

B₂O₃가 전기영동법으로 제조된 형광막의 접착력에 미치는 영향

오승목 · 이현덕 · 강태식* · 김강진* · 변재동

고려대학교 재료금속공학부

*고려대학교 화학과

(2000년 7월 10일 접수)

Effect of B₂O₃ on the Adhesion Properties of Electrophoretically Deposited Phosphor Films

Seung Mok Oh, Hyun Deok Lee, Tae Sik Kang,* Kang Jin Kim* and Jae Dong Byun

Division of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received July 10, 2000)

초 록

Mg(NO₃)₂가 용해된 IPA용액에서 형광 분말의 전기영동법에 의한 증착 과정을 증착 시간, Mg(NO₃)₂의 농도 및 열처리 조건에 따라 분석하였다. 전기영동법으로 가장 두께가 균일한 형광막을 얻기 위한 Mg(NO₃)₂의 최적 농도는 10⁻³~10⁻⁴ M였다. 형광체의 접착력을 향상시키기 위해 새로운 방법을 고안하였다. 즉 전기영동법으로 증착된 형광막에 B₂O₃가 용해된 IPA 용액을 분사한 후 열처리를 하였다. 그 결과 기존의 PL 특성을 그대로 유지하면서 접착력을 향상시킬 수 있었다. 그러나 CL 휘도는 약간 감소하였다.

ABSTRACT

The electrophoretic deposition of phosphor particles from an IPA suspension containing magnesium nitrate(Mg(NO₃)₂) was analyzed by studying the deposition of phosphor particles as a function of deposition time, magnesium nitrate concentration, and heat treatment variables. The optimal concentration of magnesium nitrate in IPA for the most uniform deposition was about 10⁻³~10⁻⁴ M. To improve the adhesion of the particles to the substrate, a new method was developed. In this method, electrophoretically deposited phosphor film was wetted by IPA containing B₂O₃ and subsequently heat-treated. This process improved the adhesion of phosphor films retaining the original photo-luminescence characteristics. However, cathodo-luminescence intensity decreased slightly compared with the phosphor powder.

Key words : Electrophoretic deposition, Phosphor, B₂O₃, Adhesion, Luminescence

1. 서 론

차세대 평판형 디스플레이로 주목받고 있는 field emission display(FED) 구현을 위한 기술 중 가장 중요한 것 중 하나는 형광체를 효과적으로 증착시켜 저전압 하에서도 높은 휘도와 효율을 얻도록 하는 것이다.¹⁾

1950년대 이후로 전기영동법 증착(electrophoretic deposition)은 CRT를 제조하는데 쓰여져 왔고, 현재 차세대 디스플레이 응용을 위해 활발히 연구되고 있다. 전기영동법 증착은 다음과 같다. 형광체 입자는 미량의 분해된 염을 함유하는 유기 용액 속에 부유하게 된다. 염에서 녹은 양이온이 형광체 입자표면을 감싸게 되고 표면에 양전하를 형성한다. 전기장을 가하게 되면 이러한 양으로 하전된 입자는 음극에 증착되어 형광막을 형성하게 된다. 이러한 방법으로 전하를 띤 입자를 특정 부위에 증착 시키므로 전도성이 있는 물질

과 비 전도성 물질을 전도성 기판 위에 증착시키는 일반적이고 유용한 방법이다. 또한 증착될 입자가 복잡한 형태라도 균일한 증착이 가능하며, 디핑이나 스프레이법에 비하여 원료의 손실이 적으며, 저가격, 오염의 최소화 그리고 연속 공정의 편리함 등 여러 장점이 있다.²⁾

전기 영동법을 이용한 형광막 제작 시 형광막의 균일성, 충전도 그리고 접착성 등에 의해 스크린의 성능이 좌우된다 고 보고되고 있다.²⁾ 현재 보고된 전기영동법에서의 문제점으로는 증착된 형광체의 접착력이 매우 약하다는 것이다. 형광체의 증착이 약하게 되면 후속 공정 조각이 어렵고, 제작된 디스플레이가 적은 충격에도 스크린의 형광막이 쉽게 손상될 수 있다. 다른 한가지의 문제점으로는 적, 녹, 청색의 형광체가 서로 혼색이 되지 않도록 순차적으로 증착하게 될 때, 한 형광체의 증착시 원하는 위치의 indium-tin-oxide (ITO) 패턴 위에만 전위차를 걸어주지만 인접한 ITO 패턴

위에 원하지 않는 증착이 약하게 일어난다는 것이다.³⁾ 이러한 이유로 색도의 불균일성을 초래하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 이전의 연구자들은 Mg^{2+} 과 다른 염 (La^{3+} , Y^{3+})을 각각 또는 혼합하여 사용하거나,⁴⁾ 고분자 물질을 사용한 결과를 보고하였다.⁵⁾ 또한 전기영동법을 이용해서 형광막을 제조한 후 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 를 Isopropyl alcohol (IPA)에 용해시켜 전기영동법으로 Sn막을 증착한 실험결과도 보고되고 있다.⁶⁾ 그러나 형광막의 증착력은 크게 향상되지 않았으며, 아직도 해결 방안이 제시되지 않고 있다.

본 연구에서는 전기영동법으로 증착된 형광막의 형광특성을 손상시키지 않고 접착력을 향상시키는 방법을 모색하였다. B_2O_3 는 물이나, 알콜, 글리세롤에 잘 용해되는 성질이 있고, 망목형성 산화물로 알려져 있으며 녹는점에서부터 약 $1900^{\circ}C$ 의 고온까지 유리질 상으로 존재하므로 B_2O_3 를 전기영동법에 의해 증착된 형광막의 입체에 침투시켜 열처리함으로써 형광체 입자간뿐만 아니라 ITO 전극 간의 접착력을 향상시켰다. 그리고 제작된 시편의 미세구조 관찰 및 접착력 실험(adhesion test)을 수행하였다. 그 결과 형광체와 형광체 사이를 유리질 상의 B_2O_3 가 결합해줌으로써 B_2O_3 를 첨가하지 않은 형광막보다 접착력이 크게 향상된 우수한 형광막을 제조할 수 있었다.

2. 실험

증착에 사용된 형광분말은 CRT 상용 형광체인 $Y_2O_2S:Eu$ 과 실험실에서 제조한 $SrTiO_3:Pr,Ga$ ⁷⁾, $SrCaTiO_3:Pr,Ga$, $ZnGa_2O_4:Mn$, $Y_{1.96}Ce_{0.04}SiO_5$ ⁸⁾을 사용하였다. 이들 형광체의 제조에 사용된 원료는 순도가 4 N 이상인 $SrCO_3$, $CaCO_3$, TiO_2 , $PrCl_3 \cdot 7H_2O$, Ga_2O_3 , ZnO , $MnCl_2$, $Y_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $CeCl_3$ 와 SiO_2 를 사용했다. 증착을 위한 용액에 사용된 시약은 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 IPA이고, 증착후 접착력을 향상시키기 위해 첨가한 시약은 B_2O_3 이다.

$SrTiO_3:Pr,Ga$ 은 약 $1 \mu m$ 내외, $ZnGa_2O_4:Mn$ 는 약 $1 \sim 2 \mu m$ 의 입도를 가지며 $Y_2O_2S:Eu$ 의 입자크기는 약 $5 \sim 8 \mu m$ 정도이다. 전기영동법에 사용된 용액은 여러 농도의 Mg 염이 용해된 IPA로, 염을 IPA에 첨가한 후 밀봉된 상태로 24시간이상 교반기에서 혼합하였다. 이렇게 준비된 용액에 4 g/l의 농도로 형광체를 첨가하였으며, 형광체가 잘 분산되도록 증착 전 2분간 초음파로 교반 하였다.

전기영동법에 사용된 장치는 Fig. 1과 같다. 양극으로는 백금망을 사용하였고, 음극에는 ITO가 코팅된 유리를 사용하였으며, 형광체가 증착된 면적은 약 600 mm^2 이다. 모든 실험에서 전극간격은 3 cm로 하였고, 전극간에 가해진 전압은 500 V로 고정시켰으며 5초~5분간 증착하였다.

전기영동법의 문제점인 약한 접착력을 해결하기 위해서 증착 후 다음과 같은 처리 공정을 하였다. B_2O_3 가 용해된 IPA용액을 형광체가 증착된 시편에 균일하게 분사한 후 380

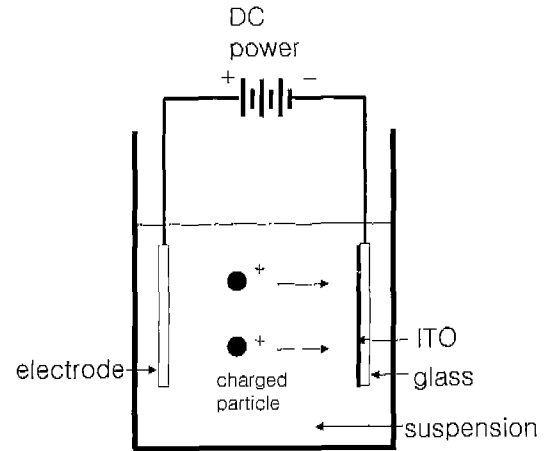


Fig. 1. Suspension bath for electrophoresis.

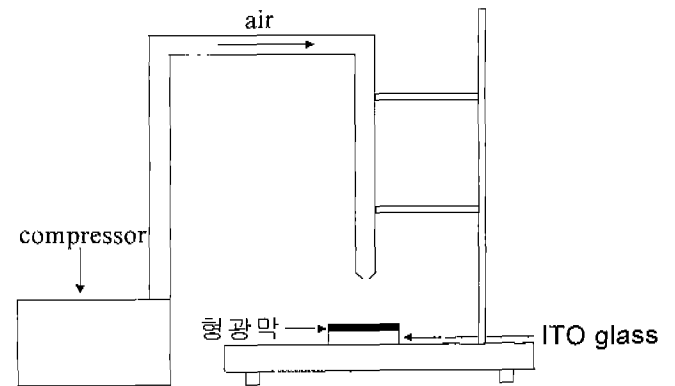


Fig. 2. Schematic diagram for adhesion test.

$^{\circ}C$ 내지 $400^{\circ}C$ 에서 5~20분간 열처리하였다.

형광막의 접착력 실험에 사용한 장치는 Fig. 2와 같다. 직경이 2 mm인 노즐로 시편으로부터 2.5 cm 거리에서 최대 압력을 100 psi로 하여 10초간 공기를 분사한 후 시편에 남아있는 형광막의 질량을 측정하여 접착력을 평가하였다.

형광체가 전기영동법으로 증착되었을 때와 증착후 B_2O_3 처리를 했을 때의 발광 특성 변화를 Photo-Luminescence (PL)와 Cathodo-Luminescence (CL)로 측정하였다. PL특성은 Aminco-Bowman Luminescence Spectrometer를 사용하여 측정하였고, CL특성은 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ torr, 1000 V, 20 μA 의 조건하에서 측정하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 3은 전극간의 전위차가 500 V일때 $Mg(NO_3)_2$ 의 농도와 시간에 따른 단위 면적당 $SrTiO_3:Pr,Ga$ 형광체의 증착량을 나타낸 그래프이다. 이 그림에서 $Mg(NO_3)_2$ 의 농도가 10^2 M인 경우를 제외하고는 시간이 증가함에 따라서 형광체의 증착량이 증가한다. $Mg(NO_3)_2$ 의 농도가 10^2 M인 경우는 증착시간에 무관하게 일정량이 증착되며, 증착량은 0.1

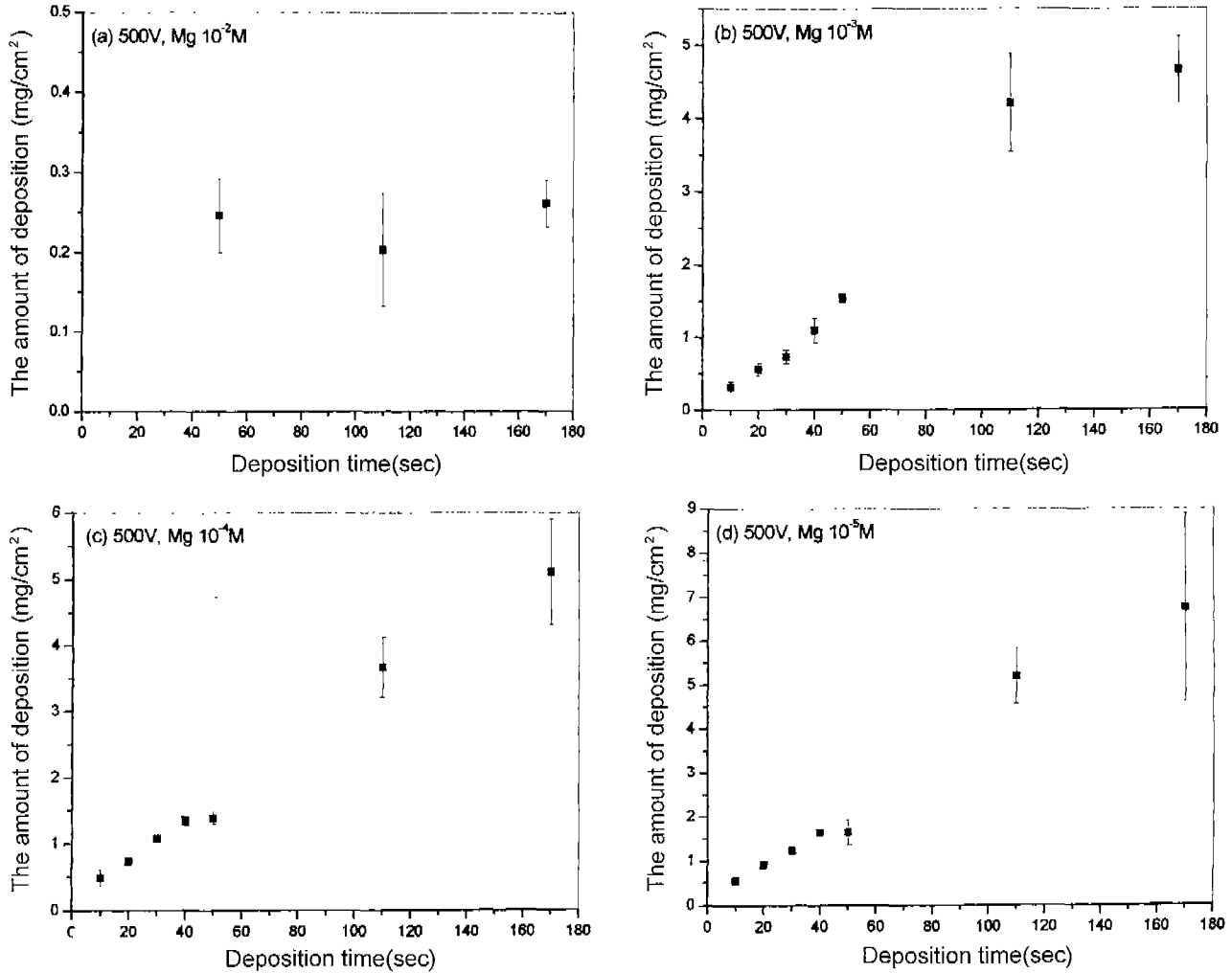


Fig. 3. Deposited weight of SrTiO₃:Pr,Ga as a function of deposition time and magnesium nitrate concentration a) 10⁻² M, b) 10⁻³ M, c) 10⁻⁴ M and d) 10⁻⁵ M in IPA.

~0.3 mg으로 매우 낮았고 이때 증착된 물질은 형광체와 Mg(OH)₂로 판명되었다. 이것은 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 IPA에 녹였을 때 생성되는 Mg(OH)₂의 농도가 매우 높아 형광체에 흡착되어 있는 Mg(OH)₂의 양보다 IPA 용액에 남아있는 양이 훨씬 많고, 이러한 Mg(OH)₂의 이동도가 형광체보다 높기 때문에 Mg(OH)₂가 먼저 ITO유리 위에 증착되기 때문에 생기는 현상이다. 이렇게 먼저 증착된 Mg(OH)₂는 형광체 증착에 대한 장애물로 작용하기 때문에 증착되는 형광체의 양은 아주 작고 증착시간이 증가해도 증착되는 형광체의 양은 거의 비슷하다. 농도가 10⁻³ M, 10⁻⁴ M과 10⁻⁵ M 일때는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 증착량은 시간에 비례하여 증가하였으며, 농도에 따른 증착량의 변화는 거의 없었다. 또한 증착시간이 증가함에 따라서 증착량의 편차가 커지는 경향을 보여주었다.

Fig. 4는 Mg(NO₃)₂의 농도가 10⁻³ M인 IPA 용액 속에서 500 V로 1분 동안 SrTiO₃:Pr,Ga를 증착시킨 시편에 B₂

O₃가 용해되어있는 IPA를 분사하여 B₂O₃를 첨가한 후 400°C에서 5, 10, 및 20분간 열처리하였을 때 접착력을 시험한 결과이다. 이때 B₂O₃가 용해된 IPA 용액의 첨가량은 0~400 μ로 하였다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 400°C에서 5분간 열처리한 시편에서는 B₂O₃의 양이 증가함에 따라 접착력이 증가하였다. 그러나 같은 온도에서 10분간 열처리한 결과 (Fig. 4(b)) B₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 접착력은 400°C, 5분일 때보다 오히려 낮았다. Fig. 4(c)는 400°C에서 20분간 열처리한 후 얻은 결과로, 앞의 5분 또는 10분간 열처리 한 시편과 달리 B₂O₃의 첨가량에 따른 접착력의 향상은 관찰되지 않았다. 따라서 400°C에서 열처리 시간이 증가함에 따라서 첨가된 B₂O₃에 의한 접착력은 오히려 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리시간이 짧을 때 형광체 입자 사이에 녹은 B₂O₃가 형광체 입자사이에 존재하여 입자간의 접착력과 입자와 ITO기판간의 접착력을 증가시키는 반면에, 열처리시간이 길어짐에 따라서 용융된

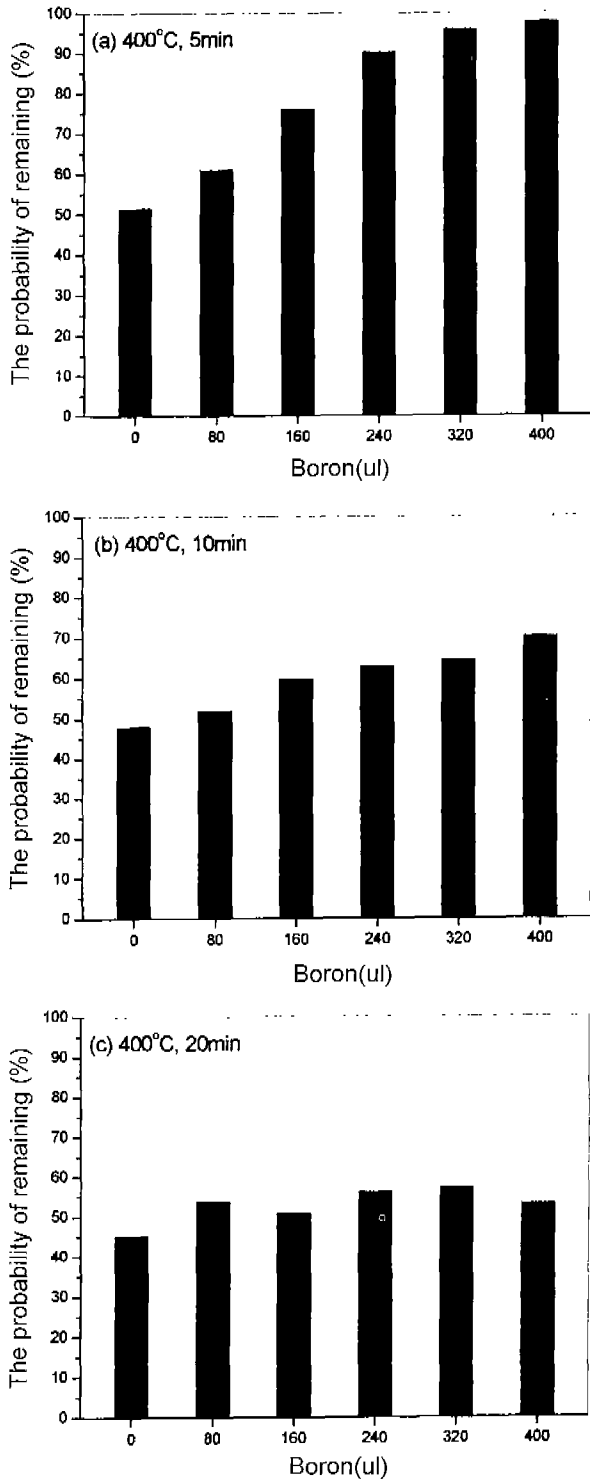


Fig. 4. Phosphor adhesion of SrTiO₃:Pr,Ga as a function of the addition of B₂O₃ and heat treatment at 400°C for a) 5 min, b) 10 min and c) 20 min.

B₂O₃가 형광체 입자사이에 존재하지 못하고 기판쪽으로 흘러내려 접착력이 낮아지는 것으로 생각된다.

B₂O₃의 첨가에 의한 SrTiO₃:Pr,Ga 형광체의 접착력 향상

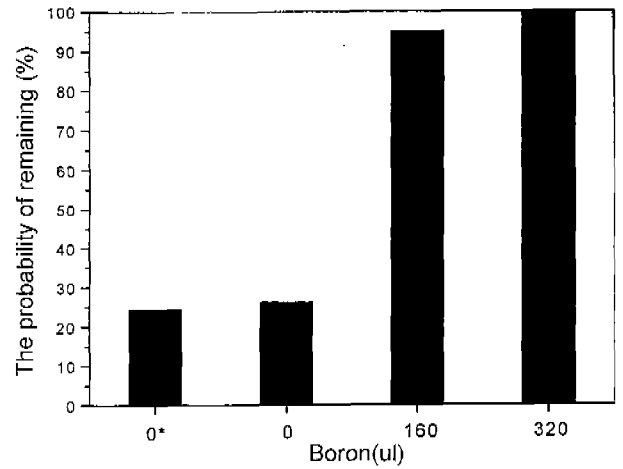


Fig. 5. Phosphor adhesion of ZnGa₂O₄:Mn as a function of the addition of B₂O₃, and heat treatment at 380°C for 10 min.

이 다른 형광체를 증착시켰을 때도 B₂O₃에 의한 접착력의 향상을 가져오는지를 알아보기 위해 ZnGa₂O₄:Mn에 대해서도 위와 같은 방법으로 접착력을 조사하였다. Fig. 5는 500 V하에서 ZnGa₂O₄:Mn가 1분간 증착된 시편에 B₂O₃가 용해된 IPA 용액을 0, 160 μl 및 320 μl 첨가한 후, 380°C에서 10분 동안 열처리하여 접착력을 비교한 결과이다. 여기서 0*는 B₂O₃를 첨가하지 않고 열처리도 하지 않은 시편에 대한 결과이다. Fig. 5에서도 볼 수 있듯이 B₂O₃가 용해된 IPA 용액 320 μl를 첨가해서 열처리를 할 때 형광체의 접착력이 가장 우수하였다. 위 실험을 통해 SrTiO₃:Pr,Ga 뿐만 아니라 ZnGa₂O₄:Mn도 B₂O₃ 첨가에 의해 접착력이 향상됨을 알 수 있었다.

접착력의 향상을 가져온 B₂O₃가 시편내에서 어떠한 형태로 존재하는지를 알아보기 위해서 CRT용 상용 형광체인 Y₂O₂S:Eu를 전기영동법으로 증착한 후 B₂O₃를 첨가해서 열처리한 시편의 미세조직을 주사전자현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다.

Fig. 6은 500 V하에서 Y₂O₂S:Eu를 1분간 증착하고 B₂O₃가 용해된 IPA 용액을 320 μl 첨가하여 380°C에서 10분간 열처리한 후 시편의 SEM 사진이다. Fig. 6(a)는 증착된 시편의 단면 SEM 사진이고, B₂O₃가 Y₂O₂S:Eu의 입자와 ITO 유리사이에 존재하며, Fig. 6(b)는 증착된 시편의 표면 SEM 사진이고, B₂O₃가 형광체의 입계에 액상의 형태로 존재하여 입자들간의 결합력을 향상시켜 준다 것을 보여준다.

Fig. 7과 8은 ITO에 SrCaTiO₃:Pr,Ga와 Y_{1.96}Ce_{0.04}SiO₅를 500 V하에서 5~120초 동안 증착한 형광막의 PL특성을 측정된 결과이다. SrCaTiO₃:Pr,Ga는 여기스펙트럼과 발광 스펙트럼의 피크가 각각 347 nm와 611 nm인 형광체이며, Y_{1.96}Ce_{0.04}SiO₅는 각각 360 nm와 450 nm인 형광체이다.



Fig. 6. SEM micrographs of Y₂O₂S:Eu film after the addition of B₂O₃ and heat treatment; a) Cross sectional view and b) Top view.

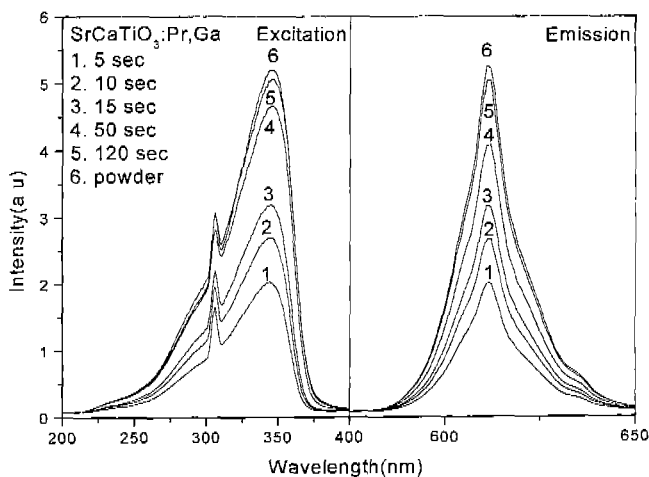


Fig. 7. Variation PL spectra of SrCaTiO₃:Pr,Ga as a function of the deposition time.

증착 시간이 증가함에 따라서 단위 면적당 증착된 형광체의 양은 증가하고 이로 인해 PL의 휘도는 증가하였다. 증착시간이 120초인 시편의 휘도는 형광체 분말의 PL 휘도와 차이가 없었다. 이 실험 결과로부터 형광체를 전기영동법에 의해서 증착하더라도 형광체 자체의 발광특성에 별로 영향을

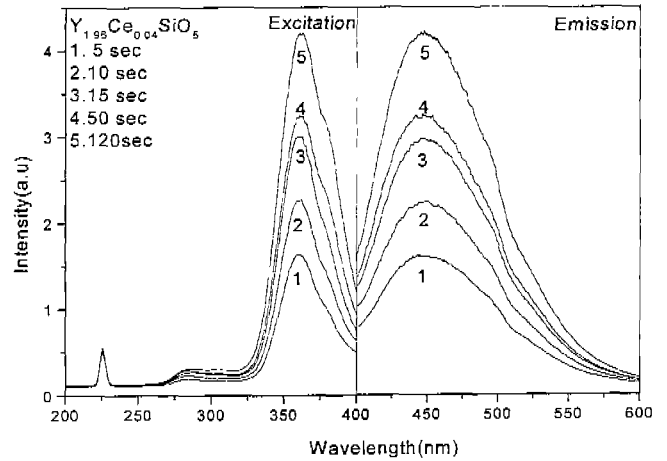


Fig. 8. Variation PL spectra of Y_{1.96}Ce_{0.04}SiO₅ as a function of the deposition time.

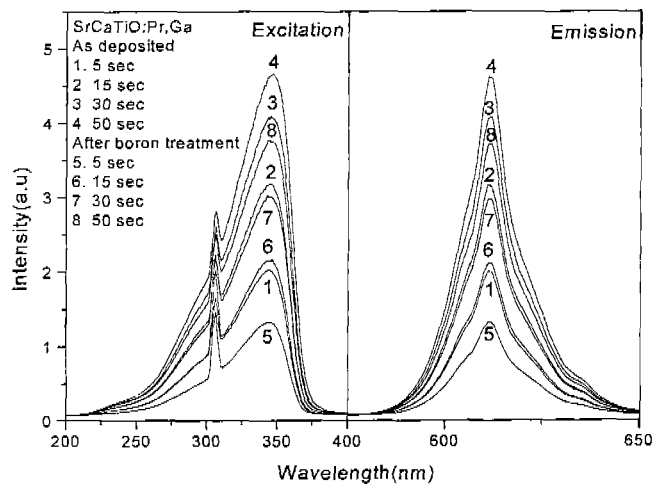


Fig. 9. Variation PL spectra of SrCaTiO₃:Pr,Ga as a function of the deposition time before and after the addition of B₂O₃.

미치지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 500 V하에서 5, 15, 30 및 50초간 증착한 후 B₂O₃를 첨가하여 증착력이 향상된 형광막의 PL특성을 측정 한 결과이다. B₂O₃가 PL특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 B₂O₃가 첨가되지 않은 형광막의 PL특성을 비교하였다. 각각의 시편에 B₂O₃가 용해된 IPA용액 160 μl를 동일한 양으로 첨가하였다. 각 시편에 첨가된 B₂O₃의 양을 단위질량의 형광체에 첨가된 양으로 환산하면, 5초간 증착된 시편에는 0.711 g/g이고, 30초간 증착된 시편에는 0.133 g/g이며, 50초간 증착된 시편에는 0.067 g/g이었다. B₂O₃처리 전·후에 PL특성의 비(B₂O₃처리 전/B₂O₃처리 후)는 5초인 경우에 가장 크고, 50초인 경우에 가장 작았다. 5초의 경우에 단위질량의 형광체에 첨가된 B₂O₃의 양이 가장 많아서 형광막의 PL특성에 영향을 많이 미치는 반면, 50초의 경우

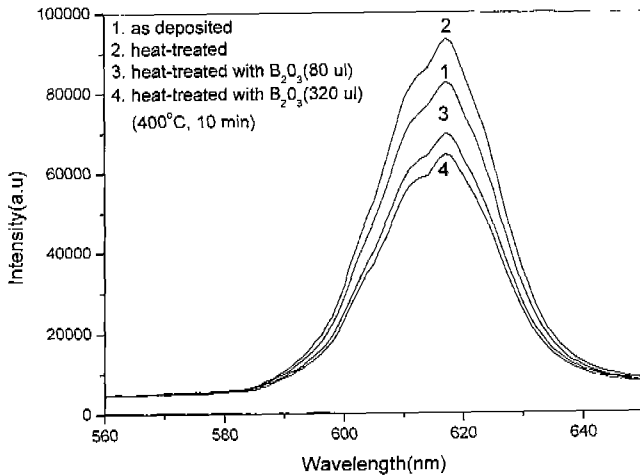


Fig. 10. CL spectra of SrTiO₃:Pr,Ga; 1. as deposited, 2. deposited and heat-treated, 3. deposited and heat-treated with B₂O₃(80 μl), 4. deposited and heat-treated with B₂O₃(320 μl).

에는 B₂O₃의 양이 가장 작아서 형광막의 PL특성에 영향을 적게 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 500 V하에서 SrTiO₃:Pr,Ga를 1분간 증착한 시편의 후처리 공정에 따른 CL특성의 변화를 도시한 것이다. CL측정시 chamber의 압력은 10⁻⁶~10⁻⁷ torr이고, 전자총은 1000 V, 20 μA 조건하에서 작동하였다. 전기영동법으로 증착한 후 열처리하면 휘도가 약간 증가하였다. 열처리 과정에서 Mg(OH)₂가 MgO로 바뀌어서 휘도가 증가한 것으로 생각된다. 한편 B₂O₃를 첨가하여 열처리한 시편에서는 CL 휘도가 약간 감소하였으며, B₂O₃의 첨가량이 증가하면 휘도가 더욱 감소하는 경향을 보였다. 이는 형광체의 입계에 존재하는 B₂O₃가 형광막의 저항을 증가시켜 CL 특성을 저하시키는 것으로 생각된다.

B₂O₃와 같은 역할을 하면서 형광막의 저항을 증가시키지 않는 물질을 사용한다면 접착력 향상과 휘도 증가의 두 가지 효과를 기대할 수 있다. 현재 이를 목적으로 증착 후 처리를 하는 방법을 연구 중에 있다.

4. 결 론

Mg(NO₃)₂ 용액에서 전기영동법으로 형광막을 증착할 때 Mg(NO₃)₂의 최적 농도는 대략 10⁻³~10⁻⁴ M이었다. 즉 이 농도에서 증착된 형광막의 두께가 가장 균일하였으며, 접착력도 우수하였다. 10⁻³ M 이상의 농도에서는 Mg(OH)₂가

먼저 증착되어 형광체 증착을 방해하였고, 10⁻⁵ M 이하의 농도에서는 형광막의 두께가 불균일 하였으며, 접착력도 현저히 낮아졌다. 한편 전기 영동법으로 증착된 형광막의 PL 스펙트럼과 휘도는 증착전과 차이가 없었다.

전기영동법으로 증착된 형광막의 낮은 접착력을 향상시키기 위하여 B₂O₃가 용해된 IPA 용액을 증착된 형광막에 분사 후 열처리하였다. 그 결과 접착력이 향상되었으며 PL 휘도는 거의 변화 없었다. 그러나 CL 휘도는 B₂O₃를 첨가하기 전에 비해 조금 감소하였다.

위의 방법으로 제조된 형광막은 기존의 전기영동법으로 제조된 것보다 접착력이 향상되었으며, 이러한 방법을 현재 개발중인 저전압 FED에 적용할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 신소재 과제(1998-017-E00130)지원에 의해서 수행되었습니다.

REFERENCES

1. J. P. Hong, J. E. Jang, Y. H. Jin, J. W. Kim, J. H. Choi, Y. C. You, N. S. Park and J. M. Kim, "Fabrication and Characterization of Color Phosphors prepared Electrophoretically for 4-inch full Color FED application," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **471**, 319-324 (1997).
2. M. J. Shane, "An Analysis of the Electrophoretic Deposition of Phosphors," Thesis, University of California, San Diego (1994).
3. D. Y. Jcon, "FED용 형광체의 특성과 그 연구동향," *The Korean Physical Society*, **38**, 125-132 (1998).
4. B. E. Russ and J. B. Talbot, "A Study of the Adhesion of Electrophoretically Deposited Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1245-1252 (1998).
5. Y.-S. Han, B.-C. Kim, J.-B. Paik, N.-Y. Lee and L.-S. Park, "Fabrication of Phosphor Screen by Electrophoretic and Photolithographic Method for 5 in. FEDs," *IDW99*, 857-860 (1999).
6. S. W. Kang and J. S. Yoo, "Effect of SnO₂ on the Phosphor Screen Behavior under Low Energy Electron Excitation," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 648-651 (1998).
7. M.-A. Lee, S. Nahm, M.-H. Kim, K.-S. Suh and J.-D. Byun, "Luminescence Characteristics of SrTiO₃:Pr³⁺Ga³⁺ Phosphor," *J. of the Kor. Ceram. Society*, **35**(7), 757-763 (1998).
8. H.-S. Kim, S. Nahm, M.-H. Kim, K.-S. Suh and J.-D. Byun, "Luminescence of Y_{2-x}CeSiO₅ Phosphor," *The Korean Journal of Ceramics*, **3**(4), 245 (1997).