



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0000160  
(43) 공개일자 2020년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09K 11/77 (2006.01) B82Y 20/00 (2017.01)  
B82Y 40/00 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
C09K 11/7706 (2013.01)  
B82Y 20/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0072119  
(22) 출원일자 2018년06월22일  
심사청구일자 2018년06월22일

(71) 출원인  
김태훈  
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233, 414동  
604호(감계힐스테이트4차)  
창원대학교 산학협력단  
경상남도 창원시 의창구 창원대로 20(퇴촌동)  
한국세라믹기술원  
경상남도 진주시 소호로 101 (충무공동, 부속건물  
세라믹소재종합지원센터)  
(72) 발명자  
김태훈  
경상남도 창원시 의창구 북면 감계로 233, 414동  
604호(감계힐스테이트4차)  
하장수  
부산광역시 해운대구 재반로241번길 26(반여동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인현문

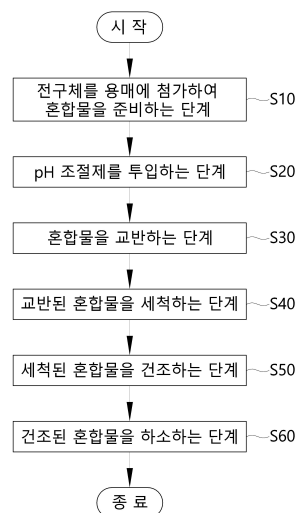
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법은  $Y(NO_3)_3$ ,  $Lu(NO_3)_3$ ,  $Al(NO_3)_3$  및  $Ce(NO_3)_3$ 를 용매에 첨가하여, 혼합물을 준비하는 단계, 상기 혼합물에 pH 조절제를 투입하는 단계, 상기 혼합물을 교반하는 단계, 상기 교반된 혼합물을 세척하는 단계, 상기 세척된 혼합물을 건조하는 단계, 및 상기 건조된 혼합물을 하소하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 40/00 (2013.01)

(72) 발명자

**이동규**

경상남도 창원시 진해구 안청로42번길 13, 3층(안골동)

**김선욱**

경상남도 진주시 대밭골로 92, 202동 2402호(충무공동, 진주혁신도시 라온프라이빗 아파트)

**손정훈**

경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호 (율하동, 율상마을모아미래도6단지)

**최연빈**

경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 삼풍로 82, 101동 208호 (삼계현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017-0323

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 창업성장기술개발과제

연구과제명 고연색성 레이저 조명 적용을 위한 산화물/질화물계 나노분말 개발

기 여 율 1/1

주관기관 유진머티리얼스

연구기간 2017.06.26 ~ 2018.06.25

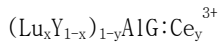
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물.

[화학식 1]



(여기서,  $x$ 는  $0 < x < 1$ 이고,  $y$ 는  $0 < y \leq 0.1$ 을 만족함)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노형광체 조성물의 평균 크기는 500 nm 이하인, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물.

#### 청구항 3

$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  및  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 을 용매에 첨가하여, 혼합물을 준비하는 단계;

상기 혼합물에 pH 조절제를 투입하는 단계;

상기 혼합물을 교반하는 단계;

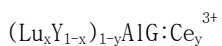
상기 교반된 혼합물을 세척하는 단계;

상기 세척된 혼합물을 건조하는 단계; 및

상기 건조된 혼합물을 하소하는 단계;를 포함하며,

하기 화학식 1로 표시되는 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

[화학식 1]



(여기서,  $x$ 는  $0 < x < 1$ 이고,  $y$ 는  $0 < y \leq 0.1$ 을 만족함)

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 용매는 증류수인, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 pH조절제는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 인, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

## 청구항 6

제3항에 있어서,

상기 pH조절제로 조절된 pH는 6 내지 9인, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

## 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 세척하는 단계에서, 세척은 2회 이상 실시되며, 최초 세척은 증류수를 이용하며, 최종 세척은 에탄올을 이용하는, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

## 청구항 8

제3항에 있어서,

상기 하소하는 단계에서, 하소온도는 1000 내지 1200℃인, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

## 청구항 9

제3항에 있어서,

상기 하소하는 단계는 아르곤+수소, 아르곤+공기, 및 아르곤 중 어느 하나의 분위기 조건에서 실시되는, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 나노형광체 조성물 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 열적 안정성이 우수한 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002]

### 배경 기술

[0003] 나노형광체는 광학적으로 활성화된 요소를 도핑한 무기물 수용체 물질로 구성된다. 대부분의 수용체들은 화학식이  $A_3B_5O_{12}$ 를 가진 가넷이다. 여기서 A와 B는 화학적 요소들이고 O는 산소이다. 다양한 가넷 그룹들 사이에서 특히 이트륨-알루미늄-가넷 (yttrium aluminum garnet, YAG)  $Y_3Al_5O_{12}$ 는 흔히 사용되는 수용체 물질 (host material)이다. 수용체 물질로 YAG를 가진 나노형광체들을 YAG 나노형광체라 한다.

[0004] 광학적 활성화된 도판트(active dopant)는 희토류(rare-earth) 물질로 희토류 산화물과 희토류 화합물들을 포함하고 있다. 대부분의 희토류 원소들은 광학적으로 활성화될 수 있다. 희토류 발광체들은 백색광 YAG 나노형광체에 사용되는 세륨(Ce), 레이저에 사용되는 네오디움(Nd), 광학 증폭기에 사용되는 에르븀(Er) 및 가시광 차단재로 사용되는 토륨(Th) 산화물 등이 있다.

[0005] 종래 YAG 나노형광체는 일반적으로 고상반응법(solid-state-reaction method)을 이용하여 금속 산화물을 혼합, 건조, 하소 및 분쇄함으로써 얻는다. 그러나, 이 공정은 시간이 많이 걸리며, 산화물을 출발 원료로 사용하기 때문에, 1600℃ 이상의 고온에서 하소하여야 한다. 또한, 여전히 불충분한 혼합 및 원료 물질의 낮은 반응성으로 인하여  $Y_4Al_2O_9$ (YAM) 및  $YAlO_3$ (YAP)와 같은 몇몇의 중간상(intermediate phases)이 쉽게 혼입될 수 있다.

[0006] 그리고, 입자들 사이의 고상 반응으로 조성물 입자 크기가 불균일하며, 장시간의 분쇄가 필요하여 오염에 의한 순도저하 및 형광 특성 저하가 발생한다. 예를 들어 YAG : Ce 나노형광체 분말을 제조할 때 산화이트륨, 산화알

루미늄, 산화세륨 등을 장시간 균일하게 혼합하고, 건조를 거쳐 1700℃ 이상에서 소성해야 한다. BaF<sub>2</sub>와 같은 용제를 첨가하더라도 열처리 온도는 1500℃ 이상이 되어야 한다. 그리고 강하게 응집된 분말을 다시 장시간 분쇄하여야 한다. 이 때 불순물의 혼입뿐만 아니라 입자 크기가 불균일하다.

[0007] 일반적으로 나노형광체 분말은 3μm 이하이고, 입자 크기가 균일하고, 구형인 특성이 요구되는 데 비해, 고상반응법에 의하면 나노형광체의 입자 크기가 균일하지 않다. 예를 들어 분포에 있어서 평균 입자 크기가 대략 5μm 일 때 전형적으로 약 1 내지 20μm의 넓은 분포 범위를 나타낸다.

[0008] 이러한 한계점을 보완하기 위하여, 나노형광체를 제조하기 위한 방법으로서, 공침법(co-precipitation method)을 이용하였다. 공침법이란 여러가지 서로 다른 이온들을 수용액 혹은 비수용액에서 동시에 침전시키는 방법을 일컫는다. 이 경우 불용성의 수산화물, 탄산염 혹은 옥살산염 등이 미세하게 혼합 분산되어 동시에 석출한다. 알콕사이드를 원료로 사용하고 가수 분해 반응을 이용한다. 공침법의 장점으로는 침전조성의 제어가 용이하고, 물리적, 기계적 혼합에 비하여 균일성이 양호한 최종생성물을 얻을 수 있으며, 비교적 미분말의 제조가 용이하고, 상당히 경제적이다.

[0009] 다양한 YAG 나노형광체 및 그 제조방법에 대한 제안이 있었으나, 외부 열처리시 열적 안정성이 우수하고, 나노 크기의 분말을 안정적으로 공급할 수 있는 방안에 대하여는 적절한 방안이 제시되고 있지 못한 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 목적은, 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명의 일 목적은, 나노크기의 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0013] 본 발명의 일 목적은, 외부 열처리시 열적안정성이 우수한 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0016] [화학식 1]

[0017]  $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_{1-y}\text{AlG}:\text{Ce}_y^{3+}$

[0018] 여기서, x는  $0 < x < 1$ 이고, y는  $0 < y \leq 0.1$ 이다.

[0019] 다른 실시예에서, 상기 나노형광체 조성물의 평균 크기는 500 nm 이하일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법은 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 및 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 용매에 첨가하여, 혼합물을 준비하는 단계; 상기 혼합물에 pH 조절제를 투입하는 단계; 상기 혼합물을 교반하는 단계; 상기 교반된 혼합물을 세척하는 단계; 상기 세척된 혼합물을 건조하는 단계; 및 상기 건조된 혼합물을 하소하는 단계;를 포함하며, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0021] [화학식 1]

[0022]  $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_{1-y}\text{AlG}:\text{Ce}_y^{3+}$

[0023] 여기서, x는  $0 < x < 1$ 이고, y는  $0 < y \leq 0.1$ 이다.

[0024] 다른 실시예에서, 상기 용매는 증류수일 수 있다.

- [0025] 다른 실시예에서, 상기 pH조절제는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 일 수 있다.
- [0026] 다른 실시예에서, 상기 pH조절제로 조절된 pH는 6 내지 9일 수 있다.
- [0027] 다른 실시예에서, 상기 세척하는 단계에서, 세척은 2회 이상 실시되며, 최초 세척은 증류수를 이용하며, 최종 세척은 에탄올을 이용할 수 있다.
- [0028] 다른 실시예에서, 상기 하소하는 단계에서, 하소온도는 1000 내지 1200℃일 수 있다.
- [0029] 다른 실시예에서, 상기 하소하는 단계는 아르곤+수소, 아르곤+공기, 및 아르곤 중 어느 하나의 분위기 조건에서 실시될 수 있다.

### 발명의 효과

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물을 제공할 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 종래의 나노형광체 조성물과 비교하여, 외부 온도변화시 열적 안정성이 우수한 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물을 제공할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 나노사이즈의 이트륨 및 루테튬을 포함하는 가넷계 나노형광체 조성물을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법에 대한 플로우 차트이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1과 비교예 1 및 2에 대하여, 초기 발광세기 대비 온도에 따른 발광세기의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 세륨의 함량과 하소시 분위기 가스 제어에 대한,  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 의 파장에 따른 발광세기의 그래프이다.
- 도 4는 pH 제어에 대한,  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 의 파장에 따른 발광세기의 그래프이다.
- 도 5는 세척조건 제어에 대한,  $\text{Y-LuAG}:\text{Ce}$ 의 파장에 따른 발광세기의 그래프이다.
- 도 6은 하소 온도조건 제어에 대한,  $\text{YAG}:\text{Ce}$  및  $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 의 파장에 따른 발광세기의 그래프이다.
- 도 7은 하소 온도조건 제어에 대한,  $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 의 XRD 분석 결과 그래프이다.
- 도 8은 하소 분위기조건 제어에 대한  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 의 파장에 따른 발광세기의 그래프이다.
- 도 9는  $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 에 대한 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 이미지이다.
- 도 10은  $\text{LuAG}:\text{Ce}$ 에 대한 투과 전자 현미경(transmission electron microscope, TEM) 이미지이다.
- 도 11은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 형광체의 외부 온도변화에 따른 피크파장의 변화를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.
- [0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0036] 이하, 본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물을 상세히 설명한다.

- [0037] 본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물은 하기 화학식 1로 표시된다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039]  $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_{1-y}\text{AlG}:\text{Ce}_y^{3+}$
- [0040] 여기서,  $x$ 는  $0 < x < 1$ 이고,  $y$ 는  $0 < y \leq 1$ 이다.
- [0041] 기본 구조는 루테튬과 이트륨이 혼합된 가넷계 나노형광체 조성물이다. 상기 가넷 구조의 나노형광체는 희토류 원소를 활성화제(activator)로 고용할 수 있다.
- [0042] 본 발명에서는, 이트륨과 루테튬의 함량을 적절히 제어하여, 본 발명이 의도하는 나노형광체의 특성을 도출할 수 있다. 특히, 이트륨과 루테튬의 함량을 적절히 제어함으로써, 나노형광체의 파장을 적절히 제어할 수 있으며, 이를 통하여, 열적 안정성을 확보할 수 있다.
- [0043] 상기  $x$ 는  $0.3 \leq x \leq 0.7$ 인 것이 바람직하다. 일례로, 루테튬과 이트륨이 1:1로 포함되는 경우,  $x$ 는 0.5가 된다.
- [0044] 본 발명에서, 상기 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체에 포함되는 희토류 원소는 당 업계에 알려진 통상적인 희토류 원소를 제한 없이 사용할 수 있다. 일례로 Ce, Mn, Pr, Eu, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 또는 이들의 1종 이상 조합일 수 있으며, 바람직하게는 Mn, Ce, Pr, Eu, 또는 이들의 1종 이상 조합, 보다 바람직하게는 Ce이다.
- [0045] 상기 활성화제 성분으로 희토류 원소를 사용하는 경우 세륨(Ce)을 단독 사용하거나, 또는 Ce과 다른 희토류 원소를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이때, Ce과 다른 희토류 원소의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않으나, 92 ~ 97 : 3 ~ 8 중량 비율일 경우, 발광효율이 더 향상될 수 있다. 다만, 본 발명의 일실시예에서는 세륨을 단독으로 이용한다.
- [0046] 세륨은 원자번호가 58번으로서 란타늄에 속하는 원소이다. 세륨의 전자배열은  $[\text{Xe}]6s24f2$ 이며, 이온화된 상태인  $\text{Ce}^{3+}$ 의 전자배열은  $[\text{Xe}]4f1$ 이며, 여기상태의  $\text{Ce}^{3+}$ 의 전자배열은  $[\text{Xe}]4f05d1$ 이다.  $\text{Ce}^{3+}$ 이온의 4f1의 기저 준위는 spin-orbital coupling에 의해  $2F5/2$ 와  $2F7/2$  두 개의 준위로 나뉜다.  $2F5/2$ 와  $2F7/2$  간 에너지 간격은 약 2,000  $\text{cm}^{-1}$ 이라고 알려져 있다. 또한  $\text{Ce}^{3+}$ 이온의 발광은 4f-5d간 전이로 일어난다. 4f-5d간 전이는 모체의 결정구조에 따라 5d1 준위의 결정장 분리 크기가 달라지기 때문에 발광 영역은 모체의 결정구조에 크게 영향을 받는다. 5d1 준위는 결정장 효과에 의해 2개 내지 5개의 준위로 분리되고, 전체 결정장 분리 (10Dq)는 15,000  $\text{cm}^{-1}$  내지 27,000  $\text{cm}^{-1}$ 에 이른다. 이때 가장 낮은 5d1로부터  $2F5/2$ 와  $2F7/2$ 의 기저 준위로 전자의 이동에 의해 발광이 일어난다.
- [0047] 여기서, 상기 세륨의 함량을 제어함으로써, 파장 쉬프트의 효과를 확보할 수 있다. 특히, 본 발명이 의도하고자 하는 나노형광체의 파장을 얻을 수 있으며, 이를 통하여, 나노형광체가 외부 열적 환경에서도 안정성을 확보할 수 있다.
- [0048] 상기  $y$ 는  $0 < y \leq 0.1$ 인 것이 바람직하다.  $y$ 가 0인 경우 세륨의 함량이 0이 되어 본 발명이 의도하는 발광이 될 수 없다. 반면에,  $y$ 가 0.1을 초과하는 경우에는, 발광 특성(발광 세기)이 급격하게 떨어질 수 있다.
- [0049] 상기 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 입자의 평균 크기는 500 nm인 것이 바람직하다.
- [0050] 이하, 본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물의 제조방법에 관하여 상세히 설명한다.
- [0051] 도 1은 본 발명의 일실시예인 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물(이하 Y-LuAlG:Ce 또는 Y-LuAG:Ce 로 표현)의 제조방법에 대한 플로우 차트이다.
- [0052] 먼저, 이트륨, 루테튬, 알루미늄 및 세륨을 포함하는 혼합물을 제조한다(S10). 상기 혼합물을 용매에 첨가하여, 혼합수용액을 제조하며, 본 발명이 의도하고자하는 나노형광체 분말을 제조하는데 있어, 나노형광체를 구성하는 여러 종류의 양이온을 포함하는 다중-양이온(multi-cation) 용액 구실을 한다.
- [0053] 다양한 화합물을 출발 물질로 이용할 수 있으나, 본 발명의 일실시예에서는  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  및  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 을 이용할 수 있다.
- [0054] 출발물질로써, 상기 혼합물 내의 이트륨, 루테튬, 알루미늄, 및 세륨의 첨가량은, 생성물질로써, 원하는 조성의 나노형광체 분말을 얻기 위해, 미리 결정되어 요구되는 양으로 포함되어야 하며, 본 발명의 일실시예에서 의도

하고자 하는 이트륨과 루테튬의 혼합비, 이트륨 및 루테튬과 세륨의 혼합비는 상기에서 설명하였다.

- [0055] 이 때, 용매는 증류수를 사용하는 것이 바람직하다. 용매로써, 증류수를 이용하는 이유는 경제성이 우수하며,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{NO}_3$  등의 불순물을 용이하게 제거할 수 있기 때문이다.
- [0056] 그리고, 상기 혼합물에 pH 조절제를 투입할 수 있다(S20). 상기 pH조절제는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 을 사용할 수 있다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 은 염기성으로써 입자의 모양이나 크기에 영향을 줄 수 있다. 그래서, 상기 pH조절제로 조절된 pH는 6 내지 9인 것이 바람직하다.
- [0057] 그리고, 상기 혼합물을 교반할 수 있다(S30). 상기 교반시, 교반기를 이용할 수 있으며, 본 발명이 의도하고자 하는 바에 따라, 적절하게 교반시 요구되는 조건을 제어할 수 있다.
- [0058] 그리고, 상기 교반된 혼합물을 세척할 수 있다(S40). 상기 세척을 실시하기 위하여, 세척액을 사용할 수 있다. 상기 세척액으로, 증류수 또는 에탄올을 이용할 수 있다. 또한, 상기 세척은 2회 이상 실시될 수 있다. 이 때, 최초 세척은 증류수를 이용하며, 최후 세척은 에탄올을 이용하는 것이 바람직하다. 이는 에탄올의 끓는 점이  $78.4^\circ\text{C}$ 로써, 휘발성이 매우 우수하여, 건조가 용이하기 때문이다.
- [0059] 그리고, 상기 세척된 혼합물을 건조할 수 있다(S50). 상기 건조시, 건조기를 이용할 수 있으며, 본 발명이 의도하고자 하는 바에 따라, 적절하게 건조시 요구되는 조건을 제어할 수 있다. 본 발명에서는  $90^\circ\text{C}$  내지  $110^\circ\text{C}$ 에서 20 내지 28 시간 실시할 수 있다. 바람직하게는  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 실시할 수 있다.
- [0060] 그리고, 상기 건조된 혼합물을 하소할 수 있다(S60). 상기 하소하는 단계에서, 하소온도를 제어하여, 나노분말의 크기를 제어할 수 있다. 본 발명에서는  $1000^\circ\text{C}$  내지  $1200^\circ\text{C}$ 으로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0061] 또한, 상기 하소하는 단계는 아르곤+수소, 아르곤+공기, 및 아르곤 중 어느 하나의 분위기 조건에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0062] 특히, 고온에서 사용되는 발열체 재료인 그래파이트(graphite)나 텅스텐은 공기 중에 노출되면, 산화되기 쉽고, 이러한 산화에 의하여, 그래파이트나 텅스텐의 수명이 저하된다. 따라서, 이러한 발열체의 산화를 방지하기 위하여, 불활성기체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상술한 방법에 의하여 제조된 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 조성물이다.
- [0064] [화학식 1]
- [0065]  $(\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x})_{1-y}\text{AlG}:\text{Ce}_y^{3+}$
- [0066] 여기서, x는  $0 < x < 1$ 이고, y는  $0 < y \leq 0.1$ 이다.
- [0067] 상기 화학식 1에 기재된 구성요소 및 그 함량에 관한 설명은 상술한 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물에서 이미 설명하였으므로, 여기서는 생략한다.
- [0069] 이하, 실시예와 비교예를 통하여, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

#### [0071] 실험예 1. 루테튬과 이트륨 함량 제어

- [0072] 루테튬 및 이트륨이 1:1로 포함되는 실시예 1과, 이트륨만 포함하는 비교예 1(이하 YAlG:Ce 또는 YAG:Ce로 표현) 및 루테튬만 포함하는 비교예 2( $\text{LuAlG:Ce}$  또는  $\text{LuAG:Ce}$ 로 표현)를 하기와 같이 제조하였다.
- [0073] 출발 물질로써,  $0.3\text{M Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $0.3\text{M Lu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $0.5\text{M Al}(\text{NO}_3)_3$  및  $0.01\text{M Ce}(\text{NO}_3)_3$ 을 증류수에 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물에  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가하여 pH를 8로 제어하였다. 상기 pH가 조절된 혼합물을 교반기를 이용하여, 1시간 30분 동안 교반하였다. 교반된 혼합물을 증류수 및 에탄올을 이용하여 세척하였다. 상기 혼합물을  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 혼합물을  $1100^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소시켜서, 이트륨-루테튬 가넷계 나노형광체 조성물( $\text{Y}_{0.5}\text{Lu}_{0.5}\text{AlG:Ce}_{0.01}$ , Y-LuAlG:Ce)을 제조하였다.

- [0074] 출발 물질로써, 0.3M  $Y(NO_3)_3$ , 0.5M  $Al(NO_3)_3$  및 0.01M  $Ce(NO_3)_3$ 을 이용하고, 다른 실험 조건은 상기 Y-LuAlG:Ce와 동일하게 제어하여, YAlG:Ce(YAG:Ce<sub>0.01</sub>)을 제조하였다. 또한, 출발 물질로써, 0.3M  $Lu(NO_3)_3$ , 0.5M  $Al(NO_3)_3$  및 0.01M  $Ce(NO_3)_3$ 을 이용하고, 다른 실험 조건은 상기 Y-LuAlG:Ce와 동일하게 제어하여, LuAlG:Ce(LuAG:Ce<sub>0.01</sub>)를 제조하였다.
- [0075] 외부 온도가 변화하는 환경에서, 열적 안정성을 관찰하기 위하여, 초기 발광세기 대비 온도에 따른 발광세기의 변화를 나타낸 그래프를 도 2에 나타내었다. 전체적으로 외부온도가 높아질수록 발광세기는 감소하는 경향을 보임을 알 수 있어 열적 안정성이 중요하다.
- [0076] 도 2 나타낸 바와 같이, Y-LuAlG:Ce의 Normalized intensity 값이 YAlG:Ce와 LuAlG:Ce 사이에 위치하였다. 즉, LuAlG:Ce는 열적안정성이 우수한데 반하여, YAlG:Ce는 열적안정성이 떨어진다는 것을 알 수 있다. 따라서, 이트륨을 루테튬으로 치환하면 열적 안정성을 상당히 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다. 이는 외부 온도가 상승함에 따라 발광 세기가 감소하기 때문이다.
- [0078] 이하의 실험예에서, YAlG:Ce 또는 LuAlG:Ce가 Y-LuAlG:Ce와 유사한 실험적 결과를 나타내기 때문에, YAlG:Ce 또는 LuAlG:Ce에 대하여, 실험을 실시하였다.
- [0080] **실험예 2. 세륨 함량 및 하소 분위기 제어**
- [0081] 세륨의 함량을 제어함으로써, 발광파장을 제어할 수 있는지 확인하기 위하여, 추가적인 실험을 실시하였다. 이 때, 환원분위기에서 하소하는 경우와 공기중에서 하소하는 경우에 대하여 각각 실험을 실시하였다.
- [0082] 출발 물질로써, 실험예 1과 동일한 방법으로 YAlG:Ce를 제조하였다. YAlG:Ce의 파장에 따른 발광세기의 그래프를 도 3에 나타내었다. 이 때, 도 3에 나타낸 바와 같이, 세륨의 함량의 차이를 두어 실험을 실시하였다. 구체적으로, Ce 0.01은 YAG:Ce0.01 = (Y<sub>0.967</sub>Ce<sub>0.033</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>이고, Ce 0.02는 YAG:Ce0.02 = (Y<sub>0.933</sub>Ce<sub>0.067</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>이며, Ce 0.03은 YAG:Ce0.03 = (Y<sub>0.900</sub>Ce<sub>0.100</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>이었다. 여기광의 파장이 450 nm인 가시광선의 영역에서의 발광스펙트럼에 해당된다. 세륨의 농도를 변화시키면서, 환원분위기에서는 발광 피크가 장파장쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 공기중에서 하소하는 경우에는 세륨량을 변화시키더라도 발광피크가 변화하지 않는다. 이는 환원분위기에서 하소하는 경우에 세륨의 함량을 제어함으로써, 발광파장을 제어함을 확인할 수 있었다. 특히, 아르곤 분위기에서 하소하는 경우 보다 용이함을 확인할 수 있었다.
- [0084] **실험예 3. pH 제어**
- [0085] pH의 값을 제어함으로써, 발광파장을 제어할 수 있는지 확인하기 위하여, 추가적인 실험을 실시하였다. pH 처리 이외에, 실험예 2의 YAlG:Ce와 동일하게 실험을 실시하였다. NH<sub>4</sub>OH의 첨가량 증가시키면서 pH를 6, 7, 8 및 9로 제어하였다. 각각의 YAG:Ce에 대하여, 파장에 따른 발광세기를 확인하였으며, 이를 그래프로, 도 4에 나타내었다. 도 4의 실험예에서는 여기광이 450 nm일때의 발광스펙트럼으로서 pH가 증가함에 따라 발광세기가 감소함을 확인할 수 있었다.
- [0087] **실험예 4. 세척조건 제어**
- [0088] 세척조건에 따른 발광세기를 확인하기 위하여, 추가적인 실험을 실시하였다. 세척조건 제어 이외는, 실험예 1의 Y-LuAG:Ce와 동일하게 실험을 실시하였다. 세척은 5회를 실시하였으며, 증류수/증류수/증류수/에탄올/에탄올 및 증류수/에탄올/증류수/에탄올/증류수로 각각 실시하였다. 각각의 YAG:Ce에 대하여, 파장에 따른 발광세기를 확인하였으며, 이를 그래프로, 도 5에 나타내었다.
- [0089] 도 5에 나타낸 바와 같이, 여기광이 450 nm일때, 가시광선 영역에서의 발광스펙트럼임을 확인할 수 있었다. 최종적으로 증류수보다 에탄올로 실시하는 경우, 추후 건조가 용이하고, 발광세기가 1.5배로 증가함을 확인할 수 있었다.

[0091] **실험예 5. 하소 온도조건 제어**

[0092] 하소 온도조건이 발광세기와 관련되어 중요한 요소인지 확인하기 위하여, 추가적인 실험을 실시하였다. 하소 온도 이외는, 실험예 1의 YAG:Ce 및 LuAG:Ce와 동일하게 실험을 실시하였다. 온도를 변화시키면서, 각각에 대한 파장에 대한 발광세기를 측정하여, 도 6에 그래프로 나타내었다.

[0093] 도 6에 나타난 바와 같이, YAG:Ce와 LuAG:Ce는 발광 피크가 서로 달랐다. 그러나, 하소온도가 900℃일 때, 발광 세기가 상당히 약해서, 형광체로서 사용하기 어려웠다. 하소온도는 1000 내지 1200 ℃가 바람직하며, 온도가 올라갈수록 형광체로 사용하기 적합함을 확인할 수 있었다.

[0094] 또한, 하소온도만 다르게 하며, 실험예 1과 동일한 방법으로 LuAG:Ce를 제조하였다. 하소온도 900, 1000, 1100 및 1200 ℃로 각각 제어하였으며, 제조된 조성물에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석을 통한 그래프를 도 7에 나타내었다.

[0095] 도 7에 나타난 바와 같이, 900℃의 온도로 하소된 LuAG:Ce은 비정질 또는 결정화가 덜 되어서, 발광하지 못하였다. 반면에, 1000 내지 1200 ℃의 온도로 하소된 LuAG:Ce은 결정화가 잘 되었음을 확인할 수 있었다.

[0097] **실험예 6. 하소 분위기조건 제어**

[0098] 하소공정 중 분위기 조건 제어를 통하여, 적절한 분위기조건을 확인하기 위하여, 추가적인 실험을 실시하였다. 하소공정 중 분위기 조건은 도 8에 나타나 있으며, 그 이외의 실험조건은 실험예 1의 YAG:Ce를 제조하는 실험과 동일하였다.

[0099] 도 8에 나타난 바와 같이, 환원분위기 (Ar 95% + H<sub>2</sub> 5%)에서 하소하는 경우, 560 nm에서 피크를 나타내었으나, 공기중에서 하소하는 경우 551 nm에서 피크를 나타내었다. 즉, 환원분위기에서 하소하는 경우, 공기 중에서 하소하는 경우보다 1.5 배 이상 발광세기가 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 더불어, 공기 중에서 하소하는 경우와 공기 + 아르곤 중에서 하소하는 경우 유사한 피크를 나타내었다.

[0101] **실험예 7. 나노형광체 조성물의 평균입자 크기**

[0102] 실험예 1에서 제조된 LuAG:Ce에 대하여, 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 및 투과 전자 현미경(transmission electron microscope, TEM)을 각각 이용하여, 입자의 크기를 확인하였다. 각각의 이미지를 도 9 및 10에 나타내었다.

[0103] 도 9 및 도 10에 나타난 바와 같이, 입자의 평균 크기는 500 nm 이하임을 확인할 수 있었다.

[0105] 도 11에서는 비교예 1(YAG:Ce), 비교예 2(LuAG:Ce) 및 실시예 1(Y-LuAG:Ce)의 형광체의 외부 온도변화에 따른 피크파장의 변화를 나타내고 있다.

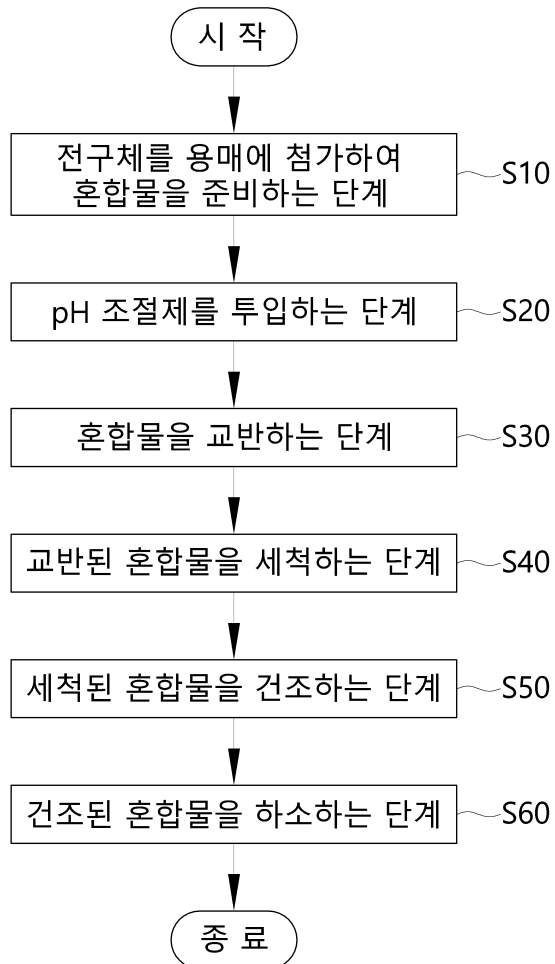
[0106] 도 11(a)는 YAG:Ce 형광체의 외부 온도변화에 따른 피크파장의 변화를 나타낸다. 외부 온도를 상온(room temp.)에서 200℃까지 서서히 증가시키면 피크파장이 539nm 에서 552nm 로 이동하는 것을 볼 수 있다. 도 11(b)는 LuAG:Ce 형광체의 외부 온도변화에 따른 피크파장의 변화를 나타낸다. 외부 온도를 상온(room temp.)에서 200℃까지 서서히 증가시키면 피크파장이 559nm 에서 552nm 로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이처럼, YAG:Ce 및 LuAG:Ce 형광체는 각각 외부온도 변화에 따라 피크파장이 이동하므로 안정성 측면에서 문제가 될 수 있다. 도 11(c)는 Y-LuAG:Ce 형광체의 외부 온도변화에 따른 피크파장의 변화를 나타낸다. 본 발명의 실시예1은 Lu과 Y를 동일한 비율로 섞은 Y-LuAG:Ce 형광체이다. 본 실시예에서는 이미 만들어진 나노분말을 이용하여 YAG:Ce 및 LuAG:Ce을 1:1로 칭량하여 잘 혼합하여 Y-LuAG:Ce를 제조하였다. 상온(room temp.)에서 200℃까지 서서히 증가시키면 발광강도는 줄어들지만 피크파장은 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 실시형태에 따른 Y-LuAG:Ce 형광체는 YAG:Ce형광체나 LuAG:Ce 형광체에 비해 열적 안정성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

[0108] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의

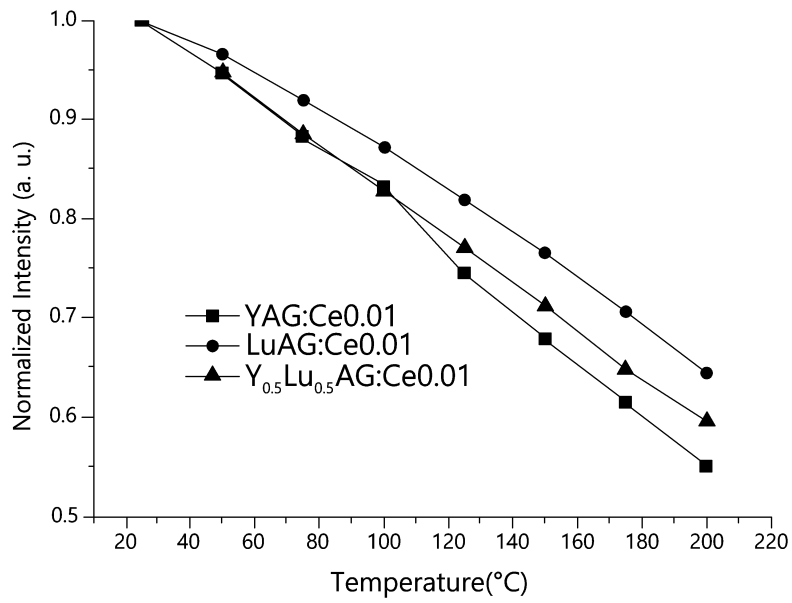
특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

## 도면

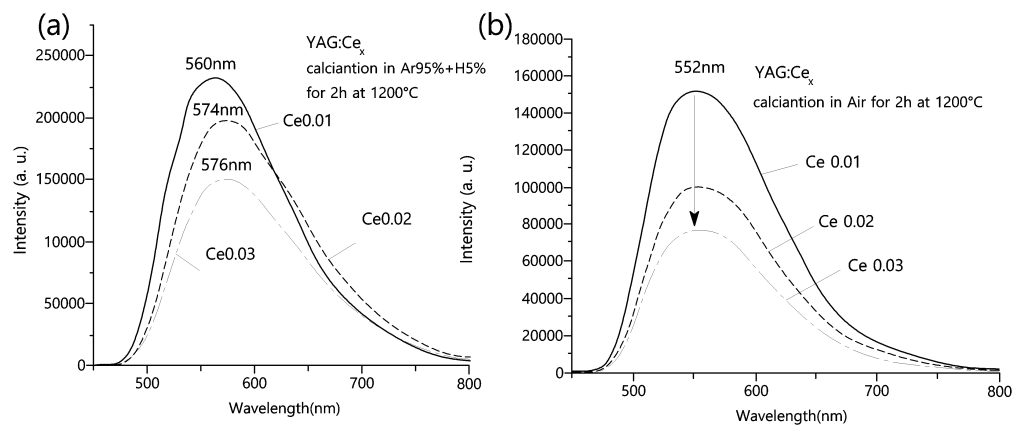
### 도면1



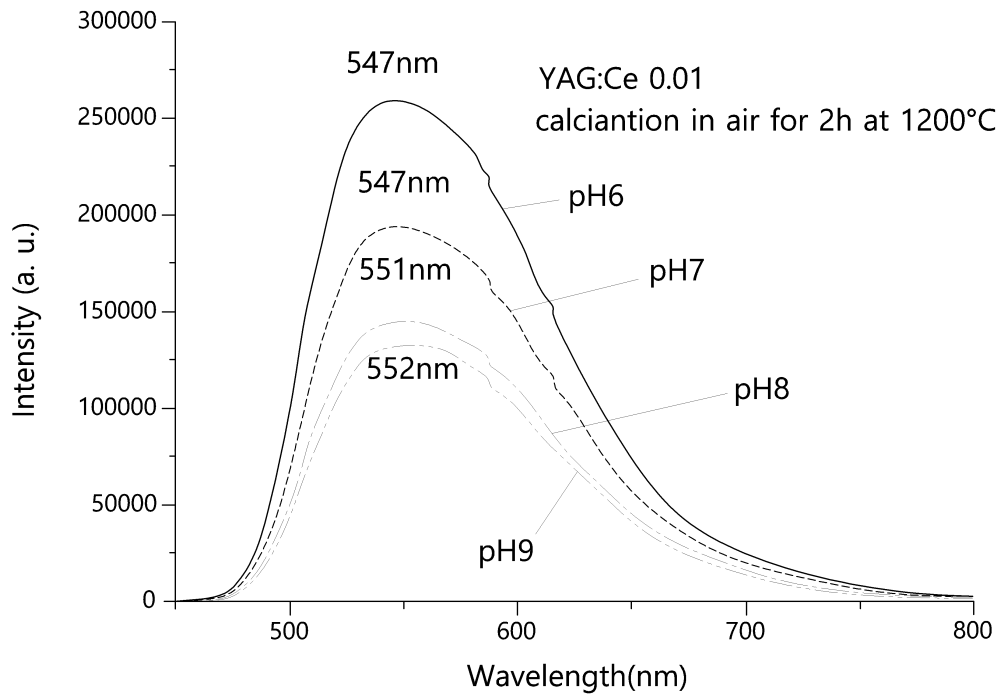
도면2



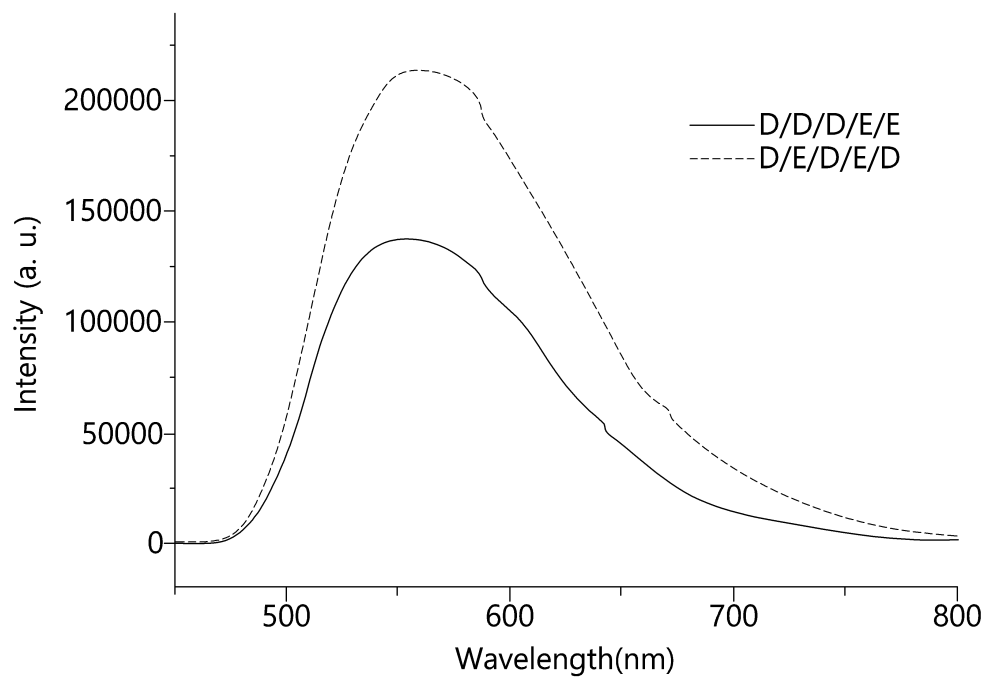
도면3



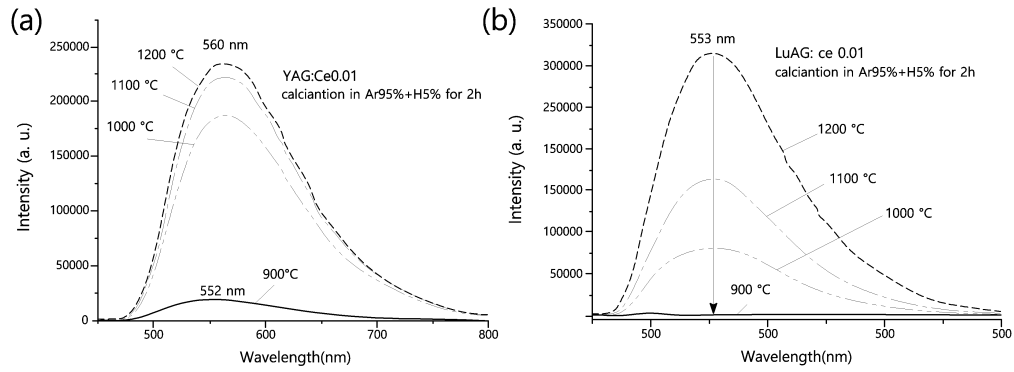
도면4



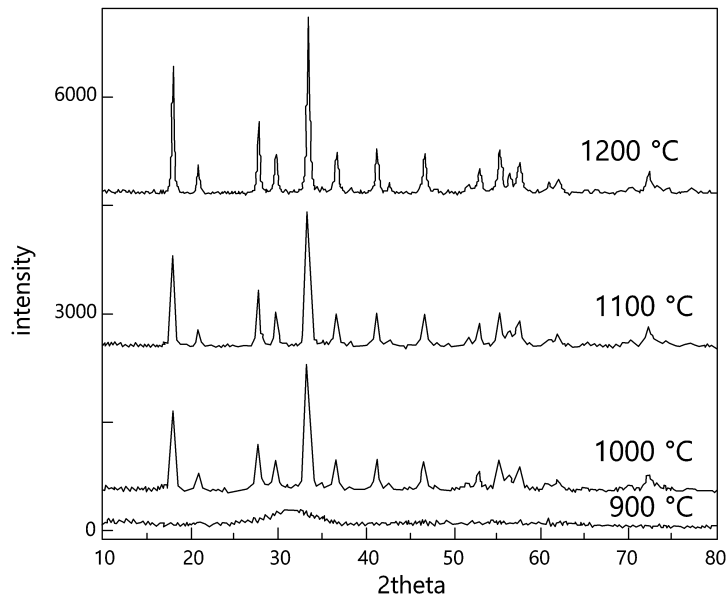
도면5



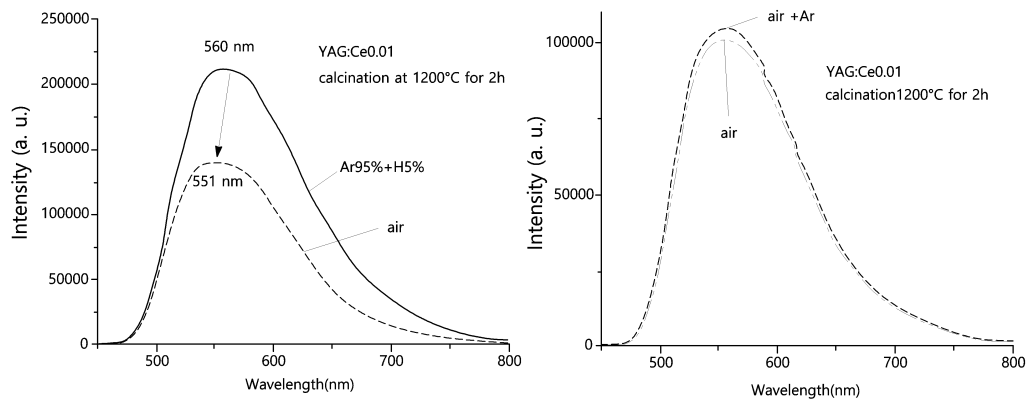
도면6



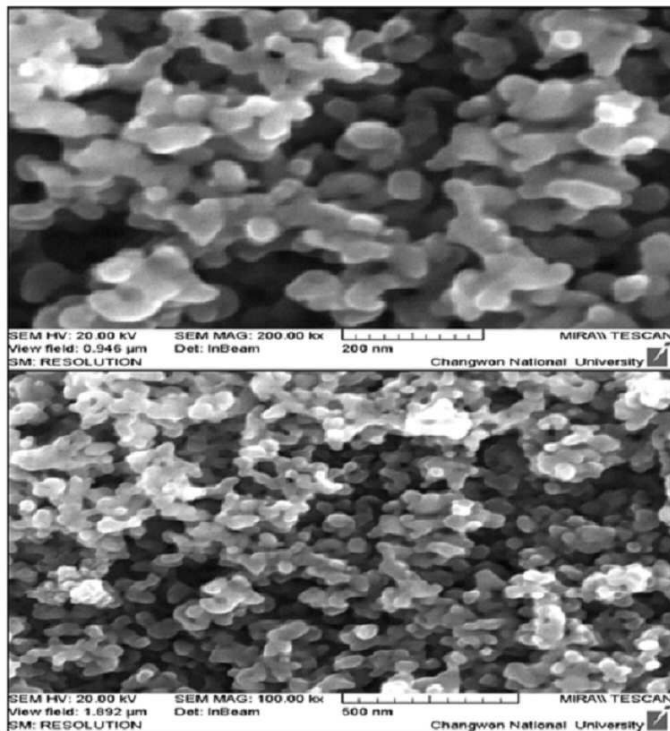
도면7



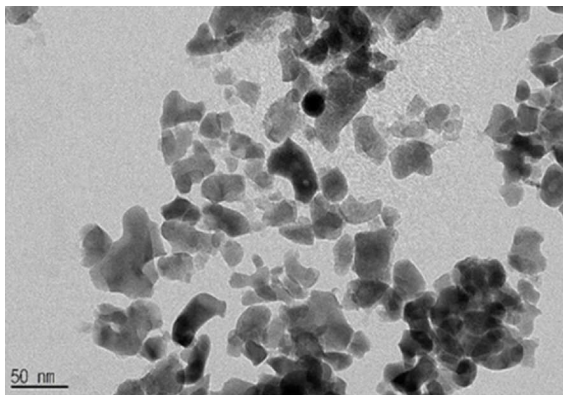
도면8



도면9



도면10



도면11

