

Y₂SiO₅:Ce 청색 형광체의 졸-겔 합성 및 발광특성

이 준[†] · 한정화* · 박희동 · 윤석승**

한국화학연구원 화학소재부

*한라대학교 교양과정부

**충남대학교 화학과

Sol-Gel Synthesis and Luminescent Properties of Y₂SiO₅:Ce Blue Phosphors

Jun Lee[†], Cheong-Hwa Han*, Hee Dong Park, and Sock Sung Yun**

Display Phosphor Group, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600

*Department of Chemistry, Halla University, Wonju, Kangwon-do, 220-712

**Department of Chemistry, Chungnam National University, Taejon 305-764

(2001년 6월 23일 받음, 2001년 8월 10일 최종수정본 받음)

Abstract The Y₂SiO₅:Ce phosphors were synthesized by sol-gel technique in order to improve the performance of blue emitting phosphors for field emission display(FED). The resulted Y₂SiO₅:Ce phosphors enhanced the emission intensity. In addition, calcination temperature of sol-gel technique(1300~1400°C) was lower than that of the solid state reaction(>1600°C). Under 365 nm and low voltage electron excitations, Ce³⁺-activated Y₂SiO₅ phosphors showed blue emission band with a range of 400~430nm. Especially, 2mol% Ce³⁺ doped Y₂SiO₅:Ce phosphors showed the maximum emission intensity. We have also controlled drying temperature of wet gel, pH, and H₂O/TEOS molar ratio for the optimum condition of TEOS hydrolysis.

Key words : phosphor, FED, Y₂SiO₅:Ce, sol-gel technique

1. 서 론

최근 급속한 미디어의 발전으로 여러 정보들을 시각적으로 보다 크고 선명하게 도출시키기 위해 다양한 디스플레이들이 개발되고 있다. 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 음극선관(CRT) 외에도 액정표시장치(LCD), 플라즈마 표시장치(PDP) 및 전계방출 표시장치(FED) 등의 새로운 평판 디스플레이가 각광받고 있다. 이 중에서 LCD는 이미 평판 디스플레이 시장의 상당 부분을 점유하고 있으며, PDP는 경량으로 대형화하기가 쉬워 HD용 벽걸이 TV로 실용화를 위한 개발이 급속도로 진행되고 있는 반면, 이론적으로 가장 우수하다는 FED는 가능성은 보여 주고 있으나 상품화시키기에는 아직 해결해야 할 부분이 많아 집중적인 개발이 필요하다.¹⁾

FED의 상용화에 필수적인 핵심기술 중에서 특히 중요한 것은 저전압 구동 영역에서 응용할 수 있는 적합한 형광체를 개발하는 것이다. 저전압 구동 영역의 경우 전자의 침투 거리가 수 Å으로 매우 짧고 형광체의 표면에서 비발광성 재결합 속도가 빠르기 때문에 형광체의 발광효율이 상당히 떨어지게 된다. 즉, 1kV 이하의 저전압에서 구동시키기 위해서는 이러한 저전압에서도 높은 발광효율을 가지는 형광체의 개발이 절실히 요구되는 것이다.²⁾

기존의 CRT용 청색 형광체로 잘 알려진 Y₂SiO₅:Ce는 X₁ type(저온상)과 X₂ type(고온상)의 두 가지 결정구조를 가지고 있다. 도핑되는 원소에 따라 원하는 형태의 구조가 다른데, 예를 들면 X₁ type의 구조에서는 Bi³⁺에 의해서 blue 영역의 빛을 나타내지만, X₂ type에서는 UV 영역에 속하게 된다. 이 실험에서 사용된 Ce의 경우는 X₁ type의 구조보다 X₂ type의 구조에서 더욱 적합한 것으로 보고되었다.³⁻⁶⁾ 이러한 Y₂SiO₅:Ce 형광체는 지금까지 주로 고상 반응에 의해 고온에서 합성되었는데, 이 과정은 결과적으로 형광체 입자의 응집을 초래하여 볼밀링(ball milling)과 같은 분쇄공정이 필요해진다. 이와 같이 분쇄공정에 의해 형광체 표면이 손상되거나 불순물이 섞이게 되어 입자의 형상과 결정성에 크게 의존하는 형광체의 발광특성을 저하시키게 된다.⁷⁾

고상 반응에서의 문제점을 개선하고자 본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 Y₂SiO₅:Ce 형광체를 합성하였다. 졸-겔법으로 합성하면 분자단위의 반응물을 사용하므로 초기의 순수한 화합물로부터 매우 높은 순도의 형광체를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 건조 겔(xerogel)을 얻기 전까지의 모든 반응물이 용액 상에서 진행되기 때문에, 생성물로 얻는 건조된 겔과 이로부터 얻는 최종 고상 물질은 매우 균일한 조성을 갖게 된다.⁸⁾

[†] E-mail: yjju@krrct.re.kr

최근에 zinc silicate나 yttrium silicate와 같이 TEOS의 가수분해를 이용하여 졸-겔법으로 형광체를 합성한 사례들이 보고되었다. $Zn_2SiO_4:Mn, Al$ 녹색 형광체를 졸-겔법으로 합성하여 고상 반응의 경우보다 낮은 온도에서 Zn_2SiO_4 단일상을 얻었고, 입자크기와 형태를 균일하게 조절하여 발광특성을 향상시켰다.¹⁰⁾ 또한, Y_2SiO_5 에 Ce^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} 을 도핑하여 졸-겔법으로 합성하였고, X_1 type보다 X_2 type의 결정구조가 형광체에 더욱 적합한 것으로 연구되었다.⁶⁾

졸-겔법에 의해 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 합성할 때, Ce의 농도는 1~10mol%, pH의 범위는 0.5~3으로 변화시켰다. 겔 형성의 최적조건을 찾기 위해 반응온도를 0~65℃로 하였으며, $H_2O/TEOS$ 비율은 12:1~60:1의 범위로 정하였고, 습윤 겔의 건조온도 및 열처리온도를 조절하여 발광특성을 향상시키고자 시도하였다.

2. 실험 방법

$Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체를 얻기 위해 출발물질로 고순도 yttrium nitrate, cerium nitrate 및 $Si(OC_2H_5)_4(TEOS)$ 를 사용하여 합성하였다. Fig. 1은 졸-겔법에 의해 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 제조하는 개략적인 공정도이다.

합성과정은 TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$)를 일정 비율의 물과 에탄올에 혼합하여 HCl로 pH를 0.5~3으로 조절한 후, 65~70℃에서 3시간동안 가수분해시키고, yttrium nitrate와 cerium nitrate를 넣은 후, 겔 상태가 될 때까지 환류시켰다. 습윤 겔 상태의 시편을 각각 80℃와 120℃에서 24시간 건조시키고 800℃에서 1차 열처리한 후, 분쇄하여 1300~1400℃의 온도에서 다시 소성하였다.

졸-겔법으로 합성된 시료의 특성은 다음과 같이 조사하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 X-선 회절무늬를 측정하였다. 분말의 입자크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30S FEG)으로 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 빛 발광(PL) 및 여기 스펙트럼을 제논 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다. FED의 적용 가능성 및 그 발광 특성을 알아보기 위하여 저전압 하에서 가속된 전자에 의한 음극선 발광(CL)을 측정하였다. CL 측정방법은 진공 챔버에 시료를 넣고 ion pump를 사용하여 진공도가 약 5×10^{-6} torr가 될 때까지 충분히 배기시켰다. 1.5mA 전류와 400~800V 가속전압의 electron gun으로 조사하여 발광을 유도한 후, 발광스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔법으로 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체를 합성한 결과, 2mol%의 Ce이 도핑되었을 때 가장 높은 발광세기를 나타내는 것을 확인하였다. Fig. 2는 Ce의 농도별로 발광세기를 나타낸 그래프이다. Ce의 농도가 3mol%에서 소폭의 감소를 보이다가 4mol% 이상에서는 급격히 발광세기가

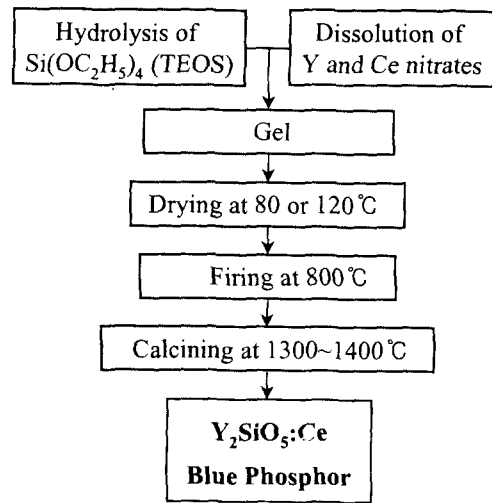


Fig. 1. Flow chart of the sample preparation of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors by sol-gel technique.

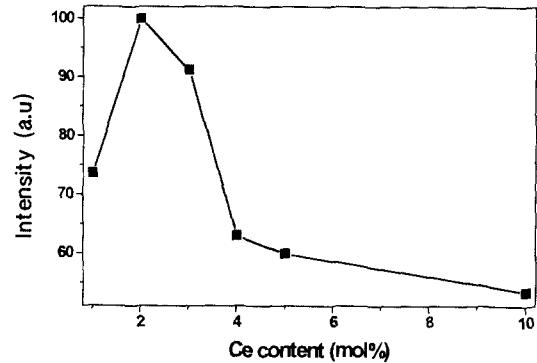


Fig. 2. Emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors for various Ce concentrations.

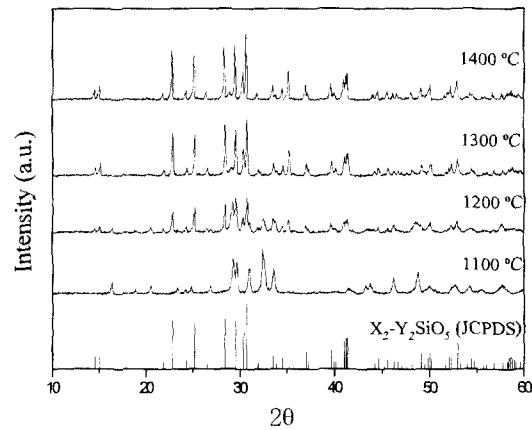


Fig. 3. XRD patterns of $Y_2SiO_5:Ce$ powders in various calcining conditions.

떨어지는 것을 볼 수 있다. 따라서 Ce의 농도를 2mol%로 고정하여 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 합성하였다. 여러 문헌에서 보고된 것처럼 고상 반응으로 합성한 경우에도 동일한 Ce 농도에서 최대의 발광세기를 보이는 것을 확인할 수 있었다.^{3, 9, 14)}

졸-겔법으로 합성된 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체의 열처리 온도(1100~1400℃)에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig.

3에 나타내었다. 1100°C에서 X_1 type의 Y_2SiO_5 상이 형성되었고, 1200°C에서는 X_1 과 X_2 type이 공존함을 알 수 있었다. 1300°C에서부터 X_2 type의 단일한 Y_2SiO_5 상만이 형성되었고, 1400°C 이상의 고온에서 열처리한 경우에도 X -선 산란 강도의 변화가 거의 없어 1300°C의 경우와 비슷한 결정성을 보였다. 따라서, 졸-겔법으로 합성된 형광체는 1600°C 이상의 고온에서 열처리하는 고상 반응에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 결정성이 우수하고 단일한 상이 형성되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 TEOS의 가수분해 시 H_2O 양의 최적조건을 찾기 위해, H_2O 와 TEOS의 비율에 따른 겔화 시간(gelation time)과 발광세기를 나타낸 것이다. TEOS에 대한 물의 비율이 증가함에 따라 겔화 시간이 증가하지만 입자의 크기와 형태에는 큰 변화가 없었다. 그리고, $H_2O/TEOS$ 비율이 30/1의 영역에서 가장 높은 발광세기를 보이는데, 이는 H_2O 양의 증가가 일정한 정도까지는 급격하게 겔이 형성되는 것을 막아 졸 상태의 균일한 조성을 유지하게 하지만, 그 이상에서는 오히려 겔화를 방해하여 3차원적 축중합 반응을 불가능하게 한다는 것을 알 수 있다.¹⁰⁾ 금속 알콕사이드의 반응에서 중요한 것은 가수분해, 알콜분해(alcoholysis), 금속 할로겐화물과의 반응이다. 가수분해는 금속 알콕사이드를 원료로 하는 졸-겔법의 기초가 되는 것으로 거의 동시에 축중합 반응이 일어나지만, 가수분해와 함께 다음의 탈수 및 탈알콜 반응 모두 고려되어야 한다. 실리콘 알콕사이드의 가수분해 및 축중합 반응에 관해서는 지금까지 많은 연구가 있었으나 그 구체적인 메커니즘을 밝히기에는 아직 부족한 편이다.¹¹⁾

겔화 반응속도에 영향을 미치는 인자로 사용 용매, 물의 양, 촉매의 종류 및 양 등을 들 수 있다. 일반적으로 TEOS와 같이 가수분해 속도가 매우 느린 경우에는 산 또는 염기성 촉매를 쓰는데, 본 연구에서는 HCl를 사용해서 pH=0.5~3의 범위에서 실험하였다(Fig. 5). 습윤 겔의 건조 시, 80°C에서 건조했을 때 pH=3에서 최대 발광강도를 보인 반면, 120°C에서 건조할 경우에는 pH=1에서 상대적으로 높은 발광세기를 나타내었다. 이렇게 건조조건에 따라 최적의 pH가 달라지는 것은 어느 정도 자란 실리카 입자의 표면전하가 영이 되는 산도가 pH 2의 강한 산성영역인데, 이 영전하점을 중심으로 두 가지 다른 메커니즘에 의해 겔화가 진행되기 때문으로 생각된다. pH > 2.5에서는 반응이 OH^- 이온이 관여하는 축합 반응으로 진행되어 단량체가 중합체로 커짐에 따라 그 표면이 더욱 많은 음이온으로 덮이게 되고, 여기에 전기적으로 중성인 단량체, 이합체 및 상대적으로 크기가 작은 소중합체들이 가해지면서 입자가 성장하게 된다. pH가 3인 경우 축합 반응이 느리게 진행되어 겔화가 지연되고, 이에 따라 온도가 비교적 낮은 80°C에서 건조할 경우 가역 반응에 의해 충분히 입자가 생성되는 것으로 판단된다.⁸⁾

환류(reflux) 온도에 따른 겔화 시간과 발광세기를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 reflux 온도가 낮아질수록 겔화 시간은 증가하는 반면, 발광세기는 감소하는 것을

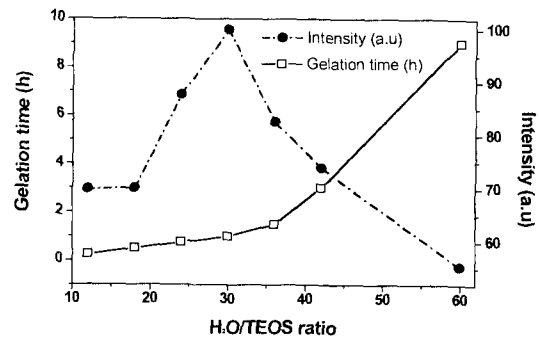


Fig. 4. Gelation time and emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors as a function of $H_2O/TEOS$ ratio.

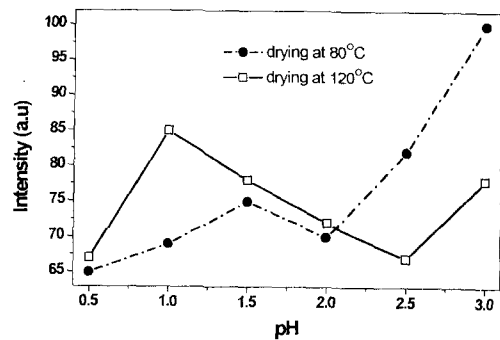


Fig. 5. Emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors as a function of pH in various drying conditions.

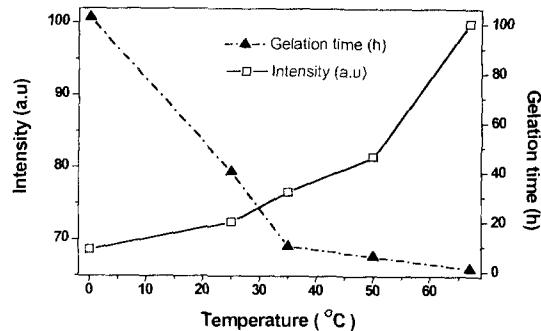
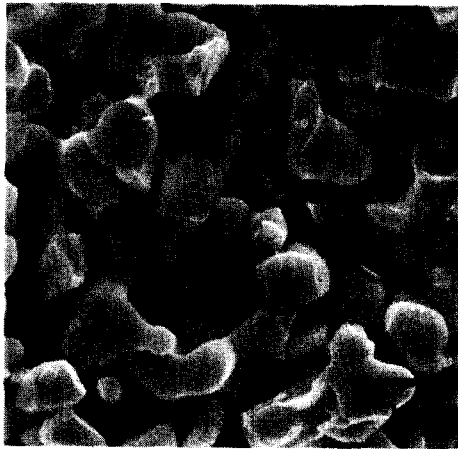


Fig. 6. Gelation time and emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors at different reflux temperatures.

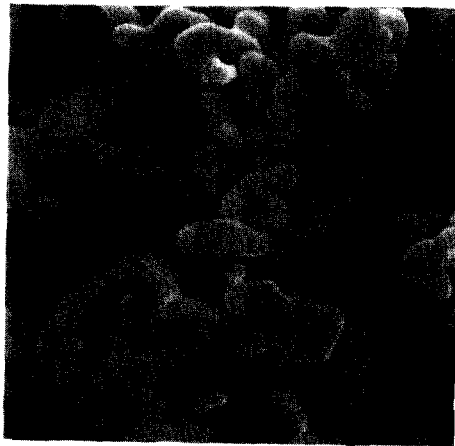
알 수 있다. 이것 역시 반응온도가 낮아질수록 겔이 급격히 형성되는 것을 막아 졸 상태의 균일한 조성을 유지하게 하지만, 결과적으로는 오히려 겔화를 방해하여 3차원적 축중합 반응을 불가능하게 한다는 것을 알 수 있다.⁸⁾

고상 반응으로 1600°C에서 열처리된 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체 (a)와 졸-겔법으로 합성한 형광체 (b) 시료의 입자 크기 및 형태를 전자 주사현미경(SEM)으로 관찰하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 고상 반응으로 합성한 경우에는 입자가 졸-겔법으로 합성한 경우보다 응집되어 크고 불균일했으며, 졸-겔법으로 합성한 경우가 비교적 균일한 입자 분포를 가짐을 알 수 있었다.

합성법에 따른 빛 발광(PL) 스펙트럼 (a) 및 음극선 발광(CL) 스펙트럼 (b)과 가속전압의 변화에 따른 CL 특성



Solid State reaction
(1600 °C)
(a)

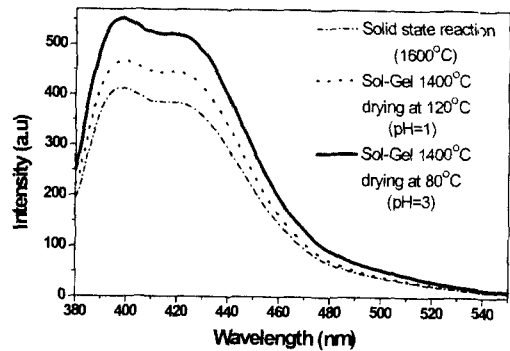


Sol-Gel technique
(1400 °C)
(b)

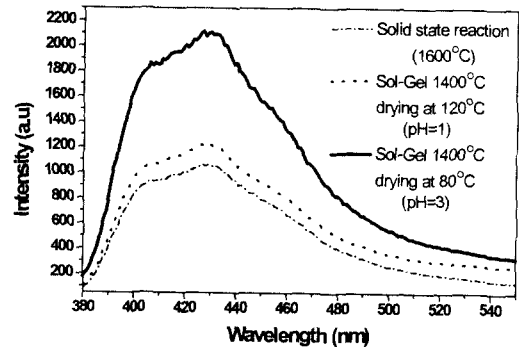
Fig. 7. SEM photographs of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors prepared (a) by solid state reaction and (b) by sol-gel technique.

(c)을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 365nm의 파장으로 여기 하여 380~550nm의 영역에서 PL 특성을 측정한 결과이다. X_2 type의 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 Ce의 4f¹ 에너지 준위가 5d 에너지 준위로 여기하여 발생한 빛을 내게 된다. 이때 4f 에너지 준위가 $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ 두 개의 다른 에너지 준위로 나뉘어져 있어 Jahn-Teller distortion에 의해서 두 개의 peak으로 갈라지게 된다.¹²⁾ 이러한 현상은 Ce 이 활성제로 작용하는 형광체에서 흔히 볼 수 있다.^{13,14)} 또한, peak이 400~430nm의 영역에서 폭넓게 나타나는 이유는 5d 준위의 결정장에 의해서 4f-5d의 에너지 차이의 증가로 인한 것으로 생각된다.¹⁵⁾

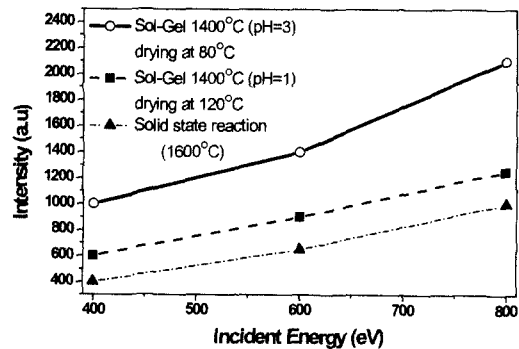
Fig. 8(b)는 1.5mA 전류와 800V 가속전압의 electron gun으로 조사하여 발광을 유도한 후 스펙트럼을 측정한 결과이다. PL에서는 발광의 최대치가 395~400nm 영역인 반면, CL에서는 426~432nm 영역에서 최대의 발광세기를 나타냈으며, PL 및 CL 모두에서 고상 반응의 경우보다 졸-겔법으로 합성한 형광체의 발광특성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 졸-겔법의 경우 pH=3이고, 건조온도가 80°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 8.(a) PL emission spectra under 365 nm excitation, (b) CL emission spectra (electron beam 800V, 1.5mA), and (c) CL emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors as a function of the electron beam energy.

일 때 가장 높은 PL 특성을 나타냈으며, CL에서는 이러한 경향이 더욱 두드러져 고상 반응의 약 2배정도 우수한 발광 특성을 보였다.

마지막으로 가속전압의 변화(400~800V)에 따른 CL 특성을 측정한 결과, 합성조건에 관계없이 가속전압의 증가에 따라 발광강도가 일정하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.(Fig. 8(c)) 이와 같이 졸-겔법으로 형광체를 합성하면 열처리 온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 TEOS의 가수분해, 겔화 및 습윤 겔의 건조 등의 합성조건을 조절하여 입자 크기와 형태를 균일하게 함으로써 PL과 CL 모두에서 발광특성이 우수한 형광체를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체를 합성한 결과, 기존의 고상 반응에서는 $1600^\circ C$ 이상의 고온에서 열처리했을 때 $X_2-Y_2SiO_5$ 의 결정구조를 형성하였으나, 졸-겔법으로는 $1300\sim 1400^\circ C$ 의 낮은 온도에서도 동일한 결정구조를 얻을 수 있었다. $365nm$ 에서 여기 하여 PL 특성을 측정한 결과, $395\sim 400nm$ 의 영역에서 최대 값을 갖는 청색 발광스펙트럼을 나타낸 반면, 저전압 음극선 발광(CL)에서는 $426\sim 432nm$ 의 영역에서 최대 발광세기를 보였다. PL뿐만 아니라 CL에서도 Ce 농도가 $2mol\%$, $H_2O/TEOS$ 의 비율이 $30:1$ 이고, 열처리 온도는 $1400^\circ C$ 일 때 가장 우수한 발광특성을 나타냈다. 또한, pH의 변화에 따른 습윤 겔의 건조조건을 최적화 하여 발광특성을 향상시킬 수 있었다. 따라서, 졸-겔 합성법을 이용함으로써 고상 반응보다 열처리 온도를 낮출 수 있었고, 입자크기와 형태를 비교적 균일하게 조절하여 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 형광체의 발광특성을 개선하였으며, 저전압 구동영역에서 사용되는 FED에 응용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. G. Kim, E. Y. Hong, *Chemword*, **37**(8), 29 (1997).
2. C. H. Han, H. J. Kim, H. D. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(3), 245 (1998).
3. J. Lin, Q. Su, H. Zhang and S. Wang, *Mat. Res. Bull.*, **2**, 189 (1996).
4. M. Wang, X. Fan and G. Xiong, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**(6), 859 (1995).
5. E. Bielejec, E. Kisel and A. Silversmith, *J. Lumin.*, **72-74**, 62 (1997).
6. J. Lin, Q. Su, S. Wang and H. Zhang, *J. Mat. Chem.*, **6**(2), 265 (1996).
7. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun and J. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3532 (1989).
8. D. G. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **8**(3), 248 (1997).
9. R. Y. Lee, F. L. Zhang, J. Penczek, B. K. Wagner, P. N. Yocom and C. J. Summers, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**(2), 855 (1998).
10. B. Y. Seong, C. H. Han, H. D. Park, D. S. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(4), 337 (2001).
11. L. C. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 227 (1985).
12. J. Andriessen, O. T. Antonyak, P. Dorenbos, P. A. Rodnyi, G. B. Stryganyuk, C. W. E. van Eijk and A. S. Voloshinovskii, *Opt. Commun*, **178**, 355 (2000).
13. A. Meijerink, W. J. Schippèr and G. Blasse, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, 997 (1991).
14. H. S. Kim, S. Nahm, M. H. Kim, K. S. Suh and J. D. Byun, *Kor. J. Ceram.*, **3**(4), 245 (1997).
15. M. Marsman, J. Andriessen and C. W. E. van Eijk, *Phys. Rev. B*, **61**(24), 16 477 (2000).