



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0037484
(43) 공개일자 2017년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/77 (2006.01) H01L 33/50 (2010.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/7721 (2013.01)
C09K 11/7715 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0032544
(22) 출원일자 2016년03월18일
심사청구일자 2016년03월18일
(30) 우선권주장
1020150136088 2015년09월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(주)우석에이티
경기도 화성시 향남읍 우등길 20 ()
(72) 발명자
박경순
서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호 (개포동, 현대2차아파트)
이충훈
경기도 용인시 기흥구 흥덕중안로105번길 40, 1505동 105호 (영덕동, 흥덕마을15단지흥덕우남퍼스트빌리젠트아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

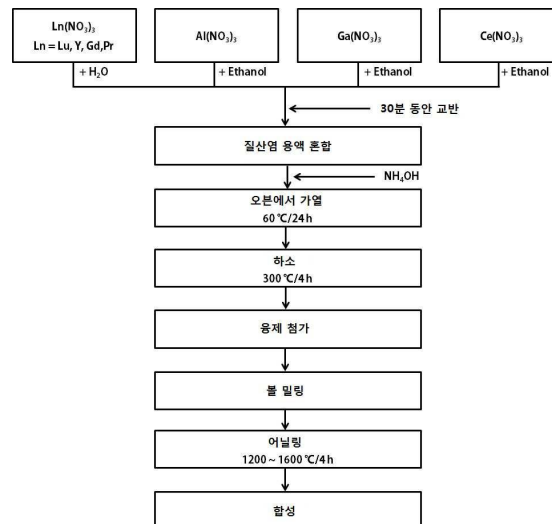
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말 및 이의 제조 방법

(57) 요약

졸겔법을 이용한 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01L 33/502 (2013.01)

H05B 33/14 (2013.01)

(72) 발명자

김현민

서울특별시 노원구 덕릉로 459-18, 102동 1313호
(상계동, 미도아파트)

차재성

경기도 수원시 권선구 세지로 99, 106동 901호 (세
류동, 삼익아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0211955

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산학연합회

연구사업명 산학협력기술개발

연구과제명 Tunable emission 파장을 이용한 고효율 백색 LED용 가넷구조 형광체 개발

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2014.08.01 ~ 2015.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

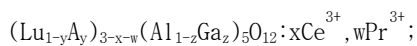
Lu, A, Al, Ga, 및 Ce 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계;

상기 전구체 겔을 하소시켜 형광체 분말을 합성하는 단계; 및,

상기 하소된 형광체 분말을 혼합 수소 가스 분위기 하에서 어닐링하는 단계를 포함하며,

하기 화학식 1로서 표시되는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

A는 Y 또는 Gd이고,

$0.02 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.50$, $0 \leq w \leq 0.008$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전구체 용액을 제조한 후, 염기를 첨가하여 pH를 pH 3 내지 pH 10으로 조절하는 것을 포함하는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 하소시켜 형광체 분말을 합성하는 단계 이후, 용제로서 LiF, NaF, 또는 BaF₂를 첨가하는 것을 포함하는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 형광체 분말의 100 중량부에 대하여 상기 용제를 2 중량부 내지 8 중량부 포함하는 것인, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 Lu 및 A 질산염 용액은 용매로서 물을 포함하고, 상기 Al, Ga, 및 Ce 질산염 용액은 알코올 용매를 포함하는 것인, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

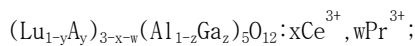
상기 어닐링은 1,000℃ 내지 1,700℃에서 수행되는 것인, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되고,

하기 화학식 1로서 표시되는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

A는 Y 또는 Gd이고,

$0.02 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.50$, $0 \leq w \leq 0.008$ 임.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말은 입방정계 가넷 결정 구조를 가지는 것인, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말은 황록색 발광을 포함하는 것인, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 졸겔법을 이용한 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 차세대 광원으로 백색 LED(light emitting diode)가 저탄소 녹색 성장 정책에 따라 전력 소모가 심한 백열등을 대체할 조명으로 급격히 부상하고 있다. LED 조명은 일반 형광등의 3분의 1, 백열전구의 5분의 1의 전력으로 발광함으로써 에너지 효율성이 좋으며, 2,400 내지 10,000 시간의 형광 램프 수명보다 긴 6만 내지 10만 시간의 수명을 가진다. 또한, 형광등은 수은 등의 유해물질을 포함하고 있는 반면 백색 LED는 유해물질을 포함하지 않아 친환경적인 제품이다. 또한 백색 LED는 각종 디스플레이의 BLU(back light unit)의 광원 및 자동차 헤드램프 등에 쓰임으로 부가가치가 높은 분야이다. 따라서 고효율 백색 LED를 구현하는 기술을 많이 연구하고 있다.

[0003] 현재 가장 많이 사용되고 있는 LED를 이용한 백색 구현 방법으로서, 청색 LED chip과 황색 형광체인 YAG:Ce 형광체(phosphor)를 조합하는 방법이 있다. 황색 발광을 하는 YAG:Ce 형광체는 청색 LED chip에서 여기 효율이 매우 높으며, 넓은 발광 파장을 가지기 때문에 우수한 백색광을 구현하지만, 상대적으로 적색 영역에서 발광 강

도가 낮고, 청색과 황색 영역의 파장 간격이 넓어 색 분리가 일어나기 때문에 고연색성을 얻기 어렵다는 단점이 있다. 이에 따라 높은 광학적 효율 및 고연색성을 갖는 형광체의 중요성이 높아지고 있으며, 이에 따른 연구 및 개발이 시급하다[김창해, 백색 LED용 형광소재 산업동향, 한국화학연구원 산업동향 REPORT 2012-7호, (2012)].

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 졸겔법을 이용한 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법 및 특성 개선 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말을 제공하고자 한다.

[0005] 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

[0006] 본원의 제 1 측면은, Lu, A, Al, Ga, 및 Ce 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계; 상기 전구체 겔을 하소시켜 형광체 분말을 합성하는 단계; 및, 상기 하소된 형광체 분말을 혼합 수소 가스 분위기 하에서 어닐링하는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로서 표시되는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$;

[0009] 상기 화학식 1에 있어서, A는 Y 또는 Gd이고, $0.02 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.50$, $0 \leq w \leq 0.008$ 임.

[0010] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 의해 제조되고, 하기 화학식 1로서 표시되는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말을 제공한다:

[0011] [화학식 1]

[0012] $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$;

[0013] 상기 화학식 1에 있어서, A는 Y 또는 Gd이고, $0.02 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.50$, $0 \leq w \leq 0.008$ 임.

발명의 효과

[0014] 본원의 일 구현예에 의하면, 졸겔법(sol-gel)을 이용하여 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 으로서 표시되는 백색 LED용 가넷구조 형광체를 제조할 수 있다. 종래 방법인 고상법 대신 상기 졸겔법을 이용함으로써 입자 크기의 제어가 가능하며, 불순물을 최소화할 수 있다.

[0015] 또한, 본원의 일 구현예에 따른 가넷구조 형광체는, 가넷구조를 갖는 다성분계 형광체 합성에 적합하고, 낮은 온도에서 열처리하는 저온 합성이 가능하며, 나노 크기의 형광체 분말을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 입방정계 가넷 결정구조의 개념도이다.

도 2는 Ce^{3+} 의 발광에 기여하는 중심 이동 및 결정장 분리를 나타내는 Ce^{3+} -활성화된 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 의 에너지 준위 다이어그램이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 있어서, Ln계 질산염 수용액의 제조를 위한 개략도이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 있어서, 졸겔법을 이용하여 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ (A: Y, Gd) 형광체를 합성하기 위한 개략도이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, \text{ 및 } (e) 0.10$].

도 6은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 이미지이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, \text{ 및 } (e) 0.10$ (스케일 바: $5 \mu\text{m}$)].

도 7은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 여기(excitation) 스펙트럼이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, \text{ 및 } (e) 0.10$ ($\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$)].

도 8은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 [$x = (a) 0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, \text{ 및 } (e) 0.10$ ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)].

도 9는 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 발광 스펙트럼($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)의 디콘볼루션(deconvolution)이다.

도 10은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 CIE 색도도이다 [$x = (\bullet) 0.02, (\blacksquare) 0.04, (\blacklozenge) 0.06, (\blacktriangle) 0.08, \text{ 및 } (\blacktriangledown) 0.10$].

도 11은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) $1,200^\circ\text{C}$, (b) $1,300^\circ\text{C}$, (c) $1,400^\circ\text{C}$, (d) $1,500^\circ\text{C}$, 및 (e) $1,600^\circ\text{C}$ 에서 어닐링된 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) $1,200^\circ\text{C}$, (b) $1,300^\circ\text{C}$, (c) $1,400^\circ\text{C}$, (d) $1,500^\circ\text{C}$, 및 (e) $1,600^\circ\text{C}$ 에서 어닐링된 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 이미지이다(스케일 바: $1 \mu\text{m}$).

도 13은 본원의 일 실시예에 있어서, 다양한 Ce^{3+} 함량에 따른 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼이다 [(a) $0.02, (b) 0.04, (c) 0.06, (d) 0.08, \text{ 및 } (e) 0.10$ ($\lambda_{\text{em}} = 515 \text{ nm}$)].

도 14는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) $1,200^\circ\text{C}$, (b) $1,300^\circ\text{C}$, (c) $1,400^\circ\text{C}$, (d) $1,500^\circ\text{C}$, 및 (e) $1,600^\circ\text{C}$ 에서 어닐링된 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$).

도 15는 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다 [$w = (a) 0, (b) 0.002, (c) 0.004, (d) 0.006, \text{ 및 } (e) 0.008$].

도 16은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 이미지이다 [$w = (a) 0, (b) 0.002, (c) 0.004, (d) 0.006, \text{ 및 } (e) 0.008$ (스케일 바: $5 \mu\text{m}$)].

도 17은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼이다 [$w = (a) 0, (b) 0.002, (c) 0.004, (d) 0.006, \text{ 및 } (e) 0.008$ ($\lambda_{\text{ex}} = 515 \text{ nm}$)].

도 18은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 [$w = (a) 0, (b) 0.002, (c) 0.004, (d) 0.006, \text{ 및 } (e) 0.008$ ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)].

도 19는 본원의 일 실시예에 있어서, Ce^{3+} 에서 Pr^{3+} 으로의 에너지 전이를 나타내는 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 내 Ce^{3+} 및 Pr^{3+} 의 에너지 준위이다.

도 20은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 발광 강도이다($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$).

도 21은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 CIE 색도도이다 [$w = (\bullet) 0, (\blacksquare)$

0.002, (◆) 0.004, (▲) 0.006, 및 (▼) 0.008].

도 22는 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ (스케일 바: $5 \mu\text{m}$)].

도 23은 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 이미지이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ (스케일 바: $5 \mu\text{m}$)].

도 24의 (A)는 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼이고 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 515 \text{ nm}$)], 도 24의 (B)는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) Y^{3+} 치환 전 및 (b) Y^{3+} 치환 후의 Ce^{3+} 의 에너지 준위 다이어그램이다.

도 25는 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)].

도 26은 본원의 일 실시예에 있어서, (a) Y^{3+} 치환 전 및 (b) Y^{3+} 치환 후의 Ce^{3+} 의 에너지 준위 다이어그램이다.

도 27은 본원의 일 실시예에 있어서, 편재화(normalized)된 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)].

도 28은 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 CIE 색도도이다 [$y = (\bullet) 0, (\blacksquare) 0.25, (\blacklozenge) 0.50, (\blacktriangle) 0.75, \text{ 및 } (\blacktriangledown) 1.0$].

도 29는 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$].

도 30은 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 분말의 FE-SEM 이미지이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ (스케일 바: $5 \mu\text{m}$)].

도 31은 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 분말의 여기 스펙트럼이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 515 \text{ nm}$)].

도 32는 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)].

도 33은 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 편재화(normalized)된 발광 스펙트럼이다 [$y = (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.50, (d) 0.75, \text{ 및 } (e) 1.0$ ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$)].

도 34는 본원의 일 실시예에 있어서, $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 CIE 색도도이다 [$y = (\bullet) 0, (\blacksquare) 0.25, (\blacklozenge) 0.50, \text{ 및 } (\blacktriangle) 0.75$].

도 35는 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴이다 [$z = (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, \text{ 및 } (f) 0.5$].

도 36은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 이미지이다 [$z = (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, \text{ 및 } (f) 0.5$ (스케일 바: $5 \mu\text{m}$)].

도 37은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼이다 [$z = (a) 0, (b)$

0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, 및 (f) 0.5 ($\lambda_{em} = 515 \text{ nm}$).

도 38은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 [$z = (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, \text{ 및 } (f) 0.5 (\lambda_{ex} = 440 \text{ nm})$].

도 39는 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 편재화(normalized)된 발광 스펙트럼이다 [$z = (a) 0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, (e) 0.4, \text{ 및 } (f) 0.5 (\lambda_{ex} = 440 \text{ nm})$].

도 40의 (A)는 본원의 일 실시예에 있어서, 가넷 구조의 일부분에 대한 산소 원자 배위(coordination) 및 원자 사이 거리의 개략도이고, 도 40의 (B)는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) Ga^{3+} 치환 전 및 (b) Ga^{3+} 치환 후의 에너지 준위 다이어그램이다.

도 41은 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 CIE 색도도이다 [$z = (\bullet) 0, (\blacksquare) 0.1, (\blacklozenge) 0.2, (\blacktriangle) 0.3, (\blacktriangledown) 0.4, \text{ 및 } (\blacktriangleleft) 0.5$].

도 42는 본원의 일 실시예에 있어서, (a) $1,400^\circ\text{C}$, (b) $1,500^\circ\text{C}$, 및 (c) $1,600^\circ\text{C}$ 의 상이한 어닐링 온도에서 고상법에 의해 제조된 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼 및 (d) $1,400^\circ\text{C}$ 의 어닐링 온도에서 졸겔법(sol-gel method)에 의해 제조된 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼이다 ($\lambda_{ex} = 440 \text{ nm}$).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 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.
- [0018] 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.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, “형광체(phosphor)”는 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 자체 물질이 가지는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지를 방출하는 물질을 의미하는 것으로서, 일반적인 무기물 형광체는 모체(host lattice)와 적절한 위치에 불순물이 혼입된 활성체(activator)로 구성되며, 상기 활성체는 발광 과정에 참여하는 에너지 준위를 결정함으로써 발광 색을 결정하는 역할을 한다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, “가넷구조(garnet structure)”는 일반적으로 $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ 의 구조식으로서 구성되어 있는 구조를 의미하는 것으로서, 여기서 X는 십이면체(dodecahedral site), Y는 팔면체(octahedral site), Z는 사면체(tetrahedral site)이다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, "졸겔(sol-gel)법"은 오랜 기간 동안 유리 및 세라믹 형광체 재료에서 널리 사용해온 방법이다. 이 방법을 이용하여 다양한 종류의 무기질 망상 조직을 실리콘이나 금속 알콕사이드 단위 전구체로 제조하는 방법을 의미한다. 졸겔법은 저온 공정으로 나노 단위의 형광체로부터 마이크로 단위의 형광체까지 입자 크기 조절이 가능하며, 추가적인 기계적 분쇄 과정이 불필요함으로 표면에 손상이 없다. 또한, 졸겔법은 저온 상태에서의 합성이 가능하기 때문에 나노크기의 분말을 수득할 수 있고, 액상법으로 제조되었기 때문에 성분 균질성이 좋으며, 크기가 고른 분말을 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다. 졸겔법은 일반적으로 출발물질을 가수분해, 중축합 반응을 진행시켜서 약 1 nm 내지 약 1,000 nm의 콜로이드 입자가 분산되어 있는 졸 상태로 제조한 후, 졸을 건조하여 콜로이드 입자들이 3 차원적으로 결합된 망목 구조를 갖는 겔을 형성시킨 후 하소(calcination)하여 원하는 분말을 제조하는 방법이다. 용액에 함유되는 물질은 금속 화합물, 용매(균질용액 제조용), 물(가수분해용), 산 또는 염기(촉매작용), 및 그 외의 첨가물이 있다. 용매로는 에탄올, 프로판올, 및 솔벤트 등 알코올류가 주로 사용되고, 금속화합물을 용해하는 에틸렌옥사이드, 에틸렌글리콜 등도 사용되기도 한다. 촉매로는 산 및 염기를 사용한다. 크기의 제어는 물의 양, 알콕사이드의 농도, 및 알코올류에 의해서 제어되며, 알콕사이드의 종류와 농도, 입자의 숙성 조건, 및 가수분해 조건을 고려함으로써 조성과 크기를 조절한다.

[0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 는 입방정계 가넷 결정구조를 가지며, 공간군(space group)은 $1a\bar{3}d$ 이다. 알려진 격자상수는 $a=11.9064 \text{ \AA}$ 이며, 부피는 $V=1,687.71 \text{ \AA}^3$ 이다. 가넷 결정구조를 가지는 화합물은 $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ 화학식으로 나타낼 수 있으며, 여기서 A는 십이면체 자리(dodecahedral site), B는 팔면체 자리(octahedral site), C는 사면체 자리(tetrahedral site)를 나타낸다. 도 1에서와 같이, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 에서 Lu는 십이면체 자리에 있고, Al은 팔면체 및 사면체 자리에 있음을 알 수 있다. 가넷구조 단위 셀(unit cell)에는 160개의 원자가 있으며, 24개의 십이면체 자리, 16개의 팔면체 자리, 24개의 사면체 자리가 있다.

[0030] Ce는 원자번호가 58번으로서 란타늄족에 속하는 원소이다. Ce의 전자배열은 $[\text{Xe}]6s^2 4f^2$ 이며, 이온화된 상태인 Ce^{3+} 의 전자배열은 $[\text{Xe}]4f^1$ 이며, 여기상태의 Ce^{3+} 의 전자배열은 $[\text{Xe}]4f^0 5d^1$ 이다. Ce^{3+} 이온의 $4f^1$ 의 기저 준위는 spin-orbital coupling에 의해 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 두 개의 준위로 나뉜다. $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 간 에너지 간격은 약 $2,000 \text{ cm}^{-1}$ 이라고 알려져 있다. 또한 Ce^{3+} 이온의 발광은 $4f-5d$ 간 전이로 일어난다. $4f-5d$ 간 전이는 모체의 결정구조에 따라 $5d^1$ 준위의 결정장 분리 크기가 달라지기 때문에 발광 영역은 모체의 결정구조에 크게 영향을 받는다. $5d^1$ 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 $5d^1$ 로 부터 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 의 기저 준위로 전자의 이동에 의해 발광이 일어난다.

[0031] $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 에서 모체의 Lu^{3+} 이온 자리에 Ce^{3+} 이온이 치환되어 발광이 일어난다. 이때 Ce^{3+} 이온은 Lu^{3+} 이온의 자리인 십이면체 자리(dodecahedral site)에 위치하게 되고, 그로 인해 Ce^{3+} 이온의 $5d^1$ 준위는 결정장 분리에 의해 5개의 에너지 준위로 분리된다. $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체에서 여기 밴드 강도는 Ce^{3+} 의 흡수에너지에 해당한다. 도 2에서 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 모체에 있는 Ce^{3+} 이온의 에너지 준위를 나타내었다. 여기서 결정장 분리(Dq)는 다음과 같다.

[0032]
$$Dq = \frac{1}{6} Ze^2 \frac{r^4}{R^5}$$

[0033] 여기서 Z 는 음이온의 전하 또는 원자가, e 는 전자의 전하, r 은 파동 함수(wave function)의 반지름, R 은 두 원

자간 결합길이이다. 즉, 결정장 분리(Dq)는 R^5 에 반비례함을 알 수 있다.

- [0035] 본원의 제 1 측면은, Lu, A, Al, Ga, 및 Ce 각각의 질산염을 함유하는 용액들을 혼합하여 수득된 전구체 용액을 가열하여 겔화시켜 전구체 겔을 수득하는 단계; 상기 전구체 겔을 하소시켜 형광체 분말을 합성하는 단계; 및, 상기 하소된 형광체 분말을 혼합 수소 가스 분위기 하에서 어닐링하는 단계를 포함하며, 하기 화학식 1로서 표시되는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말의 제조 방법을 제공한다:
- [0036] [화학식 1]
- [0037] $(Lu_{1-y}A_y)_{3-x-w}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:xCe^{3+},wPr^{3+}$;
- [0038] 상기 화학식 1에 있어서, A는 Y 또는 Gd이고, $0.02 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.50$, $0 \leq w \leq 0.008$ 임.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전구체 용액을 제조한 후, 염기를 첨가하여 pH를 약 pH 3 내지 약 pH 10으로 조절하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 염기는 수산화암모늄을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소시켜 형광체 분말을 합성하는 단계 이후, 용제로서 LiF, NaF, 또는 BaF_2 를 첨가하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 형광체 분말의 약 100 중량부에 대하여 상기 용제를 약 2 중량부 내지 약 8 중량부 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Lu 및 A(Y 또는 Gd) 질산염 용액은 용매로서 물을 포함하고, 상기 Al, Ga, 및 Ce 질산염 용액은 알코올 용매를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 알코올 용매는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합 수소 가스는 수소와 질소를 혼합한 가스를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 1,700℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 1,700℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,500℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,300℃, 약 1,300℃ 내지 약 1,700℃, 또는 약 1,500℃ 내지 약 1,700℃에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 의해 제조되고, 하기 화학식 1로서 표시되는, 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말을 제공한다:
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $(Lu_{1-y}A_y)_{3-x-w}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:xCe^{3+},wPr^{3+}$;
- [0049] 상기 화학식 1에 있어서, A는 Y 또는 Gd이고, $0.02 \leq x \leq 0.10$, $0 \leq y \leq 1.0$, $0 \leq z \leq 0.50$, $0 \leq w \leq 0.008$ 임.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말은 입방정계 가넷 결정 구조를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 루테튬 알루미늄 가넷계 형광체 분말은 황록색 발광을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0053] 이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] [실시예]

[0056] <실험 방법>

[0057] $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체 분말 합성

[0058] 본 실시예는 하기 표 1 내지 표 4에서와 같이, $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ (A: Y, Gd; $0.02 \leq x \leq 0.10$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 0.50$; $0 \leq w \leq 0.008$) 형광체 조성을 설계한 후, 이를 줄겔법으로 제조하여 Ce^{3+} 의 함량, Lu^{3+} 를 희토류 금속(Y^{3+} 또는 Gd^{3+})으로 치환, Al^{3+} 를 Ga^{3+} 로 치환, 및 Pr^{3+} 첨가 등에 따른 미세구조 및 발광 특성을 연구하였다. 상기 형광체를 제조하기 위한 host 출발물질로서 lutetium oxide(Lu_2O_3 99.99%, Chinalco Rare Earth Co. Ltd.), yttrium oxide(Y_2O_3 , 99.99%, High Purity Chemical), gadolinium oxide(Gd_2O_3 , 99.99%, High Purity Chemical), aluminium nitrate($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, High Purity Chemical) 및 gallium nitrate($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, High Purity Chemical)을 사용하였고, 활성체 출발물질로서 cerium nitrate($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, High Purity Chemical) 및 praseodymium oxide(Pr_2O_3 , 99.9%, High Purity Chemical)를 사용하였다. 용매로서 증류수와 ethanol($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99.5%, Dae Jung Chemical Metal Co. Ltd)을 사용하였다. 또한 pH 조절을 위해서 ammonium hydroxide(NH_4OH , 30%, Duksan Pure Chemicals Co. Ltd.)를 사용하였으며, 용제로서 LiF, NaF, 및 BaF_2 를 사용하였다.

[0059] [표 1]

	Amount of Ce^{3+} (x mol)
$\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$	0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10

[0060]

[0061] [표 2]

	Amount of Pr^{3+} (w mol)
$\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$	0, 0.002, 0.004, 0.006, and 0.008

[0062]

[0063] [표 3]

	Amount of A (y mol)
$(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.0
$(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0, 0.25, 0.50, 0.75, and 1.0

[0064]

[0065] [표 4]

	Amount of Ga^{3+} (z mol)
$\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5

[0066]

[0068] 혼합 질산염 수용액 제조

[0069] $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ (A: Y, Gd; $0.02 \leq x \leq 0.10$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 0.50$; $0 \leq w \leq 0.008$) 형광체의 제조를 위해, 우선 Ln계(Ln: Lu, Y, Gd, Pr) 질산염을 제조하였고, 그 제조 과정을 도 3에 나타내었다. 설계된 조성에 따라 Ln_2O_3 분말을 칭량한 후, 질산(HNO_3 , 60%, PFP, Osaka, Japan)이 들어있는 비커에 칭량한 Ln_2O_3 분말을 천천히 넣고 용해시켰다. 그 후 수득된 용액을 hot plate 위에 놓고, 100°C 내지 300°C 에서 1 시간 내지 5 시간 동안 가열하여 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 을 제조하였다.

[0071] 전구체 제조와 졸겔법을 이용한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ (A: Y, Gd) 형광체 분말의 합성

[0072] 도 4는 졸겔법을 이용한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ (A: Y, Gd; $0.02 \leq x \leq 0.10$; $0 \leq y \leq 1.0$; $0 \leq z \leq 0.50$; $0 \leq w \leq 0.008$) 형광체의 합성 과정을 나타내었다. 준비한 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ 질산염에 증류수를 첨가하여 Ln 질산염 수용액을 만들고, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, 및 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 에 에탄올을 각각 넣어 Al, Ga, 및 Ce 질산염 용액을 만들었다. 수득된 이들 질산염 용액들을 혼합한 후 상온에서 30분간 교반하여 완전히 용해시켰다. 상기 수득된 혼합 질산염 용액에 NH_4OH 를 첨가한 후 30분간 교반하였다. 상기 혼합액을 겔화 반응을 위해 건조기에 넣고, 50°C 내지 100°C 에서 10 시간 내지 30 시간 동안 가열하였다. 건조 겔을 300°C 에서 4시간 동안 하소를 하였다. 이후, 하소 분말에 용제(2 내지 8 wt%의 LiF , NaF , 및 BaF_2)를 첨가한 후 12시간 동안 볼 밀링 장비를 이용하여 혼합하였다. 혼합한 분말을 가열로에 넣고, 혼합 수소 가스($95\% \text{N}_2 + 5\% \text{H}_2$) 분위기 하에서 $1,000$ 내지 $1,700^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 내지 10 시간 동안 소둔(어닐링)을 하였다.

[0074] 제조한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체 분석

[0075] 제조한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체 분말의 결정성과 결정구조를 조사하기 위하여, XRD(X-ray Diffractometer: Rigaku RINT2000)를 사용하였다. 전압 = 40 kV , 전류 = 100 mA , target = $\text{Cu K}\alpha_1$, 주사범위 (2θ) = 10° 내지 80° , scan speed = $4^\circ/\text{min}$, step 크기 = 0.02° , slit = 10 mm 하에서 XRD 실험을 실시하였다.

[0076] XRD 결과와 브래그의 회절 방정식 및 밀러지수를 이용하여 격자상수(a)를 계산하였으며, 브래그 회절 방정식은 하기와 같다.

[0077]
$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

[0078] 여기서 λ 는 $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation에 의한 X-선의 파장($1.541 \text{ \AA}$), θ 는 회절 각이며, d는 면간 거리이다.

[0079] 입방정계 결정구조를 가지는 재료에서 평행한 면 사이에서의 거리(d)는 밀러지수(h, k, l)와 격자상수(a)를 이용하여 산출할 수 있으며, 계산식은 하기와 같다.

[0080]
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

[0081] 위 두 방정식을 결합하여 정리하면 아래와 같이 격자상수(a)를 나타낼 수 있다.

[0082]
$$a = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

[0083] 또한 XRD 결과와 Scherrer 방정식을 이용하여 미결정(crystallite) 크기(D)를 계산하였으며, Scherrer 방정식은 하기와 같다.

[0084]
$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos\theta}$$

[0085] 여기서 λ 는 $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation에 의한 X-선의 파장($1.541 \text{ \AA}$), θ 는 회절각, B는 2θ 에서의 반치폭(FWHM: full

width at the half-maximum)이다.

[0086] 제조한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Al}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체 분말의 크기와 형상을 관찰하기 위하여, 스퍼터(E-1030, Hitachi)를 사용하여 형광체 분말의 표면에 백금을 코팅한 후 FE-SEM(field emission scanning electron microscope: Hitachi S4700 및 JEOL JSM-6390)을 사용하여 분석하였다. 가속 전압은 10 내지 20 kV이었고, working distance는 10 내지 15 mm이었다.

[0087] 제조한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Al}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ 형광체의 발광 특성을 분석하기 위해 형광분석기(FS-2, Scinco)를 사용하였다. 150 W 제논 램프를 광원으로 사용하였으며, 이 광원으로부터 나온 여기 원은 여기 모노크로메이터(excitation monochromator)에 의해 UV 영역의 단일파장으로 변환되어 형광체 분말 시편에 조사하였다. 여기 원으로 인해 발생한 발광 스펙트럼은 발광 모노크로메이터(emission monochromator)를 거쳐 photomultiplier tube에 의해 검출되었다. 모든 형광체 시편의 발광 스펙트럼은 직경 2 cm의 시료 셀을 사용하여 상온에서 얻었으며, 입사광과의 각을 45° 로 고정하여 측정하였다.

[0089] <실험 결과 및 분석>

[0090] 1.1 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체

[0091] 1.1.1 결정구조

[0092] 여러 Ce^{3+} 이온 함량을 가진 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 결과를 도 5에 나타내었다. 모든 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 XRD 피크는 JCPDS No. 73-1368과 일치했으며, 이 형광체는 입방정계 결정구조를 가지고 있었다.

[0093] $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 (4 2 0) 피크 위치(2θ)는 Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.02 mol에서 0.10 mol로 증가함에 따라 33.64° 에서 33.56° 로 이동하였다. 이는 첨가된 Ce^{3+} 의 이온반경(1.143 Å)이 Lu^{3+} 의 이온반경(0.977 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문에 격자상수가 커지게 되어, 저각으로 이동하였다고 생각한다. $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 의 격자상수를 산출한 결과, $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, 및 0.10 시료의 격자상수는 각각 11.922, 11.925, 11.929, 11.932, 및 11.935 Å이다.

[0094] Scherrer 방정식과 XRD의 (4 2 0)과 (2 1 1) 피크들을 이용하여 crystallite 크기를 산출한 결과, Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 및 0.10 mol일 때, crystallite 크기는 각각 49.5, 49.6, 50.4, 51.1, 및 52.4 nm이었다. 이 결과로부터 Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 crystallite 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0096] 1.1.2 미세구조

[0097] 도 6은 제조한 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체 분말의 FE-SEM 결과를 보여주고 있다. 제조한 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체는 분말들이 서로 응집된 것을 확인할 수 있다. Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 및 0.10 mol일 때 각각 분말의 크기는 700, 720, 735, 740, 및 742 nm이다.

[0099] 1.1.3 여기 및 발광 특성

[0100] $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 흡수 파장 영역 및 강도를 조사하기 위해, 515 nm에서 여기 스펙트럼을 얻었으며, 이를 도 7에 나타내었다. Ce^{3+} 이온의 4f-5d 전이에 의해 두 개의 넓은 여기 밴드가 325 내지 375 nm 영역(중심 :

349 nm)과 400 내지 500 nm 영역(중심 : 440 nm)에 존재하였다. 349 nm 및 440 nm에 있는 여기 밴드는 Ce^{3+} 이온의 $^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$ 및 $^2F_{5/2} \rightarrow E_g$ 의 전이에 의한 것이라고 생각된다. 이 결과에서, 400 내지 500 nm 파장 영역은 청색 LED 칩 파장과 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

[0101] Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.02 mol 에서 0.06 mol로 증가됨에 따라 모든 여기 밴드의 강도는 점차적으로 증가하였으며 Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.06 mol일 때 가장 강한 여기 밴드강도를 보였다. 또한 Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.08 mol 이상일 때, 여기 밴드의 강도는 점차적으로 감소하였다.

[0102] 440 nm 파장의 여기 원에서 얻은 $Lu_{3-x}Al_5O_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 스펙트럼을 도 8에 나타내었다. 제조한 $Lu_{3-x}Al_5O_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체 가운데, $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체가 가장 큰 발광 강도를 보이고 있다. 제조한 $Lu_{3-x}Al_5O_{12}:xCe^{3+}$ 형광체의 발광 밴드 적분 면적은 Ce^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 $x = 0.06$ mol까지 점차 증가하였으며, 그 이상의 Ce^{3+} 함량에서는 Ce^{3+} 함량이 증가함에 따라 발광 밴드 적분 면적이 감소하였다. 모체에 흡수된 에너지가 활성체에 전달된 후, 전자가 여기 상태에서 기저상태로 돌아오면서 빛을 방출하는 형광체의 특성을 고려할 때, 활성체의 첨가량이 일정량(quenching concentration) 이상일 때 활성체에서 방출되는 빛에너지는 근접한 위치에 있는 활성체로 전달되어 빛에너지가 손실되고, 발광 효율이 크게 낮아지게 되며, 이를 농도 소광이라고 한다. $Lu_{3-x}Al_5O_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 밴드는 $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ 와 $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 전이에 의한 두 밴드로 구성되어 있다. 도 9에 두 전이에 의해 얻은 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 의 발광 스펙트럼을 나타내었다.

[0103] 도 10은 $Lu_{3-x}Al_5O_{12}:xCe^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체 분말의 색좌표 결과이다. Ce^{3+} 의 함량이 $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$, 및 0.10 mol일 때, 색좌표 (x,y)는 각각 (0.336, 0.584), (0.339, 0.581), (0.349, 0.579), (0.356, 0.576), 및 (0.350, 0.575) 이며, Ce^{3+} 의 함량이 증가함에 따라 적색광 쪽으로 소폭 이동하였다.

[0105] 1.2 여러 다른 소둔온도에서 제조한 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체

[0106] 1.2.1 결정구조

[0107] 소둔온도별 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 결정성 및 결정구조를 관찰하기 위하여 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 및 1,600℃에서 4시간 동안 소둔한 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 XRD 결과를 얻었으며, 이들 결과를 도 11에 나타내었다. 모든 형광체는 입방정계 가넷 결정구조를 가지고 있었다.

[0108] $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체는 소둔온도가 증가함에 따라 회절 피크의 폭은 좁아지고 강도는 증가하였으며, 이는 결정성이 향상되고, crystallite 크기가 커졌음을 의미한다. 그러나, 1,500℃ 이상에서는 Lu_2O_3 제 2 상이 관찰되었다.

[0109] Scherrer 방정식과 XRD의 (4 2 0)과 (2 1 1) 피크들을 이용하여 crystallite 크기를 계산한 결과, 1,200, 1,300, 1,400, 1,500 및 1,600℃에서 소둔한 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체 분말의 crystallite 크기는 각각 32.8, 38.3, 39.7, 40.6, 및 41.8 nm이다.

[0111] 1.2.2 미세구조

[0112] 도 12는 여러 다른 소둔온도에서 제조한 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 결과이다. $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 소둔온도가 증가함에 따라 분말 크기가 증가하였고, 분말 간 응집이 심화되는 것을 관찰할 수 있다.

1,200, 1,300, 1,400, 1,500 및 1,600℃에서 소둔한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체 분말의 평균 크기는 각각 약 180, 260, 400, 520, 및 810 nm이다.

[0114] 1.2.3 여기 및 발광 특성

[0115] 515 nm 파장에서 얻은 소둔온도별 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼 결과를 도 13에 나타내었다. 상기 1.1.3절에서 언급한 바와 같이, 모든 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 Ce^{3+} 이온의 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{T}_{2g}$ 및 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow \text{E}_g$ 의 전이에 의해 두 개의 넓은 여기 밴드가 존재하였다. 소둔온도가 증가됨에 따라 모든 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 강도가 증가하였으며, 1,400℃에서 소둔한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 여기 강도가 가장 크게 나타났다. 이는 소둔온도가 증가함에 따라 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 결정성이 향상되어 효율적으로 여기 원을 흡수하였기 때문이라고 생각하며, 1,500℃ 이상에서는 앞의 XRD 결과와 같이 Lu_2O_3 제 2 상이 존재하기 때문이라고 생각한다.

[0116] 440 nm 파장 하에서, 소둔온도별 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 도 14에 나타내었다. 모든 형광체는 소둔온도에 상관없이, Ce^{3+} 이온의 4f-5d 전이에 의해 발광이 일어난 것을 볼 수 있다. $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 의 발광 강도는 소둔온도가 1,200℃에서 1,400℃로 증가함에 따라 크게 증가하였으며, 소둔온도를 더 증가시킬 때 다시 감소하였다. 이는 앞선 XRD 및 FE-SEM 결과에서 언급한 바와 같이, 소둔온도가 1,400℃까지 높아짐에 따라 결정성이 향상하고, 입자의 크기가 증가하였기 때문이고, 1,500℃ 이상에서 소둔한 시편에 Lu_2O_3 제 2 상이 존재하기 때문이라고 생각한다.

[0118] 1.3 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ 형광체

[0119] 상기 언급한 바와 같이, $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 발광 밴드 중심이 약 515 nm인 연녹색 광을 발광한다. 따라서 적색 영역 강도가 부족한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 적색 영역 강도를 증가시키기 위해 적색 발광 활성체인 Pr^{3+} 을 첨가하였다.

[0121] 1.3.1 결정구조

[0122] 도 15는 Pr^{3+} 이온의 첨가 함량별 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ ($0 \leq w \leq 0.008$) 형광체의 XRD 결과이다. 모든 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ 형광체는 입방정계 결정구조를 갖는 단일상이며, JCPDS No. 73-1368과 일치하고 있다.

[0123] $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ ($0 \leq w \leq 0.008$) 형광체의 주상의 피크는 Pr^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가할수록 저각으로 이동하였으며, 이는 첨가한 Pr^{3+} 의 이온반경(1.266 Å)이 Lu^{3+} 의 이온반경(0.977 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문이다. 주 (4 2 0) 피크의 위치 (2θ)는 Pr^{3+} 이온의 첨가 함량이 0에서 0.008 mol로 증가함에 따라 33.64°에서 33.62°로 이동하였다.

[0124] Pr^{3+} 활성체의 함량이 0, 0.002, 0.004, 0.006, 및 0.008 mol인 시편의 crystallite 크기는 각각 53.2, 53.8, 54.7, 55.5 및 55.9 nm이다. 이것은 Pr^{3+} 의 첨가량이 증가함에 따라 crystallite 크기가 증가함을 의미한다.

[0126] 1.3.2 미세구조

[0127] $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ ($0 \leq w \leq 0.008$) 형광체 분말의 미세구조를 FE-SEM으로 분석하였고, 얻은 FE-SEM 결과를 도 16에 나타내었다. Pr^{3+} 이온의 첨가량과 관계없이 모든 형광체 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ 분말의 크기는 거의 비슷하였다.

[0129] 1.3.3 여기 및 발광 특성

[0130] 제조한 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ ($0 \leq w \leq 0.008$) 형광체 분말의 흡수 파장 영역 및 여기 강도를 알아보기 위해 대의 발광 파장인 515 nm에서 여기 스펙트럼을 측정하였으며, 이를 도 17에 나타내었다. 모든 여기 밴드는 Ce^{3+} 의 4f-5d 전이에 의해 2개의 흡수 파장을 보여주고 있다. Pr^{3+} 이온은 여기 강도에 큰 영향을 미쳤으나, 여기 파장 위치에는 영향을 미치지 않았다. Pr^{3+} 의 함량이 0일 때 흡수 전이 강도가 가장 큰 것을 볼 수 있고, Pr^{3+} 의 함량이 증가함에 따라 흡수 에너지는 작아짐을 확인할 수 있다.

[0131] 도 18은 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ ($0 \leq w \leq 0.008$)의 발광 스펙트럼 결과이다. 상기 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체에서 없던 2개의 피크가 생겼다. 이 두 개의 피크는 Pr^{3+} 에 의해 생긴 피크라 생각되며, Pr^{3+} 의 4f-4f 전이에 의한 것이다. 610 nm에 있는 피크는 Pr^{3+} 의 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 전이 때문에, 637 nm에 있는 피크는 Pr^{3+} 의 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 전이 때문에 생성되었다(도 19). 도 20에서 확인할 수 있듯 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 전이에 의한 발광 피크는 Pr^{3+} 이온의 증가 함량이 0.006 mol 일때 가장 컸으며, Pr^{3+} 이온의 함량이 0.008일 때 발광강도가 급격히 감소하였다(도 20). 이는 농도소광 때문이라고 생각된다. 또한 Ce^{3+} 의 4f-5d 발광(515 nm)은 Pr^{3+} 함량이 증가함에 따라 점점 작아지는데, 이는 Ce^{3+} 이온이 흡수한 에너지를 Pr^{3+} 이온으로 전달하였기 때문이다.

[0132] 440 nm 파장을 가지는 여기 원에서 얻은 $\text{Lu}_{2.94-w}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}, w\text{Pr}^{3+}$ ($0 \leq w \leq 0.008$) 형광체 분말의 색좌표 결과를 도 21에 나타내었다. Pr^{3+} 의 함량이 0, 0.002, 0.004, 0.006, 및 0.008 일 때 색좌표의 값은 각각 (0.345, 0.588), (0.346, 0.581), (0.351, 0.577), (0.353, 0.573), 및 (0.354, 0.572) 이었다. 이 결과로 Pr^{3+} 의 함량이 증가함에 따라 발광색이 적색광 쪽으로 감을 확인할 수 있다.

[0134] 1.4 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{2.94}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ (A:Y,Gd) 형광체

[0135] 발광 파장 이동을 관찰하기 위해 하소한 분말에 6 wt% 함량의 BaF_2 용제를 넣고 제조한 후, 1,400°C에서 소둔하여 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{2.94}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ (A:Y,Gd) 형광체를 합성하였다.

[0137] 1.4.1 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체

[0138] 1.4.1.1 결정구조

[0139] 도 22에서와 같이, 제조한 모든 형광체는 입방정계 가넷 결정구조를 가지고 있었다. $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ ($y = 0, 0.25, 0.5, 0.75$, 및 1.0) 형광체의 (4 2 0) 피크의 위치(2θ)는 Y^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 33.562°에서 33.322°로 이동하였으며, 산출한 격자상수는 $\text{Y}^{3+}(y)$ 함량이 0, 0.25, 0.5, 0.75, 및 1.0 일

때, 각각 11.93, 11.95, 11.96, 11.99, 및 12.01 Å이다. 이것은 첨가한 Y^{3+} 의 이온반경 (1.019 Å)이 Lu^{3+} 의 이온반경 (0.977 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문에 격자상수가 증가되었기 때문이라고 생각한다.

[0140] Y^{3+} 이온의 첨가 함량이 0, 0.25, 0.5, 0.75, 및 1.0 일 때, crystallite 크기는 각각 58.0, 60.1, 61.6, 62.4, 및 63.3 nm이었다. 이 결과로부터, Y^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 crystallite 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0142] 1.4.1.2 미세구조

[0143] $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) 형광체의 FE-SEM 결과를 도 23에서 볼 수 있다. 제조한 $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체 분말은 서로 응집된 상태를 보여주고 있으며, Y^{3+} 이온의 첨가 함량과 관계없이 0.9 μm 로 거의 비슷한 크기 및 형상을 보이고 있다.

[0145] 1.4.1.3 여기 및 발광 특성

[0146] 515 nm 파장에서 얻은 $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 24의 (A)에 나타내고 있다. 이들 $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 4f-5d 전이에 의해 325 내지 375 nm와 400 내지 500 nm 영역에서 두 개의 넓은 여기 밴드를 보여주고 있다. 상기 언급한 바와 같이 Ce^{3+} 이온의 $^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$ 및 $^2F_{5/2} \rightarrow E_g$ 의 전이에 의한 것이라고 생각되며, Y^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가할수록 여기 밴드의 강도는 점점 감소함을 보이고 있다. 또한 $^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$ 와 $^2F_{5/2} \rightarrow E_g$ 두 밴드간 거리가 점점 더 커지는 것을 관찰할 수 있으며, 이는 결정장 분리 크기($10Dq$)가 더욱 커지기 때문이라고 생각한다[도 24의 (B)].

[0147] 440 nm 파장을 가지는 여기 원에서 얻은 $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 도 25에 나타내었다. 모든 $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼에서 Ce^{3+} 이온의 $5d \rightarrow ^2F_{5/2}$ 및 $5d \rightarrow ^2F_{7/2}$ 전이에 의한 발광을 관찰할 수 있다. $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 특성은 상기 언급한 $Lu_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체와 유사하다. 특이한 점은 Y^{3+} 이온의 함량이 커질수록 최대 발광 강도를 보인 파장은 장파장 쪽으로 이동하였고, 최대 발광 강도는 작아지는 것이다. Lu^{3+} 을 Y^{3+} 으로 치환한 경우, Y^{3+} 함량(y)이 0에서 1.0으로 증가함에 따라 최대 발광 강도를 보인 파장이 515 nm에서 541 nm로 이동하였다(표 5). 이는 Lu^{3+} 의 이온반경(0.977 Å)보다 더 큰 이온반경을 가지는 Y^{3+} 이온(1.019 Å)이 Lu^{3+} 이온을 치환함으로써 결정장 분리 정도가 더욱 증가되기 때문이다.

[0148] Jang 등에 따르면, 결정장 분리는 결정 대칭성, 공유 원자가, 리간드 전하, 및 결합길이에 영향을 받는다. 상기 언급한 바와 같이 결정장 분리의 정도를 나타내는 Dq 값은 Ce^{3+} 와 O^{2-} 의 결합거리(R)의 5승에 반비례한다. Lu^{3+} 을 Y^{3+} 으로 치환한 경우 Ce^{3+} 와 O^{2-} 간 거리가 짧아지게 되어, 결정장 분리에 의한 여기 준위들 간 차이($10Dq$)는 증가하게 된다. 이 결과 도 26에서와 같이, Y^{3+} 함량이 증가함에 따라 발광 밴드가 장파장 쪽으로 이동했다고 생각한다. 도 27은 $(Lu_{1-y}Y_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 normalizing한 것이다.

[0149] [표 5]

함량 (y)	최대 강도(a. u.)	최대 발광 강도를 나타내는 파장 (nm)
0.0	29,665	515
0.25	26,914	526
0.5	24,827	532
0.75	22,256	538
1.0	19,417	541

[0150]

[0151] 도 28은 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) 형광체 분말의 색좌표 결과이다. Y^{3+} 의 함량(y)이 0, 0.25, 0.50, 0.75, 및 1.0 일 때, 색좌표 (x,y)는 각각 (0.352, 0.578), (0.370, 0.577), (0.404, 0.562), (0.417, 0.556) 및 (0.433, 0.539) 이다. Y^{3+} 의 함량이 증가할수록 x축 값은 커지고, y축 값은 작아지는 것을 알 수 있으며, 이것은 발광색이 점점 적색광 쪽으로 이동함을 의미한다.

[0153] 1.4.2 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체

[0154] 1.4.2.1 결정구조

[0155] 도 29는 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 XRD 결과이다. Gd^{3+} 함량(y)이 0.50 이하일 때 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 입방정계 결정구조를 갖는 단일상을 가지고 있으며, JCPDS No. 73-1368과 일치하고 있다. 또한 Gd^{3+} 이온의 첨가 함량이 0.75 mol 이상일 때 사방정계(orthorhombic) 결정구조(JCPDS No. 46-0395)를 가지는 GdAlO_3 제 2 상이 관찰되었으며, Gd^{3+} 이온의 첨가 함량(y)이 1.0인 시편은 가넷상이 아닌 GdAlO_3 상이 주상을 보이고 있으며, Al_2O_3 제 2 상이 관찰되었다.

[0156] $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ ($y = 0, 0.25, 0.5$, 및 0.75) 형광체의 (4 2 0) 피크의 위치(2θ)는 Gd^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 33.56° 에서 32.16° 로 이동하였다. 이것은 첨가한 Gd^{3+} 의 이온반경(1.053 Å)이 Lu^{3+} 의 이온반경(0.977 Å)에 비해 상대적으로 크기 때문이라고 생각한다. Gd^{3+} 의 함량이 0, 0.25, 0.5, 및 0.75인 시편의 격자상수는 각각 11.93, 12.01, 12.03, 및 12.08의 격자상수를 가진다. 또한 Gd^{3+} 이온의 첨가 함량(y)이 0, 0.25, 0.50, 및 0.75 일 때, 산출한 crystallite 크기는 각각 58.0, 62.1, 63.2, 및 65.7 nm이었다. 이 결과로부터 Gd^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 crystallite 크기가 증가하는 것을 알 수 있다.

[0158] 1.4.2.2 미세구조

[0159] 도 30은 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 FE-SEM 결과이다. 제조한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체 분말은 서로 응집된 형태로 존재하였다. Gd^{3+} 이온을 첨가한 형광체 분말의 크기(1.7 μm)는 Gd^{3+} 이온을 첨가하지 않은 형광체 분말의 크기(0.9 μm)보다 훨씬 크고, Gd^{3+} 이온을 첨가한 형광체 분말의 크기는 Gd^{3+} 이온 함량에 의존하지 않고 비슷하였다.

[0161] 1.4.2.3 여기 및 발광 특성

[0162] 515 nm에서 얻은 Gd^{3+} 함량별 $(Lu_{1-y}Gd_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0 \leq y \leq 1.0$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 31에 나타내었다. Ce^{3+} 이온의 4f-5d 전이에 의한 여기 밴드를 325 내지 375 nm 영역과 390 내지 500 nm 영역에서 볼 수 있다. Gd^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가할수록 여기 밴드 강도가 급격히 약해지고, Gd^{3+} 이온의 함량(y)이 1.0인 형광체는 거의 여기되지 않았다. 또한 Gd^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가할수록 두 밴드간 거리가 점점 더 커지는데, 이는 상기 언급한 대로 결정장 분리 정도($10Dq$)가 더욱 커지기 때문이라고 생각된다.

[0163] 440 nm 파장을 가지는 여기 원에서 얻은 Gd^{3+} 함량별 $(Lu_{1-y}Gd_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 도 32에 나타내었으며, Lu^{3+} 을 치환한 Gd^{3+} 는 발광 특성에 큰 영향을 미쳤다. $(Lu_{1-y}Gd_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 강도는 Gd^{3+} 이온의 첨가량이 증가할수록 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 $y = 1.0$ 인 $Gd_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체는 거의 발광을 하지 않았으며, 이는 가넷상이 형성되지 않았기 때문이라고 생각한다. 또한 Gd^{3+} 이온의 첨가량이 증가할수록 최대 발광 강도를 보인 밴드 파장이 장파장 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다(표 6). 최대 발광 강도를 보인 파장은 Gd^{3+} 이온의 첨가량이 0에서 0.75까지 증가함에 따라 515 nm에서 576 nm로 이동한 것을 볼 수 있다. 상기 Y^{3+} 이온 치환에서와 같이, Lu^{3+} 이온 보다 더 큰 이온반경을 가지는 Gd^{3+} 이온으로 치환할 때 Ce^{3+} 와 O^{2-} 간 거리가 더욱 짧아지기 때문이라고 생각한다. 이것으로 인해 결정장 분리에 의한 여기 준위들 간 차이($10Dq$)는 더욱 증가하게 된다. Lu^{3+} 이온과 Gd^{3+} 이온의 이온반경은 각각 0.977 Å 과 1.053 Å 이다. 도 33은 normalizing한 $(Lu_{1-y}Gd_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 보여주고 있다.

[0164] [표 6]

함량 (y)	최대 강도(a. u.)	최대 발광 강도를 나타내는 파장 (nm)
0.0	29,665	515
0.25	20,431	542
0.5	17,877	554
0.75	13,548	576

[0165]

[0166] 440 nm 파장을 가지는 여기 원에서 얻은 $(Lu_{1-y}Gd_y)_{2.94}Al_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0 \leq y \leq 0.060$) 형광체의 색좌표 결과를 도 34에 나타내었다. Gd^{3+} 함량이 증가할수록 x 축 좌표의 값은 커지고, y 축 좌표의 값은 작아지는 것을 볼 수 있으며, 이것은 적색광에 가까운 쪽으로 이동함을 의미한다.

[0168] 1.4.3 $Lu_{2.94}(Al_{z-1}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체

[0169] 1.4.3.1 결정구조

[0170] Ga^{3+} 이온의 첨가 함량별 $Lu_{2.94}(Al_{z-1}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($z = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, 및 0.5) 형광체의 XRD 결과를 도 35에 나타내었다. $Lu_{2.94}(Al_{z-1}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체는 입방정계 결정구조를 가지는 단일상으로 존재하였다.

[0171] $Lu_{2.94}(Al_{z-1}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0.0 \leq z \leq 0.5$) 형광체의 주 피크인 (4 2 0)은 Ga^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라

2θ 가 33.56° 에서 33.24° 로 이동하였는데, 이는 첨가된 Ga^{3+} 의 이온반경($0.62 \text{ \AA}$)이 Al^{3+} 의 이온반경($0.535 \text{ \AA}$)에 비해 상대적으로 크기 때문에 생긴 것으로 생각한다. $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0.0 \leq z \leq 0.5$)의 격자상수는 Ga 의 함량(z)이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 및 0.5 일 때, 각각 11.93, 11.97, 11.99, 12.02, 및 12.05 $\text{\AA}$ 이다. $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 (4 2 0) 및 (2 1 1) 피크들을 이용하여 crystallite 크기를 산출한 결과, Ga^{3+} 이온의 첨가 함량(z)이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 및 0.5 일 때, 각각 58.0, 42.7, 35.9, 35.3, 33.9, 및 34.7 nm이었다. 이 결과로부터 Ga^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가함에 따라 crystallite 크기가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0173] 1.4.3.2 미세구조

[0174] 제조한 $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0.0 \leq z \leq 0.5$) 형광체의 FE-SEM 결과를 도 36에서 볼 수 있다. 제조한 $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체 분말은 서로 응집되어 있었고, 분말의 크기는 Ga^{3+} 함량에 영향을 받지 않고 비슷하였다.

[0176] 1.4.3.3 여기 및 발광 특성

[0177] $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) 형광체의 흡수 파장 영역 및 강도를 알아보고자 최대의 발광 강도를 보인 밴드의 파장인 515 nm에서 여기 스펙트럼 결과를 얻었으며, 이를 도 37에 나타내었다.

[0178] 모든 $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) 형광체의 여기 스펙트럼은 Ce^{3+} 이온의 4f-5d 전이에 의해 325 내지 375 nm 영역($^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$)과 400 내지 500 nm 영역($^2F_{5/2} \rightarrow E_g$)에서 두 개의 넓은 여기 밴드를 보이고 있다. 이는 상기 언급한 바와 같이, Ce^{3+} 이온의 $^2F_{5/2} \rightarrow 5d$ 의 전이에 의한 것이라고 생각되며, Ga^{3+} 이온의 첨가 함량이 증가할수록 여기 밴드 강도는 점점 감소하고, $^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$ 와 $^2F_{5/2} \rightarrow E_g$ 전이에 의해 생성된 두 밴드간 거리가 점점 작아지는 것을 확인할 수 있다. 두 밴드간 거리가 작아지는 것은 상기 언급한 바와 같이 결정장 분리 정도($10Dq$)가 작아지기 때문이라고 생각한다.

[0179] 440 nm 파장을 가지는 여기 원에서 얻은 Ga^{3+} 함량별 $Lu_{2.94}(Al_{1-z}Ga_z)_5O_{12}:0.06Ce^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼을 도 38에 나타내었으며, Al^{3+} 을 치환한 Ga^{3+} 이온의 함량이 증가할수록 발광 강도는 크게 감소하고, 발광 파장은 단파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다(도 39, 표 7). 상기 언급한 바와 같이, 가넷구조에서 팔면체 자리 및 사면체 자리에 있는 이온 보다 더 큰 이온반경을 가진 원소를 치환하면 Ce^{3+} 이온에 의한 발광 파장이 단파장으로 이동하게 된다. Ga^{3+} 의 함량이 0에서 0.5로 증가함에 따라 최대 발광 강도를 보인 밴드의 파장이 515 nm에서 492 nm로 이동한 것을 볼 수 있으며, 이것은 Al^{3+} 이온($0.861 \text{ \AA}$) 보다 더 큰 이온반경을 가지는 Ga^{3+} 이온($1.03 \text{ \AA}$)으로 치환하여 가넷결정구조의 비틀림이 감소하기 때문이라고 생각한다[도 40의 (A)]. 여기서 비틀림 정도는 도 40의 (A)에서와 같이, 0-0간 거리인 d_{88} 과 d_{81} 의 비(d_{88}/d_{81})로 나타낼 수 있다. 여기서 d_{88} 은 인접하는 십이면체에 공유하는 0-0간 거리에 해당하며, d_{81} 은 인접하는 사면체에 공유하는 0-0간 거리에 해당한다. 앞의 가넷구조에서 설명했듯이, Al^{3+} 및 Ga^{3+} 이온은 O^{2-} 이온으로 둘러 쌓여있는 사면체 자리 및 팔면체 자리에 위치한다. Al^{3+} 이온을 Ga^{3+} 이온으로 치환하면 d_{88}/d_{81} 의 값이 감소하게 된다. 이것은 더욱 입방정 구조에 가까워짐을 의미하며, 이 때문에 두 에너지 준위 간격인 d가 작아지게 되어 단파장으로 이동했다고 생각한다[도 40의 (B)].

[0180] [표 7]

함량 (z)	최대 강도(a. u.)	최대 발광 강도를 나타내는 파장 (nm)
0.0	29,665	515
0.1	13,992	513
0.2	13,399	509
0.3	12,820	505
0.4	11,352	496
0.5	8,884	492

[0181]

[0182] 440 nm 파장을 가지는 여기 원에서 얻은 $\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq z \leq 0.5$) 형광체 분말의 색좌표 결과로도 41에 나타내었다. Ga^{3+} 의 함량이 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 및 0.5 일 때 색좌표는 각각 (0.351, 0.578), (0.308, 0.595), (0.290, 0.596), (0.275, 0.596), (0.272, 0.597), 및 (0.267, 0.592) 이다. Ga^{3+} 함량이 증가함에 따라 x축 좌표 값은 작아지며, y축 좌표 값은 커지는 경향을 보이며, 이것은 더욱 녹색 광에 가까워짐을 의미한다.

[0183] $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체에서 Y^{3+} , Gd^{3+} , 및 Ga^{3+} 치환 시 발광 밴드 이동을 종합적으로 요약해서 표 8에 나타내었다. Lu^{3+} 을 Y^{3+} 와 Gd^{3+} 로 치환한 형광체의 발광 밴드는 모두 장파장 쪽으로 이동하였으며, Al^{3+} 을 Ga^{3+} 로 치환한 형광체의 발광 밴드는 단파장 쪽으로 이동하였다. 또한 Y^{3+} 로 치환한 형광체보다 Gd^{3+} 로 치환한 형광체에서 발광 밴드의 이동이 더 큰 것을 볼 수 있다.

[0184] [표 8]

	함량 (y,z)	최대 발광 강도를 나타내는 파장 (nm)
$\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0	515
$(\text{Lu}_{1-y}\text{Y}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0.25	530
	0.50	534
	0.75	536
	1.0	541
$(\text{Lu}_{1-y}\text{Gd}_y)_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0.25	559
	0.50	568
	0.75	576
$\text{Lu}_{2.94}(\text{Al}_{z-1}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$	0.1	513
	0.2	509
	0.3	505
	0.4	496
	0.5	492

[0185]

[0187] 1.5 졸겔법과 고상법으로 제조한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 특성 비교

[0188] 도 42는 고상법으로 6 wt%의 BaF_2 용제를 넣어 1,400 내지 1,600℃에서 제조한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$ 형광체와 졸겔법으로 6 wt%의 BaF_2 용제를 넣어 1,400℃에서 제조한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼 결과이다. 졸겔법으로 1,400℃에서 제조한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 강도가 고상법으로 1,500℃에서 제조한 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$ 형광체의 발광 강도 보다 127% 정도 더 큰 것을 확인할 수 있다.

[0190] <결론>

[0191] 본 연구에서는 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}, \text{wPr}^{3+}$ (A: Y, Gd) 형광체 분말을 졸겔법으로 제조하였으며, 그 결정구조, 미세구조, 발광 특성을 연구하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

[0192] 모든 $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체에서 강한 발광 밴드를 460 내지 700 nm에서 볼 수 있으며, 이 밴드는 $5d \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ 와 $5d \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ 전이에 의한 두 밴드로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. $\text{Lu}_{3-x}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체 분말의 발광 강도는 Ce^{3+} 의 함량이 0.06 mol일 때, 가장 컸으며 그 이상의 함량에서 발광 강도가 감소하였다.

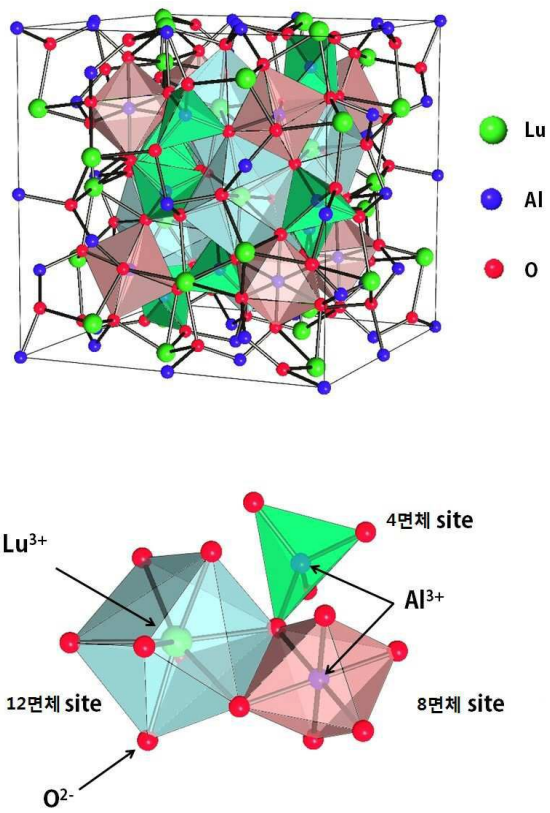
[0193] $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{0.06Ce}^{3+}$ 형광체 분말의 1,200 내지 1,600℃ 소둔온도 가운데 최대 발광 강도는 소둔온도가 1,400℃

일 때 얻을 수 있었다.

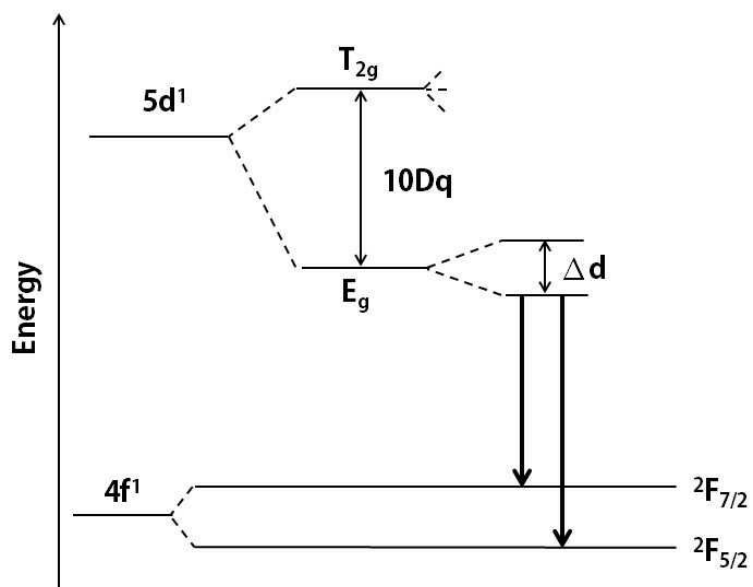
- [0194] $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체에 Pr^{3+} 이온을 첨가할 경우, Ce^{3+} 이온에 의한 발광 밴드 이외에 Pr^{3+} 의 4f-4f 전이에 의한 적색 발광 피크가 관찰되었다. 610 nm에 있는 피크는 Pr^{3+} 의 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ 전이, 637 nm에 있는 피크는 Pr^{3+} 의 $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ 전이 때문이라고 생각하며, 이 두 피크는 적색광 영역 강도를 증대하였다.
- [0195] $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 의 Lu^{3+} 을 Y^{3+} 와 Gd^{3+} 로 치환한 형광체의 발광 밴드는 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 에 비해 모두 장파장 쪽으로 이동하는 경향을 보였으며, Y^{3+} 와 Gd^{3+} 로 치환 시 발광강도는 감소하였다. 또한 Y^{3+} 를 치환한 형광체보다 Gd^{3+} 를 치환한 형광체에서 발광 밴드의 이동이 더 큰 것을 볼 수 있었다.
- [0196] $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 의 Al^{3+} 을 Ga^{3+} 로 치환한 형광체의 발광 밴드는 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 에 비해 단파장 쪽으로 이동하였으며, 발광 강도는 감소하였다.
- [0197] 졸겔법과 고상법으로 만든 $\text{Lu}_{2.94}\text{Al}_5\text{O}_{12}:0.06\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 비교하였을 때, 졸겔법으로 제조한 형광체의 발광 강도가 훨씬 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0198] 졸겔법으로 제조한 $(\text{Lu}_{1-y}\text{A}_y)_{3-x-w}(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_5\text{O}_{12}:x\text{Ce}^{3+},w\text{Pr}^{3+}$ (A: Y, Gd) 형광체를 선별하여 혼합한 형광체와 청색 LED 칩을 조합한 경우, 우수한 백색광 구현이 가능하다.
- [0200] 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.
- [0201] 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

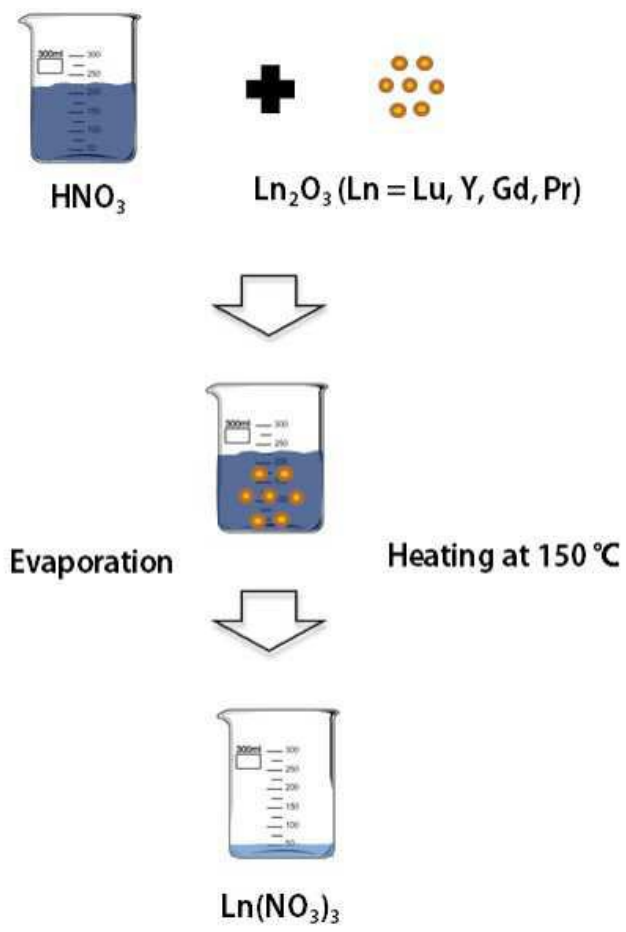
도면1



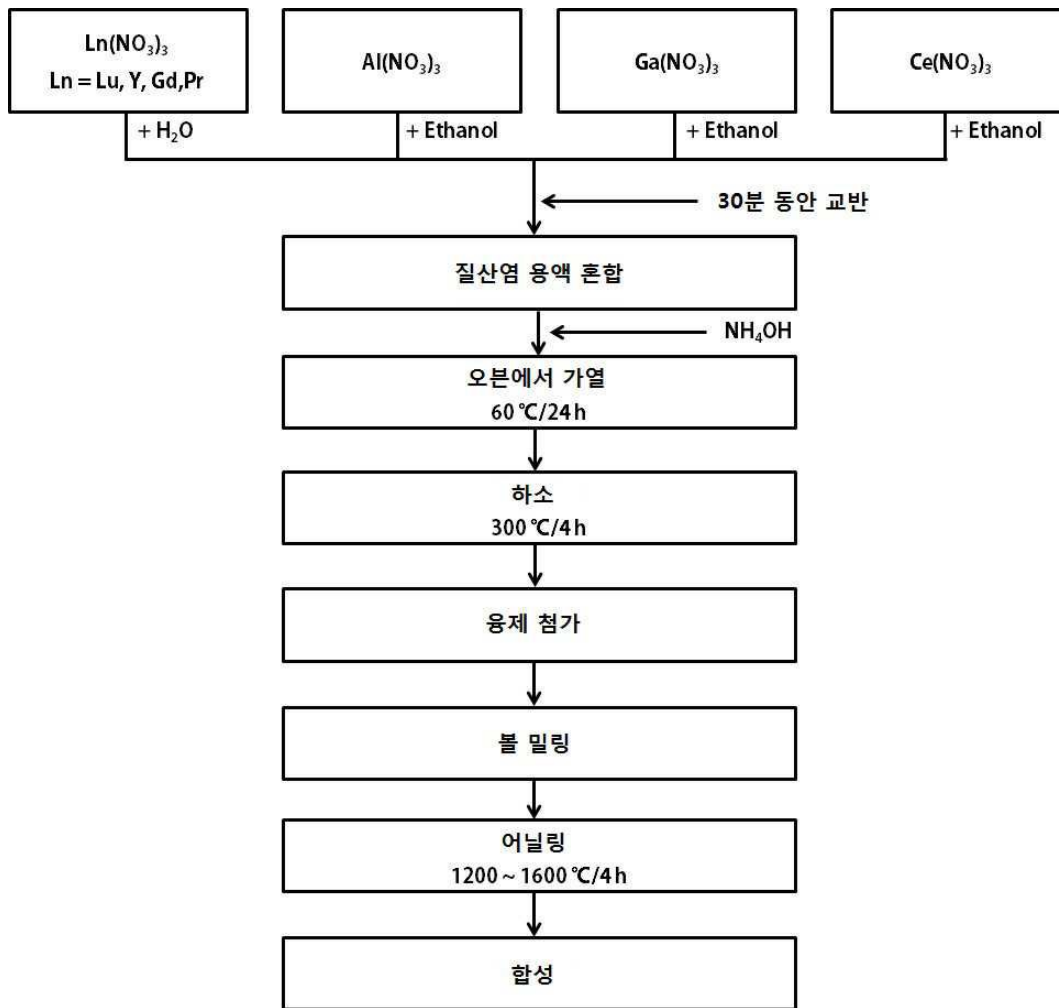
도면2



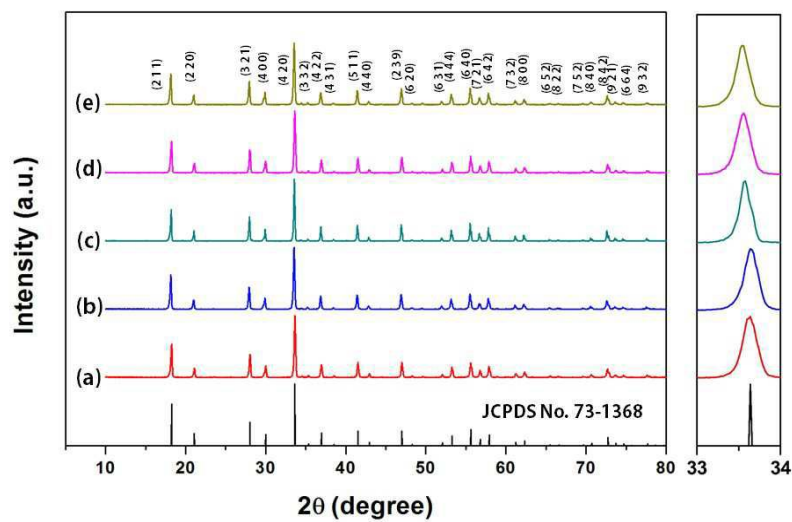
도면3



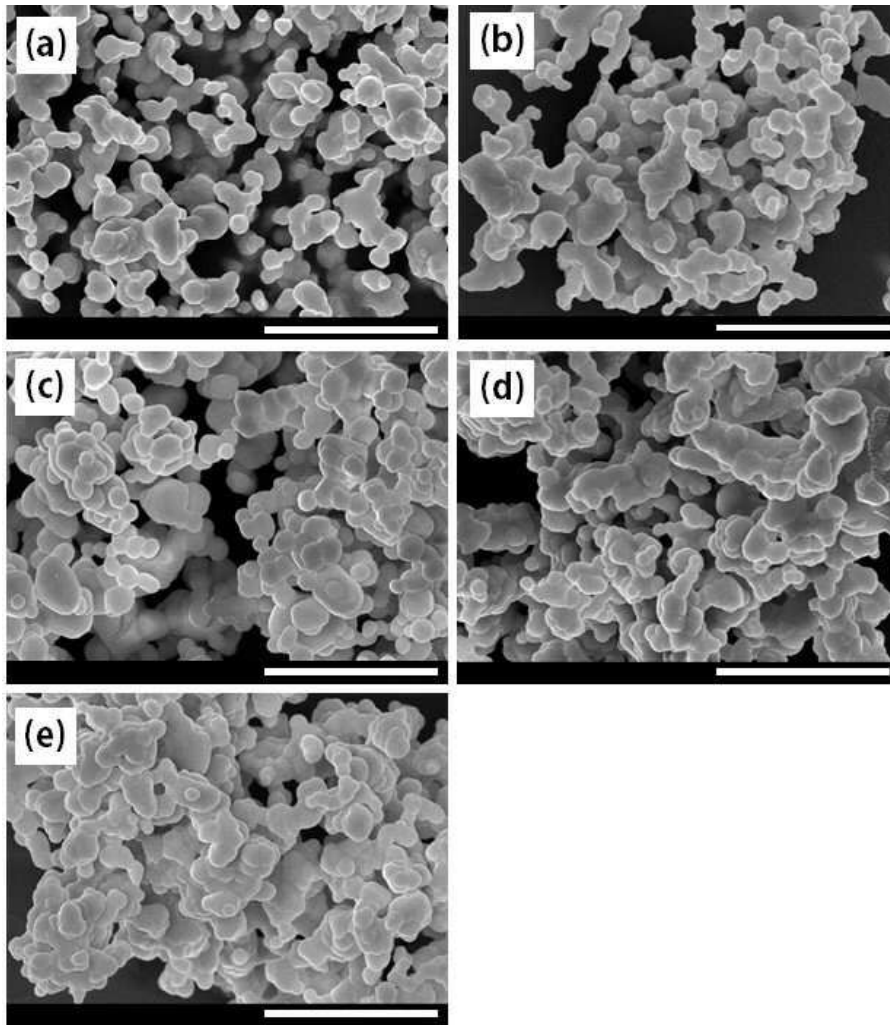
도면4



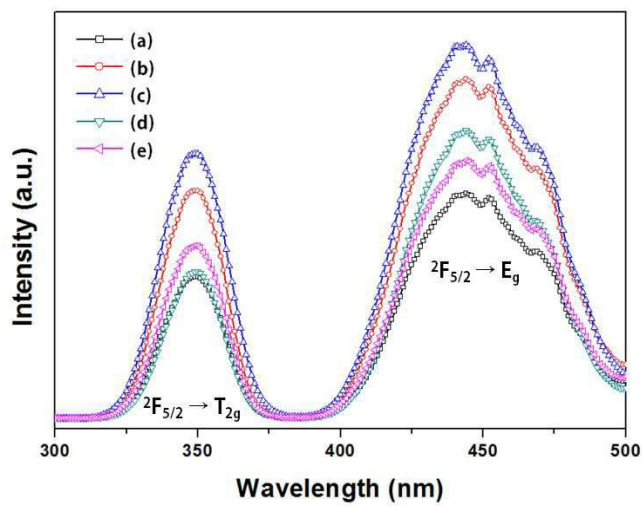
도면5



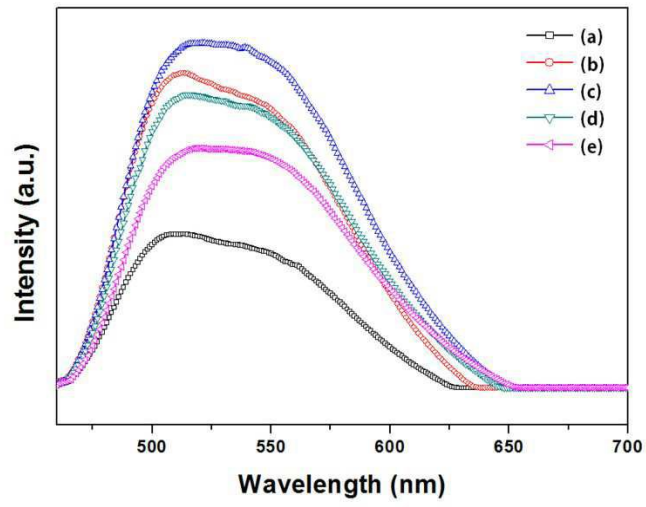
도면6



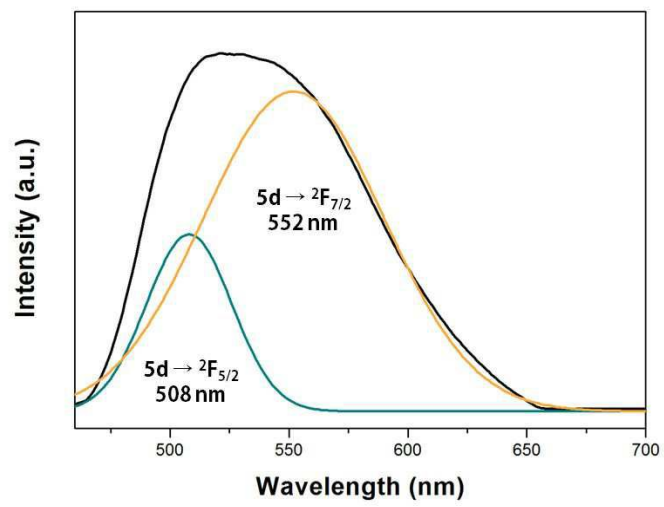
도면7



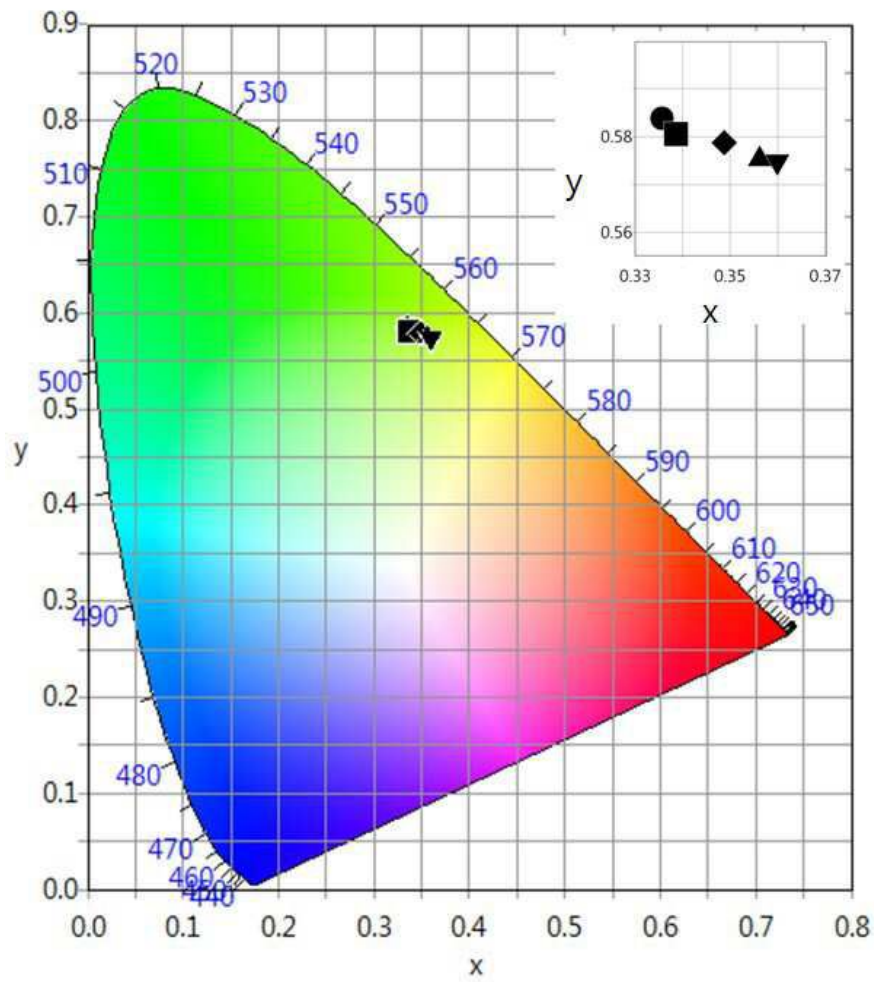
도면8



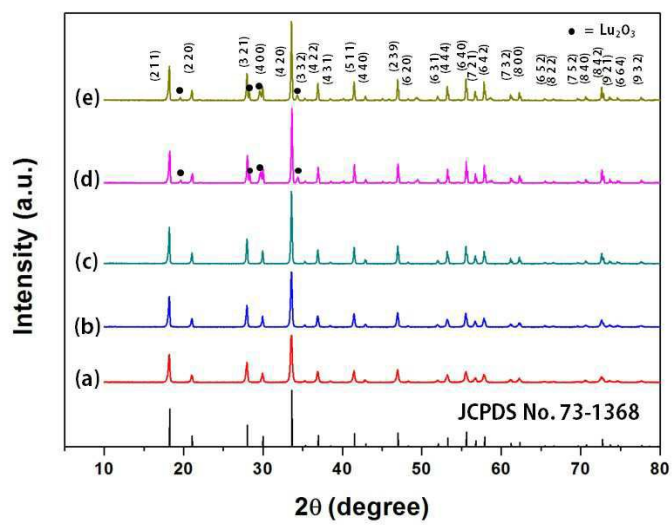
도면9



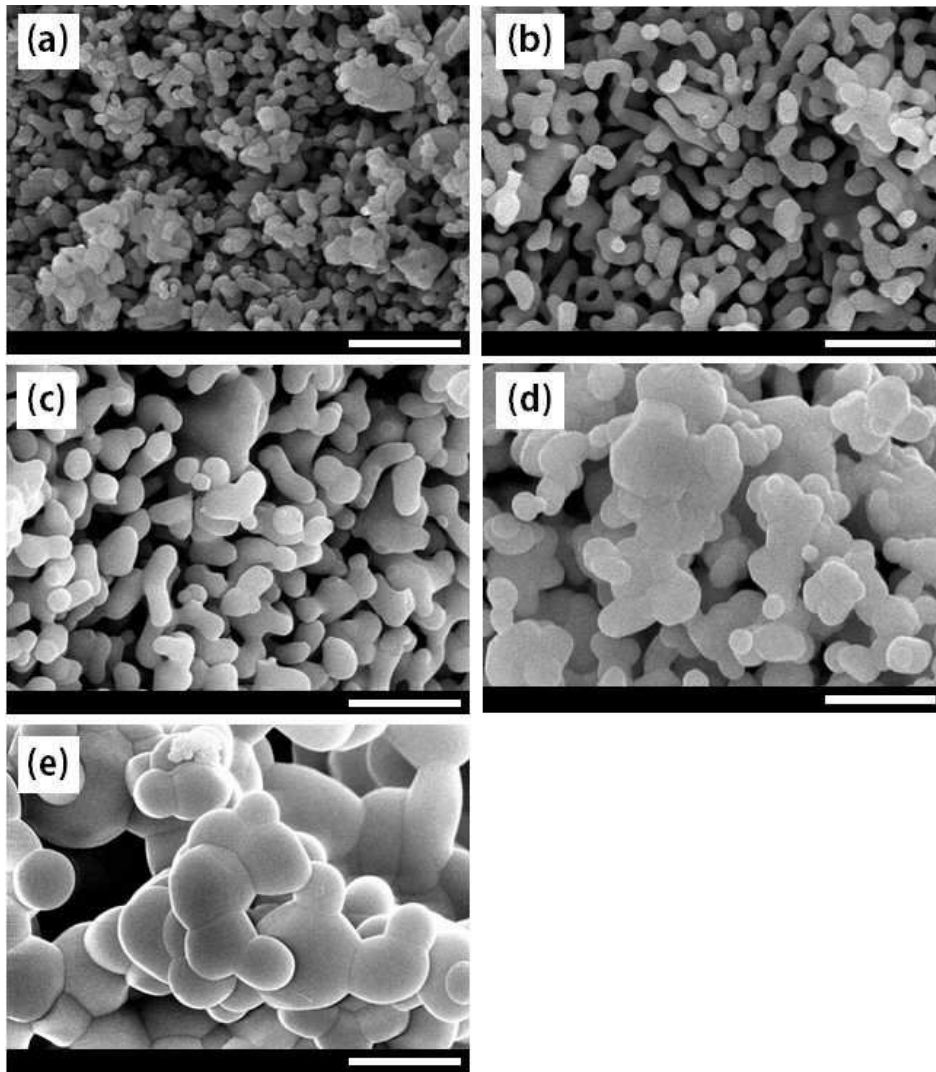
도면10



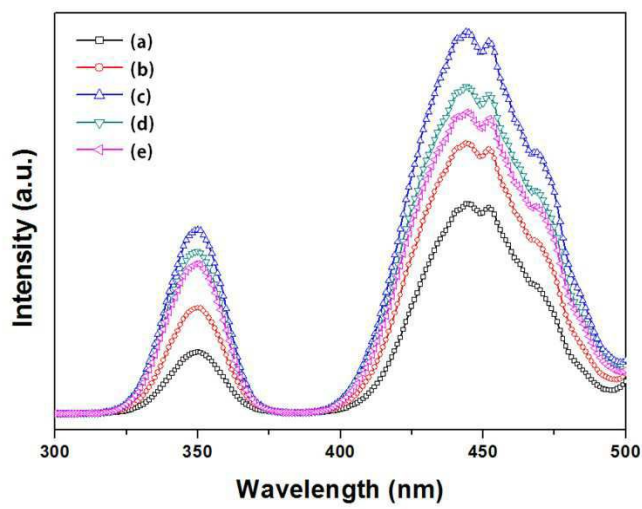
도면11



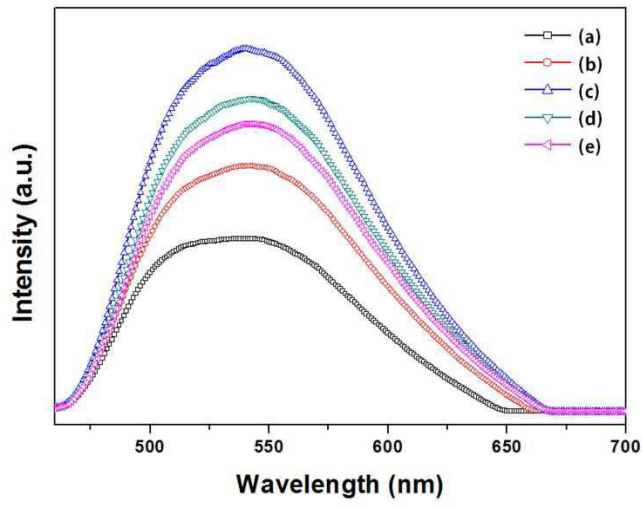
도면12



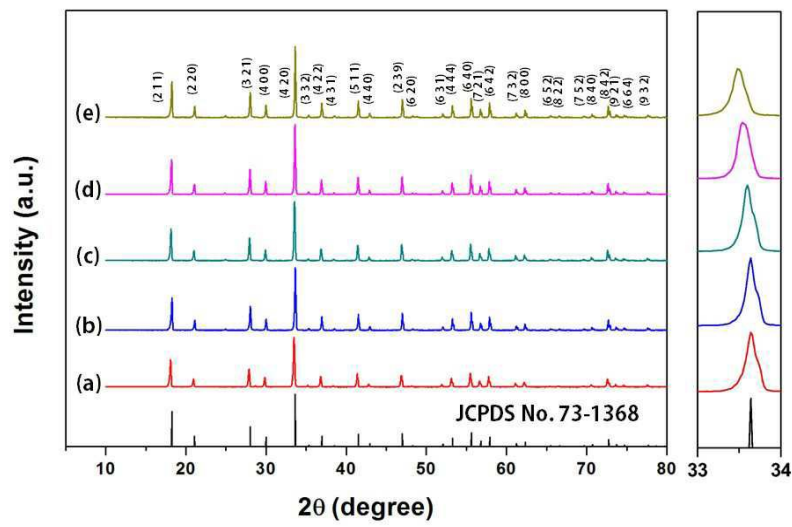
도면13



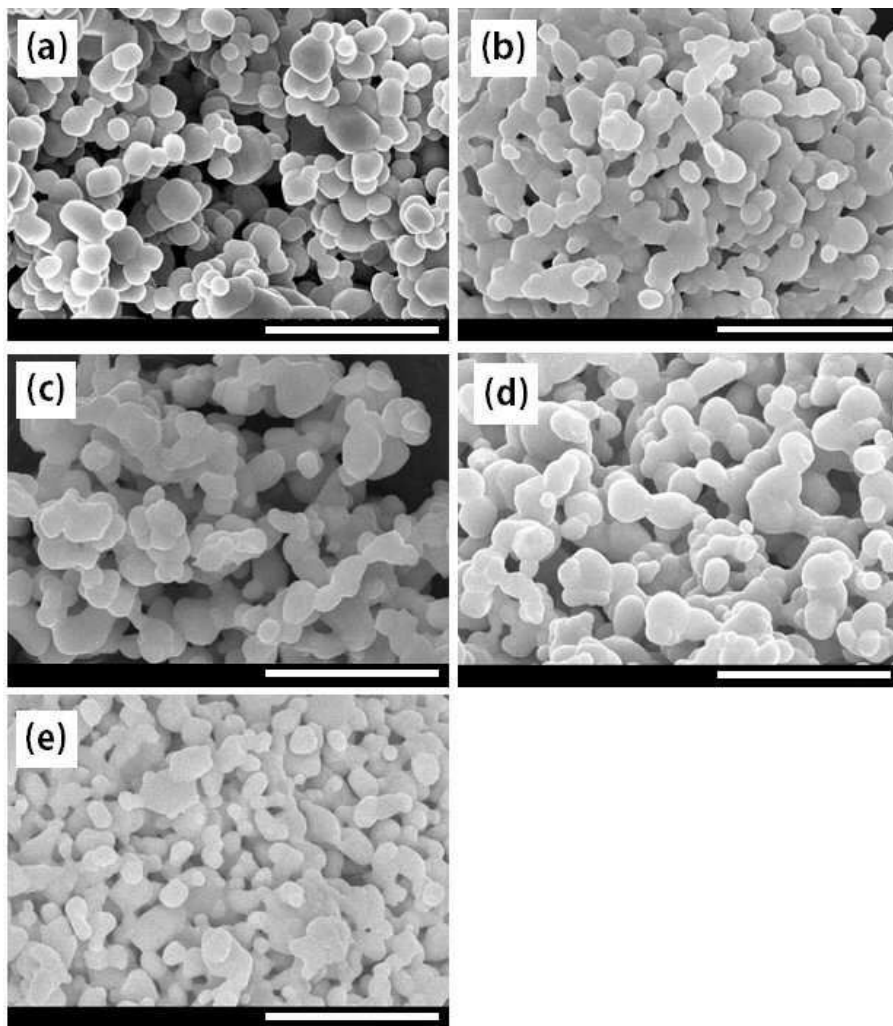
도면14



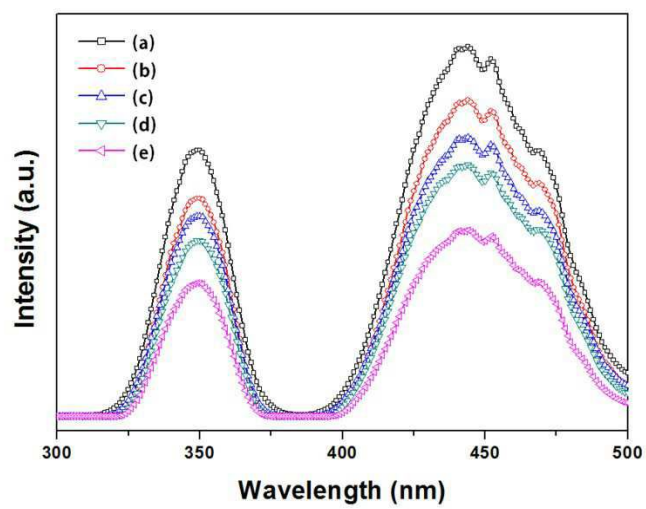
도면15



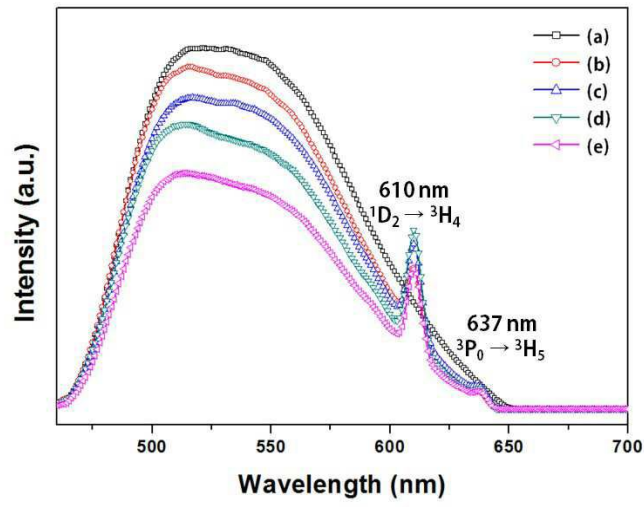
도면16



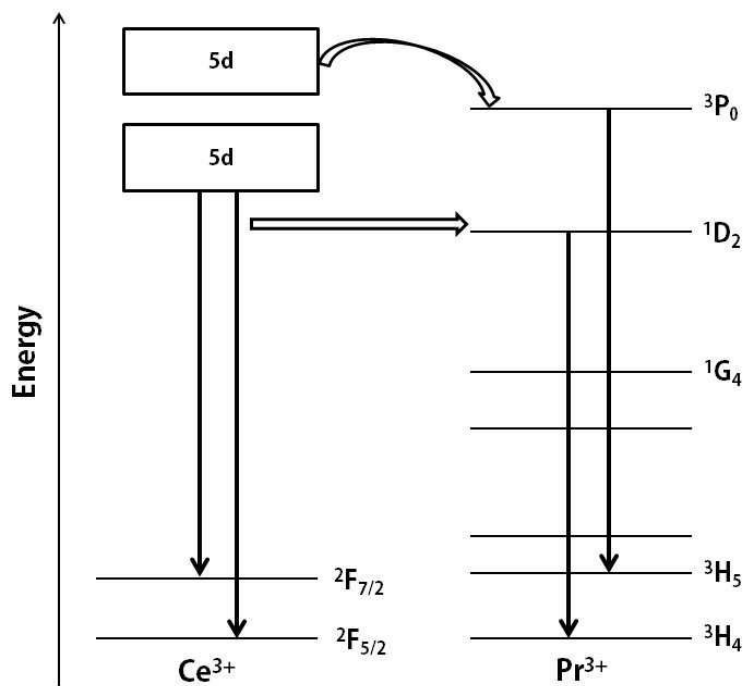
도면17



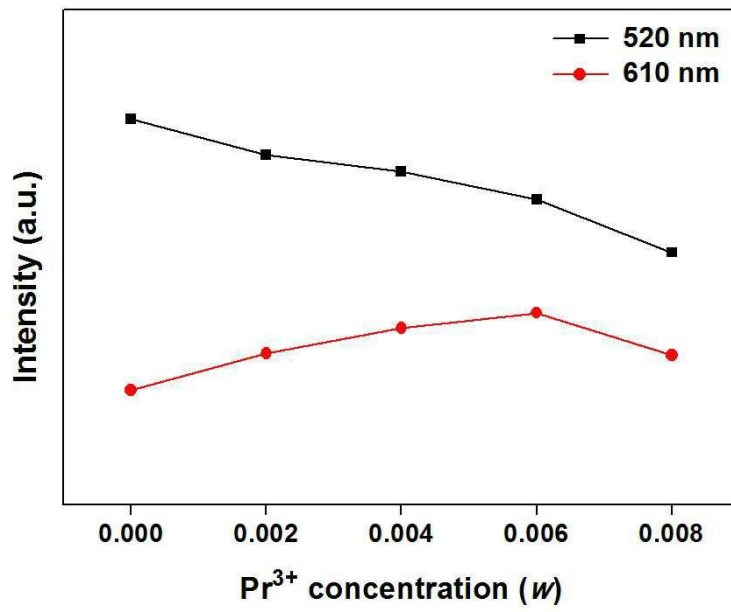
도면18



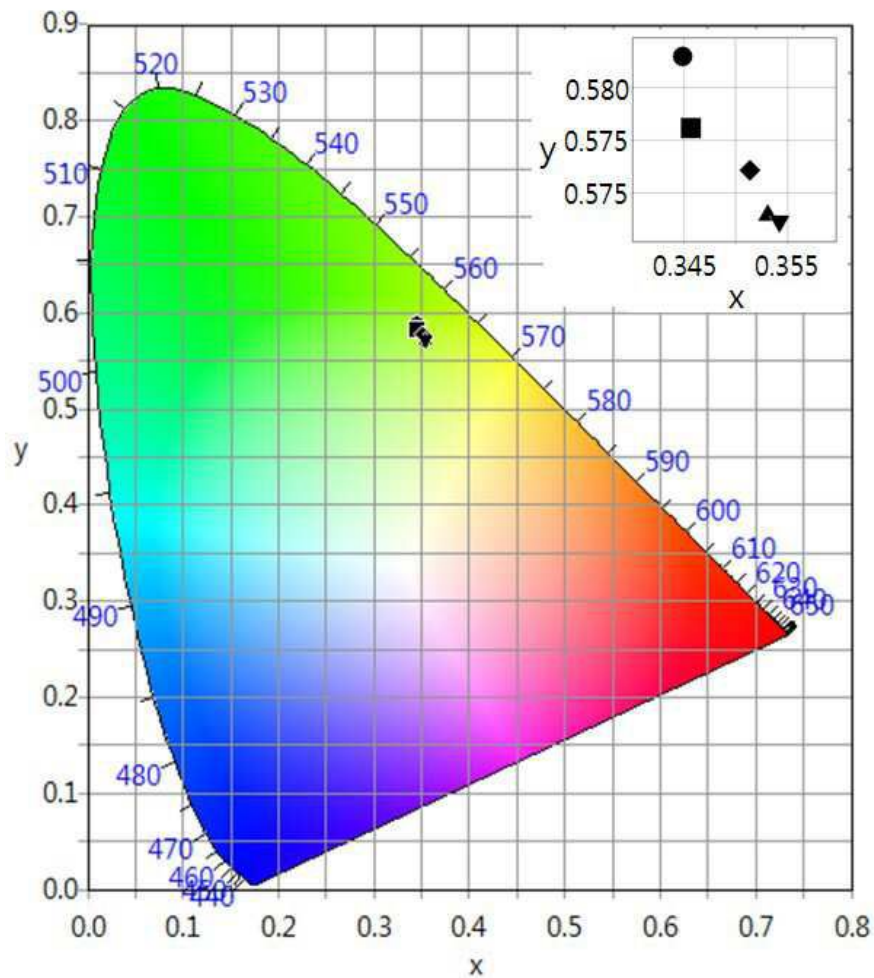
도면19



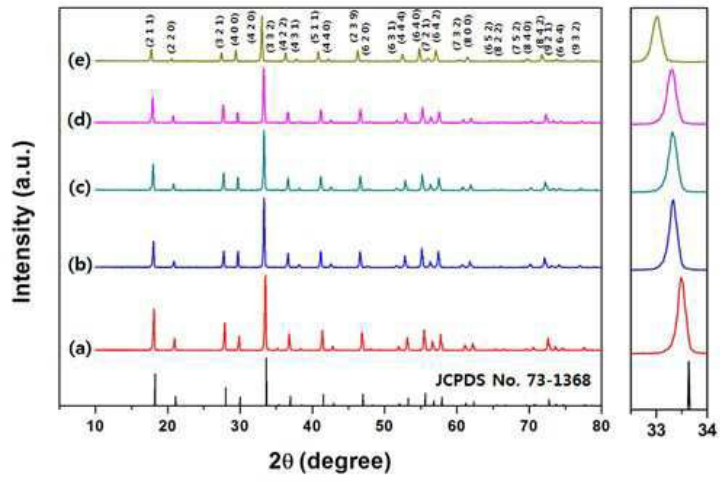
도면20



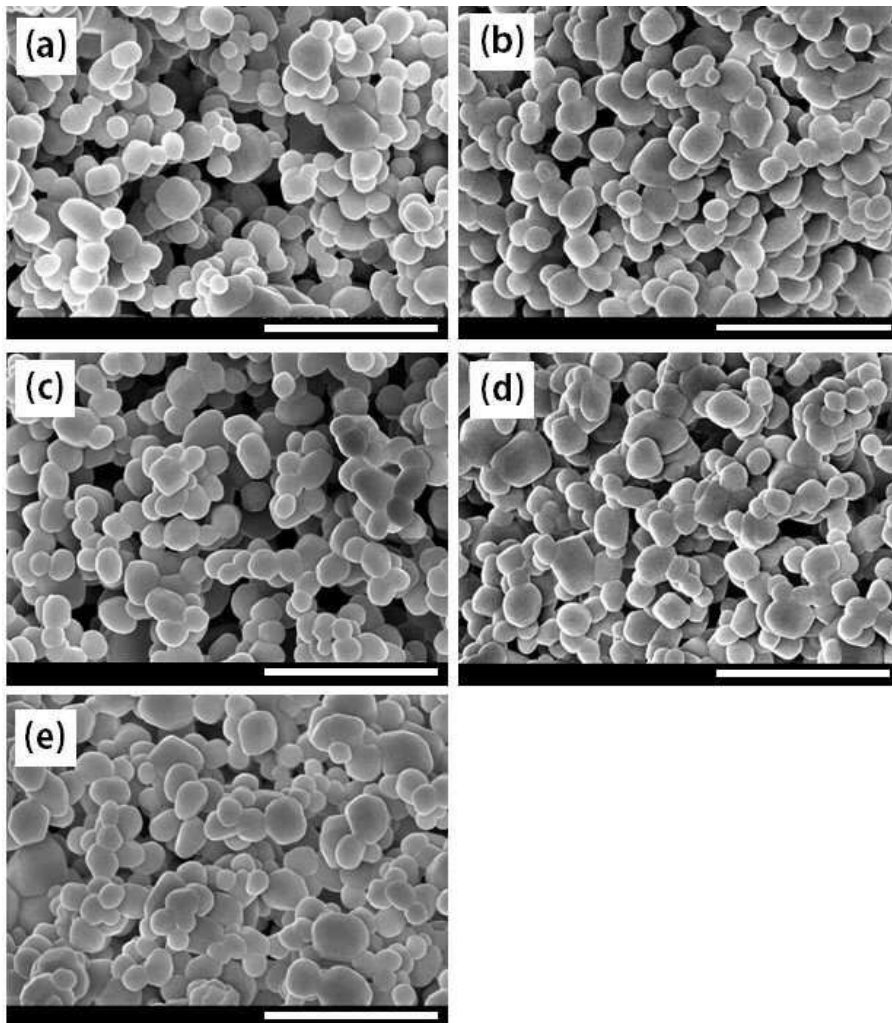
도면21



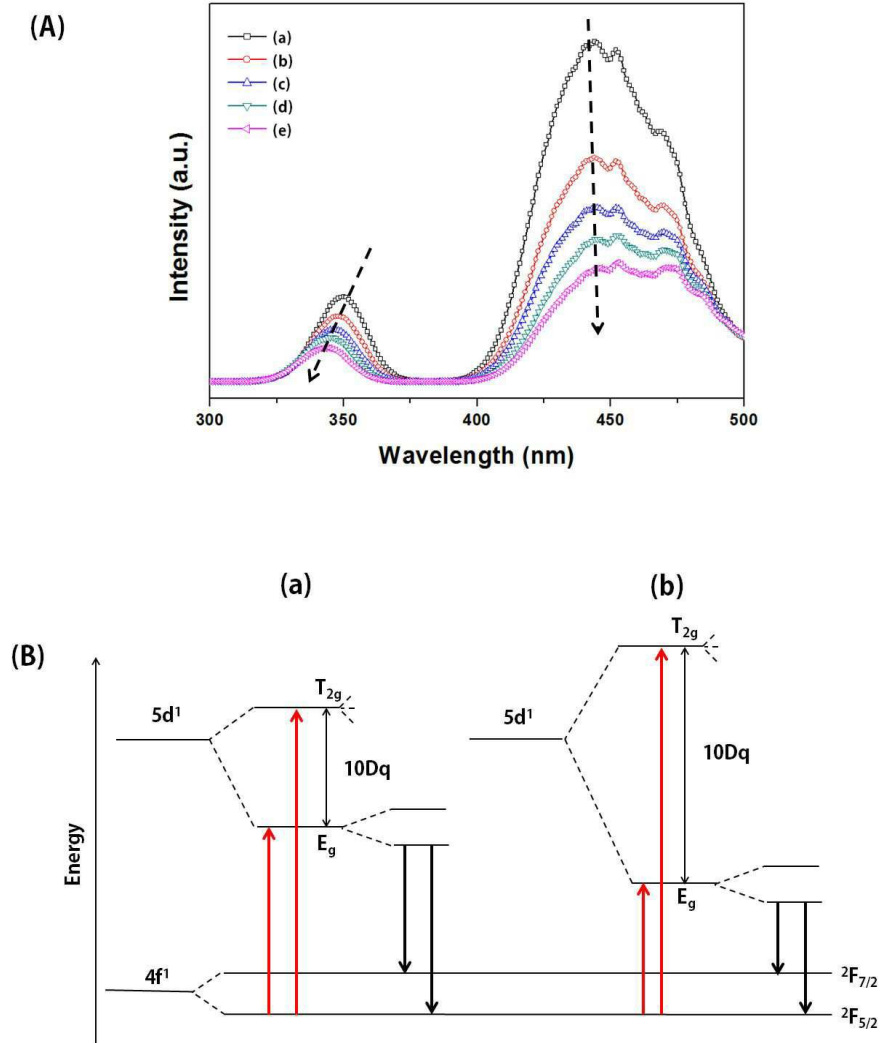
도면22



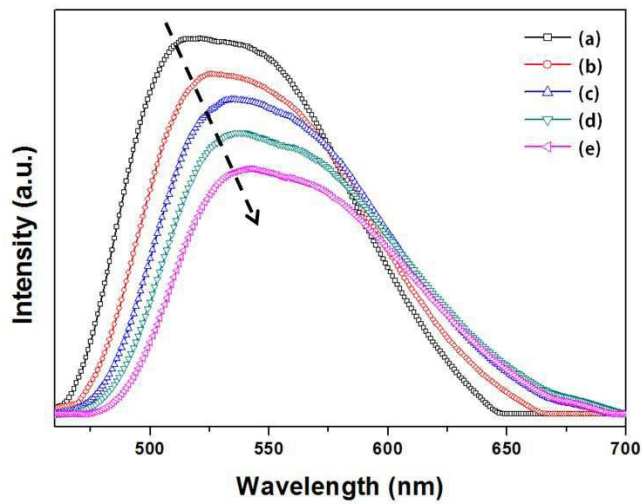
도면23



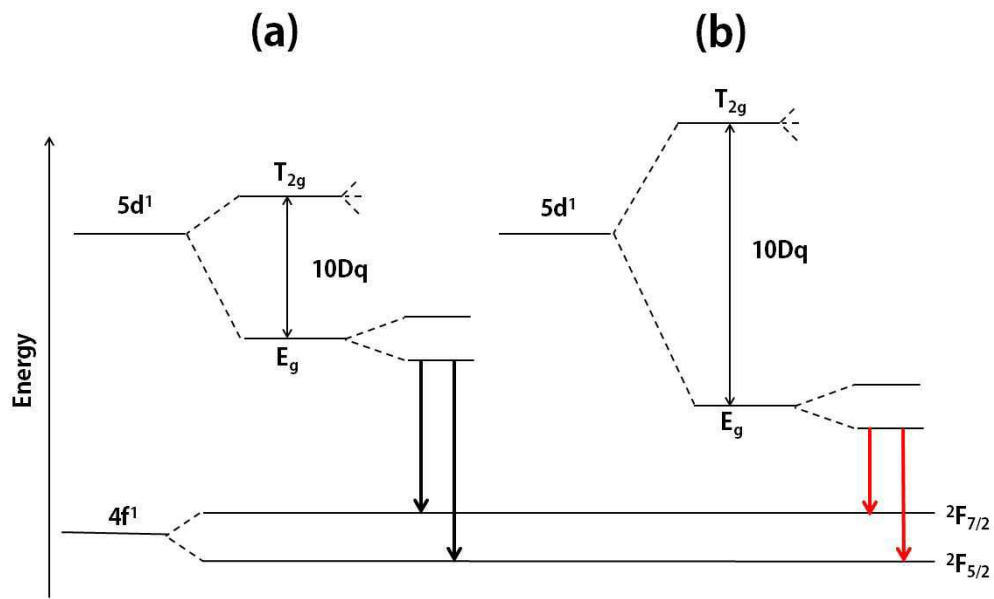
도면24



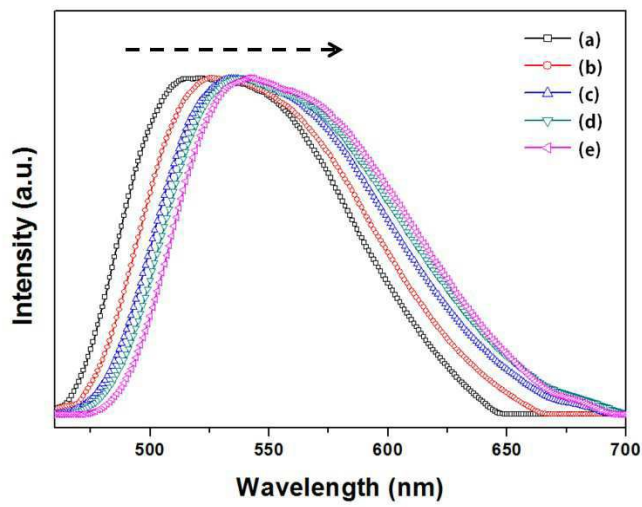
도면25



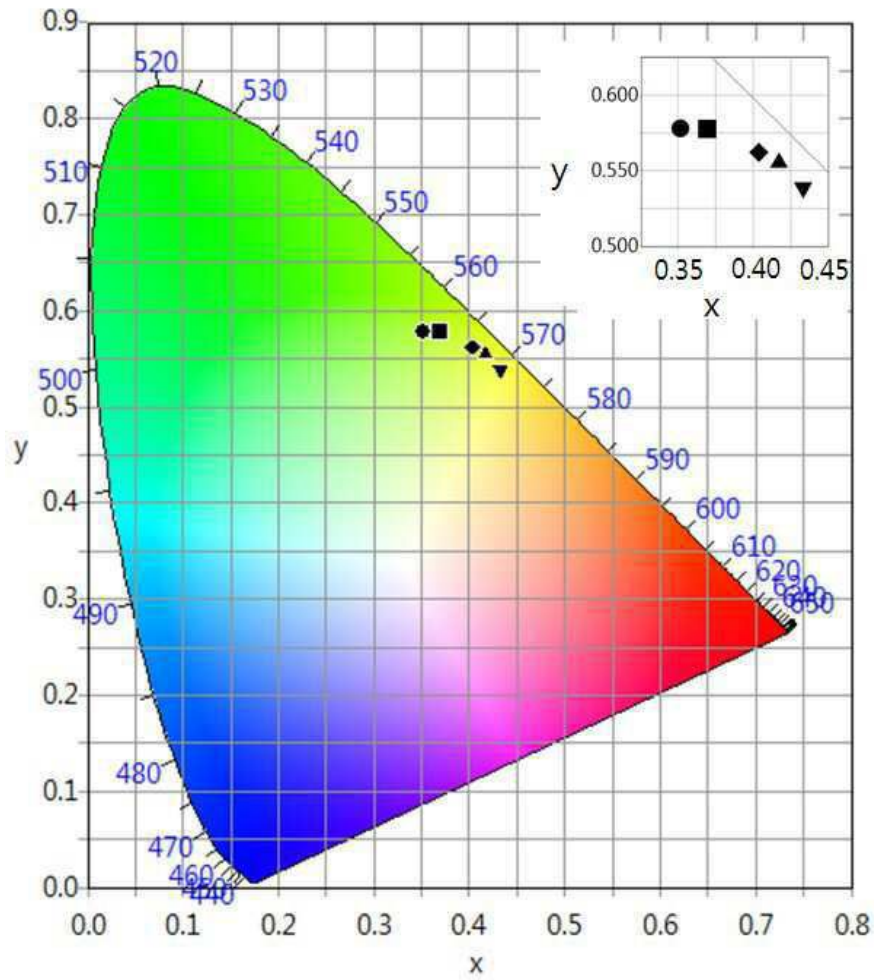
도면26



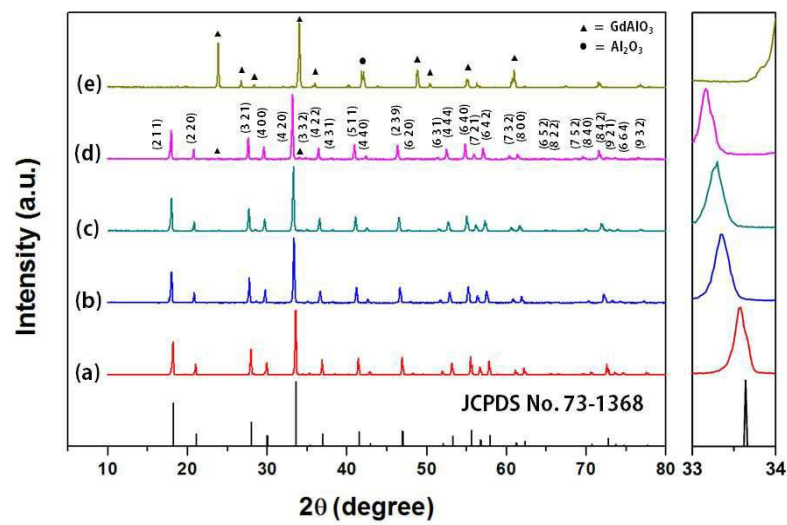
도면27



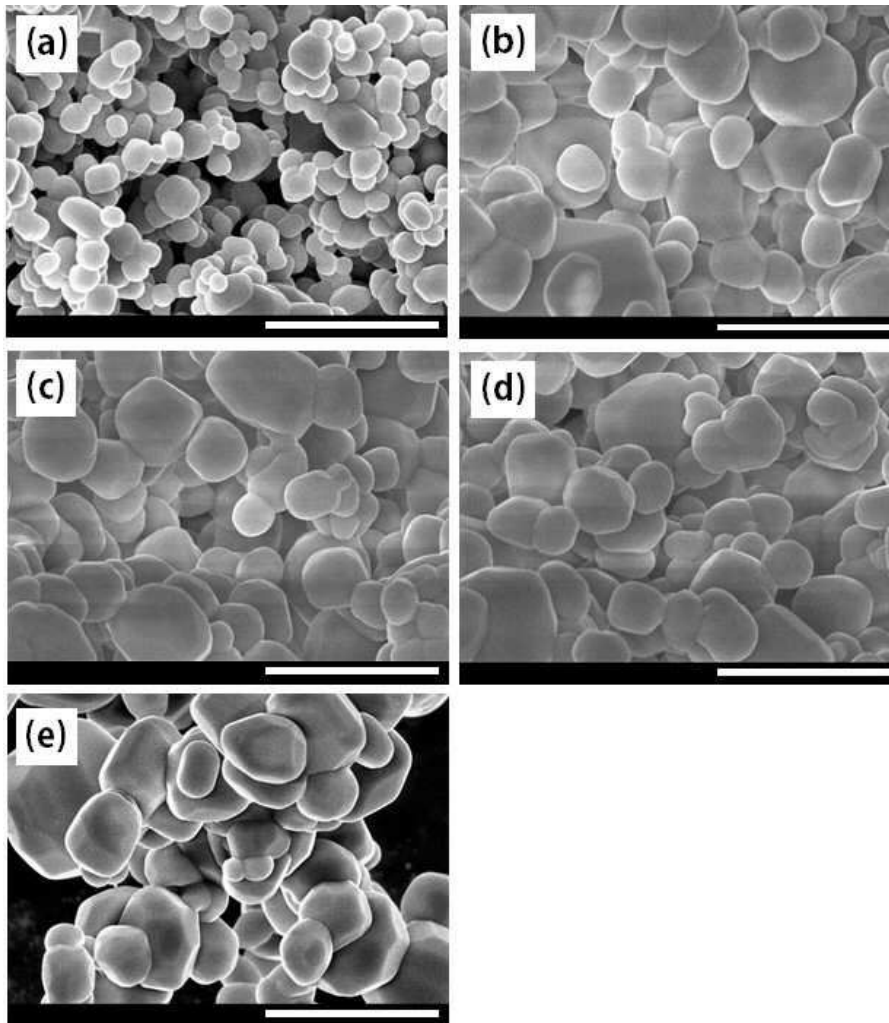
도면28



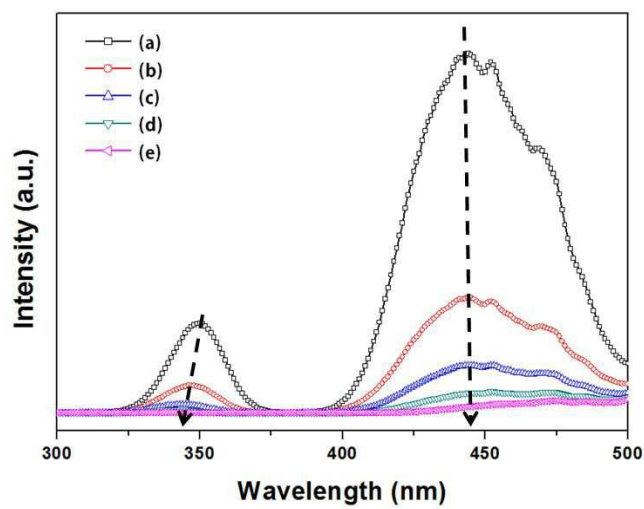
도면29



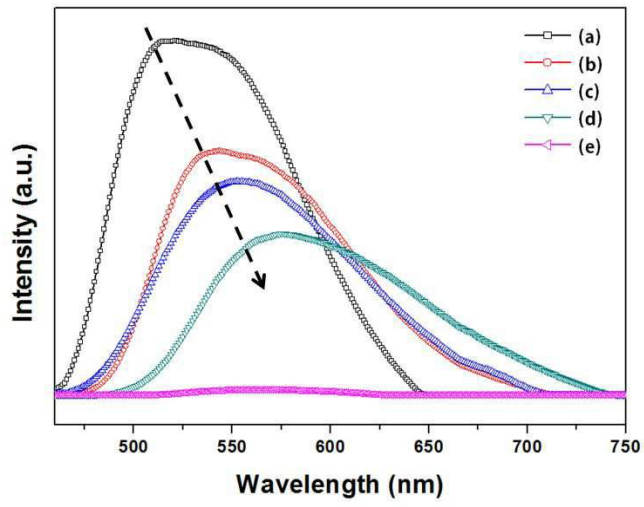
도면30



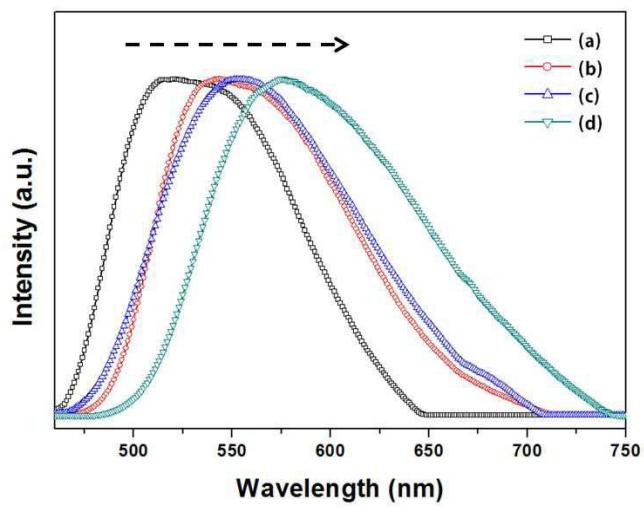
도면31



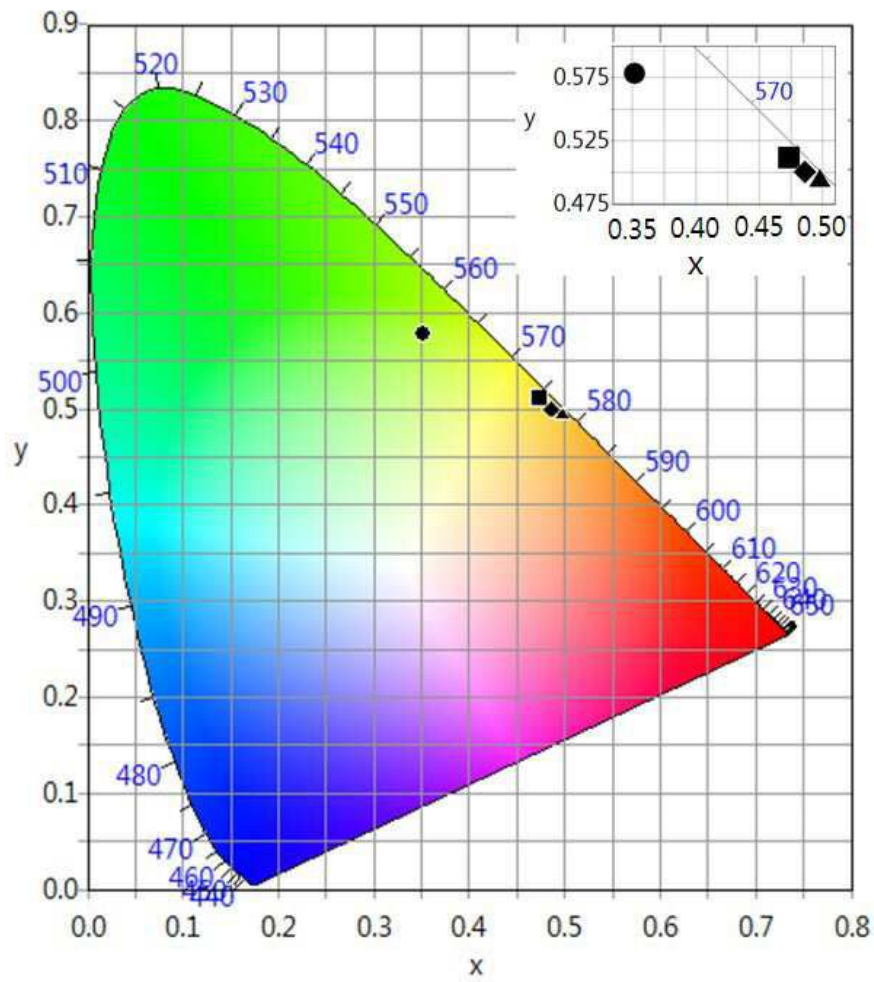
도면32



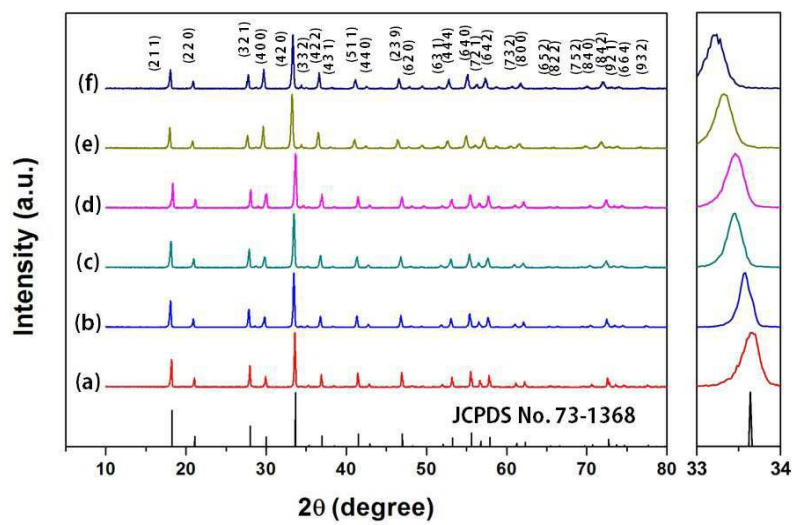
도면33



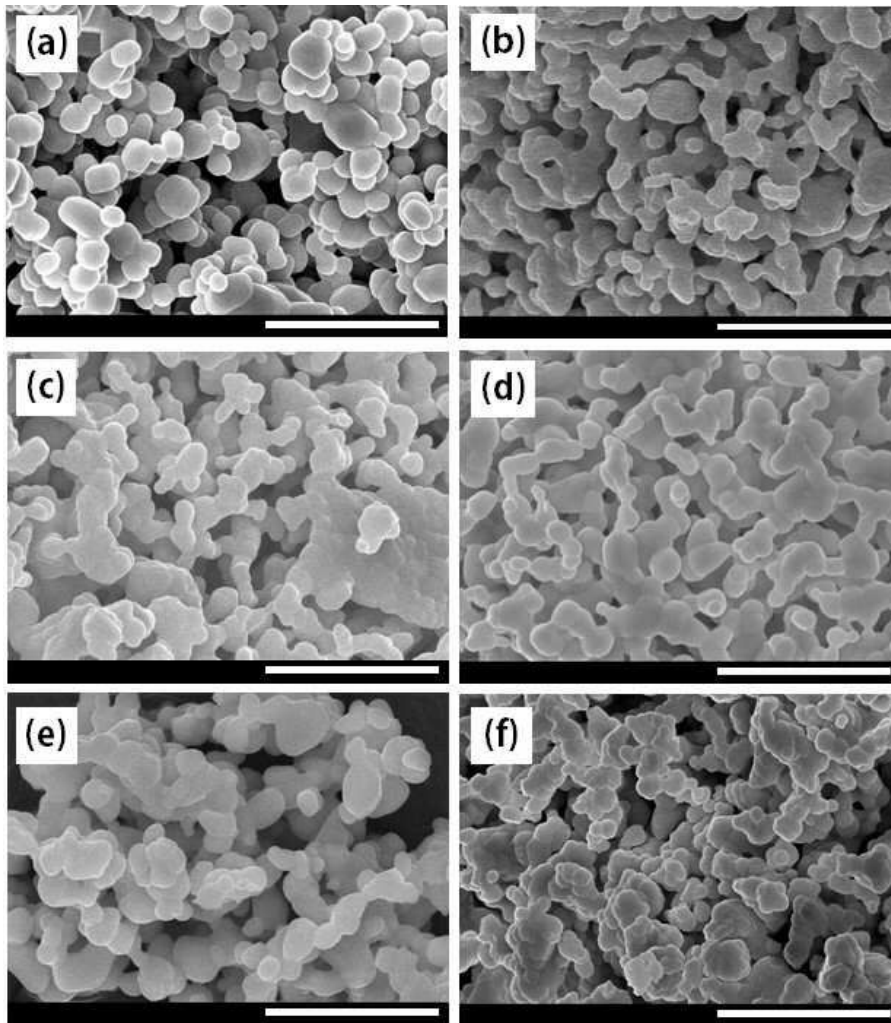
도면34



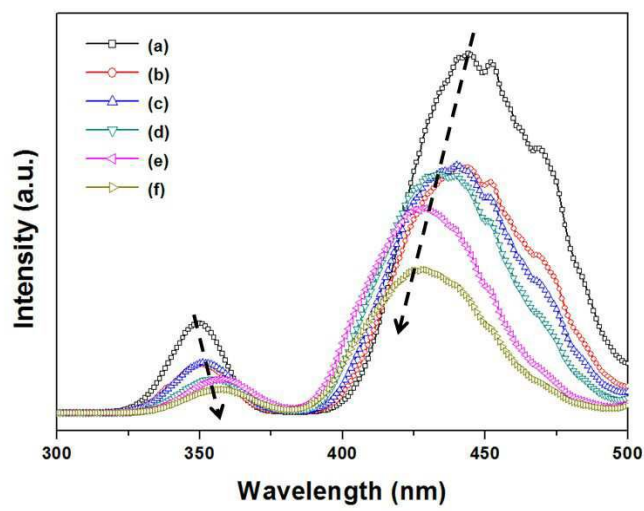
도면35



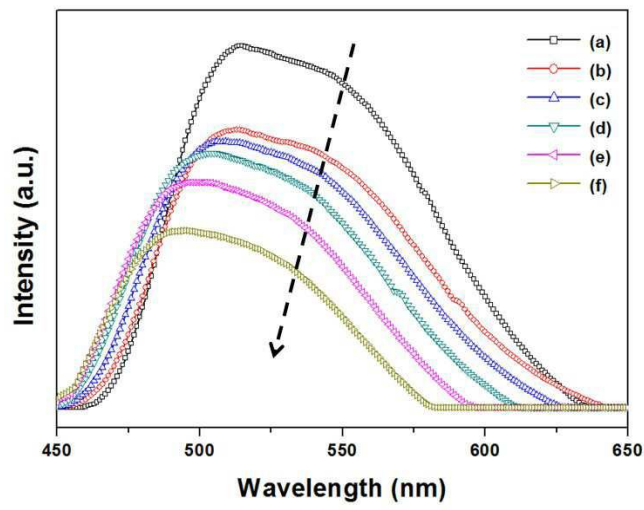
도면36



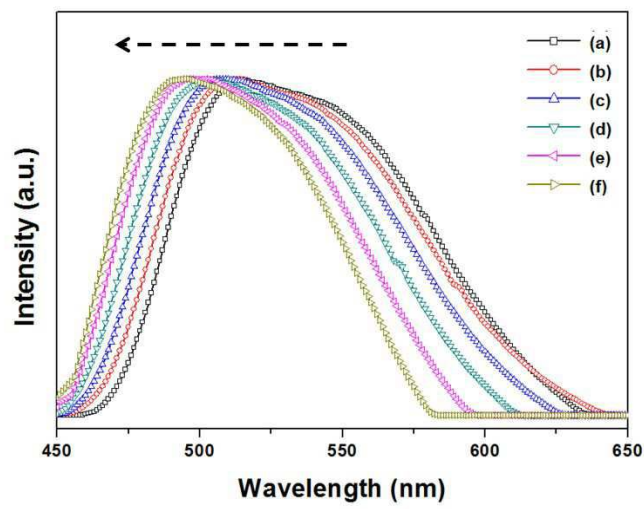
도면37



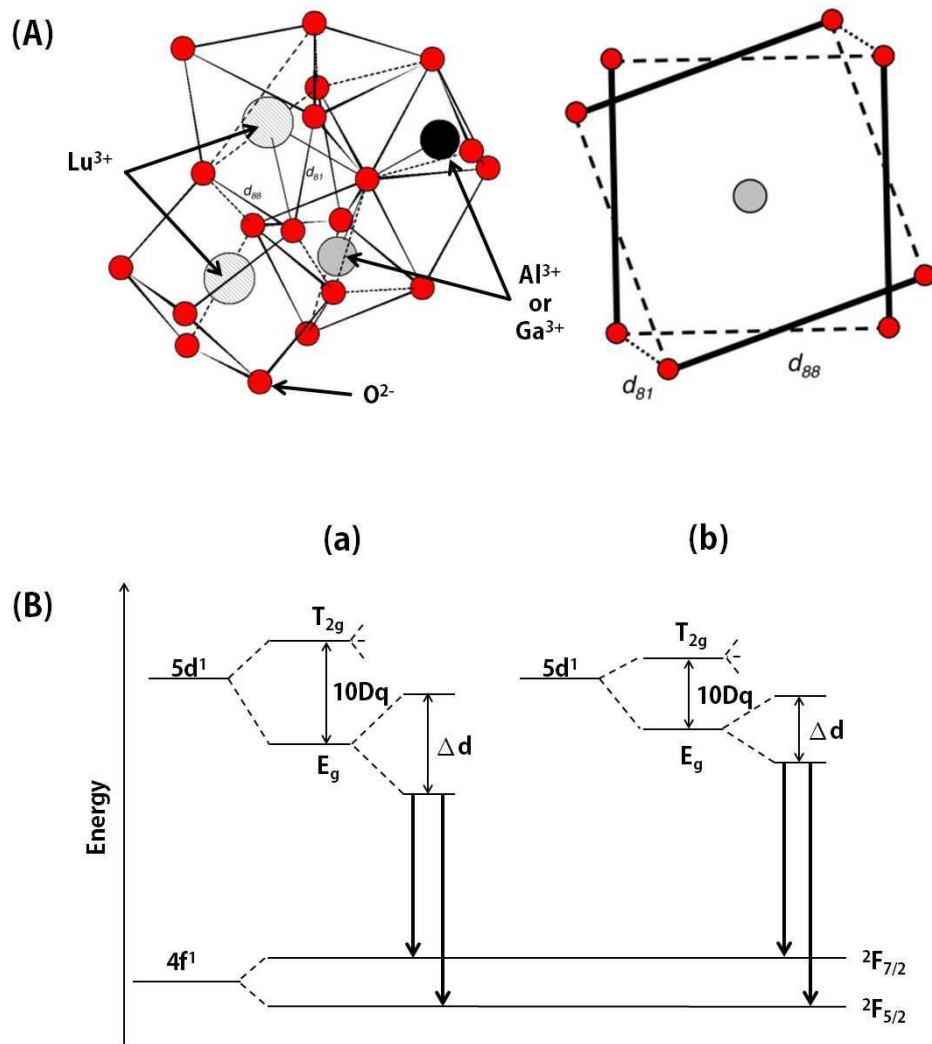
도면38



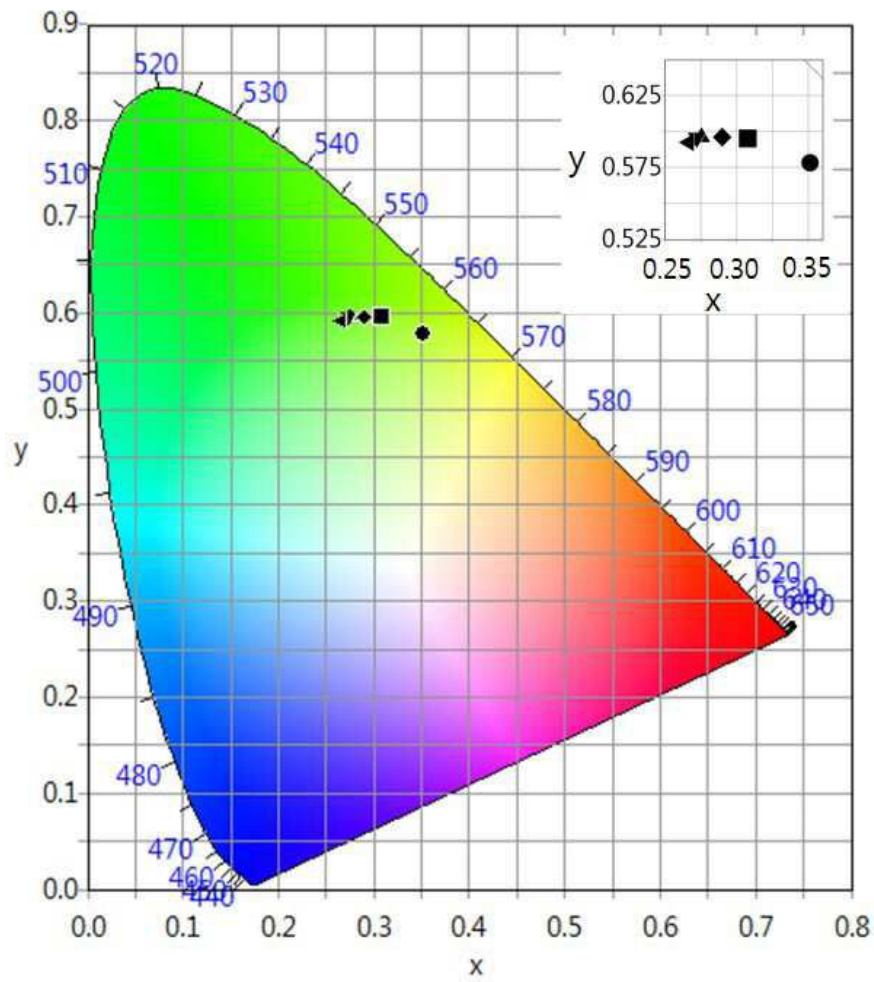
도면39



도면40



도면41



도면42

