

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0136191

(43) 공개일자 2019년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/77 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)
B82Y 20/00 (2017.01) B82Y 40/00 (2017.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/7766 (2013.01)

B01J 6/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0061549

(22) 출원일자 2018년05월30일

심사청구일자 2018년05월30일

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박경순

서울특별시 강남구 언주로 107, 212동 303호(개포동, 현대2차아파트)

압둘 하킴 데쉬무크

서울특별시 광진구 광나루로17길 14-10(군자동)

피준우

서울특별시 마포구 모래내로3길 4, 101동 305호(성산동, 성산동성아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

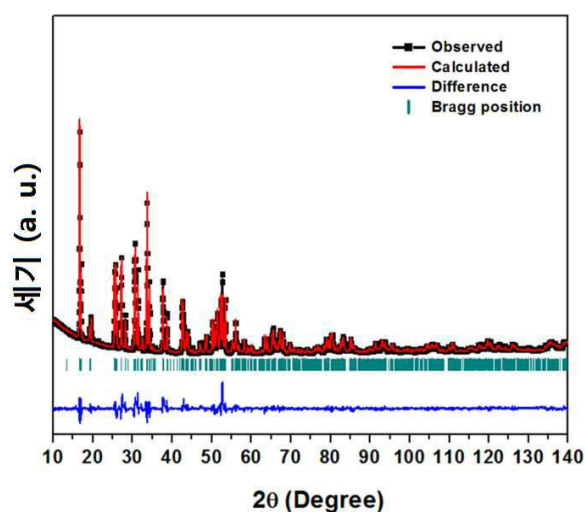
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 리튬계 가넷 형광체, 이의 제조방법, 및 이의 발광 특성

(57) 요약

리튬계 가넷 형광체, 상기 리튬계 가넷 형광체의 제조 방법, 및 상기 리튬계 가넷 형광체의 발광 특성에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B82Y 20/00 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415153057

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지 인력양성사업

연구과제명 [예기평-RCMSI] 나노복합소재기반 태양광기술 고급트랙 (3차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2017.07.01 ~ 2018.04.30

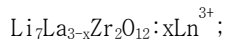
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 리튬계 가넷 형광체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

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

$0 \leq x \leq 0.5$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬계 가넷 형광체는 입방정계 가넷 결정 구조를 갖는 것인, 리튬계 가넷 형광체.

청구항 3

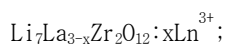
제 1 항에 있어서,

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

청구항 4

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

[화학식1]



상기 화학식 1에 있어서,

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

$0 \leq x \leq 0.5$ 임.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고상법은,

Li, La, Zr, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Ce, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 100℃ 내지 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및

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

리튬계 가넷 형광체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 리튬계 가넷 (garnet) 형광체 (phosphor), 상기 리튬계 가넷 형광체의 제조 방법, 및 상기 리튬계 가넷 형광체의 발광 특성에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드는, 전계발광 (electroluminescence)을 통해 전기를 빛으로 변환하기 위하여 순방향 바이어스 하에서 작동하도록 설계된 p-n 접합 다이오드이다. 그 중, GaP LED는 디스플레이 등에서 널리 이용되어 왔다.

[0003] 1996 년, Nichia Chemical Co. 는 황색 형광체 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce)로 코팅된 InGaN 청색 LED 칩을 사용하여 최초의 상업용 백색 LED 소자를 제조하였다. 상기 YAG:Ce 형광체는 방출된 일부의 청색광을 흡수하여 황색광을 생성하고, 상기 황색광은 남은 청색광과 결합하여 백색광을 생성한다.

[0004] 백색 발광 다이오드(white light emission diode, WLED)는 차세대 발광소자로서, 종래 백열등 및 형광등보다 소비 전력이 적으며, 높은 발광효율, 고휘도, 빠른 응답 속도 등 장점이 있으며, 그에 따라 백열등 및 형광등의 대체물로서 널리 이용되고 있다.

[0005] 형광체-변환 백색 발광 다이오드(pc-WLED)는, 낮은 전력 소모, 고효율, 긴 수명, 및 환경 친화성과 같은 우수한 특성으로 인해 차세대 고체 광원으로 주목 받고 있다. 상기 pc-WLED의 성능은 형광체에 의해 생성되는 백색광의 품질에 크게 의존하며, 실리콘, 알루미늄, 알루미늄 실리케이트, 질화물, 및 붕산염 등이 형광체 모체 (host)로 사용되고 있다.

[0006] 백색 발광 다이오드를 제작하는 기술은 크게 두 가지 방법으로 구분될 수 있다. 첫 번째 방법은, 적색, 청색 및 녹색 발광 다이오드를 사용하여 백색 발광소자를 제작하는 기술이다. 상기 첫 번째 방법으로 제작된 백색 발광 다이오드는 매우 우수한 연색지수(color rendering index; CRI) 및 광 특성을 가지는 반면, 제작 비용이 많이 들고 각각의 LED를 따로 구동해야 하는 기술적인 문제 때문에 의학 기구용 특수 조명에만 국한적으로 사용되고 있다. 두 번째 방법은, 현재 상용화된 기술로서 청색 발광 다이오드 칩 위에 황색 형광체를 도포하는 바이너리 시스템(binary system)을 이용하여 백색 발광소자를 제작하는 기술이다. 바이너리 시스템은 매우 우수한 광 특성을 가지는 백색 발광 다이오드를 간단한 구조로 만들 수 있어 제작비용이 적게 든다는 장점이 있는 반면에, 적색 영역의 발광 특성 부족으로 인해 연색 지수(CRI)가 낮은 단점을 가지고 있다.

[0007] [선행기술문헌]

[0008] 대한민국 공개특허 제2013-0128100호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본원은, 리튬계 가넷 형광체, 상기 리튬계 가넷 형광체의 제조 방법, 및 상기 리튬계 가넷 형광체의 발광 특성을 제공하고자 한다.

[0010] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 리튬계 가넷 형광체를 제공한다:

[0012] $Li_7La_{3-x}Zr_2O_{12}:xLn^{3+}$;

- [0013] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0014] Ln은 Ce, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,
- [0015] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.
- [0016] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)을 이용한, 하기 화학식 1로서 표시되는 리튬계 가넷 형광체의 제조 방법을 제공한다:
- [0017] [화학식 1]
- [0018] $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Ln}^{3+}$;
- [0019] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0020] Ln은 Ce, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,
- [0021] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.

발명의 효과

- [0022] 본원의 구현예들에 따르면, 고상법 (solid-state reaction method)을 이용하여 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Ce 또는 Tb)로서 표시되는, 지금까지 보고되지 않은 신규한 백색-발광 다이오드용 리튬계 가넷 형광체를 제조할 수 있다.
- [0023] 본원의 구현예들에 따른 리튬계 가넷 형광체는, 도핑되는 희토류 금속 이온의 종류에 따라 각각 황색, 적색, 또는 녹색을 발광하여 발광색의 제어가 가능하며, 고휘도, 고색순도, 및 고휘도 등의 특성을 가지므로 백색-발광 다이오드 디바이스에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 관찰된 Rietveld 데이터 (흑색 실선), 계산된 데이터 (적색 실선), 및 차이점 프로파일 (청색 실선)을 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 466 nm에서 모니터링된 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Ce}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 260 nm에서 모니터링된 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Ce}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Tb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 545 nm에서 모니터링된 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Tb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Tb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이며, 도 7의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 및 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 전이에 의한 발광 세기를 나타낸 것이다.
- 도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, x가 각각 0.02 (●), 0.04 (■), 0.06 (◆), 0.08 (▲), 및 0.10 (▼) 일 때, $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12} \cdot x\text{Tb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 CIE 좌표를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 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.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, "형광체(phosphor)"는 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 자체 물질이 가지는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지를 발광하는 물질을 의미하는 것으로서, 일반적인 무기물 형광체는 모체와 적절한 위치에 혼입된 활성체(activator)로 구성되며, 상기 활성체는 발광 과정에 관여하는 에너지 준위를 결정함으로써 발광 색을 결정하는 역할을 한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, "가넷 구조(garnet structure)"는 일반적으로 $X_3Y_2Z_3O_{12}$ 의 구조식으로서 구성되어 있는 구조를 의미하는 것으로서, 여기서 X는 정십이면체 자리(dodecahedral site), Y는 정팔면체 자리(octahedral site), Z는 정사면체 자리(tetrahedral site)이다.
- [0028] 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.
- [0029] 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.
- [0030] 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.
- [0031] 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.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0036] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 리튬계 가넷 형광체를 제공한다:
- [0037]
$$Li_7La_{3-x}Zr_2O_{12} \cdot xLn^{3+};$$
- [0038] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0039] Ln은 Ce, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,
- [0040] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬계 가넷 형광체는 입방정계 가넷 결정 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조는 일반적으로 $X_3Y_2Z_3O_{12}$ 의 구조식으로서 구성되어 있는 구조를 의미하는 것으로서 [여기서, X는 정십이면체 자리(dodecahedral site), Y는 정팔면체 자리(octahedral site), Z는 정사면체 자리(tetrahedral site)임], 예를 들어, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 가넷 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조 산화물 형광체는 황색, 적색, 녹색, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 발광을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 희토류 금속 이온인 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ,

Sm^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} , Er^{3+} , 또는 Yb^{3+} 등의 종류에 따라, 각각 황색, 적색, 또는 녹색으로 발광할 수 있으며, 이들의 조합으로 백색광을 구현할 수 있다.

- [0044] 본원의 일 구현예에 따른 리튬계 가넷 형광체는, 고발광 강도, 고색순도, 및 고휘도 등을 가지기 때문에, LED, 특히 WLED 등 다양한 디스플레이용 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.
- [0046] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)을 이용한, 하기 화학식 1로서 표시되는 리튬계 가넷 형광체의 제조 방법을 제공한다:
- [0047] [화학식 1]
- [0048] $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xLn}^{3+}$;
- [0049] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0050] Ln은 Ce, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 이고,
- [0051] $0 \leq x \leq 0.5$ 임.
- [0052] 본원의 제 2 측면에 따른 리튬계 가넷 형광체의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, Li, La, Zr, 및 이들의 조합들로 이루어진 균으로부터 선택된 금속의 산화물 또는 탄산염; 및 Ce, Tb, Dy, Sm, Ho, Pr, Er, 또는 Yb 등의 산화물 또는 탄산염을 혼합하여 약 100℃ 내지 약 1,000℃의 온도 범위에서 하소하고; 및 상기 하소된 분말을 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 어닐링하여 리튬계 가넷 형광체를 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, 세라믹 제조 방법 중 가장 보편적인 방법으로서, 상기 고상법에 의해 상기 리튬계 가넷 형광체를 쉽고, 경제적으로 대량 생산할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소하는 단계는 유기물과 같은 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있으며, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 1,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소는 약 100℃ 내지 약 1,000℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 600℃, 약 100℃ 내지 약 400℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 1,000℃, 약 200℃ 내지 약 800℃, 약 200℃ 내지 약 600℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 400℃ 내지 약 1,000℃, 약 400℃ 내지 약 800℃, 약 400℃ 내지 약 600℃, 약 600℃ 내지 약 1,000℃, 약 600℃ 내지 약 800℃, 약 800℃ 내지 약 1,000℃, 또는 약 500℃ 내지 약 700℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 800℃, 약 100℃ 내지 약 800℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소된 후 용제(flux) 추가가 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하소된 후 소량의 용제가 첨가되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 어닐링 온도보다 낮은 용점을 가지는 액상 형태일 수 있으며, 반응물 간의 전달자 역할을 수행하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 최종 생성물에 잔존하지 않으며, 생성물의 결정 성장을 촉진시키는 것일 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 할로젠 화합물일 수 있으며, 예를 들어, Li_2CO_3 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제로 인하여 열처리 온도가 낮아질 수 있으며, 그에 따라 형광체의 생성 비용이 감소하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링 온도가 약 2,000℃를 초과하는 경우에는 응집이

심해지며, 상기 어닐링 온도가 약 1,000℃ 미만일 경우 단사정계 결정 구조를 가질 수 있으므로, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 약 1,200℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,200℃ 내지 약 1,400℃, 약 1,400℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,400℃ 내지 약 1,600℃, 약 1,600℃ 내지 약 2,000℃, 약 1,600℃ 내지 약 1,800℃, 약 1,800℃ 내지 약 2,000℃, 또는 약 1,500℃ 내지 약 1,700℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 세라믹 결정을 합성하는 공정으로서, 상기 어닐링을 통해 활성체가 모체 격자에 들어갈 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬계 가넷 형광체는 상기 어닐링을 통해 입방정계 결정 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 이하, 본원의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것 일뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0069] 리튬계 가넷 형광체의 제조

[0070] $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:x\text{Ln}$ ($0 \leq x \leq 0.10$, $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$ 또는 Tb^{3+}) 형광체를 고상법 공정을 통해 제조하였다. 상기 공정에서 사용된 출발 물질은 다음과 같다: La_2O_3 (High Purity Chemical, 99.99%), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (High Purity Chemical, 98%), Li_2CO_3 (High Purity Chemical, 99%), CeO_2 (High Purity Chemical, 99.99%), 및 Tb_4O_7 (High Purity Chemical, 99%).

[0071] 먼저, Li_2CO_3 , La_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, CeO_2 , 및 Tb_4O_7 을 칭량하여, 상기 칭량된 분말을 아세톤 (5 mL)과 혼합하였고, 상기 혼합물을 막자와 모르타르를 사용하여 30 분 동안 균질하게 혼합하였다. 후속되는 어닐링 공정 동안 Li_2O 의 손실을 보충하기 위해, 과량의 Li_2CO_3 (10 중량%)을 출발 물질에 첨가하였다. 그 후, 상기 혼합된 분말을 알루미늄 도가니로 옮겨 900℃에서 5 시간 동안 하소하였다. 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 하소된 분말을, 980℃에서 5 시간 동안 어닐링한 후 분쇄하고 이를 980℃에서 5 시간 동안 어닐링하였다. $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:x\text{Tb}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 경우, 하소 분말을 환원 분위기 (5% H_2 + 95% N_2)에서 980℃에서 5 시간 동안 어닐링하였다.

[0073] 리튬계 가넷 형광체의 특성 분석

[0074] 상기 제조된 리튬계 가넷 형광체의 결정 구조를 Cu K α 선 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)을 이용한 X-선 회절분석기 (XRD; Rigaku RINT2000, Japan)를 사용하여 분석하였다. 상기 형광체의 PL (photoluminescence; 발광) 스펙트럼을 제논 램프가 장착된 분광 형광 측정기 (FS-2, Scinco Co., Korea)를 사용하여 취득하였다. 모든 발광 스펙트럼은 동일한 양의 제조된 형광체를 사용하여 얻었으며 동일한 조건 하에서 기록하였다. CIE 계산기를 사용하여 관찰된 발광 스펙트럼으로부터 CIE (Commission Internationale de l' Eclairage) 색도 좌표 (x, y)를 계산하였다. 또한, CIE 좌표 (x, y) 데이터를 사용하여 상관 색온도 (correlated color temperature; CCT)와 색 순도를 계산하였다.

[0076] 모체 물질로서 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 선택

[0077] 본 실시예에서, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 를 호스트 물질로서 선택하였고 Ce^{3+} 또는 Tb^{3+} 가 도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 형광체의 구조 및 PL 특성을 연구하였다.

[0079] 실시예 1: $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체

[0080] $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 결정 구조를 확인하기 위한 구조 파라미터를 종래 문헌으로부터 수득하였다. 상기 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에 대한 JCPDS 데이터를 사용할 수 없었으므로, $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴을 종래 문헌에 보고된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 XRD 패턴과 비교하였다. $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 XRD 패턴은, 종래 보고된 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 XRD 패턴과 일치하였다(도 1). 분석 결과 및 구조 파라미터를 각각 표 1 및 표 2에 요약하였다. 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체는 입방정계 결정 구조 및 $I4_1acd$ 공간 그룹을 갖는다. 상기 도펀트와 관련된 어떠한 불순물 피크도 관찰되지 않았다. 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다.

표 1

화합물	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
결정 구조	Tetragonal
공간 그룹	$I4_1acd$
격자 상수	$a = b = 13.12 \text{ \AA}$, $c = 12.67 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
R_p (%)	16.7
R_{exp} (%)	3.01
R_{wp} (%)	18.1
χ^2	36

[0081]

표 2

Atom	Site	x	y	z	B_{iso}	Occupancy
La1	8b	0	0.25	0.125	0.359	0.989
La2	16e	0.127	0	0.25	0.308	2.011
Zr	16c	0	0	0	0.511	2.000
Li1	8a	0	0.25	0.375	0.903	0.565
Li2	16f	-1.915	10.878	0.125	0.022	3.966
Li3	32g	0.084	0.096	0.827	0.013	3.966
O1	32g	-0.029	0.063	0.144	0.005	4.402
O2	32g	0.054	0.855	0.537	0.007	5.168
O3	32g	0.139	0.036	0.427	15.974	3.996

[0082]

[0084] 466 nm에서 모니터링된 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 상기 여기 스펙트럼은 260 nm 및 415 nm에서 두 개의 넓은 대역을 보여주고 있다. 상기 밴드들은 Ce^{3+} 이온의 $4f^1$ ($^2F_{5/2}$) $\rightarrow$ $4f^05d^1$ ($^2D_{5/2}$ 및 $^2D_{3/2}$) 전이 때문이다. 415 nm에서의 넓은 밴드는 청색 LED 칩의 발광과 일치하며, 따라서 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체를 백색 LED의 청색 LED 칩에 사용할 수 있음을 나타낸다.

[0085] 260 nm 여기 하에서 수득된 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 스펙트럼을 도 4에 나타내었다. 상기 발광 스펙트럼은 5d 여기 상태에서 4f 기저 상태 ($^2F_{5/2}$ 및 $^2F_{7/2}$) 로의 Ce^{3+} 이온 전이 때문이고, 427 nm 및 466 nm에 중심을 둔 넓은 비대칭 형태를 보이고 있다.

[0087] 실시예 2: $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체

[0088] 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 결정 구조를 조사하기 위해, 도 5에 나타낸 바와 같은 XRD 패턴을 수득하였다. 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 패턴은 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 에 대해 보고된 패턴과 잘 일치하였으며, 입방정계 구조와 $I4_1acd$ 공간 그룹을 가지고 있음을 알 수 있다. 도핑되지 않은 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 와, Tb^{3+} 이온이 도핑된 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체 사이에 큰 차이는 관찰되지 않았으며, 이것은 상기 도핑된 Tb^{3+} 이온이 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 의 결정 구조에 영향을 미치지 않음을 의미한다.

[0089] 545 nm에서 모니터링된, 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 6에 나타냈다. 262 nm 및 298 nm에서 관찰된 밴드는 Tb^{3+} 이온의 $4f^8 \rightarrow 4f^75d^1$ 전이에서 파생된 스핀 허용 및 스핀 금지 전이에 기인한다. 355 nm, 373 nm, 380 nm 및 489 nm에서 관찰된 약한 피크는 각각 Tb^{3+} 이온의 $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ 및 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 전이 때문이며, 이것은 상기 Tb^{3+} 이온의 $4f^8-4f^8$ 금지 전이(forbidden transition)에 해당한다. 262 nm에서 관찰된 피크의 강도는 상기 Tb^{3+} 농도가 6 mol%까지 증가함에 따라 증가하고, 그 이상의 Tb^{3+} 농도에서는 감소하였다.

[0090] 도 7(a)에 나타낸 바와 같이, 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 스펙트럼은 383 nm, 417 nm, 438 nm, 및 470 nm 에서 4 개의 피크를 나타냈으며, 이것은 각각 Tb^{3+} 이온의 $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, 및 $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ 전이 때문이다. 또한, 488 nm, 545 nm, 592 nm 및 662 nm의 피크는 각각 Tb^{3+} 의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 및 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 전이에 기인하였다. 그 중, 545 nm에 있는 가장 강한 피크 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)는 녹색 발광에 해당한다. Tb^{3+} 이온의 농도가 2 mol%에서 10 mol%로 증가함에 따라, $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ 전이에 의해 야기된 발광의 강도는 다소 감소하지만, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이에 의해 야기된 발광의 강도는 교차 이완 (cross relaxation) 과정으로 인해 증가하였다 [도 7 (b)].

[0091] 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 CIE 색도 좌표 (x, y)는 도 8에 나타나 있다. Tb^{3+} 이온의 농도가 증가함에 따라 발광색은 백색 근처에서 녹색으로 변화하였다. 표 3은, 계산된 CIE 좌표 (x, y), CCT, $(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ 및 색순도를 나타낸다. 계산된 CCT는 상기 Tb^{3+} 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 또한, 상기 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 색순도는 14.9% 내지 28.8% 범위였다.

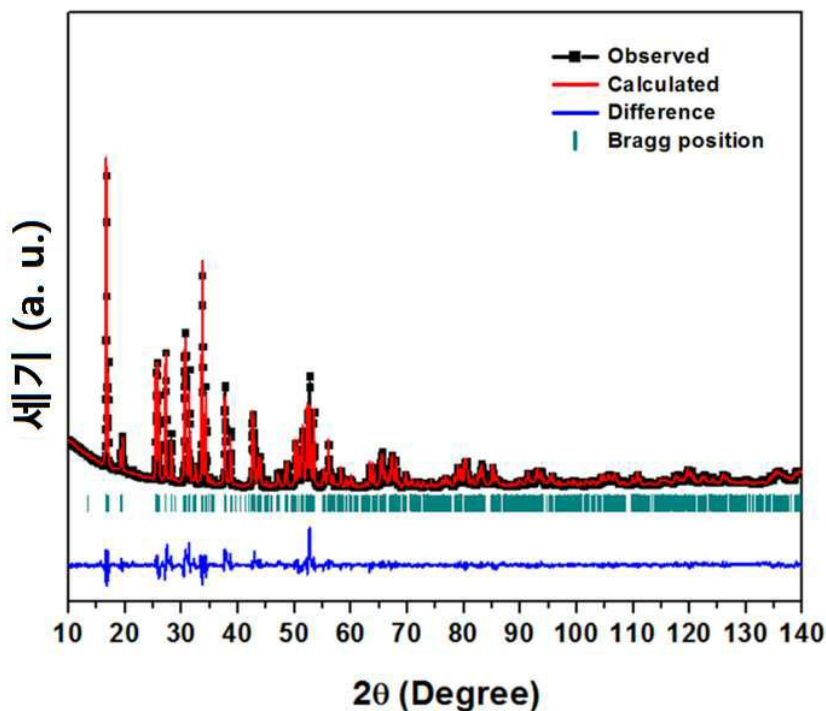
[0093] 본 실시예에서, 희토류 금속 이온(Ce^{3+} 또는 Tb^{3+})이 도핑된 신규 리튬계 가넷 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 형광체를 고상법으로 제조하였다. 본원에 의하여 Ce^{3+} 또는 Tb^{3+} 가 도핑된 $\text{Li}_7\text{La}_{3-x}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 형광체의 결정 구조 및 PL 특성을 처음으로 연구하였다. 상기 신규 리튬계 가넷 형광체는 Ce^{3+} 또는 Tb^{3+} 이온을 첨가하여 각각 황색 또는 녹색을 발광하며, 그에 따라 백색 LED에 응용될 수 있는 유망한 형광체이다.

[0095] 진술한 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.

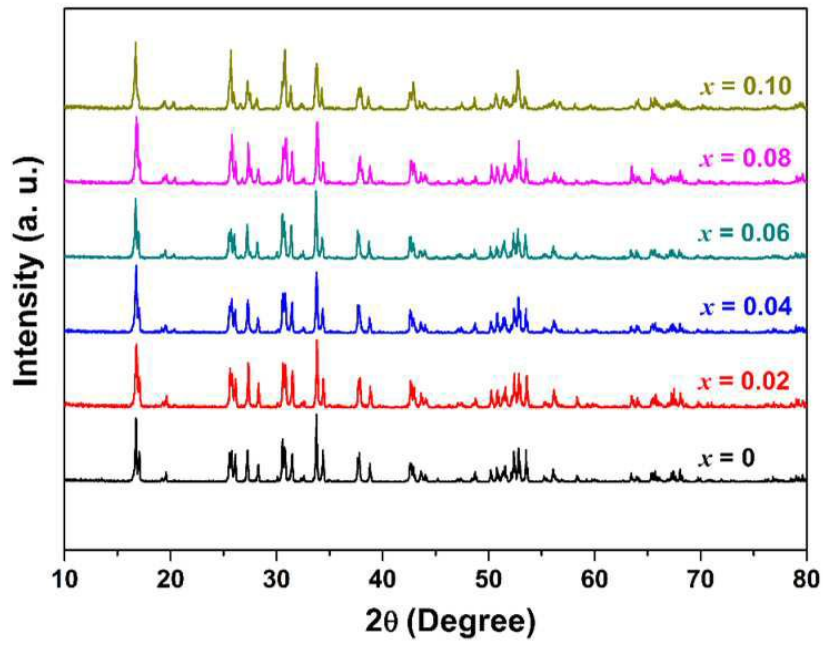
[0096] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

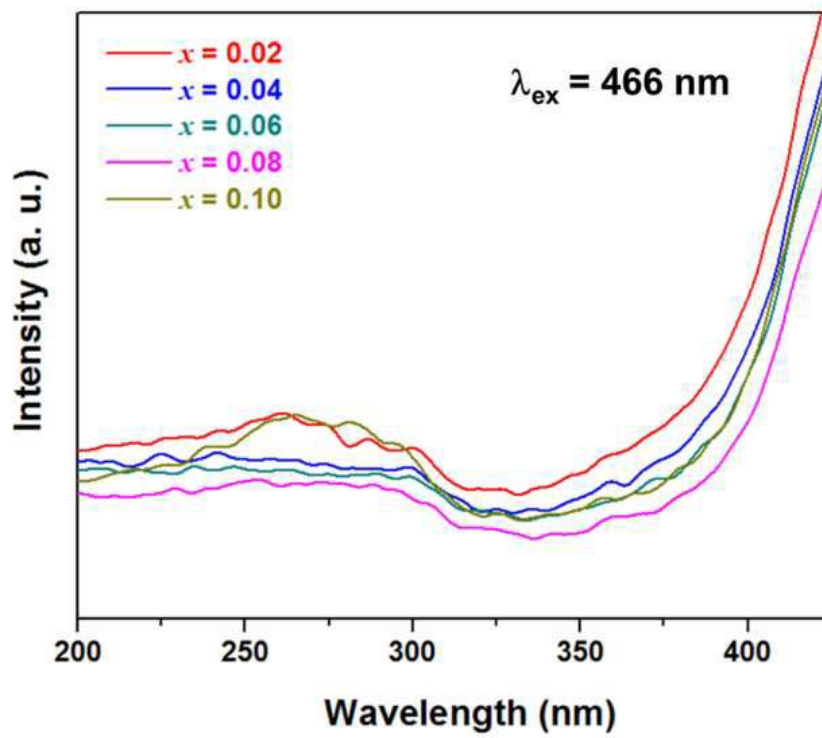
도면1



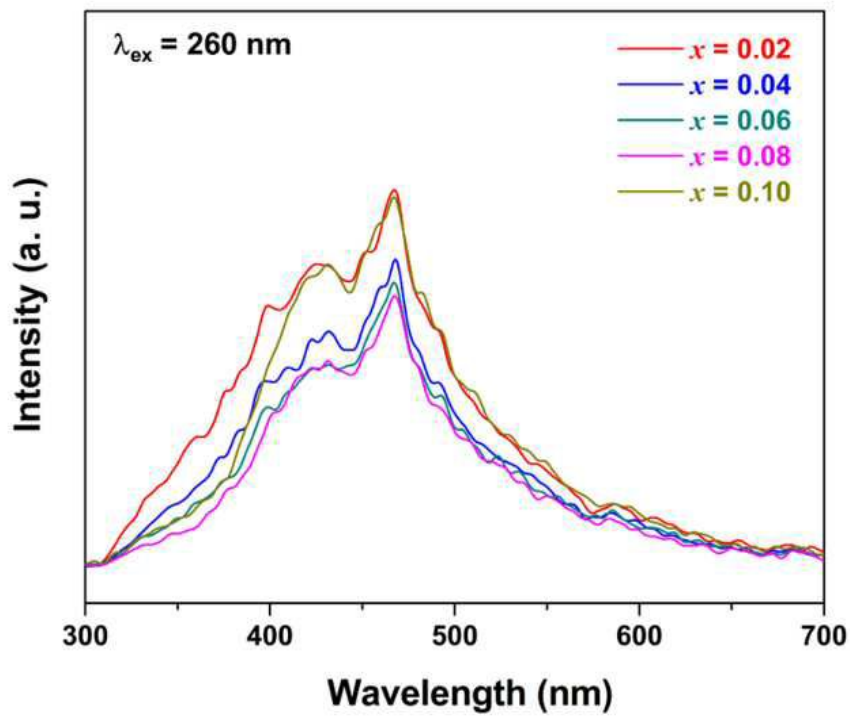
도면2



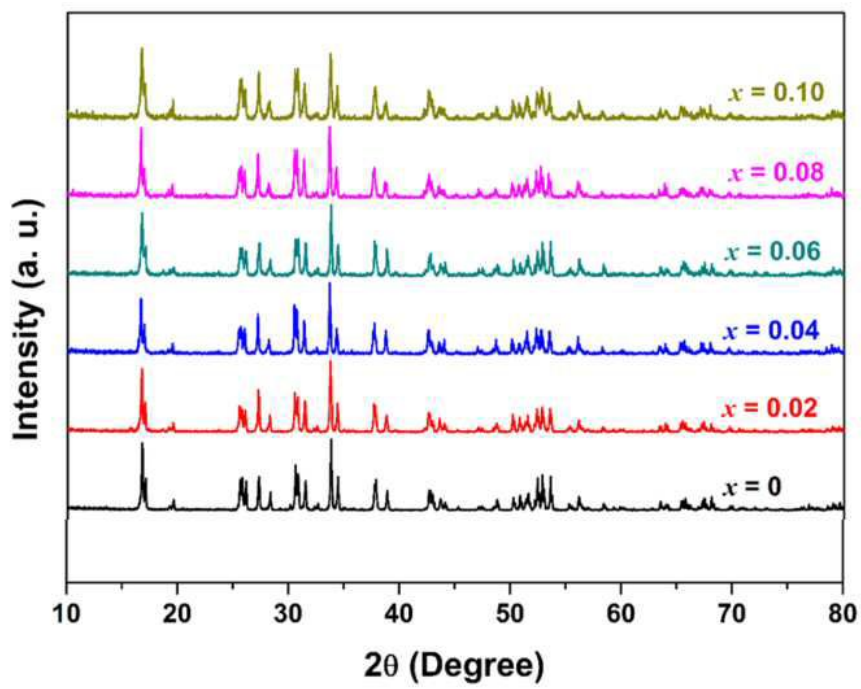
도면3



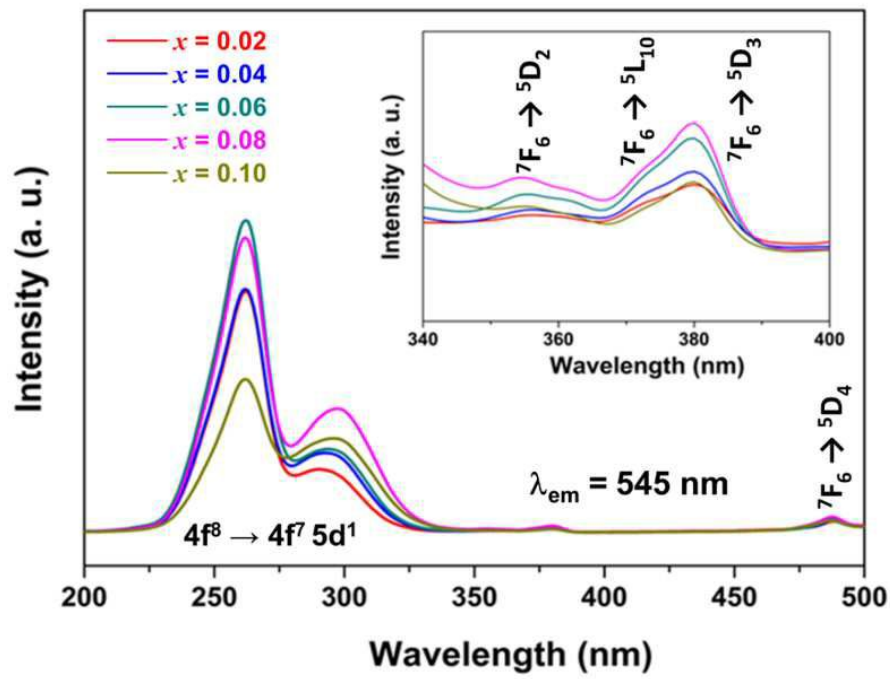
도면4



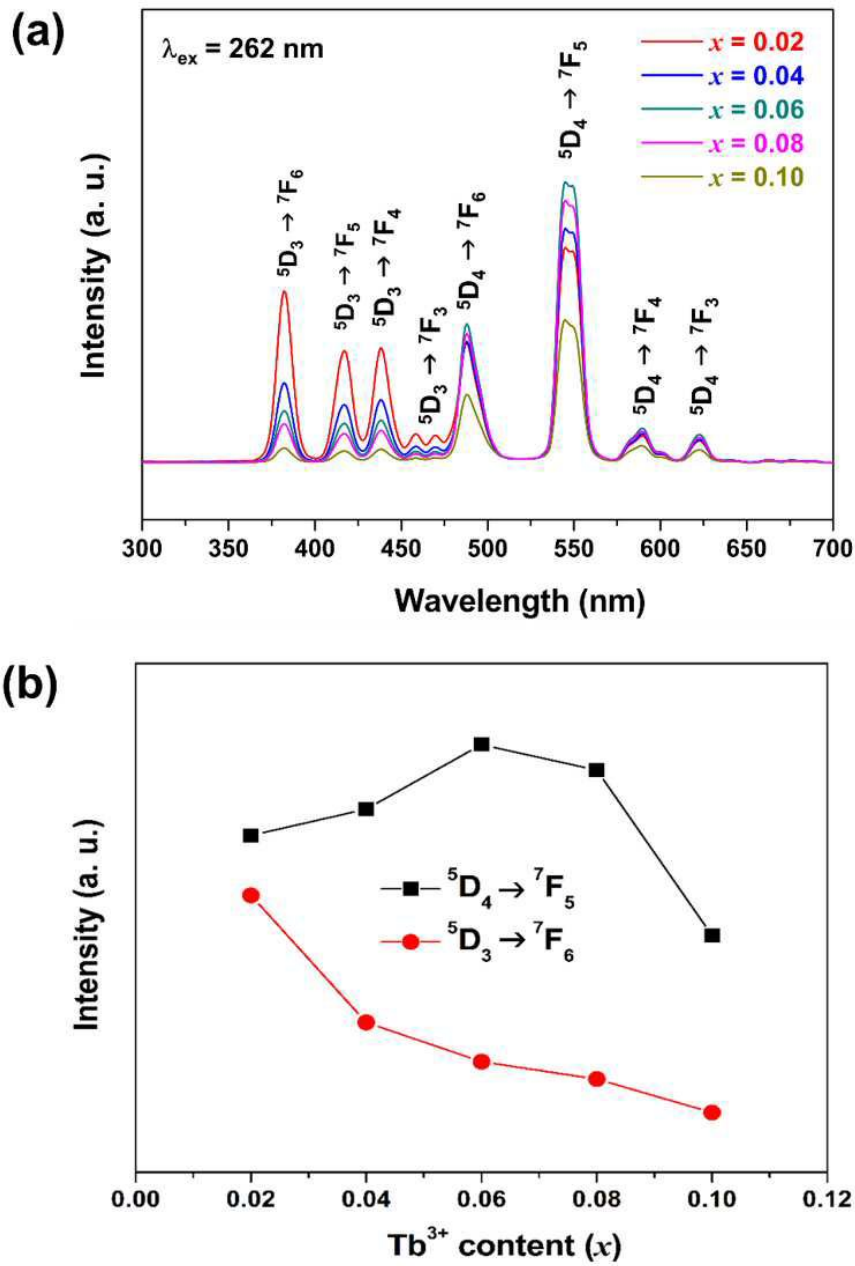
도면5



도면6



도면7



도면8

