

초음파 분무에 의한 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체의 제조와 이의 발광 특성

The Synthesis of (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ Phosphor by Ultrasonic Spray and Their Photoluminance Properties

김 대수, 김 성우, 이 임렬
Dae-Su Kim, Sung-Woo Kim, Rhim-Youl Lee

Abstract

The ultrasonic spray method was employed to make (Y,Gd)BO₃:Eu phosphor, and its optical properties under 147nm VUV and 254 nm UV excitations were characterized and then compared with that produced by the solid-state reaction. The mixed solution of acetate hydrates of Y, Gd, Eu and boric acid diluted in water or methanol was used as the precursor for the spray. It was found that (Y,Gd)BO₃:Eu phosphor made by this ultrasonic spray had a spherical shape and fine particle size of 1 μ m. The crystalline structure for the as-sprayed phosphor was amorphous, but it converted into the same polycrystalline phase of solid state reaction after post heat treatment at 1100 $^{\circ}$ C for 2hr. The emitting intensity under VUV and UV excitations for the spray-formed (Y,Gd)BO₃:Eu phosphor, however, was inferior to the later one. The excitation spectra were also studied and compared under VUV and UV excitations to explain the change of emitting intensity with Gd substitution in (Y_{1-x}Gd_x)BO₃:Eu phosphors made by spray and solid state reaction.

Key Words(중요용어) : Ultrasonic Spray Pyrolysis, Borate Phosphor, Photoluminance

1. 서론

PDP용 적색 형광체중 현재 사용되고 있는 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체가 발광 효율 및 색도 (Chromaticity)가 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁾ 그러나, 고해상도의 panel 제조를 위해서는 균일한 입도 분포를 갖는 구형의 미세 형광체가 요구되고 있으나 고상 반응법으로 제조된 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체의 입도는 조대하고 또한 불규칙한 형상을 하고 있어 이의 개선이 요구된다. 분무 열분해법은 milling 과정 없이도 비응집된 고순도의 분말을 제조할 수 있으며 분무 열분해법으로 합성된 분말은 다른 합성법보다 크기나 조성에 있어서 균일하다는 장점이 있다.²⁾ 따라서, 본 연구에서는 분무 열분해

법으로 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체를 제조하여 고상 반응법으로 합성한 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체의 광특성, 입도 분포 및 입자 형상을 상호 비교 분석하였다.

2. 실험방법

고상 반응법에 의한 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체의 제조에 사용한 출발 물질은 Y₂O₃, Eu₂O₃, H₃BO₃ (Aldrich, 99.99%), Gd₂O₃(Cerac, 99.999%)를 사용하였으며 적당량을 유발로 20분 이상 균일하게 혼합한 후 alumina boat에 채워 tube furnace에서 500 $^{\circ}$ C에서 1시간 유지시킨 후 1000~1200 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열하여 제조하였다.

분무 열분해법은 1.7MHz의 초음파 분무기를 제작하

여 사용하였으며 사용된 장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 초음파에 의해 분무된 액적(droplet)은 공기를 운반 가스(carrier gas)로 하여 500~900℃로 유지된 tube furnace 내부의 석영관까지 운반하였으며 로터리 펌프를 사용해 액적이 석영관 내부를 통과하도록 하였다. 초음파 분무에 사용한 전구체 용액은 Y, Gd, Eu의 acetate hydrate와 boric acid를 이온 교환한 증류수 또는 methanol을 30%첨가한 증류수에 녹여 3시간이상 교반하여 완전히 용해시켜 사용하였으며 용액의 농도는 0.05~0.2M로 조절하였다.

고상 반응법과 분무 열분해법에 의해 합성된 형광체의 결정 구조는 XRD로 분석하였으며 입자의 모양과 크기분포는 SEM, Particle Size Analyzer로 각각 분석하였고 FT-IR Spectrophotometer과 Wavelength dispersive spectrometer(WDX)로 화학적 상태 및 성분 분석을 하였다. 형광체의 147nm 진공자외선 하에서의 스펙트럼 및 색좌표(color chromaticity) 특성의 분석은 VUV spectrometer를 사용하여 분석하였다. 254nm UV하에서의 광특성 분석은 Spectrofluorophotometer를 이용하였다.

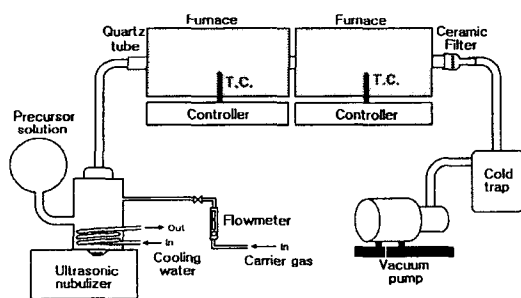


그림 1. 분무 열분해 장치의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of spray pyrolysis system

3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 $(Y_{0.85}Gd_{0.15})_{0.975}BO_3:Eu$ (2.5%) 형광체의 X-선 회절도로 900℃에서 분무한 상태의 분말은 비정질상(그림 2(a))이었으며 고온인 1100℃에서 분무한 분말 역시 비정질상으로 이는 액적의 석영관내에서의 체류시간(residual time)이 2~3초 정도로 짧아 열반응이 충분치 않기 때문이다. 따라서, 분무 후 600~1200℃에서 2시간 추가의 열처리를 행하였다. 600℃에서는 여전히 비정질상이었으나 800℃부

터 $(Y,Gd)BO_3$ 의 결정상이 나타났으며 그 이외의 다른 상은 존재하지 않았다. 이처럼 낮은 온도에서 $(Y,Gd)BO_3$ 의 결정상이 형성된 것은 분무 열분해법이 ~1 μm 의 액적(droplet)내에서의 반응이기 때문이다. 열처리온도가 증가할수록 X-선 회절의 주피크의 반폭이 감소하고 있었는데 이는 열처리 온도증가에 따라 결정성이 증가함을 할 수 있었다. 그림 2(b)는 초음파 분무 후 1100℃에서 2시간 calcination한 시편의 X-선 회절도로 고상 반응법으로 제조한 시편의 X-선 회절도인 그림 2(c)와 동일한 $(Y,Gd)BO_3$ 의 결정상이 형성되고 있음을 보여주고 있다. 고상 반응법으로 제조한 형광체는 1100℃에서 2시간 calcination하였을 때 가장 좋은 휘도를 보였으며 그 이상의 온도에서는 오히려 휘도가 감소하는 경향을 보였다. 반면, 0.1M 900℃에서 분무 열분해한 시편은 calcination온도가 증가할수록 휘도가 증가하였으나 1200℃ 이상에서는 구형 입자간의 응집이 급격하게 일어나서 입자의 조대화 및 구형의 유지가 어려워졌기 때문에 향후의 실험에서는 1100℃에서 2시간 열처리하여 사용하였다.

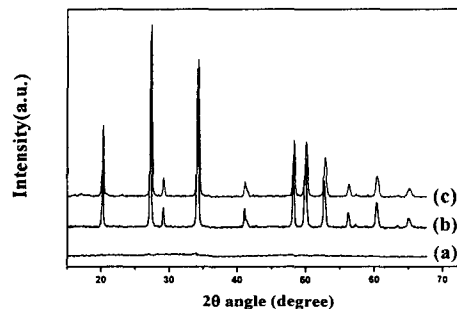


그림 2. X-선 회절도. (a)900℃에서 분무한 상태, (b)1100℃에서 2시간 열처리한 시편, (c) 고상 반응법으로 제조한 형광체.

Fig. 2. XRD patterns of (a) as-sprayed at 900℃, (b)post-heat treatment at 1100℃ for 2hr and (c)solid-state reaction.

3.1. Eu 농도 변화에 따른 휘도변화

그림 3은 고상 반응법과 초음파 분무 열분해법으로 각각 제조한 $(Y_{0.85}Gd_{0.15})_xBO_3:Eu_x$ 형광체의 활성제인 Eu 농도 변화($x=0.025\sim 0.1$)에 따른 147nm에서의 휘도 변화이다. Eu의 농도가 5%일 때 가장 좋은 휘도를 보이며 그 이상의 농도에서는 농도 소광에 의해 휘도가 감소하였으며 합성방법의 차이에

다른 농도 소광점의 변화는 보이지 않았으나 분무 열분해법으로 합성한 형광체(a)가 고상 반응법으로 합성한 것(b)보다 낮은 휘도를 보이고 있었다.

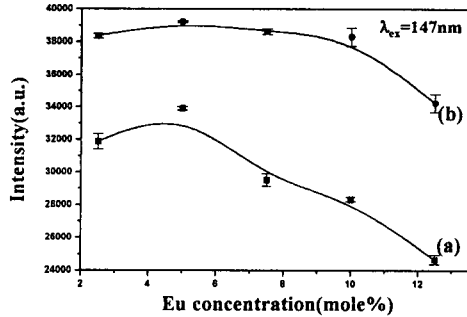


그림 3. Eu^{3+} 농도변화에 따른 휘도변화. (a) 분무 열분해, (b) 고상 반응.

Fig. 3. The change of emission intensity with Eu^{3+} concentration. (a) spray pyrolysis, (b) solid-state reaction.

3.2. Gd 농도변화에 따른 형광체의 광특성 변화

그림 4는 고상 반응법과 초음파 분무 열분해법으로 각각 제조한 $(\text{Y}_{1-y}\text{Gd}_y)_{0.95}\text{BO}_3:\text{Eu}(5\%)$ 형광체의 Gd 치환 농도 변화($y=0.15\sim 0.45$)에 따른 147nm에서의 휘도 변화이다. 두가지 합성법으로 합성한 형광체 모두 Gd의 농도가 증가할수록 휘도가 증가하다가 30%이상에서는 휘도의 감소를 보여주었다. Gd 치환에 따른 147nm에서의 휘도 증가는 Gd에서 Eu으로의 energy transfer에 기인한 것이다. 반면, 30%이상의 치환에서의 휘도감소는 Gd 치환에 따른 VUV영역에서의 energy transfer의 효율이 감소되기 때문이다. 그림 4는 또한 분무 열해법으로 합성한 형광체가 고상 반응법으로 합성한 것보다 전반적으로 낮은 휘도를 보여주고 있다.

그림 5는 파장 593nm에서 측정된 excitation 스펙트럼으로 고상 반응법과 분무 열분해법으로 제조한 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_{0.95}\text{BO}_3:\text{Eu}$, $\text{YBO}_3:\text{Eu}$, $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 여기 스펙트럼이다. 모체의 흡수로 140~170nm에서 피크가 보이며 200~250nm에서의 피크는 charge transfer band이다. 문헌에 보고된 $(\text{Y}_{0.65}\text{Gd}_{0.35})\text{BO}_3:\text{Eu}$, $\text{YBO}_3:\text{Eu}$, $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 147nm에서의 상대 방사 효율(relative radiant efficiency)은 각각 1.2, 1.0, 0.94로³¹ 측정된 excitation 스펙트럼 결과와 일치하였다.

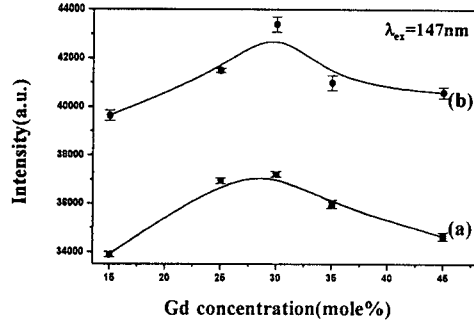


그림 4. Gd^{3+} 농도변화에 따른 휘도변화. (a) 분무 열분해, (b) 고상 반응.

Fig. 4. The change of emission intensity with Gd^{3+} concentration. (a) spray pyrolysis, (b) solid-state reaction.

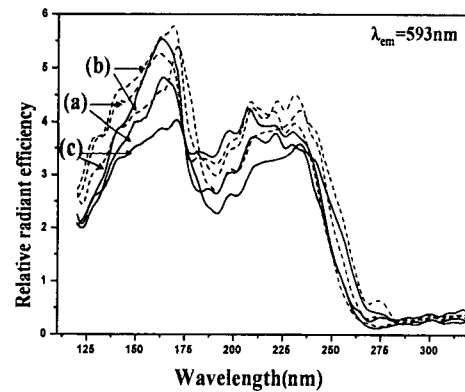


그림 5. 고상 반응법(점선) 및 분무 열분해법(실선)으로 각각 제조한 (a) $\text{YBO}_3:\text{Eu}$, (b) $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_{0.95}\text{BO}_3:\text{Eu}$, (c) $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ 의 여기 스펙트럼

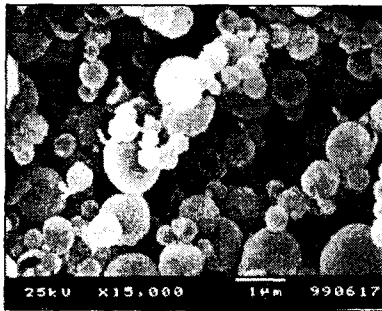
Fig. 5. Excitation spectra of (a) $\text{YBO}_3:\text{Eu}$, (b) $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_{0.95}\text{BO}_3:\text{Eu}$, (c) $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ prepared by solid-state reaction (dot line) and spray pyrolysis (solid line)

3.3. 제조 조건의 변화에 따른 발광 강도의 변화

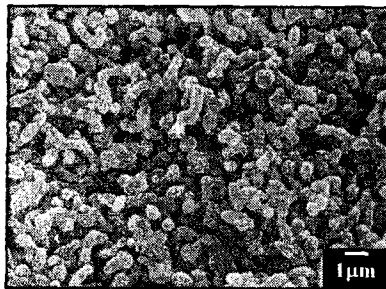
그림 6은 초음파 분무법으로 500°C와 900°C로 분무한 후 900°C에서 2시간 calcination하여 제조한 $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_{0.95}\text{BO}_3:\text{Eu}(5\%)$ 형광체의 SEM 사진이다. 900°C에서 분무 열분해한 형광체는 구형의 입자와 속이 빈 형태 혹은 깨어진 모양의 입자도 관찰되었

다. 그러나, 500°C에서 분무 후 열처리한 형광체의 입도는 900°C에서 분무한 것보다 미세하였다.

그림 7은 제조 조건변화에 따른 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu$ 형광체의 발광 스펙트럼 변화이다. 보는 바와 같이 초음파 분무법으로 500°C에서 분무 후 900°C에서 추가 열처리를 한 시편과 고상 반응법으로 제조한 형광체의 발광 강도가 상용품보다 우수함을 보여주고 있다.



(a)



(b)

그림 6. 분무 후 900°C에서 2시간 추가 열처리한 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu$ 형광체의 SEM 사진. (a) 900°C에서 분무, (b) 500°C에서 분무.

Fig. 6. SEM photos of $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu$ phosphor after post-firing at 900°C for 2hr. (a) sprayed at 900°C, (b) sprayed at 500°C

4. 결론

초음파 분무 열분해법 및 고상 반응법으로 제조한 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 형광체에서 Eu와 Gd의 최적의 양은 각각 5, 30%였다. 900°C에서 분무 열분해한 형광체는 1µm의 크기와 구형의 입자모양을 하고 있었으며

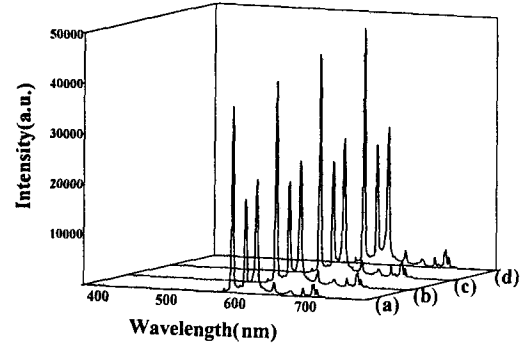


그림 7. $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu$ 형광체의 발광 스펙트럼. (a) 900°C에서 분무 후 1100°C에서 추가 열처리, (b) 상용품(Kasei, KX-504A), (c) 고상 반응법, (d) 500°C에서 분무 후 900°C에서 추가 열처리.

Fig. 7. Emission spectra of $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu$ phosphors. (a) sprayed at 900°C and then post-heat treatment at 1100°C, (b) Kasei, KX-504A, (c) solid-state reaction, (d) sprayed at 500°C followed by post-heat treatment at 900°C

calcination 온도가 증가할수록 휘도가 증가하는 경향을 보였으나 고상 반응법으로 제조한 형광체에 비해 휘도는 감소하였다. 500°C에서 분무 후 열처리한 형광체의 크기는 더욱 미세하였으며 휘도가 상용품보다 우수하였다.

참 고 문 헌

- [1] J. Koike, T. Kojima and R. Toyonaga, J. Electrochem. Soc., 126(6), P1008, 1979.
- [2] S. Jain, D. J. Skamser, and T.T. Kodas, "Aerosol produced by spray pyrolysis", Aerosol Sci Tech. 27, P575, 1997
- [3] S. Shionoya, W.M. Yen, Phosphor Handbook CRC press, P629, 1998