

분무 열분해법으로 제조한 형광체 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 의 특성

최정수 · 강윤찬 · 박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 5월 12일 접수, 1998년 8월 18일 채택)

Characteristics of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ Phosphor Prepared by Spray Pyrolysis

Jeong Su Choi, Yun Chan Kang and Seung Bin Park[†]

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 12 May 1998; accepted 18 August 1998)

요 약

분무 열분해 장치인 FEAG(Filter Expansion Aerosol Generator)에 의하여 다성분 산화물계 형광체인 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 입자를 제조하였다. 제조된 입자는 X-Ray diffraction pattern(XRD), centrifugal particle size analyzer(CPSA), scanning electron microscopy(SEM) 등으로 결정성 및 크기, 형태를 알아보고, photoluminescence(PL), cathodoluminescence(CL)로서, 발광특성을 알아보았다. FEAG process로 제조된 입자들은 구형의 마이크로 크기의 입자였다. 전구체 용액의 농도가 0.04 M에서 0.54 M로 증가하면 입자의 평균 크기가 0.9 μm 에서 1.68 μm 로 증가하였다. 800 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 제조된 입자는 무정형이었고, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제조된 입자는 순수한 perovskite의 결정성을 보였다. 활성제인 praseodymium의 양을 변화시켜 휘도변화를 살펴보았을 때, 0.5 mol%에서 가장 밝은 것으로 나타났다. 분무 열분해법으로 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 입자는 고상법으로 제조된 입자보다 두 배 이상 밝은 것으로 나타났고, 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리했을 때, 최적의 열처리 시간도 12시간에서 5시간으로 줄일 수 있었다.

Abstract— Spray pyrolysis using FEAG(Filter Expansion Aerosol Generator) process was applied to the preparation of multicomponent oxide phosphor; red emitting perovskite $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$. The morphology, particle size and crystalline phase were investigated by scanning electron microscopy(SEM), centrifugal particle size analyzer(CPSA) and X-Ray diffraction pattern(XRD). Optimum conditions for the preparation and post-treatment of particles for good luminescence were determined by cathodoluminescence(CL) and photoluminescence(PL). Spherical and non-agglomerated particles of micron size were prepared by the spray pyrolysis. As the solution concentration increased from 0.04 M to 0.54 M, the mean size of the particles increased from 0.9 μm to 1.68 μm . The optimum temperature and holding time for the post-treatment of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ were 1,200 $^{\circ}\text{C}$ and 5 hours, respectively. The PL intensity of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ particles prepared by spray pyrolysis was twice larger than that by solid state reaction. The spray pyrolysis reduced optimum post-treatment time from 12 hours to 5 hours at 1,200 $^{\circ}\text{C}$.

Key words: $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, Phosphor, Spray Pyrolysis

1. 서 론

Perovskite 구조의 CaTiO_3 는 activator로 Pr이 사용되어 빨간색의 형광특성을 보이는 형광체이다. $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 은 낮은 휘도를 가지지만, 3.7 eV의 낮은 문턱전압을 가지고 있어 저전압에서 발광되고, 색순도가 좋기 때문에 FED용 형광체로서 기대되는 물질이다[1, 2].

지금까지 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 을 비롯한 산화물계 형광체 제조에는 일반적으로 고상법이 사용되어 왔다. 그러나, 고상법은 제조과정에서 높은 온도와 많은 시간을 필요로 하며, 제조된 입자는 응집이 많이 나타난다. 또한, 미세한 입자를 제조하기 위하여 분쇄과정이 필요한데, 이 과정에서 형광체 입자의 표면이 많이 손상되고, 불순물이 침투할

가능성이 있다. 최근에는 산화물계 형광체를 제조하는 새로운 방법으로 분무 열분해법이 제시되었다[3-5]. 분무 열분해법(spray pyrolysis)은 전구체 용액으로부터 액적을 분무시키고 이를 고온에서 열분해시켜 입자를 제조하는 방법으로, 순수한 조성의 산화물 입자를 제조하는 방법이다. 형광체가 좋은 발광특성을 가지기 위해서는 구형의 작은 입자크기와 높은 결정화도를 가져야 하고, 다성분계의 입자의 경우에는 순수한 조성의 입자가 제조되어야 한다. 분무 열분해법은 균일한 혼합용액으로부터 만들어진 액적으로 다성분계 입자를 제조하게 되므로, 순수한 조성의 입자제조가 가능하다. 또한 하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되므로, 입자의 모양은 구형을 따르고, 제조된 입자는 서브마이크론에서 수마이크론 사이의 응집이 없는 미세한 입자상태이기 때문에, 분쇄와 같은 후처리가 필요없다. 또한, 전구체 용액의 농도를 변화시키거나, 액적발생장치를 변화시켜, 입

[†]E-mail: sbpark@hanbit.kaist.ac.kr

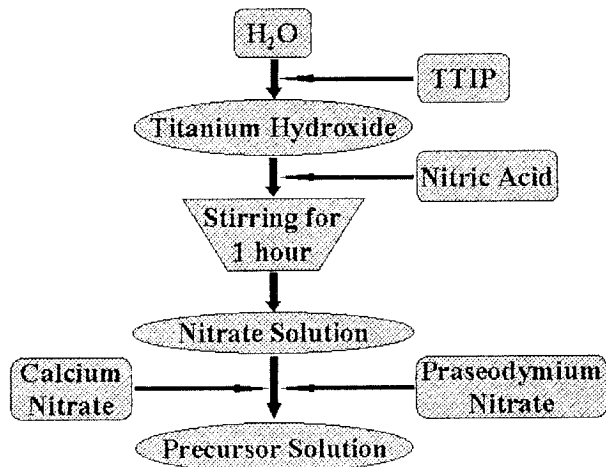


Fig. 1. Precursor solution of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$.

자의 크기를 조절할 수 있기 때문에 원하는 크기의 입자제조가 가능하다. 조 등[3]은 이러한 분무 열분해법으로 Yttrium oxide를 제조하여 상업적으로 생산되는 제품보다 20%정도 밝은 것을 보였고, 강 등[4]은 YAG:Tb를 제조하는데, 고상법에 비하여 매우 낮은 온도에 순수한 YAG 입자가 제조됨을 보였다.

본 연구에서는 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 를 분무 열분해법으로 제조하여, 제조조건과 열처리 조건에 따른 입자의 특성을 살펴보았다. 그리고, 분무 열분해법으로 제조된 입자를 고상법으로 제조된 입자와 발광특성을 비교하였다.

2. 실험

액적발생장치로 강과 박이 개발한 FEAG(Filter Expansion Aerosol Generator)[6, 7]를 사용하였다. FEAG process는 진공펌프와 다공성 필터를 이용하여 저압하에서 액적을 발생시키는 장치로서, 2 마이크로미터 크기의 액적들을 연속적으로 발생시키며, 기존의 액적발생장치에 비하여 많은 양의 입자제조가 가능하다. 그리고, 장치가 간단하기 때문에 운전이 쉽고 scale-up이 가능하다.

전구체 용액은 calcium nitrate, TTIP(Titanium Isopropoxide), praseodymium nitrate를 사용하여 Fig. 1과 같이 제조하였다. Calcium과 titanium의 몰 비를 1:1로 일정하게 유지시켰으며, praseodymium nitrate를 Pr 도핑량이 0.1-1 mol% 사이에서 변화도록 첨가하였다. 용액의 농도는 0.04 M에서 0.5 M사이로 변화시켜 제조된 입자의 크기 변화를 관찰하였다. 제조된 전구체 용액(precursor solution)은 FEAG에서 2 μm 정도 크기의 액적을 형성하여 반응기로 보내진다. 액적생성속도는 5 ml/min이고 액적의 반응기 내부의 체류시간은 약 0.01초이다. 반응온도는 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 900 $^{\circ}\text{C}$ 까지 100 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 변화시켜 입자의 결정성을 비교하였다. FEAG 내부의 압력은 60 torr로 일정하게 유지시켰다. 결정성 증가와 활성화를 위하여 제조된 입자에 대하여 고온에서 열처리를 하였다. 열처리 온도와 시간을 각각 1,000 $^{\circ}\text{C}$, 1,200 $^{\circ}\text{C}$, 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 와 1-30시간으로 변화시켜 최적의 열처리 조건을 찾아보았다. 열처리는 분당 10 $^{\circ}\text{C}$ 로 올려, 일정한 시간동안 열처리 한 후에 공기 중에서 급냉하였다.

3. 결과 및 토의

3-1. 결정성 및 형상

Fig. 2와 3은 FEAG공정으로 제조된 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 의 XRD결과이다.

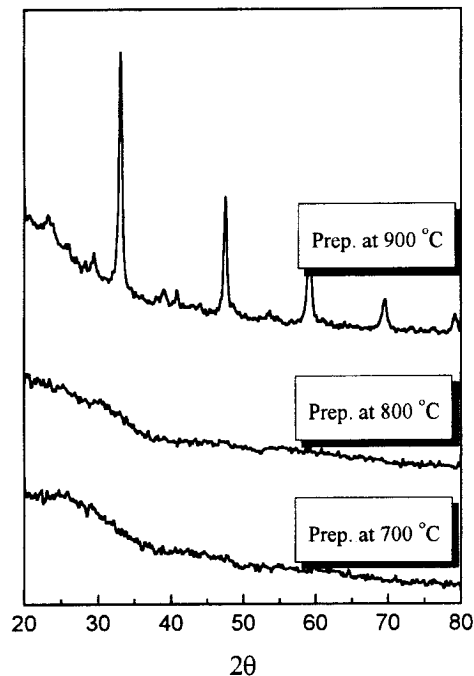


Fig. 2. XRD patterns of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ particles with preparation temperature.

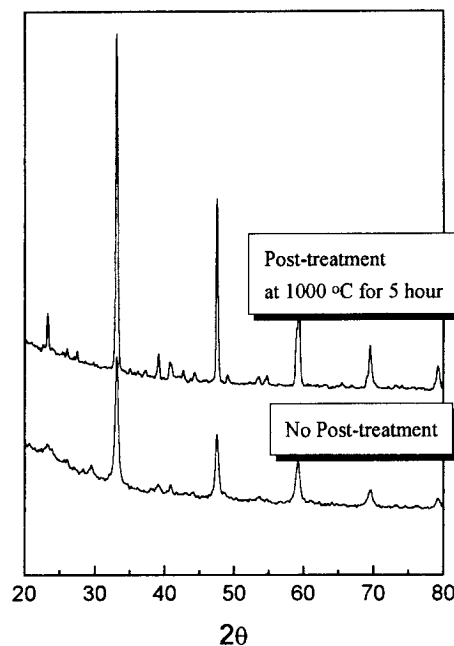


Fig. 3. XRD patterns of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ particles after post-treatment at 1,000 $^{\circ}\text{C}$.

Fig. 2는 반응기에서 제조하여 열처리하지 않은 입자의 XRD이다. 800 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 제조된 입자들은 낮은 온도와 0.01초의 짧은 체류시간 때문에 결정성장이 이루어지지 않고 무정형의 입자가 제조되었으나, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제조된 입자는 순수한 perovskite 결정구조의 입자가 제조되었다. 활성제로 사용된 praseodymium은 그 양이 1 mol% 이하로 매우 작기 때문에 XRD상에 나타나지 않았다. Fig. 3은 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 제조하여 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 동안 열처리하였을 때의 XRD로, 열처리 후에 결정성이 증가함을 알 수 있다.

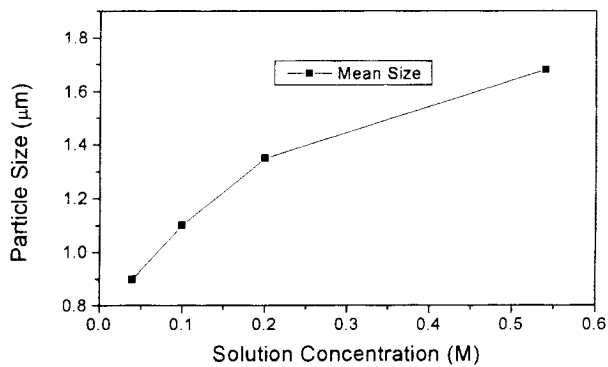


Fig. 4. Mean size of particles with precursor solution concentration.

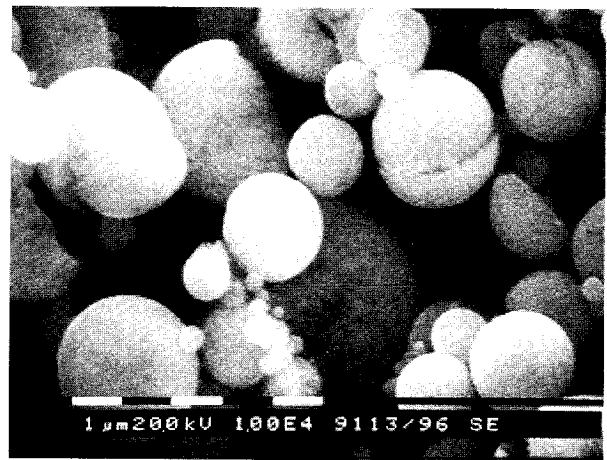
Fig. 4는 FEAG에서 제조된 입자들의 평균크기이다. 전구체 용액의 농도가 0.04 M에서 0.54 M로 증가하면 입자의 크기가 0.9 μm에서 1.6 μm로, 증가하였다. 전구체 용액의 농도변화로 입자의 크기를 조절할 수 있는 것은 분무 열분해법의 장점이다. Fig. 5는 0.5 M의 전구체로부터 제조한 입자의 SEM사진이다. 고상법(c)으로 제조된 입자가 무정형의 엉킴이 많은 형태를 보이는 반면에, 분무 열분해법으로 제조된 입자(a)는 엉킴이 없는 구형의 모양을 가지고 있고, 1,000 °C에서 30시간 열처리한 후(b)에도 여전히 구형의 모양을 가지고 있는 것을 볼 수 있고, 입자들간의 엉킴이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다. 열처리 후의 SEM에서는 안쪽이 비어 있는 모습을 볼 수 있다. 이것은 FEAG process에서 액적이 빠른 속도로 건조가 일어나기 때문에 속이 빈 입자가 생성되었다가, 열처리 후에 입자내에서 결정화가 이루어지면서, 빈 공간을 형성하였다.

3-2. PL 특성

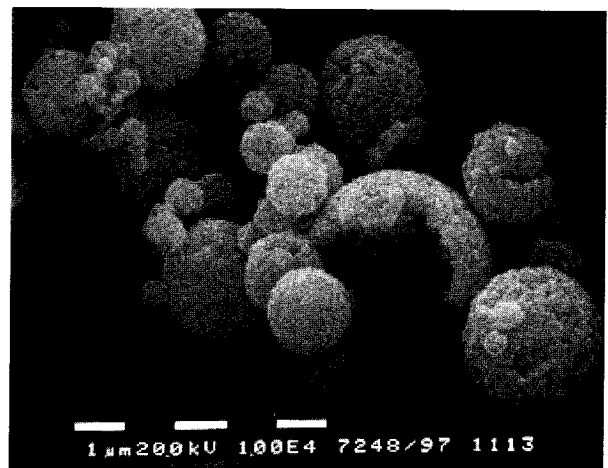
CaTiO₃:Pr 형광체의 여기되는 파장과 방출되는 빛의 파장을 분석하기 위하여 0.4 mol%의 praseodymium을 첨가하여 제조하고 1,000 °C에서 5시간 열처리한 입자를 PL(Photoluminescence)를 통하여 분석하였다. Fig. 6에서 살펴보면 에너지를 가장 잘 흡수하는 여기(excitation)파장은 329.5 nm 부근이고, 방출(emission)파장은 붉은 색을 보이는 612.5 nm 부근이었고 색좌표는 X=0.670, Y=0.321이었다. 소성조건에 따른 발광세기를 조사하여 Table 1에 나타내었다. 1,200 °C에서 소성시간을 변화시켜 365 nm의 파장에서 발광시켜 측정한 PL 결과 5시간 동안 소성시킨 입자가 22.2 cd/m²으로 가장 밝은 것으로 나타났다. 또한, 5시간의 소성시간을 기준으로 온도를 1,000 °C, 1,300 °C로 변화시켰을 때 1,200 °C에서 소성한 입자가 가장 밝았다. 고상법에서는 1,200 °C, 12시간 동안 제조한 입자가 가장 밝은 것으로 나타났는데[1], 이때의 밝기는 11 cd/m²이다. FEAG로부터 제조된 입자가 고상법으로 제조된 입자에 비하여 소성시간을 줄일 수 있고, 높은 휘도를 보여줄 수 있다. 고상법으로 제조되는 입자는 입자간의 확산이 완전히 이루어져야 순수한 결정의 입자를 제조할 수 있지만, 분무 열분해법으로 제조되는 입자는 균일한 용액으로부터 입자를 제조하기 때문에 입자의 결정성이 빨리 이루어지고, 입자내에서의 작은 확산에서도 결정성장이 이루어진다. 그래서 엉킴 현상을 줄일 수 있고, 이에 따라 표면적 감소에 따른 휘도 감소를 막을 수 있다. 또한, 활성제인 Pr이 입자전체에 고르게 분산되어 있기 때문에 발광효율이 향상되었다.

3-3. CL 특성

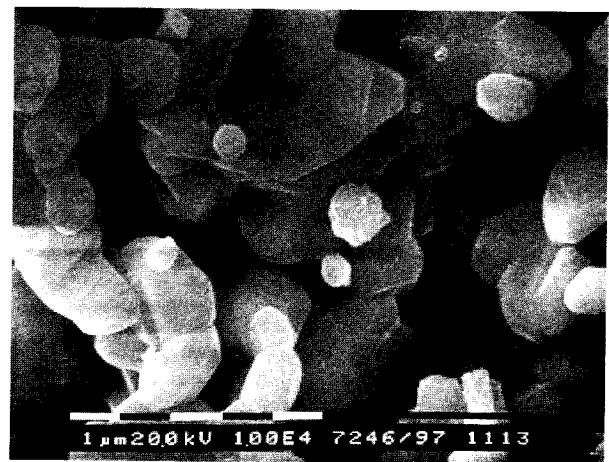
활성제로 사용되는 Pr의 doping양에 따른 영향을 알아보기 위하여 0.1 mol%에서 1 mol%까지 변화시켜 제조하였다. 제조된 입자는



(a)



(b)

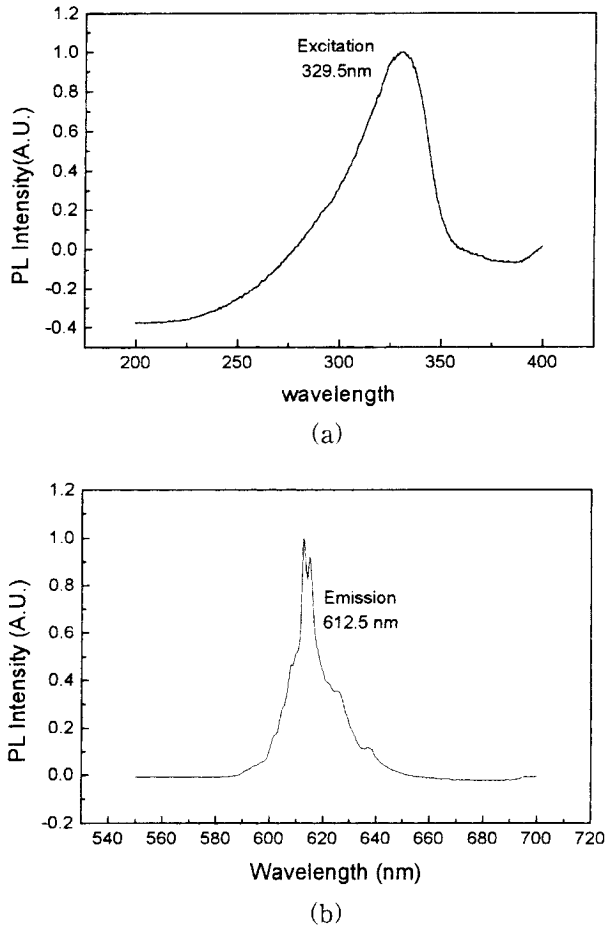


(c)

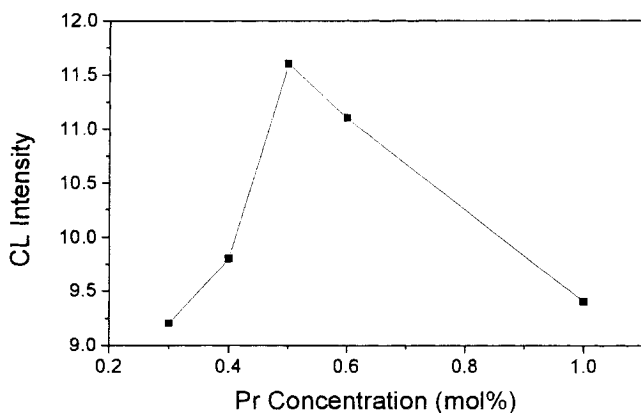
Fig. 5. SEM photograph of CaTiO₃:Pr particles.

- (a) prepared by spray pyrolysis,
- (b) after post-treatment at 1,000 °C for 30 hours,
- (c) prepared by solid state reaction

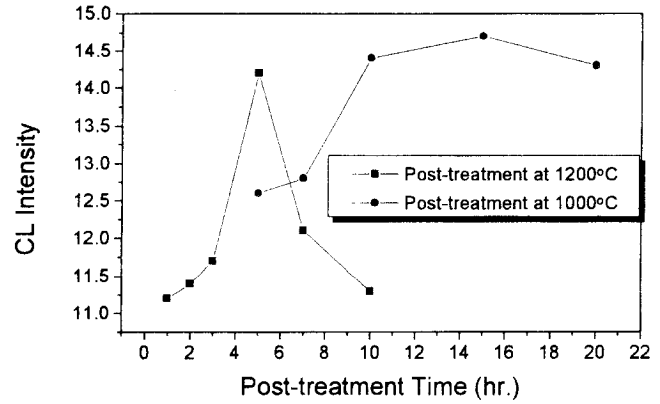
1,000 °C에서 5시간 동안 열처리하여 CL을 비교하였다. CL측정은 10⁻⁶ torr의 진공 chamber에서 400 V, 50 μA/cm²의 전류로 발광시켜 측정하였다. 활성제인 Pr은 결정내에 defect로 들어가 형광체 모체

Fig. 6. PL of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ (a) Excitation, (b) Emission.

	FEAG process			Unit: cd/m^2
	3 hr	5 hr	7 hr	Solid state 12 hr
1,000 °C		19.4		
1,200 °C	19.7	22.2	20.1	11
1,300 °C		18.7		

Fig. 7. CL intensities of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ with manganese mol%.

로부터 에너지를 전달받아 양자화가 일어나면서 빛으로 발광하게 된다. 이때 Pr의 doping양이 부족하면 빛을 내는 active site가 부족

Fig. 8. CL intensities of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ particles with post-treatment condition.

해서 발광이 약해지고 Pr의 농도가 너무 높아지면 활성제에서 에너지가 빛으로 방출되지 않고 활성제 상호간의 에너지 전이가 우세하게 일어나 빛 발광이 일어날 확률이 줄어드는 농도 소광 현상이 일어난다[8]. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Pr의 양에 따른 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 의 밝기는 Pr이 0.5 mol%에서 가장 밝은 것으로 나타났다. 이때, chrometer로 측정한 색좌표는 $X=0.509$, $Y=0.415$ 로 PL발광에 비하여 옐로우색에 가까운 색을 내는 것으로 나타났다. 열처리조건에 따른 CL 특성을 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. PL과 마찬가지로 1,200 °C에서는 5시간 동안 열처리한 입자가 가장 밝았으며, 1,000 °C에서는 15시간 동안 열처리한 입자가 가장 높은 휘도를 가지는 것으로 나타났다. 열처리 시간을 증가시키면 입자의 결정화도는 증가되는 반면 형광체 입자들 사이의 엉킴 현상이 일어난다. 엉킴 현상은 빛을 발광시킬 수 있는 표면적이 작게 만들고, 전자의 형광체 표면으로의 침투깊이가 매우 얇은 CL에서는 휘도감소로 나타난다. 그래서, 열처리 시간에 따른 결정화도와 엉킴 현상으로 최적화된 소성조건을 가지게 되는데 1,200 °C에서 5시간 동안 열처리한 입자가 가장 밝은 것으로 나타났다. 열처리 온도의 증가는 입자내의 확산속도의 증가를 가져오고, 확산속도의 증가 때문에 결정성 증가와 표면적 감소가 낮은 온도에 비하여 짧은 시간에 일어나게 된다. 따라서, 높은 온도에서 열처리한 입자는 시간에 따라 급격한 발광휘도 변화를 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 분무 열분해법으로 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$ 를 제조하여, 가장 밝은 발광특성을 보이는 제조조건 및 열처리 조건을 찾아보고, 고상법으로 제조된 입자와 비교하였다. 분무 열분해법에 의해 제조한 형광체 입자는 구형의 형태를 가지는 마이크론 크기의 응집이 없는 형광체 입자를 제조할 수 있다. 또한 분자수준의 균일한 용액으로부터 입자를 제조하기 때문에 기존의 고상법보다 낮은 온도에서 균일한 조성의 다성분의 형광체 입자 제조가 가능하고 도판 물질의 분산도를 높일 수 있어 보다 좋은 발광특성을 가지는 입자의 제조가 가능하다. 또한 분무 열분해법에 의해 제조된 구형의 입자들은 응집이 적게 일어나기 때문에 반복되는 밀링과정과 고온에서의 열처리가 필요치 않다. 따라서 입자 내부에 불순물의 함유를 줄일 수 있어 고순도 입자의 제조가 가능하다.

참고문헌

1. Cho, S. H., Yoo, J. S. and Lee, J. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**(10), L231(1996).

2. Vecht, A., Smitch, D. W. and Nakayama, T.: *J. Lumin.*, **12/13**, 941 (1976).
3. Cho, S. H. and Yoo, J. S. and Lee, J. D.: Proceedings of IDRC' 97(Toronto, Canada, Sept. 15-18, 1997).
4. Kang, Y. C., Choi, J. S., Park, S. B., Cho, S. H., Yoo, J. S. and Lee, J. D.: The 3rd Inter. Conf. on the Sci. and Tech. of Display Phosphor, 257(1997).
5. Choi, J. S., Kang, Y. C., Park, S. B., Cho, S. H. and Yoo, J. S.: *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **3**, 3317(1997).
6. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Aerosol Sci.*, **26**(7), 1131(1995).
7. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 183(1996).
8. Shea, L. E., Datta, R. K. and Brown, J. J. Jr.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1950(1994).