

SiO₂ 나노 입자로 코팅된 형광체 분말을 이용한 Gd₂O₃: (Li, Eu) 필름 제조

박 중 철

신라대학교 공과대학 나노소재공학과

(2003. 9. 26 접수)

Synthesis of Gd₂O₃: (Li, Eu) Films using Phosphor Powders Coated with SiO₂ Nano Particles

Jung-Chul Park

Department of Nano Materials Science and Engineering, Nano applied Technology Research Center,
Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received September 26, 2003)

요 약. 졸겔법을 사용하여 Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃(x=0.02, 0.05, 0.08, 0.12) 형광체 분말을 합성하였다. 형광체 입자의 표면을 나노 크기의 SiO₂(입자크기≈30 nm)로 코팅한 후 스펀 코팅법으로 유리 기판에 형광체 막을 제작하였다. 유리의 연화온도인 700 °C 부근에서 용착 되는 SiO₂ 나노 입자들에 의해 Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃ 입자들은 유리 기판 표면 위에 강하게 용착 되었다(>9H, 연필 경도계). 본 연구에서 채택한, 형광체 막을 제조하는 간단하고 비용이 저렴한 이 방법은 디스플레이장치의 응용 분야에 적용될 수 있을 것으로 생각한다.

주제어: Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃, SiO₂ 나노입자, 형광체막

ABSTRACT. The Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃ (x=0.02, 0.05, 0.08, and 0.12) powders (=1 μm) synthesized by sol-gel method, whose surfaces are modified in a colloidal silica suspension (size of SiO₂ particles: ~30 nm), have been fabricated to highly stable and effective luminescent films on the glass substrates. Thanks to the fused SiO₂ nano particles in the vicinity of the glass softening temperature (at around 700 °C), Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃ powders are strongly attached onto the surface of glass substrate (>9H, pencil hardness tester). This simple and low-cost method to get Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃ phosphor films without any loss of luminescence brightness would promise for applications to display devices.

Keywords: Gd_{1.9-x}Li_{0.1}Eu_xO₃, SiO₂ Nano Particles, Phosphor Films

서 론

Cathode Ray Tube(CRT)는 가장 오랫동안 인간이 즐겨 사용하는 디스플레이장치이다. 그러나, CRT방식으로 구현하기 어려운 용도에 사용하기 위한 평판디스플레이(Flat Panel Display) 기술의 발전이 진전되어 오늘날 Liquid Crystal Display(LCD), Plasma Display Panel (PDP), Field Emission Display(FED) 등의 제품이 개발되어 사용되고 있다. FED는 냉음극 전자원(cold cathode

electron source)인 전계방출 에미터 어레이(Field Emitter Array)를 행렬로 선택하여 CRT와 같은 음극선으로 형광체를 여기 시켜 음극발광을 발생시키는 원리를 이용한다. 특히 국내외에서 연구개발이 급속히 가속화되고 있는 FED는 종래의 CRT의 장점을 유지하면서 얇고 가벼운 새로운 평판디스플레이로 각광을 받고 있다.^{1,2} FED의 특성은, CRT의 장점과 FPD의 장점을 모두 가질 수 있다는 것이다. CRT의 장점은 완전한 칼라 및 그레이 스케일 표시, 높은 휘도, video rate 속도, 넓은 시야각,

넓은 동작 온도 및 습도 범위를 가진다는 것이고, FPD로서의 장점은 얇고 가벼우며, 입력에 대한 휘도가 완전한 선형 특성이며, 자기 방출이 없고, X선 발생이 없다는 것이다.

FED의 실용화를 위하여 기관의 종류, 팁의 재료 및 제조 기술, 진공 패키지 기술, 구동방법, 형광체 개발 등의 연구가 진행되고 있으며, 특히 형광체의 경우는 FED의 구동방식에 맞는 것이 요구되고 있는데, 기존의 CRT용 형광체를 그대로 사용하기 위해서는 양극전위를 수만 볼트까지 올려야 하는데, 이것은 음극과 스크린사이의 거리가 1 mm 미만으로 유지되는 FED구조에서는 구동이 어렵기 때문에 저전압에서 구동되고 고휘도를 얻을 수 있는 저전압용 형광체가 요구되고 있다.^{3,6}

저전압 형태의 형광체의 경우, 많은 재료가 발표되고 있으나, 아직 휘도나 고유특성 등이 문제점으로 남아있는 실정이다. 지금까지 알려진 저전압용 형광체는 크게 황화물계와 산화물계로 나눌 수 있다. 현재 사용되고 있는 FED용 Red 형광체는 $Y_2O_3:S:Eu$, $Zn_{0.2}Cd_{0.8}S:Ag,Cl$, Green 형광체는 ZnO/Zn , $SrGa_2S_4:Mn$, $Zn_{0.65}Cd_{0.35}S:Ag,Cl$, Blue 형광체는 $ZnS:Au,Cl$, $ZnS:Ag$, Al 가 사용되고 있다.^{7,8} 기존의 CRT 황화물계를 FED에 적용시킬 경우, 고진공 하에서 발생한 황화물 기체에 의한 진공도 저하와 anode의 tip을 부식시키는 치명적인 결함을 나타내며, 휴대용 디스플레이의 응용을 위해서는 저소비 전력을 필요로 하는데, 이러한 황화물계 형광체는 고진압에서만 고휘도를 나타내는 단점을 나타내므로 황화물계 형광체의 단점을 제거하기 위해 $Y_2O_3:Eu$, $CaTiO_3:Pr(red)$, $ZnGa_2O_4:Mn$, $ZnO/Zn(green)$, $(Zn, Mg)O/Zn(blue)$ 같은 산화물계 형광체가 연구되고 있다.^{9,10}

본 연구에서는 산화물계 형광체 중에서도 FED용 형광체로 사용될 수 있는 적색을 발광하는 $Gd_2O_3:(Li, Eu)$ 형광체를 미세 분말 합성법인 sol-gel법으로 합성하고, 합성된 형광체 분말의 입자 표면을 나노 크기의 실리카로 코팅한 다음, 여태까지 시도되지 않은 새로운 방법으로 유리기관에 음착 시켜 제조된 후막(thick film)의 형광 특성 등을 고찰할 것이다.

실 험

형광체 합성. $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.12$)와 $Gd_{1-x}Eu_xLi_{0.1}O_3$ ($x=0.02, 0.05, 0.08, 0.12$) 형광체를 sol-gel법으로 합성하기 위해 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Eu(NO_3)_3 \cdot$

$5H_2O$, $Li(NO_3)$ 를 사용하였다. 각 각의 시약들을 화학양론적으로 계산하여 칭량하였다. 상기의 시약들과 과량의 citric acid(molar ratio of citric acid/metal=3)을 증류수에 녹인 용액의 pH가 4~5가 될 때까지 NH_4OH 용액을 넣어준 뒤 가열기로 천천히 가열하면 sol은 점성이 커지면서 gel상태로 변하게 된다. gel상태가 된 것을 계속 가열기로 가열하여 하루정도 buming한 다음에 막자사발에 넣고 30분 이상 분쇄해준다. 이렇게 얻은 전구체를 $650^\circ C$ 에서 10시간 동안 열처리하고 다시 막자사발에서 잘 갈아 준 다음, $750^\circ C$, $850^\circ C$ 에서 각각 5시간동안 열처리하여 $Gd_{2-x}Li_xEu_xO_3$ 형광체를 합성하였다.

SiO₂ 코팅. 합성된 각각의 형광체 분말에 Aldrich사 Ludox AM-30(SiO_2 고형분: 30%)을 사용하여 형광체 표면에 나노 크기의 SiO_2 (≤ 30 nm) 입자를 코팅시킨다. 준비된 형광체 분말 0.8 g, H_2O 50 ml와 Ludox 25 ml를 비이커에 넣어서 교반기에서 2시간 동안 교반시킨 용액을 원심분리기를 사용하여 10분간 2000 rpm으로 형광체 분말과 교반 액을 분리시킨다. 원심분리가 끝난 뒤 상층 액을 제거하고 남은 용액에 일정한 양의 증류수를 첨가하여 10분간 교반기를 사용하여 과잉의 SiO_2 을 세척한다. 세척이 끝난 용액을 다시 원심분리기에 넣어 10분간 원심 분리시키는 데, 이러한 세척 작업을 3회 실시한다. 세척이 끝난 형광체 분말 용액을 $80^\circ C$ 건조기에 넣어 하루 동안 건조시킨다.

후막 제작. 유리 기관을 diamond cutter로 일정한 크기($20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$)로 자른 후 상온에서 10% HF 용액에 3분 동안 넣어 기관 표면의 이물질 제거한다. Ludox 코팅 처리된 형광체 분말 0.15 g과 glycerin 0.15 ml를 mortar에 넣어 잘 섞어 paste를 만든다. 준비된 paste를 spin-coater기에 장착된 유리 기관 위에 올려 spin-coating 한다(1 step: 500 rpm 10초, 2 step: 1500 rpm 20초). 만들어진 후막을 $150^\circ C$ dry oven에서 1시간 건조시킨 뒤, 전기로에서 $700^\circ C$ 에서 1시간 유지시켜(승온 속도: $3^\circ C/min$) 열처리 한다. 위와 같은 방법으로 2회 반복하여 최종적인 후막을 제작하였다.

분석 분석. 합성된 형광체의 열처리 온도와 Li를 첨가한 효과에 따른 powder의 단일상과 이를 이용하여 만든 후막(thick file)의 SiO_2 코팅과 열처리 후의 변화를 확인하기 위해 X선 회절 시험기 SHIMADZU, XRD-6000(model)의 Cu-K α radiation($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)을 사용하였다. 그리고, powder의 표면 형상과 입자 크기의 변화, 만들

어진 후막의 상태를 15 kV 하에서 주사전자현미경 (HIACHI, S-4200 model)을 이용하여 관찰하였다. 합성된 형광체와 후막의 Photoluminescence(PL) 발광스펙트럼은 분광형광광도계(SHIMADZU, RF-5301PC model)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 발광 스펙트럼은 254 nm의 파장으로 시료를 여기시켜 550~650 nm의 범위에서 얻었다.

결과 및 고찰

X-선 회절 분석. Li이온은 Gd₂O₃ 주격자 내에서 결정화 온도를 낮추고, 입자의 입도에 영향을 미치는 것은 알려져 있다.^{11,12} Fig. 1은 Sol-gel법으로 합성한 Gd₂O₃에 Eu를 첨가한 시료와 Gd₂O₃에 Li와 Eu를 첨가한 시료를 650 °C에서 열처리하고 750 °C, 850 °C에서 각각 1시간 annealing한 후막의 X-선 회절 분석도이다. JCPDS (Joint Committee on Power Diffraction Standards)카드의 데이터와 비교해 본 결과, Ia3 공간군의 입방계(cubic system)의 단일상을 이룬 것을 확인할 수 있었다.

형광막의 물리적 특성 분석. 제조한 형광체 막이 유리 기판에 얼마나 강하게 부착되어 있는지를 알아보기 위하여 연필 경도계를 사용하였다. 제일 높은 경도를 갖는 9H 연필에도 전혀 긁힌 흔적을 발견하지 못하였으나, 수술용 칼끝으로 강하게 긁어서 형광체 막을 제

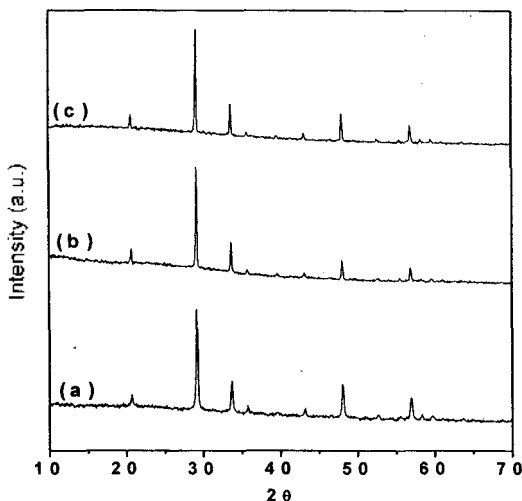


Fig. 1. XRD patterns of Gd₂O₃:Eu³⁺ films after annealing at 700 °C for 1h, (a) coated with Gd_{1.88}Eu_{0.12}O₃ powder treated at 850 °C, (b) coated with Gd_{1.78}Li_{0.1}Eu_{0.12}O₃ powder treated at 750 °C, (c) coated with Gd_{1.78}Li_{0.1}Eu_{0.12}O₃ powder treated at 850 °C.

거할 수 있었다. 이는 형광체의 입자 표면에 부착된 SiO₂ 나노 입자들이 유리의 연화점 부근인 700 °C에서 유리 기판에 용착 되기 때문으로 생각된다. 이는 펄스방식의 레이저 장치로 제조한 박막의 부착력과 거의 비슷한 정도로 확인 되었다. 따라서, 본 연구에서 채택한 형광체 막 제조법은 일반적으로 고체 반응법에 의해 합성된 분말 입자를 유리 기판에 강하게 코팅 시키는 방법으로서, 다른 방법과 비교해 볼 때 박막 제조 장치 구입비가 매우 저렴할 뿐만 아니라 손쉽게 막을 제조할 수 있는 방법이라 할 수 있다.

주사전자현미경(SEM)분석. Fig. 2는 sol-gel방법으로 합성된 형광체 분말의 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 Gd₂O₃에 Eu를 첨가한 시료를 각각 750 °C, 850 °C에서 열처리한 분말의 SEM 사진이고, (c)와 (d)는 Gd₂O₃에 Li와 Eu를 첨가한 시료를 각각 750 °C, 850 °C에서 SEM 사진이고 (d)는 Gd₂O₃에 Li와 Eu를 첨가한 시료의 SEM 사진이다. Li이온은 Gd₂O₃ 주격자 내에서 결정화 온도를 낮추고, 입자의 입도에 영향을 미치는 것은 알려져 있다.^{11,12} Li이 첨가되기 전에는 0.3 μm보다 작은 입자들이 불규칙적으로 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. Li이 첨가된 경우에는 입자가 둥근 모양을 형성하면서 입자크기도 커진 것을 관찰할 수 있었다. 750 °C, 850 °C에서 열처리한 분말을 각각 비교해보면 열처리 온도가 상승함에 따라 입자의 크기가 증가한다. Li₂CO₃와 같은 리튬화합물들은 특히 고체-고체 반응에서 공동 혼합제(co-dopant)로서, 특히 용제(flux)로서 잘 알려져 있고, Li 혼입에 따른 결과들에 대해서도 보고 된 바가 있다.^{14,15} 본 실험에서도 Li 화합물을 이용한 액상 소결(liquid-phase sintering)을 유도하여 powder의 입자크기를 증가시키고, 유사구형으로 성장시킨 것으로 생각된다. 액상 소결은 재배열(rearrangement), 용액 침전(solution precipitation), Ostwald 숙성(Ostwald ripening)과 같은 세 단계로 진행된다고 생각할 수 있다.¹⁵ 이 시스템에서 출발 물질을 650 °C에서 열처리하면 Gd₂O₃, Eu₂O₃, Li₂O/Li₂O의 혼합물인 백색의 전구물질 분말이 얻어지며, 그 이상의 온도로 가열하면 Li₂O/Li₂O 혼합물이 먼저 용융되고 Gd₂O₃, Eu₂O₃가 공용 액체(eutectic liquid)로 반응하게 된다. Li₂O/Li₂O 액체상에 의해 고체 입자들의 빠른 가장자리가 용해되어 숙성 단계에서 여러 개의 미세한 입자들이 결합 되면서 둥근 형태의 더 큰 입자로 변하게 되는 것이다. 이러한 액상 소결 과정에서, 활성체인 Eu이온과 함께 Gd₂O₃격자에 결합된 Li 이온은 Eu 이

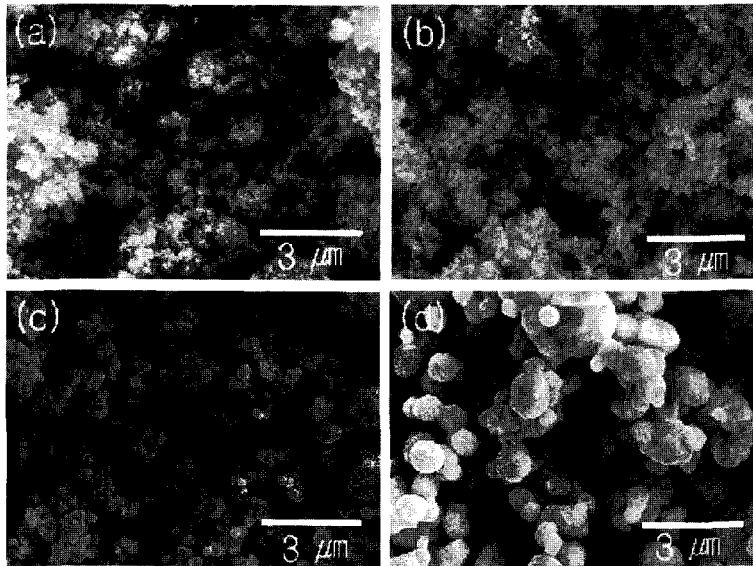


Fig. 2. SEM photographs of the $Gd_2O_3:Eu$ powder: (a) $Gd_{1.88}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr, (b) $Gd_{1.88}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr, (c) $Gd_{1.78}Li_{0.1}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $750\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr, and (d) $Gd_{1.78}Li_{0.1}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr.

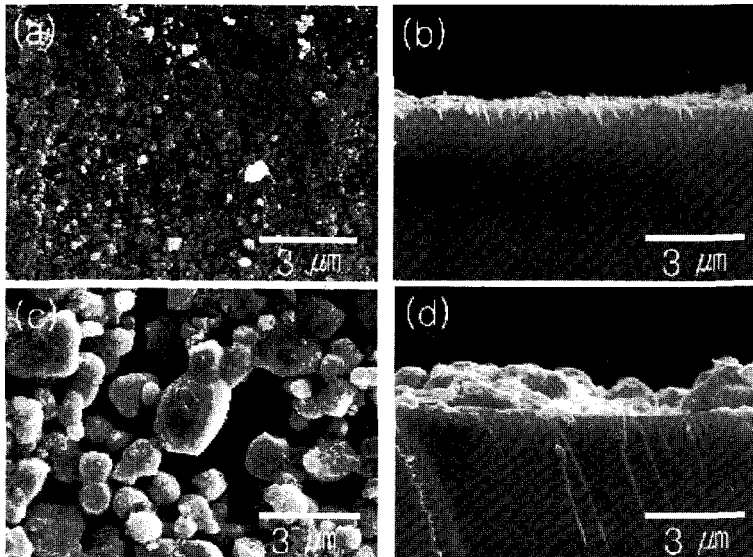


Fig. 3. SEM photographs of phosphor films: (a) phosphor film coated with $Gd_{1.88}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr, (b) the thickness of phosphor film coated with $Gd_{1.88}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr, (c) phosphor film coated with $Gd_{1.78}Li_{0.1}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr, and (d) the thickness of phosphor film coated with $Gd_{1.78}Li_{0.1}Eu_{0.12}O_3$ powder after firing at $850\text{ }^\circ\text{C}$ for 5hr.

은의 발광효율을 증가 시키는 촉진제(sensitizer)역할을 하는 것으로 생각된다. 일반적으로, 형광체의 발광효율을 증가시키기 위해서는 최적의 화학 조성, 입자 크기의 균일한 분포와 구형의 형태를 갖는 분말 입자의 형상이 요구된다. 구형의 형태를 갖는 분말 입자는 형광

체 표면에서 발생하는 빛의 산란을 줄이고, 높은 충전 밀도를 갖기 때문에 발광 효율이 높게 나타난다.¹⁶

Fig. 3은 Gd_2O_3 에 Eu를 첨가한 시료와 Gd_2O_3 에 Li와 Eu를 첨가한 시료를 사용하여 만든 후막의 SEM 사진이다. SEM사진에서 보는바와 같이 Li이 첨가된 분말

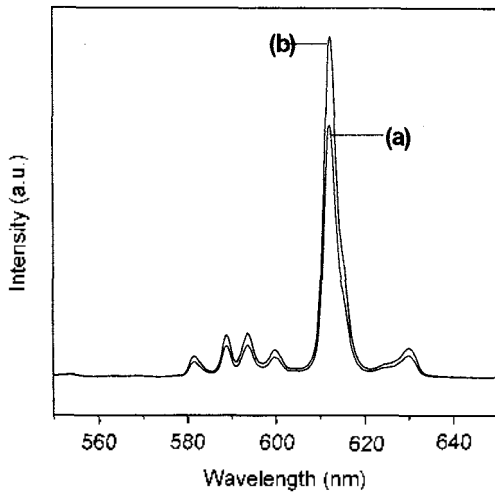


Fig. 4. PL emission spectra of Gd₂O₃:Eu films after 700 °C annealing: (a) coated with Gd_{1.78}Li_{0.11}Eu_{0.11}O₃ powder treated at 750 °C. (b) coated with Gd_{1.78}Li_{0.11}Eu_{0.11}O₃ powder treated at 850 °C.

로 제조된 막은 Li 이 첨가되지 않은 것에 비교하여 입자의 크기가 클 뿐 만 아니라 유사 구형의 형광체 입자로 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한, 형광 막의 두께를 비교하면, 막의 두께가 대략 1.5 μm로 Li 이 첨가되지 않은 형광체 입자로 제조된 막보다 두껍게 코팅이 된 것을 관찰할 수 있었다.

PL 특성. Fig. 4는 sol-gel법으로 합성한 Gd₂O₃에 Eu 을 첨가한 시료와 Gd₂O₃에 Li와 Eu을 첨가한 시료를 650 °C에서 열처리하고 750 °C, 850 °C에서 각각 1시간 annealing한 후막의 발광 스펙트럼이다. 254 nm로 여기 시킨 후 550 nm에서 650 nm 까지 변화시켜 스펙트럼을 얻었다. 611 nm의 발광 peak은 Eu³⁺이온의 ⁵D₀ 여기 준위에서 ⁷F₃ 기저 준위로의 전이에 의한 발광이다. 분말의 열처리한 온도가 높아질수록 후막의 발광세기가 증가함을 보였다. Fig. 5는 Eu의 변화량에 대한 후막의 PL 발광 세기를 비교한 것이다. Eu의 양이 증가될수록 PL 발광 세기가 증가하였다.

결 론

sol-gel법으로 합성된 적당한 크기의 구형의 형광체를 합성하였다. Li 이온을 적당량 첨가한 시료는 입자 크기가 큰, 구형의 형상을 가지지만, Li 이온을 첨가하지 않은 시료인 경우에는 매우 미세한 분말 입자들이 묻쳐

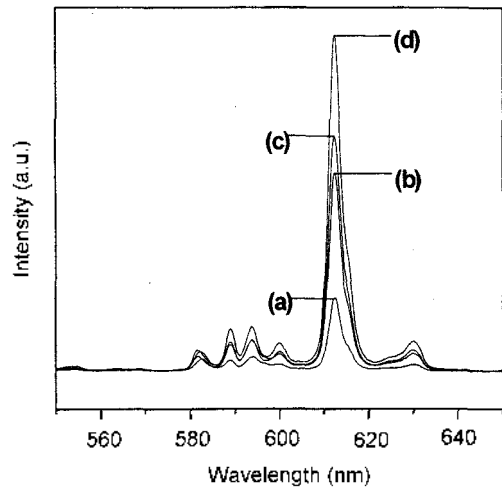


Fig. 5. PL emission spectra of the Gd_{1.9x}Li_{0.1}Eu_{0.1}O₃ films as a function of Eu contents: (a) x=0.02, (b) x=0.05, (c) x=0.08 and (d) x=0.12 (Phosphors are synthesized at 850 °C).

있는 형태로 나타났다. 형광체 막을 제조하기 위해서는 나노 크기(≈30 nm)의 SiO₂ 입자들이 형광체 입자 표면에 부착되기 위해서는 대략 1 μm 정도의 형광체 크기가 적당할 것이므로 Li 이온이 첨가된 형광체 분말을 합성하여 SiO₂ 나노 입자를 형광체 표면에 코팅하였다. 스펀 코터를 이용하여 SiO₂가 코팅된 형광체를 유리기판에 코팅한 다음 700 °C에서 1시간 동안 열처리하여 최종적인 형광체 막을 제조하였다.

제작된 막의 부착력은 수술용 칼끝으로 긁어낼 수 있을 정도의 강한 부착력을 띠고 있었으며 형광 막의 발광 특성도 상당히 우수한 특성을 나타내는 것으로 확인하였다.

따라서, 본 연구에서 채택한 형광체 막 제조법은 일반적으로 고체 반응법에 의해 합성된 분말 입자를 유리기판에 강하게 코팅 시키는 방법으로서, 다른 방법과 비교해 볼 때 막 제조 장치 구입비가 매우 저렴할 뿐만 아니라 손쉽게 막을 제조할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있기 때문에 디스플레이 분야에서 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

인용 문헌

1. Curtine, C.; Infant, C., *Fundamentals Emission Displays, Proc. SID 97 short course*, s-3, Boston, 1997.
2. Yokoo, K., *Prospect of Field Emission Display Development, Monthly Display*, 1997, 8, 48.

3. Shimojo, T., In *Recent Trend of FED*, Monthly Display, 15-18, **1998**, *11*, 15.
 4. Jacobsen, S. M.; Yang, S.; Zhang, F. L.; Summers, C. J., *Late News Paper: Improved Performance of Low Voltage Phosphor of Field Emission Display*, Proc. SID 95 Digest, **1995**, 631.
 5. 권오경, In *평판디스플레이의 기술동향, 오리온전기 기술 동향*, **1995**, 95(9), 18.
 6. Tanner, H.; Vecht, A.; Smith, D. W.; Gibbons, C. S.; Worth, D. C., *High Resolution Phosphor: Characterization and Assignment*, Proc. SID 95 Digest, **1995**, 623.
 7. Levy, F.; Meyer, R. *IEEE CH3071-8/91*, **1991**, 21.
 8. Fitz-Gerald, J. M.; Trottier, T. A.; Singh, R. K.; Hol-lowary, P. H. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 1838.
 9. Chadha, S. S.; Smith, D. W.; Vecht, A.; Gibbons, C. S. *SID., 94 Digest*, **1994**, 51.
 10. Cho, S. H.; Yoo, J. S.; Lee, J. D. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, L231.
 11. Sun, L. D.; Yao, J.; Liu, C. H.; Liao, C. S.; C. H. Yan, C. H. *J. Lumin.* **2000**, 87-89, 447.
 12. Park, J. C.; Moon, H. K.; Kim, D. K.; Byeon, S. H.; Kim, B. C.; Suh, K. S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2162.
 13. El-Shobky, G. A. *Thermochimica Acta*, **1996**, *275*, 235.
 14. Cu X.; Hand, R. J. *J. Eur. Ceramic. Socitey* **1996**, *16*, 929.
 15. Rahaman, M. N., *Ceramic Processing and Sintering*; Marcel Dekker Inc., New York, USA., **1995**.
 16. Kang, C. H.; Park, S. B.; Lenggoro, I. W.; Okuyama, K. *J. Phys. Chem. Solids.* **1999**, *60*, 379.
-