

분무 열분해 공정에 의해 합성된 미세 YAG:Tb 형광체

이효진 · 홍승권 · 정대수 · 강윤찬[†] · 정경열*

건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
*한국화학연구원 화학소재부
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2005년 1월 18일 접수, 2005년 4월 1일 채택)

Fine Size YAG:Tb Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis

Hyo Jin Lee, Seung Kwon Hong, Dae Soo Jung, Yun Chan Kang[†] and Kyeong Youl Jung*

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 18 January 2005; accepted 1 April 2005)

요 약

분무용액에 다양한 용제들을 도입하여 분무열분해법에 의해 YAG:Tb($Y_3Al_5O_{12}$:Tb) 형광체들을 합성하였다. 용제의 종류, 유기 첨가물 및 후열처리 온도 등이 YAG:Tb 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성에 미치는 영향 등을 조사하였다. 유기첨가물로 사용된 구연산과 에틸렌 글리콜은 고온의 열처리 과정에서 YAG:Tb 형광체의 형태 파괴 없이 발광 특성을 증대시켰다. 반면에 다량의 용제를 포함한 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말은 1300°C에서의 후열처리 후에 구형의 형태가 사라졌다. 리튬 탄산염을 용제로 함유한 분무용액으로부터 합성된 YAG:Tb 형광체는 후열처리 후에 미세하면서도 균일한 형태를 가졌다. 용제로서 사용된 리튬 탄산염은 YAG:Tb 형광체의 발광 휘도 개선에도 효과적이었다. 리튬 탄산염을 용제로 첨가한 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체의 최적의 발광 세기는 용제를 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체의 발광세기의 189%였다.

Abstract – YAG:Tb($Y_3Al_5O_{12}$:Tb) phosphor particles were prepared by spray pyrolysis from spray solution containing various types of flux materials. The effects of type of flux, organic material and post-treatment temperature on the characteristics of morphology, crystallinity and photoluminescence of YAG:Tb phosphor particles were investigated. Citric acid and ethylene glycol used as organic additive improved the photoluminescence intensity of the YAG:Tb phosphor particles without destruction of the morphology after post-treatment at high temperature. However, the spherical shape of the precursor particles obtained by spray pyrolysis from spray solution containing high amount of flux material disappeared after post-treatment at 1300°C. YAG:Tb phosphor particles prepared from spray solution containing lithium carbonate flux had fine size and regular morphology after post-treatment. Lithium carbonate used as flux material was also efficient in improvement of the photoluminescence intensity of the YAG:Tb phosphor particles. The optimum photoluminescence intensity of the YAG:Tb phosphor particles prepared from spray solution containing lithium carbonate flux was 189% of that of the phosphor particles prepared from spray solution without flux material.

Key words: Phosphor, Spray Pyrolysis, Garnet Phosphor, Nano Phosphor

1. 서 론

희토류 금속이 도핑된 YAG($Y_3Al_5O_{12}$) 형광체는 프로젝션 TV, FED(field emission display)등의 디스플레이 및 LED(light emitting diode)용 형광체로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 특히, YAG는 도핑물질을 Tb, Eu, Ce, Cr 등으로 변화시킴으로써 RGB의 모든 색을 나타낼 수 있으며, 특히 Tb와 Ce이 도핑된 형광체가 FED 및

LED 등에서 많이 활용되고 있다[1-5].

일반적으로 YAG:Tb와 같은 형광체는 고상법으로 제조된다. 고상법에 의한 YAG 형광체의 제조에서 순수한 조성과 좋은 결정성을 가져 발광효율이 높은 YAG를 얻기 위해서는 1,600 °C 이상의 고온에서 수십 시간 열처리 과정을 거쳐야만 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고상법에서는 용제를 도입하였다. 용제는 열처리 과정 중 용융되어 입자들 간의 접촉을 용이하게 하여, 입자 간의 확산거리 및 반응의 활성화 에너지를 줄임으로써 반응 온도를 저하시키고 반응 시간을 줄이는 기능을 한다. 하지만, 입자의 크기 및 형

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yckang@konkuk.ac.kr

태 조절이 어려워 분쇄과정을 반드시 거쳐야 하는데, 이 분쇄과정에서 불순물이 삽입될 가능성이 크고, 표면과 격자의 결합이 생겨 발광효율이 저하되는 문제가 있다.

기존의 고상법에 의해 합성되는 형광체들 보다 미세한 형광체를 얻기 위해 액상법 및 기상법이 새로운 형광체 합성 방법으로서 많이 연구되고 있다. 기상법에 있어서는 액적을 활용하는 분무열분해법이 구형 형상의 다성분계 형광체 합성에 많이 적용되어왔다[6-9]. 분무열분해법에서는 전구체 용액을 분무시킨 다음 액적을 운반기체에 의해 고온의 가열부으로 이동시켜, 용매는 증발하고 액적 내 용질의 농도가 높아지고 건조된 용질은 열 분해된 후 입자로 형성하게 한다. 분무열분해법에서는 하나의 액적으로부터 하나의 입자가 제조되므로 응집이 없는 구형의 작은 입자를 얻을 수 있다. 반면, 분무 열분해법의 가장 큰 단점은 짧은 체류시간 때문에 속이 비거나 다공성의 입자가 제조되는 것이다. 이러한 속이 빈 형태의 입자는 용매의 휘발 과정에서 액적 내부에 용질의 농도 구배가 생기면서 제조된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 방법이 시도되고 있는데, 에스테르화 반응을 일으키는 유기 첨가물들을 첨가하거나 콜로이드 씨드를 이용하는 방법들이 있다[6, 7]. 또한 Kang 등은 고상법에서 결정성장 및 발광특성 향상을 위해 사용하는 용제를 분무열분해법에 도입해 합성되는 형광체들의 발광 휘도를 향상시키고자 하였다[8, 9].

본 연구에서는 분무열분해법에 있어서 분무용액에 유기 첨가물과 용제를 도입하여 미세하고 발광 효율이 좋은 YAG:Tb 형광체를 합성하였다. 일반적인 형광체 합성공정에서 사용되는 여러 가지 용제들을 적용하여 분무열분해 공정에 의한 YAG:Tb 형광체 합성에 가장 적합한 용제를 탐색하였다. 또한, 용제의 종류, 용제의 첨가량 및 후열처리 온도 등이 분무열분해 공정에 의해 합성되는 YAG:Tb 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성에 미치는 영향 등을 고찰하였다.

2. 실험

분무열분해법에 의해 녹색 발광 형광체인 YAG:Tb를 제조하기 위해 모체 구성 물질로 yttrium oxide와 aluminum nitrate를 각각 사용하였고, 활성제는 terbium oxide를 사용하였다. 이들을 각각 화학 양론비대로 소량의 질산을 이용하여 증류수에 용해시키고, 여기에 유기첨가제인 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도는 각각 0.7 M로 고정하였다. 용제 종류에 따른 변화를 알아보기 위해 용제는 농도를 7.5 wt.%로 고정시키고 그 종류를 Li_2CO_3 , NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3BO_3 , NH_4F 로 변화시켜 실험하였다. 분무용액의 금속 성분에 대한 총 농도는 0.4 M로 유지하였다. 이와 같이 제조된 용액을 초음파 분무장치를 통하여 액적을 발생시키고 분당 40리터의 운반기체를 불어넣어 900 °C 반응기에서 건조와 열분해 시켰다. 제조된 YAG:Tb 입자는 공기분위기하의 1,100-1,400 °C에서 5시간 동안 열처리하였다. 제조된 입자들은 PL(photoluminescence)을 이용하여 발광 특성을 측정하였고, XRD(X-ray diffraction), SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 입자들의 결정성과 형태 등을 분석하였다.

3. 결과 및 토론

분무열분해 공정에 의해 합성된 YAG:Tb 형광체들은 분무용액에

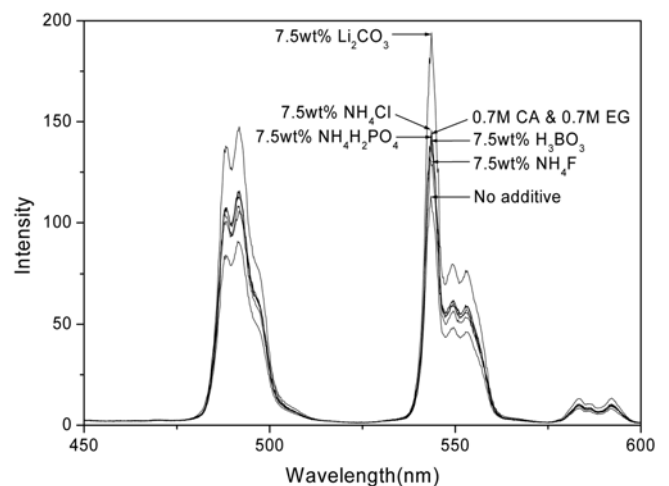


Fig. 1. Emission spectra of YAG:Tb phosphor particles prepared by spray pyrolysis from different flux materials.

첨가된 용제의 종류 및 첨가량에 따라 많은 특성 변화를 나타내었다. Fig. 1은 분무열분해 공정에 의한 YAG:Tb 형광체 합성에 있어서 용제의 종류가 형광체 입자들의 발광 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 분무열분해 공정에 의해 900 °C에서 합성된 전구체 분말들을 공기분위기하에서 1,300 °C에서 5시간 동안 후열처리 한 후 형광체 분말들의 발광 스펙트럼들을 비교하였다. 이때 여기 광원의 파장은 270 nm였다. 일반적인 고상 공정 및 기상 공정에 의한 형광체 합성에 있어서 용제의 종류에 따라서 최적의 형광체 특성을 나타내는 용제의 첨가량이 변하게 된다. Fig. 1에서는 분무용액에 첨가된 용제의 첨가량을 형광체 이론적 수득량의 7.5 wt.%로 일정하게 유지시켰다. 또한, 분무용액에 용제를 첨가한 경우에는 조성의 균일성을 유지하기 위해 유기 첨가물로서 구연산 및 에틸렌 글리콜을 각각 0.7 M씩 첨가하였다. 구연산과 에틸렌 글리콜을 각각 0.7 M씩 첨가하고 용제를 첨가하지 않은 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체는 유기 첨가물을 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체보다 발광 휘도가 27% 증가하였다. 용제와 유기 첨가물을 모두 첨가한 분무용액으로부터 합성된 YAG:Tb 형광체들에 있어서는 용제로서 리튬 탄산염을 사용한 경우에 가장 좋은 발광 휘도를 나타내었다. 용제의 첨가량이 7.5 wt.%로 일반적인 형광체 합성공정에 비해 과량 첨가된 경우에 있어서 lithium carbonate 이외의 용제를 사용한 경우에 얻어진 형광체들은 용제를 첨가하지 않고 유기 첨가물만 첨가한 경우에 얻어진 형광체들과 비슷한 발광 특성들을 가지고 있다. 분무용액에 유기첨가물을 첨가하고 용제로서 리튬 탄산염을 사용한 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체는 발광 강도가 71% 증가하였다. 이러한 YAG:Tb 형광체의 발광 강도 증대는 유기물 첨가와 용제 첨가의 두 가지 효과가 동시에 나타난 것이다. 구연산과 에틸렌 글리콜과 같은 유기물을 첨가한 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 구성 성분들의 상 분리가 최소화되기 때문에 후열처리 후에 얻어지는 형광체들은 좋은 발광 특성을 가지게 된다. 또한, 분무용액에 용제가 첨가된 경우에는 용제가 YAG:Tb 형광체를 구성하는 구성 성분들 간의 반응을 촉진시켜 균일한 조성의 YAG:Tb 형광체가 얻어지도록 하고 결정성장을 촉진시켜 형광체가 고 발광 휘도를 가지도록 하였다.

Fig. 2는 용제 종류에 따라 합성된 YAG:Tb 형광체들의 전자현미

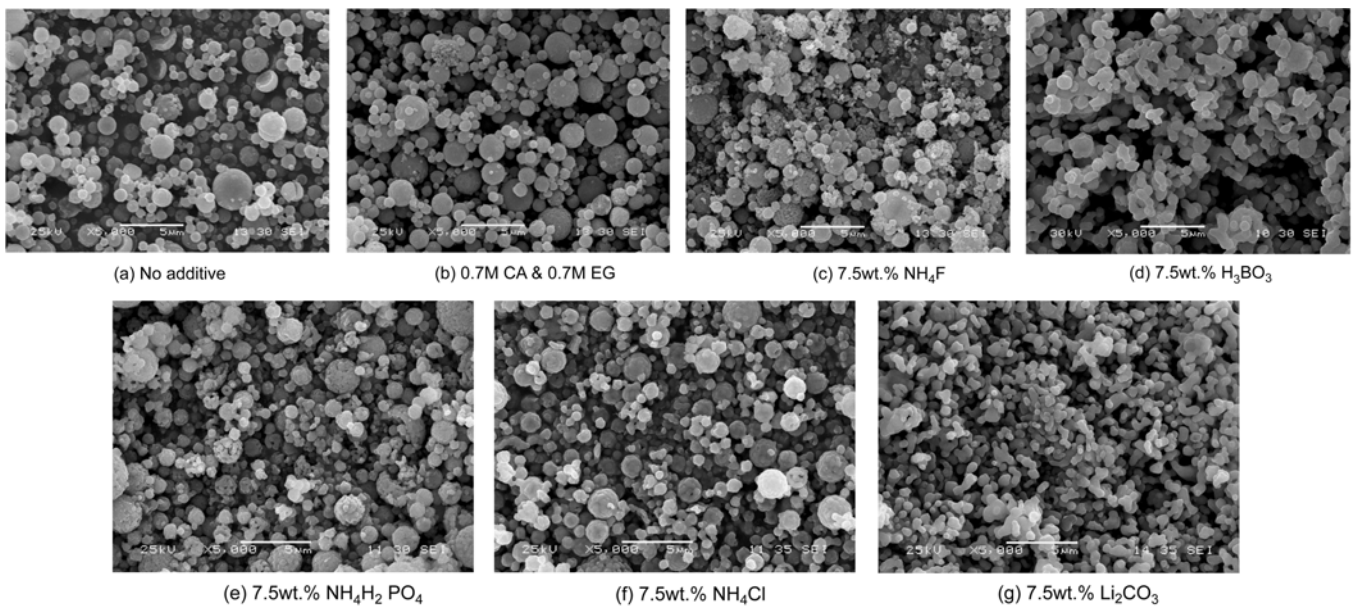


Fig. 2. SEM photographs of YAG:Tb phosphors post-treated at 1,300 °C for 5 h.

경 사진들이다. 유기물과 용제가 첨가되지 않은 분무용액으로부터 합성된 YAG:Tb 형광체는 1,300 °C의 고온에서 후열처리를 거친 후에도 입자들 간의 응집이 일어나지 않았고 전구체 분말의 구형 형상을 유지하였다. 분무용액에 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가한 경우에 합성된 형광체(Fig. 2(b))도 고온의 후열처리 후에도 구형의 형상을 유지하고 있다. 유기물을 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체(Fig. 2(a))는 구형을 유지하면서도 일부 깨어진 형태를 가지는 반면에 유기물이 첨가된 경우에 얻어진 YAG:Tb 형광체는 전체적으로 완벽한 구형의 형상을 유지하고 있다. 용제들이 첨가된 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체들은 용제의 종류에 따라서 서로 다른 형상들을 가지고 있다. 리튬 탄산염을 용제로 사용한 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체는 후열처리 전의 전구체 분말의 구형 형상이 완전히 사라지고 미세한 크기의 균일한 형태 특성을 가지고 있다. NH_4F , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 NH_4Cl 이 용제로 사용된 경우에 얻어진 형광체들에 있어서 후열처리 후에 일부는 전구체 분말의 구형 형상을 유지하고 일부는 미세한 크기의 분말로 분열이 일어났다. 용제로서 boric acid가 사용되었던 경우에 얻어진 형광체는 전구체 분말의 구형 형상이 완전히 사라졌으며 입자들 간의 응집이 많이 발생하였다.

Fig. 3은 용제의 종류에 따라 합성된 YAG:Tb 형광체들의 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. 분무용액에 첨가된 용제의 종류에 무관하게 1,300 °C의 후열처리 후에 얻어진 형광체들은 순수한 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 상을 가지고 있다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 액적의 건조 및 열분해 단계에서 모체 및 활성제를 구성하는 성분들 간의 상 분리가 나노 수준으로 제한되어 일어나기 때문에 용제의 사용 유무에 무관하게 고온에서의 후열처리 후에 얻어진 형광체들은 순수한 YAG 상을 가졌다. 후열처리 후에 얻어진 형광체들은 대부분이 비슷한 결정성을 보이고 있지만 용제로서 H_3BO_3 를 사용한 경우에 얻어진 형광체는 보다 낮은 결정성을 가지고 있다. H_3BO_3 를 용제로 사용한 경우에 있어서는 고온의 후열처리 과정에서 보론 성분이 모체를 구성하는 이트륨 및 알루미늄 성

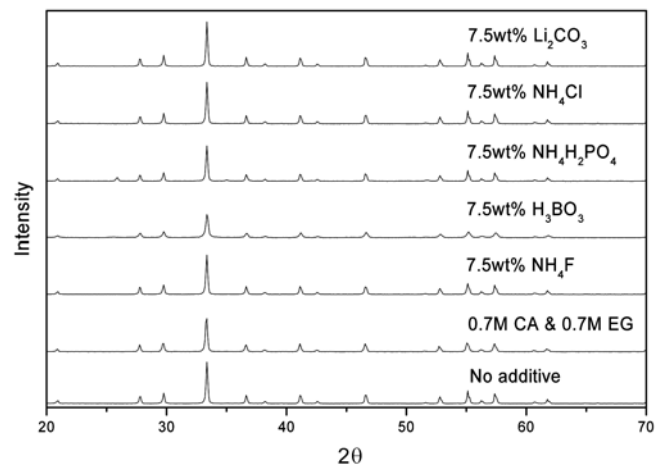


Fig. 3. XRD patterns of YAG:Tb phosphor particles with different flux types.

분과 반응이 일어나기 때문에 얻어진 YAG:Tb 형광체들이 낮은 결정성을 가진다.

분무열분해 공정에 의한 YAG:Tb 형광체 합성에 있어서 용제로서 리튬 탄산염을 사용하여 제조한 형광체가 가장 좋은 발광 특성을 나타내었다. Fig. 4 및 Fig. 5에서는 분무열분해 공정에서 용제로서 리튬 탄산염을 사용한 경우에 후열처리 온도에 따른 YAG:Tb 형광체들의 특성 변화들을 나타내었다. 용제의 첨가량은 YAG:Tb 형광체가 최적의 발광 특성을 나타내는 형광체 이론적 수득량의 7.5 wt.%로 일정하게 유지시켰다. Fig. 4는 후열처리 온도가 1,100 °C에서 1,400 °C까지 변화에 따라 얻어진 YAG:Tb 형광체들의 전자현미경 사진들을 나타낸다. 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성되어진 YAG:Tb 형광체는 후열처리 온도가 1,100 °C일 때 구형의 형상을 유지하면서도 미세한 분말들이 일부 혼합되어 있다. 후

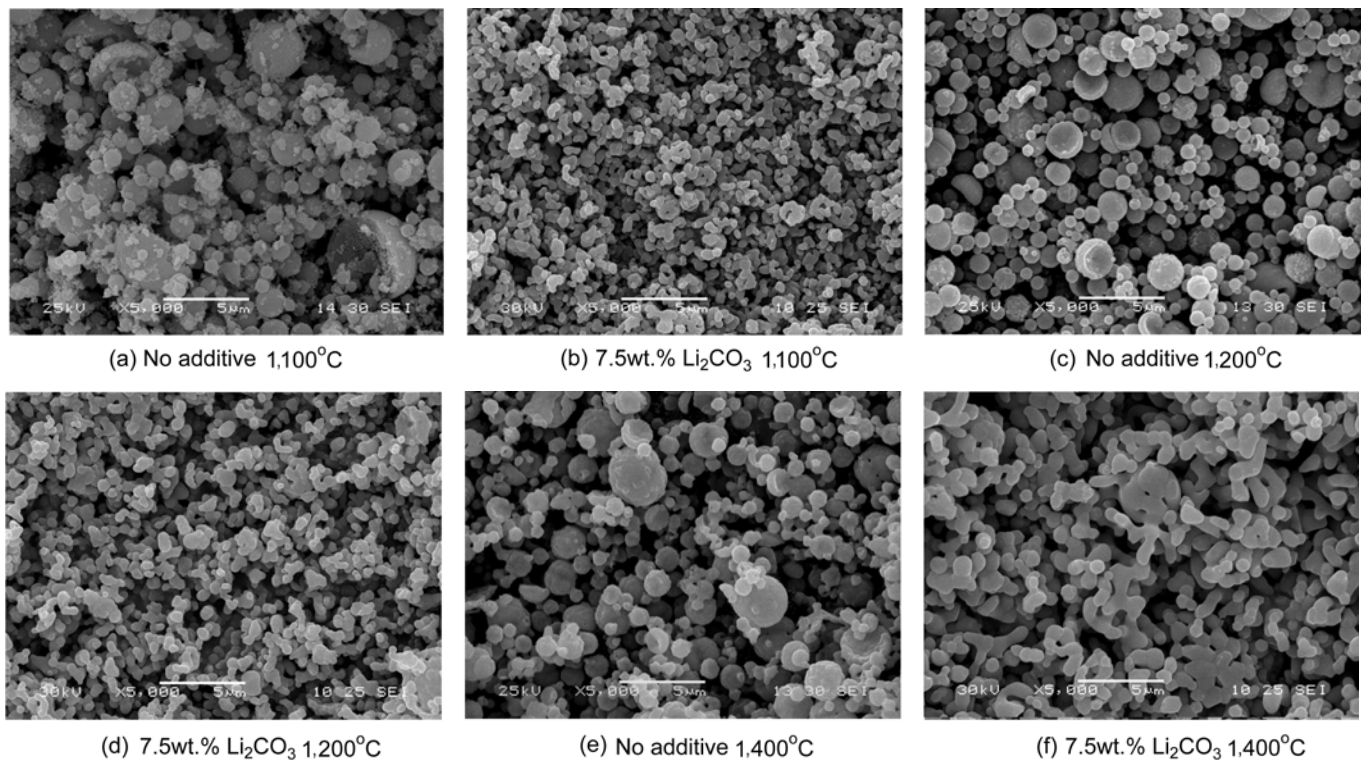


Fig. 4. SEM photographs of YAG:Tb phosphors at different post-treatment temperatures.

열처리 온도가 1,200 °C 이상에서는 YAG:Tb 형광체가 구형의 형상을 유지하고 있으며, 후열처리 온도가 증가할수록 입자들 간의 응집 현상은 증가하였다. 반면에 리튬 탄산염을 용제로 첨가한 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체는 후열처리 온도가 낮은 1,100 °C에서도 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들의 구형의 형상이 완전히 사라지고 미세하고 균일한 형태의 YAG:Tb 형광체들이 얻어졌다. 후열처리에 결정화 과정을 거치면서 입자들의 분열이 일어나 보다 미세한 크기의 YAG:Tb 형광체들이 얻어졌다. 후열처리 온도가 1,100 °C에서 1,400 °C까지 증가함에 따라 lithium carbonate 용제를 첨가한 분무용액으로부터 얻어진 YAG:Tb 형광체들의 평균 입자 크기 및 입자들 간의 응집 현상도 증가하였다. 분무열분해 공정에 의한 형광체 제조 공정에 있어서 고온의 후열처리 온도에서 결정화 과정을 거치면서 미세한 크기로 분열이 일어나는 방법은 결정성이 좋은 미세 형광체를 얻을 수 있어 발광 효율이 좋은 초미세 형광체 합성에 있어서 많은 장점을 가지고 있다. 일반적인 초미세 형광체 합성에 있어서는 밀링 공정을 수반하게 되는데 이 과정에서 형광체 입자들의 표면 손상이 발생되고 형광체의 발광 휘도를 저하시키는 원인이 된다. 반면에 분무열분해 공정에서 lithium carbonate와 같이 적절한 용제를 첨가함으로써 후열처리 과정을 거치면서 형광체 입자들의 분열을 유도하는 방법은 초미세 형광체를 얻기 위해 밀링 공정이 수반되지 않기 때문에 발광 효율이 우수한 YAG:Tb 형광체를 얻을 수 있다.

Fig. 5는 lithium carbonate 용제를 첨가한 경우와 첨가하지 않고 합성된 YAG:Tb 형광체들의 후열처리 온도에 따른 발광 특성 변화를 나타낸다. 후열처리 온도에 무관하게 용제를 첨가한 경우에 합성된 YAG:Tb 형광체들이 용제를 첨가하지 않고 합성

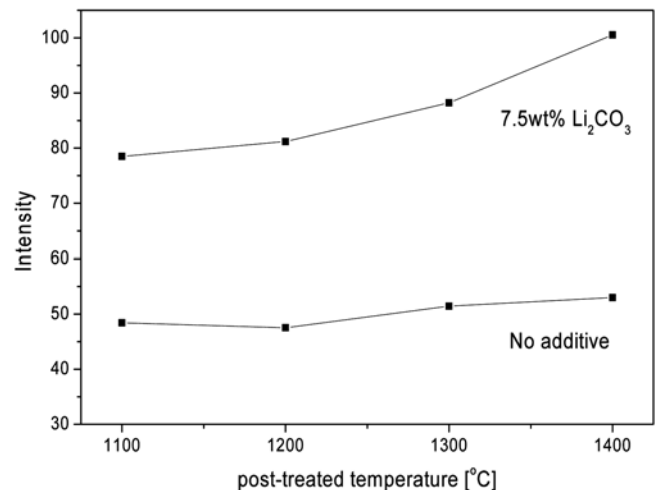


Fig. 5. Relative photoluminescence intensities of YAG:Tb phosphor particles at different post-treatment temperatures.

된 형광체들에 비해서 높은 발광 세기들을 가졌다. 리튬 탄산염의 용제 효과는 보다 높은 후열처리 온도에서 두드러지게 나타났으며 고온으로 갈수록 그 발광세기 차는 증가하였다. 후열처리 온도가 1,100 °C일 때는 용제를 첨가하여 합성된 YAG:Tb 형광체의 발광 세기가 용제를 첨가하지 않은 형광체의 162%였다. 반면에 후열처리 온도가 1,400 °C에서는 용제를 첨가하여 합성된 YAG:Tb 형광체의 발광 세기가 용제를 첨가하지 않은 형광체의 189%였다.

4. 결 론

분무열분해 공정에 의한 YAG:Tb 형광체의 합성에 있어서 다양한 용제를 적용함으로써 적절한 용제를 탐색하였다. 유기물을 함유한 분무용액에 첨가된 용제들 중에서 리튬 탄산염이 YAG:Tb 형광체의 발광 휘도 개선 및 균일한 형태를 얻는데 적절하였다. 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 입자들은 고온의 후열처리 후에도 전구체 분말의 구형의 형상을 유지하였다. 반면에 용제를 첨가한 경우에 있어서는 고온의 후열처리 과정에서 용제의 종류에 따라 다양한 형태의 YAG:Tb 형광체들이 얻어졌다. 용제로서 리튬 탄산염을 첨가한 경우에 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말은 고온의 후열처리 과정에서 전구체 분말의 구형의 형상이 사라지고 미세한 크기의 YAG:Tb 형광체로 전환되었다. 결정화 과정을 거치는 과정에서 구형의 형상이 사라지고 미세하면서 균일한 형태의 YAG:Tb 형광체가 얻어졌다. 이러한 미세 형광체는 밀링 과정을 거치지 않고 얻어지기 때문에 좋은 발광 특성을 가진다. 분무용액에 유기물 및 적절한 용제를 첨가함으로써 발광휘도가 우수한 미세한 형광체 합성 기술은 다양한 산화물계 형광체의 합성에 적용될 수 있다.

참고문헌

1. Lu, C. H., Hsu, W. T., Dhanaraj, J. and Jagannathan, R., "Sol-gel Pyrolysis and Photoluminescent Characteristics of Europium-ion Doped Yttrium Aluminum Garnet Nanophosphors," *J. Eur. Cer. Soc.*, **24**, 3723-3729(2004).
2. Hakuta, Y., Haganuma, T., Sue, Kiwamu, Adschiri, T. and Arai, K., "Continuous Production of YAG:Tb Nanoparticles by Hydrothermal Synthesis in Supercritical Water," *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1257-1265(2003).
3. Choe, J. Y., Ravichandran, D., Blomquist, S. M., Kirchner, K. W., Forsythe, E. W. and Morton, D. C., "Cathodoluminescence Study of Novel Sol-Gel Derived $Y_{3-x}Al_5O_{12}:Tb_x$ Phosphors," *J. Lumin.*, **93**, 119-128(2001).
4. Zhang, J. J., Ning, J. W., Liu, X. J., Pan, Y. B. and Huang, L. P., "A Novel Synthesis of Phase-Pure Ultrafine YAG:Tb Phosphor with Different Tb Concentration," *Mater. Lett.*, **57**, 3077-3081(2003).
5. Chen, T. M., Chen, S. C. and Yu, C. J., "Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation," *J. Solid State Chem.*, **144**, 437-441(1999).
6. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Preparation of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **12**, 451-453(2000).
7. Kim, E. J., Kang, Y. C., Park, H. D. and Ryu, S. K., "UV and VUV Characteristics of $(Y_{0.9}Gd_{0.1})_2O_3:Eu$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis from Polymeric Precursors," *Mater. Res. Bull.*, **38**, 515-524(2003).
8. Roh, H. S., Kim, E. J., Kang, H. S., Kang, Y. C., Park, H. D. and Park, S. B., "Vacuum Ultraviolet Characteristics of Nano-sized $Gd_2O_3:Eu$ Phosphor Particles," *J. Appl. Phys.*, **42**, 2741-2745(2003).
9. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Use of LiCl Flux in the Preparation of $Y_2O_3:Eu$ Phosphor Particles by Spray Pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1661-1665(2002).