

적색 형광체 나노 분말의 합성 및 특성 평가

유영철* · 김기도 · 임형섭* · 김희택†

한양대학교 공학대학 화학공학과, *(주)석경 에이·티
(2007년 8월 3일 접수, 2007년 11월 1일 채택)

Formation and Characterization of Red Phosphor Nano Powders

Young Chul You*, Ki Do Kim, Hyung Sup Lim*, and Hee Taik Kim†

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, Kyunggi-do 426-791, Korea

*Sukgyung A · T Co., Kyunggi-do 425-100, Korea

(Received August 3, 2007; accepted November 1, 2007)

나노 형광체 합성에 있어서 입자 형상 및 입자 크기의 변화를 알아보기 위해 액상법으로 진행하였으며, 이를 바탕으로 최종적으로 약 80 nm급의 적색 나노 형광체의 합성이 가능하였다. 합성된 두 가지의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 와 $YBO_3:Eu^{3+}$ 적색 나노 분말의 특성 평가를 비교하였으며, 그 결과 붕산염을 사용한 $YBO_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말이 형상 면에서 약간의 응집이 발생하였으며, PL 특성 면에서도 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 대비 낮은 형광성을 보여주었다.

Nano-sized phosphor powders were synthesized by the liquid phase method to confirm the size and morphology. By using the process, red phosphor particles with a size of 80 nm were obtained. The characteristic comparison of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and $YBO_3:Eu^{3+}$ was carried out and, as a result, $YBO_3:Eu^{3+}$ powders using boric salt showed an aggregated morphology and lower PL performance compared to $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Keywords: phosphor, characterization, nano powder, photoluminescence

1. 서 론

디스플레이와 램프에는 형광체의 대부분이 분말의 형태로 적용되어지고 있는데 주로 적색, 녹색, 청색 발광의 분말들의 조합으로 사용되어지고 있다. 산화물계 적색과 녹색의 형광체로는 각각 $Y_2O_3:Eu$ (적색), $Y_2SiO_5:Tb$ (녹색), $Zn_2SiO_4:Mn$ (녹색) 등이 있으며, 이들 형광체의 제조에 대한 연구는 고상법과 액상법 등의 다양한 방법에 의해 진행되어져 왔다. 반면에 청색 발광 형광체로는 주로 Eu^{2+} 활성이온이 도핑된 BAM ($Ba_xMg_{1-x}Al_2O_6$) 계열 산화물이 사용된다[1-4]. 형광체의 응용 범위는 램프, 디스플레이, 의료기기 등으로 다양하며, 각각의 응용처마다 서로 다른 여기 에너지원을 사용하기 때문에 요구되는 형광체의 특성도 서로 다르다. 현재 다양한 디스플레이들의 고기능화와 고화질 경쟁이 심화되고 있으며, 따라서 화질을 높이기 위해 각각의 디스플레이에 사용되어지는 형광체에 대한 성능 향상이 요구되어지고 있는 실정이다[5-7].

기존 μm 사이즈의 크기를 갖는 형광체는 응용 분야에 따라서 2~15 μm 결정 분말을 사용하였는데 지금까지 알려진 바에 의하면 형광체의 발광 효율은 입경이 증가함에 따라서 증가하다가 2~15 μm 근처에서 최적화된다고 보고되어져 왔다. 따라서 형광체를 여기원의 종류와 디바이스의 종류에 따라서 최적화된 입경으로 성장 시키는 것이 매우 중요한 과제였다. 그러나 80년대부터 나노 크기의 형광체에 대

한 발광 원리가 알려지고, 90년대에 이르러 $ZnS:Mn$ 나노 형광체의 합성이 보고되어지면서[8], 형광체와 같은 반도체 결정들은 입경이 나노 사이즈로 줄면서 광학적 성질을 포함한 여러 가지 물리적 성질들이 크게 변화한다고 연구되어져 왔다. 예를 들어, quantum confinement 효과에 의하여 나노 사이즈의 형광체는 밴드갭이 증가되고 전자-정공 쌍이 나노 사이즈 형광체에 갇힘으로써 부활제 이온에 의해 포획된 후 재결합되는 속도가 증가하게 되므로 발광 효율이 증가된다. 나노 형광체는 나노 결정의 부피에 대한 표면의 비가 상당히 크므로 표면 비 발광 경로에 의한 발광 효율 감소가 쉽게 관측된다. 따라서 이와 같은 표면 비 발광 부위를 줄이고 quantum confinement 효과를 유지하기 위해서 형광체의 표면을 계면 활성제로 처리하는 경우도 있다. 이러한 나노 형광체의 입자 크기 특성은 디스플레이로의 응용에 있어서 분말의 크기가 미세해지면 보다 얇고 치밀한 고효율의 형광막을 얻을 수 있어 디스플레이의 성능을 향상시키는데 기여할 수 있다. 이는 양자 효과에 의해 입자의 크기가 수 나노미터 크기를 가지면 형광체의 발광 특성이 우수해지기 때문이다.

일반적으로 산화물계 형광체의 제조 방법은 여러 가지가 있으나 현재 새로운 디스플레이 및 램프에 사용되는 산화물 형광체 입자는 대부분 고상법에 의해 제조되고 있다. 이 밖에도 형광체 제조 방법으로 졸-겔법을 비롯하여 공침법, 수열합성법과 같은 액상법, 그리고 분무 열분해법등과 같은 기상법이 제조 방법으로 제시되고 있으나 아직도 많은 개선이 필요한 실정이다[9,10]. 즉, 고상법의 경우에는 특성 제어

† 교신저자 (e-mail: khtaik@hanyang.ac.kr)

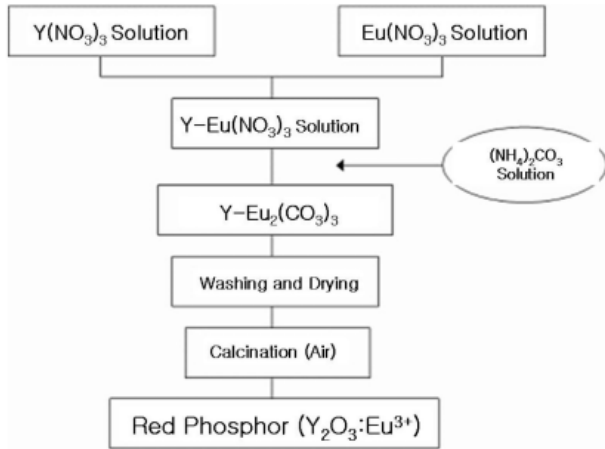


Figure 1. Experimental procedure of red phosphor ($Y_2O_3:Eu^{3+}$).

의 어려움이, 그리고 기상법의 경우에는 양산 및 수율의 문제점들이 제시될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 기상법과 기상법보다는 합성 온도와 압력을 낮출 수 있으며, 합성 분말의 입자 모양과 크기를 제어하기가 쉬운 액상법을 사용하였다. 최근에 이러한 합성법을 이용하여 다양한 세라믹 분말 합성에 대한 연구가 보고되어지고 있다[11,12]. 따라서 본 연구에서는 나노 사이즈의 적색 형광체 분말을 제조하는 것을 목적으로 하며, 분말의 화학적 특성 및 형광 특성 파악에 주력하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 봉산염을 사용하여 제조한 $YBO_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말과 사용치 않고 제조한 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 분말의 특성 비교를 목적으로 한다. 우선 진공 자외선 여기용(PDP용) 적색 형광체를 합성함에 있어 액상법을 사용하여 합성하였으며, 가장 기본적인 조성인 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 조성에 대해 Figure 1과 같은 방법으로 봉산염을 사용하지 않고 제조하였다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 조성으로 형광체를 합성한 이유는 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 전이에 의해 발광 스펙트럼을 가지기 때문이며, 147 nm에서 여기 하에서는 Gd를 사용하여 상대 휘도를 크게 향상시킬 수도 있기 때문이다. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 형광체를 합성하기 위해 해당 모체의 재료로는 yttrium염($Y(NO_3)_3$, Aldrich Chem. Co.)을 사용하였으며, activator로는 europium염($Eu(NO_3)_3$, Aldrich Chem. Co.)을 사용하여 진행을 하였다. 또한 알카리 염으로는 암모늄 카보네이트($(NH_4)_2CO_3$, Aldrich Chem. Co.)를 사용하여 pH를 조절하여 중성화 진행을 하였다. 또한, 나노 및 결정 특성을 동시에 가진 형광체를 합성하기 위해 Figure 2에서와 같은 방법으로 봉산염을 사용하여 제조 및 비교를 하였다. 해당 모체의 재료로는 상기와 동일한 yttrium염, 그리고 봉산염(H_3BO_3 , Aldrich Chem. Co.)을 사용하였으며, activator로는 europium염을 사용하여 진행을 하였다. 또한 알카리 염으로는 상기와 동일하게 암모늄 카보네이트를 사용하여 pH 조절 및 중성화 진행을 하였다. 상기에서 합성된 분말은 세척과 함께 100 °C에서 24 h 건조 과정을 거친 후, 800, 900, 1000, 1100 °C에서 약 3 h 동안 소성 과정을 수행하였다. 최종적으로 합성된 분말은 분말의 형태, 성분, 결정구조 및 형광 특성을 파악하기 위해서 각각 FE-SEM (JEOL, JSM-6330F, Japan), Energy Dispersion Spectrum (EDS, ISIS, Oxford), 그리고 XRD (DMAX-33, Rigaku)를 사용하였으며, 분말의 크기를 확인하기 위해서 Dynamic Light Scatter-

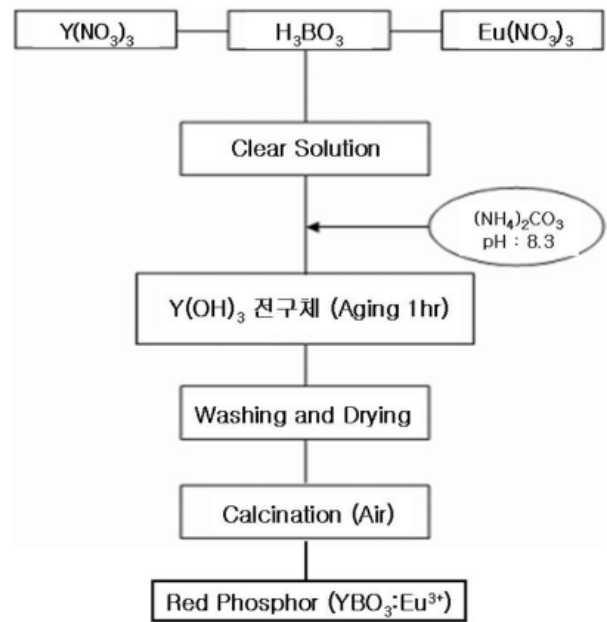


Figure 2. Experimental procedure of red phosphor ($YBO_3:Eu^{3+}$).

ing (Otsuka, LPA-3000, 3100, Japan)과 Zeta-potential (ELS-8000, Photal)을 이용하였다. 그리고 형광체의 발광 특성은 Perkin Elmer사의 LS50B spectrometer를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

상기 방법에 의해서 합성된 두 가지 종류의 분말은 모두 동일한 조건(소성 온도: 800 °C × 3 h, 0.08 mol%의 Eu첨가량)으로 제조 및 소성되었으며, 이에 따른 결과들을 분석하였다. 먼저, 열처리한 결과 평균 입경 약 80 nm급의 구상 적색 형광체를 얻을 수 있었으며, 이에 따른 PL 특성도 비교 확인할 수 있었다. 또한, 합성한 적색 나노 형광체의 경우 구상의 균일한 입자 사이즈를 가졌으며 또한 기존 형광체와 거의 동일한 PL 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 먼저, Figure 3에서 보듯이 본 연구에서 합성된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체의 경우 평균 입경이 80 nm 정도로 균일한 입자 크기를 가지는 것으로 확인되었다. 또한, Figure 2의 방법으로 제작 특성을 확인해 보기 위해 봉산염을 적용한 경우, 합성된 $YBO_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체의 경우 Figure 4에서 보듯이 평균 입경은 역시 80 nm 정도로 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체와 거의 동일하였으나, 봉산염의 영향으로 인해 입자의 응집이 다소 발생한 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 합성된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체의 경우 입자의 크기가 작음에도 불구하고 높은 결정상을 보였으며, 열처리 온도에 따라 각기 다른 결정의 크기 및 결정성이 변화하는 것을 확인하였다. 먼저 Figure 5에서 보듯이 합성된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ carbonate와 $YBO_3:Eu^{3+}$ carbonate 전구체를 800 °C에서 3 h 동안 대기 분위기에서 열처리한 경우의 XRD Data를 볼 수 있다. XRD 분석 결과 Y_2O_3 의 결정상이 나온 것으로 보아 봉산염에 의해 전체 결정상이 낮아졌으며, europium 또한 결정상이 낮아져 확인되지는 않았으나, XRD Data에서 보듯이 europium oxide가 자동 씨칭에서는 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 이와는 별도로 합성된 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ carbonate 전구체를 열처리 온도별로 XRD를 분석한 결과 Figure 6과 같이 결정상의 증가와 함께

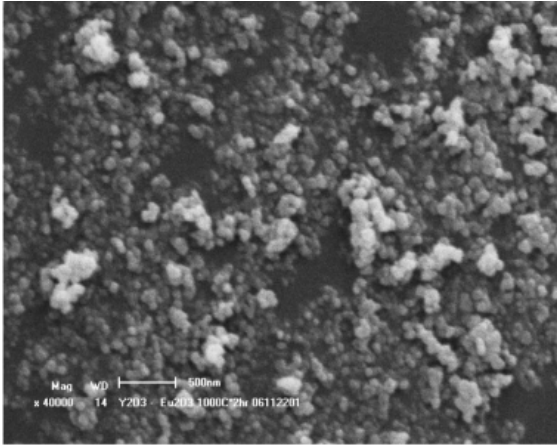


Figure 3. FE-SEM photograph of red phosphor ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$, calcination condition : $800\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$).

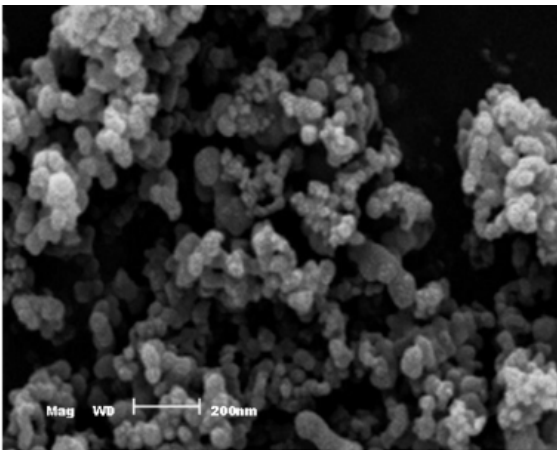


Figure 4. FE-SEM photograph of red phosphor ($YBO_3 : Eu^{3+}$, calcination condition : $800\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h}$).

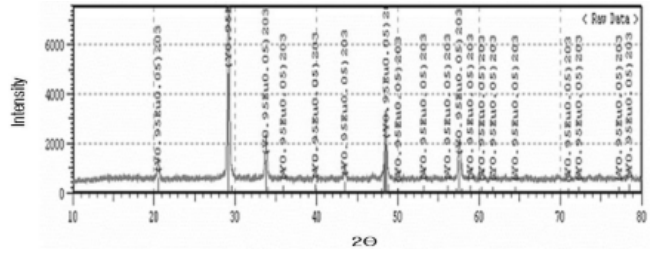
입자 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 7(a)는 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 의 몰비를 0.92 mol%와 0.08 mol%로 합성한 경우의 EDS 분석 결과로서 wt%로 90 : 10인 것이 확인되었다. 이는 이론적으로 몰비를 wt%로 변경 시 계산치가 정확히 일치하므로 반응에 참여하지 않은 미 반응물이 없는 것으로 판단되며, 모체인 yttrium에 activator인 europium이 잘 배열되어 있다고 볼 수 있다. 그 반면에 Figure 7(b)의 $YBO_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체의 경우, 많은 양의 europium이 분석되었는데 이는 봉산염의 영향으로 형광 특성이 저하되는 것을 방지하기 위해 europium의 몰비를 증가시켜 반응하였기 때문인 것으로 여겨진다.

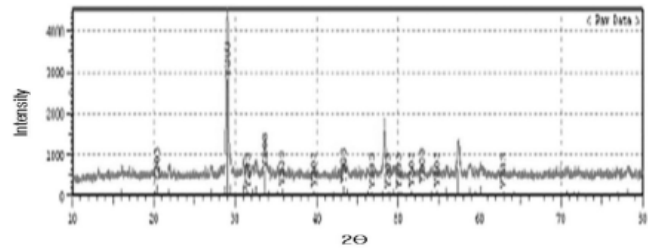
PL 특성의 경우, Figure 8에서 보듯이 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체의 PL 특성을 확인한 결과 기존 형광체와 동일한 Intensity를 가지는 것으로 확인되었으며, 주 형광 파장도 정확히 일치하는 것을 확인하였다. 그 반면에 $YBO_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체의 PL 특성을 확인한 결과 기존 형광체에 비해서는 낮은 형광성을 보임을 알 수 있었다.

4. 결 론

액상법을 이용하여 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 와 $YBO_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체 분말을 합성하였다. 합성된 상기 분말의 FE-SEM 분석 결과 약 80 nm 크기의



(a)



(b)

Figure 5. XRD data of red phosphor (a) $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ and (b) $YBO_3 : Eu^{3+}$.

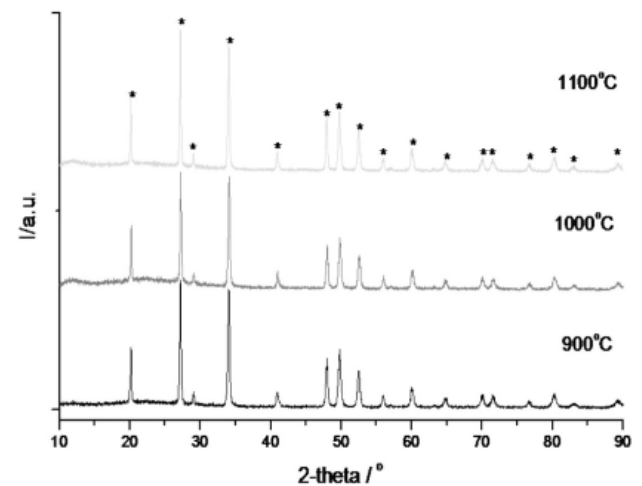


Figure 6. XRD data of red phosphor ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$) according to calcination Temperature.

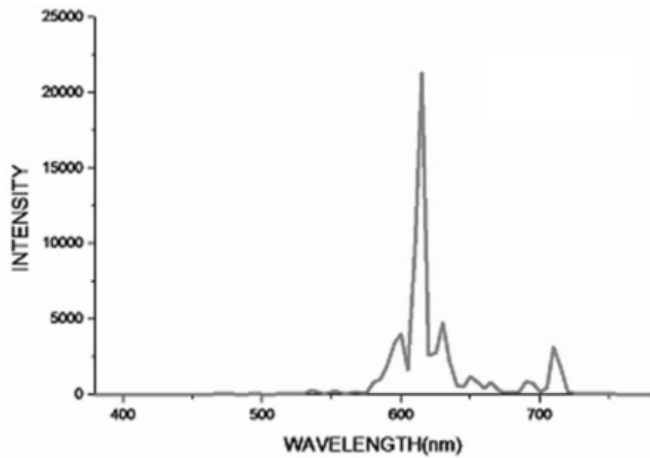
Group : easy-Vac-Oxide	
Sample : $Y_2O_3:Eu^{3+}$	06112201
Analyte	Result
Y2O3	89.085 %
Eu2O3	10.915 %

(a)

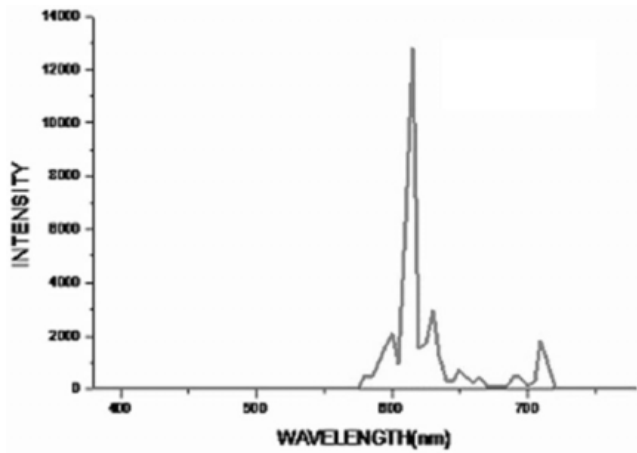
Group : easy-Vac-Oxide	
Sample : $YBO_3:Eu^{3+}$	07052301
Analyte	Result
Y2O3	77.344 %
Eu2O3	22.656 %

(b)

Figure 7. EDS data of red phosphor (a) $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ and (b) $YBO_3 : Eu^{3+}$.



(a)



(b)

Figure 8. PL data of red phosphor (a) $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ and (b) $YBO_3 : Eu^{3+}$.

구형 파우더가 얻어졌으며, $YBO_3 : Eu^{3+}$ 분말의 경우 약간의 응집된 형태를 볼 수 있었다. XRD 및 EDS 분석 결과 상기 두 분말의 큰 차이점은 발견되지 않았으며, 특히 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 의 경우에는 열처리 온도 별로 XRD를 분석한 결과 결정상의 증가와 함께 입자 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 마지막으로 PL 특성의 경우 $YBO_3 : Eu^{3+}$ 는 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 대비 낮은 형광성을 보여줌을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 에너지 관리공단의 에너지·자원 기술개발 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. R. Ronda and B. M. J. Smets, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 570 (1989).
2. S. Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, and T. Kanda, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 392 (1999).
3. C. R. Ronda, *J. Alloys Comp.*, **225**, 534 (1995).
4. J. M. P. J. Verstegen, D. Radielovic, and L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1627 (1974).
5. H. Yamamoto, *J. SID.*, **4**, 165 (1996).
6. J. C. Park, H. K. Moon, D. K. Kim, S. H. Byeon, B. C. Kim, and K. S. Suh, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2161 (2000).
7. Y. Pan, Q. Su, H. Xu, T. Chen, W. Ge, C. Yang, and M. Wu, *J. Solid State Chem.*, **174**, 69 (2003).
8. H. S. Rho, C. H. Lee, H. S. Yoon, Y. C. Kang, H. D. Park, and S. B. Park, *HWAHAK KONGHAK*, **40**, 752 (2002).
9. D. Ravichandran, R. Roy, W. B. White, and S. Erdei, *J. Mater. Res.*, **12**, 819 (1997).
10. T. R. N. Kutty, R. Jagannathan, and R. P. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 1355 (1990).
11. D. S. Bae, K. S. Han, S. B. Cho, and S. H. Choi, *J. Kor. Association of Crystal Growth*, **7**, 167 (1997).
12. S. B. Cho, S. Venigalla, and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 88 (1996).