

졸-겔법으로 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 적색형광체의 특성

김강덕 · 은희태 · 강승구[†] · 김영진 · 이기강

경기대학교 첨단산업공학 신소재공학전공

(2001년 1월 10일 접수, 2001년 3월 22일 승인)

Characteristics of Red $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ Phosphors Prepared by Sol-Gel Method

Kangduk Kim, Heetae Eun, Seunggu Kang[†], Youngjin Kim and Gigang Lee

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon, 440-760, Kyonggi-Do

(Received January 10, 2001, Accepted March 22, 2001)

초 록

적색 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체 막을 졸-겔법으로 제조하고 형광체의 결정상 및 발광특성에 미치는 열처리 조건 및 Pr 첨가량의 영향에 대하여 연구하였다. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ sol로부터 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말은 30~60 nm 크기의 입자들이 0.3~0.5 μm 크기로 응집된 상태를 나타내었으며, 한편 sol을 borosilicate 기판 위에 4000 rpm의 속도로 3회 스핀 코팅하고 열처리하였을 경우 두께 1.2 μm 의 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막이 형성되었다. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말을 여러 온도에서 열처리한 경우, 600°C 이하에서는 비정질이지만, 온도가 증가하면서 perovskite 결정상이 생성되기 시작하여 900°C에서는 우수한 perovskite 결정상이 발달되었다. 반면, 박막의 경우에는 800°C의 열처리 온도에서도 결정성이 우수한 perovskite 상이 관찰되었으며 이러한 온도는 기존의 분말법의 소결온도에 비하여 300~400°C나 낮은 것이다. 0.2 mol% Pr이 첨가되고 900°C로 열처리된 분말시편은 최적의 Photoluminescence (PL) 특성을 나타낸 반면, 박막의 경우에는 800°C에서 열처리된 시편이 최적의 PL 특성을 나타내었다. 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막에 대하여 Cathodoluminescence(CL) 분석을 행한 결과, 6100 Å에서 푸이 좁고 강도가 큰 스펙트럼을 나타냄으로서, 본 실험에서 제조된 박막이 FED(field emission display)등의 적색형광체로 사용될 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

The red $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ phosphor powders and films were fabricated by a sol-gel process and the dependence of crystalline phase change and luminescent properties on the heat treatment condition and amount of Pr added were studied. The $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ powders prepared were size of 30~60 nm which were aggregated to the large size of 0.3~0.5 μm particles. The $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ film deposited on the borosilicate glass substrates by 3 times spin coating at 4000 rpm and heattreating were 1.2 μm thick. The $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ powder heat treated below 600°C was amorphous whereas the crystalline perovskite phase start forming above 600°C. As the heattreatment temperature increases to 900°C, the well-developed crystalline perovskite CaTiO_3 was occurred. In the case of CaTiO_3 film, the crystalline perovskite phase was well grown at 800°C which is much lower as 300~400°C compared to conventional powder process. For the $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ phosphors with 0.2 mol% Pr contents, the maximum photoluminescence (PL) was shown at heat treatment temperature of 900°C for powders, but at 800°C for films. The $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ phosphor film prepared showed a sharp and narrow red cathodoluminescence (CL) emission spectrum at 6000 Å, so the film is proved to be applied as a red phosphor in field emission display (FED).

Key words : $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, Phosphors, Sol-gel process, PL, CL, FED

1. 서 론

최근 출력표시장치(display)는 가볍고, 얇으며 대형화되는 경향이며 낮은 전압에서도 다양한 색(full color)을 충분히 나타낼 수 있어야 하므로 높은 전압을 필요로 하는 CRT 등 기존의 출력표시장치로는 그 한계에 이르렀다.^{1,2)}

기존의 출력표시장치의 단점을 개선한 새로운 표시장치 중의 하나인 전장 방출 표시장치(field emission displays;

FEDs)는 낮은 전압에서도 작동되는 장점이 있어 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁾ 그러나 FEDs는 구동 시, 낮은 전압으로 여기된 전자가 형광체 표면에 쌓임으로서 연속적인 발광형상을 방해하는 단점이 있다. 이러한 문제는 형광체 표면에 In_2O_3 , SnO_2 등의 전도성 물질을 코팅하거나, 전도성 dopant로 첨가하여 해결하기도 한다.³⁾

현재 널리 이용되고 있는 FEDs용 형광체로는 ZnO 를 기반으로 하는 녹색 $\text{ZnO}:\text{Zn}$, 녹색 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$, 청색 (Zn, Mg) $\text{O}:\text{Zn}$ 등이 있으며, 적색 형광체로서 $\text{SnO}_2:\text{Eu}$ 및 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 등이 있다.^{4,6)} 이중에서 perovskite 결정구조를 갖는 Ca

[†]Corresponding author : sgkang@kuic.kyonggi.ac.kr

$\text{TiO}_3:\text{Pr}$ 은 CaTiO_3 가 고유한 전기전도성을 갖으며 약 615 nm 부근에서 4 ms의 소멸시간을 갖는 형광 피이크를 나타내므로 저전압용 적색형광체로서의 응용이 기대되는 재료이다.^{7,8)} 이제까지 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체는 주로 CaO , TiO_2 및 PrCl_3 분말에 flux를 첨가하여 혼합한 후에 1200°C에서 열처리하거나,^{4,5)} CaCO_3 , PrCl_3 분말 및 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 이용한 방법³⁾ 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, TiO_2 , $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하고 용매로서 KOH를 사용하는 부분 용액법 등으로⁷⁻¹⁰⁾ 제조되어 왔다.

이와 같이 지금까지의 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체는 분말법으로 제조되거나, 용액법이라도 완전한 sol-gel법으로 제조된 경우가 드물었으며, 그 제조 형태에도 주로 분말에 제한되어 왔다.

본 연구에서는 출-겔공정을 이용하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체 분말의 제조는 물론 박막 형태로의 제조를 시도하였으며, 제조된 분말과 박막 형태의 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체의 결정화 거동에 미치는 열처리 온도 변화의 영향에 대하여 고찰하였다. 또한 Pr의 첨가량과 열처리 온도변화에 따른 Photoluminescence(PL) 및 Cathodoluminescence(CL) 특성을 분석하였으며, 이를 특성에 대하여 박막 및 분말 형광체를 비교, 분석하였다. 더불어 코팅조건별로 인가전류 및 전압 변화에 따른 회도변화를 분석함으로서 본 재료의 FED 형광체로서의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ precursor solution 제조

출-겔공정으로 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체 분말 및 막을 제조하기 위한 Ca, Ti, Pr의 출발물질로서는 Calcium diethoxide [$\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 日本高純度化學研究所; 99%], Titanium(IV) ethoxide [$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich Co.] 및 Praseodymium(III) acetate hydrate [$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Co.; 99.9%]를 사용하였고, 용매로서는 2-Methoxyethanol($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Aldrich Co. 99.8%)을 사용하였다.

출-겔 공정에 의한 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말 및 막을 제조하기 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

우선 $\text{Ca}(\text{OEt})_2$ 와 $\text{Pr}(\text{OAc})_3$ 를 질소분위기의 밀폐기함에서 침투하여 $\text{Ca}(\text{OEt})_2\text{Pr}(\text{OAc})_3\text{-2MEO}$ 용액을 만들고, 동시에 $\text{Ti}(\text{OEt})_4\text{-2MEO}$ 용액을 만든 후에 두 용액을 각각 상온에서 1시간 동안 교반시킨 다음 $\text{Ti}(\text{OEt})_4\text{-2MEO}$ 용액을 $\text{Ca}(\text{OEt})_2\text{Pr}(\text{OAc})_3\text{-2MEO}$ 용액에 주사기를 이용하여 천천히 첨가하여 $\text{Ca}(\text{OEt})_2\text{Pr}(\text{OAc})_3\text{-Ti}(\text{OEt})_4\text{-2MEO}$ 혼합용액을 제조하였다. 이 혼합용액을 상온에서 1시간 교반하여 1.0 M의 농도를 갖는 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 전구체 용액(precursor solution)을 제조하였다. 이때 $\text{Pr}(\text{OAc})_3$ 첨가량은 0.05 mol%에서 0.5 mol%까지 변화시켰다.

2.2. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말 및 박막 제조

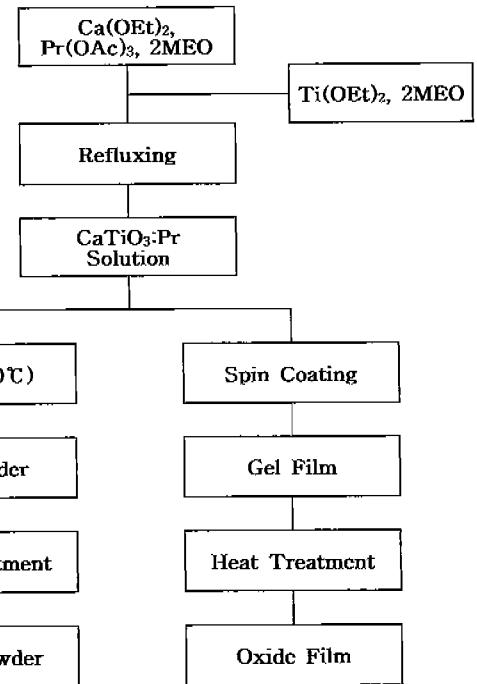


Fig. 1. Flow chart for preparing red $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ luminescent powder and film by sol-gel process.

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 전구체 용액을 borosilicate glass 용기에 넣어 80°C로 유지된 oven에서 gel화 시켜 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말을 얻었으며, 이 분말을 여러 온도에서 열처리하여 특성을 분석하였다.

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막을 제조하기 위한 기판으로서 borosilicate glass(#1707, Corning glass Co.)를 사용하였으며, 기판은 2.0×2.0 cm 크기로 자른 후에 acetone, 증류수, ethanol, 증류수 순서로 초음파 세척하여 오븐에서 건조 후 사용하였다.

코팅은 spin coating 장치(K-359, Koywa Ricken Co.)를 이용하여 공기 중에서 행하였으며 스팬 조건은 회전속도 4000 rpm, 유지시간 30 sec으로 정하였다.

2.3. 특성분석

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말의 열적특성을 조사하기 위하여 공기 분위기로 상온~1200°C까지 10°C/min 속도로 시차열분석 및 열중량분석(STA 409 ED, Netzsch Smultan Co.)을 행하였다.

Pr의 첨가량 및 열처리 온도변화에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말 및 박막의 결정화 거동을 조사하기 위하여 X-선회절분석(PW1840, Philips Co.)을 행하였다. 측정조건은 Ni filter Cu K_α 선, 20 kV, 25 mA, $2\theta=20\sim70^\circ$ 그리고 주사속도=0.08°/sec로 하였다. 또한 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말 및 박막의 미세구조는 주사전자현미경(X-650, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였다.

형광체 분말 및 막의 PL 특성은 SpecraPro-150, (PSI

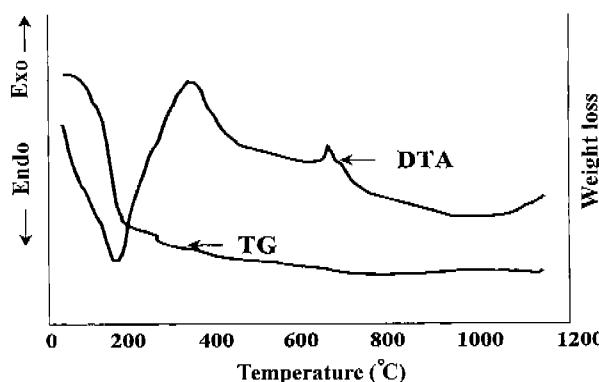


Fig. 2. DT/TGA curves of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel powders by sol-gel process.

Co. Korea)를 이용하여 측정하였으며 이때 PL 여기광으로 방출파장이 315 nm인 수은 lamp를 사용하였다. CL의 스펙트럼과 회도를 측정하기 위하여 에너지원으로 사용된 전자빔은 전압과 전류가 각각 0~5 kV 및 0~10 mA에서 가변될 수 있는 전자총으로 가속되었으며, 측정시 진공도는 1×10^{-7} torr로 유지하였다. CL 회도 및 색좌표 감지기는 CS-100(Minolta Co., Japan)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열처리조건에 따른 perovskite상의 결정화 거동

제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말의 열적 특성을 알아보기 위하여 시차열분석(DTA) 및 열중량분석(TG)을 행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 시차열분석결과, 190°C 부근에서

나타나는 큰 흡열파이크는 gel 분말에 전류하는 알콜 및 수분에 의해 발생한 것으로 판단되며 이것은 동일 온도범위에 걸쳐 나타나는 급격한 무게감소와 잘 일치하고 있다. 353°C 부근에서 나타나는 큰 발열파이크는 유기물(OR기 및 acetate 기)의 분해에 의한 것으로 생각된다. 또한 670°C 부근에 걸쳐 나타나는 발열파이크는 비정질에서 perovskite 결정상으로의 상변태에 의한 것으로 판단된다.

제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말을 결정화시키기 위하여 공기 중에서 열처리를 행하였다. 열처리 온도를 500°C에서 900°C까지 100°C 간격으로 변화시킨 시편에 대한 X선회절 분석 결과를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 시편의 경우에는 결정 피크가 관찰되지 않아 비정질 상태임을 알 수 있다. 600°C 열처리의 경우 33.1°, 47.5°, 59.3°에서 perovskite 결정상이 형성되기 시작하였다. 열처리 온도를 700°C 이상으로 증가시키면 결정상의 피크 강도가 더욱 증가하여 900°C인 경우에는 우수한 결정성을 갖는 perovskite 상이 생성되었다. 이러한 결과는 줄-겔법과 분말법을 함께 사용하여 1200°C에서 perovskite $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말을 제조한 Cho³⁾와 Diallo⁴⁾ 등에 의한 결과보다도 상당히 낮은 온도로서, 본 실험에서 사용한 줄-겔공정이 perovskite 결정상 생성 온도를 낮추는데 매우 효과적인 공정임을 알 수 있다.

한편 Pr 첨가량을 0.05~0.5 mol% 범위로 변화시킨 시편들에 대하여 X선 회절분석을 한 결과, 대부분 전형적인 perovskite CaTiO_3 결정상 피크가 관찰되었으나, Pr의 첨가량이 0.2 mol% 인 시편에서는 23° 부근에서 (200) 결정면이 성장되었다. 이에대한 해석은 추가적인 실험이 필요하다고 생각된다. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ sol 용액을 유리 기판 위에 2회 코팅하여, 이를 800°C/1시간 열처리하여 얹어진 박막 시편

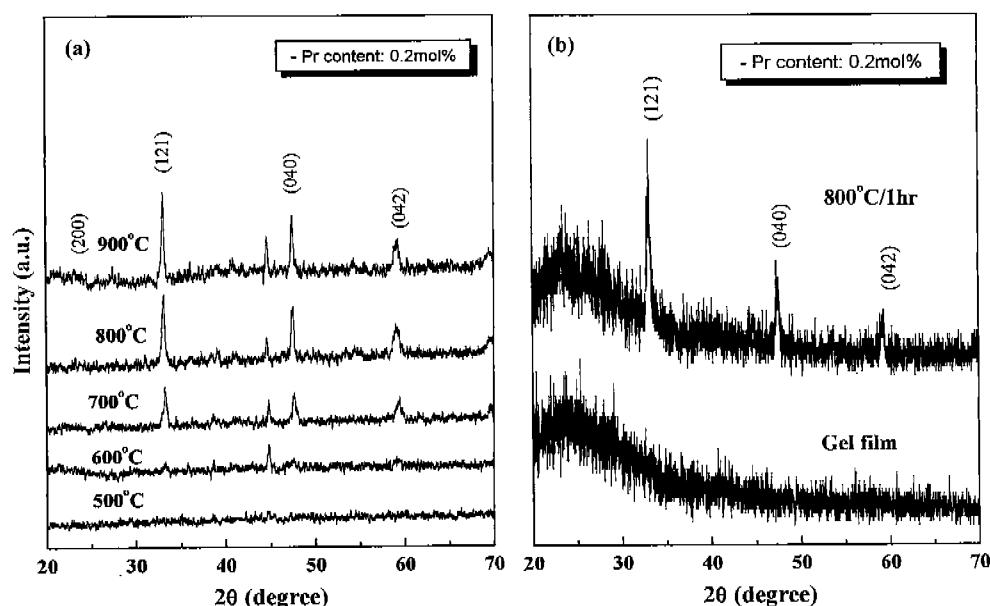


Fig. 3. XRD patterns of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ phosphors; (a) powders sintered at various temperatures, (b) films of gelled and sintered at 800°C/1 hr.

에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 3 (b)에 나타내었다. 열처리하지 않은 gel 막 시편은 결정질 피크가 없는 비정질 상태를 보이지만 $800^{\circ}\text{C}/1\text{시간}$ 열처리한 경우에는 $33.1^{\circ}, 47.5^{\circ}, 59.3^{\circ}$ 에서 각각 (121), (040), (042)면을 갖는 perovskite CaTiO_3 결정상 피크가 관찰됨을 알 수 있다.

3.2. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말 및 막의 미세구조

제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 분말을 900°C 에서 1시간 열처리하여 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 열처리된 분말은 입자의 크기가 약 $30\sim 60\text{ nm}$ 인 불규칙한 형상을 갖는 미립자들이 서로 응집되어 $0.3\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 2차 입자로 성장한 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 5(a)와 (b)는 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 용액을 borosilicate glass 기판 위에 3회 코팅하여 $800^{\circ}\text{C}/1\text{시간}$ 열처리한 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 막의 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 5(a)의 표면 사진에서 코팅된 표면에 작은 기공들이 존재하는데 이는 제조된 막을 열처리하는 동안에 유기물의 분해에 의해 발생한 것으로 생각된다. 이 관찰은 Fig. 2의 시차열분석 결

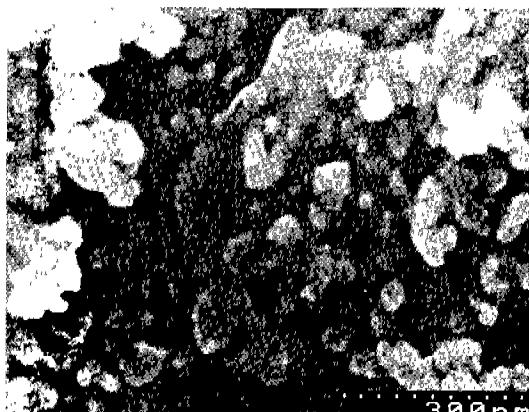


Fig. 4. Scanning electron micrographs of 0.2 mol% Pr-contained $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ powders heated at 900°C for 1 hr.

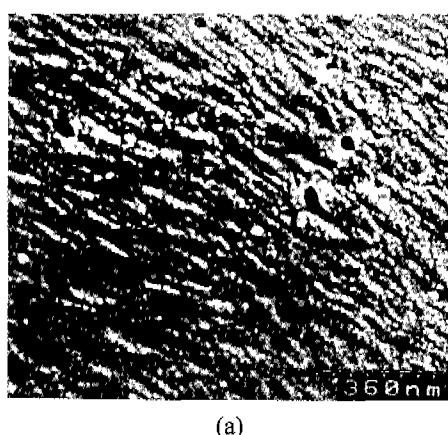


Fig. 5. Scanning electron micrographs of surface (a) and fracture surface (b) of 0.2 mol% Pr contained $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ films heated at 800°C for 1 hr.

과에서 350°C 부근에서 발생한 큰 발열 피크와 관련이 있는 것으로 판단된다. Fig. 5(b)는 제조된 막의 단면으로 borosilicate 기판 위에 약 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 막이 형성되었음을 알 수 있고 막의 내부는 소결에 의해 치밀화가 되었음을 관찰할 수 있다.

3.3. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말 및 막의 형광특성

여러 모체에 첨가된 Pr ion의 형광특성에 대한 연구^{9,11,12)}에 의하면 Pr³⁺ ion은 에너지 준위에 따라 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^4\text{f}_{5\text{d}}$ 준위로 여기된 전자들이 $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{I}_6$ 및 $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{P}_0$ 전이를 통해 비발광 전이를 하며 이후 $^3\text{P}_0$ 준위로부터 연속적인 de-excitation에 의해 녹색 또는 적색발광을 나타나는 것으로 알려져 있다.

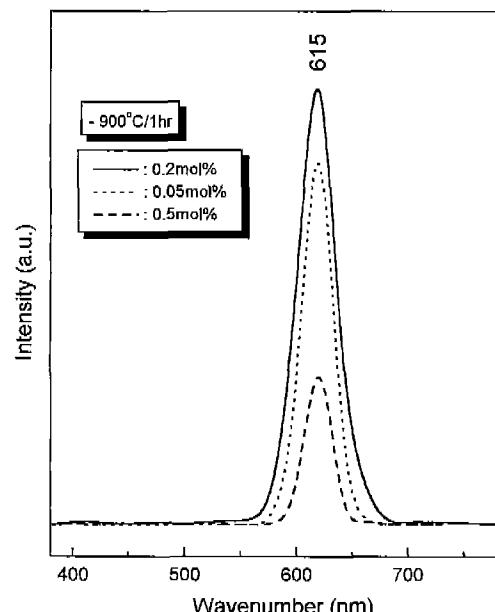


Fig. 6. PL spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ powder with various Pr contents.

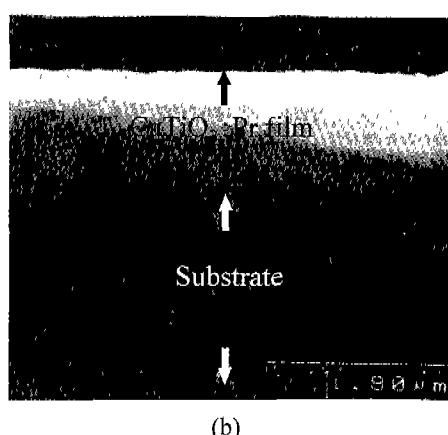


Fig. 6은 CaTiO_3 에 Pr의 첨가량을 0.05~0.5 mol%까지 변화시켜 제조한 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말을 900°C/1시간 열처리한 경우의 Photoluminescence(PL) 측정 결과이다. Pr의 첨가량을 0.05~0.5 mol%까지 변화시킨 경우에 615 nm의 적색 파장 영역에서 발광 피크가 나타나며 Pr의 첨가량이 0.2 mol%인 경우에 최대 발광 피크가 관찰되었다. 본 연구의 경우처럼 모체가 고유 전기전도성을 갖는 CaTiO_3 에 Pr이 첨가된 형광체에 대하여 Diallo, Blasse^{4,11)} 등은 CaTiO_3 의 전도대(CB) 또는 Pr^{3+} 의 ${}^4\text{f}_{5d}$ 준위로의 전자 여기가 발생하고 이에 수반하여 비중심적 양이온자리(non-centrosymmetric cation site)의 생성으로 강한 형광 강도를 나타낸다고 하였다. 그러나 Pr의 첨가량이 0.5 mol%로 증가하면 PL 스펙트럼의 강도가 오히려 감소함을 볼 수 있다. 이는 Diallo⁴⁾ 등에 따르면 CaTiO_3 에 Pr이 첨가되면 Ca자리를 Pr이 치환하면서 $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{A}_x\text{TiO}_3$ (A : monovalent charge compensator)의 구조를 형성하고, Pr 첨가량이 과량일 경우는 빠른 빌광 소멸(quenching)이 발생하여 형광 스펙트럼의 감소가 일어난다고 하였다. Diallo는 이러한 빌광 소멸이 trap으로 작용하는 검출되지 않은 어떤 결함이나 또는 강한 cross-relaxation 효과에 기인한다고 설명하였다. 또한 Lorenzo⁹⁾ 등도 LiNbO_3 에 Pr 첨가에 대한 연구에서 Li자리에 Pr이 치환되면 발광 현상에 발생하는데, Pr이 과량 첨가되면 두 개의 Pr ion들 사이에 공명 cross-relaxation이 일어나 빌광특성 저하한다고 하였다. 이러한 결과들로부터 본 연구에서 Pr 농도가 0.2 mol% 이상이나 이하에서 형광 스펙트럼의 강도가 감소하는 현상은 이러한 Pr ion의 에너지 준위 변화에 의한 것으로 생각되며 따라서 최적의 적색 형광체를 얻기 위한 Pr 첨가량은 0.2 mol%로 판단된다.

0.2 mol%의 Pr이 첨가된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말의 열처리 온도 변화에 따른 PL 측정 결과, 700~900°C 범위 내에서는 모든 시편이 600~630 nm의 파장 영역에서 적색 발광 스펙트럼을 나타내었다. 700°C와 800°C로 열처리한 경우에 시편의 PL 강도가 비슷하지만 열처리온도를 900°C로 증가시킨 경우에는 618 nm에서 최대 PL 스펙트럼을 나타낸다. 이처럼 900°C 열처리 시료에서 최대 발광 스펙트럼을 나타내는 것은 열처리 온도 증가에 따라 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 결정이 잘 발달되었기 때문으로 생각되며 이는 Fig. 3(a)의 X-선희열 분석 결과와도 잘 일치한다. 또한 이러한 결과는 기존의 분말법^{2,3)} 보다도 300°C나 낮은 것으로 본 실험에서 이용된 줄-겔 공정이 기존의 방법들보다 우수함을 알 수 있다.

Pr의 첨가량을 0.1~0.5 mol%까지 변화시켜 borosilicate 기판 위에 제조한 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 막에 대한 PL 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 박막의 PL 스펙트럼은 610 nm에서 날카로운 피크를 나타내며, 최고의 PL 강도를 나타내는 최적의 Pr 첨가량은 0.2 mol%였다. 이 경향은 분말 시편의 경우(Fig. 6)와 같음을 알 수 있다.

Fig. 8에 가장 우수한 PL 스펙트럼을 나타내는 조건에서

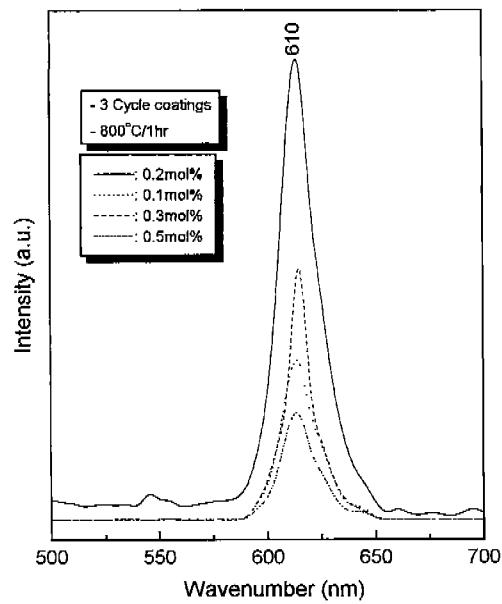


Fig. 7. PL spectra of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ films.

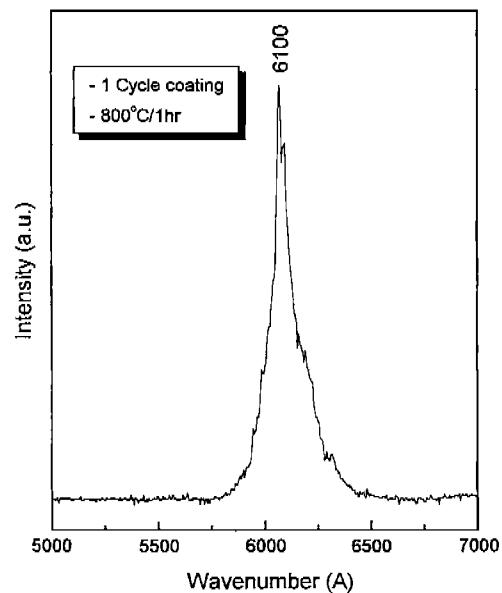


Fig. 8. CL spectrum of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ film coated on borosilicate glass.

제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 막의 CL 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보면 약 6100 Å 부근에서 전형적인 적색의 빌광 스펙트럼이 나타남을 알 수 있다. 측정전류 1 mA에서 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 막의 인가전압 변화에 따른 휘도 변화 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 코팅횟수가 1회 와 2회인 두 개의 시편에 대하여 측정하였더니, 인가전압 1000 V까지 두 시편 모두 비슷한 휘도값 증가를 보였다. 그러나 그 이상의 인가전압에서는 2회 코팅막의 휘도값이 1회 코팅막에 비하여 급속하게 증가하여 2000 V에서는 16.9 cd/m^2 으로 1회 코팅막의 12.9

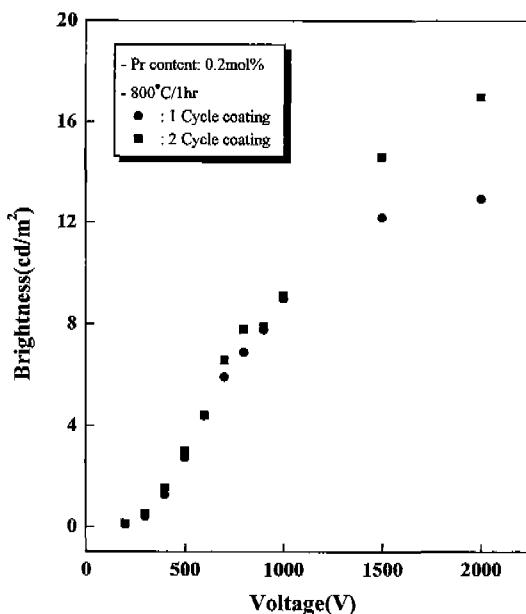


Fig. 9. Brightness of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ film with various applied voltages at 1 mA.

cd/m^2 에 비하여 1.3배 깊을 갖는 것을 알 수 있다. 코팅횟수에 따른 휘도 증가 결과로부터 CL 측정시 전자여기 반응깊이에 막의 최적 두께가 존재함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 및 $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Pr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 을 쿨발불질로, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 를 용매로 하여 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막을 borosilicate glass 기판위에 콜-겔공정으로 합성하였다.

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ gel 박막은 800°C 로 열처리시 perovskite 결정상이 잘 발달하였으며, 이는 gel 분말의 perovskite 결정상 발달에 필요한 온도인 900°C 보다 낮은 온도이며, 분말법으로 제조시 필요한 소결온도, 1200°C 보다 400°C 나 낮은 온도였다.

3회 코팅으로 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막의 두께는 약 $1.2 \mu\text{m}$ 이었다. gel 분말의 열처리에 의해 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말은 평균입자가 $30 \sim 60 \text{ nm}$ 이었으며, 이들이 응집되어 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 크기의 불규칙한 2차 입자를 형성하였다.

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 분말은, Pr 의 첨가량이 $0 \sim 0.5 \text{ mol\%}$ 범위내에서, 0.2 mol\% 의 Pr 이 첨가되고 900°C 로 열처리한 시편의 경우에 최대 PL 특성을 나타내었다. 반면에 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막의 최대 PL 특성이 나타나는 열처리 800°C 였다. 또한

$\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막의 음극선발광특성(CL)도 PL과 비슷하여 0.2 mol\% Pr 첨가된 CaTiO_3 박막은 우수한 단일 적색피이크(6100 \AA)를 나타내었다. 이결과는 본 실험에서 콜-겔로 합성된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 박막이 FED 등의 형광체로 이용될 수 있음을 보여준다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국학술진흥재단 과학기술 기초종점연구(과제번호 : 1998-016-E00095) 결과이며, 재단의 지원에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. 유재수, 이종덕, “FED용 형광체의 개발동향,” 전자공학회지, **22**(3), 338 (1996).
2. 성부용, 정하균, 박희동, 김대수, “고발광 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체의 제조 및 특성,” 한국세라믹학회지, **37**(8), 774-80 (2000).
3. S. H. Cho, J. S. Yoo and J. D. Lee, “Synthesis and Low-Voltage Characteristics of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ Luminescent Powders,” *J. Electrochem. Soc.*, **143**(10), L231 (1996).
4. P. T. Diallo, P. Boutinaud, R. Mahiou and J. C. Cousseins, “Red Luminescence in Pr^{3+} -Doped Calcium Titanates,” *Phys. Stat. Sol.(a)*, **160**, 255 (1997).
5. S. S. Chadha, D. W. Smith, A. Vecht and C. S. Gibbons, “New and Improved Phosphors for Low-Voltage Applications,” SID 94 DIGEST, 51 (1994).
6. A. Vecht, D. W. Smith, S. S. Chadha, C. S. Gibbons, J. Koh and D. Morton, “New Electron Excited Light Emitting Materials,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**(2), 781 (1994).
7. 김상문, 구자인, 김태옥, “Sol-Gel 법으로 합성한 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 적색 형광체의 제조와 그 특성,” 요업학회지, **36**(11), 1274-79 (1999).
8. 박용규, 한정인, 곽인기, 이인규, 김대현, “ CaO 와 TiO_2 분말로 합성된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 형광체의 발광구조 해석과 음극선 발광특성,” 전기전자재료학 회논문지, **11**(8), 646 (1998).
9. A. Lorenzo, L. E. Bausa and J. G. Sole, “Optical Spectroscopy of Pr^{3+} Ions in LiNbO_3 ,” *Phys. Rev. B*, **51**(23), 16643 (1995).
10. J.-H. Lee, S.-M. Kim, S.-H. Gee, J.-L. Goo and T.-O. Kim, “Characteristics of Red Emitting $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ Phosphor by Hydrothermal Synthesis for FEDs,” IDW'98, 633 (1998).
11. G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Pub., 1994.
12. A. M. Srivastava, D. A. Doughty and W.W. Beers, “Photon Cascade Luminescence of Pr^{3+} in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$,” *J. Electrochem. Soc.*, **143**(12), 4113-16 (1996).