

## Tb<sup>3+</sup>와 Eu<sup>3+</sup>로 활성화시킨 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 형광체의 발광 특성

김기운 · 강세선\* · 이임렬

단국대학교 재료공학과

\*대전산업대학교 공동재료실험실

### Photoluminance Properties of Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Phosphors Activated by Tb<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>

Ki-Woon Kim, Sei-Sun Kang\* and Rhim-Youl Lee

Department of Materials Science & Engineering Dankook University, Cheonan 330-714

\*Material Testing Center, Taejon National University of Technology, Taejon 330-172

(1999년 7월 9일 받음, 1999년 11월 22일 최종수정본 받음)

**초 록** PDP용의 새로운 녹색 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체와 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색형광체를 제조한 후 광특성을 분석하였다. 또한 이들 형광체의 발광특성을 상용품인 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 녹색 형광체와 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색의 PDP 형광체와 상호 비교하였다. 형광체는 1150℃에서 4시간 동안 고상 반응으로 제조하였다. 147nm의 진공자외선 조사시 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> (15mol%) 녹색 형광체의 발광휘도는 상용품 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 보다 증가하였으나 색좌표는 상대적으로 저하되었다. 한편 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> (15mol%) 적색 형광체의 발광 휘도는 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 보다 작았으나 CIE 색좌표는 일부 개선되었다. Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 형광체는 λ = 160nm에서 모체 흡수에 의한 강한 여기밴드가 있으며, 진공자외선 영역에서 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 녹색형광체의 여기강도는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 보다 컸으나 Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색 형광체의 여기강도는 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 보다는 작았다.

**Abstract** The new green Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> and red Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors were synthesized and then characterized their optical properties for PDP application. And also the photoluminescence properties of these phosphors were compared with the commercial green Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> and (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red PDP phosphors. The phosphors were synthesized by solid state reaction at 1150℃ for 4hr. It was found that the emitting brightness of Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> (15mol%) green phosphor under 147nm excitation was higher than that of commercial Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> green PDP phosphor. However, the color coordinate of this new green phosphor was inferior to the commercial one. On the other hand, the emitting intensity of Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> (15mol%) red phosphor was smaller than the commercial (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> red one, but the CIE coordinate was slightly improved. The excitation spectrum showed that Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> phosphors had a strong excitation band at λ = 160nm associated with the host absorption. And the photoluminescence excitation (PLE) intensity in VUV range for Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> green phosphor was higher than that of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, but the PLE intensity of Al<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> red phosphor was smaller than (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

**Key words** : optical properties, emissivity

### 1. 서 론

최근 정보화의 급속한 발전에 따라 CRT(cathode ray tube)를 대체할 PDP(plasma display panel), LCD(liquid crystal display) 및 FED(field emission display)와 같은 평판디스플레이에 대한 연구개발이 고조되고 있다. 이 중 PDP는 대면적화 할 수 있어 국내외에서 이의 상품화를 서두르고 있는 실정이다.<sup>1)</sup> 그러나 우수한 디스플레이 제작을 위하여는 휘도, 색순도 및 감쇄시간 등의 발광 특성이 우수한 형광체의 개발이 시급히 요구되고 있다. 현재 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 형광체는 높은 양자 효율과 색순도를 보이고 있어 PDP와 램프용의 녹색형광체로 광범위하게 사용되고 있으나 감쇄 시간이 30ms 정도로 길어 동화상의 영상을 표시하는 데에는 잔광의 문제점이 있다. Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 모체에 Mn 활성제 농도를 증가시키면 감쇄시간이 감소되나 발광휘도가

또한 저하되기 때문에 특성 개선에 문제점이 있다.<sup>2)</sup> 한편 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체는 적색의 형광체로 PDP에 응용되고 있으나 TV용으로 응용하기 위하여는 색순도와 감쇄시간에 대한 개선이 요구되고 있다.<sup>3)</sup> 따라서 PDP의 응용성 제고를 위하여는 성능이 우수한 신물질의 형광체 개발이 요구되고 있으며 이와 관련 많은 연구가 보고되고 있다.<sup>4)</sup>

PDP에서는 Ne(혹은 He) 및 Xe의 페닝가스(penning gas) 방전으로부터 발생하는 147nm의 진공자외선(vacuum ultraviolet, VUV)이 형광체를 여기 시켜 가시광선의 빛을 발하고 있다.<sup>5)</sup> 따라서 PDP에서 높은 휘도를 얻기 위하여는 VUV 영역에서 흡수가 큰 모체와 가시영역에서 빛을 발하는 활성제의 형광체를 사용하여야 한다. Borate계의 형광체는 150~160nm VUV 영역에서 모체흡수(host excitation)에 의한 강한 여기밴드(excitation band)가 관찰되고 있으며, 한편 희토류 원소는 우수한 발광효율을

보이는 활성제(activator) 원소로 알려지고 있다.<sup>6,7)</sup> 따라서 본 연구에서는 새로운 PDP 형광체 개발의 일환으로  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$  모체에 희토류 금속인 Tb와 Eu를 활성제로 한  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  녹색형광체 및  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  적색형광체를 제조하여 동 형광체의 광발광 (photoluminescence) 특성을 평가하고자 하였다. 문헌상에  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$  형광체 특성에 대한 보고가 없는 점을 감안하여 본 연구에서는 동 형광체의 VUV 영역에서의 흡수특성, 147nm VUV 여기에 따른 발광 특성 및 색좌표 등의 기본 특성에 대한 분석을 수행하였다. 또한 제조한  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  녹색형광체의 발광특성을 상용품 녹색형광체  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 와 비교하였으며,  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  적색형광체는 상용품 적색형광체인  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  형광체와 그 특성을 상호 비교하여 새로운 PDP 형광체의 특성을 평가하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

고순도급(99.99% 이상)인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  및  $\text{H}_3\text{BO}_3$  분말을(-325mesh) 출발 물질로 사용하여 형광체를 제조하였다. 고상반응 중 형광체의 합성을 촉진시키기 위하여 형광체의 조성식보다 10mol% 과량의  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 flux로 사용하였다.  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$  모체 제조를 위하여는  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{H}_3\text{BO}_3$ 의 몰 비를 1.5 : 0.5 : 4.4이 되도록 정량한 후 유발 및 ball mill에서 균일하게 혼합하여 고상반응을 통하여 형광체를 제조하였다.  $\text{Al}_3\text{Gd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+x}$ , 녹색 및  $\text{Al}_3\text{Gd}_{1-x}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+x}$  적색형광체 제조시  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ 과  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 를 각각 사용하여 활성제 농도(x)를 0.18까지 변화시켜 최적의 발광강도를 갖는 활성제 농도(x)를 구하고자 하였다. 예비실험 결과 형광체의 합성은 95% $\text{N}_2$ -5% $\text{H}_2$  혼합기체의 환원성 분위기나 공기중에서 600°C에서 2시간 동안의 1차 가열 후 1150°C에서 4시간 동안 2차 반응을 통하여 잘 이루어짐을 확인할 수 있었던 바 본 연구에서는 동 조건하에서 형광체를 제조하였다. 반응 완료 후 시편을 증류수로 세척하여  $\text{H}_3\text{BO}_3$  flux를 완전히 제거하였으며 그 후 진공오븐에서(120°C, 2시간) 건조한 후 형광체의 제반 특성을 측정하였다. 형광체의 활성제 원소로 사용한  $\text{Tb}^{3+}$ 와  $\text{Eu}^{3+}$ 의 농도는 모두 mol% 농도로 표시하였다. 고상반응 후 합성된 형광체의 구조분석은 X-선회절기(Shimadzu, XD-D1)로, 모양 관찰은 주사 전자현미경(SEM, Jeol JSM-5200)을 이용하였으며 형광체 분말의 입도 측정을 위하여는 입도분석기(Aerosizer Amherst Inst.)를 사용하였다. 제조한 형광체의 발광특성은 PDP의 사용 영역인 147nm 진공자외선을 얻기 위하여 광원으로 300W의 중수소램프를 장착한 VUV Spectrometer(Acton VM-504)를 이용하여 발광스펙트럼, 여기스펙트럼 및 색좌표 등을 분석하였다. 또한 본 연구에서 제조한  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  녹색형광체 및  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  적색형광체의 발광특성을 기존의 PDP 형광체와 비교하기 위하여 녹색과 적색의 형광체로 현재까지 주로 많이 사용되고 있는 일본 Kasei사의 상용품  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ (녹색)과  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ (적색) 형광체들에 대하여도 동일한 조건에

서 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 구조 분석

Fig. 1은 1150°C에서 4시간 동안 환원성 분위기 하에서 고상반응으로 제조한  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+0.15}$  및  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+0.15}$  형광체들에 대한 X-선 회절도이다. 분석결과 고상반응으로  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$ (JCPDS file # 38-1248) 단상이 형성되었으며, 미반응 상태로 남아 있는 원료물질이나 제2상의 존재는 보이지 않고 있다. 반응 후  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$ 의 단상이 형성되고 있는 것은 활성제로 사용한  $\text{Tb}^{3+}$ 의 이온반경(0.092nm)과  $\text{Eu}^{3+}$ 의 이온반경(0.095nm)이  $\text{Gd}^{3+}$ 의 이온 반경(0.094nm)과 매우 유사한 것을 감안하면<sup>8)</sup> 활성제 원소  $\text{Tb}^{3+}$ 과  $\text{Eu}^{3+}$ 이 모체원소인  $\text{Gd}^{3+}$  자리에 치환되어 고용된 것으로 해석된다. Fig. 2는 고상반응 후 형성된  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+0.15}$  녹색형광체의 SEM 사진이다. 보는 바와 같이 고상반응으로 합성된 형광체 분말들은 육각형 형태의 모양을 하고 있으며 조대한 분말과 미세한 분말이 서로 혼재되어 있음을 알 수 있다.  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  적색형광체도 동일한 모양과 크기를 보여주고 있었다.

Fig. 3은  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+0.15}$  녹색형광체의 입도분석기로 측정된 입도 분포이다. 형광체의 평균 입도크기는 2.8 $\mu\text{m}$ 이었으며, 형광체 분말의 분포는 보는 바와 같이 bimodal 분포를 하고 있다. 즉 1-2 $\mu\text{m}$  크기의 미세한 분말이

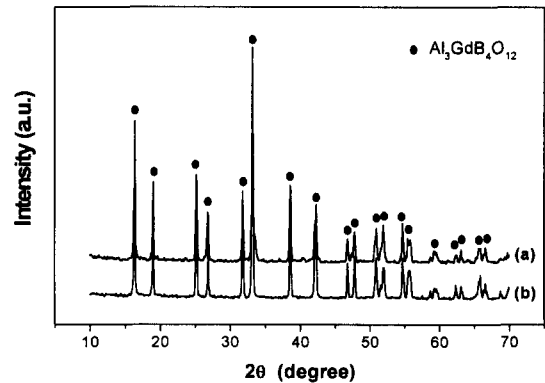


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+0.15}$  and (b)  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+0.15}$  phosphors.

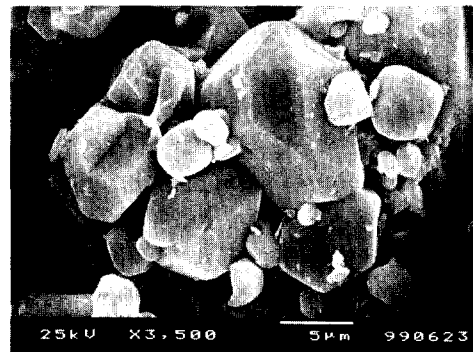


Fig. 2. SEM photo of  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+0.15}$  green phosphor.

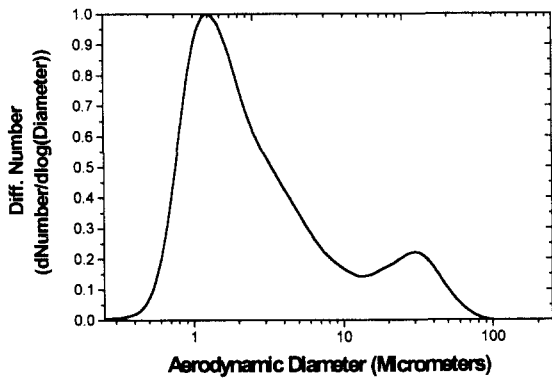


Fig. 3. Particle size distribution of Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphor.

대부분을 이루고 있으나 그 크기가 10 $\mu$ m 이상인 조대한 분말이 일부 존재된 상태를 보여주고 있는바 이는 SEM으로 관찰된 것과 일치하고 있다. Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색형광체에 대한 입도 분석도 Fig. 3의 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 녹색형광체와 동일한 분포를 하고 있다. 한편 PDP에서 형광체를 효율적으로 유리기판에 인쇄하기 위하여는 10 $\mu$ m 이상의 조대한 분말 크기는 적합치 않으며, PDP에서 5 $\mu$ m 정도의 입도크기와 그 분포가 균일한 분포를 하여야 함을<sup>7)</sup> 고려할 시 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 형광체의 입도 조절에 대한 추가의 연구가 요구됨을 시사하고 있다.

3-2 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 녹색형광체의 발광 특성

PDP나 램프용의 녹색형광체를 얻기 위하여 일반적으로 희토류 원소인 Tb<sup>3+</sup>이 광범위하게 활성화제로 사용되고 있는바 본 연구에서도 Tb<sup>3+</sup>이온으로 활성화시켜 제조한 새로운 PDP용 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 형광체의 진공자외선 영역에서의 여기 및 발광특성을 분석하였다. Fig. 4는 147nm 진공자외선 여기에 따른 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 발광스펙트럼 (emission spectrum)으로 발광의 주파장이 542nm에서 최대의 발광을 하고 있는 녹색형광체임을 보여 주고 있다. 이와 같은 녹색의 발광은 활성화제 원소 Tb<sup>3+</sup>의 4f<sup>8</sup>→4f<sup>7</sup>5d 에너지 천이에 기인되고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체는 490nm, 542nm, 590nm 및 620nm 부근에서 발광 피크가 보이고 있는바, 이는 각각 여기된 Tb<sup>3+</sup> 이온의 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> 천이에 따른 발광으로 해석되고 있으며 이중 <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 천이가 가장 강하기 때문에<sup>9)</sup> 이미 언급한 바와 같이  $\lambda=542$ nm에서 최대의 발광강도를 보이고 있다. Fig. 4에는 현재 PDP에서 녹색형광체로 주로 사용되고 있는 상용품 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 형광체의 147nm 진공자외선 여기에 따른 발광스펙트럼도 같이 보였다. 보는 바와 같이 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 형광체는 Mn<sup>2+</sup> 활성화제의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A 천이에 의한  $\lambda=525$ nm 부근에서 폭넓은 발광 band를 보이고 있다.<sup>10)</sup> 147nm 진공자외선 여기 후 상용품 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 형광체의 휘도는 640cd/m<sup>2</sup>인 반면, Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 휘도는 660cd/m<sup>2</sup>로 측정되었다. 이는 상용품에 비하여 본 실험에서 제조한 새로운 녹색형광체의 휘도가 우수함을 알 수 있었다. 또한 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 합

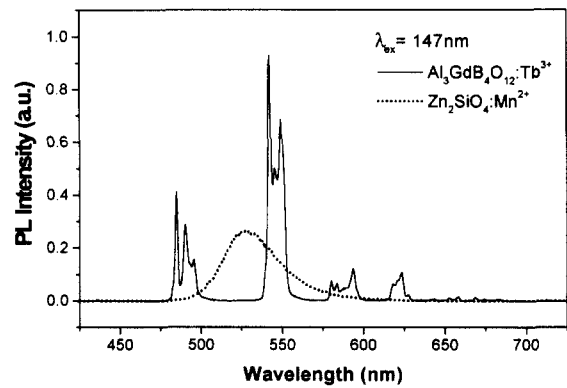


Fig. 4. The emission spectra of Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphor and the green commercial Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphor.

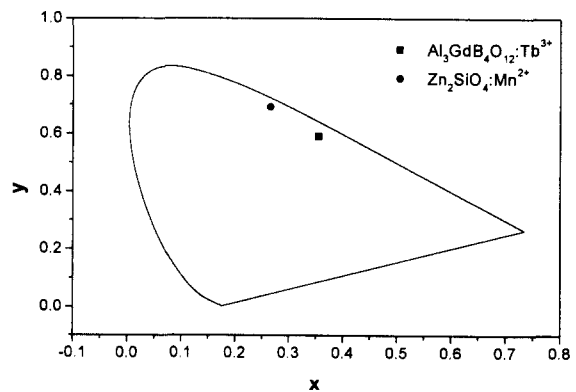


Fig. 5. CIE chromaticity diagram of Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> phosphor and commercial Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphor.

성 후 (1150 $^{\circ}$ C, 4hr, 환원 분위기) 저온의 온도 (500 $^{\circ}$ C, 70hr, 공기중)에서 추가 열처리 한 시편의 발광 강도는 700cd/m<sup>2</sup>로 측정되었는바 열처리한 후 형광체의 발광강도는 열처리 전의 휘도 660cd/m<sup>2</sup>보다 증가되고 있다. 형광체의 발광은 진공자외선 조사를 받은 후 모체의 흡수과정 (Fig. 6 참조), 활성화제 (Tb<sup>3+</sup>)로의 에너지 전달과정 (energy transfer), 활성화제 원소의 여기 과정 및 기저상태 (ground state)로의 복귀과정을 통하여 이루어지고 있다. 형광체 재료 내부에 결함들이 내포되어 있으면 모체로부터 활성화제 원소로의 에너지 전달과정이 감소되거나 혹은 여기된 활성화제 Tb<sup>3+</sup>이 결함을 통하여 기저상태로 돌아가는 즉 비방사 발광 (non-radiative luminance) 현상으로 그 발광의 강도가 저하하게 된다. 따라서 형광체 합성 후 추가의 열처리과정으로 동 형광체의 휘도 (즉 발광강도)가 증가되고 있는 것은 열처리로 형광체내의 결함의 농도가 감소되었을 것으로 해석할 수 있다.

형광체의 발광색은 통상 CIE 색도표 (chromaticity diagram)상의 색도 좌표값 x와 y로 표시 되고 있다. Fig. 5는 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 녹색형광체의 색좌표를 상용품 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>의 것과 비교하여 표시하였다. Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 색좌표는 x=0.355, y=0.591로 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>의 색좌표 x=0.266, y=0.639에 비하여 x값은 증가하고 y값은 감소하여 Fig. 5의 색도표 그림에서 표시한 바

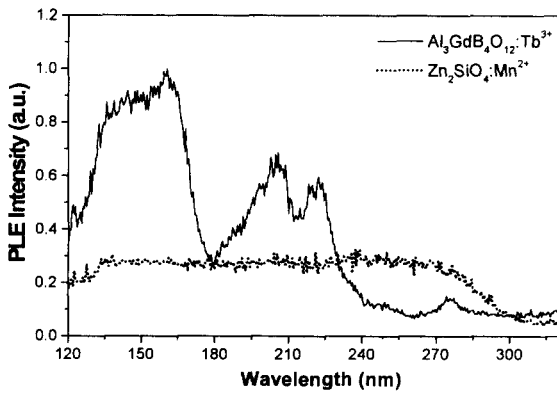


Fig. 6. The excitation spectra of  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{mon}}=542\text{nm}$ ) and  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{mon}}=525\text{nm}$ ).

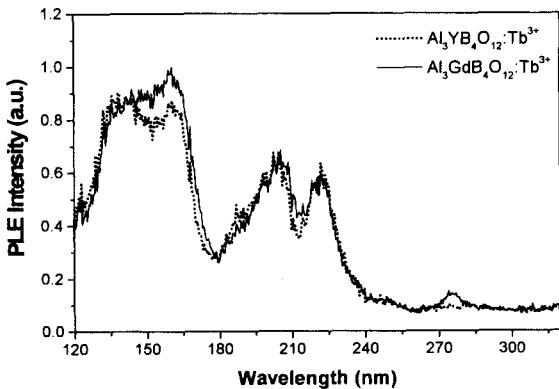


Fig. 7. The excitation spectra for  $\text{Al}_3\text{YB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{mon}}=542\text{nm}$ ).

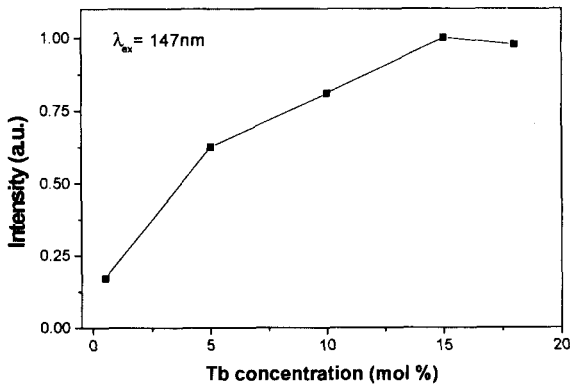


Fig. 8. The change of green emission intensity with activator  $\text{Tb}^{3+}$  concentration (x) in  $\text{Al}_3\text{Gd}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  phosphor.

와 같이  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체의 색순도는  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  보다 저하되고 있다. 이와 같은 색순도의 감소는 Fig. 4의 발광스펙트럼에서도 알 수 있다. 즉  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 의 발광스펙트럼에서는 490nm, 542nm, 590nm 및 620nm 부근에서 발광피크선들이 보이고 있는바 이들 피크선들은 순수한 녹색 (green primary color)을 얻는데는 적합치 않기 때문이다. 즉  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체의 휘도는  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  보다 증가시킬 수 있었으나,  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체로 표시할 수 있는 색범위 (color gamut)는  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 에 비하여 상대적으로 저하되고 있는 것

이 단점으로 지적된다 할 수 있다.

PDP용의 형광체로 사용되기 위하여는 진공자외선 영역에서 형광체의 흡수 및 여기가 효율적으로 일어나야만 한다. Fig. 6은 진공자외선 영역에서의  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체의 여기스펙트럼 (excitation spectrum)이며, 비교를 위하여 상용품  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 의 여기스펙트럼도 같이 표시하였다. 진공자외선 영역에서  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  형광체의 여기는 완만한 변화를 보이고 있는 반면  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체는 파장이 150~170nm 및 190~220nm 부근에서 상대적으로 큰 흡수를 보이고 있다. 즉  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체의 진공자외선 영역에서의 여기특성은  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$  보다 우수함을 Fig. 6은 보여주고 있다.  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체에서  $\lambda=150\sim 170\text{nm}$  부근에서 보이는 강한 여기밴드는 다른 borate (예:  $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{GdBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ )에서 관찰되는 것과 일치하고 있다.<sup>11)</sup> 이를 확인하기 위하여  $\text{Al}_3\text{YB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  및  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체를 제조한 후 발광의 크기가 최대인 주파장  $\lambda=542\text{nm}$ 에 대한 여기스펙트럼을 또한 분석하였다. Fig. 7은 이들에 대한 여기스펙트럼으로  $\text{Al}_3\text{YB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  및  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  형광체들의 여기 거동은 유사함을 알 수 있었는바 Fig. 6이나 Fig. 7에서 보이는 진공자외선 영역에서의 여기는  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}$  모체 (즉,  $\text{BO}_3$  group)의 흡수에 기인됨을 알 수 있다.

Fig. 8은  $\text{Al}_3\text{Gd}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$  녹색형광체에서  $\text{Tb}^{3+}$  활성제 농도 (x)에 따른 발광휘도의 변화이다. 147nm 진공자외선 여기로 녹색발광의 휘도는  $\text{Tb}^{3+}$  농도에 따라 15mol%의 농도까지 증가하고 있으나, 그 이상의 양인 18mol%의  $\text{Tb}^{3+}$  농도에서는 녹색 발광의 크기가 저하되고 있는바 이는 농도소광 (concentration quenching)으로 설명될 수 있다.

### 3-3 $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 발광 특성

PDP의 적색형광체로 주로 사용되는 형광체는  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  및  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  등으로 주로  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 발광의 활성제로 사용하고 있다. 따라서 새로운 적색형광체 개발의 일환으로 본 연구에서는  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  적색형광체를 제조하여 147nm 진공자외선 조사에 따른 PL (photoluminance) 특성을 분석하였다. Fig. 9는 1150°C에서 4시간 동안 공기속에서 제조한  $\text{Al}_3\text{Gd}_{0.85}\text{B}_{0.15}\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  형광체의 147nm 조사에 따른 PL 발광스펙트럼으로 비교를 위하여 현재 PDP의 적색형광체로 그 특성이 가장 우수하여 주로 사용되고 있는 Kasei사의 상용품  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 발광스펙트럼도 동일 그림선상에 표시하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이  $\text{Al}_3\text{GdB}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  형광체는 614nm에서 최대의 발광크기를 보이는 적색형광체임을 알 수 있다.  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ )의 발광은 여기된  ${}^5\text{D}_0$  에너지 레벨로부터  $4f^6$ 의  ${}^7\text{F}_j$  ( $J=0,1,2,3,4,5,6$ ) 에너지 레벨로의 천이에 의하여 나타난다. 따라서 파장 593nm, 614nm, 650nm 및 700nm에서의 발광은 각각  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  및  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  천이에 의한 것이다.<sup>11)</sup> 한편 동일한  $\text{Eu}^{3+}$  이온을 활성제로 사용한 상용품  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$

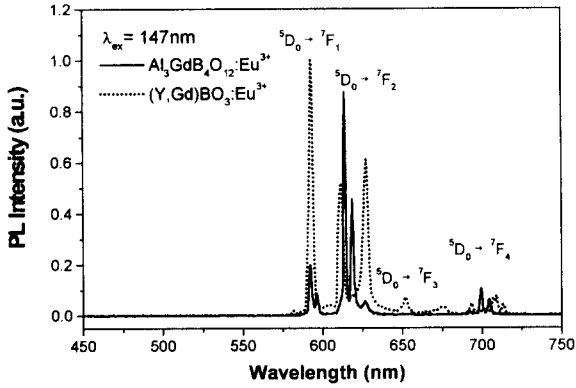


Fig. 9. The emission spectra of Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> and commercial (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors under 147nm excitation.

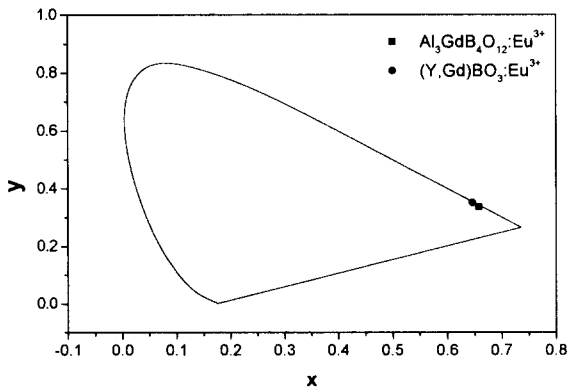


Fig. 10. The comparison of CIE chromaticities between Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> and commercial (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors.

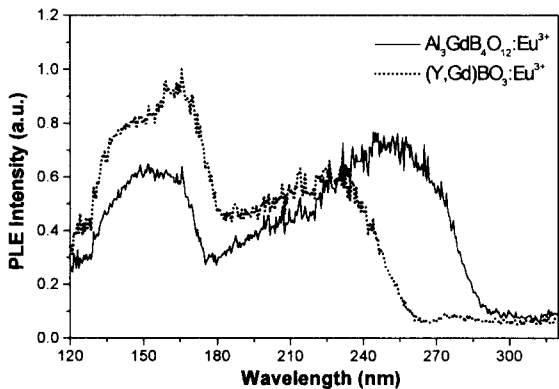


Fig. 11. The excitation spectra of Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{mon}}=614\text{nm}$ ) and commercial (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{mon}}=593\text{nm}$ ) phosphors in VUV range.

형광체의 주발광의 파장은 593nm로서 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 주파장 614nm와 차이가 있으며, 또한 그 이외에 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>와 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 발광스펙트럼은 그림에서 보는 바와 같이 약간의 차이를 보이고 있다. 이는 <sup>7</sup>F<sub>1</sub> 레벨이 결정장(crystal field)에 영향을 받기 때문이다. 147nm 진공자외선 조사 후 Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 휘도는 185cd/m<sup>2</sup>이었는데 이는 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 휘도 363cd/m<sup>2</sup>에 비하여 절반의 값으로 그 휘도 특성은 좋지 못하였다.

Fig. 10은 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색 형광체의 색좌표를 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 것과 같이 보였다. Al<sub>3</sub>Gd<sub>0.85</sub>B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 색좌표는 x=0.654, y=0.337이었으며 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 색좌표는 x=0.645, y=0.351이었는데 Fig. 10에서 보는 바와 같이 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 색좌표는 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>에 비하여 미약한 개선이 되었다.

Fig. 11은 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체의 진공자외선 영역에서의 여기스펙트럼이다. 그림에는 비교를 위하여 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 여기스펙트럼도 같이 표시하였다. Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체는 파장  $\lambda=160\text{nm}$  부근에서 큰 효율을 보이고 있는 것은 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>와 유사하다. Fig. 11의 적색형광체의 여기스펙트럼에서 파장 160nm 부근에서 최대의 여기를 보이고 있는 것은 Fig. 6의 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 녹색형광체의 여기스펙트럼과 동일하다. 이는 이미 언급한 바와 같이 모체 (Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)에 의한 여기가 발생하기 때문이다. 그러나 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 여기스펙트럼의 크기는 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>에 비하여 작으며, 이는 Fig. 9의 발광스펙트럼으로부터 측정된 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup>의 휘도가 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>형광체 휘도에 비하여 적은 값을 보이고 있는 한가지 이유이다. 즉 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색형광체의 발광 휘도 개선을 위하여는 진공자외선 영역에서의 흡수 특성 및 발광효율에 대한 개선이 요구됨을 시사하고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 새로운 PDP 형광체 개발을 위하여 Tb<sup>3+</sup>와 Eu<sup>3+</sup>을 활성화제로 한 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 형광체를 제조하여 147nm VUV 조사에 따른 발광 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 원료로 1150°C에서 4시간 동안 환원성 분위기 나 공기중에서 고상반응시켜 각각 단상의 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 및 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체를 제조할 수 있었다. 형광체 분말은 육각형 형태의 모양이었으며 평균 입도 크기는 2.8 $\mu\text{m}$ 이었으나 그 분포는 미세한 크기와 조대한 분말이 혼재된 bi-modal 분포를 하고 있었다.

2) Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체는 파장 542nm에서 최대의 발광을 하는 녹색형광체 이었다. 147nm 진공자외선 조사에 따른 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 형광체의 녹색발광의 크기는 활성화제 농도 15mol%까지 활성화제 량에 따라 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 감소되었다. 제조한 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> (15mol%) 형광체의 휘도는 상용품 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>에 비하여 증가하였으나 색좌표는 저하되었다.

3) Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 형광체는  $\lambda=614\text{nm}$ 에서 최대 발광을 하는 적색형광체이었으며, 적색 발광의 휘도는 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>보다 작았으나 색좌표는 일부 개선되었다.

4) Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 형광체는  $\lambda=160\text{nm}$  부근에서 모체에 의한 흡수밴드가 관찰되었다. 진공자외선 영역에서 Al<sub>3</sub>

GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> 녹색형광체의 여기특성은 상용품 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>에 비하여 우수하였으나 Al<sub>3</sub>GdB<sub>4</sub>O<sub>12</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색형광체의 여기특성은 상용품 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>에 비하여는 저하되었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Doyeux and J. Deschamps, Soc. Information Display Digest, 213 (1997).
2. A. Morell and N. E. Khiati, J. Electrochem. Soc., **140** (7), 2019 (1993).
3. F. Yoshimura and M. Yamakawa, Porceeding of 3rd Intl. Display Workshop, Japan, Vol 2, 77 (1997).
4. N. Yocom, R. S. Meltzer, K. W. Jang and M. Grinn, J. Society for Information Display, **4/3**, 169 (1996).
5. K. Takahashi, S. Hashuchi, Y. Hurakami, M. Takei, K. Itoh, K. Tachibana and T. Sakai, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 251 (1996).
6. B. Saubat, C. Fouassier, P. Hagenmuller and J. C. Bourcet, Mat. Res. Bull., **16** (2), 193 (1981).
7. J. Koike, T. Kogima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase and S. Inaho, J. Electrochem. Soc., **126** (6), 1008 (1979).
8. J. A. Dean, Langes's Handbook of Chemistry, 13th ed., McGraw-Hill, New York (1985).
9. J. M. P. J. Verstegen, J Electrochem. Soc., **121** (12), 1631 (1974).
10. A. Morell and N. Goumar, Soc. Information Display Digest, 159 (1992).
11. J. A. R. Samson, Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 216 (1967).