

Photoluminescent properties of red phosphor $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ for plasma display panel synthesized by homogeneous precipitation method

Youhyuk Kim and Jwayeon Kim*

School of Fundamental Science, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

*Department of Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received July 28, 2000)

Abstract The fired precursor $(Y,Gd,Eu)(OH)CO_3 \cdot H_2O$ powder heated at $900^\circ C$ was used to synthesize the red phosphor $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ for plasma display panel. Rounded and $\sim 1 \mu m$ diameter phosphor $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ can be obtained by the reaction of aforementioned powder with a small amount addition of flux at $1350^\circ C$ for 2 hours. Emission spectra of these phosphors were measured under excitation wavelength at 254 nm and 147 nm and the optimum concentrations of activator ion were determined at around 15 mole % and 10 mole % under these conditions, respectively. $BaCO_3$ flux had the best property in emission intensity among the prepared $BaCO_3$, AlF_3 and Li_3PO_4 phosphors. The properties of optimized sample were improved in terms of relative luminance and color coordinate comparing with commercial phosphor such as $Y_2O_3 : Eu$.

균일침전법으로 제조한 플라즈마 디스플레이용 적색 형광체 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 의 발광특성

김유혁, 김좌연*

단국대학교 기초과학부, 천안, 330-714

*호서대학교 신소재공학과, 아산, 336-795

(2000년 7월 28일 접수)

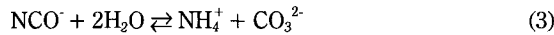
요약 전구체인 $(Y,Gd,Eu)(OH)CO_3 \cdot H_2O$ 를 $900^\circ C$ 에서 열처리하여 얻은 분말을 플라즈마 디스플레이용 적색 형광체 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 를 제조하기 위하여 이용하였다. 크기가 대략 $1 \mu m$ 의 구형 형광체 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 는 위의 분말에 소량의 용제를 첨가하여 $1350^\circ C$ 에서 2시간 소성하면 얻을 수 있다. 제조된 형광체의 발광 스펙트럼은 여기원이 254 nm와 147 nm 파장에서 측정하였으며 최적인 활성제의 농도는 254 nm 하에서는 15 몰 %, 147 nm에서는 10 몰 %로 결정되었다. 또한 발광세기를 비교한 결과 $BaCO_3$, AlF_3 및 Li_3PO_4 중 $BaCO_3$ 가 가장 우수한 것으로 나타났다. 최적화된 형광체 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 의 상대 휘도 및 색좌표는 상용품인 $Y_2O_3 : Eu$ 보다 개선되는 것으로 평가되고 있다.

1. 서론

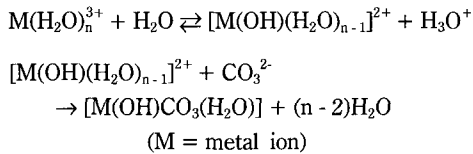
최근 정보 전달 및 통신 수단의 급속한 발전에 따라 대형 평판 표시장치(Flat Panel Display)의 중요성이 크게 인식되고 있다. 대형 평판 표시 장치 중 PDP(Plasma Display Panel)는 불활성 혼합 기체 방전 시에 플라즈마로부터 나오는 진공 자외선 영역의 에너지를 이용하여 형광체를 들뜨게 하는 자체 발광형이고 대형화에 적합한 특성들을 갖고 있다[1]. 따라서 전자업계에서는 향후 기대되는 산업용, 군사용, 의료용 등 컬러 평판 디스플레이 시장을 고려하여 많은 연구개발이 이루어지고 있다. 현재 PDP용 형광체는 고효율, 고색순도, 긴 수명 등을 갖는 형

광체의 개발이 무엇보다 중요시되고 있으며, 또한 입자의 형태 및 크기의 조절에 의한 발광특성 및 도포성의 개선에 연구방향이 정해져있다. 현재 PDP용 적색 형광체로 사용되어지고 있는 $(Y,Gd)_2O_3 : Eu$ 과 $(Y,Gd)BO_3 : Eu$ 은 고상반응법으로 합성을 하여 입형 제어에 문제가 야기되고 있으며 그러한 이유로 균일한 입도를 만들기 위한 많은 합성법이 제시되고 있다. 균일한 입도의 희토류산화물을 만들 수 있는 방법은 여러 가지가 있으나 균일침전법을 이용하는 방법이 공업적으로 유리한 한 방법으로 널리 연구되고 있다. 즉, Matijevic, Akinc 등에 의해 Yttrium을 포함한 희토류 원소를 대상으로 하여 우레아의 분해를 이용한 균일침전법이 연구되었으며, 입도조절이 가능하고 공정이 간단

하여 균일입도의 희토류산화물을 제조하는데에 적합하다 [2-5]. 이 방법은 metal(hydrous) oxide의 제조에 이용되는 균일 용액 상을 통한 침전법으로 수화된 높은 산화수의 금속 양이온에 배워된 물분자의 경우 고온에서 쉽게 H⁺ 이온이 제거되는 성질을 이용한 방법이다[6]. 이때 생성되는 입자의 크기 및 모양은 용액의 온도, pH 및 음이온의 종류와 농도에 크게 영향을 받는다. 반면에 산화수가 3인 란탄족 이온의 경우 pH가 5 아래에서는 배워된 물분자의 탈 양성자화가 용이하지 않으며 metal(hydrous) oxide의 제조를 위해서는 우레아 또는 포름알데히드의 분해에 의한 방법이 이용되고 있다[7]. 이때 우레아는 다음 반응에 의해 분해되며 금속이온의 첨가에 의해 탄산이온의 생성이 촉진된다[8].



생성된 탄산이온은 금속이온에 배워된 물분자와의 치환 반응에 의해 탄산염을 형성하며 이 탄산염은 금속 산화물의 합성에 전구체로 사용된다.



본 연구에서는 우레아를 통하여 용액상에서 전구체를 합성하여 이 전구체를 열처리한 후 용제와 잘 섞은 후 2차 열처리 완결하여 입자의 균일성 및 발광 세기의 개선 그리고 색좌표의 개선에 중점을 두고 실험을 하였다. 또한 활성제인 Eu³⁺의 농도를 조절함으로써 발광 세기를 최적화하였으며, 용제의 종류 및 양을 조절함으로써 입도 형상 및 발광 세기를 최적화하였다. 광학 특성을 더욱 향상시키기 위하여 모체 역할을 하는 Yttrium 대신에 다른 원소를 치환하여 형광체를 합성하고 이에 대한 발광세기 및 입자의 특성 연구를 하였다.

2. 실험 방법

적색 형광체의 제조는 순도가 99.9% 이상의 시약을 사용하였으며, 우선 전구체 (Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(OH)CO₃·H₂O (이하 YGEOHCO로 표기함)를 합성하기 위하여 Y(NO₃)₃·6H₂O(Aldrich, 99.99%), Gd(NO₃)₃·6H₂O(Aldrich, 99.99%), Eu(NO₃)₃·6H₂O(Aldrich, 99.99%)의 전체 농도가 0.1 M 인 용액을 250 ml 플라스크에 넣은 후 5 M의 우레아(덕

산이화학, 99%)수용액을 첨가하여 100~110°C에서 2시간 동안 환류를 시킨다. 이 과정에서 분말상의 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 filtering한 후에 증류수와 iso-propyl alcohol(덕산이화학, 99%)로 세척한다. 세척된 침전물은 200°C에서 3시간 동안 건조시키거나, 24시간 동안 vacuum chamber에서 건조를 시킨다. 그 후 alumina 도가니에 장입한 후 900°C의 공기 분위기로 2시간 동안 1차 열처리를 하였다. 1차 열처리를 마친 형광체에다 용제를 섞은 후 1350°C에서 2시간동안 2차 열처리를 하여 형광체 제조를 마무리하였다. 또한 모체인 Yttrium 대신에 다른 원소를 치환할 경우 그 원소를 포함하여 전체 농도를 0.01 mol로 유지하였다.

전구체 YGEOHCO로부터 형광체로의 변환을 확인하기 위하여 FT-IR(Midac, Model M-1200 FT-IR Spectrophotometer, range 600~4000 cm⁻¹)로 확인하였으며, 열분해성을 확인하기 위하여 TGA/DTA(Thermogravimetry/ Differential thermal analyzer, TA instruments, SDT 2960)로 분석하였고, 입자의 형상 및 결정성을 분석하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy, JEOL-5200)과 XRD(X-ray Diffraction, Shimadzu, Model XD-D1, 30 kV, 30 mA, copper Kα)을 사용하였다. 또한 형광체의 발광 세기를 측정하기 위하여 여기파장이 254 nm인 OSMA (Optical Spectra Multichannel Analyzer, Samsung)와 PDP의 여기파장인 147nm의 VUV(Vacuum Ultra-Violet) Spectrometer(Acton research corporation, DS-775-100)로 분석하였다. Fig. 1은 진공자외선 하에서 형광체의 광특성 분석을 할 수 있도록 제작되어진 실험측정장치의

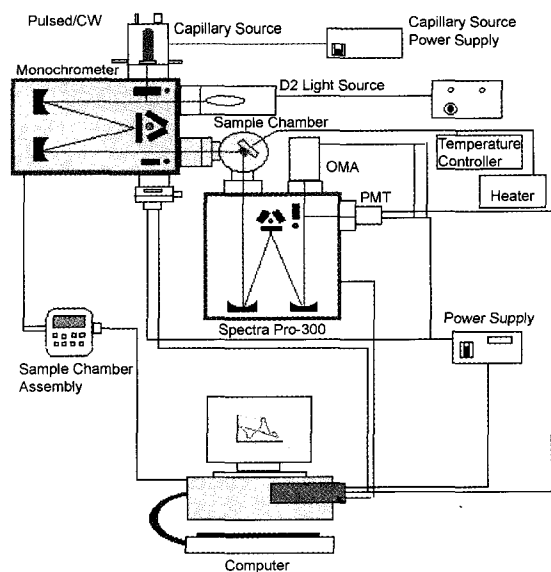


Fig. 1. VUV measurement system.

개략도이다. 본 실험장치의 진공자외선 광원으로는 중수소 램프를 사용하였으며 단색화 장치를 설치하여 여기 파장으로 147 nm의 VUV를 이용하여 발광세기를 측정, 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 우레아의 분해를 통한 전구체의 합성 및 전구체의 분해에 의한 적색 형광체, $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 의 합성을 시도하였으며, 합성된 형광체의 발광 특성을 254 nm 및 147 nm의 광원을 사용하여 분석하였다.

3.1. 형광체의 합성 및 확인

전구체인 YGEOHCO는 용이하게 합성되었다. 다만 전구체의 수득율은 우레아의 농도에 크게 의존하며 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 용액의 전체 물수의 50배 이상이 첨가되었을 때 정량적인 수득률(>95%)을 보인다. Fig. 2는 우레아의 농도에 따른 수득율의 변화를 보여주는 그래프이다. 우레아의 농도가 10배 이하에서는 20% 이하의 낮은 수득율을 보이지만 농도가 증가함에 따라 수득율이 증가하고 50배 이상에서는 정량적인 수득율을 보인다. Fig. 3(a)는 건조된 전구체 YGEOHCO의 적외선 스펙트럼을 보여주고 있다. 3000~3500 cm^{-1} 에서 수산화이온 또는 H_2O 에 기인하는 OH stretching과 1350~1600 cm^{-1} 에서 탄산 이온에 기인하는 강한 흡수 띠를 확인할 수 있었다. 이 결과는 문헌에 보고된 염화 이트륨을 출발 물질로 하는 합성법의 경우와 동일한 적외선 스펙트럼을 보여주고 있다[9]. 탄산 이온을 포함하는 전구체 YGEOHCO는 비교적 낮은 온도인 900°C에서 24시간 1차 열처리하

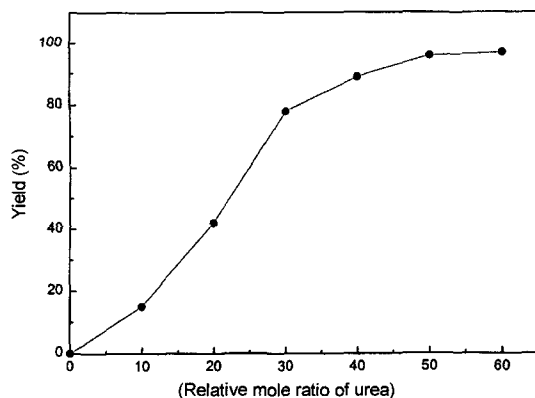


Fig. 2. The yield of precursor $(Y,Gd,Eu)(OH)CO_3 \cdot H_2O$ as a function of urea concentration.

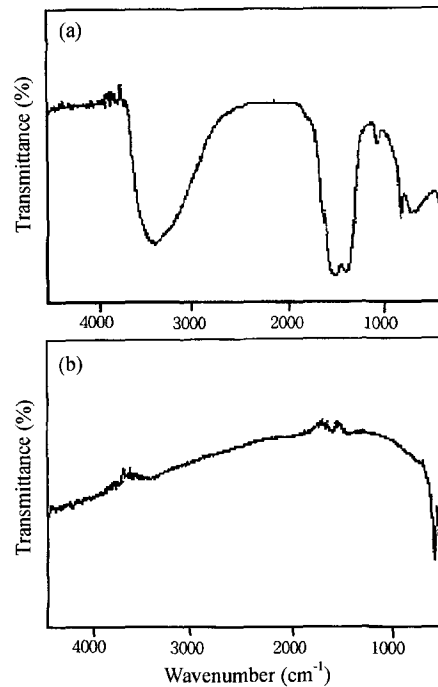


Fig. 3. IR spectra of (a) $(Y,Gd,Eu)(OH)CO_3 \cdot H_2O$ and (b) $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ phosphors.

면 submicron 크기인 적색 형광체 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ (이하 YGEO로 표기함)로 전환되며[10], 이 결과는 희토류 산화물을 원료로한 열처리 반응인 단순 고체반응과 비교하여 완화된 반응조건을 나타내는 것으로 알려져 있다[11]. Submicron 크기인 형광체 YGEO의 확인은 적외선 스펙트럼 및 X선 회절법에 의해 이루어 졌다. Fig. 3(b)는 전구체

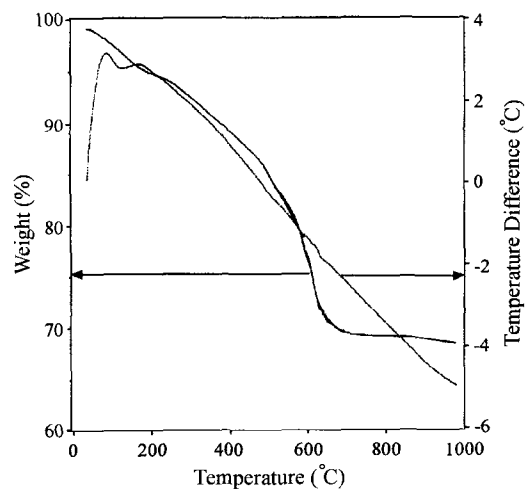


Fig. 4. TGA and DTA trace with 20°C/min heating rate in air for precipitate obtained urea decomposition method.

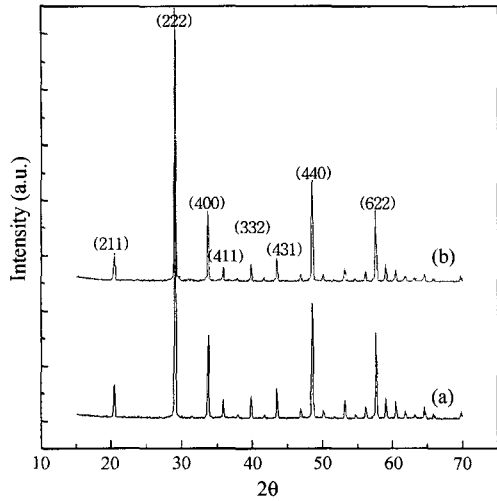


Fig. 5. XRD patterns of (a) (Y,Gd)₂O₃ phosphor by urea decomposition and (b) Y₂O₃:Eu commercial phosphor.

열처리 후의 적외선 스펙트럼을 나타내며 OH 및 탄산 이온에 기인하는 흡수 띠의 소멸을 보여주고 있다. 이는 전구체가 완전하게 금속 산화물 형태로 반응이 완결되어졌음을 나타내고 있다. Fig. 4는 우레아의 분해에 의해 제조된 전구체 YGEOHCO의 열분해성을 관찰하기 위하여 TGA/DTA를 측정된 그래프이다. 온도 범위는 40°C~1000°C까지 20°C/min으로 공기중에서 분석을 하였다. 질량의 감소는 400°C까지 연속적으로 감소하고, 500°C~700°C에서 H₂O와 CO₂가 전부 소멸되는 것으로 보여진다. 이로써 기존의 고상 반응법에서의 단점인 높은 온도에서의 열처리 온도를 낮출 수 있다는 것을 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 적색 형광체 YGEO의 회절도를 보여주며 결정성은 합성된 모든 형광체에서 확인 할 수 있었다. 비교를 위하여 Y₂O₃의 회절 도는 Fig. 5(b)에 나타내었다. 합성된 형광체 입자의 크기는 Fig. 6(a)의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 수십-수백 nm의 범위에 놓이며 모양은 구형이다. 이들 submicron 크기의 형광체는 상용품에 비하여 낮은 발광세기의 특성을 보인다[12]. 그러므로 발광세기의 개선을 위하여 900°C의 공기 분위기하에서 2시간 동안 1차 열처리를 한 후 다시 용제를 섞어 1350°C에서 2시간동안 2차 열처리를 하여 형광체 제조를 마무리하였다. Fig. 6(b)에서 보듯이 submicron 크기의 형광체 YGEO에 소량의 용제를 첨가하여 1350°C에서 2시간 열처리하면 약 1 μm의 형광체를 제조 할 수 있다.

3.2. 들뜸 에너지에 따른 형광체의 농도 소광

합성된 형광체 (Y,Gd)₂O₃:Eu의 방출 스펙트럼은 Fig.

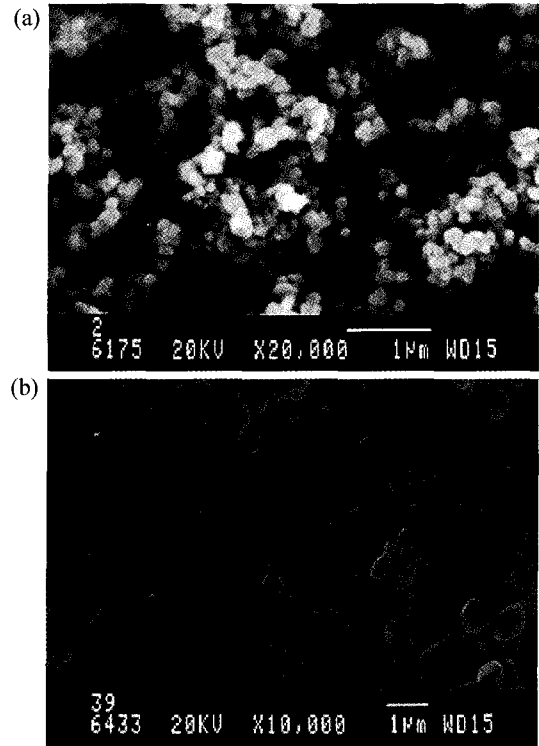


Fig. 6. SEM photos of (Y,Gd)₂O₃:Eu phosphor by urea decomposition method; (a) 1st calcination, (b) 2nd calcination.

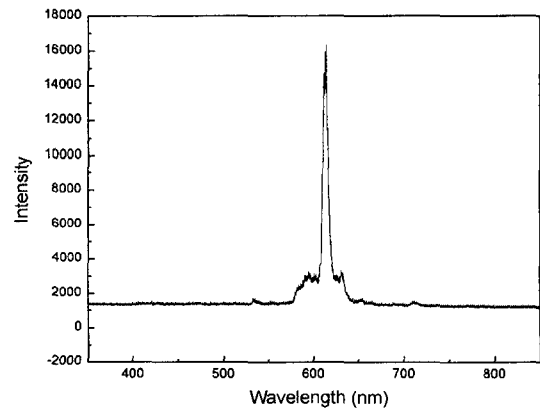


Fig. 7. Emission spectrum of red-emitting (Y,Gd)₂O₃:Eu phosphor by urea decomposition method [$\lambda_{exc} = 147$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm].

7에서 보이는 바와 같이 전형적인 Eu³⁺ 이온의 f⁶ 전자내의 ⁵D₀ → ⁷F_J(J = 0, 1, 2, 3, 4) 전이에 의한 스펙트럼을 보여 준다[13]. 형광체의 발광 세기의 활성제 농도에 대한 의존성을 알기 위하여 활성제 Eu³⁺의 농도를 변화시켜 주면서 254 nm와 147 nm의 광원에서 612 nm의 발

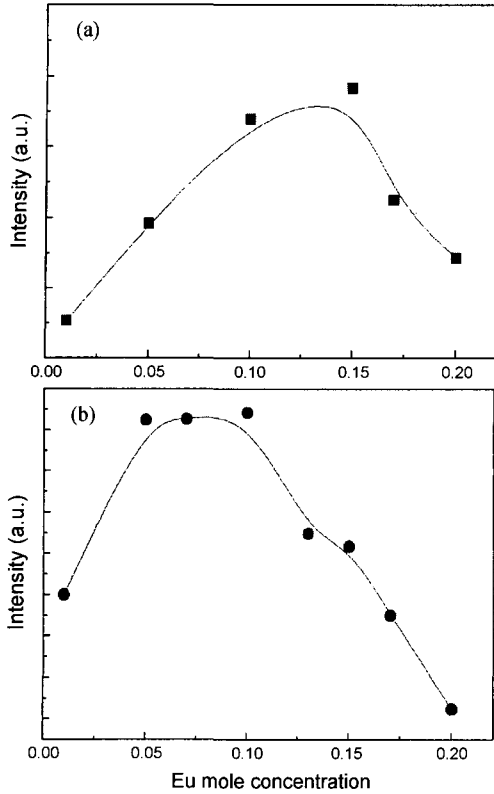


Fig. 8. The variation of emission intensities of $[(Y_{0.9}, Gd_{0.1})_{1-x}]_2O_3:Eu$ as a function of Eu mole concentration; (a) $\lambda_{exc} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm, (b) $\lambda_{exc} = 147$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm.

광세기를 비교하였다. Fig. 8은 조성인 $[(Y_{0.9}, Gd_{0.1})_{1-x}]_2O_3:Eu$ 인 적색 형광체의 결과로 광원에 따라 다른 농도 소광 (concentration quenching)의 범위를 보여주고 있다. 광원이 254 nm의 UV에너지는 활성제를 직접 여기시키는 바 그림에서 보듯이 활성제가 15 mol % 까지 발광세기가 증가하고 있는 반면, 147 nm의 VUV하에서는 에너지가 일단 모체에 흡수된 후 에너지 전이과정을 통하여 활성제를 여기시켜 발광하고 있어 활성제인 Eu^{3+} 의 농도가 10% 이상이 되면 발광 세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이로써 PDP용 적색 형광체의 하나인 YGEO는 147 nm에서는 활성제 Eu^{3+} 의 농도가 7~10% 일 경우에 가장 발광 세기가 크다.

3.3. 용제의 영향

본 연구에서는 용제로 Li_3PO_4 , AlF_3 및 $BaCO_3$ 를 사용하여 약 1 μm 크기의 형광체를 제조하였다. 합성된 형광체의 결정성은 XRD의 주 피크의 반값폭(FHWM)을 비

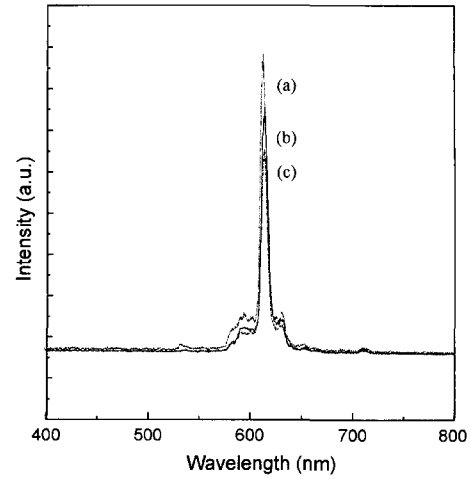


Fig. 9. Emission intensities of $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ phosphors when (a) $BaCO_3$, (b) AlF_3 , (c) Li_3PO_4 fluxes were added.

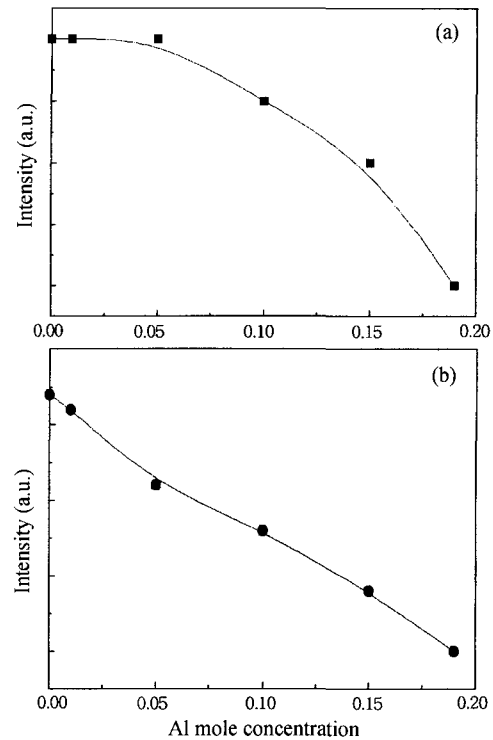


Fig. 10. The variation of emission intensities of $[(Y_{0.2-x}, Al_x, Gd_{0.7})]_2O_3:Eu$ phosphor as a function of Al mole concentration; (a) $\lambda_{exc} = 254$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm, (b) $\lambda_{exc} = 147$ nm, $\lambda_{em} = 612$ nm.

교하면 Li_3PO_4 , AlF_3 및 $BaCO_3$ 는 각각 0.330, 0.328 및 0.327이며 이에서 볼 수 있듯 $BaCO_3$ 의 경우에 가장 우수함을 보여 주고 있다. 이는 용제를 첨가하고 2차 열처

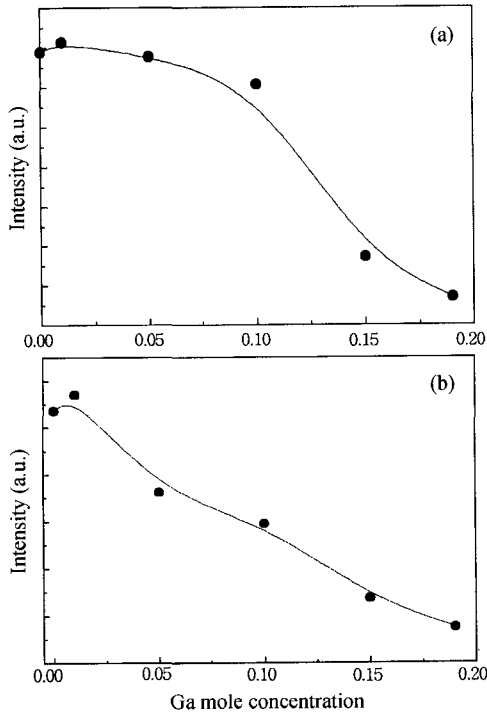


Fig. 11. The variation of emission intensities of $[(Y_{0.2-x}, Ga_x, Gd_{0.7})_2O_3:Eu]$ phosphor as a function of Ga mole concentration; (a) $\lambda_{exc} = 254 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$, (b) $\lambda_{exc} = 147 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$.

리를 한 후에 147 nm의 광원을 사용하여 측정된 Fig. 9의 발광 스펙트럼에서도 관측되고 있다. $BaCO_3$ 를 용제로 사용하여 합성한 형광체의 경우 발광 세기가 가장 크게 나타나며 이는 형광체의 결정성이 부분적으로 영향을 미치는 것으로 생각되어진다.

모체의 치환에 따른 발광세기의 변화. 증감제로 가능한 이온을 탐구하기 위하여 3가의 산화상태로 안정한 Ga과 Al의 영향을 알아보았다. Fig. 10과 Fig. 11은 적색 형광체인 YGEO에 광특성 및 입자의 특성 등을 향상시키기 위하여 $[(Y_{0.2-x}, M_x, Gd_{0.7})_2O_3:Eu_{0.1}]$ ($M = Al, Ga$)의 화학식으로 모체 역할을 하는 Yttrium 대신에 Gallium과 Aluminium으로 일부를 치환하여 형광체를 제조한 후 발광 세기를 측정된 상대적인 결과를 보여주고 있다. 형광체의 제조는 같은 방법으로 하였으며, 활성제인 Eu의 농도는 10 mol %로 공히 일정하게 유지하였다. Aluminium으로 치환한 경우 254 nm와 147 nm의 여기하에서 형광체의 발광 세기는 치환하는 양이 증가될수록 감소함을 보여주고 있다. 또한 Gallium으로 치환했을 경우에는 254 nm와 147 nm의 여기하에서 약 1 mol %에서는 형광체의 발광세기가 다소 증가하다 감소함을 보여 주고 있다. 이 결과는 이들 이온이 새로운 증감제로 적절치 않음을 보여주고 있다.

상대휘도 및 CIE 색좌표. 실험실에서 최적화된 YGEO 형광체의 휘도 및 색좌표를 상용품 형광체(Kasei Co.)인 $Y_2O_3:Eu$ 과 비교하였다. 실험실에서 제조된 형광체 YGEO의 휘도는 상용품에 비하여 2~3%로 높아 동등이상의 수준을 보이며, 색좌표는 CIE 색좌표로 $x = 0.658$, $y = 0.338$ 로서 상용품의 $x = 0.651$, $y = 0.343$ 보다 진한 적색 쪽으로 이동하여 개선되고 있다.

4. 결 론

1) IR의 분석 결과를 토대로 볼 때 urea의 분해에 의해 전구체인 $[(Y,Gd,Eu)(OH)CO_3 \cdot H_2O]$ 의 합성을 확인할 수 있었으며, 전구체를 900°C에서 24시간 열처리 후에는 적색 형광체인 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 으로의 전환을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 단순 고체 반응 시에는 1300°C 이상에서도 형광체 합성이 미완성되나 urea의 분해에 의한 적색 형광체의 합성법은 용제 없이도 비교적 낮은 온도에서 submicron의 적색 형광체가 합성된다는 것을 보여주고 있다.

2) 900°C의 공기 분위기로 2시간 동안 1차 열처리를 한 후 용제를 섞은 후 1350°C에서 2 시간 동안 2차 열처리를 하여 제조한 형광체의 광 특성 분석을 위하여 VUV로 측정한 결과 발광 세기는 Eu^{3+} 의 농도가 7~10%일 경우에 최대 발광 세기를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 상용품 $Y_2O_3:Eu$ 의 광 특성과 비교한 결과 휘도는 동등이상의 수준을 보이며 CIE 색좌표는 $x = 0.658$, $y = 0.338$ 로서 진한 적색쪽으로 이동하여 개선되고 있다.

3) 형광체 입자의 크기는 용제를 첨가하였을 경우에는 1~2 μm 의 입자 분포를 보이고 있지만, 용제를 첨가하지 않았을 경우에는 1 μm 보다 작은 입자 분포를 가진다는 것을 볼 수 있다. 이는 형광체 입자의 크기를 용제를 이용하여 제어 가능함을 제시하고 있다.

4) Yttrium대신에 Gallium과 Aluminium으로 치환한 형광체의 경우에 형광체의 발광세기는 증가되지 않고 있다. Aluminium으로 모체를 치환한 형광체의 경우는 여기 파장 이 254 nm와 147 nm에서 모두 발광 세기가 감소한다는 것을 알 수 있었으며, Gallium으로 모체를 치환했을 경우에는 1%에서 발광 세기는 다소 증가하나 그 후로 농도 소광이 일어난다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] S. Matsumoto, Electronic Display Devices (John

- Wiley & Sons, New York), (1984) p. 131.
- [2] E. Matijevic, *Journal of Colloidal and Interface Science* 43(2) (1973) 217.
 - [3] M. Ozaki, S. Kratochvil and E. Matijevic, *Journal of Colloidal and Interface Science* 102(1) (1984) 146.
 - [4] D. Sordet and M. Akinc, *Journal of Colloidal and Interface Science* 122(1) (1988) 47.
 - [5] 권영식, 김연식, *Journal of Korean Ceramic Society* 33(5) (1996) 495.
 - [6] D. Ma, X. Liu, Y. Pei and L. Cao, *SID 97 Digest* (1997) 423.
 - [7] Y. Nishisu and M. Kobayashi, *The Minerals Metal & Materials Society* (1993) 549.
 - [8] M. Yin, W. Zhang, S. Xia and J. C. Krupa, *Journal of Luminescence* 68 (1996) 335.
 - [9] H. Willam, R. Shaw and J. John, Bordeaux, *The Journal of American Chemical Society* 77 (1995) 4729.
 - [10] E. Matijevic, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 15 (1985) 483.
 - [11] P.D. Persans, J.S. Bradley, R.R. Chianelli and G. Schmid, *Chemical Processes in Inorganic Materials: Metal and Semiconductor Clusters and Colloids* (1992) 59.
 - [12] 서정원, 단국대학교, 석사학위논문 (1998).
 - [13] G. Blasse and B. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-verlag Ch. 3 (1994) 187.