

## FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O를 이용하여 서로 다른 방법으로 만들어진 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 표면처리한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 적색 형광체의 발광 특성

김봉철<sup>†</sup> · 이춘엽\* · 송윤호 · 서경수 · 이진호 · 이남양\*\* · 김동국\*\*\* · 박이순\*\*\*\* · 이병교\*\*\*\*\*

전자통신연구원 FED 소자팀

\*오리온전기 PDP 연구팀

\*\*LG. Philips LCD LCD연구소

\*\*\*경북대학교 화학과

\*\*\*\*경북대학교 고분자공학과

\*\*\*\*\*경북대학교 무기재료공학과

(2001년 8월 30일 접수; 2001년 11월 21일 승인)

## Luminescence Characteristics of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Phosphor Treated with α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Two Different Methods Using FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O

Bong-Chul Kim<sup>†</sup>, Chun-Yeob Lee\*, Yoon-Ho Song, Kyung-Soo Suh, Jin Ho Lee, Nam-Yang Lee\*\*,  
Dong-Kuk Kim\*\*\*, Lee-Soon Park\*\*\*\* and Byung-Kyo Lee\*\*\*\*\*

Micro-Electronics Technology Lab., Korea Electronics and Telecommunications Research Institute, Daejeon 305-350, Korea

\*PDP R&D Team., Orion Electric Co., Ltd., Kumi 730-030, Korea

\*\*R&D Center, LG. Philips LCD Co., Ltd., Anyang 431-080, Korea

\*\*\*Department of Chemistry, College of Natural Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*\*\*Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*\*\*\*Department of Inorganic Materials Science & Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received August 30, 2001; Accepted November 21, 2001)

### 초 록

여기에너지에 따라서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 활성제의 농도 변화 및 적색안료인 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립자를 형광체 표면에 코팅함에 있어 표면처리 방법 변화에 따른 발광 특성의 변화를 연구하였다. 형광체 표면처리방법은 FeSO<sub>4</sub>를 이용하여 에멀전 드라이 방식으로 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립자를 만들어 형광체 표면에 흡착시킨 흡착법과 FeSO<sub>4</sub>에탄올을 이용하여 액상에서 생성된 침전물을 형광체 표면에 침전시킨 침전법을 사용하였다. 고상법으로 합성된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 경우 여기에너지에 따라서 최고 휘도를 나타내는 활성제의 첨가량이 다르게 나타났으며, 활성제의 함량이 진공자외선(147 nm)과 저 전압 영역(400 V)에서는 0.02 mol이고 5 kV에서는 0.03 mol이었다. 색순도 향상을 위한 안료가 표면 처리되면 형광체의 발광 휘도가 감소한다. 표면처리는 여기에너지에 따라서 다른 방법을 사용해야한다. 진공자외선과 저 전압 영역에서는 불균일 한 막을 형성하는 흡착법으로 표면처리를 해야하고, 고 전압영역에서는 침전법으로 표면 처리하는 것이 유리하다.

### ABSTRACT

The tendency of the maximum brightness of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor with various activator concentration, by different surface treatment methods as well as different exciting energies were investigated. The surface treatment methods were the adsorption method used α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder prepared emulsion-drying process and the precipitation method used FeSO<sub>4</sub>/ethanol. Eu concentration of maximum brightness of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor prepared by solid-solid state was changed with various exciting energies. The concentrations were 0.02 mol at VUV(147 nm) as well as 400 V and 0.03 mol at 5 kV. The phosphor treated both by adsorption method and precipitation method showed decreasing luminescent intensity with increasing amount of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the methods are chosen by exciting energy. Adsorption method was effective in a low voltage and VUV(147 nm) region, and precipitation method was effective in the high voltage region.

**Key words :** Pigment, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Phosphor, Contrast, Color purity

<sup>†</sup>Corresponding author : kimbong@etri.rc.kr

## 1. 서 론

산업사회의 발달과 더불어 디스플레이의 응용 분야가 다양화되고 있으며, 응용분야별로 적당한 특성을 가지는 디스플레이가 요구되고 있다. 이러한 디스플레이에 있어서 자연의 현상과 자연의 색상을 인간의 눈에 가장 현실성 있게 전달 할 수 있는 역할을 하는 것은 발광체인 형광체이다. 디스플레이에 사용되고 있는 형광체에 있어서 가장 중요한 특성은 휘도, 색순도 및 잔광시간이다. 휘도와 잔광시간은 형광체에 사용되는 모체와 부활제의 특성에 의해서 결정되는 요소라 할 수 있다. 그러나 색순도의 경우는 형광체의 표면에 적당한 안료를 표면처리 함으로서 그 특성을 개선시킬 수 있다. 형광체 위에 표면 처리된 안료는 형광체에서 발생하는 불필요한 부 피크를 억제시킬 뿐만 아니라 주변 환경의 빛도 억제시킴으로서 콘트라스트와 색순도를 향상시키는 역할을 한다.<sup>1-3)</sup>

형광체의 표면처리는 일반적으로 청색과 적색 형광체에 처리한다. 고온 소성공정을 가지는 디스플레이에 사용되는 안료는 제조 과정에서 고온의 소성공정에서 안정한 안료가 사용되어야 하며, 청색 안료로는  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 이고, 적색 안료로는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 사용되고 있으며, 안료 코팅방법은 일반적으로 흡착법을 사용한다. 브라운관과 같은 디스플레이에 사용된 형광체는 형광체 재생공정을 거치게 되며, 이 과정에서 표면 처리된 안료가 떨어지므로 재 처리해야하는 불편함이 있으므로 방법의 개선이 요구된다.<sup>1,4)</sup>

형광체는 여기 에너지에 따라서 형광체로 침투되는 에너지의 침투깊이가 서로 다른 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 산화물계 형광체중 가장 낮은 여기에너지에 의해서 발광되는 형광체로는  $\text{ZnO:Zn}$  녹색 형광체가 상용화되어 있다.<sup>6,7)</sup> 고상법에 있어서 형광체 입자에 분포되어 있는 활성제는 활성제의 투입량에 따라서 표면으로 부터 서로 다른 거리에 최적의 조성을 가지고 있을 것이며, 여기에너지가 작을수록 형광체의 표면의 상태에 의존성이 강하고 색순도 향상을 위한 형광체 표면처리 방법도 다양하게 선택되어야 할 것으로 예상되었다. 본 연구에서는 이를 규명하기 위하여 형광체에 여기되는 여기에너지별 최적의 활성제 투입량을 비교 분석하고 형광체 표면처리 방법을 다르게 하여 여기에너지에 따른 형광체의 특성을 비교하였다. 사용된 형광체는 고상법으로 합성된 적색 형광체인  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  형광체이며, 색순도 향상을 위해서 사용된 안료는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  안료이다. 표면 처리하는 방법은  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  미분체를 사용하여 코팅하는 흡착 방식과  $\text{FeSO}_4$  에탄올을 사용하는 침전방식을 사용하였다.<sup>4,7)</sup> 흡착방식에 사용된  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 에멀전-드라이 방식을 사용하여 합성하였다.<sup>8,9)</sup>

## 2. 실험방법

적색 형광체인  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  형광체의 표면처리와 여기에너지

에 따른 발광 특성의 변화를 연구하기 위하여, 먼저 형광체를 합성하여 활성제의 투입량과 발광특성을 연구하고, 합성된 적색형광체에 적색안료를 표면 처리하여 그 특성을 연구하였다. 형광체의 합성은 일반적인 고상법을 이용하여 그 특성을 평가하였고, 형광체 표면의 적색안료 표면처리하는 두 가지 방법으로 진행하였다. 하나는 분체를 이용한 표면 흡착 방식이고,<sup>1)</sup> 다른 하나는 액상의  $\text{Fe}^{3+}$  수용액을 이용한 침전법이다.<sup>4)</sup>

형광체의 합성을 위하여 출발 물질로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.999%, Aldrich Chemical Co.),  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (99.999%, Aldrich Chemical Co.)와 용제로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (석산화학제)를 사용하였다. 먼저  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ (2~10 mol%)와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0~50 wt%)를 정확하게 무게를 달아 막자 사발에 넣은 후 에탄올과 혼합하여 원료를 골고루 분산시키기 위하여 2시간 정도 교반을 실시하였다. 교반된 원료는  $1300^\circ\text{C}$ 에서 2시간 열처리를 하였으며, 열처리된 형광체는 용제의 제거를 위해서 증류수를 이용하여 3회 세척을 실시하였다. 세척된 형광체는  $80^\circ\text{C}$ 에서 약 24시간 건조를 실시한 후 그 특성을 평가하였다. 형광체의 합성에 있어서 용제의 영향 그리고 활성제의 영향을 관찰하기 위하여 용제는 50 wt%까지, 활성제의 량은 10 mol%까지 변화 시켰다.<sup>10-12)</sup>

형광체 표면처리는 2가지 방법으로 진행되었다. 하나는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  미분체를 합성하여 형광체와 혼합함으로써 두 입자의 계면의 전위 차이를 이용하여 표면에 흡착 되도록 하는 것이고, 다른 하나는  $\text{Fe}^{3+}$  수용액을 형광체와 혼합하여 용액의 불용성을 이용하여 표면에 침전이 일어나게 하는 방법이다.

먼저 형광체의 표면 흡착을 위하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  미분체를 합성하였다. 합성방법은 에멀전 증발법을 이용하여 용질의 농도와 계면활성제의 첨가량에 따른 영향을 관찰하였다. 출발 물질로는  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Shinyo Pure Chemicals), 등유(kerosene)(YAKURI PURE CHEMICALS Co., STD)와 계면활성제로 Tween85(Polyoxyethylene-Sorbitan Trioleate)를 사용하였다. 불과  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.25 M~1.0 M)를 혼합하여 용액을  $50^\circ\text{C}$  유지시키면서 완전히 용해될 때까지 교반 하였다. 투명하게 교반된 용액에 40 wt% 등유(kerosene)를 혼합하여 8,000 rpm으로 약 20분간 교반을 실시한다. 교반된 등유 용액은 환류장치에 넣은 후 200 rpm과 용액의 온도를  $160\sim 180^\circ\text{C}$ 로 하여 계면활성제(11~20 vol%)를 적하속도 2~3 ml로 하여 방울로 떨어뜨린 후 상온으로 냉각시킨다. 냉각된 용액은 원심분기로 분리를 실시하며, 침전된 물질은 유기물 제거를 위하여 아세톤을 이용하여 3회 이상 반복적으로 세척을 실시한다. 세척된 침전물은  $80^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조 후  $750^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리를 실시하여 그 특성을 평가하였다. 합성된 안료는 분산을 위하여 10 wt% 안료와 물, 안료의 량과 동일하게 유리 볼(bead glass)을 투입하여 200 rpm으로 3일간 볼 밀링을 실시하였다. 표면 흡착을 위해 형광체와 안료의 최대의 표면 전위차

를 가지는 용액의 pH를 조정하기 위하여 두 입자의 제타-전위(zeta-potential)(mV)를 측정하였다. 일반적으로 측정된 제타-전위를 근거로 용액의 pH를 조절하여 교반을 실시한다. 본 실험에 사용된 형광체와 안료의 제타-전위는 pH 7에서 가장 큰 값의 차이를 보여 별도의 조절은 하지 않았다. 물에 형광체와 안료(0.2~2.2 wt%)를 혼합하여 150 rpm으로 2시간동안 교반을 실시하였다. 교반된 형광체는 약 10분 동안 침전을 실시하여 상층 액을 제거한 후 물을 이용하여 3회 이상의 세척과정을 거친 후 건조하여 그 특성을 평가하였다.

침전법은 FeSO<sub>4</sub>의 물에 대한 용해성과 알코올에 대한 불용성을 이용한 것으로서 FeSO<sub>4</sub>의 투입량에 따른 특성 변화를 연구한 것이다. FeSO<sub>4</sub>(0.0003~0.009 mol)과 물(100 ml)을 혼합하여 완전히 녹인다. 용액에 형광체 10 g을 투입하여 초음파로 분산하고 약 30분 교반 후 에탄올 400 ml를 액적 적하 방식으로 적하 한다. 적하가 완료된 용액은 약 10분 동안 침전을 시켜 상층 액을 제거한다. 상층 액이 제거된 형광체 침전물은 물을 이용하여 3회 반복하여 세척을 실시한다. 세척된 형광체는 80°C에서 24시간 동안 건조시킨다. 건조된 형광체는 750°C에서 2시간동안 열처리 후 특성을 평가하였다.

합성된 형광체와 분체의 결정성은 XRD(MAC, M03 XHF)로, 표면과 입자의 상태는 SEM(JEOL, JSM 6400)으로, 음극선 발광특성(Cathodoluminescence, CL)은 전자선을 이용한 평가장치를 이용하였고 자외선 발광특성(Photoluminescence, PL)은 진공챔버 내에서 자외선을 발생하는 전구가 장착된 특성 평가장치로 각각 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

고상법으로 1300°C에서 2시간동안 열처리된 형광체는 순수한 결정성을 보여 주었다. Fig. 1은 활성제인 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량

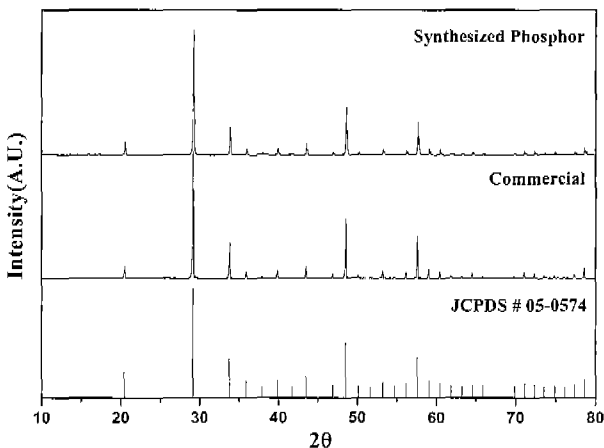


Fig. 1. Comparison with XRD patterns of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu red phosphor prepared by solid-state reaction at 1300°C for 2 h, and commercial phosphor.

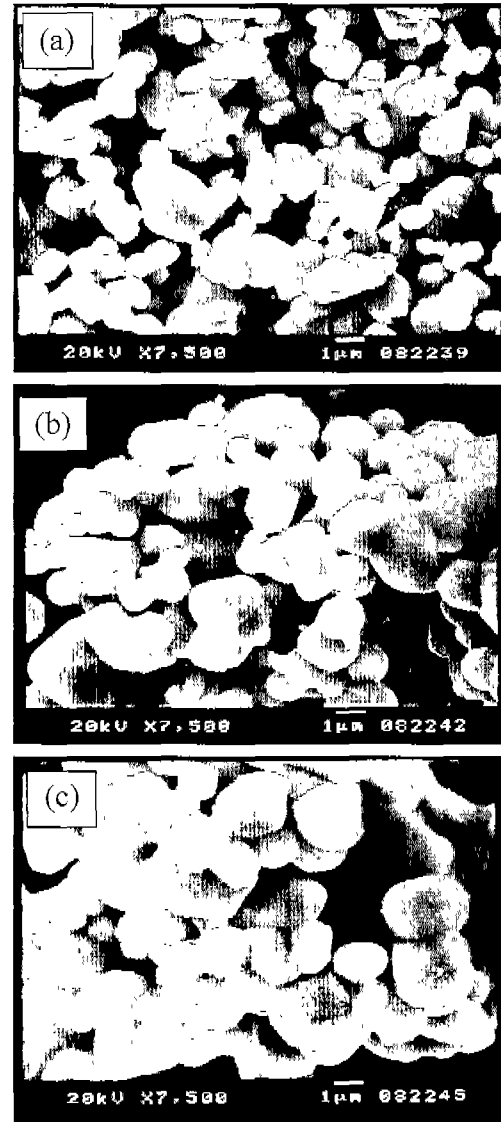


Fig. 2. SEM photographs of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor with various flux, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> content. (a) 10%, (b) 20% and (c) 30%.

이 2 mol%와 용제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 함량이 30%를 투입한 후 1300°C에서 2시간 열처리된 합성 형광체와 상용 형광체(Nichia 제) 및 JCPDS 데이터를 비교한 XRD 패턴으로서 합성된 형광체는 1300°C에서 열처리 시 순수한 결정이 얻어 졌음을 보여 준다. Fig. 2는 용제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 투입량 변화에 따른 형광체의 입자의 크기 변화를 보여 주는 SEM 사진이다. Fig. 2에서와 같이 10 wt%일 때는 평균 입자 크기가 1 μm이고 20 wt%일 때는 2 μm, 30 wt%일 때는 약 3 μm의 입자 크기를 보여 주어 입자의 크기가 용제의 투입량에 따라서 커짐을 알 수 있다. 용제의 투입은 원료의 소성 시 용해되어 그 표면 장력에 의하여 미립자끼리의 접촉을 도와주어 합성은도와 열처리 시간을 낮추는 역할을 할뿐만 아니라, 입자끼리의 접촉 기회를 증가시켜 결정성장이 잘 일어

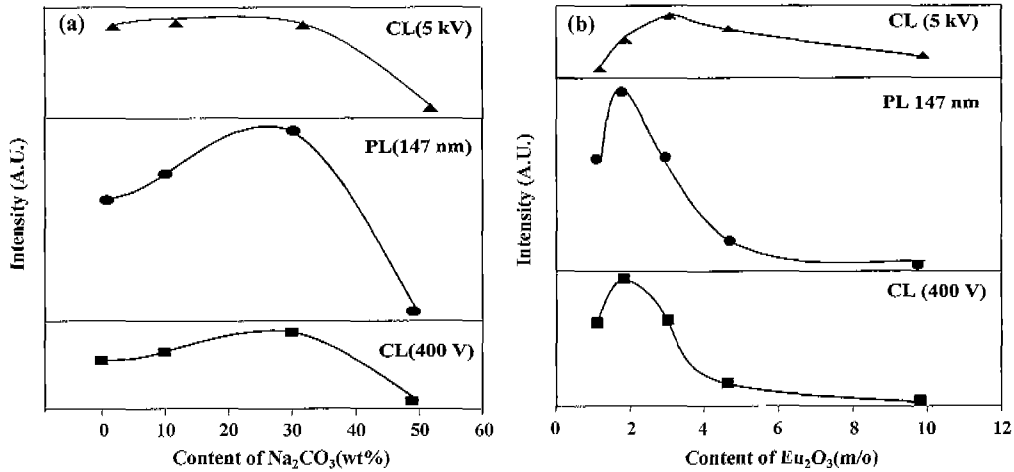


Fig. 3. Brightness intensity of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor with various flux content (a) and various Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration (b).

날수 있도록 성장 에너지를 감소시키며, 활성제가 모체 내부에 잘 분산 될 수 있도록 하는 것으로 알려져 있다.<sup>3,13,14)</sup>

Fig. 3은 1300°C에서 2시간 열처리된 형광체의 휘도 변화 그림으로서 용제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 활성제인 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량의 변화 및 여기에너지의 변화에 따른 형광체의 휘도 특성의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 활성제의 첨가량이 2 mol%일 때 용제의 첨가량을 50 wt%까지 변화시키면서 첨가량 변화에 따른 휘도 변화 나타낸 것이고, Fig. 3(b)는 용제의 첨가량이 30 wt%일 때 활성제의 첨가량을 10 mol%까지 변화시키면서 활성제의 변화에 따른 상대 휘도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서와 같이 용제의 첨가량이 30 wt%까지는 형광체의 휘도가 증가함을 보여 주며 그 이상의 첨가 시에는 휘도가 떨어지며, 특히 여기에너지가 낮을수록 곡선의 변화가 더 크게 나타나며, VUV(147 nm)에서 가장 크게 변화한다. 그러나 5 kV에서는 30 wt% 이하에서는 용제의 변화에 대해서 민감하지 않다. 여기 에너지의

변화에 따른 활성제 첨가량 변화에 대해서는 최고의 휘도를 나타내는 활성제의 첨가량이 다르게 나타난다. VUV(147 nm)와 400 V의 경우는 2 mol%일 때 가장 밝은 휘도를 보여주는 반면에 5 kV에서는 3 mol%일때에 가장 밝은 휘도를 보여 준다. 이는 여기 되는 에너지에 따라서 형광체 침투 깊이가 다르기 때문에 생기는 현상이라고 할 수 있다.<sup>5)</sup> Fig. 4는 활성제의 투입량(1.3~10 mol%)과 여기에너지의 변화에 따른 형광체의 색좌표 변화를 나타낸 것으로서 Fig. 4(a)는 여기에너지가 VUV(147 nm)에서의 특성을 나타낸 것이고, (b)는 400 V이고, (c)는 5 kV에서의 변화를 나타낸 것이다. 여기에너지와 무관하게 부활제의 투입량이 증가함에 따라서 색순도가 증가함을 알 수 있게 해준다. 이상의 결과에서 용제의 투입량 증가는 입자의 크기를 크게 해주고 투입량이 30 wt%까지는 휘도가 증가하지만 그 이상에서는 감소하고 있으며, 활성제의 농도 증가는 휘도의 특성을 증가시키고 있으며, 저 전압 영역과 진공자외선 영역에서는 2 mol%일 때

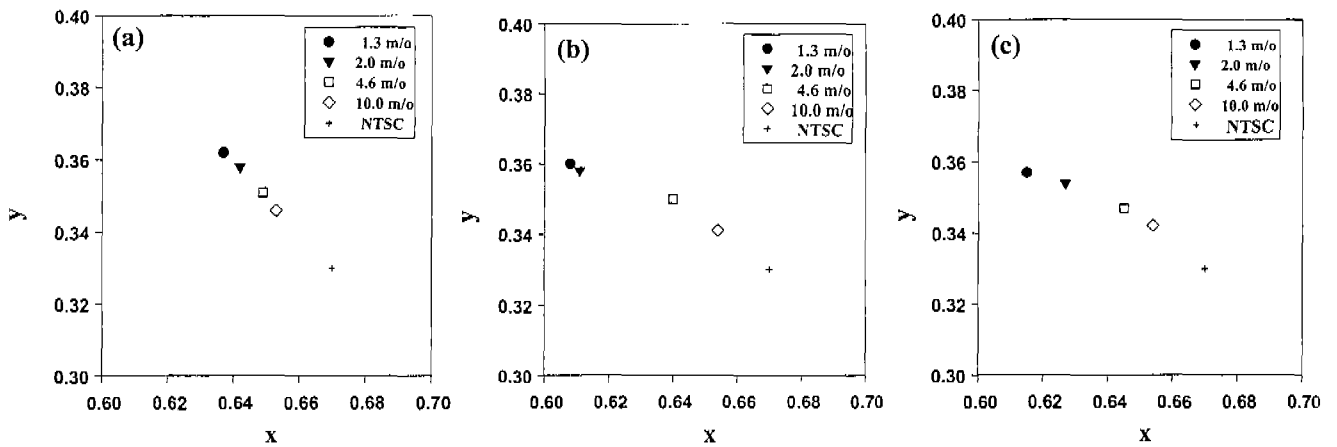


Fig. 4. Color coordination of C.I.E 1931 of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor with various amount of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (a) is at VUV(147 nm), (b) is at 400 V and (c) is at 5 kV.

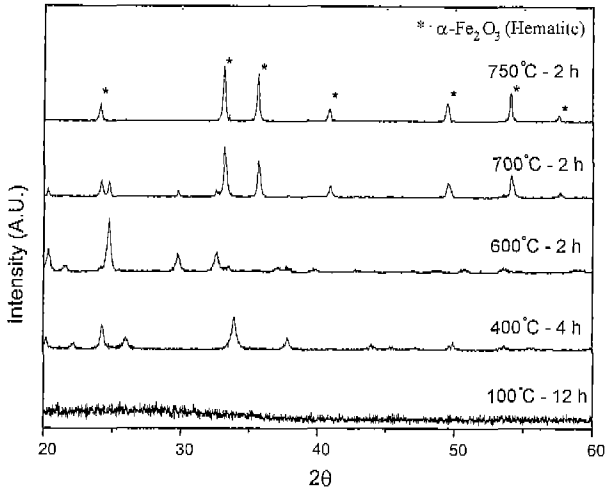


Fig. 5. XRD patterns of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by emulsion-drying process with different firing temperature.

가 가장 밝으며, 고 전압 영역에서는 3 mol%에서 가장 밝게 나타난다. 색좌표 특성은 부활제의 투입량의 증가에 따라서 개선이 되고 있으며, 저 전압 영역과 고전압 영역에서 변화에 대한 차이를 발견하지 못했다. 형광체의 부활제 변화에 따라서 색순도는 증가하지만 휘도 감소가 너무 크므로 사용에 문제가 있어 표면의 안료 처리를 통하여 휘도 감소 폭은 최소로 하면서 색 특성을 개선할 수 있는 가능성에 대해서 실험을 실시하였으며, 표면처리를 위하여 사용된 형광체는 30 wt% 용제를 첨가하여 합성한 Y<sub>1.97</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sub>0.03</sub>을 사용하였다.

Fig. 5는 에멀전 증발법으로 합성한 Fe- 침전물의 온도 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것으로서 온도가 700°C에서는 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 동시에 나타나며, 750°C에서 2시간동안 열처리한 경우는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만 존재함을 알 수 있다. Fig. 6은 FeSO<sub>4</sub>의 농도와 계면활성제의 투입량에 따른 입자의 모양을 보여주는 SEM 사진으로서 (a)는 0.25 M의 FeSO<sub>4</sub>와 17 vol%의 계면활성제를 투입한 것이고, (b)는

1.0 M의 FeSO<sub>4</sub>와 17 vol%의 계면활성제를 투입한 것이고, (c)는 0.25 M의 FeSO<sub>4</sub>와 11 vol%의 계면활성제를 투입한 것이다. FeSO<sub>4</sub>의 농도가 증가할 수록 입자의 크기를 알 수 있으며, 같은 농도에서 계면활성제의 양이 증가할 수록 입자 크기는 감소함을 알 수 있다. 본 연구에서는 1.0 M FeSO<sub>4</sub>와 17 vol% 계면활성제를 투입한 조건에서 만들어진 안료를 흡착법에 사용하였다.

침전법에 있어서는 우선적으로 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 용액과 에탄올을 이용하여 만들어진 침전물이 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료의 결정이 만들어지는 열처리 조건의 확인이 필요하였다. FeSO<sub>4</sub>와 에탄올을 이용하여 만들어진 침전물의 열처리 온도에 따른 결정을 XRD로 평가한 결과, 열처리 온도가 750°C에서 2시간 열처리한 경우 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료의 결정이 얻어짐을 확인할 수 있었으며, 에멀전 드라이법으로 만들어진 그림 5와 같은 경향을 보여 주었다.

Fig. 7은 에멀전 증발법으로 만들어진 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료와 형광체의 표면전하를 측정한 것으로서 pH의 변화에 따른 제타 전위(zeta-potential, mV)를 나타낸 것이다. pH 7에서 형광체는 -25 mV이고 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료는 +18 mV

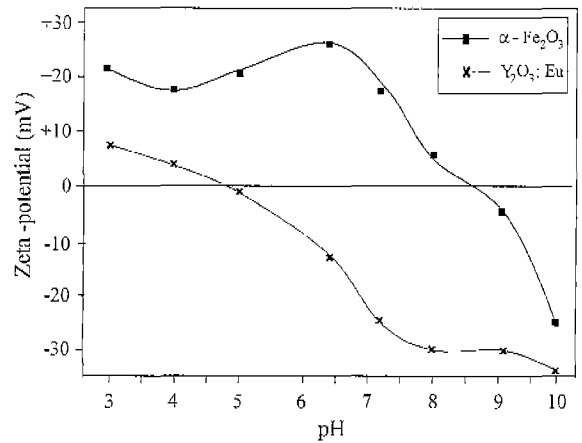


Fig. 7. Zeta-potential patterns of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor and α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder prepared by emulsion-drying process.

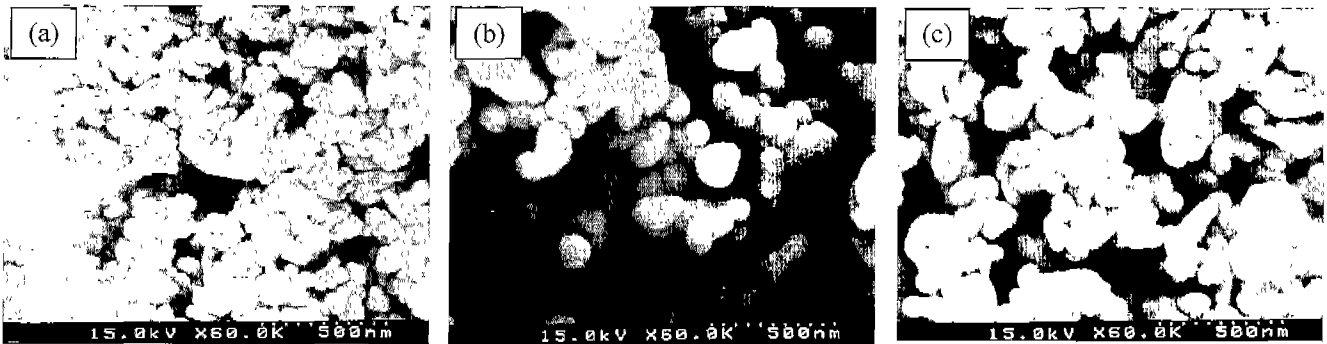


Fig. 6. SEM photographs of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by emulsion-drying process with variation of concentration of FeSO<sub>4</sub> and vol% of emulsifier.

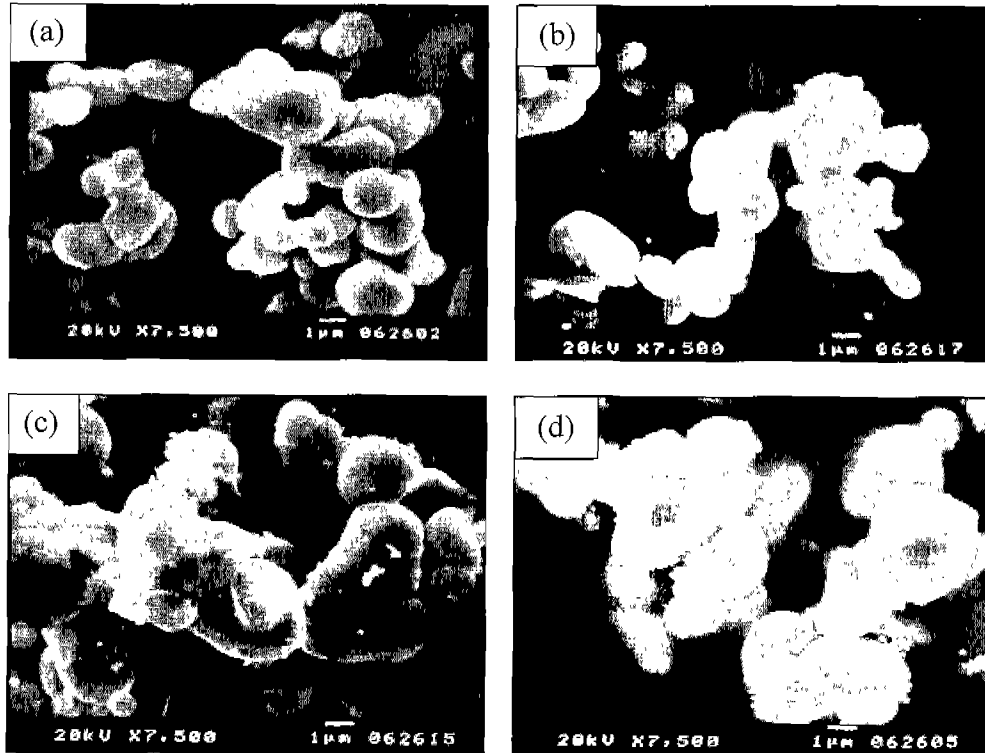


Fig. 8. SEM photographs of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor treated by adsorption method with various  $\alpha-Fe_2O_3$  powder content. (a) is 0 wt%, (b) is 0.23 wt%, (c) is 1.14 wt% and (d) is 2.27 wt%.

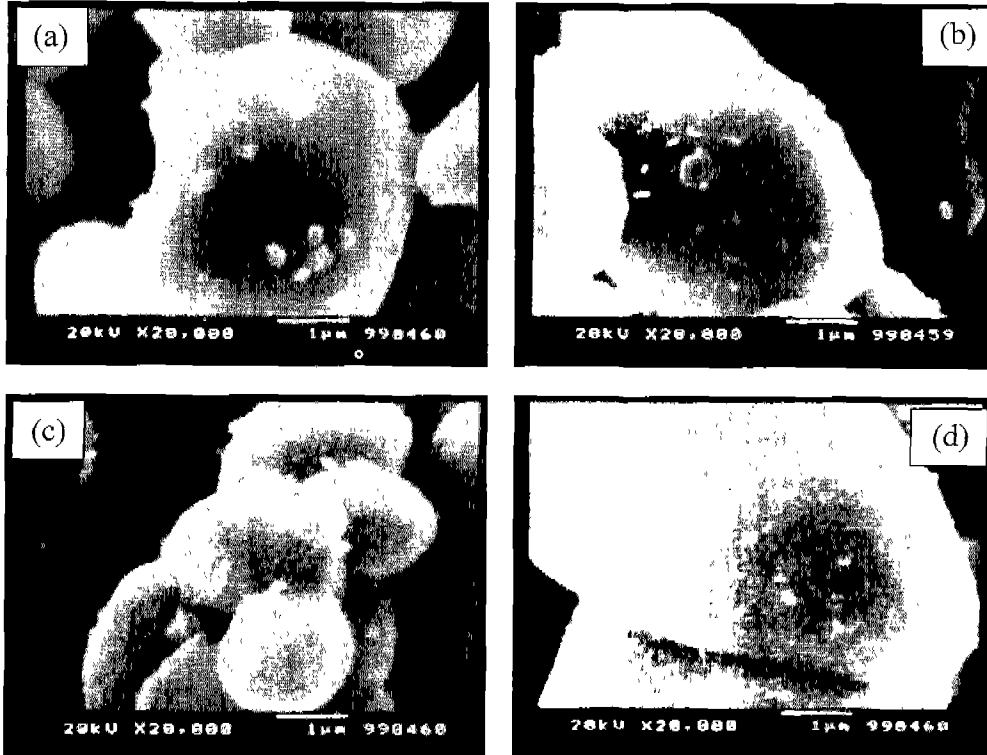


Fig. 9. SEM photographs of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor pigment-coated by precipitation method used the  $FeSO_4$ -ethanol system with various concentration of  $FeSO_4$ , (a) is 0.0003 mol, (b) is 0.0005 mol, (c) is 0.0007 mol and (d) is 0.0009 mol.

로 이 지점에서 두 입자의 표면전위 차가 가장 큼을 알 수 있으며, 두 용액을 pH 7 부근에서 혼합할 경우 표면 흡착이 가장 잘 일어남을 알 수 있다. Fig. 8은 pH 7에서 에멀전 증발법으로 만들어진 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료가 흡착법으로 표면처리된 형광체 입자의 SEM 사진으로서 안료의 량이 증가할 수록 표면에 흡착되는 량이 많아짐을 알 수 있으며, 표면에 흡착되는 입자가 불규칙적으로 부착되어 있음을 알 수 있다. Fig. 9는 FeSO<sub>4</sub>와 에탄올을 이용하여 침전법으로 형광체 표면에 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적색 안료가 처리된 형광체의 SEM 사진이다. FeSO<sub>4</sub>의 투입량의 증가에 따라서 형광체 표면에 코팅되는 량이 점점 증가함을 알 수 있으며, 흡착법에 비해서 균일한 막이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 표면처리된 형광체의 여기전압의 변화와 안료의 투입량에 따른 휘도 특성을 나타낸 것으로서 (a)는 흡착법으로 표면처리된 형광체의 휘도 변화를 나타낸 것이고,

(b)는 침전법으로 표면처리된 형광체의 휘도 변화를 나타낸 것이다. 흡착법으로 표면 처리된 형광체의 경우 안료의 량 증가에 따라서 휘도가 떨어지며 여기에너지에 대한 차이는 크게 없다. 반면 침전법으로 표면처리된 경우는 휘도 감소폭이 여기에너지에 따라서 크게 차이가 있으며, 특히 저전압과 VUV 영역에서는 그 감소폭이 고전압 영역에 비해서 아주 크다. 다시 말해서 여기에너지가 작을수록 발광 특성은 형광체의 표면의 상태에 크게 의존함을 알 수 있으며, 휘도를 고려하면 침전법은 저전압과 VUV 영역에는 적합하지 않다고 할 수 있다. Figs. 11과 12는 각각 흡착법과 침전법으로 표면처리된 형광체의 색좌표 그래프로서 (a)는 여기에너지가 VUV(147 nm)의 데이터이고, (b)는 여기에너지 400 V이고 (c)는 여기에너지 5 kV일 때의 데이터이다. 흡착법의 경우는 휘도의 특성과 마찬가지로 여기에너지의 변화와 무관하게 투입량의 증가에 따라서 색좌표 특성이 좋아짐

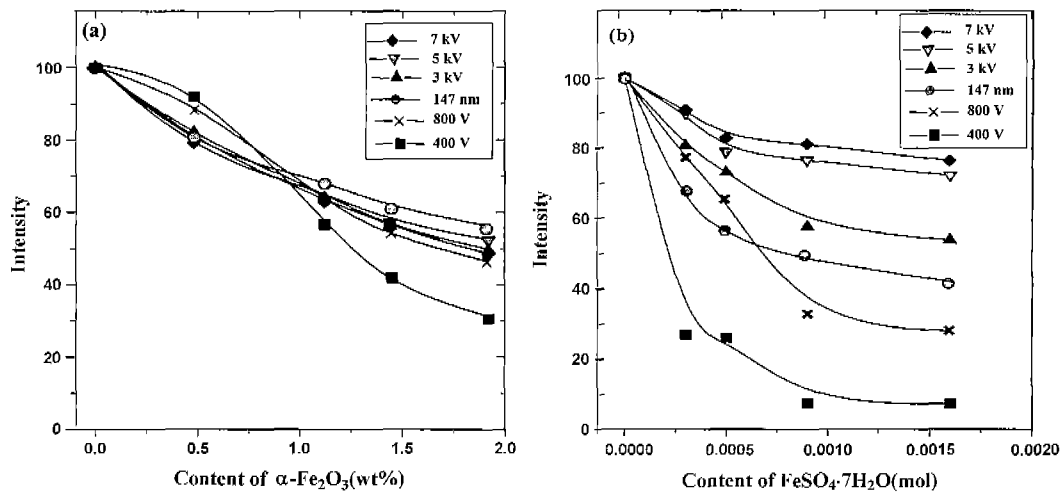


Fig. 10. Brightness tendency of surface-treated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor by various exciting energy source and amount of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in different coating method, (a) is adsorption method used α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and (b) is precipitation method used FeSO<sub>4</sub>-ethanol respectively.

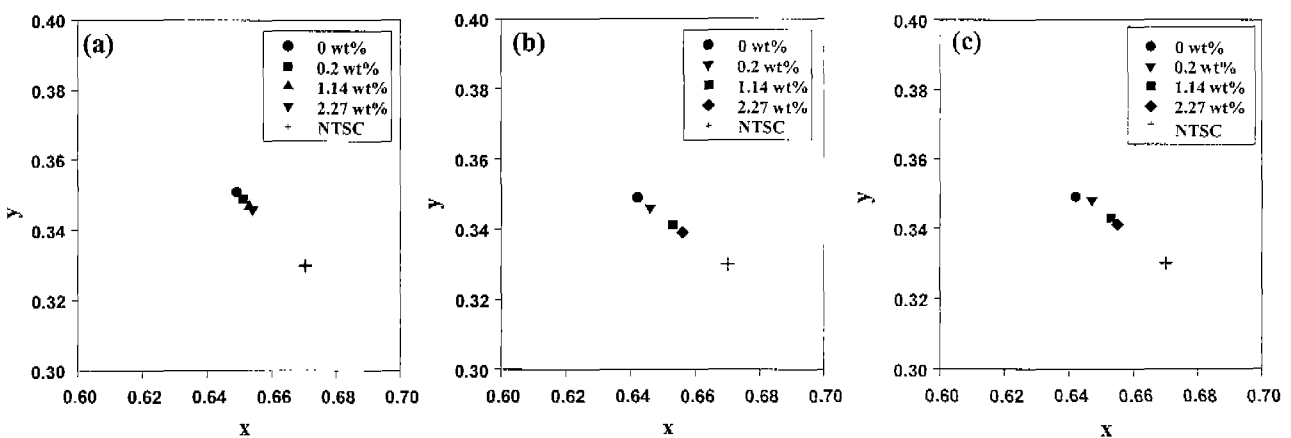


Fig. 11. Color coordination of C.I.E 1931 of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor coated by adsorption method with various amount of α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and exciting energy source, (a) is at VUV(147 nm), (b) is at 400 V and (c) is at 5 kV.

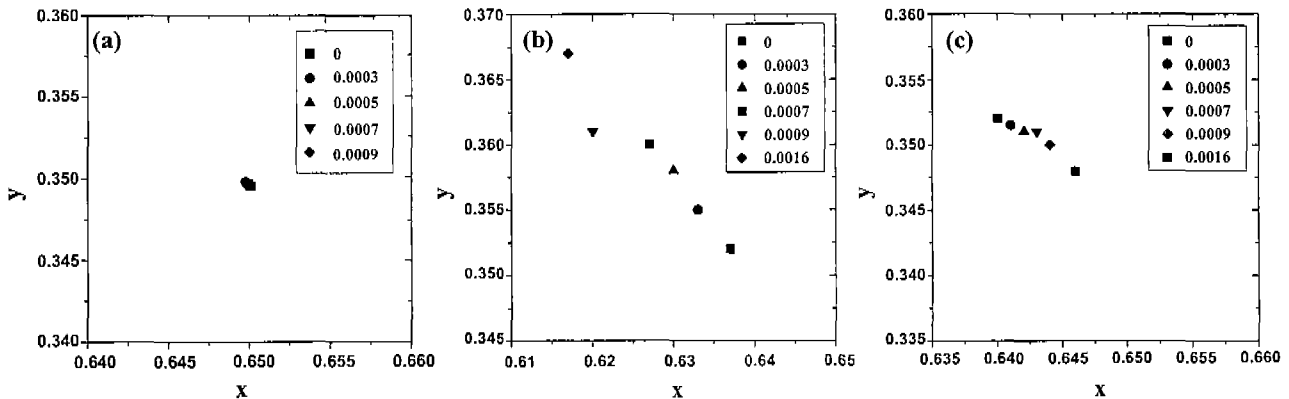


Fig. 12. Color coordination of C.I.E 1931 of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor coated by precipitation method used  $FeSO_4$ -ethanol with various concentration of  $FeSO_4$  and exciting energy source, (a) is at VUV(147 nm), (b) is at 400 V and (c) is at 5 kV.

을 알 수 있다. 반면 침전법의 경우는 VUV(147 nm)에서는 색좌표 특성의 변화가 없으며, 저 전압 400 V에서는 색좌표 특성이 오히려 저조한 특성을 보여 준다. 반면 고전압(5 kV)에서는 색좌표 특성이 좋아짐을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 결 론

$Y_2O_3:Eu$  적색 형광체에 있어서 여기에너지 변화에 따른 최고 휘도를 보여 주는 활성제의 함량변화와 색 특성 향상을 위해서 서로 다른 방법으로 형광체 표면에 안료를 처리한 결과 최고 휘도를 나타내는 Eu의 함량은 VUV(147 nm)와 400 V에서는 0.02 mol이고 5 kV에서는 0.03 mol로 다르게 나타났다. 이는 여기에너지에 따라서 형광체로 침투하는 에너지의 깊이가 서로 다르기 때문이라 할 수 있다. 색 특성 향상을 위한 표면처리에 있어서 흡착법으로 표면 처리된 형광체의 경우는 안료 량의 증가에 따라서 휘도는 감소하였으며, 여기에너지에 따라서 큰 변화 없이 동일한 특성을 보여 주었다. 반면 침전법으로 표면처리된 경우는 안료의 투입량에 따라서 저전압과 VUV(147 nm) 영역에서는 휘도 감소 폭이 고전압에 비해서 크게 나타났으며, 색좌표 특성의 경우 고전압에서는 휘도 감소 폭에 비해서 개선 효과가 크게 나타났으나, 저전압과 VUV(147 nm) 영역에서는 개선의 효과가 없었다.

색순도와 콘트라스트 개선을 위한 형광체의 표면 처리 방법은 여기에너지에 따라서 방법이 달라져야하며, 고전압과 같은 침투에너지가 큰 영역에서는 침전법과 같이 균일하게 표면 처리되는 방법을 선택하는 것이 유리하고, 침투에너지가 작은 영역의 여기에너지는 흡착법처럼 불 균일하게 입자가 코팅되는 것이 유리하다고 할 수 있다.

#### REFERENCES

1. S. Shinoya, *et al.*, Phosphor Handbook, pp. 331-335, CRC

Press, New York, 1999.  
 2. S. Sinhaloy, A. S. Manocha and F. M. Ryan, "Surface Stability Studies on Some CRT Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **128**(1), 205-208 (1981).  
 3. K. Ohno and T. Abe, "The Effect of Ultrafine Pigment Color Filters on Cathode Ray Tube Brightness, Contrast, and Color Purity," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 1063-1057 (1986).  
 4. C. R. Ronda and M. Bredol, " $\alpha$ - $Fe_2O_3$  Coating on  $Y_2O_3:S:Eu$ ," *J. Colloid Interface Sci.*, **173**, 328-333 (1995).  
 5. L. Ozawa, Cathodoluminescence, Theory and Application, pp. 3-16, Kodansha, Tokyo, 1990.  
 6. B-C. Kim, *et al.*, "Synthesis of ZnO:Zn Phosphors with Reducing Atmosphere and their Luminescence Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(1) 1-5 (2000).  
 7. B-C. Kim, Z-H. Park, H-S. Shin, S-K. Lee and B-K. Lee, "Synthesis of ZnO Powder by Precipitation Methode and its Cathodoluminescence Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(2), 107-114 (1998).  
 8. P. Reynen, Ceram. Powders, pp. 499-504, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1983.  
 9. B. Sjoström, "Structures of Nanoparticles Prepared from Oil-in-water Emulsion," *Pharmaceutical Research*, **12**(1), 39-48 (1995).  
 10. S. Shinoya, *et al.*, Phosphor Handbook, pp. 424-425, CRC Press, New York, 1999.  
 11. H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa and S. Itoh, "Phosphors for Low-voltage Electron Excitation," Proceedings of the 2nd International Display Workshop, Hamamatsu, Japan, 81-84 (1995).  
 12. M. Kottaisamy, R. Jagannathan, R. P. Rao, M. Avudaitai, L. K. Srinivasan and Sundaram, "On the Formation of Flux Grown  $Y_2O_3:S:Eu^{3+}$  Red Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(9), 3205-3209 (1995).  
 13. S. Shinoya, *et al.*, Phosphor Handbook, pp. 323-329, CRC Press, New York, 1999.  
 14. C. H. Han, H. J. Kim and H. D. Park, "Preparation and Luminescent Properties of  $YNbO_4:Bi$  Phosphor by Flux Technique with  $B_2O_3$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(3), 319-324 (1999).