

녹색과 청색 형광체 나노 분말의 합성 및 특성 평가

권오성* · 유영철* · 김상민 · 김기도 · 임형섭* · 김희택†

한양대학교 공학대학 화학공학과, *(주)석경 에이·티
(2009년 6월 3일 접수, 2009년 7월 13일 채택)

Formation and Characterization of Green and Blue Phosphor Nano Powders

Oh Sung Kwon*, Young Chul You*, Sang Min Kim, Ki Do Kim, Hyung Sup Lim*, and Hee Taik Kim†

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

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

(Received June 3, 2009; accepted July 13, 2009)

녹색과 청색의 나노 형광체 합성에 있어서 입자 형상 및 입자 크기의 변화를 알아보기 위해 액상법으로 진행하였으며, 이를 바탕으로 최종적으로 녹색 형광체의 경우 약 80 nm를, 그리고 청색 형광체의 경우 약 60 nm급의 나노 형광체 분말 합성이 가능하였다. 합성된 두 가지의 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체와 $BAM : Eu$ 의 청색 나노 형광체 분말의 특성 평가를 비교하였으며, 그 결과 PL 특성면에서 녹색 형광체인 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 이 $BAM : Eu$ 의 청색 형광체 대비 높은 형광성을 보여주었다.

Nano-sized green and blue phosphor powders were synthesized by liquid phase method to confirm the size and morphology. By using that process, the particle sizes of green and blue phosphor particles were 80 nm and 60 nm, respectively. The characteristic comparison of $Zn_2SiO_4 : Mn$ and $BAM : Eu$ was carried out and as a result, $Zn_2SiO_4 : Mn$ powders showed an higher PL performance compared to $BAM : Eu$.

Keywords: phosphor, characterization, nano powder, photoluminescence

1. 서 론

최근 디지털 지상파 방송의 본격화 및 방송권역의 확대, 케이블TV의 디지털화 등의 디지털 영상 매체의 발달과 대 면적에 대한 소비자들의 요구에 의한 대형 평면 디스플레이 분야의 시장 경쟁이 가속화되고 있다. 또한 전 세계적인 경제 위기로 인한 소비 시장의 위축과 이로 인한 제조 원가 절감과 동시에 제품의 고급화 및 다양화의 필요성이 대두되고 있다. PDP는 빠른 응답 속도, 넓은 시야각, 뛰어난 색재현력, 낮은 제조 원가 등을 고려할 때, 대형 평면 디스플레이 기기 중에서 가장 경쟁력 있는 디스플레이 기기로 성장해왔다. 그러나 최근 LCD의 대형 화면 크기 영역에서의 경쟁력 강화로 PDP와 LCD 간의 경쟁이 치열한 상황이며 LCD 기술은 대형투자에 기인한 대량 생산의 이점을 극대화하고 있다. 이 같은 이유에서 PDP는 LCD나 유기발광다이오드를 포함하는 대형 평면 디스플레이 기기 분야에서 경쟁적 우위를 점하기 위해서는 발광 효율의 향상, 저가격화, 고화질화 등의 기술 발전이 요구된다. 평균적으로 PDP는 다른 디스플레이에 비해 비교적 높은 전력을 소모하며 낮은 휘도 특성을 나타내는데 현재 PDP TV에서의 낮은 가시광 발광 효율을 CRT (Cathode Ray Tube) TV 수준인 5 lm/W 이상으로 증가시키는 것이 급선무이다. 아울러

Full-HD 또는 Quadro Full-HD PDP급 디스플레이를 구현하기 위한 저가격화 기술 개발이 필요하다. 또한 PDP는 LCD와의 경쟁에 있어 제품의 다양성이 많이 부족한 상황이며 이를 해결하기 위한 하나의 방편으로 3D-PDP의 개발필요성이 대두되고 있는 실정이다. 3D-PDP 개발에 있어서 형광체의 역할은 아주 중요하며 특히 단장관의 녹색 형광체를 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되어 오고 있다[1-7]. 또한 PDP용 청색 형광체로서 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ (BAM)은 매우 잘 알려져 있다. 하지만 sealing 과정 중에서의 열, 사용 중 VUV 광자와 플라즈마에 의한 침식 때문에 열화 현상이 발생하여 문제가 된다고 알려져 있다. BAM의 열화 문제를 해결하기 위해 열화 기구를 설명하려는 연구들이 계속되고 있다.

일반적으로 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 ($Ba_xMg_yAl_zO_m$)계열 산화물이 사용된다 [8-11]. 한편, 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 활성제를 처리하

† 교신저자 (e-mail: khtaik@hanyang.ac.kr)

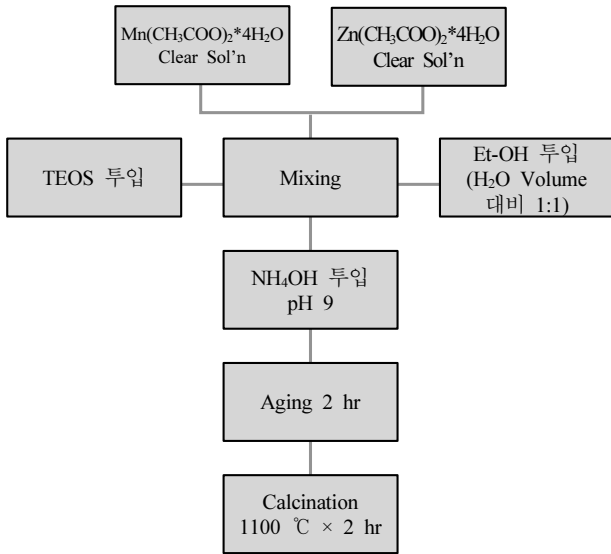


Figure 1. Experimental procedure of green phosphor (Zn₂SiO₄ : Mn).

는 경우도 있다. 이러한 나노 형광체의 입자 크기 특성은 디스플레이로의 응용에 있어서 분말의 크기가 미세해지면 보다 얇고 치밀한 고효율의 형광막을 얻을 수 있어 디스플레이의 성능을 향상시키는 데 기여할 수 있다. 이는 양자 효과에 의해 입자의 크기가 수 나노미터 크기를 가지면 형광체의 발광 특성이 우수해지기 때문이다.

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 열분해법 등과 같은 기상법이 제조 방법으로 제시되고 있으나 아직도 많은 개선이 필요한 실정이다[12,13]. 즉, 고상법의 경우에는 고온에서 긴 시간 동안의 열처리를 요구하며, 이로 인해 형광체 입자의 응집을 초래하게 되어 불 밀링과 같은 분쇄 공정이 필요하다. 이러한 분쇄 공정은 형광체 표면에 손상을 입히게 되거나 불순물이 혼입되면서 형광체 발광 특성을 저하 시키는 단점을 가지고 있다. 그리고 기상법의 경우에는 양산 및 수율의 문제점들이 제시될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 고상법과 기상법보다는 후 처리 과정에서 폐수가 발생한다는 단점이 있기는 하지만 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 원자나 분자 단위의 균일한 혼합이 이루어질 수 있고, 합성 온도와 압력을 낮출 수 있으며 합성 분말의 입자 모양과 크기를 제어하기가 쉬워 고 순도의 미립 분말 제조가 가능한 액상법을 사용하였다. 최근에 이러한 합성법을 이용하여 다양한 세라믹 분말 합성에 대한 연구가 보고되어지고 있다[14,15]. 따라서 본 연구에서는 나노 사이즈의 녹색 및 청색 형광체 분말을 제조하는 것을 목적으로 하며, 분말의 화학적 특성 및 형광 특성 파악에 주력하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Zn(CH₃COO)₂*4H₂O과 Mn(CH₃COO)₂*4H₂O를 사용하여 제조한 Zn₂SiO₄ : Mn 형광체 분말과 Al₂(SO₄)₃, Mg(NO₃)₂, 그리고 Ba(NO₃)₂를 사용하여 제조한 BAM : Eu 형광체 분말의 특성 비교를 목적으로 한다. 특히, 녹색 형광체 분말인 Zn₂SiO₄ : Mn의 경우에는 비교적 단순하게 반응하는 청색 형광체와는 달리 아래 반응식과 같은 가수 분해와 축중합 반응식을 통해서 제조된다.

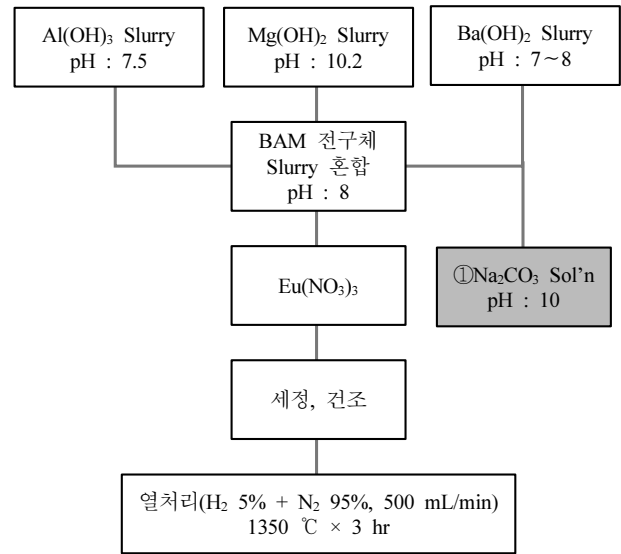
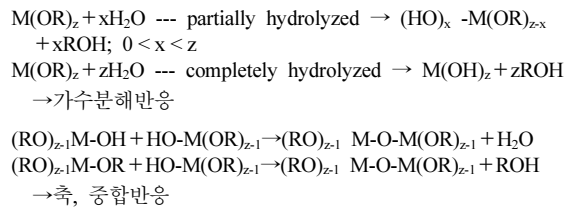


Figure 2. Experimental procedure of blue phosphor (BAM : Eu).



우선 진공 자외선 여기용(PDP용) 녹색 형광체를 합성함에 있어 액상법을 사용하여 합성하였으며, 가장 기본적인 조성인 Zn₂SiO₄ : Mn의 조성에 대해 Figure 1과 같은 방법으로 제조하였다. Zn₂SiO₄ : Mn의 형광체를 합성하기 위해 해당 모체의 재료로는 Zn(CH₃COO)₂*4H₂O (Aldrich Chem. Co.)과 TEOS (28%, Aldrich Chem. Co.), 에탄올, 그리고 암모니아수를 사용하였으며, activator로는 망간염 Mn(CH₃COO)₂*4H₂O (Aldrich Chem. Co.)을 사용하여 진행을 하였다. 또한, 청색 형광체인 BAM : Eu를 합성하기 위해 Figure 2에서와 같은 방법으로 Al₂(SO₄)₃, Mg(NO₃)₂, 그리고 Ba(NO₃)₂ (Aldrich Chem. Co.)을 NaOH 용액과 혼합하여 각각 Al(OH)₃, Mg(OH)₃, 그리고 Ba(OH)₃의 중간 생성물을 제조하였다. Activator로는 europium염을 사용하여 진행을 하였다. 상기에서 합성된 분말은 세척과 함께 100 °C에서 24 h 건조 과정을 거친 후, 800 °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 Scattering (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 녹색과 청색의 형광체 분말은 모두 동일한 조건(소성 온도: 800 °C × 3 hr, 0.08 mol%의 Mn 또는 Eu첨가량)으로 제조 및 소성되었으며, 이에 따른 결과들을 분석하였다. 먼저, 열처리한 결과 녹색 형광체의 경우 평균 입경 약 80 nm급의

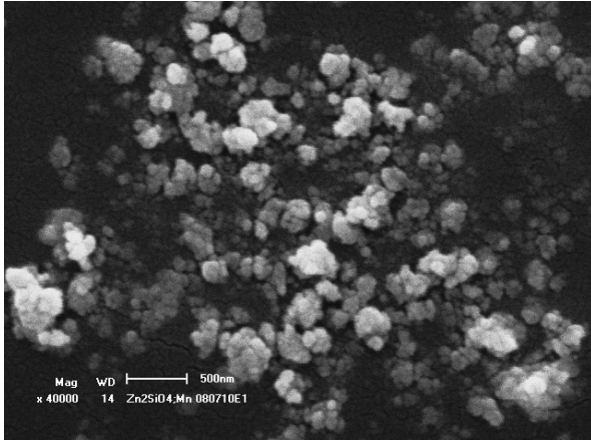


Figure 3. FE-SEM photograph of green phosphor ($Zn_2SiO_4 : Mn$).

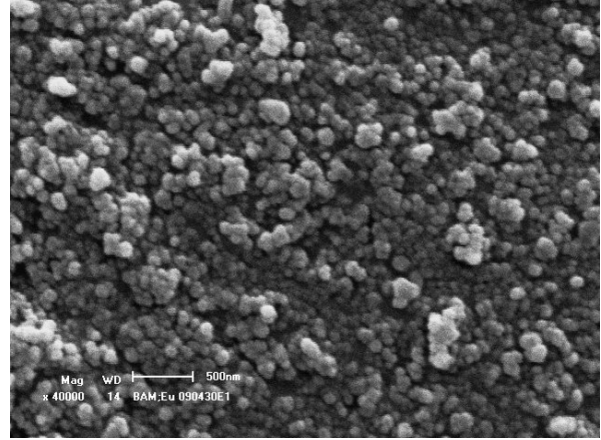


Figure 4. FE-SEM photograph of blue phosphor ($BAM : Eu$).

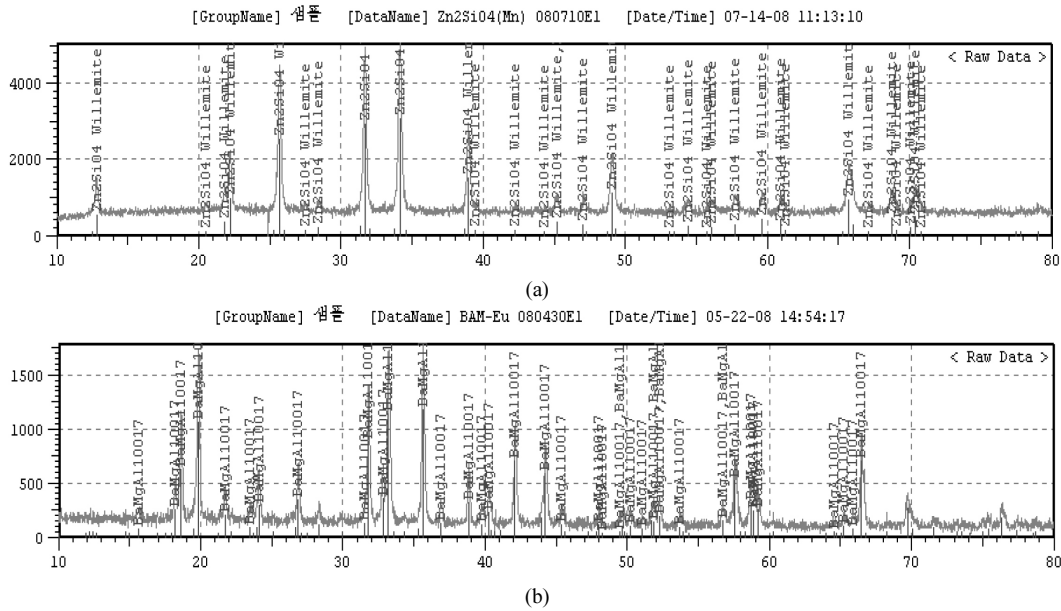


Figure 5. XRD data of green and blue phosphor (a) $Zn_2SiO_4 : Mn$ and (b) $BAM : Eu$.

구상 형광체를 얻을 수 있었으며, 이에 따른 PL 특성도 비교 확인할 수 있었다. 또한, 합성한 청색 나노 형광체의 경우 구상의 균일한 입자 크기를 가졌으며 또한 기존 형광체와 거의 동일한 PL 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 먼저, Figure 3에서 보듯이 본 연구에서 합성된 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체의 경우 평균 입경이 80 nm 정도로 균일한 입자 크기를 가지는 것으로 확인되었다. 또한, Figure 2의 방법으로 합성된 $BAM : Eu$ 청색 형광체의 경우 Figure 4에서 보듯이 평균 입경은 다소 작은 60 nm 정도로 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체 대비 작은 입자가 얻어졌으나 입자의 응집이 다소 발생한 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 합성된 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체의 경우 입자의 크기가 작음에도 불구하고 높은 결정상을 보였다. 먼저 Figure 5에서 보듯이 합성한 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 와 $BAM : Eu$ 을 800 °C에서 3 h 동안 대기 분위기에서 열처리한 경우의 XRD Data를 볼 수 있다. XRD 분석 결과 Zn_2SiO_4 의 결정상이 나온 것을 볼 수 있었으며, $BAM : Eu$ 의 경우 europium 또한 결정상이 낮아져 확인되지 않았으나, XRD Data에서 보듯이 europium oxide가 자동 씨칭에서는 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6(a)는 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 의 EDS 분석 결과로서 wt%로 $ZnO : SiO_2 : MnO$ 의 비가 대략 61 : 38 : 0.5인 것이 확인되었다. 이는 이론적으로 몰 비를 wt%로 변경 시 계산치가 정확히 일치하므로 반응에 참여하지 않은 미 반응물이 없는 것으로 판단되며, 모체인 Zn_2SiO_4 에 activator인 Mn이 잘 배열되어 있다고 볼 수 있다. 또한 Figure 6(b) $BAM : Eu$ 의 경우 wt%로 $Al_2O_3 : BaO : MgO : Eu_2O_3$ 의 비가 대략 71 : 24 : 4 : 1인 것이 확인되었다.

Figure 7의 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체의 경우, Figure 8의 $BAM : Eu$ 대비 높은 PL 특성을 보여주고 있다. 즉, $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체의 PL 특성을 확인한 결과 기존 형광체와 동일한 Intensity를 가지는 것으로 확인 되었으며, 주 형광 파장도 정확히 일치하는 것을 확인 하였다. 또한 $BAM : Eu$ 청색 형광체의 PL 특성을 확인한 결과 기존 형광체에 비해서는 낮은 형광성을 보임을 알 수 있었다.

4. 결 론

액상법을 이용하여 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 녹색 형광체와 $BAM : Eu$ 청색 형

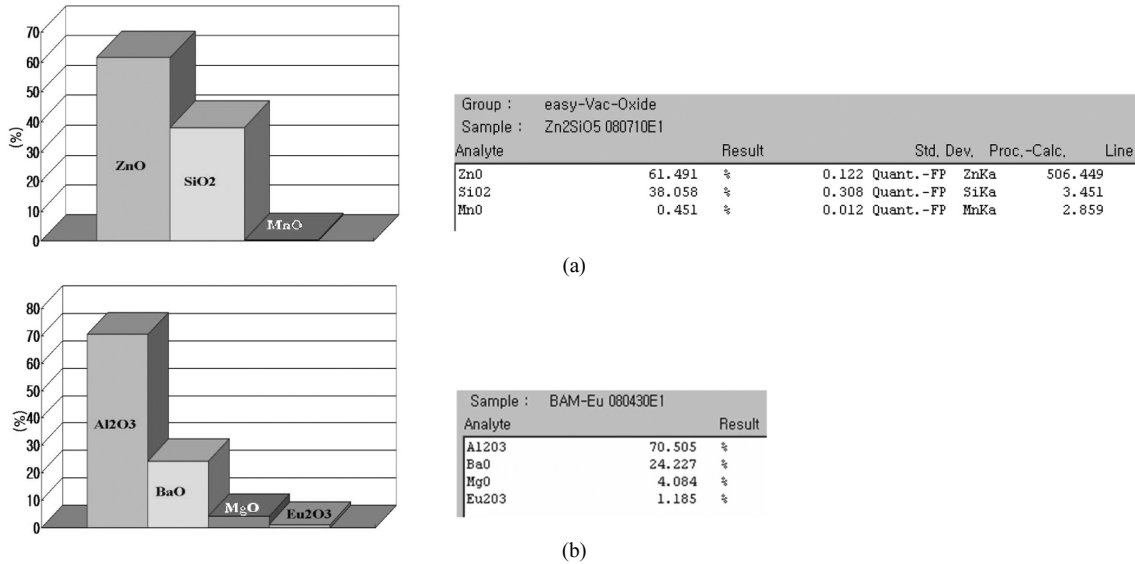


Figure 6. EDX data of green and blue phosphor (a) $Zn_2SiO_4 : Mn$ and (b) $BAM : Eu$.

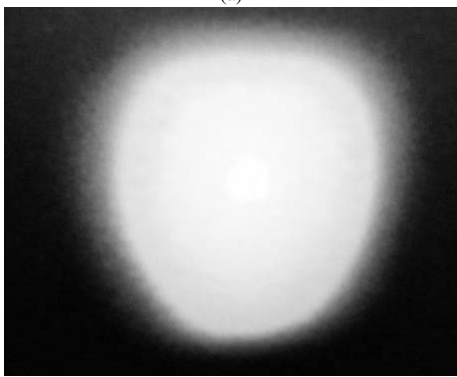
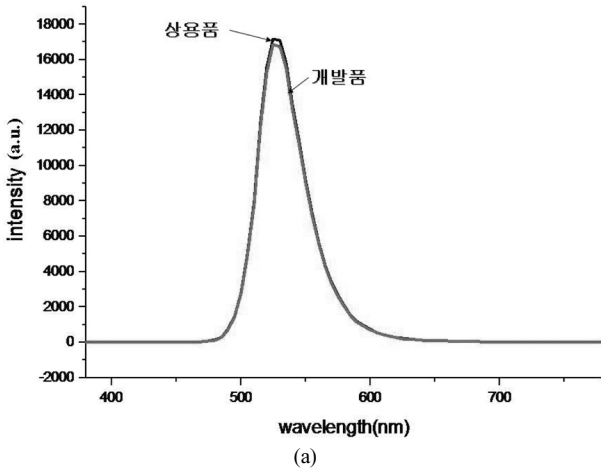


Figure 7. PL data of green phosphor and VUV lamp (a) $Zn_2SiO_4 : Mn$ and (b) VUV lamp.

광체 분말을 합성하였다. 합성된 상기 분말의 FE-SEM 분석 결과 약 60~80 nm 크기의 구형 파우더가 얻어졌으며, $BAM : Eu$ 분말의 경우 약간의 응집된 형태를 볼 수 있었다. XRD 및 EDS 분석 결과 상기 두 분말의 큰 차이점은 발견되지 않았으며, 800 °C에서 두 녹색 그리고 청색 파우더 모두 결정 상태를 확인할 수 있었다. 마지막으로 PL 특성

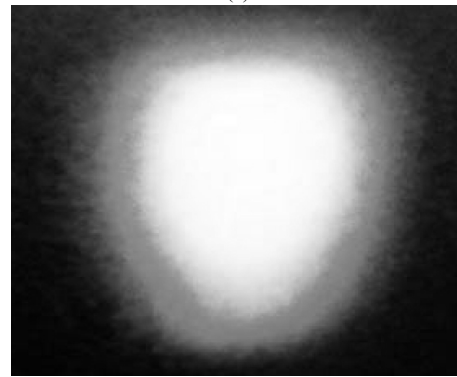
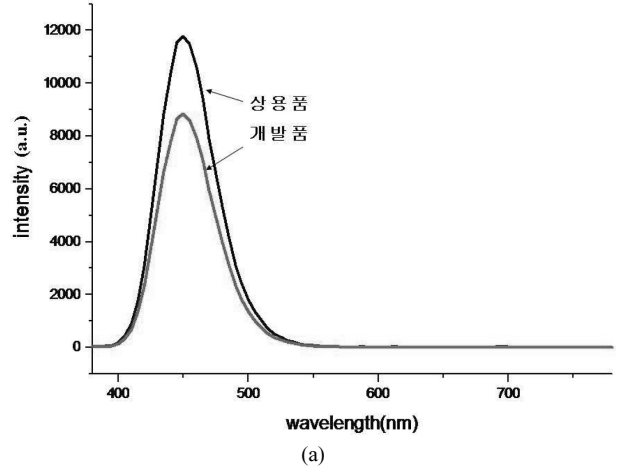


Figure 8. PL data of blue phosphor and VUV lamp (a) $BAM : Eu$ and (b) VUV lamp.

의 경우 $BAM : Eu$ 는 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 대비 낮은 형광성을 보여줌을 확인할 수 있었다. 결론적으로 액상법을 이용함으로써 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 원자나 분자 단위의 균일한 혼합이 이루어질 수 있었고, 합성 온도와 압력 및 열처리 온도를 낮출 수 있기 때문에 합성 분말의 입자 모양과 크기를 제어하기가 쉬워, 고 순도의 미립 분말 제

조가 가능하였다. 따라서 형광체의 발광 특성을 개선 할 수 있었다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. H. Tachibani, A. Mastsuda, S. Haruk, N. Kosugi, K. Wani, and L. F. Weber, *Proceedings of the 10th International Display Workshops [IDW'00]* 651, Kobe, Japan, Nov. 29-Dec. 1 (2000).
2. M. Tamatani, *J. Lumin.*, **100**, 317 (2002).
3. S. J. Yoon, Y. K. Jung, J. W. Seo, B. H. Lee, Y. H. Kim, and B. K. Kang, *Displays*, **23**, 183 (2002).
4. G. Y. Hong, B. W. Jeoung, B. S. Jeon, C. H. Ha, K. W. Whang, and J. S. Yoo, *J. Elec-trochem. Soc.*, **151**, H205 (2004).
5. B. W. Jeoung, G. Y. Hong, B. Y. Han, and J. S. Yoo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **43**, 7997 (2004).
6. B. Y. Han and J. S. Yoo, *Proceedings of the 5th Interna-tional meeting on information display [IMID'05]*, **P-106**, 1262, Daegu, (2005).
7. B. Y. Han, J. S. Yoo, Y. K. Kim, E. G. Heo, C. K. Choi, and J. K. Kim, *Eletrochem. Solid St.*, **11**, J89 (2008).
8. C. R. Ronda and B. M. J. Smets, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 570 (1989).
9. S. Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, and T. Kanda, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 392 (1999).
10. C. R. Ronda, *J. Alloys Comp.*, **225**, 534 (1995).
11. J. M. P. J. Versteegen, D. Radielovic, and L. E. Vrenken, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1627 (1974).
12. D. Ravichandran, R. Roy, W. B. White, and S. Erdei, *J. Mater. Res.*, **12**, 819 (1997).
13. T. R. N. Kutty, R. Jagannathan, and R. P. Rao, *Mat. Res. Bull.*, **25**, 1355 (1990).
14. D. S. Bae, K. S. Han, S. B. Cho, and S. H. Choi, *J. Kor. Association of Crystal Growth*, **7**, 167 (1997).
15. S. B. Cho, S. Venigalla, and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 88 (1996).