

분무열분해 공정에 의해 합성되어진 청색 발광의 yttrium silicate 형광체

강희상^{1,2}, †강윤찬¹, 박희동¹, 설용건²¹한국화학연구원 화학소재부²연세대학교 화학공학과

Blue emitted yttrium silicate phosphor particles prepared by spray pyrolysis

Hee Sang Kang^{1,2}, † Yun Chan Kang¹, Hee Dong Park¹, Yong Gun Shul²¹Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology²Department of Chemical Engineering, Yonsei National University

서론

다양한 형태의 다중 산화물 입자는 고화질 TV(HD), 프로젝션 TV와 평판 디스플레이 등에 광범위하게 응용되고 있다. 이들 다중 산화물 형광체(알루미늄이트, 티타네이트와 실리케이트)가 좋은 발광 특성을 가지기 위해서는 좁은 범위로 분산되어 있어야 하고, 응집이 없어야 하며 구형을 유지하여야 한다. 또한, 입자의 크기는 광분해와 형광체의 효율에 매우 중요하고 또한 형광체 층을 치밀하게 패키징할 수 있다. 이런 최적화된 형광체의 입자 크기는 대략 $1\mu\text{m}$ 정도이다. 그러므로 이런 입자의 경우 형광체로부터 빛의 산란을 최소화할 수 있다. 따라서, 형광체의 이런 특성은 합성방법에 의해 강한 영향을 받는다. 일반적으로 형광체는 고상법으로 합성하는데 결정성장을 위해서는 높은 온도와 열처리 시간이 길어야 하고 입자가 불규칙적이며 응집이 일어난다[1-3]. 또한 입자의 형태를 균일하게 하기 위해 밀링 공정을 거치면서 발광휘도가 감소한다. 반면에 액상법은 제조온도는 낮은 장점이 있지만 입자가 불규칙적이고 응집이 일어난다. Jiang이나 Villalobos 등에 의해 Co-precipitation 방법으로 구형의 유로피움 이트리아 형광체를 제조하였지만, 일반적으로 액상법은 특정한 단순 산화물 형광체에만 적합하다. 최근에 기상법은 다중성분의 형광체 합성에 적용되고 있다. 기상법 중에는 초임계 상태의 CO_2 를 이용하여 용액을 에어라졸화하여 형광체를 제조하는 방법이 있다. 이 또한 단일성분의 형광체 제조에 적합하다. 다른 방법으로 분무열분해법은 복합 산화물 출발용액을 미스트화하여 흘리면서 튜브로 내에서 건조, 침전, 분해과정이 거쳐 입자를 제조하는 방식이다. 이 방법으로 제조한 형광체는 미세한 액적내에서 반응이 일어나기 때문에 입자의 크기와 조성이 비교적 균일하고 밀링 공정을 거칠 필요가 없다. 하지만 이렇게 제조한 입자는 속이 비거나 다공성 형태를 가지는 경우가 많다[4-6]. 이를 해결하기 위한 방법으로 다양한 방법이 시도되고 있다. 에스테르 반응을 일으키는 고분자 전구체를 분무용액에 첨가하거나 콜로이드 시드를 이용하여 내부가 충전되고 구형을 유지토록 하는 방법들이 있다[7].

이트륨 실리케이트를 모체로 하는 형광체는 전자빔 여기원으로 하는 디스플레이와 램프에서 높은 발광효율과 안정성을 가지기 때문에 디스플레이와 램프 적용에 대한 연구가 널리 진행되고 있다[8,9].

세륨이 도핑된 이트륨 실리케이트 형광체는 전자빔 여기원에서 좋은 발광특성을 가지기 때문에 프로젝션 TV나 FED 등의 청색형광체로 많이 연구되어지고 있다[10]. 따라서 본 실험에서는 분무용액에 구연산을 첨가하여 분무열분해법으로 이트륨 실리케이트 형광체 분말을 제조하여 발광 특성과 형태를 분석하였다.

본론

형광체 분말의 모체로는 TEOS와 이트륨 질산염을 사용하였으며, 모체를 도핑하는 활성제로는 세륨 질산염을 사용하였다. 이렇게 얻어진 용액의 총 농도는 0.5M 이었다. 여기에 첨가제로 구연산을 TEOS의 0~300 mol%까지 첨가하였다.

분무열분해 장치는 액적을 분무시키기 위하여 진동자를 6개를 가진 초음파 액적 발생 장치를 사용하였다. 액적이 건조되고 열분해 되는 가열부는 전기로를 사용하였으며 온도를 900°C로 유지시켰다. 운반기체로는 압축공기를 분당 45L씩 보내주었다. 이때 액적 및 분말의 반응기내 체류 시간은 0.6초였다. 분말은 테프론 재질의 여과포를 이용한 필터를 사용하여 회수하였다.

분무열분해법에서 얻어진 세륨이 도핑된 이트륨 실리케이트 형광체 입자들은 결정성장과 활성제의 활성화를 위해 박스형 전기로에서 900°C에서 1500°C까지 3~5시간까지 후열처리를 하였다. 후열처리 후의 입자의 결정성, 형태 및 발광특성은 XRD (X-ray Diffractometry), SEM (Scanning Electron Microscopy), PL (Photoluminescence Spectroscopy)을 이용하여 분석하였다.

Fig. 1은 구연산의 첨가 여부에 따른 SEM 사진이다. Fig. 1 (a)의 경우 구연산을 첨가하지 않은 이트륨 실리케이트 세륨으로 일부 응집이 있으나 구형을 유지하지만 속이 빈 형태의 입자가 있는 반면 Fig. 1. (b)의 경우 응집은 심하지만 입자들이 속이 찬 형태를 나타낸다.

Fig. 2는 구연산의 첨가 여부에 따른 XRD 스펙트라이다. 구연산을 첨가하지 않은 경우 결정성은 더 우수하지만 $Y_{4.67}Si_3O_{13}$ 과 같은 불순물상이 나타난다. 이는 TEOS의 상분리로 인해 생성되는 것이다.

Fig. 3은 구연산의 첨가 여부에 따른 발광 스펙트라이다. Fig. 3 (a)의 경우 구연산을 첨가하지 않은 이트륨 실리케이트 세륨의 발광 스펙트럼이며 Fig. 3 (b)의 경우 구연산을 100mol% 첨가한 이트륨 실리케이트 세륨의 발광 스펙트럼이다. Fig. 2에서 알수 있듯이 불순물상의 존재가 발광강도를 저하시키는 요인으로 작용하였다.

Fig. 4는 이트륨 실리케이트의 흡광 스펙트라이다. 크게 2개의 중심파장을 가지며 하나는 298nm, 다른 하나는 353nm이었다.

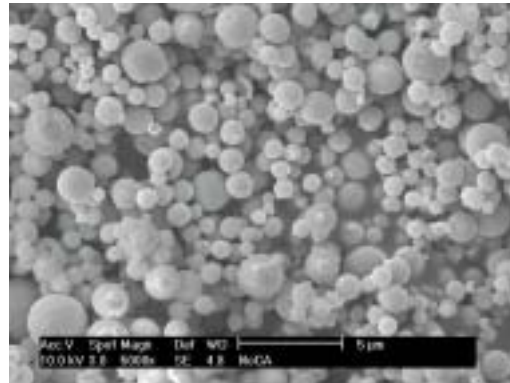
결론

구연산의 첨가가 TEOS의 상분리를 막아주어 비교적 저온인 1300°C에서 후열처리시 구연산을 첨가하지 않은 이트륨 실리케이트의 경우 불순물상이 나타나는데 비해 구연산을 첨가한 이트륨 실리케이트는 완벽한 고온상인 X2 형태의 Y_2SiO_5 상을 얻었다. 불순물상은 입자의 형태보다 발광강도를 더 크게 저하시키는 요인으로 작용했다.

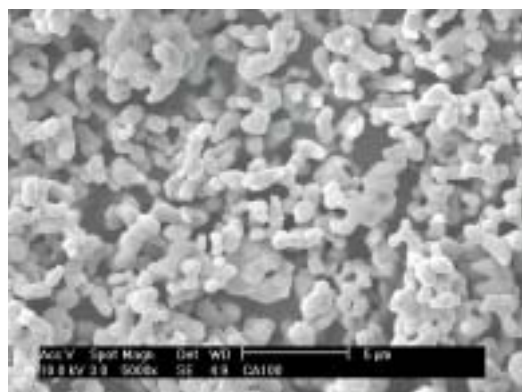
참고문헌

1. Ohno, K. and Abe, T. J., *Electrochem. Soc.*, 141[5], 1252 (1994)
2. Ravichandran, D. Roy, R. Chakhovskoi, A. G. Hunt, C. E. White, W. B. and Erdei, S., *J. Lumin.*, 71, 291 (1997)
3. Chang L. F., Brownlow J. W., Sun T. I., Wilson J. S., *J. Electrochem. Soc.*, 136[11], 3532(1989)
4. Hampden-Smith M. J., Kodas T. T., Caruso J., *US. Patent* 6, 180029 B1, 2001
5. Vanheusden, K., Seager, C. H., Warren, W. L., Tallant, D. R., Caruso, J., Hampden-Smith, M. J. and Kodas, T. T., *J. Lumin.*, 75[1], 11(1997)
6. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., *Adv. Mater.*, 12[6], 451(2000)
7. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., *J. Electrochem. Soc.*, 147[4], 1601 (2000)

8. Meiss, D., Kemmler-Sack, S., *Phys. Status Solidi A*124(1), 371(1991)
9. Shen, X. A., Kachru, R., *J. Opt. Soc. Am.*, B11, 591(1994)
10. Marsh, P. J., Silver, J., Vecht, A. and Newport, A., *J. Lumin.*, 97(3), 229(2002)



(a) No addition



(b) Citric Acid addition

Fig. 1. SEM photographs of $Y_2SiO_5:Ce$ particles after posttreatment.

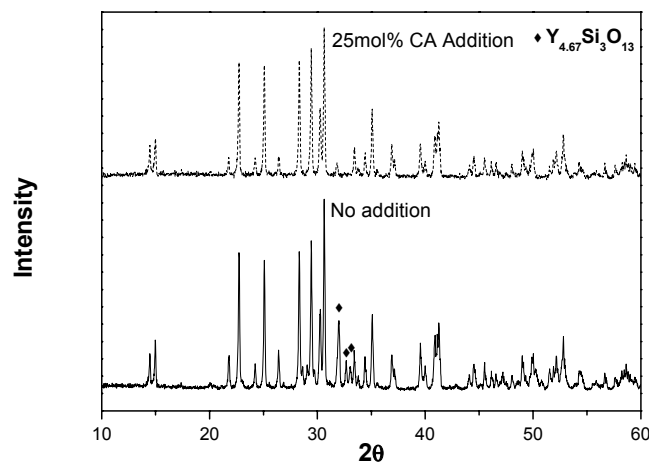


Fig. 2. XRD spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ particles by citric acid addition.

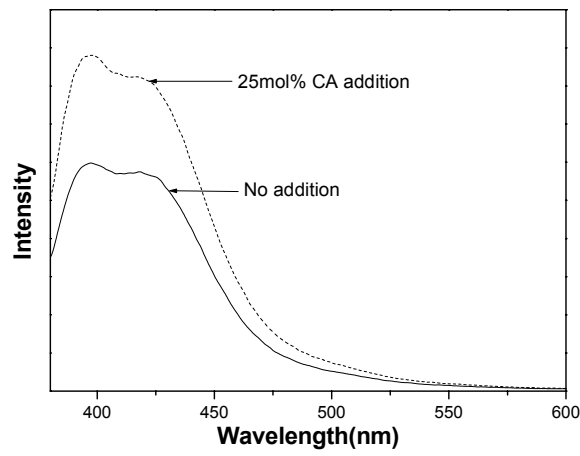


Fig. 3. Emission spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ particles by citric acid addition.

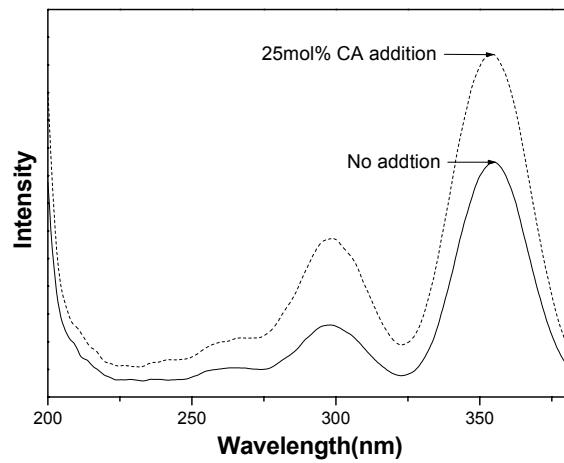


Fig. 4. Excitation spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ particles by citric acid addition.