냉 음극 형광 램프용 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체에 대한 이중 Flux 혼합첨가의 영향

구자인 · 김상문* · 신학기** · 박홍채 · 윤석영†

부산대학교 재료공학부

*금오공과대학교 신소재시스템공학부

**경남정보대학 신소재 응용화학과

Effect of Different Fluxes in Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Red Phosphor Used for Cold Cathode Fluorescence Lamp

Ja-In Goo, Sang-Moon Kim*, Hag-Ki Shin**, Hong-Chae Hong and Seog-Young Yoon†

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Division of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Korea

**Department of Applied Chemistry, Kyungnam College University of Information & Technology, Busan 617-701, Korea

(2008년 11월 3일 접수 : 2008년 12월 30일 최종수정 : 2009년 2월 23일 채택)

Abstract Eu^{3+} -doped Y_2O_3 red phosphor was synthesized in a flux method using the chemicals Y_2O_3 , Eu_2O_3 , H_3BO_3 and $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The effect of a flux addition on the preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor used as a cold cathode fluorescence lamp was investigated. H_3BO_3 and $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fluxes were used due to their different melting points. The crystallinity, thermal properties, morphology, and emission characteristics were measured using XRD, TG-DTA, SEM, and a photo-excited spectrometer. Under UV excitation of 254 nm, Eu_2O_3 3.7 mol% doped Y_2O_3 exhibited a strong narrow-band red emission, peaking at 612 nm. From this result, the phosphor synthesized by firing Y_2O_3 with 3.7 mol% of Eu_2O_3 , 0.25 mol% of H_3BO_3 and 0.5 mol% of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fluxes at 1400 °C for 2 hours had a larger particle size of 4 μm on average compared to the phosphor of the H_3BO_3 flux alone. In addition, a phosphor synthesized by the two fluxes together had a rounder corner shape, which led to the maximum emission intensity.

Key words CCFL, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ flux method, phosphor luminescence.

1. 서 론

LCD 등의 백라이트에 사용되는 형광체에는 고 광속 이면서 색 재현 범위가 폭넓고 발광 휘도 특성이 우수 하면서 장기간 안정성을 갖는 냉 음극 형광램프용 형광체가 요구된다. 이러한 형광체로는 산화물 형광체를 들 수 있는데 이 중에서도 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체는 우수한 색 순도, 화학적, 열적 안정성을 가지고 있다.^{1,2)} $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체는 전압 인가 하에서, 높은 발광 특성, 발광 효율, 대기 안정성, 황화물 형광체나 할로인 산염 형광체에 비해 내열화 특성을 가지며 주로 저 전압 형광등 및 음극선관에 적용되고 있다.

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체는 고상법, 공침법, 졸겔법, 분 무열분해법, 수열합성법 및 용제법 등 다양한 방법으로

제조되고 있다.³⁾ 고상법은 일반적으로 소성 온도가 높다는 단점이 있으나 대량생산이 용이한 장점이 있고, 공침법은 고가의 원료와 침전 시간이 길다는 단점이 있다. 졸 겔법은 실험은 용이하나, 대량 생산이 어렵다는 단점을 가지고 있으며, 분무열분해법은 용액제조 기술개발을 통하여 구형이면서 속이 찬 형태의 형광체 분말을 제조할 수 있는 기술이나 대량 생산에 적합하지 않는 단점을 가지고 있다.

고상법에서는 고상반응의 공정을 개선하고 양산화를 용이하게 하기 위하여 일반적으로 용제(flux)를 사용하는데, 액상 용제로는 H_3BO_3 , NaCl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 등이 사용되며, 기상 용제로는 AlF_3 , MgF_2 , BaF_2 , GaF_3 등이 사용된다. 이러한 용제들은 융점이 낮고, 용제를 첨가하지 않은 형광체의 소성 온도보다 200 ~ 400 °C 낮은 물질을 선택해야 하며, 원료의 소성 시 용해되어 그 표면장력에 의하여 미립자끼리의 접촉을 도와 합성온도와 열처리 시간을

†Corresponding author

E-Mail : syy3@pusan.ac.kr (S. Y. Yoon)

낮추는 역할을 할 뿐만 아니라, 입자끼리의 접촉기회를 증가시켜 결정성장을 도우며, 활성제가 모체내부에 잘 분산, 활성화 될 수 있도록 한다. 따라서 고상 반응을 통하여 형광체를 제조할 때에는 형광체의 발광 휘도, 입도 분포 및 용제의 반응성과 용해성을 고려하여 선택되어야 한다.^{4-8,11)}

제조 된 형광체는 slurry 상태로 형광 lamp용 관유리 내벽에 coating이 이루어지기 때문에 coating 후 발광 휘도를 상승시키고 lamp의 열화 특성을 향상 시키기 위하여 높은 충진율을 갖는 형광체가 요구되며 그렇게 되기 위하여는 형광체의 크기, 형상, 및 적절한 부활제의 첨가로 인한 최대 발광 휘도를 갖는 형광체가 요구된다.⁹⁾

본 연구에서는 Y_2O_3 에 Eu_2O_3 를 첨가하고 189 °C에서 용융점을 갖는 H_3BO_3 와 960 °C 에서 용융점을 갖는 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 용제를 혼합 첨가하여 고상법으로 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체를 제조함으로써, 용제의 첨가량 및 혼합량의 변화에 따른 형광체의 발광 휘도, 입자의 크기와 형상에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체 시료 및 제조

$Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체를 합성하기 위해 출발 물질로서 Y_2O_3 와 Eu_2O_3 , H_3BO_3 및 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 사용하여 합성하였다. Y_2O_3 1 mol에 Eu_2O_3 함량을 3.1 ~ 3.9 mol%로 변화하고, 용제로 0.2 ~ 0.3 mol%의 H_3BO_3 와 0.4 ~ 0.6 mol%의 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 를 첨가하여 균일하게 혼합한 후 원료의 공극을 없애기 위해 진동을 가하면서 알루미늄 도가니에 혼합한 원료를 넣고 뚜껑을 닫아 대기 분위기의 소성로에서 승온 속도 5 °C/min로 1300 ~ 1400 °C까지 상승시키고 2시간 동안 유지하여 소성을 실시하였다. 소성 후 용제와 반응하면서 생성된 염을 제거하기 위하여 수세하고, 분산, 여과 및 건조하여 형광체 분말을 제조하였다.

2.2 특성 평가

출발 원료 및 생성물의 결정상은 X-선회절분석기(XRD, D/max-IIA, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였고, 생성물의 형상은 주사전자현미경 (FE-SEM, S-4200, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 입도분석기 (PSA, Multisizer 3, Beckman Coulter, USA)를 사용하여 입자의 크기 및 분포를 측정하였으며, 시차열분석기 (TG-DTA, SDT Q600 V20.4, Universal Instrument, Germany)를 사용하여 시료의 온도증가에 따른 무게 감량 및 열분해 변화를 분석하였다. 형광체 입자의 발광 특성은 상온의 254 nm 여기 하에서 PL(photoluminescence) 시스템

Fig. 1. XRD patterns of Y_2O_3 and $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ phosphors fired at 1400 °C for 2 hrs. (a) Y_2O_3 (b) $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

템 (PL System, PSI, DRASA PRO 5100)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수 Y_2O_3 와 Y_2O_3 에 Eu_2O_3 를 3.7 mol% 첨가한 분말을 1400 °C에서 소성 후의 X선 회절 분석 결과이다. 순수 Y_2O_3 는 2θ 값이 20.6, 29.3, 33.9, 36, 40.0, 43.6, 48.7, 53.3, 56.3, 57.8 에서 결정 peak를 가지는 것으로 알려져 있으며 Fig. 1(a)의 Y_2O_3 peak결과와 일치하고 있다.²⁾ 그러나 Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이, 소성 온도가 증가함에 따라 Y_2O_3 에 Eu_2O_3 를 첨가한 분말 ($Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체)의 경우 Eu_2O_3 의 결정상은 관찰되지 않았으나 순수 Y_2O_3 의 XRD peak대비 2θ값이 작은 방향으로 shift함을 볼 수 있는데, 이는 Y^{3+} 에 Eu^{3+} 가 치환되기 위한 조건인 이온 반경이 Eu^{3+} (0.95 Å)와 Y^{3+} (0.90 Å)의 차이가 10 % 이내를 만족하며, 소성 결과 Eu^{3+} 가 치환되어 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 로 합성됨에 따라 이온 반경이 더 큰 Eu 이온이 모체를 구성하는 Y 자리에 치환되게 되면 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 형광체의 주 피크의 2θ 값이 작아짐을 확인할 수 있었다. 이는 Eu 이온이 Y 이온보다 이온반경이 크기 때문에 격자상수 (a,b,c)가 증가하게 되어 면 간격(d)이 커지기 때문인 것으로 판단된다.¹¹⁾

Eu_2O_3 를 3.7 mol% 첨가한 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체를 1300 ~ 1400 °C로 소성 후 Excitation 파장 254 nm에서 PL (photo luminescence) spectra를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ 적색 형광체는 254 nm (4.86 eV) 여기 시 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ 로 전자의 전이에 따라 2.13 eV, 2.03 eV, 1.97 eV의 에너지 준위 차이 만큼 583 nm,

Fig. 2. Emission spectra of fired $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors at various temperatures.

Fig. 3. Emission spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with various Eu_2O_3 contents.

612 nm, 630 nm에서 PL peak를 나타낸다고 알려져 있으며,³⁾ 제조된 형광체도 동일한 PL 스펙트럼을 보이고 있으나 1300 °C, 1350 °C 에서 소성한 경우 보다 1400 °C 에서 소성한 경우 더 높은 발광 휘도를 나타낸다. 이는 소성온도가 높을 수록 입자가 성장하여 휘도가 높아진 것으로 생각되며, 1400 °C 이상의 온도에서는 입자 크기가 불규칙하게 증대함에 따라 입자크기 제어가 불가능하여 소성온도를 1400 °C로 설정하였다.

Fig. 3은 Eu_2O_3 첨가량을 달리하여 제조한 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 발광 주파장 612 nm에서 최대 발광 spectrum 측정결과이다. Eu_2O_3 첨가량이 증가함에 따라 휘도는 증가하며 Eu_2O_3 첨가량이 3.7 mol% 인 경우 가장 높은 휘도를 나타낸다. 그러나 Eu_2O_3 가 3.7 mol% 이상 첨가되면 휘도가 오히려 감소함을 볼 수 있는데, 이는 활

(a)

(b)

(c)

Fig. 4. SEM micrographs of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared with various amounts of H_3BO_3 ; (a) 0.20 m/o, (b) 0.25 m/o, and (c) 0.3 m/o.

성체가 일정량 이상 첨가하게 되면 구조적인 불 균일성 (structural heterogeneity)과 화학적 복잡성(chemical complexity)이 증가하여 발광세기가 감소되는 농도 소광 현상(concentration quenching)으로 인해 발광특성이 저하된 것으로 판단된다.⁴⁾ 이 결과로 발광 휘도가 최대로 나타나는 Eu의 고용 한계는 3.7 mol% 인 것으로 생각되며, 이 후 실험에서 Eu 첨가량을 3.7 mol%로 고정하였다.

Fig. 5. Photoluminescence intensity of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with various amounts of H_3BO_3 .

H_3BO_3 의 첨가량을 0.2~0.3 mol%로 변화하여 제조한 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 SEM 관찰결과를 Fig. 4에 나타내었다. H_3BO_3 0.2 mol% 첨가 시 입자분포 0.5~3 μm , 평균입경 1.5 μm 이고(Fig. 4(a)), 0.25 mol% 첨가 시 입자분포 1~5 μm , 평균 입경 3 μm 이며(Fig. 4(b)), 0.3 mol% 첨가 시 입자분포 2~7 μm , 평균 입경 4 μm 로(Fig. 4(c)), 용제가 첨가됨에 따라 입자가 성장함을 볼 수 있는데, 이는 용제의 첨가에 따라 입자의 균일성이 저하되었기 때문으로 여겨진다.¹²⁾

Fig. 5는 H_3BO_3 를 0.2~0.3 mol%로 변화시켜 첨가하여 제조한 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 발광 주파장 612 nm에서 최대 발광 spectrum 측정결과이다. H_3BO_3 가 첨가됨에 따라 휘도는 증가하며 0.25 mol%에서 가장 높은 휘도를 나타낸다. 그러나 H_3BO_3 가 0.25 mol% 이상 첨가되면 휘도가 감소하는데, 이는 Fig 4에서의 결과에서 볼 수 있듯이 용제의 첨가량이 일정이상 증가하면 형광체의 입자가 성장하면서 미립자가 발생하거나 또는 대립자의 생성으로 인해 입자의 균일성이 저하되어 휘도가 저하되는 것으로 판단된다.¹²⁾ 이 결과로 이후 실험에서 H_3BO_3 첨가량을 0.25 mol%로 고정하였다.

H_3BO_3 첨가량을 0.25 mol%로 고정하고 제 2의 용제로서 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량을 0.4~0.6 mol%로 변화하여 제조한 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 SEM 관찰결과를 Fig. 6에 나타내었다. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.4 mol% 첨가한 경우 평균 입경은 3 μm , 0.5 mol% 첨가한 경우 평균 입경은 4 μm , 0.6 mol% 첨가한 경우 평균 입경은 6 μm 으로, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 증가할수록 평균 입경도 증가함을 볼 수 있다. 입도분석 결과, D50%를 중심값으로 하고, D5%이내를 미립자로, D90%이상을 대립자로 정의할 때, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 5 mol%인 경우 입자의 균일성 측면에서 미립자와 대립자의 함량이 가장 적었으

(a)

(b)

(c)

Fig. 6. SEM micrographs at $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized with fixed 0.25 m/o H_3BO_3 and various amounts of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (a) 0.4 m/o, (b) 0.5 m/o, and (c) 0.6 m/o.

며, 이는 일정량 이상의 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가 할 경우 입자의 과대 성장이 일어나면서 입자 불균일 현상이 발생한 것으로 생각된다. 또한, Fig. 4의 H_3BO_3 만 첨가한 경우와 비교하여 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 첨가된 형광체의 경우 입자크기가 더 크며 입자형상도 가장자리가 각지지 않고 둥글게 변했음을 볼 수 있는데, 이는 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 첨가됨에 따라 930 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 용

Fig. 7. Photoluminescence intensity of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized with fixed 0.25 m/o H_3BO_3 and various amounts of $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

용되어 형광체 입자의 크기 및 형상 변화도 같이 동반한 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 H_3BO_3 첨가량을 0.25 mol%로 고정하고 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.4 ~ 0.6 mol%로 변화시켜 첨가하여 제조한 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 발광 주파장 612 nm에서 최대 발광 spectrum 측정결과이다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량이 증가함에 따라 휘도도 증가하여 0.5 mol% 첨가한 경우 가장 높은 휘도를 나타내고 0.5 mol% 이상 첨가되면 휘도가 감소하는데, 이는 Fig. 6의 결과에서와 같이 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 첨가에 따라 형광체 입자크기가 증가하여 휘도도 증가하다 0.5 mol% 이상 첨가되면 입자의 균일성이 떨어짐에 따라 휘도도 저하되어진 것으로 여겨진다.

Fig. 8은 Eu_2O_3 를 3.7 mol% 첨가하고 용제로 H_3BO_3 0.35 mol%, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mol%를 첨가하여 제조한 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체의 열분석 결과이다. TG 분석결과, 202 °C까지 수분의 증발과 H_3BO_3 용융반응에 의해 1.56% 중량감소가 나타나고, 202 °C 이후부터 1200 °C까지는 용체에 의한 용융반응으로 인한 1.3% 정도의 중량감소를 볼 수 있다. DTA 분석결과에서 192 °C와 930 °C에서 흡열 반응 Peak가 관찰되는데, 192 °C 부근에서 중량감소를 수반하는 흡열 반응 peak는 용융 온도가 189 °C인 용제 H_3BO_3 의 가열에 의한 수분의 방출과 용융에 기인하는 것으로 여겨지며, 930 °C에서의 흡열 반응 peak는 미리 용융된 H_3BO_3 의 용융에 의해 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 용융점이 960 °C에서 낮은 온도로 이동하였기 때문으로 생각된다. 열 분석 결과로부터 930 °C 이전에는 용제 H_3BO_3 위주의 액상 소성이 이루어지다가 930 °C 이상의 온도에서는 액상의 용제 H_3BO_3 와 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 8. TG-DTA curves of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ prepared with H_3BO_3 and $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

와 혼합된 액상 소성이 이루어지면서 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체가 합성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

용융점이 다른 H_3BO_3 와 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 냉 음극 형광램프용 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 적색 형광체를 제조하였다. 용제의 첨가량 및 혼합량의 변화에 따른 형광체의 형상과 발광 휘도의 영향에 대하여 평가하였다. 이온 반경이 더 큰 Eu이온이 모체를 구성하는 Y자리에 치환하게 되면 $\text{Y}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}\text{O}_3$ 형광체의 주피크의 2θ 값이 작아짐을 확인할 수 있었다. Eu_2O_3 의 함량은 3.7 mol%에서 휘도가 높게 나타났으며, 소성 온도는 1400 °C에서 가장 높은 발광 휘도를 나타내었다. H_3BO_3 를 0.25 mol%와 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 0.5 mol% 첨가했을 때, 얻어진 형광체의 평균 입경이 평균 4 μm의 입경을 가졌으며, 입자 형상에서 코너부가 원형인 최대 발광 휘도를 갖는 형광체를 얻을 수 있었다.

Reference

1. A. Mored and N. E. Khiati, J. Electrochem. Soc., **140**, 2019 (1993).
2. R. P. Pao, J. Electrochem. Soc., **143**, 189 (1996).
3. W. C. Chien, J. Cryst. Growth, **290**, 554 (2006).
4. L. Laversenne, C. Goutaudier, Y. Guyot, M. Cohen-Addad and G. Boulon, J. Alloys Compd., **341**, 214 (2002).
5. A. M. Pires, M. F. Santos, M. R. Davolos and E. B. Stucchi, J. Alloys Compd., **344**, 276 (2002).
6. M. V. Nazarov, J. H. Kang, D. Y. Jeon, E. J. Popovici and B.S. Tsukerblat, Solid State Commun., **133**, 183 (2005).

7. L. Yang, Y. Tang, X. Chen, Y. Li and X. Cao, *Mater. Chem. and Phys.*, **101**, 195 (2007).
8. L. Ozawa, H. Forest, P. M. Jaffe and G. Ban, *J. Electrochem. Soc.*, **118**(3), 482 (1971).
9. S. Ekambaram, K. C. Patil and M. Maaza, *J. Alloys Compd.*, **393**, 214 (2002).
10. The Columbia Encyclopedia On the Web. Retrieved July 7, 2008 from <http://www.encyclopedia.com>
11. H. S. Kang, S. B. Park, H. Y. Koo and Y. C. Kang, *J. Kor. Chem. Eng. Res.*, **44**(6), 609 (2006).
12. H. S. Roh, Y. C. Kang and S. J. Park, *J. Kor. Chem. Eng. Res.*, **39**(2), 195 (2001).