

나노크기의 비가시 무기형광체 제조와 발광특성

정재훈, 윤 현, 장규환, 신상식
육성화학(주) 기술연구소 신소재개발팀

Preparation and Luminescence properties with invisible inorganic phosphors of nano size

Jae-Hoon Jeong, Yun Hyun, Gyu-Hwan Jang and Sang-Sik Shin
New Material Team of Technical Research Center, Ukseung Chemical Co., Ltd

Abstract : BaMgAl₁₀O₁₇:Mn, Eu²⁺ green phosphors has been synthesized by the solid state reaction. Green phosphors of nano-size were manufactured in short time by shake method. which were easily manufactured respectively general method. Green phosphors of nano size were control additive, size of ZrO₃ ball, shake time and weight of ball in toluene. In result that green phosphors were obtained particle size of 140nm~150nm. The characteristics of fired samples were obtained by 365nm and 380nm excitation source under ultraviolet. In result that the highest PL intensity were observed in wavelength of 365nm.

Key Words : Nano size, Inorganic Phosphor, invisible, Luminescence

1. 서 론

최근 정보화의 급속한 발전에 따라 정보 및 영상을 효과적으로 표시하는 디스플레이의 연구가 활발하게 진행중이며 이러한 디스플레이의 제작을 위해서는 고효율, 고순도, 고휘도 및 긴수명을 가진 형광체의 개발이 필수이다.

형광체가 조명이나 디스플레이 등에 응용될 때 형광체 여기원의 종류와 요구되는 물질 특성에 따라 각기 형광체를 사용해야 한다¹⁾. 특히 PDP의 대화면화 고정세화에 따른 복잡한 셀 구조에 부응하기 위해 기존의 스크린 인쇄법이 아닌 잉크젯 프린팅 기법과 같은 새로운 형광체 도포 공정이 개발되고 있으며 이에 부합하기 위해서는 구형의 형상과 미세한 크기(1~2 μ m) 및 좁은 입도 분포를 가지는 고효율의 개발 기술이 필수적이다. 따라서 마이크로에서 나노화 입자의 형광체 분말의 형태와 크기를 제어할 수 있는 제조공정들이 많이 연구되어지고 있으며, 이를 통해 대량 생산 공정 개발 연구가 국내외적으로 활발하다²⁾.

한편 나노 물질의 물리, 화학적, 광학적 특성 등에 가장 직접적으로 영향을 미치는 요인은 입자의 크기와 형상이다³⁾. 그러나 나노기술 자체가 근래에 와서 본격적인 연구가 시작된 분야인 점으로 인하여, 나노 입자의 생성 방법 및 기본적인 응용방안에 대한 연구, 탄소나노튜브 등의 제조법에 대한 연구 등은 근래에 와서 다양한 분야에서 활발하게 진행되고 있으나, 생성된 나노 입자의 특성 제어기술 즉 입자 크기의 분포, 입자의 기화학적 특성, 나노 입자의 수, 농도 등 나노입자의 특성과 제조 공정상의 상관 관계에 대한 연구는 아직 시작 단계이다.

1974년에 J. M. P. J. Versteegen등에 의해 처음 개발된 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺(BAM) 형광체는 450nm의 최대 발광 파장을 가지는 형광램프(FL)와 PDP의 청색 형광체로 이용

되고 있다⁴⁾. BAM계열 형광체는 일반적으로 고상반응법(Solid-state-reaction)에 의해 합성한다. 고상반응은 연속 생산이 가능하다는 산업적인 장점이 있지만 입자크기의 제어가 힘들며 균일한 입자 형태를 얻기가 힘들다. 일반적인 무기형광체의 입자크기는 1~2 μ m이며 입자의 모양이 구형일수록 휘도가 높다고 한다^{5,6)}. 이러한 입자크기의 제어를 효과적으로 개선하기 위해 고상반응 후 합성된 분말을 2차 처리함으로써 100nm급의 입자 크기를 가진 무기형광체의 응용분야를 넓이고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

2.1.1 비가시 무기형광체 합성 및 나노화 제조

본 실험은 2단계로 설명한다. 첫째, 비가시 무기형광체 합성 둘째, 나노크기의 입자 분쇄법이다. 형광체 제조를 위해 출발물질은 BaCO₃, MgO, Al₂O₃, Eu₂O₃, Mn₂O₃를 사용하였다. 자세한 내용은 아래 표 1에 나타내었다. 위 산화물을 충분히 배합하여 소성을 하였다. 소성온도와 승온 시간 그리고 반응시 합성의 효율을 높이기 위해 혼합가스를 이용하여 충분한 반응 시간에서 합성을 하였다.

두 번째 단계는 비가시 무기형광체를 기계적 분쇄방법으로 입자의 크기를 균일하게 한다.

3. 결과 및 고찰

이와 같은 크기는 분쇄시 사용되는 분산제의 성질과 밀접한 관계가 있으며 실험시 사용한 분산제는 우레탄 공중합체 형태의 조성을 가지고 있으며 무기안료 분산에 사용이 용이하다.

표 1. 무기형광체 조성비

원료명	분자량	함량(%)	순도(%)	허용오차
BaCO ₃	197.3	15	98% over	±0.1
MgO	40.3	3	98% over	±0.1
Al ₂ O ₃	101	70	98% over	±0.1
Eu ₂ O ₃	351.9	8	98% over	±0.1
Mn ₂ O ₃	157.8	4	98% over	±0.1
Addition	-	0.2%	98% over	±0.1

표 2.3은 용매별 및 분쇄시 형광체 대비 ZrO₃ ball 양에 따른 입자의 크기를 확인한 실험이다. 형광체 대비 ball의 양을 3~6배의 무게비로 늘려 실험을 하였으며, 그 결과 형광체 대비 5~6배에서 140~143nm의 평균입도를 확인할 수 있었다.

표 2. 용매별 입자크기

Method	Solvent	Bead	Shake Time	Particle size(nm)
Shake	IPA	ZrO ₃ (Φ0.5mm)	2hr	395
	Toluene	ZrO ₃ (Φ0.5mm)	2hr	148

표 3. 볼양에 따른 입자크기

Method	Solvent	powder/ball	Shake Time	Particle size(nm)
Shake	Toluene	3	2hr	158
		4	2hr	154
		5	2hr	140
		6	2hr	143

그림 1은 기계적 방법을 통해 분쇄한 무기형광체의 입도 분석을 그림으로 나타내었다. 분쇄 방법으로는 위에서 실험한 이상적인 Factor값으로 분쇄하였으며 입자의 크기는 평균 140nm~150nm의 평균입자 크기를 확인할 수 있었다.

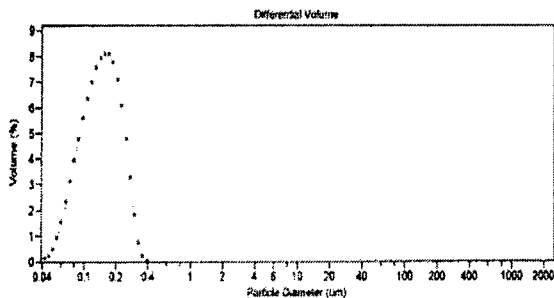


그림 1. 무기형광체 입도분석

그림 2는 나노입자의 무기형광체의 PL 강도를 분석하였다. 분석결과 전형적인 Green 파장인 520nm~530nm사이에서 발광스펙트럼을 확인하였으며 380nm파장 보다 365nm 파장에서 발광세기가 좀 더 높았다.

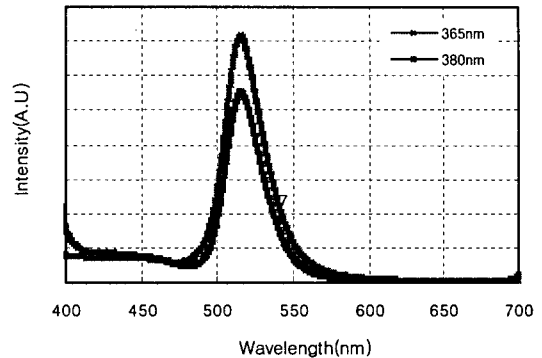


그림 2. 나노크기의 파장별 발광강도

4. 결론

고상반응법을 이용하여 휘도가 우수한 무기형광체를 합성하였으며 이를 기계적 분쇄방법을 통해 짧은 시간에 100nm급의 나노입자를 가지는 무기형광체를 제조하였다. 기계적 분쇄 방법을 통해 Toluene상에서 ZrO₃의 볼 크기는 Φ0.3mm, 분쇄시간은 2hr, 볼의 양은 형광체 대비 5배에서 입자의 크기가 평균 140~150nm의 평균입자 크기를 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 365nm에서 휘도가 우수한 나노크기의 비가시 무기형광체를 제조하였다.

참고 문헌

- [1] 박상현, 공명선, 이임렬, "BaO-MgO-Al₂O₃계에서 조성변화에 따른 청색형광체의 발광특성", 한국재료학회지, 8, 520(1998)
- [2] 강운찬, "차세대 디스플레이용 형광체 기술" CHEM WORLD, Vol. 43(6), 2003
- [3] 김병기, 최진철, "Current status of synthesis and application of nano sized metallic powders", 재료마당, 제13권 2호 2000년
- [4] 박성봉, "연소법에 의한 BaMgAlO:Eu 형광체 합성에 관한 연구", 서울대학교 대학원 석사학위, 2002
- [5] Bu Young Sung, Ha-Kyun Jung, Hee Dong Park, "Control of Particle Size and Luminescence Property in Zn₂SiO₄: Mn Green Phosphor", Korean Journal of Materials Research, Vol. 11, No.8, 2001
- [6] Ki-Woon Kim, Sei-Sun Kang, Rhim-Youl Lee, "Photoluminance Properties of Al₃GdB₄O₁₂ Phosphors Activated by Tb³⁺ and Eu³⁺", Korean Journal of Materials Research, Vol. 10, No.1, 2000.