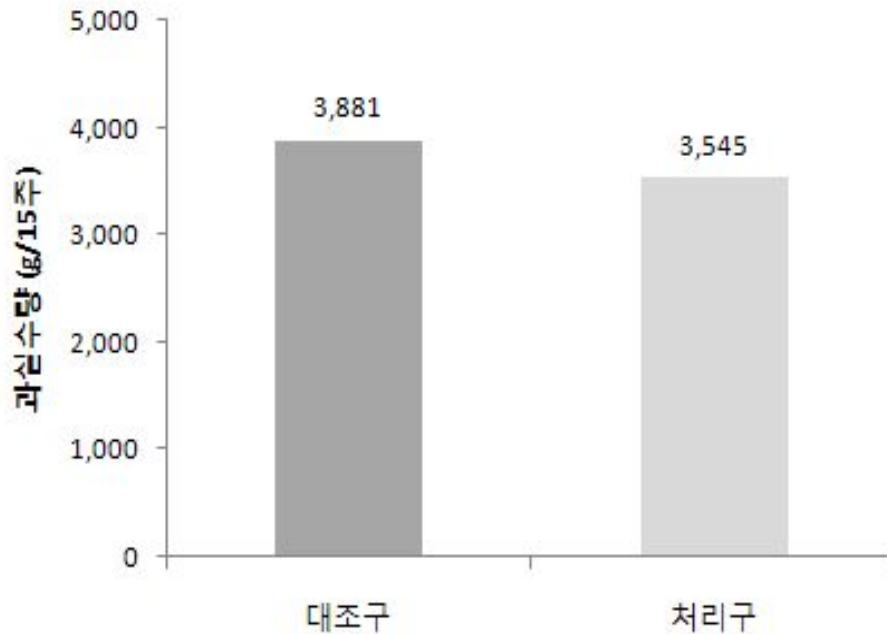


그림 102. 관행 및 광변환 나노 초미립자 피복재 온실의 과실 총수확무게.

### (3) 연구 요약

광변환 나노 초미립자 피복재는 관행피복재(수퍼장수필름, 0.08mm)보다 주간 및 야간(=일평균) 온도를 상승시키는 데에는 뚜렷한 효과를 나타내었다. 결로 현상을 보완한다면 관행피복재(수퍼장수필름, 0.08mm)보다 동계에 온실 내부의 일평균 주간 온도 1-2℃, 야간 온도 1-1.5℃를 상승시킬 수 있을 것으로 생각된다. 딸기 동계 재배에 있어 결로 현상에 의한 영향을 크게 받았음에도 생육 및 총수확량에서 큰 차이를 나타내지 않았다. 상기 결과를 고려한다면 본 광변환 나노 초미립자 피복재는 결로 현상을 보완한다면 광량을 많이 필요로 하지 않은 작물의 동계 작형에 우수한 피복재이고, 이와 더불어 투광율을 개선한다면 모든 온실 작물 재배에 있어 에너지를 크게 절약할 수 있을 것으로 기대된다.

### (4) 수정 보완사항

최종평가 보완사항은 다음과 같이 추가 보완 할 예정이다

-상기 연구한 내용에서 겨울철 광전환 필름의 경우 내외부 온도차이가 심할 경우 결로현상이 나타나는 문제는 광전환 필름 제조시 Master Pellet에 첨가되는 결로 방지제를 현재의 첨가량보다 Max. 0.1%까지 첨가 시 결로현상은 해결 할 수 있을 것으로 사료되며 추가 보완 연구할 계획이다.

# 11. 연구실적

2008년도 SCI 연구논문 발표 (2009년 개최지: 중국)

<p>The 10th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD2009) 15-19 September 2009 Suzhou New World Hotel, Suzhou, P.R. China</p> <p>ISEPD2009</p> <p>Organized by: Shanghai University of Engineering Science, Suzhou, P.R. China Changchun University of Science and Technology, Changchun, P.R. China Dalian University of Technology, Dalian, P.R. China Liaoning Technical University, Liaoning, P.R. China</p> <p>Sponsored by: Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-380, Korea Korea Research Institute of Technology and Materials, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-380, Korea Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-380, Korea</p>	<p>Eco-Materials Processing and Design X</p> <p>Edited by Jinshun Kim, Benfeng Yang, Jinxiu Zhang and Sun Weibo Lee</p> <p>TRINIS TECH PUBLICATIONS</p>	<p>Light Conversion by Size Control of Inorganic Phosphors</p> <p>Jin-Chun Choi<sup>1</sup>, Yong-Ki Park<sup>2</sup> and Yong-Chul Cho<sup>3*</sup></p> <p><sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Pohang Institute, Pohang, 707-740, Korea <sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Pohang Institute, Pohang, 707-740, Korea <sup>3</sup>Research Center for Energy Conversion and Storage, Pohang Institute, Pohang, 707-740, Korea</p> <p>*Corresponding author: ycho@post.ri.ceri.ac.kr</p> <p>ABSTRACT: The conversion of solar radiation to electricity is a promising technology. The performance of solar cells is strongly dependent on the quality of the photo-generated carriers. In this study, the photo-conversion efficiency of solar cells is improved by the size control of inorganic phosphors. The photo-conversion efficiency of the solar cells is improved by the size control of inorganic phosphors. The photo-conversion efficiency of the solar cells is improved by the size control of inorganic phosphors.</p>
<p>포스터발표심포지엄</p>	<p>SCI 논문게지</p>	<p>논문내용</p>

# SCI 연구발표 논문

## Light Conversion by Size Control of Inorganic Phosphors

In-Churl Cho\*, Yong-Kap Park and Yong Choi

\*Zone Infinity Co.,LTD, TechnicalResearchCenter,PyeongTaek,Kyungggi,451-851Korea

Department of Advanced Materials Engineering, SunmoonUniversity,Asan,Chungnam,336-840Korea

**Abstract:** A unique method, so called, hydro-thermal synthetic method was applied to produce nano-sized inorganic blue (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce) and red (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>+3</sup>) emitting phosphors. Electron microscopy revealed that the nano-sized emitting phosphor particles have spherical shape with 23-50nm size. The particles can effectively change ultraviolet rays of 1-390nm to infrared rays of 750nm-1mm, which are suitable to promote the growth of plants. The principle excitation and emitting spectrum of the red phosphor in 590-700nm emitting spectrum were in the region of 308nm and 617nm, respectively, whereas, those of the blue phosphor in 420-470nm emitting spectrum were in the region of 254nm and 464nm, respectively. The addition of 0.1-0.2wt% of the 2:1 mixed red and blue powder to a film showed the maximum emitting intensity of 537x1000 count/sec.

**Keywords:** Light conversion, Inorganic Phosphor, Hydrothermal synthetic, Blue and red phosphors

\* corresponding author :

# SCI 연구논문 포스터 발표

### Light Conversion by Size Control of Inorganic Phosphors

In-Churl Cho, Yong-Kap Park and Yong Choi  
Zone Infinity Technical Research Center PyeongTaek, 451-851 Korea  
 Dept. of Advanced Mater. Eng., Sunmoon University, Asan, 336-840 Korea

The 10th International Symposium on Eco-materials Processing and Design

### Results and Discussion

#### TEM Micrographs of Phosphors

Fig. 3 TEM micrographs of red phosphor (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) and blue phosphor (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce)

### Emission and Excitation Spectra of red and blue phosphor

1. Fig.4. Emission and Excitation spectrum of red phosphor (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) and blue phosphor (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce).

2. Exciting and emitting wave length of are them are 308nm, 617nm for red phosphor, 254nm and 464nm for blue phosphor, respectively.

Fig. 4 Emission and excitation spectra of phosphors

### Introduction

- Inorganic emitting phosphors to convert ultraviolet to visible rays for the growth of plants are required for a film of vinyl plastic backbone.
- In this study, a unique method, so called, hydro-thermal synthetic method was applied to produce nano-sized inorganic blue (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce) and red (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) emitting phosphors.
- Performance tests with microstructure of the nano-sized emitting phosphors were carried out with HR-TEM, XRD, DT-TGA and PL/PLE, respectively.

UV Conversion → Light conversion

### XRD Analysis

Fig. 2 XRD patterns of red phosphor (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) and blue phosphor (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce) emitting phosphors

### Cathodoluminescence Analysis

Fig. 3 Cathodoluminescence analysis showing emission spectra of ① Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> ② Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor prepared by hydro-thermal process

- Red Emitting Phosphor: Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> ②E1813 ①=0.6708, ②=0.3292
- Blue Emitting Phosphor: Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce ②E1813 ①=0.21, ②=0.79

### Synthetic Process

Raw materials (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) → Mixing → Hydrothermal synthesis → Washing → Drying → Product

① Counting → ② Hydrothermal synthesis → ③ Washing → ④ Drying → ⑤ Product

① Counting → ② Hydrothermal synthesis → ③ Washing → ④ Drying → ⑤ Product

① Counting → ② Hydrothermal synthesis → ③ Washing → ④ Drying → ⑤ Product

### DT-TGA Curves of red and blue phosphors

Fig. 3-1. DT-TGA Curves of Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> red phosphor

Fig. 3-2. DT-TGA Curves of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce blue phosphor

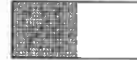
### Emitting phosphors of vinyl film

Sample	Adding amount (wt%)	G1	G2
Red + Blue Phosphor (2:1)		85x1,000 PHSION COURSES/SEC	537x1,000 PHSION COURSES/SEC

① Toluene/Ethanol solvent 1 : 1 mixed  
 ② 30 g poly(vinylbutyrate)(PVB) added to 300g mixed solvent of ①  
 ③ After solution at 90°C in water bath, 0.1-0.2wt% phosphor powder added and agitated for 30min.  
 ④ Preparing phosphor film by tape casting with thickness 100μm in glass  
 ⑤ Dried at 80°C for 4 hrs. and properties of phosphor film measured

특허 출원 내용

발급번호 : 5-5-2009-060892680



출원사실증명원  
CERTIFICATE OF APPLICATION

출원인 Applicant	성명 Name	(주) 존인피니티 Zone Infinity Co.,LTD	주민번호 Residence No	134811-****
	주소	경기 평택시 서탄면 수월암리 1107, 1107-1, 1107-2	전화번호	031-222-7931
발명자 Inventor	성명 Name	조인철 Jo In Cheol	주민번호 Residence No	580826-****
	주소	경기 화성시 남정동 71	전화번호	
대리인 Agent	성명	특허법인태동	대리인 코드	9-2008-100001-5
	주소	서울 구로구 구로동97-3 대림오피스빌리 302호(특허법인태동)		
출원번호 Application Number		특허-2009-0017264 PATENT-2009-0017264	출원일자 Filing Date	2009년 02월 27일 FEB 27, 2009
발명(고안)의 명칭, 디자인을 표현할 도면, 상표(서비스업)류 구분  Title of Invention, Product(s) Embodied in Design, or Classification of Mark		전자선 조사를 이용한 나노크기의 무기형광체의 제조방법 Manufacturing method of nano sized inorganic phosphores using electron irradiation		
용도	제출용	IPC 분류	C09K 11/84	
최종처리상태		최종처리일		
<p>위 사실을 증명함.</p> <p>This is to certify that the above applicant has filed as stated in this certificate at the Korean Intellectual Property Office</p> <p>2009년 11월 03일</p> <p>특 허 청 COMMISSIONER</p> 				

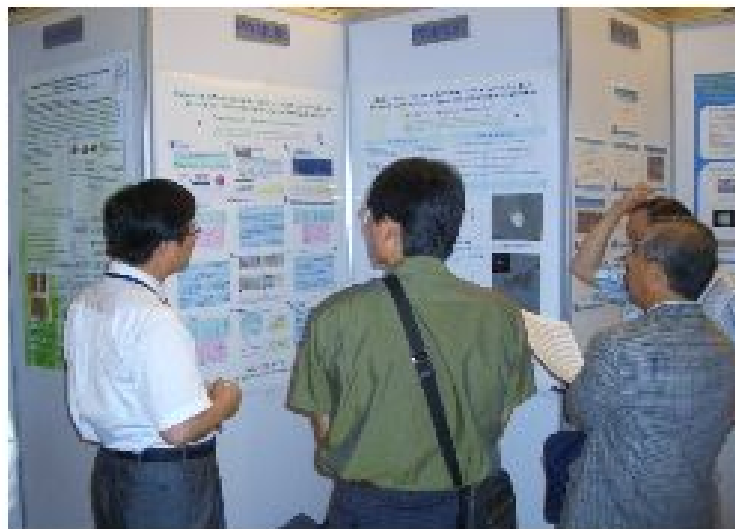
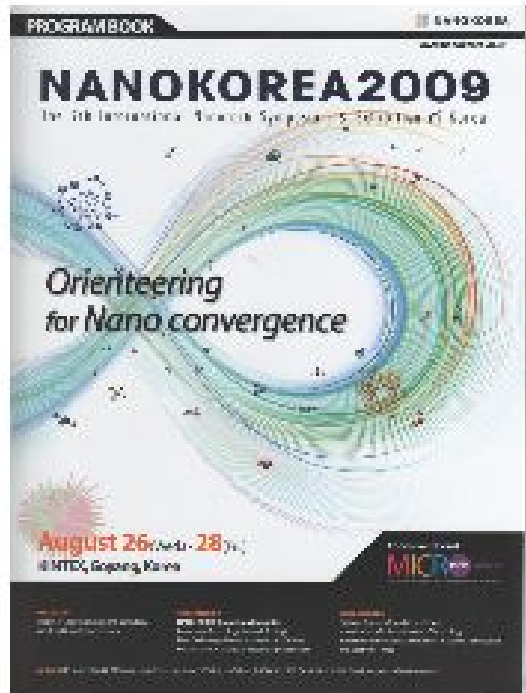
◆ 본 증명서는 인터넷으로 발급되었으며, 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)의 '특허넷-온라인제출영향발급' 메뉴를 통해 발급번호 또는 특허청인의 비고번호 내역으로 ·변조 여부를 확인해 주십시오. 단, 발급번호를 통한 확인은 90일까지 가능합니다.

발급일자 : 2009.11.02

1/1



**2009년도 SCI 연구논문 발표 (2009년 개최지: KINTEX, SEOUL, KOREA)**



**IEEE NANO 2009 발표 사진  
(The 7th International Nanotechnology Symposium 2009 in Korea)**

#### 제 4 절 참여연구원별 연구활동 및 주요연구실적

구분	년도	연구개발목표	연구개발내용	연구분담
1차년도	2008	-Sol-Gel법을 이용한 나노 광전환소재 합성	실험실 규모 나노크기의 광변환 소재 제조 수열합성공정 개발 입자크기제어 및 잔광 특성 유지를 위한 첨가제 연구	주관기업: 조인철(외)4명
		-광전환 소재 성능평가	광전환 합성소재의 광전환 특성 평가	위탁기관: 조성오(외)2명
		-광변환소재 분산필름 시편제작	광변환 합성소재별 마스터 펠렛 및 필름 시편제조	참여기업: 조국환(외)3명
2차년도	2009	-광변환 나노 미립자의 분산 결정화 기술개발	광변환 나노 미립자의 분산 결정화 기술개발	주관기업: 조인철(외)4명
		-광변환 나노소재 및 필름의 광전환 특성 평가	광변환 나노소재 및 필름의 광전환 특성 평가	위탁기관: 조성오(외)2명
		-고분산성 마스터 펠렛 제조	고분산성 마스터 펠렛제조	참여기업: 조국환(외)3명
3차년도	2010	-Pilot 광전환소재 첨가 그린하우스 필름 시제품 생산	Pilot 광전환소재 첨가 그린하우스 필름 시제품 생산	주관기업: 조인철(외)3명
		-현장실험을 통한 필름의 광전환 특성 및 작물에 대한 실증실험	현장실험을 통한 필름의 광전환 특성 및 작물에 대한 실증실험	위탁기관: 배종향(외)2명
		-광변환 소재 분산 그린하우스 필름 개발	광변환 소재 분산 그린하우스 필름 개발	참여기업: 조국환(외)3명

#### 제 5 절 SCI 저널 논문 게재

위에 설명한 주 연구결과는 “ECO Materials Processing and Design(ISEPD2009)”에 게재 되었다. 또한 본 연구 중 발견한 새로운 결과들에 논문을 2009년 KINTEX에 열린 “The 7th International Nanotechnology Symposium 2009 in Korea” 포스터 발표 및 논문을 제출하였다. 또한 본 연구 결과물은 국내 특허 출원하여 “전자빔 조사에 의한 나노 초미립자 제조기술”원천기술을 심층적으로 연구하여 무기형광체의 제조 가능성을 확인 하였다. 무기형광체 나노 입자 크기제어와 형광특성에서 우수한 결과를 얻을 수 가 있었다.

## 주요연구실적 세부내용

*Materials Science Forum Vols. 620-622 (2009) pp 699-702*

*online at <http://www.scientific.net>*

*© (2009) Trans Tech Publications, Switzerland*

*Online available since 2009/Apr/28*

### **Light Conversion by Size Control of Inorganic Phosphors**

**In-Churl Cho<sup>1,a</sup>, Yong-Kap Park<sup>2,b</sup> and Yong Choi<sup>3,c</sup>**

**<sup>1</sup> Zone Infinity Technical Research Center, PyeongTaek, Kyungggi, 451-851 Korea**

**<sup>2,3</sup> Department of Advanced Materials Engineering, Sunmoon University, Asan, Chungnam,  
336-840 Korea**

**<sup>a</sup> zoneinfinity2003@yahoo.co.kr, <sup>b</sup> ykpark@sunmoon.ac.kr, <sup>c</sup> yochoi@sunmoon.ac.kr**

**Keywords: Light conversion, Inorganic Phosphor, Hydrothermal synthetic, Blue and red phosphors**

**Abstract: A unique method, so called, hydro-thermal synthetic method was applied to produce nano-sized inorganic blue ( $Y_2SiO_5:Ce$ ) and red ( $Y_2O_2S:Eu^{+3}$ ) emitting phosphors. Electron microscopy revealed that the nano-sized emitting phosphor particles have spherical shape with 23-50nm in size. The particles can effectively change ultraviolet rays of 1-390 nm to infrared rays of 750nm -1mm, which are suitable to promote the growth of plants. The principle excitation and emitting spectrum of the red phosphor in 590-700 nm emitting spectrum were in the region of 308nm and 617nm, respectively, whereas, those of the blue phosphor in 420-470nm emitting spectrum were in the region of 254nm and 464nm, respectively. The addition of 0.1-0.2 wt% of the 2:1 mixed red and blue powders to a film showed the maximum emitting intensity of 537x1000 count/sec.**

#### **Introduction**

**Nano-sized emitting phosphors in a film for vinyl plastic hothouse can change ultraviolet rays into infrared rays. The performance emitting phosphors of the film, which were studied by Russia scientist, K. A. Trmiryazey, in 1869, significantly depends on production methods. In present, both of red emitting phosphors,  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and blue emitting phosphors,  $Y_2SiO_5:Ce$  are widely used in the film. They have a problem which in**

homogeneous and micro-size particles. There are several methods to fabricate inorganic phosphors like gas-phase and liquid-spray methods. Since the gas-phase and liquid-spray have the problems such as low-productivity and poor-quality controlling, most of oxide phosphors for lamp and informative displays are made by solid-state method. Hence, in this study, nano-sized particles were prepared, so called hydro-thermal synthetic method, and characterization of them were carried out in this study.

### Experimental method

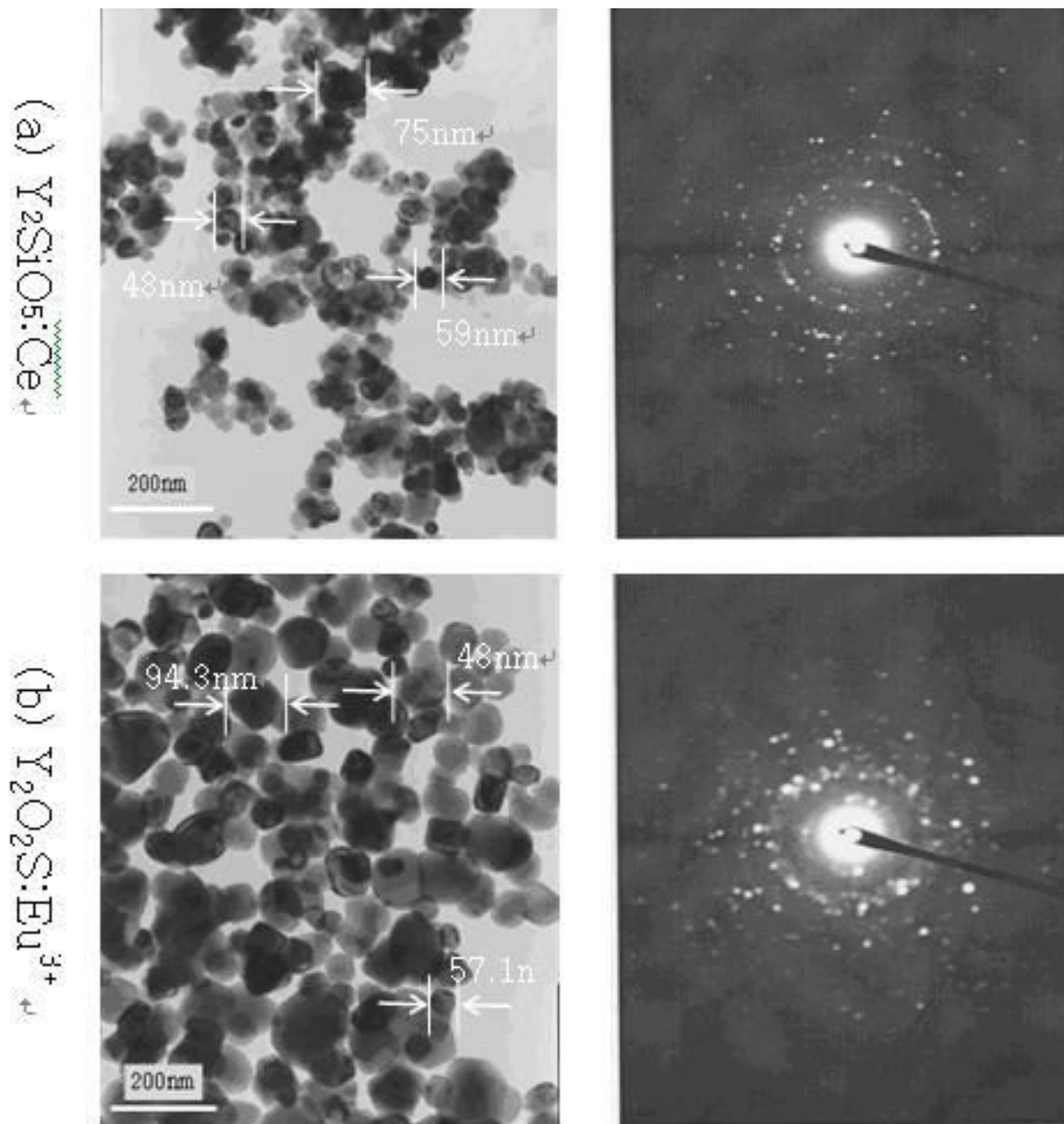
Red emitting phosphor was prepared by hydrothermal synthetic method with Yttria( $Y_2O_3$ , 99.99%

Aldrich Chem. Co), Europium oxide( $Eu_2O_3$ , 99.99% Aldrich Chem.Co),  $(NH_4)_2C_2O_4$ , Sulfur powder( S :99.99% Aldrich Chem.Co), Ceria( $CeO_2$ :99.99% Aldrich Chem.Co), and Silica-sol(30%Aldrich Chem.Co). The average size of the product is about 23~50nm. Blue emitting phosphor was prepared with  $Y_2O_3$ ,  $CeO_3$  powders and silica-sol (30%) in aqueous  $NH_3$  solution at 95°C. The average size of the product is 37.5~45.80nm. Both powder samples were heat treated at 1000°C for 2 hours to improve crystalline. Photoluminescence (PL) was determined by PI/PLZ system with

Xenon Flash Lamp. Powder characterization was carried out by High Resolution Transmission Electron Microscope(HR-TEM), Differential Thermal- Gravity analysis(DT-TGA) , respectively.

### Results and Discussions

Fig. 1 is TEM images and diffraction patterns to show powder morphology after annealing at 1000°C for 2 hours. Powder size of  $Y_2O_2SiO_5:Ce$ ,  $Y_2O_2S:Eu^{+3}$  are changed from 23~50nm to 48~75nm and from 37.5~45.8nm to 57~94.3nm, respectively. The powders have spherical shape with pore inside, which means that the growing of the powders occurs mainly during the heat treatment. X-ray diffraction analysis showed that crystalline occurs in which pores due to OH radical disappear and density increases by heating.



**Fig.1 TEM Micrographs of (a)Blue phosphor( $Y_2SiO_5:Ce$ ) and(b) red phosphor ( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ) after firing**

Fig. 2 is typical DT-TGA curve of blue and blue phosphors. As shown in Fig 2, endothermic peaks due to dehydration of absorbed water exist at 79.65°C for  $Y_2O_2SiO_5:Ce$ . They were also observed at 73.11°C for  $Y_2O_2S:Eu^{+3}$ . The endothermic peaks due to dehydration of crystal water of them are 192.56°C and 179.95°C, and 269.31°C, respectively. The peaks at 415.25°C, and 654.98°C seem to be by OH-radical. Finally, the peaks 327.30°C and 725°C are due to burn out of organic matters and crystallization of  $Y_2SiO_5:Ce$ . These support that an optimum annealing temperature is above 700°C.

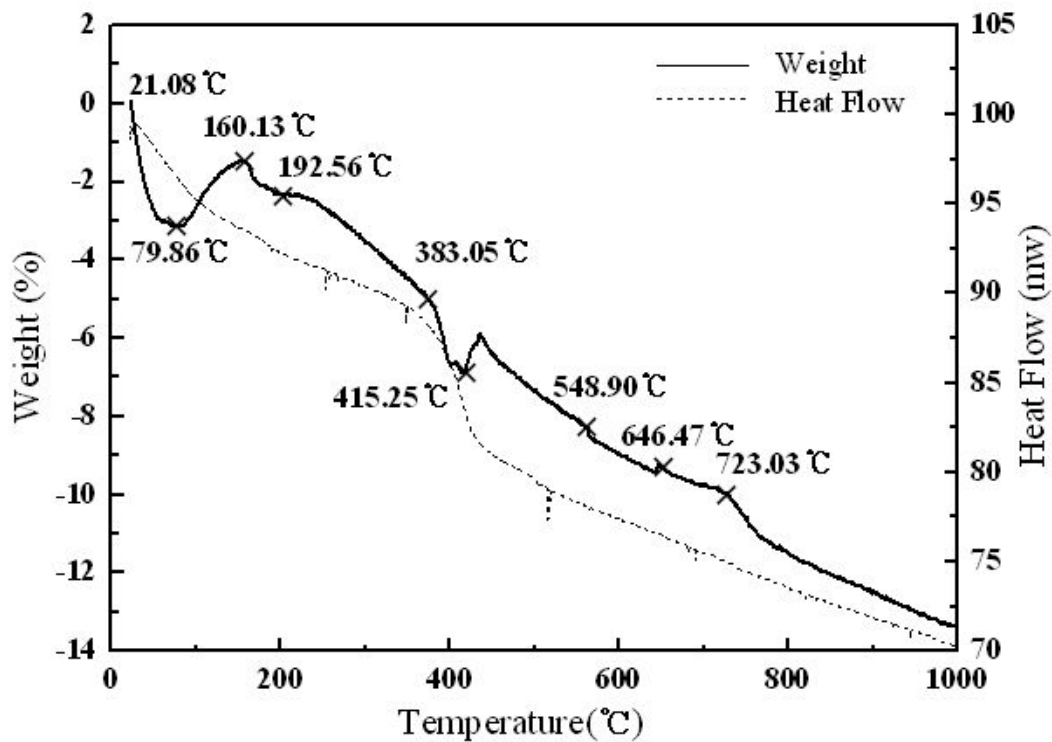


Fig.2. Typical DT-TGA Curves of blue phosphor ( $Y_2SiO_5:Ce$ )

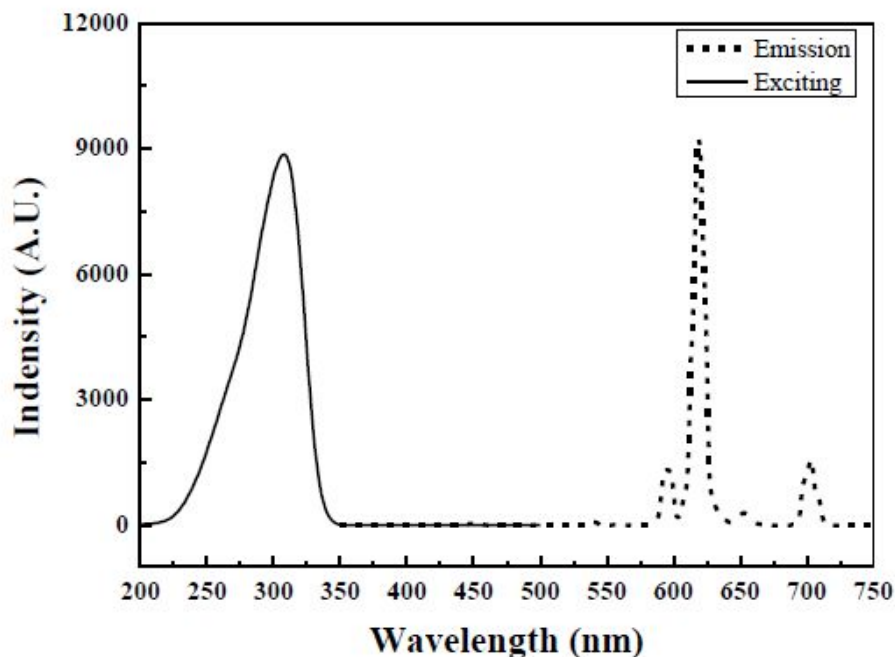


Fig.3. Photoluminescence(PL) data of red phosphors:Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>

Fig.3 showed the results of photoluminescence measurements. As shown in Fig. 3, the wavelength of excitation and emission of the red phosphor :Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> were 308nm and 617nm, respectively. Polyvinylbutylene(PVB) film with 0.1~0.2wt% red/blue phosphor powders contain of the ratio of 2:1 shows photoluminescence of 537x1000 count/sec. The red phosphor showed high intensity of phosphor than conventional products.

### Conclusions

1. Blue and red emitting phosphors formed by hydro-thermal synthetic method have spherical shape and change their size from 23~50nm to 48~75nm for blue phosphor (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce) and from 37.5~45.8nm to 57~94.3nm for red phosphor( Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) by annealing at 1000 °C for 2 hours, respectively.
2. Thermal analysis by DT-TGA revealed an optimum annealing temperature of blue phosphor is above 700 °C.
3. Photoluminescence measurement shows that the red phosphor prepared by this study has higher intensity than conventional products.

## Acknowledgements

This work was supported by the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) through the National Research Laboratory.

## References

- [1] J .M.P. J. Versteegen, D. Radielovic, and L.E. Vrenken, J . Electrochem. Soc., 121, 1627 (1974)
- [2] C.R. Ronda, J, Alloys Comp., 225, 534 (1995)
- [3] I. A. Bondar et al, I. V. Tananayev , Science, Moscow, 1983, p 254-- 257.
- [4] L. R. Melby, N.J .Rose ,E. Abramson,J.C.Carls, J. Amer.Chem.Soc.,1964,V.86,23, p5117.
- [5] Yoon, H.S .et al., Korean Chem.Eng.Res.,46, No.3, June,2008,pp.506-511.
- [6] Y. C. You. K. D. Kim, H.S. Lim, and H.T. Kim, J. Korean. Ind.Eng.Chem.,Vol.19,No.1,Feb.2008, 27-30
- [7] C.R. Ronda and B.M .j .Smets, J. Electrochem. Soc.,136,570(1989)
- [8] H. Yamamoto. J.SID., 4,165 (1996)
- [9] D. Ravichandran, R. Roy, W.B. White,and S.Erdei, J. Mater. Res., 12, 819(1997)
- [10] T.R.N.Kutty, R. Jagannathan,and R.P.Rao ,Mat.Res. Bull., 25, 1355 (1990)
- [11] J.C.Park, H.K. Moon, D.K. Kim, S.H. Byeon, B.C.Kim, and K.S. Suh, App.Phys.Lett., 77,2161(2000)

Eco-Materials Processing and Design X

doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.620-622

Light Conversion by Size Control of Inorganic Phosphors

doi:10.4028/[www.scientific.net/MSF.620-622.699](http://www.scientific.net/MSF.620-622.699)



# Characterization of Nano-sized Blue and Red Emitting Phosphors Prepared by Hydro-thermal Synthetic Method

In-Churl Cho<sup>\*1</sup>, Yong-Kap Park<sup>2</sup> and YongChoi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Research Center, Zone Infinity CO. LTD, Technical Research Center, Pyeongtaek, Kyunggi 451-851 Korea

<sup>2</sup> Department of Advanced Materials Engineering, Sunmoon University, Aasan Chungnam 336-840, Korea

Fax: +82-(31)-662-7923 E-mail address: zoneinfinity2003@yahoo.co.kr

Abstract : Nano-sized inorganic blue (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce) and red (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) emitting phosphors were prepared by hydro-thermal synthetic method and characterized by electron microscopy and photoluminescence spectroscopy, respectively. TEM and FESEM showed that the nano-sized blue and red phosphor has spherical shape with uniform distribution. Annealing results in changing their size from 23-50 nm to 48-75 nm for Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce and from 37.5-45.8 nm to 57-94.3 nm for Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, respectively. Exciting and emitting wavelength of them are 308 nm and 617 nm for Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, 254 nm and 464 nm for Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce, respectively. The PVB film with 0.2 wt% red/blue phosphor powder mixture shows the maximum photoluminescence of 537x1000 count/sec.

Key word : Light conversion, Inorganic Phosphor, Hydrothermal synthetic, Blue and red phosphors

## Characterization of Nano-sized Blue and Red Emitting Phosphors Prepared by Hydro-thermal Synthetic Method

In-Churl Cho-, Yong-Kap Park and Yong Choi

-Zone Infinity Technical Research Center PyeongTaek, 451-851 Korea  
Dept. of Advanced Mat. Eng., Sunmoon University, Asan, 336-840 Korea

### Introduction

- Inorganic emitting phosphors to convert ultraviolet to visible rays for the growth of plants are required for a film of vinyl plastic hot-house.
- In this study, a unique method, so called, hydro-thermal synthetic method was applied to produce nano-sized inorganic blue ( $Y_2SiO_5:Ce$ ) and red ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) emitting phosphors.
- Performance tests with microstructure of the nano-sized emitting phosphors were carried out with HR-TEM, XRD, DT-TGA and PL/PLE, respectively.



UV → Conversion → Light synthesis → Light emitting films (hot-house)

### Experimental Procedure

#### Starting materials

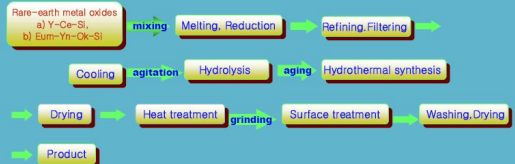
Table 1 Chemical Composition of Phosphors

Chem. Comp. Samples [wt%]	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Si-Sol (Solid Content: 30%)	Sulfur	SUM
Red Phosphor (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> )	69.2	-	7.7	-	23.1	100
Blue Phosphor (Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce)	45.0	5.0	-	50.0	-	100

1. As reagent, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), Sulfur Powder, CeO<sub>2</sub> (99.99%), Si-Sol were used.

2. The composition of red emitting phosphor [Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>], blue emitting phosphor [Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce] were prepared.

### Synthetic Process



### Evaluation

- HR-TEM
- XRD, DT-TGA
- PL/PLE

### Results and Discussion

#### TEM Micrographs of Phosphors

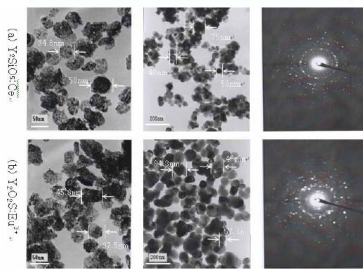


Fig.1 TEM micrographs of red phosphor (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>) and blue phosphor (Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce)

### Explain of TEM micrographs of phosphors

- The particle size of red emitting phosphors with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> increases from 37.5-45.8 nm to 57.0-94.3 nm by firing.
- The particle size of blue emitting phosphors with Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce increases from 23.0-45.0 nm to 48.0-75.0 nm by firing.
- Electron Beam pattern image revealed that the firing enhances degree of crystalline of the nano-sized the emitting phosphors.
- The annealing improves particle density by removing pores. A higher annealing temperature tends to be higher particle size.

### XRD Analysis

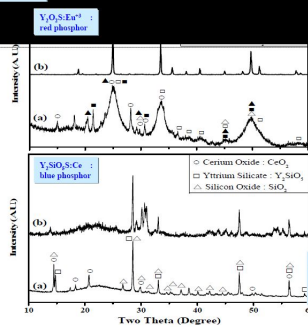


Fig. 2. XRD patterns  
• Before sintering  
(a) After sintering at 1000°C

### DT-TGA Curves of red and blue phosphors

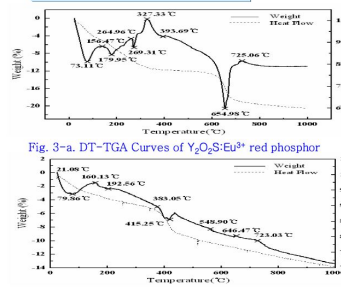


Fig. 3-a. DT-TGA Curves of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphor

Fig. 3-b. DT-TGA Curves of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce blue phosphor

Fig. 3 are DT-TGA curves of hydrothermal synthetic phosphors

Typical DT-TGA curve of red and blue phosphors. As shown in Fig 3 endothermic peaks due to dehydration of absorbed water exist at 79.65°C for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. They were also observed at 73.11°C for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. The endothermic peaks due to dehydration of crystal water of them are 102.63°C and 179.95°C, and 269.31°C, respectively. The peaks at 415.25°C, and 654.98°C seem to be for OH-radical. Finally, the peaks 317.30°C and 725°C are due to burn out of organic matters and crystallization of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce. These support that an optimum annealing temperature is above 700°C.

### Emission and Excitation Spectra of red and blue phosphor

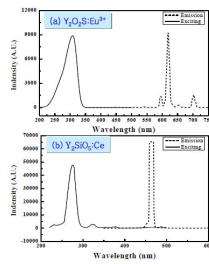


Fig.4 Emission and excitation spectra of phosphors

1. Fig.4. Emission and Excitation spectrum of red phosphor:  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and blue phosphor:  $Y_2SiO_5:Ce$ .

2. Exciting and emitting wave length of them are 308nm, 617nm for red phosphor, 254nm and 464nm for blue phosphor, respectively.

16

### Cathodoluminescence Analysis

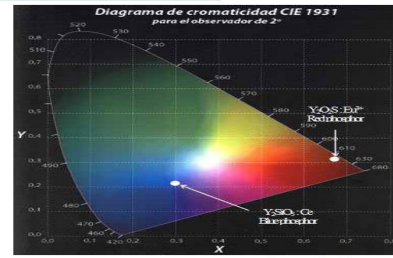


Fig.5 CIE chromaticity diagram showing coordinate of (a)  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  (b)  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor prepared by hydrothermal process

Red Emitting Phosphor  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  CIE1913  $x=0.6708, y=0.325$   
 Blue Emitting Phosphor  $Y_2SiO_5:Ce$  CIE1913  $x=0.21, y=0.05$

17

### Emitting phosphors of vinyl film

Sample	Adding amount [wt%]	0.1	0.15	0.2
Red + Blue Phosphor (2:1)		80x1.000 Photon counts/sec	345x1.000 Photon counts/sec	537x1.000 Photon counts/sec

- ① Toluene/Ethanol solvent : 1 : 1 mixed
- ② 30 g polyvinylbutylene(PVB) added to 300g mixed solvent of ①
- ③ After solution at 80°C in water bath, 0.1~0.2wt.% phosphor powder added and agitated for 30min.
- ④ Preparing phosphor film by tape casting with thickness 100 $\mu$ m in glass
- ⑤ Dried at 80°C for 4 hrs. and properties of phosphor film measured

18

### Conclusions

1. Blue and emitting phosphors formed by hydro-thermal synthetic method have spherical shape and change their size from 23~50nm to 48~75nm for blue phosphor ( $Y_2SiO_5:Ce$ ) and from 37.5~45.8nm to 57~94.3nm for red phosphor( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ), respectively.
2. Exciting and emitting wave length of them are 308nm, 617nm for  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ , 254nm and 464nm for  $Y_2SiO_5:Ce$ , respectively.
3. Polyvinylbutylene(PVB) film with 0.1~0.2wt% red/blue phosphor powders contain of the ratio of 2:1 shows photoluminescence of 537x1000 count/sec.

19

# Fabrication of Nano-sized Emitting Phosphors for Photoluminescence Films by Hydro-thermal Synthesis

Young-Wung Moon<sup>1</sup>, Yong-Kap Park<sup>1</sup>, In-Churl Cho<sup>2</sup>, Yong Choi<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840, Korea

<sup>2</sup>Department Technical Research Center, Zone Infinity Co. LTD., Pyeongtek 451-852, Korea

Nano-sized red and blue emitting phosphors for a photoluminescence film were fabricated by hydrothermal synthesis through sol-gel process. The nano-sized phosphors have spherical shape such as 60-110nm of  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  and 45-90 nm of  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors, respectively. Firing at 1000 °C for 2 hours results in increasing their size to be 90-190nm for  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  and 70-160 nm for  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors, respectively. Heat treatment of the gel powders of the emitting phosphors above 730°C was recommended because of their crystallization. The maximum exciting and emission intensities of the red and blue phosphors with  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  and  $Y_2SiO_5:Ce$  was at the wavelength of 308 nm and 617 nm, and 254 nm and 464 nm, respectively. PVB film with 100  $\mu$ m in thickness with the nano-sized phosphors showed the maximum photoluminescence of 537x1000 count/sec.

**Keywords:** CONVERSION, INORGANIC PHOSPHOR, HYDROTHERMAL SYNTHESIS.

## 1. INTRODUCTION

A vinyl film with emitting phosphors has been attractive attention because it changes ultraviolet rays into infrared rays for plant growth.<sup>1</sup> Since its light conversion efficiency depends on emitting phosphor size, nano-sized emitting phosphor is recommended.<sup>2</sup> There are several methods to produce the nano-sized phosphors such as gas and liquid phase spray and solid state methods.<sup>3-7</sup> The gas and liquid phase-spray have low-productivity, whereas, the solid state method has poor-quality control due to a high calcinations temperature. Recently, hydro-thermal synthesis method has been proposed because of its advantages to control particle size and agglomeration.<sup>8</sup> Although there are lots of studies about fabrication of emitting phosphors, little information is available about synthesis of nano-sized emitting phosphors.<sup>9</sup> Hence, the objectives of this study are to prepare nano-sized emitting phosphors by hydro-thermal synthesis through sol-gel process and to analyze their photoluminescence.

## 2. EXPERIMENTAL METHOD

Raw materials for emitting phosphors, as shown in Table 1, are yttrium oxide ( $Y_2O_3$ , 99.99%, <1 $\mu$ m), europium oxide ( $Eu_2O_3$ , 99.99%, <1 $\mu$ m), ammonium oxalate ( $(NH_4)_2C_2O_4$ , 99.99%, <1 $\mu$ m), sulfur powders

(S, 99.99%, <1 $\mu$ m), cerium oxide ( $CeO_2$ , 99.99%, <1 $\mu$ m), and silica-sol (30% solid).

Table 1. Chemical composition of emitting phosphors bath (wt. %)

sample	$Y_2O_3$	$CeO_2$	$Eu_2O_3$	Si-Sol	Sulfur
Red	69.2	-	7.7	-	23.1
Blue	45.0	5.0	-	50.0	-

Red phosphor slurry with  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  was prepared by solving the powder mixture of yttrium oxide, cerium oxide and sulfur in aqueous nitric acid solution at 95°C. Blue phosphor slurry with  $Y_2SiO_5:Ce$  was prepared by solving the powder mixture of yttrium oxide and cerium oxide blended by silica-sol in aqueous nitric acid solution at 95°C. Both slurries were hydrolyzed to be 0.5 % solidity adding distill water. A hydroxide gel was obtained by adding  $NH_4OH$  as a neutralizing agent. The solutions were heated at 130 °C for 2 hours to be dense slurry after adding silica sol (7 nm, 15%) and distill water. The dense slurry was finally kept at 1000 °C for 2 hours in air for hydrothermal reaction to obtain fine powders of  $Y_2O_3S:Eu^{3+}$  and  $Y_2SiO_5:Ce$ , respectively.

Photoluminescence (PL) was determined by VHU-UV PI/PLZ spectrometry (Oxford ISIS310, UK). Microstructure observation and phase identification

were carried out by transmission electron microscopy (Jeol JTM 3100F, Japan) and X-ray diffractometry (Rigaku, DIMAX2200HR, Japan), respectively. Phase change with heat treatment was determined by differential scanning calorimetry (DSC-S650, USA).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Microstructure and Phase Identification

Fig.1 is bright field images (BFI) and selected area diffraction (SAD) patterns of red and blue emitting phosphors before and after hydrothermal reaction at 1000 °C for 2 hours in air, respectively. As shown BFI in Fig. 1, both of the as-received emitting phosphors are spherical particles. SAD patterns reveal that they are nano-sized particles. The spherical red emitting phosphor particles were 60-110 nm in diameter, which became 90-190 nm in diameter after firing. Blue emitting phosphor particles were 45-90 nm in diameter, which became 70-160 nm after firing.

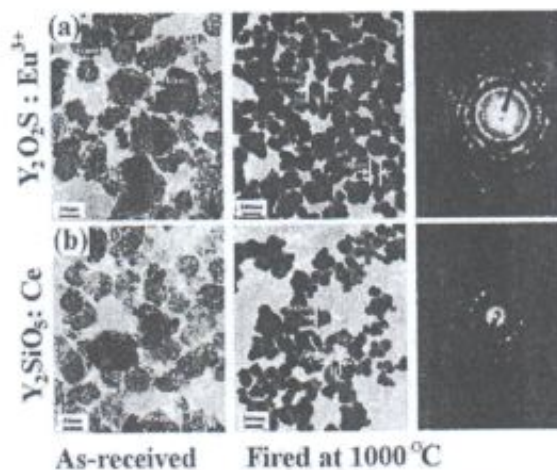


Fig.1 TEM images and diffraction patterns of red ( $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ ) and blue phosphors ( $Y_2SiO_5:Ce$ ).

#### 3.2. Phase Identification

Fig. 2 and 3 are X-ray spectra of the red and blue emitting phosphors with  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and before and after firing at 1000 °C for 2 hours in air. As shown in Fig. 2 and 3, crystalline peaks of initial materials like yttrium oxide and sulfur oxide phases were clearly observed in as-received specimen. In case of the X-ray spectra of the red emitting phosphors in Fig. 2, the peaks of europium sulfate and yttrium oxide phases disappear, whereas, several phases combined with yttrium oxide like  $Y_2O_2S:Eu$  phase were observed in the fired specimen. In Fig. 3, the peaks of cerium oxide and silicon oxide phases disappear, whereas, several

phases combined with yttrium sulfate such as  $Y_2SiO_5:Ce$  phase were observed in the fired specimen, respectively. High intensity peaks of the Fig. 2 and 3 mean that crystalline of the yttrium compound phases are enhanced after firing, respectively. These support that the red and blue emitting phosphors were completely formed through hydrothermal reactions by firing at 1000 °C for 2 hours in air.

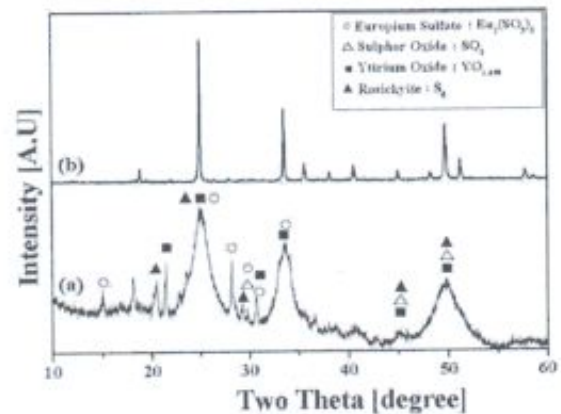


Fig.2. XRD spectra of the  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  red phosphors with heat treatment : (a) as-received (b) fired at 1000 °C for 2 hours.

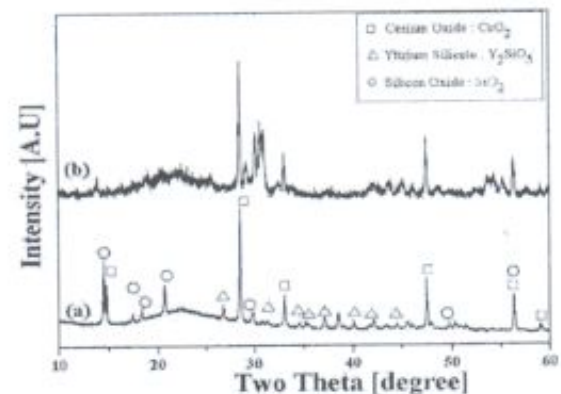


Fig.3. XRD spectra of the  $Y_2SiO_5:Ce$  blue phosphor with heat treatment : (a) as-received (b) fired at 1000 °C for 2 hours.

#### 3.3. Thermal behavior of emitting phosphors

Fig. 4 is DSC curves of the emitting phosphors where several endothermic peaks were observed. Considering thermal stability,<sup>10</sup> the endothermic peaks at 73.11 °C and 79.65 °C are for the dehydration of absorbed water of  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and  $Y_2SiO_5:Ce$  powders, respectively. The peaks at 179.95 °C, 269.31 °C and 192.56 °C are due to dehydration of crystal water,

respectively. Those at 654.98 °C and 415.25 °C are related to reaction of OH-radical due to hydro-thermal reaction. The exothermic peaks at 327.33 °C and 725 °C of Fig. 4-a result from burning out of organic matters and crystallization of  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$ , respectively. The exothermic peak at 723.03 °C of Fig. 4-b is due to crystallization of  $Y_2SiO_5:Ce$ . This means that firing temperature above 730 °C was required to produce nano-sized emitting phosphors. Accordingly, one of optimum temperatures to fire the gel powders of the emitting phosphors is above 730 °C at which crystallization occurs.

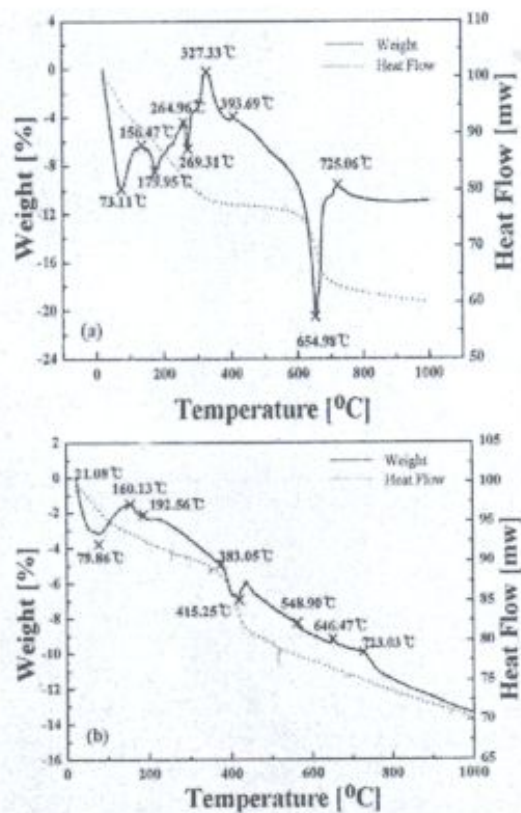


Fig.4. DSC curves of (a)  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$  red and (b)  $Y_2SiO_5:Ce$  blue phosphors.

### 3.4. Emission characterization of nano-sized phosphors

Fig. 5 is the emission and excitation spectra of  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$  and  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors. As shown in Fig. 5-a, the  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$  phosphor has the maximum exciting and emission intensities at the wavelength of 308 nm and 617 nm, respectively. It is typical emission

characteristics of a red phosphor. Fig 5-b shows that the  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor has the maximum exciting and emission intensities at the wavelength of 254 nm and 464 nm, respectively. It is a typical emission characteristic of a blue phosphor.

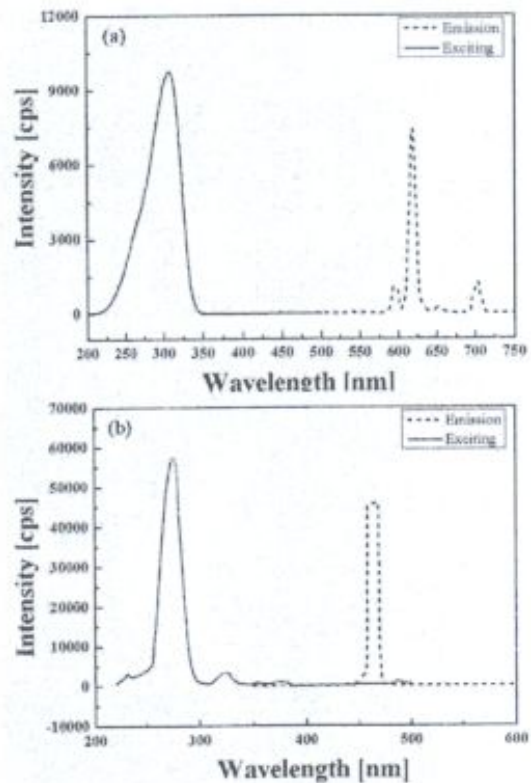


Fig. 5. Emission and excitation spectra of (a)  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$  (b)  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors.

Fig. 6 is chromaticity diagram of phosphors formed by hydro-thermal process excited by cathodoluminescence (CL). In case of the  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$  phosphor, the coordinate of  $x=0.671$  and  $y=0.325$  was determined, which is matched to red in chromaticity diagram CIE1913.<sup>11</sup> Whereas, the coordinate of  $x=0.21$  and  $y=0.05$  was determined for the  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor, which is blue in chromaticity diagram CIE1913.

In order to develop a plastic film with emitting phosphors for an agricultural green house, photoluminescence of the PVB film with an amount of nano-sized red and blue phosphor powders was determined by scanning photoluminescence spectroscopy, respectively. The red and blue powder mixture with 2:1 ratio was selected to be a suitable color for the agricultural green house. The plastic film

was prepared 100 $\mu$ m thickness by tape casting followed by drying at 80 $^{\circ}$ C for 4hours in air. The tape casting materials were the stirred solution containing 30g of polyvinylbutyral (PVB) dissolved in 300 g toluene and ethanol mixed solvent with nano-sized phosphor powders. As the red and blue phosphor powders mixture in the plastic films increase from 0.1, 0.15 and 0.2 wt.%, the photoluminescence of the films increases 80x1000, 345x1000 and 537x1000 count/sec, respectively. Because further addition of the phosphor powder mixture has several disadvantages like agglomeration during processing and low transparency of the film applied for an agricultural green house, 0.2 wt.% of nano-sized red and blue phosphor powders mixture is one of suitable conditions for the PVB film in the thickness of 100  $\mu$ m, which the maximum photoluminescence in this conditions is 537x1000 count/sec.

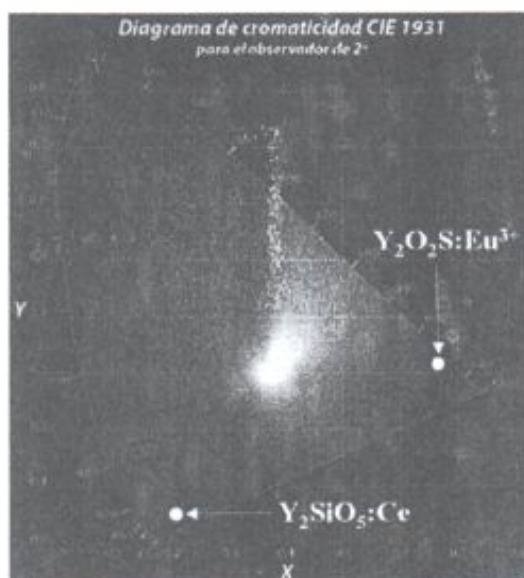


Fig.6. CIE chromaticity diagram showing coordinate of (a)  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  (b)  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors prepared by hydrothermal synthesis.

#### 4. CONCLUSIONS

(1) The nano-sized red and blue phosphors were well formed through sol-gel by a hydrothermal synthesis reaction at 1000  $^{\circ}$ C for 2 hours in air. Initial products have spherical shape with 60-110nm for  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and 45-90 nm for  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors. Firing the

initial products at 1000  $^{\circ}$ C for 2 hours results in increasing their size to be 90-190 nm for  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and 70-160 nm for  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphors, respectively.

(2) Firing temperature above 730 $^{\circ}$ C was required to produce nano-sized emitting phosphors because of the crystallization of the emitting phosphors.

(3) The maximum exciting and the emission intensities of the red and blue phosphors with  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  and  $Y_2SiO_5:Ce$  were observed at the wavelength of 308 nm and 617 nm, and 254 nm and 464 nm, respectively.

(4) The photoluminescence of the films increases as the red and blue phosphor powders mixture in the plastic films increases, respectively. The PVB film with the nano-sized red and blue phosphor powders mixture of 2:1 ratio in the thickness of 100  $\mu$ m showed the maximum photoluminescence of 537x1000 count/sec.

#### References and Notes

1. V. Stoy, *Physiol.*, 8, 963 (1955)
2. J. Wang, G. Ning, W. Pan, X. Yang, and Y. Lin, *Ma. Sci. and Eng. B*, 147(91), 43 (2008).
3. I. Mineto, *J. of the Mining and Materials Pro. Institute of Japan*, 120(8), 446 (2004).
4. J. M. Luo, and L. P. Deng, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 1924 (2010).
5. Z. Dan, S. S. Seo, H. Zang, B. S. Bar, and W. Qin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2036 (2010).
6. Q. Dong and Y. Wang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 1794 (2010).
7. S. Lu, J. Zhang, and J. Zhang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10, 2152 (2010).
8. L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, and J. C. Caris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86(23), 5117(1964).
9. H. S. Yoon, *Korean Chem. Eng. Res.*, 46(3), 506 (2008).
10. W. B. Im, Y. I. Kim, and D. Y. Jeon, *Chem. Mater.*, 18(5), 1190, (2006).
11. R. W. Hunt, *Measuring Color* (3<sup>rd</sup> ed.). Fountain Press, England, pp. 39-57, 18(5), 1190, (1998).

## 【요약서】

### 【요약】

본 발명은 무기형광체 전구체를 슬러리 상태로 만들고, 여기에 전자선을 조사하여 전자선에 의한 광전환을 유도함으로써 무기형광물질의 광학적 밴드갭을 임의로 변화시킬 수 있는 전자선 조사를 이용한 나노크기의 무기형광체의 제조방법에 관한 것으로서, 무기형광체의 제조에 있어서, (1) 제조하고자 하는 무기형광체를 조성하는 원소들을 포함하는 화합물들을 혼합하는 혼합단계; (2) 상기 혼합단계에서 수득되는 전구체 혼합물을 용해시키고, 해당 무기형광체 전구체의 슬러리를 제조하는 슬러리제조단계; 및 (3) 상기 슬러리제조단계에서 수득되는 슬러리에 전자선을 조사하는 조사단계;를 포함하여 이루어짐을 특징으로 한다.

### 【대표도】

도 1

### 【색인어】

무기형광체, 전구체, 슬러리, 전자선 조사, 결정도



## 【명세서】

### 【발명의 명칭】

전자선 조사를 이용한 나노크기의 무기형광체의 제조방법 {Manufacturing method of nano sized inorganic phosphores using electron irradiation}

### 【발명의 상세한 설명】

### 【기술분야】

본 발명은 전자선 조사를 이용한 나노크기의 무기형광체의 제조방법에 관한 것으로 특히, 무기형광체 전구체를 슬러리 상태로 만들고, 여기에 전자선을 조사하여 전자선에 의한 광전환을 유도함으로써 무기형광물질의 광학적 밴드갭을 임의로 변화시킬 수 있는 전자선 조사를 이용한 나노크기의 무기형광체의 제조방법에 관한 것이다.

## 제 5 절 자체평가의견서

### 1. 연구개발 목표 및 목표 달성도

#### 가. 최종 목표

○ 그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용기술 개발
1) Phosphors Particle Size: 50nm
2) Crystall Size: 100nm
3) Zeta Potential 분산도: -50mV
4) 광전환효율(UV $\lambda$ =280-400nm): 80%
5) 광투명성(UV $\lambda$ =580-700nm): 90%
6) Brightness of Radiation: 180%
7) Accumulated Intensity: 45mCd/m <sup>2</sup>
8) Film Tension Strength (t=160-180 $\mu$ m): 200kgf/cm <sup>2</sup>

#### 나. 단계별 목표 및 달성도

목 표	연구개발 수행내용	달성도(%)
그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용 기술 개발	Sol-Gel법을 이용한 나노 광전환소재 합성 -Phosphors Particle Size: 100nm -Crystall Size: 150nm -Zeta Potential 분산도: -20mV	100
	광전환 소재 성능평가 -광전환효율 (UV $\lambda$ =280-400nm):60% -광투명성 (UV $\lambda$ =580-700nm): 50%	100
	광변환소재 분산필름 시편제작 및 특성평가 -Brightness of Radiation: 70% -Accumulated Intensity: 20mCd/m <sup>2</sup>	100
	광변환 나노 미립자의 분산 결정화 기술개발 -Phosphors Particle Size: 50nm -Crystall Size: 100nm -Zeta Potential 분산도: -30mV	100
	광변환 나노소재 및 필름의 광변환 특성 평가 -광전환효율 (UV $\lambda$ =280~400nm):70% -광투명성 (UV $\lambda$ =580~700nm): 70%	100
	고분산성 마스터 펠렛제조 -Brightness of Radiation: 100% -Accumulated Intensity: 30mCd/m <sup>2</sup> -Film Tension Strength (t=160~180 $\mu$ m): 150kgf/cm <sup>2</sup>	100

## 2. 목표달성도에 대한 자체평가

평가의 착안점	자 체 평 가
<p>실험실규모의 나노크기의 광변환 소재 제조 수열합성 공정 개발</p> <p>-Crystall Size: &lt;100nm -Phosphors Particle Size: &lt;50nm</p>	<p><math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2</math>, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>], Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>, <math>Ba_{2.94}Mg_{0.95}Eu_{0.06}Mn_{0.05}Si_2O_8</math>, <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math>, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math>의 조성비를 갖는 나노크기의 무기형광체를 제조하였다. 희토류 금속산화물조성을 물비로 조합하여 용해환원, 청등여과, 냉각, 가수분해, 숙성, 수열합성, 건조증발, 분쇄, 표면처리, 세척건조하여 나노광변환 소재 합성실험을 수행하였다. 수열합성법으로 합성한 나노형광체분말시료를 고분해능투과전자현미경(HR-TEM)으로 입자크기, 형상을 관찰 하였다.</p> <p>또한 나노입자의 XRD, PL측정을 하여 결정학적 특성과 형광특성을 분석하였다. 분석결과 9종의 무기형광체의 나노입자특성이 목표치인 50nm이하의 초미립자 제어가 가능함을 확인하였다. 또한 우수한 형광특성을 나타내고 있었으며, 2차년도의 연구는 다양한 희토류 기본조성물에 Dopant로 첨가한 첨가제, V,P,Ba,Al,Sr,S의 영향을 연구하였다. 각 조성비에 대한 PL측정결과 Red Phosphor는 <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math> 조성비로 나타났으며, Blue Phosphor는 <math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>였으며, Green Phosphor는 <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math>, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math> 조성비로 희토류 광전환 나노입자를 대량 제조 가능함을 입증하였다.</p>
<p>최적의 광변환 특성을 갖는 반응조건 확립</p> <p>-Zeta Potential 분산도: -30mV</p>	<p><math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2</math>, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>], Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>, <math>Ba_{2.94}Mg_{0.95}Eu_{0.06}Mn_{0.05}Si_2O_8</math>, <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math>, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math>의 조성비를 갖는 나노크기의 무기형광체를 제조한 분말입자의 특성을 분석하였다.</p> <p>합성조건을 변화한 다양한 희토류조성물을 합성한 샘플을 고분해능투과전자현미경으로 나노입자크기 및 형상을 관찰하였으며, 또한 미소부위의 결정도를 관찰하였다. TEM관찰결과 숙성시간이 길어질수록 결정질로 전이 되는 경향이였으며, 결정립이 커지는 현상을 발견하였다. 또한 PH가 증가할수록 입자가 커지며 Zeta Potential Value가 크게 변화하며, PH=6-8에서 Zeta Potential Value -80mV이상으로 양호한 분산성을 나타내고 있었다. PL측정결과 <math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 254nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 464nm로 청색형광을, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 267nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 617nm로 적색형광을, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 287nm이고, 발광</p>

	<p>파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 617nm로 적색형광을, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 270nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 517nm로 적색형광을 나타내는 것을 확인하였으며, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 273nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 550nm로 녹색형광을, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 282nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 615nm로 적색형광을, <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 394nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 655nm로 녹색형광을, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 275nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 542nm로 청색형광을, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math> 무기형광체의 여기파장(<math>\lambda_{ex}</math>)은 254nm이고, 발광파장(<math>\lambda_{em}</math>)은 464nm로 청색형광을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과를 "The 7th International Nanotechnology Symposium 2009 in Korea"에 IEEE NANO 2009 POSTER 발표 하였으며, IEEE NANO "2009"에 게재하였다.</p>
<p>입자크기제어 및 잔광특성 유지를 위한 첨가제 연구</p> <p>-광전환효율 (UV <math>\lambda=280-400nm</math>): 70%</p> <p>-광투명성 (UV <math>\lambda=580-700nm</math>): 70%</p>	<p><math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math>, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math>의 조성비를 산화물원료 즉 <math>Y_2O_3</math>, <math>CeO_2</math>, <math>Eu_2O_3</math>, <math>Sm_2O_3</math>, <math>Tb_2O_3</math>, <math>Gd_2O_3</math>를 원료로 산에 용해한 후 가수분해하여, 증발농축한 Gel상의 조성물을 소성조건별 열처리하여 고분해능 주사형전자현미경 (HR-FE-SEM)으로 관찰하여 입자크기 및 결정도를 XRD로 분석하였다. 적색 (R)녹색 (G)청색 (B)무기형광체조성비 변화에 따른 입자크기 및 형광특성을 분석하여 입자크기 20nm이하, 결정화가 이루어진 결과를 얻었다.</p> <p><math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Ba_2SiO_4:Eu^{3+}</math>, <math>Y_{3-x}Tb_xAl_5O_{12}</math>, <math>SrAl_2O_4:Eu^{3+}</math> 조성 Phosphor는 20nm 이하의 나노크기의 입자들이 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math> 조성 Phosphor는 50nm 이하의 나노크기의 입자들로 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math> 조성 Phosphor는 100nm 이하의 나노크기의 입자들로 형성되었으며, 또한 입자내부도 초미세입자로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 나노입자를 필름상에 첨가하여 형광세기를 측정된 결과 광투광도가 80%이상으로 나타났다. 상기 무기형광체조성물에 따라서 나노입자크기 대부분 20nm이하로 석출되었다. 입자크기 작아지면 필름내부에 무기형광체의 첨가량이 증가시켜도 광투광도는 저하하지 않으며, 소량첨가시 광전변환율이 우수한 특성이 있다. 따라서 광전변화 나노소재의 입자제어와 형광특성 즉 광전환 파장이 장파장으로 가도록 보다 심층적인 연구를 수행하였다.</p>
<p>최적의 광변환 특성을 갖는 반응조건 확립</p>	<p><math>Y_{1.95}Ce_{0.05}SiO_5</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}O_2S_1</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(VO_4)(PO_4)</math>, <math>La_{1.9}Eu_{0.1}(BO_3)(PO_4)</math>, <math>Y_{1.9}Eu_{0.1}(BO_2)(WO_4)_2</math>, <math>Y_{1.9}Sm_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Tb_{0.1}O_2S_1</math>, <math>Y_{1.9}Gd_{0.1}O_2S_1</math>,</p>

	<p>La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>], Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(Phen)<sub>2</sub>, Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·Eu<sup>3+</sup>, Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·Eu<sup>3+</sup>의 조성물을 이용하여 열처리 온도 및 가스분위기에 따른 형광특성을 분석하였다. 분석장비는 VUV-UV PL/PLE System(PS)를 사용하여 측정하였다. 1,000℃ 2hr H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>혼합가스분위기와 공기분위기에서의 형광특성 변화를 연구한 결과 적색(R),녹색(G),청색(B) 무기형광체조성비 변화에 따른 입자크기 및 형광특성을 분석한 결과 대기중에서 보다 비산화분위기에서의 형광특성이 우수하였다.</p>
고분산성 나노입자의 분산도 시험	Zeta Pontential Meter에 의한 관변환 각조성물의 PI에 의한 분산도를 시험하였다.각조성물 소재의 최적의 분산조건을 연구하여 합성단계에서 구형의 입자를 제조하므로써 각각의 입자가 갖는 Zeta Pontential Value를 Good Dispersion 조건으로 제조하도록 연구하였다.
고분산성 광변환 나노소재 첨가량별 마스터 펠렛 시편의 제조	상기의 형광체 조성비에 따른 실험결과 수득한 시료를 이용하여 형광특성이 우수한 시료를 대상으로 MASTER BATCH를 제작하여 필름 시편을 제작하여 광전변환특성을 VUV-UV PL/PLE System(PS)장비를 이용하여 측정하였다.
무기형광체 나노분말을 첨가하여 제조한 필름의 광변환 특성	<p>Y<sub>1.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>SiO<sub>5</sub>, Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(VO<sub>4</sub>)(PO<sub>4</sub>), La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>3</sub>)(PO<sub>4</sub>), Y<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>(BO<sub>2</sub>)(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Y<sub>1.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, Y<sub>1.9</sub>Tb<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, Y<sub>1.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, La<sub>1.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>S<sub>1</sub>, (DPhG)H[Eu(TTA)<sub>4</sub>], Ba<sub>2.94</sub>Eu<sub>0.06</sub>Mg<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·Eu<sup>3+</sup>, Y<sub>3-x</sub>Tb<sub>x</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·Eu<sup>3+</sup>의 조성물을 Tube Furnace에서 H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> 가스분위기에서 1,000℃ 2hr 열처리한 분말의 형광특성 분석하였으며,무기 형광체 나노분말을 0.1~0.2wt%, 폴리에틸렌(Poly Ethylene) 그래놀 99.8~99.9wt%, 첨가제(인회석) 0.05wt% 복합화합물을 이용하여 두께 100~180μm의 필름 형태로 압출하였다. 상기의 무기형광체 나노분말을 첨가하여 제조한 필름의 광변환 특성을 분석하였으며,본 연구에서는 무기형광체 기본조성물에 첨가제로서 V, B, W, P, La, Mg, Mn, Ba, Al, 등의 원소를 첨가한 조성물이 보다 활성도가 높은 광변환 효율을 나타내는 것으로 분석되며,인회석을 첨가 시 발광 지속성이 보다 안정적인 특성을 갖는 것을 확인하였다.</p>
<p>무기형광체 나노분말을 첨가하여 제조한 필름의 광변환 특성</p> <p>-Brightness of Radiation: 100%</p> <p>-Accumulated Intensity: 30mCd/m<sup>2</sup></p> <p>-Film Tension Strength</p>	<p>Blue Emitting Phosphor와 Red Emitting Phosphor의 첨가량별 LDPE필름을 제조하여 Relative Brightness of Radiation(%)과 Accumulated Intensity(mCd/m<sup>2</sup>) 광변환 특성을 측정하였다.Blue Phosphor 함량이 증가할수록 상대적 광밝기가 증가하며, 광저장능력도 증가하는 것으로 분석되었다. Red Phosphor 단독으로 첨가 시 광변환능력이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 상기 분석결과를 검토한 결과 Blue Emitting Phosphor:Red Emitting Phosphor 비율이 2:1 조성물로 제조한 필름의 광변환 특성이 우수하며, Red Emitting Phosphor:Blue Emitting</p>

(t=160-180 $\mu$ m): 150kgf/cm <sup>2</sup>	Phosphor 비율이 1:2 조성물은 다소 광변환효율이 낮게 나타나고 있다 또한 Polyethylene(PE)+Ethylene Vinyl Acetate(EVA) 혼합수지에 광변환 무기형광체 분말 첨가량에 따른 필름을 제조하여 광변환 효율을 검증하였다. Blue Phosphors(Y <sub>1.95</sub> Ce <sub>0.05</sub> SiO <sub>5</sub> )와 Red Phosphors(Y <sub>1.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> Si)를 혼합 Phosphors를 사용하여 Master Batch, Film을 제조하였다. 필름의 두께는 180 $\mu$ m이었다. 제조된 필름을 인장력 및 투광도를 측정하였다. 2차년도 목표치 이상의 결과를 얻었다.
---	--

## 제 5 장 연구개발결과 활용방안

본 연구가 종료될 시점이면 무기 형광 물질들을 대량으로 합성할 수 있는 기술이 완성될 수 있다. 이러한 무기 발광 물질들은 농업용 그린하우스 산업에 곧바로 적용될 수 있어, 연구종료 후 산업계 주도의 실용화 과제나 출원된 특허의 산업계 독점적인 지위로 개발된 기술을 곧바로 실제 산업화하고자 한다.

### ○ 새로운 광전환 초미립자 무기포스포 합성기술 확보

- 기존 고온하성법 기술에 비해 합성절차가 간단하며 생산속도가 빠름
- 현재 기술로 어려웠던 초미립자 무기포스포 물질 양산화기술 개발
- 무기 형광 물질 이용 기술 향상

### ○ 관련 산업계 기술 수준 향상

- 희토류금속산화물을 이용한 초미립자 광전환물질을 제조하는 졸-겔 합성기술을 개발하여 산업진반에 응용함으로써 기술수준 향상 도모.

### ○ 새로운 첨단 복합 연구 분야 개척 및 관련 인력양성

- 새로운 고효율 광전환 무기형광물질 개발
- 광전환 나노소재/첨단재료 등의 분야가 복합된 새로운 연구 분야 개척
- 새로운 연구 분야에서의 인력양성

### ○ 다양한 산업 분야에의 응용

- 도료산업, 접착제산업, 섬유산업, 정밀화학산업, 전기전자산업, 자동차산업 및 금

속산업 등 무기형광 나노분말 등의 기능성을 부여하는 다양한 용도로 산업 전반에 걸쳐서 다양하게 응용

- 무기형광체의 조성기술은 미국, 일본, 유럽 선진국에서 특허화하여 종래의 화학 합성법으로는 조성물 특허가 매우 어려운 상황으로 본 연구에 의한 무기형광체의 제조기술을 상용화시 기술자립도에 크게 기여할 것으로 예상됨.

○ 무기형광체(Inorganic Phosphors) 나노소재 시장의 충족

## 제 6 장 연구성과

### 가. 연구개발결과의 성과 및 활용목표 대비 실적

#### (1) 연구성과 목표

(단위 : 건수)

구분	특허		신품종				유전자원 등록	논문		기타
	출원	등록	품종명칭 등록	품종생산 수입신고	품종보호			SCI	비SCI	
					출원	등록				
1차년도	목표	-	-	-	-	-	-	1		
	달성	1					2			
2차년도	목표	1						1		
	달성							2		
3차년도	목표									
	달성									
4차년도	목표									
	달성									
5차년도	목표									
	달성									
계	목표	1						2		
	달성	1					2	2		

#### (2) 연구성과 활용 목표

(단위 : 건수)

구분	기술실시(이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
활용건수	목표	1	1		1	
	달성	-	-		-	



나. 논문게재 성과

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	SCI구분
		주저자	교신저자	공동저자				
200901	Light Conversion by Size Control of Inorganic Phosphors	In Churl, Cho	Yong-Kap, Park Yong Choi	-	JOURNAL OF Eco-Materials Processing and Design	163(10)	국외	SCI등재
200901	Effect of Nano-sized Metal Colloids on Color Change of Photosensitive Glass by Using X-ray Irradiation	Yong-Kap, Park	In Churl, Cho Yong Choi	-	JOURNAL OF Eco-Materials Processing and Design	62(10)	국외	SCI등재
200908	Characterization of Nano-sized Blue and Red Emitting Phosphors Prepared by Hydro-thermal Synthetic Method	In Churl, Cho	In-Churl Cho <sup>*1</sup> , Yong-Kap Park <sup>2</sup> andYongChoi <sup>2</sup>	-	JURNAL OF IEEE Nanotechnology	-	국외	비SCI
200908	Preparation of Nano-sized Gold Colloids by Using X-ray Irradiation and Study on their Effect on the Color Change of Photosensitive Glass	Yong-Kap, Park	Yong-Kap Park <sup>*1</sup> , In-Churl Cho <sup>2</sup> ,andYongChoi	-	JURNAL OF IEEE Nanotechnology	-	국외	비SCI

다. 지적재산권 출원.등록 성과

출원된 특허의 경우					등록된 특허의 경우				
출원연도	특허명	출원인	출원국	출원번호	등록연도	특허명	등록인	등록국	등록번호
20090216	전자선조사를 이용한 광전환 나노 입자 제조방법	(주)존인 피니터	대한민국 (한국)	10-2009-0017264	-	-	-	-	-

라. 기술료 징수 현황

기 징수액	당해연도 징수액	향후 징수액	합계
0	0	0	0

마. 사업화 현황

사업화명	사업화내용	사업화 업체 개요				기매출액	당해연도 매출액	매출액 합계
		업체명	대표자	종업원수	사업화형태			
해당사항	없음							

바. 인력활용/양성 성과

(1) 인력지원 성과

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
2		1	1		2		1	1	

(2) 장·단기 연수지원 성과

장기 (2월 이상)		단기 (2월 미만)	
국내	국외	국내	국외
0	0	0	0

(3) 산업기술인력 양성 성과

프로그램명	프로그램 내용	교육기관	교육 개최회수	총 교육시간	총 교육인원
해당사항없음					

사. 경제사회 파급효과

산업지원 성과 (단위 : 건)				고용창출 성과 (단위 : 명)		
기술지도	기술이전	기술평가	합계	창업	사업체 확장	합계
0	0	0	0	0	0	0

## 제 7 장 연구개발과정에서 수집한 해외 과학기술정보

### 제 1 절 유사 연구사례에 대한 조사 현황

#### 1. 외국의 경우

종래 비닐 하우스용 필름이 일본특개소 제 50-88147호에 제시되어 있는데, 상기 공보에서는 420nm 내지 470nm 파장의 적색광을 나타내는 청색중량 형광제를 혼합시킨 비닐 하우스용 필름이 제시되어 있다. 그러나 상기 필름은 청색광을 발현함으로써 작물의 광합성에 보다 효과적인 적색광을 나타내지 못하여 작물의 성장에 크게 기여하지 못한다는 단점이 있다.

또한, 종래의 다른 비닐 하우스용 필름이 일본특개소 제 56-820459호 및 일본 특개소 제49-16301호의 공보에 제시되어 있으며, 상기 일본특개소 제 56-820459호에서는 무기형광제를 혼합시켰으나 형광특성 기간이 매우 짧으며, 상기 일본 특개소 제 49-16301호에서는 유기형광제를 사용함에 따른 단점을 보완시켰으나 햇빛의 가시광선 투과량이 많지 않고, 유적성, 내후성 등이 보완되지 않으므로 작물생육에 크게 기여하지 못한다는 단점이 있다.

또한, 종래 또 다른 비닐 하우스용 필름이 국제공개특허 WO 85-01945호의 공보에 제시되어 있으며, 상기 공보에 따르면, 작물생육에 매우 효과적인 적색광을 나타내는 형광제를 혼합시켰지만, 필름의 수명이 짧고 유적성을 보완시키지 못하여 필름표면에 물방울이 맺히는 단점이 있다.

또한, 종래 또 다른 비닐 하우스용 필름이 일본특개평 제 3-198721호에 제시되어 있으며, 상기의 공보에 따르면, 자외선에 의한 형광제의 수명이 짧아짐을 보완하였으나 광전환 특성만 장기 유지되며 필름의 내후성, 유지성을 향상시키지는 못한다는 단점이 있다.

#### 2. 국내의 경우

①TiO<sub>2</sub>, 에어로실(Aerosil), 및 유로피움니트레이트(Europium Nitrate)와 1,10-페난트롤린(1,10-Phenanthroline) 또는 4,4-디프리딜(4,4-Diphridill)로 된 유로피움 착화물(Europium Complex)등이 광전환 무기소재로 특허 등록되어 있다.

이중에서 유로피움 착화물(Europium Complex)이 비교적 가장 좋은 효율을 보이나, 무기 형광제의 단점이라고 할 수 있는 비교적 큰 입자 크기 때문에 필름에 사용하였을 때 필름의 투명성 저하 및 필름내 분산성이 나쁘고, 또한 제조과정이 비교적 복잡하고 고가인 문제점 등이 있어 상용화는 어려운 상황임.

②한화 등에서 유기형광제를 이용한 비닐이 개발되었으나, 제품 수명이 2~3개월로 매우 짧음.

③무기 형광체를 함유한 Suintin Film이 개발되었으나 Micro Particle Size로 인하여 투명성이

낮고 불균일 분산으로 광 전환율이 현저히 떨어지는 문제로 상용화가 안 되고 있음.

등록번호	특허명	보유기관명	출원일
10-0351633	-금속염화물로 처리된 필름형 광활성물질과 이의 제조방법	한국화학연구원	2000.04.04
10-1999-0034009	농업용 필름의 제조방법	안형환	1999.08.17
10-0522922	광전환 필름용 수지조성물	삼성토탈주식회사	1998.06.16
10-2005-0105920	비닐하우스용 필름	대진화학공업(주)	2005.11.07
10-2006-0009657	작물성장 촉진기능 비닐의 제조기술	강영수	2004.07.26
10-0262449	광변환 유리의 조성물과 이를 이용한 광변환 유리의 제조방법	한국자원연구소	1998.07.08
10-2006-0003263	광변환 그린하우스 필름용 광 활성 무기첨가제 및 이를 함유하는 그린하우스 필름	한국에너지기술연구원	2006.01.11
10-2005-0090206	긴잔광을 얻을수 있는 광전환 필름	한국에너지기술연구원	2005.09.28
10-0404977	광전환 필름용 수지조성물	삼성아토피나주식회사	1996.06.27

### 3. 조사한 연구개발사례에 대한 자체분석 및 평가결과

기존에는 고온합성법으로 제조한 광전환 소재는 기계적인 분쇄방법로 제조하여 필름내에 첨가제로 혼합하여 제조한 필름을 농가의 비닐하우스에 활용 할 경우 인장강도가 낮아 잘 찢어지고, 광투광성이 매우 낮아 광전효율이 크게 떨어지며, 필름내에 광전환소재의 첨가량이 0.1-0.2wt%로 그 이상 첨가 시 혼탁하여 광 투광도가 떨어져 효능이 떨어지는 문제가 있었다. Sol-Gel법으로 제조 시 고순도화 고결정도를 갖는 복합화 조성물 합성이 가능하고, 광전효율이 크게 향상되는 양호한 결과를 얻을 수가 있다.

### 제 2 절 국내외 세부기술 수준 비교표

	핵심요소기술	구 분	
		국내	국외 선진국
그린하우스 필름용 광변환 나노 초미립자 제조 및 응용 기술 개발	· 고효율 광전환 무기형광물질 개발 기술	○	◎
	· 양산 가능한 무기형광체 초미립자 제조 기술	-	◎
	· 장수명 무기형광체 합성 기술	◇	◎
	· 무기 광전환 나노미립자 대량생산기술	-	◎
	· Red, Blue Phosphor 조성물 제조기술	◇	○

◎ 상용화 단계 ○ 실용화 초기단계 ◇ 연구개발단계 - No activity

### 제 3 절 세계 시장규모 및 성격

1. 주시장(국가 또는 지역) : 미국, 유럽, 일본, 중국, 러시아, 한국 등

2. 시장규모

구 분	현재의 시장규모	예상되는 시장규모
세계시장규모	1,100 백만\$	(2012년) 1,700 백만\$
한국시장규모	26,000,000 백만원	(2012년) 4,700,000 백만원

3. 세계시장의 성격 (해당란에 모두 표시)

- 안정성이 큼                       영속성이 있음  
 성장성이 있음                     독점성 (또는 과점성)이 있음

4. 본 기술을 보유하고 있는 외국회사는?

국내: (주)한화                              5개사 미만

국외: 독일 HUPER OPTIK Co., 미국 3M Co., 일본 MADICO Co., 중국 SUN GARD Co.,  
영국 PILKINGTON Co., 유럽 SAINT-GOBAIN Co.

5개사 이상

## 제 8 장 참고문헌

- [1] Stoy V., *Physiol.*, 1955, V. 8, p.963-986; Inada K., *Plant and cell physiol.*, 1976, v.17, p.355-365; GB21588331
- [2] E.F. Kustov, G.A.Bandarkin, E. N. Muravyov, V.P.Orlovsky. "Electronic spectra of rare earth compounds "Ed.By I.V.Tananayev. Science, Moscow, 1981. p.183
- [3] I.A.Bondar et al, "Compounds of rare-earth elements, silicates, germanates, phosphates, arsenates, vanadates",series "Chwmistry of rare elementss", Ed.by I.V. Tananayev,Science,Moscow,1983,p254-257
- [4] L.R.Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, "Synthesis and Fluorescence of some Trivalent Lanthanide Complexs", *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964,v. 86,23,p.5117
- [5] 러시아 특허 2059999
- [6] 2004논문, 수열합성법에 의한  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$  초미세 분말합성공정 및 형광특성(세라믹학회지 제4권 제5호 pp.370-374
- [7] 2000논문,  $\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$ 형광체 분말의 수열합성과 발광 특성(세라믹학회지 제37권 제8호 pp.745-750
- [8] 일본공개특허2007-0020439, Fuji Photo Film, "2007-0020439"식물성장제어용 필름"
- [9] 일본공개특허2007-0113021, KONICA, "무기형광체 및 그 제조방법"
- [10] 미국특허5958294, ATRI Systems,Inc, "Polymer composition for the production of films used in agriculture"
- [11] 미국특허5771630, Nippon Carbide Kogyo kk, "Agricultural covering material"
- [12] [4a] T. Sun, G. Wang, L. Feng, B. Liu, Y. Ma, L. Jiang, D. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 357; [4b] M. Jin, X. Feng, J. Xi, J. Zhai, K. Cho, L. Feng, L. Jiang, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, 26, 1805; [4c] L. Zhai, F. C. Cebeci, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1349.
- [13] [5a] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5115; [5b] J. J. Benkoski, H. Hu, A. Karim, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 1212.
- [14] [6a] N. Zhao, F. Shi, Z. Wang, X. Zhang, *Langmuir* **2005**, 21, 4713; [6b] W. Zhong, X. Chen, S. Liu, Y. Wang, W. Yang, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 563.
- [15] [7a] B. Zheng, J. D. Tice, R. F. Ismagilov, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1365; [7b] M. V. Kunnavakkam, F. M. Houlihan, M. Schlax, J. A. Liddle, P. Kolodner, O. Nalamasu, J. A. Rogers, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1152.
- [16] [8a] W. S. Kim, K. B. Yoon, B. S. Bae, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 4535; [8b] S. G. Jang, D. G. Choi, S. Kim, J. Jeong, E. Lee, S. M. Yang, *Langmuir* **2006**, 22, 3326.
- [17] S. O. Cho, E. J. Lee, H. M. Lee, J. G. Kim, Y. J. Kim, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 60.
- [18] [13a] A. Taguchi, J. H. Smått, M. Lindén, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1209; [13b] D. Wang, H. P. Jakobson, R. Kou, J. Tang, R. Z. Fineman, D. Yu, Y. Lu, *Chem. Mater.* **2006**,

- 18, 4231; [13c] T. Kang, S. Oh, H. Kim, J. Yi, *Langmuir* **2005**, 21, 5859; [13d] J. L. Blin, A. Léonard, Z. Y. Yuan, L. Gigot, A. Vantomme, A. K. Cheetham, B. L. Su, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2978.
- [19] S. O. Cho, H. Y. Jun, S. K. Ahn, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 120.
- [20] [15a] B. H. Youn, C. S. Huh, *Surf. Interface Anal.* **2003**, 35, 445; [15b] B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz, A. Wokaun, V. M. Graubner, O. Nuyken, *Surf. Sci.* **2003**, 532–535, 1067.

## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표 할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.