

나노미터 크기 $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 발광특성윤호신, 박희동, 강윤찬[†], 유승곤¹

한국화학연구원 화학소재부

¹충남대학교 화학공학과Luminescence Characteristics of Nanometer-sized $Y_2O_3:Eu$ PhosphorsHo Shin Yoon, Hee Dong Park, Yun Chan Kang[†], and Seong Kon Ryu¹²Advanced Materials Division, KRICT¹Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

서론

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 패널에 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 노즐의 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. 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 할뿐만아니라 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 합성

이 어렵다 [4-9]. 기상법에 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 액적발생 장치는 초음파 분무 장치이다. 이 분무 장치는 평균 5 마이크론 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 마이크론으로 크고 액적의 크기 분포도 넓기 때문에 1-2 마이크론 크기의 고효율 형광체 합성에 부적합하다. 액적이 평균 5 마이크론 크기를 가지면 용액의 농도가 1 M 이상에서 합성되어지는 형광체는 1 마이크론 이상 크기를 가진다. 따라서 초음파 분무열분해법에서도 나노 형광체 분말의 합성에는 많은 한계를 가진다.

본 연구에서는 분무열분해 공정에서 크기 분포가 균일한 나노크기 형광체의 대량 합성이 가능한 새로운 합성 기술을 개발하였다. $Y_2O_3:Eu$ 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 [10]. 본 연구에서는 분무용액에 고분자 전구체 물질과 용제인 Li_2CO_3 를 첨가함으로써 분무열분해 공정에 의해 나노 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 적색형광체를 합성하였다. 특히 제조된 나노 크기의 형광체 분말의 발광 휘도를 상용품의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체와 서로 비교하였다.

실험

분무열분해법의 가장 일반적인 분말 제조 공정인 초음파분무열분해법에 의해 나노 크기를 갖는 $Y_2O_3:Eu$ 분말을 제조하였다. 출발물질로는 증류수에 쉽게 용해하는 이트륨 및 유로피움의 질산염들을 사용하였다. 화공 양론비로 각각 이트륨과 유로피움의 전구체 염을 증류수에 녹이고 여기에 고분자 전구체 물질로서 구연산과 에틸렌글리콜을 사용하고 용제로서 Li_2CO_3 을 첨가하여 분무 용액을 제조였다. 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-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.

결과 및 고찰

첨가물 없이 분무 열분해법에 의해 제조된 입자가 속이 비고 깨어진 형상을 가지는 반

면 구연산과 에틸렌 글리콜등의 고분자 전구체 물질을 분무용액으로부터 분무열분해법에 의해 합성되어진 분말은 내부가 충전된 완벽한 구형의 형상과 수 마이크론의 입자 크기를 가졌다. 이는 금속염 및 고분자 전구체를 포함하고 있는 액적이 고온의 전기로를 통과할때 구연산과 에틸렌 글리콜의 에스테르화 반응에 의해 고분자 네트워크가 형성되고 이 고분자 네트워크가 액적의 겹화를 유도하여 용질들의 표면 석출을 막아주기 때문이다. 그러나 이들 입자 내부에는 미반응에 의해 남아있는 탄소 성분들이 많이 함유되어있을 뿐만 아니라 짧은 체류시간으로 인해 결정성장 및 활성제의 활성화가 충분히 이루어지지 않아 합성되어진 분말들은 검은 색을 띄고 있으며 발광 특성이 매우 떨어진다.

구연산과 에틸렌 글리콜등의 고분자를 첨가해 제조한 형광체 입자의 경우, 용제의 첨가와 관계없이 열처리 과정 전에는 응집이 없는 구형의 형상 및 마이크론의 입자크기를 가졌으나, 열처리 과정을 거친 후에는 서로 다른 형상을 가졌다. 용제를 첨가하지 않은 입자의 경우 고온에서의 열처리 과정 후에도 완벽한 구형의 형상을 유지하였으나, 적정함량의 용제를 첨가한 입자의 경우에는 Fig. 1에서 보듯이 후열처리 과정에서 나노미터 크기의 분말들로 전환되었다. 전자 현미경 사진으로부터 측정된 분말들의 평균 크기는 300 nm 였다. Fig. 1은 0.2M 구연산, 0.2M 에틸렌 글리콜 및 3wt.%의 Li_2CO_3 를 포함한 용액으로부터 제조되어 1000°C에서 3시간 동안 후열처리를 거친 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 형광체 입자의 SEM 사진이다.

분무열분해법에서 나노미터 크기의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 형광체 분말들이 형성되는 형성기구에 대해서 알아보았다. 고분자 전구체 물질과 용제를 포함하는 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성되어진 마이크론 크기의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 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 나노 형광체를 형성시키게 되는 것이다.

상기한 과정을 통해서 제조되어진 나노미터 크기의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 형광체 분말들의 자외선 영역하에서의 발광특성을 조사하였다. 254nm 파장의 자외선을 여기 에너지원으로 사용하여 발광 스펙트럼들을 측정하였다. 1050°C에서 후열처리된 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 형광체 입자의 경우 최대의 발광강도를 가졌으며 이는 첨가물없이 제조한 입자에 비해 26%증가한 값이다.

분무열분해 공정에 의해 합성되어진 나노미터 크기의 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 형광체 분말들이 좋은 발광 특성을 가지는 이유는 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 공정 하에서는 밀링 공정 없이 고온의 후열처리 후에 응집이 없는 나노미터 크기의 분말들이 얻어지기 때문에 분무열분해법에 의해 합성되어진 나노미터 크기의 형광체 분말들이 고발광 휘도를 가지는 것이다.

본 연구에서는 고상법에서 형광체의 결정성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제와 고분자 물질인 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가시킨 분무용액을 사용한 분무 열분해 공정에

의해 나노미터 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 분말들을 합성하였다. 합성되어진 나노미터 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 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 합성되어졌기 때문에 기존 나노미터 크기 형광체 분말들이 가지고있던 저발광 휘도 특성의 문제점을 해결하였다. 즉, 합성되어진 나노미터 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 분말들은 밀링 공정 없이도 200~400nm 크기를 가졌으며, 첨가물 없이 제조된 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 보다 26% 이상 향상된 발광 세기를 가졌다. 이러한 나노미터 크기의 고효율 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 분말은 향후 고화질 디스플레이의 개발에 필수적인 차세대 형광막 형성 공정 등에 적용되어질 것이다.

참고문헌

1. Yamamoto, H.: *J. SID*, **4/3**, 165(1996).
2. Sievers, R. E., Milewski, P. D., Xu, C. Y., and Watkins, B. A.: Ext. Abst. 3rd Intl Conf. Sci. & Tech. Display Phosphors, Huntington Beach, CA, 303(1997).
3. Jiang, Y. D., Wang, Z. L., Zhang, F., Paris, H. P., and Summers, C. J.: Ext. Abst. 3rd Intl Conf. Sci. & Tech. Display Phosphors, Huntington Beach, CA, 261(1997).
4. Rao, R. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 189(1996).
5. Koike, J., Kojima, T., Toyonaga, R., Kagami, A., Hase, T., and Inaho, S.: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1008(1979).
6. Qiang, S., Barthou, C., Denis, J. P., Pelle, F., and Blanzat, B.: *J. Lumin.*, **28**, 1(1993).
7. Villalobos, G., Leclercq, O., Paris, H., and Summers, C. J.: Ext. Abs. 3rd Intl Conf. Sci. & Tech. Display Phosphors, Huntington Beach, CA, 253(1997).
8. Bihari, B., Eilers, H., and Tissue, B. M.: *J. Lumin.*, **75**, 1(1997).
9. Xu, C., Wakers, B. A., Sievers, R. E., Jing, X., Trowga, P., Gibbons, C. S., and Vecht, A.: *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1643(1997).
10. Toki, H., Kataoka, F., Satoh, Y., Kagawa, Y., and Itoh, S.: Proceedings of the 2nd International Display Workshops, Hamamatsu, Japan, 81(1995).

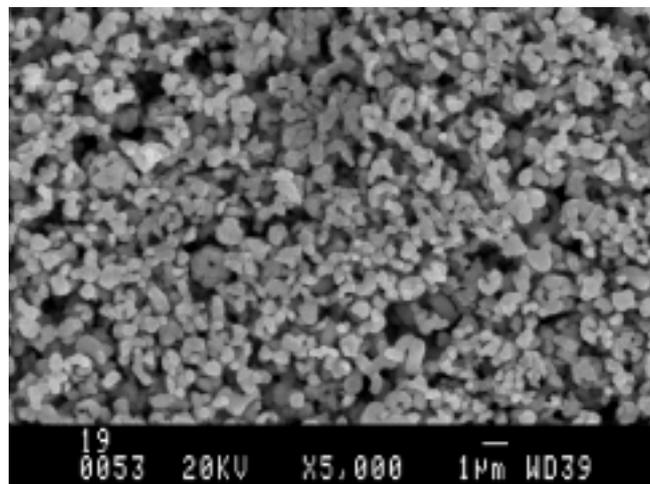


Fig. 1. SEM photograph of $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles.