



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월15일
 (11) 등록번호 10-1472989
 (24) 등록일자 2014년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C09K 11/77 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
 H01L 33/50 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7023485
 (22) 출원일자(국제) 2013년03월08일
 심사청구일자 2014년04월22일
 (85) 번역문제출일자 2013년09월04일
 (65) 공개번호 10-2014-0049971
 (43) 공개일자 2014년04월28일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/028338
 (87) 국제공개번호 WO 2012/122401
 국제공개일자 2012년09월13일
 (30) 우선권주장
 61/450,310 2011년03월08일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US6409938 B1
 US7573072 B2
 US20050145868 A1

(73) 특허권자
 인터매틱스 코퍼레이션
 미국 캘리포니아 94538 프리몬트 46430 프리몬트
 불러바드
 (72) 발명자
 리, 이-첸
 미국 캘리포니아주 94506 덴빌 트리쉬 레인 30
 구, 정타오
 중국 상하이 홍코우 디스트릭트 쿠이자오 로드
 791 빌딩 14 립 101
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인아주양현

전체 청구항 수 : 총 25 항

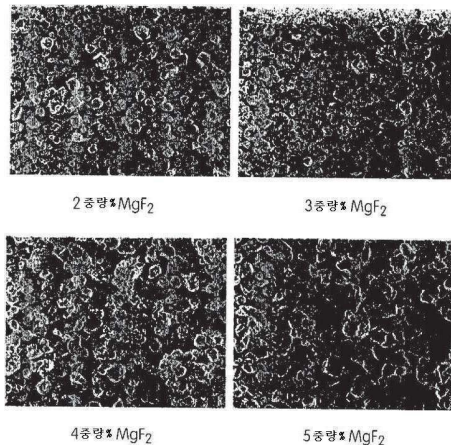
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 **할로겐화된-알루미늄에이트에 기반한 황녹색 내지 황색-발광 인광체**

(57) 요약

백색 LED, 일반적 조명 및 LED 및 백라이팅 디스플레이에서 사용을 위한 황녹색 및 황색-발광 알루미늄에이트계 인광체가 개시된다. 세륨-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체는 희토류 루테튬, 적어도 1종의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소, 적어도 1종의 할로겐 및 루테튬 이외의 적어도 1종의 희토류 원소를 포함하되, 인광체는 약 380nm 내지 약 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 약 550nm 내지 약 600nm 범위의 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된다.

대표도 - 도1



상이한 MgF₂ 첨가량 농도를 지니는 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂의 SEM 형태

(72) 발명자

지아, 잔쿤

중국 창춘 차오양 디스트릭트 새틀라이트 로드
7989

정, 시판

미국 캘리포니아주 94568 더블린 피츠윌리엄 스트
리트 4333

특허청구의 범위

청구항 1

루테튬, 가돌리늄, 세륨, 적어도 1종의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소 및 적어도 1종의 할로젠으로 이루어진 세륨-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체로서, 상기 인광체는 380nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 550nm 내지 600nm 범위의 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 여기 방사선은 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 것인, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 알칼리 토금속은 바륨인 것인, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 알칼리 토금속은 스트론튬인 것인, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종의 할로젠은 플루오르(fluorine)인 것인, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체.

청구항 6

루테튬 알루미늄에이트, $M^{2+}X_2$ 첨가제 및 세륨 활성체를 포함하는 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체로서,

M^{2+} 는 Sr 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 2가의 알칼리 토금속이고;

X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택될 할로젠이며;

상기 $M^{2+}X_2$ 첨가제는 3 내지 5중량%의 양으로 상기 인광체에 포함되는 것인, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 인광체는 420nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 550nm 내지 600nm 범위의 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 $M^{2+}X_2$ 첨가제는 SrF_2 또는 BaF_2 중 적어도 하나인 것인, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 루테튬 알루미늄에이트는 화학식 $(Lu,Ce)_3Al_5O_{12}$ 를 지니는 LAG계 화합물인 것인, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체.

청구항 10

제6항에 있어서, 희토류 원소인 스칸듐(Sc), 가돌리늄(Gd), 란탄(La) 및 터븀(Tb) 중 어느 하나를 더 포함하는, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄네이트 인광체.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 M^{2+} 는 Lu^{3+} 격자 부위를 점유하는 것인, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄네이트 인광체.

청구항 12

화학식 $(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)_3B_zAl_5O_{12}C_{2z}$ 를 지니는 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체로서,

A는 Gd이고;

B는 Sr 및 Ba 중 적어도 하나이며;

C는 F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나이고;

$0 \leq x \leq 0.5$ 이며;

$0.001 \leq y \leq 0.2$ 이고;

$0.001 \leq z \leq 0.5$ 이며,

상기 인광체는 550nm 내지 600nm 범위의 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인, 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체.

청구항 13

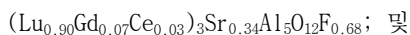
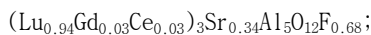
제12항에 있어서, C는 F인 것인, 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체.

청구항 14

제13항에 있어서, $0.03 \leq x \leq 0.13$ 이고, B는 Sr인 것인, 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체는,



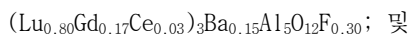
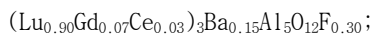
$(Lu_{0.84}Gd_{0.13}Ce_{0.03})_3Sr_{0.34}Al_5O_{12}F_{0.68}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체.

청구항 16

제13항에 있어서, $0.07 \leq x \leq 0.33$ 이고, B는 Ba인 것인, 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알루미늄네이트 인광체는,



$(Lu_{0.64}Gd_{0.33}Ce_{0.03})_3Ba_{0.15}Al_5O_{12}F_{0.30}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 황녹색 내지 황색-발광의 할로겐화된 알

루미네이트 인광체.

청구항 18

백색 LED로서,

280nm보다 큰 파장을 지니는 방사선을 제공하도록 구성된 방사선 공급원;

루테튬, 가돌리늄, 세륨, 적어도 1종의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소 및 적어도 1종의 할로겐으로 이루어진 세륨-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체로서, 상기 인광체는 상기 380nm 내지 480nm 범위의 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 550nm 내지 600nm 범위의 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 것인, 상기 세륨-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체; 및

적색-발광 인광체 또는 황색-발광 인광체 중 적어도 한쪽을 포함하는 백색 LED.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 적색-발광 인광체는 질화물인 것인 백색 LED.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 질화물은 화학식 $(Ca,Sr)AlSiN_3:Eu^{2+}$ 를 지니는 것인 백색 LED.

청구항 21

제18항에 있어서, 상기 황색-발광 인광체는 실리케이트인 것인 백색 LED.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 실리케이트는 화학식 $(Sr,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 를 지니는 것인 백색 LED.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 세륨-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 루테튬 알루미늄에이트 인광체는 화학식 $(Lu_{1-x-y}Gd_xCe_y)_3B_zAl_5O_{12}C_{2z}$ 를 지니되, 식 중, B는 상기 적어도 1종의 알칼리 토금속이고, C는 상기 적어도 1종의 할로겐이며, $0 \leq x \leq 0.5$ 이고, $0.001 \leq y \leq 0.2$ 이며, $0.001 \leq z \leq 0.5$ 인 것인 .백색 LED.

청구항 24

제23항에 있어서, $0.07 \leq x \leq 0.33$ 이고, B는 Ba이며, C는 F인 것인 백색 LED.

청구항 25

제23항에 있어서, $0.03 \leq x \leq 0.13$ 이고, B는 Sr이며, C는 F인 것인 백색 LED.

명세서

기술분야

우선권의 주장

[0001]

[0002]

본 출원은, 미국 가특허 출원 제61/450,310호(출원일: 2011년 3월 8일, 발명자: Yi-Qun Li 등, 발명의 명칭: PHOSPHOR COMPOSITION)의 우선권을 주장하며, 미국 특허출원 제13/181,226호(출원일: 2011년 7월 12일, 발명자: Yusong Wu 등, 발명의 명칭: GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS)의 부분계속출원인데, 이는 미국 가특허출원 제61/364,321호(출원일: 2010년 7월 14일, 발명자: Yusong Wu 등, 발명의 명칭: GREEN-EMITTING, GARNET-BASED PHOSPHORS IN GENERAL AND BACKLIGHTING APPLICATIONS)의 우선권을 주장하고, 또한 미국 특허출원 제11/975,356호(출원일: 2007년 10월 18일, 발명자: Dejie Tao 등, 발명의 명칭: NANO-YAG : CE PHOSPHOR COMPOSITIONS AND THEIR METHODS OF PREPARATION)의 부분계속출원이며, 이는 미국 가특허출원 제60/853,382호(출원일: 2006년 10월 20일, 발명자: Dejie Tao 등)의 우

선권을 주장하는 것으로, 이들 기초출원은 그의 전문이 본 명세서에 참조로서 포함된다.

[0003] **본 발명의 기술분야**

[0004] 본 개시내용의 실시형태는 할로겐화된 알루미늄에이트에 기반한 황녹색 내지 황색-발광 인광체에 관한 것이다. 이러한 인광체는 일반적 조명 설비, 백색 LED에 기반한 백색 조명장치, 신호등; 지시등 등뿐만 아니라 디스플레이 용도, 예컨대 디스플레이 백라이트, 플라즈마 디스플레이 패널, LED-기반 디스플레이 패널 등을 포함하는 다수의 상이한 기술적 영역에 적용가능하다.

배경 기술

[0005] 본 발명의 실시형태는 세륨에 의해 활성화될 때, 그리고 희토류 루테튬으로 및 가돌리늄일 수 있는 제2 희토류로 도핑될 때, 전자기 스펙트럼의 황녹색 내지 황색 부분에서 가시광선을 발광시키는 할로겐화된 알루미늄계 인광체에 관한 것이다. "전자기 스펙트럼의 황녹색 내지 황색 부분에서 가시광선"이라는 어구는 약 550nm 내지 약 600nm의 최대 방출 파장을 지니는 광선을 의미하는 것으로 정의된다. 이러한 인광체는, 상업적 시장에서 사용될 수 있는데, 이때, 발광 다이오드가 인간 눈에 의해 백색으로 인식되는 파장의 조합이 아닌 특정한 단색 광을 방출하기 때문에, 다소 잘못된 호칭이라는 것은 별도로 하고 백색 광이 소위 "백색광 LED"를 사용하여 생성된다. 그럼에도 불구하고 해당 용어는 조명 산업의 어휘 목록에서 확고하게 자리 잡고 있다.

[0006] 역사적으로, YAG:Ce(세륨에 의해 활성화된 이트륨 알루미늄에이트 가넷(garnet))은 상기 언급한 조명 설비에서 광의 황색 성분을 공급하기 위해 사용되었다. 다른 인광체 호스트와 비교하여, 특히 실리케이트, 설페이트, 나이트리도실리케이트 및 옥소-나이트리도실리케이트에 기반하며, YAG:Ce는 청색광에 의해 여기될 때 상대적으로 높은 흡수 효율을 가지며, 높은 온도 및 습도 환경에서 안정하고, 고 양자 효율(quantum efficiency)(QE>95%)을 지니는데, 모두 넓은 방출 스펙트럼을 나타낸다.

[0007] 일부 상황에서 부적절한 연색성 이외에, YAG:Ce계 인광체를 사용하는 것의 한 가지 이점은, 이 인광체의 최고 방출이 너무 길다는, 즉, 예를 들어 백라이트 용도에서 발광성 공급원으로서 사용을 위해 오렌지색 또는 적색에 대해 너무 길다는 것이다. YAG:Ce에 대한 대안은 세슘 도핑된 Lu₃Al₅O₁₂ 화합물(LAG:Ce)인데, 이는 YAG:Ce과 동일한 결정질 구조, 이트륨계 화합물과 유사한 온도 및 습도 안정성 및 비슷한 양자 효율을 가진다. 이들 유사점에도 불구하고, LAG:Ce는 그의 YAG 상대와 상이한 최대 방출 파장을 나타내며; 루테튬의 경우에, 이 피크 파장은 약 540nm이다. 이 방출 파장은 그러나 백라이트 용도 및 적절한 경우 일반적인 조명 용도와 같은 특정 용도에 대해 이상적일 만큼 충분히 짧지 않다.

[0008] 따라서, 특히 백라이트 기술 및 일반적 조명과 관련된 분야에서 당업계에 필요한 것은 온도 및 습도 안정성에 대해서 가넷과 비슷한 구조를 지니지만, 동시에 약 550nm 내지 약 600nm 범위에 있는 최대 방출 파장을 지니는 인광체이다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 실시형태는 백색 LED, 일반 조명 및 LED 및 백라이트 디스플레이에서 사용을 위한 황녹색 및 황색-발광 알루미늄에이트계 인광체에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 실시형태에서, 세슘-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체는 희토류 루테튬, 적어도 하나의 알칼리토금속, 알루미늄, 산소, 적어도 1종의 할로겐 및 루테튬 이외의 적어도 하나의 희토류 금속 원소를 포함하되, 인광체는 380nm 내지 약 480nm의 범위에 있는 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 약 550nm 내지 약 600nm의 범위에 있는 최대 여기 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된다.

[0011] 본 발명의 다른 실시형태에서, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체는 할로겐화된 알루미늄에이트, M²⁺X₂ 첨가제, 및 세륨 활성체를 포함하되; M²⁺는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가의 알칼리 토 금속이며; X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할로겐이고; M²⁺X₂ 첨가제는 약 5중량% 까지 범위에 있는 양으로 인광체에 포함되며, 5중량%가 포함된다.

[0012] 본 발명의 다른 실시형태에서, 황녹색 내지 황색-발광 인광체는 식 A₃B_xAl₅O₁₂C_y:Ce³⁺를 지니는 할로겐화된 알루미늄에이트를 포함하되, A는 Lu, La, Sc, Gd 또는 Tb 중 적어도 하나이고; B는 Mg, Sr, Ca 또는 Ba 중 적어도 하나

이며; C는 F, Cl, Br 또는 I 중 적어도 하나이고; y는 5, 10, 25 및 50%까지의 양으로 2x(화학량론적으로) 미만 일 수 있지만, y는 약 2x이다. 황녹색 내지 황색-발광 할로겐화된 알루미늄에이트 인광체는 420nm 내지 약 480nm의 범위에 있는 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 약 550nm 내지 약 600nm의 범위에 있는 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된 알루미늄에이트를 포함한다.

[0013] 본 발명의 다른 실시형태에서, 황녹색 내지 황색-발광 할로겐화된 알루미늄에이트 인광체는 화학식: $(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)_3B_2Al_5O_{12}C_{2z}$ 를 가지되; A는 Sc, La, Gd 및 Tb 중 적어도 하나이고; B는 Mg, Sr, Ca 및 Ba 중 적어도 하나이며; C는 F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나이고; $0 \leq x \leq 0.5$ 이며; $0.001 \leq y \leq 0.2$ 이고; $0.001 \leq z \leq 0.5$ 이다. 이 실시형태에서, A는 Gd일 수 있고; B는 Ba 또는 Sr일 수 있으며; C는 F일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 실시형태는 일반적 조명 또는 백색 LED에 관한 것인데, 이는 약 280nm 초과와 파장을 지니는 방사선을 제공하도록 구성된 방사선 공급원을 포함하며; 세립-활성화된, 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄에이트 인광체는 희토류 루테튬, 적어도 1종의 알칼리 토금속, 알루미늄, 산소, 적어도 1종의 할로겐 및 루테튬 이외의 적어도 1종의 희토류 원소를 포함하되, 인광체는 약 380nm 내지 약 480nm의 범위에 있는 파장을 지니는 여기 방사선을 흡수하고, 550nm 내지 약 600nm의 범위에 있는 최대 방출 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된다. 이 실시형태는 적색-발광 인광체 또는 황색-발광 인광체 중 적어도 하나를 포함한다. 일반적 조명 또는 백색 LED에 관한 대안의 실시형태는 약 280nm 초과와 파장을 지니는 방사선을 제공하도록 구성되는 방사선 공급원; 화학식 $A_3B_xAl_5O_{12}C_y:Ce^{3+}$ 를 지니는 할로겐화된 알루미늄에이트; 및 적색-발광 인광체 또는 황색-발광 인광체 중 적어도 하나를 포함하는 황녹색 내지 황색-발광 인광체를 포함하되, A는 Lu, La, Sc, Gd 또는 Tb 중 적어도 하나이고; B는 Mg, Sr, Ca 또는 Ba 중 적어도 하나이며; C는 F, Cl, Br 또는 I 중 적어도 하나이고; y는 약 2x 이하이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 SEM 형태를 도시한 도면, MgF_2 첨가제의 양이 증가됨에 따라 입자의 크기는 더 커지고, 더 균질해진다.

도 2는 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 대표적인 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 일련의 x-레이 회절(x-ray diffraction: XRD) 패턴을 도시한 도면;

도 3은 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 대표적인 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 일련의 x-레이 회절(XRD) 패턴을 도시한 도면;

도 4는 5중량% MgF_2 첨가제 및 5중량% SrF_2 첨가제를 지니는 대표적인 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 일련의 x-레이 회절(XRD) 패턴을 도시한 도면;

도 5는 상이한 수준의 MgF_2 첨가제를 지니는 일련의 대표적인 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 방출 스펙트럼을 도시한 도면, 방출 스펙트럼은 청색 LED에 의한 인광체를 여기시킴으로써 얻어진다;

도 6은 블루 LED 여기 하에서 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 일련의 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 정규화된 방출 스펙트럼을 도시한 도면;

도 7은 청색 LED 여기 하에서 상이한 MgF_2 첨가제를 지니는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 방출 스펙트럼을 도시한 도면;

도 8은 청색 LED 여기 하에 상이한 MgF_2 첨가제에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 정규화된 방출 스펙트럼을 도시한 도면; 결과는 특정 양의 MgF_2 첨가제에 의해 짧은 파장으로 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 이동의 방출 최대값을 나타내며, MgF_2 첨가제의 양이 더 많아지면 방출 최대 파장은 더 짧아진다;

도 9는 인광체가 청색 LED에 의해 여기된 경우 5중량% MgF_2 및 5중량% SrF_2 첨가제를 지니는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 정규화된 방출 스펙트럼을 도시한 도면; 결과는 첨가제로서 할로겐화된 염을 함유하지 않는 대조군 샘플과 비교하며; 결과는 SrF_2 합성 화합물에 대한 것보다 MgF_2 합성된 화합물에 의해 더 짧은 파장에 대한 방출 피크 이동을 도시한다;

도 10은 SrF₂ 첨가제의 농도가 증가됨에 따라 일련의 대표적인 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 인광체의 방출 파장이 감소되는 방법을 도시한 도면;

도 11은 MgF₂ 첨가제 농도가 증가될 때 여기 스펙트럼이 더 좁아진다는 것을 나타내는, 상이한 MgF₂ 첨가제 농도를 지니는 일련의 대표적인 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 인광체의 정규화된 여기 스펙트럼을 도시한 도면;

도 12는 5중량% MgF₂ 첨가제를 지니는 대표적인 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 인광체의 온도 의존도를 도시한 도면;

도 13은 5중량% SrF₂ 첨가제를 지니는 화학식 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂를 지니는 대표적인 녹색-발광 알루미늄네이트계 인광체를 포함하는 백색 LED의 스펙트럼을 도시한 도면; 백색 LED는 또한 화학식 (Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN₃:Eu²⁺를 지니는 적색 인광체를 포함하고, 녹색 및 적색 인광체가 청색광을 방출하는 InGaN LED에 의해 여기될 때, 얻어진 백색광은 색 특성 CIE x = 0.24, 및 CIE y = 0.20를 가진다.

도 14는 다음의 성분: 청색 InGaN LED, 3 또는 5중량% 첨가제 중 하나를 지니는 화학식 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂을 지니는 녹색 가넷, 화학식 (Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN₃:Eu²⁺를 지니는 적색 질화물 또는 화학식 (Sr_{0.5}Ba_{0.5})₂SiO₄:Eu²⁺를 지니는 실리케이트를 지니는 백색 LED의 스펙트럼을 도시한 도면, 백색광은 색 좌표 CIE(x=0.3, y=0.3)를 가진다.

도 15는 도 14의 백색 LED 시스템의 스펙트럼을 도시한 도면, 이 예에서 3,000 K에서 측정된다.

도 16은 화학식 (Lu_{1-x-y}A_xCe_y)₃BzAl₅O₁₂C_{2z}에 따른 대표적인 인광체를 제공하는 표를 도시한 도면, A는 Gd이며, B는 Ba 또는 Sr 중 하나이고, C는 F이며; 표는 또한 방출된 광의 상대적인 CIE x 및 y 좌표를 열거한다;nm의 최대 방출 파장, 상대적 강도, 및 마이크론의 D50 입자 크기.

도 17A 내지 B는 Ba 수준이 Ba 계열에 대해 0.15에서 화학량론적으로 고정되고, Sr 수준은 0.34에서 화학량론적으로 고정되는 경우, Gd 수준이 증가함에 따라 이들 할로겐화된 알루미늄네이트의 최대 방출 파장이 전반적으로 약 550nm 내지 약 580nm의 범위에 있다는 것을 도시한 도면; 및

도 18A 내지 B는 발광 데이터가 도 17A 내지 B에 도시된 인광체의 Ba 계열과 Sr 계열 둘 다의 x-레이 회절 패턴을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 원하는 용도가 고전력 LED 조명 또는 비특이적, 일반적 특성의 냉백색광(cool white lighting) 중 하나라면, 희토류 세류와 함께 활성화된 이트륨 알루미늄 가넷 화합물(YAG:Ce)은 역사적으로 만들어진 인광체 재료 중 가장 흔한 선택물 중 하나이다. 예상되는 바와 같이, 인광체가 전형적으로 얻어진 생성물 백색광의 황색/녹색 구성성분을 공급한다면, 얻어진 백색광의 청색광 성분과 인광체에 대한 여기 방사선을 공급하는 LED 칩의 경우에 일반적인 조명에서 고도로 효율적인 성분에 대한 필요가 있다.

[0017] 본 명세서의 앞 부분에서 논의한 바와 같이, YAG:Ce는 약 95% 초과와 양자 효율을 지니는 고효율이 요망되며, 따라서 이 숫자를 더 나아지게 하는 작업은 어렵게 되는 것으로 나타난다. 그러나, LED 칩의 효율은 방출 파장의 감소를 증가시키며, 따라서 이는 어쨌든 이론에서, 더 짧은 파장에서 방출되는 LED 칩과 짝지어진 인광체가 해당되는 더 짧은 파장에 의해 여기될 수 있다면, 일반적 조명 설비의 효율은 향상될 것이라는 것이 당업계에 공지되어 있다. 이 전략에 대한 문제는, 불행하게도 YAG:Ce 인광체의 방출 효율은 그의 청색 여기 방사선의 파장이 약 460nm 미만의 수준으로 감소될 때 줄어든다는 것이다.

[0018] 이것의 영향은 물론, YAG:Ce이 실제로 약 450 내지 460nm 이상의 방출 파장을 지니는 LED 칩에만 짝지어져야만 한다는 것이다. 그러나, 또한 인광체의 여기 방사선의 광자 에너지가 활성화체 양이온(세류)을 둘러싼 음이온성 다면체(이 경우에 산소 원자를 포함함)의 구조에 강하게 의존한다. 이는 가넷계 인광체의 여기 범위가 YAG:Ce 인광체에 비해 더 짧은 파장에 대해 연장된다면, 시스템의 효율이 향상될 수 있다는 것에 따른다. 따라서, 본 발명의 목적 중 하나는 인광체가 전통적인 YAG:Ce의 파장에 비해 더 짧은 파장을 볼 것이 "요망되는" 여기 범위를 이동시키도록 이 음이온성 다면체의 구조 및 특성을 변경시키는 한편, 그 동안에 다수의 가넷이 나타내는 향상된 특성을 유지하는(또는 심지어 개선시키는) 것을 포함한다.

[0019] 본 명세서는 다음의 부분으로 나누어질 것이다: 첫째로, 본 발명의 할로겐화된 알루미늄네이트의 화학적 설명(화학량론적 화학식을 사용)이 주어진 후 그것을 생성하기 위해 사용될 수 있는 실행 가능한 합성 방법의 간단한

설명이 주어질 것이다. 본 발명의 할로겐화된 알루미늄네이트의 구조는 특정 할로겐 도펀트의 내포 시 과장 및 광 발광성 변화를 포함하는 실험 데이터에 대해 그의 관계와 함께 다음에 논의될 것이다. 최종적으로, 이들 황녹색 및 황색-발광 인광체의 역할은 백색광 조도에서 어떤 역할을 할 수 있으며, 일반적 조명 및 백라이팅 용도는 대표적인 데이터에 의해 제시될 것이다.

- [0020] 본 발명의 할로겐화된 알루미늄계 인광체의 화학적 설명
- [0021] 본 발명의 황색 내지 녹색-발광의 알루미늄계 인광체는 알칼리토류 및 할로겐 원소를 둘 다 함유한다. 이들 도펀트는 요망되는 광전자 방출 강도 및 스펙트럼 특성을 달성하기 위해 사용되지만, 동시의 알칼리토류 및 할로겐 치환이 자기-함유된 전하 균형의 분류를 제공하는 것은 우연이기도 하다. 추가적으로, 단위 셀 크기에 대한 전반적인 변화를 지니게 하는 다른 유리한 보상이 있을 수 있지만: Lu 대신에 Sc, La, Gd 및/또는 Tb 중 어느 하나의 (개별적으로 또는 조합하여) 치환은 셀의 크기를 확장시키거나 또는 줄이는 경향이 있을 수 있으며, 반대의 효과는 산소 대신 할로겐의 치환에 의해 일어날 수 있다.
- [0022] 본 인광체의 식을 기재하기 위한 몇몇 방법이 있다. 일 실시형태에서, 녹색 발광, 세륨-도핑된, 알루미늄네이트계 인광체는 화학식 $(Lu_{1-a-b-c}Y_aTbAc)_3(Al_{1-d}B_d)_5(O_{1-e}Ce)_{12}:Ce, Eu$ 로 기재될 수 있는데, A는 Mg, Sr, Ca 및 Ba으로 이루어진 군으로부터 선택되고; B는 Ga 및 In으로 이루어진 군으로부터 선택되며; C는 F, Cl 및 Br으로 이루어진 군으로부터 선택되며; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 0.5$; $0 \leq d \leq 1$; $0 \leq e \leq 0.2$ 이다. 알칼리 토류 원소 Mg, Sr, Ca 및 Ba 중 어떤 것일 수 있는 "A" 원소는 단독으로 또는 조합으로 사용되며, 더 짧은 값으로 방출 파장을 이동시키는 것에서 매우 효과적이다. 이들 화합물은 "할로겐화된 LAG계" 알루미늄네이트 또는 단순히 "할로겐화된 알루미늄네이트"로서 본 명세서에서 지칭될 것이다.
- [0023] 대안적인 실시형태에서, 본 발명의 황색 내지 녹색-발광 알루미늄계 인광체는 화학식 $(Y,A)_3(Al,B)_5(O,C)_{12}:Ce^{3+}$ 로 기재될 수 있으며, A는 Tb, Gd, Sm, La, Lu, Sr, Ca 및 Mg 중 적어도 하나이며, 이들 원소의 조합을 포함하되, 이들 원소를 Y 대신 치환하는 양은 화학량론적 방식으로 약 0.1 내지 약 100%의 범위에 있다. B는 Si, Ge, B, P 및 Ga 중 적어도 하나이며, 이들 원소의 조합을 포함하고, 이들 원소는 약 0.1 내지 약 100% 범위의 양으로 화학량론적으로 Al 대신 치환된다. C는 F, Cl, N 및 S 중 적어도 하나이며, 이들의 조합을 포함하고, 약 0.1 내지 약 100% 범위의 양으로 화학량론적으로 산소 대신 치환된다.
- [0024] 대안의 실시형태에서, 본 발명의 황색 내지 녹색-발광 알루미늄계 인광체는 화학식 $(Y_{1-x}Ba_x)_3Al_5(O_{1-y}Cy)_{12}:Ce^{3+}$ 로 기재될 수 있되, x 및 y는 각각 약 0.001 내지 약 0.2의 범위에 있다.
- [0025] 대안의 실시형태에서, 황녹색 내지 녹색 방출 알루미늄네이트계 인광체는 화학식 $(A_{1-x}B_x^{3+ 2+})_mAl_5(O_{1-y}Cy^{1-})_n:Ce^{3+}$ 로 기재될 수 있되, A는 Y, Sc, Gd, Tb 및 Lu로 이루어진 군으로부터 선택되며; B는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고; C는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되며; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; $10 \leq n \leq 14$ 이다.
- [0026] 대안의 실시형태에서, 황녹색 내지 녹색 발광의 알루미늄네이트계 인광체는 화학식 $(A_{1-x}B_x^{3+ 2+})_mAl_5(O_{1-y}Cy^{1-})_n:Ce^{3+}$ 로 기재될 수 있되, A는 Y, Sc, Gd, Tb 및 Lu로 이루어진 군으로부터 선택되고; B는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되며; C는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되고; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; 및 $10 \leq n \leq 14$ 이며; 단, m은 3과 동일하지 않다.
- [0027] 대안의 실시형태에서, 황녹색 내지 녹색-발광 알루미늄네이트계 인광체는 화학식 $(A_{1-x}B_x^{3+ 2+})_mAl_5(O_{1-y}Cy^{1-})_n:Ce^{3+}$ 에 의해 기재될 수 있되, A는 Y, Sc, Gd, Tb 및 Lu로 이루어진 군으로부터 선택되며; B는 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되고; C는 F, Cl 및 Br로 이루어진 군으로부터 선택되며; $0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$; $2 \leq m \leq 4$; $10 \leq n \leq 14$ 이고; 단, n은 12와 동일하지 않다.
- [0028] 대안의 실시형태에서, 황색 내지 녹색-발광의, 알루미늄네이트계 인광체는 화학식 $(Lu_{1-x-y}AxCe_y)_3BzAl_5O_{12}C_{2z}$ 에 의해 기재되되, A는 Sc, La, Gd 및 Tb 중 적어도 하나이고; B는 알칼리 토류 Mg, Sr, Ca 및 Ba 중 적어도 하나이며; C는 할로겐 원소 F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나이고; 변수 x, y, z의 값은 $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; $0.001 \leq z \leq 0.5$ 이다. 본 명세서의 화학식에 대해 "중 적어도 하나"는 해당 기의 원소 중 어떤 것의 임의의 조합이 허용가능한 경우 해당 기의 원소가 개별적으로 또는 조합으로 인광체에서 나타날 수 있다는 것을 의미한다.

다는 것에 주목하며, 단, 해당 기의 총량은 전반적인 화학양론적 양에 대해 그것을 부여하는 규칙을 만족시킨다.

[0029] 당업자는 할로젠인 C와 알칼리 토류인 B 사이의 관계를 인식할 것이며, C 및 B 성분이 알칼리 토류 염의 형태(예를 들어, $B^2+ C_2$)로 물질의 출발 혼합물에 첨가된다면, 소결과 같은 처리 단계 후 (화학양론적으로 말해서) 2:1의 예상된 비로 인광체 생성물에 항상 존재하지 않을 수도 있다. 이는 할로젠 성분이 휘발성이 되는 것으로 알려져 있기 때문이며, 일부 예에서, C의 일부가 B에 대해서 상실되므로, 최종 인광체 생성물에서 B 대 C의 비는 2:1 미만이다. 따라서, 본 발명의 대안의 실시형태에서, C의 양은 단락 수로써 5%까지의 양만큼 [0045]의 화학식에서 2z 미만이다. 다양한 다른 실시형태에서, C의 양은 10, 25 및 50%의 양만큼 화학양론적으로 2z 미만이다.

[0030] 합성

[0031] 임의의 수의 방법이 본 발명의 황녹색 내지 황색-발광 알루미늄네이트계 인광체를 합성하기 위해 사용될 수 있으며, 해당 방법은 고체 상태 반응 메커니즘뿐만 아니라 혼합 기술 둘 다와 연루될 수 있다. 액체 혼합은 공동-침전 및 졸-겔 기법으로서 이러한 방법을 포함한다.

[0032] 제조의 일 실시형태는 하기 단계를 포함하는 고체 상태 반응 메커니즘을 수반한다:

[0033] (a) 원하는 양의 출발 물질 CeO_2 , Y_2O_3 , 루테튬의 질산염, 탄산염, 할로겐화물 및/또는 산화물을 포함하는 루테튬 염, 다른 희토류 Sc, La, Gd 및 Tb 및 $M^{2+} X_2$ 의 염을 조합하여 출발 물질의 혼합물을 형성하는 단계(이때, M은 Mg, Sr, Ca 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가의 알칼리 토금속이며, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택된 할로젠임);

[0034] (b) 단계 (a)로부터 출발 분말의 혼합물은 불 밀링과 같은 임의의 통상적인 방법을 사용하여 건조-혼합시키고, 불 밀링을 사용하는 전형적인 혼합 횟수는 약 2시간 초과인(일 실시형태에서 약 8시간) 단계;

[0035] (c) 환원 분위기(이 분위기의 목적은 암모니아계 화합물의 환원을 위한 것임)에서 약 6 내지 약 12 시간 동안 약 1400°C 내지 약 1600°C의 온도에서 단계 (b)로부터 혼합된 출발 분말을 소결시키는 단계;

[0036] (d) 단계 (c)로부터 소결된 생성물을 분쇄하고, 이것을 물로 세척하는 단계; 및

[0037] (e) 단계 (d)로부터 세척 생성물을 건조시키는 단계로서, 건조 조건은 약 150°C의 온도에서 약 12시간의 시간을 구성할 수 있는 단계.

[0038] 본 알루미늄네이트는 액체 혼합 기술에 의해 합성될 수 있다. 공동-침전법을 사용하여 화학식 $Lu_{2.985}Ce_{0.015}Al_5O_{12}$ 을 지니는 비-할로겐화된 LAG 화합물의 합성의 예는 문헌[H.-L. Li et al.의 논문 명칭 "Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes," *J. Am. Ceram. Soc.* **89** [7] 2356-2358 (2006)]에 의해 기재되었다. 이들 비-할로겐화된 LAG 화합물은 알칼리 토류 구성성분을 함유하지 않았다. 논문은 그의 전문이 본 명세서에 포함되며, 유사한 공동-침전 방법이 알칼리 토류 원소에 의해 본 명세서의 할로겐화된 LAG를 생성하기 위해 사용될 수 있다는 것을 고려한다.

[0039] 졸-겔 기법을 사용하는 할로겐화된 YAG 화합물의 합성의 예는 미국 특허 제6,013,199호(발명자: E. McFarland 등, 출원인: Symyx Technologies, 발명의 명칭: "Phosphor materials")에 기재된다. 이들 (가능하게는) 할로겐화된 YAG 화합물은 알칼리 토류 원소를 함유하지 않는다. 이 특허는 그의 전문이 본 명세서에 포함되며, 유사한 졸-겔 방법은 알칼리 토류 원소에 의해 본 명세서의 할로겐화된 YAG 화합물을 생성하는데 사용될 수 있다는 것이 고려된다.

[0040] 도 1은 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 SEM 형태를 나타내며, 상기 기재한 고체 상태 메커니즘을 통해 합성된다. 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM)에 의해 나타내는 형태는 MgF_2 첨가제의 양이 증가함에 따라 입자 크기가 더 크고, 더 균질하게 된다는 것을 나타낸다.

[0041] 본 발명의 황녹색 내지 황색 방출 알루미늄네이트의 결정 구조

[0042] 본 발명의 황녹색 내지 황색 알루미늄네이트의 결정 구조는 이트륨 알루미늄 가넷, 즉 $Y_3Al_5O_{12}$ 의 결정 구조와 유사하며, 이 잘 연구된 YAG 화합물과 일치되어, 본 발명의 알루미늄네이트는 공간 그룹(space group) $Ia3d(230번)$ 에 속할 수 있다. 이 공간 그룹은, YAG에 속하기 때문에, 문헌[Y. Kuru et al.의 논문 제목 "Yttrium Aluminum

Garnet as a Scavenger for Ca and Si," *J. Am. Ceram. Soc.* **91** [11] 3663-3667 (2008)]에 의해 논의되어 있다. 문헌[Y. Kuru et al.]에 의해 기재된 바와 같이, YAG는 단위 셀 당 160개의 원자(8개의 화학식 단위)로 이루어진 복합체 결정을 가지되, Y^{3+} 는 다중도 24, 와이코프(Wyckoff) 문자 "c" 및 자리 대칭 2.22의 위치를 점유하며, O^{2-} 원자는 다중도 96, 와이코프 문자 "h" 및 자리 대칭 1의 위치를 점유한다. Al^{3+} 이온 중 둘은 팔면체 16(a) 위치에 위치한 반면, 남아있는 3개의 Al^{3+} 이온은 사면체 24(d) 자리에 위치된다.

[0043] YAG 단위 셀의 격자 변수는 $a=b=c=1.2008\text{nm}$ 및 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 이다. 이트륨 대신 루테튬의 치환은 단위 셀의 크기를 확대시킬 것으로 예상되는 반면, 단위 셀 축 사이의 각도는 변할 것이 예상되지 않고, 물질은 그의 정육면체 특징을 유지할 것이다.

[0044] 도 2는 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 일련의 대표적인 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 x-레이 회절(XRD) 패턴을 나타내며, 알칼리 토류 및 할로젠(MgF_2) 성분의 첨가가 높은 각도의 회절 피크를 2θ 의 더 높은 값으로 이동시키는 방법을 나타낸다. 이는 격자 상수가 알칼리 토류/할로젠이 없는 YAG 성분에 비해 더 작게 된다는 것을 의미하며, 추가로 Mg^{2+} 가 결정 격자에 혼입되고, Y^{3+} 위치를 점유한다는 것을 나타낸다.

[0045] 도 3은 이트륨계 화합물보다는 루테튬계 화합물이 연구되는 경우, 이번에 화합물의 계열이 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체인 것을 제외하고, 도 2와 유사한 방식으로 일련의 대표적인 인광체의 x-레이 회절(XRD) 패턴을 나타낸다.

[0046] 도 4는 5중량% MgF_2 및 5중량% SrF_2 첨가제 중 하나를 지니는 일련의 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 x-레이 회절(XRD) 패턴을 나타내며: 이 실험은 Mg 구성성분 대 Sr 구성성분의 비교를 나타낸다. 데이터는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 격자 내 MgF_2 첨가제에 의해, 높은 각도 회절 피크가 2θ 의 더 큰 값으로 이동된다는 것을 나타내는데, 이는 격자 상수가 더 작게 된다는 것을 의미한다. 대안적으로, SrF_2 첨가제에 의해, 높은 각도 회절 피크가 2θ 의 더 작은 값으로 이동되는데, 이는 격자 상수가 증가된 것을 의미한다. Mg^{2+} 와 Sr^{2+} 는 둘 다 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 격자에 혼입되며, Lu^{3+} 위치를 점유한다는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 위치에서 이들 피크 이동은 0.72\AA 의 이온 반경을 지니는 Mg^{2+} 가 Lu^{3+} (0.86\AA)보다 작은 반면, Sr^{2+} (1.18\AA)는 Lu^{3+} 보다 크기 때문에 일어난다.

[0047] 알칼리 토류 및 할로젠의 메커니즘은 광학적 특성에 영향을 미친다

[0048] 본 발명의 일 실시형태에서, Ce^{3+} 는 알루미늄네이트계 인광체에서 발광성 활성체이다. Ce^{3+} 이온의 4f와 d 에너지 준위 사이의 전이가 청색광을 지니는 인광체의 여기에 대응되며; 인광체로부터 녹색광 방출은 동일한 전자적 전이로부터의 결과이다. 알루미늄네이트 구조에서, Ce^{3+} 는 6개의 산소 이온의 다가 음이온(polyanionic) 구조에 의해 형성된 팔면체 자리의 중앙에 위치된다. 결정 분야 이론에 따라서, 주위의 음이온(리간드로서 기재될 수 있음)이 중앙 음이온의 5d 전자에 대해 정전기적 퍼텐셜을 유도한다는 것은 당업자에 의해 인식될 것이다. Dq가 특정 리간드 중의 의존하는 것으로 알려진 경우, 5d 에너지 준위 분할은 $10Dq$ 이다. 분광 화학계열로부터, 할로젠화물의 Dq는 산소의 Dq보다 더 작으며, 따라서 산소 이온이 할로젠화물 이온으로 대체될 때, Dq는 대응적으로 감소되는 것을 따른다 것을 알 수 있다.

[0049] 이것의 영향은 밴드 갭 에너지이며; 다시 말해서, 4f와 5d 전자 준위 사이의 에너지 차이는 활성체 이온을 둘러싸는 다가 음이온 케이지(cage)에서 산소 이온의 할로젠화물로의 치환에 의해 증가될 것이다. 이는 방출 피크가 할로젠 치환에 의해 더 짧은 파장으로 이동되는 이유이다. 동시에, 팔면체 자리를 형성하는 산소 다가 음이온 구조에서 할로젠화물 이온의 도입에 의해, 대응되는 양이온은 또한 Lu(및/또는 Sc, La, Gd 및 Tb) 함유량 부분을 대체할 수 있다. Lu(및/또는 다른 회토)를 대체하는 양이온이 더 작은 양이온이라면, 결과는 스펙트럼의 청색 말단에 대한 방출 피크의 이동일 것이다. 방출된 발광은 다르게 발생된 것보다 더 짧은 파장을 가질 것이다. 대조적으로, Lu를 대신하는 양이온이 Sr 또는 Ba과 같은 더 큰 양이온이라면, 결과는 스펙트럼의 적색 말단 쪽으로 방출 피크의 이동일 것이다. 이 경우에, 방출된 발광은 더 긴 파장을 가질 것이다.

[0050] 할로젠화물의 효과와 조합하면, 알칼리 토류 치환체로서 Mg는 청색-이동이 요망된다면, Sr보다 더 양호한 선택일 것이고, 이는 본 명세서의 다음의 부분에서 실험적으로 나타낼 것이다. 이는 또한 LAG 방출 피크가 스핀-케

도 결합에 기인하여 이중선이 되는 것으로 알려져 있다. 청색-이동이 일어남에 따라, 더 짧은 파장을 지니는 방출이 편향되고, 그의 강도는 대응적으로 증가된다. 이 경향은 방출의 청색-이동에 도움을 줄 뿐만 아니라, 광 발광을 향상시킨다.

[0051] 도 5는 상이한 수준의 MgF_2 첨가제를 지니는 일련의 대표적인 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 방출 스펙트럼이며, 방출 스펙트럼은 청색 LED를 지니는 인광체의 여기에 의해 얻어진다. 이 데이터는 MgF_2 의 양이 증가되면, 광 발광 강도가 증가되고, 피크 방출 파장이 더 짧은 값으로 이동된다는 것을 나타낸다. 도 5에서 나타내지 않았지만, 본 발명자들은 출발 분말에 BaF_2 의 5중량% 첨가를 위한 데이터를 가지며: 이 인광체는 3개의 마그네슘-함유 인광체에 비해 광발광 강도의 상당한 증가, 및 1중량% 샘플의 파장과 동일한 최대 방출 파장을 나타냈다.

[0052] 도 5의 데이터의 정규화된 버전은 도 6에 나타낸다. 도 6은 청색 LED 여기 하에서 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 동일 계열의 정규화된 방출 스펙트럼이지만, 광발광 강도가 단일 값으로 정규화되는 경우, 증가된 양의 MgF_2 첨가제를 지니는 짧은 파장으로 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 이동의 방출 피크를 강조한다. MgF_2 첨가제의 양이 더 많아지면, 방출 피크 파장은 더 짧아진다. 이는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체에 의해 증명되는 것과 동일한 경향이며, 다음에서 증명되는 것과 같다.

[0053] 도 7은 상이한 수준의 MgF_2 첨가제를 지니는 일련의 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 방출 스펙트럼이며, 방출 스펙트럼은 청색 LED에 의해 인광체를 여기시킴으로써 얻어진다. 이 데이터는 이트륨계 화합물보다 루테튬계가 연구된다는 것을 제외하고 도 5의 데이터와 유사하다. 이트륨 데이터와 마찬가지로, 루테튬에 대한 이 데이터는, 광발광 강도에 대한 해당 경향이 아마도 유사하지 않다고 해도 방출 파장에서 이동에 대해 유사한 경향을 나타낸다.

[0054] 도 7의 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 방출 스펙트럼은 피크 방출 파장 상에 할로젠 염 첨가의 효과를 강조하도록 정규화되었고; 데이터의 정규화된 형태는 도 8에 나타낸다. 이트륨 경우에서와 같이, MgF_2 첨가제의 양이 증가하면 최대 방출은 더 짧은 파장으로 이동되고; 즉, MgF_2 첨가제의 양이 많아지면, 방출 피크 파장은 더 짧아진다. 첨가제의 0(첨가제 없음)에서 약 5중량%로 MgF_2 첨가제의 양의 증가 시 파장 이동의 양은 약 40nm; 약 550nm에서 약 510nm로 되는 것으로 관찰되었다.

[0055] 도 5 내지 도 8의 그래프의 각각은 첨가제가 없을 때 시작하고, 5중량% 계열의 가장 높은 농도로 끝나는, 첨가제 농도가 증가함에 따른 일련의 인광체 조성물의 각각의 스펙트럼을 플롯팅하였다. SrF_2 첨가제와 MgF_2 첨가제의 비교를 강조하기 위해; 다시 말해서, Mg 알칼리 토류 및 플루오르 함유량을 지니는 인광체와 함께 Sr 알칼리 토류 및 플루오르 함유량을 지니는 인광체인 인광체들을 도 9에 함께 플롯팅하였다: 첨가제가 없는 인광체, 5중량% SrF_2 를 지니는 인광체 및 5중량% MgF_2 를 지니는 인광체. 인광체는 샘플 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 를 기반으로 한다.

[0056] 도 9의 방출 스펙트럼 데이터는 할로젠 및 알칼리 토류의 포함에 의해 제공되는 광학적 특성 상의 효과를 더 양호하게 강조하도록 정규화되었다. 청색 LED에 의해 여기될 때, 결과는 방출 피크가 MgF_2 및 SrF_2 의 첨가에 의해 더 짧은 파장으로 이동되는 것을 도시한다. 첨가제가 없는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 샘플은 약 550nm에서 최대 방출 파장을 나타내며; 5중량% SrF_2 첨가제에 의해 최대 방출 파장은 약 535nm으로 이동되며, 5중량% MgF_2 첨가제에 의해 파장은 심지어 더 멀리 약 510nm로 이동된다.

[0057] 도 10은 SrF_2 첨가제의 농도가 증가함에 따라 일련의 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 방출 파장이 감소되는 방법을 도시한다. 피크 방출 파장은 SrF_2 첨가제 양의 기능으로서 플롯팅되었다; 1, 2, 3 및 5중량%의 SrF_2 첨가제 함량을 지니는 샘플을 시험하였다. 결과는 최대 방출 파장이 1 및 2중량% 샘플에 대해 거의 동일하며, 파장은 약 535nm되는 것을 나타내며; SrF_2 첨가제가 3중량%로 증가되면, 최대 방출 파장은 약 533nm로 감소된다. 5중량% 최대 파장에 SrF_2 첨가제의 추가 증가에 의해 약 524nm로 가파르게 떨어진다.

[0058] 여기 스펙트럼 및 온도 의존도

[0059] 도 11은 상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 일련의 대표적인 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 인광체의 정규화된 여기 스펙트럼이며, 이는 MgF_2 첨가제 농도가 증가될 때, 여기 스펙트럼이 더 좁아진다는 것을 나타낸다. 데이터는 본 발명의

녹색 방출 알루미늄계 인광체가 약 380 내지 약 480nm의 범위로, 인광체가 여기될 수 있는 넓은 파장의 밴드를 나타낸다는 것을 보여준다.

[0060] 본 가넷 인광체의 열적 안정성은 5중량% MgF_2 첨가제와 함께 화합물 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 를 함유하는 루테튬에 의해 예시되며; 그의 열적 안정성은 도 12에서 상업적으로 입수가 가능한(즉, 시판의) 인광체 $Ce^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ 와 비교된다. $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 화합물의 열적 안정성은 YAG보다 훨씬 더 양호하다는 것이 관찰될 수 있다.

[0061] 백라이팅 및 백색 조명 장치에 적용

[0062] 본 발명의 추가 실시형태에 따라, 본 발명의 녹색 방출 알루미늄계 인광체는 보통 "백색 LED"로 알려진 백색광 조명 장치에서 및 디스플레이 적용을 위한 백라이팅 구성에서 사용될 수 있다. 이러한 백색광 조명 장치는 약 280nm보다 더 큰 파장을 지니는 방사선을 방출하기 위해 구성된 방사선 공급원을 포함하며; 할로겐화물 음이온-도핑된 녹색 알루미늄계 인광체는 방사선 공급원으로부터 방사선의 적어도 일부를 흡수하고, 480nm 내지 약 650nm 범위에 있는 피크 파장을 지니는 광을 방출하도록 구성된다.

[0063] 도 13은 5중량% SrF_2 첨가제와 함께 화학식 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 를 지니는 대표적인 녹색-발광 알루미늄계 인광체를 포함하는 백색 LED의 스펙트럼을 나타낸다. 이 백색 LED는 화학식 $(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSi_3:Eu^{2+}$ 를 지니는 적색 인광체를 추가로 포함한다. 녹색 알루미늄계와 적색 질화물 인광체가 둘 다 InGaN LED 방출 LED 광에 의해 여기될 때, 얻어진 백색광은 색 좌표 CIE $x = 0.24$, 및 CIE $y = 0.20$ 을 나타내었다.

[0064] 도 14는 다음의 성분: 청색 InGaN LED, 3 또는 5중량% 첨가제를 지니는 화학식 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 를 지니는 녹색 가넷, 화학식 $(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSi_3:Eu^{2+}$ 를 지니는 적색 질화물 또는 화학식 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SiO_4:Eu^{2+}$ 를 지니는 실리케이트를 지니는 백색 LED의 스펙트럼이되, 백색광은 색좌표 CIE($x=0.3, y=0.3$)를 가진다. 가장 중요한 이중 피크는 하나로 표지된 "EG3261 + R640"이되, EG3261 지정은 약 640nm에서 적색 R640 $(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSi_3:Eu^{2+}$ 인광체 방출과 조합되어 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SiO_4Eu_2$ 인광체를 나타낸다. 2개의 피크로 표지된 LAG(3 중량% MgF_2) + R640 및 LAG(5 중량% SrF_2) + R640은 당업계에서 바람직한 속성인 500 내지 650nm의 파장 범위에 걸쳐 백색광을 인정한 훨씬 더 균일한 방출을 증명한다.

[0065] 도 15는 도 14의 백색 LED 시스템의 스펙트럼이며, 이 예에서 3,000 K에서 측정된다.

[0066] 본 발명의 실시형태에서, 녹색 알루미늄계와 함께 사용될 수 있는 적색 질화물은 화학식 $(Ca,Sr)AlSi_3:Eu^{2+}$ 를 가질 수 있되, 적색 질화물은 선택적인 할로젠을 추가로 포함할 수 있고, 적색 질화물 인광체의 산소 불순물 함량은 약 2중량% 이하일 수 있다. 황녹색 실리케이트는 화학식 $(Mg,Sr,Ca,Ba)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 를 가질 수 있되, 알칼리 토류는 개별적으로 또는 임의의 조합으로 화합물에서 나타날 수 있고, 인광체는 F, Cl, Br 또는 I에 의해 (또한, 개별적으로 또는 임의의 조합으로) 할로겐화될 수 있다.

[0067] 표 형태의 광학적 및 물리적 데이터

[0068] 대표적인 데이터의 요약은 본 명세서의 마지막에 2개의 표로 작성된다. 표 1에, 3가지 상이한 MgF_2 첨가제 수준에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 시험 결과가 있다. 표 2는 4가지 상이한 SrF_2 첨가제에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 계 화합물의 시험 결과를 표로 작성한다. 이들 결과는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 에서 MgF_2 및 SrF_2 첨가제가 더 짧은 파장으로 방출 피크 파장을 이동시키는 것을 요약하고, 확인하며, 방출 강도는 MgF_2 및 SrF_2 농도가 증가함에 따라 증가된다. 입자 크기는 또한 MgF_2 및 SrF_2 첨가제 농도가 증가함에 따라 증가된다.

[0069] 황녹색 내지 황색 방출, 희토류 도핑된 알루미늄계 인광체

[0070] 황녹색 내지 황색 방출의 할로겐화된 알루미늄계의 특이적 계열의 희토류 도핑을 본 발명자에 의해 시험하였고, 인광체는 화학식 $(Lu_{1-x-y}A_xCe_y)_3B_2Al_5O_{12}C_{2z}$ 를 가진다. 상기 개시된 바와 같이, A는 Sc, La, Gd 및 Tb 중 적어도 하나이고; B는 알칼리 토류 Mg, Sr, Ca 및 Ba 중 적어도 하나이며; C는 할로젠 원소 F, Cl, Br 및 I 중 적어도 하나이고; 변수 x, y, z의 값은 $0 \leq x \leq 0.5$; $0.001 \leq y \leq 0.2$; $0.001 \leq z \leq 0.5$ 이다. 인광체의 이

계열에서, 희토류 도펀트는 Gd였고, 알칼리 토류는 Ba 또는 Sr 중 하나였다. 할로겐은 이 계열의 실험에서 시험된 모든 화합물에서 F였다. 시험된 구체적 알루미늄네이트의 화학식은 도 16에 나타난다.

[0071] 본 명세서의 목적을 위해, 녹색 방출은 약 500nm 내지 약 550nm의 최대 방출 파장으로 지니는 것으로 정의될 것이다. 약 550nm 내지 약 600nm로 연장되는 방출은 황녹색에서 황색으로 변하는 파장을 함유하는 것으로 기재될 수 있다. Gd 도핑의 첨가는 기재된 실험에서 실질적으로 녹색-발광의 샘플로부터 실질적으로 황색 샘플로 인광체를 전환시키며; 도시하지는 않지만, Gd 농도가 증가되면 전자기 스펙트럼의 황색 영역 쪽으로 및 황색 영역으로 방출을 추가로 훨씬 더 이동시킨다(Ba 샘플에 대해 약 0.33 및 Sr 샘플에 대해 약 0.13). 일반화를 만드는 것은 피크 방출 파장이 루테튬에 추가로 존재하는 희토류(들) 도펀트(예를 들어 Lu에 첨가된 Gd)의 선택 및 수준뿐만 아니라 포함된 알칼리 토류(들) 및 할로겐(들)의 선택 및 양에 의존하기 때문에 상이할 수 있다. 본 명세서에서 할로겐화된 알루미늄네이트는 약 550nm 내지 약 600nm의 파장에서 전자기 스펙트럼의 황녹색에서 황색 영역으로 방출되는 것으로 정의된다. 녹색-발광 할로겐화된 알루미늄네이트는 실질적으로 약 500nm 내지 약 550nm의 범위에 있는 피크 파장에서 방출된다. 녹색-발광 알루미늄네이트에 대해서는, 본 출원과 동일한 양수인에게 양도된 미국 특허 출원 제13/181,226호(출원일: 2011년 7월 12일)를 참조하면 되고, 이 미국 특허 출원은 본 명세서에 전문이 참조로서 포함된다.

[0072] 도 16 및 17A 내지 B의 데이터는 Gd 수준으로서 전반적으로 약 550nm 내지 약 580nm의 범위에 있는 이들 할로겐화된 알루미늄네이트의 최대 방출 파장이 증가되며, Ba 수준이 Ba 계열에 대해 0.15에서 화학량론적으로 고정되고, Sr 수준이 Sr 계열에 대해 0.34에서 화학량론적으로 고정된다는 것을 나타낸다(농도는 화학량론적이며, 수에 의한 것을 의미하며, 중량에 의한 것을 의미하지 않는다). Ce 활성체 수준은 또한 모든 샘플에 대해 0.03에서 화학량론적으로 고정되었다. 구체적으로, Ba 샘플에 대해, Gd 양이 각각 0.07 내지 0.17 내지 0.33로 화학량론적으로 증가됨에 따라 피크 방출 파장은 554nm 내지 565nm 내지 576nm로 증가되었다. Sr 샘플에 대해, Gd 양이 각각 0.03 내지 0.07 내지 0.13로 화학량론적으로 증가됨에 따라 최대 방출 파장은 551nm 내지 555nm 내지 558nm로 증가되었다.

[0073] Ba 계열에서 실제 화합물은 각각 $(Lu_{0.90}Gd_{0.07}Ce_{0.03})_3Ba_{0.15}Al_5O_{12}F_{0.30}$, $(Lu_{0.80}Gd_{0.17}Ce_{0.03})_3Ba_{0.15}Al_5O_{12}F_{0.30}$ 및 $(Lu_{0.64}Gd_{0.33}Ce_{0.03})_3Ba_{0.15}Al_5O_{12}F_{0.30}$ 이었다. Sr 계열에서 시험한 실제 화합물은 각각 $(Lu_{0.94}Gd_{0.03}Ce_{0.03})_3Sr_{0.34}Al_5O_{12}F_{0.68}$, $(Lu_{0.90}Gd_{0.07}Ce_{0.03})_3Sr_{0.34}Al_5O_{12}F_{0.68}$, 및 $(Lu_{0.84}Gd_{0.13}Ce_{0.03})_3Sr_{0.34}Al_5O_{12}F_{0.68}$ 이었다.

[0074] Sr 계열은 Ba 계열과 비교할 때 더 높은 상대적 광발광 강도에서 방출된다는 것을 주목하지만, 당업자는 몇몇 다른 변수(예를 들어, Gd 함량, 알칼리 토류의 양 및 할로겐 농도)가 동시에 변하기 때문에, 결론을 주의해서 도출해야 한다는 것을 알 것이다.

[0075] 도 16A 내지 도 16B에서 발광 데이터는 도 17A 내지 도 17B에서 도시된 인광체의 Ba 계열 및 Sr 계열 둘 다의 x-레이 회절 패턴을 나타낸다.

[0076] 본 실시형태 및 그의 이점은 상세하게 기재되었지만, 다양한 변화, 치환 및 변경이 첨부되는 특허청구범위에 의해 정해지는 실시형태의 정신과 범주로부터 벗어나지 않고 이루어질 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

표 1

첨가제의 상이한 MgF₂ 수준에 의한 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂의 시험 결과

MgF ₂ (중량%)	CIE x	CIE y	방출 최대 파장 (nm)	상대적 강도 (%)	입자 크기 D50 (um)
1	0.3635	0.5862	526.88	58.04	4.01
2	0.3554	0.5778	529.56	78.47	7.38
3	0.3336	0.5776	514.22	105.13	9.30

[0077]

표 2

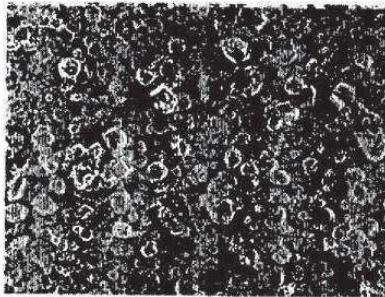
상이한 수준의 SrF₂ 첨가제에 의한 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂의 시험 결과

SrF ₂ (중량%)	CIE x	CIE y	방출 최대 파장 (nm)	상대적 강도 (%)	입자 크기 D50 (μm)
1	0.3677	0.5732	534.64	71.65	3.84
2	0.3677	0.5732	534.64	85.82	5.24
3	0.3555	0.5718	532.43	112.40	9.90
5	0.3405	0.5748	523.44	107.67	11.38

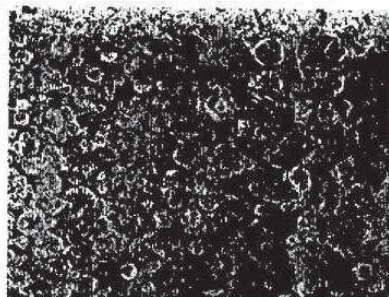
[0078]

도면

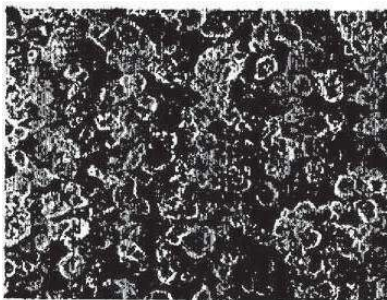
도면1



2중량% MgF₂



3중량% MgF₂



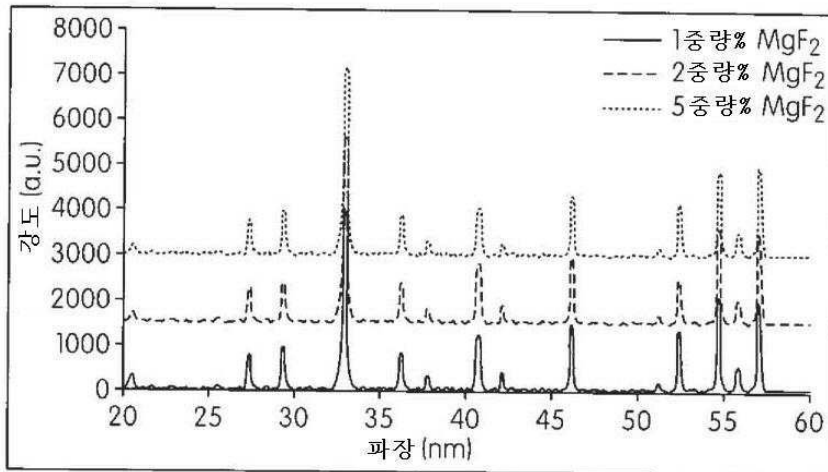
4중량% MgF₂



5중량% MgF₂

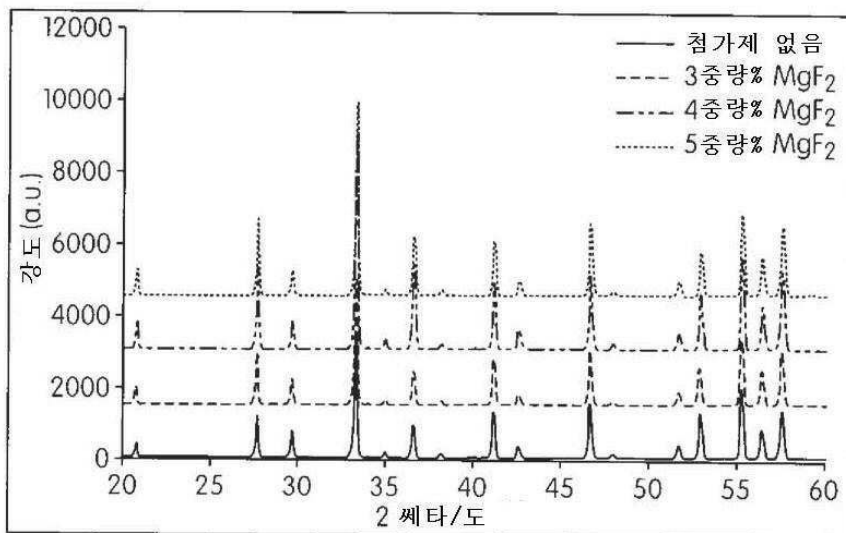
상이한 MgF₂ 첨가제 농도를 지니는
Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂의 SEM 형태

도면2



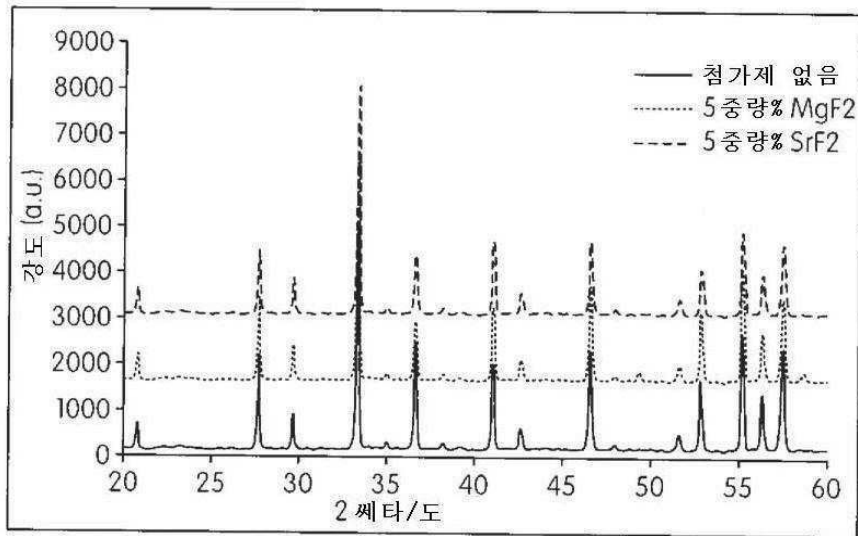
상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 XRD 패턴

도면3



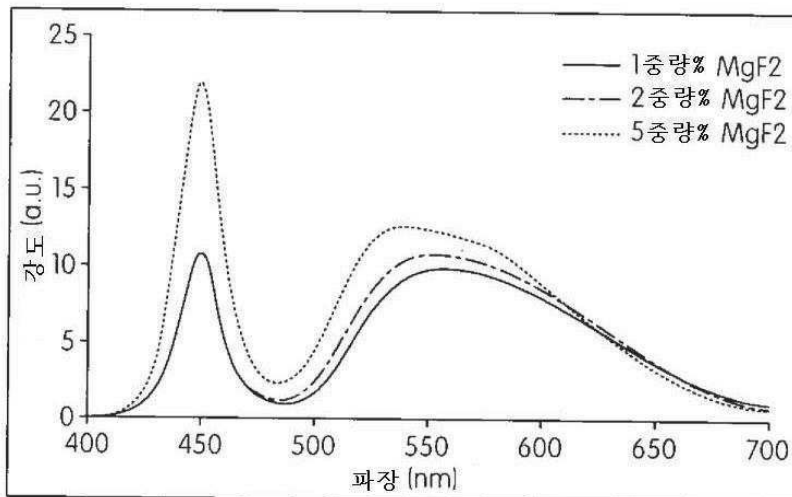
상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 XRD 패턴

도면4



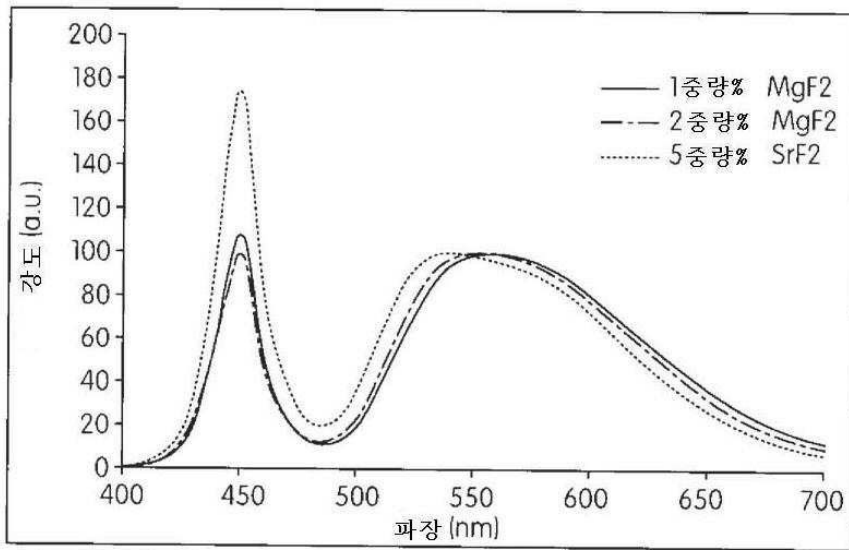
5wt% MgF_2 및 5wt% SrF_2 첨가제에 의한 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 XRD 패턴

도면5



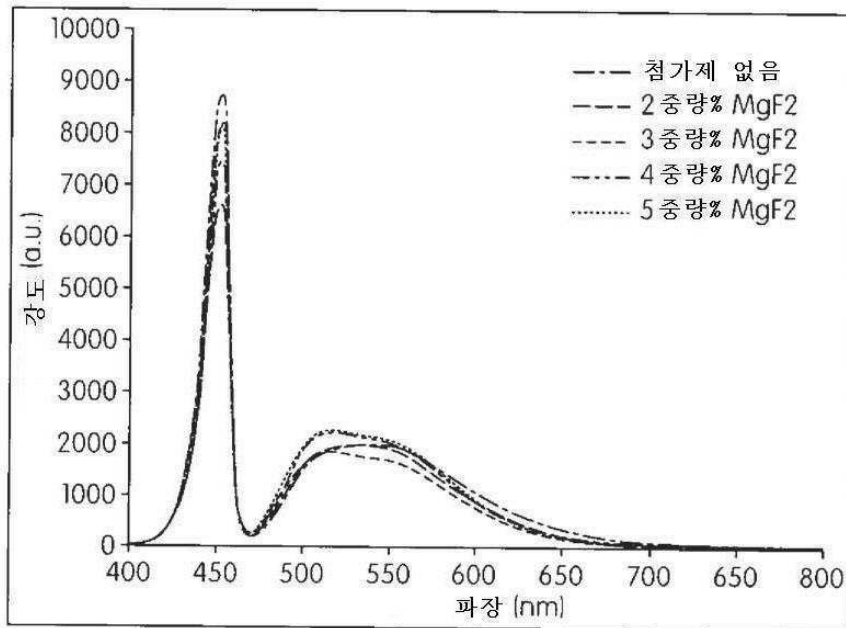
상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $\text{Y}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 방출 스펙트럼

도면6



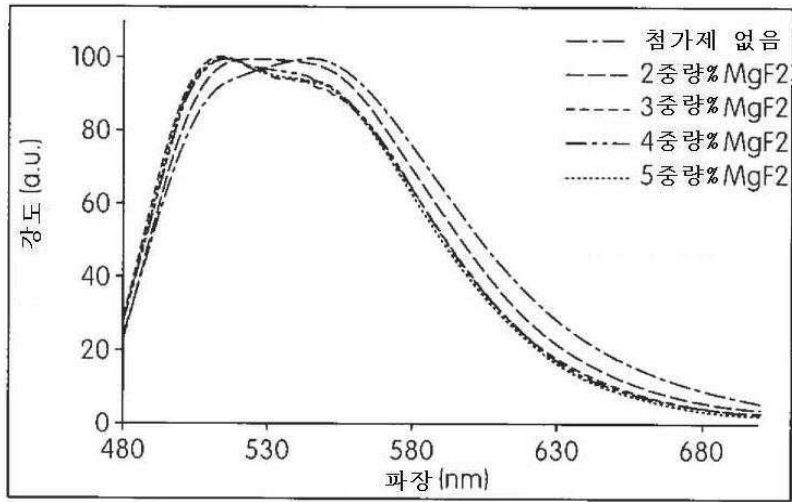
상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 정규화된 방출 스펙트럼

도면7



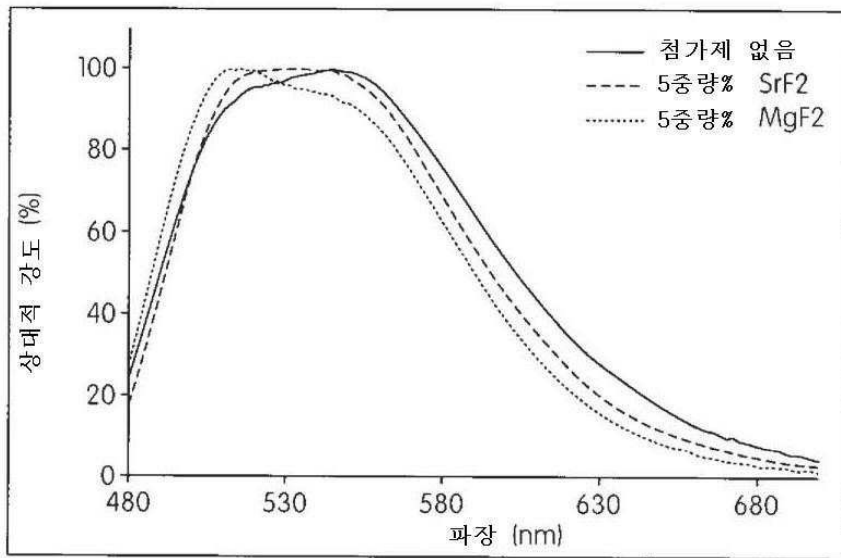
상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 의 방출 스펙트럼

도면8



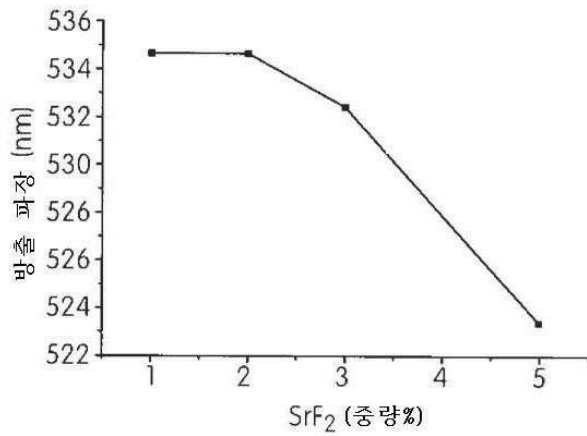
상이한 MgF_2 첨가제 농도를 지니는 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 정규화된 방출 스펙트럼

도면9



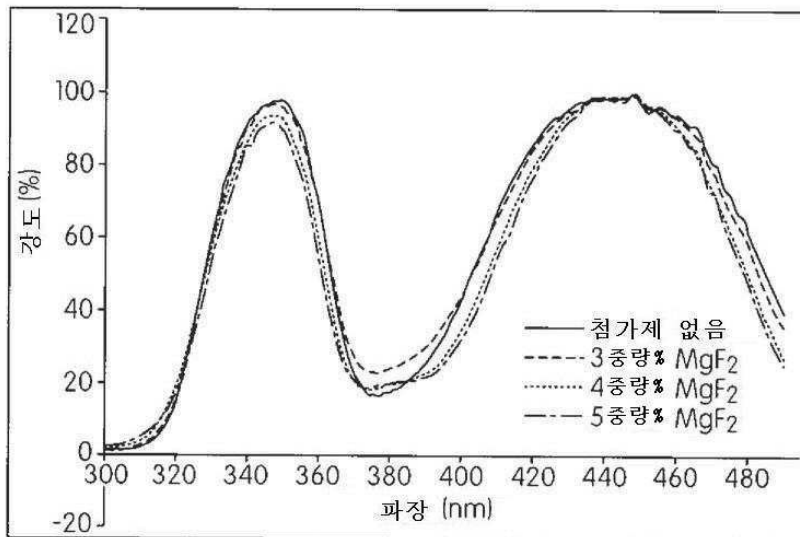
상이한 5중량% MgF_2 및 5중량% SrF_2 첨가제에 의한 $\text{Lu}_{2.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 정규화된 방출 스펙트럼

도면10



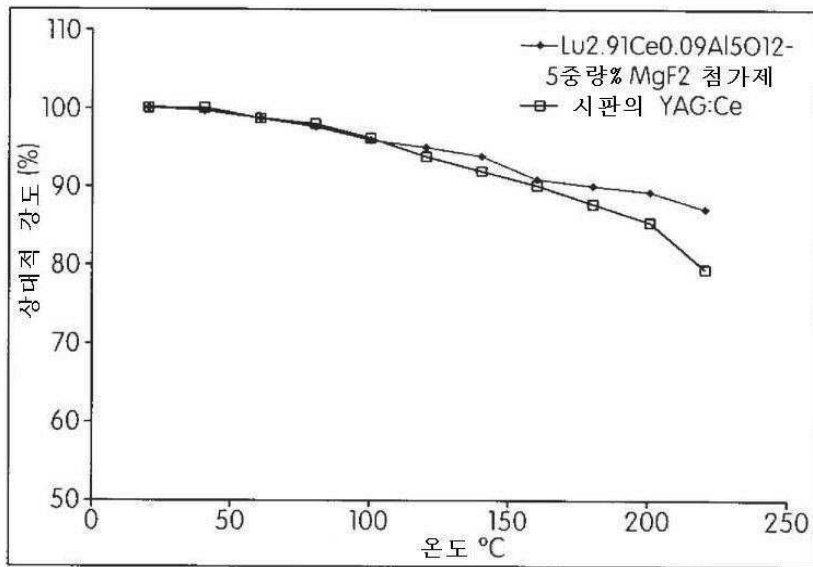
Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 대 SrF₂ 첨가제 농도의 방출 파장

도면11



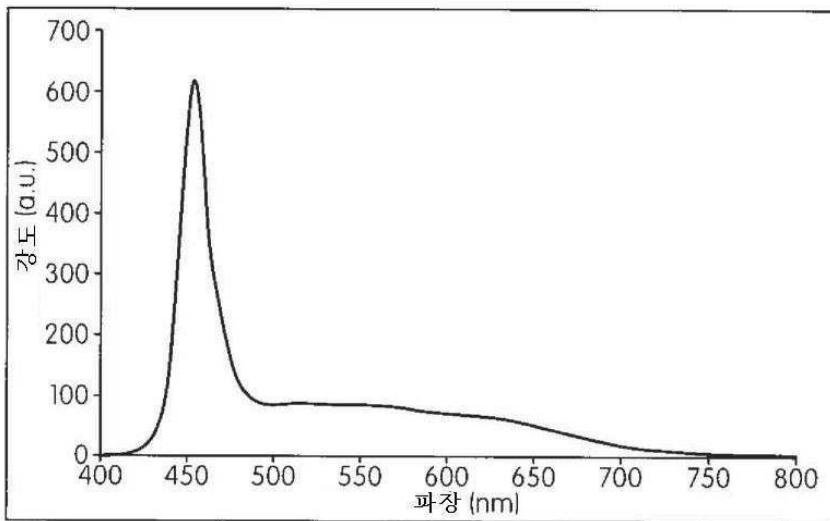
상이한 MgF₂ 첨가제 농도를 지니는
Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂ 의 정규화된 방출 스펙트럼

도면12



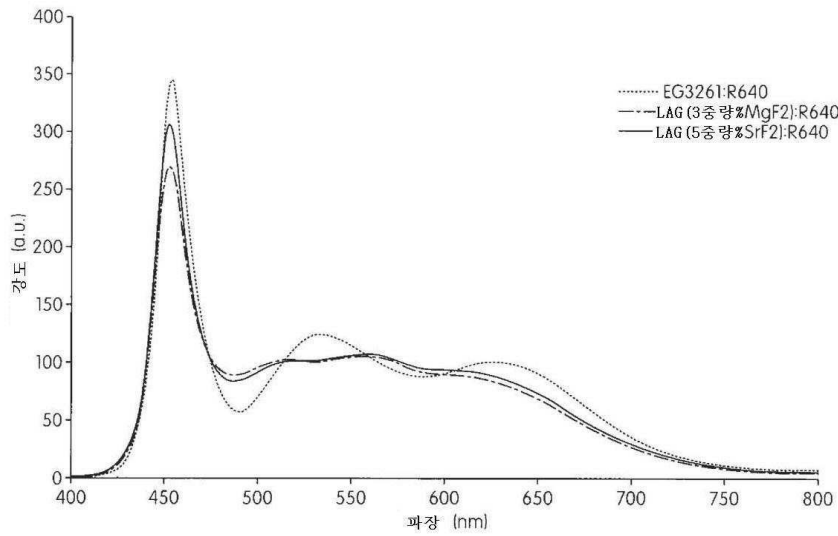
시판의 Ce:YAG 인광체와 비교하여 5중량% MgF₂ 첨가제에 의한 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂의 온도 의존도

도면13



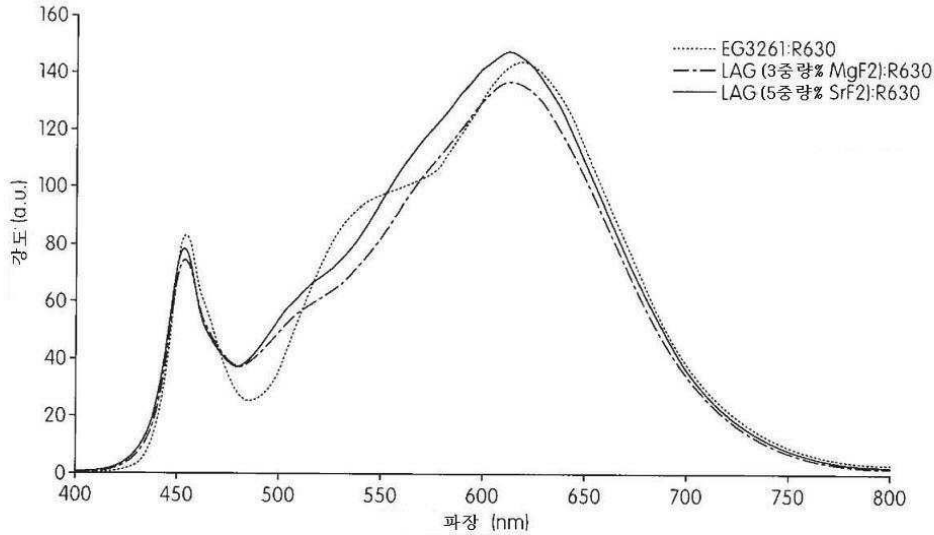
5중량% SrF₂ 첨가제와 함께 청색 InGaN LED, 적색 인광체 (Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN₃:Eu²⁺ 및 Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al₅O₁₂을 함유한 백색 LED의 스펙트럼

도면14



청색 InGaN LED, 적색 인광체 $(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN_3:Eu^{2+}$ 및 3중량% MgF_2 첨가제에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$, 5중량% SrF_2 첨가제에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 및 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SiO_4:Eu^{2+}$ 인광체를 함유하는 CIE $(X=0.3, Y=0.3)$ 에서 백색 LED의 스펙트럼

도면15

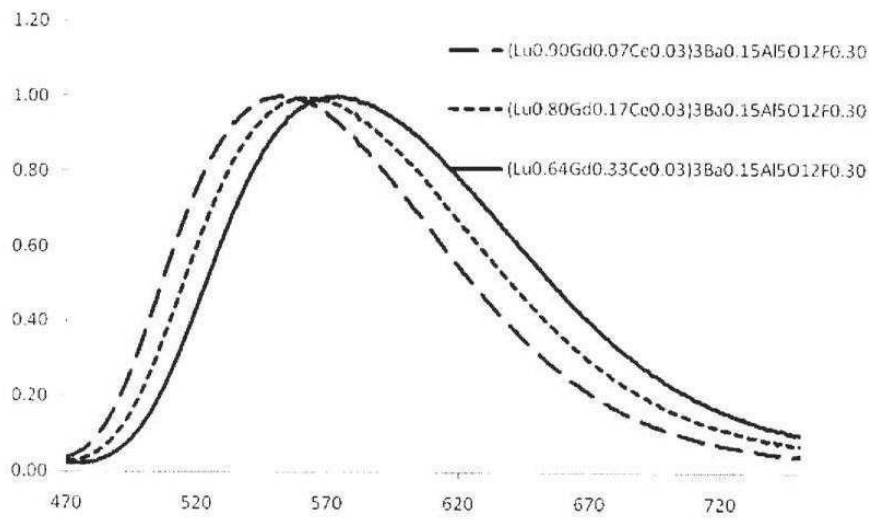


청색 InGaN LED, 적색 인광체 $(Ca_{0.2}Sr_{0.8})AlSiN_3:Eu^{2+}$ 및 3중량% MgF_2 첨가제에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$, 5중량% SrF_2 첨가제에 의한 $Lu_{2.91}Ce_{0.09}Al_5O_{12}$ 및 $(Sr_{0.5}Ba_{0.5})_2SiO_4:Eu^{2+}$ 인광체를 함유한 3000K에서 백색 LED의 스펙트럼

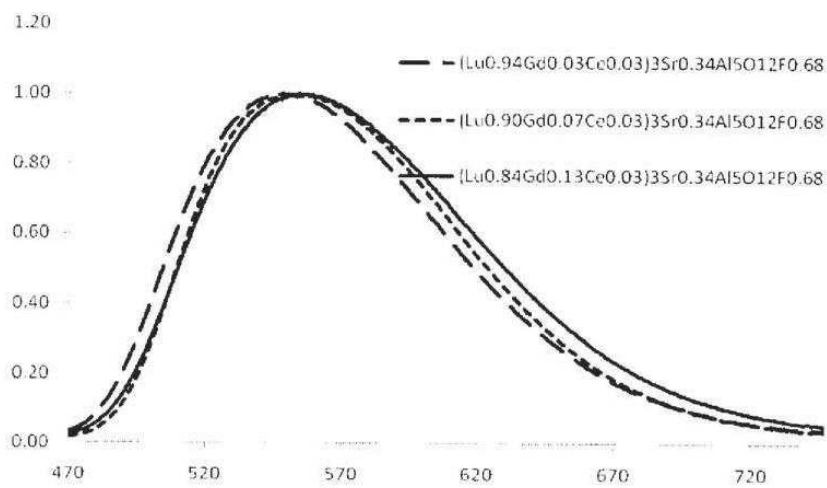
도면16

조성	CIE _x	CIE _y	방출 피크(nm)	상대적 PL 강도	D50 (μm)
(Lu _{0.90} Gd _{0.07} Ce _{0.03}) ₃ Ba _{0.15} Al ₅ O ₁₂ F _{0.30}	0.424	0.543	554	114	12.02
(Lu _{0.80} Gd _{0.17} Ce _{0.03}) ₃ Ba _{0.15} Al ₅ O ₁₂ F _{0.30}	0.453	0.525	565	111	11.15
(Lu _{0.64} Gd _{0.33} Ce _{0.03}) ₃ Ba _{0.15} Al ₅ O ₁₂ F _{0.30}	0.48	0.505	576	101	9.59
(Lu _{0.94} Gd _{0.03} Ce _{0.03}) ₃ Sr _{0.34} Al ₅ O ₁₂ F _{0.68}	0.413	0.55	551	132	15.61
(Lu _{0.90} Gd _{0.07} Ce _{0.03}) ₃ Sr _{0.34} Al ₅ O ₁₂ F _{0.68}	0.429	0.545	555	138	12.94
(Lu _{0.84} Gd _{0.13} Ce _{0.03}) ₃ Sr _{0.34} Al ₅ O ₁₂ F _{0.68}	0.436	0.537	558	122	14.44

도면17

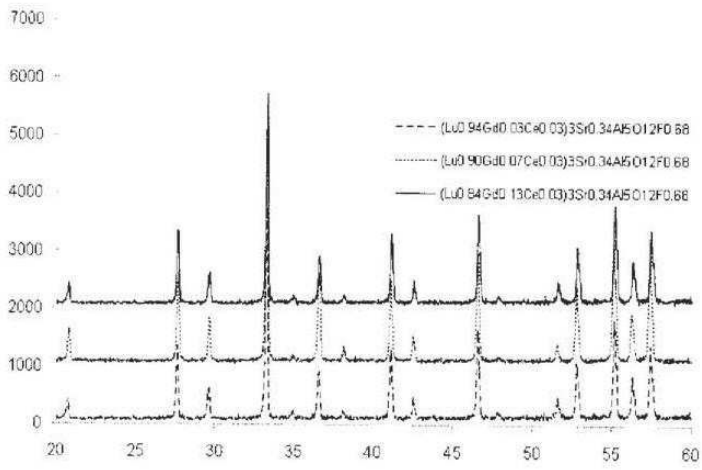


A

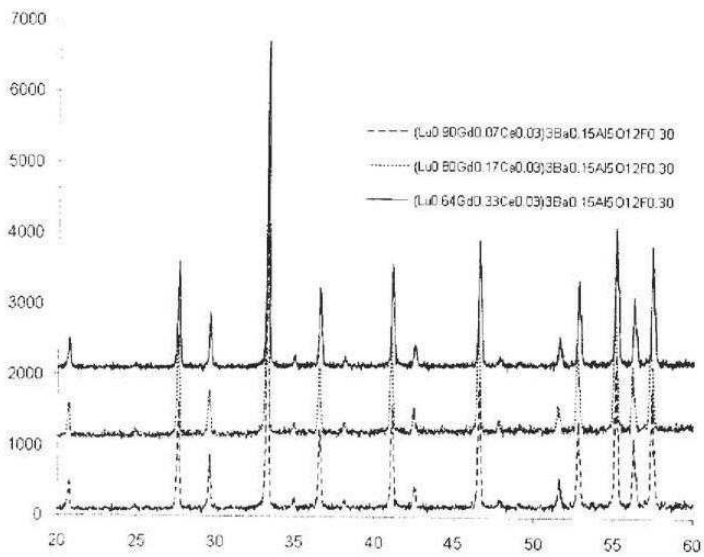


B

도면18



A



B