



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년02월10일
(11) 등록번호 10-1013146
(24) 등록일자 2011년01월28일

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0013933

(22) 출원일자 2010년02월16일

심사청구일자 2010년02월16일

(56) 선행기술조사문헌

US6592640 B1

US6583080 B1

US20070257597 A1

US6706803 B1

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

원창환

대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트
109-301

원형일

대전광역시 유성구 장대동 월드컵패밀리아파트
109-301

네르시시안 핵

대전광역시 유성구 궁동 학사빌라 301

(74) 대리인

김중관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 12 항

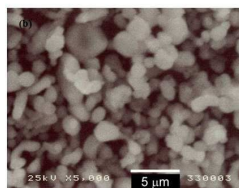
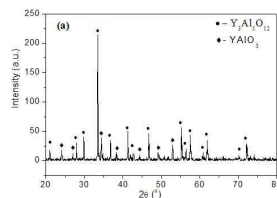
심사관 : 김광철

(54) 이트륨 알루미늄 가넷 황색-발광 형광체의 급속 고상 합성방법

(57) 요약

본 발명은 세륨 도핑된 이트륨-알루미늄 가넷 ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{+3}$, 간단하게 YAG:Ce) 황색-발광 형광체를 대량으로 신속하게 합성할 수 있는 제조 방법 및 반응 혼합물에 관한 것이다. 상기 방법은 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화알루미늄 (Al_2O_3), 세륨 화합물, 무기산화제, 무기 또는 유기 탄소 연료 및 용제를 용기내에서 혼합하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 반응 혼합물을 석영컵에 압축시키고, 석영컵을 고압 반응기내에 넣고 불활성기체 분위기하에서 반응 혼합물을 발화시키는 단계를 포함한다. YAG 황색-발광 형광체와 염화칼륨으로 구성된 고형 반응 생성물이 생성된다. 상기 방법은 용매 추출법에 의해 부생성물로부터 YAG:Ce 발광체를 분리하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

산화 이트륨(Y_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 세륨 화합물, 무기 산화제, 탄소원료 및 용제를 혼합하는 단계; 혼합된 혼합물을 불활성기체 분위기하에서 발화시켜 연소시키는 단계; 상기 연소 생성물을 증류수로 정제하는 단계를 포함하는 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 세륨 화합물은 옥사이드, 니트라이드, 할라이드, 아세테이트 화합물인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 YAG:Ce 형광체 분말에 도핑되는 Ce^{+3} 의 몰농도는 Y^{+3} 에 대하여 0.01 내지 0.05인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 무기 산화제는 발화 연소단계에서 급속 클로레이트 또는 급속 퍼클로레이트인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 무기 산화제는 1 몰의 YAG:Ce 생성물에 대하여 1 내지 3 몰인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 연료는 블랙수트(black soot), 목탄, 폴리에틸렌, 우레아, 아스코르브산 또는 헥사메틸렌테트라아민인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 탄소 연료는 상기 산화제 1몰에 대하여 1 내지 4 몰인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 용제는 NH_4Cl , NH_4F , YF_3 , NaF 중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 불활성기체는 0.5 내지 10 MPa인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 혼합물의 발화는 니켈-크로뮴 와이어 또는 전기로에 의해 1 내지 3 초내에 수행되는 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 연소의 온도는 1000 내지 1600℃ 인 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 정제는 50 내지 70℃ 의 증류수 또는 HCl 용액으로 처리 후 증류수에 의해 수행되는 YAG:Ce 형광체 입자의 급속 고상 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 연소 합성 방법에 의한 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{+3}$ 조성의 세립 도핑된 이트륨-알루미늄 가넷 형광체의 비용 효과적이고 신속한 합성에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 세립 도핑된 이트륨-알루미늄 가넷 형광체를 수초 내에 생성하기 위해 열역학적으로 적합한 반응 혼합물, 보다 구체적으로 혼합물의 디자인에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 3가 세립으로 활성화된 YAG:Ce로 알려진 이트륨-알루미늄 가넷 형광체는 소위 "백색 LED" 로 시판되는 잘 알려진 발광체이다. 실리케이트, 셀레이트, 니트ريد실리케이트 및 옥소니트ريد실리케이트를 기재로 하는 형광체와 비교하여, YAG는 청색 여기 방사선의 상대적으로 높은 흡수 효율, 높은 양자 효율 (QE가 약 90퍼센트 이상), 고온 다습한 환경에서의 우수한 안정성 및 광범위한 방출 스펙트럼을 갖는다.

[0003] YAG 분말의 합성 방법은 통상적인 고상법, 용매열법, 졸-겔법, 공침법, 용액 연소 합성법, 화염-합성법 등으로 분류될 수 있다.

[0004] 통상적인 고상법(solid-state method)은 이트륨-알루미늄 가넷 기재 형광체를 제조하기 위한 기본적인 방법이다. 상기 방법은 고결정성이면서 마이크로미터 크기(5-25 μm)의 분말을 생성한다. 이는 산화물 및 카보네이트 전구체 물질을 기재로 하고 전형적으로 감압(N_2/H_2)하에서 높은 소성 온도 (>1600℃) 및 긴 반응 시간 (5-10 시간)을 필요로 한다. AlF_3 , BaF_2 또는 YF_3 와 같은 용제를 이용한 개량된 고상 반응 공정은 소결 온도를 1500℃ 미만으로 낮출 수 있다. 상기 방법의 주요 단점은 에너지와 시간이 상당히 많이 소모된다는 것이다.

[0005] 공침법(co-precipitation method)은 우선적으로 적정량의 금속 니트레이트를 용해 및 혼합시켜 전구체 용액을 제조한다. 이어서, 일정량의 분산제 (소듐 도데실 설페이트 (SDS), EDTA, 헥사메틸디실라잔 (HMDS) 등)를 상기 혼합된 니트레이트 용액에 첨가한다. 상기 금속 니트레이트 및 분산제의 혼합 용액을 50-70℃에서 탄산수소암모늄 (또는 수산화암모늄)으로 침전시킨다. 생성된 침전물을 여과시키고, 증류수 및 무수 알콜로 순차적으로 세척시킨 다음, 60℃에서 하루 동안 건조시킨다. 건조된 케익을 약간 부순 다음 공기 중에서 2 시간 동안 800 내지 1000℃의 다양한 온도로 소성시킨다. 상기 방법에 의해 입자 크기가 100 내지 500 nm인 잘 분산된 YAG 분말이 생성된다. 그러나, 공침법에 의해 제조된 YAG 분말의 결정화도 및 발광 강도는 고상법에 비해 상당히 낮다. 더욱이, 상기 방법은 더 복잡하고 낮은 생성 효율을 나타낸다.

[0006] 졸-겔법(sol-gel method)은 전구체 물질의 가수분해를 기초로 하는데, 이는 무정형 침전을 형성시킨다. 상기 졸-겔법에 사용된 전구체 물질로는 금속 알콕사이드, 클로라이드, 옥사이드, 시트레이트 등이 포함된다. 제조된 겔을 80-100℃에서 건조시키고 1000-1500℃ 온도로 소성시켜 서브마이크로미터 크기의 YAG 형광체를 생성한다. 졸-겔법은 공침법과 동일한 단점을 가지므로 고상법과 견줄 수 있는 유망한 방법으로는 인정되지 않는다.

- [0007] 초음파 스프레이 열분해법은 금속 니트레이트 전구체 용액 및 수산화알루미늄 (또는 알칼리금속 수산화물)로부터 Ce^{3+} -활성화된 이트륨 알루미늄 가넷 분말이 합성되었다. 전구체 혼합물을 200 내지 900℃ 온도에서 이송 가스의 흐름을 이용하여 공기 중에서 건조시킨다. 이어서, 과립화된 입자들을 공기 중에서 수 시간동안 1300-1500℃ 온도로 소성시켜 YAG 분말을 생성하였다.
- [0008] 화염 열분해법에 있어서는 첨가제로서 우레아를 전구체 니트레이트 용액에 첨가하고 연료로서 메탄 가스를 5.5 L/분의 유속으로 사용하였다. 완전한 연소 반응을 유지하기 위해서 메탄 가스 유속의 2.5 배로 산소가 흐르도록 하였다. 가넷 구조를 생성하기 위해서, 상기 제조된 입자들을 전기로에서 열처리하였다. 열처리는 1000℃/h의 가열 속도로 4 시간 동안 1300℃에 근접한 온도에서 수행되었다. 어닐링이 완료된 후, 입자들을 자연적으로 냉각시켰다. 상기 제조된 나노-입자들은 6방정계 $YAlO_3$ 이고, 1200℃에서 4 시간 동안 어닐링된 후 YAG:Ce 로 전환될 수 있다. 상기 방법 또한 시간과 에너지가 절약이 되지 않으며, 상기 방법으로 생성된 YAG는 심하게 응집되고 낮은 발광 강도를 나타낸다.
- [0009] 또한, 용매열법(solvothermal method)에 의해, Ce-도핑된 YAG 형광체 입자는 실온에서 탄산수소암모늄과 혼합된 알루미늄 및 이트륨 염의 수용액으로부터 합성될 수 있다. 이어서, 수득된 침전물을 알콜과 혼합하고, 오토클레이브내에 위치시키고, 목적하는 온도로 가열하여 수 시간 동안 온도를 유지시킨다. 반응 시간 중에, 압력을 점차적으로 10 MPa 까지 상승시킨다. 반응 종료시, 실온으로 냉각시킨다. 생성된 현탁액을 여과시키고, 증류수로 세척하여 건조시킨다. 제조된 분말을 이어서 고온 (1000℃ 이상)에서 소성시켜 YAG:Ce 형광체가 생성된다. YAG:Ce 형광체 입자는 기본적으로 형상이 구형이고, 평균 과립 크기가 약 60 nm이다. 그러나, 용매열법은 다른 액상 방법들처럼 낮은 수율, 긴 공정시간, 여러 단계의 공정 및 고가의 장비와 같은 단점들을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 용액 연소 합성법(solution combustion synthesis method)은 또한 YAG 분말의 제조방법으로 알려져 있다. 상기 합성 방법은 산화환원반응의 혼합물을 연소시키는 것을 포함하는데, 이는 금속 니트레이트가 산화성 반응물로 작용하고 수용성 유기 화합물 (카보하이드라이드, 우레아, 시트르산 등)은 환원성 반응물로 작용한다. 금속 니트레이트 및 유기 화합물을 함유하는 용액의 초기 조성은 분사 화학(propellant chemistry)의 개념을 이용하여 연료 및 산화제의 전체적인 산화 및 환원 원자가를 기초로 한다. 경우에 따라, 용제(LiF, NaF)가 또한 전구체 물질로서 사용되어 YAG의 발광성을 증가시킨다. 상기 방법에서, 산화성 및 환원성 반응물의 화학양론적 양을 탈이온화된 증류수에 용해시킨 다음, 핫플레이트상에서 가열시킨다. 처음에, 상기 용액을 끓여 탈수시키므로써 다량의 기체들 (NO , NH_3 , CO , CO_2 , $HNCO$ 등)의 방출과 함께 분해된다. 용액이 자발적 연소점에 도달한 후, 연소되기 시작하여 많은 열이 방출되고, 모든 용액이 지속적으로 증발되어 고체 연소가 된다. 예를 들어, 금속 니트레이트가 카보하이드라이드와 화학양론적 연소 반응하여 YAG를 형성하는 것은 하기와 같이 나타낸다:
- [0011] $3Y(NO_3)_3 + 5Al(NO_3)_3 + 15CO(N_2H_5)_2 \rightarrow Y_3Al_5O_{12} + 15CO_2 + 45H_2O + 42N_2$ (1)
- [0012] 광도를 증가시키기 위해서 1000-1500℃에서 수 시간 동안 연소 반응물을 더 어닐링시키는 것이 필요하다.
- [0013] 용액-연소법 또한 습식 화학법에서의 모든 특징적인 단점인, 낮은 수율, 시간 및 에너지 소모, 심하게 응집된 분말, 불량한 발광 강도를 갖는다.
- [0014] 상기 기재된 이유 때문에, YAG:Ce 기재 형광체를 제조하는 신규하고 진보된 방법들이 긴급하게 필요하게 되었다. 높은 발광 강도를 갖는 순수 YAG:Ce 황색-발광 형광체를 수 초내에 제조하기에 적합한 방법 및 반응 혼합물의 디자인하기 위해 상기 문제들을 고려한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 목적은 금속 산화물 (Y_2O_3 , Al_2O_3), 세륨염, 무기 산화제, 탄소 연료 및 용제로 구성된 다성분 혼합물로 실온에서 연소합성법을 이용하여 수 초 또는 십여 초 내에 YAG:Ce 황색-발광 형광체를 합성하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 경제적으로 효과적이고 취급이 용이하며, YAG:Ce 황색-발광 형광체를 신속하게 합성하는데 적합하면서도 단지 소량의 열 또는 에너지만을 이용하여 반응을 개시시킬 수 있는 반응 혼합물을 제공하는 것이다.

- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 $Y_3Al_5O_{12}$ 상을 신속하게 생성할 수 있는 연소합성법을 제공하고, 상기 반응에서 생성된 YAG:Ce 황색-발광 형광체를 용이하게 제거할 수 있도록 출발물질 및 그의 부생성물을 물과 임의 용매 중에 용해되는 것으로 선택한다.
- [0018] 본 발명의 또 다른 목적은 높은 발광 강도를 나타내는 YAG:Ce 황색-발광 형광체를 수 초내에 생성할 수 있는 연소합성법을 제공하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적은 산화제-탄소 연료 조성의 산화-환원 발열성 혼합물을 부가적으로 사용하여 급속하게 높은 연소 온도를 제공하므로 $Y_3Al_5O_{12}$ 조성의 순수상 이트륨-알루미늄 가넷을 생성하는 것이다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 목적은 용제를 함유하는 반응혼합물을 제공하여 향상된 발광성을 갖는 순수상 YAG:Ce 형광체를 생성하는 것이다.
- [0021] 본 발명에 따르면, 본 발명의 구현에는 세륨 도핑된 이트륨-알루미늄 가넷 ($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{+3}$, 간단하게 YAG:Ce) 황색-발광 형광체를 대량으로 신속하게 합성할 수 있는 제조 방법 및 반응 혼합물에 관한 것이다. 기본적인 방법은 산화이트륨 (Y_2O_3), 산화알루미늄 (Al_2O_3), 1 또는 2 개의 세륨을 함유하는 무기염, 고형 무기산화제, 무기 또는 유기 탄소 연료 및 용제를 용기내에서 혼합하는 제 1 단계를 포함한다. 상기 방법은 또한 반응 혼합물을 석영컵에 핸드 압축시키고, 석영컵을 고압 반응기내에 넣고 0.5 내지 10 MPa 의 불활성기체 분위기하에서 반응 혼합물을 연소반응을 일으켜 반응 펠렛을 형성하는 제 2 단계를 포함한다. 상기 방법은 용매 추출법에 의해 부생성물로부터 YAG:Ce 형광체를 분리하는 제 3 단계를 포함한다.
- [0022] 보다 구체적으로, 본 발명은 산화 이트륨(Y_2O_3), 산화알루미늄(Al_2O_3), 세륨 화합물, 무기 산화제, 탄소원료 및 용제를 혼합하는 단계; 상기 반응 혼합물을 석영컵에 압축하고 불활성기체 분위기하에서 발화시켜 연소시키는 단계; 상기 연소 생성물을 증류수로 정제하는 단계를 포함하는 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 황색-발광 형광체의 급속 고상 제조방법에 관한 것이다. 경우에 따라 분말화된 형태인 상기 반응 혼합물은 니켈-크로뮴 와이어의 코일 또는 전기로 등과 같은 통상적인 발화원을 사용하여 발화된다. 발화시, 연소 과장이 반응물을 통해 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 형광체 및 염화칼륨으로 전이되면서 급속하게 자가-전달된다.
- [0023] 상기 방법에서 산화 이트륨(Y_2O_3) 및 산화알루미늄(Al_2O_3)은 1 : 1 내지 2의 몰비로 혼합된다.
- [0024] 상기 세륨 화합물은 1 또는 2 개의 세륨을 함유하는 무기염으로, 바람직하게는 옥사이드, 니트라이드, 할라이드, 클로라이드, 아세테이트 등의 세륨화합물이며, 보다 바람직하게는 CeO_2 또는 CeF_3 이다. Ce^{+3} 의 몰농도는 Y^{+3} 에 대해 0.01 내지 0.05 이다.
- [0025] 상기 고형 무기 산화제는 발화 연소되어 열분해 후 수용성 고체 생성물 및/또는 기체상 생성물로 변환되는 것으로, 금속 클로라이드, 금속 퍼클로레이트 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 $KClO_3$, $NaClO_3$, $KClO_4$, NH_4ClO_4 등이다. 상기 무기 산화제 몰농도는 1 몰의 YAG:Ce를 생성하는데 1 내지 3 몰이 이용하다.
- [0026] 상기 탄소 연료는 연소중에 열을 발생하는 탄소원자를 갖는 무기 또는 유기 화합물로, 바람직하게는 블랙수트(black soot), 목탄, 폴리에틸렌($(C_2H_4)_n$), 우레아($CO(NH_2)_2$), 아스코르브산($C_6H_8O_6$), 헥사메틸렌테트라민($C_6H_{12}N_4$)이 사용될 수 있다. 상기 연료 몰농도는 산화제 1몰에 대하여 1 내지 4 몰이 이용된다.
- [0027] 상기 용제는 NH_4Cl , NH_4F , YF_3 , NaF 등으로부터 하나 또는 둘 이상 선택될 수 있다. 본 방법에서 용제는 연소 반응시 $Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$ 전환을 수행하는 수소원으로 이용되고, 또한 수 초내에 단일상 이트륨-알루미늄 가넷을 생성하는 촉매제로 제공되어 연소 반응 시 AlF_3 , YF_3 , CeF_3 등과 같은 쉽게 휘발되는 금속 불소화물을 형성시킨다.
- [0028] 상기 불활성기체는 약 0.5 내지 10 MPa, 바람직하게는 약 2 내지 5 MPa 범위이다. 바람직하게는, 불활성기체로서 아르곤, 질소 등이 사용될 수 있다. 불활성기체는 연소반응 시 혼합물 주변의 공기와의 불필요한 반응을 방지하며, 약 2 내지 5 MPa 범위의 압력으로 사용하여야만 반응도중 고형 무기 산화제에서 생성되는 가스가 혼합물 내부로부터 강력하게 분출되어 펠렛을 붕괴시키는 것을 방지할 수 있다.
- [0029] 반응 혼합물의 발화는 저항 발열되는 니켈-크로뮴 와이어, 전기로 등에 의해 1 내지 3 초내에 수행될 수

있으며, 연소 온도는 1000 내지 1600℃ 이다.

[0030] 반응 생성물의 정제는 50 내지 70℃ 로 가온된 증류수 또는 HCl 용액으로 처리한 후 증류수로 세척하여 수행된다. HCl 용액은 약 5 내지 10%의 용액이 사용되며 연소반응 후 잔존하는 미량의 CeO₂를 제거하며 YAG 입자의 표면에 강력하게 붙어있는 KCl을 제거한다.

[0031] YAG:Ce 분말의 연소 합성법은 두 가지 주요한 일련의 화학 반응을 포함한다. 우선, KClO₃ 는 펠렛의 부분적인 발화 후 탄소와 반응한다. 이 반응은 상당한 발열반응으로 하기 나타낸 반응식에 따르면 152.55 kcal/mol의 열을 방출한다.

[0032]
$$\text{KClO}_3 + 1.5\text{C} \rightarrow \text{KCl} + 1.5\text{CO}_2 + \Delta\text{H}_{\text{반응}} \quad (2)$$

[0033]
$$\Delta\text{H}_{\text{반응}} = \sum \Delta\text{H}_f^\circ (\text{생성물}) - \sum \Delta\text{H}_f^\circ (\text{반응물}) = 152.55 \text{ kcal/mol}$$

[0034] 상기 반응식 (2)에 의해 생성된 열로 인해, 반응 펠렛의 온도는 1000 - 1600℃로 급속하게 증가하고, YAG:Ce 형광체가 형성된다:

[0035]
$$1.5\text{Y}_{2-x}\text{O}_3 + 2.5\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12} \quad (3)$$

[0036] KClO₃ + 1.5C 발열성 혼합물의 농도는 연소 방법을 통해 순수상 YAG:Ce 분말의 합성에 중요하다. 본 실험 결과에 따르면, KClO₃ + 1.5 C 혼합물의 적정 농도는 YAG 생성물 1 몰 당 약 2.5-3.0 몰이다. 농도가 상기 보다 낮다면, 출발 물질은 불완전하게 Y_{3-x}Ce_xAl₅O₁₂ 상태로 전환되어 YAlO₃ 불순물이 생성된다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 연소 합성 방법에 의해 Y₃Al₅O₁₂:Ce⁺³의 세륨 도핑된 이트륨-알루미늄 가넷 형광체를 효과적인 비용으로 신속하게 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도1은 실시예 1에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도2는 실시예 2에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도3은 실시예 3에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도4는 실시예 4에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도5는 실시예 5에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도6은 실시예 6에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도7은 실시예 7에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도8은 실시예 8에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도9는 실시예 9에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도10은 실시예 10에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.
 도11은 실시예 11에서 제조된 YAG:Ce 형광체의 XRD 패턴(a) 및 SEM 현미경 사진(b)에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0040] 실시예 1

[0041] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

[0042] 지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y₂O₃) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al₂O₃),

0.44 g의 산화세륨 (CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨 (KClO_3) 및 2.24 g의 블랙수트와 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (thermocouple) (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 % 의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.

[0043] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1500 ± 50

[0044] 위상 성분(XRD) - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3

[0045] PL 강도 (참조와 비교) - 45%

[0046] 실시예 2

[0047] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

[0048] 지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.44 g의 산화세륨 (CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨 (KClO_3), 2.25 g의 블랙수트 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 % 의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.

[0049] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1500 ± 50

[0050] 위상 성분(XRD) - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

[0051] PL 강도 (참조와 비교) - 60%

[0052] 실시예 3

[0053] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

[0054] 지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.66 g의 산화세륨 (CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨 (KClO_3), 2.25 g의 블랙수트 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 % 의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.

[0055] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1500 ± 50

[0056] 위상 성분(XRD) - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

[0057] PL 강도 (참조와 비교) - 75%

[0058] 실시예 4

[0059] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

- [0060] 지르코니아 불을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.8 g의 산화세륨 (CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨 ($KClO_3$), 2.25 g의 블랙수트 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.
- [0061] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1500 ± 50
- [0062] 위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$
- [0063] PL 강도 (참조와 비교) - 80%
- [0064] **실시예 5**
- [0065] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성
- [0066] 지르코니아 불을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.5 g의 산화세륨 (CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨 ($KClO_3$), 2.25 g의 목탄 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.
- [0067] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1500 ± 50
- [0068] 위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$
- [0069] PL 강도 (참조와 비교) - 65%
- [0070] **실시예 6**
- [0071] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성
- [0072] 지르코니아 불을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.8 g의 산화세륨 (CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨 ($KClO_3$), 2.25 g의 목탄 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.
- [0073] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1500 ± 50
- [0074] 위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$
- [0075] PL 강도 (참조와 비교) - 80%
- [0076] **실시예 7**
- [0077] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

- [0078] 지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄(Al_2O_3), 0.80 g의 산화세륨(CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨($KClO_3$), 2.25 g의 폴리에틸렌($(C_2H_4)_n$) 및 1.5 g의 플루오르화암모늄(NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대(W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.
- [0079] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1400 ± 50
- [0080] 위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$
- [0081] PL 강도 (참조와 비교) - 75%
- [0082] **실시예 8**
- [0083] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성
- [0084] 지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄(Al_2O_3), 0.80 g의 산화세륨(CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨($KClO_3$), 9.0 g의 헥사메틸렌테트라민($C_6H_{12}N_4$) 및 1.5 g의 플루오르화암모늄(NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대(W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.
- [0085] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1400 ± 50
- [0086] 위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$
- [0087] PL 강도 (참조와 비교) - 70%
- [0088] **실시예 9**
- [0089] 황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성
- [0090] 지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄(Al_2O_3), 0.8 g의 산화세륨(CeO_2), 15.3 g의 염화칼륨($KClO_3$), 9.0 g의 우레아($CO(NH_2)_2$) 및 1.5 g의 플루오르화암모늄(NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대(W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.
- [0091] 연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1100 ± 50
- [0092] 위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$
- [0093] PL 강도 (참조와 비교) - 100%
- [0094] **실시예 10**

[0095]

황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

[0096]

지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.80 g의 산화세륨 (CeO_2), 18.4 g의 염화칼륨 ($KClO_3$), 10.8 g의 우레아 ($CO(NH_2)_2$) 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.

[0097]

연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1200 ± 50

[0098]

위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$

[0099]

PL 강도 (참조와 비교) - 95%

[0100]

실시예 11

[0101]

황색-발광 이트륨-알루미늄 가넷의 급속 고상 합성

[0102]

지르코니아 볼을 가진 중합체 병을 사용하여 16.8 g의 산화이트륨(Y_2O_3) 분말을 12.9 g의 산화알루미늄 (Al_2O_3), 0.60 g의 산화세륨 (CeO_2), 18.4 g의 염화칼륨 ($KClO_3$), 10.8 g의 우레아 ($CO(NH_2)_2$) 및 1.5 g의 플루오르화암모늄 (NH_4F)과 혼합시켰다. 반응 혼합물을 직경이 35 밀리미터인 석영 용기내에 핸드 압축시켰다. 펠렛의 실험 밀도는 1.0 g/cm^3 이었다. 녹색 혼합물이 담긴 금속컵을 연소 챔버내에 넣어 니켈-크로뮴 코일 위에 직접 위치시키고; 2.0 MPa의 고순도 아르곤 대기하에서 전원 입력장치를 이용하여 니켈-크로뮴 코일에 점화시켰다. Al_2O_3 의 박층으로 코팅된 2 개의 텅스텐-레늄 열전대 (W/Re-5 vs W/Re-20, 직경이 50 및 100 μm)가 연소 온도 및 연소 파장 속도 측정을 위해 사용되었다. 생성된 황색 생성물을 우선 1-2 %의 HCl 용액으로 처리하고, 증류수로 세척하고, 건조시킨 다음 막자와 막자사발로 분쇄하였다.

[0103]

연소 온도, $^{\circ}\text{C}$ - 1200 ± 50

[0104]

위상 성분(XRD) - $Y_3Al_5O_{12}$

[0105]

PL 강도 (참조와 비교) - 105%

표 1

[0106]

YAG 시료의 특성

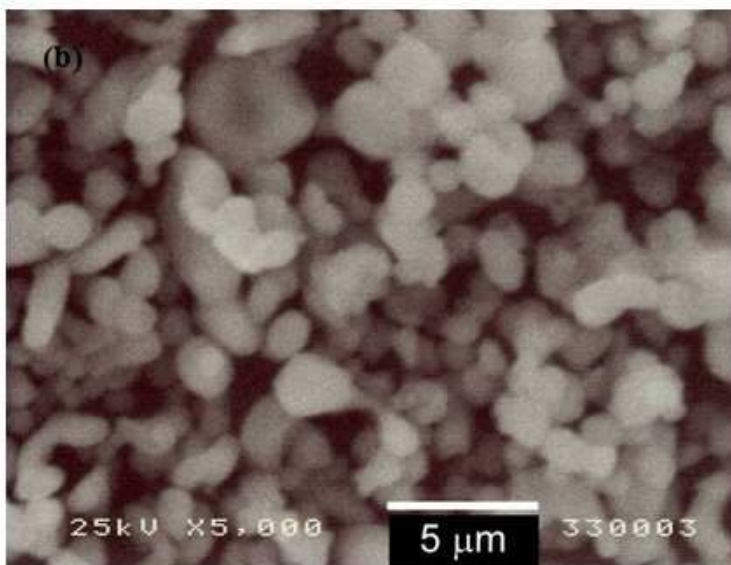
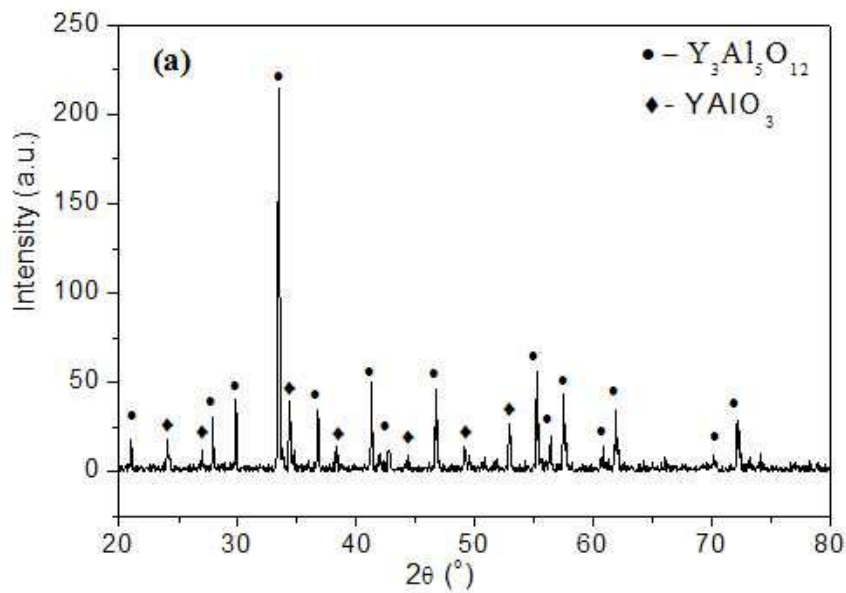
실시예	겉보기 밀도 g/cm^3	PL	크기 분포, mm			Color Coordinate	
		Cd/sq.m	D10	D50	D90	x	y
참조	2.2-2.4	100		5~7		0.4436	0.5334
실시예 1	1.9-2.1	45	1.48	3.28	5.65	0.4324	0.5244
실시예 2	1.9-2.1	60	2.29	4.48	7.28	0.4317	0.5234
실시예 3	1.9-2.1	75	2.4	5.1	8.3	0.4445	0.5369
실시예 4	1.9-2.1	80	2.7	4.9	9.1	0.4412	0.5254
실시예 5	1.9-2.1	65	2.45	5.15	7.43	0.4456	0.5295
실시예 6	1.9-2.1	80	2.65	5.67	9.34	0.4346	0.5346
실시예 7	1.9-2.1	75	2.45	4.78	7.7	0.4402	0.5213
실시예 8	1.9-2.1	70	2.2	3.9	7.3	0.4333	0.5252
실시예 9	2.4-2.6	100	6.0	15.8	25.5	0.4476	0.5314
실시예 10	2.4-2.6	95	5.71	12.17	18.14	0.4439	0.5296
실시예 11	2.4-2.6	105	5.3	14.5	20.2	0.4412	0.5301

[0107] 측정된 PL값으로부터 제조된 YAG분말의 밀도가 증가함에 따라 표준 시료 대비 발광효율이 100%이상을 나타내고, 색좌표(color coordinate)로부터 표준 시료와 비교 했을 때 x좌표와 y좌표 모두 오차범위가 0.01이내의 범위 안에 들어옴으로 표준시료와 같은 계열의 황색 빛을 발하는 것을 알 수 있다. 또한 측정된 XRD와 SEM 분석 결과로부터 제조된 YAG분말은 이차상의 형성없이 단일상의 YAG가 형성됨을 알 수 있으며 분산이 양호하며 입자크기가 3~15 μm 인 YAG분말이 제조된 것을 알 수 있다.

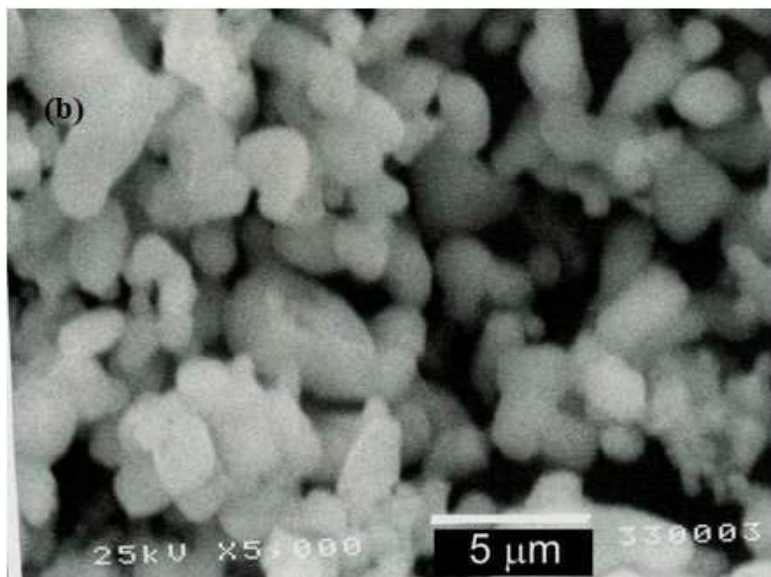
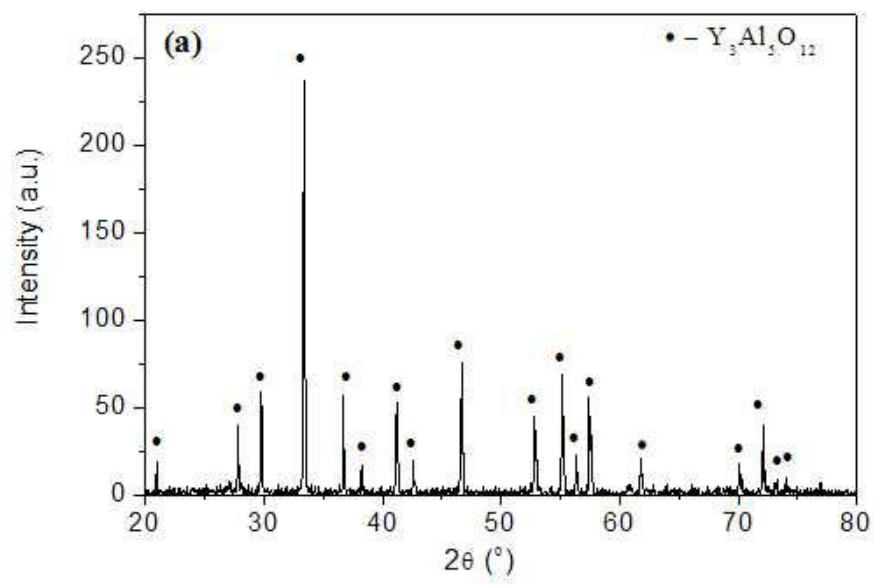
[0108] 상기 기재로부터 내화성 물질을 제조하는 방법이 기재되었다는 것을 알 수 있다. 따라서, 앞서 개시된 바는 본 발명을 설명하기 위한 것으로만 간주되어야 할 것이다.

도면

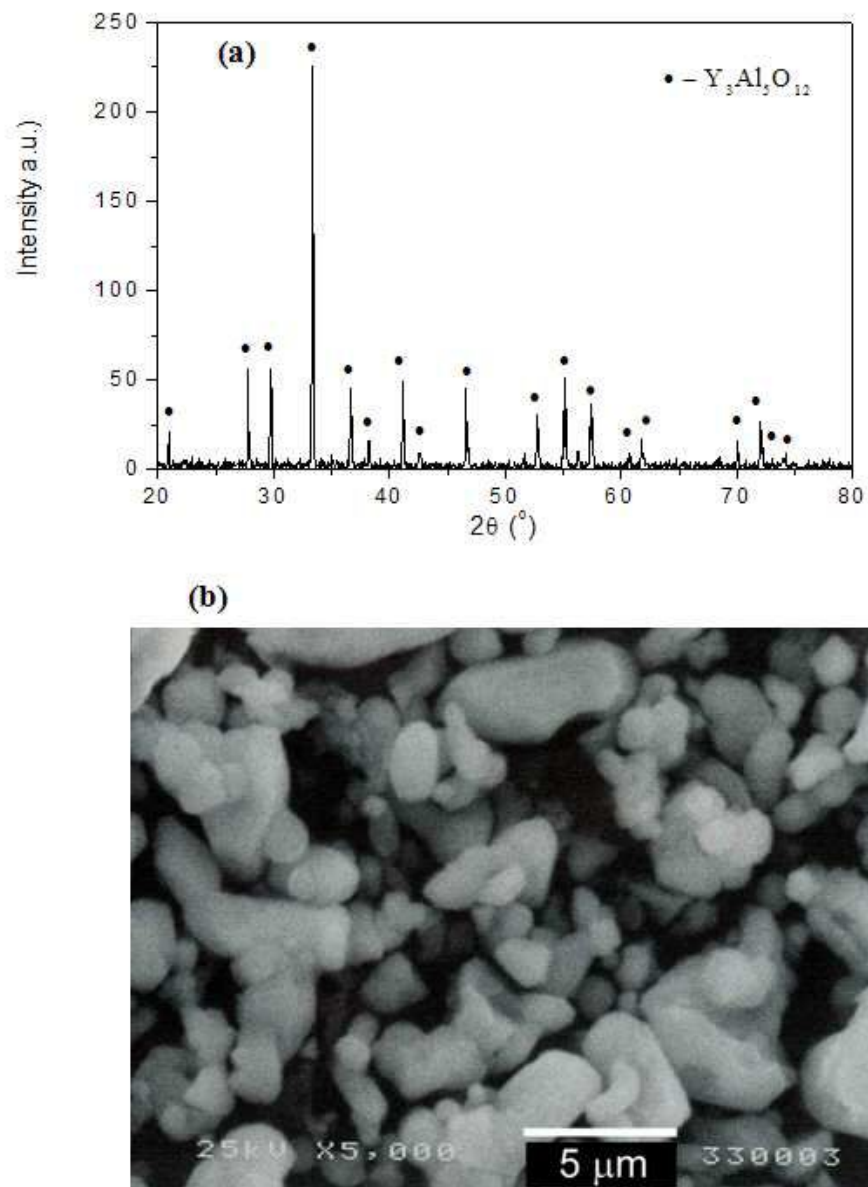
도면1



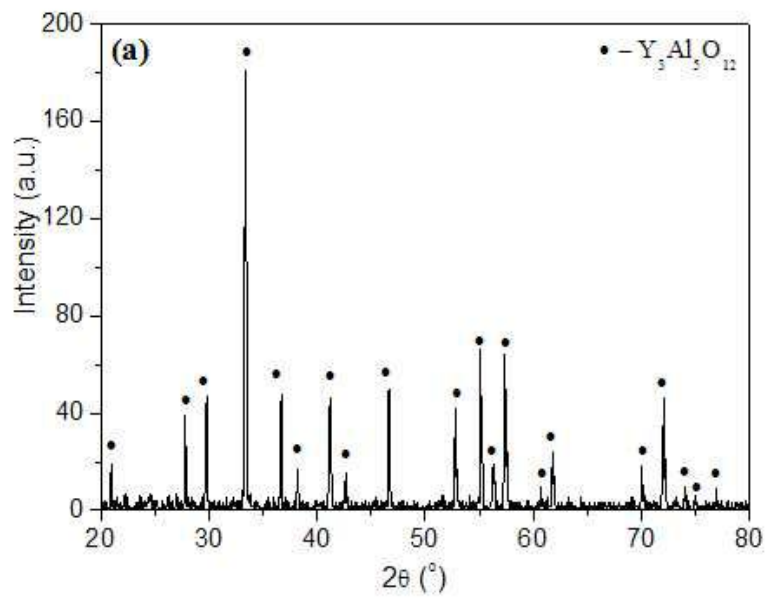
도면2



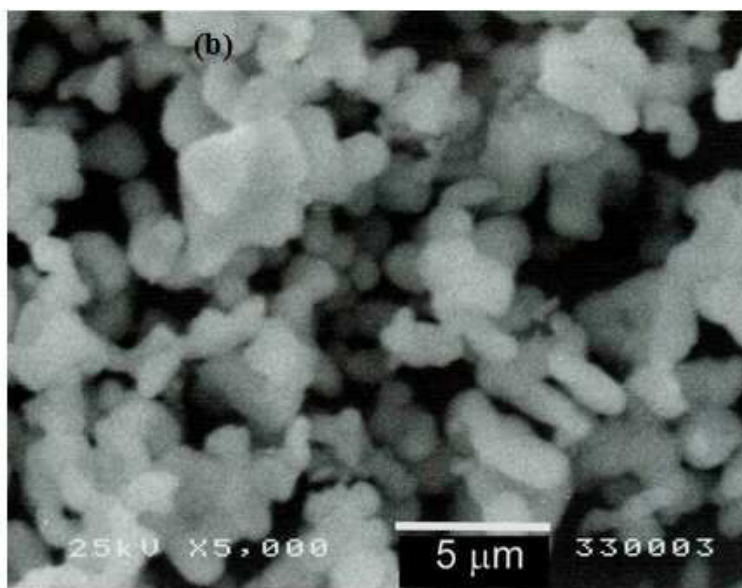
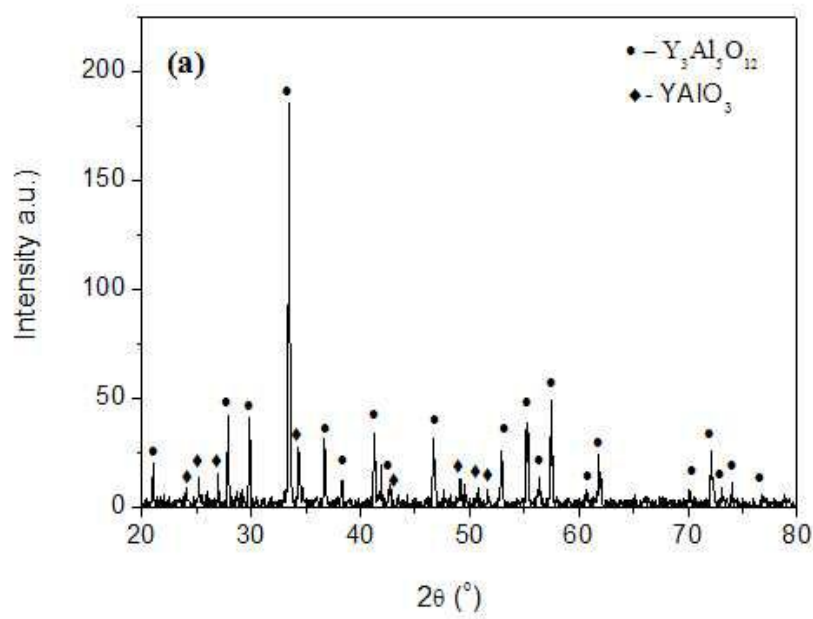
도면3



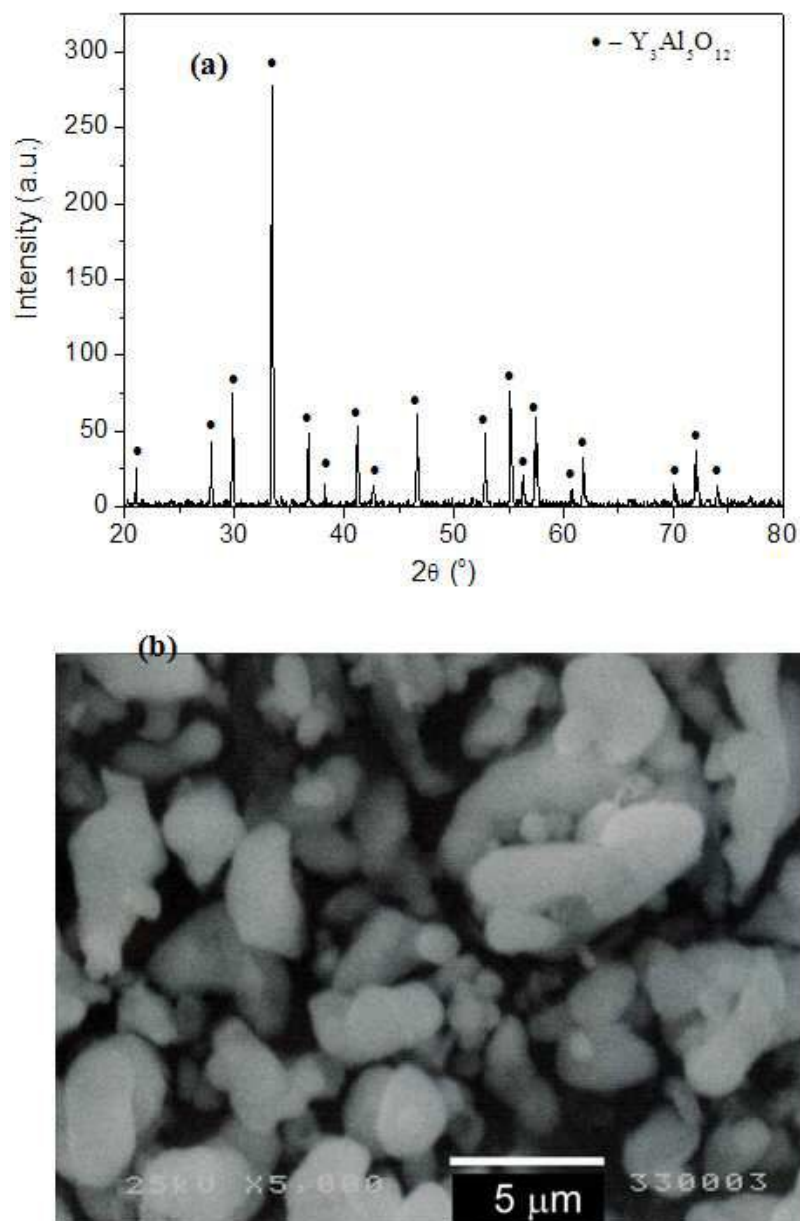
도면4



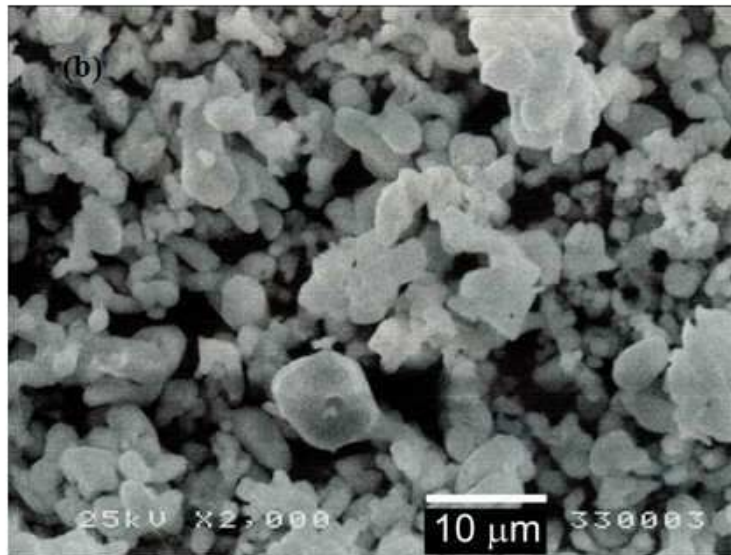
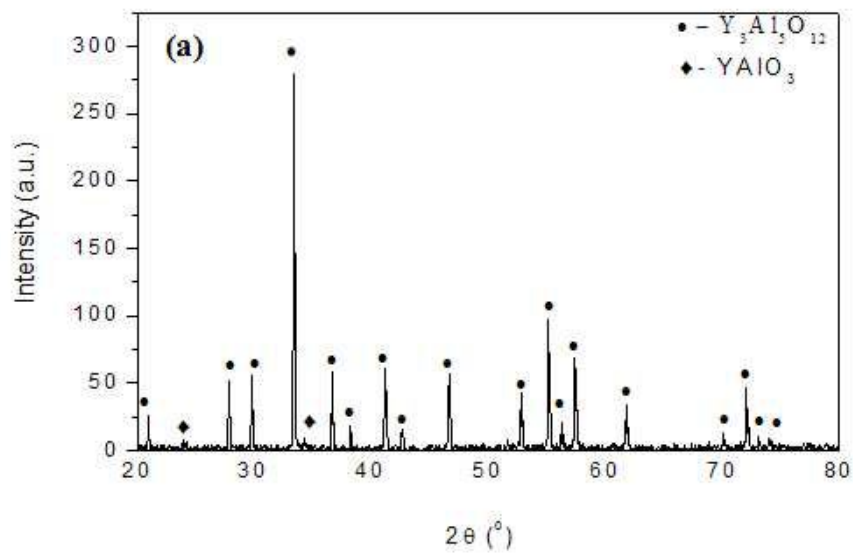
도면5



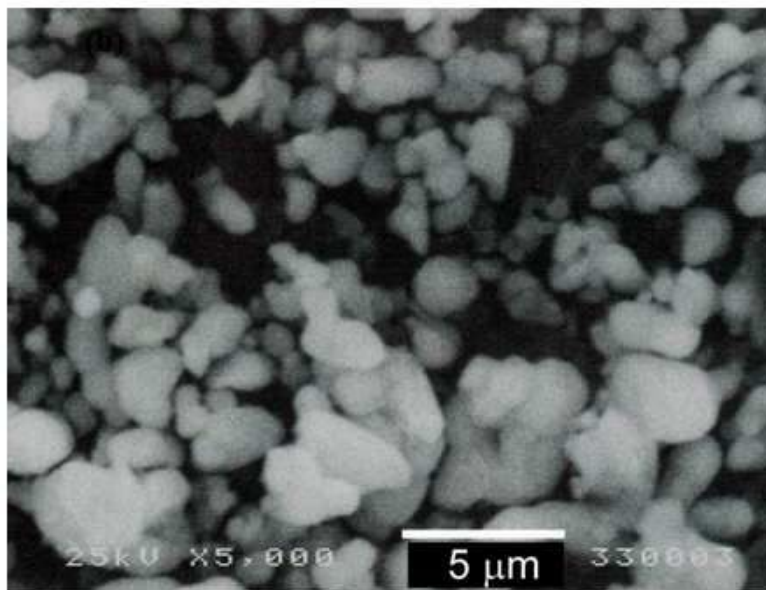
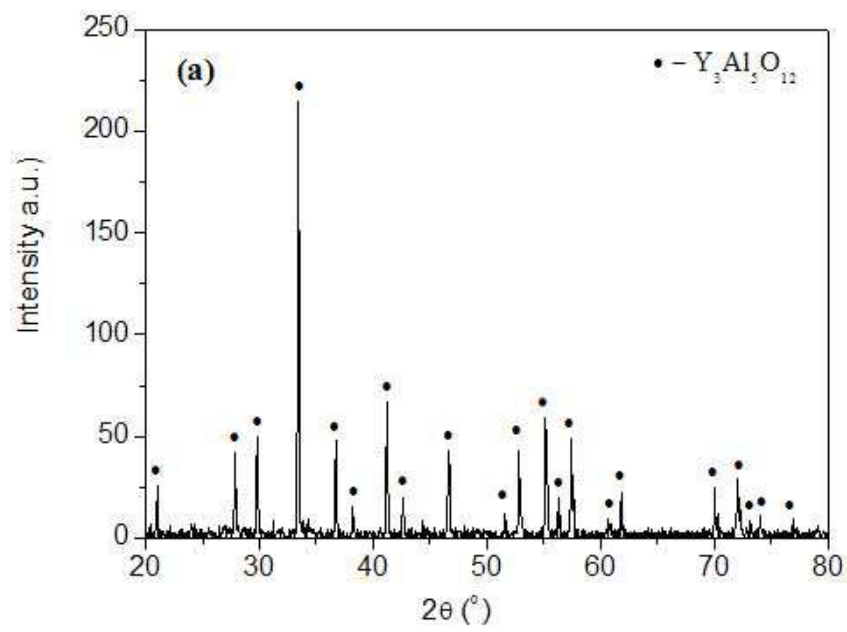
도면6



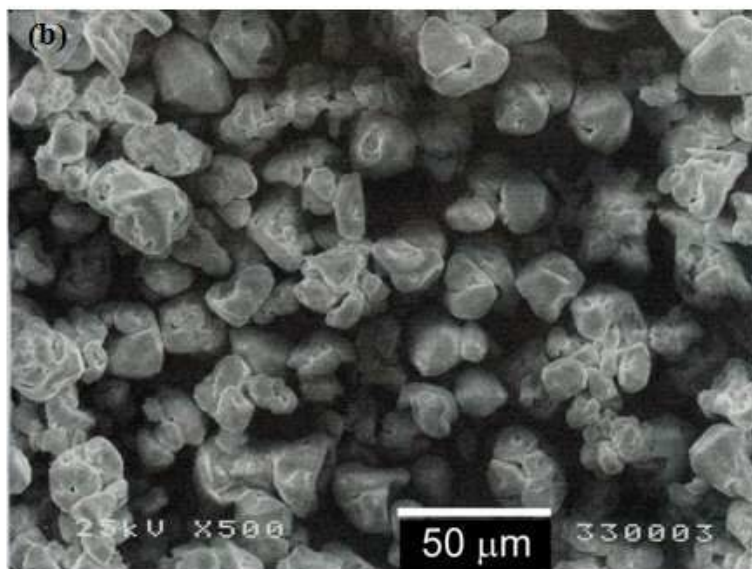
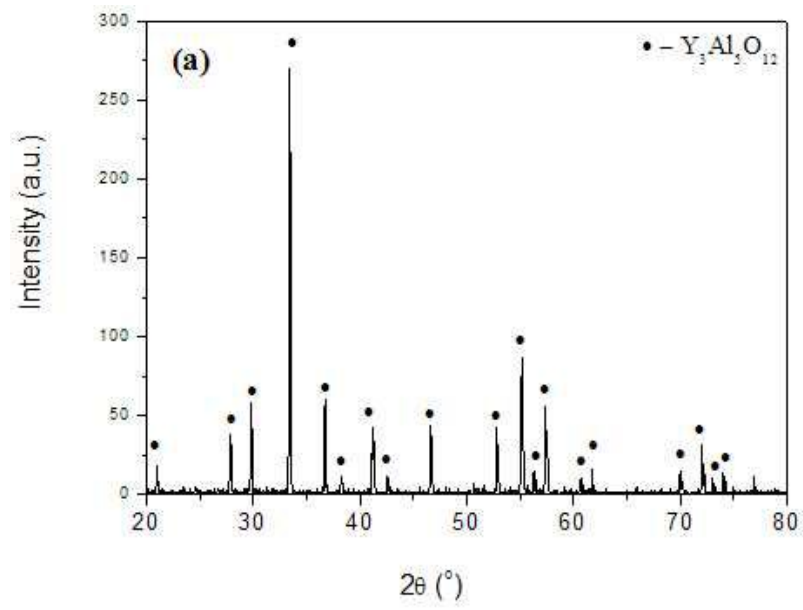
도면7



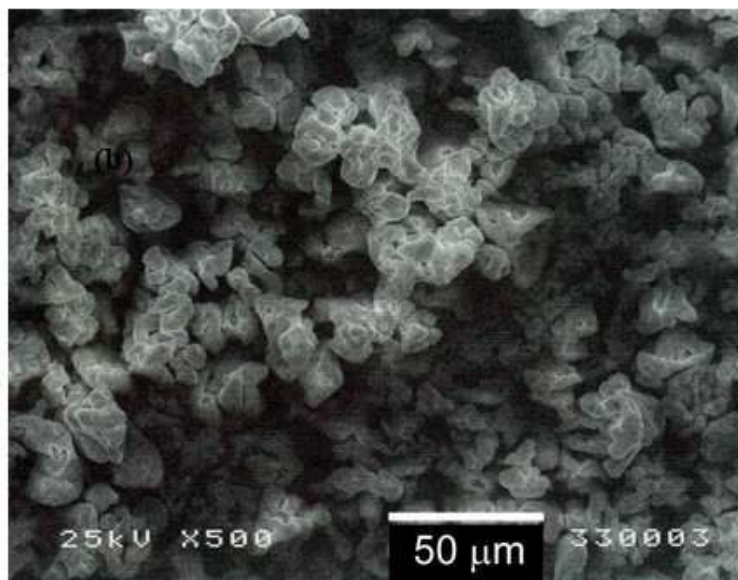
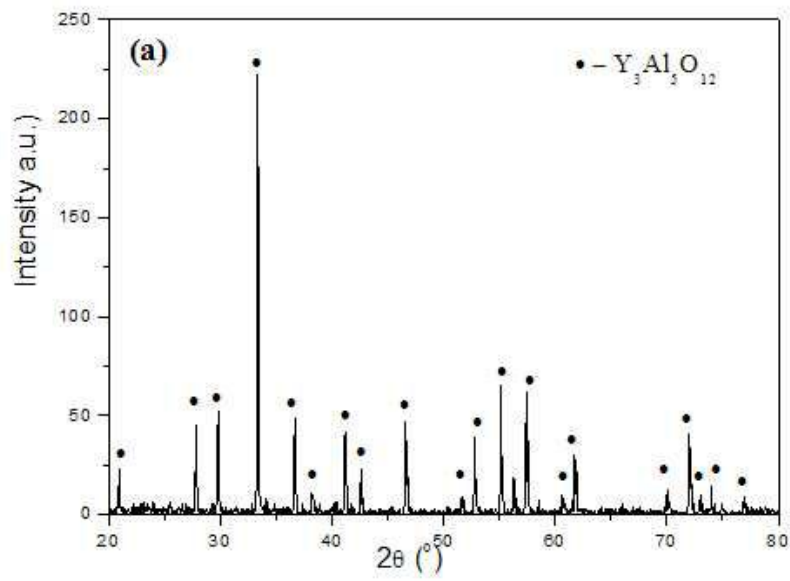
도면8



도면9



도면10



도면11

