

## 분무열분해법에서 LiCl 용제가 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말의 특성에 미치는 영향

노현숙 · 강윤찬 · 박승빈<sup>†</sup>

한국과학기술원 화학공학과  
(1999년 9월 15일 접수, 1999년 12월 23일 채택)

## The Effect of LiCl Flux on the Characteristics of $Gd_2O_3:Eu$ Phosphor Particles in the Spray Pyrolysis

Hyun Sook Roh, Yun Chan Kang and Seung Bin Park<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea  
(Received 15 September 1999; accepted 23 December 1999)

### 요 약

분무열분해법에 LiCl 용제를 도입하여 900 °C의 제조온도에서 높은 발광특성을 가지는  $Gd_2O_3:Eu$  형광체 입자를 직접 제조하였다. LiCl 용제를 첨가한 용액으로부터 제조된  $Gd_2O_3:Eu$  입자는 용제를 첨가하지 않고 제조된 입자에 비해 빛발광(photoluminescence) 특성이 우수하였다. LiCl 함량이  $Gd_2O_3$ 의 중량비로 20%일 때, 최고의 발광특성을 보였으며, 이때의 발광 휘도는 용제를 사용하지 않고 직접 제조한 입자의 250%였다. 분무열분해법에서 용제는 고상법에서와 같이 입자의 결정 성장과 도핑 물질의 활성화를 촉진시키는 역할뿐만 아니라, 반응 중 입자의 내부에서 용융, 입자의 내부 구조를 치밀하게 하고 입자의 내부 및 표면에 존재하는 결점들을 제거해 줌으로써  $Gd_2O_3:Eu$  형광체 입자의 발광특성을 향상시켰다.

**Abstract** –  $Gd_2O_3:Eu$  phosphor particles of high brightness were directly prepared at 900 °C by spray pyrolysis with LiCl as flux. The  $Gd_2O_3:Eu$  particles prepared from solution with LiCl flux had higher PL(photoluminescence) intensities than those prepared from solution without flux. The particles prepared from solution with 20 wt% LiCl had the highest PL intensity, which was 250% of that of particles prepared from solution without LiCl flux. In the spray pyrolysis, the flux acts as promotor of the growth of crystallite and activation of doping material, as in the solid state reaction method. Additionally, the flux improved PL intensity of  $Gd_2O_3:Eu$  phosphor particles by densifying the internal structure and eliminating the defect existing inside and surface of  $Gd_2O_3:Eu$  phosphor particles.

Key words: Phosphor, Spray Pyrolysis, Flux, Photoluminescence

### 1. 서 론

산화물계 형광체의 제조에는 일반적으로 고상법이나 액상법이 많이 이용된다[1-5]. 형광체의 특성은 제조 공정에 크게 영향을 받는데, 기존의 고상법 등은 고온에서의 장시간의 열처리로 인해 형광체 입자의 크기 및 형태 조절이 어려우며, 분쇄 과정에서 입자 표면이 손상되거나 불순물이 침투하는 등의 단점을 갖는다. 고상법에서는 고상 반응물을 고온에서 장시간 열처리, 분쇄하여 입자를 제조하므로 반응물간의 혼합과 반응을 촉진시키기 위하여 용제의 사용이 필요하다[6-9].

최근에는 기상법의 일종인 분무열분해법에 의해 형광체 입자를 제조하는 연구가 많이 진행되어져 왔는데, 이는 개선된 특성을 가지는 형광체를 제조할 수 있는 경쟁력있는 방법중의 하나이다. 분무열분해법은 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분해, 소결 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 공정으로, 건

조된 입자내에 반응물이 나노 사이즈로 분산되어 확산거리가 짧을 뿐만 아니라 하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되므로, 구형의 형태와 작은 입자크기 및 좁은 입도 분포를 가지며 일반적인 제조 공정과는 달리 입자들간의 응집이 일어나지 않는다는 장점을 가진다[10-16].

본 연구에서는 기존의 고상법 등에서 입자의 결정성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제를 분무열분해법에 도입하여 형광체 입자의 발광특성을 향상시키고자 하였다. 고상법 등에서 형광체 입자의 결정성장 및 발광특성의 향상을 위해 사용되는 용제는, 원료의 소성시 용해되어 그 표면장력에 의하여 미립자끼리의 접촉을 도와 합성온도와 열처리 시간을 낮추는 역할을 할 뿐만 아니라, 입자끼리의 접촉기회를 증가시켜 결정성장을 도우며, 활성제가 모체내부에 잘 분산, 활성화될 수 있도록 한다[7-8]. 고상법에 의한 형광체 합성시 용제를 선택하는 기준은 다음과 같다. 즉, 양이온이 형광체의 발광에 영향을 주지 않아야 하고, 형광체 입자의 제조온도 보다 낮은 용점을 가져야 하며, 반응 후 결정에 포함되지 않고 물과 같은 용매에 의해 쉽게 제거될 수 있어야 한다. 고상법에서는 위와 같은 조건을 만족하는 용제로 용점이 낮은 보론계 및 알칼리

<sup>†</sup>E-mail: sbpark@mail.kaist.ac.kr

금속류의 할라이드계나 카보네이트계 물질들이 널리 이용된다. 분무열분해법에서는 용제가 분무용액에 첨가되어야 하므로 분무용액의 용매인 물에의 용해성이 용제 선택에 있어 중요한 선택 인자가 된다.

고상법에서 용제는 미립자끼리의 접촉을 도와 고상 반응물간의 혼합과 접촉을 원활히 함으로써 반응을 촉진하는 것이 주요 역할이나, 분무열분해법에서는 반응물이 건조된 입자내에 나노사이즈로 분산되어 있기 때문에 고상법에서와는 다른 역할이 기대된다.

본 연구에서는 LiCl 용제를 사용한 분무열분해법에 의해  $Gd_2O_3:Eu$  형광체를 직접 제조하여, 용제의 첨가량에 따른 형광체 입자의 형태, 결정성 및 발광특성의 변화에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

액적 발생 장치로는 1.7 MHz의 초음파 분무제조기를 이용하였다. 분무용액은 증류수에 Gd 및 Eu의 질산염을 용해시켜 제조하였으며, LiCl의 첨가량을  $Gd_2O_3$ 의 중량비로 0%에서 30%까지 변화시켰다. 용액의 총 농도는 0.5 M로 고정시켰고, Eu의 도핑농도는 총 용액 농도의 10 at%로 하였다. 반응기는 직경 I.D.=3.0 cm, O.D.=3.3 cm, 길이 80 cm의 quartz 관으로 반응기의 중심부 온도를 900 °C, 운반기체인 공기의 유속을 2 l/min로 하였을 때, 관형 반응기 내에서 체류시간은 2초였다.

X 선 회절기(X-ray diffractometer)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며 Scherrer 방정식에 의해 입자의 결정크기를 추정하였다. 입자의 형태는 주사 전자 현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 PL(photoluminescence)을 측정하여 용제의 첨가에 따른 영향을 비교하였다.

## 3. 결과 및 토론

분무열분해법에서는 반응물들이 건조된 입자내에서 나노사이즈로 잘 분산되어 입자간의 확산거리가 짧으므로 낮은 제조온도에서도 입자를 직접 제조할 수 있으나, 반응부에서의 체류시간이 수초 이내로 매우 짧아 입자의 결정성장과 형광체 활성체의 활성화를 충분히 일으키지 못하므로 열처리 없이 높은 발광특성을 갖는 형광체를 제조하기 위해서는 1,300 °C 이상의 고온의 제조 온도가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 분무열분해법에 의해 1,000 °C 이하의 낮은 제조온도에서 고 휘도를 갖는 형광체를 직접 제조하기 위해, 613 °C의 낮은 용점을 가지며 분무용액인 물에 잘 용해되는 LiCl 용제를 도입하였다.

Fig. 1은 LiCl 용제의 첨가에 따른  $Gd_2O_3:Eu$  입자의 발광 특성을 나타낸 PL(photoluminescence) 스펙트럼이다. 입자들은 모두 900 °C에서 분무열분해법에 의해 직접 제조되었다. 발광 스펙트럼은 254 nm 파장의 자외선을 여기 에너지원으로 사용하여 측정하였으며 입자들은 용제 첨가 여부에 관계없이 612 nm에서 최고의 발광 세기를 나타내었다. 입자의 발광 휘도는 LiCl 용제의 함량에 영향을 받았으며, LiCl 용제를 첨가한 용액으로부터 얻어진  $Gd_2O_3:Eu$  입자들은 용제를 첨가하지 않고 제조된 입자에 비해 높은 발광특성을 가졌다. LiCl의 함량이 중량비로 20%일 때 최대 발광특성을 나타냈으며 이는 용제를 첨가하지 않은 경우의 250%에 해당한다. 이러한 발광특성의 증가를 가져온 용제의 역할을 확인하기 위해 용제의 첨가에 따른 입자의 결정성, 색좌표 및 입자의 형태를 비교하였다.

Fig. 2는 LiCl 용제의 첨가량에 따른  $Gd_2O_3:Eu$  입자의 X선 회절 스펙트럼이다. 모든 입자는 분무열분해법에 의해 900 °C에서 직접 제조되었으며 LiCl 용제첨가 여부에 관계없이 모두 순수한  $Gd_2O_3$  결정을 얻었음을 확인할 수 있다. 입자의 결정성은 LiCl 용제의 함량에 영향을 받았으며, LiCl 용제를 첨가한 용액으로부터 얻어진  $Gd_2O_3:Eu$  입자들은 용제를 첨가하지 않고 제조된 입자에 비해 높은 결정성을 가졌다.

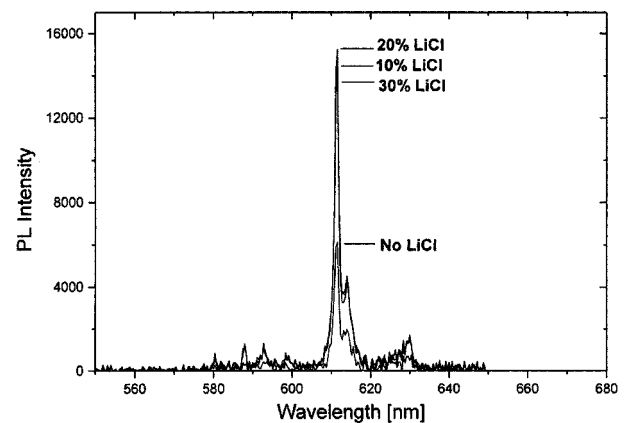


Fig. 1. PL spectra of  $Gd_2O_3:Eu$  particles prepared with LiCl flux solutions.

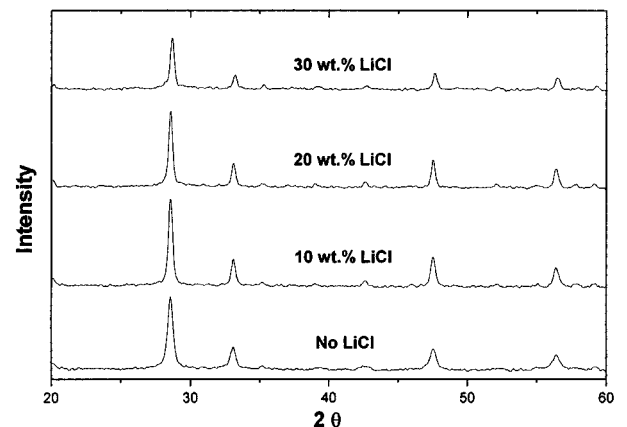


Fig. 2. XRD spectra of  $Gd_2O_3:Eu$  particles prepared with LiCl flux solutions.

다. LiCl의 함량이 중량비로 10%일 때 가장 높은 결정성을 보였으며 이는 LiCl을 첨가하지 않은 경우보다 결정자 크기가 35% 증가하였다. 용제의 첨가량에 따른 발광 휘도와 결정자 크기와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 결정자의 크기가 클수록 높은 발광특성을 나타내기는 하나, 발광특성의 경향과 정확히 일치하지 않음을 확인할 수 있다. 일반적으로 입자의 결정자 크기가 크면 빛발광의 결점으로 작용하는 결정간의 공극이 감소하여 입자의 발광특성이 증가한다[17]. 결정성장은 입자의

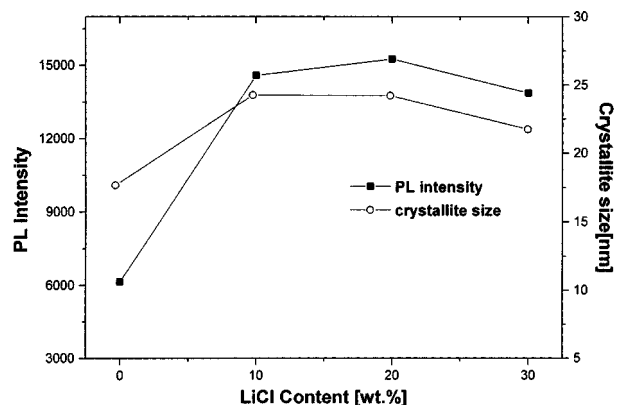


Fig. 3. Crystallite size and PL intensity of  $Gd_2O_3:Eu$  as a function of LiCl content.

휘도 증가의 원인이 되기는 하나, 본 연구에서는 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 발광특성을 증가시키는 주요 원인은 아니었다.

형광체 입자의 색 좌표는 Eu 활성제의 활성화 정도를 나타내는 기준이 되는 인자로서, 활성화 정도가 클수록 순색의 색 좌표에 가까워진다. 900 °C에서 분무열분해법에 의해 직접 제조된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 입자의 색 좌표는 용제의 첨가에 따라  $x=0.6392$ ,  $y=0.357$ 에서  $x=0.6469$ ,  $y=0.3513$ 으로 증가, 진한 적색으로 이동하였다. 이는 LiCl 용제가 형광체 활성제의 활성화를 촉진하여 낮은 온도에서도 충분히 활성화가 일어나도록 작용했음을 보여준다. 즉, 활성제의 활성화 정도 또한 용제 첨가에 따른 형광체 휘도 증가의 한 요인이 되는 것이다.

Fig. 4는 LiCl 용제의 함량이 중량비로 0, 10, 20%일 때, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 입자들의 SEM 사진이다. 모든 입자는 900 °C에서 직접 제조되었다. 분무열분해법에 의해 제조된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 입자는 구형의 형태를 가지나, 입자 내부가 텅 빈 구조를 가지며 고온의 제조온도에서는 입자의 형태가 쉽게 깨어지는 특성을 가진다[10]. 용제를 첨가하지 않은 용액으로부터 제조되어진 경우에는 입자들이 전체적으로 구형을 이루고는 있지만, 내부가 빈 형태이며 일부는 구형의 형태가 깨어진 것을 볼 수 있다. 반면에 LiCl 용제를 첨가한 경우에는[Fig. 4(b)], 입자의 크기가 용제를 사용하지 않은 경우에 비해서 작은 것으로 보아 입자 내부가 조금 더 치밀한 것을 알 수 있다. 이처럼 두 경우에 있어서 입자들의 형태가 차이가 나는 것은 입자 내부에서 용제가 용해하여 입자를 부분 용해시키고 결정성장을 일으켜, 보다 속이 찬 형태의 입자를 형성하기 때문이다. LiCl 용제를 중량비로 10% 첨가한 경우, 액적 속에 분산된 용제가 고온의 반응부를 통과하면서 용융되어, 제조된 입자는 형태가 깨어지지 않는 구조, 구형의 함몰된 형태를 가지며 입자간의 응집은 나타나지 않는다. 그러나 LiCl 용제의 함량이 중량비로 20% 이상이 되면 입자구조는 더욱 치밀해져 입자의 크기는 작아지나, 용제가 입자의 표면에 분포, 입자를 둘러싸게 되고 다른 입자표면에 분포한 용제와의 응집에 의해 입자간의 응집이 나타난다. 이는 물에 세척함으로써 쉽게 제거할 수 있다. 본 연구에서는 LiCl 용제를 제거하지 않은 상태에서 입자의 발광특성을 측정하였으므로, 용제를 제거하게 되면 보다 좋은 발광세기를 얻을 수 있을 것이다.

LiCl 용제가 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 X선 회절, 색 좌표 및 입자의 형태 등에 미치는 영향을 종합해 볼 때, 용제는 입자의 결정을 성장시키고, 도핑물질의 분산과 활성화를 촉진시킬 뿐만 아니라, 입자내부 구조를 치밀하게 하는 역할을 함으로써 형광체 입자의 발광특성을 향상시킨다고 결론 지을 수 있다. 그러나 250%의 과도한 발광 휘도의 증가는 용제의 이러한 역할 이외에 또 다른 중요한 역할이 존재함을 나타낸다. 다결정으로 이루어진 형광체 입자는 입자 내부 또는 표면에 많은 결점들을 갖는다. 이러한 결점은 형광체의 발광효율을 저하시키는 원인이 된다. 용제는 제조과정중 입자내부에서 용융하여, 이러한 결점을 제거하는 역할을 한다. 이는 여러 가지 실험결과로부터 뒷받침되었는데, 다공성의 깨어진 형태를 가진 형광체일수록, 제조압력이 낮아 표면의 결함이 많이 생기는 제조 공정일수록 형광체 발광효율을 증대시키는 용제의 효과가 더 크게 나타났다. 분무열분해법에 의해 제조된 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 입자는 구형의 형태를 가지나, 입자 내부가 텅 빈 구조를 가지며 고온의 제조온도에서는 입자의 형태가 쉽게 깨어지는 특성을 가지는 물질이다. 따라서 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 입자의 경우 다른 산화물계 형광체에 비해 용제에 의한 발광특성 향상 효과가 더 크게 나타났다.

#### 4. 결 론

고상법에서 형광체의 결정 성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제를 분무열분해법에 도입하여 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체를 직접 제조, 용제가 형광체 입자의 발광 특성, 결정화 및 입자 형태에 미치는 영향에 대해 알

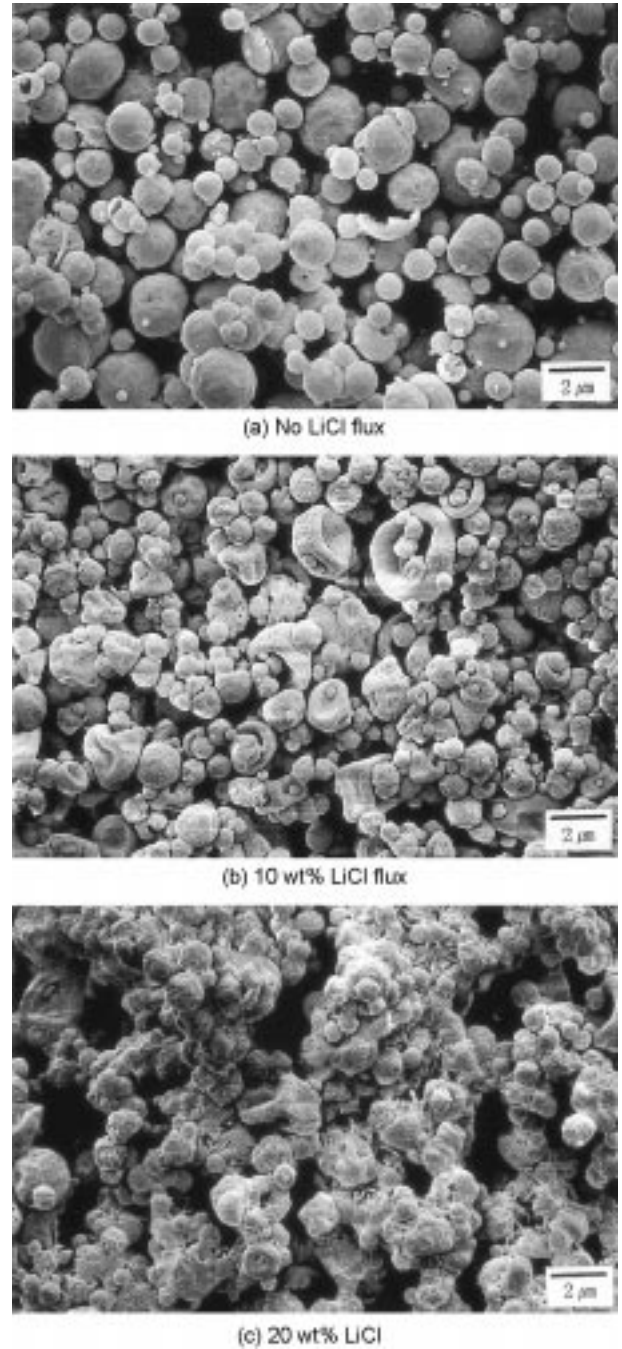


Fig. 4. SEM photographs of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu particles prepared with LiCl flux solutions.

아보았다. 용제로는 용점이 낮고, 분무용액인 수용액에 용해될 수 있는 LiCl을 사용하였다. LiCl의 함유량이 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu의 중량 퍼센트로 20%일 때 최고의 발광특성을 나타내었으며 이는 용제를 첨가하지 않고 제조했을 경우의 250%에 해당했다.

일반적으로 분무열분해법에 의해 형광체 입자의 제조시, 결정 성장과 활성제의 활성화를 충분히 일으키기 위해서는 1,100 °C 이상의 제조 온도 또는 후 열처리 과정이 필요하다. 그러나 용제를 도입하게 되면 액적 내에 나노사이즈로 분산된 용제가 반응부에서 용융, 입자내부에서의 침투를 크게 함으로써 입자의 결정성장과 활성제의 도핑을 촉진하여 저온의 제조온도에서도 높은 발광특성을 가지는 형광체가 제조되는 것이다. 용제는 이런 역할 이외에, 입자의 구조를 치밀하게 할 뿐만 아니

라, 형광체의 표면 및 입자 내부에 존재하는 결점을 제거함으로써 형광체의 발광 휘도를 향상시킨다. 이러한 특성은 여러 가지 실험에 의해 관찰되었는데 입자의 형태가 다공성일수록, 제조압력이 낮을수록 이러한 용제의 효과가 더욱 크게 나타났다.

### 참고문헌

1. Maestro, P., Huguenin, D., Seigneurim, A., Deneuve, F., Lann, P. L. and Berar, J. F.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(5), 1479(1992).
2. Cooper, J. A., Paris, H. G., Stock, S. R., Yang, S., Summers, C. J. and Hill, D. N.: *J. SID*, **6**(3), 163(1998).
3. Rao, R. P.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 189(1996).
4. Erdei, S., Roy, R., Harshe, G., Juwhari, H., Agrawal, D., Ainger, F. W. and White, W. B.: *Mater. Res. Bull.*, **30**(6), 745(1995).
5. Kottaaisamy, M., Jeyakumar, D., Jagannathan, R. and Rao, M. M.: *Mater. Res. Bull.*, **31**(8), 1013(1996).
6. Ohno, K. and Abe, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(3), 638(1986).
7. Ohno, K. and Abe, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(8), 2072(1987).
8. Oshio, S., Matsuoka, T., Tanaka, S. and Kobayashi, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11), 3898(1998).
9. Yan, M. F., Juo, C. D. and Ling, H. C.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(2), 493(1987).
10. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *J. Phys. Chem. Solids*, **60**(3), 379(1999).
11. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 1227(1999).
12. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B.: *J. Mater. Res.*, **14**(6), 2611(1999).
13. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**(4A), 2013(1999).
14. Kang, Y. C., Chung, Y. S. and Park, S. B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2056(1999).
15. Kang, Y. C., Chung, Y. S. and Park, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 1(2000).
16. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 921(1999).
17. McKittrick, J., Hoghooghi, B., Dumbleday, W., Kavanagh, K., Kinsman, K., Shea, L. and Sluzky, E.: *Mater. Res. Soc. Proc.*, **348**, 519(1994).