



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월24일

(11) 등록번호 10-2036250

(24) 등록일자 2019년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/77 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/7778 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0031264

(22) 출원일자 2018년03월19일

심사청구일자 2018년03월19일

(65) 공개번호 10-2019-0109791

(43) 공개일자 2019년09월27일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180003523 A

KR1020170037484 A

(73) 특허권자

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

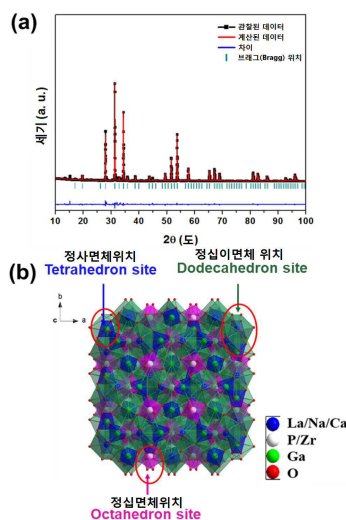
심사관 : 최준례

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

(57) 요약

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

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20164030201340

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지 인력양성사업

연구과제명 [에기평-RCMSI] 나노복합소재기반 태양광기술 고급트랙 (2차년도)

기 여 율 1/1

주관기관 세종대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2018.06.30

공지예외적용 : 있음

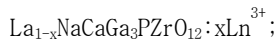
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷계 형광체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Ln은 Ce, Eu 또는 Tb이고,

$0 < x \leq 1$ 임.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

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

청구항 3

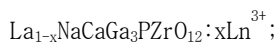
제 1 항에 있어서,

상기 가넷계 형광체는 황색, 적색, 녹색, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 발광을 포함하는 것인, 가넷계 형광체.

청구항 4

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

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Ln은 Ce, Eu 또는 Tb이고,

$0 < x \leq 1$ 임.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 고상법은,

La, Na, Ca, Ga, Zn, Ce, Eu, Tb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 금속의 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 가넷 구조 형광체를 수득하는 것을 포함

하는 것인,
가넷계 형광체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은, 가넷계 형광체 및 상기 가넷계 형광체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] WLED (white light emitting diode, 백색 발광 다이오드)는 강한 밝기, 낮은 전력 소비, 높은 에너지 효율, 긴 작동 수명, 높은 안정성 및 환경 친화적 특성으로 인해 차세대 광원으로 간주된다. WLED 디바이스를 제조할 수 있는 첫 번째 방법은, 청색 InGaN 칩과 황색광 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG: Ce) 가넷계 형광체를 결합시키는 것이다. 상기 YAG:Ce 형광체는 우수한 화학적 안정성, 높은 양자 효율, 긴 수명, 높은 크립 (creep) 저항성, 및 큰광학 등방성을 나타낸다. 또 다른 접근법은, 청색 또는 근자외선 LED 칩을 다색성 청색, 녹색 및 적색 형광체와 결합시켜 백색광을 얻는 것이다. 현재, $Y_2O_3S:Eu^{3+}$ (적색), $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ (녹색), 및 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (청색) 형광체가 WLED에 사용된다. 그러나, 상기 접근법들은 적색광의 발광 강도가 낮고, 낮은 청색/황색 색 분리, 및 낮은 발광 효율의 결과로 인해 낮은 연색 지수 (poor color rendering index, <80) 등 문제점들을 갖는다. 이에 따라, 지난 수십 년 동안 WLED의 호스트 물질로서 사용하기 위해 바나테이트염, 인산염, 규산염, 붕산염, 알루미늄노실리케이트, 질화물, 몰리브덴산염, 텅스텐산염 및 지르콘산염들이 연구되었다. WLED의 성능은 형광체의 발광 품질에 크게 의존한다. 결과적으로, WLED 응용을 위한 고품질의 형광체 제조는 뜨거운 이슈이다.

[0003] 대한민국 공개특허 제2014-0124041호는, 형광체 및 발광소자에 대해 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은, 가넷계 형광체, 상기 가넷계 형광체의 제조 방법을 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, 하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷계 형광체를 제공한다:

[0007] [화학식 1]

[0008] $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xLn^{3+}$;

[0009] 상기 화학식 1에 있어서,

[0010] Ln은 Ce, Eu 또는 Tb이고,

[0011] $0 \leq x \leq 1$ 임.

[0012] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)을 이용한, 하기 화학식 1로서 표시되는 가넷계 형광체의 제조 방법을 제공한다:

[0013] [화학식 1]

[0014] $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xLn^{3+}$;

[0015] 상기 화학식 1에 있어서,

[0016] Ln은 Ce, Eu 또는 Tb이고,

[0017] $0 \leq x \leq 1$ 임.

발명의 효과

[0018] 본원의 구현예들에 따르면, 고상법(solid-state reaction method)을 이용하여 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xLn}^{3+}$ 로서 표시되는, 지금까지 보고되지 않은 신규한 백색-발광 다이오드용 가넷계 형광체를 제조할 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 가넷계 형광체는, 도핑되는 희토류 금속 이온의 종류에 따라 각각 황색, 적색, 또는 녹색광을 방출하여 발광색의 제어가 가능하며, 고광도, 고색순도, 및 고휘도 등의 특성을 가지므로 백색-발광 다이오드 디바이스에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1의 (a)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 Rietveld 실험 데이터 (■), 계산 데이터 (적색 실선), 및 차이점 프로파일 (청색 실선)을 나타낸 것이며, 도 1의 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 결정 구조를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.02$)형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 510 nm에서 관찰된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.02$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 423 nm 여기에서 관찰된 (a) $\text{La}_{3-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.02$) 형광체의 발광 스펙트럼, (b) $\text{La}_{0.99}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 디콘볼루션이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 610 nm에서 측정된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, (a) 270 nm 및 (b) 396 nm에서 여기된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, x가 각각 0.02 (●), 0.04 (■), 0.06 (○), 0.08 (▲), 0.10 (▼), 및 0.12 (◀) 일 때, $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ 형광체의 CIE 좌표를 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 545 nm에서 관찰된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 11의 (a) 및 (b)는, 본원의 일 실시예에 있어서, 267 nm 여기 하에서 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 (a) 발광 스펙트럼, 및 (b) $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 및 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 전이에 의해 기인된 피크의 강도를 나타낸 것이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, x가 각각 0.02 (●), 0.04 (■), 0.06 (○), 0.08 (▲), 0.10 (▼), 및

0.12 (◀) 일 때, $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xTb}^{3+}$ 형광체의 CIE 좌표를 나타낸 것 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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.
- [0022] 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 관여하는 에너지 준위를 결정함으로써 발광 색을 결정하는 역할을 한다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서, "가넷 구조(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 정십이면체 자리(dodecahedral site), Y는 정팔면체 자리(octahedral site), Z는 정사면체 자리(tetrahedral site)이다.
- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0026] 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.
- [0027] 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.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는 "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷계 형광체를 제공한다:
- [0033] [화학식 1]
- [0034] $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xLn}^{3+}$;
- [0035] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0036] Ln은 Ce, Eu 또는 Tb이고,
- [0037] $0 \leq x \leq 1$ 임.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷계 형광체는 입방정계 가넷 결정 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷 구조는 일반적으로 $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ 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, $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 가넷 구조를 포함하는 것일 수 있다.

- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷계 형광체는 황색, 적색, 녹색, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 발광을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 희토류 금속 이온인 Ce^{3+} , Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 의 종류에 따라, 각각 황색, 적색, 또는 녹색으로 발광할 수 있으며, 이들의 조합으로 백색광을 구현할 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 따른 가넷계 형광체는, 고발광 강도, 고색순도, 및 고휘도 등을 가지기 때문에, LED, 특히 WLED 등 다양한 디스플레이용 형광체로서 적합하게 사용될 수 있다.
- [0043] 본원의 제 2 측면은, 고상법(solid-state reaction method)에 의해 수행되며, 하기 화학식 1로서 표시되는, 가넷계 형광체의 제조 방법을 제공한다:
- [0044] [화학식 1]
- [0045] $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xLn^{3+}$;
- [0046] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0047] Ln은 Ce, Eu 또는 Tb이고,
- [0048] $0 \leq x \leq 1$ 임.
- [0049] 본원의 제 2측면에 따른 가넷계 형광체의 제조 방법에 대하여, 본원의 제 1측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 본원의 제 1 측면에 기재된 내용은 본원의 제 2 측면에 동일하게 적용될 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, La, Na, Ca, Ga, Zn, Ce, Eu, Tb, 및 이들의 조합들로 이루어진 군 으로부터 선택된 금속의 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 가넷 구조 형광체를 수득하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 고상법은, 세라믹 제조 방법 중 가장 보편적인 방법으로서, 상기 고상법에 의 해 상기 가넷계 형광체를 쉽고, 경제적으로 대량 생산할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하소하는 단계는 유기물과 같은 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있 으며, 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.
- [0053] 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.
- [0054] 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.
- [0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 최종 생성물에 잔존하지 않으며, 생성물의 결정 성장을 촉진시키는 것 일 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제는 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 또는 할로젠 화합물일 수 있 으며, 예를 들어, K_2CO_3 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용제로 인하여 열처리 온도가 낮아질 수 있으며, 그에 따라 형광체의 생성 비 용이 감소하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 약 1,000℃ 내지 약 2,000℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있 으나, 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.

[0059] 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.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은 세라믹 결정을 합성하는 공정으로서, 상기 어닐링을 통해 활성체가 모체 격자에 들어갈 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가넷계 형광체는 상기 어닐링을 통해 입방정계 결정 구조를 갖는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 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.

[0065] [실시예]

[0066] 가넷계 형광체의 제조

[0067] $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12} \cdot x\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Ce, Eu, 또는 Tb) 형광체는 고상법 공정을 통해 제조되었다. 상기 공정에서 사용된 출발 물질은 다음과 같다: La_2O_3 (High Purity Chemical, 99.99%), Na_2CO_3 (High Purity Chemical, 99%), CaCO_3 (High Purity Chemical, 99%), Ga_2O_3 (High Purity Chemical, 99.9%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Samchun Chemical, 99%), $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (High Purity Chemical, 98%), K_2CO_3 (High Purity Chemical, 99%), CeO_2 (High Purity Chemical, 99.99%), Eu_2O_3 (High Purity Chemical, 99.9%), 및 Tb_4O_7 (High Purity Chemical, 99%). 적당량의 상기 출발 물질이 칭량되었으며, 상기 칭량된 분말은 아세톤 (5 mL)과 혼합되었고, 상기 혼합물이 막자와 모르타르를 사용하여 30 분 동안 균질하게 혼합되었다. 상기 혼합된 분말은 알루미늄 도가니로 옮겨져 600℃에서 5 시간 동안 하소되었다. 소량의 K_2CO_3 플럭스(10 중량%)가 상기 하소된 분말에 첨가 되었다. 상기 생성된 분말은 1,350℃에서 12 시간 동안 어닐링되었다.

[0068] 상기 제조된 가넷계 형광체의 결정 구조는 $\text{CuK}\alpha$ 선 ($\alpha=1.5406\text{\AA}$)을 이용한 X-선 회절분석계 (XRD; Rigaku RINT2000, Japan)를 사용하여 분석되었다. Rietveld 정교화를 위해, XRD 패턴은 $0.01313^\circ/\text{m}$ 의 스캔 속도로 5° 내지 145° 의 넓은 2θ 범위에서 40 kV 및 30 mA에서 작동하며 $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\alpha=1.5406\text{\AA}$)을 사용하는 X-선 회절계 (XPRT-PRO, Pananalytical, UK)를 이용하여 취득되었다. 상기 실험 XRD 데이터는 최소-제곱 피팅 근사법을 사용하는 Rietveld 방법을 사용하여 정교화되었다. 상기 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 정교화(refinement)는 실행 프로그램으로서 FULLPROF 소프트웨어를 사용하여 수행되었다. 상기 형광체의 PL 스펙트럼은 제논 램프가 장착된 분광 형광 측정기 (FS-2, Scincor Co., Korea)를 사용하여 취득되었다. 모든 발광 스펙트럼은 동일한 양의 제조된 형광체를 사용하여 얻어지며 동일한 조건 하에서 기록되었다. CIE 계산기를 사용하여 관찰된 발광 스펙트럼으로부터 CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 색도 좌표 (x, y)가 계산되었다. 또한, CIE 좌표 (x, y) 데이터를 사용하여 상관 색온도 (CCT)와 색 순도가 계산되었다.

[0070] 호스트 물질로서 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 선택

[0071] 일반식 $\{\text{L}\}_3\{\text{M}\}_2(\text{N})_3\text{O}_{12}$ 를 갖는 무기 가넷계 물질은 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 공간 그룹에 속하는, 입방 결정 구조를 갖는다. 상기 $\{\text{L}\}$, $\{\text{M}\}$ 및 (N) 의 표시는 세 개의 상이한 결정 자리(site)를 차지하는 양이온을 나타내며, 즉 $\{\text{L}\}$ 은 8-배위 정십이면체 자리 (24c), $\{\text{M}\}$ 은 6-배위 정팔면체 자리 (16a), (N) 은 4-배위 정사면체 자리 (24d)의 경우를 나타낸다. 상기 신규 가넷계 형광체를 조사하기 위해, Hawthorne [Hawthorne FC. Some systematics of the garnet structure. J. Solid State Chem 1981;37:157-164]는 하기 식(1) 내지 식(3)과 같은 다중 회귀 분석을 이용하여 $\{\text{L}\}$, $\{\text{M}\}$, (N) 에서 차지하는 양이온의 평균 이온 반경에 근거하여, 1981년에 산화물 가넷계 형광체에서 양이온의 위치 파라미터를 유도하였다:

$$x = 0.0278(22) r\{L\} + 0.0123(28) r[M] - 0.0482(16) r(N) + 0.0141 \dots \dots \dots (1)$$

$$y = -0.0237(25) r\{L\} + 0.0200(32) r[M] + 0.0321(18) r(N) + 0.0523 \dots \dots \dots (2)$$

$$z = -0.0102(20) r\{L\} + 0.0305(25) r[M] - 0.0217(14) r(N) + 0.6519 \dots \dots \dots (3)$$

[0072]

[0073]

여기서, $r\{L\}$, $r[M]$, 및 $r(N)$ 은 각각 정십이면체, 정팔면체 및 정사면체 자리에서의 양이온의 이온 반경이다. 상기 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 위치 파라미터 (x , y)는 (0.0354, 0.0496)으로 계산되었으며, 이는 x 및 y 좌표에서 타원 내부에 위치한다. 상기 발견은 상기 위치 파라미터 (x , y)가 적합한 가넷계 형광체의 선택 기준을 만족시킨다는 것을 의미한다. 따라서, 본원에서 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 가 호스트 물질로서 선택되고 Ce^{3+} , Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 가 도핑된 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 형광체의 구조 및 PL 특성이 연구되었다.

[0074]

상기 구조 파라미터는 FULLPROF 소프트웨어를 사용하여 Rietveld 정교화 방법으로 결정되었다. 호스트 물질로서 선택된 상기 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 실험 및 계산된 프로파일을 도 1에 나타내었다. $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 XRD 패턴을 정교화하기 위해, $\text{Ca}_2\text{LaZr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 의 가넷 구조를 갖는 결정학적 데이터가 초기 구조 모델로서 사용되었다. 도 1에서, "■"표시는 실험적으로 수득된 회절 데이터를 나타내며; 빨간색 실선은 계산된 회절 데이터를 나타내고; 녹색 수직선은 시뮬레이션된 회절 패턴의 위치를 나타내며; 파란색 실선은 관측 값과 계산 값의 편차를 나타낸다. Rietveld 분석은 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 가 입방 결정 구조와 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 공간 그룹으로 결정화되었음을 확인하였다.

$\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ ($a=b=c=12.78\text{\AA}$)의 격자 상수는 $\text{Ca}_2\text{LaZr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 가넷계 ($a=b=c=12.75\text{\AA}$)의 격자 상수와 매우 유사하였다. 정교화 후의 $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 개략적인 결정 구조는 도 1의 (b)에 나타나 있다. $\text{LaNaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}$ 의 원자 위치, 열 파라미터 (B_{iso}), 구성 원자들의 점유 등을 포함하는 정교화된 구조 파라미터가 표 1에 나타나 있다. La, Na 및 Ca 양이온은 정십이면체 자리를 차지하며; P와 Zr 양이온은 정팔면체 자리를 차지하고; Ga 양이온은 정사면체 자리를 차지한다.

표 1

Atom	Site	x	y	z	B_{iso}	Occupancy
Ca	24c	0.125	0	0.25	0.192	0.184
La	24c	0.125	0	0.25	0.192	0.064
Na	24c	0.125	0	0.25	0.192	0.095
P	16a	0	0	0	1.354	0.164
Zr	16a	0	0	0	1.354	0.083
Ga	24d	0.375	0	0.25	2.315	0.022
O	96h	0.966	0.051	0.144	0.144	1.000

[0075]

[0077]

$\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.02$) 형광체

[0078]

상이한 Ce^{3+} 농도의 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.02$) 형광체의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:x\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 입방 가넷계 구조 및 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 공간 그룹을 형성한다. 사방정계 ZrO_2 (JCPDS No. 49-1746) 및 육방정계 La_2O_3 (JCPDS No. 40-1281)와 관련된 약한 피크가 검출되었다.

[0079] 510 nm에서 모니터링된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.02$) 형광체의 여기 스펙트럼을 도 3에 나타내었다. 여기 (excitation) 스펙트럼은 333 nm 및 423 nm를 중심으로 두 개의 넓은 밴드를 나타냈고, 이러한 스펙트럼은 $4f^1$ ($^2F_{5/2}$) 바닥 상태에서부터 5d 여기 상태 ($^2D_{5/2}$ 및 $^2D_{3/2}$)로 Ce^{3+} 이온의 허용된 전기-쌍극자간 전이에 기인된다. 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ 형광체의 경우, 423 nm에서 가장 강한 여기 밴드는 청색 LED 칩의 발광과 일치한다. 이것은, 황색 발광을 구현하기 위한 여기원으로서 청색 LED 칩을 사용하기 위한 근거를 제공한다. $\text{La}_{0.995}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:0.005\text{Ce}^{3+}$ 형광체는 423 nm에서 가장 강한 여기 강도를 나타냈다. Ce^{3+} 농도를 증가 시킴으로써, 423 nm에서 여기 피크의 강도가 감소하였고 여기 피크가 더 긴 파장쪽으로 이동하였다 (적색 편이).

[0080] 도 4의 (a)는, 423 nm 여기 하에서 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ ($0.005 \leq x \leq 0.02$) 형광체의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 상기 발광 스펙트럼의 위치와 모양은 Ce^{3+} 농도의 변화에 따라 변하지 않는 것으로 나타났다. 450 nm 내지 675 nm 범위를 커버하는 날카롭고 비대칭인 밴드는 5d 여기 상태에서부터 $^2F_{5/2}$ 및 $^2F_{7/2}$ 바닥 상태, 즉 $5d \rightarrow 4f$ ($^2F_{5/2}$ 및 $^2F_{7/2}$) Ce^{3+} 이온의 전이에 해당된다. $\text{La}_{0.99}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:0.01\text{Ce}^{3+}$ 형광체의 비대칭 방사 대역은 510 nm 및 560 nm를 중심으로 두 개의 가우시안 대역으로 디콘볼루션 될 수 있다. 상기 밴드들은 도 4의 (b)에 나타낸 바와 같이, 5d 여기 상태에서부터 $^2F_{5/2}$ 및 $^2F_{7/2}$ 바닥 상태로의 Ce^{3+} 이온 전이와 각각 대응될 수 있다. 440 nm 여기 하에서 Ce^{3+} 가 도핑된 $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 형광체의 2 개의 가우시안 밴드는 487 nm 및 530 nm에 위치한다.

[0082] $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체

[0083] 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 XRD 패턴을 도 5에 나타내었다. 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ 형광체는 입방(cubic) 가넷 구조 및 $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ 공간 그룹으로 결정화하였다. 상기 XRD 패턴은 사방정계 ZrO_2 (JCPDS No. 49-1746)와 육방정계 La_2O_3 (JCPDS No. 40-1281)에 해당하는 약한 피크를 포함하였다.

[0084] 도 6은 610 nm에서 모니터링된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸다. 전하 전달 밴드 (CTB)에 상응하는 270 nm를 중심으로 하는 강한 광대역 밴드가 발견되었으며, 이것은 0^{2-} 로부터 Eu^{3+} 로의 전자 이동에 기인될 수 있다. Eu^{3+} 이온의 4f-4f 전이, 즉 Eu^{3+} 이온의 $^7F_0 \rightarrow ^5H_6$ (321 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (364 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5G_2$ (383 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (396 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (418 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (466 nm), 및 $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (528 nm) 전이로 인해 350 nm 내지 550 nm에서 몇 개의 날카로운 피크가 검출되었다. 396 nm에서 관찰된 여기 피크의 강도가 가장 강했으며, 그렇기 때문에 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체는 근적외선 LED 칩에 의해 여기 될 수 있음을 나타내었다. 상기 여기 강도는 Eu^{3+} 농도가 증가함에 따라 $x=0.10$ 까지 증가하였고, Eu^{3+} 농도가 더욱 증가함에 따라 감소하였다.

[0085] 270 nm 및 396 nm 여기 하에서 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.12$) 형광체의 발광 스펙트럼을 도 7의 (a) 및 (b)에 각각 나타내었다. 도 7의 (a)에서, 발광 피크는 Eu^{3+} 이온의 $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$ (513 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (537 nm), $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (552 nm), $^5D_2 \rightarrow ^7F_5$ (566 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (652 nm), 및 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (707 nm) 전이로 인해 생성되었다. 전기 쌍극자 전이에 해당하는, 610 nm에서 가장 강한 피크는 Eu^{3+} 이온이 낮은 대칭 자리에 위치한다는 것을 의미한다. 396 nm 여기 하에서 수득된 상기 발광 스펙트럼은 270 nm 여기에서 얻은 발광 스펙트럼과 상당히 유사하다. 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^{3+}$ 형광체에 있어서, Eu^{3+} 농도의 함수로서의 발광

(emission) 강도는 도 7의 (b)의 삽입도에 나타나 있다. 발광 세기는 형광 센터의 수가 많아져서 $x=0.10$ 까지 Eu^{3+} 농도가 증가함에 따라 증가하고, Eu^{3+} 농도가 더 증가함에 따라 감소한다. 발광 강도의 감소는 인접한 Eu^{3+} 이온 사이의 에너지 전달, 즉 Eu^{3+} 의 발광의 퀸칭에 기인한다. 비대칭 비율로 알려진, $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 의 값은 $x=0.10$ 까지의 Eu^{3+} 농도의 증가, 예를 들어, $x=0.02$ 및 0.10 샘플에 대해 각각 1.581과 1.904 까지 증가하였으며, 이것은 상기 Eu^{3+} 이온이 더 낮은 자리에서 위치되는 것을 나타낸다.

[0086] 발광 색은 하기 식을 사용하여 3 개의 삼자 극값 (three tristimulus values, X, Y, 및 Z)으로부터 계산될 수 있는 2 차원 공간의 CIE 색도 좌표 (x, y)로 표현될 수 있으며, 이것은 하기 식 (4) 및 식 (5)와 같다:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \dots\dots\dots (4)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \dots\dots\dots (5)$$

[0087]

[0088] 여기서, X, Y 및 Z는 각각 적색, 녹색 및 청색광의 색 좌표이다. 제조된 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^3$ 형광체의 CIE 색도 좌표 (x, y)는 상기 발광 스펙트럼으로부터 계산되었다 [도 7 (b)]. 도 8은, 준비된 형광체의 CIE 색도를 나타낸다. CIE 색도 좌표 (x, y)는 적색 영역에 있다. Eu^{3+} 농도가 $x=0.10$ 까지 증가하면 x 좌표는 약간 증가된 반면, y 좌표 값은 약간 감소하였다. CCT 및 색 순도는 또한 형광체의 적용에 중요한 요소이다. CCT 값은 McCamy [Lou Z, Hao J. Cathodoluminescence of rare-earth-doped zinc aluminate films. Thin Solid Films 2004;450(2):334-40]에 의한 식 (6)을 사용하여 계산되었다 :

$$\text{CCT} = -437 n^3 + 3601 n^2 - 6861 n + 5541.31 \dots\dots\dots (6)$$

[0089]

[0090] 여기서, $n=(x-x_c)/(y-y_c)$ 이며, chromaticity epicenter 은 $x_c=0.3320$ 및 $y_c=0.1858$ 이다. 396 nm의 여기 하에서 계산된 CCT 값은 1854K 내지 1970K 범위였다. 상기 값은 따뜻한 백색광을 나타내는 5000K 보다 작다. 제조된 상기 형광체는 가진 제품에서 적색 발광에 적합하다. 또한, 상기 제조된 형광체의 발광 색도가 하기 식 (7)을 이용하여 색 순도 계산에 의해 평가되었다:

$$\text{Color purity}(\%) = \frac{\sqrt{(x_s-x_i)^2+(y_s-y_i)^2}}{\sqrt{(x_d-x_i)^2+(y_d-y_i)^2}} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

[0091]

[0092] 여기서, (x_s, y_s) 는 샘플 점의 좌표이고; (x_i, y_i) 는 광원 점의 좌표이며; (x_d, y_d) 는 주 파장의 좌표이다. 색 순도는 광원의 좌표에 대한 (x, y) 좌표와 주 파장의 좌표에 대한 가중치 평균이다. 396 nm 여기 하에 제조된 상기 형광체의 계산된 색 순도 값은 78.4% 내지 89.9% 범위였다. 상기 $\text{La}_{1-x}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:\text{xEu}^3$ 형광체의 $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$, CIE 좌표, CCT 및 색 순도는 표 2에 나타나 있다. $(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ 의 값은 CIE 좌표, CCT 및 색 순도의 값과 일치하였다. 준비된 형광체 중에서, 상기 $\text{La}_{0.90}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:0.10\text{Eu}^{3+}$ 형광체가 가장 높은 발광 품질을 나타내었다. 상기 $\text{La}_{0.90}\text{NaCaGa}_3\text{PZrO}_{12}:0.10\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 CIE 좌표, CCT 및 색 순도는 각각 (0.6285, 0.3708), 1970K 및 89.9%였다.

표 2

	$(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ $(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	CIE coordinate (x, y)		CCT (K)	Color purity (%)
		x	y		
$x = 0.02$	1.581	0.6207	0.3778	1854	78.4
$x = 0.04$	1.746	0.6239	0.3749	1896	84.4
$x = 0.06$	1.757	0.6259	0.3732	1924	86.3
$x = 0.08$	1.768	0.6269	0.3723	1942	87.3
$x = 0.10$	1.904	0.6285	0.3708	1970	89.9
$x = 0.12$	1.862	0.6276	0.3716	1954	88.9

[0093]

[0095]

$La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체

[0096]

도 9는, $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 XRD 패턴을 나타낸다. 상기 형광체는 입방 가넷 구조와 $Ia\bar{3}d$ 공간 그룹을 가졌다. 사방정계 ZrO_2 (JCPDS No. 49-1746) 및 육방정계 La_2O_3 (JCPDS No. 40-1281)에 해당 하는 피크가 관찰되었다.

[0097]

도 10은, 541 nm에서 모니터링된 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸다. Tb^{3+} 는 7F_j ($j=6-0$) 바닥 상태 및 5D_3 및 5D_4 여기 상태를 가졌다. 267 nm에서의 여기 밴드는 Tb^{3+} 의 $^4f_8 \rightarrow ^4f_7$ 전이에 기인될 수 있다. 또한, Tb^{3+} 의 각각 $^7F_6 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$, $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ 및 $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ 전이에 의해 유발된 354, 372, 378 및 487 nm에서 몇 개의 약한 피크가 각각 검출되었다. 상기 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체의 여기 강도는 Tb^{3+} 농도가 증가함에 따라 증가하고, $x=0.08$ 에서 최대에 도달하였고, 그 이상의 함량에서는 발광 감도가 감소하였다.

[0098]

267 nm 여기 하에서 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 발광 스펙트럼이 도 11의 (a)에 나타나 있다. $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6-3$) 전이로부터의 발광 피크는 350 nm 내지 475 nm 범위에서 관찰된 반면, $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6-3$) 전이에서의 피크는 475 nm 내지 650 nm 범위에서 관찰되었다. 상기 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체의 발광 강도는 Tb^{3+} 농도에 크게 의존한다. 도 11의 (b)에 나타난 바와 같이, Tb^{3+} 농도가 증가함에 따라, $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6-3$) 전이에 의해 야기된 발광 피크의 강도는 감소하는 반면, $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6-3$) 전이의 강도는 증가 하였다. Tb^{3+} 에 의한 $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ ($j=6-3$) 전이는 청색 발광을 일으킨다. Tb^{3+} 농도가 증가함에 따라, Tb^{3+} 이온 간의 상호 작용으로 5D_3 로부터 5D_4 로의 교차 이완(cross relaxation)이 일어나고, $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ 의 전이에 의한 청색 발광 강도가 감소하고, $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 의 전이에 의한 녹색 발광 강도가 증대하였다. 상기 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체의 경우 545 nm에서 $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ 전이의 녹색 발광이 우세하였다. 보다 구체적으로, 상기 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체는 Tb^{3+} 농도를 변화시켜 청색에서 녹색으로 발광 색을 조정할 수 있다. 유사한 결과가 $CaYAlO_4:Tb^{3+}$ 에서도

보고되었다. Geng는 Pechini-type 졸-겔법을 이용하여 Tb^{3+} 가 도핑된 $CaYAlO_4$ 형광체를 합성하였다. 본원 실시예에서, 248 nm UV 여기 하에서 $CaYAlO_4:Tb^{3+}$ 형광체에서 Tb^{3+} 농도의 변화에 따라 청색에서 녹색으로 조율 가능한 형광을 발견하였다.

[0099] 도 12는, $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ ($0.02 \leq x \leq 0.10$) 형광체의 CIE 색도를 나타낸다. 상기 CIE 좌표 (x, y)는 녹색 영역에 있다. x 좌표와 y 좌표의 값은 상기 Tb^{3+} 농도가 0.02에서 0.08로 증가함에 따라 증가하였다. 표 3은, 계산된 CIE 좌표 (x, y), CCT, 및 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체의 색 순도의 값을 요약한 것이다. 상기 $La_{1-x}NaCaGa_3PZrO_{12}:xTb^{3+}$ 형광체는 CCT 값이 5424K 내지 5889K 인 차가운 빛을 방출하며, 28.6% 내지 41.0%의 색 순도를 나타낸다.

표 3

	CIE coordinate (x, y)		CCT (K)	Color purity (%)
	x	y		
x = 0.02	0.315	0.506	5889	28.6
x = 0.04	0.326	0.539	5632	35.8
x = 0.06	0.332	0.551	5514	37.9
x = 0.08	0.337	0.562	5424	41.0
x = 0.10	0.329	0.545	5572	37.4

[0100]

[0102] 본원에서, 희토류 금속 이온(Ce^{3+} , Eu^{3+} 또는 Tb^{3+})이 도핑된 신규 가넷계 $LaNaCaGa_3PZrO_{12}$ 형광체가 고상법으로 제조되었다. Ce^{3+} , Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 가 도핑된 $LaNaCaGa_3PZrO_{12}$ 형광체의 구조 및 PL 특성이 처음으로 연구되었다.

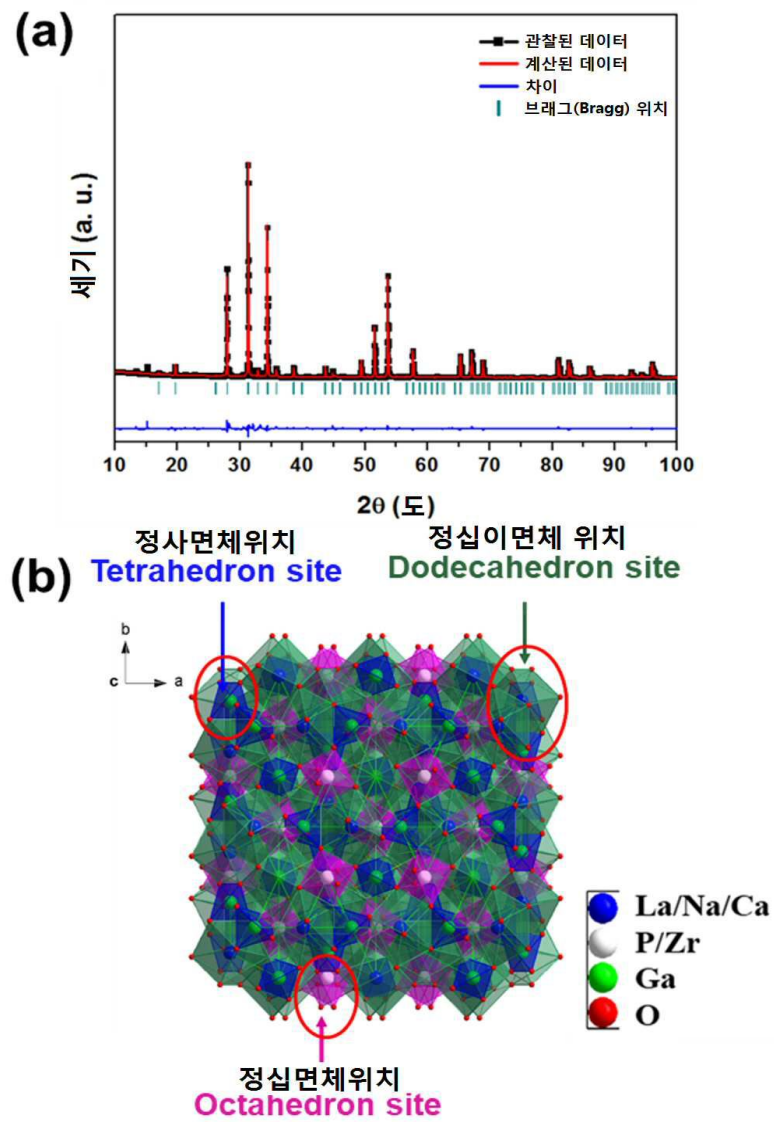
Rietveld의 정교화 결과는 상기 형광체가 입방 가넷 결정 구조와 $Ia\bar{3}d$ 공간 그룹으로 결정화되었음을 나타냈다. 상기 신규 가넷계 형광체는 Ce^{3+} , Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이온을 첨가하여 각각 황색, 적색, 및 녹색광을 발광하며, 백색 LED에 응용될 수 있는 유망한 형광체이다.

[0104] 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.

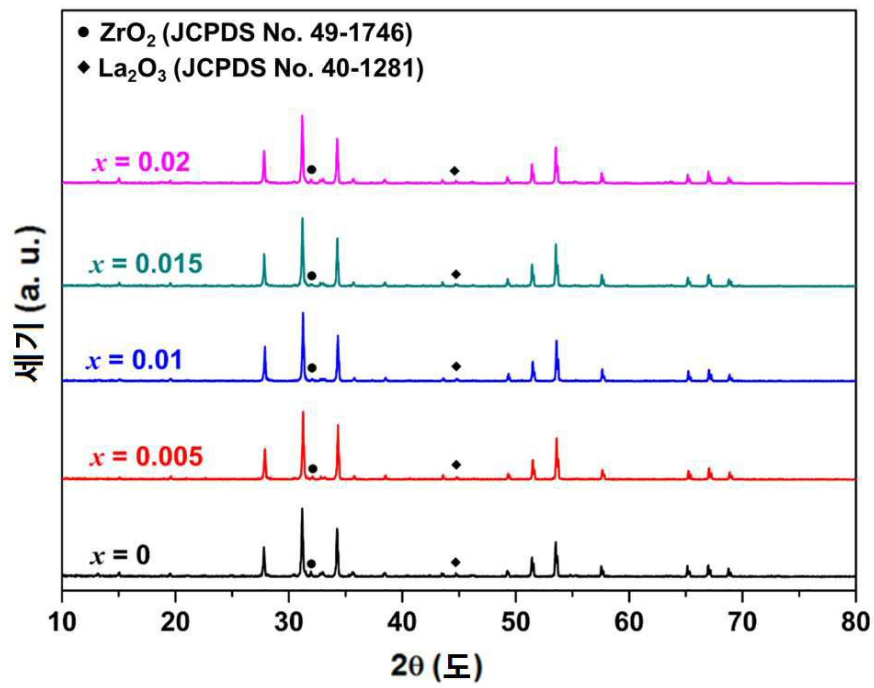
[0105] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

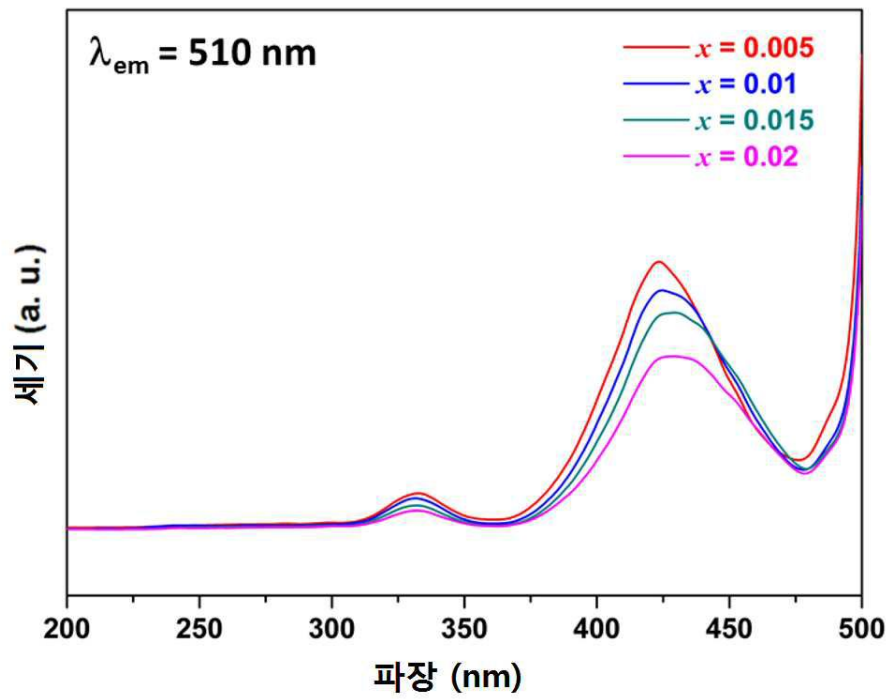
도면1



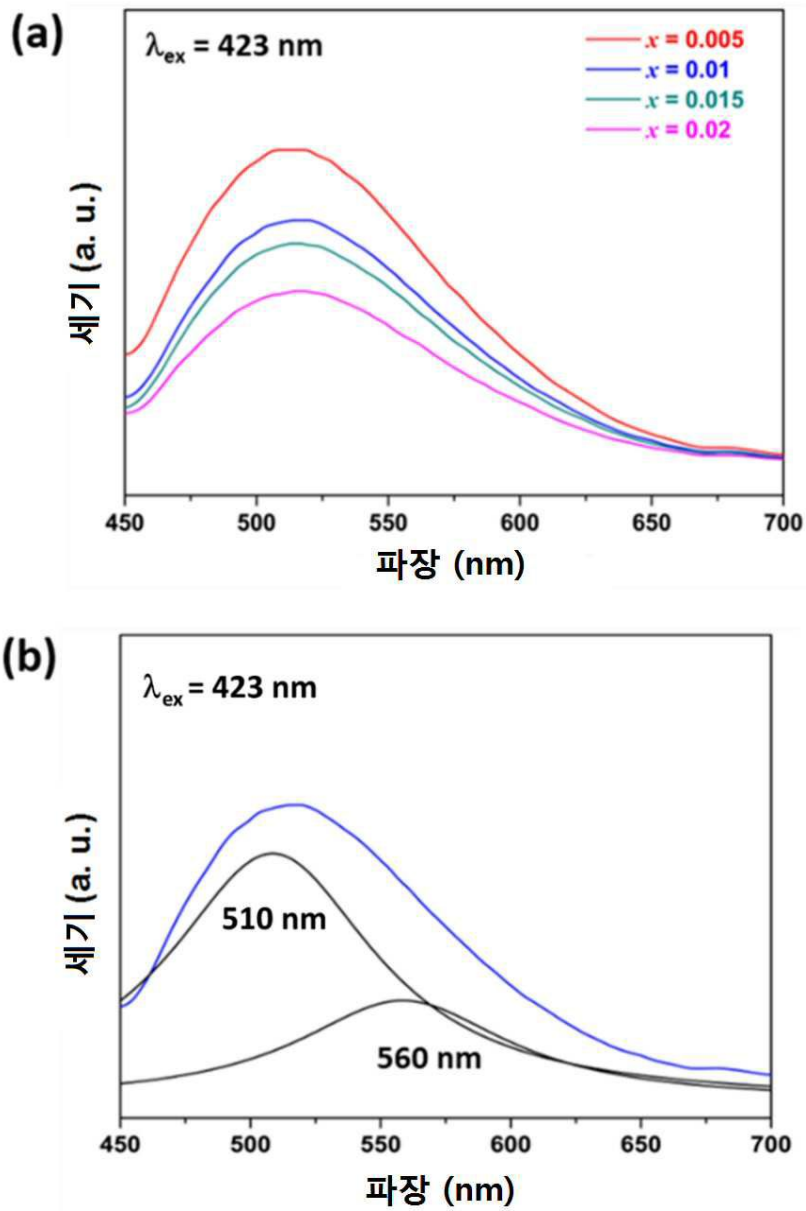
도면2



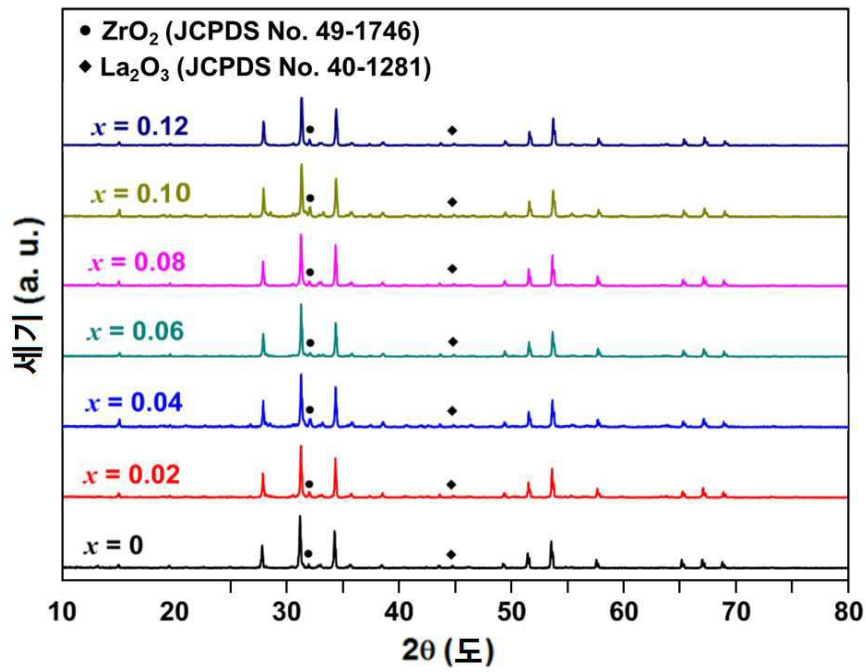
도면3



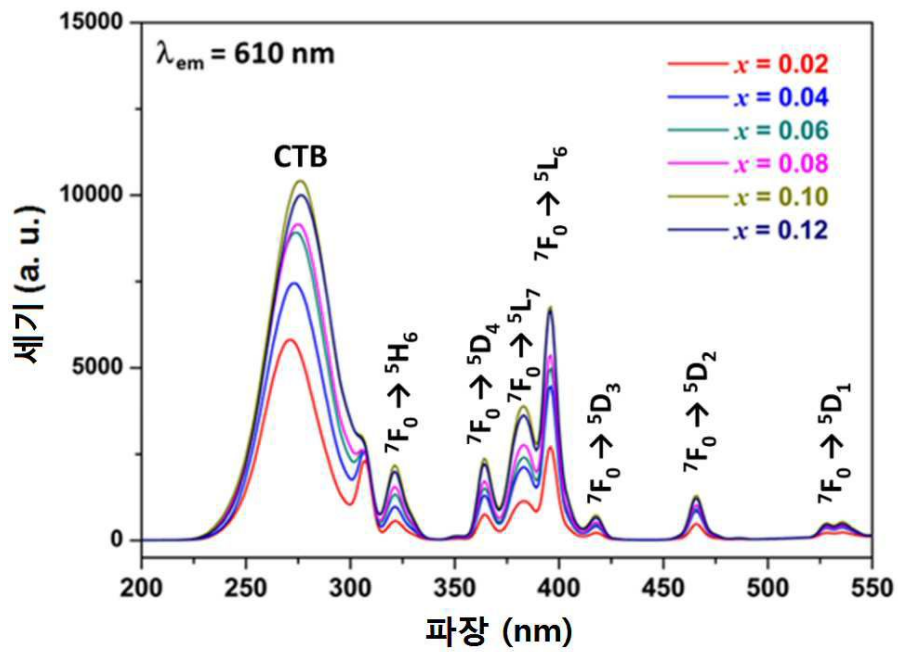
도면4



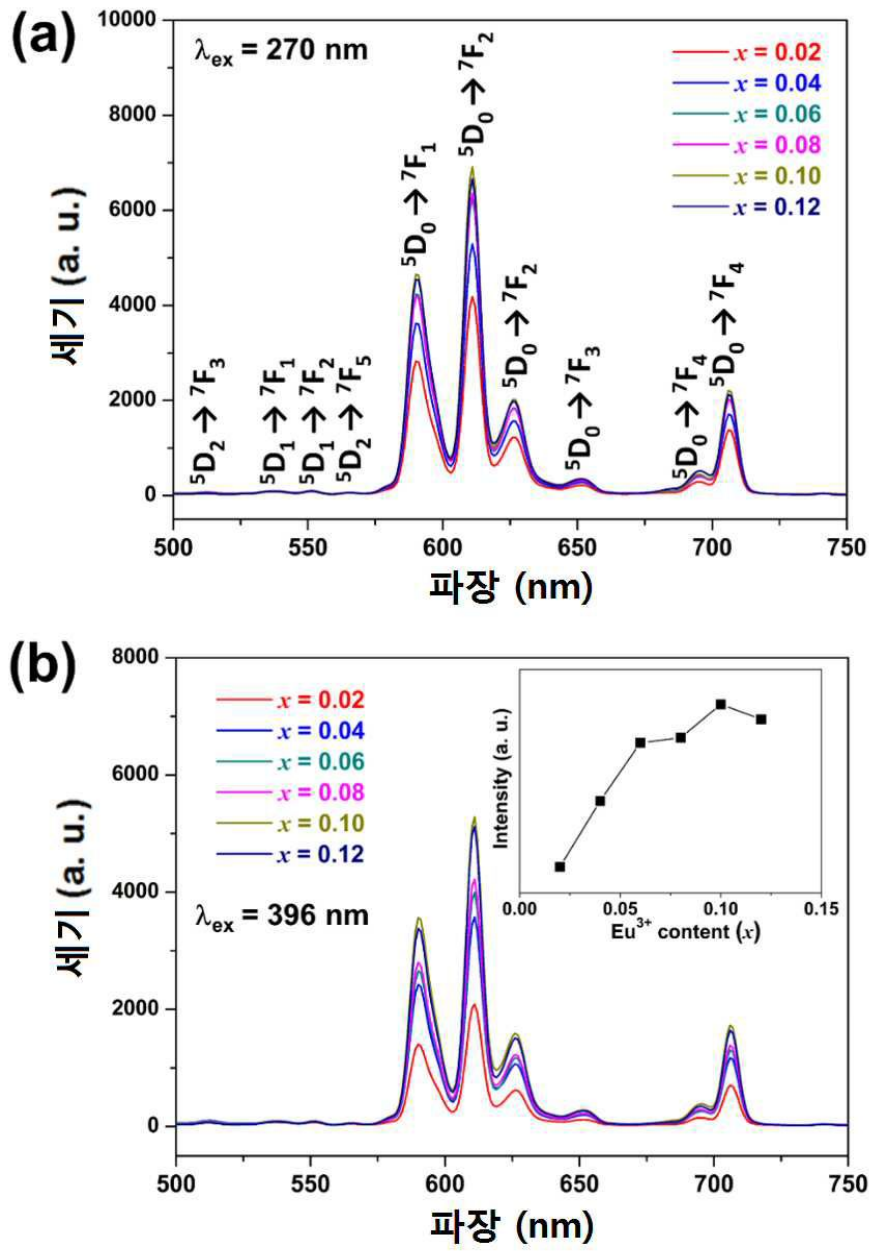
도면5



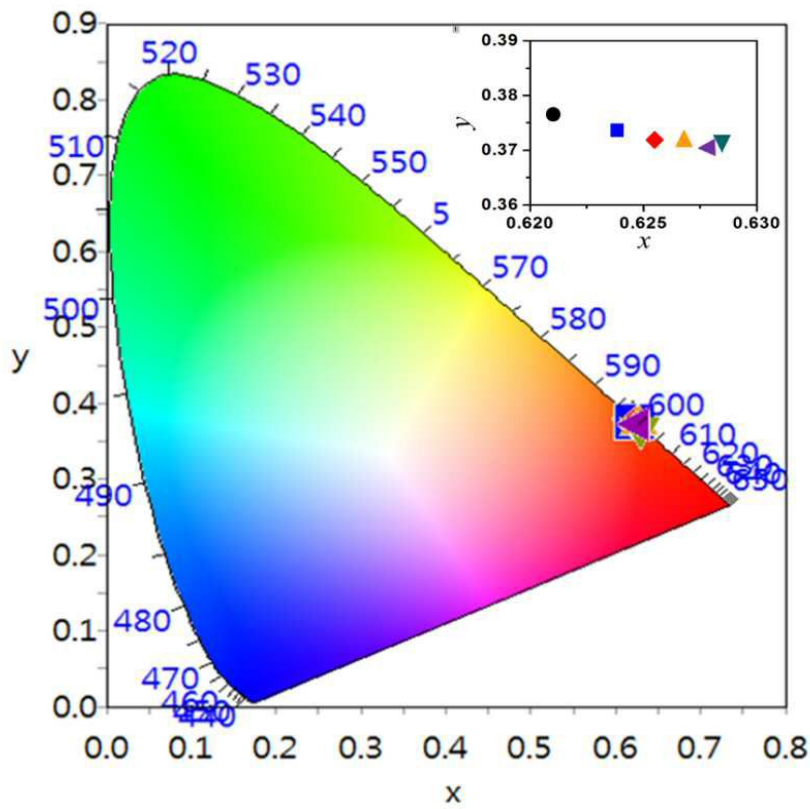
도면6



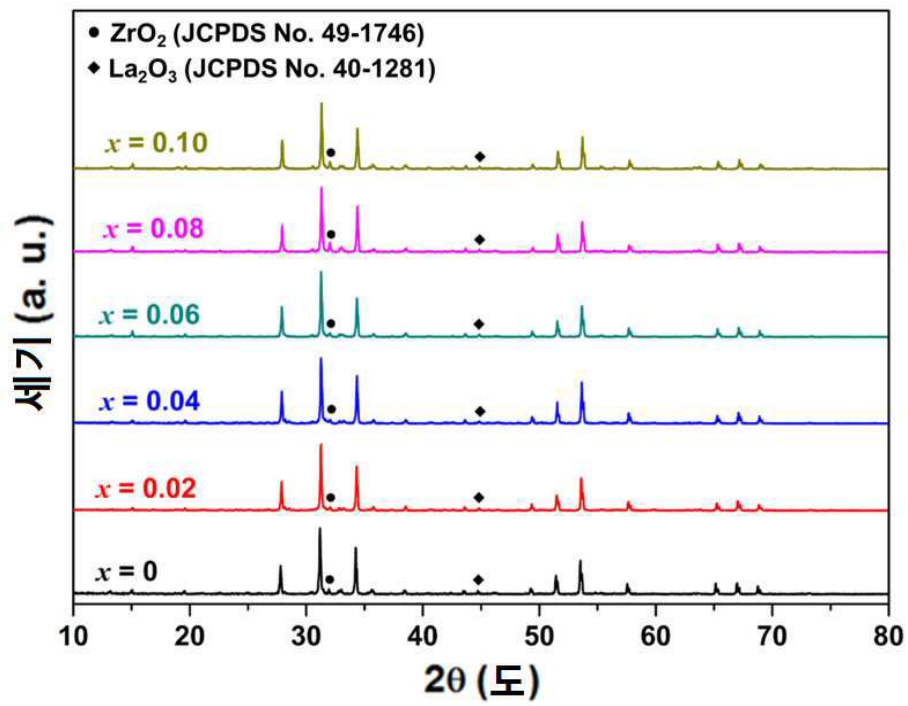
도면7



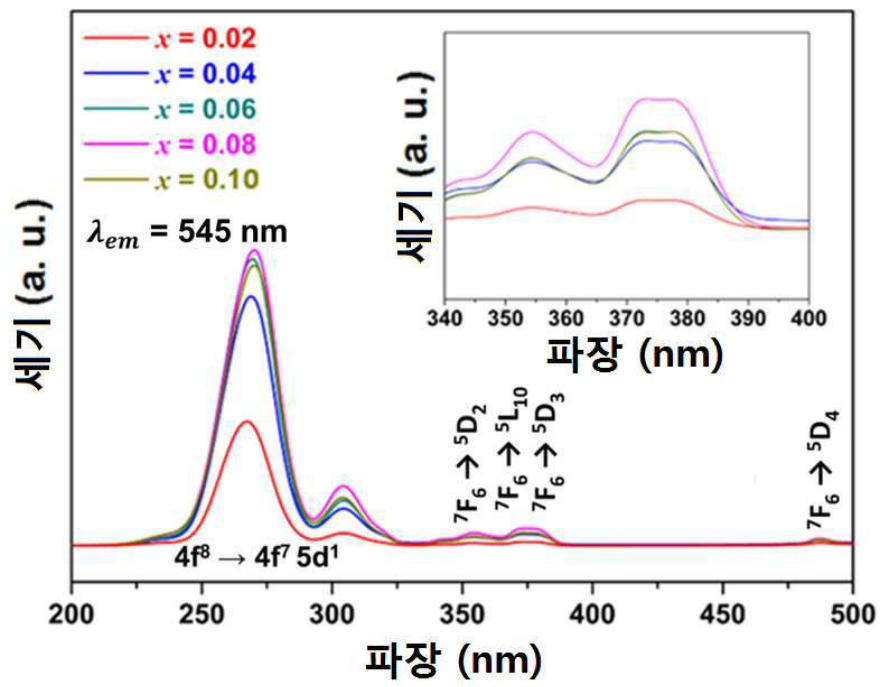
도면8



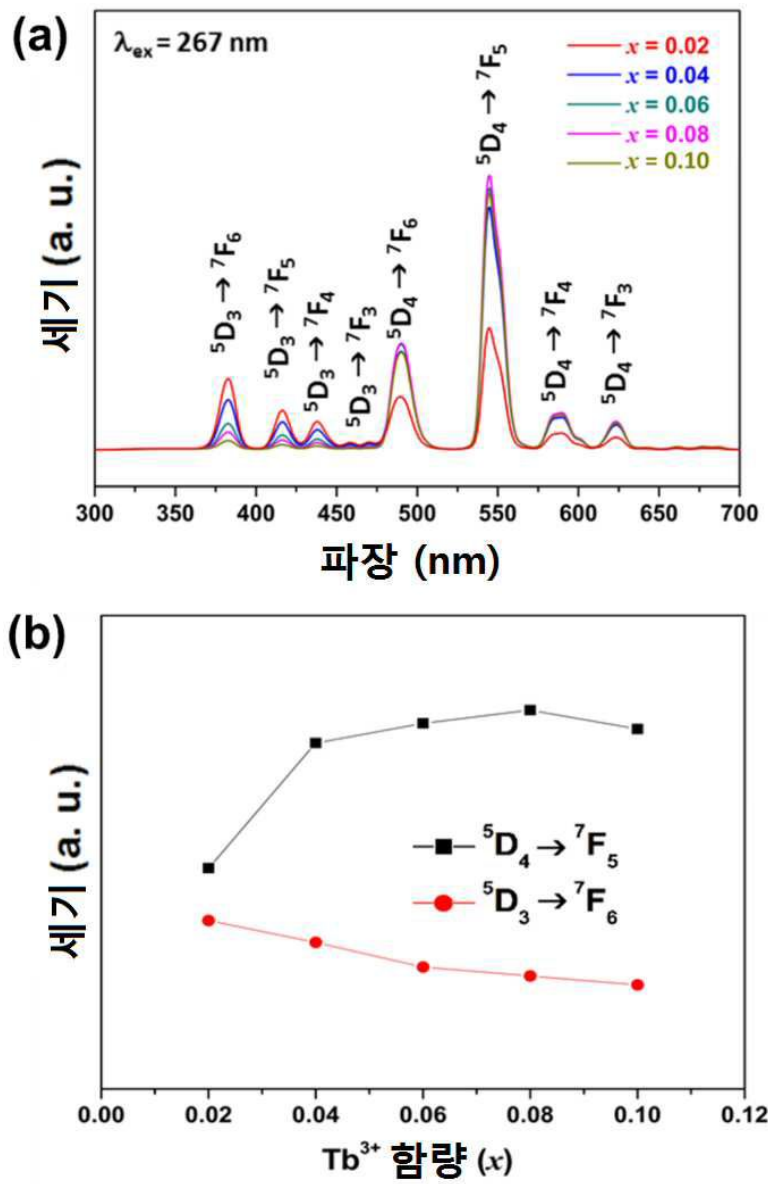
도면9



도면10



도면11



도면12

