(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0068213
(43) 공개일자 2012년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/83 (2006.01) *H01L 33/00* (2010.01)
B82Y 20/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2010-0129738
(22) 출원일자 2010년12월17일
심사청구일자 2010년12월17일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 현대 2차 아파트 212동 303호 (개포동)
허미현
인천광역시 계양구 봉오대로518번길 7, 3층 (효성동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

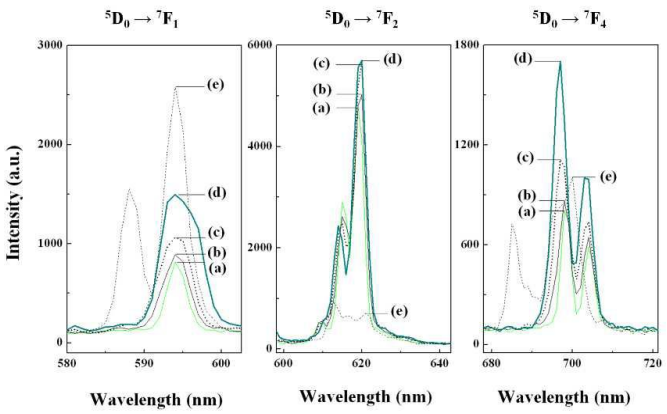
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **용액연소법을 이용한 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 적색 형광체 분말**

(57) 요 약

본원은 용액연소법을 이용한 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$ 임)로 표시되는 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말에 관한 것으로서, 본원에 의하여, 균일한 분말 형태를 가지며 고발광, 고색순도, 고휘도를 가지는 적색 형광체 분말을 단시간에 용이하게 제조할 수 있으며, P와 V 원소를 동시에 포함하여 고발광 강도와 고색순도를 가지는 적색 형광체 분말은 PDP 등 다양한 디스플레이 제조에 유용하게 적용될 수 있다.

대 표 도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20100112
부처명	교육과학기술부
연구사업명	핵심과학기술
연구과제명	차세대 평판디스플레이용 핵심 나노신소재
주관기관	세종대학교산학협력단
연구기간	2010.03.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

$(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 로 표시되는 적색 형광체 분말을 제조하기 위해, 물에 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염이 용해된 제 1 용액과, 연료, V의 염, P의 염 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 합성하는 단계; 및

상기 합성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계:를 포함하는, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 적색 형광체 분말은 나노분말인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 Y의 염, Gd의 염, 및 Eu의 염 각각은 Y, Gd, 및 Eu 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Y의 염, Gd의 염, 및 Eu의 염 각각은 Y, Gd, 및 Eu 각각의 질산염을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 질산염 각각은 Y_2O_3, Gd_2O_3, 및 Eu_2O_3 를 각각 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 V의 염 및 상기 P의 염은 각각 NH_4VO_3 및 $(NH_4)_2HPO_4$를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 연료는 아민(-NH_2) 및 카르복실(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 연료는 아스파르트산(Aspartic acid), 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 용매는 물을 포함하는 것인, 적색 형광체 분말의 제조방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의하여 제조되며 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 로 표시되는, 적색 형광체 분말.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

나노분말 형태를 가지는, 적색 형광체 분말.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

정방정계(tetragonal) 결정구조를 포함하는 것인, 적색 형광체 분말.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 용액연소법을 이용한 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 로 표시되는 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 형광체는 많은 디스플레이 기술들에서 필수적으로 사용되는 것이며, 이에 형광체 입자들의 크기를 줄이기 위한 여러 가지 방법들이 채택되었다. 이러한 형광체들 중 유로퓸활성 이트륨 바나데이트 형광체 물질은 조명등

용으로는 물론, 컬러 텔레비전의 키네스코프(프로그램의 필름 녹화)용 및 레이져용으로 사용되기 위하여 상업적으로 점점 중요해지고 있다.

[0003] 특히, 최근 디지털 지상파 방송의 본격화, 케이블 TV의 디지털화 등의 디지털 영상 매체의 발달과 대면적 디스플레이에 대한 소비자들의 요구에 따라 대형 평면 디스플레이 분야의 시장 경쟁이 가속화되고 있다. 또한 전 세계적 경제 위기로 소비 시장의 위축과 이로 인한 제조 원가 절감과 동시에 제품의 고급화 및 다양화의 필요성이 대두되고 있다. 지금까지의 디스플레이 산업의 추이를 보면, 1990년대까지 디스플레이 시장은 주로 CRT(Cathode Ray Tube)가 차지하고 있었고, 1990년대 후반부터 대면적화, 경량화에 초점을 맞추어 평면 디스플레이 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), LED(Light Emitting Diode)에 대한 산업이 고도로 발전해 왔다. 현재 LCD의 기술이 대형투자에 기인한 대량 생산의 이점을 극대화하면서 상대적으로 부각되었지만, 최근 3D-TV가 디스플레이 업계에 화두로 등장하면서 PDP가 다시 주목을 받고 있다. 우선 3D-TV는 화면이 클수록 몰입도가 크고, 응답속도가 빠를수록 화면 간 간섭현상(cross talk)이 줄어들어 3D 입체감을 더욱 살릴 수 있다. PDP는 빠른 응답속도, 넓은 시야각, 자연에 가까운 뛰어난 색 재현력, 낮은 제조원가 등의 장점을 가지고 있어 대형 평면 디스플레이 기기 중 3D-TV로서 가장 우수한 경쟁력을 가지고 있다.

[0004] 또한, 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP)은 액정 디스플레이(Liquid Crystal Display, LCD)와 함께 경량 박형 및 대형의 화면이 요구되는 벽걸이용 HDTV 실용화에 가장 적합한 차세대 평판 디스플레이 장치의 하나로 각광 받고 있다. PDP는 기체 방전을 이용한 자체 발광형 표시 소자이다. 구동 원리는 두 개의 좁은 평판 유리판 사이에 네온(Ne), 제논(Xe) 등의 불활성 가스를 봉입하고, 유리면에 부착된 투명 전극을 이용하여 고전압을 인가하면 플라즈마 상태에서 방출되는 147 nm 혹은 172 nm의 진공 자외선(vacuum ultraviolet)이 유리면에 코팅된 적색, 녹색 및 청색 형광체를 여기시켜 발광이 이루어지도록 한 것이다.

[0005] PDP의 성능 개선에 대한 요구가 더욱 증대되면서 대화면과 고화질의 평판 디스플레이를 제조하기 위한 새로운 PDP 공정 기술의 발전과, 부품 및 소재 개발의 필요성이 더욱 커지고 있고, 특히 PDP 장치의 화면이 커지고 해상도가 높아질수록 기존 형광체의 낮은 발광효율(emission efficiency)과 긴 잔광시간(residual time), 그리고 낮은 화면 휘도(brightness)가 문제가 되고 있다. 그러므로 이를 해결하기 위해 기존의 조성과는 다른 새로운 조성의 형광체 합성에 대한 다양한 연구가 필요한 실정이다. 또한 이와 동시에 해상도를 높이기 위해 형광체가 도포되는 화면용 셀의 구조가 기존의 간단한 형태에서 더욱 복잡해지는 추세에 있으며, 셀의 선폭도 매우 미세해지고 있다. 그러므로 기존의 형광막 형성에 사용되는 스크린 프린팅 기법을 대체할 새로운 형광막 형성 기술 개발이 요구되고 있는데, 대표적인 차세대 형광막 형성 방법으로는 잉크젯 프린팅 기법이 주목을 받고 있다. 그러나 이 기법이 실제 패널의 제조에 적용되기 위해서는 몇 가지 문제점이 우선 개선되어야 하며, 그 중 가장 시급한 문제점은 형광체 분사 시 발생하는 노즐의 막힘 현상과 형광체 막의 균일한 도포이다. 이 문제는 형광체 분말의 형상이 불균일하고 크기가 수 마이크론 이상으로 큰 경우에 발생할 가능성이 크기 때문에, 이를 해결하기 위해서는 구형의 분말이 좋으며, 크기는 서브마이크론 수준으로 미세해야 한다.

[0006] 구형이며, 미세한 분말의 합성을 위해 기상법이 사용되고 있으며, 대표적인 기상법에는 크게 기상 응축법과 분무 열분해법이 있다. 이러한 기상법에 의해 제조되는 분말들은 주로 100 nm 이하의 미세한 크기를 가지고 또한 분말 크기의 균일성이 좋고 고순도의 분말을 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 분말의 응집을 방지할 수 있어 디스플레이용 형광체 분말의 제조에 많이 연구되고 있다. 하지만 기상법 공정에서는 각각의 원료 분말들의 기화특성이나 응축특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에 적합하지 않고, 대량 생산에 있어서도 문제점을 가지고 있다.

[0007] 따라서, 공침법, 다단 침전법, 마이크로에멀젼법, 착제중합법, 졸-겔법, 수열합성법, 용액연소법 등의 액상법이 연구되고 있으며, 이 액상법은 원료 물질의 균일한 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 원하는 순수한 결정을 가지는 형광체 분말의 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 액상법은 일부 형광체의 경우를 제외하고는 분말의 크기 및 형상 조절이 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 Full-HD급 3D-PDP를 구현하기 위해 고발광과 고색순도를 동시에 만족하며, 미세하고 균일한 분말 특성을 갖는 형광체의 개발이 절실하다. 특히, P와 V 원소를 동시에 포함하여 고발광 강도와 고색순도를 가지는 적색 형광체에 대하여 아직 보고된 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이에, 본원은 미세하고 균일한 분말 특성을 갖는 적색 형광체 분말을 제조하기 위하여, 용액연소법을 이용하

여 P와 V 원소를 동시에 포함하는 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임)로 표시되는 적색 형광체 분말의 제조 방법 및 이에 의한 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 제공하고자 한다. 상기 본원에 따른 적색 형광체 분말은 P와 V 원소를 동시에 포함함으로써 고발광과 고색순도를 가진다.

[0009] 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

[0010] 본원의 일 측면은, 용액연소법을 이용한 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ 적색 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다. 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법은, 하기를 포함한다:

[0011] $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 로 표시되는 적색 형광체 분말을 제조하기 위해, 물에 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염이 용해된 제 1 용액과, 연료, V의 염, P의 염 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계;

[0012] 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및

[0013] 상기 형성된 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계.

[0014] 상기 본원에 따른 방법에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 용액연소법을 이용하여 제조됨으로써 미세하고 균일한 분말 특성을 가지며, P와 V 원소를 동시에 포함함으로써 고발광과 고색순도를 가진다.

[0015] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 나노분말일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 다른 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, Gd의 염, 및 Eu의 염 각각은 Y, Gd, 및 Eu 각각의 질산염, 황산염, 염화물, 탄산염, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 Y의 염, Gd의 염, 및 Eu의 염 각각은 Y, Gd, 및 Eu 각각의 질산염을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Y, Gd, 및 Eu 각각의 질산염은 Y_2O_3, Gd_2O_3, 및 Eu_2O_3 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염들은 산화제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 질산염들과 상기 연료의 비율은 몰비로 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또 다른 구현예에 있어서, 상기 Y, Gd, 및 Eu 각각의 질산염은 Y_2O_3, Gd_2O_3, 및 Eu_2O_3 각각을 질산 용액에 용해시켜 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 V의 염 및 상기 P의 염 각각은 NH_4VO_3 및 $(NH_4)_2HPO_4$를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 V의 염 및 상기 P의 염 각각은 환원제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 연료는 아민($-NH_2$) 및 카르복실(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 연료는 아스파르트산(Aspartic acid), 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 용매는 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 본원의 다른 측면은, 상기 제조 방법에 의하여 제조되며 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 로 표시되는, 적색 형광체 분말을 제공할 수 있다.

[0024] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 나노 분말 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 다른 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 정방정계(tetragonal)의 결정구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0026] 상기 본원에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 용액연소법을 이용하여 제조됨으로써 미세하고 균일한 분말 특성을 가지며, P와 V 원소를 동시에 포함함으로써 고발광과 고색순도를 가진다. 구체적으로, 본원에 의하여, 용액연소법 및 고온 어닐링을 이용하여 적색 형광체 분말을 제조함으로써 크기와 형태가 균일한 분말 형태를 가지는 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임)로 표시되는 적색 형광체 분말을 용이하게 제조할 수 있다. 특히, 상기 용액연소법은 상기 적색 형광체 형성을 위한 금속염 및 연료를 포함하는 전구체 용액을 고온에서 가열하여 순간적으로 자기폭발시킴으로써 단시간 내에 균일한 크기와 형태를 가지는 상기 적색 형광체 분말을 제조하도록 한다. 이러한 본원의 상기 적색 형광체 분말의 제조 방법에 의하여 상기 적색 형광체의 나노분말을 수득할 수 있는데, 이때 수득되는 형광체 분쇄를 위한 밀링 공정이 추가적으로 필요하지 않아 간단한 공정을 통하여 단시간 내에 저비용으로 균일한 형태를 가지는 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 적색 형광체 분말을 수득할 수 있다. 또한, 어닐링에 의하여 형성되는 상기 적색 형광체 분말은 고발광, 고색순도, 고휘도를 가지기 때문에 PDP 등 다양한 디스플레이 제조에 사용되는 적색 형광체로서 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 형광체의 XRD 패턴이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 형광체의 XRD 패턴 (●: 단사정계, ▽ : 정방정계 구조)이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 형광체의 FE-SEM 이미지 (스케일바 : 5 ㎛)이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 형광체의 VUV 방사 스펙트럼 (λ_x = 147 nm)이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (x = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 형광체의 VUV 방사 스펙트럼 (λ_x = 147 nm)이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따라 합성된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \leq z \leq 1$) 형광체의 CIE 색도표 (□ : z = 0, ○ : z = 0.25, △ : z = 0.5, ◇ : z = 0.75, 및 ▽ : z = 1)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0029] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 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 허용오차

가 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.

[0031] 본원의 구현예에 있어서, $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임)로 표시되는 적색 형광체 분말을 제조하기 위해, 물에 Y의 염, Gd의 염 및 Eu의 염이 용해된 제 1 용액과, 연료, V의 염, P의 염 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 준비하는 단계; 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하여 자기폭발시킴으로써 상기 식으로 표시되는 적색 형광체 분말을 형성하는 단계; 및, 상기 형성된 적색 형광체 분말을 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링하는 단계:를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0032] 상기 본원에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 용액연소법을 이용하여 제조됨으로써 미세하고 균일한 분말 특성을 가지며 P와 V 원소를 동시에 포함함으로써 고발광과 고색순도를 가진다.

[0033] 상기 제 1 용액과 상기 제 2 용액을 준비하는 경우, 상기 적색 형광체를 나타내는 식 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 에 따른 각 원소의 비율을 만족하도록 하는 양으로 상기 Y의 염, 상기 Gd의 염, 상기 Eu의 염, 상기 V의 염, 및 P의 염을 사용한다.

[0034] 상기 적색 형광체 분말의 제조 시, 상기 Y의 염, Gd의 염, 및 Eu의 염들을 포함하는 제 1 용액, 및 V의 염, 상기 P의 염, 및 용매를 포함하는 제 2 용액을 혼합한 전구체 용액을 100℃ 내지 300℃ 로 가열하면 상기 전구체 용액은 순간적으로 자기폭발을 일으키게 되어 균일한 적색 형광체 분말이 합성되며, 이러한 본원의 상기 제조 방법은 일종의 용액연소법을 이용하는 것이다.

[0035] 이러한 용액연소법은 액상법의 한 공정으로 기존 고상법의 단점을 해결할 수 있는 새로운 공정이다. 이 방법은 전구체 용액의 혼합물로부터 쉽고 빠르게 중간상의 형성 없이 최종상을 얻을 수 있도록 하며, 매우 미세하고 균질한 단일 또는 다성분 산화물 분말을 얻을 수 있다.

[0036] 예시적 구현예에 있어서, 상기 용액연소법에 의한 상기 적색 형광체 분말의 제조에 있어서, 상기 전구체 용액은 그에 포함되는 성분들 중 적어도 일부는 산화제 또는 환원제로서 작용할 수 있다. 예를 들어, 상기 Y, Gd, 및 Eu 각각의 염으로서 질산염이 사용되는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있으며, 상기 V의 염 및 상기 P의 염으로서 NH_4VO_3 및 $(NH_4)_2HPO_4$ 각각이 사용되는 경우 상기 염에 포함된 양이온들은 각각 환원제로서 작용하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 이에, 상기 용액연소법에 의한 상기 적색 형광체 분말의 제조 시 연소 합성 반응에 산화?환원 관계를 적용하여 상기 전구체 용액 중에 포함되는 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 정할 수 있다. 이 방법을 적용하여 적절한 산화?환원 반응식을 만들 수 있다. 상기 연료는 아민($-NH_2$) 및 카르복실(-COOH) 중 적어도 하나의 작용기를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 연료는 아스파르트산(Aspartic acid), 글루탐산(Glutamic acid), 카르보하이드라자이드(carbohydrazide), 구연산(citric acid), 알라닌(Alanine), 글리신(Glycine), 요소(urea), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 유기 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0038] 예를 들어, Y, Gd, 및 Eu의 염으로서 질산염이 사용되는 경우 상기 질산염에 포함된 질산 이온(NO_3^-)이 산화제로서 작용할 수 있어, 상기 연료와 산화제로서 작용할 수 있는 상기 금속들의 질산염을 증류수에 용해시킨 후 가열하면 용액중의 NO_3^-가 연료로부터 분해된 가연성 기체와 급격한 발열반응을 일으킨다. 이러한 연소반응 후에 합성된 적색 형광체 분말은 그 자체로 결정성이 뛰어난 단일상이거나 간단한 열처리 공정을 통하여 특성이 우수한 분말을 얻을 수 있다. 상기 사용되는 Y의 염, Gd의 염, 및 Eu의 염들 각각의 전체 산화?환원 원자가수는 화학양론적 계산에 의하여 조절할 수 있다. 이 외에도 상기 적색 형광체 분말 합성 시 산화물 상태의 첨가물이나 용액의 낮은 pH, 이온간의 불충분한 합성 등이 연소합성에 영향을 주는 요인이 될 수 있다.

[0039] 일 구현예에서, 상기 Y의 질산염, 상기 Gd의 질산염, 및 상기 Eu의 질산염 각각은 Y_2O_3, Gd_2O_3, 및 Eu_2O_3 각각

을 질산 용액에 용해시켜 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 일 구현예에 있어서, 상기 질산염들과 상기 연료의 비율은 몰비로 1 : 1 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이와 관련하여, 산화제로 작용하는 질산 이온과 환원제로 작용하는 연료의 화학양론비가 연소반응 중 열에너지를 제어하는데, 최대 에너지는 환원제 : 산화제의 비가 1 : 1인 조건에서 얻어지기 때문이다. 이 조건에서 발열량이 커서 연소반응이 잘 일어나고, 연소과정 만으로도 최종 목적의 결정상을 얻기에 적합한 것으로 알려져 있다.

[0041] 이와 관련하여, 예시적 구현예에 있어서, $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 형광체를 용액연소법으로 합성하기 위해 질산염 [$Y(NO_3)_3?6H_2O$, $Gd(NO_3)_3?5H_2O$, 및 $Eu(NO_3)_3?6H_2O$)]과 질산(HNO_3)을 산화제로 사용하고, 구연산($C_3H_4(OH)(COOH)_3$) 연료, NH_4VO_3, 및 $(NH_4)_2HPO_4$을 사용하는 경우 (상기 염 중 NH_4^+ 이온이 환원제로 작용할 수 있음), 전술한 연?소 합성 반응에서 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 적용하여 적절한 산화?환원 반응식을 만들 수 있다. 특히, 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 1로 계산할 수 있다.

[0042] 상기 제 1 용액은 질산을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 추가되는 질산은 상기 전구체 용액 중 산화제 : 환원제의 몰비가 1 : 1이 되는 조건으로 칭량하여 첨가한다.

[0043] 상기 전구체 용액은 보다 효과적인 혼합을 위하여 용매를 첨가하여 사용할 수 있는데, 예를 들어, 아세톤, 알코올, 및 물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 선택된 용매를 사용하여 교반하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합할 수 있다.

[0044] 본원의 용액연소법을 이용하여 제조되는 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임) 적색 형광체는 상용하는 적색 형광체를 대체하는 고발광, 고색순도의 미립자 분말 형태로 수득될 수 있다.

[0045] 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 적색 형광체 분말은 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임)로 표시될 수 있으며, 나노 분말 형태를 가질 수 있다.

[0046] 일 구현예에 있어서, 상기 적색 형광체 분말은 $(Y_xGd_{1-x})_{1-y}(V_{1-z}P_z)O_4:Eu_y$ (여기에서, $0 \leq x \leq 1$, $0.02 \leq y \leq 0.4$, $0 < z < 1$임)로 표시되는 적색 형광체로서 600℃ 내지 1300℃ 에서 어닐링되어 정방정계(tetragonal) 결정구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 적색 형광체 분말을 어닐링한 경우 가장 강한 발광 강도와 가장 우수한 색순도를 얻을 수 있다. 상기 어닐링 온도가 600℃ 미만인 경우 단사정계 결정구조를 가지게 되므로 바람직하지 못하고, 1300℃를 초과하는 경우에는 응집이 심해지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0047]

[0048] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] **[실시예]**

[0050] 본 실시예 및 비교예에 따라 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \leq z \leq 1$, 여기서, $z = 0$ 및 1인 경우는 비교예임) 로 각각 표시되는 적색 형광체를 합성하여 그 특성을 분석하였다.

[0051] 우선, 출발물질로서 산화이트륨(Ⅲ) (Y_2O_3, 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 산화가돌리늄(Ⅲ) (Gd_2O_3, 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 산화유로퓸(Ⅲ) (Eu_2O_3, 99.99%, Kojundo Chemical Laboratory), 암모늄바나데이트 (NH_4VO_3, 99%, Kojundo Chemical Laboratory), 및 디암모늄수소 인산염 ($(NH_4)_2HPO_4$, 99%, Junsei)을 사용하였다.

[0052] **용액연소법을 이용한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ 적색 형광체의 합성**

[0053] 상기 식에 의하여 설계된 조성에 따라 칭량한 Y_2O_3, Gd_2O_3, 및 Eu_2O_3 각각을 질산(HNO_3, 60%, PFP Osaka Japan)이 들어있는 준비된 비커에 각각 천천히 넣어 용해시키고 건조하여 금속 질산염을 제조하였다. 제조된 질산염을 증류수에 용해시켜 Y 질산염 수용액, Gd 질산염 수용액, 및 Eu 질산염 수용액을 제조하고, 제조한 이들 질산염 수용액을 혼합하여 혼합 질산염 수용액을 준비하였다.

[0054] 구연산($C_3H_4(OH)(COOH)_3$) 연료, NH_4VO_3, 및 $(NH_4)_2HPO_4$을 환원제로 사용하였다. 연소 합성 반응에서 산화제와 환원제의 원자가(valence) 비율을 적용하여 적절한 산화?환원반응식을 만들 수 있다. 연소반응이 잘 일어나도록 환원제/산화제의 화학 양론비는 1로 하였다. 질산은 산화제 : 환원제의 몰비가 1 : 1이 되는 조건으로 칭량하여 넣었다. 마지막으로 제조한 혼합액과 앞에서 준비해 놓은 혼합 질산염 수용액을 혼합하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 핫플레이트(hot plate) 위에 놓고, 100℃ ~ 300℃ 에서 자기폭발까지 가열하였다. 자기폭발하여 합성된 분말을 1000℃ 에서 어닐링을 하였다. 10 ℃/min의 승온 속도로 어닐링 온도까지 가열하고 이 온도에서 4 시간 동안 유지한 후, 상온까지 로냉시켜 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \leq z \leq 1$) 적색 형광체 분말을 제조하여 후술하는 바와 같이 특성을 분석하였다.

[0055] **$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ 적색 형광체의 특성평가**

[0056] 본 실시예 및 비교예에 따라 제조된 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \leq z \leq 1$, 여기서, z = 0 및 1인 경우는 비교예임) 적색 형광체 각각의 결정성과 결정구조를 조사하기 위하여, XRD(X-ray Diffraction: Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 전압 = 40 kV, 전류 = 100 mA, target = Cu $K\alpha_1$, 주사범위(2Θ = 10 ° - 60 ° scan speed = 4 ° min, step size = 0.01 ° , slit = 10 mm 하에서 XRD 실험을 실시하였다. XRD 결과와 Scherre's 방정식을 이용하여 미세결정 크기(D)를 계산하였다. Scherre's 방정식은 아래와 같다:

[0057] $$D = \frac{0.9\,\lambda}{B\cos\theta}$$

[0058] 여기서 λ는 Cu $K\alpha_1$ radiation 에 의한 X-선의 파장(1.541 Å, Θ는 회절각, B는 2Θ에서의 반치폭(full width at the half-maximum; FWHM)이다.

[0059] 형광체 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위하여, 스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 분말의 표면에 백금을 코팅한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope: Hitachi S4700, JEOL JSM-6390)을 사용하여 분석하였다. 가속 전압은 10 - 20 kV이었고, 작동 거리(working distance)는 10 - 15 mm이었다.

[0060] 제조한 형광체 분말의 발광 특성을 분석하기 위해 분광형광계(Spectro-Fluorophotometer, PSI)를 사용하여 진공 자외선(vacuum ultraviolet; VUV) 하에서 발광 스펙트럼(emission spectrum)을 얻었다. 광원은 D_2 램프를 사용하였으며, 단색화 장치(monochromator)를 이용하여 147 nm로 단색화하여 사용하였다. 단색화 장치와 시편 챔버(chamber)는 TMP(Turbo Molecular Pump)를 사용해 4×10^{-5} torr 이상의 진공으로 유지시켰으며, 형광체의 발광은 1200 groove/mm의 회절발(grating)을 사용해 380 - 780 nm 범위를 0.5 nm 간격으로 주사(scanning)한 후 광증배관(photomultiplier tube)으로 검출하였다.

[0061] **$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ 적색 형광체의 결정구조**

[0062] 도 1은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 적색 형광체 합성분말의 XRD를 나타낸 것이다. 도 1에서 보는 바와 같이 z = 0인 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$의 합성분말은 JCPDS(no. 85-2317)에 의해 정방정계 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. z의 값이 증가할수록 회절 피크의 폭이 점점 넓어지고, 피크의 강도가 작아지며, z = 0.75와 1에서 비정질인 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 z = 0 인 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 적색 형광체(비교예)는 연소 반응열만으로 결정화되지만, z가 증가하여z = 1인 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 적색 형광체(비교예)는 연소 반응열로 결정화되기 어려운 것을 알 수 있다. 따라서,

$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 합성분말은 800℃ 이상에서 어닐링하였을 때 결정화되었다.

[0063] 도 2는 1000℃ 에서 어닐링한 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 적색 형광체의 XRD를 나타낸 것이다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}VO_4$ 형광체는 정방정계 결정구조를 가지고 있으며, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 단사정계(monoclinic) 결정구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 z = 0.75 이하의 형광체는 정방정계 결정구조를 가지고 있었으며, 형광체의 회절 피크들은 z의 값이 증가할수록 큰 각도로 이동하였다. 도 1 및 도 2에 있어서, (200) 피크는 z의 값이 0에서 0.75 로 증가할 때, 2Θ = 24.65 °에서 2Θ = 24.93 °로 이동하였다. 이것은 고용체가 만들어졌다는 의미이고, 높은 각도로 이동한 이유는 V^{5+}(0.36 Å)에 비해 상대적으로 P^{5+}(0.17 Å의 이온반경이 작기 때문이다. z의 값이 0, 0.25, 0.5, 0.75, 및 1 일 때 결정립 크기는 각각 대략 62.4, 46.5, 41.5, 41.2, 및 45.8 nm로 계산되었다. 정방정계 결정구조를 갖는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 0.75$)에서 P^{5+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소하였다.

[0064] **$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-x}P_x)O_4$ 형광체의 미세 구조**

[0065] 도 3은 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 적색 형광체의 FE-SEM 사진이다. z의 값이 0, 0.25, 0.5, 0.75, 및 1 일 때 분말 크기는 각각 대략 0.7 - 3.6 ㎛, 0.6 - 1.6 ㎛, 0.3 - 1.1 ㎛, 0.25 - 0.9 ㎛, 및 100 - 150 nm이었다. P^{5+} 이온의 첨가량이 증가함에 따라 분말 크기가 작아졌고, 크기가 균일해진 것을 확인할 수 있다.

[0066] **$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (0 < z < 1) 적색 형광체의 발광 특성**

[0067] 도 4는 147 nm에서 여기시킨 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ (z = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, 및 (e) 1) 적색 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-x}P_x)O_4$ ($0 \le x \le 1$) 형광체에서 Eu^{3+}의 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 그리고 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 네 개의 발광 피크가 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 정방정계 결정구조를 가지는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 0.75$) 형광체는 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 따라 가장 강한 발광을 하였고, 단사정계 결정구조를 가지는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 따라 가장 강한 발광을 하였다.

[0068] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 1$) 형광체의 네 개의 발광 피크는 P^{5+} 이온의 첨가량에 크게 영향을 받았다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 0.75$) 형광체는 594, 615 - 620, 653, 그리고 697 - 704 nm에서 네 개의 발광 피크가 관찰되었고, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체는 588 - 594, 613 - 621, 653, 그리고 667 - 700 nm에서 네 개의 발광 피크가 관찰되었다. $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 그리고 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크의 변화를 자세히 분석하기 위해 도 7에 발광 스펙트럼을 확대하여 나타내었다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 0.75$) 형광체에서 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의한 발광 피크는 단일 피크로 나타났고, z = 1인 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체에서 두 개로 갈라졌다. $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의한 발광 강도는 z의 값이 증가함에 따라 증가하였고, z = 1인 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체가 가장 강하였다. $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의한 발광 피크는 모든 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 1$) 형광체에서 두 개로 갈라졌고, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체의 발광 강도가 가장 강하였다. 모든 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ ($0 \le z \le 1$) 형광체에서 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크가 두개로 갈라졌으며, $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}PO_4$ 형광체에서 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 발광 피크가 짧은 파장

으로 이동하였다. $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 발광 강도는 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{0.25}P_{0.75})O_4$ 형광체가 가장 강하였다. 이와 같이 P^{5+} 이온을 첨가하여 Eu^{3+} 이온의 발광 피크가 두 개로 갈라지는 현상은, P^{5+} 이온의 첨가로 인한 결정장의 형성으로 에너지 준위가 분할(splitting)되기 때문이라고 추측된다.

[0069] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ $(0 \leq z \leq 1)$ 형광체의 P^{5+} 이온 함량별 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에 의한 오렌지색 발광 강도, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$와 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 전이에 의한 적색 발광 강도, $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, 및 $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$의 값을 표 1에 나타내었다. $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ $(0 \leq z \leq 0.75)$ 형광체에서 P^{5+} 이온의 함량이 증가할수록 $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$의 값이 감소하고, $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$의 값은 증가하였다.

표 1

$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ $(0 \leq z \leq 1)$ 적색 형광체의 파장별 발광강도 및 발광강도 비율

z (mol)	594 nm 에서 발광강도	620 nm 에서 발광강도	697 nm 에서 발광강도	$\frac{^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	$\frac{^5D_0 \rightarrow {}^7F_4}{^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$
0	818	4796	802	5.863	0.980
0.25	893	5026	885	5.628	0.991
0.5	1067	5672	1111	5.316	1.041
0.75	1496	5700	1706	3.810	1.140
1	2587	828	1006	0.320	0.389

[0070]

[0071] $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ $(0 \leq z \leq 1)$ 적색 형광체의 CIE 색좌표와 색도표를 표 2와 도 6에 각각 나타내었다. P^{5+} 이온 함량을 0.75까지 증가시켰을 때, CIE 색좌표 x와 y값은 모두 증가하였다. CIE 색좌표 y값의 증가는 표 1에 있는 $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 값의 감소 때문이고, CIE 색좌표 x값의 증가는 표 1에 있는 $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 값의 증가 때문이라고 추측된다. 즉, $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_4)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 값과 $(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ 값은 CIE 색좌표 x와 y값에 각각 영향을 미치는 것으로 판단된다. 위의 결과로부터, 상기 $(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ $(0 \leq z \leq 1)$ 적색 형광체에 있어서 z = 0.25, 0.5 및 0.75인 시편이, z = 0 또는 1인 시편보다, 발광 강도 및 색순도가 더 우수함을 알 수 있다. 발광 강도 및 색순도가 가장 우수한 시편은 z = 0.75인 시편이다.

표 2

$(Y_{0.5}Gd_{0.5})_{0.94}Eu_{0.06}(V_{1-z}P_z)O_4$ $(0 \leq z \leq 1)$ 적색 형광체의 CIE 색좌표 (λ_{ex} = 147 nm)

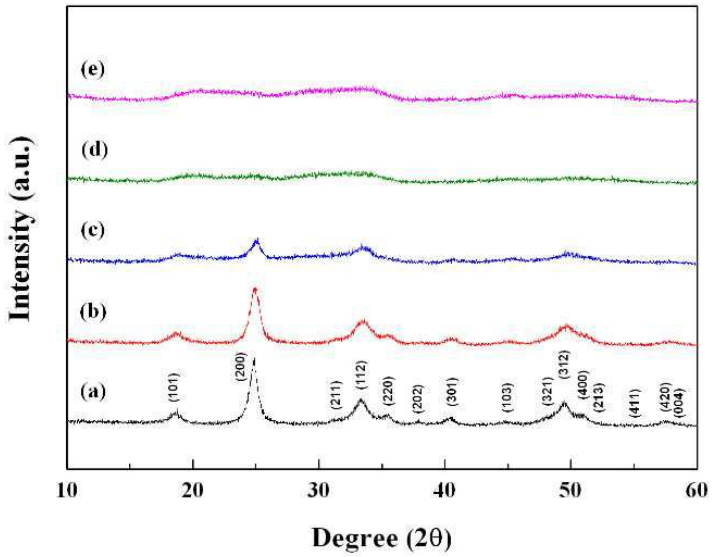
z (mol)	CIE	
	x	y
0	0.556	0.322
0.25	0.561	0.324
0.5	0.565	0.324
0.75	0.583	0.324
1	0.506	0.350

[0072]

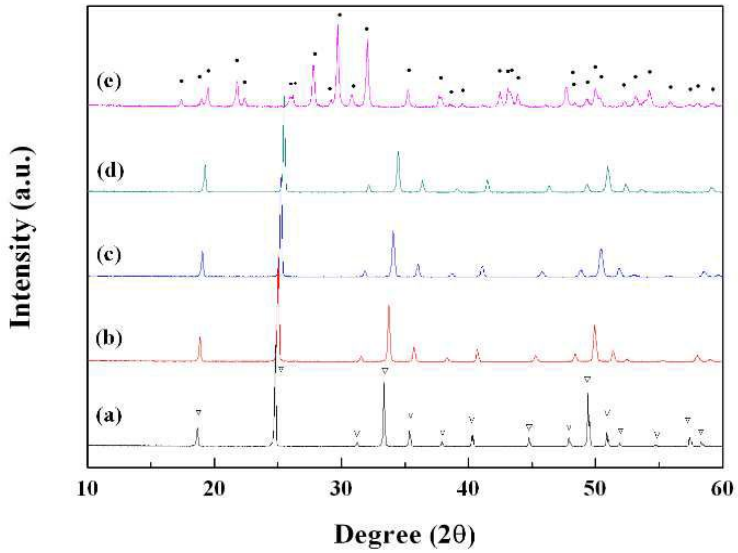
[0073] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

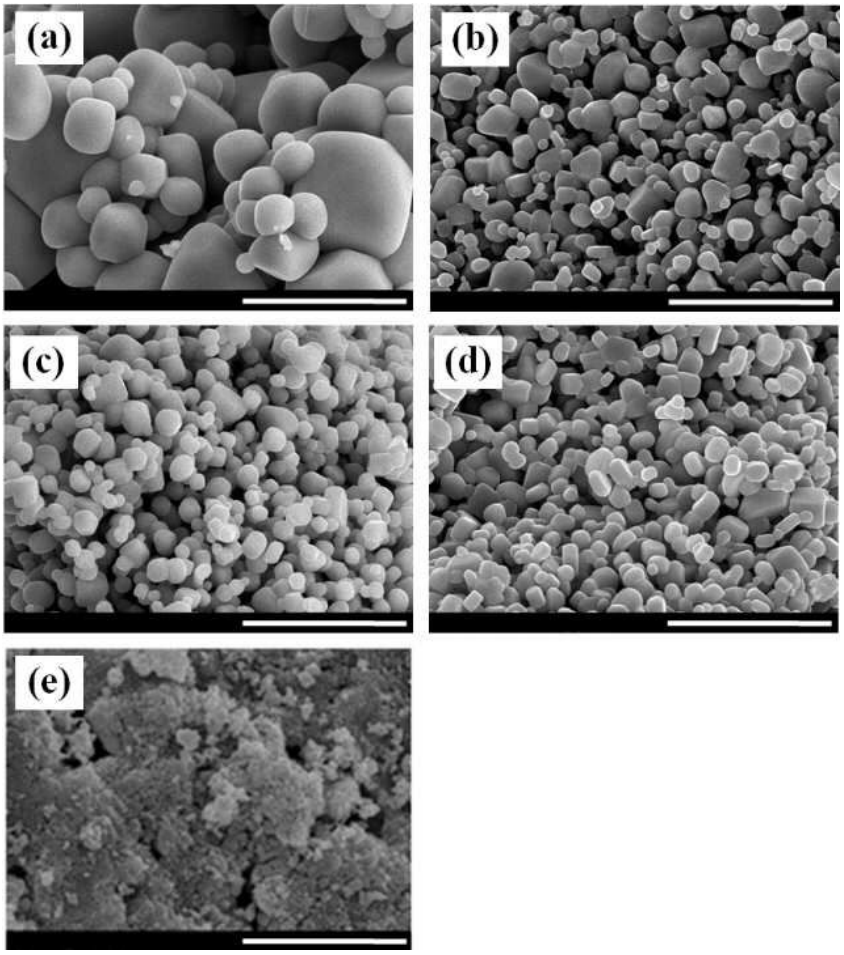
도면1



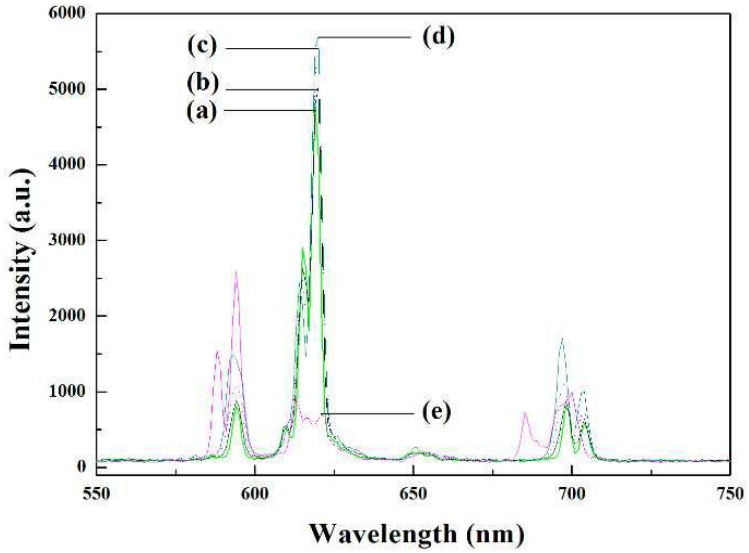
도면2



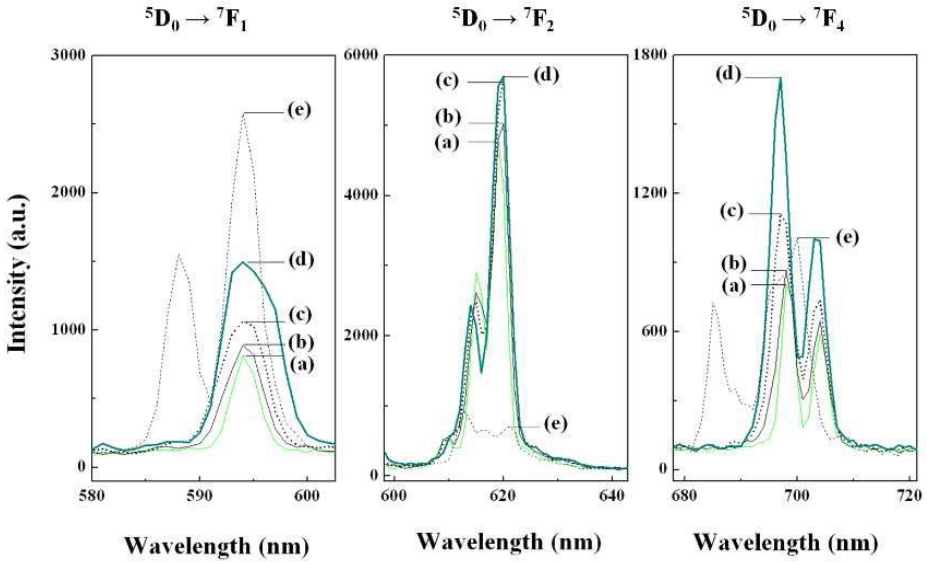
도면3



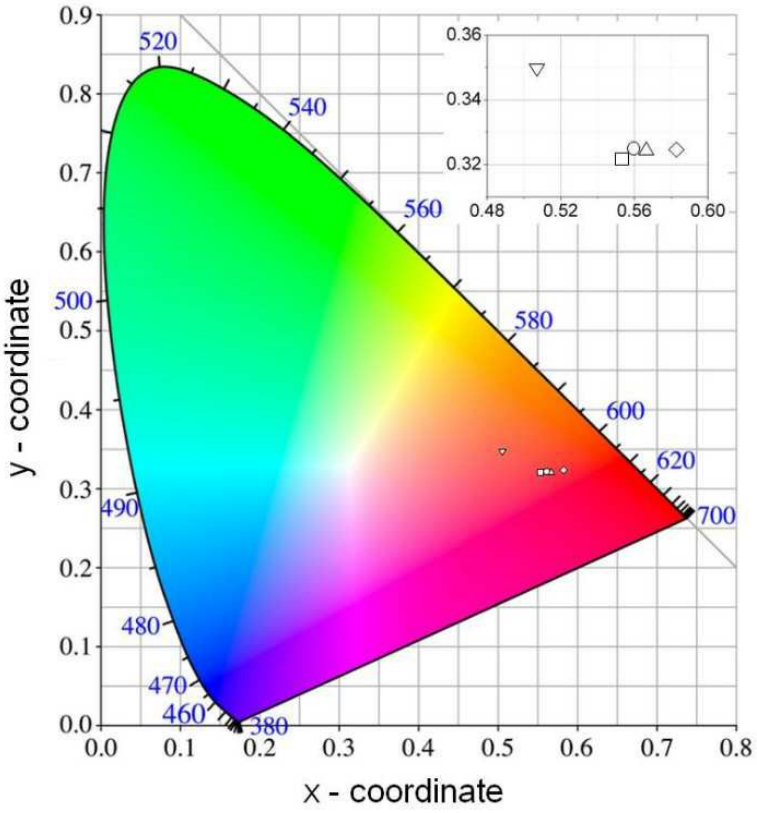
도면4


(c)
(d)
(b)
(a)
(e)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
550
600
650
700
750

도면5


$^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
Wavelength (nm)
Wavelength (nm)
(e)
(d)
(c)
(b)
(a)
3000
2000
1000
0
580
590
600
6000
4000
2000
0
600
620
640
1800
1200
600
0
680
700
720

도면6


0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
y - coordinate
520
540
560
580
600
620
700
500
490
480
470
460
380
0.36
0.34
0.32
0.48
0.52
0.56
0.60
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
x - coordinate