



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월13일
 (11) 등록번호 10-1918018
 (24) 등록일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 33/50 (2010.01) C09K 11/08 (2006.01)
 F21K 9/00 (2016.01) H01L 27/15 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 H01L 33/501 (2013.01)
 C09K 11/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7008064
 (22) 출원일자(국제) 2015년08월03일
 심사청구일자 2017년03월24일
 (85) 번역문제출일자 2017년03월23일
 (65) 공개번호 10-2017-0045301
 (43) 공개일자 2017년04월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2015/085962
 (87) 국제공개번호 WO 2016/058439
 국제공개일자 2016년04월21일
 (30) 우선권주장
 201410546588.0 2014년10월15일 중국(CN)
 (56) 선행기술조사문헌
 CN102703077 A*
 US20150344775 A1
 WO2014097527 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 그리렘 어드밴스드 머티리얼스 캄파니 리미티드
 중국 100088 베이징 썬지에 쿠와이 스트리트 넘버 2
 제너럴 리서치 인스티튜트 포 년페러스 메탈스
 중국 100088 베이징 썬지에 쿠와이 스트리트 넘버 2
 (72) 발명자
 주앙, 웨이동
 중국 100088 베이징 썬지에 쿠와이 스트리트 넘버 2
 종, 지요우
 중국 100088 베이징 썬지에 쿠와이 스트리트 넘버 2
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 13 항

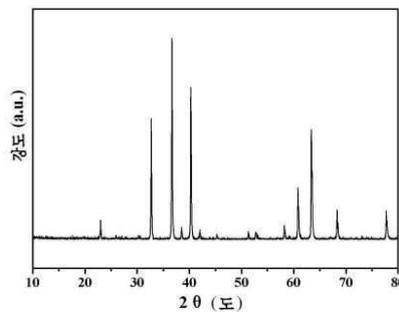
심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 석류석형 형광가루와 제조방법 및 이 형광가루를 함유하는 장치

(57) 요약

본 발명은 석류석 구조를 가지는 자외선 또는 청색광에 의하여 유효하게 여기되는 형광가루와 이 형광가루의 제조방법 및 이 형광체를 포함하는 발광장치, 영상표시장치와 조명장치에 관한 것이다. 이 형광가루는 화학식이 $(M^1_{a-x}M^2_x)Zr_bM^3_cO_d$ 로 표시되고, 여기서, M^1 원소는 Sr, Ca, La, Y, Lu 및 Gd로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지 이고 그중 Ca 또는 Sr를 반드시 포함하고, M^2 원소는 Ce, Pr, Sm, Eu, Tb 및 Dy로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지이고 Ce를 반드시 포함하고, M^3 원소는 Ga, Si, Ge로부터 선택되는 적어도 한가지이고, Ga를 반드시 포함하고, $2.8 \leq a \leq 3.2$, $1.9 \leq b \leq 2.1$, $2.8 \leq c \leq 3.2$, $11.8 \leq d \leq 12.2$, $0.002 \leq x \leq 0.6$ 이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

F21K 9/00 (2013.01)

H01L 27/156 (2013.01)

H01L 2924/12041 (2013.01)

H01L 2933/0041 (2013.01)

(72) 발명자

리우, 룡후이

중국 100088 베이징 쉰지에 쿠와이 스트리트 넘버
2

리, 앤핑

중국 100088 베이징 쉰지에 쿠와이 스트리트 넘버
2

리우, 위엔홍

중국 100088 베이징 쉰지에 쿠와이 스트리트 넘버
2

쉬, 후이빙

중국 100088 베이징 쉰지에 쿠와이 스트리트 넘버
2

첸, 레이

중국 100088 베이징 쉰지에 쿠와이 스트리트 넘버
2

명세서

청구범위

청구항 1

석류석의 결정체 구조를 가지고 화학식은 $(M^1_{a-x}M^2_x)Zr_bM^3_cO_d$ 인 것을 특징으로 하는 형광가루.

(여기서, M^1 원소는 Sr, Ca, Y, Lu 및 Gd로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지이고 그중 Ca 또는 Sr는 반드시 포함하고, M^2 원소는 Ce, Pr, Sm, Eu, Tb 및 Dy로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지이고 Ce는 반드시 포함하고, M^3 원소는 Ga, Si, Ge로부터 선택되는 적어도 두 가지이고 Ga는 반드시 포함하고, $2.8 \leq a \leq 3.2$, $1.9 \leq b \leq 2.1$, $2.8 \leq c \leq 3.2$, $11.8 \leq d \leq 12.2$, $0.002 \leq x \leq 0.6$ 이고, Ga와 M^3 의 원자 수량의 비례 k 가 $2/3 \leq k < 1$ 이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

(Ca+Sr)와 M^1 의 원자 수량의 비례 m 이 $2/3 \leq m \leq 1$ 인 것을 특징으로 하는 형광가루.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

Ce와 M^2 의 원자 수량의 비례 n 이 $0.8 \leq n \leq 1$ 인 것을 특징으로 하는 형광가루.

청구항 4

제1항에 있어서,

M^1 원소가 Ca를 함유하는 것을 특징으로 하는 형광가루.

청구항 5

제1항에 있어서,

a, b, c, d가 a: b: c: d = 3: 2: 3: 12인 것을 특징으로 하는 형광가루.

청구항 6

제1항에 있어서,

M^1 이 Ca를 함유할 경우, Ca 원자 수량과 M^1 의 원자 수량의 비례 m 은 $2/3 \leq m \leq 1$ 이고,

M^1 이 Ca를 함유하지 않고 Sr를 함유할 경우, Sr 원자 수량과 M^1 의 원자 수량의 비례 m 은 $2/3 \leq m \leq 1$ 인 것을 특징으로 하는 형광가루.

청구항 7

- (1) M^1 , M^2 , M^3 및 Zr에 대응되는 화합물을 원료로 하여 연마하여 균일하게 혼합하고,
- (2) 공정(1)에서 얻은 혼합물을 환원 분위기에서 고온 로스팅 처리하고,
- (3) 공정(2)에서 얻은 로스팅 처리 산물에 후처리를 수행하여 형광가루를 얻는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항에 기재된 형광가루의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 공정(1)에 있어서, 상기 M^1 , M^2 , M^3 및 Zr에 대응되는 화합물은 산화물, 탄산염, 옥살산염, 질산염을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 공정(2)에 있어서, 상기 고온 로스팅 처리는 한번 또는 여러 번 수행하고 매 번의 로스팅 처리의 온도는 1100~1400℃이고 매 번의 로스팅 처리의 시간은 0.5~20시간인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 공정(3)에 있어서, 상기 후처리는 분쇄, 연마, 선별을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

광원과 형광가루를 포함하는 발광장치에 있어서, 적어도 한 형광가루가 제1항에 기재된 형광가루 또는 제7항에 기재된 방법에 따라 제조된 형광가루로부터 선택되는 형광가루인 것을 특징으로 하는 발광장치.

청구항 12

제11항에 기재된 발광장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 영상표시장치.

청구항 13

제11항에 기재된 발광장치를 포함하는 것을 특징으로 하는 조명장치.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 무기 LED 발광 재료 분야에 관한 것으로, 특히 형광가루에 관한 것이고 더욱 구체적으로, 석류석 구조를 가지고 자외선 또는 청색광에 의하여 유효하게 여기되어 가시광선을 발사하는 형광가루에 관한 것이다. 본

[0001]

발명은 진일보로 이 형광가루를 제조하는 방법 및 이 형광체를 함유하는 발광장치, 영상표시장치와 조명장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 발광 다이오드(LED)는 발광 효율이 높고 전기소비량이 적으며 수명이 길고 오염이 적으며 체적이 작고 조작 반응 속도가 빠른 등 장점을 구비하여 현재 조명, 표시 등 분야에 널리 이용되고 있다. 여기서, YAG:Ce³⁺ (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺) 황색 분말과 청색광 LED 칩의 조합에 의하여 백색광을 실현하고 효율적이고 원가가 낮으며 제조가 간단한 등 특징을 구비함으로써 널리 이용되고 있다. 그중, 가장 중요한 원인은 석류석 구조를 가지는 YAG 황색 분말이 아주 안정적인 물리 화학적 성질과 우수한 광효율을 가지고 있기 때문이다. 따라서 석류석 구조의 형광가루의 연구 개발은 줄곧 국내외 연구 중점이었다. 특히 d-f전이를 구비하는 Ce³⁺ 이온의 경우, 활성제로 석류석 구조에서 나타낸 여기 스펙트럼(spectrum)은 각각 자외선 영역과 청색광 영역에서 강한 여기 피크를 가지고 자외선, 근자외선 또는 청색광 칩과 양호하게 정합될 수 있다.
- [0003] 통상적으로, YAG(및 YAG에 Ga, La, Lu, Gd 등 원소를 도핑한 것), Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ 등 석류석 구조의 화합물의 합성 온도는 모두 1500℃ 이상이다. 합성 온도를 낮추면 원가를 절감할 수 있어 에너지 절약, 배출 감축 효과가 현저할 수 있다. 따라서 저온에서 합성할 수 있는 석류석형 형광가루를 찾아내는 것은 에너지 절약, 배출 감축을 촉진하고 생태 문명 수준을 향상시키는 면에서 중요한 의미를 갖게 된다.
- [0004] 석류석 구조의 일반식은 A₃B₂(XO₄)₃이고 A, B, X는 통상적으로, 각각 8배위, 6배위, 4배위이고, B는 통상, 인접한 0 원자와 8면체를 형성하고 X는 통상, 인접한 0 원자와 4면체를 형성한다. 희토류 원소를 도핑하여 형광가루로 사용하는 석류석 구조의 화합물의 경우, B위 원소를 분류시키면 일반적으로, 2가 금속 원소(예를 들어, 비특허문헌 1: Lu₂CaMg₂(Si, Ge)₃O₁₂ 중의 Mg), 3가 금속 원소(예를 들어, 특허문헌 1: YAG 중의 Al, 특허문헌 2: Ca₃Sc₂Si₃O₁₂ 중의 Sc), 5가 금속 원소(예를 들어, 특허문헌 3: Li₅La₂Ta₂O₁₂ 중의 Ta)가 있다. 하지만, B위 원소가 4가 금속 원소 Zr인 화합물 Ca₂LaZr₂Ga₃O₁₂(예를 들어, 비특허문헌 2)의 경우, 그 희토류 원소 고용체를 형광가루로 사용한 것에 관한 보도는 없었다. 그리고 이 시리즈의 석류석 구조의 화합물에 근거하여 4가 원소로 Ga의 일부를 대체하면 Ga의 사용량을 줄여 란탄족 원소의 사용량을 줄일 수 있고, 예를 들어 Ca₃Zr₂Ga₂SiO₁₂, Ca₃Zr₂Ga₂GeO₁₂ 등 새로운 화합물을 얻을 수 있으며 이 시리즈의 화합물 및 희토류원소를 도핑하여 얻은 새로운 화합물의 합성 온도는 모두 1400℃ 이하이다.
- [0005] 기존 기술에 있어서, Zr을 함유하는 석류석 구조의 화합물이 소량 존재한다. Zr가 차지하는 결정체 격자 위치에 따라 이러한 화합물을 하기와 같은 3가지로 나눌 수 있다 :
- [0006] 제1종류, 특허문헌 3에 공개된 Ca₃Sc₂Si₃O₁₂를 대표로 하는 것으로, Zr가 소량 도핑 원소로 X위에 위치하는 Si, Ge 등 원소의 일부를 치환한 것이다.
- [0007] 제2종류, Zr가 B위를 차지하는 것으로, 예를 들어 특허문헌 4, 5 중의 Ca-Zr로 각각 (Y/La/Lu)₃Al₅O₁₂ 중의 (Y/La/Lu)와 Al를 치환하고 Zr-Mg로 (Y/La/Lu)₃Al₅O₁₂ 중의 Al-Al를 치환한 것이다.
- [0008] 제3종류, 소량의 Zr가 전하 보상제로 A위를 차지하는 것으로, 예를 들어 특허문헌 6에 있어서, Zr⁴⁺ 또는 Hf⁴⁺를 소량 원소로 치환한 전하 보상제이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국특허 US 5998925B
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국특허 US 7189340B
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: CN 103509555A
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: CN 103703102A

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: CN 101760197A

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: CN 101323784A

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Anant A. Setlur, William J. Heward, Yan Gao, Alok M. Srivastava, R. Gopi Chandran, and Madras V. Shankar, Chem. Mater., 2006, 18 (14): 3314-3322.
- (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: S. Geller, Materials Research Bulletin, 1972, 7(11): 1219-1224.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 자외선 또는 청색광에 의하여 유효하게 여기되어 발광할 수 있는 형광가루와 그 제조방법, 및 이 형광체를 함유하는 발광장치, 영상표시장치와 조명장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 실현하기 위하여, 본 발명은 하기와 같은 기술방안을 이용한다:
- [0013] 본 발명은 석류석의 결정체 구조를 가지고 화학식이 $(M^1_{a-x}M^2_x)Zr_bM^3_cO_d$ 이며, 여기서, M^1 원소는 Sr, Ca, La, Y, Lu 및 Gd로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지이고 그중 Ca 또는 Sr는 반드시 포함하고, M^2 원소는 Ce, Pr, Sm, Eu, Tb 및 Dy로부터 선택되는 한 가지 또는 두 가지이고 Ce는 반드시 포함하고, M^3 원소는 Ga, Si, Ge로부터 선택되는 적어도 한 가지이고 Ga는 반드시 포함하는 형광가루를 제공한다. 여기서, $2.8 \leq a \leq 3.2$, $1.9 \leq b \leq 2.1$, $2.8 \leq c \leq 3.2$, $11.8 \leq d \leq 12.2$, $0.002 \leq x \leq 0.6$ 이다. 진일보로, $2.9 \leq a \leq 3.1$, $1.9 \leq b \leq 2.0$, $2.9 \leq c \leq 3.1$, $11.9 \leq d \leq 12.1$, $0.02 \leq x \leq 0.4$ 인 것이 바람직하다. 진일보로, $a=3.0$, $b=2.0$, $c=3.0$, $d=12.0$ 인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 석류석 구조는 등축정계에 속하고 Ia-3d 공간군(空間群)을 구비하며 일반식이 $A_3B_2(XO_4)_3$ 인 것이고, A, B, X는 각각 8배위, 6배위, 4배위이고 B는 인접한 O 원자와 8면체를 형성하고 X는 통상 인접한 O 원자와 4면체를 형성하는 결정체 구조이다. 상기 형광가루에 있어서, M^1 과 M^2 는 A위를 차지하고 Zr는 6배위의 B위를 차지하며, M^3 은 X위를 차지하고, 또한, 분말 X선 회절 패턴의 정밀 보정에 의하여 증명되었다($(Ca_{2.94}Y_{0.06})Zr_2Ga_3O_{12}$ 의 분말 X선 회절 패턴의 정밀 보정을 예로 설명하는데, 정밀 보정의 범위는 $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ 이고, 회절계가 사용한 표적 물질은 Co 표적(target)이고, $\lambda=0.178892$ nm이며, 정밀 보정에 이용되는 초기모델은 전형적인 석류석 구조의 화합물인 $Y_3Al_5O_{12}$ 이고, 정밀 보정의 결과인 정계, 공간군, 결정 세포 파라미터, 정밀 보정 잔차 인수는 표 1에 나타내었다. 원자 좌표, 위치 점유율, 온도 인수 등 구조 정보는 표2에 나타내었다. 도 7에 데이터 근사도(fitting chart)를 나타내었다).
- [0015] 표 1: $(Ca_{2.94}Y_{0.06})Zr_2Ga_3O_{12}$ 의 정계, 공간군, 결정 세포 파라미터, 정밀 보정 잔차 인수

[0016] [표 1]

분자식	(Ca ₂ Y _{0.94} , Ce _{0.06})Zr ₂ Ga ₃ O ₁₂
정계	등축정계
공간군	Ia-3d
결정 세포 파라미터 :	
a = b = c (Å)	12.6316(3)
α = β = γ (deg)	90
V (Å ³)	2015.48(0)
Z	8
잔차 인수 :	
R _p (%)	8.32
R _{wp} (%)	11.6
χ ²	3.18

[0017]

[0018] 표 2: (Ca₂Y_{0.94}, Ce_{0.06})Zr₂Ga₃O₁₂의 원자 좌표, 위치 점유율, 온도 인수 등 구조 정보

[0019] [표 2]

원자	격자 위치	원자 위치			위치 점유율	온도 인수
		x	y	z		
Ca	24c	0.12500	0.00000	0.25000	0.16667	0.16903
Ce	24	0.12500	0.00000	0.25000	0.00500	0.16903
Y	24c	0.12500	0.00000	0.25000	0.07833	0.16903
Zr	16a	0.00000	0.00000	0.00000	0.16667	0.01778
Ga	24d	0.37500	0.00000	0.25000	0.25000	0.13025
O	96h	0.97016	0.05468	0.15353	1.00000	0.11939

[0020]

[0021] 상기 형광가루에 있어서, Zr가 단독으로 6배위의 B위를 차지하고 그것은 YAG보다 짧은 발사 파장을 얻기 위하여 서이고, Zr⁴⁺의 이온 반경(0.72Å)이 Al³⁺의 이온 반경(0.535Å)보다 크므로 B위에 반경이 큰 이온을 도핑함으로써 결정 세포의 체적을 확장시키고 Ce³⁺가 위치한 결정장을 저하시키고 5d 에너지 분할 수준을 저하시켜 단파장 발사를 실현한다. 또한, B는 다만 Zr이고 B위의 이온 반경 차이를 절감하여 결정 격자의 응력을 저하시켜 석류석 구조가 더욱 안정적이다.

[0022]

상기 구조의 정밀 보정의 결과에 의하면, 본 발명의 형광가루에 있어서, Zr가 석류석 구조중의 B위를 차지한다. 따라서 본 발명은 특허문헌 3, 6과의 관련성을 배제할 수 있다. 특허문헌 5와 본 발명은 특허문헌 5에 있어서 Zr를 B위에 도입하는 동시에 동일량의 Mg 또는 Zn를 B위에 도입하고 A위에 3가 희토류원소만을 함유하지만, 본 발명에 있어서는 B위에 Zr의 한가지 원소만이 있고 A위에는 반드시 2가 알칼리토류금속 원소를 포함하는 점에서 차이가 있다. 그리고, 특허문헌 4와 본 발명은 특허문헌 4에 있어서 반드시 Al 원소를 함유하고 합성 온도가 1500℃ 이상이지만, 본 발명에 있어서는 반드시 Ga 원소를 함유하고 Al 원소는 함유하지 않고 합성 온도가 1400℃ 이하이고 본 발명에 있어서 진일보로 2가 금속 원소(예를 들어 Ca, Sr)와 4가 금속 원소(예를 들어 Si, Ge)를 각각 A와 X위에 도입하여 A위의 희토류원소의 사용량을 줄이는 점에서 차이가 있다.

[0023]

상기 형광가루에 있어서, (Ca+Sr)와 M¹의 원자 수량의 비례는 m이고 m은 2/3 ≤ m ≤ 1 이다. 이 범위의 설정은 희토류원소의 사용량을 줄이고 분자식의 전하 균형을 만족시키기 위한 것이다.

[0024]

상기 형광가루에 있어서, Ce와 M²의 원자 수량의 비례는 n이고 n은 0.8 ≤ n ≤ 1이다. 이 범위의 설정은 활성제로서의 Ce³⁺의 주도작용을 돌출시켜 발광성능이 우수한 형광가루를 얻기 위한 것이다.

[0025]

상기 형광가루에 있어서, Ga와 M³의 원자 수량의 비례는 k이고 k는 2/3 ≤ k ≤ 1이다. 이 범위의 설정은 석류석상의 안정화를 실현하고 Si, Ge와 Ga와의 이온 반경 및 전하 차이가 크므로 Ga 원소를 2/3 이상으로 제어함으로써

안정적인 석류석 구조의 형광가루를 얻기 위한 것이다.

- [0026] 상기 형광가루에 있어서, M^3 에 일부 Ga를 대체하고 M^1 중의 희토류원소의 사용량을 줄이도록 Si, Ge 원소를 도입하는데, 도입량은 M^3 원자 총 수량의 1/3 미만이고 자외선과 근자외선의 여기를 강화하고 발사 파장의 연속조절성을 실현하는 역할을 한다.
- [0027] 요컨대, 상기 범위의 설정은 안정적인 석류석 구조상의 획득과 발광 성능이 우수한 형광가루의 획득에 유리하다.
- [0028] 본 발명의 석류석 구조의 형광가루에 있어서, 상기 M^1 원소가 Ca 또는 Sr의 중의 하나를 함유하는 것이 바람직하고, 바람직한 기술방안에 의하면 동일한 격자 위치에서의 이온 크기의 차이를 줄일 수 있고 결정 격자의 응력을 낮추고 석류석 구조의 안정화에 유리하다.
- [0029] 본 발명의 석류석 구조의 형광가루에 있어서, 상기 형광가루의 M^1 원소가 Ca를 함유하는 것이 더욱 바람직하고 Ca 이온의 반경이 희토류 이온과 비슷하고 발광 중심 M^2 와 양호한 정합성을 가짐으로 구조가 안정적으로 발광 성능이 우수한 형광가루의 획득에 유리하다.
- [0030] 상기 형광가루에 있어서, 파라미터 a, b, c, d가 a : b : c : d = 3 : 2 : 3 : 12인 것이 바람직하고, 파라미터가 이러한 비례일 경우, 석류석상의 안정화와 결정의 완벽성에 유리하다.
- [0031] 상기 형광가루의 제조방법은
- [0032] (1) M^1 , M^2 , M^3 및 Zr에 대응되는 화합물을 원료로 하여 연마하여 균일하게 혼합하고,
- [0033] (2) 공정(1)에서 얻은 혼합물을 환원 분위기에서 고온 로스팅(roasting) 처리하고,
- [0034] (3) 공정(2)에서 얻은 로스팅 처리 산물에 후처리를 수행하여 상기 형광가루를 얻는 공정을 포함한다.
- [0035] 상기 공정(1)에 있어서, 상기 원료 M^1 , M^2 , M^3 및 Zr에 대응되는 화합물은 산화물, 탄산염, 옥살산염(oxalate), 질산염 등을 포함한다.
- [0036] 상기 공정(2)에 있어서, 고온 로스팅 처리는 한번 또는 여러 번 수행할 수 있고, 매 번의 고온 로스팅 처리 온도는 1100~1400℃이고, 매 번의 로스팅 처리 시간은 0.5~20시간이다.
- [0037] 상기 공정(3)에 있어서, 상기 후처리는 분쇄, 연마, 선별을 포함한다.
- [0038] 요컨대, 본 발명에 따른 형광가루는 양호한 발광 성능을 구비하고 기질 성분을 조절함으로써 자외선, 근자외선과 단파장의 청색광에 의하여 여기되어 청색광으로부터 황색-녹색광의 파장 구간의 발광을 실현할 수 있다.
- [0039] 그리고 본 발명에 의하면, 광원과 형광가루를 포함하는 발광장치에 있어서, 적어도 하나의 형광가루가 상기한 형광가루 또는 상기한 제조방법에 따라 제조된 형광가루로부터 선택되는 것인 발광장치를 제공한다.
- [0040] 마지막으로, 본 발명에 의하면, 상기한 발광장치를 포함하는 영상표시장치 및 조명장치를 제공한다.

발명의 효과

- [0041] 본 발명은 하기와 같은 장점이 있다 :
- [0042] -본 발명에 따른 형광가루는 유효 여기 범위가 넓고 자외선, 근자외선 또는 단파장의 청색광에 의한 여기에 적합하고 적응성이 강하다.
- [0043] -본 발명에 따른 형광가루는 자외선, 근자외선 또는 단파장의 청색광에 의하여 여기되어 청색광-황녹색광을 발사할 수 있고 발광 효율이 높다.
- [0044] -본 발명의 형광가루는 석류석 구조를 가지고 물리화학적 성질이 아주 안정적이다.
- [0045] -본 발명에 따른 형광가루는 합성 온도가 낮고 제조 공정이 간단하며 특수한 반응 기기를 필요로 하지 않고 산업화 생산을 간단하게 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도면은 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것으로 본 발명의 명세서의 일부분이고 본 발명에 예시적으로 나타낸 실시예 및 그 설명은 본 발명을 해석하기 위한 것으로 본 발명을 한정하는 것이 아니다.

도 1은 $(Ca_2La_{0.96}, Ce_{0.04})Zr_2Ga_3O_{12}$ 의 X-분말 회절도이다.

도 2는 $(Ca_2La_{0.96}, Ce_{0.04})Zr_2Ga_3O_{12}$ 의 여기 스펙트럼도이다.

도 3은 $(Ca_2La_{0.96}, Ce_{0.04})Zr_2Ga_3O_{12}$ 의 발사 스펙트럼도이다.

도 4는 $(Ca_{2.91}, Ce_{0.06})Zr_2(Ga_2Ge)O_{12}$ 의 X-분말 회절도이다.

도 5는 $(Ca_{2.91}, Ce_{0.06})Zr_2(Ga_2Ge)O_{12}$ 의 여기 스펙트럼도이다.

도 6은 $(Ca_{2.91}, Ce_{0.06})Zr_2(Ga_2Ge)O_{12}$ 의 발사 스펙트럼도이다.

도 7은 $(Ca_2Y_{0.94}, Ce_{0.06})Zr_2Ga_3O_{12}$ 의 X-분말 회절의 정밀 보정 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 아래 본 발명을 더욱 잘 이해하도록 실시예를 통하여 본 발명의 형광가루 및 그 제조방법을 더욱 설명하는데, 본 발명의 보호 범위는 이러한 실시예에 한정되지 않고 특허청구범위에 의하여 결정되어야 한다.

[0048] 비교예

[0049] 화학식 $(Ca_2La)Zr_2Ga_3O_{12}$ 에 따라 0.2mol의 $CaCO_3$, 0.05mol의 La_2O_3 , 0.2mol의 ZrO_2 , 0.15mol의 Ga_2O_3 를 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 1350℃에서 4시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 $(Ca_2La)Zr_2Ga_3O_{12}$ 인 화합물을 얻었다. 샘플링하여 스펙트럼 테스트한 결과, 자외선과 청색광 영역에서의 여기에서 발사 스펙트럼을 발견할 수 없었다. 표3에 나타낸 바와 같이 420nm 여기에서의 상대 발광 강도는 0이다.

[0050] 실시예 1

[0051] 형광가루의 화학식 $(Ca_2La_{0.96}, Ce_{0.04})Zr_2Ga_3O_{12}$ 에 따라 0.2mol의 $CaCO_3$, 0.048mol의 La_2O_3 , 0.2mol의 ZrO_2 , 0.15mol의 Ga_2O_3 , 0.004mol의 CeO_2 를 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 1350℃에서 4시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 $(Ca_2La_{0.96}, Ce_{0.04})Zr_2Ga_3O_{12}$ 인 형광가루를 얻었다. 그 X-분말 회절도(Co 표적, $\lambda=0.178892nm$)은 도 1에 나타낸 바와 같다. 여기 스펙트럼(515nm 모니터링)과 발사 스펙트럼(420nm 여기)은 도 2와 도 3에 나타낸 바와 같고, 도시한 바와 같이 여기 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 515nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0052] 실시예 2

[0053] 형광가루의 화학식 $(Ca_{2.91}, Ce_{0.06})Zr_2(Ga_2Ge)O_{12}$ 에 따라 0.291mol의 $CaCO_3$, 0.2mol의 ZrO_2 , 0.1mol의 GeO_2 , 0.1mol의 Ga_2O_3 , 0.006mol의 CeO_2 를 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 1320℃에서 8시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 $(Ca_{2.91}, Ce_{0.06})Zr_2(Ga_2Ge)O_{12}$ 인 형광가루를 얻었다. 그 X-분말 회절도(Co 표적, $\lambda=0.178892nm$)은 도 4에 나타낸 바와 같다. 여기 스펙트럼(475nm 모니터링)과 발사 스펙트럼(420nm 여기)은 도 5와 도 6에 나타낸 바와 같고, 도시한 바와 같이 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~440nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 475nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0054] 실시예 3

[0055] 형광가루의 화학식 $(Ca_2Y_{0.94}, Ce_{0.06})Zr_2Ga_3O_{12}$ 에 따라 0.2mol의 $CaCO_3$, 0.2mol의 ZrO_2 , 0.047mol의 Y_2O_3 , 0.15mol의 Ga_2O_3 , 0.006mol의 $Ce(NO_3)_3$ 를 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, H_2/N_2 혼합 분위기에서 1360℃에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이

(Ca₂Y_{0.94}, Ce_{0.06})Zr₂Ga₃O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 X-분말 방사선 회절의 정밀 보정의 근사 파라미터는 표 1, 표 2에 나타낸 바와 같고, 패턴의 근사도는 도 7에 나타낸 바와 같다. 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 512nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0056] 실시예 4

[0057] 형광가루의 화학식(Ca₂Lu_{0.92}, Ce_{0.08})Zr₂Ga₃O₁₂에 따라 0.2mol의 CaCO₃, 0.2mol의 ZrO₂, 0.046mol의 Lu₂O₃, 0.15mol의 Ga₂O₃, 0.008mol의 CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, 공기 중에서 1100℃에서 4시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물을 분쇄한 후, CO 분위기에서 2차 로스팅 처리를 수행하였고 1350℃의 소결 온도에서 6시간 로스팅 처리하였다. 2차 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca₂Lu_{0.92}, Ce_{0.08})Zr₂Ga₃O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 502nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0058] 실시예 5

[0059] 형광가루의 화학식(Ca₂Gd_{0.9}, Ce_{0.1})Zr₂Ga₃O₁₂에 따라 0.2mol CaCO₃, 0.045mol Gd₂O₃, 0.2mol ZrO₂, 0.15mol Ga₂O₃, 0.01mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, H₂/N₂ 혼합 분위기에서 1400℃에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca₂Gd_{0.9}, Ce_{0.1})Zr₂Ga₃O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 514nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0060] 실시예 6

[0061] 형광가루의 화학식(Ca_{2.75}Sr_{0.1}, Ce_{0.1})Zr₂(Ga₂Ge_{0.8}Si_{0.2})O₁₂에 따라 0.275mol CaCO₃, 0.01mol SrCO₃, 0.2mol ZrO₂, 0.02mol SiO₂, 0.1mol Ga₂O₃, 0.08mol GeO₂, 0.01mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, 공기 중에서 1200℃에서 0.5 시간 로스팅 처리하였다. 1차 로스팅 처리 산물을 분쇄한 후, CO 분위기에서 2차 로스팅 처리를 수행하였고 1320℃의 소결 온도에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca_{2.75}Sr_{0.1}, Ce_{0.1})Zr₂(Ga₂Ge_{0.8}Si_{0.2})O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~460nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 482nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0062] 실시예 7

[0063] 형광가루의 화학식(Ca_{2.5}Lu_{0.45}, Ce_{0.04}Eu_{0.01})Zr₂(Ga_{2.5}Si_{0.5})O₁₂에 따라 0.25mol CaCO₃, 0.0225mol Lu₂O₃, 0.2mol ZrO₂, 0.05mol SiO₂, 0.125mol Ga₂O₃, 0.0005mol Eu₂O₃, 0.004mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 1400℃에서 8시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca_{2.5}Lu_{0.45}, Ce_{0.04}Eu_{0.01})Zr₂(Ga_{2.5}Si_{0.5})O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 493nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0064] 실시예 8

[0065] 형광가루의 화학식(Ca_{2.997}, Ce_{0.002})Zr₂(Ga₂Si)O₁₂에 따라 0.2997mol CaCO₃, 0.2mol ZrO₂, 0.1mol SiO₂, 0.1mol Ga₂O₃, 0.0002mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 1380℃에서 4시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca_{2.997}, Ce_{0.002})Zr₂(Ga₂Si)O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~450nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 487nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0066] 실시예 9

[0067] 형광가루의 화학식(Ca_{2.4}Y_{0.75}, Ce_{0.04}Pr_{0.01})Zr_{1.9}Ga_{2.8}O_{11.8}에 따라 0.24mol CaCO₃, 0.19mol ZrO₂, 0.0375mol Y₂O₃,

0.14mol Ga₂O₃, 0.004mol CeO₂, 0.00017mol Pr₆O₁₁을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, 탄소분말을 첨가하고 1350℃에서 15시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca_{2.4}Y_{0.75}, Ce_{0.04}Pr_{0.01})Zr_{1.9}Ga_{2.8}O_{11.8}인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 510nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0068] 실시예 10

[0069] 형광가루의 화학식(Sr₂Gd_{0.7}, Ce_{0.08}Dy_{0.02})Zr_{2.1}Ga_{3.2}O_{12.2}에 따라 0.2mol SrCO₃, 0.035mol Gd₂O₃, 0.21mol ZrO₂, 0.16mol Ga₂O₃, 0.008mol CeO₂, 0.001mol Dy₂O₃을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 1400℃에서 20시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Sr₂Gd_{0.7}, Ce_{0.08}Dy_{0.02})Zr_{2.1}Ga_{3.2}O_{12.2}인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 526nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0070] 실시예 11

[0071] 형광가루의 화학식(Sr_{2.94}, Ce_{0.04})Zr₂(Ga₂Si)O₁₂에 따라 0.294mol SrCO₃, 0.1mol SiO₂, 0.2mol ZrO₂, 0.1mol Ga₂O₃, 0.004mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, 공기 중에서 1300℃에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물을 분쇄한 후, CO/N₂ 분위기에서 2차 로스팅 처리를 수행하였고 1400℃의 소결 온도에서 10시간 로스팅 처리하였다. 2차 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Sr_{2.94}, Ce_{0.04})Zr₂(Ga₂Si)O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 494nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0072] 실시예 12

[0073] 형광가루의 화학식(Sr₂La_{0.95}, Ce_{0.05})Zr₂Ga₃O₁₂에 따라 0.2mol SrCO₃, 0.2mol ZrO₂, 0.0475mol La₂O₃, 0.15mol Ga₂O₃, 0.005mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, 공기 중에서 1200℃에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물을 분쇄한 후, H₂/N₂ 분위기에서 2차 로스팅 처리를 수행하였고 1370℃의 소결 온도에서 2시간 로스팅 처리하였다. 2차 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Sr₂La_{0.95}, Ce_{0.05})Zr₂Ga₃O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 535nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0074] 실시예 13

[0075] 형광가루의 화학식(Ca₂Y_{0.4}, Ce_{0.5}Tb_{0.1})Zr₂Ga₃O₁₂에 따라 0.2mol CaCO₃, 0.2mol ZrO₂, 0.02mol Y₂O₃, 0.15mol Ga₂O₃, 0.05mol CeO₂, 0.0025mol Tb₄O₇을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 로스팅 처리하고 1350℃의 소결 온도에서 4시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca₂Y_{0.4}, Ce_{0.5}Tb_{0.1})Zr₂Ga₃O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~450nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 542nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0076] 실시예 14

[0077] 형광가루의 화학식(Ca_{2.8}Gd_{0.16}, Ce_{0.04})Zr₂(Ga_{2.2}Si_{0.8})O₁₂에 따라 0.28mol CaCO₃, 0.2mol ZrO₂, 0.08mol SiO₂, 0.008mol Gd₂O₃, 0.11mol Ga₂O₃, 0.004mol CeO₂을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, CO 분위기에서 로스팅 처리하고 1320℃의 소결 온도에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 (Ca_{2.8}Gd_{0.16}, Ce_{0.04})Zr₂(Ga_{2.2}Si_{0.8})O₁₂인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~450nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 492nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0078] 실시예 15

[0079] 형광가루의 화학식($\text{Sr}_{2.2}\text{La}_{0.73}, \text{Ce}_{0.05}\text{Sm}_{0.02})\text{Zr}_2(\text{Ga}_{2.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_{12}$)에 따라 0.22mol SrCO_3 , 0.2mol ZrO_2 , 0.02mol SiO_2 , 0.0365mol La_2O_3 , 0.14mol Ga_2O_3 , 0.005mol CeO_2 , 0.001mol Sm_2O_3 을 측정하였다. 충분히 균일하게 혼합 분쇄한 후, 공기 중에서 1200℃에서 6시간 로스팅 처리하였다. 로스팅 처리 산물을 분쇄한 후, H_2/N_2 분위기에서 2차 로스팅 처리를 수행하였고 1380℃의 소결 온도에서 2시간 로스팅 처리하였다. 2차 로스팅 처리 산물에 분쇄, 선별, 세척, 건조, 체질 등 후처리를 수행하여 조성이 ($\text{Sr}_{2.2}\text{La}_{0.73}, \text{Ce}_{0.05}\text{Sm}_{0.02})\text{Zr}_2(\text{Ga}_{2.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_{12}$ 인 형광가루를 얻었다. 그 여기 스펙트럼의 파장 범위는 280~480nm를 커버하고 420nm 여기에서 발사 스펙트럼의 피크 파장은 524nm이고 상대 발광 강도는 표 3에 나타낸 바와 같다.

[0080] 실시예 16

[0081] 실시예 1에서 얻은 녹색 형광가루와 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 적색 분말을 7:1의 비례로 수지에 분산시켜 혼합하여 슬러리(slurry)가 450nm 청색광 LED 칩에 코팅하여 경화시켜 회로를 용접하고 수지로 밀봉하여 백색광을 발광하는 발광소자를 얻었고, 그 색도 좌표(chromaticity coordinate)는 (0.3885, 0.3692)이고 연색평가지수(colour rendering index)는 87.2이며 상관 색온도는 3624K이다.

[0082] 실시예 17

[0083] 실시예 2에서 얻은 청색 형광가루와 $\beta\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광가루, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 적색 형광가루를 3:6:1의 비례로 수지에 분산시켜 혼합하여 슬러리가 405nm의 자외선 LED 칩에 코팅하여 경화시켜 회로를 용접하고 수지로 밀봉하여 백색광을 발광하는 발광장치를 얻었고 그 색도 좌표는 (0.3963, 0.3785)이고 색재현범위는 80%NTSC이다.

[0084] 실시예 18

[0085] 실시예 7에서 얻은 청색 형광가루와 실시예 13에서 얻은 녹색 형광가루, ($\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 적색 형광가루를 4:7:1의 비례로 수지에 분산시켜 혼합하여 슬러리가 405nm의 자외선LED 칩에 코팅하여 경화시켜 회로를 용접하고 수지로 밀봉하여 백색광을 발광하는 발광소자를 얻었고 그 색도 좌표는 (0.3796, 0.3589)이고 연색평가지수는 85.6이며 상관 색온도는 4230K이다.

[0086] 표 3: 비교예 및 실시예 1~15의 화학식, 420nm 여기에서의 발사 주요 피크 위치와 상대 발광 강도(420nm 여기에서 $\text{Ca}_2\text{La}_{0.96}\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.04}$ 의 발광 강도가 100%인 것을 선택하였다)

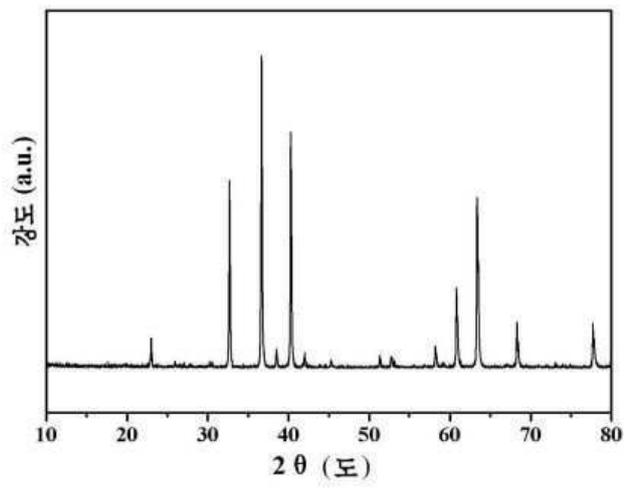
[0087] [표 3]

번호	형광가루의 화학식	발사 주요 피크 위치 (nm)	상대 발광 강도(%)
비교예	$(\text{Ca}_2\text{La})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	없음	0
실시예1	$(\text{Ca}_2\text{La}_{0.96}, \text{Ce}_{0.04})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	515	100
실시예2	$(\text{Ca}_{2.91}, \text{Ce}_{0.06})\text{Zr}_2(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{O}_{12}$	475	112
실시예3	$(\text{Ca}_2\text{Y}_{0.94}, \text{Ce}_{0.06})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	512	105
실시예4	$(\text{Ca}_2\text{Lu}_{0.92}, \text{Ce}_{0.08})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	502	101
실시예5	$(\text{Ca}_2\text{Gd}_{0.9}, \text{Ce}_{0.1})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	514	102
실시예6	$(\text{Ca}_{2.75}\text{Sr}_{0.1}, \text{Ce}_{0.1})\text{Zr}_2(\text{Ga}_2\text{Ge}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_{12}$	482	95
실시예7	$(\text{Ca}_{2.5}\text{Lu}_{0.45}, \text{Ce}_{0.04}\text{Eu}_{0.01})\text{Zr}_2(\text{Ga}_{2.5}\text{Si}_{0.5})\text{O}_{12}$	493	107
실시예8	$(\text{Ca}_{2.997}, \text{Ce}_{0.002})\text{Zr}_2(\text{Ga}_2\text{Si})\text{O}_{12}$	487	98
실시예9	$(\text{Ca}_{2.4}\text{Y}_{0.75}, \text{Ce}_{0.04}\text{Pr}_{0.01})\text{Zr}_{1.9}\text{Ga}_{2.8}\text{O}_{11.8}$	510	102
실시예10	$(\text{Sr}_2\text{Gd}_{0.7}, \text{Ce}_{0.08}\text{Dy}_{0.02})\text{Zr}_{2.1}\text{Ga}_{3.2}\text{O}_{12.2}$	526	96
실시예11	$(\text{Sr}_{2.94}, \text{Ce}_{0.04})\text{Zr}_2(\text{Ga}_2\text{Si})\text{O}_{12}$	494	103
실시예12	$(\text{Sr}_2\text{La}_{0.95}, \text{Ce}_{0.05})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	535	96
실시예13	$(\text{Ca}_2\text{Y}_{0.4}, \text{Ce}_{0.5}\text{Tb}_{0.1})\text{Zr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	542	106
실시예14	$(\text{Ca}_{2.8}\text{Gd}_{0.16}, \text{Ce}_{0.04})\text{Zr}_2(\text{Ga}_{2.2}\text{Si}_{0.8})\text{O}_{12}$	492	102
실시예15	$(\text{Sr}_{2.2}\text{La}_{0.73}, \text{Ce}_{0.05}\text{Sm}_{0.02})\text{Zr}_2(\text{Ga}_{2.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_{12}$	524	97

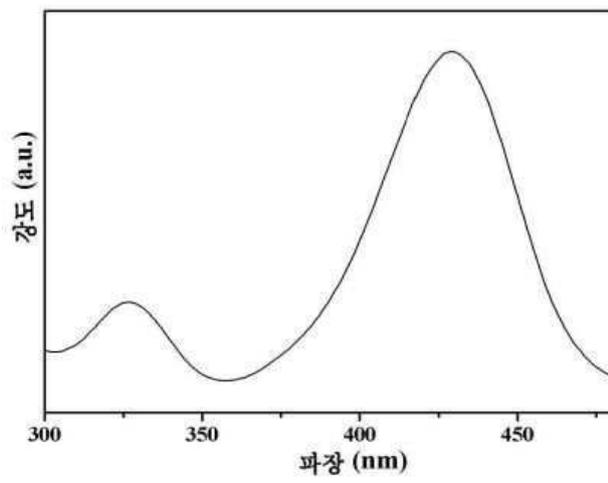
[0088]

도면

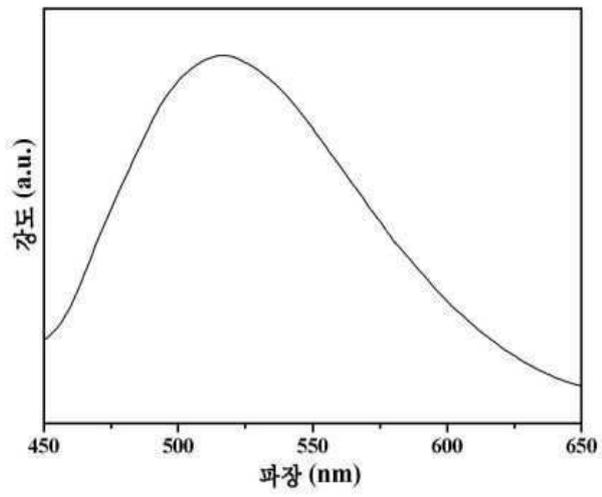
도면1



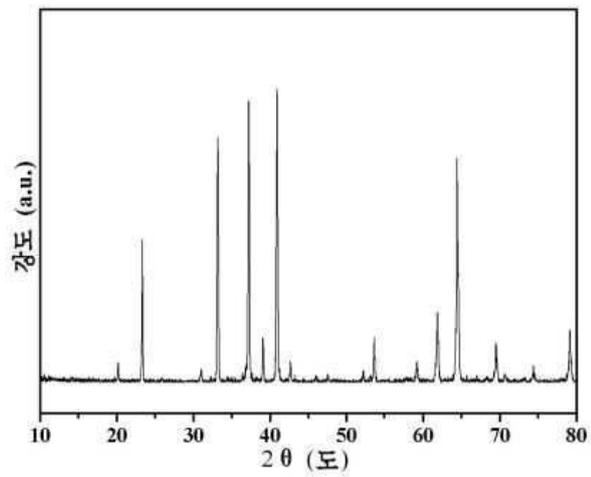
도면2



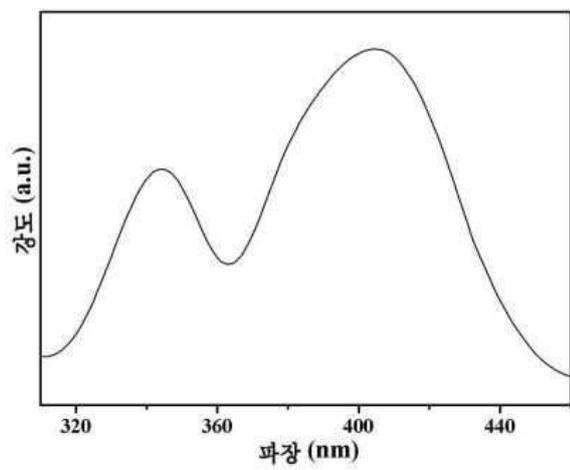
도면3



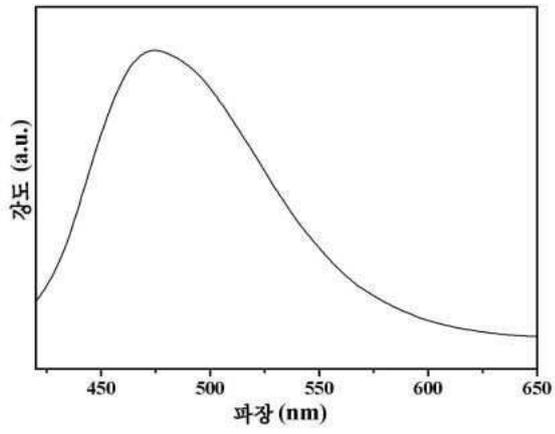
도면4



도면5



도면6



도면7

