

## 저전압용 SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr 적색 형광체 합성 및 발광특성

박정규 · 류호진\* · 박희동\* · 최승철

이주대학교 재료공학과

\*한국화학연구소 화학소재연구단

### Preparation and Low-Voltage Luminescent Properties of SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr Red Phosphor

J.K.Park, H.Ryu\*, H.D.Park\* and S.C.Choi

Dept. of Materials Science & Engineering, Ajou University, Suwon 442-749

\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600

(1998년 3월 30일 받음, 1998년 5월 4일 최종수정본 받음)

초 록 고상반응법으로 SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr 적색 형광체를 합성하였다. PL 스펙트럼과 CL 스펙트럼의 발광 강도를 소결 온도와 소결 시간등의 형광체의 제조 변수에 대하여 최적화 하였다. 열처리한 분말은 XRD 분석 결과 페로브스카이트구조를 보였고, PSD 분석결과 평균입자크기는 약 3~5 $\mu$ m이었다. 또한 분말의 주사 전자 현미경 사진에 의하면 구형을 갖는 잘 결정화된 입자들이 관찰되었다. 특히, 본 연구에서 합성된 분말의 특성은 상용화된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체 보다 저전압에서의 CL특성이 더 우수하였으며, 이 형광체는 저전압에서 구동하는 FED에 응용할 가능성이 높을 것으로 생각된다.

**Abstract** The SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr red phosphors were prepared by solid state reaction method. Phosphor preparation parameters such as sintering temperature and time were optimized for the photoluminescence(PL) intensity and the cathodoluminescence(CL) intensity. Powder samples showed the characteristic X-ray diffraction patterns of the perovskite structure and the average particle size of 3~5 $\mu$ m for particle size distribution(PSD) analysis. Also, scanning electron microscopy for the powder samples showed that the particles are reasonably crystallized with spherical shape. Especially, higher low voltage CL properties of SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr phosphors than commercial Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphors are expected to be applied for a low voltage field emission display(FED).

### 1. 서 론

최근의 급속한 미디어의 발전으로 여러 정보들을 시각적으로 보다 크고 선명하게 도출시키기 위해 많은 디스플레이들이 개발되고 있다. 이 중에서 전계방출 디스플레이(FED, Field Emission Display)는 음극선관(CRT)과 평판 디스플레이의 특징들이 잘 결합되고 이들의 단점들을 극복할 수 있는 가장 흥미있는 디스플레이 중의 하나로 부각되고 있다. CRT의 근본적인 문제점은 스크린의 크기가 커짐에 따라 부피와 무게가 급격히 증가한다는 것이다. 이러한 CRT의 치명적인 문제점을 FED가 해결할 수 있다는 점에서 차세대 평판 디스플레이로서 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 FED에서도 해결해야 할 중요한 핵심 기술들이 있는데 이 중 하나는 저전압 구동영역에서 디스플레이에 응용할 수 있는 적합한 형광체를 개발하는 것이다. 저전압 구동영역의 경우, 전자의 침투거리가 얇고 형광체의 표면에서 비발광성 재결합 속도가 빠르기 때문에 형광체의 발광 효율이 상당히 떨어지게 된다.<sup>2)</sup> 즉, FED를 1kV이하의 저전압에서 구동시키기 위해서는 이러한 저전압 영역에서도 높은 발광 효율을 가진 형광체가 요구되는 것이다.<sup>3)</sup> 일반적으로 디스플레이에 응용 가능성이 많은 적색 형광체의 경우, 열적으

로 안정하고 음극선의 전류변화에 따라 휘도가 증가하는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>4)</sup>가 주목받고 있다. 그러나 이 형광체의 경우 전기 저항이 높다는 단점이 있어서 전도성을 높이기 위해서는 다량의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가할 필요가 있다. 그러나 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 통한 반응 전류의 흐름 증가는 저전압 구동 영역에서 형광체의 효율을 감소시키고 신뢰성을 떨어뜨리게 된다.<sup>5)</sup> 따라서 이러한 단점을 극복하고 저전압에서도 사용될 수 있는 적색 형광체의 개발이 요구되며 이에 따라 SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr의 형광체가 연구되고 있다.<sup>6)</sup> SrTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트 구조를 가진 전자 세라믹 재료로 메모리형 반도체 DRAM의 절연막재료, 바리스터재료, 유전체재료 등의 다양한 전자재료 분야에서 주목되고 있는 재료이다. 특히 환원반응이나 도펀트 첨가에 따라 절연, 유전체에서 반도체로 변화하는 다양한 전기적 성질을 갖는다. 이러한 전기적 성질은 불순물의 양, 입자 크기, 균일성과 제조공정에 크게 의존한다.<sup>7)</sup> 이렇듯 다양한 전자재료분야에서 많은 연구가 진행되어 사용되고 있는 SrTiO<sub>3</sub>를 SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr의 재료를 구성하는 형광체의 모체로 주목하였을 경우에 FED에 응용하기에는 상당한 장점을 갖으리라 생각한다. 따라서 본 연구에서는 SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr 형광체에서 Pr의 양은 0~2mol%를 첨가하였고, 동시에 0~50mol%의 Al을 첨가하여 일반적이고

상반응으로 적색의 형광체를 제조하여 최적화하였고 이때에 나타나는 적색의 형광특성을 조사하여 FED에 적용할 수 있는 가능성에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서의 고상 반응에 의한 형광체 합성 방법을 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용된 출발 원료는 일본 고순도화학연구소의  $\text{SrCO}_3$  (99.9%),  $\text{TiO}_2$  (99.99%),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (99.99%),  $\text{PrCl}_3$  (99.9%)이며, 이 분말이 소정의 조성이 되도록 정량한 다음 아세톤 중에서 마노 유발을 사용하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고  $400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 건조시킨 후  $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 3~20시간 동안 소성하여 원하는 조성을 가진 형광체를 합성하였고, 이들에 대하여 특성 평가를 다음과 같이 행하였다. 혼합된 분말의 온도 증가에 따른 상변화를 관찰하기 위하여  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 TG/DTA (Universal V1.8M TA Instruments) 분석을 행하였고, 각각의 조건에서 얻어진 분말의 결정구조에 대한 평가는 X선회절분석기 (RIGAKU 社)를 이용하여 평가하였다. 분말의 형상과 크기는 주사전자현미경 (JSM 840, Jeol 社)을 사용하여 관찰하였다. 또한 입도 분석기 (Malvern Instruments SB)를 사용하여 분말의 평균 입자 크기를 측정하였다. 입도 분석기를 사용하여 측정된 평균 입자 크기의 변화를 확인하기 위하여 합성 분말의 비표면적을 측정하였는데, 비표면적은 Surface area analyzer (Micromeritics Int. Corp. ASAP2000)를 사용하여 질소 가스의 흡탈착에 의한 BET 법으로 측정하였다. 그리고 분광학적 특성을 알아보기 위해 PL과 CL 측정을 하였다. PL측정은 LS 50형 형광분광광도계 (Perkin Elmer 社)를 사용하였고 분말시료를 홀더에 넣고 에너지원으로서 제논 방전 램프를 사용하여 359nm radiation을 통하여 여기시켰다. CL측정은 저전압에서의

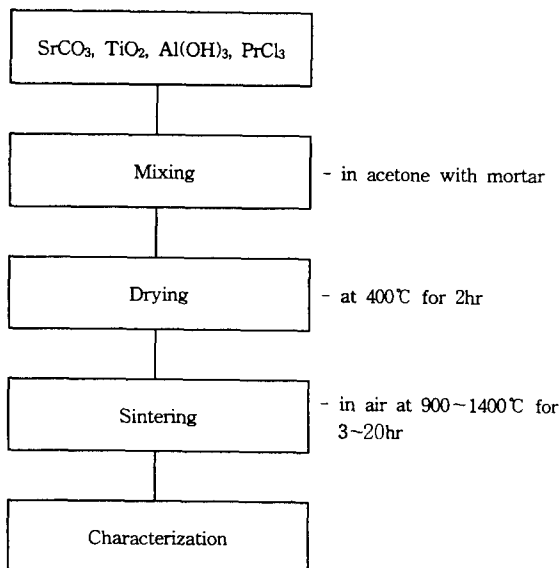


Fig. 1. Schematic diagram of experimental processing by solid state reaction method.

형광특성을 관찰하기 위해 실시하였고, 고진공 ( $10^{-7}$  torr)의 챔버안에서 전자총으로부터 방출된 열전자로 합성분말을 여기시켜 측정 (전압 : 800V, 전류 : 2.5mA) 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

화학양론조성비로 혼합한 분말을 TG 및 DTA를 이용하여 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. TG 분석 결과 대략 20% 정도의 중량감소가 열분해과정에서 일어났으며  $275^\circ\text{C}$ 와  $520^\circ\text{C}$  부근에서 약간의 중량감소가 나타났고,  $800^\circ\text{C}$  부근에서부터  $1000^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 중량감소가 크게 일어났으며  $1020^\circ\text{C}$ 에서 열분해가 종료되었다. DTA의 경우에는  $260^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ ,  $940^\circ\text{C}$  부근에서 흡열피크가 관찰되었고,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 큰 발열피크가 관찰되었다.  $260^\circ\text{C}$ 의 흡열피크는  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 분해<sup>8)</sup>에 의한 것이고,  $940^\circ\text{C}$ 에서의 피크는  $\text{SrCO}_3$ 의  $\text{CO}_2$  분해<sup>9)</sup>에 의한 것이라고 추측된다. 그림 2에서 보는바와 같이  $800^\circ\text{C}$  근처에서부터 큰 중량감소가 일어나는 과정에서  $\text{SrTiO}_3$ 상이 형성되기 시작하였으며  $1000^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{SrTiO}_3$ 상이 거의 완전하게 형성됨을 알 수 있다. 고상반응으로 합성한 분말을  $900\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 각각 3시간 열처리한 분말에 대한 X선회절패턴을 그림 3에 나타내었다. 이 그림에서 나타내지는 않았지만  $800^\circ\text{C}$  온도에서부터  $\text{SrTiO}_3$ 상이 형성되기 시작하였고  $1000^\circ\text{C}$  이상의 온도에서는 피크의 큰 변화는 일어나지 않았다. 그러나  $2\theta=27.4^\circ$ 와  $54.25^\circ$ 에서의 피크가 열처리 온도가 증가함에 따라 점점 작아지고  $1300^\circ\text{C}$ 의 온도에서 사라짐을 확인하였다. 이 상은 미반응된  $\text{TiO}_2$ (rutile)상이 확인되었고 온도가 증가함에 따라 반응이 점점 이루어져  $1300^\circ\text{C}$ 의 온도에서부터 이 상이 모두 사라지고  $\text{SrTiO}_3$ 상의 결정성이 좋아짐을 알 수 있다. 또한 이 그림에서 소량의  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 상이 발견되는데 이 상은 열처리 온도가 올라가도 사라지지 않음을 확인하였다. 이  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 상은 Fujimoto와 Watanabe<sup>10)</sup>가 발견하였다. 온도 변화에 따른 평균 입자 크기의 변화와 비표면적의 변화를 그림 4에 나타내었다. 이

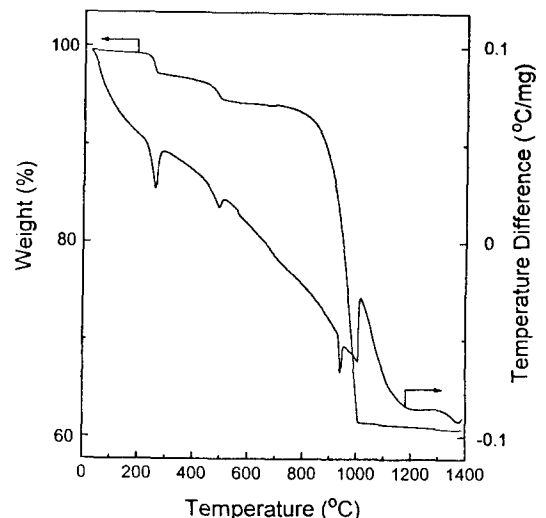


Fig. 2. TG-DTA curve for  $\text{SrTiO}_3:\text{Al}, \text{Pr}$  powders.

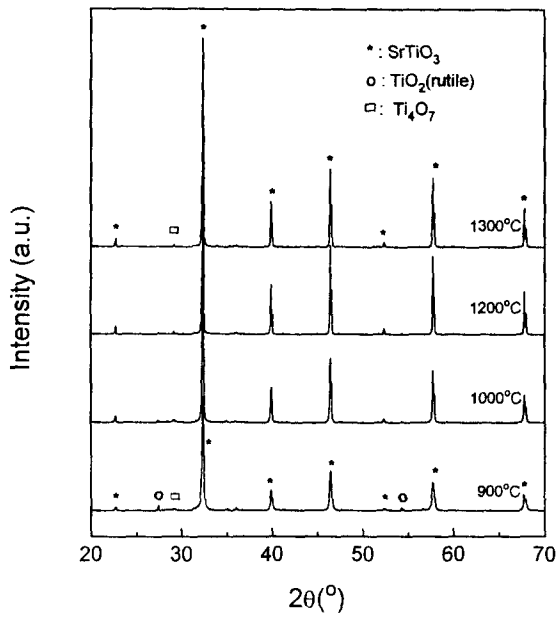


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders sintered at different temperature.

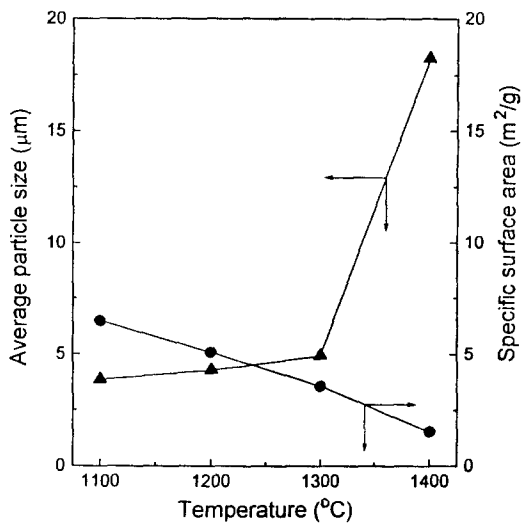


Fig. 4. Variation of average particle size and specific surface area of powders with different temperature.

결과에 따르면 온도가 올라감에 따라 평균 입자 크기는 점점 증가하는 경향을 보였고 1400°C의 온도에서는 입자 크기가 약 4배 이상의 증가를 보였다. 비표면적의 변화는 온도 상승에 따라 점점 작아지는 경향을 보여 온도 변화에 따른 평균 입자 크기 변화와 상관관계가 있는 것이 관찰되었다. 온도 변화에 따라 열처리한 분말의 주사전자현미경 사진은 그림 5에 나타내었다. (a)는 출발 분말의 사진으로서 입자 크기가 1μm이하로 미세하고 불규칙한 모양을 하고 있고, 온도가 상승함에 따라 3~5μm정도로 입자가 커지고 구형의 입자들이 관찰되었다. 구형의 입자들이 가장 많이 관찰되는 것은 (c)에서 나타낸것처럼 1200°C로 열처리한 분말의 경우이며 1300°C로 열처리한 (d)의 경우는 열처리

과정중에 큰 입자들이 작은 입자들을 소진시키면서 성장한다는 것을 알 수 있었고 1400°C로 열처리한 (e)의 경우는 약 4배 정도의 급격한 입자성장이 일어났으며 불균일한 분포와 판상의 입자 모양이 관찰되고 있다. 그림 6은 열처리 시간 변화에 따른 분말의 주사전자현미경의 사진으로서 열처리 시간이 길어짐에 따라 약간씩 입자가 성장함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 입도 분석기를 통한 평균 입자 크기 측정에서 확인한 것과 잘 대응하고 있다. 따라서 열처리에 의한 입자 성장은 열처리 온도와 열처리 시간에 의해 영향을 받음을 알 수 있었다. 그림 7은 온도 변화에 따라 열처리한 분말의 PL스펙트럼을 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 600~630nm의 적색 파장에서 발광 스펙트럼이 나타나고 최대 피크는 617nm에서 관찰되었다. 이러한 적색 파장의 스펙트럼은 활성제인 Pr<sup>3+</sup> 이온의 <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub>에<sup>11)</sup> 따른 적색 발광 때문에 나타난 것으로 생각한다. 또한 1200°C와 1300°C의 온도에서 가장 큰 강도의 발광 스펙트럼을 보이고, 1100°C와 1400°C의 경우 발광 강도가 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 어느 적정의 입자 크기는 입자 크기가 작아질수록 발광의 정도가 증가<sup>12)</sup>하리라는 예상과는 약간 상반된 결과인데 1100°C의 경우 1200°C나 1300°C보다 평균 입자 크기는 작지만 그림 5의 주사전자현미경 사진에서 알 수 있듯이 입자의 모양이 다소 불균일하며 입자의 밀도가 작아서 발광 강도가 떨어지는 것으로 생각된다. 즉 1100°C의 경우 입자 크기는 작아지지만 이에 따라 격자 사이의 거리가 증가하여 덜 치밀해지기 때문에 입사된 광자에 의한 발광 효율이 상대적으로 저하된다고 생각된다. 1400°C의 경우는 입자의 밀도가 작고 입자의 모양이 점점 판상으로 변하면서 발광 강도가 떨어지는 것으로 생각된다. 이러한 내용을 확인하기 위하여 XRD 분석에서 얻어진 데이터로 부터 단위격자의 밀도를 계산하였다. 즉, JCPDS 카드에서 SrTiO<sub>3</sub>의 데이터 값을 표준값으로 하고 각 온도에서 열처리한 분말들로 부터 분석한 XRD 데이터를 비교하여 하나의 단위격자를 기준으로 한 격자상수를 계산할 수 있었고, 이렇게 구해진 격자상수를 이용하여 하나의 단위격자의 부피와 밀도를 구할 수가 있었는데, 이때 실험에서 얻어진 SrTiO<sub>3</sub>는 cubic 구조이고 하나의 단위격자에 함유되어있는 원자수는 한 개의 Sr원자, 한 개의 Ti원자, 그리고 세 개의 O원자로 구성되어 있다는 가정을 하였다. 따라서 단위격자의 질량은 각 원자의 원자량을 합하여 계산하였고, 이때 단위는 c.g.s 단위로 환산하였다. 이렇게 계산한 SrTiO<sub>3</sub> 단위격자의 질량값은 304.64 × 10<sup>-26</sup>g이다. JCPDS 카드에서의 격자상수 a를 표준값으로 정하고 각각의 열처리 온도에서 얻어진 분말에 대한 격자상수 a를 구하였고, 이를 이용하여 단위격자의 부피와 밀도를 계산한 결과를 표 1에 요약하였다. 그림 8에 이렇게 구해진 단위격자의 밀도를 열처리 온도 변화에 대하여 나타내었다. 그러나 단위격자의 밀도가 고유한 값을 갖는다는 것을 고려해볼 때, 본 연구에서 계산한 단위격자의 밀도가 표준값에 비하여 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 도펀트의 첨가효과로 설명할 수 있는데, 도펀트들이 단위격자의 어느 위치에 열

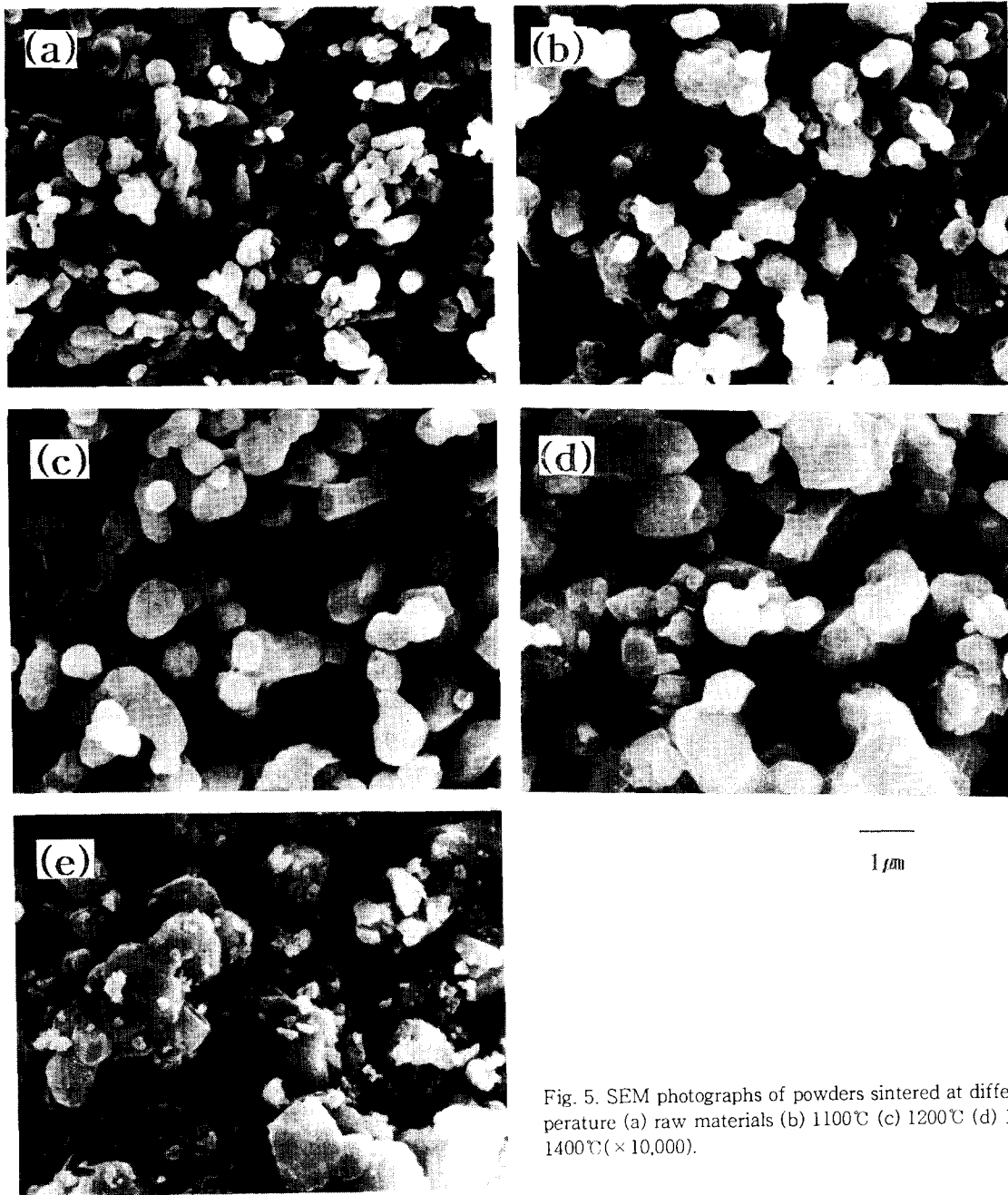


Fig. 5. SEM photographs of powders sintered at different temperature (a) raw materials (b) 1100°C (c) 1200°C (d) 1300°C (e) 1400°C ( $\times 10,000$ ).

Table 1. Experimental density of unit cell of sintered powders with different temperature.

	Lattice parameter a(Å)	Volume ( $\times 10^{-30}m^3$ )	Density (g/m <sup>3</sup> )
Standard	3.9050	59.5474	5.1159
1100°C	3.9045	59.5246	5.1179
1200°C	3.9040	59.5017	5.1199
1300°C	3.8954	59.1094	5.1538
1400°C	3.9081	59.6894	5.1038

마만큼 치환되어 들어가는지는 확실하게 알 수는 없지만 도펀트들이 치환됨에 따라 단위격자의 밀도가 커진다고 생각된다. 그러나 1400°C의 경우에서 밀도의 급격한 감소 현상

은 그림 5에서 관찰할 수 있듯이 1300°C까지는 표면상에 이동된 2차상이 관찰되지 않았다. 이것은 표면상에 존재하던 2차상이 모두 입계 영역으로 이동하였거나 결정립과 반응한 것으로 생각된다. 그러나 1400°C의 경우는 급격한 결정립 성장 및 조밀화가 일어나므로 어떤 2차상의 편석이 일어나서 격자 상수값이 커지고 이에 따라 밀도가 감소하는 것으로 생각된다. 이에 대한 분석은 추후에 더 연구해 보아야 할 필요성이 있다. 따라서 그림 7과 그림 8의 그림을 비교하여 볼 때 단위격자의 밀도가 큰 것이 발광효율이 높고, 밀도가 작아질수록 발광효율이 떨어지는 경향을 보이는데, 이것은 단위격자의 밀도에 따라 상대적으로 발광을 일으키는 도펀트들이 잘 치환되어 발광효율에 영향을 미친다고 생각된다. 온도 변화에 따른 CL스펙트럼의 변화는 그림 9에

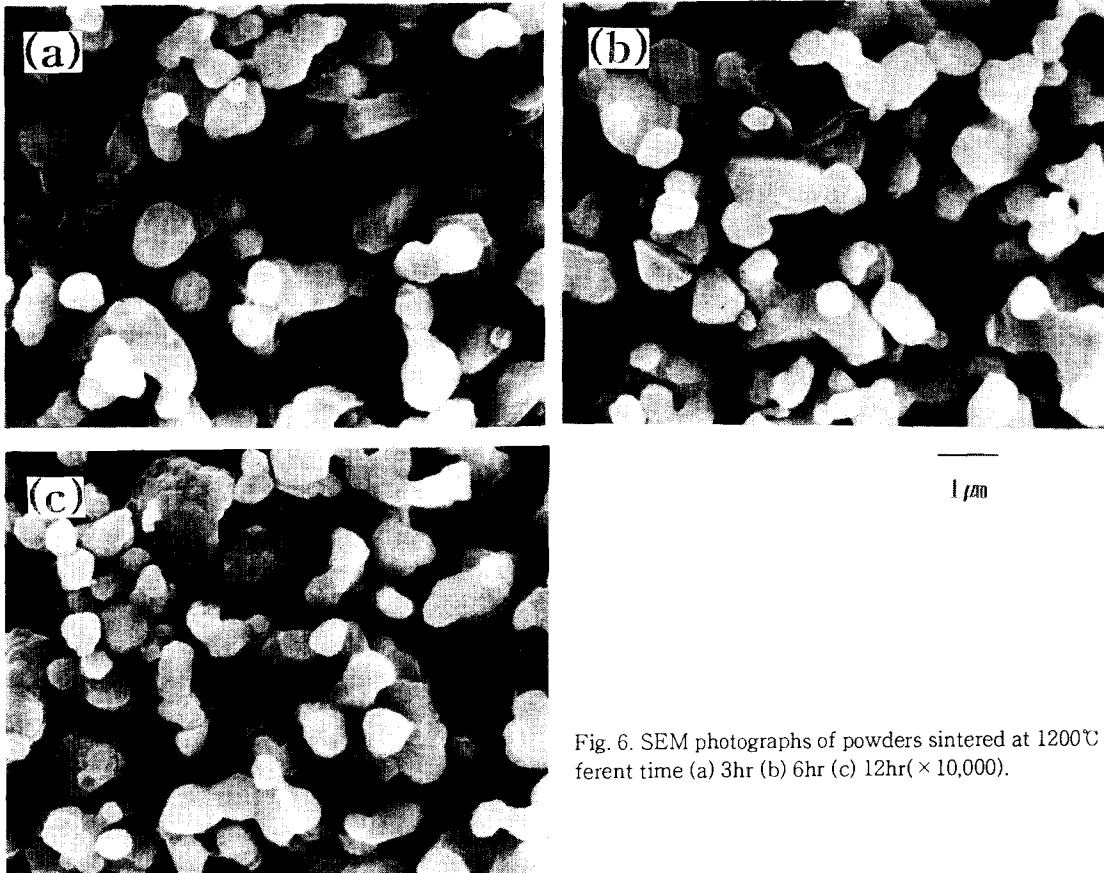


Fig. 6. SEM photographs of powders sintered at 1200°C and different time (a) 3hr (b) 6hr (c) 12hr (× 10,000).

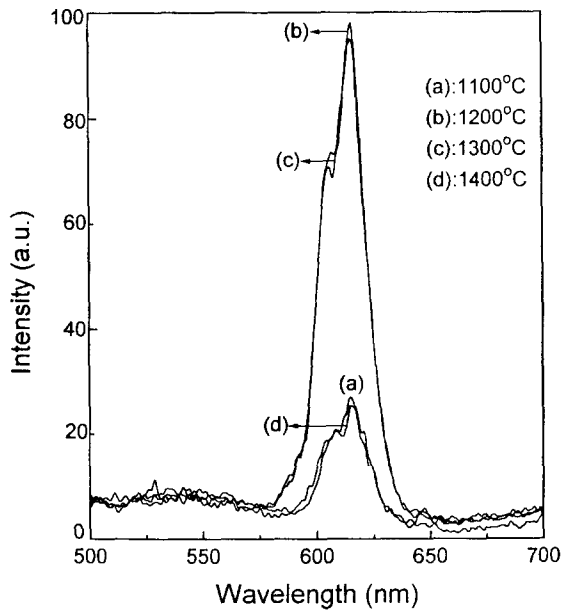


Fig. 7. Effect of sintering temperature of powders on PL emission spectra.

나타내었다. 이 그림에서도 그림 7에 나타난 PL 스펙트럼의 변화와 비슷한 양상을 보이고 있지만 1400°C의 경우가 1100°C보다 더 큰 강도를 보이고 있다. 이것은 전자의 입사 에너지가 작아서 상대적으로 형광체 표면에서의 발광

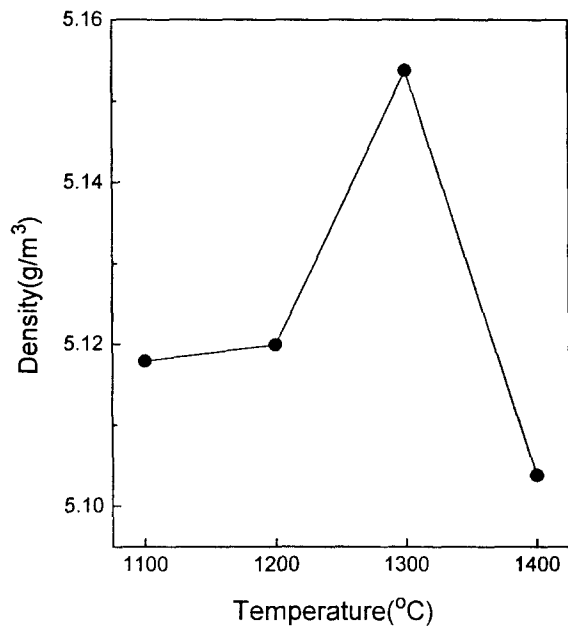


Fig. 8. Variation of unit cell densities of powders with different temperature.

효율이 중요해지기 때문에 상대적으로 입자 크기가 작은 1100°C의 경우 표면에서의 비발광성 재결합이 크기 때문에 발광 강도가 떨어지는 것으로 생각된다. 특히 상용화된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 경우와 비교해볼 때 본 연구에서 합성된 SrTiO<sub>3</sub>:Al, Pr의 형광체가 더 큰 강도를 보이고 있다. 또

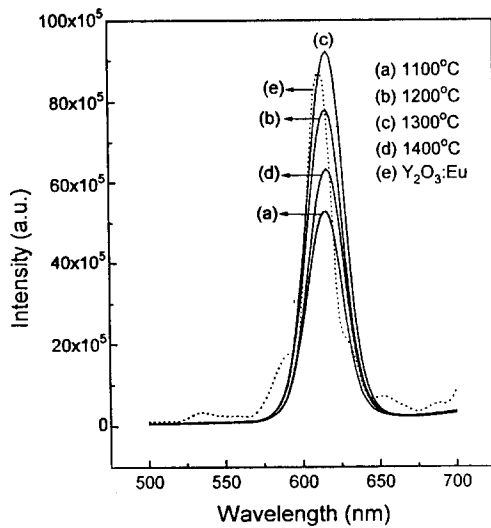


Fig. 9. Cathodoluminescent spectra of the powders with different temperature and commercial  $Y_2O_3:Eu$ .

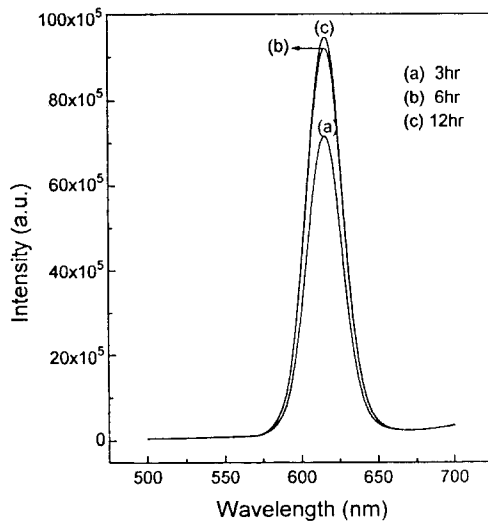


Fig. 10. Cathodoluminescent spectra of the powders with different time.

한  $Y_2O_3:Eu$ 의 경우보다  $SrTiO_3:Al, Pr$ 의 경우가 더 좁은 밴드를 보임으로써 색 순도면에서도 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

그림 10은 1200°C의 온도에서 열처리 시간변화에 따른 CL 스펙트럼을 나타낸 그림이다. 이 그림에서도 좁은 밴드의 스펙트럼을 보이고 있고, 열처리 시간이 증가함에 따라 발광 강도도 증가하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고상 반응법을 사용하여  $SrTiO_3:Al, Pr$  적색 형광체를 합성하였고, 합성된 시료에 대하여 특성평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제조된 형광체에 대하여 X선회절분석을 행한 결과 페로브스카이트상을 갖는 결정체임을 알았다.

2) 열처리 온도가 증가함에 따라 평균 입자 크기가 점점 증가하였고, 1400°C의 경우 약 4배 이상의 급격한 증가를 보였다. 그리고 1100~1300°C로 열처리를 하였을 경우 평균 입자 크기는 약 3~5 $\mu m$ 이었다.

3) 발광 특성면에서  $Pr^{3+}$  이온의  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ 에 따른 적색 발광 때문에 617nm에서 최대 피크를 갖는 좁은 밴드의 적색 발광 스펙트럼이 나타났고, 입자의 모양이 구형이며 소결체의 밀도가 클수록 발광 강도가 증가하였다.

4) 저전압에서 측정된 CL 결과를 보면 본 연구의  $SrTiO_3:Al, Pr$  형광체가 상용화된  $Y_2O_3:Eu$  형광체 보다도 우수한 발광 강도와 색순도를 보임으로써 저전압 구동 영역에서 사용되는 FED에 응용될 수 있는 가능성을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 과학 기술부의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- H.F.Gray : SID, 97 Digest, **3** (1993)
- C.J.Summers : IVMC 97, (1997) 676
- 이종덕 : 전자공학회지, **22** (1985) 283
- 모선일 : 화학세계, **32** (1992) 600
- U.S.Patent : 5,619,098
- H.Yamamoto and S.Okamoto : Int. Conf. Sci. 3rd, (1997) 17
- W.Fan and L.Niinisto, : Mater. Resea. Bull, **29** No4 (1994) 451
- G.Yamaguchi and K.Sakamoto : Bull. Chem. Soc. Japan, **32** (1959) 1364
- D.Bloor and R.J.Brook : Encyclo. Advan. Mater, Vol **4**, 2585
- Fujimoto and H.Watanabe : J. Mater. Sci, **20** (1986) 3683
- A.M.Srivastava and D.A.Doughty : J. Electrochem. Soc, **143** (1996) 4113
- Y.D.JIANG and Z.R.WANG : Int. Conf. Sci. 3rd, (1997) 261