Journal of the Korean Chemical Society 2002, Vol. 46, No. 1 Printed in the Republic of Korea

# 조합화학 기법을 이용한 Y<sub>1.x</sub>(P<sub>1.y.z</sub>Nb<sub>y</sub>V<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub> 형광체의 합성 및 빛 발광 특성

田鎰雲\*・孫基先 ・朴熙東

한국화학연구소 순천대학교 재료공학부 (2001, 11, 19, 접수)

## Synthesis and Photoluminescence Properties of Y<sub>1-x</sub>(P<sub>1-y-z</sub>Nb<sub>y</sub>V<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub> Phosphors by Modified Combinatorial Chemistry Method

Il Woon Zeon\*, Kee-Sun Sohn<sup>-</sup>, and Hee Dong Park

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejon 305-600. Korea <sup>†</sup>Materials Science and Metalhurgical Engineering, Sunchon National University, Sunchon 540-742, Korea (Received November 19, 2001)

요 약. 조합화학 기법을 이용하여 청색 및 적색 발광을 하는 Y<sub>1x</sub>(P<sub>1yy</sub>,Nb<sub>y</sub>V<sub>2</sub>)Q<sub>2</sub>:Eu, 형광체를 합성하였다. 합성한 Y<sub>1x</sub>(P<sub>1yy</sub>,Nb<sub>y</sub>V<sub>2</sub>)Q<sub>4</sub>:Eu, 형광체에 대하여 254 nm 및 147 nm 여기 하에서의 발광 세기에 관한 라이브러리를 완성하였고. 또한 형광체의 결정성과 입자 형상은 XRD와 SEM으로 특성을 관찰하였다. 조합 검색 결과로부터 Y<sub>1x</sub>(P<sub>1yy2</sub>Nb<sub>y</sub>V<sub>2</sub>)O<sub>1</sub>:Eu<sub>x</sub> 형광체의 발광특성은 P 자리에 치환되는 금속이온의 영향을 많이 받 았다. 결과적으로 Y<sub>0.88</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>012</sub> 형광체와 비교하여 발광 효율이 우수한 새로운 Y<sub>0.88</sub>(P<sub>0.92</sub>Nb<sub>0.05</sub>V<sub>0.03</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sub>012</sub> 형광체를 찾아내었다.

주제어: 조합화학 기법, YPO, Eu<sup>3+</sup>, 형광체

**ABSTRACT.** The  $Y_{1:s}(P_{1:y:a}Nb_yV_a)O_1:Eu_s$  blue and red emitting phosphors were prepared by the combinatorial chemistry method. The combinatorial library was designed to investigate the luminescence of the  $Y_{1:s}(P_{1:y:a}Nb_yV_a)O_1:Eu_s$  phosphors under 254 nm and 147 nm excitations. In addition, the crystallinity and morphology of phosphors were checked by XRD and SEM. Based on the results from the combinatorial screenings, luminescent properties of phosphors are strongly dependent on the concentration of doping metal ions. It was found that a new phosphor  $Y_{\alpha:ss}(P_{0:y:a}Nb_{\alpha:as})O_4:Eu_{0:12}$  shows excellent luminescent efficiency comparing to the  $Y_{0:ss}PO_4:Eu_{0:12}$  red phosphor.

Keywords: Combinatirial chemistry method, YPO<sub>2</sub>/Eu<sup>34</sup>, Phosphors

## 서 론

FPD(Flat Panel Display)산업은 현재 시장형성 초기 단계에 있는 성장 잠재력이 큰 산업으로서 반도체 산업 을 이어갈 차세대 핵심 산업으로 여겨진다. FPD중에서 PDP(Plasma Display Panel)는 현재 대화면화의 용이함 과 CRT수준의 화질을 내세우면서 평판표시소자로 급 속한 성장세를 나타내고 있다. PDP는 두 개의 평관 유 리사이에 주로 네온(Nc)이나 제논(Xc)가스 등을 봉입 한 후 한쪽 면에는 투명전극을 설치하고, 다른 면에는 형광체를 발라 제작한 구조로서, 전극에 전압을 인가하 면, 가스관내의 가스들을 들뜨게 하여, 자외선을 방출 하게 되며 이 자외선이 격벽에 바른 적색, 녹색, 청색을 각각 발광하는 형광체들의 조합으로 이루어진 형광면 에 조사되어 원하는 색을 발광하게 된다. PDP에 사용 되는 형광제 재료는 PDP 개발 초기부터 사용되어 왔 던 CRT나 형광등의 형광체 응용제품에 사용되어온 형 광재료를 개량하는 방향으로 접토가 진행되어져 왔다. PDP용 형광체는 컬리 CRT나 형광등에 사용되는 재료 와 기본적으로 동일하지만, 각각의 발광원리나 구동 방 식이 서로 다르기 때문에 발광원리에 따른 재료가 사용 되어져야 한다. 현재 사용되는 상용 PDP 형광체는 청 색은 열화특성, 적색은 색 순도, 녹색은 긴 잔광시간이 문제점으로 지적되며, 따라서 이런 문제점들을 보완할 수 있으면서, 발광 특성이 우수한 형광체의 개발이 필 요하다.<sup>3</sup>

YPO, 계열 형광체는 Xenotime 구조로서.<sup>4</sup> 동일한 구 조의 YVO,처럼 Eu 및 Tb 동<sup>56</sup>의 활성제를 흔입하여, 적 색과 녹색을 발하는 형광체로서 합성되어져 왔다. 그리 나. PDP에 적용하기에는 비교적 낮은 발광 세기와 색 순도의 문제점이 여전히 남아 있어서 적합하지 못하다. 근래의 연구 결과에서 우리는 Eu을 도평시킨 YPO, 적세 형광체와 활성제가 도입되지 않은 YPO, 청색형광체에 Nb과 V 소량을 P 자리에 치환시키면, 발광 세기가 증가 한다는 결과를 얻어냈다.<sup>58</sup> 따라서, 본 연구에서는 기존 의 조합화학 기법을 형광체 합성에 용이하도록 수정한 조합화학 기법<sup>911</sup>을 이용하여 단시간에 Y<sub>L4</sub>(P<sub>150</sub>Nb<sub>3</sub>V<sub>2</sub>) (5,Eu,의 최적 조성을 검색하고, 좁은 동도 법위 내에서 Y<sub>L4</sub>(P<sub>159</sub>Nb<sub>3</sub>V,O,Elu, 형광체의 라이브러리를 제작하여, 유용한 결과를 제시하는데 목적이 있다.

### 실 험

#### 반응기 및 금속 전구체

우선 조합화합 기법을 이용한 형광체 합성을 위해 40 80·12(가로 세로·높이: mm) 크기를 가진 알루미나 판에 부피가 0.5 ml인 18개의 구멍이 있는 반응기를 제 작하여 형광체를 제조하였다. 이 반응기는 기존의 형광 분석기인 Perkin Elmer社의 LS 50B plate reader에 11 대로 적용할 수 있도록 제작한 것이다.

모체와 활성제로 쓰이는 Y<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Q<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Q<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>, V



Fig. 1. Schematic flow chart of experimental procedure.

간동안 공기중에서 소성시켜 형광채를 합성하였다. 함 성온도는 기존의 연구결과에서 언어진 것이다.<sup>18</sup> *Fig.* 1 은 전체적인 실혂의 개략도이다.

#### 분 석

소성후 반응기내의 형광체는 형광광도계(Perkin Elmer 社 LS 50B) PDP 패널내와 유사한 환경에서 발광스펙 트럼을 측정하기 위해 D.램프와 Kr랩프가 장착된 조합 화학 측정용 VUV PL(Photoluminescence)장치를 사용 하여 254 nm와 147 nm로 각각 여기시켜 흡수 및 발광 스펙트럼을 측정하였다. 진공자외선 영역 측정시 시료 가 장전된 쳅버내부를 TMP(Turbo Molecular Pump)를 이용하여 4-10<sup>-5</sup> torr이상의 진공으로 유지시켰다. 제시 된 결과들은 주 피크의 최고 세기값이 아닌 550 nm 720 nm 내에 있는 모든 피크의 면접을 구한 값들이며, 서로 다 른 위치에서 2번 측정한 결과를 평균값으로 나타내었 으며, 일정한 발광세기 비교를 위해 기준물질로는 일본 Kasci社에서 제조한(Y.Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>1\*</sup>와 BAM 청색형광 체를 사용하였다. 광특성 분석후에 반응기내의 형광체 를 적당량 분취하여. X선 분말회절기(Rigaku社 DMAX-33년 결정성을 확인하였고, SEM으로 입자 형상을 관 찰하였다.

## 결과 및 고찰

#### Y(P<sub>1,y</sub>,Nb<sub>y</sub>V,)O<sub>4</sub> 청색 형광체

YPO, 형광체는 활성제를 취가하지 않으면, 430 nm에



Fig. 2. Excitation spectrum of YPO<sub>1</sub> phosphor. The sample was fired at 1200 °C.



Fig. 3. Emission spectra of  $YPO_4$  phosphors under 254 nm excitation.

서 중심과장을 형성하는 청색발광을 한다. *Fig.* 2에 YPO, 형광체의 여기 스펙트럼을 나타내었다. 254 nm 의 자외선 영역에서 흡수가 가장 높고, 또한 진공자의 선 영역에서도 넓은 과장 범위에서 흡수가 많이 일어나 고 있다. *Fig.* 3은 합성온도에 따라서 254 nm 여기원하 에서 측정한 발광스펙트럽을 나타낸다. YPO, 형광체는 합성온도에 따라 발광 세기가 분명하게 달라졌는데, 1000 °C이하에서 합성할 경우 YPO,의 순수한 상이 형 성되기는 하지만, 발광세기가 1100 °C이상에서 합성할 때 보다 수매 이상 낮은 것으로 관찰되었다. 1300 °C에 서 열처리하여 얻어진 YPO, 형광체가 가장 높은 발광 세기를 나타내었다. 대체로 Xenotime 구조를 가지는 모 체중에서 YVO, 등은 발광 중심이 VO; 로 알려져 있



Fig. 4. XRD patterns of YPO<sub>4</sub> phosphors as a function of firing temperature.

으나.<sup>11,12</sup> YPO<sub>1</sub>의 발광 기구에 대한 정확한 메카니즘은 정확하게 밝혀져 있지 않다. 각각의 온도에서 합성한 YPO<sub>4</sub> 형광체 분말을 XRD 측정한 뒤에 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)카드의 대 이터와 비교하여 *Fig.* 4에 제시하였다. 액상으로 제조 할 경우 일반적인 고상법으로 합성할 때보다 비교적 낮 은 온도에서 YPO<sub>1</sub>의 순수한 단일상을 얻을 수 있었다.

YPO, 항광체의 경우 앞선 결과에서 밝혔듯이 1300℃ 에서 합성하였을 때 발광 특성이 우수하지만. Nb과 V 을 치환시킬 경우 적정합성온도가 내려가는 경향을 보 였고. 우리는 기존의 연구결과에서 1200 ℃에서 합성하 었을 때 발광 특성이 1300 ℃ 보다 우수하였기 때문에 조합화학의 경우 합성은도를 1200 ℃로 고정하였다.

Y(P<sub>1,3-2</sub>Nb<sub>3</sub>V<sub>4</sub>)O<sub>1</sub> 청색 형광체에 대하여 조합화학을 실 시하여 형광체를 합성한 뒤 254 nm와 147 nm의 여기 원을 이용하여 발광세기를 측정하여 삼원 라이브러리 로 작성하여 *Fig.* 5에 제시하였다. 각각의 사각형이 포 성이 다른 독립적인 형광체이며, 사각형의 명암에 따라 발광세기를 정성적으로 구분하였다. 꼭지점의 조성은 YPO<sub>4</sub>, Y(Nb<sub>0.1</sub>P<sub>0.9</sub>)O<sub>4</sub>로 고정되어 있으며, 삼각형의 면이나 모서리를 따라서 P. Nb. V의 동도가 각각 (0.01몰찍 증가하거나 감소한다. 발광세기는 사각 형의 색이 흰색에 가까운 것일수록 발광세기가 높고, 어두운 것일수록 발광세기가 낮은 것을 나타낸다.

라이브러러를 보면, 254 nm와 147 nm의 여기원의 파 장에 따라서 발광 세기가 각각 다르게 나타나는 것을 한번에 알아볼 수 있다. 254 nm의 파장으로 여기시켰



Fig. 5. Ternary library of Y(P1xy2NbyV2O) phosphors under 254 nm and 147 nm excitation. The samples were fired at 1200 °C.

을 경우 P-Nb의 모서리를 중심으로 발광세기가 높은 형광체들이 검색되었는녜, 최적 조성은 Y(NbansPasa)O4 였다. YPO,형광체와 발광세기를 비교하면, 약 6배 이 상 증가한 것을 볼 수 있었다. 또한 P-V 모서리에 위치 하는 형광체의 경우 발광세기가 다소 증가하며, 발광세 기가 Y(V<sub>0</sub>,P<sub>0</sub>)O,에서 가장 높았다. 이것은 기존에 Blasse 의 연구 결과에서 YPO,의 P 자리에 V 을 치확시킬 경 우 발광 세기가 Vol 0.1몰 이상 치환된 조성에서 높다 고 보고한바 있다.<sup>13</sup> 147 mm의 여기 파장으로 여기시켜 측정한 발광 세기에 대한 라이브러리를 보면, 앞선 254 mm에서의 라이브러리와 상이한 결과를 볼 수 있다. 즉, P-Nb 모서리를 제외한 나머지 부분에서 발광 세기 가 높다. 최적조성은 Y(Nb<sub>001</sub>P<sub>0.9</sub>V<sub>0.06</sub>)O,이었다. 이 조성 은 다른 연구에서 보고된 바 없는 새로운 조성의 형광 체이다. 이 최적조성의 발광세기는 YPO,보다 무려 7배 이상 증가한 값을 나타낸다.

Fig. 6에 Y(P<sub>1,4</sub>Nb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Y(P<sub>1,4</sub>Nb<sub>3</sub>)O<sub>4</sub>, Y(P<sub>1,4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 데표적인 스펙트럼을 나타내었다. V과 Nb이 서로 독립 적으로 YPO,의 P 자리에 치환될 경우 스펙트럼상에서



*Fig.* 6. Emission spectra of  $Y(P_{1,3,2}Nb_yV_z)O_4$  phosphors under 254 nm excitation. The samples were fired at 1200 °C.

중심과장의 이동이 일어나는 것을 볼 수 있는데, 특히, Nb이 치환되었을 경우에 중심과장이 430 mm에서 400 mm 부근으로 이동한 것을 볼 수 있고, V으로 치환된 조성 에서는 중심과장의 이동은 없는 것으로 나타났다. 이런 중심과장의 이동현상은 다른 형광체에서도 발견되는데.



Fig. 7. XRD patterns of  $Y(P_{1_3,.2}Nb_yV_z)O_4$  phosphors. The samples were fired at 1200 °C.

예로써 CaSO에 W이 치환되었을 때와 YTaO,에 Nb가 치환되었을 때 스펙트런 모양이 각각 CaWO,와 YNbO, 로 나타난다. 하지만, 이 중심과장 이동의 정확한 규명 은 이루어지지 않은 상태이다.<sup>44</sup> V이 치환되었을 경우 에 중심과장의 이동이 없었던 것은 YPO,와 YVO,가 동 일한 구조로서 청색발광을 할 때 모두 동일하게 430 nm 부근에서 중심과장을 형성하기 때문이라 사료된다.

Fig. 7에 제시한 Nb과 V이 치환된 Y(PasNbyat)O4, Y (PasVat)O3의 XRD 측정 결과를 보면, 모두 YPO3의 순 순한 단일상을 이루었음을 볼 수 있다. 제시한 결과를 볼 때 V과 Nb이 동일한 산화수(51)를 갖는 P자리에 치 환되었다고 볼 수 있다.

#### Y<sub>1-x</sub>(P<sub>1-y-z</sub>Nb<sub>y</sub>V<sub>z</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sub>x</sub> 적색혐광체

YPO<sub>1</sub> 보체에 Eu을 치환시키면, Eu의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub><sup>-</sup>(J.1.2.3...) 전이에 기인하는 적색 발광 형광체를 형성한 다. 특히, 스펙트럼상에서 610 nm· 620 nm 부근에서 일 어나는 <sup>5</sup>d<sub>0</sub>→T<sub>2</sub>, 전이가 주로 최대 발광피크를 형성한 다.<sup>15</sup> Eu이 소량 치환된 YPO<sub>4</sub> 적색 형광체도 마찬가지 로 발광 세기가 낮지만, 254 nm의 여기파장을 사용하 여 측정한 결과 619 nm에서 최대 발광 피크가 관찰되 었다. 그러나, 147 nm의 여기파장을 이용하여 발광 스 펙트럼을 측정한 결과 발광 중심파장이 619 nm가 아닌 <sup>5</sup>d<sub>0</sub>→T<sub>4</sub>, 전이인 700 nm 부근에서 관찰되었다. 이 결과 *탈 Fig.* 8에 제시하였다. 이렇듯 여기원 에너지의 차이 에 의해 스펙트럼의 발광 세기가 변하는 현상은 일명 복사트래핑(radiation trapping)으로 설명할 수 있는 사 항으로 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→T<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→T<sub>4</sub>의 전이가 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→'상위준위 의



Fig. 8. Excitation and emission spectra of  $Y_{ass}PO_4$ :Eu<sub>012</sub> phosphor.

전이와 에너지 공명(energy resonance)이 되어 복사트 래핑되는 현상은 분말 시료에서 흔히 있을 수 있는 사 항이다.<sup>16</sup> 이때 참여하는 '상위준위'가 비어 있어야 함 은 기본적인 선행조건이 된다. 하지만 이런 '상위준위' 가 비어 있는지의 여부는 여기원의 파장에 영향 받을 수 있기 때문에 254 및 147 nm로 여기파장을 사용할 때 상대적인 발광 세기 값이 달라질 수 있다.

Eu이 치환된 YPO, 적색형광체의 경우 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→[F,의 590 nm와 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→[F,의 619 nm에서 발견되는 피크의 발 광세기의 비율이 거의 1:1에 가깝다. 이것은 새순도에 많은 영향을 끼치는데. <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]D<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C<sub>0</sub>→[F,<sup>2</sup>]C

우선 Y은 0.88몰. Eu을 0.12몰로 고정시키고, Y(P<sub>17\*</sub> Nb, V<sub>2</sub>)O<sub>4</sub> 청색 형광체의 합성 방법과 동일하게 조합화 학을 실시하였다. Eu의 조성은 Zeon 등<sup>8</sup>의 실험결과에 서 얻어진 YPO<sub>4</sub>에 치환되는 Eu의 최적 조성이다. *Fig.* 9에 조합화학 결과를 제시하였다. 라이브러리를 보면. Y(P<sub>17\*</sub>Nb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>)O<sub>4</sub> 청색 형광제의 라이브러리와 마찬가지로 254 nm의 여기과장과 147 nm의 여기과장을 이용했을 때 발광 세기 양상이 비슷하게 나타나고 있다. 254 nm 의 여기과장을 사용했을 때는 P-Nb 모서리에서 발광세 기가 우수하고, 147 nm 여기과장에서는 Nb과 V이 동 시에 소량씩 치환된 부분에서 우수한 발광세기를 나타



Fig. 9. Ternary library of  $Y_{0.08}(P_{1.5/2}Nb_yV_z)O_4(Eu_{0.12})$  phosphors under 254 nm and 147 nm excitation. The samples were fired at 1200 °C.

내고 있다. 254 mm 여기과장에서는 Y<sub>0.88</sub>(P<sub>0.93</sub>Nb<sub>0.05</sub>) O<sub>4</sub>:Eu<sub>0.12</sub> 이었고, 147 mm 여기과장에서는 Y<sub>0.88</sub>(P<sub>0.92</sub>Nb<sub>0.05</sub>V<sub>0.06</sub>) O<sub>4</sub>:Eu<sub>0.12</sub>였다.

 Fig.
 10에
 Y<sub>0.88</sub>PO<sub>3</sub>:EU<sub>0.12</sub>
 형광체와
 Y<sub>0.88</sub>(P<sub>0.92</sub>Nb<sub>0.03</sub>Va<sub>0.85</sub>)

 O<sub>1</sub>:Eu<sub>0.12</sub>
 형광체의 형상을 SEM 사진을 통해 나타내었

 다.
 Y<sub>0.88</sub>PO<sub>3</sub>:Eu<sub>0.12</sub>
 형광체는 아주 미세한 입자들이 대

부분 응집되어 거대한 덩어리를 형성하고 있으며. Y<sub>ass</sub>(P<sub>ass</sub>(P<sub>ass</sub>Nb<sub>bbs</sub>V<sub>bbs</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sub>at</sub>는 Y<sub>bbs</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>at</sub>에 비해서 결정이 수배이상 커진 것을 볼 수 있으며, 입자의 형상 이 대부분 1 µm 이네로 균일하게 성장한 것을 볼 수 있 다. 형광체의 발광 세기가 Y<sub>bb</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>b1</sub>,보다 V과 Nb 이 치환되었을 때 증가하는 것을 보았을 때 치환되는



Fig. 10. SEM photographs of (a) Y<sub>0.88</sub>PO<sub>4</sub>:Eu<sub>0.12</sub>, (b) Y<sub>0.88</sub> (P<sub>0.02</sub>Nb<sub>0.03</sub>V<sub>0.03</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sub>0.12</sub> phosphors. The samples were fired at 1200 °C.



Fig. 11. Emission spectra of  $Y_{0.88}(P_{1:5:2}Nb_sV_z)O_1(Eu_{0.12} phos$ phors under 147 nm excitation. The samples were fired at1200 °C.

금속 이온들이 형광체 입자의 결정성에 좋은 영향을 주 는 것으로 판단된다. Fig. 11은 Y<sub>086</sub>(P<sub>1+2</sub>Nb,V<sub>2</sub>)O<sub>1</sub>:Eu<sub>012</sub> 형광체의 조성에 따른 발광 스펙트럮이다. 스펙트럼 상 을 보면, V이 치환되었거나, V과 Nb이 동시에 치환되 었을 때 <sup>5</sup>D<sub>6</sub>→F<sub>2</sub> 스펙트럼 띠 세기가 <sup>5</sup>D<sub>6</sub>→F<sub>1</sub> 보다 많 이 증가하는 것을 볼 수 있다. <sup>5</sup>D<sub>6</sub>→F<sub>1</sub> <sup>5</sup>D<sub>6</sub>→F<sub>2</sub>의 값이 YPO<sub>4</sub>:Eu의 값보다 많이 감소하여, 발광 세기의 증가뿐 만 아니라 색순도까지 개선되었다고 볼 수 있다.

## 결 론

형광체 합성에 적절하게 수정한 조합화학 기법을 이 용하여 Y<sub>1~</sub>(P<sub>1-y-2</sub>Nb<sub>y</sub>V<sub>2</sub>)O<sub>1</sub>:Eu<sub>x</sub>계 형광체를 합성하였다. V과 Nb을 소량씩 P 자리에 치환시키 청색과 적색을 받 하는 새로운 조성의 형광체를 발전했다. 254 nm 에기 파장을 이용하였을 때 최적 조성은 Y(Nb<sub>000</sub>P<sub>004</sub>)Q<sub>4</sub>와 Y<sub>050</sub>(P<sub>095</sub>Nb<sub>00</sub>-)Q<sub>4</sub>:Eu<sub>012</sub>이고, 147 nm 여기파장에서는 Y(Nb<sub>004</sub>P<sub>09</sub>V<sub>000</sub>)Q<sub>4</sub>과 Y<sub>050</sub>(P<sub>005</sub>Nb<sub>005</sub>V<sub>003</sub>)Q<sub>1</sub>:Eu<sub>012</sub>이다. 각각의 여기파장의 에너지에 따라서, 치환되는 금속 이 온의 효과가 확연히 달랐는데, 즉, 254 nm의 여기파장 에서는 Nb. 147 nm 여기파장에서는 V과 Nb이 동시에 치환되었을 때 발광 세기가 증가한다. 특히, 새로운 조 성의 Y<sub>050</sub>(P<sub>002</sub>Nb<sub>005</sub>V<sub>003</sub>)Q<sub>4</sub>:Eu<sub>013</sub> 적색 형광체는 입자 형상제어 및 대량합성으로의 전환 과정이 이루어진다 면, PDP 적용이 가능할 것이다.

## 인 묨 문 헌

- L 이준신 한국정보디스플레이학회지 2000, 1, 25.
- 2. 상명수·류병길 한국정보대스플레이학회지 2001. 4. 19.
- 분성인: 신용운: 허영덕: 김유혁: 공명선 회학세계 1997. 37, 26.
- 4. Carron. M. U. S. Geol. Surv. Bull. 1958, 1036, 253.
- Dinesh, K. Agrawal: William B. White, J. Electrochem. Soc. 1986, 133, 1261.
- 6. Ropp. R. C. J. Electrochem. Soc. 1986, 115, 841.
- Zeon, I. W.; Sohn, K.-S.; Park, H. D.; Ryu, S. G. *HWA-HAK KONGHAK*, 2001. in press.
- Zeon, I. W.; Sohn, K.-S.; Park, H. D.; Ryu, S. G. *The Kor. J. Chem. Soc.* 2001, in press
- Danielson, E.; Golden, J. H.; Mcfarland, E. W.; Reaves, C. M.; Weinberg, W. H.; Wu, X. D. *Nature* **1997**, *389*, 944.
- Wang, J.; Yoo, Y.; Chen, G.; Takeuchi, I.; Sun, X.; Chang, H.; Xiang, X.-D.; Schultz, P. G. *Science* **1998**, *279*, 1712.
- 11. Jayaraman, A. J. Phys. Chem. Solid. 1987, 48, 755.
- Bleijenberg, K. C.; Breddels, P. A. J. Chem. Phys. 1980, 72, 3539.
- 13. Blasse, G. Philips Res. Repts. 1969, 24, 131.
- Blasse, G.; Grabmaier, B. C. Luminescent Materials: Germany, 1994. Ch. 5.
- Bril, A.; Wanmaker, W. L. J. Elec. Chem. Soc. 1964, 111, 1363.
- 16. Sumida, D. S.; Fan, T. Y. Opt. Lett. 1994, 19, 1343.
- Shionoya, S.; Yen, W. M. *Phosphor Handbook*, CRC Press: Boca Raton, 2001.