

색순도가 우수한 갈륨 산화물계 적색 형광체의 광발광 특성

김경운 · 최성호[†] · 정하균 · 남산*

한국화학연구원 화학연구단,
*고려대학교 신소재공학부

Photoluminescence Characteristic of Gallate-Based Red Emitting Phosphors with High Color Purity

Kyoungun Kim, Sungho Choi[†], Ha-Kyun Jung and Sahn Nahm*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Republic of Korea

*Department of Materials Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea

(2008년 2월 5일 접수 : 2008년 3월 13일 채택)

Abstract Eu^{3+} -activated R_3GaO_6 ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$) phosphors were prepared in a conventional solid-state reaction and their optical properties were investigated. These compounds exhibit strong red emission under light excitation at 254 nm. The emission spectra are dominated by peaks appearing around 610-630 nm that are induced by the electric dipole transition of ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ of Eu^{3+} . In addition, the appropriate CIE (Commission Internationale de l'clairage) chromaticity coordinates, ($x = 0.656, y = 0.336$) for Y_3GaO_6 and ($x = 0.655, y = 0.334$) for Gd_3GaO_6 , become closer to the NTSC (National Television System Committee) standard values. With the optimized activator concentrations, the maximum emission brightness is approximately 80% of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ typical red-emitting phosphor with improved color purity under an excitation condition of 254 nm.

Key words CCFL, photoluminescence, phosphor.

1. 서 론

현재 액정 표시 소자 (Liquid Crystal Display; LCD)의 후면 광원 기기 (Back Light Unit; BLU)로는 경제성, 기능성 면에서 유리한 형광램프 (Fluorescent Lamp)가 사용되고 있으며, 외부로부터 인가된 전계에 의해 방출된 가속전자를 여기원으로 사용하는 냉음극 형광램프 (Cold Cathode Fluorescence Lamp; CCFL)를 가장 많이 사용하고 있다. 냉음극 형광램프는 일반 가정에서 사용하는 형광등 및 열음극 형광램프에 비교하여 세관화, 고휘도가 가능하고 양산성 및 안정한 신뢰성이 장점으로 알려져 있다.¹⁾

냉음극 형광램프는 정량 수은 가스가 혼입된 유리관의 양끝 전극에 유기된 고전압에 의해 관내에 존재하는 전자가 전극(양극)에 이끌리어 고속으로 전극에 충돌하여, 결과적으로 생성된 2차 전자로 인하여 방전이 개시된다. 이러한 방전에 의해 이동하는 전자는 관내의 수은 원자와 충돌하여 자외선(254 nm)을 발생하고, 이 자외선이 유리관 내벽에 도포된 형광물질을 여기시켜 가시광선을 발광한다.

최근에는 기본적인 휘도 특성과 더불어 자연발광에 가까운 고색재현성과 소비효율이 우수한 저소비 전력특성이 확보된 고품위 디스플레이의 요구특성상 종래의 삼파장 (Tri-color)램프용 형광체를 채용한 냉음극 형광램프의 개선이 많이 요구되고 있다. 특히, 단일 스펙트럼형태의 밴드 (band) 발광특성을 나타내는 청색, 녹색 형광체에 비하여 Eu 발광원소로부터 기인하는 선 (peak) 발광을 나타내는 적색 형광체의 경우에는 색순도 개선 특성이 절실히 요구되고 있다. 적색 형광체의 대표 조성인 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 는 electronic dipole transition에 의한 613 nm에서의 최대 휘도치를 가지는 중심 파장을 중심으로 부수적인 발광 피크들로 구성되어 있다. 이에 적색 성분의 향상된 연색지수를 나타내는 대표적인 형광체로서는 $\text{Y}(\text{V},\text{P})\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2 \cdot \text{GeO}_2 : \text{Mn}^{4+}$ 등이 알려져 있다. $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체는 소성온도에 의해 2종류의 결정 구조를 가지는데 1250°C 이하에서는 입방정계, 1250°C 이상에서는 단사정계의 구조를 가지며 각각의 결정구조에 따라서 발광 특성이 상이하다. 결정 구조가 입방정계의 경우, 발광 피크 (peak) 파장은 611 nm이지만, 단사결정의 경우에는 발광 피크 (peak) 파장이 623 nm이며 특히 단사정계 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 형광체는 적색 성분의 연색지수의 향상에 유효한 발광 스펙트럼 분

[†]Corresponding author

E-Mail : shochoi@kriect.re.kr (S. H. Choi)

포를 갖지만 상대적으로 발광 효율이 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 20% 정도 수준으로 알려져 있다. 또한, $Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$ 의 경우에는 우수한 색순도를 보이고 자외선 여기 파장에서의 흡수 특성이 뛰어나며 양자 효율 또한 70% 수준이다. 또한 최근 들어서는 PDP(plasma display panel)용 적색 형광체에 적용 가능한 발광물질로서도 주목 받고 있다. 하지만, 바나듐 원소의 유해성으로 인한 환경적인 단점으로 인해서 이러한 뛰어난 발광 특성에도 불구하고 대체물질에 대한 요구는 더욱 증가되고 있다.²⁾ 결과적으로 기존의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체와 비교하여 뛰어난 연색성과 높은 발광 효율을 갖는 냉음극 형광램프용 적색 형광체의 개발이 요구되고 있다.^{3,5)} 이에 본 실험에서는 갈륨 산화물을 모체로 사용한 $R_3GaO_6:Eu^{3+}$ ($R = Y, Gd$) 적색형광체의 광특성을 조사하여 색좌표 특성 및 수은방전조건에서의 발광 효율이 우수한 냉음극 형광램프용 고효율 적색 형광체를 제조하는데 있다.

2. 실험 방법

고온 열처리 과정을 통한 고상법(solid-state reaction)으로 $R_3GaO_6:Eu^{3+}$ ($R = Y, Gd$) 적색 발광 형광체를 얻기 위해 원료물질로 Y_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Ga_2O_3 (99.99%) 및 Eu_2O_3 (99.99%)를 사용하여 합성하였다. 활성제로 사용한 Eu의 농도는 1~60 mole% 였고 용제로는 LiF (99%)를 사용하여 0~20 wt% 첨가하였다. 원료물질을 조성비에 맞게 칭량한 다음, 마노(agate) 유발을 이용하여 아세톤(acetone)과 혼합하여 30분간 교반하였다. 최종 교반 후 남아있는 수분이나 아세톤을 제거하기 위해서 70°C에서 1시간 동안 건조시켰으며 건조된 전구체를 1450°C, 10시간 동안 대기조건(1 atm, air)에서 열처리하였다. 이러한 최종 열처리 과정을 거친 소성물은 기계적인 분쇄방법을 이용하여 분말형태의 형광체를 얻었고, 다음의 분석방법 등을 이용하여 결정성 및 광특성을 평가하였다. 광특성은 제논 방전램프(Xenon Flash Lamp)를 여기원(excitation source)으로 사용하여 발광 및 여기 스펙트럼을 측정하였다. 또한 결정성(crystallinity), Eu^{3+} 첨가에 따른 결정구조 변화 및 고온 열처리 과정 동안의 이차상(secondary phase)의 형성 등을 확인하기 위해 분말 X선 회절 분석(X-ray Diffractometry; XRD)을 이용하였다(측정조건: Cu-K α source, V = 40 kV, I = 40 mA). 또한 입자 형상을 관찰하기 위해 분말 표면을 백금으로 코팅한 후 JEOL사의 JSM-6360 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM)을 이용하여 입자표면 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 고상법에 의해 제조된 $Y_3GaO_6:Eu^{3+}$ 와 Gd_3GaO_6

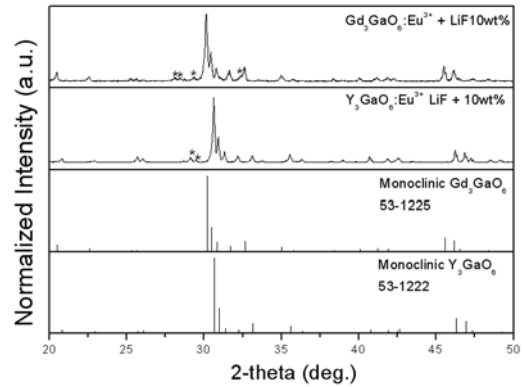


Fig. 1. XRD patterns of $R_3GaO_6:Eu^{3+}$ ($R = Y, Gd$).

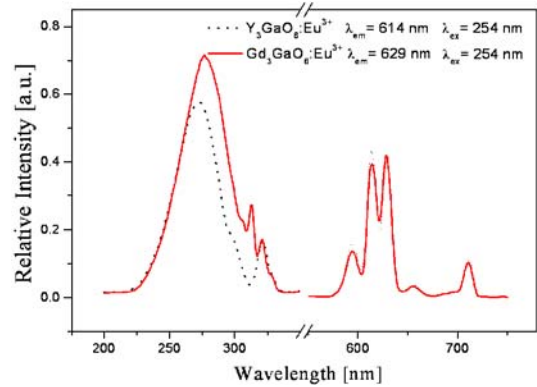


Fig. 2. Photoluminescent excitation and emission spectra of $R_3GaO_6:Eu^{3+}$ ($R = Y, Gd$).

: Eu^{3+} 형광체들의 XRD 분석 결과이다. 두 형광체 모두 단사정계(monoclinic crystal system) 구조의 Y_3GaO_6 와 Gd_3GaO_6 상(phase)으로 확인되었다. 또한 Eu^{3+} 첨가량에 관계없이 측정범위에서 관찰된 대부분의 회절 피크들은 단사정계 R_3GaO_6 ($R = Y, Gd$)과 비교하여 상대크기(relative intensity) 및 회절각(diffraction angle)의 변화가 없으므로 보아 활성원소인 Eu^{3+} 가 모체 결정 내에 안정하게 고용됨을 알 수 있다. 안정한 R_3GaO_6 ($R = Y, Gd$)를 얻기 위해 용제로 LiF를 사용하였다. 하지만 회절 분석 결과에서 Y_3GaO_6 와 Gd_3GaO_6 상(phase)과는 정확히 일치하지 않는 잔류 피크들을 볼 수 있는데, 이는 각 조성에 부분적으로 반응이 완료되지 않은 원료물질들인 Y_2O_3 와 Gd_2O_3 로 해석 가능하며 열처리 공정 동안의 미반응 잔류 물질로 존재하는 것으로 추정된다. (그림에서 *로 표시된 부분)

Fig. 2는 제조된 $R_3GaO_6:Eu^{3+}$ ($R = Y, Gd$) 형광체의 대표적인 발광스펙트럼과 여기스펙트럼이다. 발광스펙트럼 분석은 냉음극 형광램프에서 수은방전에 의해 발생하는 주 자외선 영역인 254 nm의 여기 파장 하에서 측정하였다. $Y_3GaO_6:Eu^{3+}$ 와 $Gd_3GaO_6:Eu^{3+}$ 모두 주(main) 발광 스펙트럼은 각각 614 nm와 629 nm 부근에서 존재하는 두

가지 피크로 구성되는데 이것은 활성제인 Eu^{3+} 이온의 내부 전자 천이에 의한 발광에 의한 것으로 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ electric-dipole에 기인한 것이다.⁶⁻⁷⁾ Eu^{3+} 이온을 이용한 대표적인 적색 형광체인 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 경우에는 실험에서 측정된 갈륨계 산화물에 비하여 상대적으로 짧은 파장대인 610 nm 부근의 단일 스펙트럼을 가지는데 반해서 본 실험에서의 단사정계 구조의 $\text{R}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$)는 610-630 nm 파장 영역에 존재하는 두 가지 피크 형태로서 발광하는데, 이는 산소원자로 구성된 사면체 배위 구조 내에 존재하는 서로 다른 R 이온 자리에 치환된 Eu^{3+} 발광원소의 특성과 관련이 있는 것으로 보여진다.⁸⁾

$\text{Gd}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 Eu^{3+} 첨가 농도에 따른 발광 및 여기 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 Gd_3GaO_6 모체를 이용한 형광체의 흡수 스펙트럼은 산소-활성원소간의 에너지 전달을 통한 charge transfer state (CTS)에 기인하는 흡수대(absorption band)와 Gd^{3+} 이온의 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_7$ 내부 전자 천이에 의한 두 가지 성분으로 구성되어 있다고 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 3의 분석결과에서 알 수 있듯이 실험에서 측정된 Eu^{3+} 농도에 따른 여기 스펙트럼에서도 두 가지 흡수대를 확인할 수 있으며, 특히 275 nm 파장

대에서 관찰되는 ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_7$ 전자천이에 의한 흡수는 활성원소 Eu^{3+} 농도가 증가할수록 상대적으로 피크치가 감소됨을 확인하였다. 따라서, Eu^{3+} 의 농도가 증가할수록 CTS에 의한 흡수효율이 상대적으로 증가하고 최종 발광을 유도하게 된다. 마지막으로 활성원소의 농도 소둔(concentration quenching) 현상 및 용제(flux) 효과를 조사하였다. $\text{R}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$) 형광체의 발광원소 농도에 따른 휘도 특성 변화를 Fig. 4 (a)에 나타내었다. 활성제인 Eu^{3+} 농도에 따른 발광 휘도치를 비교해 본 결과, $\text{Y}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 모두 0.2 mole의 Eu^{3+} 이온이 첨가 되었을 때 가장 높은 발광 휘도를 나타내었다. Eu^{3+} 농도가 0.2 mole 이상이 되면 발광세기가 완만히 감소하는데 이것은 일반적으로 잘 알려진 농도 소둔(concentration quenching) 현상으로 보여진다.¹⁰⁻¹¹⁾ 즉, 활성원소가 과량 포함되면 모체로부터의 에너지전이가 잘 이루어 지지 않으며, 구조적인 불균일성(structural heterogeneity)과 화학적 복잡성(chemical complexity)이 증가하여 발광세기가 감소하게 된다.¹²⁾ 결론적으로, Eu^{3+} 첨가 농도에 따른 휘도 변화 특성이 두 모체에서 모두 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 Y^{3+} , Gd^{3+} 에 각각 치환되는 활성원소 Eu^{3+} 의 주위 결정장(crystal field)은 동일함을 알 수 있다.

Fig. 4 (b)는 $\text{R}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$)의 용제(flux) 첨가량에 따른 발광 효율의 변화를 나타낸 것이다. LiF는 앞서 XRD data에서 언급하였듯이 안정한 Y_3GaO_6 , Gd_3GaO_6 모체상을 형성하기 위해서 필요하지만, 최적의 휘도값을 나타내기 위해서는 적정 첨가 농도가 요구된다. 결과에서 보듯이 $\text{Y}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 두 물질 모두 LiF가 10 wt% 첨가된 경우 최대 발광 휘도를 가진다. 일반적으로 소성과정 중 용제가 첨가되면 첨가되지 않은 물질에 비해 상대적으로 형광체 표면 결함 개선 및 활성원소의 모체내로의 고용효과를 증가시켜 발광효율이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 즉, 용제는 형광체 제조 시 합성 온도보다 낮은 온도의 녹는점(melting point)을 갖는 물질로서, 열처리 시 액상으로 존재하며 반응물간의 전달

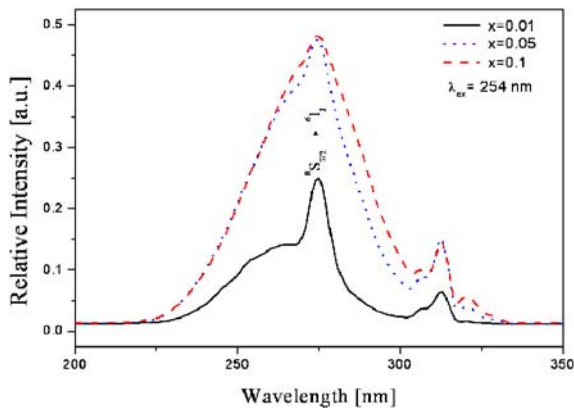


Fig. 3. Photoluminescent excitation ($\lambda_{em} = 629$ nm) spectra of $\text{Gd}_{3-x}\text{GaO}_6:\text{Eu}_x$ with different Eu concentration.

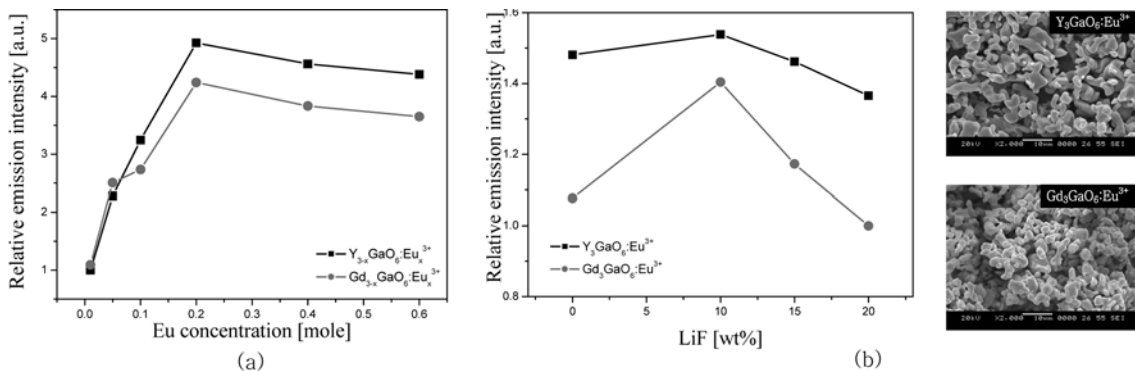


Fig. 4. (a) Variation of the emission intensity with respect to Eu^{3+} concentrations. ($\lambda_{em} = 254$ nm) (b) Influence of the flux (LiF) concentration in the emission intensity of the $\text{R}_3\text{GaO}_6:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}$) and their representative SEM images.

Table 1. The CIE chromaticity coordinates and relative brightness of phosphors

Phosphor	CIE chromaticity coordinates		Relative Brightness (%) (ex 254 nm)
	x	y	
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0.647	0.344	100
Y ₃ GaO ₆ :Eu ³⁺ +LiF(10 wt%)	0.656	0.336	80
Gd ₃ GaO ₆ :Eu ³⁺ +LiF(10 wt%)	0.655	0.334	74

자 역할을 한다. 용제가 액상이 되면 액체의 표면 장력이 입자들이 서로 결합하는 것을 도와주며, 입자들이 서로 접촉할 수 있는 기회를 증대시키며, 입자의 성장을 촉진시킨다. 또한 활성제가 모체 내부에 잘 분산, 활성화 될 수 있도록 한다. 본 실험에서는 대표적인 용제물질로서 알려진 LiF, LiCl, Na₂CO₃등을 첨가하였으나 LiF만이 효과적인 용제로서 작용하였고, 첨가량도 10 wt% 이상이 되었을 때는 휘도 감소를 보였다. 그 이유는 용제를 과량 첨가했을 경우 Li⁺, F⁻가 불순물로 작용하게 되어 비발광전이(non-radiative transition)를 유발하여 최종 발광 효율을 감소시키는 것으로 알 수 있다. 용제를 첨가하여 열처리과정을 거친 대표적인 Y₃GaO₆:Eu³⁺, Gd₃GaO₆:Eu³⁺의 SEM 분석을 이용한 입자 형상을 Fig. 4. (b)에 나타내었고 두 조성 모두 5-10 μm 수준의 고른 입도분포를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Table 1에는 대표적인 적색 형광체인 Y₂O₃:Eu³⁺와 본 실험에서 얻어진 갈륨 산화물계 형광체들의 수는 방전조건에서의 발광 특성을 정리하였다. 상대 휘도는 254 nm 파장의 빛을 여기원으로 사용하였을 때 측정된 Y₂O₃:Eu³⁺ 형광체의 휘도를 기준으로 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이, 여기 파장이 254 nm 일 경우 상용형광체와 비교하여 Y₃GaO₆:Eu³⁺, Gd₃GaO₆:Eu³⁺는 각각 80%, 74%의 다소 낮은 상대 휘도 값을 나타내지만 동일한 Eu³⁺ 활성원소를 이용하여 상용형광체와 비교하여 색좌표 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 상대적으로 낮은 휘도 특성의 개선은 향후에 후처리 공정, 합성 조건 최적화를 통한 미반응 물질의 제거 및 부활제(co-activator)등의 첨가를 통해서 가능하다. 따라서 실험의 목적에서 서술한 바와 같이 갈륨 산화물계 형광체를 이용하여 수는 방전조건하에서 휘도특성이 우수하고 Y₂O₃:Eu³⁺ 적색 형광체의 단점인 색좌표 특성이 충분히 개선 가능함을 알 수 있다.

4. 결 론

고상법에 의해 Y₃GaO₆:Eu³⁺와 Gd₃GaO₆:Eu³⁺의 적색 발광 형광체를 합성하였다. 출발물질은 Y₂O₃, Gd₂O₃, Ga₂O₃,

Eu₂O₃를 사용하여 열처리 조건은 1450°C에서 10시간 동안 유지하였고 활성원소 농도는 0.2 mole, 용제는 10 wt% 일 때 가장 높은 휘도 값을 나타내었다. 결론적으로 갈륨 산화물계를 모체로 이용하여 기존의 Y₂O₃:Eu³⁺ 적색 형광체 보다 개선된 색순도 특성을 나타냄을 확인하였고, 액정 표시 소자 등의 고효율 BLU용 적색 형광체로서 적용이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 단기핵심기술개발사업(고효율 백라이트용 R, G, B 형광체 개발 및 산업화)로부터 연구비지원(과제번호 10029488)에 의해 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

- H. Ham, Electron parts component Jan., **48** (2007).
- G. Annussek, The Gale Group Inc. Gale Encyclopedia of Alternative Medicine. On the web. Retrieved, 2008 from http://findarticles.com/p/articles/mi_g2603/is_0007/ai_2603000723
- S. Zhang, IEEE Trans. Plasma Sci., **34**, 294 (2006).
- S. K. Gupta, D. C. Agrawal and Y. N. Mohapatra, J. Electrochem. Soc., **151**, H239 (2004).
- Z. Yu, X Huang, W. Zhuang, X. Cui and H. Li, J. Alloys Comp., **390**, 220 (2005).
- B. R. Judd, Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- O. GS, J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).
- H. Yamane, T. Sakamoto, S.I. Kubota and M. Shimada. Acta Crystallogr., **C55**, 479 (1999).
- P. M. Guo, G. B. Li, F. Zhao, F. H. Liao, S. J. Tian and X. P. Jing, J. Electrochem. Soc. **150**, H201 (2003).
- H. W. Laverenz, An introduction to luminescent of solids, Dover, New York, 333 (1968).
- D. L. Dexter J. H. Schulman, J. Chem. Phys., **22**, 1063 (1954).
- H. W. Kim and I.S. Yeo, in Proceedings of 2001 KIIEE Annual Conference p.129-132, Korea, (2001).
- Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, J. Europ. Ceram. Soc., **22**, 1661 (2002).