

조합화학을 이용한 $Y(As, Nb, P, V)O_4:Eu^{3+}$ 적색형광체의 합성 및 광 특성 분석

田鎰雲* · 孫基先[†] · 朴熙東 · 劉承坤[‡]

한국화학연구원 화학소재부

순천대학교 재료금속공학과

충남대학교 화학공학과

(2001. 7. 2 접수)

Synthesis and Luminescent Properties of $Y(As, Nb, P, V)O_4:Eu^{3+}$ Red Phosphors by Combinatorial Chemistry Method

Il Woon Zeon*, Kee-Sun Sohn[†], Hee Dong Park, and Seung Kon Ryu[‡]

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

[†]Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

[‡]Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received July 2, 2001)

요 약. 조합화학 기법을 적용하여 YRO_4 ($R=As, Nb, P, V$)계 모체에 Eu 를 활성화하여 적색형광체를 합성하였다. 합성된 형광체는 UV PL, VUV PL, 및 색좌표 분석을 하였고, 254 nm 및 147 nm 여기하에서의 발광세기 및 색좌표 사면체 라이브러리를 완성하였다. Eu 이 0.1 mol 도핑된 적색 형광체는 254 nm로 여기시켰을 때 YVO_4 를 중심으로 다른 성분이 미량 첨가되었을 때 가장 좋은 발광 세기를 나타내었으나, 147 nm에서는 YPO_4 를 중심으로 좋은 발광 세기가 나타났다. 합성된 형광체 중 $Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.06}P_{0.83}V_{0.06})O_4:Eu_{0.1}$ 의 조성으로 1200 °C에서 소성하였을 때 상용 형광체와 대등한 발광세기와 색순도가 우수하였다.

ABSTRACT. Eu doped YRO_4 ($R=As, Nb, P, V$) red phosphors were prepared by the combinatorial chemistry method. The quaternary material library of tetrahedron-type composition array was designed to investigate the luminescence of the host material under UV and VUV excitations (254, 147 nm). The photoluminescent characteristics of the samples were comparable to the commercially available red phosphors such as $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ and $Y_2O_3:Eu^{3+}$. In view of the luminescence yield, V rich region was found to be optimum under UV excitation. But the results under VUV excitation were different from those of UV excitation, the samples of the composition containing a large amount of P shows the highest luminescence. Especially, higher luminescence was obtained in $Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.06}P_{0.83}V_{0.06})O_4:Eu_{0.1}$ phosphors than commercial $(Y, Gd)BO_3$ red phosphors under 147 nm excitation.

서 론

FPD(Flat Panel Display)산업은 현재 시장형성 초기 단계에 있는 성장 잠재력이 큰 산업으로서 반도체 산업을 이어갈 차세대 핵심 산업으로 여겨진다. FPD중에서 PDP(Plasma Display Panel)는 현재 대화면화의 용이함

과 CRT수준의 화질을 내세우면서 평판표시소자로 급속한 성장세를 나타내고 있다.¹ PDP용 형광체는 플라즈마상태에서 방출되는 진공자외선이 형광체를 여기 발광시키는데 주변 조건들인 가스의 종류와 구동전압들의 조건에 따라 발광효율이 달라지므로 주변환경을 고려한 고휘도의 형광체를 개발하여야 한다.² 지금까지는

형광체의 조성 및 활성제의 양 등에 관한 활발한 연구가 진행되지 않아서 실험적인 방법에 의존하여 새로운 형광체를 합성하였고, 기존의 100개 미만의 유용한 형광체 역시 합성과 측정을 반복하여 수행하는 방법으로 개발되어져 왔다.³ 이에 형광체 합성 및 검색을 극대화시키기 위해 조합화학 기법을 도입하기로 하였다.

조합화학 기법은 단시간에 많은 수의 물질을 합성 및 검색할 수 있는 방법으로서 초기에 제약산업에서 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.^{3,4,5} 그러나, 조합화학기법을 형광체 합성에 그대로 적용하기에는 약간의 문제점이 있다. 합성되어져 나온 샘플의 양이 너무 적어, 간단한 광분석이외에 결정성 및 입자 형태 관찰들 형광 메커니즘 규명에 관련된 분석을 세부적으로 수행할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 단시간에 물질 검색을 할 수는 있지만, 각각의 물질에 따라서 다시 고상법으로 합성해야하는 번거로움이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 자체적으로 고약한 반응기를 제작하여, 합성된 샘플의 수는 기존의 방법보다 적지만, 광특성 및 결정성, 입자 형태 등의 부수적인 분석을 실행할 수 있도록 하였다. 본 연구에서 모체로 사용되는 물질들은 CRT(Cathode Ray Tube), FED(Field Emission Display)용 형광체로써 다양한 활성제를 도핑하는 많은 연구가 이루어져왔으나,⁶⁻¹¹ 진공 자외선영역의 발광휘도, 색좌표 또한 각각의 모체가 반응의 출발물질로써 서로 혼합시켜 합성한 결과는 부족한 상태이다. 이에 본 연구에서는 기존의 조합화학 기법을 형광체 합성 및 평가에 용이하도록 수정하여 형광체를 합성하고, PDP용 적색 형광체로서 가능성이 있는 후보 물질을 검색하는데 목적을 두고, Y(As,Nb,P,VO)₃:Eu³⁺ 형광체의 다양한 조성에 따른 147 nm와 254 nm 여기 하에서의 발광 세기와 색좌표 대한 라이브러리를 작성하여, 유용한 결과를 제시하고자 하였다.

실험방법

반응기 및 금속 전구체

본 연구에서는 조합화학 방법 중 넓은 범위의 조성을 검색하는 split-pool 방법을 적용하여, 넓은 범위의 대략적인 조성을 검색하였다. 우선 조합화학 기법을 이용한 형광체 합성을 위해 40×80×12(가로×세로×높이: mm)

크기를 가진 알루미늄 판에 부피가 0.5 ml인 18개의 구멍이 있는 반응기를 제작하여 형광체를 제조하였다. 이 반응기는 기존의 형광분석기인 Perkin Elmer사의 LS 50B plate reader에 그대로 적용할 수 있도록 제작한 것이다.

모체와 활성제로 쓰이는 Y₂O₃, As₂O₃, Nb₂O₅, P₂O₅, V₂O₅와 Eu₂O₃는 질산과 염산, 불산 등을 사용하여 액상으로 제조한 뒤에 이를 정량적으로 분취, 혼합, 건조 및 열분해과정을 거쳐 형광체를 합성하였다. 조성표에 맞게 분취된 시약들은 약 100 °C에서 1차 건조 후 전기로에서 500 °C로 약 2시간동안 2차 건조하고, 1100~1400 °C에서 3시간동안 공기중에서 소성시켜 형광체를 합성하였다.

분석

소성후 반응기내의 형광체는 형광광도계(Perkin Elmer사 LS 50B) PDP 패널내와 유사한 환경에서 발광스펙트럼을 측정하기 위해 D₂램프와 Kr램프가 장착된 조합화학 측정용 VUV PL(Photoluminescence)장치를 사용하여 254 nm와 147 nm로 각각 여기시켜 흡수 및 발광스펙트럼을 측정하였다. 진공자외선 영역 측정시 시료가 장전된 챔버내부를 TMP(Turbo Molecular Pump)를 이용하여 4×10⁻⁵ torr이상의 진공으로 유지시켰다. 제시된 결과들은 주 피크의 최고 세기값이 아닌 550 nm~720 nm 내에 있는 모든 피크의 면적을 구한 값들이며, 서로 다른 위치에서 2번 측정된 결과를 평균값으로 나타내었으며, 기준물질로는 일본 Kasei사에서 제조한 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺와 Y₂O₃:Eu³⁺ 적색형광체를 사용하였다. 광특성 분석후에 반응기내의 형광체를 적당량 분취하여, X선 분말회절기(Rigaku사 DMAX-33)로 결정성을 확인하였고, SEM으로 입자 형태를 관찰하였다.

사원 조합 라이브러리(Quaternary combinatorial library: QCL)

측정결과의 경향성을 쉽게 알아보기 위하여, 제작한 반응기 7개에 총 120개의 샘플을 합성하여 quaternary combinatorial library(이하 'QCL'로 표기)을 작성하였다. 하였다. 여기에서 각각의 구는 다른 구와는 조성이 다른 형광체를 의미하고, 사면체는 총 121개의 구로 이루어져 있다. 각 구의 위치로서 조성이 결정되는데 그 방법은 간단한 lever rule에 의해 4원 상평형도를 보는 방법과 같다. 측정된 발광세기는 각 구의 밝기로 나타내는데 흰색은 발광 세기가 좋은 것이고, 검정색은 상대적으로 발광 세기가 낮은 것을 나타낸다. 첫 번째 꺾질의

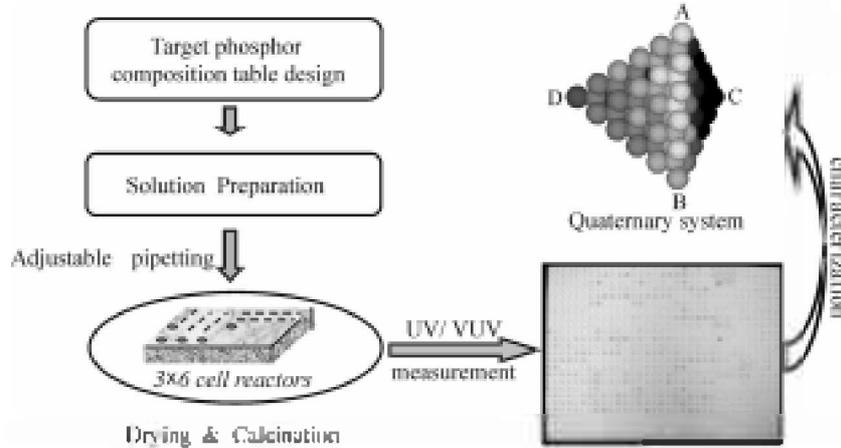


Fig. 1. Schematic diagram of combinatorial chemistry method, reactor and quaternary combinatorial library.

꼭지점은 각각 Y_{0.9}AsO₄:Eu_{0.1}, Y_{0.9}NbO₄:Eu_{0.1}, Y_{0.9}PO₄:Eu_{0.1}, Y_{1-x}VO₄:Eu_x의 조성이며, 이것을 중심으로 As, Nb, P, V의 농도가 꼭지점에서 수직으로 이동할 때 0.06 mol, 모서리와 면에서는 0.2 mol의 농도 변화를 주었고, 따라서 120개의 서로 다른 조성을 가진 형광체의 발광세기에 대한 정보를 정성적으로 한눈에 관찰할 수 있도록 하였다. Fig. 1에 실험 과정 및 사용된 반응기 및 QCL을 간단히 나타내었다.

결과 및 고찰

YAsO₄:Eu³⁺, YNbO₄:Eu³⁺, YPO₄:Eu³⁺, YVO₄:Eu³⁺ 형광체 특성

조합화학을 실시하기 전에 소성 온도와 모체의 종류 Eu의 도핑양에 따른 발광 휘도 및 특성을 알아보기 위하여 모체 역할을 하게 되는 Y_{1-x}AsO₄, Y_{1-x}NbO₄, Y_{1-x}PO₄, Y_{1-x}VO₄에 Eu를 x 몰비로 도핑하여 적색형광체를 합성하였고, 254 nm 및 147 nm의 광원을 이용해서 각각의 형광체 샘플을 여기시켜 측정하였다.

Fig. 2는 254 nm로 여기시켰을 때 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C에서 각각의 Eu 농도에 따른 발광 세기를 나타낸다. YAsO₄를 모체로 했을 경우엔 1100 °C로 소성하고, Eu를 0.1 mol 도핑하였을 때 다른 온도에 비해 발광 세기가 2배정도 높게 나타났으며, YNbO₄와 YVO₄는 1200 °C에서 다른 온도에 비해 높은 세기를 나타내었다. YPO₄는 1300 °C에서 소성하였을 때 나머지 온도에서 보다 높은 발광 세기를 보였다. 이 실험에서 합성된 적

색형광체 중 가장 좋은 발광 세기를 나타낸 물질은 YVO₄를 모체로 사용하고, Eu를 0.05 mol 도핑한 것이다. 상대적으로 YPO₄를 모체로 사용한 형광체는 가장 낮은 발광 세기 값을 나타내었다.

Fig. 3은 형광체를 147 nm로 여기시켰을 때 나타난 결과이다. Fig. 2의 비교하면, YPO₄:Eu를 제외하고, 최고 발광세기를 나타내는 온도가 바뀐 것을 볼 수 있으며, YPO₄에 Eu를 0.15 mol 도핑하여, 1300 °C에서 소성한 형광체가 가장 발광 세기가 높았다. 이것은 장파장 여기원을 사용할 때 볼 수 없었던 ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂의 전이에 기인하는 590, 700 nm 부근에서의 강한 발광 피크의 형성 때문이다. YVO₄:Eu는 전형적인 Eu³⁺의 피크가 254 nm 및 147 nm여기 모두 비슷한 양상을 보이는 데, 진공자외선 영역에서도 자외선 영역에서의 마찬가지로 ⁵D₀→⁷F₁ 스펙트럼 선의 세기는 가장 크게 나타난다. ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂, ⁵D₀→⁷F₃에 해당하는 스펙트럼 선의 상대적인 세기값을 Table 1에 나타내었다. 대상 형광체들은 Eu를 0.1 mol 도핑하여 1200 °C에서 3시간 동안 소성한 것이다. 제시한 값들을 비교하면, 254 및 147 nm로 여기과장을 사용할 때 상대적인 발광 세기 값이 달라지는 것을 이해할 수 있다. 이는 일명 복사트래핑(radiation trapping)으로 설명할 수 있는 사항으로 ⁵D₀→⁷F₁, ⁵D₀→⁷F₂의 전이가 ⁵D₀→상위준위³의 전이와 에너지 공명(energy resonance)이 되어 복사트래핑되는 현상은 분말 시료에서 흔히 있을 수 있는 사항이다.¹² 이때 참여하는 '상위준위'가 비어 있어야 함은 기본적인 선행조건이 된다. 하지만 이런 '상위준위'가 비어 있

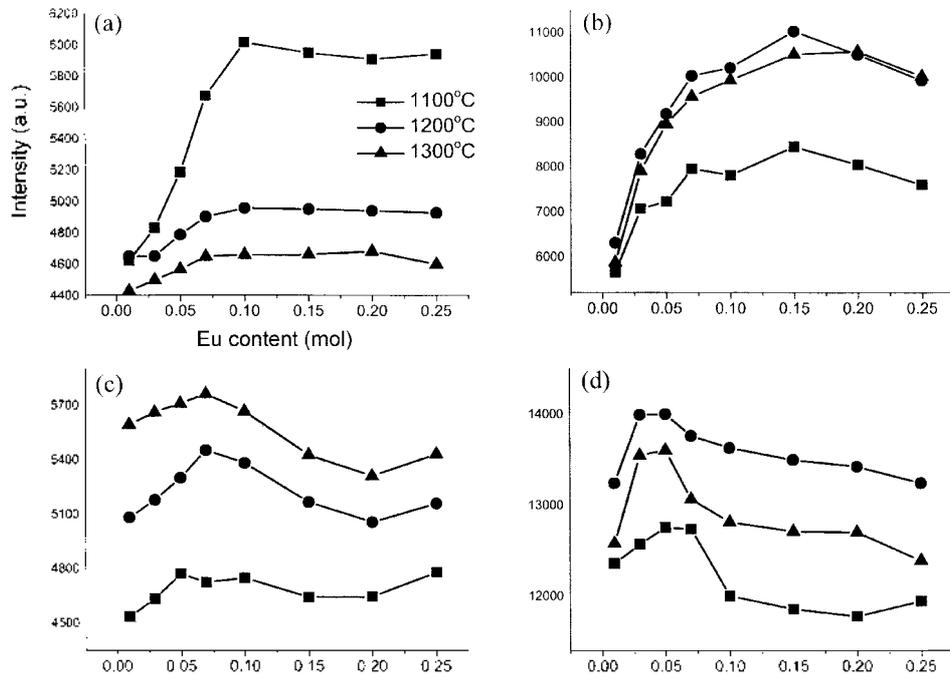


Fig. 2. Emission intensity of phosphor as a function of Eu^{2+} concentration and firing temperature under 254 nm excitation.

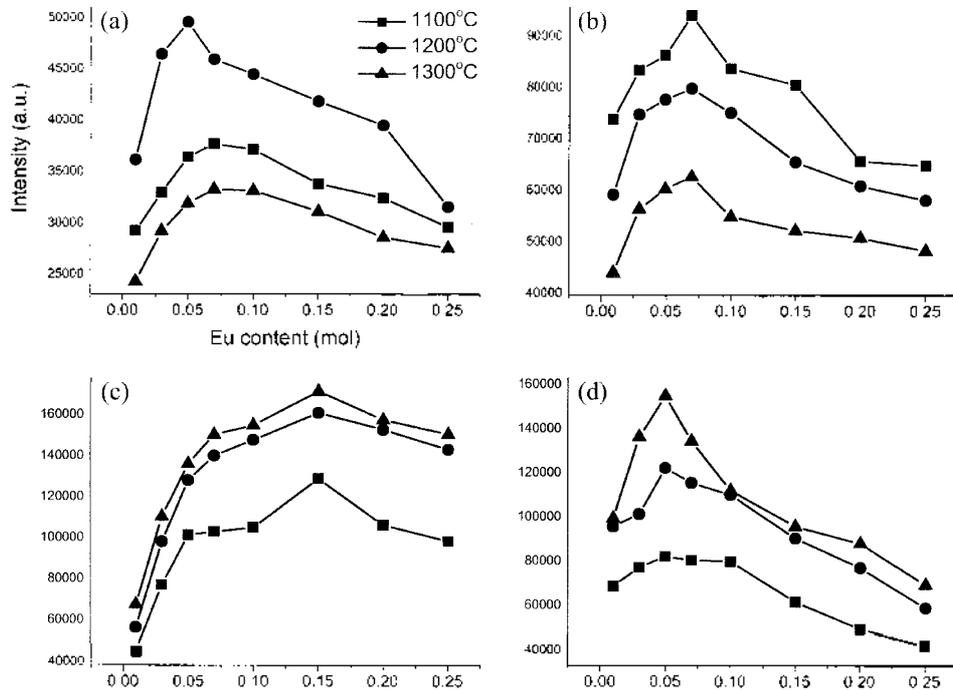


Fig. 3. Emission intensity of phosphor as a function of Eu^{2+} concentration and firing temperature under 147 nm excitation.

는지의 여부는 여기원의 파장에 영향 받을 수 있기 때문에 254 및 147 nm로 여기파장을 사용할 때 상대적인

발광 세기 값이 달라질 수 있다.

Fig. 4에 각각 254, 147 nm 여기하에서의 발광 스펙

Table 1. Relative intensities of emission lines under 254 and 147 nm excitation.

λ_{ex}	254 nm				147 nm			
	Eu concentration = 0.1 mol							
host materials	YAsO ₄	YNbO ₄	YPO ₄	YVO ₄	YAsO ₄	YNbO ₄	YPO ₄	YVO ₄
⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	15	26	5	32	22	11	56	14
⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	15	91	5	100	37	90	65	100
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	3	3	<1	4	26	23	80	26

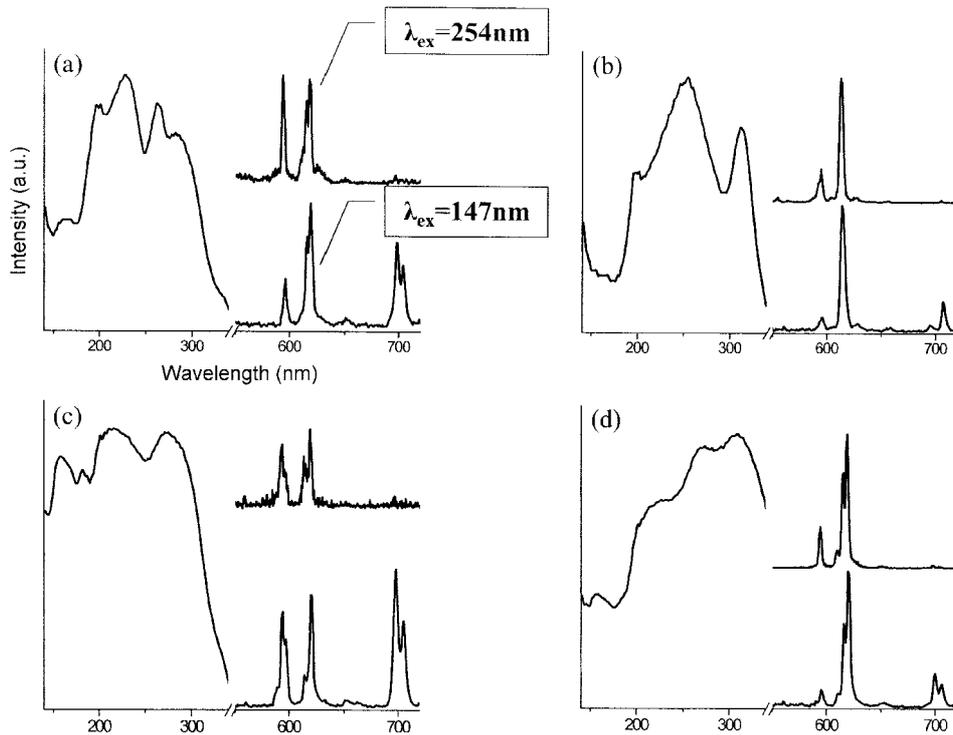


Fig. 4. Excitation and emission spectra of phosphors under 254 nm, 147 nm excitation. (a) Y_{0.9}AsO₄:Eu_{0.1}, (b) Y_{0.9}NbO₄:Eu_{0.1}, (c) Y_{0.9}PO₄:Eu_{0.1}, (d) Y_{0.9}VO₄:Eu_{0.1}.

트럼을 나타내었다. 여기 스펙트럼을 보면 YPO₄를 모체로 했을 때를 제외한 나머지 형광체들은 진공자외선 영역보다는 자외선 영역에서 많은 흡수가 일어나는 것을 알 수 있으며, 앞서 제시한 진공자외선 및 자외선 영역에서의 결과와 밀접한 연관성이 있음을 보여준다. 기존에 여러 연구에서 밝혀졌듯이 전형적인 Eu³⁺의(⁵D₀→⁷F_{1,2,3,4})의 피크를 보인다. 각각의 물질에 대하여 590 nm (⁵D₀→⁷F₁), 615, 619 nm(⁵D₀→⁷F₂), 700 nm(⁵D₀→⁷F₄)의 피크들이 발광 세기가 큰 주피크로 관찰되었다. 그러나 254 nm 여기하에서의 발광 스펙트럼과 비교해 보면, YVO₄와 YNbO₄를 모체로한 적색형광체의 경우 스펙트럼의 모양이 비슷하였지만, YAsO₄를 모체로 했을 때

700 nm 부근의 피크의 세기가 상대적으로 증가했음을 알 수 있고, YPO₄는 주 피크가 ⁵D₀→⁷F₁에서 ⁵D₀→⁷F₄로 바뀐 것을 볼 수 있다. 이는 앞서도 밝혔듯이 복사 트래핑(radiation trapping)으로 설명할 수 있다.

각각의 온도에 대해 XRD 분석후 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)카드의 데이터 비교하였다. YAsO₄의 경우 1100와 1200, 1300 °C에서 YAsO₄의 cherovite 단일상과 함께 2θ=30°에서 Y₂O₃의 피크가 관찰되었다. 이것은 다른 형광체에 모체로 사용되는 물질들보다, As가 온도가 올라감에 따라 미량씩 휘발되어 전체적으로 당량비에 맞지 않아 형성되는 것으로 보인다. 그러나, 다른 형광체의 경우 1100 °C에서부터 단

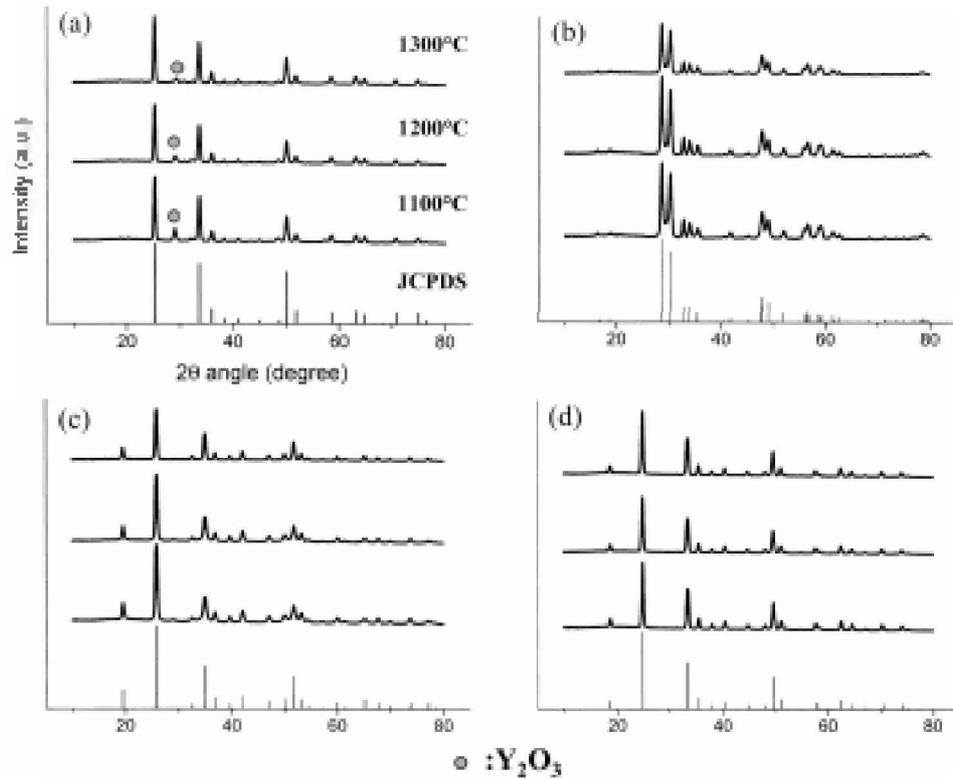


Fig. 5. XRD patterns of phosphor as a function of firing temperature.: (a) $Y_{0.9}AsO_4:Eu_{0.1}$, (b) $Y_{0.9}NbO_4:Eu_{0.1}$, (c) $Y_{0.9}PO_4:Eu_{0.1}$, (d) $Y_{0.9}VO_4:Eu_{0.1}$.

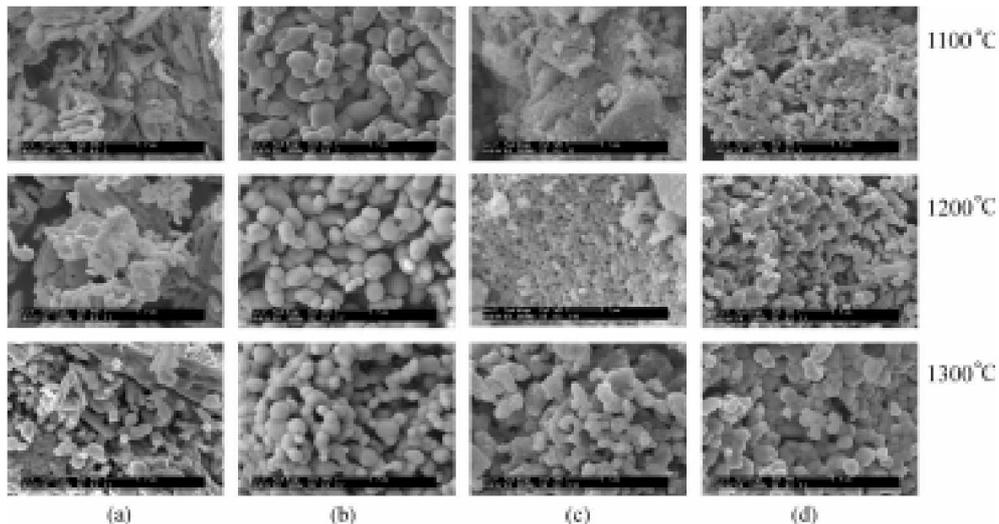


Fig. 6. SEM photographs of phosphor prepared by combinatorial chemistry method.: (a) $Y_{0.9}AsO_4:Eu_{0.1}$, (b) $Y_{0.9}NbO_4:Eu_{0.1}$, (c) $Y_{0.9}PO_4:Eu_{0.1}$, (d) $Y_{0.9}VO_4:Eu_{0.1}$.

일상이 형성되었음을 알 수 있었다. 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 온도에 따른 입자 형태의 관찰을

위해 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. Fig. 6에 보면 모체에 따라서 그 모양이 확연히 구분되는데,

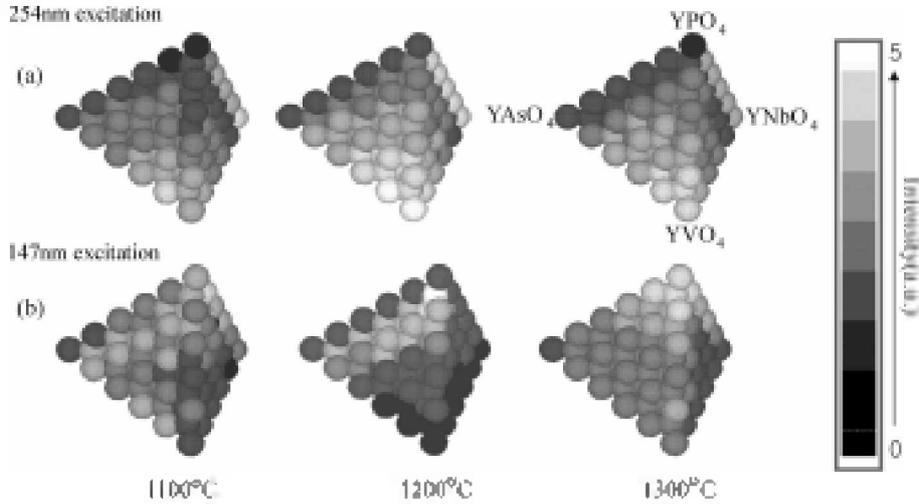


Fig. 7. Quaternary combinatorial library: The gray level stands for emission intensity under 254, 147 nm excitation. The samples were fired at 1100 °C, 1200 °C, 1300 °C.

모체에 사용된 물질의 원자번호가 증가할수록 입자의 크기가 커지는 경향성을 보였고, 온도가 높을수록 입자 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. YAsO₄의 경우 막대 기 모양이 주종을 이루고, YNbO₄와 YVO₄를 모체로 했을 경우엔 표면의 형상이 둥글며 크기가 1 μm 이내 이고, YPO₄의 경우는 1200 °C 이하에서 소성하면 일그러진 벌집모양으로 입자들이 서로 엉켜 하나의 덩어리를 이루고 있으나 1300 °C에서 소성하면 입자의 크기가 커지면서 벌집모양이 사라졌다.

사면체 조합 라이브러리(Quaternary combinatorial library)

실험 결과의 일관성을 보이기 위하여, Eu의 도핑되는 양은 0.1 mol로 고정시키고, 254 nm, 147 nm 여기 파장과 온도에 따른 모든 발광 세기 값을 명암의 차이로 나타내었다. QCL의 장점은 앞서 언급한 바와 같이 조합 화학 결과를 나타낼 때 모체에 따른 발광 세기에 대한 경향성과 가장 좋은 조성을 한번에 확인하는 것이다. Fig. 7의 (a)는 254 nm의 여기 파장으로 형광체를 여기시켰을 때 QCL이다. 모체 YVO₄와 YNbO₄를 중심으로 1200 °C에서 발광 세기가 높다는 것을 볼 수 있으며, 다른 두 가지 모체의 경우 상대적으로 아주 낮은 발광 세기를 가지고 있다. 147 nm를 여기 파장으로 사용했을 경우엔 그 경향이 아주 다르게 나타난다. 이 점은 결과 3.1절의 여기 스펙트럼으로 설명이 가능하다. 즉, 진공 자외선 영역에서 흡수가 많이 일어나고 반면에 자외선

영역의 흡수가 적게 일어나는 모체들과 이와는 반대인 모체들을 중심으로 발광 세기 값이 달라지는 것이다. Fig. 7(b)에서도 마찬가지로 1200 °C에서 소성하였을 때 전체적으로 좋은 발광 세기 값을 나타내었다. Fig. 8, 9는 Fig. 7에서 보인 결과의 내부를 자세하게 관찰할 수 있도록 각 점질마다 보인 것이다. QCL은 총 5개의 점질로 이루어져 있다. 첫 번째 점질의 꼭지점은 순수한 모체와 Eu이 0.1몰 도핑되어 있고, 두 번째, 세 번째 점질로 들어갈수록 사용되는 모체가 더 많이 섞이게 된다. 따라서, 세부적인 경향성을 보기 위하여 각 점질의 꼭지점을 이루는 형광체 분말의 형광특성에 대해 알아보았다.

Table 2에 첫 번째, 두 번째, 세 번째 점질의 각 꼭지점을 이루는 형광체의 여기파장에 따라 가장 높은 발광 세기 값을 100으로 하고 나머지 값을 표준화하여 제시하였다. 254 nm 여기시에는 단순히 YVO₄의 경우가 가장 좋은 것으로 밝혀져 구태여 여러 조성을 섞을 필요가 없다는 결론을 얻었으나 147 nm를 여기원으로 사용할 경우에는 YPO₄ 부근의 2번째 점질에서 발광 세기 값이 첫 번째 순수한 모체일때보다도 발광 세기 값이 3배 정도 증가하게 된다. 주목할 점은 이 값이 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 상용 형광체 분말의 발광 세기보다 높은 값이다.

위에서 보인 결과를 뒷받침하기 위해 XRD 및 온도에 따른 SEM 사진을 Fig. 10, 11, 12, 13에 제시하였다. Fig. 10을 보면 앞서 제시한 XRD 스펙트럼에서 보이

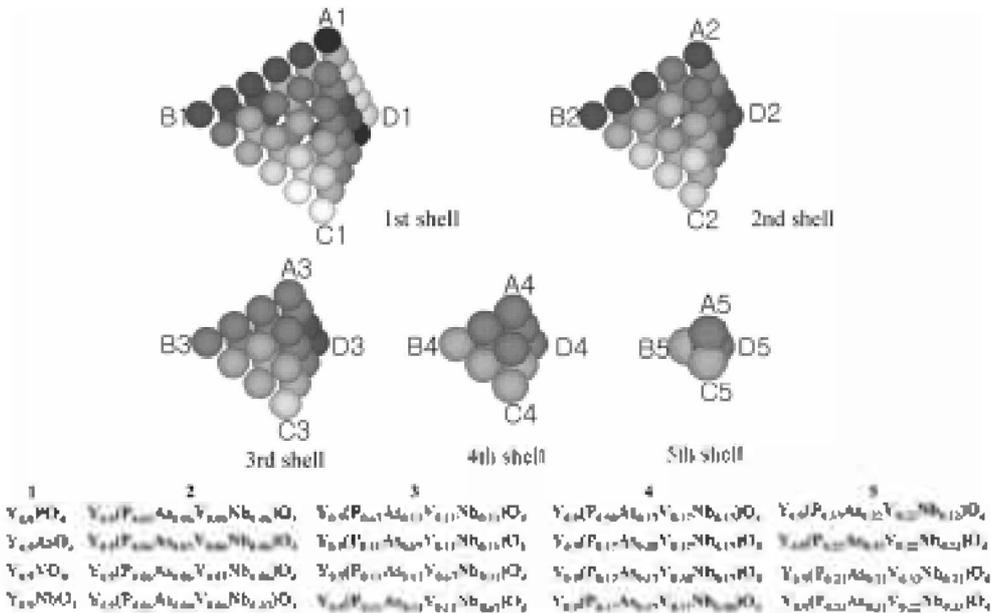


Fig. 8. Quaternary combinatorial library: fired at 1200 °C, under 254 nm excitation.

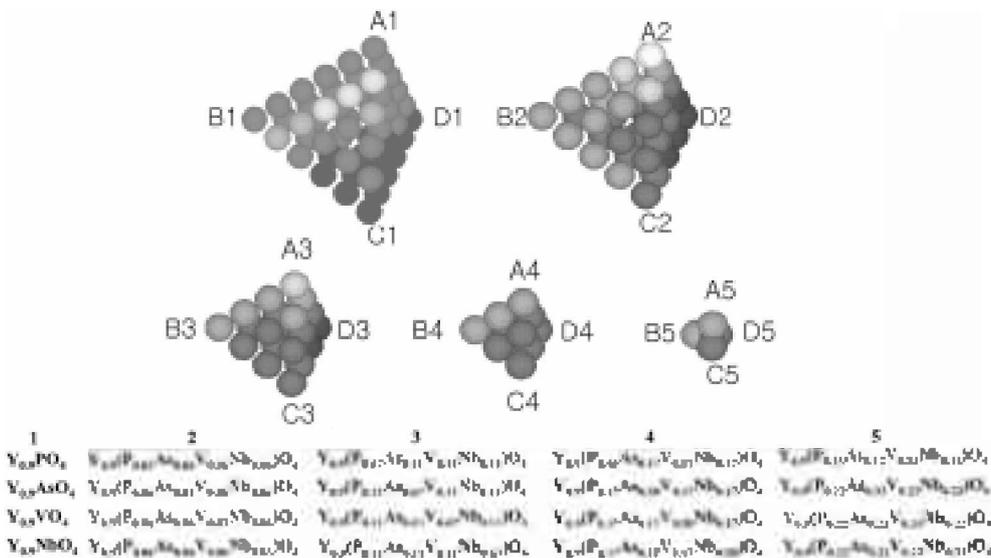


Fig. 9. Quaternary combinatorial library: fired at 1200 °C, under 147 nm excitation.

지 않았던 Y_2O_3 피크가 미세하게 관찰되어진다. Fig. 11의 스펙트럼에서 모체의 섞이는 비율이 증가하면서 Y_2O_3 이외에도 $YNbO_4$ 및 YVO_4 의 혼합상이 관찰되었다. Y_2O_3 의 존재는 자외선 및 진공자외선 영역에서의 발광 세기에 어떠한 영향을 주는지는 모르지만 다만 단일상으로 존재하는 경우보다는 좋지 않을 것으로 추정

된다. 특히 모체에 $YAsO_4$ 의 성분이 많이 포함될 경우에 Y_2O_3 의 존재가 현격한 점에 의거하여 그 형성 원인은 다음과 같이 설명될 수 있다. 모체로 존재하는 As의 열적 안정성이 비교적 낮아서 다른 것들에 비해 상대적으로 휘발되는 양이 많고, 따라서 정량적인 몰 비율 갖는 모체가 형성되지 않을 것이고, 이때 생성되는 결합

Table 2. Relative emission intensity of YRO₄:Eu (R=As, Nb, P, V) phosphors under 254 and 147 nm excitation.

Shell	Major host Temp(°C)	YAsO ₄		YNbO ₄		YPO ₄		YVO ₄	
		254	147	254	147	254	147	254	147
1st shell	1100	43.6	24.8	81.1	48.0	30.7	58.1	71.3	21.6
	1200	50.3	30.4	86.7	37.8	37.7	64.1	100.0	44.4
	1300	48.7	26.0	71.6	31.9	37.3	81.5	86.9	38.3
2nd shell	1100	53.3	54.8	40.2	20.8	43.4	60.8	76.5	30.3
	1200	55.6	67.9	46.6	18.5	55.4	100.0	92.2	42.7
	1300	50.8	44.7	43.1	18.9	51.1	83.1	80.2	45.2
3rd shell	1100	56.4	61.2	46.8	25.3	47.6	62.9	74.9	28.3
	1200	58.4	62.5	52.2	27.0	58.5	82.0	87.1	43.3
	1300	48.9	40.8	46.3	22.6	51.1	66.3	72.6	35.5

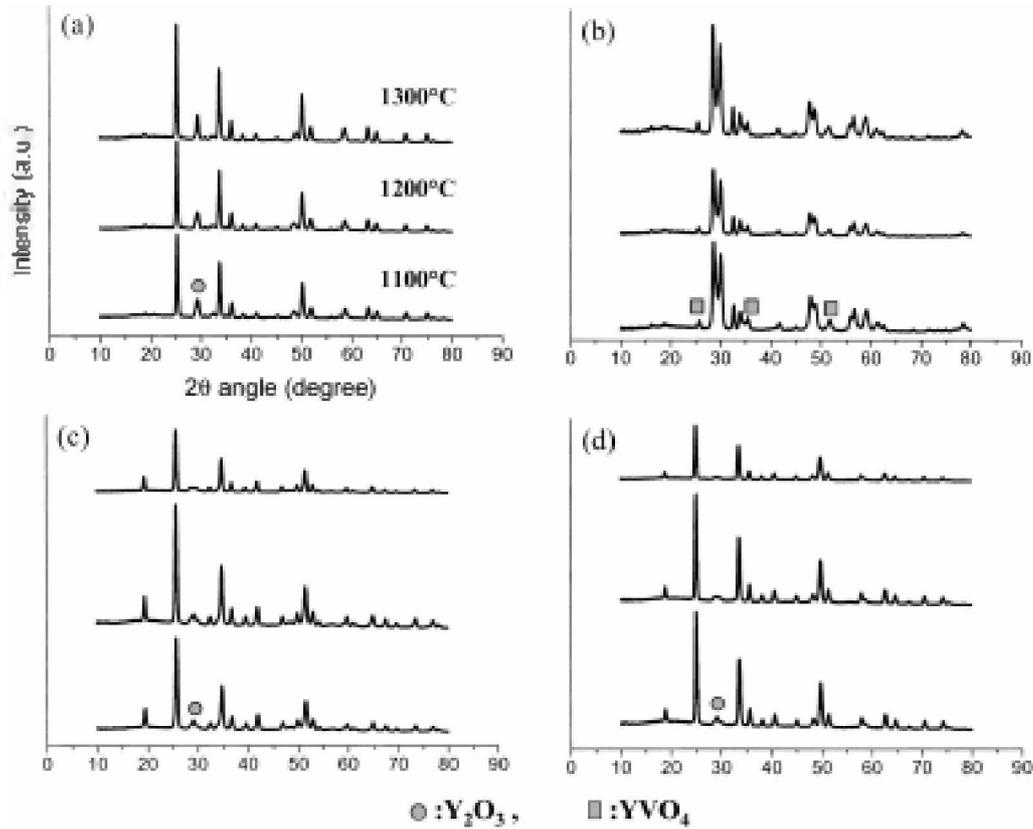


Fig. 10. XRD patterns of phosphors as a function of firing temperature.: (a) Y_{2.9}(As_{0.83}-Nb_{0.06}-P_{0.306}-V_{0.306})O₄:Eu_{0.1}. (b) Y_{0.9}(As_{0.06}-Nb_{0.83}-P_{0.066}-V_{0.066})O₄:Eu_{0.1}. (c) Y_{0.9}(As_{0.06}-Nb_{0.06}-P_{0.83}-V_{0.06})O₄:Eu_{0.1}. (d) Y_{0.9}(As_{0.08}-Nb_{0.06}-P_{0.06}-V_{0.83})O₄:Eu_{0.1}.

에 참여하지 않는 Y원자가 산소와 반응하여 Y₂O₃가 합성되었다고 볼 수 있다. 기준물질로 사용한 상용 형광체 분말의 경우에 254 nm 여기에서의 측정 결과 발광 휘도는 YVO₄와 YNbO₄보다는 낮고 YAsO₄, YPO₄보다는 높았다. 따라서, Y₂O₃ 상이 발견되는 두 번째 세

번째 껍질의 경우에 254에서의 발광 휘도는 자연히 증가하게 되고, YNbO₄와 YVO₄가 모체의 과량을 차지하는 형광체는 상대적으로 발광 세기가 감소하는 것으로 설명된다. 147 nm로 여기시켰을 때에 나타나는 발광 세기는 XRD 결과로는 연관성을 찾기가 매우 어렵다. 여

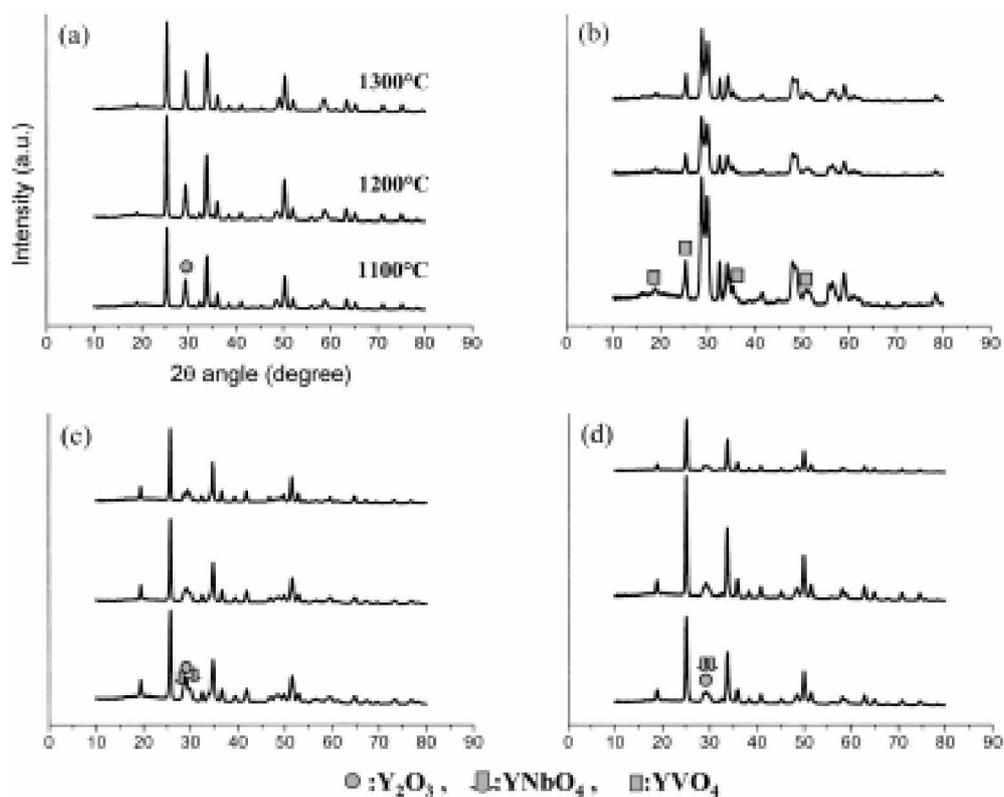


Fig. 11. XRD patterns of phosphors as a function of firing temperature.: (a) $Y_{0.9}(As_{0.67}Nb_{0.11}P_{0.11}V_{0.11})O_4:Eu_{0.1}$, (b) $Y_{0.9}(As_{0.12}Nb_{0.67}P_{0.12}V_{0.12})O_4:Eu_{0.1}$, (c) $Y_{0.9}(As_{0.12}Nb_{0.12}P_{0.67}V_{0.12})O_4:Eu_{0.1}$, (d) $Y_{0.9}(As_{0.12}Nb_{0.12}P_{0.12}V_{0.67})O_4:Eu_{0.1}$.

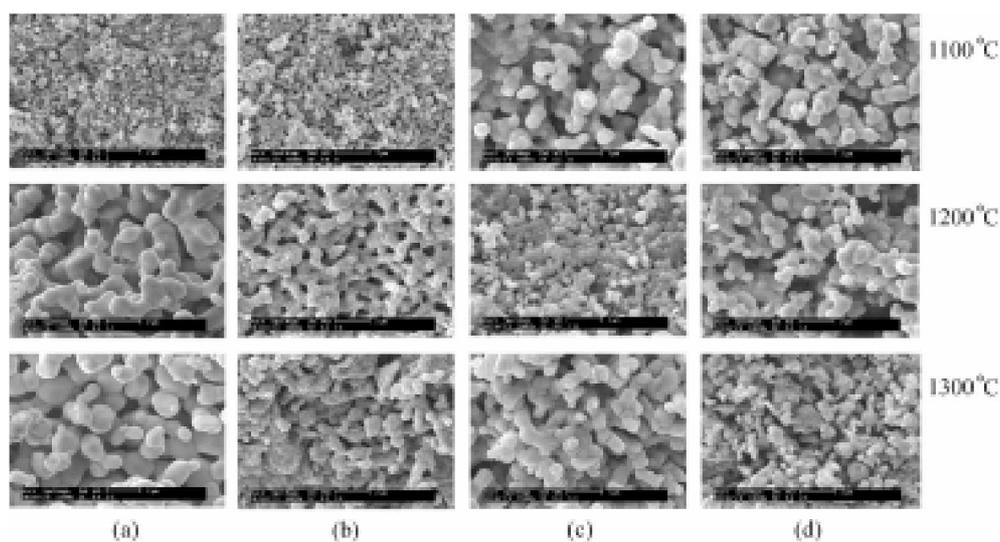


Fig. 12. SEM photographs of phosphors.: (a) $Y_{0.9}(As_{0.83}Nb_{0.16}P_{0.06}V_{0.06})O_4:Eu_{0.1}$, (b) $Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.83}P_{0.06}V_{0.06})O_4:Eu_{0.1}$, (c) $Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.06}P_{0.83}V_{0.06})O_4:Eu_{0.1}$, (d) $Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.06}P_{0.06}V_{0.83})O_4:Eu_{0.1}$.

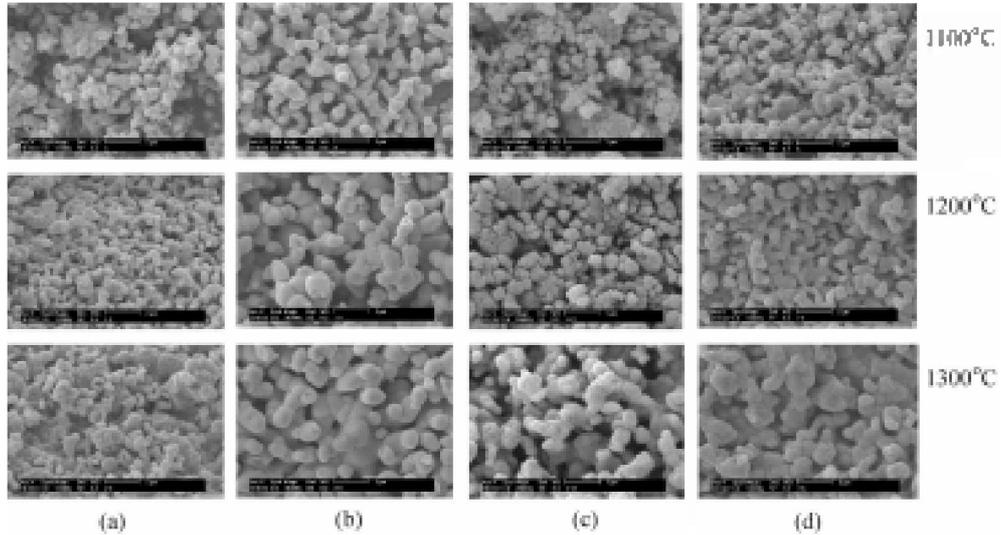


Fig. 13. SEM photographs of phosphors.: (a) $Y_{0.9}(As_{0.6}, Nb_{0.11}, P_{0.11}V_{0.11})O_4:Eu_{0.1}$, (b) $Y_{0.9}(As_{0.12}, Nb_{0.6}, P_{0.12}V_{0.12})O_4:Eu_{0.1}$, (c) $Y_{0.9}(As_{0.12}, Nb_{0.12}, P_{0.12}V_{0.6})O_4:Eu_{0.1}$, (d) $Y_{0.9}(As_{0.12}, Nb_{0.12}, P_{0.12}V_{0.6})O_4:Eu_{0.1}$.

기원의 에너지 차이에 의한(254 nm=4.9 eV, 147 nm=8.9 eV) 특성으로서 PDP에서 여기원으로 사용하는 VUV에서는 형광체 분말의 표면 특성을 고려해야 한다. 즉, 합성된 형광체가 균일하고 미세한 입자 형상을 가져야 할 필요가 있다. 본 연구에서 합성된 형광체는 입자 형태나 크기 조절을 위한 볼 밀링¹³ 등의 후처리 과정이 전혀 없이 그대로 모든 측정을 실행하였기 때문에 입자의 크기도 최대 250 μm에서 최소 1 μm 이내로 그 크기가 일정하지 못하다. 그러나, Fig. 6, 12, 13에서 제시한 SEM 사진을 보면 합성된 형광체의 모양이 일정하고 각 꺾질에서 합성 온도 증기에 따라 크기가 점차 커지는 것을 볼 때, 입자 형태 및 크기는 충분히 조절될 수 있

을 것으로 보인다. 상용 형광체와 비교한 발광 세기를 보면 254 nm 여기하에서는 $Y_{0.9}VO_4:Eu_{0.1}$ 이 상용 $Y_2O_3:Eu$ 형광체보다 좋았고, 147 nm에서는 $Y_{0.9}(As_{0.6}, Nb_{0.6}, P_{0.33}V_{0.6})O_4:Eu_{0.1}$ 의 조성으로 1200 °C에서 합성된 형광체가 PDP용 상용 형광체인 (Y, Gd)BO₃:Eu보다 우수하였다. Fig. 3에서 YPO₄의 경우 1300 °C에서 소성하였을 때 발광 세기가 높은 것으로 나타났는데, 조합화학 결과 YPO₄의 첫 번째 꺾지점 보다 두 번째 꺾질의 꺾지점 즉 $Y_{0.9}(As_{0.6}, Nb_{0.6}, P_{0.33}V_{0.6})O_4:Eu_{0.1}$ 의 조성을 출발 물질로 하여 합성한 형광체가 1200 °C에서 가장 좋은 발광 세기를 나타낸 것은 P를 제외한 As, Nb, V 등 미량으로 첨가되는 물질이 소결 보조제로 작용하여 형광체의 결정

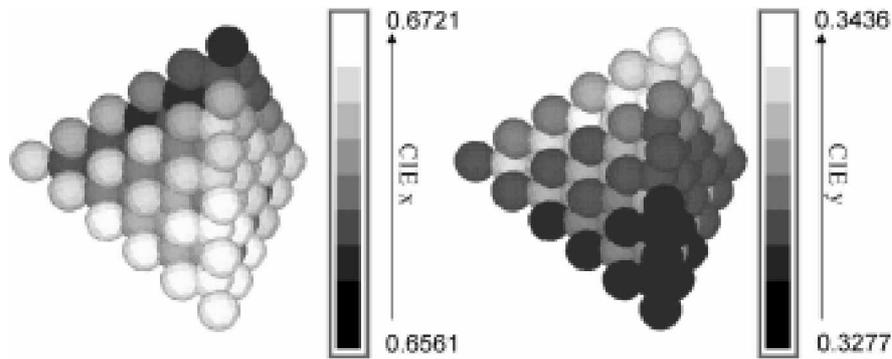


Fig. 14. Quaternary combinatorial library of CIE x, y chromaticity coordinates.

성 향상에 좋은 영향을 준 것으로 보인다.

Fig. 14에 1300 °C에서 합성한 형광체의 색 좌표 결과를 나타내었다. PDP용 (Y, Gd)BO₃:Eu의 경우 직접 측정된 결과 CIE x=0.6507, CIE y=0.349로 나왔다. 그림을 보면 알 수 있듯이 CIE x값은 Y_{0.9}VO₄:Eu_{0.1}가 0.6721로 가장 높았고, Y_{0.9}PO₄:Eu_{0.1}는 0.6561로 가장 낮았다. CIE y값은 이와는 반대로 Y_{0.9}PO₄:Eu_{0.1}가 0.3436, Y_{0.9}VO₄:Eu_{0.1}는 0.3277이었다. 위에서 가장 좋은 발광 세기를 나타낸 Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.06}P_{0.88}V_{0.06})O₄:Eu_{0.1}형광체는 x=0.6603, y=0.3394 값으로 상용 형광체와 비교해 x값은 약 0.1 정도 크고, y값은 약 0.1 정도 낮다. 이것은 VUV형광체에 요구되는 적색 형광체의 색 좌표 x=0.67과 y=0.33에 더 가까운 값으로 높은 발광 세기와 함께 좋은 색 좌표로 PDP용 형광체로 적용하기에 적합하다. 따라서, 활성제의 농도, 소성 온도, 잔광 시간, 균일한 입자 형태를 만들기 위한 실험들이 계속되어 각각의 조건들의 최적화로 형광체 개선이 이루어지면 PDP용 형광체로서의 응용 가능성이 클 것으로 기대된다.

결 론

조합화학을 형광체 합성에 적용하여 Y(As, Nb, P, V)O₄를 모체로한 형광체를 합성하였다. 합성된 형광체는 일관성 있는 결과를 보였으며, 측정 결과를 바탕으로 하여 만든 사면체 조합 라이브러리로 모체에 따른 형광특성의 경향성을 비교할 수 있었다. 합성된 형광체들은 새로운 구조의 단일상이 아닌 혼합상을 주로 이루고 있었으며, VUV(147 nm) 여기서 두 번째 껍질의 꼭지점을 이루는 형광체는 대체로 그 발광 특성이 첫 번째 껍질에서 보다 좋았다. 그러나, 세 번째 이상의 껍질로 들어가면 즉, 더 많은 비율로 서로 혼합될 때에는 색좌표 및 발광 세기가 감소하는 현상이 일어났다. 형광체 조합시에 합성된 형광체의 특성은 첫 번째 껍질에 꼭지점을 이루는 순수한 모체들의 영향을 많이 받았고, 이것은 색 좌표 및 발광 세기에 직접적인 영향을 미치는 것으로

나타났다. 합성된 형광체 중에 254 nm의 장파장 자외선으로 여기하여 1100, 1200 °C에서 3시간 소성한 YNbO₄:Eu 형광체가 활성제 이온의 농도 0.1 ≤ Eu ≤ 0.2 영역에서 그리고, YVO₄:Eu은 0.03 ≤ Eu ≤ 0.1 영역에서 1200, 1300 °C 소성한 시료들이 상용 Y₂O₃:Eu와 대응하거나 높은 발광 세기를 나타냈다. 현재 PDP의 여기 파장인 147 nm로 여기 시켰을 때는 첫 번째 껍질에서 Y_{0.9}PO₄:Eu_{0.1}를 기준으로 출발물질의 조성을 Y_{0.9}(As_{0.06}Nb_{0.06}P_{0.88}V_{0.06})O₄:Eu_{0.1}로 하여 합성하였을 때 발광 세기와 색순도가 기준물질인 상용(Y, Gd)BO₃:Eu 보다 우수하였다.

인 용 문 헌

1. 이준신 *한국정보통신학회지* **2000**, 1(1), 25.
2. 문성: 신용윤, 허영덕, 김유혁, 공명선 *화학세계* **1997**, 37(6), 26.
3. Danielson, E.; Golden, J. H.; McFarland, E. W.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Nature* **1997**, 389, 944.
4. Wang, J.; Yoo, Y.; Chen, G.; Takeuchi, I.; Sun, X.; Chang, H.; Xiang, X. -D.; Schultz, P. G. *Science* **1998**, 279, 1712.
5. McFarland, W. W.; Weinberg, W. H. *Trends in Biotechnology* **1999**, 17, 107.
6. Osvaldo, A. S.; Simone A. C.; Renata R. I. *J. Alloys & Compounds* **2000**, 303, 316.
7. Dinesh K. A.; William B. W. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133(6), 1261.
8. Han, C. H.; Kim, H. J.; Chang, H.; Lee, S. K.; Park, H. D. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147(7), 2800.
9. Blasse, G.; Bril, A. *J. Chem. Phys.* **1969**, 50(7), 2974.
10. Ropp, R. C. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 115(8), 841.
11. Guillot-Noel, O.; Viana, B.; Bellamy, B.; Gourier, D.; Zobo-MBoulou, G. B.; Jandl, S. *Opt. Mat.* **2000**, 13, 427.
12. Sumida, D. S.; Fan, T. Y. *Opt. Lett.* **1994**, 19(17), 1343.
13. Zeon, I. W.; Sohm, K.-S.; Jeong, Y. S.; Kim, C. H.; Park, H. D.; Ryu, S. G. *The Korean J. Mat., Res.* **2001**, 11, 227.