

졸-겔법에 의한 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형광체의 SiO_2 및 Al_2O_3 코팅에 따른 발광특성

임문혁 · 이진화 · 김태영* · 이동규†

충북대학교 공과대학 공업화학과

*청주과학대학 환경생명과학과

(2006년 3월 30일 접수 ; 2006년 9월 7일 채택)

Luminescent Properties of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ Phosphor Coated with SiO_2 and Al_2O_3 by Sol-Gel Method

Mun-Hyuk Lim · Jin-Hwa Lee · Tae-Young Kim* · Dong-Kyu Lee†

Department of Industrial Chemical Engineering, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

**Department of Environmental Engineering, Chungbuk Provincial University of Science & Technology, Okcheon 373-807, Korea*

(Received Mar. 30, 2006 ; Accepted Sept. 7, 2006)

Abstract : Field emission display(FED) is actively investigated in view of the development of full color flat-panel display, which can replace some cathode-ray tube(CRT). Thus, the development of new phosphors appropriate for FED is urgently needed and has been actively investigated. In this work, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphor was prepared by sol-gel method and the coating was applied by sol-gel method combined with sonication on these phosphor's surface into diluted precursor solution. It was found that very fine particles of coating material were formed on phosphor's surface. The luminescent intensity of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ phosphor coated with SiO_2 and Al_2O_3 was considerably increased without any noticeable change in color chromaticity. The optimum concentration of coating material was found to be 1 wt% and the optimum pH value of the solution was 10.

Keywords : FED, coating, phosphor, $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$.

1. 서 론

현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 디스플레이인 cathode ray tube(CRT)는 넓은 시야각

과 색순도, 휘도, 색 대비율 및 효율이 매우 우수함에도 불구하고 스크린의 크기가 커짐에 따라 부피와 무게가 급격히 증가하며 전장의 길이가 급격히 커진다는 문제를 갖고 있다. 이러한 CRT의 단점을 해결하기 위하여 각광받고 있는 것이 평판 디스플레이(flat panel display) 장치

† 주저자(e-mail: dklee@chungbuk.ac.kr)

이다. 대표적인 평판 디스플레이로는 liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), electro luminescent display(ELD) 및 field emission display(FED) 등이 있다. 그 중에 차세대 디스플레이로써 각광받고 있는 것이 FED(field emission display)이다. FED의 발광은 저전압 음극선 여기를 기본으로 하고 있으며, 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED뿐만 아니라, vacuum fluorescent display(VFD) 등의 핵심소자로서도 매우 주목받고 있는 물질이다[1]. FED는 이론적으로는 가장 우수한 평판 디스플레이로 인지되고 있으나, 저전압에서 높은 휘도를 낼 수 있는 형광물질의 개발이 필수적으로 요구되고 있어 적극적인 개발이 되지 않고 있다. 따라서 최근에는 조합화학기법(combinatorial chemistry method)을 이용하여 새로운 조성의 형광체를 개발하고 있고, 또한 기존의 형광체를 고상법, 액상법 그리고 기상법 중 분무 열분해법, 초음파 분무 열분해법 등으로 제조하고 특성을 분석하여 우수한 형광체를 개발하고자 연구 중이다[2,3]. FED는 높은 전류밀도 하에서 구동되어짐에 따라 전기전도성이 우수한 형광체가 요구되어 지고 있다. 우수한 FED용 형광체를 개발하기 위하여 기존의 CRT용 황화물계 형광체의 표면에 In_2O_3 , SnO_2 및 WO_3 등의 물질을 코팅처리하여 형광체의 전도성을 높이고 발광특성과 내구성 향상을 위한 연구들이 진행되고 있으며, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 및 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 등과 같이 보다 안정하고 발광효율이 우수한 형광체를 개발하는데 주력하고 있다[4,5]. 산화물계 형광체는 황화물계 형광체에 비해 상대적으로 발광효율이 떨어지지만 고진공하에서 보다 안정하여 조합화학기법 등을 이용한 새로운 조성의 형광체를 개발하고자 노력하고 있다. 이러한 산화물계 형광체 중에서 화학적으로 안정하고 저전압 하에서 휘도 및 색순도 특성이 양호한 페로브스카이트계(perovskite type) 형광체로서 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 등이 보고되었다[6-8].

따라서 본 연구에서는 상대적으로 낮은 온도에서 원료 물질들을 처리할 수 있고 미립자화할 수 있는 졸-겔법을 이용하여 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, Al 형광체를 제조하고 제조된 형광체에 초음파 분해를 병행한 졸-겔법을 실시하여 SiO_2 및 Al_2O_3 를 코팅처리하여 형광체의 전도성 및 표면 안정성을 높여 더욱 우수한 발광 및 수명특성을

갖는 형광체를 제조하고, 그 특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험

Fig. 1은 졸-겔법을 이용한 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형광체의 합성과정으로써 SrCl_2 와 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 의 몰농도비를 1:1로 고정시키고, 0.2mol%의 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 20mol%의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 2-methoxyethanol에 용해시킨 다음 70°C에서 1hr 동안 혼합하였다. 가수분해와 축합반응을 위해 모체와의 비가 10이 되도록 물을 첨가하였으며, NH_4OH 의 양을 조절하여 pH값을 10으로 적정함으로써 염기조건 하에서 합성되도록 하였다. 그 후 이를 100°C에서 24hrs 동안 건조시킨 후 1200°C에서 3hrs 동안 소성하여 형광체를 제조하였다.

Fig. 2에 제조된 형광체의 코팅처리를 위해 졸-겔법 과정에 초음파분해를 도입한 모식도를 간략히 나타내었다. SiO_2 및 Al_2O_3 를 코팅처리하기 위해 일정량의 제조된 형광체에 대해 각각 0.5~2.0wt% $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 와 NaAlO_2 를 2-methoxyethanol에 70°C에서 초음파 분해를 병행하여 완전 용해시켜 코팅을 위한 전구체 용액을 제조하였다. 일정량의 제조된 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형광체를 전구체 용액 속에 넣고 가수분해와 축합반응을 위해 H_2O 를 첨가한 후 100°C에서 24hrs 동안 건조시키고 300~550°C 온도로 3hrs 동안 소성하였다[2,3].

합성된 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 형광체 분말시료 및 코팅물질의 결정성과 결정구조를 확인하기 위해 XRD(X-ray diffraction, RTP300RC, Rigaku)를 이용하여 분석하였으며 EDS(energy dispersive spectroscopy, Sigma-MS2, Hitachi Co.) 분석을 수행하여 형광체 표면의 코팅물질의 성분을 분석하였다. 또한 형광체 표면의 코팅 형태 및 분포상태는 FE-SEM(field emission-scanning electron microscope, S-2500c, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였으며, 시료의 발광 스펙트럼은 D_2 램프를 내장한 VUV PL Spectrometer(Milton Roy 3000 Array, Hitachi Co.)를 사용하여 여기파장을 365nm로 고정시키고, 형광체에 입사시킨 후 형광체에서 방출되어 나오는 발광 파장의 강도를 측정하여 발광스펙트럼을 얻었다.

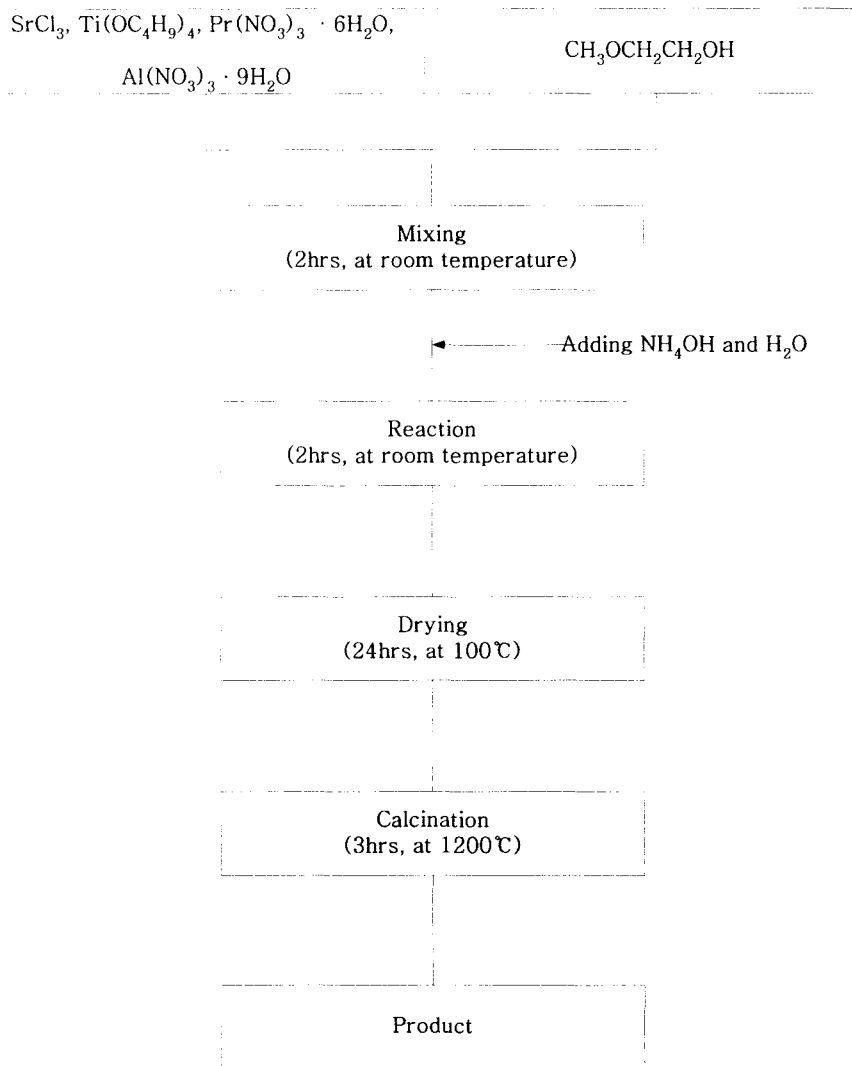
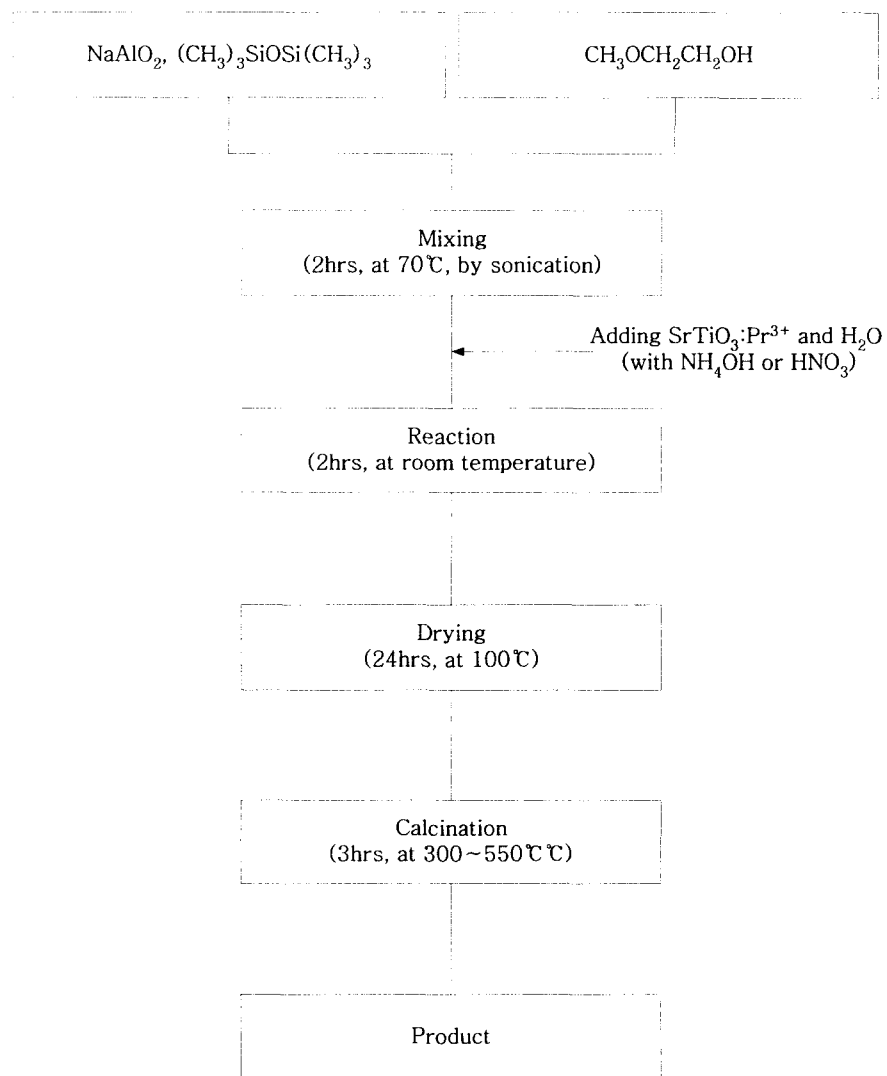


Fig. 1. Preparation procedure of SrTiO₃:Pr,Al phosphor by sol-gel method under basic condition.

Fig. 2. Coating procedure of SrTiO₃:Pr phosphor.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅물질의 함량에 따른 특성

제조된 형광체의 표면에 SiO_2 와 Al_2O_3 의 표면 코팅을 위해 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ 와 NaAlO_2 의 함량을 달리하여 졸-겔법으로 코팅시료를 각각 제조하였다. Fig. 3과 4는 SiO_2 와 Al_2O_3 의 다양한 함량에 따른 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 적색 형광체의 표면 상태를 나타낸 SEM사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이 SiO_2 와 Al_2O_3 가 20~40nm의 크기로 형광체 표면에 코팅되었음을 확인할 수 있었다. SiO_2 및 Al_2O_3 각각 1wt%의 코팅물질이 함유된 형광체의 표면에 매우 작은 코팅 입자가 형성되었으며, 0.5wt%의 SiO_2 및 Al_2O_3 가 첨가된 형광체는 너무 적은 양의 코팅물질이 함유되어 표면에 코팅층을 거의 형성하지 못하였다. 반면, 2wt%의 코팅물질이 함유되었을 경우에는 입자들 간에 응집이 발생하여 형광체 표면의 균일도가 떨어지는 것을 알 수 있다[9].

Fig. 5는 형광체 표면에 형성된 코팅입자들의 성분 분석을 나타내는 EDS 분석 결과이다. 형광체의 주성분인 Sr 및 Ti 원소들에 대한 피크가 관찰되었으며, 코팅물질인 Si와 Al 원소의 피크가 관찰되어 코팅이 형성되었음을 뒷받침해 주고 있다. 그 밖에 EDS 분석을 위한 전처리 과정인 Au 코팅에 의해 작은 피크들이 관찰되었다. 코팅물질의 결정구조를 알아보기 위해 XRD 분석을 수행했지만 코팅 전후의 피크의 변화가 전혀 없었다. 이것은 코팅층이 매우 얇거나 비결정성의 물질이 형광체 표면에 형성되어 페롭스카이트 구조를 갖는 SrTiO_3 의 결정구조에 영향을 미치지 않으며, 어떠한 이차상도 형성하지 않고 SrTiO_3 의 표면에 코팅층을 형성한 것으로 사료되어진다. 또한, 상대적으로 결정성이 매우 크며 미량의 코팅물질에 비해 많은 양이 첨가된 형광체의 X선 회절 패턴에 가려져 검출이 되지 않은 것으로 사료된다.

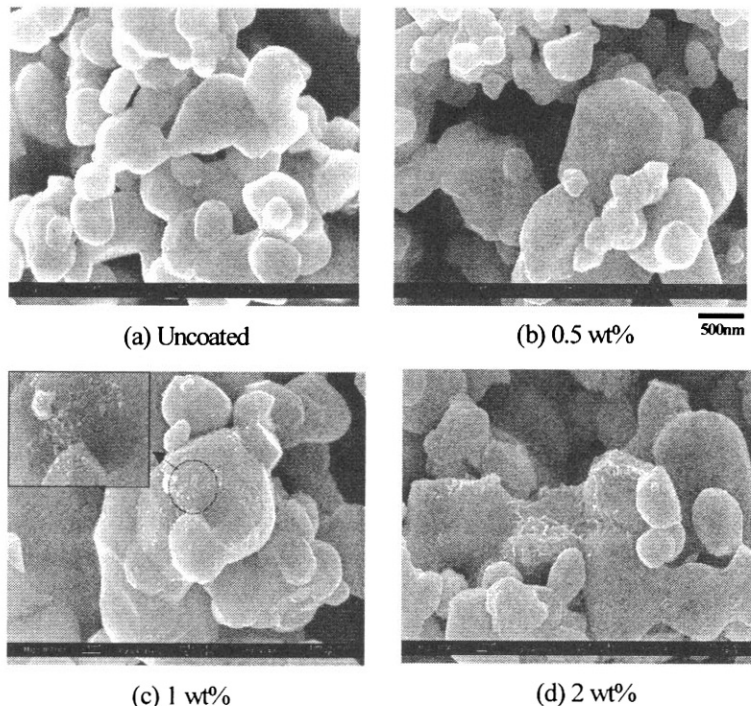


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ phosphors coated with SiO_2 ($\times 30,000$).

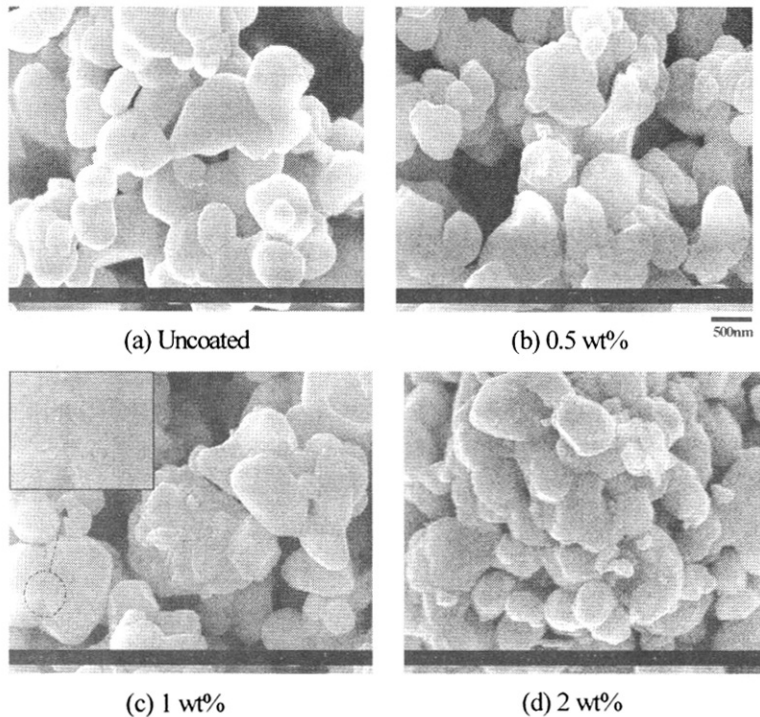


Fig. 4. SEM micrographs of SrTiO₃:Pr phosphors coated with Al₂O₃(×30,000).

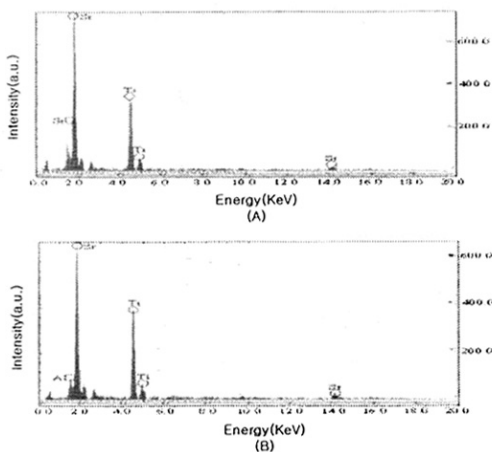


Fig. 5. Chemical analysis by EDS for SrTiO₃:Pr phosphor coated with (A)SiO₂ and (B)Al₂O₃.

Fig. 6은 코팅물질의 함량에 따른 PL 발광강도를 나타낸 그림으로써 발광영역은 580nm에서 650nm 사이의 밴드를 가지며 617nm에서

최대 발광강도를 나타낸다. 이것은 형광체의 활성이온인 Pr³⁺ 이온이 ³P₂ 준위로 여기된 후 ¹D₂ 준위로 이완되고 ³H₁ 준위로 안정화되며 방출하는 발광에 기인한다[10]. 코팅물질이 코팅된 시편의 적색 발광강도는 코팅하지 않은 시편에 비하여 크게 증가하였으며 특히, SiO₂가 코팅된 시편의 발광강도가 우수하였다. 또한, SiO₂ 및 Al₂O₃ 코팅물질의 함량이 1wt%일 때 가장 우수한 발광강도를 보여준다. 이것은 Fig. 3과 4의 SEM사진 결과와 일치하여 코팅물질 간에 응집이 일어나면 오히려 발광강도는 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 형광체 표면을 코팅 처리 함으로써 화학적 안정성 및 전도성을 부여하면 형광체 표면에 축적되는 전하를 분산시키거나 휘도포화현상을 방지하여 발광강도를 증진시키는데, 이러한 코팅물질이 일정량 이상 함유되면 오히려 불순물로 작용하여 형광체 내부로의 전자 침투를 방해하여 형광체의 모체에서 상대적으로 적은 양의 에너지를 흡수하게 되고, 이로 인해 모체와 활성이온 사이의 에너지 전이가 작아져 결과적으로 발광강도를 저하시키는

원인이 된다[11].

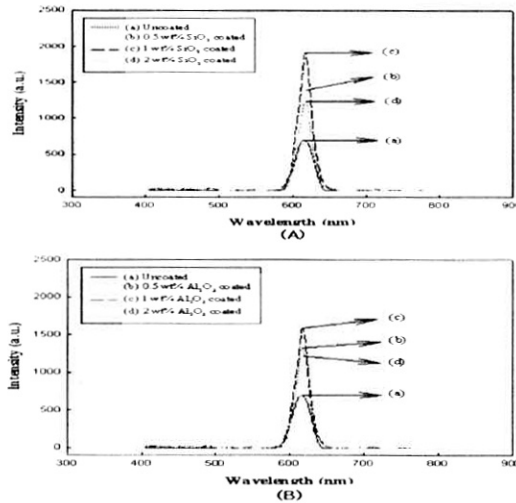


Fig. 6. Emission spectra of SrTiO₃:Pr phosphors coated with (A)SiO₂ and (B)Al₂O₃.

3.2. pH에 따른 특성

졸-겔법에서 가장 큰 변수 중 하나인 pH 값을 3~10으로 변화시켜 pH에 따른 발광특성을 조사하였다. pH 7정도의 초기 알콕사이드 용액에 HNO₃ 및 NH₄OH를 첨가하여 각각 산성조건과 염기성조건 하에서 시료를 제조하였다. Fig. 7은 1wt%의 SiO₂ 및 Al₂O₃가 코팅된 SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체의 다양한 pH 값에 따른 PL 발광강도를 나타낸 그래프이다. pH 10 근처인 염기성조건에서 우수한 발광강도를 나타낼 수 있다. 이것은 pH 10 근처의 염기성이면 가수분해는 OH의 친핵성 치환에 의해 발생한다. 가수분해 속도는 중합속도보다 빠르기 때문에, 가수분해는 중합반응보다 조금 더 빨리 완결될 수 있다. 따라서 겔의 형성은 대부분 중축합 반응에 의해서 조절되고 겔화 시간이 짧아지며 구형의 겔이 형성되어 발광강도를 크게 증진시킨다.

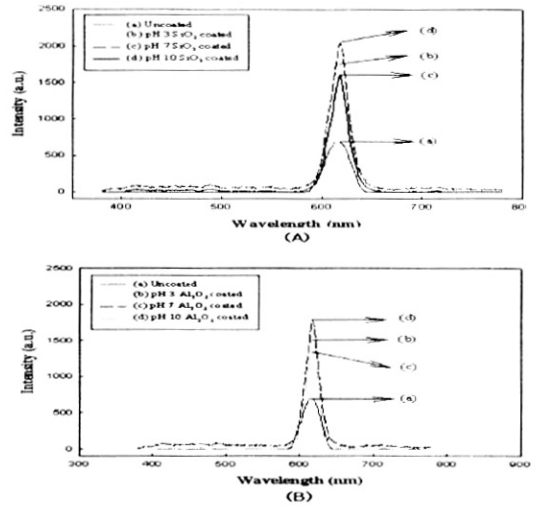


Fig. 7. Emission spectra of SrTiO₃:Pr phosphors coated with (A)SiO₂ and (B)Al₂O₃ at various pH.

3.3. 소성온도에 따른 특성

Fig. 8은 소성온도가 형광체의 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 SiO₂ 및 Al₂O₃가 코팅된 형광체를 300~550°C의 범위에서 열처리하여 얻은 XRD 결과이다. 이 결과로부터 SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체는 상대적으로 매우 높은 온도인 1200°C에서 소성되기 때문에 코팅물질을 소성시키기 위한 낮은 온도영역은 형광체의 결정성 및 구조에 미치는 영향이 미미한 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 9에서 코팅물질을 소성시키기 위한 온도를 높일수록 그에 따른 발광강도는 증가한다. 450°C에서 열처리된 시료가 최대 발광피크를 나타내었으며, 550°C에서 열처리된 시료는 약간 발광강도가 감소하였다. 이는 표면 원자들의 대부분을 차지하는 금속 알갱이들이 내부보다 낮은 온도에서 유동성을 가지게 되고, 그 결과 이들은 일종의 표면 브라운 운동을 하게 되어, 서로 충돌하여 뭉치는 현상과 작은 결정으로부터 큰 결정으로의 원자전달 방향으로 소성이 진행됨에 따라 작은 결정은 사라지고 큰 결정은 더욱 크게 나타남을 알 수 있다 [9].

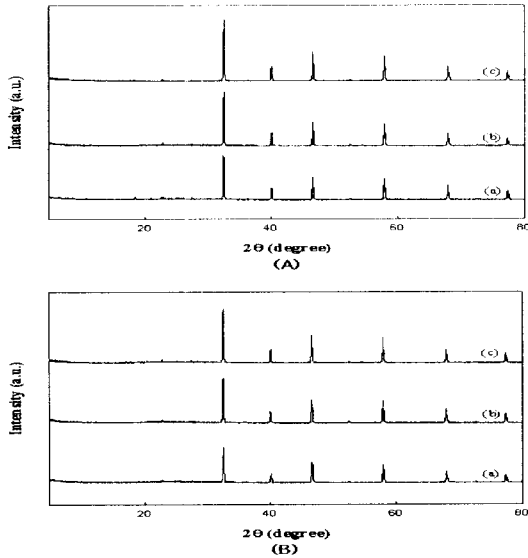


Fig. 8. XRD pattern of SrTiO₃:Pr phosphors coated with (A) SiO₂ and (B) Al₂O₃ calcined at (a)300, (b)450, and (c)550°C.

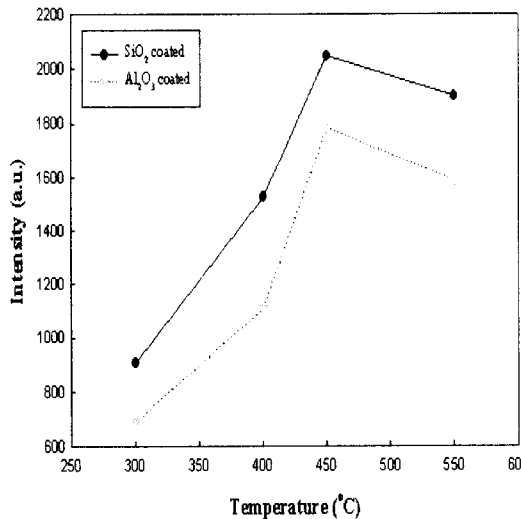


Fig. 9. Comparison of emission spectra of SrTiO₃:Pr phosphors calcined at different temperature.

4. 결론

저전압용 SrTiO₃:Pr³⁺ 형광체를 액상합성법

중에 졸-겔법을 이용하여 제조하고, 합성된 형광체의 표면에 SiO₂ 및 Al₂O₃를 졸-겔법을 이용하여 코팅처리 한 후 PL 발광특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 졸-겔법을 이용한 코팅처리에 의해 미세한 분말형태의 SiO₂ 및 Al₂O₃가 형광체의 표면에 형성되었으며 코팅된 형광체는 코팅하지 않은 형광체에 비해 매우 향상된 발광특성을 나타내었다.
2. 형광체 표면의 코팅형태 및 발광특성은 코팅 물질의 함량에 많은 영향을 받았으며, 1 wt% 코팅 물질이 첨가된 형광체의 발광강도가 가장 우수하였고, pH 및 소성온도에 따른 발광특성은 pH 10에서 코팅처리 된 형광체의 발광강도가 가장 우수하였다.
3. 소성온도에 따른 형광체의 결정성의 변화는 미미하였으나, 발광강도에는 영향을 미쳐 450 °C에서 열처리 한 형광체가 우수한 발광특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. M. Jacobsen, M. Herren and H. U. Gudel, Energy Transfer in Titanium (II) Doped Magnesium Chloride, *J. Lumines.*, **45**, 369 (1990).
2. Shinji Okamoto, Shosaku Tanaka, and Hajime Yamamoto, Defect Reduction in SrTiO₃ by Al Addition *J. Lumines.*, **87**, 577 (2000).
3. H. Yamamoto and S. Okamoto, Efficiency Enhancement by Aluminum Addition to Some Oxide Phosphors for Field Emission Displays, *Displays*, **21**, 93 (2000).
4. K. H. Kim, J. K. Park, C. H. Kim, H. D. Park, H. Chang, and S. Y. Choi, Synthesis of SrTiO₃:Pr,Al by Ultrasonic

- Spray Pyrolysis, *Ceram. Int.* **28**, 29 (2002).
5. Y. Arai, H. Kominami, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, Luminescent Properties of SrGa₂S₄:Eu Thin Film Phosphors Deposited by Two Electron Beam Evaporation, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 473 (2005).
 6. H. X. Zhang, C. H. Kam, Y. Zhou, X. Q. Han, Q. Xiang, S. Buddhudu, Y. L. Lam, and Y. C. Chan, Photoluminescence at 1.54 μm in Sol-Gel-Derived, Er-Doped BaTiO₃ Films, *J. Alloy. Compd.*, **308**, 134 (2000).
 7. J. Li and M. Kuwabara, Preparation and Luminescent Properties of Eu-doped BaTiO₃ Thin Films by Sol-Gel process, *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **4**, 143 (2003).
 8. Y. C. Kang, J. S. Choi, S. B. Park, S. H. Cho, J. S. Yoo, and J. D. Lee, Preparation of CaTiO₃:Pr Phosphor by Spray Pyrolysis Using Filter Expansion Aerosol Generator, *J. Aerosol Sci.*, **28**, 541 (1997).
 9. T. Hasegawa, M. Shirai, and K. Tanaka, Localizing Nature of Photo-Excited States in SrTiO₃, *J. Lumines.*, **87**, 1218 (2000).
 10. J. K. Park, H. J. Ryu, H. D. Park, and S. Y. Choi, Synthesis of SrTiO₃:Al, Pr Phosphors from a Complex Precursor Polymer and their Luminescent Properties, *J. European Ceram. Soc.*, **21**, 535 (2001).
 11. W. Park, K. Yasuda, B. K. Wagner, C. J. Summers, Y. R. Do, and H. G. Yang, Uniform and Continuous Y₂O₃ Coating on ZnS Phosphors, *Mater. Sci. Eng., B*, **76**, 122 (2000).