

Ba-Mg-Al-O:Eu²⁺ 청색형광체의 발광특성

The Luminescence Property of Ba-Mg-Al-O:Eu²⁺ Blue Phosphors

김광복, 천희곤, 조동율, 구경완

(Kwang-Bok Kim, Hui-Gon Chun, Tong-Yul Cho and Kyung-Wan Koo,)

Abstract

Blue phosphor of Ba-Mg-Al-O:Eu²⁺ phase was fabricated by conventional firing techniques under reducing atmosphere and its photoluminescence properties are studied with varying Eu concentration and post-annealing temperature under air atmosphere. This phosphors were well crystallized with particle size in the range of 3~5 μ m and emitted a blue light at a dominant wavelength 450nm for 254nm UV irradiation. The concentration quenching with Eu²⁺ was that with increasing Eu concentration the energy transfer between the activator ions steadily improves, so that the excitation energy is transported over larger distances through the lattice before luminescence can occur. Thermal quenching also occurred in this phosphor means that in a host lattice with the β -alumina structure the bond of an Eu²⁺ ion with the nearest-neighbour oxygen ion is much stronger than in a lattice with the magnetoplumbite structure.

Key Words(중요용어) : BAM blue phosphors, photoluminescence, β -alumina structure

1. 서론

발광물질은 외부에너지(자외선, 전자선, 진공자외선 등)를 받아 가시광선을 발산하는 물질로 CRT, Lamp 및 FPD(Flat Panel Display) 등의 다양한 정보표시장치에 응용되고 있다. 최근 정보화 사회의 급속한 발전과 함께 정보와 영상을 효율적으로 표시하는 소자개발의 필요성과 더불어 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동 등의 특성이 요구되면서 발광물질의 핵심 재료인 형광체의 개발이 절실한 실정이다. 이중 PDP(Plasma Display Panel)는 차세대 정보표시 소자로 주목을 받아 오고 있으며, 이미 기초연구를 끝내고 상용화를 준비하고 있다.¹⁾

PDP에 사용되는 적, 청, 녹색의 형광체는 그 발광 기구가 램프용 형광체와 비슷하여 오래전부터 램프에서 사용하고 있는 형광체를 PDP에 적용하고자 많은 연구를 시도해 왔으며, 이중 일부가 상용화 되고 있다.²⁾

한편, 적색과 녹색의 발광물질은 Y₂O₂S:Eu³⁺와 Zn₂SiO₄:Mn²⁺ 등이 각각 사용되고 있으며 청색계 발광물질로서는 Ba-Mg-Al-O:Eu²⁺계로 고온열화 및 피로특성에 우수한 성질을 가지고 있는 것으로 알려져 있으나 결정성에 따라 휘도감소와 색좌표 이동이 발생하게 된다.³⁾ 이는 활성제인 Eu의 농도에 따라 magnetoplumbite나 β -alumina 구조를 가지게 되는 데 이러한 결정성의 천이에 따라 발광효율의 차이를 가져오게 된다. 또한 magnetoplumbite 구조를 가진 CaAl₁₂O₁₉:Eu²⁺, SrAl₁₂O₁₉:Eu²⁺는 각각 410nm, 395nm에서 발광을 보이는 반면, β -alumina 구조를 가진 SrMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, Ba_{1-x}Al₁₁O_{17.5-x}:Eu²⁺, 각각 465nm,

울산대학교 첨단소재공학부

(울산광역시 남구 무거2동 산29)

(Tel: 052-259-2243, kbokkim@yahoo.co.kr)

* 영동대학교 정보전자공학부

440nm에서 발광을 보인다. 이는 결정장의 세기가 β -alumina가 훨씬 강하기 때문인 것으로 알려져 있다. 또한 과잉의 Al_2O_3 의 첨가는 다른 상을 형성하기 때문에 색좌표의 이동을 가지게 하는 원인이 되기도 한다.⁴⁾

따라서 본 연구에서는 Ba-Mg hexaaluminate 형광체를 재현성 있게 대량으로 제조하기 위한 제조공정조건을 설정하고 형광체가 가지는 기초 물성을 측정하여 휘도와 제조조건과의 관계를 조사하였다.

2. 실험 및 분석

2.1 BAM 형광체 제조

출발물질로 입경 3~5 μ m 정도의 $BaCO_3$, MgO , Al_2O_3 , Eu_2O_3 를 이용하여 질소와 수소가스의 환원분위기에서 고상반응법으로 제조하였다. 반응온도를 낮추고 입자의 분산을 강화시키는 용제로 AlF_3 를 미량 첨가하였다. 1800 $^\circ$ C까지 승온할 수 있는 전기로는 각각 1Kg의 발광물질을 제조하기 위하여 알루미늄으로 코팅된 muffle형을 이용하였다. 로내에 투입되는 질소와 수소가스의 유량은 각각 350, 20 cm^3/min 으로 유지하였다. BAM 형광체는 첨가물질의 조성 및 반응온도에 따라 결정성이 달라지기 때문에 출발물질의 첨가비율을 결정하는데 많은 어려움이 있었다. 이는 ICP-AES, EPMA, XRF, XRD 등의 무기분석을 바탕으로 결정성이 우수한 BAM 형광체를 제조할 수 있었으며 제조과정을 그림 1에 나타내었다.

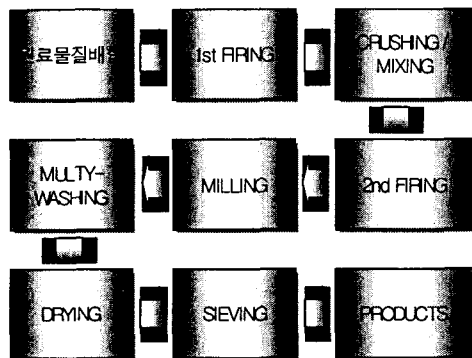


그림 1. BAM 형광체 분말의 제조공정도

2.2 XRD, SEM, PL 분석

XRD 패턴은 Rigaku社 제품으로 40KV/40mA, Cu

$K\alpha_1$ 타겟으로 Bragg 회절각도 10~120 $^\circ$ 범위까지 주사하였다. 이때 주사속도는 0.04 $^\circ$ /10초로 step scan mode 조건으로 측정하였다.

또한 고상법으로 제조된 분말입자의 표면형상과 입자특성을 관찰하기 위하여 SEM(Jeol, 5200)으로 관찰하였다. 분체의 입도측정은 전기영동법을 이용하여 측정하였다.

PL특성의 여기광원으로 500W 수은등을 이용하였고 단색화 장치를 설치하여 254nm의 단색 UV를 이용하여 제조한 형광체의 색좌표, 휘도 및 발광세기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BAM 형광체의 PL 특성

그림 2는 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 형광체의 흡수 및 발광 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 200~300nm UV영역에서 강한 흡수 혹은 여기상태를 보여주고 있다. 이 청색의 발광은 Ba^{2+} 자리에 존재하는 활성제 Eu^{2+} 이온의 5d-4f 결정장에 존재하는 전자들의 에너지준위의 전이에 의한 것으로 알려져 있으며 형광모체의 종류에 따라 여기하는 파장의 영역이 다른 것으로 알려져 있다.

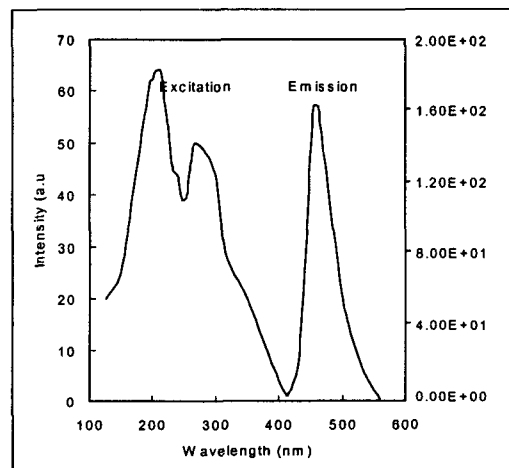


그림 2. BAM 형광체의 흡수 및 여기스펙트럼

그림 3은 활성제로 첨가된 Eu^{2+} 이온의 에너지준위를 나타내었다. 그림내에 가로는 4f준위를 나타내

며, 사선으로 표시된 부분은 $4f^{n-1}5d$ 상태이며 검은 점은 발광에 기여하는 전자의 천이를 나타내고 있다.

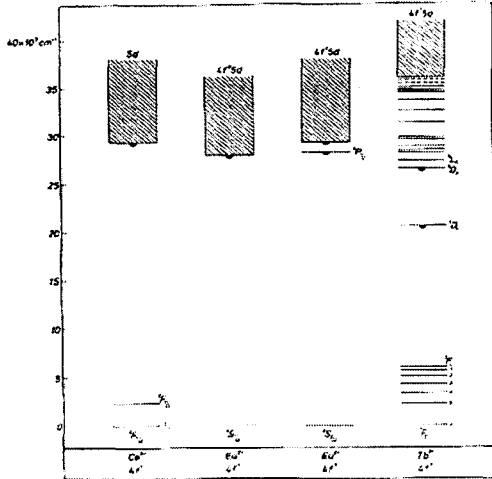


그림 3. Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} 이온의 에너지 준위

최근에는 BAM 형광체가 130~220nm의 VUV 영역에서도 매우 큰 효율을 갖는 것으로 보고되고 있어 PDP에서도 청색형광체로의 적용성이 검토되고 있다.⁵⁾

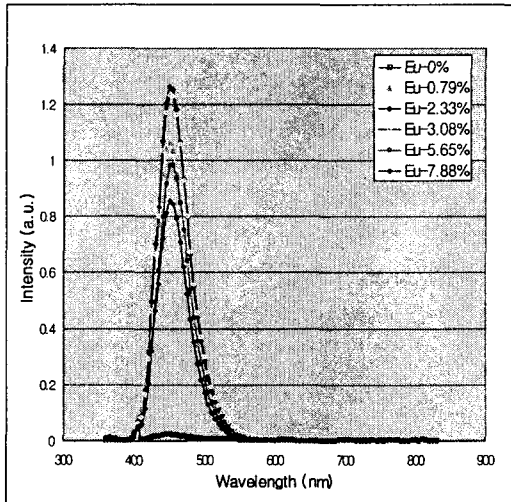


그림 4. Eu^{2+} 첨가농도에 따른 BAM 형광체 분말의 발광스펙트럼

그림 4는 활성제인 Eu^{2+} 이온의 첨가농도에 따른

254nm UV하에서 발광세기의 변화를 나타내었다. Eu 의 농도가 2.3%까지는 발광세기가 증가하다가 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하고 있다. 254nm의 UV에너지는 활성제를 직접 여기시켜 발광하는 바, 이는 농도 quenching 효과에 의한 것으로 일정한 Eu 의 농도만이 Ba^{2+} 이온과 치환하여 발광에 기여하고 그렇지 못한 Eu 이온은 다른 상을 형성하여 청색 발광을 방해하기 때문인 것으로 판단되나 이에 대한 발광기구는 연구가 필요하다.⁶⁾

한편, 그림 5는 발광효율이 우수한 Eu 의 농도를 가진 형광체의 어닐링 온도에 따른 상대발광세기를 나타내었다. 이 어닐링 온도에 따른 발광세기의 관찰은 무척 중요한 인자로 작용하고 있다. 실제로 PDP 형광체에 적용이 될 경우 400~600℃의 온도범위에서 형광체를 도포하게 되는데 이때 형광체의 발광효율이 저하하게 된다.⁷⁾ 이러한 온도 quenching은 산화반응으로 인한 Eu^{2+} 이온의 부분 산화로 인하여 발광에 기여하지 못하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 제조된 형광체는 기존에 보고된 다른 종류의 청색형광체 보다 T_{50} (발광강도가 50% 저하되는 온도)이 큰 것으로 나타났다.

또한 Eu 농도에 관계없이 발광피크의 발광파장은 $450 \pm 1\text{nm}$ 이었으며 CIE 색좌표(chromaticity)는 $x=0.145 \sim 0.150$ $y=0.067 \sim 0.075$ 로 안정적인 청색발광을 나타내었다.

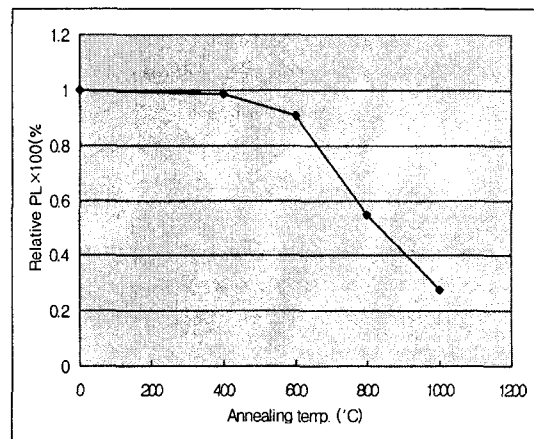


그림 5. 열처리 온도에 따른 BAM 형광체 분말의 상대발광세기의 변화

3.2 BAM 형광체의 결정성

BAM 형광체는 제조조건에 따라 $BaMgAl_{10}O_{17}$, $BaMg_2Al_{16}O_{27}$, $BaMgAl_{14}O_{23}$ 등의 다양한 형광체들이 보고되고 있으나 최적의 형광체를 선정하기 위하여는 이들에 대한 비교 연구가 필요하다.

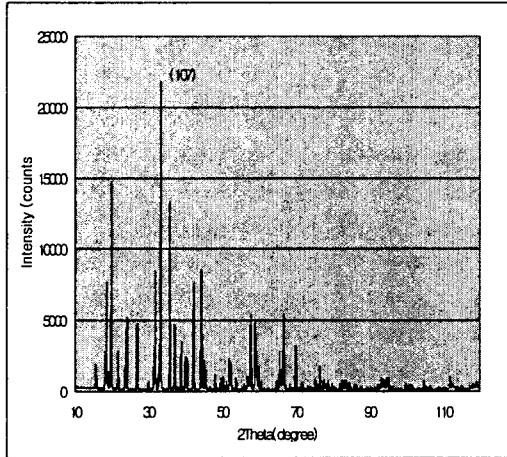


그림. 6. $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 형광체 분말의 XRD 패턴

활성제인 Eu의 첨가농도가 증가할수록 (107)의 주피크의 회절강도는 스펙트럼의 발광강도 세기가 증가하는 경향과 유사하다. BAM 형광체는 hcp 구조로서 $P6_3/mmc$ 의 공간군을 가지며 구조특성에 따라 magnetoplumbite나 β -alumina 구조로 분류된다. 일반적으로 β -alumina 구조에서 c/a의 비율은 magnetoplumbite 보다 크다. 이는 이온반경이 Ba보다 큰 Eu 이온이 Ba 자리를 치환하는 정도가 증가하기 때문이며 이로 인하여 발광강도의 세기는 증가되는 것으로 알려져 있으나 추측일 뿐 이에 대한 연구 결과는 거의 없다. 형광체의 발광은 모체의 결정성에 따라 색좌표 및 색순도의 차이가 발생하기 때문에 형광체의 결정성과 발광기구와의 관계는 앞으로 많은 연구가 필요한 분야이다.⁸⁾

그림 7은 1400°C에서 2시간 동안 반응시켜 얻은 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 형광체의 SEM 사진으로 다각형의 판상 모양을 보이고 있다. 입도분석장치로 분석한 분말입자의 크기는 3~4 μm 였으며 그 분포는 전형적인 가우시안 분포를 하고 있었다. 형광막 도포시 휘도와 분해능을 증가시키기 위해서는 약 3 μm 정도의 구형의 형광체 분말이 요구되고 있다.

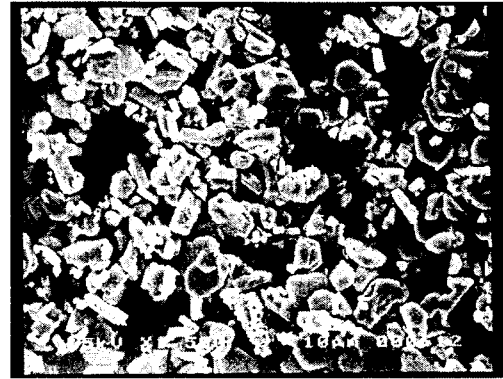


그림. 7. BAM 형광체 분말의 SEM 형상

4. 결론

고상반응으로 제조된 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 형광체의 발광특성에 관한 연구결과는 다음과 같다.

- 1) BAM 형광체의 XRD 분석결과 Eu의 첨가농도가 증가할수록 (107) 회절강도가 증가하다가 2.33% 이상의 농도에서는 감소하는 경향이 나타났는데, β -알루미나구조인 형광모체가 가지는 고용도의 차이 때문인 것으로 사료된다.
- 2) 고상법으로 제조한 BAM 형광체의 발광스펙트럼은 CIE 색좌표 $x=0.145\sim 0.15$ $y=0.067\sim 0.075$ 로 청색 발광의 안정영역을 나타내었다.
- 3) 아닐링의 온도가 800°C에서부터 Eu^{2+} 산화에 의한 610nm Eu^{3+} 의 발광파장이 관찰되었다.
- 3) 활성제의 첨가농도가 2.33%에서 농도 quenching과 600°C에서 온도 quenching을 나타냈는데, 이는 기존에 발표된 BAM계 형광체보다 우수한 발광특성을 나타내었다.

참고문헌

- 1) E. Steinrisser, Phys. Rev. Lett., 24, 213 (1970)
- 2) D.J. Robbin, E.E. Mendez, E.A. Giess, and I.F. Chang, J. Electrochem. Soc., 131 (1), 11 (1984)
- 3) R. Roy, D. Rabichandran and W.B. White, J. SID., 4/3, 183 (1996)
- 4) A.L.N. Stevels and A.D.M. Schramaa-Depauw,

J. Luminescence, 14, 153 (1976)

5) J. Koike, T. Kojima, R. Toyoyaga, A. Kagami,

6) G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent
Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp
84~106 (1994)

7) C.R. Ronda and B.M.J Smets, J. Electrochem.
Soc., 136 (2) 570 (1989)

8) A.L.N. Stevels, J. Luminescence, 17, 121 (1978)