

분무열분해 공정에 의해 합성되어진 $YBO_3:Tb$ 형광체김은정^{*,**}, 강윤찬^{*†}, 박희동^{*}, 유승곤^{**}^{*}한국화학연구원 화학소재부^{**}충남대학교 화학공학과 **$YBO_3:Tb$ Phosphor particles Prepared in the Spray Pyrolysis**Eun Joung Kim^{*,**}, Yun Chan Kang^{*†}, Hee Dong Park^{*}, Seung Kon Ryu^{**}^{*}Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology^{**}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University**서론**

정보디스플레이 기술은 다가오는 21세기 세계시장에서 한국경제의 경쟁력 및 생존을 좌우할 중요한 국가 미래 핵심 산업이다. 이러한 정보디스플레이 산업이 국가 전략 사업으로서 세계시장에서 경쟁력을 얻기 위해서는 저가의 고품질 디스플레이 개발이 필연적이다.

플라즈마 디스플레이패널(PDP) 기술은 액적디스플레이(LCD)와 함께 차세대 평판 디스플레이로 인식되고 있다. 차세대 플라즈마 디스플레이 표시장체에서 요구되는 것들은 박형 대형화, 고휘도, 고 효율화 등으로 이것들의 직접적인 영향을 주는 부품재료가 형광체이다. 즉 고효율, 고휘도, 고색순도 및 긴 수명을 갖는 형광체의 개발은 필수적이다.

PDP용 형광재료는 발광 특성면에서는 기존의 방전관과 유사한 개념에 의하여 발광되지만 254nm의 UV를 내는 수은 증기가 아닌 크세논(Xe), 네온(Ne) 가스 등의 불활성 패닝가스에 고전압을 인가하여 플라즈마 상태에서 방전할 때 발생하는 147-173nm 파장의 진공자외선(VUV)영역의 빛이 형광체에 흡수되어 다시 각각의 형광체 조성에 따라 발광되는 가시광선을 내게 된다. 따라서 방전이 발생하는 진공 자외선의 효율적인 흡수가 필수적이다. 비교적 진공자외선 영역에서 좋은 양자효율을 가지고 있는 적색형광체로는 $Y_2O_3:Eu$ (Y,Gd) $BO_3:Eu$; 청색형광체로는 $BAM(BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, BaMgAl_{14}O_{23}:Eu)$ 계 화합물; 녹색형광체로는 $Zn_2SiO_4:Mn$, $BaAl_{12}O_{19}:Mn$, $YBO_3:Tb$, $(La,Ce)PO_4:Tb$ 등이 사용되고 있다.

PDP용 녹색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질로는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 으로 진공자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면에 잔광시간이 길고 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다. 이러한 기존 형광물질의 문제점을 어느 정도 해결하기 위해 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$, $YBO_3:Tb$ 등이 일부 첨가되어 사용되어진다. 이러한 형광체물질들은 다양한 방법에 의해서 제조되어진다. 형광체의 합성공정에 가장 널리 쓰이고 있는 고상법의 경우에는 고체상태로 전구체물질을 직접 섞기 때문에 균일한 조성을 갖는 형광체 제조가 어려울 뿐만 아니라 높은 반응온도와 시간이 소요된다. 뿐만 아니라 밀링 과정에서 불순물의 유입가능성이 높거나 형광체 표면의 결점이 발생하게 된다.[1-3] 그러나 기상법 중에 가장 널리 사용되고 있는 분무 열분해법은 분자수준에서 원료들을 혼합할 수 있고 발생하는 수 마이크로 크기의 액적들이 각각 하나의 반응기 기능을 하기 때문에 기존의 공정들보다 낮은 온도에서 순수한 조성의 형광체 분체 제조가 가능하다.[4-5]

본 연구에서는 최근에 녹색형광체의 잔광시간과 방전전압의 개선을 목적으로 많이 연구되어지고 있는 $YBO_3:Tb$ 형광체 입자를 분무 열분해법으로 제조하고 그 발광특성을 조사 하였다.

실험

각각의 출발 물질에서 이트륨 및 터븀의 전구체 물질로는 증류수에 쉽게 용해하고 고온에서 NO_x 등으로 분해되어 입자에 불순물을 함유하지 않는 각각의 질산염등을 사용하였다. 붕소의 전구체로써는 붕산을 사용하였다. 즉 화공 양론비로 각각 모체와 활성제를 취하고 여기에 고분자물질 (구연산과 에틸렌글리콜) 각각 0.2M씩 첨가하여 분무용액을 제조하였다. 용액의 총 농도는 1M로 하였다.

분무열분해 장치는 액적을 대량으로 발생시키기 위하여 초음파 진동자가 6개인 초음파 액적 발생장치를 사용하였다. 액적이 건조되고 열분해 되는 가열 부는 전기로를 사용하였으며 온도를 900°C로 유지시켰다. 이때 액적 및 분말의 반응기내 체류 시간은 0.6초였다. 분말은 테프론 재질의 여과포를 이용한 필터를 사용하여 회수하였다.

이렇게 하여 얻은 분말은 체류시간이 짧음으로 인해 순수한 결정을 얻을 수 없음으로 후열처리 온도를 변화시키면서 실험을 하였다. 또 활성제인 Tb(터븀)의 활성을 증진시키기 위해서 5%수소 분위기에서 환원과정을 수행하여 PL특성을 분석하였다.

결과 및 고찰

분무열분해법에 의해서 제조되는 입자들의 특성은 액적의 크기 및 크기 분포에 가장 큰 영향을 받으며 용액의 농도, 용매의 증발속도, 반응 온도, 체류시간, 용질의 종류 등의 많은 변수들에 영향을 받는다. 따라서 이러한 조건에 따라 형광체 제조의 조건들은 형광체모체 또는 활성제의 특성에 맞게 조절되어 진다.

Fig. 1.은 고분자물질인 에틸렌글리콜과 구연산을 첨가하지 않은 질산염 수용액을 분무용액으로 하여 얻어진 YBO₃:Tb 형광체 분말의 전자현미경사진이다. 형광체의 형태는 속이 비어있고 표면이 다공성의 표면특성을 갖는다.

이는 분무 열분해법의 가장 큰 단점중의 하나로 액적이 반응기내에서 건조, 열분해시에 액적 내에서 용질이 확산할 만한 충분한 시간이 모자라, 가장 농도가 높은 표면의 과포화에 의해 선택적으로 용질의 석출이 일어나기 때문이다.

그러나 Fig. 2의 전자현미경에서 보듯 에틸렌글리콜과 구연산을 첨가하여 제조한 형광체 분말은 고분자 물질에 의해서 속이 차있어 표면 특성이 향상되었고 모체를 이루고 있는 붕소의 용제역할에 의해서 구형의 깨진 형상을 가지고 있다.

Fig. 3.은 고분자물질을 첨가하여 얻은 YBO₃:Tb 형광체 분말을 열처리온도에 따른 진공자외선 영역 하에서의 발광특성을 나타낸 것이다. 이를 보면 온도가 상승함에 따라 형광체 입자의 결정성장이 좋아지기 때문에 발광휘도가 상승하지만 1150°C를 넘어서면서 형광체 입자사이의 응집이 발생하기 때문에 발광특성은 감소하게 된다.

형광체의 발광 세기에 많은 영향을 주는 것이 활성제이다. 형광체모체가 직접 발광하기도 하지만 활성제가 모체로 이어받은 에너지로부터 발광되는 것이 대부분이다.

Fig. 4.는 Tb 활성제의 농도에 따른 진공자외선 여기에서의 PL(Photoluminescence spectra)특성이다. 본 연구에서는 Tb=0.08M 일 때 최고의 발광휘도를 가진다.

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. Kang, Y. C., and Park, S. B.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1541(1999).

5. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W., and Okuyama, K.: *J. Phys. Chem. solids*, **60**, 379(1999).

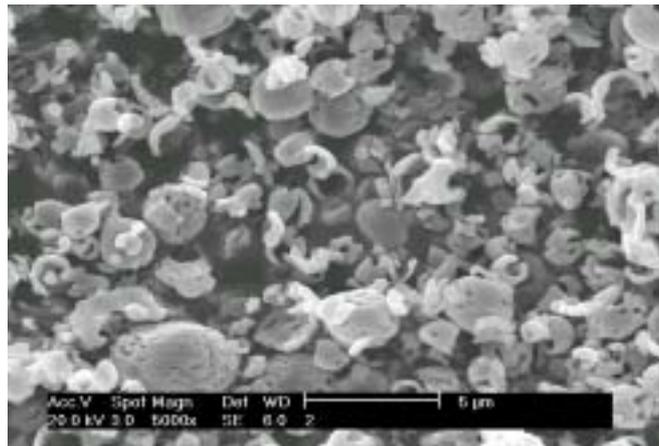


Fig. 1. SEM photograph of YBO₃:Tb phosphor particles prepared from aqueous solution.

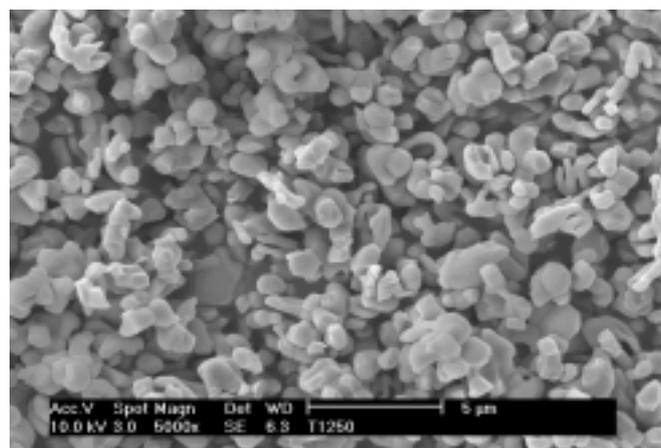


Fig. 2. SEM photograph of YBO₃:Tb phosphor particles prepared from polymer precursor solution.

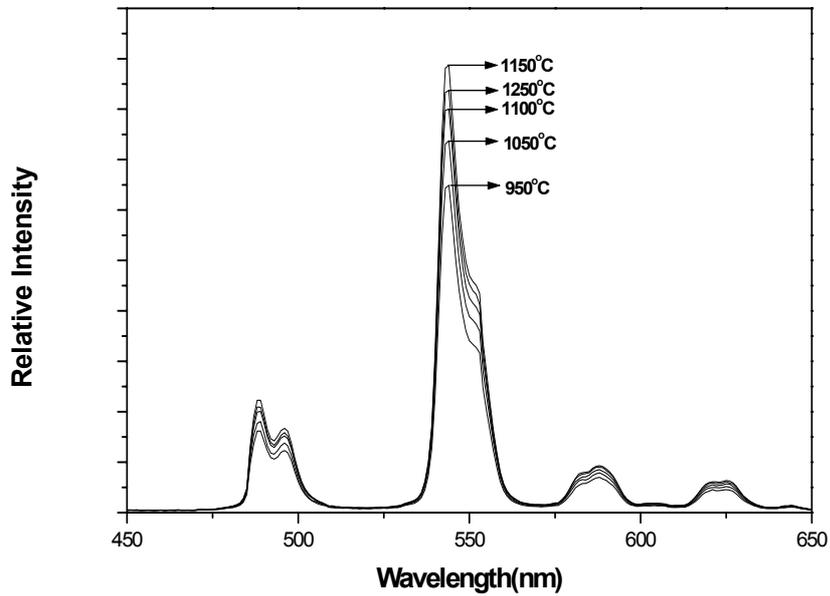


Fig. 3. Photoluminescence spectra of phosphor particles YBO₃:Tb at different posttreatment temperatures under 147nm excitation.

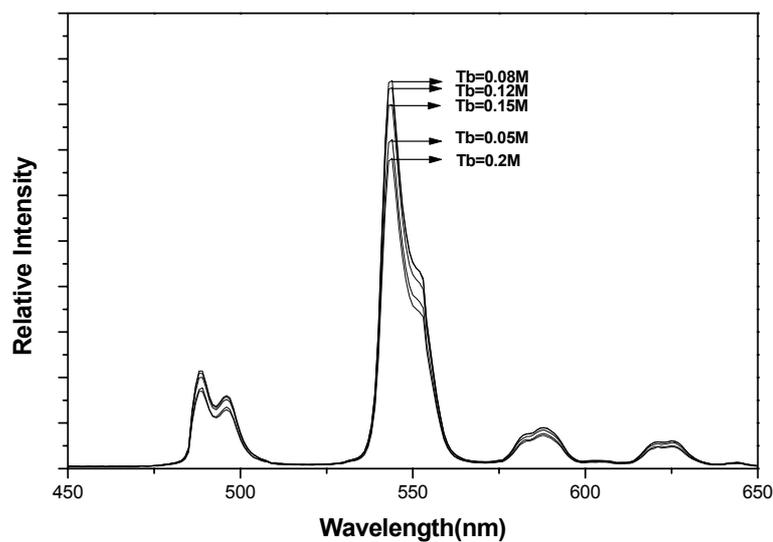


Fig. 4. Photoluminescence spectra of phosphor particles YBO₃:Tb at different content Tb under 147nm excitation.