

미분의 구형 형광체 제조에 있어서 용제의 영향

The Effect of Flux on the Preparation of Spherical Fine Phosphor Particles

노현숙 한국과학기술원, 화학공학과
강윤찬 한국과학기술원, 화학공학과
서대종 한국과학기술원, 화학공학과

Hyun-Sook Roh Dept. of Chemical Eng., KAIST
Yun-Chan Kang Dept. of Chemical Eng., KAIST
Dae-Jong Seo Dept. of Chemical Eng., KAIST

Abstract

High brightness (Y_xGd_{1-x})₂O₃:Eu phosphor particles were directly prepared in the spray pyrolysis by adding flux materials such as LiCl and HBO₃. The (Y_xGd_{1-x})₂O₃:Eu particles prepared from solution with flux material had higher PL (photoluminescence) intensities than those prepared from solution without flux. In the spray pyrolysis, the flux acts as promotor of the growth of crystallite and activation of doping material as in the solid state reaction method. Additionally, the flux improved PL intensity of (Y_xGd_{1-x})₂O₃:Eu phosphor particles by densifying the internal structure and eliminating the defect existing inside and surface of (Y_xGd_{1-x})₂O₃:Eu phosphor particles.

1. 서 론

산화물계 형광체의 제조에는 일반적으로 고상법이나 액상법이 많이 이용된다[1-3]. 형광체의 특성은 제조 공정에 크게 영향을 받는데, 고상법에서는 입자의 크기 및 형태 조절이 어려우며, 입자 표면이 손상되거나 불순물이 침투하는 등의 단점을 갖는다. 따라서 고상법에서는 제조온도와 열처리 시간을 단축시키기 위해 반응물간의 혼합과 반응을 촉진시키는 용제의 사용이 필수적이다[4-6].

최근에는 기상법의 일종인 분무열분해법에 의해 형광체 입자를 제조하는 연구가 많이 진행되어져 왔는데, 이는 개선된 특성을 가지는 형광체를 제조할 수 있는 경쟁력 있는 방법중의 하나이다. 분무

열분해법은 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분해, 소결 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 공정으로, 반응물이 액적 내에 나노 사이즈로 분산되어 확산거리가 짧을 뿐만 아니라 하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되므로, 구형의 형태와 작은 입자크기 및 좁은 입도 분포를 가지며 일반적인 제조 공정과는 달리 입자들 간의 응집이 일어나지 않는다는 장점을 가진다[7-9].

본 연구에서는 기존의 고상법 등에서 입자의 결정성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제를 분무열분해법에 도입하여 형광체 입자의 발광특성을 향상시키고자 하였다. 고상법 등에서 형광체 입자의 결정성장 및 발광특성의 향상을 위해 사용되는 용제는, 원료의 소성 시 용해되어 그 표면장력에 의

하여 미립자끼리의 접촉을 도와 합성온도와 열처리 시간을 낮추는 역할을 할 뿐 만 아니라, 입자끼리의 접촉기회를 증가시켜 결정성장을 도우며, 활성제가 모체내부에 잘 분산, 활성화될 수 있도록 한다[4-6]. 고상법에서는 용제로 용점이 낮은 보른계 및 알칼리 금속류의 할라이드계나 카보네이트계 물질들이 널리 이용된다. 분무열분해법에서는 용제가 분무용액에 첨가되어야 하므로 분무용액의 용매인 물에의 용해성이 용제 선택에 있어 중요한 선택 인자가 된다.

본 연구에서는 LiCl, HBO₃ 등의 용점이 낮은 용제를 사용한 분무열분해법에 의해 Y₂O₃:Eu 및 Gd₂O₃:Eu 형광체를 직접 제조하여, 용제의 첨가량에 따른 형광체 입자의 형태, 결정성 및 발광특성의 변화에 대해 조사하였다.

2. 실험

분무용액은 증류수에 Y, Gd 및 Eu의 질산염을 용해시켜 제조하였으며, LiCl, HBO₃, Na₂CO₃ 등 용제의 첨가량을 Y₂O₃:Eu 및 Gd₂O₃:Eu의 중량비로 0%에서 30%까지 변화시켰다. 용액의 총 농도는 0.5 M로 고정시켰고, Eu의 도핑농도는 총 용액 농도의 6 at.%로 하였다. 액적 발생 장치로는 1.7 MHz의 초음파 분무제조기를 이용하였다. 반응기의 온도를 900 °C, 운반기체인 공기의 유속을 2 l/min로 하였을 때, 관형 반응기 내에서 체류시간은 2초였다.

X선 회절기(X-ray diffractometer)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며 Scherrer 방정식에 의해 입자의 결정크기를 추정하였다. 입자의 형태는 주사 전자 현미경(SEM, Scanning electron microscopy)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 PL(Photoluminescence)을 측정하여 용제의 첨가가 형광체의 발광특성에 끼치는 영향을 비교하였다.

3. 결과 및 토론

고상법에서 용제는 미립자끼리의 접촉을 도와 고상 반응물간의 혼합과 접촉을 원활히 함으로써 반응을 촉진하는 것이 주요 역할이나, 분무열분해법에서는 반응물이 액적내에 나노사이즈로 분산되어 있기 때문에 고상법에서와는 다른 역할이 기대된다. 분무열분해법에서는 반응물들이 액적내에서 나노사이즈로 잘 분산되어 입자간의 확산거리가 짧으므로

낮은 제조온도에서도 입자를 직접 제조할 수 있으나, 반응부에서의 체류시간이 수초 이내로 매우 짧아 입자의 결정성장과 형광체 활성제의 활성화를 충분히 일으키기 못하므로 높은 발광특성을 갖는 형광체를 직접 제조하기 위해서는 1300 °C 이상의 고온의 제조 온도가 필요하다. 본 연구에서는 분무열분해법에 의해 1000 °C 이하의 낮은 제조온도에서 고 휘도를 갖는 형광체를 직접 제조하기 위해, 낮은 용점을 가지며 분무용액인 물에 잘 용해되는 LiCl 용제를 도입하였고 보른 용제로 물에 잘 용해되는 HBO₃를 선택하였다.

3-1. LiCl Flux

LiCl 용제가 Gd₂O₃:Eu 입자의 결정성장에 미치는 영향을 알아 보기 위해 입자의 X선 회절 스펙트럼을 조사해보았다. 모든 입자는 분무열분해법에 의해 900 °C에서 직접 제조되었으며 LiCl 용제첨가 여부에 관계없이 모두 순수한 Gd₂O₃ 결정을 얻었음을 확인할 수 있다. LiCl 용제를 첨가한 용액으로부터 얻어진 Gd₂O₃:Eu 입자들은 용제를 첨가하지 않고 제조된 입자에 비해 높은 결정성을 가졌다. LiCl의 함량이 중량비로 10%일 때 가장 높은 결정성을 보였으며 이는 LiCl을 첨가하지 않은 경우보다 결정자 크기가 35% 증가하였다.

형광체 입자의 색 좌표는 Eu 활성제의 활성화정도를 나타내는 기준이 되는 인자로서, 활성화정도가 클수록 순색의 색 좌표에 가까워진다. 분무열분해법에 의해 900°C에서 직접 제조된 Gd₂O₃:Eu 입자는 2초 정도의 짧은 체류 시간으로 인해, 그 활성제가 충분히 활성화되지 않으므로 높은 휘도를 가지지 못한다. 그러나 LiCl 용제의 첨가에 따라, Gd₂O₃:Eu 입자의 색순도가 $x = 0.6392, y = 0.357$ 에서 $x = 0.6469, y = 0.3513$ 로 증가, 진한 적색으로 이동하였다. 이는 LiCl 용제가 형광체 활성제의 활성화를 촉진하여 낮은 온도에서도 충분히 활성화가 일어나도록 작용했음을 보여준다.

Fig. 1은 LiCl 용제의 함량이 중량비로 0, 10%일 때, Gd₂O₃:Eu 입자들의 SEM 사진이다. 모든 입자는 900 °C에서 직접 제조되었다. Fig.1(a)에서 보듯이 용제를 첨가하지 않은 경우에는 입자들이 전체적으로 구형을 이루고는 있지만, 내부가 빈 형태이며 일부는 구형의 형태가 깨어진 것을 볼 수 있다. 반면에 LiCl 용제를 첨가한 경우에는(Fig.4.(b)), 입자의 크기가 용제를 사용하지 않은 경우에 비해서 작은 것으로 보아 입자 내부가 조금 더 치밀한 것을 알 수 있다. 이는 입자 내부에서 용제가 용

용. 입자를 부분 용해시키고 결정성장을 일으켜, 보다 속이 찬 형태의 입자를 형성하기 때문이다.

Fig.2는 LiCl 용제의 첨가에 따른 $Gd_2O_3:Eu$ 입자의 발광 특성을 나타낸 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다. 입자들은 모두 900 °C에서 분무열분해법에 의해 직접 제조되었다. 발광 스펙트럼은 254 nm 파장의 자외선을 여기 에너지원으로 사용하여 측정하였으며 입자들은 용제 첨가 여부에 관계없이 612 nm에서 적색 발광을 나타내었다. LiCl의 함량이 중량비로 20 % 일 때 최대 발광특성을 나타냈으며 이는 용제를 첨가하지 않은 경우의 250 %에 해당한다.

LiCl 용제가 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체입자의 결정성, 석좌표 및 입자의 형태 등에 미치는 영향을 종합해 볼 때, 용제는 입자의 결정을 성장시키고, 도핑물질의 분산과 활성화를 촉진시킬 뿐 만 아니라, 입자 내부 구조를 치밀하게 하는 역할을 함으로써 형광체 입자의 발광특성을 향상시킨다고 결론 지을 수 있다. 그러나 250 % 의 과도한 발광 휘도의 증가는 용제의 이러한 역할 이외에 또 다른 중요한 역할이 존재함을 나타낸다. 다결정으로 이루어진 형광체 입자는 입자 내부 또는 표면에 많은 결점들을 갖는다. 이러한 결점은 형광체의 발광효율을 저하시키는 원인이 된다. 용제는 제조과정 중 입자내부에서 용융하여, 이러한 결점을 제거하는 역할을 한다.

Fig.3은 LiCl 용제의 첨가에 따른 $Y_2O_3:Eu$ 입자의 발광 특성을 나타낸 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다. 입자들은 모두 900 °C에서 분무열분해법에 의해 직접 제조되었다. LiCl의 함량이 중량비로 20 % 일 때 최대 발광특성을 나타냈으며 이는 용제를 첨가하지 않은 경우의 180 %에 해당한다. 이와 같이 $Y_2O_3:Eu$ 보다 $Gd_2O_3:Eu$ 에서 LiCl 용제의 발광 특성 향상 효과가 더 크게 나타난 것은 분무열분해법에 의해서 제조되는 $Gd_2O_3:Eu$ 입자의 형태특성 때문이다. $Gd_2O_3:Eu$ 입자는 $Y_2O_3:Eu$ 에 비해 입자 내부 결함이 많이 존재하므로 용제에 의한 내부 결함 입자 내부가 텅 빈 구조를 가지며 고온의 제조온도에서는 입자의 형태가 쉽게 깨어지는 특성을 가진다. 따라서 $Gd_2O_3:Eu$ 입자의 경우 다른 산화물계 형광체에 비해 용제에 의한 발광특성 향상 효과가 더 크게 나타났다.

3-2 Boron flux

Boron 용제로 물에 용해될 수 있는 HBO_3 를 사용하여 1300°C에서 분무열분해법에 의해 직접 $Gd_2O_3:Eu$ 및 $Y_2O_3:Eu$ 를 제조하였다. Boron 용제를

첨가함에 따라 형광체 입자의 결정성, 색순도, 입자 형태 및 발광특성이 향상되었다. LiCl과 달리 Boron 용제의 경우, Boron의 함량이 $Gd_2O_3:Eu$ 및 $Y_2O_3:Eu$ 의 15 wt.% 이상이 되면 Gd_3BO_6 또는 Y_3BO_6 의 불순물이 형성되므로 첨가량을 10% 이내로 고정하였다. 두 경우 모두 Boron의 함량이 10%일 때 최적의 발광특성을 나타내었으며 용제를 첨가하지 않은 경우에 비해 $Gd_2O_3:Eu$ 는 45%, $Y_2O_3:Eu$ 는 16% 증가하였다.

4. 결론

고상법에서 형광체의 결정 성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제를 분무열분해법에 도입하여 $Gd_2O_3:Eu$ 및 $Y_2O_3:Eu$ 형광체를 직접 제조, 용제가 형광체 입자의 발광 특성, 결정화 및 입자 형태에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 용제로는 용점이 낮고, 분무용액인 수용액에 용해 될 수 있는 LiCl와 Boron(HBO_3)을 사용하였다. LiCl 용제의 첨가에 의해 제조된 $Gd_2O_3:Eu$ 및 $Y_2O_3:Eu$ 의 경우 LiCl의 함유량이 20 % 일 때 최고의 발광특성을 나타내었으며 이는 각각 용제를 첨가하지 않고 제조했을 경우의 250 %, 180% 에 해당했다.

Boron 용제를 사용할 경우에도 같은 효과가 나타났으며 용제의 첨가에 의해 제조된 $Gd_2O_3:Eu$ 및 $Y_2O_3:Eu$ 의 경우 Boron의 함유량이 10 % 일 때 최고의 발광특성을 나타내었으며 이는 각각 용제를 첨가하지 않고 제조했을 경우의 145 %, 160% 에 해당했다

분무열분해법에서의 용제는 고상법에서와 같이 입자의 결정성장 및 활성제를 활성화시키는 것 이외에 입자의 구조를 치밀하게 할 뿐 만 아니라, 형광체의 표면 및 입자 내부에 존재하는 결점을 제거하는 역할을 함으로써 형광체의 발광 휘도를 향상시킨다. 이러한 특성은 여러 가지 실험에 의해 관찰되었는데 입자의 형태가 다공성일수록, 이러한 용제의 효과가 더욱 크게 나타났다.

참고문헌

- [1] R. P. Rao, J. Electrochem. Soc., vol.143[1], p.189, 1996.
- [2] S. Erdei, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agrawal, F. W. Ainger, and W. B. White, Mater. Res. Bull., vol. 30[6], p.745, 1995.

- [3] M. Kottaaisamy, D. Jeyakumar, R. Jagannathan, and M. M. Rao, *Mater. Res. Bull.*, vol. 31[8], p.1013, 1996.
- [4] K. Ohno and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134[8], p.2072, 1987.
- [5] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145[11], p.3898, 1998.
- [6] M. F. Yan, C. D. Juo, and H. C. Ling, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134[2], p.493, 1987.
- [7] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 60[3], p. 379, 1999.
- [8] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, and S. B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146[3], p.1227, 1999.
- [9] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, and S. B. Park, *J. Mater. Res.*, In Print, 1999.

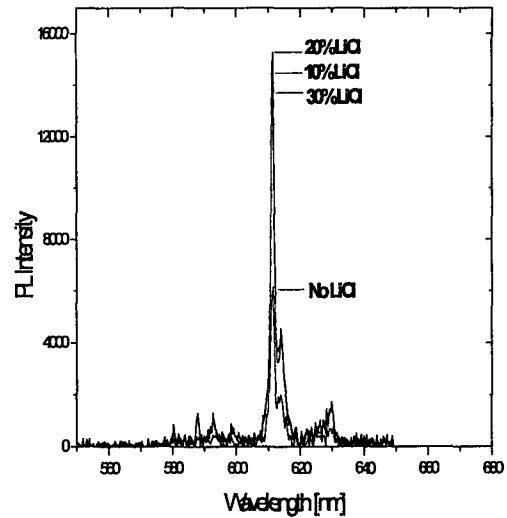
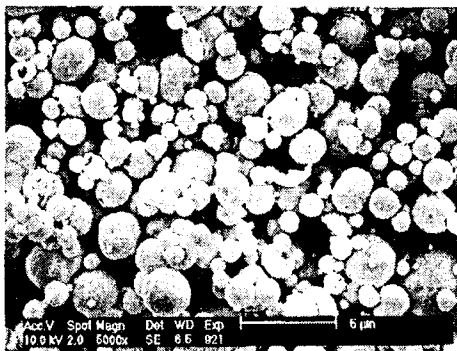
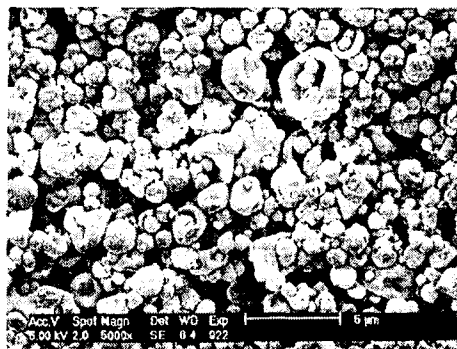


Fig.2. PL spectra of $Gd_2O_3:Eu$ particles prepared at different addition amounts of LiCl flux.



(a) No LiCl



(b) 10% LiCl

Fig.2. SEM photographs of $Gd_2O_3:Eu$ particles prepared at different addition amounts of LiCl flux.

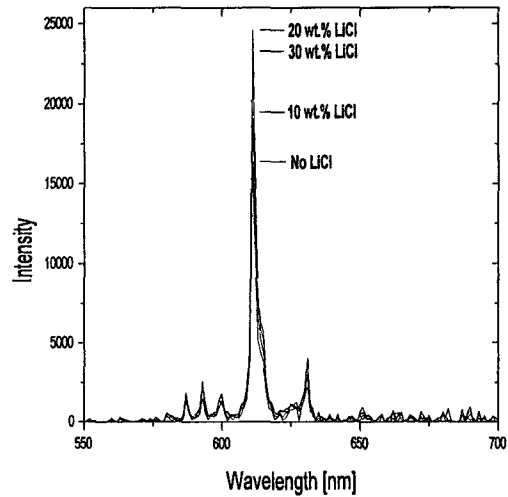


Fig.3. PL spectra of $Y_2O_3:Eu$ particles prepared at different addition amounts of LiCl flux.