HWAHAK KONGHAK Vol. 39, No. 2, April, 2001, pp. 195-198
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

미분의 구형 형광체 제조에 있어서 융제 종류의 영향

노현숙 · 강윤찬* · 박승빈†

한국과학기술원 화학공학과
*한국화학연구소 화학소재연구부
(2000년 9월 7일 접수, 2001년 2월 13일 채택)

The Effect of Flux Types on the Preparation of Spherical Fine Phosphor Particles

Hyun Sook Roh, Yun Chan Kang* and Seung Bin Park†

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon 305-701, Korea
**Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Chang-dong, Taejon 305-343, Korea*
(Received 7 September 2000; accepted 13 February 2001)

요 약

분무 열분해법에서 다양한 융제의 첨가가 Y_2O_3 : Eu 형광체 입자의 특성에 미치는 영향에 대해서 알아 보았다. LiCl 및 Na_2CO_3 융제를 첨가한 용액으로부터 제조된 입자는 융제를 사용하지 않은 입자보다 더 높은 빛 발광 강도를 나타내었다. 직접 제조된 Y_2O_3 : Eu 입자에 있어서는 5 wt%의 Na_2CO_3 융제 첨가시 가장 높은 발광특성을 가졌으며 이는 융제를 첨가하지 않은 경우의 146%에 해당한다. 열처리 과정을 거친 입자의 경우에는 5 wt%의 LiCl 융제를 포함하는 용액으로부터 제조된 입자가 가장 높은 발광특성을 가졌으며, 이는 융제를 첨가하지 않은 경우에 대비해서 37% 만큼 증가하였다. 반면에 H_3BO_3 융제의 도입은 Y_3BO_6 불순물 생성으로 인해 형광체의 발광특성을 크게 저하시켰다. 분무 열분해법에서 융제는 형광체의 내부 구조를 치밀하게 하고, 입자의 내부 및 표면에 존재하는 결점들을 제거함으로써 형광체의 발광특성을 향상시켰다.

Abstract – The effects of various types of fluxes on the photoluminescence[PL] characteristics of Y_2O_3 : Eu phosphor particles were investigated in the spray pyrolysis. The Y_2O_3 : Eu particles prepared from solution with LiCl and Na_2CO_3 flux materials had higher PL intensities than those prepared from solution without flux. In the direct preparation of Y_2O_3 : Eu phosphor at 900 °C, the particles prepared from 5 wt% Na_2CO_3 flux solution had the highest PL intensity, which was equivalent to 146% of those prepared from solution without flux. In the post-treated Y_2O_3 : Eu, the particles prepared from 5 wt% LiCl flux solution had the highest PL intensity, which was which was 37% higher than that of particles prepared from solution without flux. However, the addition of 5 wt% H_3BO_3 flux material decreased the PL intensities of Y_2O_3 : Eu phosphor particles regardless of post-treatment because the Y_3BO_6 impurity phase was formed. In spray pyrolysis, flux materials improved the PL intensities of Y_2O_3 : Eu phosphor particles by densifying the internal structure and eliminating the defects existing inside and surface of particles.

Key words: Y_2O_3 : Eu, Flux, Spray Pyrolysis

1. 서 론

형광체의 합성공정은 외부 에너지를 모체, 활성제가 효과적으로 흡수하여 가시광선의 빛을 방출하도록 결정이 화학적으로 균일하고 입형이 균일한 형광체를 만드는 방법을 선택하는 것이 중요하다. 형광체의 특성은 그 제조 방법에 따라 크게 좌우되는데, 가장 널리 이용되고 있는 고상법은 공정이 간단하고 대량 생산이 용이하나, 입자간의 확산거리가 크므로 균일한 조성의 화합물을 만들기 위해서는 높은 반응온도와 장시간의 열처리 과정 및 분쇄과정이 필요하며, 이로 인해 고상법에 의해 얻어지는 입자는 형태 및 크기 조절이 어려우며 입자 표면이 손상되거나 불순물이 침투하는 등의 단점을 갖는다[1-3].

디스플레이의 발달은 보다 개선된 분말특성을 갖는 형광체의 제조를 요구하는데, 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분해 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 분무 열분해법은 응집이 없는 구형의 미세한 형광체 입자를 제조할 수 있는 방법으로 최근에 널리 각광받고 있다[4-7].

분무 열분해법에 의해서 제조되어지는 형광체 입자는 기존 방법에 의해 제조된 입자에 비해 뛰어난 CL[Cathodoluminescence] 특성을 가지나 빛발광 특성은 떨어지는 것으로 알려져 있다. Kang 등은 고상법에서 형광체의 결정성장 및 발광특성 향상을 위해 응용되는 융제를 분무 열분해법에 도입하여 형광체의 발광특성을 향상시키고자 하였다[8-10]. 고상법 등에서 형광체 입자의 결정성장 및 발광특성의 향상을 위해 사

†E-mail: sbpark@mail.kaist.ac.kr

용되는 융제는, 원료의 소성 시 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.

고상법에서는 융제로 융점이 낮은 보론계 및 알칼리 금속류의 할라이드계나 카보네이트계 물질들이 널리 이용된다[11-12]. 분무 열분해법에서는 융제가 분무용액에 첨가되어야 하므로 분무용액의 용매인 물에의 용해성이 융제 선택에 있어 중요한 인자가 된다. Kang 등은 분무 열분해법에 의한 형광체 입자의 직접 제조에 있어서 클로라이드계 및 카보네이트계 알칼리 금속 융제를 첨가함으로써, 수초 이내의 짧은 체류시간 이내에서도 높은 발광특성을 가지는 형광체 입자가 제조됨을 보였다[13-14]. 그러나 열처리 과정 없이 형광체를 직접 제조할 경우에는 융제에 의한 발광특성 향상의 한계가 있으므로, 형광체의 휘도를 크게 증가시키기 위해서는 열처리 과정이 필요하다.

본 연구에서는 분무 열분해법에 의해서 제조된 후 열처리 과정을 거친 형광체 입자의 발광 특성에 있어서, 융제의 효과에 대해서 알아보았다. 형광체의 발광특성은 융제의 종류, 첨가량, 제조온도, 열처리 온도 및 시간에 따라서 많은 영향을 받으므로 LiCl, H_3BO_3, Na_2CO_3 등의 융제를 도입하여, 형광체를 제조한 후 그 발광특성을 비교해 보았다.

2. 실 험

분무용액은 증류수에 이트륨(이하 Y) 및 유로퓸(이하 Eu)의 질산염을 용해시켜 제조하였으며, LiCl, H_3BO_3, Na_2CO_3 등 융제의 첨가량을 Y_2O_3 : Eu 중량비로 5%로 하였다. 용액의 총 농도는 0.5 M로 고정시켰고, Eu의 도핑농도는 총 용액 농도의 몰비로 6%로 하였다. 실험에 사용된 시료를 Table 1과 같이 정리하였다. 액적 발생 장치로는 1.7 MHz의 초음파 분무제조기를 이용하였다. 반응기의 온도를 900 °C, 운반기체인 공기의 유속을 2 *l*/min로 하였을 때, 관형 반응기 내에서 체류시간은 3초였다. 제조된 입자는 1,000 °C 및 1,200 °C에서 3시간동안 열처리 과정을 거쳤다. 이때 승온 속도는 분당 2 °C이다.

X 선 회절기(X-ray diffractometer)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며 Scherrer 방정식에 의해 입자의 결정자 크기를 추정하였다. 입자의 형태는 주사 전자 현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 PL(Photoluminescence)을 측정하여 융제의 첨가가 형광체의 발광특성에 끼치는 영향을 비교하였다.

Table 1. List of samples used in the preparation of Y_2O_3 : Eu particles

Precursor	Y nitrate + Eu nitrate(0.6 at% of total conc. 0.5 M)
Sample 1	Precursor + No flux
Sample 2	Precursor + 5 wt% of LiCl (wt% of total Y_2O_3 : Eu)
Sample 3	Precursor + 5 wt% of H_3BO_3
Sample 4	Precursor + 5 wt% of Na_2CO_3

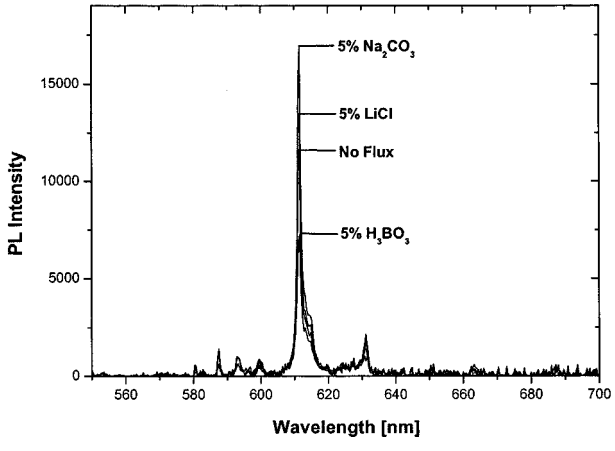

Fig. 1. PL spectra of Y_2O_3 : Eu phosphor particles prepared at 900 °C by spray pyrolysis.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 900 °C에서 직접 제조된 Y_2O_3 : Eu 입자의 발광 특성을 나타낸 PL[photoluminescence] 스펙트럼이다. 발광 스펙트럼은 254 nm 파장의 자외선을 여기 에너지원으로 사용하여 측정하였으며 입자들은 융제 첨가 여부에 관계없이 612 nm에서 적색 발광을 나타내었다. 융제의 첨가량을 Y_2O_3 : Eu 중량비로 5%로 하였을 때, Na_2CO_3 융제의 효과가 가장 컸으며, Na_2CO_3 융제를 첨가한 경우의 PL 강도는 융제를 사용하지 않은 경우의 146%에 해당한다. LiCl 및 Na_2CO_3의 경우와는 달리 H_3BO_3 융제의 경우에는 오히려 발광특성이 융제를 첨가하지 않은 경우보다 50% 저하되었다. H_3BO_3 첨가제의 경우 융제로서의 역할을 수행하지 못하고 불순물로 작용한 것으로 사료된다.

Fig. 2는 900 °C에서 제조하여 1,000 °C에서 3시간동안 열처리 과정을 거친 Y_2O_3 : Eu 입자의 PL 스펙트럼이다. 열처리 과정을 거치면서 형광체의 발광특성은 50%에서 120% 까지 향상되었다. 직접 제조시와는 달리 열처리 과정을 거친 이후에는 LiCl의 발광특성 향상 효과가 가장 크게 나타났으며 이는 융제를 첨가하지 않은 경우에 대비해서 37% 이상 증가한 것이다.

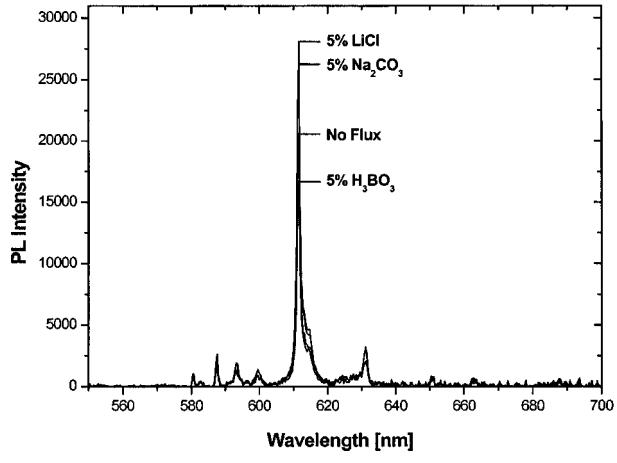

Fig. 2. PL spectra of Y_2O_3 : Eu phosphor particles prepared at 900 °C by spray pyrolysis and post-treated at 1,000 °C for 3 hrs(2 °C/min).

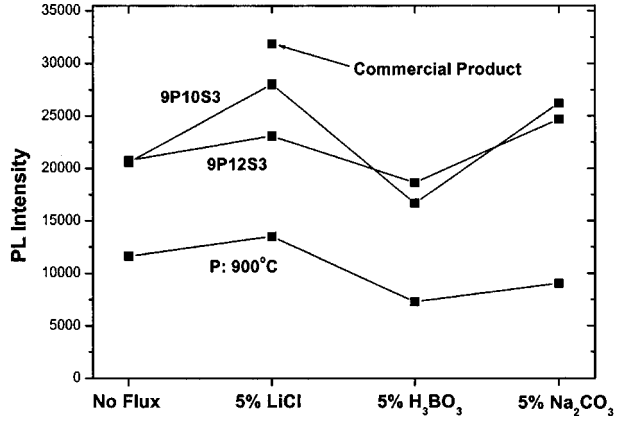

Fig. 3. PL intensities of Y_2O_3 : Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis.
(P: Preparation, S: Annealing 9P10S3, P: 900 °C, S: 1,000 °C for 3 hr)

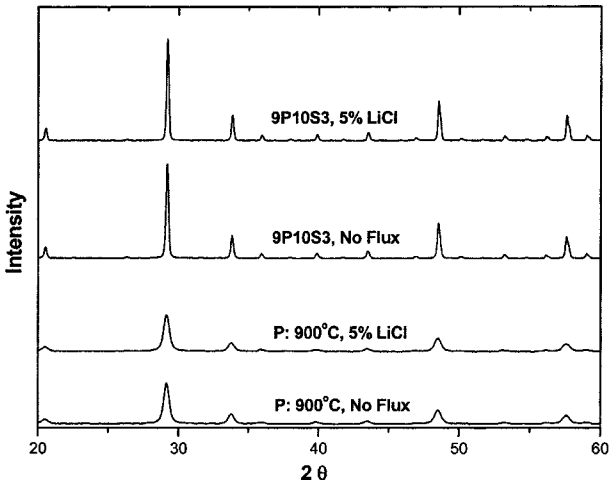

Fig. 4. XRD spectra of Y_2O_3 : Eu phosphor particles prepared at 900 °C by spray pyrolysis and post-treated at 1,000 °C for 3 hr.
(2 °C/min)

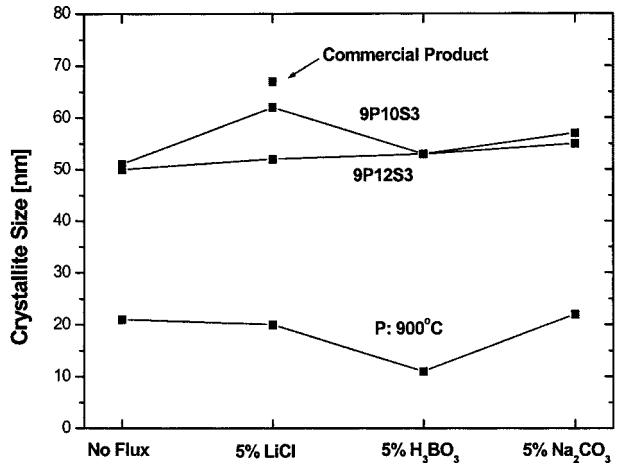

Fig. 5. Crystallite sizes of Y_2O_3 : Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

Fig. 3은 서로 다른 열처리 조건하에서의 융제의 첨가에 따른 Y_2O_3 : Eu 형광체의 PL 강도들을 나타내었다. 5 wt%의 LiCl 융제를 첨가한 용액으로부터 900 °C에서 제조되어 1,000 °C에서의 열처리 과정을 거친 입자가 가장 높은 PL 강도를 나타내었는데 이는 상업용 형광체의 88%에 해당하는 것이다. 반면에 H_3BO_3 융제의 첨가는 제조 온도 및 열처리 과정에 관계없이 형광체의 발광특성을 크게 저하시켰다. 불순물로 작용한 H_3BO_3를 제외하고는 융제의 사용에 관계없이 1,000 °C에서 열처리를 거친 입자들이 최적의 발광 특성을 나타냈는데, 이 온도는 기존의 고상법에서의 열처리 온도보다 200-300 °C 정도 낮다. 이처럼 분무 열분해법에서 고상법에 비해 낮은 열처리 온도에서 최적의 발광특성을 얻을 수 있는 이유는 900 °C에서 얻어진 전구체 입자들이 서브마이크론 크기로 미세하고 Y과 Eu 성분이 입자내부에서 나노미터 수준으로 잘 분산되어 있기 때문이다.

융제의 첨가가 형광체 입자의 결정성장에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 Y_2O_3 : Eu입자의 X선 회절 스펙트럼을 조사해보았다. Fig. 4에서 보듯이 LiCl 융제 첨가 여부에 관계없이 모두 순수한 Y_2O_3 결정을 얻었음을 확인할 수 있다. Na_2CO_3 융제로부터도 같은 결과를 얻을 수 있었으나, H_3BO_3의 경우에는 열처리 과정 중, Y 성분과의 반응에 의해 불순물인 Y_3BO_6 상이 생성되었다. 이러한 불순물이 H_3BO_3 융제를 포함하는 용액으로부터 제조된 형광체의 발광특성을 저하시키는 주요 원인인 것이다[15].

Fig. 5에 융제의 첨가에 따른 Y_2O_3 : Eu 형광체 입자의 결정자 크기를 나타내었다. 열처리 온도가 1,000 °C에서는 LiCl 융제를 사용한 경우에 있어서 융제를 사용하지 않은 경우보다 결정자 크기가 다소 증가한다. 반면에 열처리 온도가 1,200 °C일 경우에는 융제의 첨가가 입자의 결정화도에 별다른 영향을 미치지 않았다. 즉, 융제의 첨가에 의한 Y_2O_3 : Eu 형광체의 발광휘도 증가가 일반적인 고상법에서와는 달리 결정성 증가에 의한 것이 주요한 요인이 아님을 알 수 있다. 5 wt%의 LiCl 융제를 포함하는 용액으로부터 제조되어 1,000 °C에서 열처리 과정을 거친 입자의 결정자 크기가 가장 컸으며, 이는 상업용 Y_2O_3 : Eu 형광체의 93%에 해당한다.

형광체 입자의 색 좌표는 Eu 활성제의 활성화 정도를 나타내는 기준이 되는 인자로써, 활성화 정도가 클수록 순색의 색 좌표에 가까워진다. 분무열분해법에 의해 900 °C에서 직접 제조된 Gd_2O_3 : Eu 입자는 3초 정도의 짧은 체류 시간으로 인해, 그 활성제가 충분히 활성화되지 않아서 융제의 활성화 촉진 작용에 따른 발광특성 향상이 크게 나타났으나 [9], 본 연구의 Y_2O_3 : Eu 입자의 경우에는 융제를 포함하지 않은 경우의 형광체 입자의 색좌표가 x=0.6563, y=0.3412로 LiCl 융제를 첨가한 경우(x=0.6565, y=0.3413)와 같이 활성제의 활성화가 충분히 이루어졌다. 따라서 융제의 도입에 따른 Y_2O_3 : Eu 형광체의 발광 특성 향상은 활성제의 활성화와는 관계가 없다고 결론 지을 수 있다.

Fig. 6은 각각의 융제를 포함하는 용액으로부터 제조되어진 Y_2O_3 : Eu 입자들의 SEM 사진이다. 모든 입자는 900 °C에서 직접 제조되어 1,200 °C에서 3시간동안 열처리 과정을 거쳤다. Fig. 6(a)에서 보듯이 융제를 첨가하지 않은 경우에는 입자들이 전체적으로 구형을 이루고는 있지만, 내부가 빈 형태이며 일부는 구형의 형태가 깨어진 것을 볼 수 있다. 반면에 융제를 첨가한 경우에는[Fig. 6(b)-(d)], 입자의 크기가 융제를 사용하지 않은 경우에 비해서 작은 것으로 보아 입자 내부가 조금 더 치밀한 것을 알 수 있다. 이는 입자 내부에서 융제가 용융, 입자를 부분 용해시켜 보다 속이 찬 형태의 입자를 형성하기 때문이다. H_3BO_3 융제를 첨가한 용액으로부터 제조된 입자의 경우에는 불순물인 Y_3BO_6로 인해 입자간의 응집이 일어난 것을 확인할 수 있다. Na_2CO_3 융제를 포함하는 용액으로부터 제조된 입자의 경우, 가장 입자의 크기가 작고, 응집이 없는 완벽한 구형의 치밀한 구조를 가졌는데, 이는 융제의 역할 이외에, 용액에 첨가한 Na_2CO_3 융제와 Y 질산염과의 반응에 의해 생성된 Y 수산화 탄산염 콜로이드 입자들이 핵생성의 석출점으로 작용하여 내부가 충진된 형상의 입자가 제조되었기 때문이다[16].

융제가 Y_2O_3 : Eu 형광체입자의 결정성, 색 좌표 및 입자의 형태 등에 미치는 영향을 종합해 볼 때, 융제를 첨가한 경우에 있어서 37% 정도의 휘도 증가는 융제의 입자의 결정성이나 형태 변화에 미치는 역할 이외에 또 다른 중요한 역할이 존재함을 나타낸다. 분무 열분해법에 의해서 제조된 다결정으로 이루어진 형광체 입자는 입자 내부 또는 표면에 많은 결점들을 갖는다. 이러한 결점은 형광체의 발광효율을 저하시키는 원인이 된다. 융제는 제조과정 중 입자내부에서 용융하여, 이러한 결점을 제거하는 역할을 한다. 이는 융제에 의한 발광특성 향상효과가 Y_2O_3 : Eu 형광체 보다는 Gd_2O_3 : Eu 형광체에 있어서 더 크게 나타나는 것으로써도 규명할 수 있다. 5%의 LiCl 융제를 첨가하여 900 °C에서 직접 형광체를 제조할 때, Y_2O_3 : Eu의 경우는 융제를 첨가하지 않은 입자에 비해 PL 강도가 17% 증가한 반면, Gd_2O_3 : Eu 입자의 경우에는 PL 강도가 70% 이상 증가하였다. 이와 같이 Y_2O_3 : Eu 보다 Gd_2O_3 : Eu에서 LiCl 융제의 발광특성 향상 효과가 더 크게 나타난 것은 분무열분해법에 의해서 제조되는 Gd_2O_3 : Eu 입자의 형태특성 때문이다. 분무 열분해법에 의해서 제조된 Gd_2O_3 : Eu 입자는 입자 내부가 텅 빈 다공성 구조를 가지며 고온의

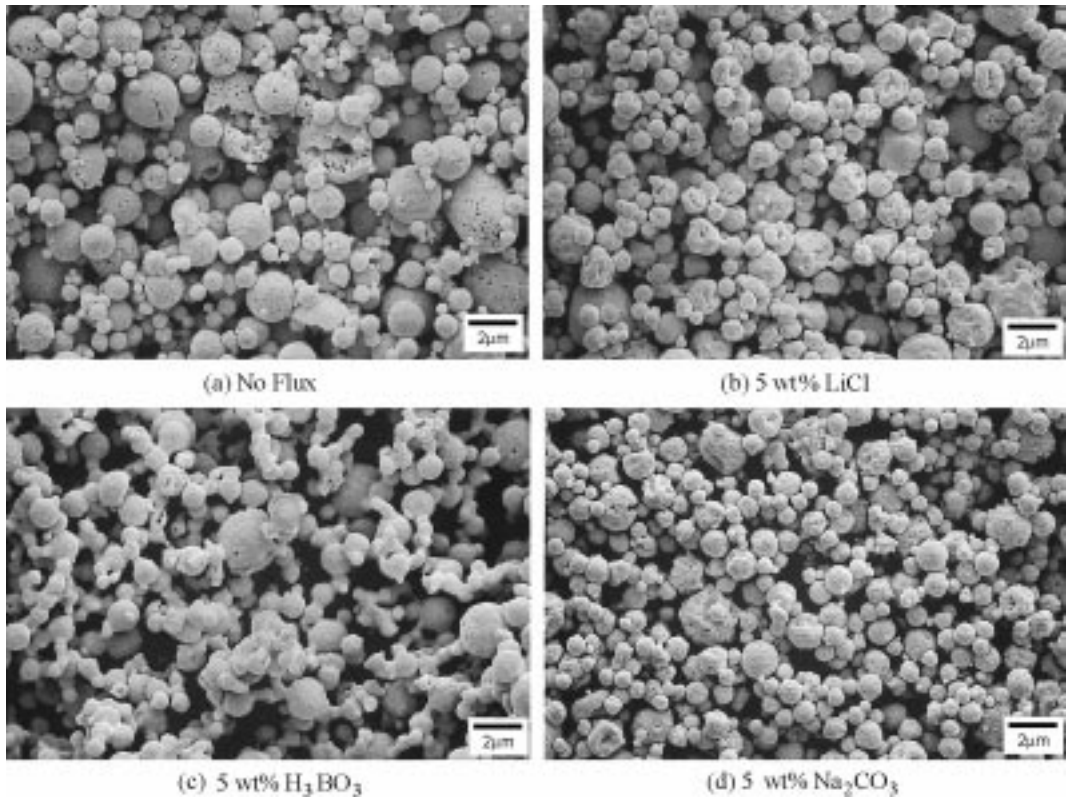

Fig. 6. SEM photographs of Y_2O_3 : Eu phosphor particles prepared from the different types of flux solutions.

제조온도에서는 입자의 형태가 쉽게 깨어지는 특성을 가진다. 따라서 Gd_2O_3 : Eu 입자의 경우 Y_2O_3 : Eu에 비해 입자 내부 결함이 많이 존재하여 LiCl 융제에 의한 내부 결함 제거 효과가 더 크게 나타나기 때문이다.

4. 결 론

고상법에서 형광체의 결정 성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 융제를 분무 열분해법에 도입 Y_2O_3 : Eu 형광체를 직접 제조 및 열처리하여, 융제가 형광체 입자의 발광 특성, 결정화 및 입자 형태에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 융제로는 융점이 낮고, 분무용액인 수용액에 용해 될 수 있는 LiCl, H_3BO_3 및 Na_2CO_3를 사용하였다.

분무 열분해법에서의 융제는 고상법에서와 같이 입자의 결정성장 및 활성제를 활성화시키는 것 이외에 입자의 구조를 치밀하게 할 뿐 만 아니라, 형광체의 표면 및 입자 내부에 존재하는 결점을 제거하는 역할을 함으로써 형광체의 발광 휘도를 향상시킨다. 이러한 특성은 여러 가지 실험에 의해 관찰되었는데 입자가 다공성일수록, 이러한 융제의 효과가 더욱 크게 나타났다.

감 사

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업에 의해 부분지원되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sluzky, E., Lemoine, M. and Hesse, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (11), 3172(1994).
2. Maestro, P., Huguenin, D., Seigneurin, A., Deneuve, F., Le Lann, P. and Berar, J. F.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(5), 1479(1992).
3. Kingsley, J. J., Suresh, K. and Patil, K. C.: *J. Mater. Sci.*, **25**, 1305 (1990).
4. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *J. Phys. Chem. Solids*, **60**(3), 379(1999).
5. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 1227(1999).
6. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B.: *J. Mater. Res.*, **14**(6), 2611(1999).
7. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(7), 2744(1999).
8. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *Jpn. J. Applied Phys.*, **39**(1AB), L31-L33(2000).
9. Roh, H. S., Kang, Y. C. and Park, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 255(2000).
10. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *Advan. Mater.* submitted.
11. Ohno, K. and Abe, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1252(1994).
12. Oshio, S., Matsuoka, T., Tanaka, S. and Kobayashi, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11), 3893(1998).
13. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *Jpn. J. Applied Phys.*, **39**, accepted(2000).
14. Kang, Y. C., Roh, H. S., Seo, D. J. and Park, S. B.: *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**(4), 1225(2000).
15. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *Jpn. J. Applied Phys.*, **39**(1AB), 31(2000).
16. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **147**(4), 1601(2000).