

분무열분해 공정에 의해 합성되어진 나노 크기 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체

김은정^{1,2} · 강윤찬^{1†} · 박희동¹ · 유승곤²

¹한국화학연구원 화학소재부

²충남대학교 화학공학과

Nano-sized $Gd_2O_3:Eu$ Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis

Eun Joung Kim^{1,2}, Yun Chan Kang^{1†}, Hee Dong Park¹, Seung Kon Ryu²

¹Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong-gu, Daejeon, Korea, 305-600

²Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon, Korea, 305-764

(2002년 8월 7일 받음, 2002년 9월 24일 최종수정본 받음)

Abstract $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with nano-sized and non-aggregation characteristics were prepared by spray pyrolysis using the spray solution containing polymeric precursor and Li_2CO_3 flux material. Nano-sized $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles had higher brightness than the commercial $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles. The $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles had nano-size and non-aggregation characteristics after heat-treatment at 1000 °C when the addition amount of Li_2CO_3 flux was 1 wt.% and 3 wt.%. The mean size of particles were 200 nm and 400 nm when the amount of flux was 1 wt.% and 3 wt.%, respectively. The prepared phosphor particles had higher photoluminescence intensity than that of the commercial product regardless of the content of Li_2CO_3 flux and had the maximum brightness when the content of flux was 5 wt.%. The photoluminescence intensity of the nano-sized $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles containing 3 wt.% Li_2CO_3 flux was 125% in comparison with that of the micron-sized $Y_2O_3:Eu$ commercial product.

Key words : phosphor, spray pyrolysis, nano particles, display

1. 서 론

평판디스플레이가 대화면화 고화질화 되면서 요구되어지는 부품 소재 및 공정 기술의 발전이 요구되어지고 있다. 특히 대화면의 HDTV로 각광을 받는 플라즈마 디스플레이 (Plasma Display Panel, PDP)는 형광체가 도포되는 셀의 구조가 기존의 간단한 구조에 비해 복잡해지고 있으며 그 선폭도 미세해 지고 있다.^{1~3)} 따라서 이러한 PDP의 발전 방향에 대응하기 위해서는 기존의 형광막 형성에 사용되는 스크린 프린팅 기법을 대체할 새로운 형광막 형성 기술 개발이 요구되어지고 있다. 그 대표적인 차세대 형광막 형성 방법이 잉크젯 프린팅 기법이다. 이러한 잉크젯 프린팅 기법은 고화질의 대화면 PDP 개발에 적용되어질 차세대 기술로 여겨지고 있으나, 실제 패넬에 적용하기 위해서는 신뢰성 측면에서 많은 개선의 여지가 필요한 실정이다. 또한 잉크젯 프린팅 기법에 의한 형광막 형성을 위해서는 여기에 적절한 형광체의 개발이 우선시 되어야 한다. 그 중 잉크젯 프린팅 기법의 가장 문제점으로 여겨지는 것이 노즐 막힘 현상이다. 형광체의 형태가 불균일하고 크기가 수 마이크로 이상으로 큰 경우에 있어서는 이러한 노즐 막힘

현상이 자주 발생한다. 따라서 잉크젯 프린팅 기법을 적용하기 위해서는 형광체의 특성이 구형 형상을 가져야 하며 크기가 수백 나노미터 이하 크기로 미세해야 한다.

디스플레이용 형광체의 합성에는 다양한 고상법, 액상법 및 기상법이 사용되어진다.⁴⁾ 고상법은 수 마이크로 크기의 형광체의 대량 생산에 적합한 공정으로서 현재 가장 널리 활용되어지고 있으며 이 방법에 의해 합성된 형광체들이 PDP를 포함한 대부분의 디스플레이에 적용되어지고 있다. 이러한 고상법에 의해서는 밀링 공정을 통해 형광체의 크기를 서브마이크론 까지 줄일 수 있으나 형광체의 표면 손상에 의한 심각한 발광 휘도 감소가 수반되기 때문에 일반적으로는 2 마이크로 이상 크기의 형광체 합성에 적합하다. 반면에 액상법은 저온 합성이 가능하기 때문에 솔-겔법, 공침법 등의 방법에 의한 초미세 형광체의 합성에 많이 연구되어지고 있다. 하지만 액상 공정에 있어서도 고 발광 휘도를 얻기 위해서는 형광체의 결정성이 좋아야 할뿐만 아니라 도핑 물질의 활성화도가 좋아야 하기 때문에 고온에서의 후열처리가 반드시 필요하다. 이러한 고온의 후열처리 과정에서 미세 분말들의 응집이 수반되기 때문에 일반적인 액상법에 의해서도 고효율 나노 형광체의 합성이 어렵다.^{5~10)} 기

† E-mail: yckang@kriect.re.kr

방법에 있어서는 액적을 활용하는 분무열분해법이 구형 형상의 미세 형광체 합성에 많이 적용되어졌다. 이러한 분무열분해 공정에 있어서는 하나의 액적으로부터 하나의 형광체 분말들이 합성되어지기 때문에 크기 조절을 위해 분무 용액의 농도를 조절하거나 액적의 크기를 줄이는 방법이 사용되어진다. 분무열분해 공정에서 일반적으로 고효율 형광체 합성에 활용되어지는 액적 발생 장치는 초음파 분무 장치이다. 이 분무 장치는 평균 5 마이크로 크기의 액적을 다량으로 발생시킬 수 있기 때문에 구형 형광체 합성에 가장 많이 적용되어진다. 반면에 가장 일반적인 액적 발생 장치인 공기 노즐인 경우에 있어서는 액적의 크기가 수십 마이크로 크기로 크고 액적의 크기 분포도 넓기 때문에 1-2 마이크로 크기의 고효율 형광체 합성에 부적합하다. 액적이 평균 5 마이크로 크기를 가지면 용액의 농도가 1 M 이상에서 합성되어지는 형광체는 1 마이크로 이상 크기를 가진다. 따라서 초음파 분무열분해법에서도 나노 형광체 분말의 합성에는 많은 한계를 가진다.

본 연구에서는 분무열분해 공정에서 고농도의 용액 하에서도 크기 분포가 균일한 나노크기 형광체의 대량 합성이 가능한 새로운 합성 기술을 개발하였다. $Gd_2O_3:Eu$ 는 대표적인 적색 형광체이며 고연색성 램프 및 투과형 디스플레이에도 사용되고 있다. 최근에는 차세대 평판 디스플레이로서 각광을 받고 있는 플라즈마(PDP: Plasma Display Panel) 및 전계 방출 디스플레이(FED: Field emission Display)의 적색 형광체로 실용화시키기 위한 많은 연구가 시도되고 있다.¹⁾ 본 연구에서는 분무용액에 고분자 전구체 물질과 용제인 Li_2CO_3 를 첨가함으로써 분무열분해 공정에 의해 나노 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 적색형광체를 합성하였다. 특히 제조된 나노 크기의 형광체 분말의 발광 휘도를 상용품의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체와 서로 비교하였다.

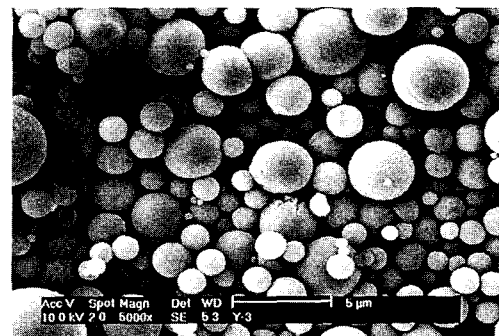
2. 실험 방법

분무열분해법의 가장 일반적인 분말 제조 공정인 초음파 분무열분해법에 의해 나노 크기를 갖는 $Gd_2O_3:Eu$ 분말을 제조하였다. 출발물질로는 증류수에 쉽게 용해하는 가돌리늄 및 유로피움의 질산염들을 사용하였다. 화공 양론비로 각각 가돌리늄과 유로피움의 전구체 염을 증류수에 녹이고 여기에 고분자 전구체 물질로서 구연산과 에틸렌글리콜을 사용하고 용제로서 Li_2CO_3 을 첨가하여 분무 용액을 제조하였다. 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도는 각각 0.2M로 고정하였고, 용제로 많이 사용되어 휘도 향상에 도움을 주는 Li_2CO_3 는 농도를 1wt.%에서 7wt.%로 변화시켜 실험하였다. 용액의 총농도는 0.5M로 유지시켰다. 이렇게 제조된 용액을 1.7MHz의 주파수를 가지는 진동자가 6개 연결된 초음파분무장치를 통하여 액적을 발생시키고 분당 45리터의 운반기체를 불어넣어 800°C 반응기에서 건조와 열분해시켜 형광체 전구체 분말을 얻었다. 이렇게 하여 얻은 분말은 적색 발광을 내기 위해 공기분위기하의 700°C, 900°C, 1000°C, 1050°C 그리고 1150°C에서 각각 3시간씩 열처리하였다.

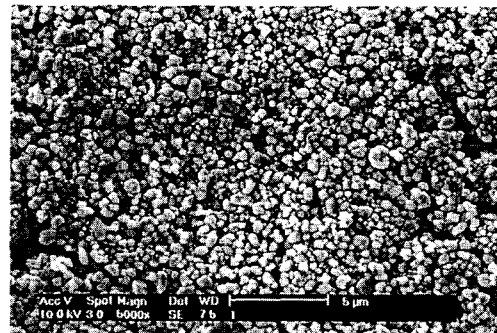
형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(X-ray diffractometer)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며, 입자의 형태는 주로 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 자외선영역에서의 Photoluminescence(PL)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고분자 전구체 물질과 용제를 첨가한 분무용액으로부터 분무열분해법에 의해 합성되었던 분말은 Fig. 1(a)에 나타난 것과 같이 완벽한 구형의 형상을 가지고 있으며 수 마이크로 크기를 가지고 있다. 이때 구연산 및 에틸렌 글리콜의 농도는 각각 0.2M이었으며, 용제인 Li_2CO_3 의 첨가량은 최종 생성물 기준으로 3wt.%였다. 액적의 반응기내 체류시간이 0.6초로 짧기 때문에 고분자 전구체를 첨가하지 않고 제조되었던 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가지게 된다. 반면에 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가하여 합성되었던 분말은 속이 차고 구형인 형태를 가지고 있다. 그 이유는 액적이 고온의 전기로 내부에서 구연산과 에틸렌 글리콜의 에스테르화 반응에 의해 고분자 네트워크가 형성되고 이 고분자 네트워크가 액적의 겔화를 유도하여 용질들의 표면 석출을 막아주기 때문이다. 하지만 이들 입자 내부에는 미반응에 의해 남아있는 탄소 성분들이 많이 함유되어있어 분무열분해법에 의해 합성되었던 분말들은 검은 색을 띄고 있으며 발광 특성이 매우 나쁘다. Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)를 공기



(a) As-prepared



(b) Posttreated

Fig. 1. SEM photographs of as-prepared and posttreated $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with 3 wt.% Li_2CO_3 .

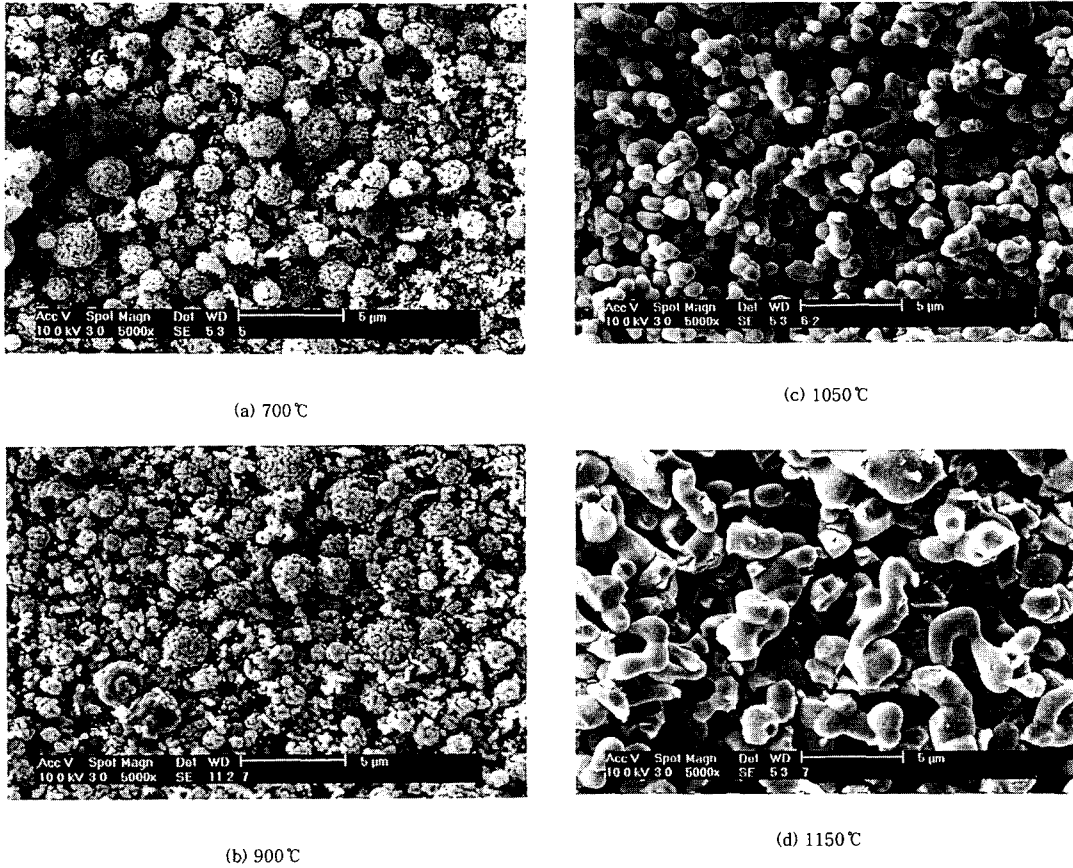


Fig. 2. SEM photographs of $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with 3 wt.% Li_2CO_3 posttreated at different temperatures.

분위기하의 1000°C에서 3시간 동안 후열처리 과정을 거친 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말의 전자현미경 사진이다. 마이크로 크기를 가지는 후열처리 전의 분말과는 달리 후열처리 과정을 거친 분말은 구형 형상이 사라지고 미세한 크기를 가지고 있다. Fig. 1(a)에서는 하나의 액적으로부터 하나의 분말이 합성되어져 분말들이 마이크로 크기를 가지는 반면에 Fig. 1(b)에서는 Fig. 1(a)의 분말들이 후열처리 과정에서 나노미터 분말들로 전환되었음을 알 수 있다. 전자현미경 사진으로부터 측정된 Fig. 1(b) 분말들의 평균 크기는 400 nm 이다.

분무열분해법에서 나노미터 형광체 분말이 합성되어지는 원인을 규명하기 위해 후열처리 온도 변화에 따라 얻어지는 형광체 분말들의 형태 변화를 관찰하였다. Fig. 2는 분무열분해법에 의해 합성되어진 전구체 분말(Fig. 1(a))의 후열처리 온도에 따른 전자현미경 사진들을 나타낸다. 700°C에서 후열처리 과정을 거친 분말(Fig. 2(a))은 일부가 구형의 형상을 유지하는 반면에 일부는 원래의 구형 형상이 깨어지고 나노미터 크기의 응집체를 이루고 있다. 하지만 구형의 형상을 유지하고 있는 분말들도 매우 다공성인 특성을 가지고 있으며 나노크기 분말들의 응집체 형태를 이루고 있다. 후열처리 온도가 700°C에서 900°C로 증가하면서 구형의 형태를 유지하는 분말들의 양이 점차 감소하게 되며, Fig. 1(b)의 1000°C에서는 구형의 형상을 유지하고 있는 분말은 거의 사라지고 완벽한 나노미터 크기를 가지는 비응집성의 형광체 분말들이 얻어졌다. 반면에 온도가 1050°C

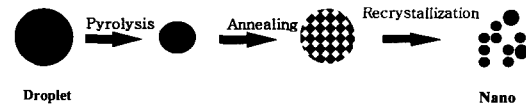


Fig. 3. Formation mechanism of nano size phosphor particles in the spray pyrolysis.

이상에서는 분말들간의 응집이 일어나고 입자 성장이 일어났으며, 1150°C에서는 입자 크기가 수 마이크로 크기 까지 성장하였다. 이러한 결과들로부터 분무열분해법에서 나노미터 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 형성기구를 Fig. 3에 나타내었다. 고분자 전구체 물질과 용제를 포함하는 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성되어진 마이크로 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말은 분말 내부에 많은 양의 탄소 성분과 용제를 함유하게 된다. 이러한 전구체 분말들이 후열처리 과정을 거치는 과정에서 탄소 성분들의 분해로 인해 형광체 분말이 매우 다공성인 나노 구조의 형태로 변하게 되며, 이때 후열처리 온도가 1000°C 이상에서는 용제가 분말의 결정 성장을 유도해 구형 형상을 유지하고 있는 나노미터 분말들의 결합력을 떨어뜨려 최종적으로 응집이 없는 구형의 나노 형광체를 형성시키게 된다. 후열처리 온도가 900°C 이하에서는 온도가 낮아 나노미터 입자들의 완벽한 전환이 이루어지지 않았으며, 1050°C 이상 고온 하에서는 형광체 내부에 존재하는 과량의 용제로 인해 결정 성장이 일어나고 입자들간의 응집이 발생하였다.

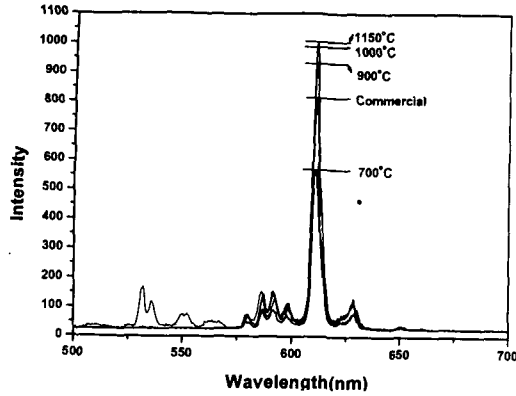


Fig. 4. Photoluminescence spectra of $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with 3 wt.% Li_2CO_3 at different posttreatment temperatures.

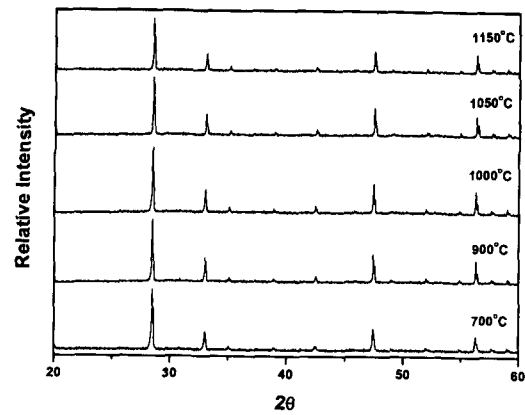
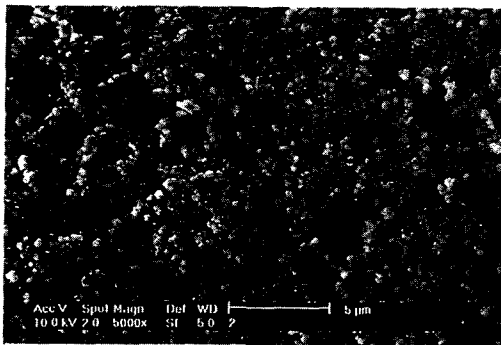
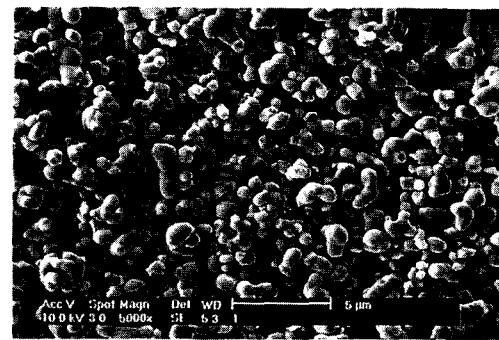


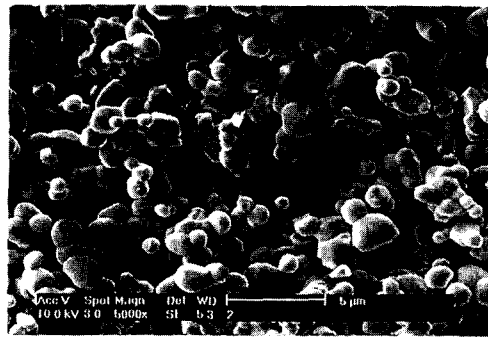
Fig. 5. XRD spectra of $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with 3 wt.% Li_2CO_3 were posttreated at different temperatures.



(a) 1 wt.% Li_2CO_3



(b) 5 wt.% Li_2CO_3



(c) 7 wt.% Li_2CO_3

Fig. 6. SEM photographs of $Gd_2O_3:Eu$ phosphor particles with different Li_2CO_3 content posttreated at 1050°C.

Fig. 4은 Fig. 1 및 Fig. 2에서 얻어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 자외선영역 하에서의 발광특성을 비교한 것이다. 254nm 파장의 자외선을 여기 에너지원으로 사용하여 발광 스펙트럼들을 측정하였다. 700°C의 낮은 후열처리 온도에서도 상용의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체와 비교하여 70%의 좋은 발광 세기를 가지고 있으며 후열처리 온도가 증가할수록 발광 세기는 증가하였다. 후열처리 온도가 900°C 이상에서 합성되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들은 상용의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 보다 좋은 발광 세기를 가지고 있으며, 후열처리 온도 1150°C에서 최대의 발광 세기를 가졌다. 특히, 1000°C에서 후열처리한 나노미터 크기의 형광체 분말에서도 $Y_2O_3:$

Eu 인 상용품 보다 발광특성이 25% 향상된 것을 볼 수 있었다. Fig. 5에 나타내어진 후열처리 온도에 따라 합성되어진 분말들의 XRD 스펙트럼들에서 후열처리 온도가 900°C 이상에서 충분한 결정 성장이 이루어졌음을 알 수 있다. 따라서 후열처리 온도 700°C에서는 분말의 낮은 결정성과 활성제인 유로피움의 모체 내부로의 불완전한 도핑에 의한 휘도 감소가 있었던 반면에 결정 성장이 충분히 이루어진 900°C 이상에서는 형광체 분말의 크기나 표면결합과 같은 변수들이 형광체의 발광 휘도에 영향을 미쳤다.

분무열분해 공정에 의해 합성되어진 나노미터 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들이 좋은 발광 특성을 가지는 이유

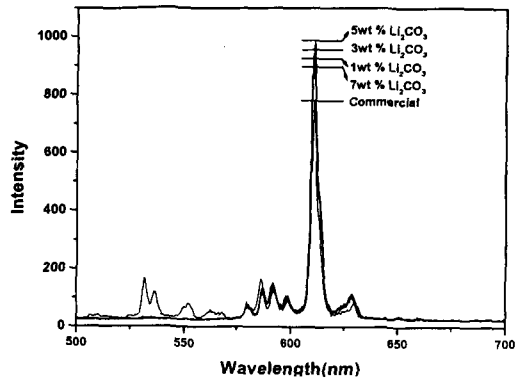


Fig. 7. Photoluminescence spectra of the particles prepared with different Li_2CO_3 content posttreated at $1050^\circ C$.

는 고표면적에 의한 발광휘도 상승이 이루어진 동시에, 용제를 도입함으로써 표면 결함들을 제거해 줌으로써 초미세 분말들이 가지는 발광 휘도 감소의 문제점을 제거했기 때문이다. 즉, 일반적인 나노미터 크기의 형광체 합성에 있어서 필수적인 밀링 공정에서 표면 결함들의 증가로 인한 발광 휘도의 감소가 이루어지는 반면에, 용제와 고분자 전구체 물질들을 도입한 분무열분해 공정하에서는 밀링 공정 없이 고온의 후열처리 후에 응집이 없는 나노미터 크기의 분말들이 얻어지기 때문에 분무열분해법에 의해 합성되어진 나노미터 크기의 형광체 분말들이 고발광 휘도를 가지는 것이다.

후열처리 온도와 더불어 나노미터 크기 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체의 특성에 많은 영향을 미치는 인자가 용제의 첨가량이다. Fig. 6는 $1000^\circ C$ 에서 3시간으로 열처리 조건을 일정하게 하고 Li_2CO_3 의 첨가량에 따라 합성되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 전자현미경 사진들이다. Li_2CO_3 의 함유농도가 증가 할수록 형광체입자는 서로 응집되면서 크기가 커지고 있다. 용제의 첨가량이 1 wt.%와 3 wt.%(Fig. 1(b)) 일 때 합성되어진 분말들은 비교적 구형이면서 응집이 없는 나노미터 크기를 가졌다. 용제의 첨가량이 1 wt.%와 3 wt.%의 경우에 합성되어진 분말들의 평균 크기는 각각 200nm와 400nm 였다. 그리고 용제의 첨가량이 5 wt.% 이상으로 과도하게 포함될 경우 형광체 입자들끼리 응집이 발생하여 마이크로 크기의 비구형의 형태가 되었다. 따라서 후열처리 온도와 함께 비응집성의 $Gd_2O_3:Eu$ 나노 형광체 합성에 있어서는 용제인 Li_2CO_3 의 첨가량이 매우 중요하다.

Fig. 7은 Li_2CO_3 첨가량에 따른 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체의 자외선 영역하에서의 발광 휘도를 나타내었다. 분무열분해 공정에 의해 합성되어진 전구체 분말들을 $1000^\circ C$ 에서 3시간 열처리 하였다. 합성되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들은 용제의 첨가량에 무관하게 상용의 $Y_2O_3:Eu$ 보다 좋은 발광 특성을 가지고 있으며, 용제의 첨가량이 5 wt.% 일때 최대의 발광 세기를 가졌다. 용제의 첨가량이 1 wt.%와 3 wt.% 일 때 합성되어진 비응집성의 나노미터 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 경우에 있어서도 상용과 비교하여 각각 120%와 125%의 발광 세기를 가졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상법에서 형광체의 결정성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제와 고분자 물질인 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가시킨 분무용액을 사용한 분무 열분해 공정에 의해 나노미터 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들을 합성하였다. 합성되어진 나노미터 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들은 비응집성을 가졌으며 비교적 균일한 크기 분포를 가졌다. 또한 일반적인 나노미터 크기 분말 합성에 필수적인 밀링 공정을 거치지 않고 고온의 후열처리 과정에서 재결정화에 의해 비응집성의 나노미터 크기 형광체 분말들이 합성되었기 때문에 기존 나노미터 크기 형광체 분말들이 가지고 있던 저발광 휘도 특성의 문제점을 해결하였다. 이로써 합성되어진 나노 미터 크기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들은 밀링 공정 없이도 200-400nm 크기의 비응집성을 가졌으며 마이크로 크기의 상용의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 보다 25% 이상 향상된 발광 세기를 가졌다. 이러한 나노미터 크기의 고효율 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말은 향후 고화질 디스플레이의 개발에 필수적인 차세대 형광막 형성 공정 등에 적용되어질 것이다.

참 고 문 헌

1. H. Yamamoto, J. SID, **4/3**, 165 (1996).
2. R.E. Sievers, P.D. Milewski, C.Y. Xu, and B.A. Watkins, Ext. Abst. 3rd Int'l Conf. Sci. & Tech. Display Phosphors, pp.303, Huntington Beach, CA, 1997.
3. Y.D. Jiang, Z.L. Wang, F. Zhang, H.P. Paris, and C.J. Summers, Ext. Abst.3rd Int'l Conf. Sci. & Tech. Display Phosphors, pp.261, Huntington Beach, CA, 1997.
4. J.C. Park, H.K. Moon, D.K. Kim, S.H. Byeon, B.C. Kim, and K.S. Suh, Applied physics Letters, **77**, 2162 (2000).
5. R.P. Rao, This Journal, **143**, 189 (1996).
6. J. Koike, T. Kojima, R. Toyonaga, A. Kagami, T. Hase, and S. Inaho, This Journal, **126**, 1008 (1979).
7. S. Qiang, C. Barthou, J.P. Denis, F. Pelle, and B. Blanzat, J. Lumin., **28**, 1 (1993).
8. G. Villalobos, O. Leclercq, H. Paris, and C. J. Summers, Ext. Abs. 3rd Int'l Conf. Sci. & Tech. Display Phosphors, pp.253, Huntington Beach, CA, 1997.
9. B. Bihari, H. Eilers, and B. M. Tissue, J. Lumin., **75**, 1 (1997).
10. C. Xu, B.A. Wakins, R.E. Sievers, X. Jing, P. Trowga, C.S. Gibbons, and A. Vecht, Appl. Phys. Lett., **71**, 1643 (1997).
11. H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa, and S. Itoh, "Phosphors for Low-Voltage Electron Excitation," Proceedings of the 2nd International Display Workshops, Hamamatsu, Japan, **81-84**, (1995).