

FED용 GdOBr:Ce 청색 형광체의 제조 및 발광특성

이 준[†] · 박정규 · 한정화* · 박희동 · 윤석승**

한국화학연구원 화학소재부

*한라대학교 교양과정부

**충남대학교 화학과

(2001년 12월 4일 접수; 2002년 1월 22일 승인)

Preparation and Luminescent Properties of GdOBr:Ce Blue Phosphors for FED

Jun Lee[†], Joung Kyu Park, Cheong-Hwa Han*, Hee Dong Park and Sock Sung Yun**

Display Phosphor Group, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea

*Department of Chemistry, Halla University, Kangwon-do 220-712, Korea

**Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

(Received December 4, 2001; Accepted January 22, 2002)

초 록

Gd₂O₃, CeO₂ 및 NH₄Br 분말을 사용하여 GdOBr:Ce 형광체를 고상 반응으로 합성하였다. GdOBr:Ce 형광체는 370 nm UV 여기 하에 410~430 nm의 영역에서 청색 발광스펙트럼을 보였으며, 2 mol%의 Ce 농도에서 최대 발광특성을 나타냈다. FED용 형광체로의 응용 가능성을 알아보기 위해 GdOBr:Ce 형광체의 음극선 발광(CL)을 측정하였다. CL의 경우 PL과 동일한 영역인 410~430 nm에서 발광을 나타냈으며, Ce 농도가 1 mol%일 때 발광의 최대치를 보였다. CL에서의 degradation 효과를 보기 위해 전자선을 10분간 조사하여 상용형광체와 비교하였다. 이로부터 GdOBr:Ce 형광체를 FED용 청색 형광체로 응용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

ABSTRACT

The GdOBr:Ce phosphors were prepared by solid state reaction using starting chemicals of Gd₂O₃, CeO₂ and NH₄Br. Under 370 nm UV excitation, GdOBr:Ce phosphors showed blue emission band with a spectral range of 410~430 nm. The maximum photoluminescence(PL) emission intensity was observed at 2 mol% Ce content. In order to look for feasibility of application for low voltage field emission display, cathodoluminescence(CL) of GdOBr:Ce phosphors were measured. CL emission spectra was found to be in the range of 410~430 nm, which is the same as PL spectra. The phosphors with 1 mol% Ce concentration showed the maximum CL emission intensity. For the comparison of degradation property of the prepared phosphors with commercial ones, the electron beam was applied for 10 min. From the result, GdOBr:Ce could be used as a blue phosphor for FED.

Key words : Phosphor, FED, GdOBr:Ce, Solid state reaction

1. 서 론

대형화에 따른 무게와 부피의 증가와 같은 CRT의 단점을 극복하고자 새로운 형태의 평판 디스플레이(Flat Panel Display)가 다각도로 개발되고 있다. 대표적인 평판 디스플레이로서 LCD(Liquid Crystal Display), ELD(Electroluminescent Display), PDP(Plasma Display Panel), VFD(Vacuum Fluorescent Display) 및 FED(Field Emission Display) 등이 있다. 이 중에서 차세대 평판 디스플레이로서 PDP와 FED에 관심이 쏠리고 있다.

기존에 알려져 있는 CRT용 형광체를 FED에 적용시키기

위한 많은 노력과 연구가 진행되고 있다. CRT용 형광체의 효율에 버금가는 FED용 형광체를 개발하기 위하여 기존의 황화물계 형광체와 비황화물계 형광체에 대한 많은 연구가 이루어졌다. 특히 몇몇 희토류 이온이 첨가된 산화물계 형광체가 FED용 형광체로서의 가능성을 인정받고 있다.^{1,4)}

Bolchouchine등에 의해 연구된 FED에 적용 가능한 황화물계 형광체와 산화물계 형광체는 다음과 같다.⁵⁾ 적색 형광체로는 Y₂O₂S:Eu, Gd₂O₃:Eu, Y₂O₃:Eu 등이 있고, 녹색 형광체로는 Gd₂O₂S:Tb, SrGa₂S₄:Eu, ZnS:Cu,Al, Y₃Al₅O₁₂:Tb, Y₂SiO₅:Tb가 있으며 청색 형광체로는 ZnS:Ag, Cl, Y₂SiO₅:Ce 등을 들 수 있다. 그러나 이러한 연구들이 아직까지 해결되지 않은 문제점들을 가지고 있고, 개발단계에 머물러 있기 때문에 FED에 적합한 형광체의 개발을 위해 새

[†]Corresponding author : yijun@kriict.re.kr

로운 물질을 찾거나 기존의 물질특성을 향상시키기 위한 많은 노력과 연구가 시급한 실정이다.

활성제로 작용하는 란타넘 3가 이온의 방출세기는 결합의 특성, 결정구조 그리고 활성제의 농도와 들뜬 상태에 따라 달라지며, 산화물에서는 특히 결정격자 내의 결합에 의해 발광세기가 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 즉, 모체 결정(host crystal)과 그 속에 포함된 불순물 때문에 에너지 변환의 경쟁상대가 생기게 되고 불순물의 유무에 따라 발광세기가 달라지는 것이다. 이러한 현상은 한 원자에서 흡수된 에너지가 다른 원자로 전달되어 발광세기가 감소하거나, 다른 원자로부터 흡수된 에너지에 의해 발광세기가 증가하는 등의 에너지 전달에 의한 것으로 알려져 있다.⁶⁾

최근에 PbFCl-type의 모체에 희토류 원소(rare earth)를 첨가한 형광체들이 산업적으로나 물성학적으로 많은 주목을 받고 있다. Rare earth oxyhalides(REOX)에 Tb^{3+} 이온을 첨가하거나 BaFCl에 Eu^{2+} 이온을 도핑한 형광체는 이미 X-ray용으로 사용되고 있다. X-ray용 형광체는 X-ray로 여기할 때 빛을 방출하는 물질로서 더 낮은 에너지원인 전자나 UV에 의해서도 빛을 방출할 가능성이 있다.⁷⁾ 따라서, 새로운 FED용 형광체로 응용 가능성을 알아보기 위해 기존의 X-ray용으로 사용되는 REOX계 형광체 중에서 모체로 GdOBr을 선택하였고, 활성제로 Ce를 첨가하여 청색 형광체를 합성하였다.

GdOBr:Ce 형광체는 tetragonal PbFCl-type(space group: $P4/nmm-D_{4h}^7$, $Z=2$)이며, 이때 Gd^{3+} 이온은 4개의 산소와 4개의 할로젠 원소에 둘러싸인 C_{4v} point site symmetry를 이루고, Ce^{3+} 이온은 Gd^{3+} 이온자리에 치환되며, Br 원자가 Gd과 O 사이에 끼워져 있는 층상구조를 보인다.

GdOBr:Ce 형광체를 고상 반응으로 합성할 때, Ce의 농도는 0.5~10 mol%로 변화시켰으며 열처리온도를 조절하여 발광의 최적조건을 찾았다.

2. 실험방법

GdOBr:Ce 청색 형광체를 얻기 위해 출발물질로 고순도 Gd_2O_3 , CeO_2 및 NH_4Br 를 사용하여 합성하였다. Fig. 1은 고상법에 의한 GdOBr:Ce 형광체를 제조하는 개략적인 공정도이다. 시료가 일정한 조성이 되도록 각각을 칭량한 다음, 마노 유발 내에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 습식으로 40분간 혼합하였다. 남아있는 수분이나 아세트산을 제거하기 위해서 $100^\circ C$ 에서 1시간동안 건조시켰다. 4가 상태의 Ce를 3가의 Ce으로 환원시키기 위해서 이 혼합물을 25% H_2/N_2 분위기에서 $900\sim 1600^\circ C$ 에서 각각 3시간동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였고, 이때 가스의 유량은 60 ml/min으로 유지하였다.

고상법으로 합성된 시료의 특성은 다음과 같이 조사하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku사의

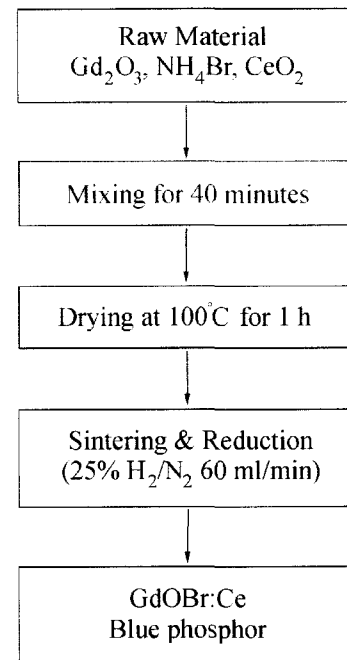


Fig. 1. Flow chart of the sample preparation of GdOBr:Ce phosphors.

DMAX-33 X-선 회절분석기로 측정하였다. 분말의 입자크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30S FEG)으로 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 빛 발광(PL) 및 여기 스펙트럼을 제논 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다. FED의 적용 가능성 및 그 발광특성을 알아보기 위하여 저전압 하에서 가속된 전자에 의한 음극선 발광(CL)을 측정하였다. CL 측정방법은 진공 챔버에 시료를 넣고 ion pump를 사용하여 진공도가 약 5×10^{-8} torr가 될 때까지 충분히 배기시켰다. 1.5 mA 전류와 400~800 V 가속전압의 electron gun으로 조사하여 발광을 유도한 후, 발광스펙트럼을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

고상 반응으로 GdOBr:Ce 청색 형광체를 합성하여 활성제인 Ce 농도에 따른 발광특성을 비교해 본 결과, PL에서는 2 mol%의 Ce이 도핑 되었을 때 가장 높은 발광세기를 나타낸 반면, CL에서는 1 mol%에서 발광의 최대치를 나타냈다. Fig. 2는 Ce의 농도에 따른 발광세기의 변화를 나타낸 그래프이다. PL의 경우 Ce의 농도가 3 mol%에서 소폭의 감소를 보이다가 그 이후에는 발광세기의 변화가 거의 없었으며, CL에서는 2 mol% 이상에서 발광세기가 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 1~2 mol% Ce 농도의 범위에서 GdOBr:Ce 형광체를 합성하였다. 발광의 최대치를 보이는 Ce의 농도가 PL과 CL에서 다르게 나타나는 것은

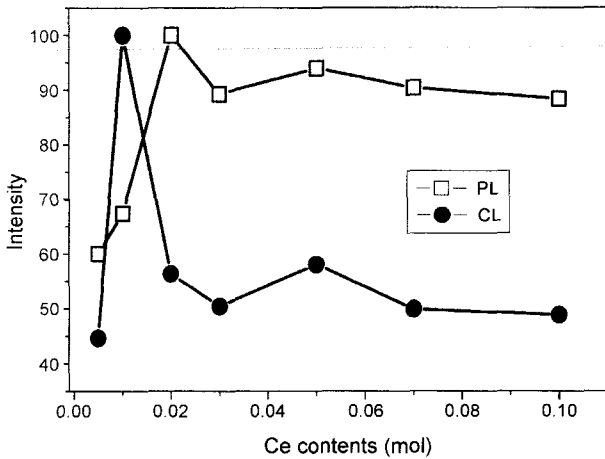


Fig. 2. PL/CL emission intensities of GdOBr:Ce phosphors as a function of Ce contents.

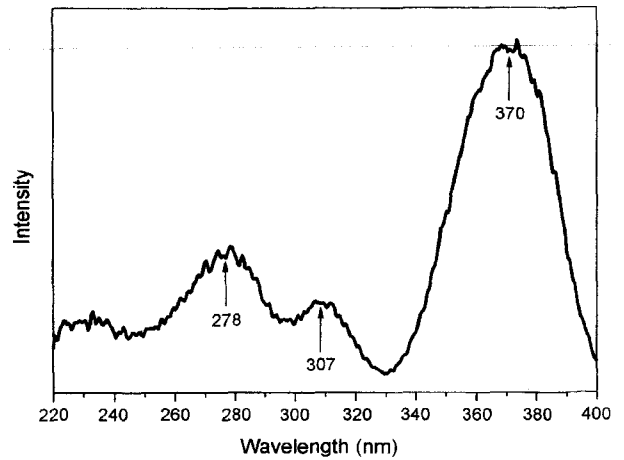


Fig. 4. PL excitation spectrum of GdOBr:Ce phosphor.

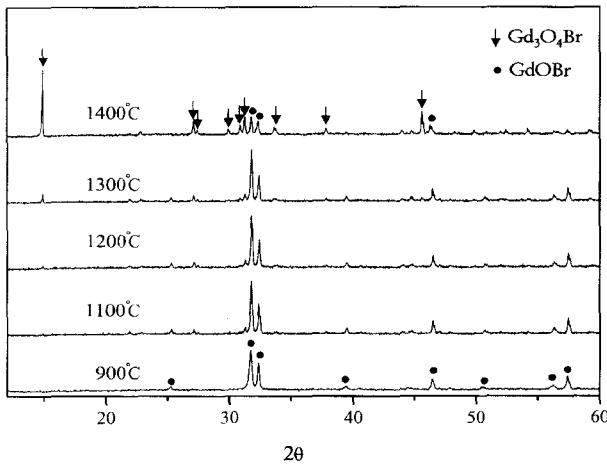


Fig. 3. XRD patterns of GdOBr:Ce powders in various calcining temperatures.

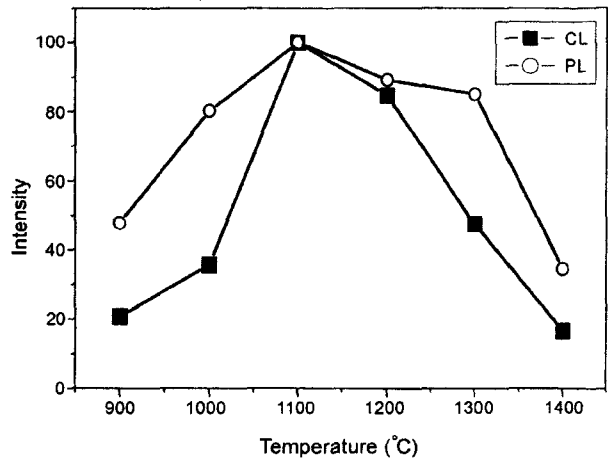


Fig. 5. PL/CL emission intensities of GdOBr:Ce phosphors as a function of calcining temperatures.

에너지 여기원에 따라 발광의 메커니즘이 다르기 때문으로 여겨진다.⁸⁾

GdOBr:Ce 청색 형광체의 열처리 온도(900~1400°C)에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 900°C에서 3시간 열처리하였을 때 이미 GdOBr 단일상이 형성되었으며, 1100°C에서는 주 peak들의 intensity가 증가하여 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. 1200°C에서부터 새로운 상인 Gd₃O₄Br이 형성되기 시작하여 1400°C 이상의 고온에서 열처리한 경우에는 대부분 Gd₃O₄Br 상으로 변화했다.

Fig. 4는 GdOBr:Ce 청색 형광체를 410 nm의 emission 파장에 놓고 측정한 excitation spectrum이다. Ce이 활성제로 쓰이는 형광체에서 흔히 볼 수 있는 것처럼 278, 307 및 370 nm 영역에서 3개의 peak이 나타났으며, 이것은 Ce³⁺의 4f에서 5d로의 전이에 의한 것으로 여겨진다.⁹⁾ 따라서 3개의 peak 중에서 가장 intensity가 높은 370 nm의

여기 파장으로 emission을 측정하였다.

Fig. 5는 Ce 농도를 2 mol%로 고정하고, 열처리 온도(900~1400°C)의 변화에 따른 PL 및 CL 특성을 측정한 결과이다. PL과 CL 모두 1100°C에서 가장 높은 intensity를 나타냈으며 그 이상의 온도에서는 오히려 발광세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 이미 앞에서 언급한 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 새로운 상인 Gd₃O₄Br이 형성되기 때문으로 여겨진다. 특히, 1400°C 이상의 고온에서는 초기에 형성된 GdOBr이 거의 대부분 Gd₃O₄Br로 변하여 발광특성이 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 6은 열처리온도에 따른 PL 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 이미 설명한 것처럼 1100°C에서 열처리한 경우 발광의 최대치를 보이는 것을 알 수 있다. GdOBr:Ce 청색 형광체는 Ce의 4f¹ 에너지 준위가 5d 에너지 준위로 여기하여 발생한 빛을 내게된다. 이때 4f 에너지 준위

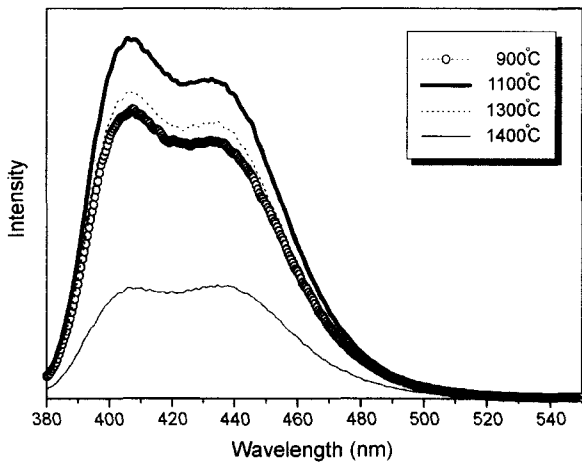


Fig. 6. PL emission spectra of GdOBr:Ce phosphors under 370 nm excitation in various calcining temperatures.

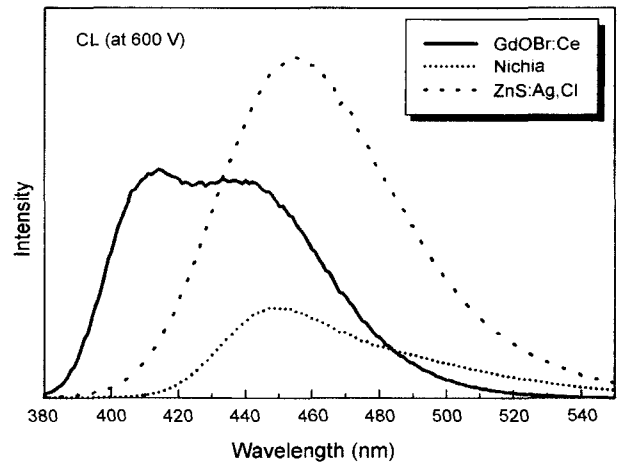


Fig. 8. CL emission spectra of GdOBr:Ce and commercial blue phosphors at 600 V, 1.5 mA.

가 $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ 두 개의 다른 에너지 준위를 가지고 있어 Jahn-Teller distortion에 의해서 두 개의 peak으로 갈라지게 된다.¹⁰⁾ 이러한 현상은 Ce이 활성화제로 작용하는 형광체에서 흔히 볼 수 있다.^{11,12)} 또한, peak이 410~430 nm의 영역에서 폭넓게 나타나는 것은 5d 준위의 결정장 효과 (crystal field effect)에 의해서 4f-5d의 에너지 차이가 감소하기 때문으로 생각된다.¹³⁾

고상 반응으로 900~1400°C에서 열처리된 GdOBr:Ce 청색 형광체 시료의 입자크기 및 형태를 전자 주사현미경 (SEM)으로 관찰하였다. Fig. 7(a)~(d)에서 볼 수 있듯이

1300°C에서 plate 형태가 형성되기 시작하여 1400°C에서는 이 형태가 대부분을 차지하게 된다. 앞서 언급한 XRD 결과와 비교해 볼 때 이러한 plate 형태는 새로운 Gd_3O_4Br 로 추측되어진다. (d)~(f) SEM 사진은 동일한 열처리 온도에서 시간에 따른 입자형태의 변화를 관찰한 결과이다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 대부분이 plate 형태로 변화했으며 이로부터 열처리온도가 높아지거나 시간이 길어질수록 Gd_3O_4Br 의 plate 형태가 증가하는 것을 알 수 있었다. 따로 제시하지 않았지만 이러한 경향을 XRD pattern으로 확인할 수 있었다.

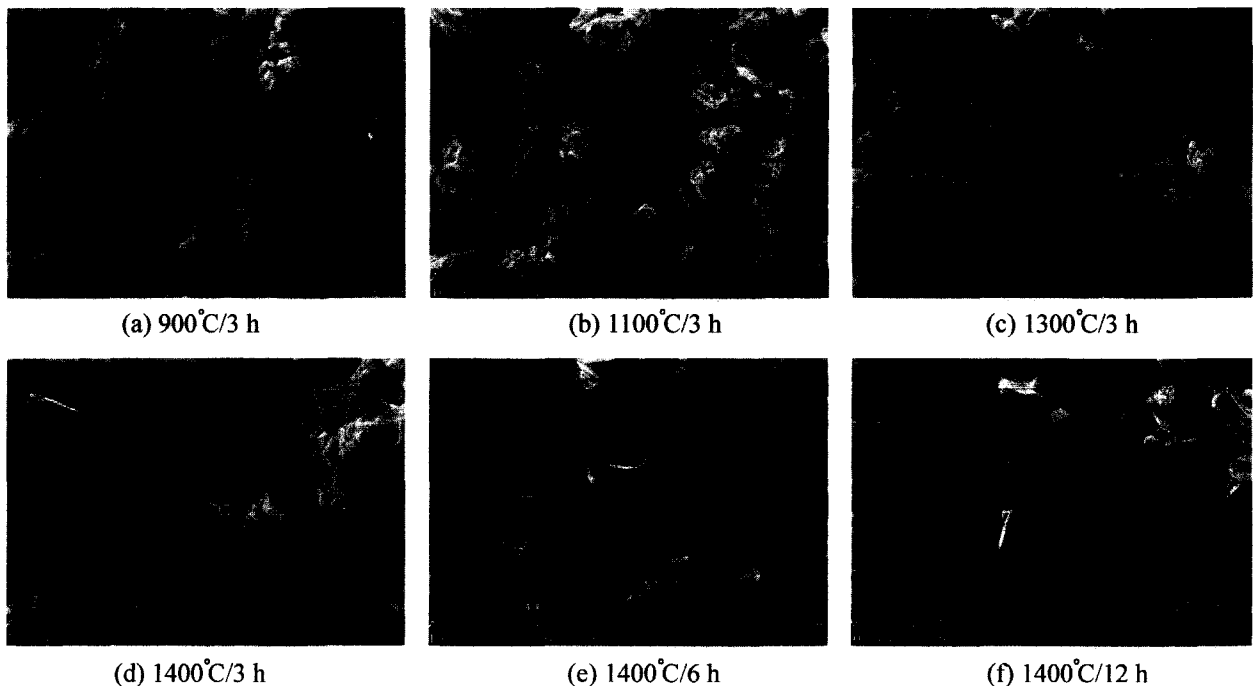


Fig. 7. SEM photographs of GdOBr:Ce phosphors in various calcining conditions.

Table 1. CL Degradation of Emission Intensities of GdOBr:Ce and Commercial Blue Phosphors after 10 min. Electron Incident Time

	GdOBr:Ce	ZnS:Ag,Cl	Nichia
CL(800 V)	100	100	100
CL(800 V, after 10 min)	38.9	30.2	19.6

*unit : %

Fig. 8은 1.5 mA 전류와 600 V 가속전압의 electron gun 으로 조사하여 발광을 유도한 후 측정된 스펙트럼 결과이다. 합성한 GdOBr:Ce 청색 형광체의 CL 특성을 상용인 ZnS:Ag, Cl 및 Nichia 사의 청색 형광체와 비교해서 나타내었다. 그림에서 보듯이 GdOBr:Ce 형광체는 ZnS에 비해서 약 70% 정도의 발광세기를 나타내었고, Nichia 사의 상용형 광체보다는 약 2배 이상의 발광특성을 보였다. CL에서도 PL에서의 마찬가지로 410~430 nm의 영역에서 청색 발광스펙트럼을 나타내었다.

CL 측정 시 간과해서는 안될 중요한 요소 중의 하나가 저전압일 경우 상대적으로 높은 여기 전류가 필요하게 된다는 것이다. 이러한 높은 여기 전류는 형광체 표면의 악화를 초래하여 발광특성을 급격히 저하시키게 된다. 따라서 CL 측정 시 일정시간 전자빔을 조사시켰을 때의 degradation 효과를 Table 1에 나타내었다. 각각 800 V, 1.5 mA의 조건에서 측정된 값을 100으로 놓고, 같은 sample 을 동일한 조건에서 10분간 조사한 후 발광세기의 변화를 비교하였다. 그 결과, Ce이 도핑된 GdOBr 청색 형광체의 degradation 정도가 두 상용제품 보다 비교적 낮은 것을 알 수 있었다. 따라서 GdOBr:Ce 청색 형광체는 높은 여기 전류 하에서 상대적으로 안정하여 FED에 적용하기에 적합한 것으로 판단된다.

4. 결 론

고상 반응으로 GdOBr:Ce 청색 형광체를 합성한 결과, 소성조건이 1100°C에서 3시간 열처리하였을 때 활성제인 Ce의 농도가 PL에서 2 mol%, CL에서는 1 mol%인 경우 가장 높은 발광세기를 나타내었다. 370 nm에서 여기 하여 PL 특성을 측정한 결과, 410~430 nm의 영역에서 최대 값을 갖는 청색 발광스펙트럼을 나타내었고, 저전압 음극선 발광(CL)에서도 같은 영역에서 최대 발광세기를 보였다. CL에서의 degradation 효과를 보기 위해 각각 800 V, 1.5 mA의 조건에서 10분간 조사한 후 intensity 변화를 상용인 ZnS 및 Nichia 사의 청색 형광체와 비교하였다. 이로써 GdOBr:Ce 청색 형광체가 저전압 구동영역에서 사용되는 FED에 응용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. B. Cummings, G. Hopple, R. Pearson and J. Penczek, Extended abstract of the sixth International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, 195-98 (2000).
2. F. L. Zhang, K. Y. Yasuda, P. Manigault, P. N. Yocom, B. K. Wagner and C. J. Summer, Extended abstract of the sixth International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, 187-90 (2000).
3. A. Vecht, D. W. Smith, S. S. Chadha, C. S. Gibbons, J. Koh and D. Morton, "New electron excited light emitting materials," *J. Vac. Sci. Tech.*, **B12** 781-84 (1994).
4. K. N. Kim, H. K. Jung, H. D. Park and D. J. Kim, "Photo luminescent Properties of Novel Mg₂SnO₄:Mn Phosphor," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [9] 817-21 (2001).
5. V. A. Bolchouchine, E. T. Goldburt, B. N. Levonovitch, V. N. Litchmanova and N. P. Sochtine, "Designed, highly-efficient FED phosphors and screens," *J. Lum.*, **87-89** 1277-79 (2000).
6. M. Inokuti and Fumio Hirayama, "Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence," *J. Chem. Phys.*, **43** 1978-89 (1965).
7. S. L. Issler and C. C. Torardi, "Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors," *J. Alloys and Compounds*, **229** 54-65 (1995).
8. C. H. Han, H. J. Kim and H. D. Park, "Photo- and Cathod-luminescent Properties of YNbO₄:Bi Phosphors," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [3] 245-50 (1998).
9. G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 27-8 (1995).
10. J. Andriessen, O. T. Antonyak, P. Dorenbos, P. A. Rodnyi, G. B. Stryganyuk, C. W. E. van Eijk and A. S. Voloshinovskii, "Experimental and theoretical study of the spectroscopic properties of Ce³⁺ doped LaCl₃ single crystals," *Opt. Commun.*, **178** 355-63 (2000).
11. A. Meijerink, W. J. Schipper and G. Blasse, "Photostimulated luminescence and thermally stimulated luminescence of Y₂SiO₅-Ce, Sm," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24** 997-1002 (1991).
12. H. S. Kim, S. Nahm, M. H. Kim, K. S. Suh and J. D. Byun, "Luminescence of Y_{2-x}Ce_xSiO₅ phosphor," *Kor. J. Ceram.*, **3** [4] 245-48 (1997).
13. M. Marsman, J. Andriessen and C. W. E van Eijk, "Structure, optical absorption, and luminescence energy calculations of Ce³⁺ defects in LiBaF₃," *Phys. Rev. B*, **61** [24] 16 477-16 490 (2000).