(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0114133
(43) 공개일자 2019년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/7774 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0036341
(22) 출원일자 2018년03월29일
심사청구일자 2018년03월29일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호(개포동, 현대2차아파트)
압둘 하킴 데쉬무크
서울특별시 광진구 광나루로17길 14-10(군자동)
피준우
서울특별시 마포구 모래내로3길 4, 101동 305호(성산동, 성산동성아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

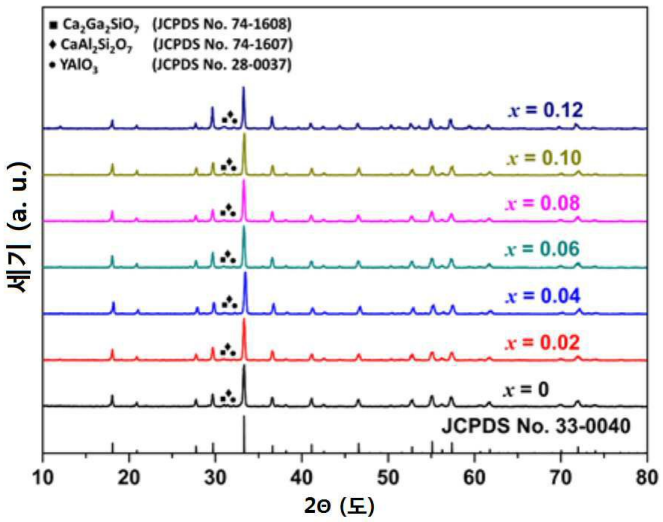
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **가넷 구조 산화물 형광체, 이의 제조방법, 및 이의 발광 특성**

(57) 요 약

가넷 구조 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체, 및 상기 가넷 구조 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체의 제조 방법, 및 상기 가넷 구조 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체의 발광 특성에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415153057
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지 인력양성사업
연구과제명 [에기평-RCMSI] 나노복합소재기반 태양광기술 고급트랙 (2차년도)
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2017.07.01 ~ 2018.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷 구조 산화물 형광체:

[화학식 1]

$Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$;

상기 화학식 1에 있어서,

Ln은 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,

$0 \leq x \leq 0.5$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가넷 구조 산화물 형광체는 입방정계 가넷 결정 구조를 갖는 것인, 가넷 구조 산화물 형광체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 가넷 구조 산화물 형광체는 황색, 적색, 또는 녹색 발광을 포함하는 것인, 가넷 구조 산화물 형광체.

청구항 4

고상법(solid-state reaction method)을 이용한, 하기 화학식 1로서 표시되는 가넷 구조 산화물 형광체의 제조 방법:

[화학식1]

$Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$;

상기 화학식 1에 있어서,

Ln은 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,

$0 \leq x \leq 0.5$임.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고상법은,

Y, Lu, Ca, Ga, Al, Si, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 100℃ 내지 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및

상기 하소된 분말을 1,000℃ 내지 2,000℃의 온도 범위에서 어닐링하여 가넷 구조 산화물 형광체를 수득하는 것을 포함하는 것인,

가넷 구조 산화물 형광체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 가넷 구조 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체, 상기 가넷 구조 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체의 제조 방법, 및 상기 가넷 구조 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체의 발광 특성에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 발광다이오드(light emitting diode, LED)를 통해 백색을 구현하는 방법은 여러 가지가 있으나, 현재 상용화되어 보편적으로 이용되는 방법은 청색(blue) LED에 황색(yellow) 형광체를 도포하는 방법이다. 상기 형광체는 제조가 용이하고, 광변환 효율이 매우 높기 때문에 광손실이 적다는 장점으로 널리 사용되고 있다.

[0003] 형광체를 사용하는 백색 LED의 경우, YAG:Ce (yttrium aluminum garnet) 형광체가 주로 사용된다. 그러나, YAG:Ce 형광체를 사용한 백색 LED는 색의 불변성이 떨어지며, 초고온에서만 합성이 가능하고, 형광 여기 파장이 매우 좁은 스펙트럼 띠를 형성한다는 단점이 있다.

[0004] [선행기술문헌]

[0005] 대한민국 공개특허 제2014-0124041호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은, 가넷 구조 산화물 형광체, 상기 가넷 구조 산화물 형광체의 제조 방법, 및 상기 가넷 구조 산화물 형광체의 발광 특성을 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷 구조 산화물 형광체를 제공한다:

[0009] [화학식 1]

[0010] $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$;

[0011] 상기 화학식 1에 있어서,

[0012] Ln은 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,

[0013] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.

[0014] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)을 이용한, 하기 화학식 1로서 표시되는 가넷 구조 산화물 형광체의 제조 방법을 제공한다:

[0015] [화학식 1]

[0016] $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$;

[0017] 상기 화학식 1에 있어서,

[0018] Ln은 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,

[0019] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.

발명의 효과

[0020] 본원의 구현예들에 따르면, 고상법 (solid-state reaction method)을 이용하여 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$(Ln=Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb)로서 표시되는, 지금까지 보고되지 않은 신규한 백색-발광 다이오드용 가넷 구조 형광체를 제조할 수 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따른 가넷 구조 형광체는, 도핑되는 희토류 금속 이온의 종류에 따라 각각 황색, 적색, 또는 녹색을 발광하여 발광색의 제어가 가능하며, 고광도, 고색순도, 및 고휘도 등의 특성을 가지므로 백색-발광 다이오드 디바이스에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 545 nm에서 관찰된 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 272 nm에서 측정된 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 교차-이완 메커니즘 (cross-relaxation mechanism) 을 나타낸 것이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, x가 각각 0.02 (●), 0.04 (■), 0.06 (◆), 0.08 (▲), 0.10 (▼), 및 0.12 (◀) 일 때, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체의 CIE 좌표를 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 505 nm에서 측정된 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 435 nm 여기 하에서 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 발광 스펙트럼, (b) $Y_{1.94}LuCaGaAl_2SiO_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 디콘볼루션 발광 스펙트럼, 및 (c) $Y_{1.94}LuCaGaAl_2SiO_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체 및 $LuAG:Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, x가 각각 0.02 (●), 0.04 (■), 0.06 (◆), 0.08 (▲), 및 0.10 (▼) 일 때, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ 형광체의 CIE 좌표를 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타

낸 것이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, x가 각각 0.02 (●), 0.04 (■), 0.06 (◆), 0.08 (▲), 0.10 (▼), 및 0.12 (◀) 일 때, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ 형광체의 CIE 좌표를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0024] 본원 명세서 전체에서, "형광체(phosphor)"는 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 자체 물질이 가지는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지를 발광하는 물질을 의미하는 것으로서, 일반적인 무기물 형광체는 모체(host lattice)와 적절한 위치에 불순물이 혼입된 활성체(activator)로 구성되며, 상기 활성체는 발광 과정에 관여하는 에너지 준위를 결정함으로써 발광 색을 결정하는 역할을 한다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, "가넷 구조(garnet structure)"는 일반적으로 $X_3Y_2Z_3O_{12}$의 구조식으로서 구성되어 있는 구조를 의미하는 것으로서, 여기서 X는 정십이면체 자리(dodecahedral site), Y는 정팔면체 자리(octahedral site), Z는 정사면체 자리(tetrahedral site)이다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~ 를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.

[0032] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0034] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷 구조 산화물 형광체를 제공한다:

[0035] [화학식 1]

[0036] $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$;

[0037] 상기 화학식 1에 있어서,

[0038] Ln은 Ce, Eu,Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 등의 희토류 원소이고,

[0039] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조 산화물 형광체는 입방정계 가넷 결정 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조는 일반적으로 $X_3Y_2Z_3O_{12}$의 구조식으로서 구성되어 있는 구조를 의미하는 것으로서 [여기서, X는 정십이면체 자리(dodecahedral site), Y는 정팔면체 자리(octahedral site), Z는 정사면체 자리(tetrahedral site)임], 예를 들어, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 가넷 구조를 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조 산화물 형광체는 황색, 적색, 녹색, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 발광을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 희토류 금속 이온인 Ce^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Ho^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+}, 또는 Yb^{3+} 등의 종류에 따라, 각각 황색, 적색, 또는 녹색으로 발광할 수 있으며, 이들의 조합으로 백색광을 구현할 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 따른 가넷 구조 산화물 형광체는, 고발광 강도, 고색순도, 및 고휘도 등을 가지기 때문에, LED, 특히 WLED 등 다양한 디스플레이용 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.

[0045] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method, 고상법)에 의해 수행되며, 하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷 구조 산화물 형광체의 제조 방법을 제공한다:

[0046] [화학식 1]

[0047] $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn^{3+}$;

[0048] 상기 화학식 1에 있어서,

[0049] Ln은 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 등의 희토류 원소이고,

[0050] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.

[0051] 본원의 제 2측면에 따른 가넷 구조 산화물 형광체의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, Y, Lu, Ca, Ga, Al, Si, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Ce, Eu, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 등의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 약 100℃ 내지 약 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및 상기 하소된 분말을 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 어닐링하여 가넷 구조 형광체를 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, 세라믹 제조 방법 중 가장 보편적인 방법으로서, 상기 고상법에 의해 상기 가넷 구조 산화물 형광체를 쉽고, 경제적으로 대량 생산할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소하는 단계는 유기물과 같은 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있으며, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 1,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 1,000℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 600℃, 약 100℃ 내지 약 400℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 1,000℃, 약 200℃ 내지 약 800℃, 약 200℃ 내지 약 600℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 1,000℃, 약 400℃ 내지 약 800℃, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 또는 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 800℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소된 후 융제(flux) 추가가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소된 후 소량의 융제가 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 융제는 어닐링 온도보다 낮은 융점을 가지는 액상 형태일 수 있으며, 반응물 간의 전달자 역할을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 융제는 최종 생성물에 잔존하지 않으며, 생성물의 결정 성장을 촉진시키는 것

일 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 융제는 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 할로겐 화합물일 수 있으며, 예를 들어, K_2CO_3일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 융제로 인하여 열처리 온도가 낮아질 수 있으며, 그에 따라 형광체의 생성 비용이 감소하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링 온도가 약 2,000℃를 초과하는 경우에는 응집이 심해지며, 상기 어닐링 온도가 약 1,000℃ 미만일 경우 단사정계 결정 구조를 가질 수 있으므로, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,200℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,400℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,600℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,600℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,800℃ 내지 약 2,000℃, 또는 약 1,500℃ 내지 약 1,700℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 세라믹 결정을 합성하는 공정으로서, 상기 어닐링을 통해 활성체가 모체 격자에 들어갈 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조 산화물 형광체는 상기 어닐링을 통해 입방정계 결정 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0067] **[실시예]**

[0068] **가넷 구조 산화물 형광체의 제조**

[0069] $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xLn$ ($0 \leq x \leq 0.5$, Ln = Ce^{3+}, Eu^{3+}, 또는 Tb^{3+}) 형광체는 고상법 공정을 통해 제조되었다. 상기 공정에서 사용된 출발 물질은 다음과 같다: Y_2O_3 (High Purity Chemical, 99.99%), Lu_2O_3 (Chinalco Rare Earth Co. Ltd., 99.995%), $CaCO_3$ (High Purity Chemical, 99%), Ga_2O_3 (High Purity Chemical, 99.9%), a-Al_2O_3 (High Purity Chemical, 99.99%), SiO_2 (High Purity Chemical, 99.9%), La_2O_3 (High Purity Chemical, 99.99%), $ZrO(NO_3)_2$ (High Purity Chemical, 98%), Li_2CO_3 (High Purity Chemical, 99%), Na_2CO_3 (High Purity Chemical, 99%), K_2CO_3 (High Purity Chemical, 99%), $(NH_4)_2HPO_4$ (Samchun Chemical, 99%). CeO_2 (High Purity Chemical, 99.99%), Eu_2O_3 (High Purity Chemical, 99.9%), and Tb_4O_7 (High Purity Chemical, 99%).

[0070] 먼저, Y_2O_3, Lu_2O_3, $CaCO_3$, Ga_2O_3, a-Al_2O_3, SiO_2, CeO_2, Eu_2O_3, 및 Tb_4O_7 이 칭량되었으며, 상기 칭량된 분말은 아세톤 (5 mL)과 혼합되었고, 상기 혼합물이 막자와 모르타르를 사용하여 30 분 동안 균질하게 혼합되었다. 상기 혼합된 분말은 알루미나 도가니로 옮겨져 800℃에서 4 시간 동안 하소되었다. 소량의 K_2CO_3 플럭스(5 중량%)가 상기 하소된 분말에 첨가 되었다. 상기 생성된 분말은 1,600℃에서 5 시간 동안 어닐링되었다.

[0072] **가넷 구조 산화물 형광체의 특성 분석**

[0073] 상기 제조된 가넷 구조 산화물 형광체의 결정 구조는 Cu Kα 선 (α=1.5406 Å)을 이용한 X-선 회절분석기 (XRD; Rigaku RINT2000, Japan)를 사용하여 분석되었다. 상기 형광체의 PL 스펙트럼은 제논 램프가 장착된 분

광 형광 측정기 (FS-2, Scinco Co., Korea)를 사용하여 수득되었다. 모든 발광 스펙트럼은 동일한 양의 제조된 형광체를 사용하여 얻어지며 동일한 조건 하에서 기록되었다. CIE 계산기를 사용하여 관찰된 발광 스펙트럼으로부터 CIE (Commission Internationale de l' Eclairage) 색도 좌표 (x, y)가 계산되었다. 또한, CIE 좌표 (x, y) 데이터를 사용하여 상관 색온도 (CCT)와 색 순도가 계산되었다.

[0075] **호스트 물질로서 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$의 선택**

[0076] 본원에서, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$가 호스트 물질로서 선택되고 Ce^{3+}, Eu^{3+} 또는 Tb^{3+}가 도핑된 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체의 구조 및 PL 특성이 연구되었다.

[0078] **실시예 1: $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ (0=*x*=0.12) 형광체**

[0079] 도 1은, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$에 금속 이온으로서 Tb^{3+}를 도핑한, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ ($0 \le x \le 0.12$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸다. YAG의 표준 JCPDS No. 33-0040와 일치하는 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$형광체는, 입방 가넷계 구조 및 $Ia\bar{3}d$ 공간 그룹을 형성한다. 도 1의 XRD 패턴에서, 약한 피크들은 $Ca_2Ga_2SiO_7$ (JCPDS No. 74-1608), $CaAl_2Si_2O_7$ (JCPDS No. 74-1607), 및 $YAlO_3$ (JCPDS No. 28-0037)에 해당한다. 도핑된 Tb^{3+} 이온은 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$의 결정 구조에 큰 영향을 미치지 않는다.

[0080] 545 nm에서 모니터링된 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ ($0.02 \le x \le 0.12$) 형광체의 여기 스펙트럼은, Tb^{3+} 이온의 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 전이에 기인한 234 nm, 272 nm 및 320 nm에서 3 개의 넓은 밴드를 나타냈다(도 2). 356 nm, 374 nm, 380 nm 및 489 nm에서 관찰된 약한 피크는, 상기 Tb^{3+} 이온이 $^7F_6$ 기저 상태에서 $^5D_2$, $^5L_{10}$, $^5D_3$ 및 $^5D_4$ 여기 상태로 각각 전이하는 것과 일치하였다. Tb^{3+} 이온의 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 전이는 동등하게 허용되어 $4f^8 \rightarrow 4f^8$ 전이보다 강한 강도를 갖는다. 상기 Tb^{3+}의 농도가 증가함에 따라, 여기 프로파일은 이들의 여기 강도를 제외하고는 큰 차이가 없었다. 상기 여기 강도는 x = 10 mol%까지 Tb^{3+} 이온을 도핑함으로써 점진적으로 증가하며, 상기 Tb^{3+} 이온의 농도가 더욱 증가함에 따라 감소함을 확인할 수 있었다.

[0081] 272 nm 여기 하에서의 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ ($0.02 \le x \le 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 384 nm, 418 nm, 438 nm, 470 nm에서 관찰된 피크는 Tb^{3+}의 $^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 6-3) 전이에 기인하며, 489 nm, 545 nm, 592 nm, 및 625 nm에서 관찰된 피크는 Tb^{3+}의 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 6-3) 전이에 기인한다. Tb^{3+} 농도가 10 mol%로 증가함에 따라, $^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ 전이에 의해 야기된 피크의 강도가 감소하였다. 이러한 현상은 교차 이완 (cross relaxation) 때문이다. $^5D_3$ 및 $^5D_4$ (5915 cm^{-1}) 사이의 에너지 차이는 $^7F_6$ 및 $^7F_0$ (6000 cm^{-1}) 사이의 에너지 차이와 유사하기 때문에, 여기 에너지는 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3$ 준위에서 Tb^{3+}과 인접한 기저 상태로 전이될 수 있다. 상기 교차 이완 현상은 다음과 같은 방정식 (1)에 의해 설명될 수 있다:

[0082] $$Tb^{3+}(^5D_3) + Tb^{3+}(^7F_6) \rightarrow Tb^{3+}(^5D_4) + Tb^{3+}(^7F_0) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

[0083] 가능한 교차-이완 메커니즘을 설명하는 개략적인 에너지 준위는 도 4에 나타나 있다. 272 nm 여기 하에서, Tb^{3+} 이온은 기저 상태에서 5d 여기 상태로 여기된 후 (과정 1), 상기 5d 여기 상태에서 $^5D_3$ 준위로 비-방사성으로 이완된다. Tb^{3+} 이온은 $^5D_3$ 준위에서 ^7F_j (j = 6-3) 기저 상태로의 방사성 전이로 인해 청색을 발광한다 (과정

2). 또한, 상기 $^5D_3$ 준위의 전자는 $^5D_4$ 준위에서 비-방사성으로 도달 할 수 있고 (과정 3), 상기 $^5D_4$ 준위로부터 ^7F_j (j = 6-3) 기저 상태로의 방사 전이가 가능하며 (과정 4), 이는 녹색 발광에 해당한다. Tb^{3+} 이온이 서로 가깝게 위치할 때, $^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$와 $^7F_6 \rightarrow {}^7F_0$ 사이의 작은 에너지 차이로 인해 공명 조건이 충족 될 수 있다. $^5D_3$ 및 $^5D_4$ (5915 cm^{-1}) 사이의 에너지 차이는 $^7F_6$ 및 $^7F_0$ (6000 cm^{-1}) 사이의 에너지 차이와 유사하다. 충분히 높은 Tb^{3+} 농도에서, 인접한 Tb^{3+} 이온은 서로 작용하기 시작한다. 상기 교차 이완은 하나의 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3$ 준위로부터, 인접한 Tb^{3+} 이온의 기저 상태로의 에너지 전달 때문에 발생한다. Tb^{3+} 농도가 증가함에 따라, 교차-이완은 $^5D_4$ 준위에서 ^7F_j (j = 6-3) 기저 준위로의 전자 전이 확률을 증가시켜 녹색의 발광 강도를 증가시킨다. Tb^{3+} 농도가 10 mol %까지 증가함에 따라, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 6-3) 전이의 강도가 증가한 뒤 그 이상의 Tb^{3+} 농도에서 농도 소멸로 인해 발광 강도가 감소하게 된다.

[0084] 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 CIE 색도 다이어그램을 도 5에 나타내었다. 상기 CIE 다이어그램에서, x 좌표와 y 좌표의 값은 Tb^{3+} 농도가 증가함에 따라 증가한다. 또한, CIE 좌표 (x, y)로부터 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체의 CCT 및 색 순도를 계산하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0085]

	CIE coordinate (*x*, *y*)		CCT (K)	Color purity (%)
	x	y		
x = 0.02	0.256	0.338	9893	23.1
x = 0.04	0.294	0.447	6590	17.9
x = 0.06	0.314	0.503	5915	28.5
x = 0.08	0.320	0.522	5764	32.9
x = 0.10	0.325	0.536	5653	35.9
x = 0.12	0.327	0.543	5611	37.1

[0087] **실시예 2: $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ (0=*x*=0.1) 형광체**

[0088] 도 6은, 상이한 농도의 Ce^{3+}을 도핑한, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴은 YAG의 JCPDS No. 33-0040의 패턴과 일치하였다. 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ 형광체는 입방 결정 구조와 $Ia\bar{3}d$ 공간 그룹을 가지고 있다. 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 XRD 패턴은, 도핑되지 않은 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체의 패턴과 유사하였으며, 이것은 Ce^{3+}가 $Y_2LuCaGaAl_2SiO_{12}$의 결정 구조에 영향을 미치지 않는다는 것을 나타낸다. $Ca_2Ga_2SiO_7$ (JCPDS No. 74-1608), $CaAl_2Si_2O_7$ (JCPDS No. 74-1607), 및 $YAlO_3$ (JCPDS No. 28-0037) 상이 2Θ = 31.04°, 31.38° 및 32.02°에서 소량 검출되고 있다.

[0089] 도 7은, 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 200 nm 내지 490

nm 범위의 여기 스펙트럼은, 348 nm 와 435 nm에서 두 개의 넓은 밴드를 보여주고 있다. 상기 밴드들은 Ce^{3+} 이온이 $4f^1$ ($^2F_{5/2}$) 기저 상태에서 5d 여기 상태 ($^2D_{5/2}$ 및 $^2D_{3/2}$)로 전이하기 때문에 존재한다. 435 nm에서 가장 강한 밴드는 청색 LED 칩의 발광 파장과 일치하였으며, 이것은 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체가 청색 LED 칩에 의해 효과적으로 여기될 수 있음을 나타낸다. 상기 Ce^{3+} 농도가 6 mol%까지 증가함에 따라 여기 강도는 증가하였으며, 그 이상으로 농도가 증가함에 따라 여기 강도가 감소하였다.

[0090] 435 nm 여기 하에 수득된 발광 스펙트럼은, 505 nm에서 최대값을 갖는 넓은 비대칭 밴드를 나타냈으며, 이것은 녹색 발광에 해당한다[도 8(a)]. 상기 녹색 발광은 Ce^{3+} 이온이 5d 여기 상태에서 4f ($^2F_{5/2}$ 및 $^2F_{7/2}$) 기저 상태로 전이하기 때문이다. 상기 넓은 비대칭 영역은 도 8(b)에 나타낸 것과 같이, 499 nm 및 538 nm에서 최대값을 갖는 두 개의 가우시안 대역으로 디콘볼루션될 수 있다. 도 8(a)에 나타낸 바와 같이, 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 발광 강도는 Ce^{3+} 농도가 6 mol%까지 증가함에 따라 증가하였으며, 그 이상으로 증가할 경우 농도 소광 효과에 의해 발광 강도가 감소하였다. 또한, 505 nm에서의 $Y_{1.94}LuCaGaAl_2SiO_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 강도와 상용 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (LuAG : Ce) 형광체의 발광 강도를 비교하기 위해 이들 강도를 도 8(c)에 나타내었다. 상기 505 nm에서의 $Y_{1.94}LuCaGaAl_2SiO_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 강도는 상용 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체의 발광 강도보다 71% 더 낮았다.

[0091] CIE 좌표 (x, y)는 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 발광 색상과 순도를 결정하는 데 유용하다. 수득된 발광 데이터로부터 CIE 색도 좌표 (x, y)를 산출하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 모든 CIE 좌표 (x, y)는 녹색 영역 내에 있었다. Ce^{3+} 이온 농도가 2 mol%에서 10 mol%로 증가하면, CIE 좌표 (x, y)는 (0.285, 0.544)에서 (0.290, 0.550)로 변화하였다. 또한, 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.1$) 형광체의 CCT 및 색 순도는 CIE 좌표 (x, y)를 사용하여 계산되었으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0092]

	CIE coordinate (*x*, *y*)		CCT (K)	Color purity (%)
	x	y		
***x* = 0.02**	**0.285**	**0.544**	**6478**	**33.4**
***x* = 0.04**	**0.283**	**0.543**	**6524**	**33.3**
***x* = 0.06**	**0.277**	**0.540**	**6668**	**32.5**
***x* = 0.08**	**0.289**	**0.548**	**6298**	**34.8**
***x* = 0.10**	**0.290**	**0.550**	**6354**	**35.1**

[0094] **실시예 3: $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체**

[0095] 다음으로, $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$에 금속 이온으로서 Eu^{3+}를 도핑한, 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 XRD 패턴을 도 10에 나타내었다. 모든 회절 피크는 YAG의 JCPDS No. 33-0040과 일치하였으며, 이것은 제조한 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$가 입방 결정 구조와 $Ia\bar{3}d$ 공간 그룹을 가지고 있음을 의미한다. 상기 도핑된 Eu^{3+}

이온은 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 결정 구조에 영향을 미치지 않았다.

[0096] 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 11에 나타내었다. 여기 스펙트럼은 200 nm 내지 350 nm에서 넓은 밴드를 나타냈으며, 이것은 O^{2-}에서 Eu^{3+} 로의 전자 이동 때문이다. 상기 밴드 위치는 Eu^{3+} 농도가 증가함에 따라 더 긴 파장쪽으로 약간 이동하였다. 이것은 Eu^{3+} 및 O^{2-} 사이의 결합 길이의 증가 때문이다. 발광 스펙트럼은 300 nm 내지 550 nm 범위에서 몇 개의 날카로운 피크를 보여주고 있으며, 이것은 Eu^{3+} 이온의 4f-4f 전이 때문이다. 322 nm, 365 nm, 384 nm, 397 nm, 417 nm, 467 nm, 및 530 nm에서의 날카로운 피크는 각각 Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow {}^5H_5$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$, $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 전이 때문이다. $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ 전이 때문에 395 nm에 가장 강한 피크가 있으며, 상기 피크는 근자외선 LED 칩의 발광 파장과 일치하였다. 이러한 결과는 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체가 백색 LED 용 근자외선 적색 형광체로 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0097] 도 12는, 397 nm 여기 하에 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu^{3+} 이온의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j = 1 내지 4) 전이 때문에 593 nm, 611 nm, 650 nm 및 710 nm에서 발광 피크가 관찰되었다. 593 nm에서 가장 강한 발광 피크는 황색광 발광에 해당하며, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이로 인한 것이다. Judd-Ofelt 이론에 따르면, 자기 쌍극자 전이 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)가 허용되며, 전기 쌍극자 전이 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)는 금지된다. 따라서, 상기 발광 스펙트럼은 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이보다는 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의해 우세하게 된다. 상기 Eu^{3+} 농도가 증가함에 따라, 발광 강도는 10 mol%까지 증가한 후, Eu^{3+} 농도가 그 이상으로 증가하면 농도 소광으로 인해 발광 강도가 감소하였다. 상기 농도 소광은 인접한 Eu^{3+} 이온 사이의 비방사 에너지 전달과 관련이 있다. 상기 Eu^{3+} 이온의 도핑 농도가 증가함에 따라, 인접한 Eu^{3+} 이온 사이의 평균 거리는 감소하고, Eu^{3+} 농도가 임계 농도를 초과하면, 비방사적 이완이 일어나며, 그에 따라 발광 강도가 감소된다.

[0098] 도 13은, 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 CIE 색도를 나타낸 것이다. 계산된 CIE, CCT, ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 값 및 색 순도를 표 2에 나타내었다. 모든 CIE 좌표 (x, y)는 황색-적색 영역 내에 있다. Eu^{3+} 농도가 2 mol%에서 10 mol%로 증가할 때 x및 y 좌표의 값이 변화하였으며, CCT 값은 1750K에서 1896K로 증가하였다. Eu^{3+} 농도가 2 mol%에서 10 mol%로 증가함에 따라 색 순도 값이 76.6%에서 82.5%로 증가하였다. $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 및 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이는 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼에서 Eu^{3+} 이온 주위의 환경을 나타내기 때문에 중요하다. Eu^{3+} 이온 주변의 결정 전계 강도는 전기 쌍극자 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 영향을 미친다. 반면, 자기 쌍극자 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이는 Eu^{3+} 이온 주변의 결정 전계 강도에 의해 거의 영향을 받지 않는다. 상기 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}:xEu^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 경우, ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 및 ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)에 의한 발광 강도의 적분값 비율, 즉, ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) 값이 계산되었다. 계산된 비율을 표 3에 나타내었으며, 그 비율은 0.85 내지 0.96 이었다.

표 3

[0099]

	CIE coordinate (*x*, *y*)		CCT (K)	$(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$ / $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$	Color purity (%)
	x	y			
x = 0.02	0.609	0.388	1750	0.91	76.6
x = 0.04	0.615	0.383	1793	0.96	78.5
x = 0.06	0.621	0.377	1862	0.94	80.5
x = 0.08	0.623	0.375	1890	0.96	81.6
x = 0.10	0.624	0.375	1896	0.94	82.5
x = 0.12	0.619	0.379	1836	0.85	80.0

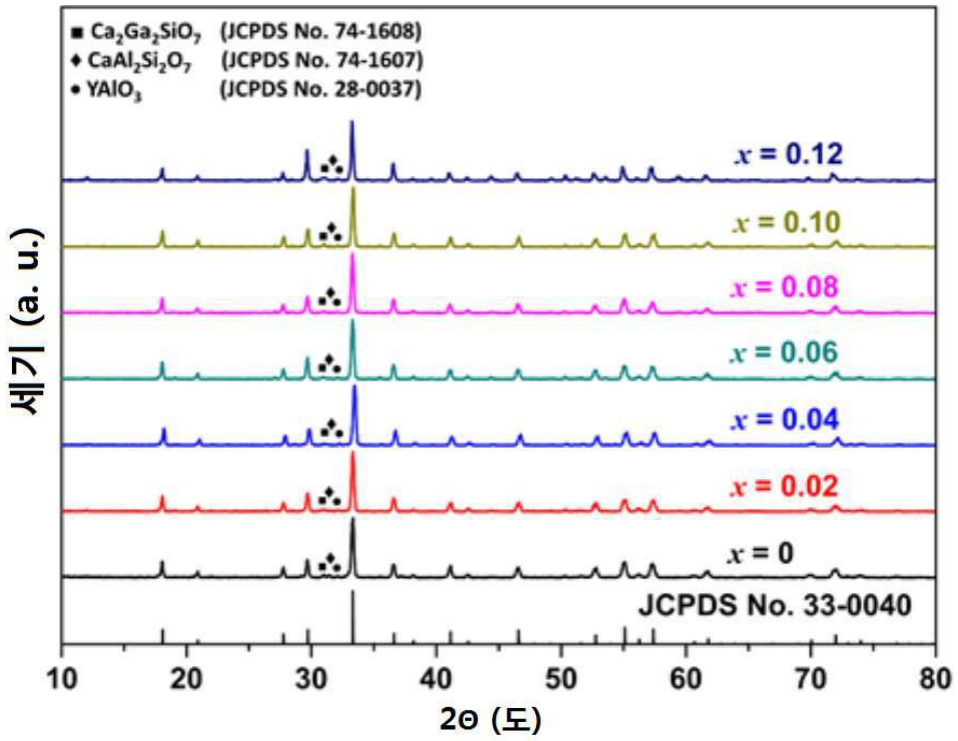
[0101] 본 실시예에서, 희토류 금속 이온(Ce^{3+}, Eu^{3+} 또는 Tb^{3+})이 도핑된 신규 가넷계 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$ 형광체가 고상법에 의해 제조되었다. Ce^{3+}, Eu^{3+} 또는 Tb^{3+}가 도핑된 $Y_{2-x}LuCaGaAl_2SiO_{12}$형광체의 결정 구조 및 PL 특성이 처음으로 연구되었다. 상기 신규 가넷 구조 산화물 형광체는 Ce^{3+}, Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이온을 첨가하여 각각 황색, 적색, 또는 녹색을 발광하며, 백색 LED에 응용될 수 있는 유망한 형광체이다.

[0103] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

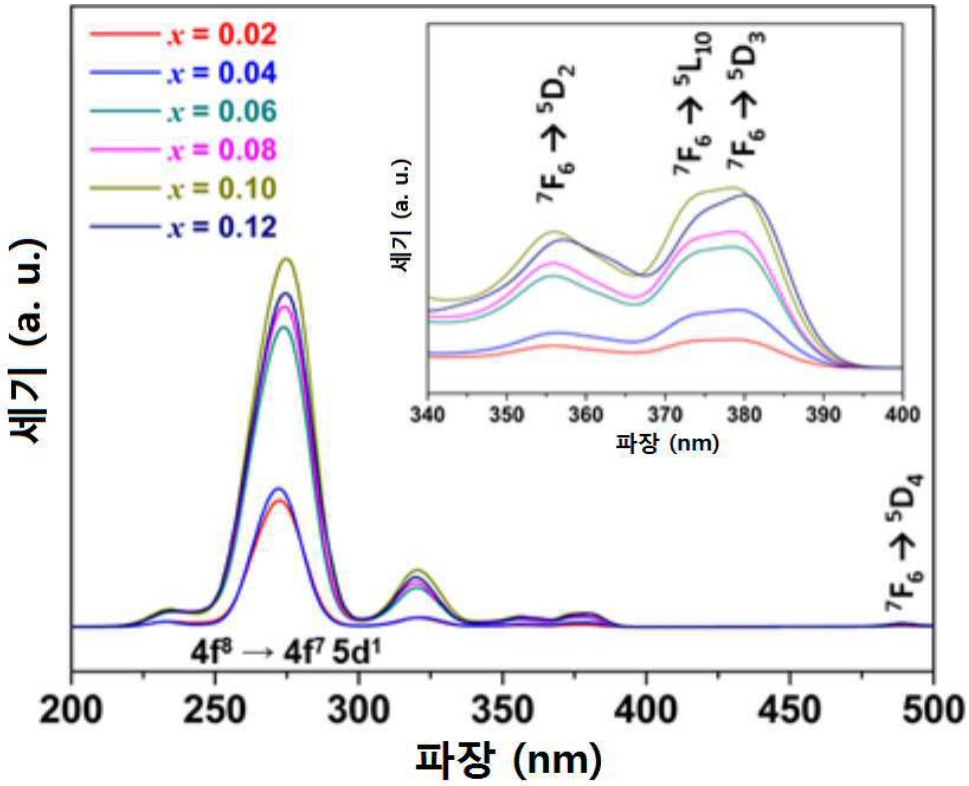
[0104] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

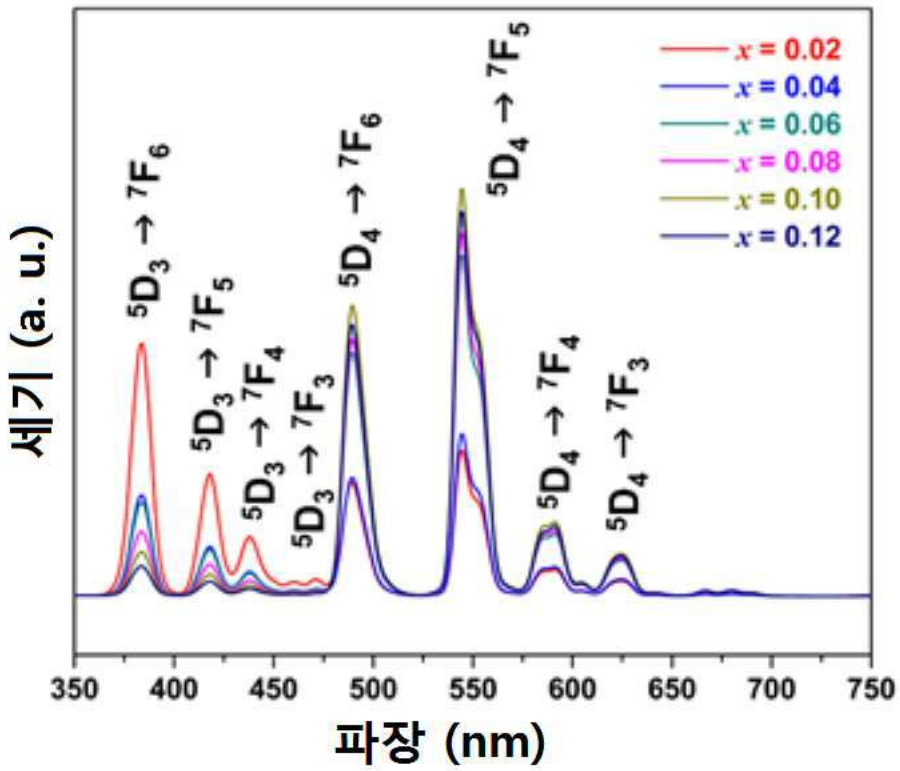
도면1


■ $Ca_2Ga_2SiO_7$ (JCPDS No. 74-1608)
♦ $CaAl_2Si_2O_7$ (JCPDS No. 74-1607)
• $YAlO_3$ (JCPDS No. 28-0037)
x = 0.12
x = 0.10
x = 0.08
x = 0.06
x = 0.04
x = 0.02
x = 0
JCPDS No. 33-0040
세기 (a. u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2Θ (도)

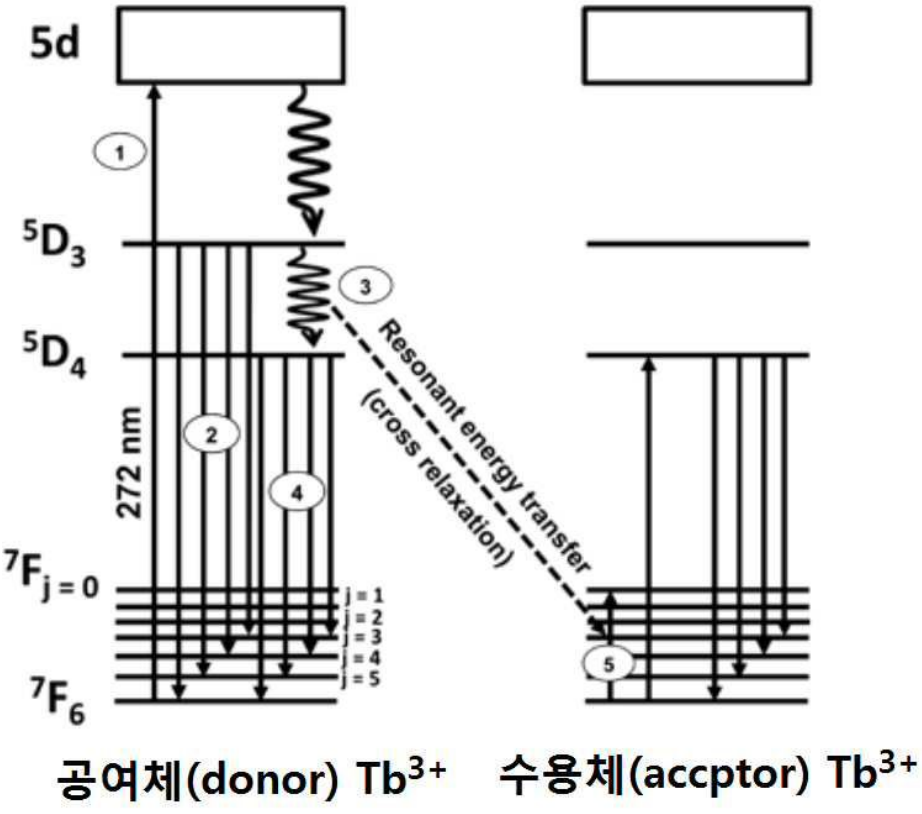
도면2


x = 0.02
x = 0.04
x = 0.06
x = 0.08
x = 0.10
x = 0.12
세기 (a. u.)
$^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$
$^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$
$^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$
340 350 360 370 380 390 400
파장 (nm)
$^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$
$4f^8 \rightarrow 4f^7\,5d^1$
200 250 300 350 400 450 500
파장 (nm)

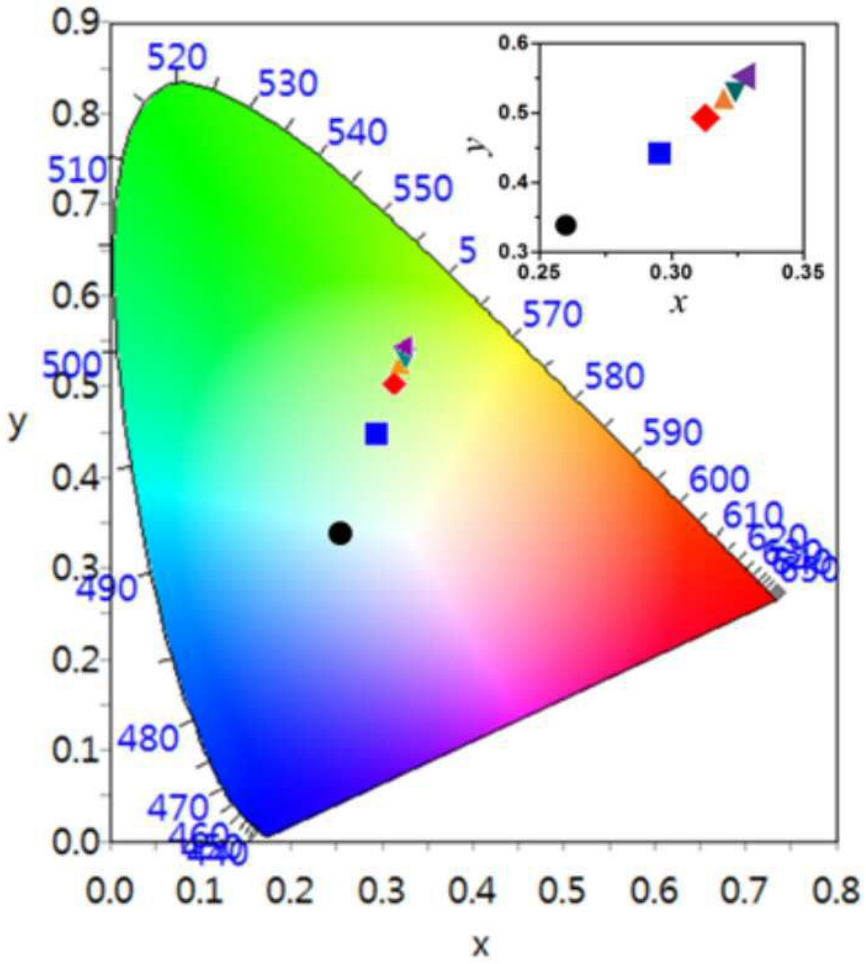
도면3


x = 0.02
x = 0.04
x = 0.06
x = 0.08
x = 0.10
x = 0.12
5D3 → 7F6
5D3 → 7F5
5D3 → 7F4
5D3 → 7F3
5D4 → 7F6
5D4 → 7F5
5D4 → 7F4
5D4 → 7F3
세기 (a. u.)
350 400 450 500 550 600 650 700 750
파장 (nm)

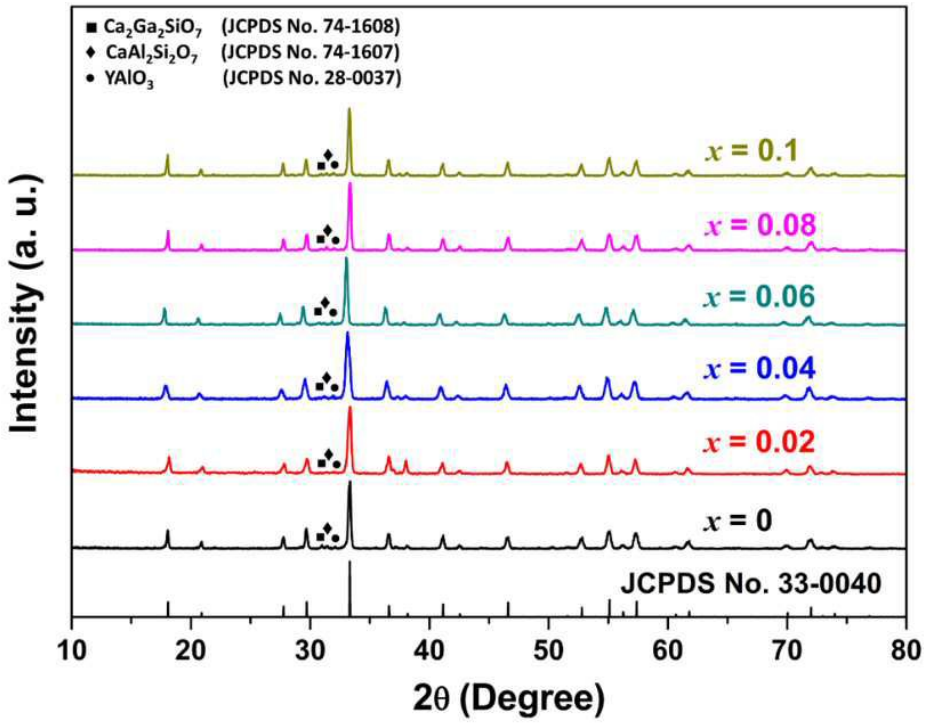
도면4


5d
5D3
5D4
7Fj = 0
7F6
272 nm
Resonant energy transfer
(cross relaxation)
1
2
3
4
5
공여체(donor) Tb3+
수용체(accptor) Tb3+

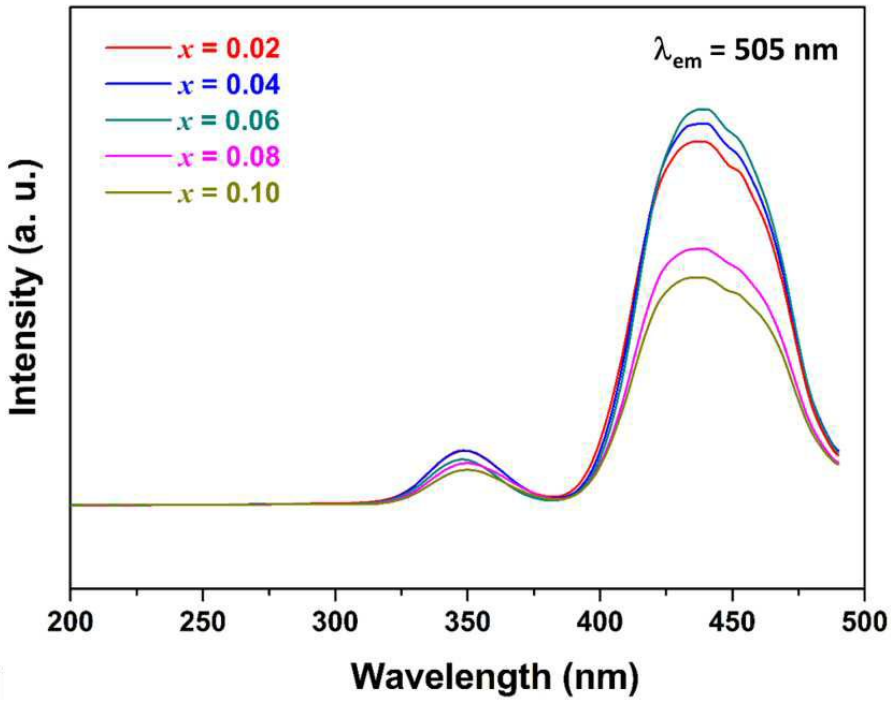
도면5


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
y
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8
x
520
530
540
550
570
580
590
600
610
510
500
490
480
470
0.6
0.5
0.4
0.3
y
0.25 0.30 0.35
x

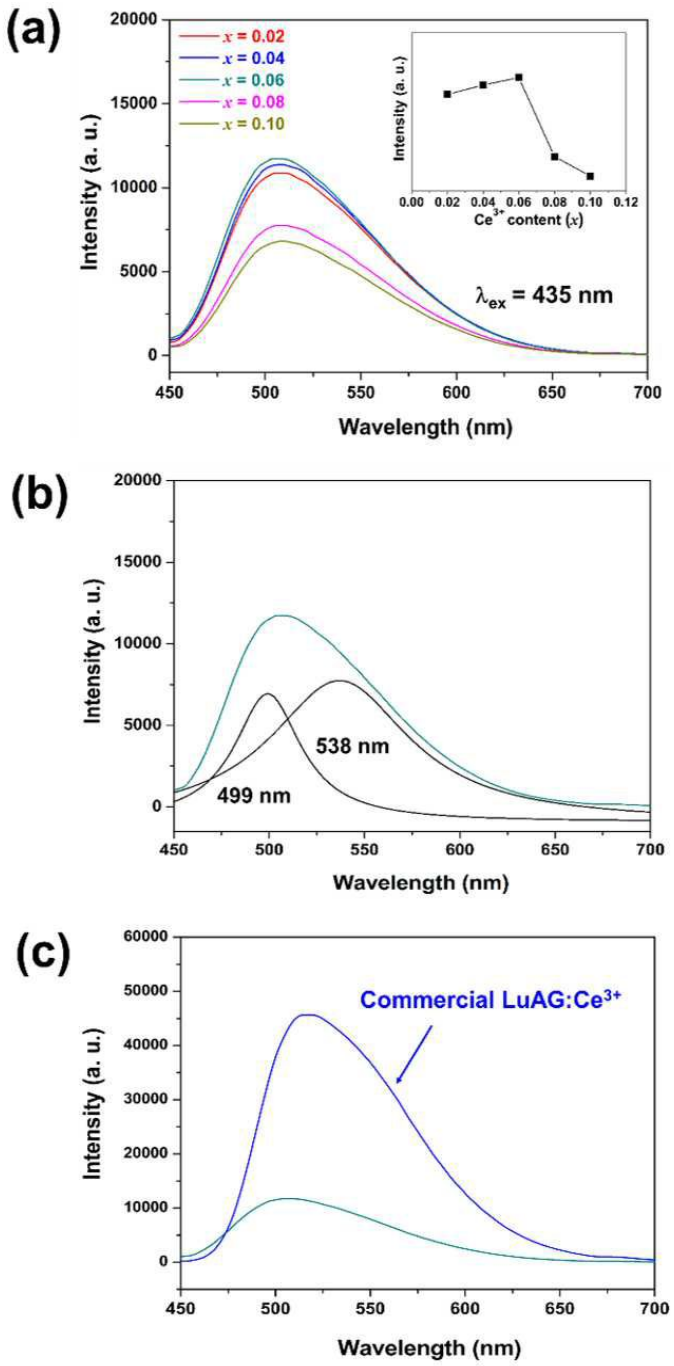
도면6


■ $Ca_2Ga_2SiO_7$ (JCPDS No. 74-1608)
♦ $CaAl_2Si_2O_7$ (JCPDS No. 74-1607)
● $YAlO_3$ (JCPDS No. 28-0037)
x = 0.1
x = 0.08
x = 0.06
x = 0.04
x = 0.02
x = 0
JCPDS No. 33-0040
Intensity (a. u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ (Degree)

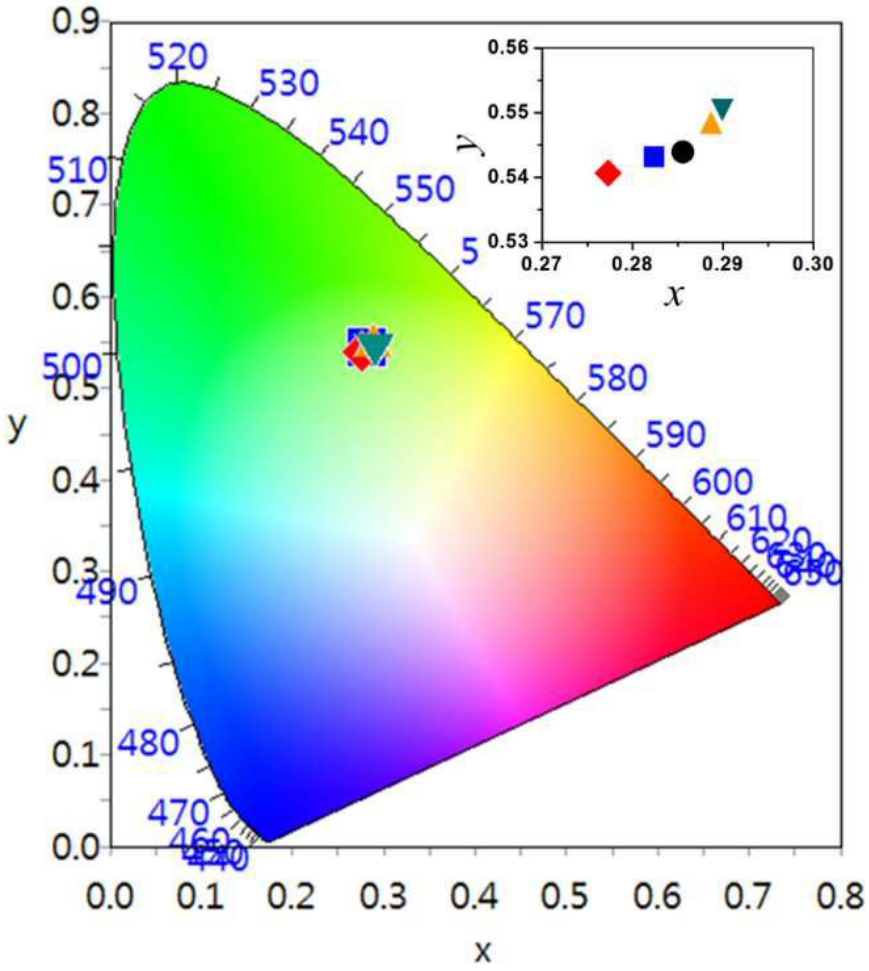
도면7


x = 0.02
x = 0.04
x = 0.06
x = 0.08
x = 0.10
λem = 505 nm
Intensity (a. u.)
200
250
300
350
400
450
500
Wavelength (nm)

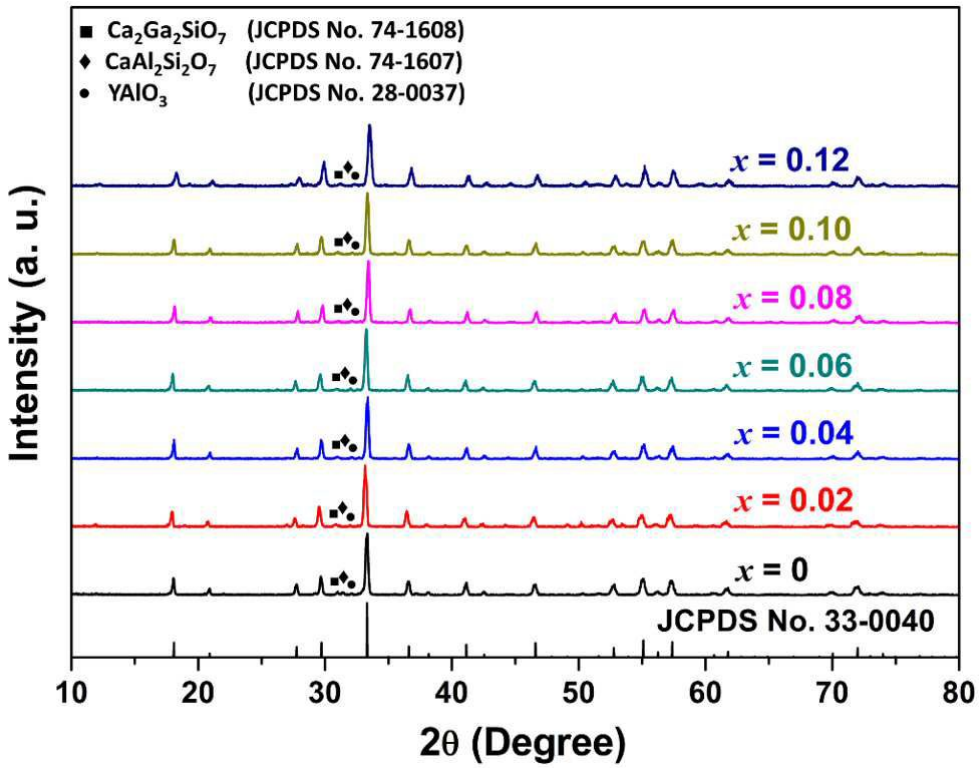
도면8


(a)
x = 0.02
x = 0.04
x = 0.06
x = 0.08
x = 0.10
Intensity (a. u.)
Ce3+ content (x)
λex = 435 nm
Wavelength (nm)
(b)
538 nm
499 nm
Intensity (a. u.)
Wavelength (nm)
(c)
Commercial LuAG:Ce3+
Intensity (a. u.)
Wavelength (nm)

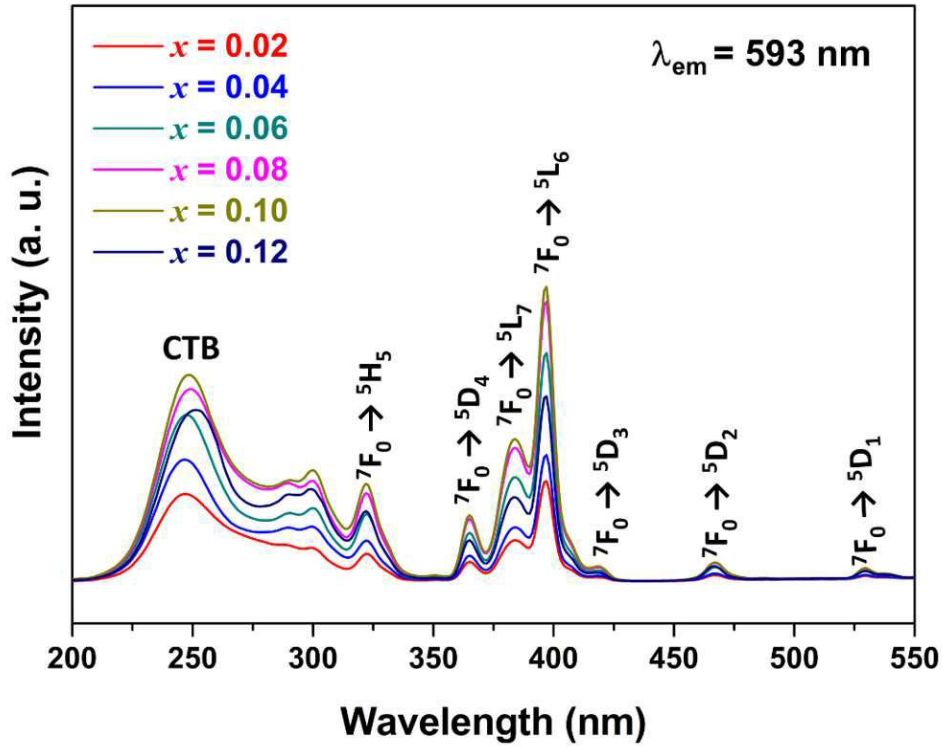
도면9


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
y
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8
x
520
530
540
550
570
580
590
600
610
510
500
490
480
470
0.56
0.55
0.54
0.53
y
0.27 0.28 0.29 0.30
x

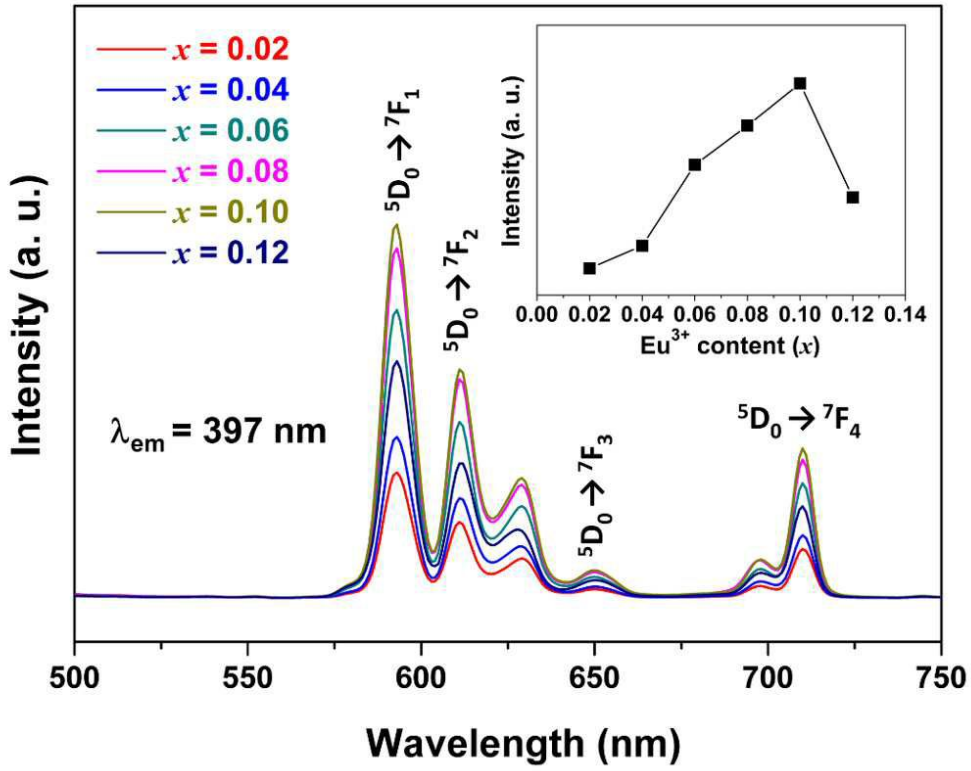
도면10


■ $Ca_2Ga_2SiO_7$ (JCPDS No. 74-1608)
♦ $CaAl_2Si_2O_7$ (JCPDS No. 74-1607)
• $YAlO_3$ (JCPDS No. 28-0037)
x = 0.12
x = 0.10
x = 0.08
x = 0.06
x = 0.04
x = 0.02
x = 0
JCPDS No. 33-0040
Intensity (a. u.)
10 20 30 40 50 60 70 80
2θ (Degree)

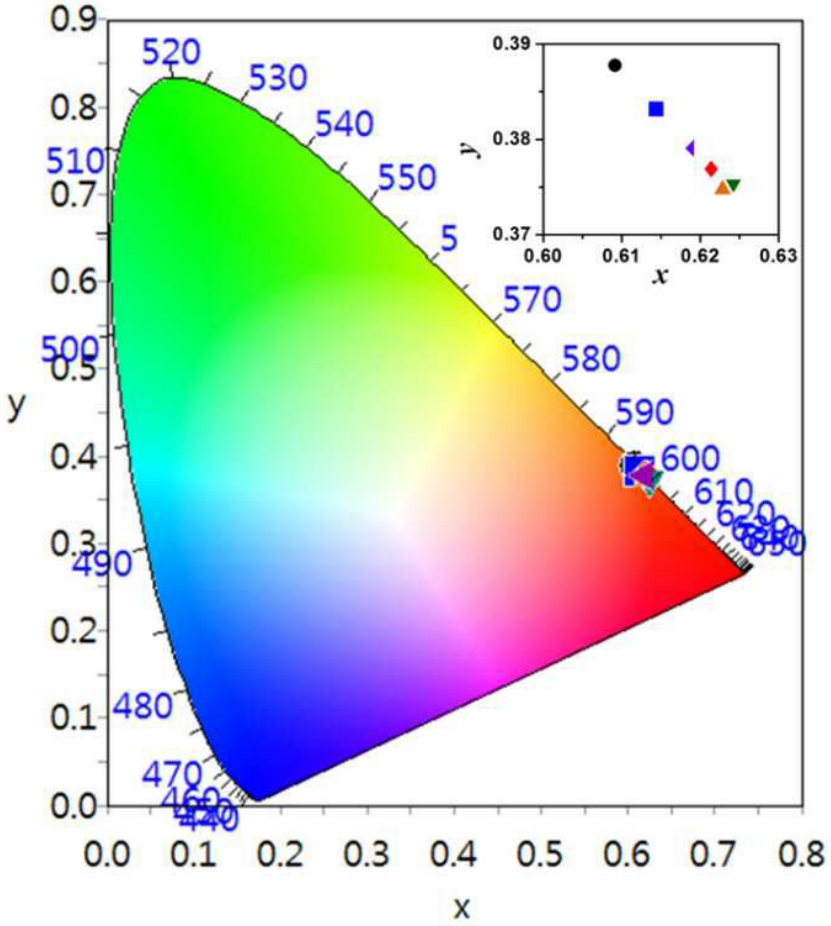
도면11


x = 0.02
x = 0.04
x = 0.06
x = 0.08
x = 0.10
x = 0.12
λ_{em} = 593 nm
CTB
$^7F_0 \rightarrow {}^5H_5$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$
$^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
$^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$
Intensity (a. u.)
200 250 300 350 400 450 500 550
Wavelength (nm)

도면12


x = 0.02
x = 0.04
x = 0.06
x = 0.08
x = 0.10
x = 0.12
λem = 397 nm
5D0 → 7F1
5D0 → 7F2
5D0 → 7F3
5D0 → 7F4
Intensity (a. u.)
Wavelength (nm)
500
550
600
650
700
750
Intensity (a. u.)
0.00 0.02 0.04 0.06 0.08 0.10 0.12 0.14
Eu3+ content (x)

도면13


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
y
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8
x
520
530
540
550
570
580
590
600
610
490
480
470
0.39
0.38
0.37
0.60 0.61 0.62 0.63
x
y