

초음파 분무법으로 제조한 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체의 발광특성에 관한 연구

김대수·이임렬
단국대학교 재료공학과

A Study on Photoluminance Properties of (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ Phosphor Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Dae-Su Kim and Rhim-Youl Lee

Department of Materials Science & Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714

(1999년 12월 11일 받음, 2000년 2월 2일 최종수정본 받음)

초 록 초음파 분무법으로 (Y,Gd)BO₃:Eu의 PDP 적색 형광체를 제조하여 147nm VUV 여기에 따른 발광 특성을 분석하였다. 초음파 분무에 사용된 전구체 용액은 Y, Gd, Eu의 아세트산염과 H₃BO₃를 증류수에 용해하여 1.7MHz의 초음파 분무기로 고온의 반응관내로 분무하였다. 분무된 액적은 반응관내에서 통과시 불충분한 반응으로 C-C와 C-H를 함유한 비정질상이었으나, 1100℃에서 추가 열처리 한 시편은 고상반응법으로 제조한 형광체와 동일한 결정구조와 성분을 보였다. 고상반응법으로 제조한 형광체의 분말 크기는 3μm으로 조대하고 불균일한 분포를 보인 반면, 500℃에서 분무한 후 900℃에서 열처리하여 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 모양은 비교적 구형이었으며 평균 입자크기는 0.7μm로 미세하고 균일한 분포를 하고 있었다. 147nm VUV 여기시 초음파 분무로 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 적색 발광강도는 고상반응법으로 제조한 시편이나 상용품인 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체에 비해 그 휘도가 증가되었다.

Abstract The (Y,Gd)BO₃:Eu red phosphors for PDP application were synthesized by ultrasonic spray method and then their photoluminance properties were investigated under 147nm VUV irradiation. The precursor solution of acetates of Y, Gd and Eu and boric acid diluted in water was sprayed using 1.7MHz ultra-sonic sprayer into the reaction tube held at high temperature. The as-sprayed particles were amorphous phase having C-C and C-H bonds due to the insufficient thermal reaction during the pass along the tube. But the sprayed samples followed by heat treatment at 1100℃ had the same crystal structure and chemical composition as those samples made by solid state reaction. It was found that the (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ phosphor particles synthesized by spray at 500℃ and then heat treated at 900℃ had a spherical-like shape and fine particle size of 0.7μm having a narrow size distribution, while the phosphor particles made by solid state reaction was 3μm coarse and non-uniform size distribution. The emitting intensity under 147nm VUV excitation for (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ phosphor prepared by spray method was found to be higher than those phosphor made by solid state reaction and the commercial (Y,Gd)BO₃:Eu product.

Key words : phosphors, spray pyrolysis, sphere, Photoemission spectroscopy

1. 서 론

정보와 영상을 평판으로 표시할 수 있는 평판디스플레이에 대한 수요가 크게 대두되고 있다. 이중 PDP(plasma display panel)는 그 크기를 40인치 이상으로 대형화 할 수 있는 평판디스플레이이다. PDP는 penning gas 방전에 의해 발생하는 147nm의 진공자외선(vacuum ultra violet, VUV)으로 형광체를 여기(excitation)시켜 가시광을 방출하는 발광형 표시소자(emissive display device)로서, 총천연색으로 표시하기 위하여는 적색, 녹색 및 청색의 형광체(phosphor)가 요구되고 있다. 현재 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체는 발광효율 및 색도(color chromaticity) 등의 발광 특성이 우수하여 PDP의 적색 형광체로 사용되고 있으나¹⁾

PDP의 휘도 향상 및 고해상도(high resolution)의 PDP 제조를 위해서는 균일한 입도 분포를 갖는 구형의 미세한 형광체 분말이 요구되고 있다.²⁾ 그러나 기존의 고상반응법(solid state reaction)으로 제조한 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체 분말은 모양이 불규칙하고 크기가 3μm 이상으로 조대하여 상기 조건을 만족시킬 수 없다. 고상반응법으로 제조한 형광체는 통상 milling이나 grinding 등의 분쇄 과정으로 미세화가 가능하나 분쇄 시 결합이나 불순물 등이 유입되어 형광체의 발광 특성을 저하시키고 있으며, 분쇄과정으로 분말을 구형화 하기는 곤란하다. 그 반면 분무열분해법(spray pyrolysis)은 미세한 분말의 제조에 유용한 방법으로 금속 및 세라믹스 등의 물질들을 제조하는 데 많이 사용되고 있으며³⁾ 최근에 동 방법에 의한 구형의 Y₂O₃:Eu 및

YAG:Tb 형광체 제조에 관한 연구가 보고되고 있다.^{2,4)} 또한, 분무열분해법은 분쇄 과정 없이 비응집된 고순도의 분말을 제조할 수 있으며 분무열분해법으로 제조된 분말은 다른 제조법보다 크기나 조성에 있어서 균일한 장점을 보유하고 있다.⁵⁾ 따라서, 본 연구에서는 분무열분해법으로 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺ 형광체를 제조하여 제조 조건에 따른 동형광체의 모양, 입도 크기 및 분포에 관한 특성과 147nm VUV 여기에 따른 발광 특성을 연구하였으며, 또한 고상반응법으로 제조한 형광체의 특성과 상호 비교하고자 하였다.

2. 실험 방법

분무는 1.7MHz의 초음파 분무 (ultrasonic spray) 기를 제작하여 사용하였으며, 분무열분해법에 의한 형광체 제조에 사용된 장치를 그림 1에 보였다. 전구체 용액 (precursor solution)은 항상 일정한 높이를 유지하여 공급하도록 하였으며 전구체 용액의 초음파 분무시 온도상승을 막기 위해 내부에 냉각수 관을 삽입하였다. 초음파에 의해 분무된 액적 (liquid droplet)은 운반가스인 공기와 펌프를 사용해 고온의 반응관내로 유입되도록 하였다. 반응관 내에서 건조 및 열분해 과정을 거쳐 형성된 분말은 ceramic filter로 회수한 후 800~1100℃에서 2시간 동안 추가의 열처리를 하여 형광체를 제조하였다. 초음파 분무에 사용한 전구체 용액은 Y, Gd, Eu의 아세트산염 (acetate salt)과 H₃BO₃를 증류수에 녹여 3시간 이상 교반하여 완전히 용해시켰으며 전구체 용액의 농도는 0.05~0.2M로 조절하였다. 한편 고상반응법에 의한 시편의 제조에는 순도 99.99% 이상의 Y₂O₃, Gd₂O₃, Eu₂O₃, H₃BO₃의 분말 (-325mesh)을 화학식대로 당량하고 균일하게 혼합하여 500℃에서 1시간 유지시킨 후 1100℃에서 2시간 고상 반응시켰다. 이때 고상반응을 촉진하기 위하여 10% 과량의 H₃BO₃를 용제 (flux)로 사용하였으며, 반응 후 형광체에 잔존할 수 있는 여분의 용제를 제거하기 위해 증류수로 세척하고 건조한 후 사용하였다. 제조한 형광체의 결정 구조는 X-선 분석기 (XRD, Shimadzu, DX-X1)로, 입자의 모양과 크기분포는 주사전자 현미경 (SEM, Jeol, JSM-5200)과 입도분석기 (Amerst, Aerosizer-LD)로 각각 분석하였으며, IR spectro-

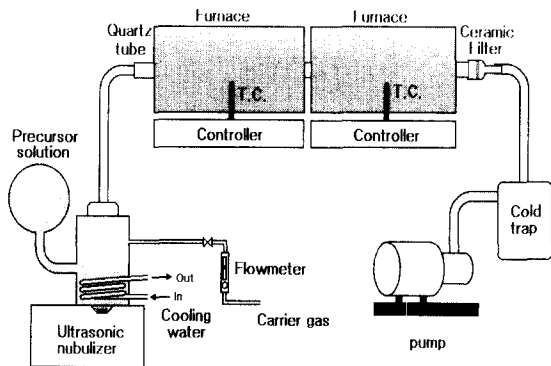


Fig. 1. A schematic diagram of spray pyrolysis system.

photometer (Midac,M-1200)와 WDS (wavelength dispersive spectrometer)로 화학분석을 하였다. 147nm VUV 여기에 따른 형광체의 발광특성은 중수소 (deuterium) 램프를 광원으로 한 VUV spectrometer (Acton Research)를 사용하였으며, 254nm UV 에서의 광특성은 spectrofluoro-photometer (Shimadzu, RF-5301)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 초음파 분무 시편의 구조

그림 2(a)는 초음파분무로 형성된 (Y,Gd)BO₃:Eu 전구체 용액의 액적이 900℃로 유지된 반응관을 통과한 후 포집된 분체 (이하 900℃에서 분무한 시편이라고 언급함)에 대한 IR 스펙트럼이다. 동 스펙트럼의 720cm⁻¹와 1300~1310cm⁻¹에서 보이는 흡수 band는 각각 C-H와 C-C의 신축 및 굽힘 진동에 의한 것으로, 이는 초음파 분무로 형성된 전구체 용액의 액적이 반응관 내부에서의 체류시간이 2~3초 정도로 짧아 충분한 열분해 반응을 거치지 못하고 있기 때문이다. 그러나 900℃에서 분무 후 1100℃에서 추가 열처리한 시편의 IR 스펙트럼 (그림 2(b))에서는 이 흡수 band들이 완전히 살아져 열분해반응이 완전히 일어났음을 알 수 있다. 또한 동 스펙트럼에는 B-O 진동에 의한 850~1100cm⁻¹부근에서⁶⁾ 강한 흡수 band가 보이고 있는 바 이는 1100℃에서 고상반응법으로 제조한 시편의 IR 스펙트럼 (그림 2(c))과 동일하다. 한편 2360cm⁻¹에서 나타나는 미약한 피크는 IR 측정 시 공기 중에 포함된 CO₂에 의한 흡수이다.

그림 3은 (Y,Gd)BO₃:Eu 형광체의 X-선 회절도이다. 900℃에서 분무한 상태의 시편은 그림 3(a)에서 보는 바와 같이 비정질 상태 이었으며 고온인 1100℃에서 분무한 시편 역시 비정질상으로 관찰되고 있었는데, 이는 상기의 IR 스펙트럼 분석에서 언급한 바와 같이 반응관 내부로 유입된 액적의 흐름이 빨라 열분해반응을 거치지 못하고 있기 때문이다. 따라서 분무로 형성된 분체들의 열분해반응을 시키기 위해 800~1200℃에서 2시간 동안 추가의 열처리를

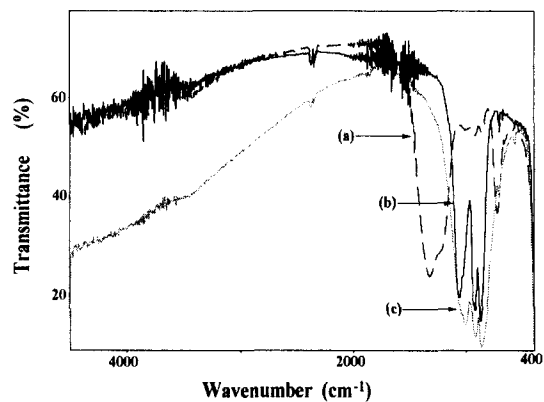


Fig. 2. IR spectra for (Y,Gd)BO₃:Eu samples. (a) as-sprayed at 900℃, (b) heat treated at 1100℃ after spray, and (c) solid-state reacted at 1100℃.

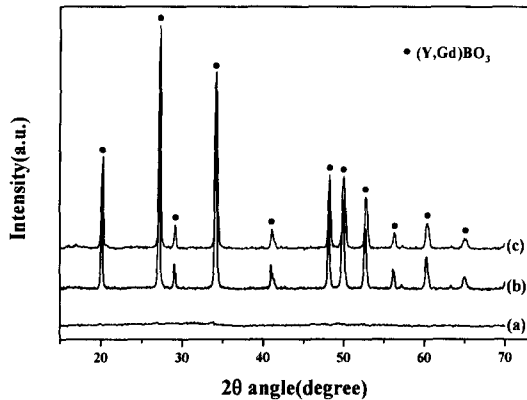


Fig. 3. XRD patterns of $(Y,Gd)BO_3:Eu$. (a) as-sprayed at $900^\circ C$, (b) heat treated at $1100^\circ C$ after spray, and (c) solid-state reacted at $1100^\circ C$.

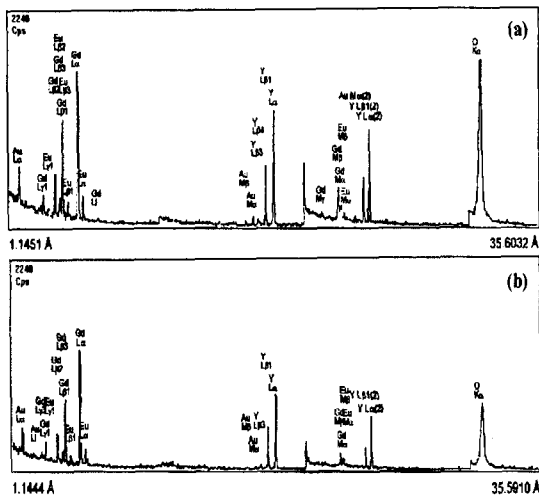


Fig. 4. WDX spectra of $(Y,Gd)BO_3:Eu$ phosphors synthesized by spray pyrolysis (a) and solid-state reaction (b).

수행하였다. $800^\circ C$ 에서 열처리하였을 $(Y,Gd)BO_3$ 의 결정상이 나타났으며 이처럼 낮은 온도에서 $(Y,Gd)BO_3$ 가 형성되는 것은 분무법으로 $\sim 1\mu m$ 크기의 액적이 형성되고 극소단위의 액적내에서 반응이 촉진되기 때문이다. 열처리온도가 증가할수록 $(Y,Gd)BO_3$ 결정상의 주 회절피크의 반폭이 0.285에서 0.239로 감소해 결정성이 증가함을 알 수 있었다. 그림 3(b)는 $900^\circ C$ 에서 분무한 시편을 $1100^\circ C$ 에서 2시간 추가 열처리한 시편의 X-선 회절 패턴으로, $1100^\circ C$ 에서 고상 반응시켜 제조한 시편의 X-선 회절 패턴인 그림 3(c)와 동일한 $(Y,Gd)BO_3$ 의 결정상이 형성되고 있음을 보여주고 있다.

그림 4는 초음파분무 및 고상반응법으로 제조한 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 형광체의 화학분석을 WDX로 한 결과이다. 그림 4(a)는 분무법($900^\circ C$ 에서 분무 후 $1100^\circ C$ 에서 열처리)으로 제조한 형광체의 화학분석으로 형광체의 성분인 Y, Gd, Eu와 O 피크가 보이고 있으며, 붕소(B)는 WDX의 감도 때문에 검출되지 않고 있다. Au 피크가 보이고 있는 것은 Au 코팅 때문이다. 그림 4(b)는 고상반응법

($1100^\circ C$, 2시간)으로 제조한 시편의 WDX 스펙트럼으로 분무법으로 제조한 시편의 스펙트럼인 그림 4(a)와 유사하다. 그러나 (a)에서 산소의 피크가 (b)보다 다소 높게 나타나고 있지만 정확한 정량 분석은 할 수 없었다.

3-2. $(Y_{1-y}Gd_y)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 형광체

0.1M 농도의 전구체 용액을 $900^\circ C$ 에서 분무한 후 $1100^\circ C$ 에서 열처리하여 $(Y_{1-y}Gd_y)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 형광체를 제조하였다. 그림 5는 초음파 분무법으로 제조한 $(Y_{0.85}Gd_{0.15})_{1-x}BO_3:Eu_x^{3+}$ 형광체에서 활성제인 Eu^{3+} 농도변화($x=0.025\sim 0.125$)에 따른 $147nm$ 진공자외선 여기 하에서의 발광 휘도 변화이다. Eu^{3+} 의 농도가 5mole% 일 때 가장 좋은 휘도를 보이고 있으며 그 이상의 농도에서는 농도소광(concentration quenching)에 의해 휘도가 감소하고 있다.⁷⁾

그림 6은 5mole% Eu^{3+} 농도에서 초음파 분무법(0.1M 전구체 농도, $900^\circ C$ 분무 후 $1100^\circ C$ 열처리)으로 제조한 $(Y_{1-y}Gd_y)_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 형광체의 Gd 치환량($y=0.15\sim 0.45$)에 따른 $147nm$ 진공자외선 조사시의 발광 휘도 변화이다. 증감제인 Gd의 양이 증가할수록 휘도는 증가하다가 30mole% 이상의 치환에서는 휘도의 감소를 보이고 있으며, 이는 고상반응법으로 제조한 $(Y_{1-y}Gd_y)_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 형광체의 경우와 동일함을 확인할 수 있었다. Gd 치환에 따른 휘도 증가는 Gd에서 Eu으로의 energy

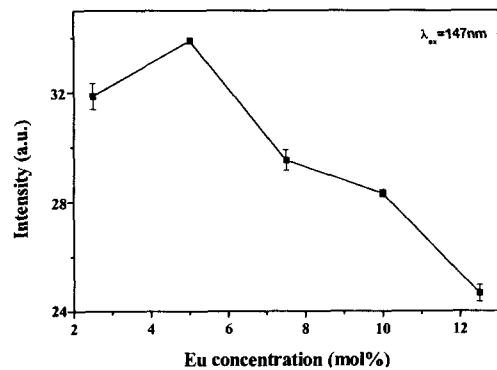


Fig. 5. The change of emitting intensity with Eu^{3+} concentration in $(Y_{0.85}Gd_{0.15})_{1-x}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ phosphor synthesized by spray pyrolysis.

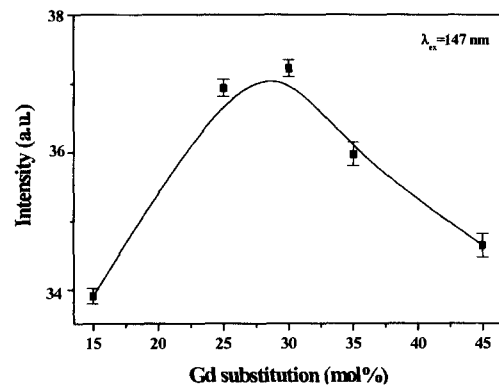


Fig. 6. The change of emitting intensity with Gd in $(Y_{1-y}Gd_y)_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ phosphor prepared by spray pyrolysis.

transfer에 기인한 것으로⁸⁾ 147nm의 진공자외선 조사시 30mole% 이상의 치환량에서 휘도 감소를 보이는 것은 energy transfer에 의한 발광 효율 증가에 한계가 있기 때문이다.

그림 7은 (Y_{1-x}Gd_x)_{0.95}BO₃:Eu_{0.05} 형광체에서 Y를 Gd 원자로 30% 치환한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 X-선 회절 패턴으로 (a)와 (b)는 각각 고상반응법과 초음파 분무법으로 제조한 형광체로 동일한 (Y,Gd)BO₃의 결정상이 보이고 있다. Gd 치환으로 다른 상의 생성은 보이지 않았으며 이는 Y³⁺의 이온반경(0.93Å)과 Gd³⁺의 이온반경(0.94Å)이 유사하여 30mole% 치환한 경우에도 고용체를 형성하고 있음을 알 수 있다.

그림 8은 발광광장을 593nm (즉, ⁵D₀→⁷F₁ 전이)로 고정하여 측정된 자외선 영역에서의 여기스펙트럼이다. 활성제인 Eu의 양을 5mole%로 동일하게 하여 초음파분무법 및 고상반응법으로 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺, YBO₃:Eu_{0.05}³⁺, GdBO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 여기스펙트럼을 각각 (a), (b), (c)에 나타내었으며 분무법으로 제조한 시편은 실선으로 고상반응으로 제조한 시편은 점선으로 각각 표시하였다. 140~170nm에서 보이는 흡수는 모체(host)의 여기 band이며 200~250nm에서의 피크는 Eu-O의 charge transfer band이다.⁹⁾ 문헌에 보고된 (Y_{0.65}Gd_{0.35})

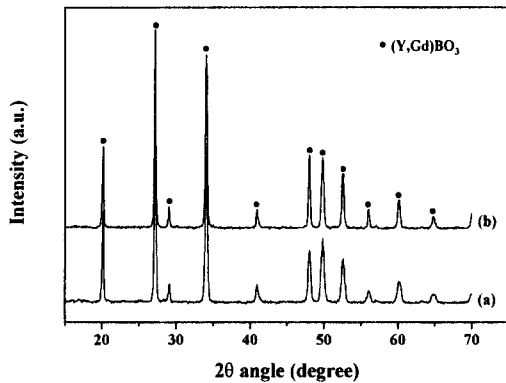


Fig. 7. XRD patterns for (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ phosphors prepared by solid-state reaction (a) and spray pyrolysis (b).

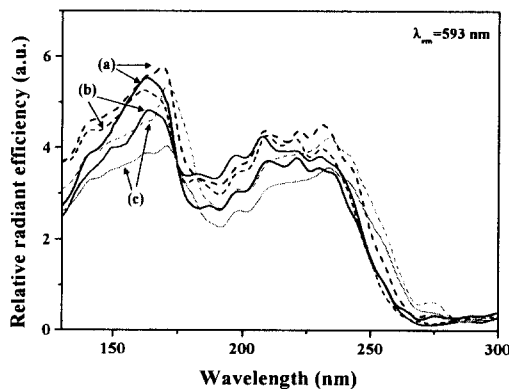


Fig. 8. Excitation spectra for various phosphors prepared by spray pyrolysis (solid line) and solid state reaction (dashed line). (a) (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺, (b) YBO₃:Eu_{0.05}³⁺, (c) GdBO₃:Eu_{0.05}³⁺.

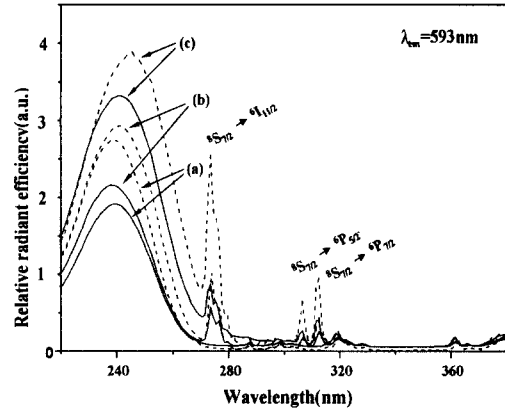


Fig. 9. Excitation spectra for various phosphors prepared by spray pyrolysis (solid line) and solid-state reaction (dashed line). (a) YBO₃:Eu_{0.05}³⁺, (b) (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺, (c) GdBO₃:Eu_{0.05}³⁺.

BO₃:Eu, YBO₃:Eu, GdBO₃:Eu 형광체의 147nm 여기시의 상대 방사 효율 (relative radiant efficiency)은 각각 1.2, 1.0, 0.94로¹¹⁾ 이는 본 실험에서 측정된 여기스펙트럼 결과와 유사하다. 그러나, 중수소 램프를 광원으로 사용한 VUV spectrometer에서는 200nm 이상의 자외선 영역의 강도는 너무 약해 Gd의 energy transfer에 의한 피크는 관찰 할 수 없었다.

이와 같은 단점을 보완하기 위하여 xenon 램프를 광원으로 한 spectrofluoro-photometer를 사용하여 발광광장을 593nm로 고정하여 자외선 영역에서 측정된 결과가 그림 9이다. 그림 9(a), (b), (c)는 각각 YBO₃:Eu_{0.05}³⁺, (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺, GdBO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 여기스펙트럼으로, 분무법으로 제조한 시편은 실선으로 고상반응법으로 제조한 시편은 점선으로 각각 표시하였다. Gd을 함유하고 있는 형광체에서는 Gd의 ⁸S_{7/2}→⁶I_{11/2}, ⁸S_{7/2}→⁶P_{5/2}, ⁸S_{7/2}→⁶P_{7/2} 전이에 의한 피크가 274, 306, 313nm에서 관찰되고 있다. 또한 그림에서 보는바와 같이 250nm 부근에서의 상대 방사 효율은 Gd 치환에 따라 증가하고 있으며 이는 250nm 부근에서 Gd의 ⁸S_{7/2}→⁶D_{7/2}, ⁶D_{5/2}, ⁶D_{3/2} 여기 및 Eu 으로의 energy transfer에 의한 것이다.⁸⁾

그림 10은 900°C에서 분무 후 1100°C 열처리하여 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 SEM 사진이다. 형광체 분말은 구형의 모양을 하고있으나 미세한 hole이 보이고 있으며, 속이 빈 형태나 깨어진 입자도 관찰되고 있는바 이는 분무열분해법의 한 단점이다. 분무열분해에 의한 입자형성기구에 의하면 액적은 표면에서부터 용매 증발이 일어나기 시작하여 표면에서 먼저 용액이 과포화상태에 이르러 용질의 석출 및 열분해가 발생하기 때문에 속이 빈 형태를 할 수 있다.³⁾ 따라서 미처 분해되지 못한 입자 내부의 전구체로 사용한 acetate가 열처리 과정에서 분해하면서 생성된 CO₂ 가스가 표면으로 빠져 나오면서 그림 10과 같은 형광체 분말에 미세한 hole의 발생과 입자가 깨어질 수 있다. 이러한 현상으로 형광체 표면에서 불감층(dead layer)의 생성 및 표면에서의 광산란 증가로 발광강도가 감

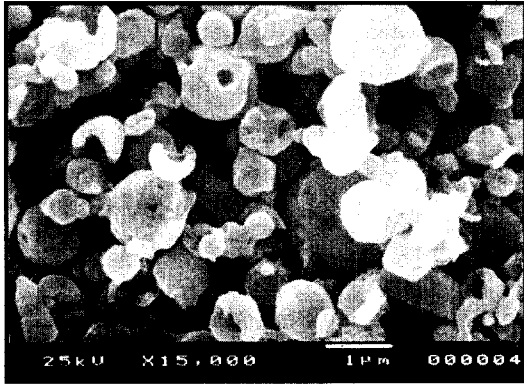


Fig.10. SEM photo for $(Y_{0.7}Gd_{0.3})BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ phosphor prepared by spray pyrolysis (sprayed at $900^\circ C$ and then heat treated at $1100^\circ C$ for 2hr).

소될 것이다. 즉 $900^\circ C$ 에서 분무 제조한 형광체는 입자형상 및 표면특성 때문에 고상반응법으로 제조한 형광체에 비해 낮은 휘도를 보이고 있었는데, 입자 및 표면형상을 제어하는 것이 분무법에 있어서 중요한 요인이다. 따라서, 전구체 용액의 농도 및 분무 온도를 변화하여 이를 해결하고자 하였다.

3-3. 초음파 분무 조건에 따른 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 형광체

그림 11은 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 의 SEM 사진이다. (a), (b), (c)는 각각 전구체 용액의 농도를 0.05M, 0.1M, 0.2M로 하여 $900^\circ C$ 에서 분무한 상태의 시편이며 (d), (e), (f)는 각각 0.05M, 0.1M, 0.2M의 전구체 농도로 $900^\circ C$ 에서 분무 후 $1100^\circ C$ 에서 2시간 추가 열처리한 후의 사진이다. 그림 11(a)~(c)에서 보는 바와 같이 전구체 용액의 농도가 증가할수록 분무 한 입자의 형상변화는

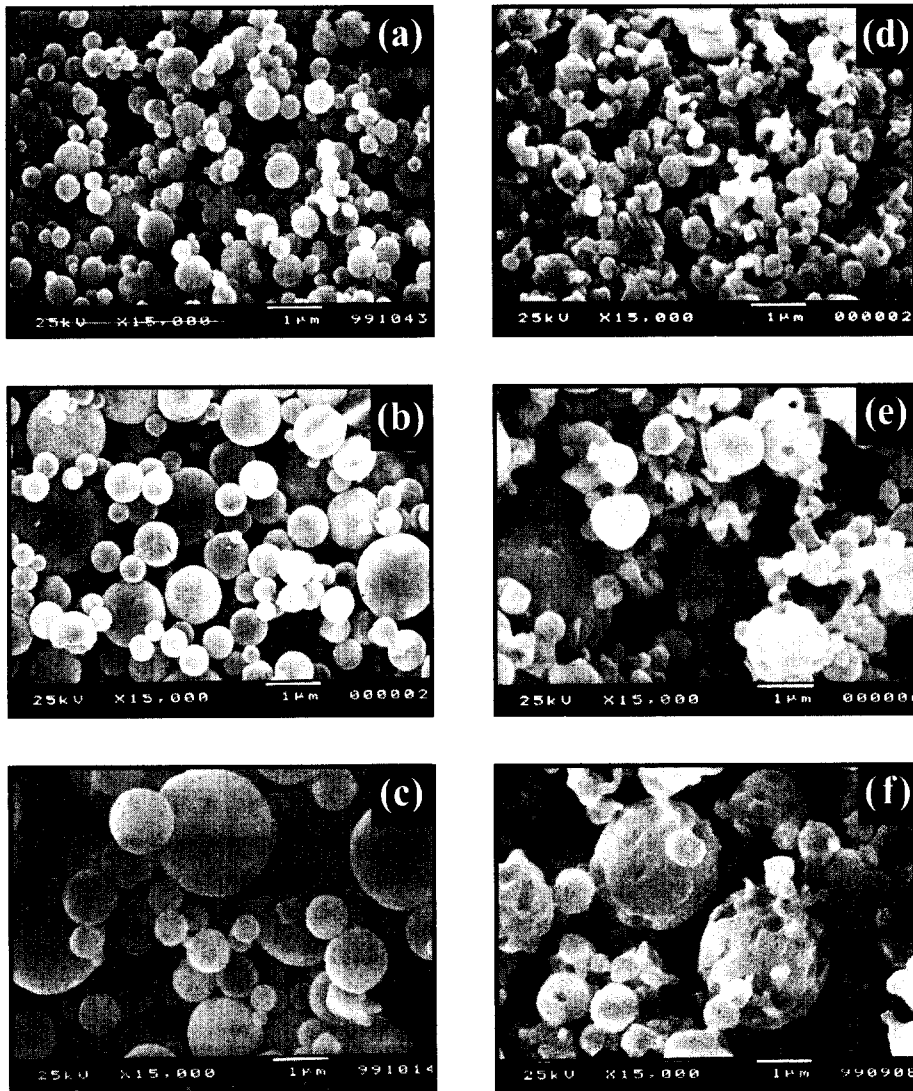


Fig.11. SEM photos of $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ samples. As-sprayed at $900^\circ C$ using 0.05M (a), 0.1M(b), 0.2M(c) precursor concentration and post-heated at $1100^\circ C$ (d, e, f).

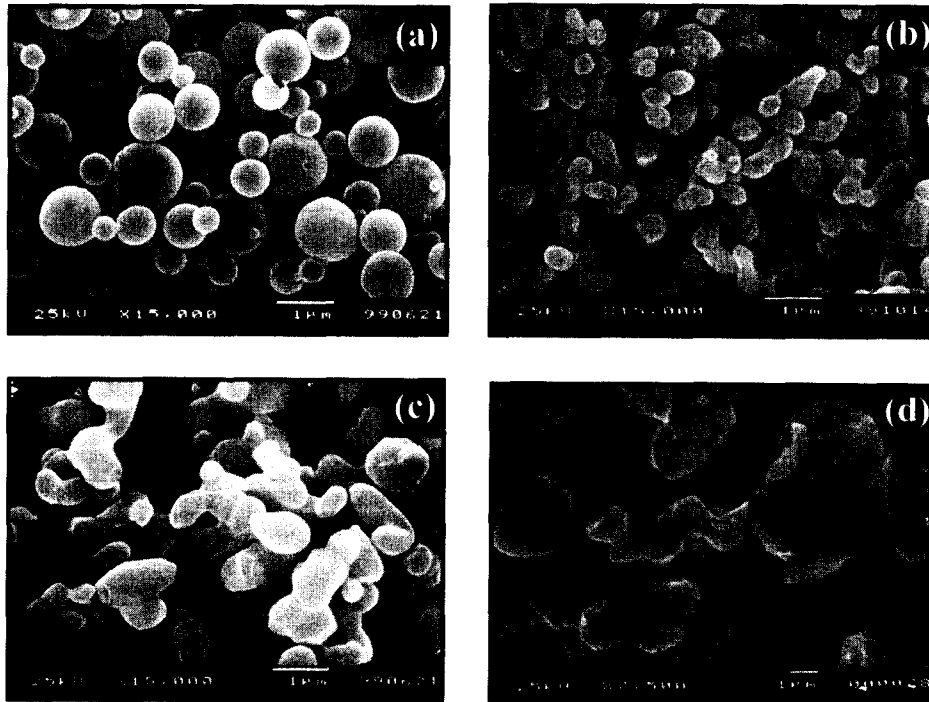


Fig.12. SEM photos for (Y_{0.7}Gd_{0.3})BO₃:Eu_{0.05}³⁺ phosphors. As-sprayed at 500°C (a), heat treated at 900°C (b) and 1100°C (c) after spray, and solid-state reacted at 1100°C (d).

보이지 않고 있으나 그 입자의 크기는 증가하고 있다. 이는 전구체 용액의 농도증가로 분무 입자 크기가 증가된다는 것과 일치하고 있다.¹⁰⁾ (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 입도 분석결과 전구체 용액의 농도가 0.05M, 0.1M, 0.2M로 증가함에 따라 평균 입자 크기는 0.933 μ m, 0.998 μ m, 1.165 μ m로 증가하고 있었으며 이는 SEM 결과와 동일하다. 900°C에서 분무 후 1100°C에서 열처리 한 형광체(그림 11(d) ~ (f))의 크기는 전구체의 농도에 따라 증가하고 있는 바 이는 열처리 전 분무한 초기시편의 입도 크기가 크기 때문이다. 또한 전구체 용액의 농도를 0.05M, 0.1M, 0.2M로 하여 900°C에서 분무한 후 1100°C에서 2시간 열처리한 형광체의 147nm VUV 조사시의 발광강도를 측정한 결과 전구체 용액의 농도가 증가할수록 휘도는 증가하고 있음을 알 수 있었다.

그림 12는 0.1M의 전구체 용액을 500°C에서 분무하여 분체를 제조한 후 900~1100°C에서 2시간 열처리하여 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 SEM 사진이다. 500°C에서 분무한 분말의(그림 12(a)) 모양과 크기는 900°C에서 분무한 시편(그림 11(b))과 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그러나 500°C에서 분무한 후 900°C에서 열처리한 형광체(그림 12(b))는 분무한 상태(as-spray)의 사진인 그림 12(a)에 비하여 더 작은 구형모양의 입자가 형성되고 있음을 보여주고 있다. 이는 분무 후 형성된 1차 입자가 여러 요인에 의하여 열분해 과정시 2차의 더 작은 입자로의 분리가 발생하고 있는 것으로 해석할 수 있다.¹¹⁾ 500°C에서 분무한 후 900°C에서 열처리한 형광체 또한 단상의 (Y,Gd)BO₃의 결정상이 형성됨을 X선 회절 분석을 통하여 확인할 수 있었으며, 열처리 온도가 고온인 1100

°C에서는 이들 입자들의 응집 및 성장으로 입자들이 조대화 되고 있음을 그림 12(c)는 보여주고 있다. 그러나 900°C에서 분무 후 1100°C에서 열처리 한 시편(그림 10 참조)에서 보이는 미세한 hole과 깨어진 입자의 모양과는 다르게, 500°C의 저온에서 분무 한 후 동일온도인 1100°C에서 열처리 한 시편(그림 12(c))은 치밀하고 매끄러운 표면 형상을 하고 있다. 비교를 위하여 고상반응법으로 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 모양을 그림 12(d)에 보였는바 고상반응법으로 제조한 형광체 분말의 크기가 조대한 것을 알 수 있다.

그림 13은 분무법(0.1M 전구체 농도, 500°C 분무후 900°C 열처리)과 고상반응법으로 제조한 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 입도 분석 결과이다. 고상법으로 제조한 형광체 분말은 평균입자 크기가 3 μ m로 조대하며 그 크기 또한 균일하지 않아 넓은 범위의 입도 분포를 하고 있다(그림 13(a)). 그러나 초음파 분무로 제조한 형광체는 1 μ m 이하의 입자 크기가 75%이었으며 평균 입자 크기는 0.7 μ m로 매우 미세하고 또한 균일한 크기 분포를 하고 있음을 알 수 있다(그림 13(b)).

그림 14는 147nm 진공자외선 여기 하에서의 (Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO₃:Eu_{0.05}³⁺ 형광체의 발광스펙트럼으로 동 그림에는 PDP의 적색 형광체로 사용되고 있는 상용품인 (Y,Gd)BO₃:Eu (Kasei, KX-504A)의 스펙트럼도 비교를 위하여 같이 보였다. 그림 14(a)는 900°C에서 분무하여 1100°C에서 열처리한 형광체, (b)는 상용품, (c)는 고상반응법으로 제조한 형광체이며 (d)는 500°C에서 분무하여 900°C에서 열처리한 형광체의 발광 스펙트럼이다. 초음파 분무로 제조한 형광체의 발광스펙트럼은 고상반응으로

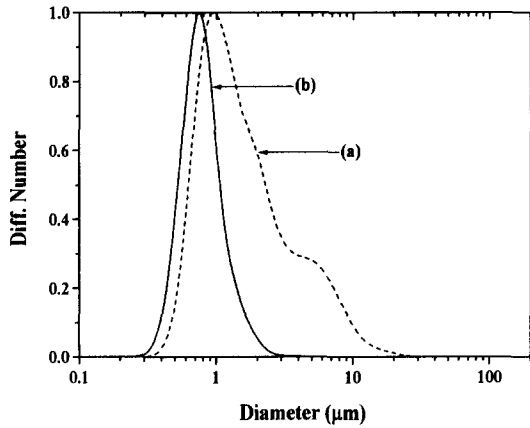


Fig.13. Particle size analysis for $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ phosphors synthesized by (a) solid-state reaction, and (b) spray pyrolysis (500°C spray, 900°C post-heated).

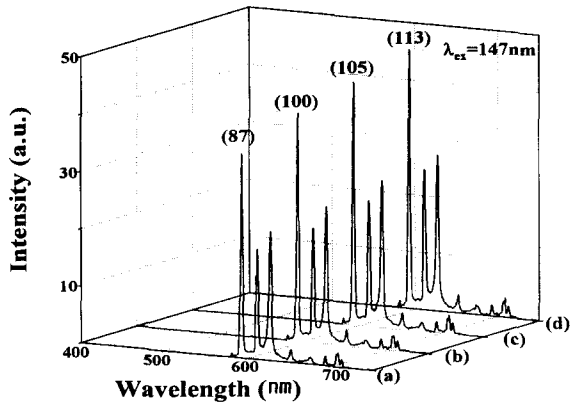


Fig.14. Emission spectra for $(Y_{0.7}Gd_{0.3})BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ phosphors. (a) sprayed at 900°C and then post-heated at 1100°C, (b) commercial product, (c) solid state reaction, (d) sprayed at 500°C and then post-heated at 900°C. The relative emitting intensity was compared in the top of spectra.

제조한 형광체의 발광스펙트럼과 동일하게, 활성제인 Eu^{3+} 이온의 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 전이에¹²⁾ 의하여 593, 612 및 628nm에서 발광을 하는 적색 형광체임을 알 수 있다. 각각 형광체들의 상대적인 발광강도를 상용품을 기준으로 하여 발광스펙트럼 위의 괄호 안에 표시하였다. 보는바와 같이 900°C에서 분무하여 1100°C에서 열처리 한 형광체 (a)는 고상반응법으로 제조한 시편 (c)에 비하여 발광강도가 저하되고 있다. 그러나 500°C에서 분무하여 900°C에서 열처리한 형광체 (d)는 고상반응법으로 제조한 형광체 (c)에 비하여는 5%, 상용품에 비하여는 13% 정도의 발광 휘도가 증가되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 형광체의 발광 강도는 제조 방법에 따라 변하고 있었으나 동 형광체들의 CIE 색좌표 (color coordinate)는 $x=0.65$, $y=0.35$ 로 모두 동일하여 색도에는 영향이 없음을 확인할 수 있었다.

즉, 고상반응법으로 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 형광체를 제조하기 위하여는 1100°C의 고온의 반응온도가 요구되고 있는 반면, 분무법으로는 500°C에서 분무 후 비교적 저온인 900°C에서 열처리하여 형광체를 제조할 수 있음을

알 수 있다. 또한 초음파분무법으로 제조한 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 형광체의 발광특성이 고상반응법으로 제조한 것 보다 향상되었으며, 더욱이 분무법으로 구형의 미세하며 균일한 크기의 형광체 제조가 가능하여 향후 고해상도의 PDP에 응용이 될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

증류수에 Y, Gd, Eu의 아세트산염과 H_3BO_3 를 0.05~0.2M 농도로 용해시킨 전구체 용액을 1.7MHz의 초음파 분무기로 분무 및 열처리하여 $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 형광체를 제조하였으며, 초음파 분무조건에 따른 형광체 분말의 특성과 147nm 진공자외선 여기시의 발광 특성을 분석하여 다음과 같은 사항을 알 수 있었다.

1) 900°C에서 분무한 시편 (as-spray)의 IR 스펙트럼에는 $720cm^{-1}$ 와 $1300 \sim 1310cm^{-1}$ 에서 전구체 액적의 C-H와 C-C에 의한 흡수가 있으며, 비정질상태 이었는바 액적이 반응관 내부를 통과하는 도중 열분해 반응을 거치지 못하고 있었다. 900°C에서 분무 후 800°C 이상의 온도에서 2시간 열처리한 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 시편은 결정화가 진행되어 1100°C에서는 고상반응으로 (1100°C, 2시간) 제조한 시편과 동일한 단상의 결정구조를 보였다.

2) 900°C에서 분무한 후 1100°C에서 열처리 한 $(Y_{1-y}Gd_y)_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}$ 적색형광체의 발광강도는 Gd 치환으로 증가하였으며 $y=0.3$ 의 조성에서 최대치를 보였다. 900°C에서 분무한 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 시편은 전구체 농도가 0.05M, 0.1M, 0.2M로 증가함에 따라 평균 입자크기는 0.933, 0.998, $1.165\mu m$ 로 증가하고 있었다.

3) 500°C에서 분무한 후 900°C에서 열처리하여 제조한 $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_{0.95}BO_3:Eu_{0.05}^{3+}$ 형광체의 모양은 비교적 구형이었으며 평균 입자크기는 $0.7\mu m$ 로 미세하고 균일한 분포를 하고 있었다. 또한 초음파 분무로 제조한 형광체의 발광강도가 고상반응법으로 제조한 시편이나 상용품 형광체에 비해 휘도가 증가되었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 정보통신부의 대학기초 연구지원사업의 지원을 받아 연구되었는바 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Koike, T. Hase and R. Toyonaga, J. Electrochem. Soc., **126**(6), 1008 (1979).
2. C. Xu, B.A. Watkins, R.E. Sievers, X.J. Ping, P. Trowga, C.S. Gibbson and A. Vect, Appl. Phys. Lett., **71**(12) 1643 (1997).
3. A. Gurav, T.T. Kudas, T. Pluym and Y. Xiong, Aerosol Sci. & Tech., **19**, 411 (1993).
4. Y.C. Kang, Y.S. Chung and S.B. Park, J. Am. Ceram. Soc., **82**(8), 2056 (1999).
5. S. Jain, D.J. Skamser and T.T. Kudas, Aerosol Sci. & Tech., **27**, 575 (1997).

6. G. Chadeyron, M. El-Ghozzi, R. Mahion, A. Arbus, and J.C. Cousseins, *J. Solid State Chem.*, **128**, 261 (1997).
7. L. Ozawa, *Cathodoluminance*, VCH Publisher, New York, pp.199 (1989).
8. A.H. Kitai, *Solid State Luminescence*, Chapman & Hall, London, pp.43 (1993).
9. S. Shionoya and W.M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, New York, pp.184 (1998).
10. G.L. Messing, S.C. Zhang and G.V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2707 (1993).
11. S. Zhao, S.C. Zhang, C. Li, B. Zheng, and H. Gu, *J. Materials Synthesis & Processing*, **5**(3), 227 (1997).
12. G. Blasse and B.C. Grabmarie, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 41 (1994).