

분무열분해 공정에 의해 합성된 유로피움이 도핑된 YBO_3 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 특성

구혜영 · 강윤찬[†]

한국대학교 화학공학과, 서울특별시 광진구 화양동 1

Photoluminescence Characteristics of Eu-doped YBO_3 Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis under Vacuum Ultraviolet

Hye Young Koo and Yun Chan Kang[†]

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

(2006년 7월 10일 접수, 2006년 8월 3일 최종수정일 접수)

Abstract The preparation conditions of $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ phosphor particles having the maximum photoluminescence intensity under vacuum ultraviolet in the spray pyrolysis were optimized. The $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ phosphor particles prepared from spray solution with stoichiometric amount of boric acid had the maximum photoluminescence intensity. The $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ phosphor particles with pure phases were formed at low post-treatment temperatures because of fast reaction of yttrium and boron components without volatilization of boron component. The prepared $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ phosphor particles by spray pyrolysis had fine size, narrow size distribution and regular morphology. The photoluminescence intensity of the prepared $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ phosphor particles under vacuum ultraviolet was 103% of the commercial $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ phosphor particles.

Key words phosphor, spray pyrolysis, display materials.

1. 서 론

형광체는 예전의 TVU 플라즈마 디스플레이(PDP)의 화질을 결정짓는 중요한 재료로서 신조성의 형광체 탐색 및 형광체 합성기술 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 각별히 내부에 형광체를 관찰하게 조명하는 공정이 기존의 스크린 프린팅공정에서 잉크젯 및 디스펜서 등의 신 공정으로의 기술 변화로 인해 PDP용 형광체는 전자 미세화되고 구형화가 이루어지고 있다. $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 진공자외선(vacuum ultraviolet) 하에서 좋은 발광 특성을 가지기 때문에 PDP에서 주된 저색 형광체로서 사용이 된다.¹⁻³⁾ $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서는 미세하고 균일한 형태 특성의 분말을 얻기 위해 액상법과 기상법과 같은 새로운 형광체 합성 방법들이 많이 연구되고 있다.⁴⁻⁸⁾

$\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 및 $\text{GdBO}_3:\text{Eu}$ 형광체도 진공자외선 하에서 좋은 발광 특성을 가지고 있으나, 이드롭과 가열리튬 성분이 일정 비율로 혼합된 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체가 진공자외선 하에서 개선된 발광 휘도 특성을 가지기 때문에 PDP에서 많이 활용이 되고 있다. 일반적으로 형광체 합

성에 사용되는 고상법에서는 높은 온도로 인해 성장 입도가 수 마이크론 이상이며 비 구형인 형태 특성을 가진다. 반면에 분무열분해법(spray pyrolysis)에서는 수 마이크론 크기의 액적 내부에서 균일하게 혼합된 반응물들 간의 반응이 일어나기 때문에 보다 낮은 온도에서 구형 형상의 미세 형광체가 합성된다. 따라서 분무열분해법은 나성분세 형광체의 합성에 있어서 조성의 균일화 및 형태 제어에 있어서 기존의 고상법과 비교하여 장점을 가지고 있기 때문에 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서도 많은 연구가 이루어지고 있다.⁴⁻⁸⁾

형광체는 합성 방법에 따라 조성이 형광체의 형태 및 발광 특성에 미치는 영향이 서로 다르다. PDP용 저색 형광체로 적용이 되는 보레이트계 형광체는 그 조성에 따라서 합성 방법에 따른 특성이 서로 다르게 변한다. 기존의 고상법에 의한 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 회전의 발광 세기를 나타내는 Y/Gd 비 및 보른 철가량 등의 회전화가 이루어졌다. 분무열분해법에 있어서는 상용의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 조성에 대해서 회전의 보른 철가량 등이 연구되어졌다. 기존의 연구들에 의하면 보른 성분의 회발성으로 인해 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성 시에 양론비보다 40 mol.% 이상의 보른 성분이 분무용액에 첨가되었다.⁴⁻⁸⁾ 본 논문에서는 분무열분해법에 의

[†]E-Mail : yokang@konkuk.ac.kr

한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 기존의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에서와는 다른 특성을 발견하였다. 즉, 모체에 가들리늄 성분이 첨가되지 않은 경우에 있어서는 보레이트 상이 보다 쉽게 형성되었으며, 따라서 분부 용액에 첨가되는 보론 성분의 최적 농도도 변하였다. 본 논문에서는 분부열분해법에 의해 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 합성 조건을 최적화 하였으며 합성되는 형광체의 상 형성, 형태 및 발광 특성 등을 같은 공정으로 합성되는 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 특성과 비교하였다.

2. 실험 방법

분부열분해공정은 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 10 l/min으로 고정시켰다. 반응부는 길이 1000 mm, 내경 50 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파 분부 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 900°C로 유지시켰다. 분부 용액은 증류수에 형광체를 구성하는 성분들의 질산염들과 보론 성분으로서 붕산을 용해시켜 제조하였다. 형광체를 구성하는 성분으로는 Y_2O_3 (Rhodia, 99.99%), Eu_2O_3 (Rhodia, 99.99%), H_3BO_3 (Kanto, 99.5%)을 사용하였다. 분부 용액 제조에 있어서 이트륨 및 유로피움의 농도는 각각 0.47 및 0.03 M로 고정시켰다. 붕산의 첨가량은 합성되는 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체가 형성되는 양론비의 100 mol.%에서 150 mol.%까지 변화시켰다. 형광체의 형태 제어를 위해 유기첨가물로서 구연산(Junsei) 및 폴리에틸렌글리콜(Samchun chemical)을 각각 0.2 M씩 분부용액에 첨가하였다. 분부열분해법에 의해 합성된 전구체 분말들은 공기 분위기하의 박스형 전기로에서 600°C에서 1000°C 범위에서 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 발광 특성은 PSI 사의 VUV spectrofluorophotometer를 사용하여 147 nm의 진공자외선 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분부열분해 공정에 의한 보레이트계 형광체 합성에 있어서는 보론 성분으로서 붕산이 원료로서 많이 사용된다. 분부열분해 공정에서 붕산 및 붕산이 분해되어 생성

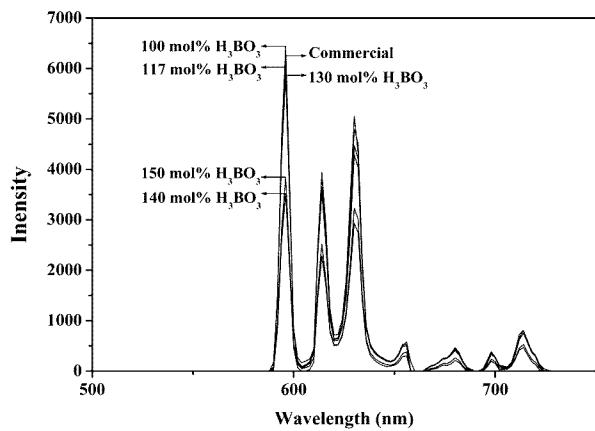


Fig. 1. Photoluminescence spectra of the phosphor particles prepared at various boric acid concentrations.

되는 중간체인 산화붕소는 휘발성이 강하기 때문에 보레이트계 형광체 합성에 있어서 양론비보다 많은 양의 붕산을 분부 용액에 용해시켜 사용한다.^{4,8)} Fig. 1은 분부 용액에 첨가된 붕산의 농도가 분부열분해 공정에 의해 합성되는 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 분부열분해 공정에 의해 반응기 온도 900°C에서 합성된 전구체 분말들을 1000°C의 박스형 전기로에서 3시간 후열처리 과정을 거친 후에 진공자외선 하에서의 발광 특성을 고상법에 의해 합성된 상용의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체와 비교하였다. 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 발광 특성은 분부 용액에 첨가되는 붕산의 농도에 많은 영향을 받았다. $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성을 위한 양론비인 100 mol.%의 붕산을 첨가한 경우에 합성된 형광체가 최고의 발광 세기를 가졌으며 붕산의 첨가량이 증가할수록 발광 세기는 감소하였다. 분부열분해 공정에 의한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 첨가되는 붕산의 농도가 형광체의 발광 특성에 미치는 영향은 기존의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에서의 연구 결과와 많은 차이점을 나타낸다.^{4,8)} 기존의 연구논문들에 의하면 분부열분해 공정에 의한 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 최적의 발광 특성을 나타내는 붕산의 첨가량은 붕산의 휘발성으로 인해 양론비의 117 mol.% 이상이었으며, 붕산의 첨가량이 140 mol.% 이상에서도 형광체의 급격한 휘도 감소가 나타나지 않았다. 반면에 본 논문의 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서는 양론비대로 붕산을 첨가한 경우에 합성된 형광체가 최적의 발광 세기를 나타냈으며, 140 mol.% 이상의 붕산이 첨가되었을 때는 형광체의 발광 세기가 급격히 감소하였다. 양론비의 붕산을 첨가한 경우에 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 세기는 상용 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체와 유사한 발광 세기를 가졌다. 즉, 분부열분해 공정에 의해 합성되는 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 모체를 구성하는 이트

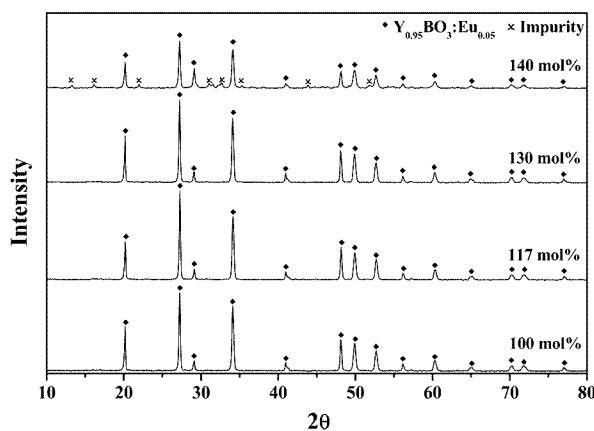


Fig. 2. XRD spectra of the phosphor particles prepared at various boric acid concentrations.

률의 조성 일부를 가돌리늄으로 대체하지 않더라도 상용의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체와 유사한 발광 특성을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 2는 분무 용액에 첨가된 붕산의 농도가 분무열분해 공정에 의해 합성되는 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 결정상 형성에 미치는 영향을 나타낸다. $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성을 위한 양론비인 100 mol.%의 붕산을 첨가한 경우에 합성된 형광체도 순수한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 결정구조를 가지고 있다. 붕산의 첨가량이 130 mol.% 이하에서는 순수한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 결정구조를 가지는 반면에 140 mol.%에서는 불순물 상들이 나타났다. 붕산의 첨가량이 100 mol.%에서 130 mol.%까지 증가할 때 합성된 $\text{YBO}_3:\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형

광체의 결정자 크기는 43 nm에서 48 nm까지 변하였다. 반면에 붕산의 첨가량이 140 mol.% 일 때 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 결정자 크기는 38 nm로 감소하였다. 따라서 붕산의 첨가량이 양론비의 130 mol.% 이하에서는 합성되는 형광체들이 순수한 결정구조 및 비슷한 결정자 크기를 가지기 때문에 진공자외선 하에서 우수한 발광 세기를 가졌다. 반면에 양론비의 140 mol.% 이상의 붕산이 첨가된 경우에 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 불순물 상의 생성 및 결정자 크기 감소로 인해 발광 세기가 감소하였다.

Fig. 3은 붕산의 첨가량이 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 형태 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 후열처리 온도 1000°C에서 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 첨가되는 붕산의 농도에 따라서 형태 특성이 많은 영향을 받았다. 분무열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말들은 붕산의 첨가량에 무관하게 모두 수 마이크론 크기 및 구형의 형상을 가진다. 반면에 후열처리 후에 얻어진 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 붕산의 첨가량에 따라 전구체의 구형 형상이 유지되거나 사라졌다. 진공자외선 하에서 우수한 발광 특성을 나타내는 붕산의 첨가량이 양론비의 130 mol.% 이하에서 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 후열처리 후에 전구체의 구형 형상이 사라졌다. 하지만 결정화 과정에서 형태 및 크기 변화를 거치면서 좁은 입도 분포를 가지는 균일한 형태의 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체들이 얻어졌다. 분무열분해 공정에서 후열처리 과정을 통해 이러한 균일한 형태의 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체들이 얻어진 데에는 이전의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 대한 연구 결과들에서 보였듯이 분무 용액에 첨가

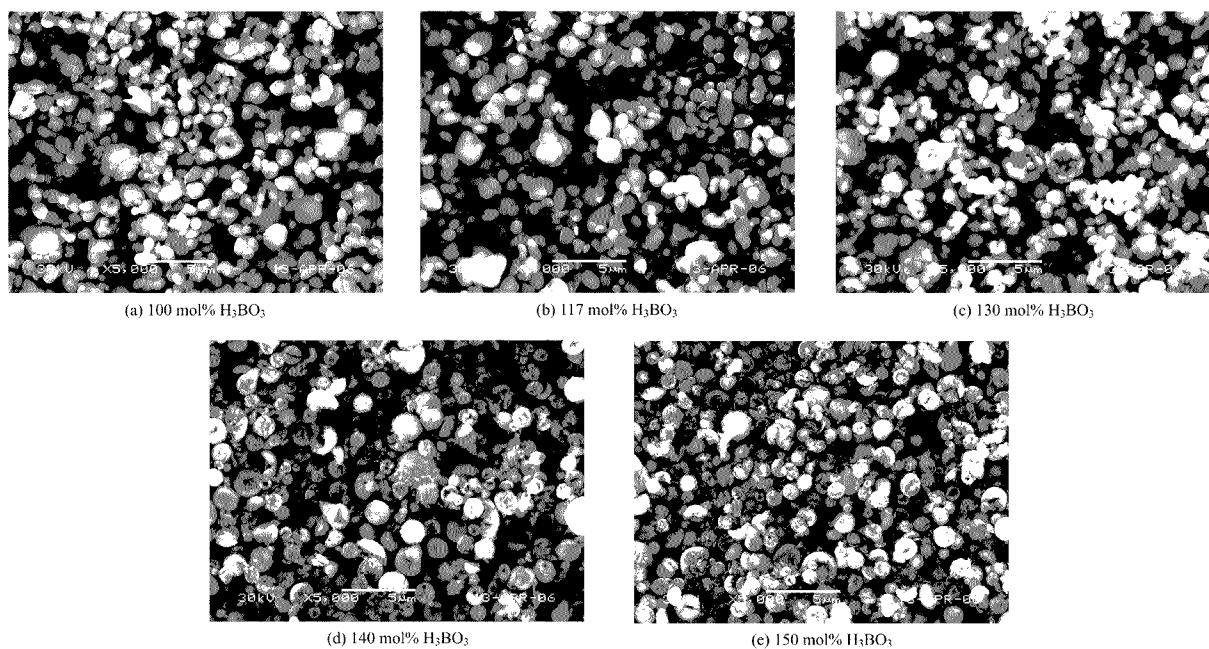


Fig. 3. SEM photographs of $\text{Y}_{0.95}\text{BO}_3:\text{Eu}_{0.05}$ phosphor particles prepared at various boric acid concentrations.

된 구연산 및 폴리에틸렌 글리콜의 영향이다.⁴⁾ 봉산의 첨가량이 100 mol.% 일 때 합성된 형광체의 전자현미경 사진들로부터 구한 평균 크기는 $0.9 \mu\text{m}$ 였다. 반면에 봉산의 첨가량이 140 mol.% 및 150 mol.% 일 때 합성된 형광체는 후열처리 후에도 전구체의 구형 형상을 유지하였다. 봉산의 첨가량이 양론비의 140 mol.% 이상으로 과량 첨가된 경우에 있어서는 Fig. 2의 결과에서 나타났듯이 불순물 상의 형성에 의한 열적 안정성이 증가하였기 때문이다.

분부열분해 공정에 의한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 분부 용액에 첨가되는 봉산의 첨가량이 형광체의 특성에 미치는 영향이 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에서와는 다른 연구 결과를 나타내는 이유를 알아보기 위해 후열처리 온도에 따른 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 특성 변화를 고찰하였다. 양론비인 100 mol.%의 봉산을 첨가한 경우에 분부열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들을 반응기 온도 600°C 에서 900°C 범위에서 3시간씩 후열처리 한 후에 형광체들의 결정구조, 발광 특성 및 형태 특성 변화를 조사하였다. Fig. 4에서 반응기 온도 600°C 의 낮은 후열처리 온도에서도 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 결정 구조가 얻어졌다. 또한 후열처리 온도가 증가할수록 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 결정성이 증가하였다. 후열처리 온도가 600°C 에서 900°C 까지 증가할 때 형광체의 결정자 크기는 23 nm 에서 42 nm 까지 증가하였다. 즉, $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 낮은 후열처리 온도에서도 상이 쉽게 형성이 되며, 이트륨과 보론 성분간의 빠른 반응성으로 인해 보론 성분의 휘발이 없이 조성이 균일한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체가 합성됨을 알 수 있다. 따라서 분부열분해 공정에 의한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서는 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서보다 최고의 발광 특성을 나타내는 최적의 봉산의 첨가 농도가 감소하였다. Fig. 5는 후열처리 온도 변화에 따라 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 진공자외선

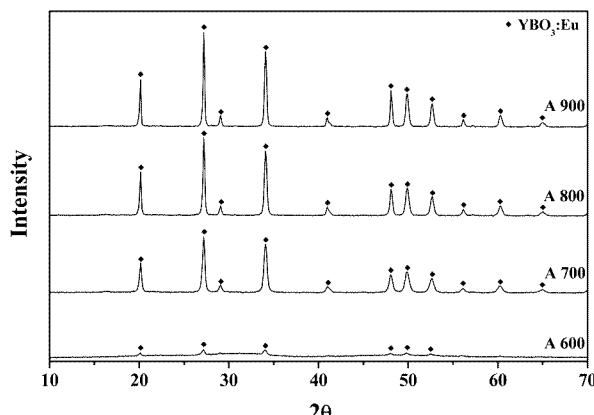


Fig. 4. XRD spectra of the phosphor particles prepared at various post-treatment temperatures.

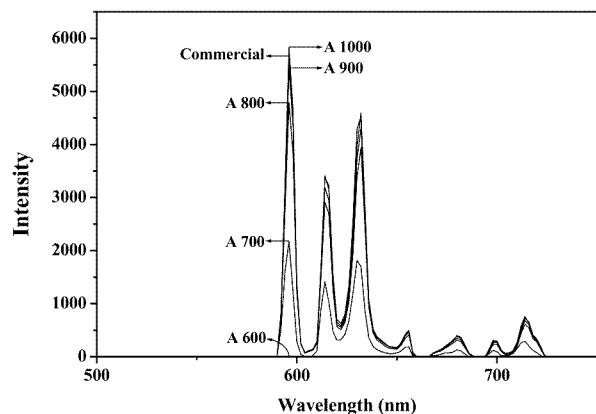


Fig. 5. Photoluminescence spectra of the phosphor particles prepared at various post-treatment temperatures.

하에서의 발광 특성 변화를 나타낸다. 후열처리 온도 600°C 에서 900°C 범위에서 3시간씩 후열처리 한 후에 형광체들의 결정구조, 발광 특성 및 형태 특성 변화를 조사하였다. Fig. 4에서 반응기 온도 600°C 의 낮은 후열처리 온도에서도 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 결정 구조가 얻어졌다. 또한 후열처리 온도가 증가할수록 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 결정성이 증가하였다. 후열처리 온도가 600°C 에서 900°C 까지 증가할 때 형광체의 결정자 크기는 23 nm 에서 42 nm 까지 증가하였다. 즉, $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 낮은 후열처리 온도에서도 상이 쉽게 형성이 되며, 이트륨과 보론 성분간의 빠른 반응성으로 인해 보론 성분의 휘발이 없이 조성이 균일한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체가 합성됨을 알 수 있다. 따라서 분부열분해 공정에 의한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서는 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서보다 최고의 발광 특성을 나타내는 최적의 봉산의 첨가 농도가 감소하였다. Fig. 5는 후열처리 온도 변화에 따라 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체의 진공자외선

4. 결 롬

분부열분해 공정에 의한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 보론 성분인 봉산의 첨가량이 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성 등에 미치는 영향을 관찰하였다. 합성된 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체는 PDP에서 주로 적색 형광체로 사용되는 상용의 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체와 진공자외선 하에서 유사한 발광 세기를 가졌다. 또한 분부열분해 공정에 의한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서 보레이트계 상의 생성이 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에서와 다른 특성을 가졌다. $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서는 보론 성분이 모체를 구성하는 이트륨 성분과의 반응성이 빠르기 때문에 봉산이 양론비의 100 mol.% 첨가된 분부 용액으로부터 합성된 형광체가 최적의 발광 세기를 가졌다. 반면에 $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 형광체 합성에 있어서는 보론 성분의 휘발로 인해 양론비의 117 mol.% 이상의 봉산이 첨가된 분부 용액으로부터 합성된 형광체가 최적의 발광 세기를 가졌다. 또한 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 형광체가

(Y,Gd)BO₃:Eu 형광체보다 낮은 주연자로 온도에서 좋은 반응 특성을 나타낸다.

참 고 문 헌

1. G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou and J. C. Cousseins, *J. Alloys & Comp.*, **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).
8. K. Y. Jung, E. J. Kim and Y. C. Kang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(2), 280 (2005).