

## 분무열분해 공정에서 붕소 농도에 따른 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체의 $GdBO_3:Eu$ 형광체로의 전환

구혜영 · 정대수 · 주서희 · 홍승권 · 강운찬<sup>†</sup>

선남대학교 화학공학과, 서울특별시 광진구 화양동 1

## Transition of $Gd_2O_3:Eu$ Phosphor to $GdBO_3:Eu$ Phosphor with Boron Concentration in the Spray Pyrolysis

Hye Young Koo, Dae Soo Jung, Seo Hee Ju, Seung Kwon Hong and Yun Chan Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(2005년 1월 2일 접수, 2006년 2월 28일 최종수정문 접수)

**Abstract** The transition of europium-doped gadolinium oxide phosphor to gadolinium borate phosphor with the concentration of boron in the spray pyrolysis was investigated. The particles prepared from spray solution below 10 wt% boric acid of prepared phosphor had crystal structure of  $Gd_2O_3:Eu$  phosphor, in which the crystallinity of the particles decreased with increasing the boron concentration. A single phase  $GdBO_3:Eu$  phosphor particles were prepared from spray solution above 50 wt% boric acid of prepared phosphor. The phosphor particles prepared from spray solution with 20 wt% boric acid of prepared phosphor had no XRD peaks of  $Gd_2O_3:Eu$  and  $GdBO_3:Eu$ . Therefore the phosphor particles prepared from spray solution with 20 wt% boric acid of prepared phosphor had the lowest photoluminescence intensity under ultraviolet and vacuum ultraviolet.  $GdBO_3:Eu$  and  $Gd_2O_3:Eu$  phosphor particles prepared from spray solutions with proper concentrations of boric acid had good photoluminescence intensity under vacuum ultraviolet. The morphology of the phosphor particles were strongly affected by the concentrations of boric acid added into spray solution.

**Key words** phosphor, spray pyrolysis, display material, flux

### 1. 서 론

$(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체는 진공자외선 하에서 좋은 발광 특성을 가지기 때문에 플라즈마 디스플레이(PDP)에서 주된 저색 형광체로서 사용이 된다.<sup>1,3)</sup>  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체는 596, 616 및 631 nm에서 높은 발광 피크를 나타내기 때문에 색순도에 있어서 분체질을 가진다. 이러한 분체질을 해결하기 위해 진공자외선 하에서 좋은 발광 세기 및 좋은 색순도를 가지는  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  형광체가  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체와 일정 비율로 혼합해서 사용되어진다.  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  및  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체는 합성 방법에 따라 그 특성이 많은 영향을 받는다. PDP 형광체는 점차 미세화되고 구형화가 이루어지고 있기 때문에 액상법과 기상법과 같은 새로운 형광체 합성 방법들이 많이 연구되고 있다.<sup>4,6)</sup>

분무열분해법은 다성분계 형광체의 합성에 있어서 조성의 균일화 및 형태 제어에 있어서 기존의 고상법과 비교하여 장점을 가지고 있기 때문에  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 와  $(Y,Gd)$

$BO_3:Eu$  형광체 합성에 있어서도 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>4,7)</sup> 분무열분해 공정에 의한  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체 합성에 있어서는 보론 성분으로서 붕산이 원료로서 많이 사용되어진다. 분무열분해 공정에서 붕산 및 붕산이 분해되어 생성되는 중간체인 산화붕소는 휘발성이 강하기 때문에  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체 합성에 있어서 양론비보다 많은 양의 붕산을 분무용액에 용해시켜 사용한다. 분무열분해 공정에 의한  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  형광체 합성에 있어서는 발광 특성 향상을 위해 붕산이 용제로서 분무용액에 첨가되어 사용 된다. 분무용액에 첨가된 붕산은 분무열분해공정에 의해 얻어지는 전구체 분말 내부에 산화붕소 형태로 존재하다가 후열처리 과정에서 용제로서 작용하여  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  형광체의 형태 및 발광 특성에 영향을 미친다.  $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  형광체 합성에 있어서 과량의 보론 성분이 첨가된 경우에 있어서는 불순물로 작용하여 오히려 발광 특성이 저하되게 된다. 또한  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체 합성에 있어서는 보론 성분이 부족한 경우에 순수한  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  형광체 상이 얻어지지 않기 때문에 진공자외선 하에서 발광 특성이 저하된다.

본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 보론 성분의 양

<sup>†</sup>E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr

변화에 따라 전구체 분말들을 제조하고 후열처리 과정을 거쳐  $Gd_2O_3:Eu$ 에서  $GdBO_3:Eu$ 형광체로 전환되어가는 과정을 형태, 결정 특성 변화 및 진공자외선 및 자외선 하에서의 발광 특성의 변화를 통해 연구하였다.

## 2. 실험 방법

분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백필터로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체로서 공기를 사용하였으며, 유량을 6 l/min으로 고정시켰다. 반응부는 길이 1000 mm, 내경 50 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는  $900^\circ C$ 로 유지시켰다. 분무용액은 증류수에 형광체를 구성하는 성분들의 질산염들과 보른 성분으로서 붕산을 용해시켜 제조하였다. 형광체를 구성하는 성분으로는  $Gd_2O_3$  (Rhodia, 99.99%),  $Eu_2O_3$  (Rhodia, 99.99%),  $H_3BO_3$  (Kanto, 99.5%)을 사용하였다. 분무용액 제조에 있어서 유로피움의 농도는 가돌리늄의 5 mol%로 고정시켰다. 붕산의 첨가량은 합성되는 형광체의 0 wt%에서 55 wt%까지 변화시켰다.  $GdBO_3:Eu$ 형광체가 합성되기 위해 필요한 보른 성분의 양론비는 34 wt%이다. 형광체의 형태 제어를 위해 유기첨가물로서 구연산 및 폴리에틸렌글리콜을 각각 0.2 M씩 분무용액에 첨가하였다. 분무열분해법에 의해 합성된 전구체 분말들은 공기 분위기하의 박스형 전기로에서  $1050^\circ C$ 에서 3시간 후열처리 하였다. 형광체의 특성분석은 X선 회절분석기 (XRD, RIGAKU, D/MAX-RB)를 이용해 입자의 결정구조를 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경 (SEM, JEOL, JSM 6060)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 254 nm의 자외선 및 147 nm의 진공자외선 영역에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에 의해 붕산의 첨가량 변화에 따라 전구체 분말들을 합성하고 고온의 후열처리 과정을 거쳐 다양한 결정구조의 형광체들을 합성하였다. 분무열분해 공정에서 반응기 온도  $900^\circ C$ 에서 얻어진 전구체 분말들은 짧은 체류시간으로 인해 결정화가 이루어지지 않았기 때문에 후열처리 과정을 거쳤다. 붕산의 첨가량이 합성되는 형광체 분말의 형태, 결정성 및 발광 특성에 미치는 영향을 보기 위해 전구체 분말의 후열처리는  $GdBO_3:Eu$ 형광체가 진공자외선 하에서 최적의 발광 세기를 나타내

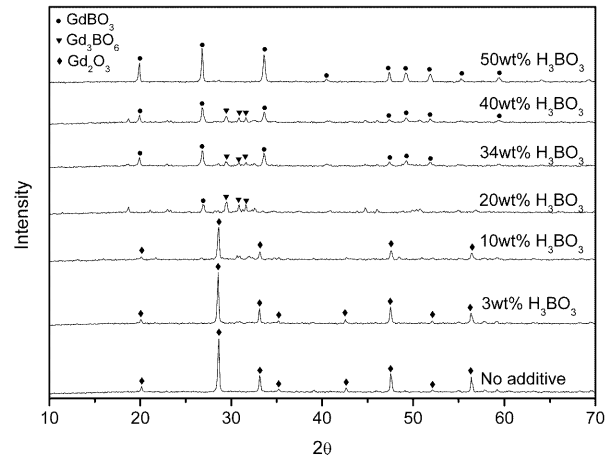
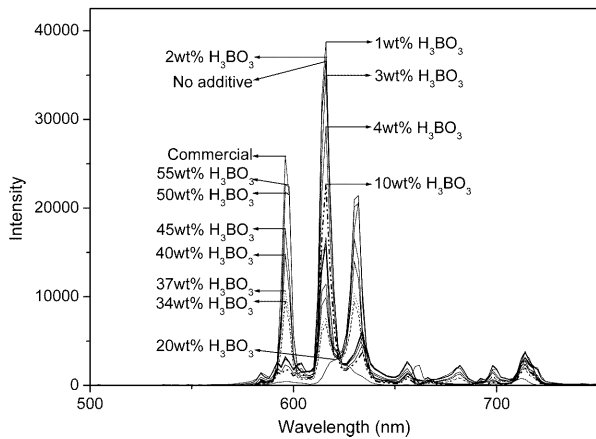


Fig. 1. XRD spectra of the prepared phosphor particles.

는  $1050^\circ C$ 에서 수행하였다. Fig. 1은 분무용액에 첨가된 붕산의 양에 따라 합성된 형광체들의 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. 붕산의 첨가량이 합성되는 형광체의 10 wt% 이하 일 때 얻어진 분말들의 XRD 스펙트럼들은 주된 상이  $Gd_2O_3$ 였다. 붕산의 첨가량이 10 wt% 이하에서 합성되는 형광체는 붕산의 첨가량이 증가할수록  $Gd_2O_3$ 의 결정자 크기가 감소하였으며, 불순물 상이 나타났다. 따라서 분무열분해 공정에 의한  $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 합성에 있어서 붕산을 용제로서 사용하는 경우에 있어서는 3 wt% 이하로 미량 첨가해야 결정성이 우수한 형광체 합성이 가능하다. 붕산의 첨가량이 각각 0 및 3 wt%일 때 합성된 형광체들의 XRD 피크들부터 구한 결정자 크기는 각각 39 및 45 nm였다. 붕산의 첨가량이 20 wt%에서는  $Gd_2O_3$ 상이 완전히 사라지고  $Gd_3BO_6$ 이 주된 상을 형성하였으며  $GdBO_3$ 상이 일부 형성되었다. 붕산의 첨가량이 34 wt% 및 40 wt%에서는  $GdBO_3$ 이 주된 상을 형성하고  $Gd_3BO_6$ 이 일부 존재하였다. 붕산의 첨가량이  $GdBO_3:Eu$ 형광체 형성에 있어서 양론비 이상인 50 wt%에서는 합성된 형광체가 단일상의  $GdBO_3$ 상을 가졌다.

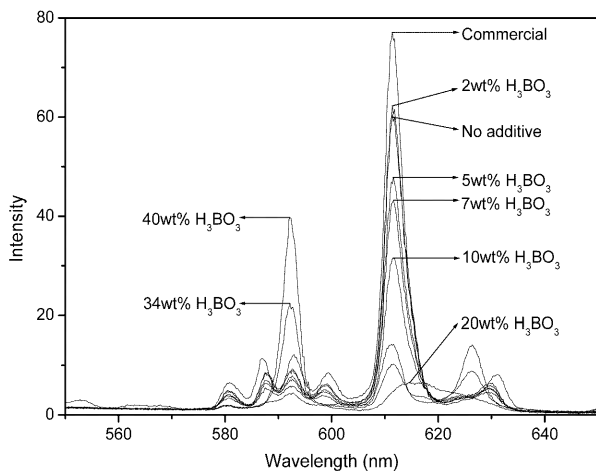
Fig. 2는 붕산 첨가량에 따라  $1050^\circ C$ 에서 후열처리 후에 합성된 형광체들의 진공자외선 하에서의 발광 특성들을 나타낸다. 붕산의 첨가량이 10 wt% 이하에서 합성된 형광체들은 611 nm에서 최대 발광 세기를 나타내는  $Gd_2O_3:Eu$ 의 특성을 나타내고 있다. 붕산의 첨가량이 2 wt% 이하에서 합성된  $Gd_2O_3:Eu$ 형광체는 붕산을 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체 보다 진공자외선 하에서 조금 높은 발광 세기를 가진다. 반면에 3 wt% 이상에서는 발광 세기가 급격히 감소하였다. Fig. 1의 XRD 스펙트럼 결과에서 나타났듯이 용제로서 작용하는 붕산의 첨가량이 3 wt% 이상에서는  $Gd_2O_3:Eu$ 형광체의 결정성이 감소하고 불순물 상이 형성되기 때문에 형광체의 발광 세기가 감소한다. 붕산의 첨가량이 20 wt%에서는 합



**Fig. 2.** Photoluminescence spectra of the prepared phosphor particles under vacuum ultraviolet.

성된 형광체가 진공자외선 하에서 발광세기가 가장 낮으며, GdBO<sub>3</sub>:Eu 및 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 발광 특성이 나타나지 않았다. Fig. 1의 XRD 결과에서 나타났듯이 붕산의 첨가량이 20 wt%에서는 진공자외선 하에서 좋은 발광 특성을 나타내는 GdBO<sub>3</sub>:Eu 및 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 상들이 나타나지 않았다. 붕산의 첨가량이 34 wt% 이상에서 합성된 형광체들은 596, 616 및 631 nm에서 주된 발광 피크를 나타내는 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체의 발광 스펙트럼 특성을 나타내고 있다. 붕산의 첨가량이 34 wt% 이상에서는 붕산의 첨가량이 증가할수록 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체의 발광 세기가 증가하고 55 wt%에서 최대 발광 세기를 나타냈다. 합성된 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체는 고상법에 의해 모체조성, 도핑 농도 및 후열처리 조건 등이 최적화된 상용의 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu 형광체와 비교하여 진공자외선하에서 다소 낮은 발광 세기를 가졌다.

Fig. 3은 붕산 첨가량에 따라 합성된 형광체들의 자외



**Fig. 3.** Photoluminescence spectra of the prepared phosphor particles under ultraviolet.

선 하에서의 발광 특성들을 나타낸다. 여기 과장으로는 자외선 형광체 평가에 많이 활용되어지는 254 nm의 자외선을 사용하였다. 합성된 형광체들은 고상법에 의해 합성된 상용의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체와 자외선 하에서의 발광 특성을 비교하였다. 분무열분해 공정에 의한 GdBO<sub>3</sub>:Eu 및 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체 합성에 있어서는 최적의 후열처리 조건이 서로 다르다. GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체는 1050°C 근처에서 최적의 발광 특성을 가지는 반면에 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체는 1150°C 근처에서 최적의 발광 특성을 가진다. 본 논문에서는 붕산의 첨가량에 따라 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체에서 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체로 전환되어가는 과정을 관찰하기 위해서 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체 합성에 최적의 온도인 1050°C에서 형광체들을 후열처리 하였다. 또한 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu와 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체는 진공자외선 및 자외선 하에서 최적의 발광 특성을 나타내는 활성제 유로피움의 도핑 농도가 서로 다르다. 본 논문에서는 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체가 최적의 발광 특성을 나타내는 유로피움의 도핑농도 조건하에서 제조하였다. 따라서 본 논문에서 붕산의 첨가량이 10 wt% 이하에서 합성된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체들은 상용의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체보다 자외선하에서 낮은 발광 세기를 가지고 있다. 진공자외선 하에서의 형광체 특성들과 마찬가지로 자외선 하에서도 붕산의 첨가량이 10 wt% 이하에서 합성된 형광체들은 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu의 발광 스펙트럼들을 가진 반면에 붕산의 첨가량이 34 wt% 이상 일 때 합성된 형광체는 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체의 발광 스펙트럼을 가졌다. 또한 붕산의 첨가량이 20 wt% 일 때 합성된 형광체는 진공자외선 하에서의 마찬가지로 가장 낮은 발광 세기를 가졌다.

분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 붕산의 첨가량에 무관하게 구형의 형상을 가졌다. 또한 유기첨가물로서 구연산 및 폴리에틸렌글리콜을 분무용액에 각각 0.2 M씩 첨가하였기 때문에 유기물들의 에스테르화 반응에 의해 생성된 유기 고분자들의 영향으로 액적의 건조 및 열분해 단계가 제어되어 전구체 분말들이 치밀한 구조를 가졌다. 즉, 하나의 액적으로부터 하나의 분말이 형성되어 1 마이크로미터 내외의 평균 크기들을 가지고 있다. 후열처리 전의 전구체 분말들과 달리 후열처리 과정을 거친 분말들은 분무용액에 첨가된 붕산의 양에 따라 서로 다른 형태 특성을 가졌다. 붕산의 첨가량 변화에 따라 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들의 1050°C 하에서의 후열처리 후의 형태 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 분무용액에 붕산을 첨가하지 않은 경우에 합성된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체(Fig. 4(a))는 후열처리 후에도 구형의 형상을 유지하고 있다. 유기물들을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말들이 속이 찬 치밀한 구조를 가지고 있기 때문에 후열처리 후에 얻어진 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu도 구형 형상의 치밀한 구조를 가지고 있다. 붕산의 첨

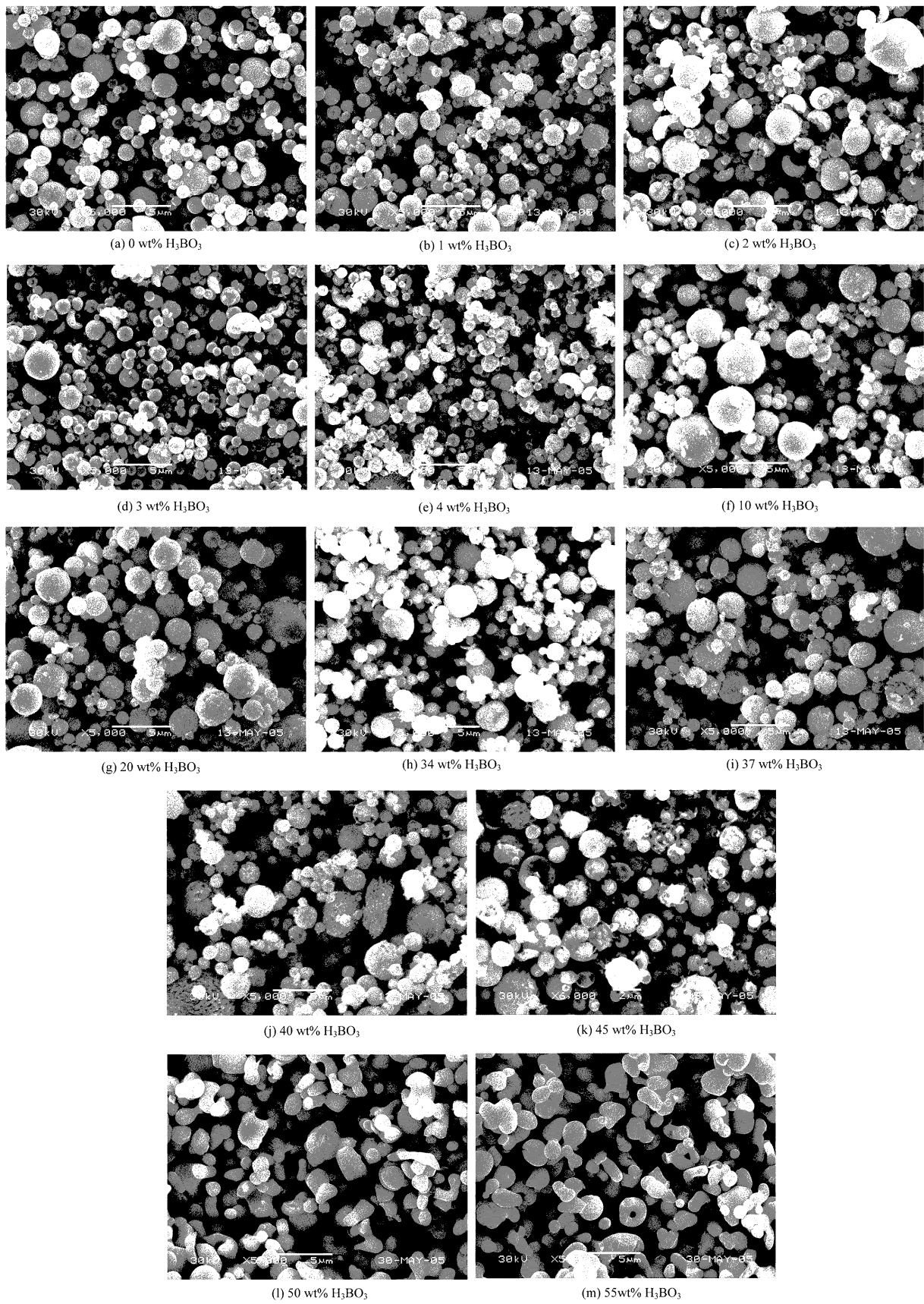


Fig. 4. SEM photographs of the prepared phosphor particles.

가량이 합성되는 형광체의 45 wt% 이하로 첨가되었을 때 (Fig. 4(b)~(k))는 후연처리 후에 얻어지는 분말들이 구형의 형태를 유지하고 있다. 하지만 분부용액에 붕산의 첨가량이 증가할수록 얻어지는 형광체 분말은 보다 다공성이면서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체에 비해 일그러진 구형 형태 특성을 가진다. 붕산이 10 wt% 이하로 첨가된 경우에 있어서는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 결정구조를 가지면서 붕산의 분해에 의해 생성되는 산화붕소가 용제로서 작용을 하게 된다. 용제로서 작용하는 산화붕소가 후연처리 후에 얻어지는 형광체의 형태 및 표면 특성에 영향을 미쳤다. 붕산의 첨가량이 20 wt% 이상으로 과량 첨가 되었을 때 얻어진 형광체는 GdBO<sub>3</sub> 결정상이 형성되면서 형태 변화가 점차 일어나게 되며, 첨가량이 50 wt% 이상에서는 완전한 GdBO<sub>3</sub> 상을 형성하면서 형태 변형이 일어나 비 구형의 형광체 분말들이 얻어졌다 즉, 붕산의 첨가량이 GdBO<sub>3</sub> 구조를 형성하는데 필요한 양한미보다 많은 경우에 합성된 형광체는 구형 형상이 사라지고 치밀도가 우수한 형태 특성을 가진다.

#### 4. 결 론

분부연분해 공정에 의한 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 및 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체 합성에 있어서 모든 성분인 붕산의 첨가량이 후연처리 후에 얻어지는 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성 등에 미치는 영향을 관찰하였다. 붕산의 첨가량이 합성되는 형광체의 2 wt% 이하로 작은 경우에 있어서는 용제로서 작용하여 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 특성을 다소 증가시켰다. 반면에 붕산의 첨가량이 증가할수록 Gd<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> 상을 거쳐 GdBO<sub>3</sub>상이 형성되었

으며 양한미보다 많은 55 wt% 첨가되었을 때 진공자외선 하에서 발광 특성이 우수한 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체가 합성되었다. 붕산의 첨가량은 후연처리 후에 얻어지는 가시 다른 조성의 형광체의 형태 특성에도 많은 영향을 미쳤다. 붕산의 첨가량이 합성되는 형광체의 45 wt% 이하로 첨가되었을 때는 후연처리 후에 얻어지는 분말들이 구형의 형태를 유지하였다. 반면에 과량의 붕산을 첨가하여 합성한 GdBO<sub>3</sub>:Eu 형광체는 결정화 과정에서 구형의 형상이 사라지고 보다 치밀한 구조의 형태 특성을 가졌다.

#### 감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단(과제번호: R08-2004-000-10160-0)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou and J. C. Cousseins, *J. Alloy. Compd.*, **317**, 183 (2001).
2. D. Boyer, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, C. Caperaa and J. C. Cousseins, *J. Mater. Chem.*, **9**, 211 (1999).
3. G. Chadeyron, R. Mahiou, M. EL-Ghozzi, A. Arbus, D. Zambon and J. C. Cousseins, *J. Lumin.*, **72**, 564 (1997).
4. Y. C. Kang and S. B. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(12B), L1541 (1999).
5. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, *Adv. Mater.*, **12**(6), 451 (2000).
6. D. S. Kim and R. Y. Lee, *J. Mater. Sci.*, **35**, 4777 (2000).
7. A. Nakamura, N. Nambu and H. Saitoh, *Sci. & Technol. Adv. Mater.*, **6**, 210 (2005).