

[IV~4] [PDP]

Plasma Display Panel용 고효율 형광체 합성

조 태 환
단국대학교

1. 서론

컴퓨터 및 정보 통신의 발달에 따라 다가오는 21세기는 시각 정보 사회가 될 것이며 다량의 정보를 담는 대형(20" - 60" 급) 평판 디스플레이에 대한 수요가 폭발적으로 증가할 것이다. 향후 CRT, 컴퓨터 워크 스테이션 및 HDTV 등은 대형 평판 디스플레이의 주요한 시장이 될 것으로 예측된다. 특히 CRT 분야에서 한국은 수년내 세계 최고의 생산국이 될 것으로 예측되고 있는데 이런 기존시장을 유지하고 향후에 대형 디스플레이에 대한 소비자의 욕구를 충족시키기 위해서는 대형 컬러 평판 디스플레이에 대한 개발이 시급한 실정이다. 이미 선진국에서는 이에 대한 중요성을 인지하여 대형 평판 디스플레이로 plasma display에 대한 개발에 박차를 가하고 있다.

향후 정보화 시대에서는 원거리에서의 화상 통신과 같은 정보망의 구축이 필수적이라 사료되며 대형의 부피를 요구하는 CRT는 대형 평판 디스플레이로 대체될 것이 분명하다. 또한 벽걸이형 HDTV 등이 일반화되리라 예측되며 디스플레이는 정보를 연결하는 중요한 매개체로서 대형 컬러 평판 디스플레이는 사회적인 측면에서 많은 생활양식의 변화를 초래할 것이라 예측된다. 그러므로 이에 대한 기술 개발을 주도적으로 할 필요가 있다.

본 연구에서는 penning 혼합가스에서 나오는 진공 자외선에 의해 쉽게 여기되는 PDP용 형광체 재료인 BAM 계열의 형광체(blue), $Zn_2SiO_4:Mn$, (green) 및 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ (red)에 대해 고휘도의 형광체 제조를 위한 최적 공정조건 확립과 공정조건(모체종류, 활성제농도, 소결온도, 소결시간)에 따른 발광특성을 조사하였다.

2. 실험

(1) 적색형광체 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 의 제조

(1-1) 옥살산염을 전구체로한 합성법

옥살산염에 의한 적색형광체의 제조방법은 다음과 같은 두가지 방법으로 행하였다. 첫째 방법은 공침법에 의해 각각의 옥살산염, $Y_2(Oxalate)_3$, $Gd_2(Oxalate)_3$, $Eu_2(Oxalate)_3$ 를 제조후 혼합하여 800°C에서 소성하여 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 를 제조하였다. 제조된 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 에 H_3BO_3 와 소량의 flux를 첨가하여 1100°C에서 2 시간 소성하였다. 두 번째 방법은 공침법에 의해 출발 물질인 Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 로부터 oxalate 화합물인 $(Y,Gd,Eu)_2(Oxalate)_3$ 를 제조한후 H_3BO_3 와 소량의 flux를 첨가하여 1100°C에서 2 시간 소성하였다.

(1-2) 유사 졸-겔법을 이용한 합성법

Y_2O_3 와 Eu_2O_3 , Gd_2O_3 를 아세트산에 녹인후 이에 H_3BO_3 를 첨가하여 반응물들이 완전히 녹을 때까지 환류시킨다. 녹아있는 용액에 NH_4OH 를 첨가하여 gel상태로 만든다. 이를 원심분리하여 용액과 분리한 다음, 침전물을 200°C ~ 300°C의 oven에서 건조시킨다. 얻어진 분말에 소량의 flux를 혼합후 1100°C에서 2시간 소성시킨다.

(2) 청색형광체($\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$)의 제조

$\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_{2-y} \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3$ 형광체들은 BaCO_3 , MgO , Al_2O_3 와 Eu_2O_3 를 oxalate화하여 N_2 와 H_2 혼합 가스가 20 : 1의 비로 불어넣어 주면서 1150 ~ 1400°C사이에서 2시간 소성하여 얻었다. 합성된 시료는 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였으며, 시료의 입자형상은 SEM으로 분석하였다. emission intensity와 색좌표등의 광학특성은 OSMA(Optical Scanning Multichannel Analyser)를 이용하여 254nm의 UV과장으로 측정하였다.

(3) 녹색형광체($\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$)의 제조

녹색형광체는 고상반응법과 공침법에 의해 제조되었으며 먼저 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체 분말을 고상반응법으로 제조하기 위해 사용된 시약은 모체 물질로 ZnO , SiO_2 를 사용하였고, 활성제 원료로서 MnCO_3 를 사용하였다. 먼저 ZnO 와 SiO_2 를 볼밀로 4시간 잘 혼합한 후, 혼합물에 MnCO_3 을 첨가한 시료를 만들어 시료 역시 볼밀로 잘 혼합 후 최적 반응 조건을 규명하기 위해 상기 시료를 알루미늄도가니에 넣어 1000°C, 1100°C, 1200°C 및 1300°C의 온도로 전기로에서 4시간, 질소 분위기에서 소결한 후 유발로 400 메쉬로 분쇄하여 형광체 분말을 합성하였다. 이때 Mn의 첨가량은 $X=0.005\sim 0.15$ ($\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$) 범위로 조절하여 첨가하였다. 공침법에 의한 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체 물질의 합성은 염화아연(ZnCl_2)과 규산나트륨(Na_4SiO_4)과 염화망간(MnCl_2)을 원료 물질로 사용하여 합성된 형광체 분말을 얻었다. $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ 성분에서의 Mn원소의 농도는 $X=0.008\sim 0.3$ 까지의 변화를 주었다.

합성된 형광체 시료에 대해 X선 회절 시험을 통해 결정구조를 확인하였고, 표면 형상 및 분말 입도 크기는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. Optical Spectra Multichannel Analyzer (OSMA-1000) 장치를 사용하여 254nm 여기과장에서 형광체의 발광스펙트럼 및 색순도 특성에 대해 각각 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

적색형광체 (Y,Gd) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ 의 emission spectrum은 600 nm 부근에 세 개의 강한 emission lines (593, 612 및 627 nm)을 보이며 이들 피크의 세기는 형광체의 휘도에 직접적으로 영향을 미친다. 그러므로 구체적으로 Eu농도에 따른 휘도의 영향을 보기위하여 255, 277 및 320 nm에서 선택적으로 광원을 조사하여 Eu농도에 대한 emission line의 세기를 조사 하였다. 파장 255 nm는 일반적으로 전하이동띠가 존재하는 것으로 알려져 있으며 277 nm는 Gd^{3+} 의 에너지 준위간의 전이이며 또한 320 nm는 Eu의 $4f^6$ 전자배열내의 전이에 의한 것으로 알려져 있다. 그림 1은 Eu 농도의 함수로서 emission line의 세기 변화를 보여준다. 255 및 320 nm의 조사에서는 emission lines의 세기는 Eu의 농도가 증가함에 따라 연속적으로 증가하며 약 0.15 몰 분율에서 최대값을 보인후에 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면에 277 nm의 조사에서는 emission lines의 세기는 Eu 농도 0.05 몰분율에서 급방 포화되어 더 이상의 증가는 관측되지않았다. 이것은 모체의 Gd^{3+} 이온의 에너지 전이가 Eu^{3+} 의 emission 보다 빠르나 주위의 Eu^{3+} 이국한 됨을 의미하는 것으로 사료된다. 즉 위의 결과로 볼 때 효율적인 형광체는 상당량의 Gd^{3+} 이온을 필요로 할 것을 예측할수 있다.

청색형광체($\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$)의 출발물질로 탄산화물 BaCO_3 , 산화물 MgO , 산화물 Al_2O_3 를 이용하여 만든 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ (약5%)는 450nm에서 발광 peak를 나타내었다.

그림 2는 Ba과 Mg의 oxalate로 만든 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{5}\%\text{Eu}$ 형광체에 대한 소성 온도에 따른 최대 방출 세기 변화를 나타보여주고 있다. 청색의 세기는 소성 온도에 따라 증가하고 1350°C에서 최대값을 가진다. 1350°C보다 높은 온도에서는 빛의 방출이 증가하지 않는다. Magnetoplumbite - type 구조에서

처럼 형광체내에 반응하지 않고 남아 있는 α 알루미나의 relative intensity ratio는 온도가 증가함에 따라 감소한다. 이것은 그림 1에서 보는 것처럼 온도가 증가함에 따라 발광세기도 증가하기 때문이다. 온도 증가로 인한 mp-type 구조의 FWHM 감소는 온도가 증가했을 때 발광세기가 증가하는 또다른 근거가 될 수 있다. 방출파장에서 어떤 눈에 띄는 변화가 관찰되지 않을 때 색좌표를 포함하는 색순도는 방출peak에서 온도에 연관된 band폭 감소에 따라 증가한다.

그림 3은 1350°C에서 만들어진 $Ba_{1-x}Mg_x \cdot 7Al_2O_3$ 의 chemical composition(x)에 대한 intensity 변화이다. Blue emission의 최대세기는 $x=0.5$ 일 때 이었다. 비록 $Ba_{0.5}Mg_{0.5}Al_{14}O_{23}$ 에서 emission intensity가 최대일지라도 이 형광체의 relative intensity는 같은 몰비의 Ba와 Mg를 가지는 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 형광체의 relative intensity와 비교할 때 절반에 해당된다. 이러한 결과는 우리가 $Ba_{0.5}Mg_{0.5}Al_{14}O_{23}$ 에서 미반응된 출발 물질의 양을 고려한다면 쉽게 이해할 수 있다. 반응하지 않은 α -alumina 양의 광학적 특성 변화를 알아 보기 위하여 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 과 $BaMgAl_{12}O_{20}$ 형광체를 같은 조건에서 제조하였다. 그러나 이들 두 청색 형광체 사이에서 다른 발광특성도 발견할 수가 없었다. 소성후에 XRD를 살펴본 결과 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 에 알루미나의 흔적조차 찾을 수가 없었지만 $BaMgAl_{12}O_{20}$ 에서는 α -alumina가 반응하지 않은 채로 존재하였다. 여기서 왜 그러한 일이 발생하는지는 지금까지 명확하게 설명할 수는 없다. $BaMg_2Al_{16}O_{27}$ 형광체의 광학 특성을 연구하였는데 이 형광체 또한 같은 파장에서 blue color를 방출한다. 방출스펙트럼의 모양은 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 형광체와 거의 같다. 더욱이 alumina 재료로서 $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ 와 Al_2O_3 로 만든 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 형광체와 비교하여 어떤 광학특성 차이도 발견하기 힘들었다.

녹색형광체($Zn_2SiO_4:Mn$)의 제조에 있어 그림 4는 고상반응법에 의해 $MnCO_3$ (Mn첨가량:X=0.08)를 활성제로 사용하여 1000°C, 1100°C, 1200°C 및 1300°C에서 4시간 질소 분위기 중에서 소결된 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 형광체의 발광스펙트럼 특성곡선을 보여주고 있다. 소결온도가 1000°C에서 1300°C로 증가됨에 따라 발광스펙트럼 강도는 0.07에서 0.28로 약 4배 증가되었으며, FWHM (full width at half maximum) 값은 72.8nm에서 48.6nm으로 급격히 감소하였다. 이 결과는 소결온도가 1300°C로 증가됨에 따라 형광체의 결정성이 크게 개선되었음을 알 수 있다.

1000°C에서 소결된 형광체 시료의 경우 스펙트럼 강도가 매우 작고, 넓은 대역폭을 갖는 발광특성을 나타내었다.

그림 5는 $MnCO_3$ 를 활성제로 사용하고, 1300°C에서 4시간 고상반응법에 의해 소결한 형광체의 Mn첨가량에 따른 색순도(color purity)와 최대 발광스펙트럼 peak의 파장 변화를 보여주고 있다. 색순도 및 최대 발광스펙트럼 peak의 파장은 Mn첨가량에 크게 영향을 받았으며, Mn첨가량이 X=0.005에서 X=0.08로 증가함에 따라 색순도는 약 30%에서 약 54%로 증가하였으며, 파장(λ_{max}) 변화는 510nm에서 527nm로 파장이 더 긴 쪽으로 이동하는 결과를 나타내었다. Mn첨가량이 증가될 경우 최대 발광스펙트럼의 파장이 길어지는 것은 A. Morell et al 등이 보고한 내용과 유사한 결과를 나타내었으며, 이는 Zn^{2+} 이온이 치환될 때 Td 자리(site)에서의 변형(distortion)에 기인하는 것으로 보고되고 있다.

그림 6은 공침법에 의해 합성된 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 형광체를 1000°C에서 2시간 소성한 후 Mn첨가량에 따른 방출 스펙트럼 특성을 보여주고 있다. Mn농도 X=0.008~0.1까지의 범위 내에 Mn첨가량이 증가할수록 스펙트럼 강도는 증가하는 경향을 나타내었고, 최대 발광스펙트럼은 Mn농도가 X=0.1일 때 관찰되었다. Mn농도를 X=0.1 이상으로 했을 때, 방출 피크의 강도는 Mn농도가 X=0.1에서 X=0.3으로 증가했을 때 급격히 감소되었다. 이 결과는 "quenching effect"라 불리는 에너지 효율의 손실 때문이다.

4. 결론

PDP용 형광체에 대한 연구를 수행하였으며 full color를 위하여 적색(R), 녹색(G), 청색(B)형광체 제조방법 및 그 광특성등 기반기술을 획득하였다.

© R, G, B형광체에 관하여 다음과 같은 결론을 얻을수 이었다.

1. (Y,Gd)BO₃ : Eu

- 1) 600nm부근에서 강한 방출특성을 보이는 적색 형광체였다.
- 2) 옥살산염에 의한 제조방법이 저온에서 가능하다.
- 3) Eu농도가 X=0.15에서 최대 발광 스펙트럼을 나타냄.

2. Zn₂SiO₄ : Mn

- 1) Mn농도가 X=0.08에서 최대 발광 스펙트럼을 나타냈다.
- 2) Mn농도 증가에 따라 발광 스펙트럼 파장이 510nm에서 527nm로 파장이 길어졌다.
- 3) 공침법(1000℃, 2시간)이 고상반응법(1300℃, 4시간)에 비해 낮은 온도에서 소성 가능.

3. BaMgAl₁₄O₂₃ : Eu

- 1) 청색의 세기는 소성온도에 따라 증가하여 1350℃에서 최대 스펙트럼을 나타냈다.
- 2) BaMgAl₁₄O₂₃의 발광세기는 Ba_{0.5}Mg_{0.5}Al₁₄O₂₃보다 두배가량 증가 하였다.
- 3) 1350℃, 2시간 Eu농도 5%의 발광특성은 우수하였으나 입도 및 형상에 있어서는 개량의 여지가 있다.

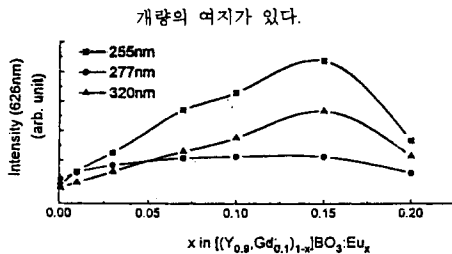


Fig.1. Luminescence intensity of Eu³⁺ of [(Y_{0.9}Gd_{0.1})_{1-x}]BO₃:Eu_x as a function of Eu concentrations.

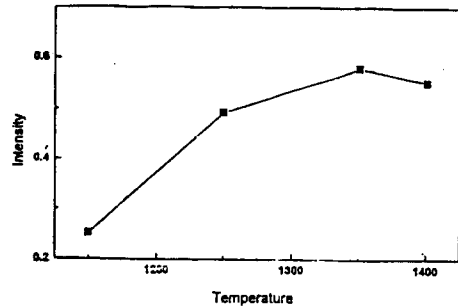


Fig.2. Emission intensity variation with firing temperature for BaMgAl₁₄O₂₃:Eu

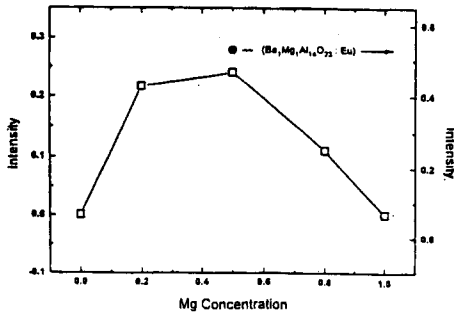


Fig.3. Emission intensity with Eu doping concentration BaMgAl₁₄O₂₃:Eu phosphor formed at 1350℃

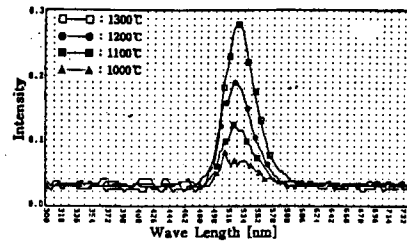


Fig.4. The emission spectra of Zn₂SiO₄:Mn phosphors fired at 1000℃, 1100℃, 1200℃, and 1300℃ doped with MnCO₃ (Mn concentration : 0.08g-atom/mole) as activators

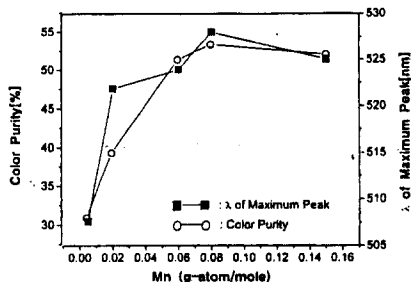


Fig.5. The changes of the color purity and the wavelength(λ) of the maximum emission peaks for the various Mn concentrations in Zn₂SiO₄:Mn phosphors fired at 1300℃

References

1. G. W. Dick, ISD Seminar Lectures : Advances in Plasma Display Tech(1990)
2. T. Shinoda, Proceeding of 2nd Int. Display Workshops, Oct. Namamatsu, Japan(1995) p29
3. L. F. Weber, Extended Abstract of the 1st Int, Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, Nov. Sandiego, California p.23(1995)
4. J. Koike, T. Kojoma, J. Electrochem. Soc:Solid-State Science and Technology, 126, 1008(1979)
5. R. C. Ropp, Luminescence and the Solid State, Elsevier, Ch. 8(1991)
6. G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Ch. 3(1994)
7. I. F. Chang and M.S. Shafer, Appl. phys. Lett. Vol. 35. p.229 (1979)
8. D. T. Palumbo and J. J. Brwn, Jr., J. Electrochem. Soc. Vol.117, No.9, p.1184 (1970)
9. J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, R. Hase and S. Inaho, J. Electrochem. Soc, vol. 126, p.1008(1979)
10. A. Morell and N. El Khiati, J. Electrochem. Soc. Vol. 140, p.2019 (1993)