

3파장용 할로인산염 (BLUE) 형광체에 관한 연구 (Research of Halo phosphate Phosphor for Tri-band LAMP)

이 승수 (삼성전관 종합연구소장)
 최 종식* (삼성전관 종합연구소 선임연구원)
 손 경천 (삼성전관 종합연구소 선임연구원)
 정 일혁 (삼성전관 종합연구소 선임연구원)
 윤 여창 (삼성전관 CPT 기술팀장)
 박 만기 (삼성전관 CPT 기술팀)

1. 서 론

Sb³⁺ 및 Mn²⁺로 부활시킨 할로 인산 칼슘형광체는 1942년에 MCKEAG등에 의해 발명된 형광체로서 그 우수한 특성때문에 여러 가지 형광램프의 주요한 형광체로 널리 사용될 수 있었다. 그 후 많은 연구와 특성 개량이 진행되어 40W 백색 형광램프의 효율은 1954년 60 lm/W에서 1970년에는 80 lm/W에 도달하였다.

이 형광체의 출현은 현재 조명용 광원의 주류를 이루고 있는 최대의 기술요소라고 말하여도 과언이 아니다. 이 안정한 모체 구조를 기초로 하여 Eu²⁺로 부활시킨 새로운 형광체가 고연색 형광램프용 청색형광체로 개발되어 왔다.

본 연구에서는 Sr₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺를 기본모체로 한다. Eu²⁺로 부활된 할로인산염 형광체의 결정 구조는 Cl-Apatite로 한정되어 있으며 모체의 금속성분비에 따라 격자상수가 변화하고, 분광 분포도 변화한다고 알려져 있다.

단순한 Sr-Cl Apatite의 발광피크는 그림1(a)에 나타난 것처럼 거의 447nm에 있고, 예리한 분포를 갖고 있다. Sr의 일부를 Ca로 치환하여 놓으면 장파장측으로 끝을 끌어 당긴 것 같은 분광분포를 나타내게 된다.

그림1(b)에 나타난 것처럼 Ca가 거의 1mole일 때 발광피크는 452nm로 된다.

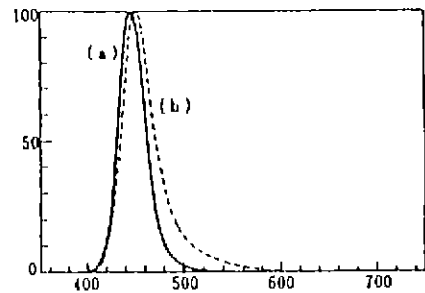


그림1. (Sr, M)₁₀(PO₄)₆Cl₂:Eu²⁺의 발광스펙트럼
(a) M=0 (b) M=0.1Ca

Ba으로 치환한 경우는 단파장측으로 이동하는 것으로 예상할 수 있으나 Sr-Ba계 관한 계통적인 보고는 아직 없다. Sr-Ca-Ba계에는 Ca, Ba를 각각 1mole포함한 경우 발광피크는 약 445 nm로 된다.

소량의 Ba첨가로 램프의 동적특성을 개선한다고 알려져 있으며, 인산염기의 일부를 붕산기로 치환하므로써 발광강도의 증가가 확인된 연구 보고도 있다. 勵起스펙트럼도 모체 조성에 따라 다르다. 특히, 300nm이하의 파장역에서의 변화가 크다.

제조방법으로서는 SrHPO₄, SrCO₃, SrCl₂, CaCl₂, BaCl₂ 및 Eu₂O₃를 원하는 조성을 갖도록 혼합하고, 약환원성 분위기에서 1000℃~1200℃의 온도로 소성한 다음 순수로 충분히 세정하여 여과, 건조시킨다. 대입자를 분리하기 위하여 체분리(sieve) 하므로써 형광체 분말을 얻게 된다.

본 연구에서는 모체의 알칼리토류금속 성분비 변화에 따른 형광특성 및 입자의 거동을 살펴보고 아울러 부활제의 함량변화 실험을 통하여 할로인산염 형광체의 입자특성과 형광특성을 조사하였다.

II. 본 론

§ 1. Ba²⁺ion의 거동

본 研究者 등의 以前 연구 결과에 의하면 Ba²⁺ion의 함량이 증가할수록 스펙트럼의 높이는 감소되고, 반치폭은 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 기초 data를 참조하여 출발물질 BaCO₃함량 변화를 실시하였다. 그러나 BaCO₃는 함량이 변화함에 따라 스펙트럼의 변화폭이 상당히 심하기 때문에 발광요구 특성에 맞추기위해 미세 변화를 하였다. 아울러 BaCl₂·2H₂O의 함량변화도 파악하여 최적의 분광분포를 확인하고자 아래표와 같이 변화실험을 하였다.

변화량	CARBON	BaCO ₃
CARBON 및 BaCO ₃ 함량	40g	0.5 mol
	40g	1.0 mol
	40g	1.5 mol
변화량	CARBON	BaCl ₂ ·2H ₂ O
CARBON 및 BaCl ₂ ·2H ₂ O 함량	40g	4.0 mol
	40g	5.0 mol
	40g	5.5 mol

그림4에서 볼 수 있듯이 BaCO₃ 함량증가에 따라 입자성장이 급격하게 일어나지만 BaCl₂·2H₂O의 함량을 증가시킴에 따라 입자크기의 유의한 변화는 관찰되지 않았다.

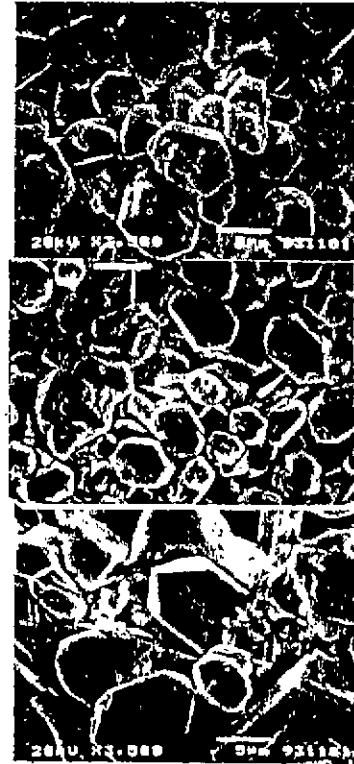


그림2 BaCO₃함량 변화에 따른 SEM사진

한편, 분광분포를 살펴보면 BaCO₃함량이 증가함에 따라 피크높이는 낮아지고 반치폭은 커지는 경향이 있음을 알 수 있다. BaCO₃함량이 0.5 mole인 경우 피크높이가 가장 높지만 입자형성이 부족하였다. 즉 입도분포가 균일하지 않으며 대입자가 많은 입도분포를 갖기 때문에 피크가 높아진 것으로 생각된다. BaCO₃함량이 1.0 mole인 경우에 피크높이는 다소 낮지만 균일한 입도분포를 고려하여 BaCl₂·2H₂O함량 변화실험에서는 BaCO₃함량을 1.0 mole로 고정하였다. BaCl₂·2H₂O함량변화에 따라 피크높이는 유의한

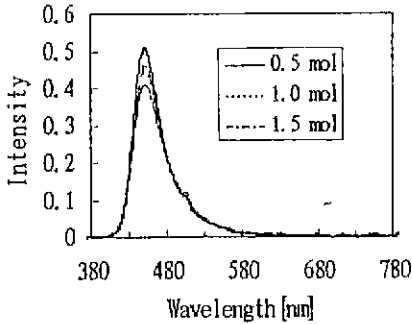


그림3 BaCO₃ 함량 변화에 따른 분광분포

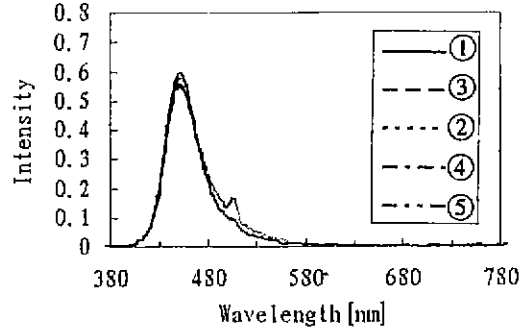


그림5 BaCO₃와 BaCl₂·2H₂O 함량변화에 따른 분광분포

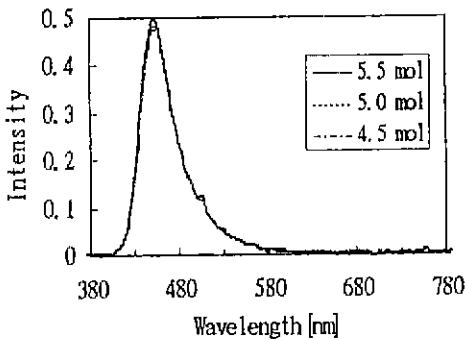


그림4 BaCl₂·2H₂O 함량 변화에 따른 분광분포

변화가 관찰되지 않았고 단지 반치폭의 미세한 증가를 관찰할 수 있었다. 따라서, BaCO₃와 BaCl₂·2H₂O를 동시에 변화시켰을 때의 거동을 살펴보기 위하여 아래표와 같은 실험을 계획하였으나 모든 시료를 만들지 않고 가장 유의한 시료만 선택하여 나머지 시료의 특성을 추정하기로 하였다.

(◎ 실험 실시함)

BaCl ₂ \ BaCO ₃	4mol	4.5mol	5mol	5.5mol
1 mol	①			
1.25 mol		②		③
1.5 mol			④	
1.75 mol				⑤

그림5 에서 알 수 있는 바와 같이 분광분포의 변화는 BaCl₂·2H₂O 함량변화보다 BaCO₃ 함량변화에 더 민감한 반응을 보인다는 것을 알 수 있다. 이것은 BaCO₃ 및 BaCl₂·2H₂O 각각의 함량을 변화시킨 앞의 실험결과와 일치한다. 또한 BaCO₃ 함량이 증가할수록 급격한 입자성장이 일어남을 알 수 있다. 그러므로 3파장 형광램프에 적용할 수 있는 최적의 피크높이와 반치폭을 감안하면 BaCO₃ 함량이 1.0mole 이상이 되면 곤란하며 BaCl₂·2H₂O 함량은 4~5mole이 적절하다고 잠정적으로 결정하였다.

2. 無水CaCl₂와 BaCl₂·2H₂O의 함량 변화

할로인산염의 형광특성을 증가시키는 주요 인자로서 Cl⁻의 함량이 중요함은 본 연구자들의 이전실험으로부터 얻어진 결과이다. 따라서 할로인산염의 모체비를 변화시키지 않고 Cl⁻의 거동을 살펴볼 수 있는 無水CaCl₂와 BaCl₂·2H₂O를 이용하여 출발물질의 혼합단계에서 함량비를 변화시켰다. 아래표에서 보는 바와 같이 먼저 BaCl₂·2H₂O를 고정하고 無水CaCl₂의 함량을 변화시킨 다음 그 반대방법으로 실험을 실시하다.

반치폭:nm, 휘도, 높이:%

합량 종류	無水 CaCl ₂	BaCl ₂ ·2H ₂ O	공통원료/mol
각mol	① 2.5	4.0	SrHPO ₄ /6
	② 3.0	4.0	SrCO ₃ /2
	③ 3.5	4.0	BaCO ₃ /1
	④ 1.76	4.5	Eu ₂ O ₃ /0.08
	⑤ 1.76	5.0	CARBON 40g
	⑥ 1.76	5.5	

측정결과, 無水CaCl₂의 함량이 증가할수록 휘도등 분체특성 모든 면에서 불리하다는 것을 알 수 있었고, 無水CaCl₂의 함량을 고정후 BaCl₂·2H₂O를 증가시키면 휘도가 일부 상승하지만 그 양이 어느 정도 이상이면 포화된다는 것을 알 수 있다. 다음은 각 시료에 대한 형광특성을 나타낸 표이다.

	휘도	높이	반치폭	색좌표	主피크
①	82	99	45.1	0.1611/ 0.1319	450.6nm
②	80	100	44.7	0.1616/ 0.1299	450.6nm
③	70	98	44.1	0.1646/ 0.1251	450.6nm
④	83	93	46.5	0.1620/ 0.1388	450.6nm
⑤	84	93	46.4	0.1621/ 0.1397	450.6nm
⑥	83	92	46.9	0.1611/ 0.1393	450.6nm

그림7에서 색좌표 변화를 살펴보면 無水CaCl₂의 함량이 작으면 작을수록 y좌표값이 올라가서 휘도가 증가됨과 동시에 반치폭이 늘어남을 알 수 있고 높이는 떨어지는 경향을 가지고 있다. 또한 그림7의 분광분포와 연계하여 살펴보면 색좌표 x값이 증가함으로서 스펙트럼의 피크가 장파장으로 이동되고 있다. 이것은 서론에서 인용한 Sr-Ca比 변화에 따른 피크이동과 일치한

결과를 나타낼 수 있다. (그림1 참조)

본 실험에서 얻을 수 있었던 것은 無水CaCl₂의 거동이 제한된 범위내에서 파악되었고 그 함량에 따라 민감하게 스펙트럼변화를 가져온다는 것이다.

따라서 가장 바람직한 형광특성을 얻을 수 있는 조건은 無水CaCl₂의 함량이 1.76mole BaCl₂·2H₂O는 4.5mole일 때로 판단된다. 입자 특성은 그림9에서 볼 수 있는 바와 같이 無水CaCl₂와 BaCl₂·2H₂O 함량변화에 따라 큰 변화가 없다. 이는 앞 실험에서 얻은 결과처럼(그림4 참조) 입자성장은 BaCO₃함량변화에 크게 의존하지만 본 실험에서는 BaCO₃함량을 고정한 상태이므로 입자성장에는 그다지 큰 영향을 끼치지 않는다.

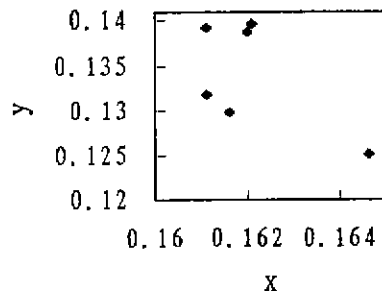


그림6. 無水CaCl₂와 BaCl₂·2H₂O함량변화에 따른 색좌표

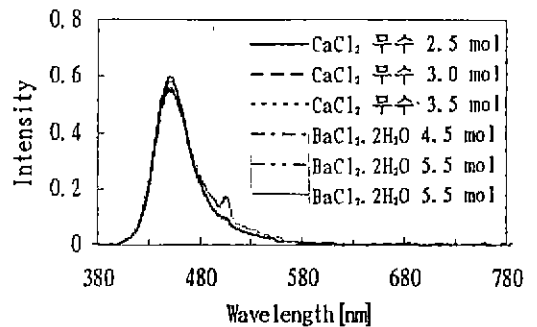


그림7. 無水CaCl₂와 BaCl₂·2H₂O함량변화에 따른 분광분포

§ 3. 부활제 (Eu₂O₃)

Eu₂O₃는 Eu²⁺, Eu³⁺두가지 상태로 응용할 수 있는 부활제로서 널리 알려져있다. 특히 Eu³⁺는 line emission으로 적색을 나타내므로 칼라 브라운관 용, 램프용의 적색 형광체로 실용화되어있다. 할로인산염에 Eu₂O₃를 doping시킬 때 환원성 분위기에서 합성하면 4f → 5d 전이에 기인하는 Eu²⁺의 band emission을 확인할 수 있으며 청색을 나타낸다.

본 실험에서는 Eu₂O₃첨가량을 변화시켜 모체의 solubility limit 내에서 최적의 emission이 일어나는 조건을 찾고자 하였다. Eu₂O₃함량을 0.05, 0.07, 0.10, 0.12, 0.16mole로 변화시킬 때 나타난 형광특성은 아래 표와 같다.

	휘도 (%)	높이 (%)	반치폭 (nm)	색좌표
①	84	94	45.4	0.1599/.1173
②	87	91	47.3	0.1611/.1189
③	90	85	47.5	0.1622/.1210
④	98	98	47.8	0.1621/.1381
⑤	98	99	47.6	0.1621/.1382

Eu₂O₃함량이 증가할수록 피크가 점차 높아지고 휘도도 증가하며 반치폭 역시 증가하고 있다. (그림10) 그러나 0.12, 0.16mole첨가한 시료는 거의 동일한 것으로 보아 concentration quenching이 일어나는 부활제농도는 0.12~0.16 mole범위임을 알 수 있다. 분광분포의 변화에 따른 색좌표변화는 그림11과 같이 Eu₂O₃농도증가에 따라 밝은 청색쪽으로 이동함을 알 수 있다. 3과장 형광체로 사용하기 위한 적정 색좌표와 휘도등을 감안할 때 Eu₂O₃함량이 0.12mole일 때가 가장 적정하다고 판단하였다.

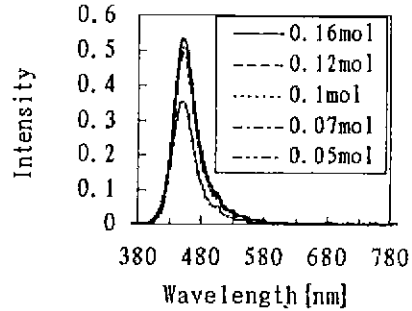


그림8. Eu₂O₃함량변화에 따른 분광분포

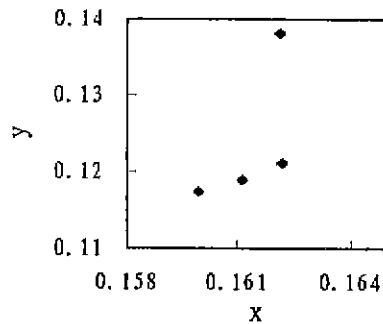


그림9. Eu₂O₃함량변화에 따른 색좌표

III. 결 론

할로인산염형광체를 실용화하기 위하여 출발물질의 함량변화에 따른 형광특성을 파악한 결과는 다음과 같다.

1. BaCO₃의 적정함량은 1.0mole이며 함량증가에 따라 급격한 입자성장이 일어난다.
2. BaCl₂·2H₂O는 4~5mole이 적정하며 반치폭을 미세조정할 수 있다.
3. 無水CaCl₂와 BaCl₂·2H₂O의 적정함량은 각각 1.76mole, 4.5mole이다.
4. 부활제Eu₂O₃의 최적 함량은 0.12mole이다. 이상의 결과로부터 본 연구자들은 실용적으로 사용할 수 있는 제조공정 조건을 파악할 수 있

있으며 요구되는 형광특성을 임의로 조절할 수 있게 되었다는 데 본 연구의 의의가 있다. 그러나 본 연구에서 밝혀진 형광특성의 변화와 램프에서 실제로 나타날 수 있는 현상과의 상관관계연구는 앞으로의 연구과제로 남겨둔다.