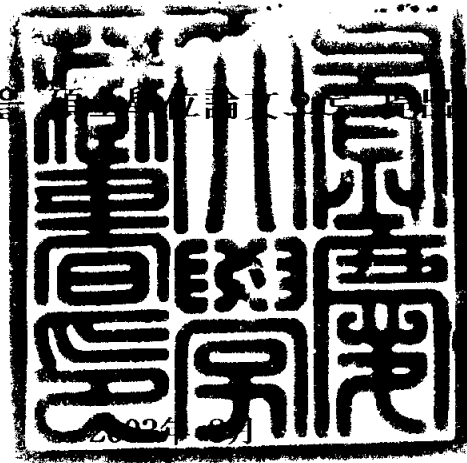


工學碩士學位論文

조합화학 기법을 이용한 PDP용
무기형광체의 합성 및 발광특성

指導教授 孫世模

이 論文을 第 二 學位論文으로 提出함



釜慶大學校 大學院

印刷工學科

申相湜

申相湜의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 6月 26日

主 審 工學博士 金 星 彬



委 員 工學博士 具 哲 會



委 員 工學博士 孫 世 模



목 차

목 차	i
List of figures	iii
List of tables	iv
Abstract	v
1. 서 론	1
2. 이 론	4
2-1 PDP용 무기 형광체	4
2-1-1 Red 형광체	6
2-1-2 Green 형광체	7
2-1-3 Blue 형광체	8
2-2 무기 형광체 합성법	11
2-2-1 액상법	11
2-2-2 기상법	11
2-2-3 조합화학 기법	13
3. 실험	15
3-1 시료의 준비	15
3-2 시료의 합성	17
3-2-1 혼합(Ball mill)	19
3-2-2 소성(Calcining)	19

3-2-3 분쇄(Grinding)	20
3-3 시료 측정	22
3-3-1 시료의 결정성	22
3-3-2 시료의 분광 특성	22
4. 결과 및 고찰	23
4-1 형광체 소성온도의 특성	23
4-2 형광체의 분광특성 및 결정성	25
4-2-1 Red 형광체의 발광특성 및 결정성	25
4-2-2 Green 형광체의 발광특성 및 결정성	28
4-2-3 Blue 형광체의 발광특성 및 결정성	31
5. 결 론	34
참고 문헌	36

List of figures

Fig. 1 Principle of emission by fluorescent compound.	5
Fig. 2 Schematic flow chart of experimental procedure.	16
Fig. 3 Apparatus of attrition ball mill.	21
Fig. 4 XRD pattern according to calining temperature (blue).	24
Fig. 5 Emission spectra of fluorescent red at 320nm excitation.	26
Fig. 6 XRD pattern of fluorescent red.	27
Fig. 7 Emission spectra of fluorescent green at 320nm excitation.	29
Fig. 8 XRD pattern of fluorescent green.	30
Fig. 9 Emission spectra of fluorescent blue at 320nm excitation.	32
Fig. 10 XRD pattern of fluorescent blue.	33

List of tables

Table 1. Formulation of fluorescent red compound.	17
Table 2. Formulation of fluorescent green compound.	18
Table 3. Formulation of fluorescent blue compound.	18

Synthesis and Photoluminescent Property of Inorganic fluorescent for PDP by Combinatorial Chemistry Method

Sang-Sik Shin

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate school, Pukyong National University

Abstract

In this paper, high luminescent red, green and blue phosphors were synthesized by combinatorial chemistry with bodies and activators, which are $(Y_2O_3:Eu^{2+} Gd^{2+})B_2O_3$ and $Y_2O_3 : Eu_2O_3 : Gd_2O_3$ for red, $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+} Mn^{2+}$ and $Eu_2O_3 : Mn_2O_3$ for green, $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+} Ce^{2+}$ and $CeO_2 : Eu_2O_3$ for blue respectively. In order to investigate crystalline property of phosphorous body according to calcination temperature, $BaMg_2Al_{12}O_{19}$ (blue phosphor) were calcinated at 1200, 1250, 1300 and 1400°C respectively, studied by XRD. At result of XRD patterns, fluorescent phosphors synthesized at above 1300°C are higher crystalline. The red phosphor only composed of the rare-earth elements as body and activator exhibits stronger intensity than that used Al_2O_3 as body and Y_2O_3 as activator. Green phosphors synthesized with MnO or Mn_2O_3 as activator, show the different crystallization, spectrum intensity of them with Mn_2O_3 is higher. Being added with $BaCO_3$ and $CeO_2 : Eu_2O_3$ as activator, in the synthesis of blue phosphors, the crystallization and spectrum intensity of them are higher. Especially, blue phosphor added with CeO_2 exhibits higher spectrum intensity and strong XRD peak.

1. 서 론

정보화시대에서 정보의 기록, 저장, 표시등을 인간과 각종 장치를 연결하는 가교적인 역할을 담당하는 것이 display이다. 종래의 display는 흑백CRT를 필두로 하여 1980년대부터는 color CRT (cathode ray tubes)가 주종을 이루었으며 1990년도에 이르러서는 color평판 패널형 display가 실용화에 이르렀다. 특히 color LCD(liquid crystal display)는 현재 성숙단계에 이르렀다.

최근 color LCD와 더불어 PDP(plasma display panel), OLED(organic electro-luminescence display)도 실용화 단계에 이르렀으며 특히 3종류 display 가운데 고화질 TV의 시대를 맞이하여 대형 벽걸이 TV를 실현화하는 display 소자로서 PDP가 주목받고 있다.¹⁾ PDP는 CRT에서 구현할 수 없는 대형 display화가 가능하다는 장점뿐만 아니라 full color와 고 해상도 구현이 용이한 display이다.

PDP의 구동원리는 두 개의 좁은 평판 유리관 사이에 Ne이나 Xe 등의 불활성 가스를 봉입하고 유리면에 부착된 투명 전극을 이용하여 고전압을 인가하면 플라스마 상태에서 방출되는 147nm와 173nm 진공 자외선이 유리벽면에 코팅된 형광체를 여기시켜 발광이 이루어지도록 한 것이다. 이러한 PDP용 형광체는 full color display 제작을 위한 필수 재료로 우수한 패널 제작을 위해 고효율, 고색순도, 고휘도 및 긴 수명을 갖는 형광체 개발은 필수적이다. PDP용 형광체 합성법으로는 액상법, 기상법, 조합화학법이 있으며 무기 형광체 보다 고효율, 고휘도의 PDP용 형광체

의 합성에 조합화학의 기법을 도입하여 여러 연구가 이루어지고 있다.^{2, 3)}

조합화학 기법은 단시간에 많은 수의 물질을 합성 및 검색할 수 있는 방법으로서 초기에 의약산업에서 신약 개발을 위해 많은 수의 유기 화합물의 합성 및 검색에 이용되어져 왔으며, 근래에는 초전도체와 같은 무기 물질의 합성 및 형광체 합성에도 적용하여 많은 연구가 진행중이다.^{4, 6)} 그러나 조합화학기법을 형광체 합성에 그대로 적용하기에는 형광체 합성시 소량의 시료밖에 합성할 수 없으며 합성된 시료는 분광특성 이외에 결정성 및 입자 형태 관찰 등 형광 메커니즘의 규명에 관련된 분석을 세부적으로 수행할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 단시간에 물질 검색을 할 수는 있지만, 각각의 물질에 따라서 다시 고상법으로 합성해야 하는 번거로움이 있다. 한편 PDP용 형광체의 기초 연구 일환으로서 조합화학기법을 이용하는 이유는 형광체의 모체에 여러 종류의 활성제를 동시에 도핑하여 여러 가지 결과를 동시에 얻을 수 있기 때문이며 현재 많은 연구가 이루어지고 있다.^{7, 8)}

PDP형광체의 조건으로서는 고효율, 고색순도, 고휘도 및 긴 수명을 가져야 하며 이러한 조건을 만족시키기 위해서 고른 입도 분포와 구형에 가까운 형상을 가져야한다. 또한 진공자외선이 형광체 내부로 침입할 수 있는 깊이는 수십에서 수백 나노미터에 불과하기 때문에 형광체 표면 특성이 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 그러므로 형광체의 모체를 개발할 때 이러한 요소를 고려하여야 한다. 현재 PDP용 형광체는 적색으로 $(Y, Eu)BO_3$, 녹색으로 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, 청색으로 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 등이 사용되고 있으나 이들 형광체는 PDP에서 요구되어지는 물성들을 완전히 만족시키지 못하고 있다.^{9, 12)}

따라서 본 논문에서는 PDP용 형광체 개발의 일환으로 형광체 합성 방법중의 하나인 조합화학기법을 이용하여 적색($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}\text{Gd}^{2+}$), 녹색($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}\text{Mn}^{2+}$), 청색($\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}\text{Ce}^{2+}$) 무기 형광체를 합성하여 각각의 분광특성과 XRD(X-ray diffraction)를 통한 구조 분석을 하였으며 PDP 형광체로서의 가능성에 대하여 검토하였다.

2. 이 론

2-1 PDP용 무기 형광체

형광체란, 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 자체 물질이 가지는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지로 전환시킨다.

무기 형광체의 일반적인 원리를 Fig. 1에 나타내었으며 그 과정은 다음과 같다.

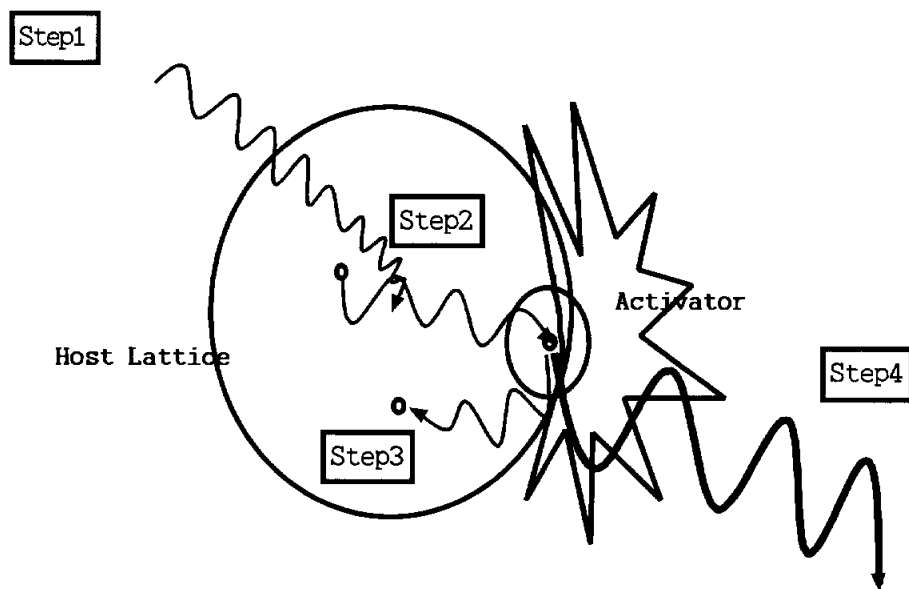
- ① 흡수-host lattice의 에너지 흡수
- ② 여기-activator에 의한 여기
- ③ 완화(자체 국소화) - 여기자의 완화
- ④ 발광 - 발광 후 바닥 상태로 되돌아감

무기 형광체는 크게 모체와 활성제로 이루어져 있다.

활성제는 첨가된 양이온의 전이금속으로 이루어져 있으며, 모체에 미량 첨가되어 실제 발광하는 발광 센터 역할을 담당하며 모체는 진공자외선의 흡수 특성을 좌우한다. PDP용 형광체는 플라스마 상태에서 방출되는 진공자외선을 이용하여 형광체를 여기 발광시키므로 주변 조건인 가스의 종류와 구동 전압의 조건에 따라 발광효율이 달라진다.

PDP용 형광체는 Ne과 Xe의 패닝 가스 방전시 발생하는 147nm와 173nm 파장을 효율적으로 흡수하여 각각의 고유한 가시광선을 방출시키기 때문에 이 진공자외선 영역에서 강한 흡수가 일어나는 형광체를 선택

하는 것이 중요하며 또한 PDP 패널을 작동시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 대한 고 내열성 무기형광체가 요구되어진다.



- Step1 : Absorption - Energy absorption of Host Lattice
- Step2 : Excitation - Excitation by activator
- Step3 : Relaxation (Self-delocalization) - Relaxation of exciton
- Step4 : Emission - Return to the ground state after emitting

Fig. 1 Principle of emission by fluorescent compound.

2-1-1 Red 형광체

PDP용 적색 형광물질로 널리 사용되는 재료는 (Y,Eu)BO₃이며 (Y,Eu)BO₃형광체는 진공 자외선 하에서 발광 휘도가 우수하다.

그러나 모체에 boron이 함유되어 있으므로 형광체 합성 및 가공 시에 몇 가지 어려움이 있다.

Boron 화합물로는 B₂O₃가 주로 사용되는데 B₂O₃는 융점(300~700℃)이 낮아 Y₂O₃(2,435℃), Eu₂O₃(2,050℃)등과의 고온 소성 합성시 장애 요인으로 작용한다. 그 예로서 액상법이나 기상법에 의해 구형의 형태를 가지는 전구체 분말을 합성하더라도 분말의 결정성을 높이고 도핑 물질의 활성화를 위한 고온의 열처리 과정에서 boron의 낮은 융점 때문에 구형의 형태가 깨어지고 불규칙한 형태의 분말들이 얻어지며, 서로간의 응집도 많이 일어나는 것이 그 예이며 최근까지 구형의 borate계 형광물질 합성에 대한 보고의 예는 거의 없으며 적색형광체의 고휘도 발현을 위하여서는 현재까지의 연구 결과로는 B₂O₃의 첨가가 필수적이다.¹³⁾

따라서 본 연구에서는 상기의 예를 기초로 하여 Y₂O₃:Eu, Gd²⁺을 모체로하고 B₂O₃를 flux로 하여 시험하였다.

2-1-2 Green 형광체

녹색 형광물질로 가장 많이 사용되고 있는 재료로는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 으로 진공 자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면 잔광시간이 길고 방전 전압이 높은 것이 단점으로 지적되고 있다.

이러한 기존 형광물질의 문제점 해결을 위해 $\text{YBO}_3\text{:Tb}$, $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{:Mn}$ 등이 일부 사용되고 있다. $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 형광체에 있어서의 잔광시간을 줄이기 위한 방법으로 활성제인 Mn의 도핑량을 증가시키거나 제2의 도핑 물질을 소량 첨가하는 두 가지 방법이 있다.

본 논문에서 실험한 활성제인 Mn의 도핑량을 증가시켜 잔광시간을 줄이는 방법은 발광 강도 저하가 수반되는 문제점이 있으므로 인하여 Mn의 농도를 8~12mol% 범위 내에서 조절하여 시험하였다.

제2의 Ba^{2+} , Gd^{2+} 및 $\text{Al}^{3+}/\text{Li}^+$ 등의 도핑제 첨가에 의한 방법은 이들 소량의 도핑제에 의한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 형광물질의 잔광 시간이 1~3msec 정도 줄어드나 발광 휘도는 10~20% 감소하는 것으로 보고되어져 있다.^{14, 15)}

2-1-3 Blue 형광체

PDP용 형광체 중 가장 문제가 되고 있는 형광체는 청색이며 일반적으로 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{+2}$ (BAM)의 조성물이 사용되고 있지만 휘도 개선과 내열성, 수명 특성 개선이 요구된다. 청색 형광물질은 발광체로서 중요하게 작용하는 Eu가 +2가로 존재하기 때문에 환원 분위기 하에서 합성되어진다.

즉, 일반적으로 Eu는 +3가로 존재하기 때문에 합성 시에 환원 분위기를 조성해 줌으로써 Eu를 +2가로 만들어 줄 수 있다. 따라서 PDP의 제조 과정에서 고온의 열이 가해지는 공정 후에 청색 형광물질의 내열성에 의한 휘도 감소의 원인으로 작용하고 있다. PDP 제조 공정 상에서 청색 형광물질의 내열성에 가장 큰 영향을 미치는 공정은 다음과 같다.

- ① 스크린 인쇄법에 의한 격벽 내부에 형광체 층을 형성하고 유기 바인더를 날려보내는 열처리 공정.
- ② 전면 판과 배면 판을 조립하여 기밀성을 유지하게 하는 공정인 봉착공정.
- ③ 패널 내부 구조물에 흡착되어져 있는 불순 가스를 제거-고온 진공 배기 공정.
- ④ 상하판 유리를 합착 후 패널의 방전 특성을 안정화 시켜 저전압 구동.
- ⑤ 오염물질 제거를 위해 실시하는 again 공정 등등

상기 열거한 내열성 문제 이외에 오랜 시간동안 진공 자외선 아래 노출되면 청색 발광 형광체 표면이 손상되어 발광세기가 줄어드는 것으로 보고되어져 있다.¹⁶⁾

청색 형광물질의 내열성 문제를 해결하기 위해서는 형광체 자체 특성을 개선하려는 노력과 이러한 제조 공정을 변화시키려는 두 가지 방향으로 이루어지고 있다.

제조 공정 변화로 낮은 온도에서 분해되는 바인더 조성의 개발과 바인더 분해시의 분위기 조절, 저온 패넌 봉착 공정의 개발, 잉크젯과 같은 새로운 형광체 도포 공정의 개발 등이 있다. 특히 잉크젯에 의한 형광체 도포 공정 개발은 고온에서 분해되는 바인더 대신 보다 낮은 온도에서 분해가 이루어지는 바인더의 사용이 가능하기 때문에 형광물질의 내열성 문제를 해결할 수 있을 뿐 아니라, 차세대 고화질 PDP 개발에 있어서도 대응이 가능한 기술로 인식되어 최근에 많이 연구 개발되어지고 있다.¹⁷⁾

그러나 이러한 잉크젯방식에 의한 형광체 도포 공정 개발에 있어서는 구형의 형상과 보다 미세한 형광체 분말이 요구되어지기 때문에 기존에 개발되어진 형광물질의 적용이 어렵다. 따라서 최근에 기상법, 액상법 및 조합화합법과 같이 형광체 분말을 대량생산 공정 개발 연구가 국, 내외적으로 활발하다.

청색 형광물질 자체의 고 내열성화에 대한 연구도 활발하며 그 원인으로는 Eu^{2+} 에서 Eu^{3+} 의 산화, BAM($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)결정 구조의 변화, 수분의 침투 등으로 다양하다. 그 해결 방안으로는 BAM 조성의 최적화 및 결정성의 향상으로 요약되어진다. 내열성 개선 방법으로는 Ba/Al 비의 변화, Eu농도의 변화, Ba 및 Mg의 일부를 Sr 및 Mn등으로의 치환

방법 등이 많이 보고되어졌다.

그러나 근본적 광열화 현상을 해결하기보다는 광열화 현상을 지연시키는 연구가 진행되고 있으며 그 첫번째 연구는 형광강도의 향상으로 광열화에 따른 휘도 감소를 지연시키는 것이다.^{17) 19)}

따라서 본 연구에서는 BAM($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$)를 모체로하고 Ce^{2+} 를 활성제로 사용하여 시료를 제작하고 형광강도의 향상에 대하여 실험하였다.

2-2 무기 형광체 합성법

2-2-1 액상법

액상법은 원료물질들을 고상법 보다 균일하게 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 원하는 결정의 형광체 분말 제조가 가능하며 또한 도핑 물질의 균일한 분산이 가능하고 순수한 결정을 가지는 분말의 제조가 가능하기 때문에 발광 효율이 우수한 형광체의 제조가 가능한 장점을 가지고 있다. 하지만 액상법은 일부 형광체의 경우를 제외하고는 분말의 크기 및 입자 조절이 어려운 단점을 가지고 있다. 액상분말제조 방법으로는 공침법, 다단 침전법, 마이크로에멀전법, 착체중합법, 졸-겔법, 수열합성법 등이 있다.^{21) 31)}

2-2-2 기상법

기상법은 구형 형상의 산화물계, 황화물계 및 질화물계 형광체 분말의 제조가 가능하기 때문에 최근에 평판 display용 형광체 분말의 제조에 많이 연구되어지고 있다. 기상법에는 크게 반응원료의 기화와 응축 공정에 의해 분말을 제조하는 기상 응축법과 용액을 미세한 액적으로 분무시켜 하나의 액적으로 부터 하나의 분말을 제조하는 분무 열분해법이 있다.

기상응축법에는 원료를 기화시키는 에너지원에 따라 gas condensation, laser abration, CVD(Chemical vapor deposition), sputtering등의 다양한 방법이 있다. 기상 응축법에 의해 제조되어지는 분말들은 주로 100nm이하의 미세한 크기를 가지고 또한 크기 분포도 좋기 때문에 나노 형광체 분말의 제조 연구에 용이하다.³²⁾

그러나 기상응축 공정에서는 각각의 원료분말들의 기화 특성이나 응축 특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에 적합하지 않다. 따라서 display에 적용되어지는 형광체 분말들은 대부분이 2성분계 이상의 다성분계를 가지기 때문에 기상응축법에 의해서는 균일한 조성의 형광체 분말의 제조 및 대량 생산이 어렵다.

최근에는 고상법과 액상법을 결합한 새로운 공정도 일본의 도시바에 의해 발표된바 있다. 도시바의 공정에서는 먼저 고상법에 의해 제조되어진 상용품의 황화물계 및 산화물계 형광체 분말들을 기상으로 분산시키고 이를 고온의 플라스마 내부로 통과시켜 용융시키는 방법으로 구형 형상의 형광체 분말을 제조하는 방법이다 이 플라스마 용융법에 의해 제조되어진 구형 형광물질들은 치밀한 형광막을 형성하는데 좋은 특성을 발휘했으며 형광막의 발광 휘도도 30% 정도 좋아졌다는 보고이다.

공정은 불규칙한 형상의 형광체 분말을 구형의 형광체로 전환이 가능하다는 발상 때문에 연구자들의 많은 관심의 대상이었다. ^[33: 34]

그러나 이 방법은 고온의 플라스마를 이용하기 때문에 공정의 scale-up 및 안정성 문제와 복잡한 두 공정을 거치는데 따른 제조 비용상승이라는 단점을 가지고 있다. 분무 열분해법은 제조하고자 하는 형광물질을 구성하는 원료물질들을 증류수나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무용액을 제조하고 이를 액적 발생장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무시켜 고온의 전기로 내부에서 건조, 열분해, 결정화 과정을 거쳐 하나의 액적으로부터 하나의 형광체 분말을 제조하는 기상공정이다. ¹⁶⁾

2-2-3 조합화학 기법

조합화학법은 단 시간에 수백 개의 조성을 검색할 수 있는 합성 방법으로 새로운 조성의 형광물질 탐색에 널리 이용되고 있다.¹⁴⁾

조합화학을 이용한 형광물질 개발에 중요한 것은 다성분계 물질의 조성 탐색에서 구성 물질간의 상 분리 없이 균일한 조성을 얻는 기술과 형광 물질의 빠른 발광특성 분석 기술이다. 다성분계 형광물질의 탐색에 있어서 전구체가 물질들간의 상 분리가 일어나면 소량 들어가는 도핑 물질등의 정교한 탐색에 있어서 원하는 결과를 얻지 못할 수 있다. 이러한 방법으로 조합화학 기법에 액상 분말 제조 기술인 착체 중합법이 적용되고 있다. 조합화학 기법에서는 발광특성 분석만을 단시간에 많은 형광물질들의 발광특성을 정교하게 분석할 수 있다.

Display에서는 일반적으로 고 진공 하에서 형광체가 사용되어지기 때문에 형광물질의 특성분석에서도 고 진공 하에서 이루어져야 한다. 개발되어진 형광물질들의 발광특성을 분석하기 위해서는 고 진공을 얻는데 많은 시간이 소요되기 때문에 시료들을 하나씩 분석하는 것은 조합화학 기법에서는 불가능하여, chamber 내부에서 동시에 수십 개의 시료를 검색할 수 있는 장비의 개발이 필요하다.

실질적으로 조합화학기법은 유기합성 및 신약 개발에 많이 응용되어 왔으며, 최근에 초전도체 및 형광체 합성에도 적용하여 많은 연구가 진행중이며 실제로 유용한 결과를 도출하고 있다. 그리고 아직까지는 형광체의 조성 및 활성제의 양 등에 관한 활발한 연구가 진행되지 않았으며 실험적인 방법으로만 의존하여 새로운 형광체 합성에 쓰여지고 있다.

무기형광체에 도입된 조합화학기법은 체계적인 라이브러리의 도입에

의한 것이 아니고 단순히 합성방법의 측면에서만 조합화학을 따르고 있을 뿐 실제 조합화학의 핵심이라고 할 수 있는 라이브러리 구축이 제외된 소위 준 조합화학(pseudo-combinatorial chemistry) 이라 할 수 있다.²⁾

3. 실험

3-1 시료의 준비

조합화학 기법을 이용한 형광체 합성을 위해 기존의 알루미나 보트 대신 가로 4cm, 세로 8cm, 높이 1cm 크기의 알루미나에 부피가 1ml 정도 크기의 구멍을 뚫은 반응기를 이용하여 PDP용 형광체 red, green, blue를 합성하였으며 Fig. 2에 공정을 나타내었다.

소성 공정은 환원분위기와 산화분위기로 나누어 소성 하였다.

Green 과 blue는 Mn^{2+} 를 도핑한 시료에서 Mn^{3+} 혹은 Mn^{4+} 로 망간이 산화되는 것을 방지하기 위해 환원 분위기 하에서만 소성 하였으며 red 합성은 산화 소성 전에 환원 소성을 더 해줌으로써 반응 물질간의 활성을 극대화 시켜 고효율 및 고휘도의 형광체를 얻을 수 있었다.³⁰⁾

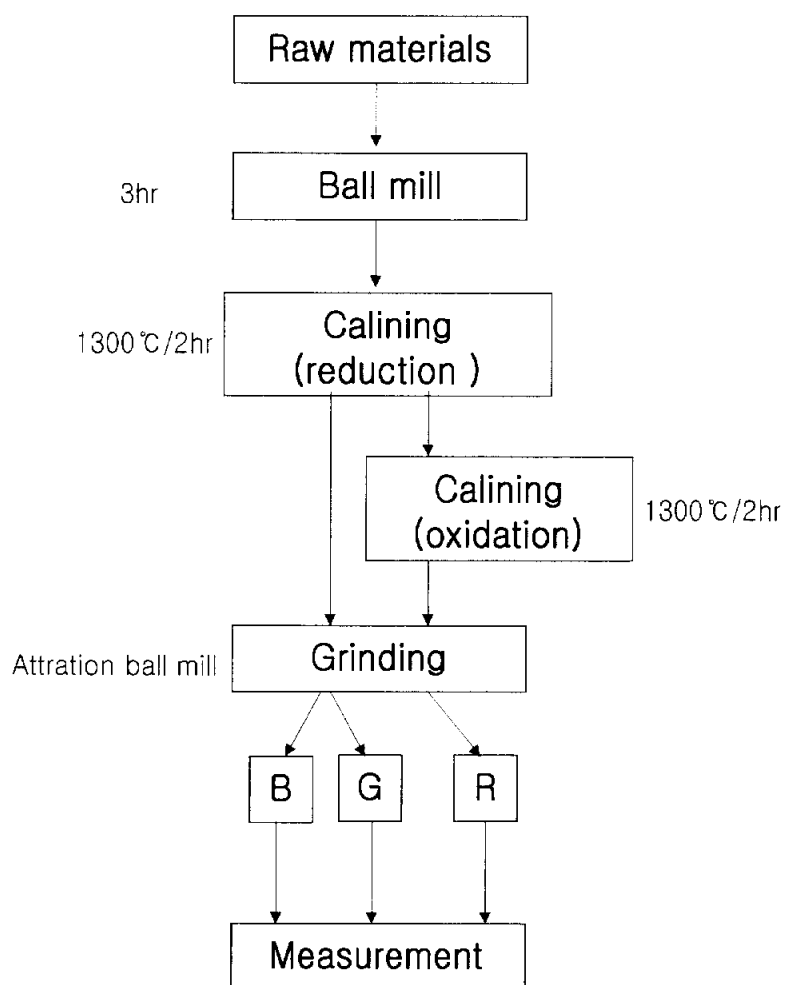


Fig. 2 Schematic flow chart of experimental procedure.

3-2 시료의 합성

본 실험에 사용된 시약은 Sigma Aldrich 사의 특급 및 일급 시약을 더 이상 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, Table 1, 2, 3은 형광체 합성에 사용한 조성물들의 몰수를 변경하여 A, B, C로 조성을 달리하여 red, green, blue 형광체를 제조하였다.

Table 1. Formulation of fluorescent red compound.

Red	Raw Materials (mol)					
	Al_2O_3	Y_2O_3	Eu_2O_3	B_2O_3	V_2O_3	Gd_2O_3
A	×	0.03	0.03	0.0075	×	0.03
B	0.7	0.3	0.02	×	0.25	×
C	0.7	0.3	0.02	0.05	0.25	×

Table 2. Formulation of fluorescent green compound.

Green	Raw Materials (mol)						
	Al₂O₃	BaCO₃	Eu₂O₃	MgO	Mn₂O₃	MnO	CaCO₃
A	1.67	0.18	0.057	0.23	0.043	×	×
B	1.67	0.18	0.057	0.23	×	0.043	×
C	1.43	0.18	0.057	0.23	0.043	×	0.24

Table 3. Formulation of fluorescent blue compound..

Blue	Raw Materials (mol)					
	Al₂O₃	MgO	Eu₂O₃	BaCO₃	BaO	CeO₂
A	1.72	0.23	0.057	×	0.18	×
B	1.67	0.167	0.0167	0.167	×	0.0067
C	1.67	0.167	0.167	0.167	×	×

3-2-1 혼합(Ball mill)

혼합기는 1 ℓ 볼밀(ball-mill)을 사용하여 각 시료의 조성물 양만큼 반응기에 넣고 3mm 지름의 ZrO_2 ball을 투입하여 3시간 동안 혼합하였다.

3-2-2 소성(Calcining)

소성 공정만으로도 열처리 공정은 원료의 입자 상호간에 화학적 반응이 일어난다. 그러므로 열처리 공정을 통하여 합성된 분말은 조성이 비교적 균일하게 된다.

본 실험에서는 혼합된 시료를 알루미나(Al_2O_3) sagger에 일정량을 담아서 전기로(furnace)에 투입하였다. 이때의 전기로 분위기는 $\text{N}_2+\text{H}_2(8:2)$ 혼합된 가스를 1.5 ℓ/min 전기로 내부로 흘려주며 환원성 분위기로 조건을 맞추었다.

전기로의 승온은 4.4℃/min 로 5시간 승온 후 1,300℃에서 2시간동안 반응 후 냉각하였다. Green, blue 형광체는 환원성 분위기 하에서 소성을 하였다.

한편 red의 경우는 환원성 분위기에서 반응된 sagger를 다시 산화 전기로에 옮겨서 분위기는 O_2 가스를 1.5 ℓ/min 주입되는 산화 상태에서 4.4℃/min 로 5시간 승온 후 1,300℃에서 2시간동안 반응 후 냉각하였다. 산화 분위기에서 반응을 한 이유는 Eu^{2+} 는 blue 발광을 하며 Eu^{3+} 는 red 발광을 함으로 활성제의 반응성에 따라서 소성 분위기를 환원성 분위기와 산화 분위기로 실험을 하였다.

Green의 경우 환원성 분위기로 한 이유는 Mn^{3+} 와 Mn^{2+} 와의 비교하면 Mn^{3+} 는 Mn^{2+} 로 환원되면서 활성제의 역할을 하며 Mn^{2+} 는 환원되어 있

으므로 활성제로의 작용을 하지 못하기 때문이다.

Red의 경우 Eu^{3+} 를 Eu^{2+} 로 환원 시 활성제로 blue 발광을 하며 Eu^{2+} 를 Eu^{3+} 를 산화 시 red 발광하기 때문이다.

3-2-3 분쇄(Grinding)

분쇄기로는 아트레이션 볼밀(Attration ball mill, 고려기연, KMC-12)을 사용하여 기계적인 분쇄를 하였으며, Fig 3에 분쇄기의 모형을 나타내었다. 반응물의 경도 및 비중이 높은 관계로 분쇄시 반응물의 오염을 줄이기 위하여 분쇄기계 대부분을 Al_2O_3 재질의 도가니와 ball은 ZrO_2 재질을 사용하여 Al_2O_3 재질의 도가니에 반응물을 투입하여 stirrer motor에 고정된 Al_2O_3 재질의 pin이 회전하면서 ball과 충돌을 이용하여 반응물을 분쇄하였다.

도가니 안에 ZrO_2 재질의 ball(10mm-25개와 5mm-20개)을 각각 넣어 회전 속도 500 rpm/min 으로 1시간 동안 2~5 μm 크기로 분쇄하여 시료를 준비하였다 .

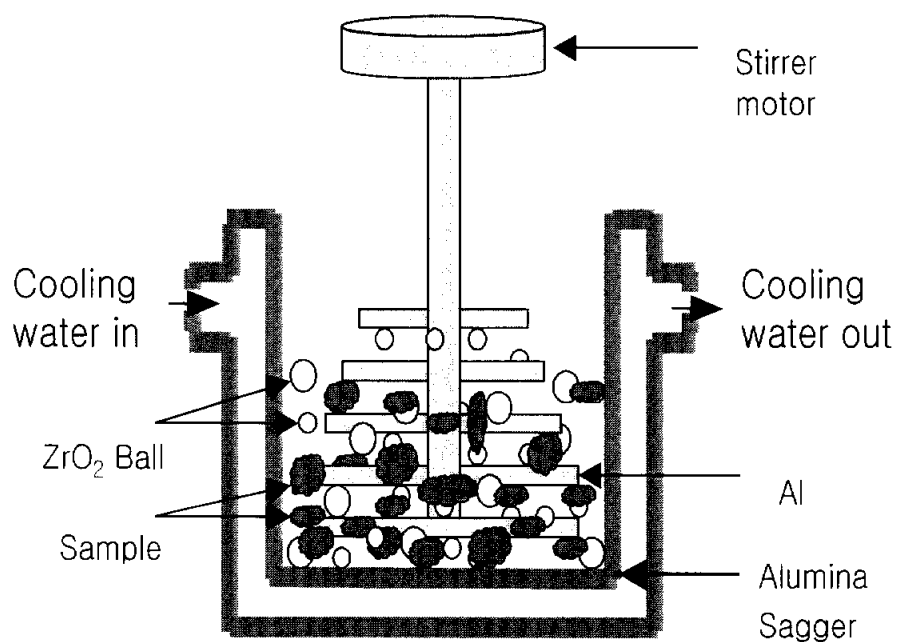


Fig. 3 Apparatus of attrition ball mill.

3-3 시료 측정

3-3-1 시료의 결정성

본 논문에서 합성된 소성 온도별 blue 형광체 결정성 확인 및 각각의 시료들의 결정성 확인은 X선 분말 회절기(XRD: X-ray diffractometer, RIGAKU사 D/Max-2400)를 사용했다.

파장이 1.54Å인 CuK α 를 사용했으며 30KV와 30mA의 조건으로 2θ 범위는 5° ~ 80°의 사이에서 측정하였다.

3-3-2 시료의 분광 특성

각각의 형광체에 대한 발광 특성을 측정하기 위해 형광분광광도계 (Fluorescent spectrophotometer, Hitachi사 F-4500)를 사용하였다.

여기파장은 320nm로 하여 발광 스펙트럼을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1 형광체 소성온도의 특성

Fig.4 에는 blue의 모체인 $\text{BaMgAl}_{12}\text{O}_{19}$ 를 소성온도에 따른 결정성을 확인하기 위하여 소성온도 1,200℃, 1,250℃, 1,300℃, 1,400℃에서 각각 소성한 결과를 나타내었다. 그 결과 1,300℃ 이상의 온도에서 $\text{BaMgAl}_{12}\text{O}_{19}$ 의 피크가 강하게 나타났다.

이러한 결과는 모체의 결정성이 향상되었다는 것을 나타내고 있다. 따라서 본 실험에서는 각각의 형광체에 대한 합성은 1,300℃에서 실험하였다.

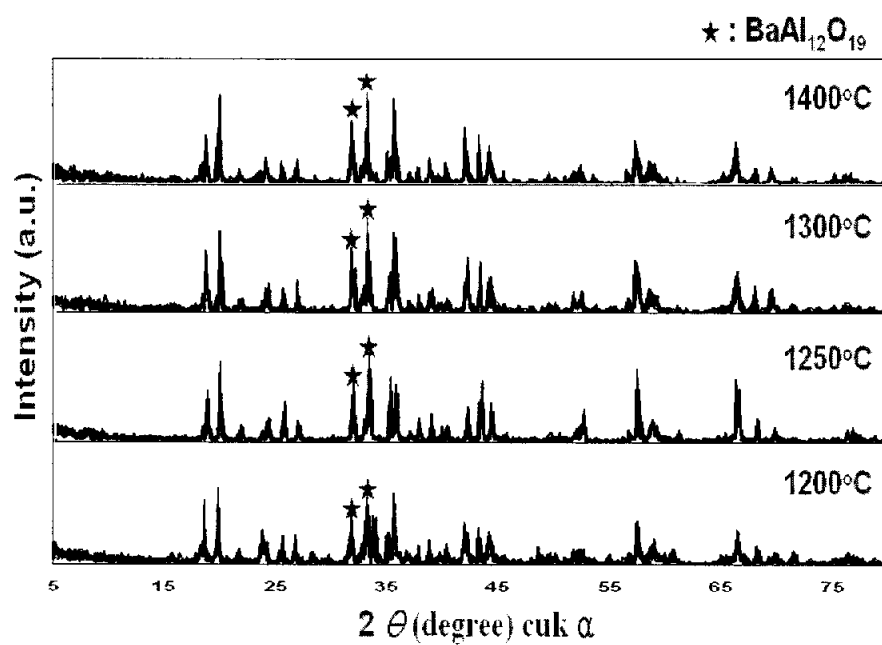


Fig. 4 XRD pattern according to calining temperature (blue).

4-2 형광체의 분광특성 및 결정성

4-2 1 Red 형광체의 발광특성 및 결정성

Red 형광체의 합성은 Table 1에 나타낸 조성비로 하여 1,300℃, 산화 분위기에서 하였으며 각각 시료에 대한 분광특성, XRD를 Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다.

시료 B와 C의 경우는 모체에 B_2O_3 도입 유무에 대한 경우이며 시료 C의 분광 특성이 시료 B보다 높은 이유는 boron의 이온 직경이 다른 모체의 이온 직경보다 작아서 형광체의 결정성이 향상되어 휘도가 증가하였다고 사려된다. 시료A의 경우는 형광체 모체로서 일반적으로 사용되는 Al_2O_3 를 도입하지 않은 시료이며 형광강도가 B, C보다 높게 나타났다.

시료A의 형광강도가 높게 나타나는 원인으로는 Al_2O_3 또는 Sr_2CO_3 가 모체로 사용되지 않고 휘토류 금속을 모체로 사용하였기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 Al_2O_3 또는 Sr_2CO_3 , Al_2O_3 는 환원성 형광체 모체로서 사용되며 염기성 성질을 가지며 red형광체의 활성제인 Eu^{3+} 를 일부분 Eu^{2+} 로 환원시키기 때문에 형광강도가 낮게 나타난다고 사려된다.

특히 휘토류 금속을 모체로 하고 활성체로서 V_2O_3 를 도입 유무에 따라 XRD를 측정 결과 vanadium을 도입한 경우는 결정성은 우수하나 분광강도는 낮았다.

Fig. 6에 나타낸 XRD는 시료 A의 경우 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 결정성을 나타내고 있으며 이로 인한 발광 특성의 향상을 확인할 수 있었다.¹³⁾

시료 B와 C에서는 V_2O_3 를 첨가한 경우 다른 상이 존재함을 알 수 있으며 이로 인한 발광 광도가 낮아짐을 볼 수 있었다.

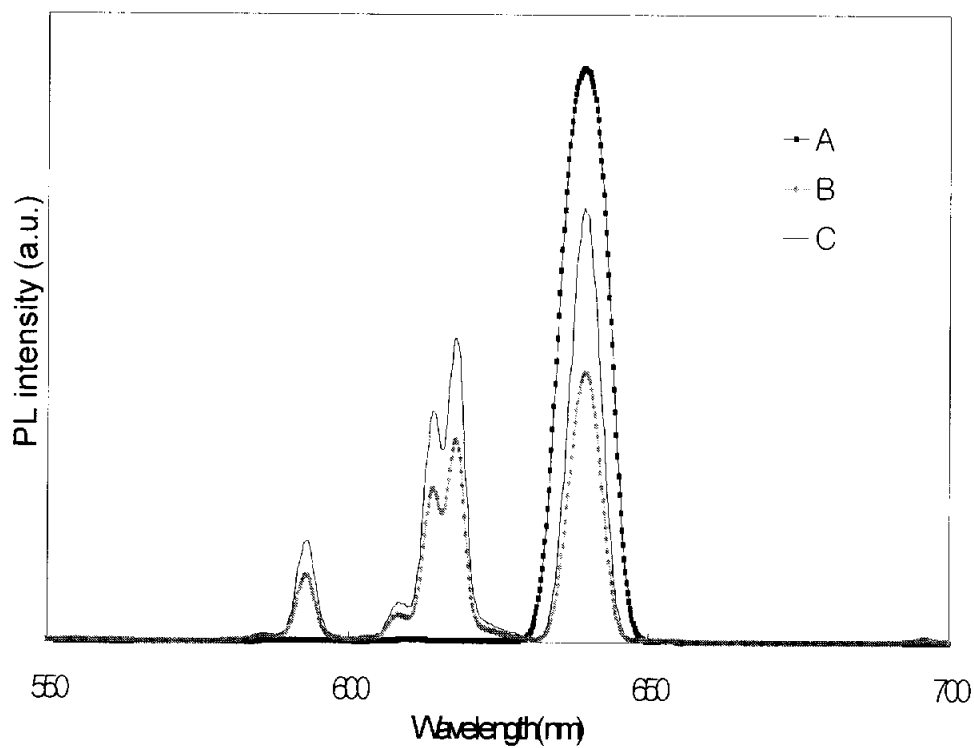


Fig. 5 Emission spectra of fluorescent red at 320nm excitation.

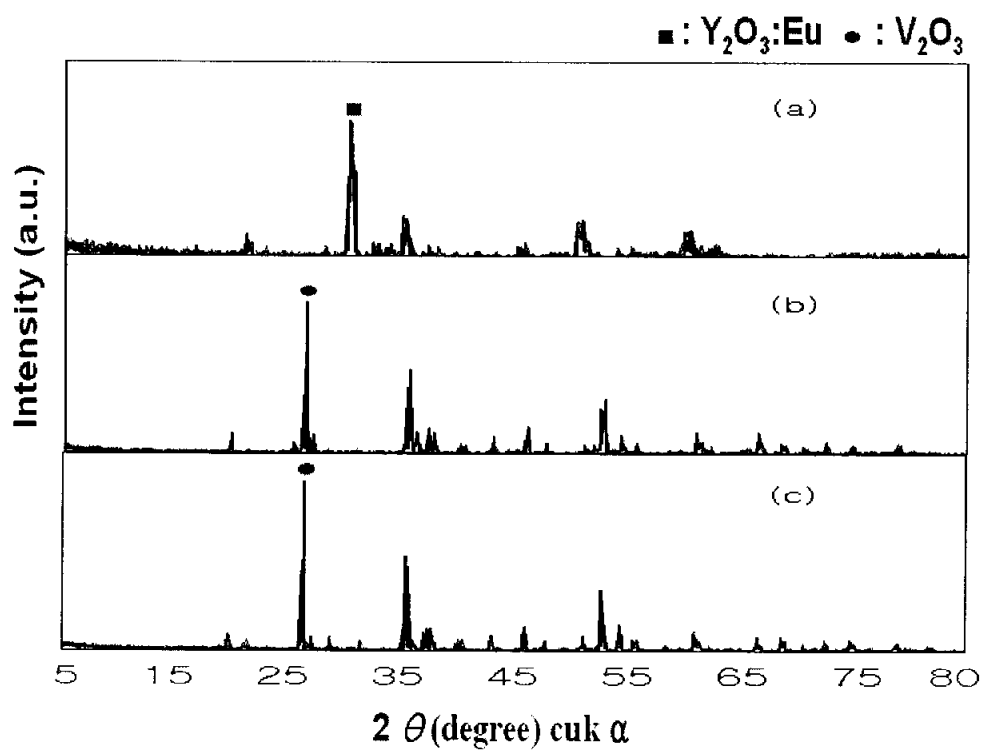


Fig. 6 XRD pattern of fluorescent red.

4-2-2 Green 형광체의 발광특성 및 결정성

Table 2에 나타낸 조성비로 green 형광체를 1,300℃ 환원분위기에서 2시간 소성 하였으며 분광특성과 XRD 결과를 Fig.7, Fig.8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타낸 XRD 측정 결과 시료 A와 B의 경우는 Mn^{3+} 와 Mn^{2+} 와의 비교한 결과 전자는 환원분위기에서 Mn^{3+} 에서 Mn^{2+} 로 환원되면서 활성제로서 역할을 하지만 Mn^{2+} 는 기 환원되어 있으므로 활성제 작용을 하지 못하기 때문에 이와 같은 결정성의 차이를 보였으며 Fig. 7의 분광광도 측정 시 분광세기의 차이도 확인할 수 있었다.

시료 A와 C의 경우는 모체에 $CaCO_3$ 를 도입한 경우로 모체가 염기성이 강할수록 분광강도가 높게 나타날 것으로 사려되었으나 결과는 반대로 나타났다.

분광강도가 낮게 나타난 원인은 결정성에 기인한다고 사려되며 Fig. 8의 XRD 측정결과에서도 $CaCO_3$ 를 도입한 경우가 결정성이 낮게 나타남을 알 수 있었다.

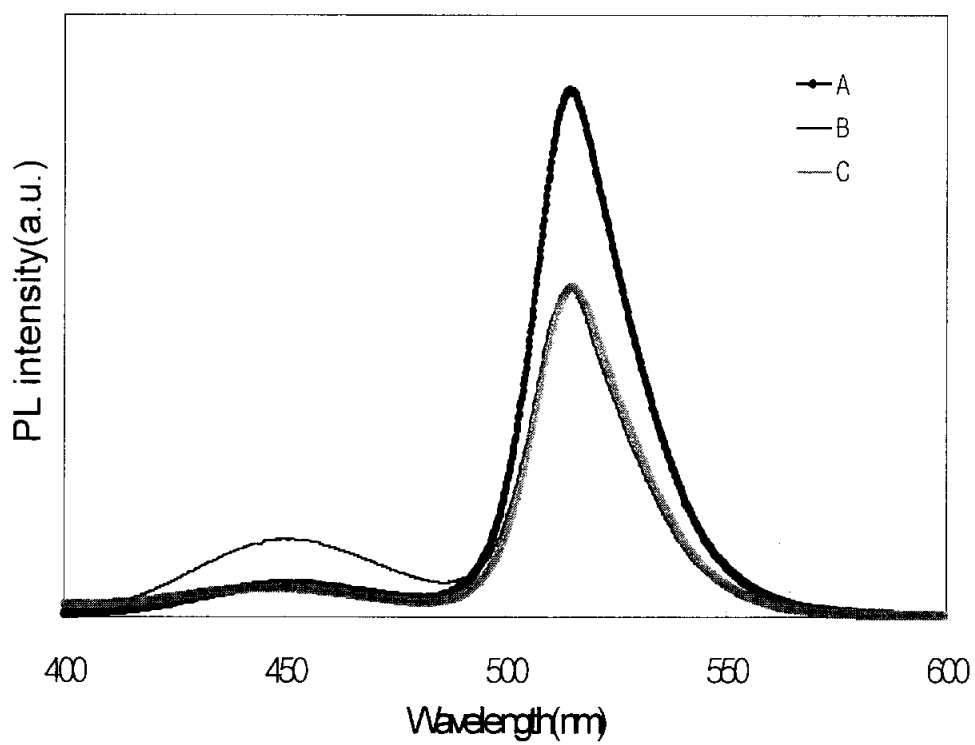


Fig. 7 Emission spectra of fluorescent green at 320nm excitation.

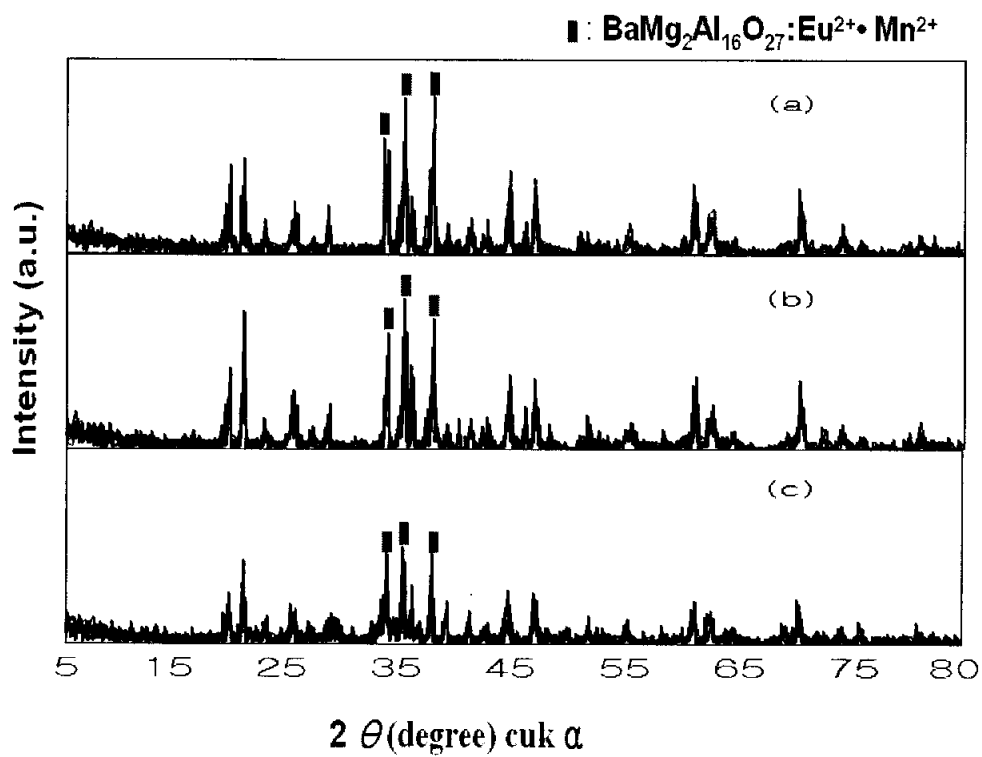


Fig. 8 XRD pattern of fluorescent green.

4-2-3 Blue 형광체의 발광특성 및 결정성

Table 3에 나타낸 조성비로 blue 형광체를 1,300℃ 환원분위기에서 2시간 소성 하였으며 분광특성과 XRD 결과를 Fig.9 Fig.10 에 나타내었다.

시료 A와 C의 경우는 BaCO_3 와 BaO 와의 비교이며 전자는 후자보다 약염기성이므로 환원분위기에서는 강염기성이 활성제의 역할로서 효과적이므로 Fig.9에 나타낸 분광 측정 결과 시료A 보다는 시료C의 분광 강도가 높게 나타났다고 사려된다.

시료 B와 C의 경우는 활성제 CeO_2 도입의 유무이며 CeO_2 를 도입한 경우가 형광강도가 높게 나타났다. 그 원인은 Fig. 10에 나타낸 XRD에서 측정 결과 CeO_2 를 도입한 경우가 결정성이 높게 나타나 분광강도가 증가하였다고 사려된다.

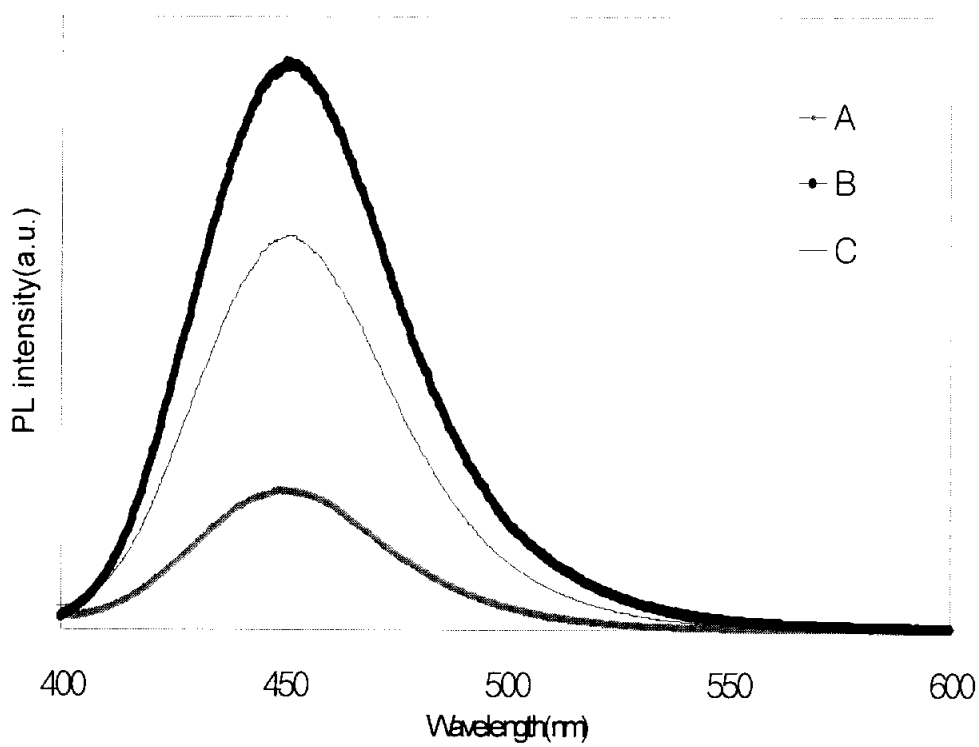


Fig. 9 Emission spectra of fluorescent blue at 320nm excitation.

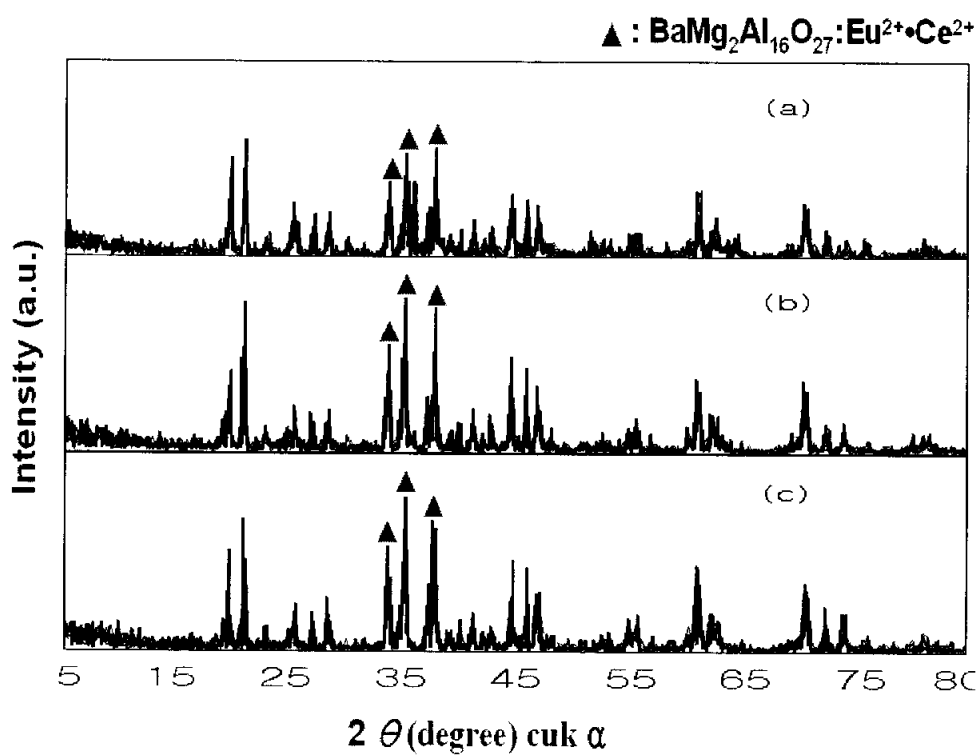


Fig. 10 XRD pattern of fluorescent blue.

5. 결 론

본 연구에서는 조합화학기법을 이용하여 각각의 red, green, blue 무기 형광체를 각각 합성하였다.

Red: $(Y_2O_3:Eu^{3+} Gd^{2+})B_2O_3$, Green: $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+} Mn^{2+}$, Blue: $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+} Ce^{2+}$ 등을 각각 모체로 하였고, $Y_2O_3 : Eu_2O_3 : Gd_2O_3$, $Eu_2O_3 : Mn_2O_3$, $CeO_2 : Eu_2O_3$ 를 각각의 활성제로 첨가하여 고휘도의 형광체를 각각 합성할 수 있었다.

소성 온도에 따른 결정성을 비교하기 위하여 $BaMg_2Al_{12}O_{19}(blue)$ 를 1,200, 1,250, 1,300, 1,400℃로 각각 소성 하여 XRD를 이용하여 결정성을 확인 결과 1,300℃ 이상에서 모체의 결정성이 강하게 나타남을 확인할 수 있었으므로 각각의 형광체 합성은 1,300℃에서 실험하였다.

그 결과 red 형광체는 $Y_2O_3 : Eu_2O_3 : Gd_2O_3$ 를 활성제 및 모체로 첨가하여 실험한 결과 금속간의 결정성 및 분광강도의 차이를 볼 수 있었으며 그 측정 결과 희토류 금속을 모체 및 활성제로 합성한 시료와 모체가 Al_2O_3 에 활성제 V_2O_3 가 첨가된 시료간의 결정상의 차이를 볼 수 있으며 분광 강도에서는 전자의 강도가 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

Green 형광체는 MnO 와 Mn_2O_3 를 활성제로 첨가하였을 경우 후자가 결정성 안정하였고 발광 휘도가 높게 나타났다. 그 원인으로는 MnO 의 Mn 원소가 Mn^{2+} 가 환원되어 있음으로 환원 분위기에서 소성 하여도 완전한 상태의 전자구조를 하고 있기 때문에 활성제의 역할을 할 수 없었기 때문이라고 생각된다. 한편 Al_2O_3 을 모체로 한 경우와 Al_2O_3 에 소량

의 CaCO_3 를 첨가 경우에 있어서는 전자의 시료가 결정성 및 분광 강도가 높게 나타났으며 이는 CaCO_3 의 첨가로 인하여 Al_2O_3 의 결정성이 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

Blue 형광체 합성에는 BaCO_3 와 $\text{CeO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3$ 를 활성제로 첨가하였을 시 결정성과 분광강도가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. BaCO_3 와 BaO 를 각각 첨가한 시료는 BaCO_3 를 사용한 시료가 분광 강도 및 결정성이 강하게 나타났으며 활성제로 CeO_2 첨가 시 분광강도 및 XRD가 우수함을 알 수 있었다.

금후 논문에서 합성한 무기 red, green, blue 형광체를 이용하여 PDP 소자로서 응용 가능성에 대하여 검토하고자 한다.

참고 문헌

- 1) 이준신, 한국정보디스플레이학회지, **Vol. 1**, 25 (2000)
- 2) 박상미, 김창해, 박정규, 박희동, 장호겸, 대한화학회지, **Vol. 45**, 236 (2001)
- 3) A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, X. D. Sun, and X. D. Xiang, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.125 (1997)
- 4) E. Danielson, J. H. Golden, E. W. Mcfarland, C. M. reaves, W. h. Weinberg, X. D. Wu, *Nature*, **Vol. 389**, 944 (1997)
- 5) J. Wang, Y. Yoo, G. Chen, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X. D. Xiang, P. G. Schultz, *Science*, **Vol. 279**, 1712 (1998)
- 6) W. W. McFarland, W. H. Weinberg, *Trends in Biotechnology*, **Vol. 17**, 107 (1999)
- 7) A. S. Osvaldo, A. C. Simone, R. I. J. Renata, *Alloys & Compounds*, **Vol. 303**, 316 (2000)
- 8) C. H. Han, H. J. Kim, H. chang, S. K. Lee, H. D. Park, *J. Electrochem Soc*, **Vol. 147**, 2800 (2000)
- 9) T. Justel, J. Krupa, and D. U. Wiechert, *J. Lumin.*, **Vol. 93**, 179 (2001)

- 10) 김창홍, 백현숙, 변종홍, 홍광연, *J. Kor. Chem. Soc.*, **Vol. 42**, 388 (1998)
- 11) C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu,
C. H. Pyun, G. Y. Hong, *J. Alloys and Comb.*, **Vol. 311**, 33 (2000)
- 12) T. Justel and H. Nikol, *Adv. Mater.*, **Vol. 12**, 527 (2000)
- 13) 박희동, 강윤찬, 한국정보디스플레이학회지, **Vol, 2**, 63 (2001)
- 14) 박용석, 최윤영, 송기선, 김창해, 박희동, *J. of the korean Ceramic Society*, **Vol. 37**, 134 (2000)
- 15) A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, X. D. Sun, and X. D. Xiang, The
3rd International Conference on the Science and Technology of
Display Phosphors, p.125 (1997)
- 16) 강윤찬, 정하균, 이동렬, 박희동, 한국특허 출원번호 2001-0009341 (2001)
- 17) S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, *J. Electrochem Soc.*, **Vol. 145**, 3903 (1998)
- 18) K. Yokota, S. X. Zhang, K. Kimura, and A. Sakamoto, *J. Lumin.*,
Vol. 92, 223 (2001)
- 19) D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, W. B. Whittr,
Displays, **Vol. 19**, 197 (1999)

- 20) H. K. Jung, D. S. Park, and H. D. Park, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.293 (1999)
- 21) Y. D. Jiang, Z. L. Wang, F. Zhang, H. P. Paris, and C. J. Summers, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.261 (1997)
- 22) T. M. Chen, S. C. Chen, and C. J. Yu, *J. Solid State Chem.*, **Vol. 144**, 437 (1999)
- 23) G. Villalobos, Y. D. Jiang, H. paris, Z. L. Wang, and O. Leclery, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.253 (1997)
- 24) D. Ravichandran, D. C. Morton, S. Blomquist, J. Y. Choe, M. Ervin, and K. Kiechner, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.191 (1999)
- 25) R. P. Rao, The 1st International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.255 (1995)
- 26) C. Yoon and S. Kang, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.259 (1999)
- 27) 류호진, 박정규, 박희동, 한국요업학회지, **Vol. 35**, 801 (1998)

- 28) 박정규, 류호진, 박희동, 최승철, 한국요업학회지, **Vol. 36**, 478 (1999)
- 29) 성부용, 정하균, 박희동, 김대수, 한국요업학회지, **Vol. 37**, 774 (2000)
- 30) M. H. Lee, S. G. Oh, and S. C. Yi, *J. Colloid Inter. Sci.*, **Vol. 226**, 65 (2000)
- 31) 박상미, 김창해, 박정규, 박희동, *J. Kor. Chem. Soc.*, **Vol. 45**, 236 (2001)
- 32) S. Y. Seo, S. H. Lee, K. S. Sohn, H. D. Park, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.161 (2000)
- 33) N. Matsuda, M. Tamatani, M. Okumura, A. K. Albessard, Y. Inoue, and K. Kawasaki, The 2nd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, p.307 (1996)
- 34) M. Okumura, M. Tamatani, A. K. Albessard, N. Matsuda, *J. Appl. Phys.*, **Vol. 36**, 6411 (1997)