

Pechini 법을 이용한 FED용 Al 및 Pr 첨가 SrTiO₃ 적색 형광체의 제조와 물성

박정규, 류호진, 박희동, 최승철*

한국화학연구소 화학소재연구단, 대전, 305-600

*아주대학교 재료공학과, 수원, 442-749

(1999년 3월 26일 접수)

Preparation of SrTiO₃ with Al, Pr red phosphor for the FED by the pechini method

Joung Kyu Park, Hojin Ryu, Hee Dong Park and Seung Chul Choi*

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

*Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

(Received March 26, 1999)

요 약 FED용의 적색 형광체로 Al과 Pr이 첨가된 SrTiO₃의 제조와 형광특성에 대하여 연구하였다. 이 형광체는 metallic nitrates, ethylene glycol, citric acid를 출발물질로 하여 polymeric complex를 형성하는 Pechini 법으로 합성하였다. 본 실험에서 합성된 분말의 성장기구는 900°C를 경계로 서로 다른 경향을 보이고 있으며, 600°C의 저온에서도 SrTiO₃상이 형성됨을 확인하였다. 또한 빛 발광특성의 경우는 Pr 이온에 의한 359 nm에서의 여기 스펙트럼과 저전압 음극선 발광의 경우 617 nm에서 최대 피크를 갖고 575 nm와 650 nm 사이에서 적색의 발광 스펙트럼이 관찰되었다. Pechini 법으로 합성된 SrTiO₃: Al, Pr 형광체의 경우 FED의 적색 형광체에 적용될 수 있을 것이다.

Abstract The SrTiO₃ with Al, Pr red phosphor for FED was synthesized by Pechini process using metallic nitrates, ethylene glycol and citric acid. The different particle growth tendency of SrTiO₃ phosphor powder was observed at above and below 900°C. Also, luminescent properties were observed under 359 nm excitation of Pr ion. The emission band was shown between 575 nm and 650 nm with 617 nm maximum spectra. Therefore, SrTiO₃ with Al, Pr phosphor is applicable to red phosphor of FED.

1. 서 론

최근 들어 FED(Field Emission Display, 전계 방출 디스플레이)가 1 kV 이하의 저전압으로 구동되며 부피 및 무게를 줄일 수 있다는 등의 장점 때문에, 종래의 CRT(Cathode Ray Tube)를 대체할 수 있는 차세대 평판 디스플레이의 후보로 각광을 받고 있다[1]. FED의 발광은 저전압 음극선 여기를 기본으로 하고 있으며[2], 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED의 핵심소재로서 매우 주목받고 있다.

대부분의 형광체는 모체와 활성 이온으로 구성되어 있다. 활성 이온은 모체에 들어가 발광 중심을 만들고 입사된 에너지가 모체를 통하여 전달되어 활성 이온을 여기 시킴으로써 발광을 하게 된다. 그러나 입사 에너지의 전달이 충분하지 못할 경우 원하는 발광을 얻지 못하므로 에너지 전달체인 증감제를 첨가하기도 한다.

또한 형광체는 입자 크기가 작을수록 더 우수한 발광효과를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[3]. 형광체를 디스플레이의 스크린에 적용하는 경우 약 1 μm 정도의 입자크기를 가질 때 최대 발광효율을 얻을 수 있다는 것에 착안하여 본 실험에서는 SrTiO₃의 모체에 Al과 Pr을 첨가하여 미세한 적색 형광체를 얻기 위하여 Pechini 법으로 습식합성 하였고[4], 입자 성장과정과 그 발광특성을 연구하는 것을 그 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 Pechini 법에 의한 개략적인 공정도를 나타낸 것이다. 이 반응은 ethylene glycol과 금속-citrate 복합체 사이의 중합반응에 기초하고 있으며, 실험에 사용된 출발 원료로는 일본 고순도 화학연구소의 Sr(NO₃)₂ (99.9%),

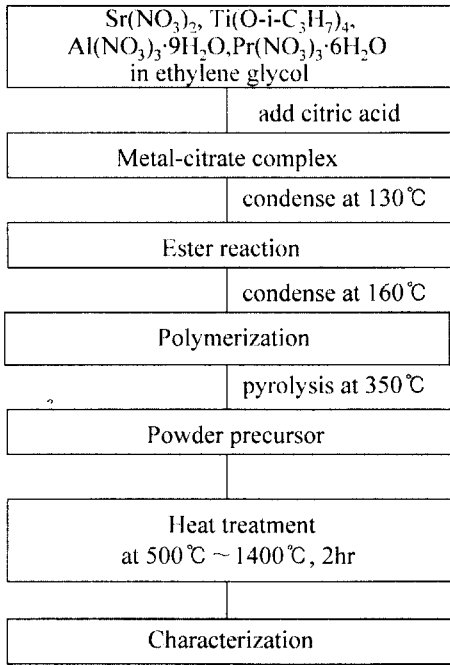


Fig. 1. Flow chart for the sample prepared by Pechini method.

Al(NO₃)₃ · 9H₂O (99.999 %), Ti(O-i-C₃H₇)₄ (99.999 %), Pr(NO₃)₃ · 6H₂O (99.9%)와 Aldrich의 citric acid (99.5%), ethylene glycol (99.8%)을 사용하였다. 적정량의 용액을 만들기 위해 Ti(O-i-C₃H₇)₄ (0.02 mol), Sr(NO₃)₂ (0.02 mol) 과 Al(NO₃)₃ · 9H₂O (0.02 mol)를 1.2 mol이 되도록 ethylene glycol에 용해시키고, 정량의 Pr(NO₃)₃ · 6H₂O와 함께 citric acid를 용액 속에 첨가하였다. 이들 용액을 120°C에서 교반 시키면서 수분을 제거하여 투명한 용액으로 만들었다. 이 용액을 축합반응을 시키기 위하여 200°C의 온도로 가열하여 polymeric resin을 생성하고 350°C의 온도로 열처리하였다. 이렇게 생긴 숯덩이와 같은 porous foam을 분쇄하여 각각의 시간과 온도에서 열처리하였다. 특히, 120°C 이상의 온도에서 가열하는 동안 ethylene glycol과 금속-citrate 복합체와의 에스테르 반응이 일어난다. 착체중 합법은 금속-citrate 복합체와 ethylene glycol의 에스테르 반응에 기초하고 있으며, Fig. 2에 이 반응을 도식적으로 나타내었다. 이 그림에서 보면 3개의 carboxylic acid 작용기와 1개의 alcoholic 작용기를 가진 citric acid는 금속 이온과 안정한 킬레이트를 형성하고, 이 킬레이트 화합물은 ethylene glycol과 에스테르 반응을 통하여 polymerized complex를 생성한다.

합성된 분말의 결정성은 XRD(X-ray diffraction)를 사용하여 조사하였으며, 아울러 열분석(TG-DTA)도 행하였다.

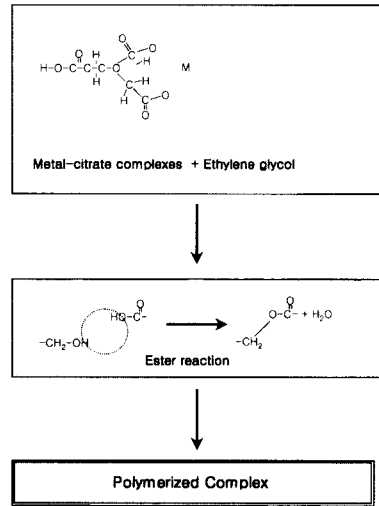


Fig. 2. Formation of polymerized complex precursor based upon ester reaction.

또한 입자크기를 알아보기 위하여 이론적인 입자크기를 계산하였으며 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 이용하여 확인하였다.

형광특성은 빛발광(Photoluminescence)과 음극선 발광(Cathodoluminescent)으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

350°C에서 제조한 polymeric resin을 600°C~1200°C의 온도에서 각각 3시간 열처리한 분말의 XRD 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 350°C에서는 비정질 상이 관찰되고 있고, perovskite 구조를 갖는 SrTiO₃상은 600°C에서부터

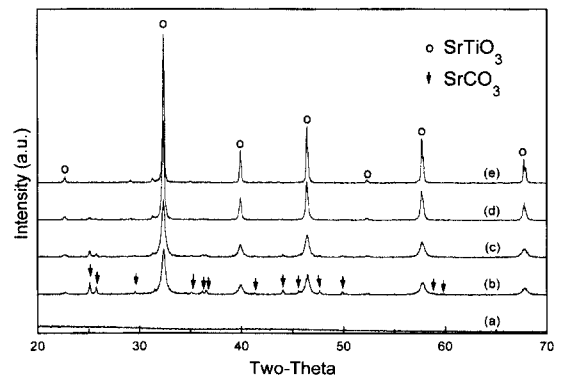


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcined powders with different temperature, (a) 350°C, (b) 600°C, (c) 800°C, (d) 1000°C and (e) 1200°C.

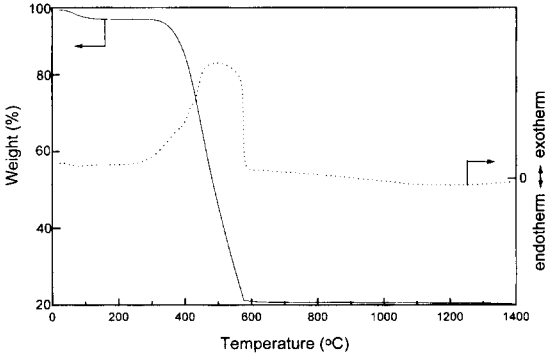


Fig. 4. TG-DTA curve for SrTiO₃ with Al, Pr powders by Pechini method.

생성되기 시작하였으며, 1200°C에서 단일상의 SrTiO₃가 합성되었다.

Polymeric resin에 대한 TG-DTA 결과는 Fig. 4와 같다. 먼저 TG의 결과를 보면 첫번째 중량 감소는 80~120°C의 온도 범위에서 관찰되는데 이것은 샘플 내에 물리적으로 흡착된 분분자의 탈착에 의한 것으로 생각된다. 또한 280°C까지 점차적인 감소는 polymeric resin에서 발생하는 복합체의 분해에서 발생하는 결정수의 분해 때문인 것으로 생각된다. 또 다른 많은 양의 중량감소는 320~600°C에서 발생하고 있다. 이 온도 범위에서 모든 ethylene glycol과 citric acid의 폴리에스테르 사슬들이 파괴되는 것으로 생각되고, 이것은 dyhydrated polymeric precursor의 연소 때문이다. 이것은 DTA의 발열피크의 경향과 잘 일치하고 있다.

DTA 분석 결과에서는 300°C~600°C 사이에서의 broad한 발열이 관찰되며, 이 온도 이상에서는 별다른 변화를 보이지 않고 있다. 이것은 600°C의 온도에서부터 SrTiO₃의 결정상이 형성되기 시작하고 resin의 연소가 끝나고 있다는 것을 보여준다.

착체중합법에 의해서 합성한 분말의 경우 입자크기와 입자성장의 mechanism을 알아보았다. Gülgün에 의하면 isothermal growth의 경우 식(1)과 같이 주어진다[5].

$$G^n - G_0^n = K_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

여기에서 n은 성장속도지수, G는 평균입자크기, G₀는 평균 핵의 크기 또는 초기 입자크기(이 경우에 평균 핵의 크기는 평균 입자크기에 비하여 상당히 작으므로 평균 핵의 크기는 생략이 가능하다. 그리고 편의상 (G - G₀)를 D라고 칭하였다)를 나타내고 t는 시간, K₀는 온도 의존 속도상수이다. 이것은 frequency, geometric factors, entropy terms을 포함한다. 또한 E_a는 성장과정에 대한 활성화 에

너지이고, R과 T는 기체상수와 절대온도를 나타낸다. 따라서 식(1)을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$D^n = K_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

만약 실험적 함수인 D가 실험적 데이터로부터 구해지고, ln D vs 1/T이 주어진 시간에 대하여 그래프를 그리고 이 그래프의 기울기를 구한다면 이 기울기로부터 활성화 에너지 E_a를 계산할 수 있다. 또한 성장속도지수인 n 값은 주어진 온도 T에 대한 ln D의 도시에 의하여 구할 수 있다.

각 온도에서 열처리한 분말을 질소 가스의 흡탈착에 의한 BET법으로 비표면적을 구하였고, 이 데이터로부터 다음 식(3)에 의하여 평균입자크기 D를 계산하였다.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho S} \quad (3)$$

여기에서 ρ는 이론 밀도(SrTiO₃의 경우 5.133 g/cm³)이며, S는 BET법에 의해 구해진 비표면적을 나타낸다.

이렇게 각 온도에서 계산된 평균입자크기와 열처리 온도 사이의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

이 그림에서 보면 900°C를 경계로 하여 그 이하와 그 이상의 온도에서 서로 다른 직선적인 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 800°C에서 다양한 시간별로 열처리한 분말의 ln D와 ln t 사이의 관계를 나타낸 것이다. 이 그래프에서 직선의 기울기로부터 성장속도지수(n) 값을 계산하였고, 이 값은 3이었다.

또한 성장속도지수(n) 값과 Fig. 5의 그래프에서 기울기로부터 900°C 이하에서의 활성화 에너지(E_a)를 계산할 수 있고, 이 값은 약 59 kJ/mol이다. 900°C 이상의 경우 growth kinetic exponent(n) 값이 2라고 보고되어 있고[6, 7], 이 값을 이용하여 구한 활성화 에너지(E_a)는 약 168 kJ/mol이다.

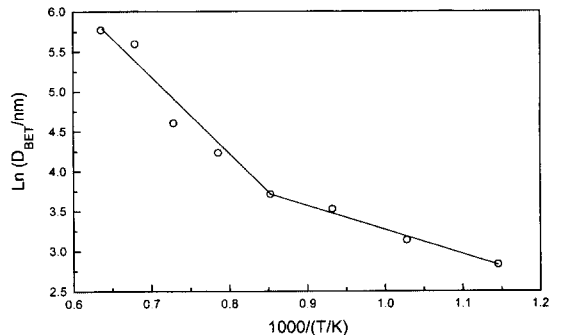


Fig. 5. The plot of ln D_{BET} as function of 1/T.

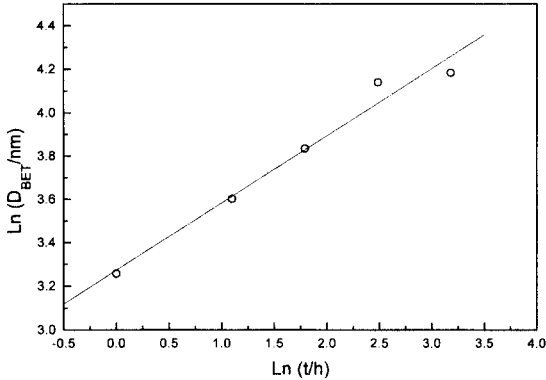


Fig. 6. The plot of $\ln D_{BET}$ as function of $\ln t$ for calcined powders with 1200°C.

이들 결과들을 종합하여 보면 900°C 이하에서의 입자성장은 표면 확산에 의한 작은 활성화 에너지를 가진 mass-transport mechanism에 의해 지배된다고 생각된다. 작은 입자들이 서로 van der Waals 같은 약한 결합력 때문에 서로 접촉되어 있어서 확산이 수월할 것으로 생각된다. 이것으로 표면 확산에 대한 활성화 에너지가 격자 확산이나 결정 경계 확산에 대한 활성화 에너지보다 더 낮다는 것을 알 수 있다.

900°C 이상에서의 입자성장은 서로 응집된 입자들 사이에 neck이 형성되고 이 neck growth 같은 격자 확산에 의하여 성장한다고 볼 수 있다.

이것은 Fig. 7의 600°C와 1200°C에서 열처리한 분말의 TEM 사진에서도 확인 할 수 있다.

Table 1에 서로 다른 온도에서 열처리한 분말에 대한 BET법에 의해 구한 비표면적과 평균입자크기와 XRD 데이터로부터 계산한 평균결정크기를 비교하였다.

XRD 데이터에 의한 결정크기는 각 온도에서 SrTiO₃의 (110)면을 기준으로 하여 다음과 같은 Scherrer 식(4)에 의하여 계산하였다.

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (4)$$

이 식에서 K는 Scherrer 상수(0.9)이고 λ 는 $\text{CuK}\alpha$ 의 파장이며 β 는 회절피크의 반가폭이다. β 는 분말의 결정크기에 관계되는 것으로서 식 (5)에 의해 계산되어진다.

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (5)$$

여기에서 B는 샘플의 회절 피크이고, b는 standard(SiO₂)의 반가폭이다.

SrTiO₃계 형광체의 빛발광에 의한 여기스펙트럼은 Fig. 8에 나타내었다. 여기 스펙트럼에서 223 nm, 243 nm, 257 nm와 359 nm의 네 개의 여기 레벨들이 관찰되고 있는데, 359 nm에서 관찰되고 있는 피크는 Pr 이온의 여기 레벨을 나타내는 것으로서 Pr 이온의 $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$ 전이에 의한 것이고 나머지 피크들은 Al 이온에 의한 여기 레벨이라고 생각된다. 그리고 390 nm(3.2 eV) 부근에 흡수단이 존재하는데, 이것은 SrTiO₃의 밴드갭과 일치하는 결과이다[8]. 460 nm와 510 nm에서 관찰되는 피크들은 3H_4 바닥상태로

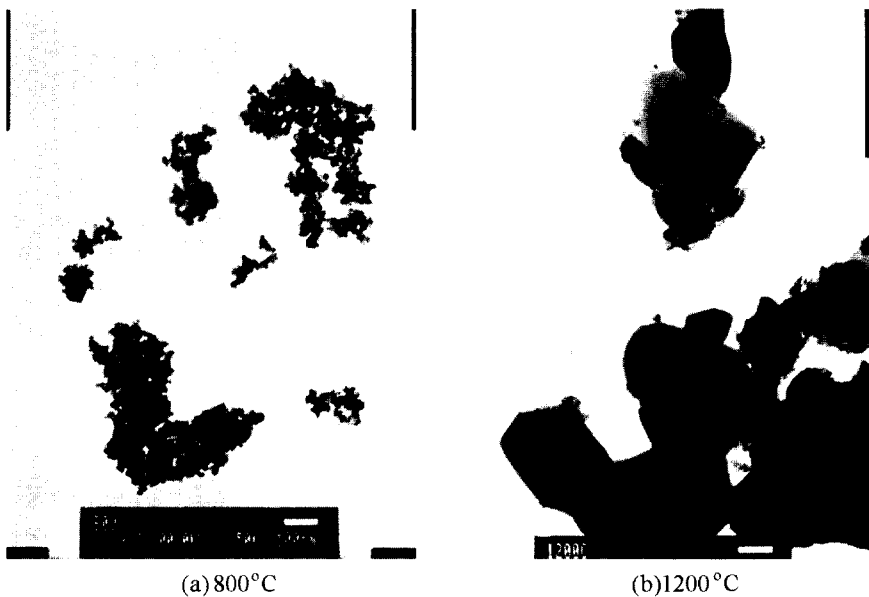


Fig. 7. TEM photographs of SrTiO₃ with Al, Pr powder calcined at (a) 800°C and (b) 1200°C.

Table 1

Mean particle size and surface area of SrTiO₃ with Al, Pr phosphor powder calcined for 6hrs at different temperatures

Calcination temperature (°C)	Mean particle size (by BET) (nm)	Mean crystallite size (by XRD) (nm)	Surface area (m ² /g)
600	17	28	67.7
700	23	34	51.7
800	34	39	34.5
900	41	47	28.6
1,000	69	73	16.9
1,100	100	96	11.3
1,200	270	165	4.3
1,300	321	236	3.7

부터 ³P₀, ³P₁, ¹I₆, ³P₂ 여기상태로의 전이에 해당하는 것으로서 이 경우의 전이는 5d configuration의 splitting에 관련된 것이다.

617 nm에서 Delay time에 따른 Pr 이온에 의한 여기 스펙트럼을 Fig. 9에 나타내었다. Delay time은 photon

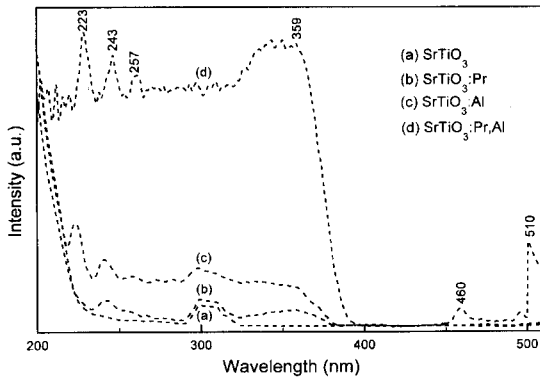


Fig. 8. Excitation spectra of the 617 nm emission from SrTiO₃ with Al, Pr.

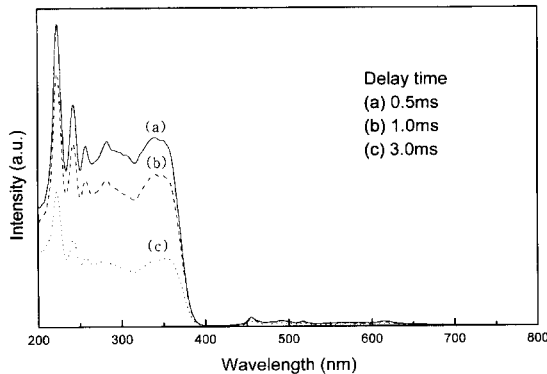


Fig. 9. Excitation spectra of the SrTiO₃ with Al, Pr phosphor with various delay time.

이 입사된 후에 멈추는 시간으로 정의되고, 이것은 비복사 전이에 관계된다. Delay time이 길어질수록 원자들의 여기된 상태는 이웃 원자들과의 상호작용에 의하여 영향을 받고, 이러한 격자 진동이 비복사 전이를 일으키게 되는 것이다. 이런 이유 때문에 Delay time이 길어질수록 흡수 되는 에너지도 작아지게 되는 것이다.

Al과 Pr의 최적량은 Fig. 10의 (a)와 (b)에 나타난 것과 같이 Al의 양은 17 mol%, Pr의 양은 0.2 mol%이다. Al과 Pr의 농도가 적정량을 벗어남에 따라 발광강도가 감소하는 것은 농도 쿨링현상에 의해 설명할 수 있다. Levelrenz에 의하면 적정량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 형광체의 구조적인 불균일성과 화학적 complexity가 증가하여 발광강도가 떨어지게 된다[9]. 즉 도펀트의 양이 증가할수록 이 도펀트들이 응집되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 킬러로 변환된다고 생각할 수 있다. 특히 활성 이온의 경우 Pr 이온의 발광 상태에 대한 임계거리가 0.24 nm인 점을 감안할 때[10] 활성이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소 이온에 최근접하는 산소의 빈자리가 형성되고, 이에 따라 Pr 이온과 산소 이온의 리간드 사이의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성 이온들 사이에 전기 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하고 이것이 이온대를 형성하여

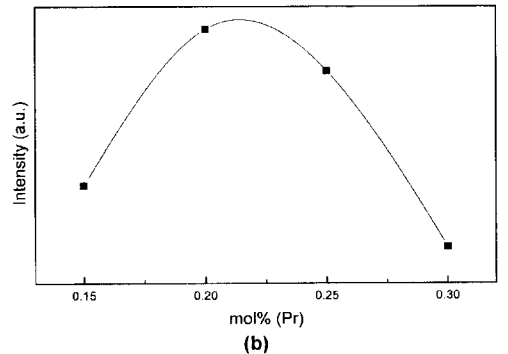
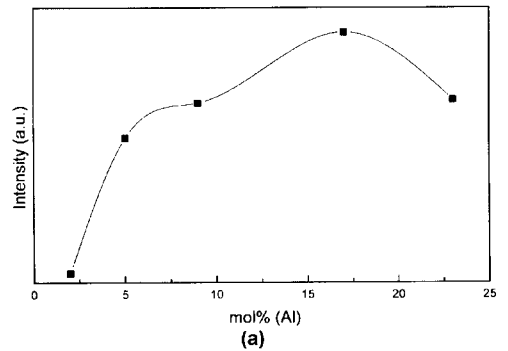


Fig. 10. (a) Emission intensity of the SrTiO₃ with Pr as a function of Al concentration (b) Emission intensity of the SrTiO₃ with Al as a function of Pr concentration.

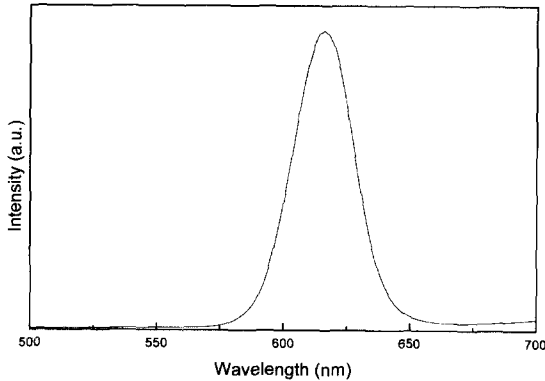


Fig. 11. Cathodoluminescent spectra of the SrTiO₃ with Al, Pr phosphor.

비발광 중심이나 킬러로 작용된다고 볼 수 있다.

Fig. 11은 800 V의 저전압에서 측정된 음극선 발광을 나타낸 것이다. 이 그림에 의하면 575 nm~630 nm의 적색 파장에서 발광을 나타내고, 617 nm에서 최대 피크를 갖는다. 또한 좁은 밴드를 보임으로써 색순도 면에서도 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 합성한 Al 및 Pr을 첨가한 SrTiO₃ 형광체가 앞으로 FED의 적색 형광체로서 응용될 수 있는 가능성이 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Pechini 법에 의해 SrTiO₃에 Al과 Pr이 첨가된 적색 형광체를 합성하고, 그 입자의 성장과정과 발광특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Pechini 법으로 합성한 경우 900°C를 경계로 서로 다른 입자성장기구를 제안 할 수 있다. 900°C 이하인 경우 입자성장에 대한 활성화 에너지는 59 kJ/mol 이었고, 900°C 이상인 경우는 168 kJ/mol의 활성화 에너지를 갖는 것으로 계산되었다. 이러한 활성화 에너지의 차이는 서로 다른 입자성장기구를 생각해 볼 수 있는데, 900°C 이하에서는 입자성장이 낮은 활성화 에너지, 미세한 입자크기, 높은 비표면적 때문에 일어나는 원자확산에 의해 일어난다고

보이며, 900°C 이상의 온도에서는 작은 비표면적, 큰 입자 크기, 높은 활성화 에너지 때문에 neck growth에 의한 입자성장이 일어난다고 생각된다.

2) 발광특성면에서 617 nm에서 최대 피크를 갖고 575 nm~650 nm까지의 발광밴드를 갖는 적색의 발광이 관찰되었다. 이것은 Pr 이온의 ¹D₂ → ³H₄의 전이 때문에 일어나는 현상이라고 보인다. 또한 여기 스펙트럼에서 359 nm에서의 피크는 Pr 이온의 ¹S₀ → ¹D₂ 전이에 의한 것이고 390 nm에서의 흡수단은 SrTiO₃의 밴드갭과 일치한다.

3) Al과 Pr의 첨가량이 적정 한도를 넘어서게 되면 오히려 발광강도가 감소하게 되는데, 이것은 농도 켄칭에 의한 현상이다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] H.F. Grag, The Field-Emitter Display, Information Display 3 (1993) 254.
- [2] H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa and S. Itoh, Proceedings of the 2nd International Display Workshops, Hamamatsu, Japan 81 (1995).
- [3] T.M. Brownlow and L.F. Chang, IEEE Trans. on Elec. Devi ED-30[5] (1983) 479.
- [4] M.P. Pechini, U. S. Pat. No. 3330697, July 11 (1967).
- [5] M.A. Gülgün, O.O. Popoola and W.M. Kriven, J. Am. Ceram. Soc. 77[2] (1994) 531.
- [6] R.J. Brook, Ceram. Fabric. Proc 331 (1976) 9.
- [7] A.M. Glacsar, Yogyo Kyokaiishi 92[10] (1984) 537.
- [8] T.G. Kim and N.H. Cho, J. Kor. Ceram. Soc. 34, No. 1 (1997) 23.
- [9] H.W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solids, (Dover, New York, 1968).
- [10] M. Okumura, M. Tamatani, A.K. Albessard and N. Matosuda, Jpn. J. Appl. Phys 36 (1997) 6411.