

분무열분해법을 이용하여 $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체 분말의 VUV 특성 최적화

정유리 · 정경열*
공주대학교 화학공학부

Optimization of VUV Characteristics of $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) Phosphor by Spray Pyrolysis

You Ri Jung and Kyeong Youl Jung*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University

275, Budae-dong, Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received September 5, 2008; Accepted October 14, 2008)

Abstract Spray pyrolysis was applied to prepare $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) blue phosphor powder. The library of a Ca-Sr-Ba ternary system was obtained by a combinatorial method combined with the spray pyrolysis in order to optimize the luminescent property under vacuum ultraviolet (VUV) excitation. 10 potential compositions were chosen from the first screening. The emission shifted to longer wavelength as Ca became a dominant element and the emission intensity was greatly reduced in the composition region at which Ba is dominant element. On the base of the first screening result, the second fine tuning was carried out in order to optimize the luminescence intensity under VUV excitation. The optimal composition for the highest luminescence intensity was $(Ca_{1.7}, Sr_{0.3}, Ba_{1.0})Si_2O_8:Eu^{2+}$ which had the color coordinate of (0.152, 0.072) and about 64% emission intensity of $BaMgAl_{10}O_{17}$ (BAM) phosphor.

Keywords : Phosphor, Spray pyrolysis, Combinatorial method, Vacuum ultraviolet

1. 서 론

디스플레이 기술의 급속한 발전은 소재 특성 개선을 지속적으로 요구하고 있다. 플라즈마 디스플레이(plasma display panels, PDPs)는 LCD와 더불어 대표적인 평판디스플레이이다. PDP는 진공자외선(vacuum ultraviolet, VUV) 조사하에서 발광하는 청색, 녹색, 적색 형광물질을 이용하여 천연색을 구현하는 자발광 디스플레이로서 저가격화, 고정세화, 고휘도화 및 친환경화를 위한 연구가 진행되고 있다. 형광물질은 이러한 PDP의 성능을 결정짓는 핵심소재이다[1]. 이중 청색 형광체는 제조과정에서 가해지는 열에 의한 발광 강도 감소 및 색좌표 변화가 가장 문제된다. 이를 개선하기 위한 청색 형광체의 특성개선 연구와 새

로운 후보 형광체를 찾으려는 연구가 진행되고 있다[2-6].

형광체는 제조 방법에 따라 영향을 받는다. 전통적으로 고상합법이 주로 이용되었으나, 최근에는 분말 특성을 개선시켜주기 위해 액상법이나 기상합성법을 이용한 형광체 연구도 활발하다[5-11]. 분무열분해법은 대표적인 기상합성법의 하나로 미세크기로 구형의 형광체를 제조할 수 있고, 다성분계 혼합산화물의 경우 양분비 조절이 용이하다는 장점을 가졌다. 새로운 형광체 조성탐색을 위한 대표적인 접근 방법이 조합화학기법을 사용하는 것이다. 기존의 연구에서는 전구체를 액상으로 만들어 혼합하여 조성 라이브러리를 만드는 액상 조합화학기법이 사용되었다[12-13]. 그러나, 형광체 특성이 합성방법에 크게 의존하기 때

*Corresponding Author : [Tel : +82-41-850-0576; E-mail : kyjung@kongju.ac.kr]

문에 새로운 합성법에 맞는 새로운 조성 탐색이 불가피하다. 즉 고상법으로 탐색된 형광체의 최적 발광 강도를 보이는 조성이 분무열분해 공정으로 제조할 경우 맞지 않는 경우가 발생한다. 이에, 본 연구에서는 조합화학 기법을 다성분계 형광체 합성에 있어 장점을 지닌 분무열분해 공정에 적용하여 VUV용 형광체 라이브러리 확보하고 그 발광 강도를 최적화하였다.

Eu^{2+} 가 도핑된 $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 형광체는 자외선 여기 하에서 Eu^{2+} 의 $4f^7-4f^65d$ 전이에 의한 청색빛을 낸다 [14]. M 자리의 양이온 금속의 종류에 따라 발광 특성과 중심파장의 차이가 있다. $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 모체를 기반으로 Eu^{2+} 을 Mn^{2+} 과 함께 도핑하여 발광다이오드용 형광체로 그 가능성 연구가 진행되었고, Dy^{3+} 와 함께 도핑하여 촉광체로 연구되었다[14-15]. 본 연구에서는 $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체를 분무열분해 공정으로 제조하고 VUV 여기하에서 발광특성을 조사하였다. 기존의 액상조합화학 기법을 분무열분해에 적용하여 Ca-Sr-Ba 3원계에 대하여 라이브러리를 확보하고 높은 발광 강도를 얻기 위한 조성을 최적화 하였다.

2. 실험방법

1.7 MHz의 진동자 6개를 가진 초음파 액적 발생기와 석영관(직경 55 mm, 길이 1000 mm), 전기로, 그리고 테플론 포집기로 구성된 분무열분해 장치를 이용하여 하였다[16]. $\text{M}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체를 제조하기 위한 전구체는 $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M=Ca, Sr, Ba, Mg; Aldrich 99+%)와 Tetraethyl-ortho-silicate(TEOS, 98%, Aldrich), 그리고 Eu_2O_3 (99.99%, 고순도화학)를 이용하였다. Eu_2O_3 는 질산에 녹인 후 희석 용액(20 g $\text{Eu}_2\text{O}_3/400$ g solution)으로 제조하여 사용하였다. 활성제의 농도는 M 금속의 3%로 고정하였다. Ca, Sr, Ba, Mg 및 TEOS에 대한 모체 용액을 제조하고 미리 정해진 조성표에 따라 분무용액을 제조하였다. 제조된 분무용액은 액적 발생 장치에 의해 액적으로 만들고, 공기를 운반기체(40 l/min)로 하여 900°C의 석영 반응기로 유입시킨 후 건조 및 열분해 시켜 전구체 분말을 연속적으로 제조하였다.

제조된 전구체 분말은 고순도 알루미늄 조합화학 기판에 채우고 1300°C에서 3시간 동안 동시에 후

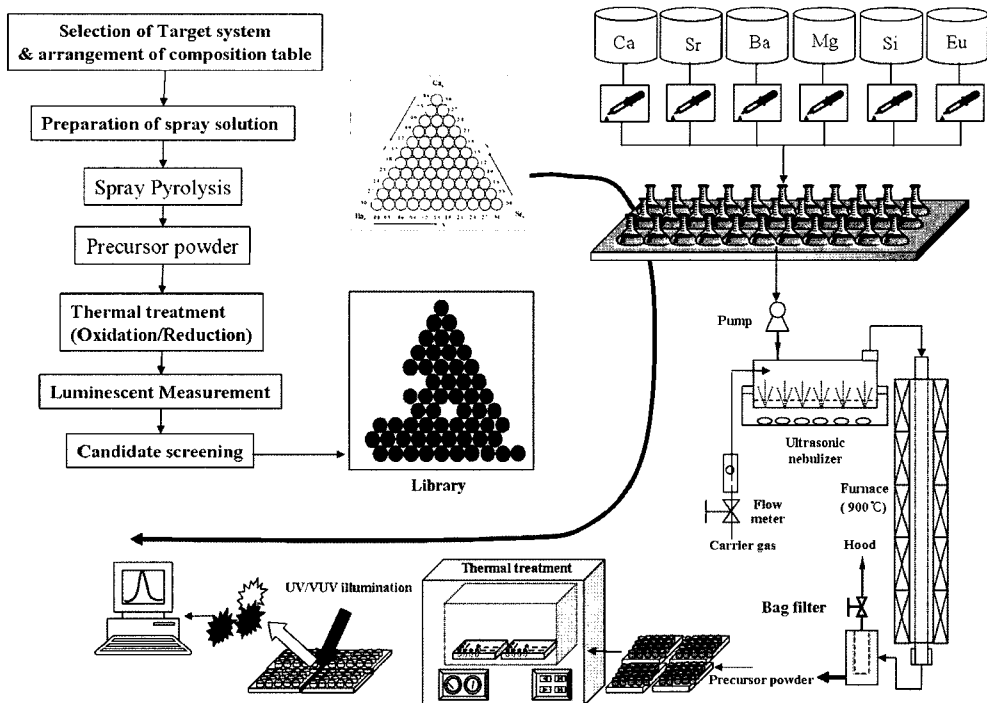


Fig. 1. Schematic diagram showing a combinatorial searching combined with the spray pyrolysis.

열처리 하였다. 이때 5% 수소/질소 혼합기체를 사용하여 환원분위기를 유지하였다. 환원 처리된 샘플은 동시에 다량의 샘플을 측정할 수 있는 조합화학 측정장치에 장착한 후 진공 자외선(VUV, 147 nm) 조사 하에서 각 샘플의 발광 스펙트럼을 순차적으로 측정하였다. 이러한 조합화학기법과 분무열분해 공정을 이용한 $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체를 제조하는 일련의 과정을 그림 1에 도시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 분무열분해 공정으로 $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체의 진공자외선 여기 하에서 발광 스펙트럼이다. 넓은 띠 발광은 Eu^{2+} 활성이온의 4f-5d 전이에 기인한 것이다. 발광피크의 중심 파장, 상대 세기 및 색좌표를 표 1에 요약하였다. 중심파장은 M=Ba일 때 가장 짧고, Ca일 때 가장 긴 값을 보인다. 그림 2에 보인 것과 같이 M 금속이 Ba,

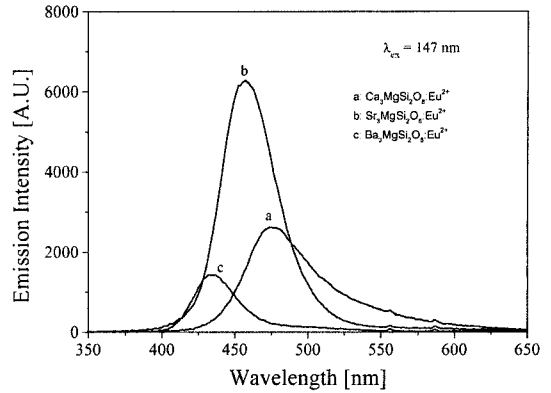


Fig. 2. Emission spectra of $M_3Si_2O_8:Eu^{2+}$ phosphor prepared by spray pyrolysis under VUV excitation.

Sr, Ca순으로 갈수록 발광 스펙트럼의 폭이 넓어졌다. 이는 Eu^{2+} 활성제가 모체에 따른 결정구조 및 결정장의 세기에 민감하게 변하는 특성의 결과이다. 결정장의 크기가 커짐에 따라 발광피크의 위치는 점차적으로 긴 파장 쪽으로 이동하게 된다. 따라서, Ba,

Table 1. Optical properties of $M_3Si_2O_8:Eu^{2+}$ phosphor prepared by spray pyrolysis

	Ionic radius [nm]	λ_{max} [nm]	Emission intensity [%]	CIE (x, y)
BAM(commercial)	-	450	100	(0.153, 0.069)
$Ba_3MgSi_2O_8:Eu$	0.143	438	10	(0.170, 0.063)
$Sr_3MgSi_2O_8:Eu$	0.127	457	46	(0.149, 0.079)
$Ca_3MgSi_2O_8:Eu$	0.106	475	19	(0.176, 0.278)
$(Ca_{1.7}Sr_{0.3}Ba_{1.0})Si_2O_8:Eu$	-	445	64	(0.152, 0.072)

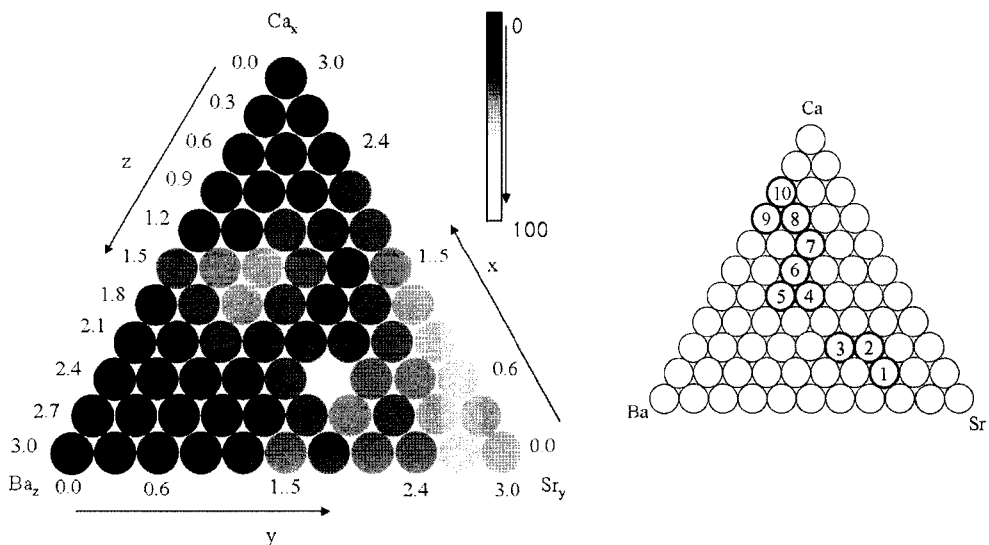


Fig. 3. 1st library screened in terms of luminescence for (Ca_x, Sr_y, Ba_z) ternary system.

Sr, Ca순으로 결정장 세기가 증가하며, 그 결과 중심 파장의 위치가 짧은 쪽에서 긴 쪽으로 이동되었다. 기존의 상용 청색 형광체인 BAM을 기준으로 볼 때 Ba의 경우 중심파장이 짧은 파장 쪽으로 치우쳐 위치하고 있고, 그 발광 강도도 너무 낮다. Ca의 경우 역시 중심파장이 장파장 쪽에 위치하고 있고 낮은 위도를 가진다. Sr의 경우 중심파장과 발광 강도, 그리고 색좌표 측면에서 가장 우수하였다. 그러나 상용에 비해 너무 낮은 값을 가진다. 이러한 $M_3MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ 형광체의 부족한 발광 강도를 개선시키기 위해 M의 위치에 Ca-Sr-Ba의 3원계로 조성 탐색을 시도하였다.

그림 3은 조합화학기법과 분무열분해 공정을 이용하여 1차 검색된 $(Ca_x, Sr_y, Ba_z)MgSi_2O_8:Eu^{2+}$ 형광체의 조성과 그 조성에 대한 상대 발광 강도를 나타낸 것이다. Ba(z) 및 Ca(x)의 양론비가 1.5(총 M의 50% 차지) 이상에서는 발광 강도가 급격히 감소하는 경향을 보였다. 디스플레이용 형광체에 있어 발광 강도뿐만 아니라 색좌표 및 중심파장도 중요하다. 그래서 중심파장이 445-455 nm 사이를 가지면서 발광 강도가 우수한 조성 10 개를 선발하여 그림 3 내에 번호로 표시하였고, 각각에 대한 조성, 중심파장, 상대 발광 강도 및 색좌표를 표 2에 정리하였다. 또한 선택된 10개 조성의 형광체의 진공자외선 여기 하에서 발광 스펙트럼을 그림 4에 나타내었다. 1차 검색에서 가장 높은 발광 강도를 보인 조성은 $(Ca_{0.6}, Sr_{1.5}, Ba_{0.9})MgSi_2O_8:Eu$ 이었다. 디스플레이 형광체를 선택할 때 중요한 인자가 발광 강도 외에 색좌표이다. 현재 상용제품인 BAM의 색좌표는 표 1에 나타내었다. Ca-Sr-Ba 삼원계에서 중심파장을 450 nm으로

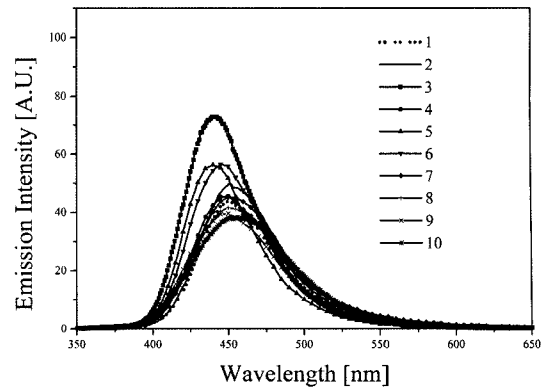


Fig. 4. Emission spectra of 10 potential candidates shown in Table 2 under VUV excitation.

맞출 수 있는 조성은 표 2에서 2, 4, 7, 8번들이다. 그러나, BAM 샘플과 비교해서 우수한 색좌표를 나타내는 조성은 1차 검색에서 찾을 수 없었다. 그림 4에 나타낸 것과 같이 조성에 따라 발광 강도 변화뿐만 아니라 발광스펙트럼의 폭도 변하는데, Ca 함량이 증가할수록 중심파장의 위치는 장파장 쪽으로 이동하고, 475~500 nm 사이의 발광이 증가한다. 이는 색좌표에서 y 값의 증가의 원인이 된다. 발광 강도가 우수하고 색좌표 측면에서 y 값이 0.1 이하인 조성은 3, 5, 6번이다. 이들 조성을 포함하는 범위를 다시 세분화하여 형광체를 제조하여 발광 특성을 조절하였다.

그림 5는 1차 검색에서 발광 강도, 중심파장 및 색좌표에서 우수한 영역의 조성에 대해 2차 검색한 결과를 나타낸 것이다. Ba 양이 일정할 때, Ca 함량이 증가할수록 발광 강도는 증가하였다. 2차 검색 결

Table 2. Selected 10 compositions from the first screening

# in Fig. 2	Ca (x)	Sr (y)	Ba (z)	λ_{max} [nm]	Intensity [%]	CIE _x	CIE _y
1	0.3	2.1	0.6	449	60	0.1541	0.1106
2	0.6	1.8	0.6	450	68	0.1521	0.1167
3	0.6	1.5	0.9	441	100	0.1537	0.0667
4	1.2	0.9	0.9	450	62	0.1556	0.1171
5	1.2	0.6	1.2	440	77	0.1542	0.0671
6	1.5	0.6	0.9	445	77	0.1537	0.0924
7	1.8	0.6	0.6	450	62	0.1590	0.1268
8	2.1	0.3	0.6	450	57	0.1594	0.1264
9	2.1	0.0	0.9	450	54	0.1579	0.1104
10	2.4	0.0	0.6	456	53	0.1541	0.1313

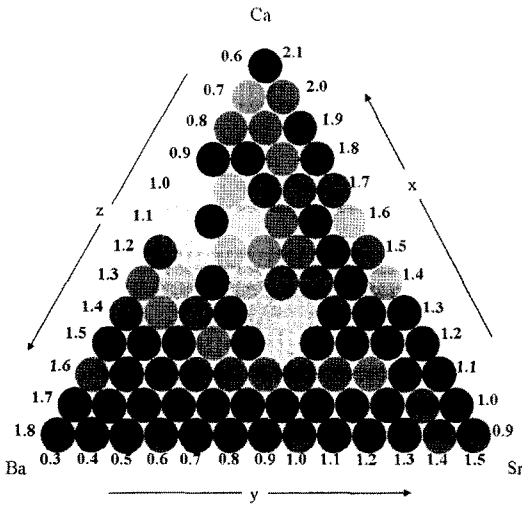


Fig. 5. 2nd library screened in terms of luminescence for (Ca_x, Sr_y, Ba_z) ternary system.

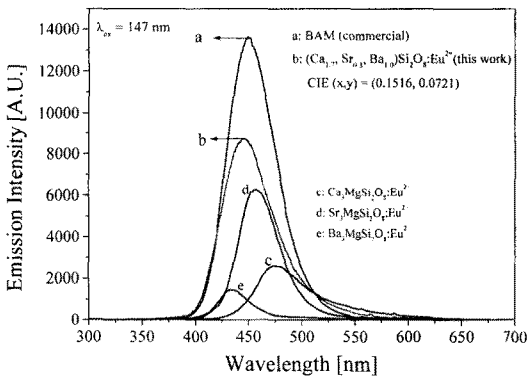


Fig. 6. Emission spectra of BAM and the candidate with optimized composition through the combinatorial chemistry combined with spray pyrolysis.

과를 기초로 $(Ca_x, Sr_y, Ba_z)MgSi_2O_8:Eu$ 형광체가 VUV 여기 하에서 좋은 발광 강도를 가지기 위해서는 $Ba(z)$ 은 $0.8 < z < 1.2$, $Sr(y)$ 은 $y < 0.9$, $Ca(x)$ 은 $x > 1.2$ 이 되는 것이 좋다고 결론지었다. 2차 검색에서 가장 우수한 조성은 $(Ca_{1.7}, Sr_{0.3}, Ba_{1.0})MgSi_2O_8:Eu$ 였다. 최적화된 형광체의 진공자외선 하에서 발광 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다. 또한 상용 형광체인 BAM의 스펙트럼을 함께 표시하였다. 2차 검색에서 최적화된 샘플은 $Ca_3MgSi_2O_8:Eu$, $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$, 그리고 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu$ 형광체에 비해 발광 강도가 크게 증대된 것을 알 수 있다. M 자리의 주성분이 Ca라는 것을 감안하여 $Ca_3MgSi_2O_8:Eu$ 형광체의 특성

과 비교하면 발광폭 큰 변화 없이 중심파장은 단파장 쪽으로 이동(blue shift)되었고 발광 강도는 약 237% 향상되었다. 2차 검색으로 최적화된 조성에 대한 VUV 여기 하에서 발광특성 치들을 표 1에 정리하였다. 최적 샘플의 상대 발광강도, 중심파장, 색좌표는 $Ca_3MgSi_2O_8:Eu$, $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$, 그리고 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu$ 형광체에 비해 향상되었다. 색좌표는 (0.152, 0.072)로 디스플레이용 형광체로 적합하였다. 그러나, 중심파장은 445 nm로 상용기준 상대 발광세기는 64%를 가졌다. 상용대비 낮은 발광 휘도를 개선시킨다면 $(Ca, Sr, Ba)MgSi_2O_8:Eu$ 형광체는 PDP용 청색 형광체 혹은 특성 개선용 보조 형광체로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

분무열분해 공정에 적용하여 $(Ca, Sr, Ba)MgSi_2O_8:Eu$ 형광체를 제조하고 조합화학기법을 적용하여 Ca-Sr-Ba 삼성분계에 대한 라이브러리를 확보하였다. 1차 검색 결과를 기반으로 2차 검색하여 발광 강도를 최적화한 결과 가장 우수한 특성을 보이는 조성은 $(Ca_{1.7}, Sr_{0.3}, Ba_{1.0})MgSi_2O_8:Eu$ 였고 발광강도는 $Ca_3MgSi_2O_8:Eu$ 대비 약 337%, $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$ 대비 약 140%로 향상되었다. 최적화된 형광체는 진공자외선 여기 하에서 중심파장은 445 nm, 색좌표는(0.152, 0.072)로 PDP용 청색형광체로 그 가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 공주대학교 신진교수연구비지원(과제번호: 2007-0102)으로 수행되었다.

참고문헌

- [1] C. R. Ronda, H. Jüstel and H. Nikol: J. Alloys Compd., **275-277** (1998) 669.
- [2] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Tao and X. Long: Chem. Mater., **14** (2002) 3005.
- [3] K. Y. Jung, D. Y. Lee, Y. C. Kang and H. D. Park: J. Lumin., **105** (2003) 127.
- [4] Y. R. Do, D.-H. Park and Y.-S. Kim: J. Electrochem. Soc., **151** (2004) H210.
- [5] C. Deng, W. Zhuang, D. He, Y. Wang, K. Kang and X. Huang: Physica B, **344** (2004) 470.

- [6] Y. C. Kang, H. S. Roh, H. D. Park and S. B. Park: *Ceram. Int.*, **29** (2003) 41.
- [7] K. Y. Jung, E. J. Kim and Y. C. Kang: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) H69.
- [8] Y. Shimomura and N. Kijima: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) H192.
- [9] B. W. Jeoung, G. Y. Hong, W. T. Yoo and J. S. Yoo: *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) H213.
- [10] K. Y. Jung, Y. C. Kang and Y.-K. Park: *J. Ind. Eng. Chem.*, **14** (2008) 224.
- [11] K. Y. Jung and J. H. Seo: *Electrochem. Solid-state Lett.*, **11** (2008) J64.
- [12] K.-S. Sohn, D. H. Park, S. H. Cho, B. I. Kim and S. I. Woo: *J. Comb. Chem.*, **8** (2006) 44.
- [13] D. H. Park, S. H. Cho, J. S. Kim and K.-S. Sohn: *J. Alloys Comp.*, **449** (2008) 196.
- [14] J. S. Kim, A. K. Kwon, Y. H. Park, J. C. Choi, H. L. Park and G. C. Kim: *J. Lumin.*, **122-123** (2007) 583.
- [15] Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang and C. W. Nan: *J. Alloys Comp.*, **348** (2003) 76.
- [16] K. Y. Jung, K. H. Han, Y. C. Kang and H.-K. Jung: *Mater. Chem. Phys.*, **98** (2006) 330.