

Sol-gel법에 의한 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ 형광체 제조와 그 특성

김상문[†] · 강경태* · 김태옥*

[†]LG전자(주) Display사업본부 Display Device 연구소

*부산대학교 무기재료공학과

(2001년 4월 23일 접수; 2001년 8월 17일 승인)

Properties of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ Phosphor Powder Prepared by Sol-gel Process

Sang-Mun Kim[†], Kyoung-Tae Kang* and Tae-Ok Kim*

[†]Display Device Research Lab. LG Electronics Inc., Kumi 730-030, Korea

*Department of Inorganic Material Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received April 23, 2001; Accepted August 17, 2001)

초 록

Sol-gel법에 의하여 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.002 \sim 0.04$) 형광체를 제조하고 발광특성을 평가하였다. $800^\circ C$ 에서 하소하였을 때는 무정형의 결정상이 나타났지만 $1000^\circ C$ 이상에서는 X_2 type의 Y_2SiO_5 결정상을 얻었다. $230 \sim 360$ nm에서 형광체 모체의 광흡수가 일어났으며 $300 \sim 400$ nm에서 Ce 첨가로 인한 형광체의 광흡수가 관찰되었다. 436 nm에서 최대의 발광 spectrum을 나타내었으며 Ce^{3+} 함량을 0.025 mol 첨가 시 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ 형광체는 최대의 cathodoluminescence 특성과 CIE1931색 좌표 상에서 $x = 0.161$, $y = 0.124$ 의 색을 나타내었다.

ABSTRACT

$Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.002 \sim 0.04$) phosphors were prepared by sol-gel process, amorphous crystal phase was observed in calcining dry gel at $800^\circ C$, but pure X_2 type of the Y_2SiO_5 phase appeared from heat treatment above $1000^\circ C$. Light absorption of the Y_2SiO_5 host lattice occurred at $230 \sim 360$ nm, and light absorption of the $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ phosphors was observed at $300 \sim 400$ nm in adding Ce^{3+} . $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ phosphors showed maximum emission shoulder at 436 nm. Maximum CL intensities of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ were observed in adding 0.025 Ce^{3+} and the phosphor showed $x = 0.161$, $y = 0.124$ in color coordinate of CIE1931.

Key words : $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$, Phosphor, Sol-gel process, Cathodoluminescence, Emission

1. 서 론

최근들어 디스플레이 소자는 종래 CRT의 대화면화로 인한 무게와 부피의 증가로 인한 사용상의 불편함을 극복한 넓은 시야각에 얇고 가벼운 LCD, PDP, FED, EL 등과 같은 평판형 디스플레이 소자가 급격한 발전을 보이고 있으며 특히 CRT와 같은 전자선 여기 형광체를 사용하는 전계 방출형 디스플레이인 FED(Field Emission Display)는 종래의 CRT의 장점인 밝은 색상, 우수한 색재현성, contrast 및 넓은 시야각 등의 성능특성 뿐만 아니라 얇고 가볍다는 점 때문에 새로운 평판 디스플레이 소자로 기대되어 연구되고 있다.^{1,2)}

FED의 실용화를 위하여는 emitter tip 재료 및 제조기술, 진공패키지 기술, 구동방법, 형광체 개발 등이 연구가 진행되고 있으며 특히 형광체의 경우는 FED의 구동방식에 적

합하면서 휘도가 높아야 한다. 종래의 CRT에 사용되던 황화물계 형광체를 FED에 사용할 경우 형광체는 전자의 충돌로 인하여 열화되기 쉽고 또 형광체로부터의 outgasing 발생으로 FED 소자의 진공도 저하 및 emitter tip 오염 등의 문제가 발생되어 부적합하며 종래의 산화물 형광체는 현재 발광 휘도가 낮아 발광효율성 향상이 요구되고 있다.^{3,4)}

대부분의 형광체의 합성은 높은 온도와 복잡한 공정이 요구되는 고상반응으로 제조되고 있다. 고상반응으로 제조된 형광체의 경우 입자가 크고, 원료의 혼합 및 분쇄 공정에서 불순물의 혼입 등으로 오염되어 발광 휘도가 저하되는 문제가 있다. 하지만 Sol-Gel 법으로 산화물 형광체를 제조할 경우는 저온에서 합성이 가능하고 다성분 재료에 대하여 화학 양론적으로 제조할 수 있을 뿐 아니라 발광중심 원소의 균일한 분포로 재료의 균질화가 가능하고 미립자화 할 수 있다는 장점이 있다.⁵⁾

발광중심 원소인 부활제(activator)로서 Ce이 첨가된 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 형광체는 우수한 내열화 특성, 휘도 및 색순도

[†]Corresponding author : lmo@lgphillips-displays.com

특성 때문에 CRT의 동작전압 보다 높은 고전압 Projection CRT용 blue 형광체로서 사용되어 왔으며 Y_2SiO_5 는 첨가되는 부활제(activator)의 종류에 따라서 G, R, B를 모두 구현할 수 있다고 알려져 있는 형광체이다. 특히 열처리 조건에 따른 상의 변화와 첨가물에 따라 휘도 및 발광색을 조절할 수 있는 것이 장점이다.⁶⁻⁹⁾

본 논문에서는 sol-gel법을 이용하여 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.002 \sim 0.04$) 형광체를 제조하고 발광중심 원소인 Ce 함량 변화에 따른 발광특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 형광체 제조

출발물질로서 $Ca(CH_3COO) \cdot 6H_2O$, $Ti[(CH_3)_2CHO]_4$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였으며 용매로 2-Methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 $Ca(CH_3COO) \cdot 6H_2O$ 와 $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 2-Methoxyethanol에 넣고 교반시켜 용해한 다음 $80^\circ C$ 에서 2시간 유지시켜 sol을 제조하였고 물을 첨가하여 가수분해시킨 후 이를 $100^\circ C$ 에 24시간 건조 후 열처리하였다.

2.2. 특성 분석

Universal Instrument사의 TG-DTA를 이용하여 건조 gel의 온도증가에 따른 열분해 변화를 관찰하였으며, Jeol Co. JSM-5400. 전자 현미경(SEM)을 사용하여 분말의 형상과 크기를 관찰하였고 Rigaku Co의 X선 회절 분석기를 이용하여 물질의 상을 평가하였다. Perkin Elmer Co의 luminescence spectrometer LS50을 사용하여 photoluminescence (PL) 발광 spectrum을 분석하였다. 이때 분말 시료를 홀더에 넣고 에너지원으로 xenon 방전 램프를 사용하여 여기 스펙트럼을 측정하여 최대 흡수피크를 갖는 파장을 복사파장으로 하는 발광 스펙트럼을 측정하였다. UV spectrophotometer를 이용하여 실온에서 형광체의 분광 반사율을 측정하여 에너지 흡수상태를 평가하였다. 상온에서 여러 시료를 장착할 수 있는 홀더에 형광체 시료를 담아 10^{-7} torr의 진공 상태로 만든 후 anode 전압을 바꿔가면서 전자선을 주사하여 형광체를 발광시켜 그 때의 cathodoluminescence (CL) 특성과 형광체의 color를 PR650 colorimeter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ 제조를 위하여 합성된 sol을 $80^\circ C$ 에서 10시간 건조 한 gel에 대하여 온도에 따른 시차 열분석 및 중량 변화를 측정한 것이다. Fig. 1로부터 건조 gel은 $131.0^\circ C$ 에서 급격한 발열피크와 함께 중량 감소를 보이고 있으며 그 이상의 온도에서는 $1000^\circ C$ 까지 5% 이내의 완만한 중량 감소를 나타내고 있다. $131^\circ C$ 에서 발열 및 중

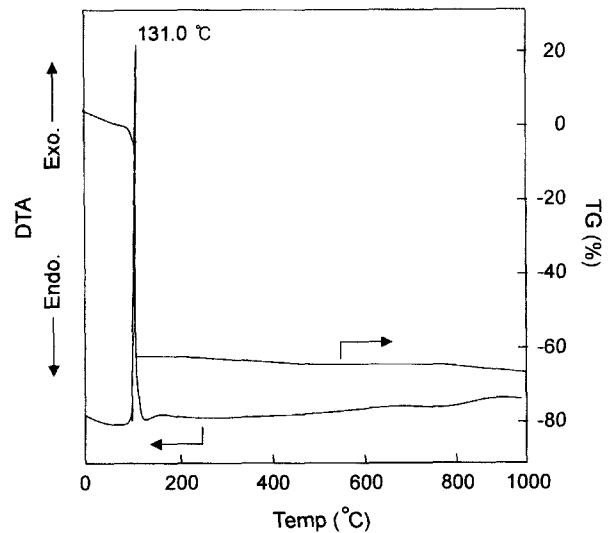


Fig. 1. TG-DTA curves for dry gel of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$.

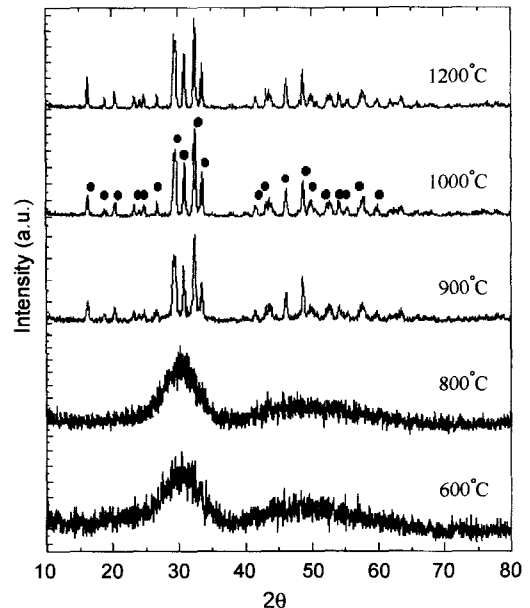


Fig. 2. XRD patterns of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ powders prepared by sol-gel process.

량 감소는 sol 합성 시 사용된 2-Methoxyethanol에 기인한 유기물의 분해에 의한 것으로 판단된다. 그리고 $131^\circ C$ 에서 유기물이 분해된 후부터 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ 의 결정상을 형성하는 반응이 진행된 것으로 생각된다.

Fig. 2는 건조 gel의 열처리에 따른 결정상의 변화를 X선 회절 분석을 통하여 측정된 결과이다. $800^\circ C$ 까지 열처리 하였을 때에는 비정질상으로 나타났지만 $1000^\circ C$ 이상에서 부터는 완전한 X_2 type의 Y_2SiO_5 결정상이 나타남을 볼 수 있으며 $1200^\circ C$ 에서 열처리하였을 경우는 $1000^\circ C$ 에 비하여 X선 회절강도가 30% 더 증가하고 있는데 이것은 열처리로 인하여 결정성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

일반적으로 Y_2SiO_5 는 monoclinic 결정구조로서 $P2_1/c$ 공간군으로 X_1 type과 B_2/b 공간군을 갖는 X_2 type의 결정구조로 나누어지며 X_1 type은 Y이 SiO_4 사면체와 결합된 8개의 산소와 1개의 자유산소로 배워된 site와 SiO_4 사면체와 결합된 4개의 산소와 3개의 자유산소로 배워된 site로 되어 있으며 X_2 type은 Y이 SiO_4 사면체와 결합된 5개의 산소와 2개의 자유산소로 배워된 site와 SiO_4 사면체와 결합된 4개의 산소와 2개의 자유산소로 배워된 site로 되어 있다. 그리고 고상반응의 경우 $800^\circ C$ 이하에서 소성하면 비정질로 존재하며 $900^\circ C$ 이상의 대기 중에서 소성하면 X_1 phase의 결정이 생성되며 $1200^\circ C$ 이상에서는 monoclinic 구조를 갖는 X_2 phase의 결정이 형성되며 X_1 의 구조를 가질 경우 비복사 완화 전이가 증가한다고 보고되어 있다.¹⁰⁻¹²⁾

고상반응에서는 수 마이크론의 입자간의 물질이동에 의한 소결로 결정상이 형성되어지기 때문에 얻고자 하는 X_2 phase의 결정상을 얻는데 있어서 $1200^\circ C$ 라는 고온이 요구되지만 본 실험에서와 같이 sol-gel법을 이용하여 얻어진 건조 gel을 열처리하였을 때에는 X_1 phase가 생성되지 않고 $1000^\circ C$ 에서 X_2 phase의 결정이 생성되었다. 이것은 구성원자끼리 화학결합하여 가수분해된 비표면적이 큰 건조 gel로부터 열처리가 진행됨으로써 표면에서의 입자간 물질 확산이 활발하여져 $1000^\circ C$ 의 온도에서도 X_2 phase의 결정상이 형성되었다고 생각된다.

Fig. 3은 $1000^\circ C$ 에서 열처리한 Y_2SiO_5 형광체 모체와 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.02$) 형광체에 대하여 자외선을 조사하여 반사율을 측정하였다. 형광체 모체인 Y_2SiO_5 의 경우는 360 nm 부터 광의 흡수가 시작되어 280 nm 에서 1차 광흡수를 보이고 $230\sim 270\text{ nm}$ 에서부터 2차 광흡수를 나타낸 후 그 아래의 200 nm 자외선 영역에서도 지속적인 광흡수로 인한 반사율의 감소를 나타내고 있다. 하지만 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.02$) 형광체의 경우는 400 nm 에서부터 광흡수가

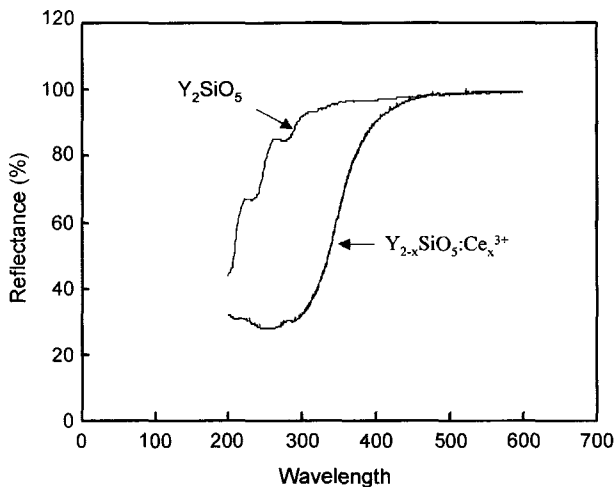


Fig. 3. Reflectance spectra of Y_2SiO_5 and $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.02$) at room temperature.

일어나 300 nm 까지 급격한 광흡수를 나타내어 반사율이 크게 감소하여 250 nm 에서 최소의 반사율을 나타내고 있다. Y_2SiO_5 형광체 모체와 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.02$) 형광체의 반사율 측정 결과로부터 360 nm 부근에서 형광체 모체의 광흡수가 일어나고 형광체 모체에 Ce^{3+} 첨가로 인하여 400 nm 에서부터 형광체 모체의 광 에너지가 부활제인 Ce^{3+} 으로 전이되어져 $200\sim 400\text{ nm}$ 영역에서 광흡수 band가 생긴 것으로 판단된다.

Fig. 4는 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.02$) 형광체에 대하여 여기 및 photoluminescence(PL) 발광 spectrum을 측정하였다. Fig. 4(a)를 보면 371 nm 에서 여기 peak가 관찰되었으며 371 nm 의 파장으로 여기 발광시켰을 경우 Fig. 4(b)와 같이 436 nm 에서 청색으로 발광되는 것을 볼 수 있다. 371 nm 에서의 여기 peak는 Fig. 3의 결과와 함께 검토해 보면 형광체 모체에 흡수된 에너지가 $350\sim 400\text{ nm}$ 에서 Ce^{3+} 이온에 에너지를 전달하여 Ce^{3+} 이온이 $4f^1$ 에너지 준위에서 $5d^1$ 에너지 준위로 여기 되어져 생긴 peak이며 371 nm 에서 모

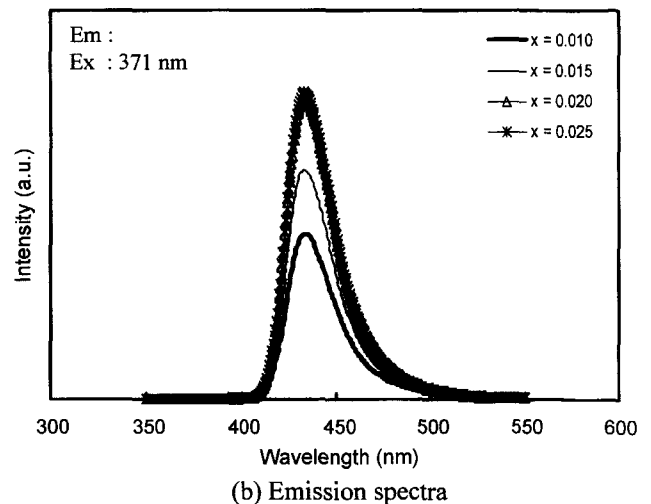
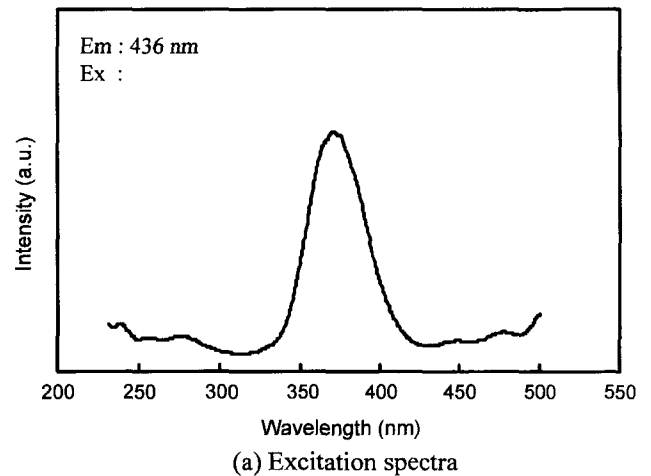


Fig. 4. PL spectra of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.01 \sim 0.025$) powders prepared by sol-gel process.

체 증감인 charge transfer가 가장 크게 일어남을 보여주고 있다. Ce^{3+} 이온은 분광학적 관점에서 보면 $4f^1$ 준위의 기저상태와 $5d^1$ 준위의 여기 상태를 갖는 전자배치를 하고 있다. $4f^1$ 준위 상태는 spin orbit coupling에 의하여 $^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$ 준위로 분리되며 두 에너지 준위 간의 energy gap은 2000 cm^{-1} 즉 0.248 eV 로서 매우 작다. 그리고 금속이온 주위에서 음이온이 6배위 결합을 하여 팔면체 구조를 형성함으로써 생기는 결정장에 의하여 $5d$ 준위의 여기 상태는 e_g , t_{2g} 준위로 분리가 일어나며 두 에너지 준위사이에는 $10,000\text{ cm}^{-1}$ 의 energy gap이 생긴다. 그리하여 Ce^{3+} 이온의 여기 발광에 있어서 $4f-5d$ 천이가 허용되어 폭 넓은 spectrum이 나타난다. 따라서 Fig. 4(b)에서 나타난 PL 발광 peak는 $5d$ 준위에서 분리된 t_{2g} 의 가장 낮은 에너지 준위에서 $4f^1$ 의 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 준위로 천이하면서 나타난 발광 peak이며 $^2F_{5/2}$ 와 $^2F_{7/2}$ 준위의 gap이 작은 관계로 하나의 spectrum으로 나타나며 436 nm 에서 최대의 shoulder를 나타내고 있다.

Fig. 5는 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ 형광체에서 Ce^{3+} 의 함량을 변화시켰을 때의 CL 발광휘도를 측정된 것이다. Fig. 5(a)로부터 1000°C 에서 열처리하였을 때 보다 1200°C 에서 열처리하였을 경우 발광휘도가 더 크게 나타났으며 이것은 Fig. 2

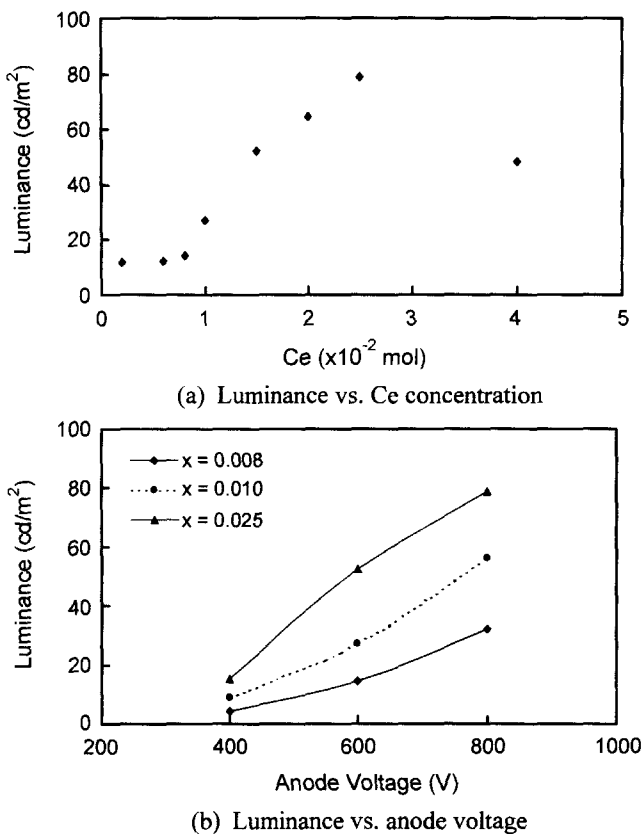


Fig. 5. Cathodoluminescence of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.002 \sim 0.040$) powders prepared by sol-gel process.

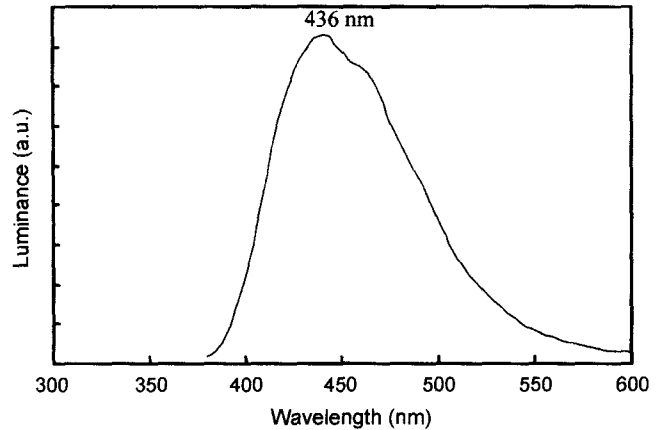
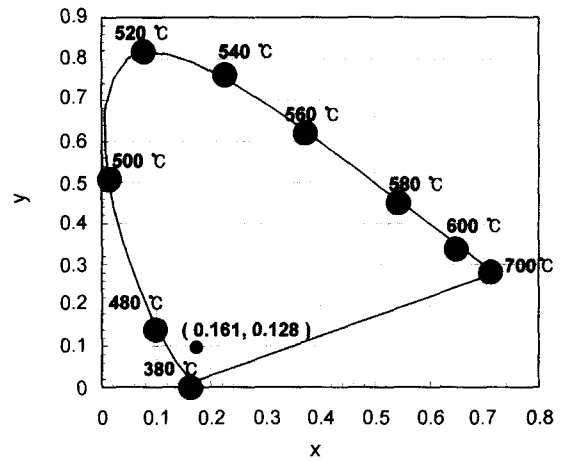
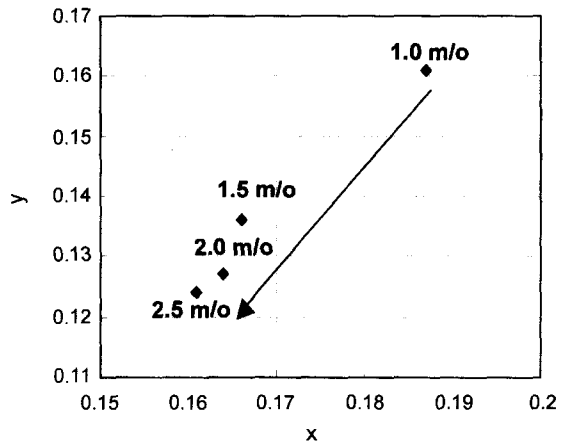


Fig. 6. CL spectrum of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.025$) calcined at 1000°C for 3 h.



(a) Color coordinates of $Y_5SiO_5:(2.5\text{m/o})Ce^{3+}$



(b) Color coordinates vs. the added Ce^{3+} to Y_5SiO_5

Fig. 7. Color coordinates of $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x = 0.025$) calcined at 1000°C for 3 h.

의 X선 회절 결과로부터 결정성 향상에 기인한 것이라고 생각되며 Ce^{3+} 을 0.025 mol 첨가하였을 경우 발광휘도가 가장 우수하였으며 0.025 mol 이상 첨가하였을 경우 발광휘도

는 감소하는 것으로 나타났는데 이것은 0.025 mol 보다 더 많이 첨가된 과잉의 Ce^{3+} 이 결정내부에서 농도 소광을 일으켜 발광휘도가 감소된 것으로 생각된다. Fig. 5(b)로부터 anode 전압을 올려감에 따라 CL 발광휘도는 증가하고 있지만 800 V에서는 600 V에서의 CL 휘도 대비 2배 이상 증가하고 있다.

Fig. 6은 1000°C에서 3시간 열처리한 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x=0.025$)에 대하여 anode 전압 800 V에서의 CL 발광 spectrum을 측정 한 것이다. Fig. 5(b)와 같이 $5d^1$ 의 t_{2g} 의 가장 낮은 에너지 준위에서 $4f^1$ 의 ${}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$ 준위로 천이 하면서 발광하는 것으로 436 nm 파장에서 shoulder를 갖는 발광 spectrum을 나타내고 있다.

Fig. 7은 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ 형광체의 CL 측정 시 발광색을 CIE1931 색좌표 위에 나타낸 것이다. Fig. 7(a)로부터 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x=0.025$) 형광체는 $x=0.161$, $y=0.124$ 수준이나 Fig. 7(b)와 같이 Ce^{3+} 함량을 변화시키면서 1000°C에서 3시간 열처리하였을 경우는 Ce^{3+} 함량을 0.01 mol에서 0.025 mol까지 변화시켜가면서 첨가하였을 때 색좌표 상에서 x 좌표는 $0.187 \rightarrow 0.161$ 로 y 좌표는 $0.162 \rightarrow 0.124$ 로 이동하여 x , y 좌표가 짙은 blue색을 나타내는 쪽으로 이동하여 색 순도가 향상되고 있음을 볼 수 있다.

Ce^{3+} 함량을 0.025 mol 첨가하여 1200°C에서 열처리하였을 경우에도 $x=0.161$, $y=0.124$ 로 거의 변화가 없었다. 따라서 sol-gel법으로 결정성, 발광휘도 및 color 측면에서 볼 때 1200°C에서 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x=0.025$) 형광체를 제조할 경우 3시간 열처리하는 것이 가장 적합하다고 생각 된다.

5. 결 론

sol-gel법을 이용하여 $Y_{2-x}SiO_5:Ce_x^{3+}$ ($x=0.002 \sim 0.04$) 형광체를 제조하고 부활제인 Ce 함량과 열처리 온도 변화에 따른 형광체의 발광특성을 평가하였다. 건조 gel은 131°C에서 급격한 열분해와 함께 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 상의 형성이 시작되었으며 800°C까지 열처리하였을 때에는 무정형 상태로 존재하다가 1000°C 부터 $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 결정상이 형성되었다. 360 nm와 230 ~ 260 nm 부근에서 형광체 모체인 Y_2SiO_5 의 광흡수가 일어났으며 형광체 모체에 Ce^{3+} 첨가할 경우 300 ~ 400 nm 영역에서 부활제인 Ce^{3+} 광흡수와 형광체의 excitation이 관찰되었고 436 nm에서 형광체는 청색으로 발광하였다. Ce 함량과 열처리 온도 변경 결과 Ce를 0.025 mol

첨가 시와 1200°C에서 열처리하였을 때 최대 발광 특성을 나타내었다. Ce 함량을 0.01 \rightarrow 0.025 mol로 변화시켜 첨가 함에 따라 색좌표 상에서 color는 순수 blue 쪽으로 이동하여 색순도는 향상되었다.

REFERENCES

1. C. Curtine and C. Infant, "Fundamentals Emission Displays," SID short course s-3, Boston, May (1997).
2. K. Yokoo, "Prospect of Field Emission Display Development," *Monthly Display*, **3**(8), 48-51 (1997).
3. J. K. Park, H. J. Ryu, H. D. Park and S. C. Choi, "The Luminescent Properties of SrTiO₃:Al, Pr Red Phosphor," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(5), 478-482 (1999).
4. B-C. Kim, J-B. Paik, Y-S. Han, N-Y. Lee and B-K. Lee, "Synthesis of ZnO:Zn Phosphors with Reducing Atmosphere and Their Luminescence Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(1), 1-5 (2000).
5. J-I. Goo, T-O. Kim and S-M. Kim, "The Synthesis and Properties of Red Phosphor CaTiO₃: Pr³⁺ by Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(11), 1274-1279 (1999).
6. E. Bielejec, E. Kisel and A. Silversmith, "Rde to Blue up-conversion in Y₂SiO₅:Tm³⁺," *J. Luminescence*, **72-74**, 62-64 (1997).
7. Y. K. Kuo and M. Birnbaum, "Passive Q Switching of The Alexandrite Laser with a Cr⁴⁺:Y₂SiO₅ Solid State Saturable Absorber," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(2), 173-175 (1995).
8. N. V. Kulshov, V. G. Scherbitsky, A. A. Lagatsky, V. P. Mikhailov, B. I. Minkov, T. Danger, Sandrock and G. Huber, "Spectroscopy, Excited-state Absorption and Stimulated Emission in Pr³⁺ doped Gd₂SiO₅ and Y₂SiO₅ Crystals," *J. Luminescence*, **71**, 27-35 (1997).
9. T. Schweizer, T. Jensen, E. Heumann and G. Huber, "Spectroscopic Properties and Diode Pumped 1.6 μm Laser Performance in Yb Codoped Er:Y₂Al₅O₁₂ and Er³⁺:Y₂SiO₅," *Optics Comm.*, **118**, 557-561 (1995).
10. M. V. Zamoryanskaya, M. A. Petrova and A. M. Korovkin, "Effect of Composition Inhomogeneity on the Cathodoluminescence of Y₂SiO₅ Crystals doped with Tb and Ce," *Inorg. Mater.*, **32**(5), 528-531 (1996).
11. J. Lin, Q. Su, S. Wang and H. Zhang, "Influence of Crystal Structure on the Luminescence Properties of Bismuth (III), Europium (III) and Dysprosium (III) in Y₂SiO₅," *J. Mater. Chem.*, **6**(2), 265-269 (1996).
12. M. Yin, W. Zhang, S. Xia and J. C. Krupa, "Luminescence of Nanometric Scale Y₂SiO₅:Eu³⁺," *J. Luminescence*, **68**, 335-339 (1996).