



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년08월12일  
(11) 등록번호 10-0975425  
(24) 등록일자 2010년08월05일

(51) Int. Cl.

C09K 11/55 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0027349

(22) 출원일자 2008년03월25일

심사청구일자 2008년03월25일

(65) 공개번호 10-2009-0102104

(43) 공개일자 2009년09월30일

(56) 선행기술조사문헌

논문 : Material Research Bulletin vol.36  
p1873-1880(2001.3.7)

논문 : Phosphor Handbook, CRC press, 1999,  
203-204

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

최성호

경기 용인시 수지구 상현동 만현마을 성원상떼빌  
304-105

정하균

대전 유성구 어은동 한빛아파트 116-1105

문영민

대전 서구 월평동 주공아파트 105-508

(74) 대리인

백남훈, 이학수, 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 6 항

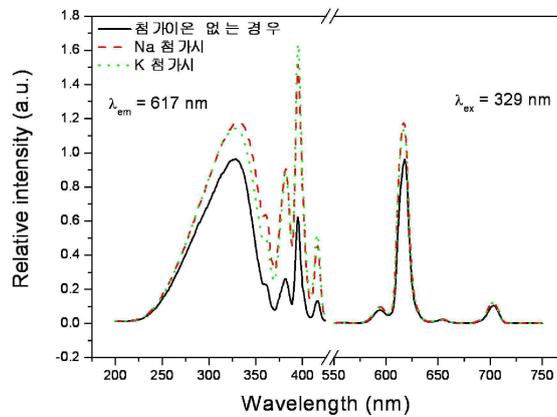
심사관 : 문선흡

(54) 발광특성이 향상된 바나데이트계 적색 형광체 및 이의제조방법

(57) 요약

본 발명은 칼슘, 스트론튬, 바나듐 원소를 함유하여 이루어진 모체와, 유로퓸 및 알칼리금속을 활성원소로 함유하는 신규의 바나데이트계 적색형광체로, 상기 알칼리금속에 의해 250 nm 이상의 장파장 자외선 영역에서 발광 효율이 월등히 개선되어 자외선 여기 발광 다이오드를 여기 에너지원으로 사용 시 유용한 바나데이트계 적색형광체와 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 #F0004171-2007-23

부처명 산업자원부

연구사업명 차세대정보디스플레이기술개발사업

연구과제명 고효율 탐색기법에 의한 신 조성 형광체 개발

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2007년 04월 01일 ~ 2008년 03월 31일

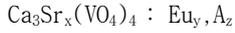
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 바나테이트계 적색형광체 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y \leq 1$ 이고,  $0 < z \leq 1$ 이며, A는 알칼리금속이다.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 적색형광체는 300 ~ 465 nm 범위에서 여기하는 것을 특징으로 하는 바나테이트계 적색형광체.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 알칼리금속은 칼륨(K), 나트륨(Na) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 바나테이트계 적색형광체.

### 청구항 4

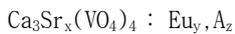
칼슘, 스트론튬, 알칼리금속, 바나듐 및 유로퓸 원소의 몰비가 다음 화학식 1에 나타난 범위가 되도록 칼슘 전구체, 스트론튬 전구체, 알칼리금속의 전구체, 바나듐 전구체 및 유로퓸 전구체를 칭량하여 혼합하는 1 단계 ;

상기 전구체 혼합물을 100 ~ 150 °C 범위에서 건조시키는 2 단계 ; 및

상기 건조된 혼합물을 900 ~ 1200 °C에서 열처리하는 3 단계 ;

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 바나테이트계 적색형광체의 제조방법 :

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y \leq 1$ 이고,  $0 < z \leq 1$ 이며, A는 알칼리금속이다.

### 청구항 5

청구항 1 내지 청구항 3 중에서 선택된 어느 한 항의 바나테이트계 적색형광체를 소재로 사용하여 제조된 발광소자.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 발광소자는 자외선 LED 및 UV 램프(lamp)인 것을 특징으로 하는 발광소자.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

**기술분야**

[0001] 본 발명은 갈슘, 스트론튬, 바나듐 원소를 함유하여 이루어진 모체와, 유로퓸 및 알칼리금속을 활성원소로 함유하는 신규의 바나데이트계 적색형광체로, 상기 알칼리금속에 의해 250 nm 이상의 장파장 자외선 영역에서 발광 효율이 월등히 개선되어 자외선 여기 발광 다이오드를 여기 에너지원으로 사용 시 유용한 바나데이트계 적색형광체와 이의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] LED(Light Emitting Diode, 발광다이오드)는 반도체의 p-n 접합 구조를 이용하여 소수캐리어를 주입하고 이들의 재결합 특성을 이용하여 빛을 방출하는 소자를 지칭하며 그 응용범위는 날로 확대되어 최근에는 교통신호등, 휴대전화기, 디스플레이용 광원소자 및 통신용에 많이 사용되어지고 있는 바, 저 전력, 긴 수명, 고속응답이라는 큰 장점을 지닌다.

[0003] 지금까지 LED를 구현하기 위한 다양한 방법이 모색되어지고 있고, 그 중에서도 청색발광 LED 소자와 노란색을 발광하는 형광체인 YAG : Ce<sup>3+</sup>을 조합한 백색 LED 램프가 제작되어 사용되고 있지만 색순도 특성의 개선이 우선적으로 필요하다. 그래서 이를 대체하기 위하여 3파장을 이용한 백색 LED가 현재 활발히 연구 중이다. 지금까지 반도체 칩과 형광체를 이용한 복합형 LED 소자가 경제성, 성능 면에서 가장 상용화에 활발하지만, 청색, 녹색의 색 특성 구현에 비교하여 고회도, 색순도가 우수한 적색 형광체는 형광 효율이 매우 낮은 문제점이 있다. 또한 종래 알려진 황화물계(Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Eu, SrS : Eu 등) 적색 형광체의 경우 합성 조건이 까다롭고 LED 칩 제작 후의 외부와의 반응성으로 인해 제품의 내구성이 현저히 감소되는 문제점이 있다.

[0004] 유로퓸 활성원소를 이용한 이트륨, 가돌리늄 바나데이트계 형광체는 254 nm 여기 조건에서 우수한 휘도 특성과 색순도 특성을 나타내고, 최근에는 LED용 형광체로서 적합한 장파장 여기조건에서의 후보 물질들로 연구 되고 있다. 대표적으로 Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : Eu, Ca<sub>3</sub>Sr<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> : Eu 등은 250 ~ 350 nm에서 효율적인 흡수밴드가 존재하고, 최종적으로 유로퓸 활성원소에 의해서 적색 발광을 나타낸다고 알려져 있다. 하지만, 유로퓸 발광원소와 모체 화합물을 구성하는 갈슘, 스트론튬 이온원소들과의 이온반경(ionic radius) 및 전하(charge) 불균형에 따른 발광 효율의 개선이 요구되고 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0005] 본 발명은 250 nm 이상의 장파장 자외선 영역에서 높은 발광 효율을 나타내는 바나데이트계 적색 형광체로, 상기 형광체에 함유되는 알칼리금속에 의해 발광 효율이 유로퓸 함량에 따른 발광 특성 비교 시 10 ~ 40 % 정도의 범위로 개선되어 자외선 여기 발광 다이오드를 여기 에너지원으로 사용 시 유용한 바나데이트계 적색형광체를 제시하고자 한다.

**과제 해결수단**

[0006] 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 바나데이트계 적색형광체에 그 특징이 있다.

**화학식 1**

[0007] Ca<sub>3</sub>Sr<sub>x</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> : Eu<sub>y</sub>, A<sub>z</sub>

[0008] 상기 화학식 1에서, 0 < x < 3, 0 < y ≤ 1 이고, 0 < z ≤ 1 이며, A는 알칼리금속이다.

[0009] 또한, 본 발명은 갈슘, 스트론튬, 알칼리금속, 바나듐 및 유로퓸 원소의 몰비가 다음 화학식 1에 나타낸 범위가 되도록 갈슘 전구체, 스트론튬 전구체, 알칼리금속의 전구체, 바나듐 전구체 및 유로퓸 전구체를 혼합하는 1 단계 ; 상기 전구체 혼합물을 100 ~ 150 °C 범위에서 건조시키는 2 단계 ; 및 상기 건조된 혼합물을 900 ~ 1200

℃에서 열처리하는 3 단계를 포함하여 이루어진 바나데이트계 적색형광체의 제조방법에 또 다른 특징이 있다.

[0010] 또한 본 발명은 상기 바나데이트계 적색형광체를 소재로 사용하여 제조된 발광소자에 또 다른 특징이 있다.

**효과**

[0011] 본 발명은 250 ~ 400 nm 범위의 장파장 자외선 영역에서 높은 흡수 피크를 나타내는 바나데이트계 형광체의 첨가이온에 의한 발광효율의 증대로 인해, 자외선 여기 발광 다이오드(UV-LED)용 형광체의 적용이 기대된다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0012] 본 발명은 250 nm 이상의 장파장 자외선 영역에서 개선된 발광 효율을 나타내는 상기 화학식 1로 나타내는 바나데이트계 적색형광체에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 형광체는 칼슘, 스트론튬, 바나듐 등의 모체 성분 및 유로퓸의 활성 성분이 일정비로 함유되어 이루어진다. 이때, 화학식 1에서  $0 < x < 3$ 이고,  $0 < y \leq 1$ , 바람직하기로는  $0.01 \leq y \leq 1$ , 보다 바람직하기로는  $0.1 \leq y \leq 0.5$  범위로 사용한다. 상기 y가 1을 초과하는 경우에는 다량의 활성체에 의한 결정구조의 뒤틀림이 발생하며, 특히 0.5를 초과하면 농도 소광 현상에 따른 부분적인 발광강도의 저하 등의 문제가 발생하므로, 적어도 0.01 이상을 사용하여 활성체로서의 기능 발휘가 가능하도록 하는 것이 좋다. 또한,  $0 < z \leq 1$ , 바람직하기로는  $0.01 < z \leq 1$ , 보다 바람직하기로는  $0.1 < z \leq 0.6$  범위를 유지하는 바, 상기 z가 특히 0.01 미만이면 전하보상에 의한 효과가 낮아지고, 1을 초과하는 경우에는 활성체의 농도 소광에 따른 발광강도의 저하로 인해 전하보상 효과 또한 낮아지므로 상기의 범위를 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] 이러한 알칼리 금속은 종래의 용제로 사용했을 경우와 달리 본 발명과 같이 모체에 전하균형으로 치환하였을 경우, 전하보상의 역할을 수행하여 장파장 영역에서의 발광효율을 월등히 향상시키게 한다. 상기 종래의 용제 역할과 본 발명의 전하보상을 위한 역할은 모체에 대한 알칼리 금속의 치환 여부에 따라 달라지게 된다. 이는 제조되는 형광체를 기준으로 알칼리 금속의 사용량을 제어하게 되므로, 제조되는 형광체의 중량%를 기준으로 사용량을 제어하는 용제와 달리 전하균형으로 치환되는 경우의 사용량은 활성체의 몰농도와 같은 양을 사용하므로 큰 차이를 보인다.

[0014] 즉, 본 발명은 전체 형광체의 전하균형을 위하여 알칼리 금속을 사용하는 것으로 단순히 종래의 용제 역할만을 수행하는 것과는 알칼리 금속의 사용목적이 전혀 다르며, 이들의 효과 또한 전혀 다르게 된다. 또한 용제의 경우 적용되는 시스템이 보편적인데 반해, 본 발명에서의 전하균형에 의한 발광특성 향상의 시스템 적용은 극히 제한적이다.

[0015] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 바나데이트계 적색형광체를 제조하는 방법을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0016] 칼슘 전구체, 스트론튬 전구체, 바나듐 전구체, 알칼리 금속의 전구체 및 유로퓸 전구체를 상기 화학식 1에 나타난 범위로 칭량하여 혼합물을 제조한다.

[0017] 상기 칼슘 전구체, 스트론튬 전구체, 바나듐 전구체, 알칼리 금속의 전구체 및 유로퓸 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 각각의 질산염, 초산염, 염화물, 산화물 및 탄산염 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하기로는 칼슘 전구체는 탄산칼슘, 스트론튬 전구체는 탄산스트론튬, 바나듐 전구체는 산화바나듐 및 유로퓸 전구체는 산화유로퓸 등을 사용할 수 있다. 이때, 알칼리 금속은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 바람직하기로는 나트륨, 칼륨 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 이들 알칼리 금속은 각각 전구체로 사용하는 경우, 나트륨 전구체는 탄산나트륨, 칼륨 전구체는 탄산칼륨을 사용하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 전구체들의 혼합물은 보다 효과적인 혼합을 위하여 아세톤, 알콜 및 물 중에서 선택된 용매를 사용하고 볼 밀링(ball milling) 또는 마노 유탄과 같은 혼합기를 이용하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합한다. 상기 용매는 전구체 혼합물에 대하여 100 ~ 500 중량% 범위로 사용하는 바, 상기 사용량이 100 중량% 미만이면 슬러리상의 전구체 혼합물 형성이 어렵고, 500 중량%를 초과하는 경우에는 과도한 용매의 사용으로 인하여 다음의 용매 제거 공정이 용이하게 수행되지 못하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

- [0019] 다음으로, 상기 혼합물을 100 ~ 150 °C, 바람직하기로는 120 ~ 130 °C에서 1 ~ 24 시간 동안 건조시킨다. 상기 건조는 전구체의 슬러리 상을 형성하기 위해 사용된 용매를 제거하기 위하여 수행되는 바, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 방법을 사용하여 수행되며, 본 발명에서는 건조오븐을 이용한다. 상기 건조온도가 100 °C 미만이면 사용된 용매의 완전한 제거가 어려우며 150 °C를 초과하는 경우에는 사용된 용매의 비점 이상의 온도 범위에서는 용매의 끓는 현상으로 샘플 손실의 우려가 있어 작업상 용이하지 못한 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0020] 다음으로, 상기 건조된 혼합물을 900 ~ 1200 °C, 바람직하기로는 1000 ~ 1100 °C에서 10 시간 이하, 바람직하게는 3 내지 10 시간 동안 열처리한다. 상기 열처리는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명에서는 고순도 알루미늄 보트에 넣고 전기로를 사용하여 수행한다. 상기 소성온도가 900 °C 미만이면 유로퓸 활성화제와 스트론튬 원소의 치환이 완전하게 이루어지지 못하고, 1200 °C를 초과하는 경우에는 형광체 입자들 간에 응집이 일어나므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0021] 다음으로 상기 열처리된 형광체를 분쇄 등의 후처리 공정을 수행하는 바, 상기 분쇄는 목적으로 하는 입자의 크기에 따라 다양한 크기로 분쇄한다. 상기 분쇄는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 수행되며, 구체적으로 유발, 볼 밀 등을 사용할 수 있다.
- [0022] 이들 형광체 분말에 대하여 빛 발광특성(Photoluminescence, PL)을 측정한 결과, 250 ~ 400 nm 범위의 장파장 자외선 영역에서 높은 흡수 피크 특히, 329 nm 여기 하에서 450 ~ 750 nm 영역 사이에서 강한 발광 스펙트럼을 나타내고, 발광 강도가 매우 우수한 상기 화학식 1로 표시되는 적색 형광체가 수득된다.
- [0023] 이와 같이 본 발명에서 제조한 바나데이트계 적색 형광체는 자외선 영역 하에서 휘도가 우수한 적색 발광을 하므로, 상대적으로 효율 특성 및 합성방법에 제약을 나타내는 종래의 황화물계 적색 형광체보다 우수한 고효율 적색 형광물질로 적용 가능하다.
- [0024] 이하, 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명이 다음의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0025]
- [0026] **실시예 1 ~ 10 :  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$  형광체**
- [0027] 칼슘, 스트론튬, 나트륨, 바나듐 및 유로퓸 원소의 몰비가 3 : x : 4 : y : z 의 혼합비가 되도록 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산나트륨, 산화바나듐 및 산화유로퓸을 상기 비율로 칭량하고, 여기에 아세톤을 200 중량% 첨가한 후, 마노 유발을 사용하여 충분히 고르게 혼합함으로써 혼합시료를 제조하였다. 상기 제조된 혼합 시료를 오븐을 사용하여 120 °C에서 1 시간 동안 건조하였다. 상기에서 얻어진 혼합물을 고 순도 알루미늄 보트에 넣고 전기로를 사용하여 6 시간 동안 대기 하에서 1000, 1100 °C의 온도로 열처리한 후, 충분히 분쇄 처리하여 조성이  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ 인 적색형광체를 제조하였다.
- [0028] 상기 실시예 10의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{1.4}\text{Na}_{0.8}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.8}$  조성이 250 ~ 350 nm 영역의 여기조건에서 발광특성이 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. 상기 실시예 10에서 제조된  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{1.4}\text{Na}_{0.8}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.8}$  형광체의 X-선 회절 분석방법을 이용한 상분석 결과는 도 4에 나타내었으며, 이의 결과로부터 삼방정계(Rhombohedral) 결정구조를 가지는 단일상임을 확인할 수 있었다.
- [0029]
- [0030] **실시예 11 ~ 20 :  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$  형광체**
- [0031] 칼슘, 스트론튬, 칼륨, 바나듐 및 유로퓸 원소의 몰비가 3 : x : 4 : y : z 의 혼합비가 되도록 탄산칼슘, 탄산스트론튬, 탄산칼륨, 산화바나듐 및 산화유로퓸을 상기 비율로 칭량하고, 여기에 아세톤을 200 중량% 첨가한 후, 마노 유발을 사용하여 충분히 고르게 혼합함으로써 혼합시료를 제조하였다. 상기 제조된 혼합 시료를 오븐을 사용하여 120 °C에서 1 시간 동안 건조하였다. 상기에서 얻어진 혼합물을 고 순도 알루미늄 보트에 넣고 전기로를 사용하여 6 시간 동안 대기 하에서 1000, 1100 °C의 온도로 열처리한 후, 충분히 분쇄 처리하여 조성이  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ 인 적색형광체를 제조하였다.

[0032]

[0033] **비교예 1**

[0034]  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{2.7}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.2}$  형광체

[0035] **실험예**

[0036] 상기 실시예 1 ~ 20 에서 제조된 형광체를 200 ~ 425 nm 범위의 파장 영역에서 흡수스펙트럼을 관찰하였으며, 각 형광체들의 329 nm 자외선을 여기 에너지원으로 하였을 때의 상대휘도를 다음 표 1에 나타내었다. 이때, 상대 휘도는 618 nm에서의 값으로 329 nm 파장의 빛을 여기원으로 하였을 경우를 나타낸 것으로, 이는 비교예 1의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{2.7}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.2}$  형광체를 329 nm 자외선 여기조건에서 측정된 발광강도를 비교기준으로 하여 나타낸 것이다.

**표 1**

구 분	$\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ (1000 °C)				구 분	$\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ (1100 °C)			
	x	y	z	상대 휘도		x	y	z	상대 휘도
				329 nm 여기 (CIE X, CIE Y)					329 nm 여기 (CIE X, CIE Y)
실시예 1	2.6	0.2	0.2	1.08 (0.663, 0.332)	실시예 6	2.6	0.2	0.2	1.27 (0.662, 0.331)
실시예 2	2.2	0.4	0.4	1.91 (0.664, 0.330)	실시예 7	2.2	0.4	0.4	2.00 (0.665, 0.330)
실시예 3	2.0	0.5	0.5	2.00 (0.666, 0.328)	실시예 8	2.0	0.5	0.5	2.27 (0.666, 0.328)
실시예 4	1.8	0.6	0.6	2.25 (0.667, 0.327)	실시예 9	1.8	0.6	0.6	2.45 (0.667, 0.327)
실시예 5	1.4	0.8	0.8	2.25 (0.668, 0.326)	실시예 10	1.4	0.8	0.8	2.63 (0.669, 0.326)
구 분	$\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ (1000 °C)				구 분	$\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ (1100 °C)			
	x	y	z	상대 휘도		x	y	z	상대 휘도
				329 nm 여기 (CIE X, CIE Y)					329 nm 여기 (CIE X, CIE Y)
실시예 11	2.6	0.2	0.2	1.16 (0.662, 0.332)	실시예 16	2.6	0.2	0.2	0.90 (0.664, 0.332)
실시예 12	2.2	0.4	0.4	1.83 (0.664, 0.330)	실시예 17	2.2	0.4	0.4	2.09 (0.664, 0.330)
실시예 13	2.0	0.5	0.5	2.08 (0.665, 0.329)	실시예 18	2.0	0.5	0.5	2.18 (0.665, 0.329)
실시예 14	1.8	0.6	0.6	2.16 (0.667, 0.327)	실시예 19	1.8	0.6	0.6	2.36 (0.666, 0.328)
실시예 15	1.4	0.8	0.8	2.16 (0.668, 0.327)	실시예 20	1.4	0.8	0.8	2.45 (0.665, 0.328)
비교예 1	$\text{Ca}_3\text{Sr}_{2.7}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.2}$								1.00 (0.663, 0.331)

[0037]

[0038] 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따라 실시예 1 ~ 20에서 제조된 바나데이트계 적색 형광체는 실시예 1을 기준으로 유로퓸의 고용도와 열처리 온도가 높을수록, 발광강도는 계속 증가하는 경향을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었으며, 휘도 포화 현상 및 공정 제조 단가를 고려하면 유로퓸의 농도가 0.5 ~ 0.8 범위를 유지하는 것이 이상적인 것으로 확인된다.

[0039] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 실시예 4, 14 및  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{2.1}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.6}$ 와의 여기스펙트럼을 나타낸 것으로, Na와

K가 전하균형으로 각각 치환되었을 경우 흡수 특성이 좋아지는 것을 알 수 있다.

[0040] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 5의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ 과 실시예 11 ~ 15의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ 를 1000 °C에서 열처리 하여, 329 nm의 자외선 조사 시 유로퓸 활성화제의 함량 변화에 따른 제조된 적색형광체의 발광스펙트럼과, 비교예  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{3-1.5x}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_x$  형광체의 휘도를 비교하여 나타낸 것으로 알칼리 금속을 함유한 실시예가 비교예에 비해 휘도가 우수하며, 특히 함유되는 알칼리 금속의 양이 증가하는 경우 Na가 K에 비해 보다 우수한 휘도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0041] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 6 ~ 10의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ 과 실시예 16 ~ 20의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ 을 1100 °C에서 열처리하여, 329 nm의 자외선 조사 시 유로퓸 활성화제의 함량 변화에 따른 제조된 적색형광체의 발광스펙트럼과, 비교예  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{3-1.5x}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_x$  형광체의 휘도를 비교하여 나타낸 것으로 알칼리 금속을 함유한 실시예가 비교예에 비해 휘도가 우수하며, 특히 함유되는 알칼리 금속의 양이 증가하는 경우 Na가 K에 비해 보다 우수한 휘도를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

[0042] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 10에서 제조된  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{1.4}\text{Na}_{0.8}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.8}$  형광체의 X-선 회절 분석방법을 이용한 상 분석 결과를 나타낸 것으로 결정구조의 뒤틀림 없이 나트륨이 기존의 모체에 전하균형적으로 치환이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

[0043] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 실시예 4, 14와  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{2.1}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.6}$ 와의 여기스펙트럼을 나타낸 것이다.

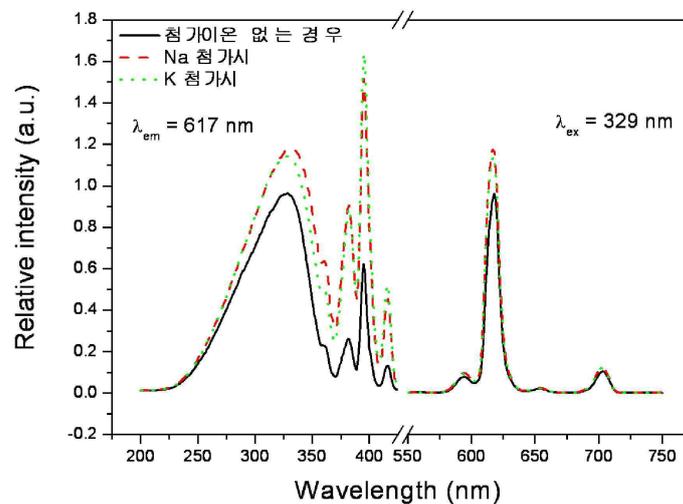
[0044] 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 ~ 5의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ 과 실시예 11 ~ 15의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ 를 1000 °C에서 열처리 하여, 329 nm의 자외선 조사시 유로퓸 활성화제의 함량 변화에 따른 제조된 적색형광체의 발광스펙트럼과, 비교예  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{3-1.5x}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_x$  형광체의 휘도를 비교하여 나타낸 것이다.

[0045] 도 3은 본 발명에 따른 실시예 6 ~ 10의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{Na}_z$ 과 실시예 16 ~ 20의  $\text{Ca}_3\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_y, \text{K}_z$ 를 1100 °C에서 열처리 하여, 329 nm의 자외선 조사 시 유로퓸 활성화제의 함량 변화에 따른 제조된 적색형광체의 발광스펙트럼과, 비교예  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{3-1.5x}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_x$  형광체의 휘도를 비교하여 나타낸 것이다.

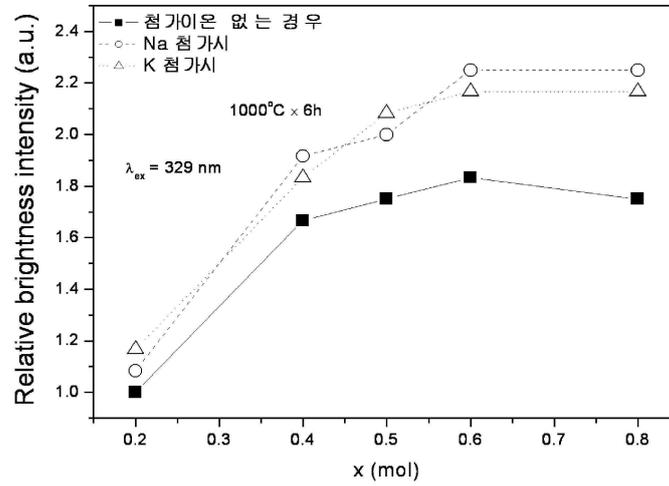
[0046] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 10에서 제조된  $\text{Ca}_3\text{Sr}_{1.4}\text{Na}_{0.8}(\text{VO}_4)_4 : \text{Eu}_{0.8}$  형광체의 X-선 회절 분석방법을 이용한 상분석 결과를 나타낸 것이다.

**도면**

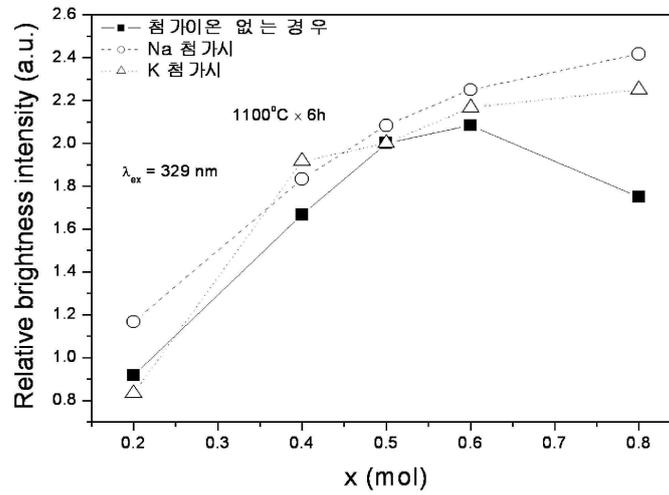
**도면1**



도면2



도면3



도면4

