

고분자 전구체 용액으로부터 분무열분해법에 의해 합성되어진 구형 형상의 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체

강희상* · 강윤찬[†] · 박희동 · 설용건*

한국화학연구원 화학소재부
*연세대학교 화학공학과

Spherical-shape $Y_2SiO_5:Ce$ Phosphor Prepared from Organic Precursor Solution by Spray Pyrolysis

H. S. Kang*, Y. C. Kang[†], H. D. Park and Y. G. Shul*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong-gu, Daejeon, Korea, 305-600

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-dong,
Seodaemun-gu, Seoul, Korea, 120-749

(2003년 1월 16일 받음, 2003년 3월 17일 최종수정본 받음)

Abstract Ce-doped Y_2SiO_5 phosphor particles of spherical morphology, fine size, high crystallinity and high photoluminescence (PL) intensity were prepared by spray pyrolysis. When nitrate precursor solution is adopted, hollow particles were formed by uneven drying rate between surface and inside of droplet. Citric acid and ethylene glycol were introduced as polymeric precursor to control the morphology of particles. When polymeric solution is adopted, polymeric chain is formed by the esterification reaction between carboxyl and hydroxy groups of citric acid and ethylene glycol, and considered as controlling the drying characteristics of droplet. $Y_2SiO_5:Ce$ phosphor particles prepared from polymeric precursor solution were spherical, filled, fine size and not agglomerate before and after post heat treatment. The optimum doping concentration of cerium was 0.5 mol% of overall solution concentration. The optimum amount of TEOS of high PL intensity and pure crystallinity of X2-type Y_2SiO_5 was 105% of stoichiometric amount. The PL intensity of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphor particles prepared using the polymeric precursor solution was 164% of that of the nitrate precursor solution due to homogeneous composition and good morphology.

Key words spray pyrolysis, optical materials, display, phosphor

1. 서 론

형광체의 합성공정은 모체와 활성제가 외부 에너지를 효과적으로 흡수하여 가시광선빛을 방출하도록 결정이 화학적으로 순수하고 입형이 균일한 형광체를 만드는 방법을 선택하는 것이 중요하다. 디스플레이용 형광체의 합성에는 다양한 고상법, 액상법 및 기상법이 사용되어진다. 고상법은 수 마이크로 크기의 형광체의 대량 생산에 적합한 공정으로서, 현재 가장 널리 활용되고 있으며 이 방법에 의해 합성된 형광체들이 PDP를 포함한 대부분의 디스플레이에 적용 되어지고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 고상법에 의해서는 고온합성에 의한 입자의 응집이 초래되어 밀링 공정을 통해 형광체의 크기를 서브마이크론까지 줄일 수 있으나, 형광체의 표면 손상에 의한 심각한 발광 휘도 감소가 수반되기 때문에 일반적으로는 2 마이크로 이상 크기의 형광체 합성에 적합하다. 반면에 액상법은 저온합

성이 가능하기 때문에 솔-겔법, 공침법 등의 방법에 의한 초미세 형광체의 합성에 많이 이용되고 있다.⁴⁻⁶⁾ 하지만 액상 공정에 있어서도 고 발광 휘도를 얻기 위해서는 형광체의 결정성이 뿐만 아니라 도핑 물질의 활성화도가 좋아야 하기 때문에 고온에서의 후열처리가 반드시 필요하다. 이러한 고온의 후열처리 과정에서 미세 분말들의 응집이 수반되기 때문에 일반적인 액상법에 의해서도 고효율 미세 형광체의 합성이 어렵다. 기상법에 있어서는 액적을 활용하는 분무열분해법이 구형 형상의 미세 형광체 합성에 많이 적용되었다.⁷⁻⁹⁾ 이러한 분무열분해 공정에 있어서는 하나의 액적으로부터 하나의 형광체 분말이 합성되기 때문에 입자크기 조절을 위해 분무 용액의 농도를 조절하거나 액적의 크기를 줄이는 방법이 사용된다. 분무열분해 공정에서 일반적으로 고효율 형광체 합성에 활용되는 액적 발생 장치는 초음파 분무 장치이다. 이 분무 장치는 평균 5 마이크로 크기의 액적을 다량으로 발생시킬 수 있기 때문에 구형 형광체 합성에 가장 많이 적용된다. 반면에 가장 일반적인 액적 발생 장

[†]E-Mail : yckang@kriict.re.kr

치인 공기 노출인 경우에는 액적의 크기가 수십 마이크론으로 크고 액적의 크기 분포도 넓기 때문에 1-2 마이크론 크기의 고 효율 형광체 합성에 부적합하다.

구형 형광체 합성 공정으로서 분무 열분해공정은 속이 비거나 다공성인 형광체 분말이 얻어진다는 단점을 가지고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 이러한 속이 비거나 다공성인 형광체 분말은 표면 결함이 많이 생기기 때문에 발광 휘도가 낮아지는 문제점이 있다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체 분말이 실제 디스플레이에 적용되기 위해서는 구형 형광체의 분말 특성 및 발광 휘도와 같은 특성 개선이 필요하다. 또한 분무열분해 공정에 의해 합성되는 형광체는 사용되는 전구체 물질들의 건조, 분해, 반응, 결정화 등의 특성이 서로 다르기 때문에 그 종류에 따라서 얻어지는 형광체 분말의 특성이 서로 다르게 나타난다. 즉, 분무열분해 공정에서는 제조하고자 하는 형광체의 조성에 따라 그에 적합한 합성 기술이 개발되어야 한다. 이에 따라 최근에 분무열분해 공정에서 형광체의 특성 제어를 위해 콜로이드 용액을 사용하는 방법, 용제를 사용하는 방법, 고분자 전구체 물질을 사용하는 방법, 화염 반응기를 사용하는 방법 등의 다양한 공정 기술들이 개발되었다.

본 연구에서는, 청색 형광체인 세륨이 도핑된 Y_2SiO_5 를 분무열분해법으로 제조하였다. $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 기존의 황화물계 형광체에 비해 발광효율은 떨어지지만 고진공하에서 화학적으로 안정하고 장파장 자외선 하에서 발광 특성이 우수하기 때문에 FED(Field Emission Display) 및 LED(Light Emitting Diode)용 형광체로 많은 연구가 진행되고 있다.

분무열분해법으로 제조된 입자들이 일반적으로 속이 빈 단점을 가지므로, 이를 해결하기 위해 본 연구에서는 고분자 전구체를 사용하였으며 이렇게 제조된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 입자 형상과 발광강도를 측정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 분무열분해법에 대한 개략적인 구성도는 강 등의 연구에 잘 나타나 있다.¹³⁾ 이 공정은 크게 액적 발생기, 반응기, 분말 수집기로 이루어져 있다. 액적 발생기는 1.7 MHz의 진동수를 갖는 6개의 진동자로 구성되어 많은 액적을 발생시킬 수 있으며, 이렇게 발생된 액적은 운반기체에 의해 석영으로 만들어진 고온의 관형 반응기로 들어간다. 액적이 반응기를 통과하는 동안 건조 및 열분해가 일어나면서 결정을 이루게 된다. 이때 사용된 석영 관은 길이 1200 mm, 직경 50 mm이다. 운반기체로는 압축공기를 사용했으며 분당 45L로 흘러주어 반응기내에서의 액적의 체류시간을 0.6초로 짧게 유지시켰다. 전구체 분말의 제조 온도는 900°C로 고정하였다.

분무용액은 질산염 형태인 이트륨, 세륨과 약간의 질산에 용해시킨 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 사용하여

제조하였다. TEOS는 100~120% 까지 과잉 첨가하였으며, 세륨의 도핑농도는 전체 몰농도의 0.1~3.3 mol%로 변화시켰다. 또한 고분자 전구체인 구연산과 에틸렌 글리콜의 농도를 0.05~0.75 M의 범위에서 변화시켰다.

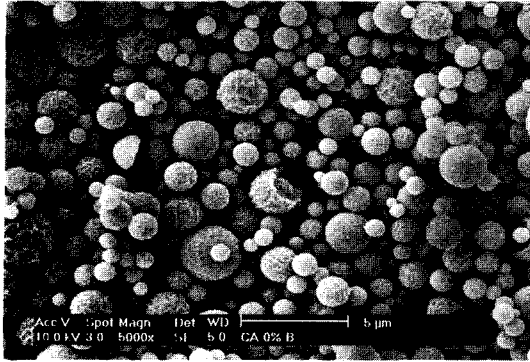
이렇게 제조된 전구체 분말의 결정성 증가와 활성화를 위하여 1000~1500°C에서 후열처리를 실시하였다. 후열처리하는 분당 5°C씩 증가시켰으며 원하는 온도에서 3시간 동안 유지시켰다. 후열처리 후 얻어진 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체 분말의 형상을 측정하기 위해 주사전자현미경(SEM, PHILIPS XL 30S FEG)을 사용하였고, 결정성을 측정하기 위해 X-ray diffractometry (XRD, RIGAKU DMAX-33)을 사용하였으며, 발광특성을 확인하기 위해 여기원으로 Xe 램프를 사용하는 spectrophotometer(Perkin Elmer LS 50)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

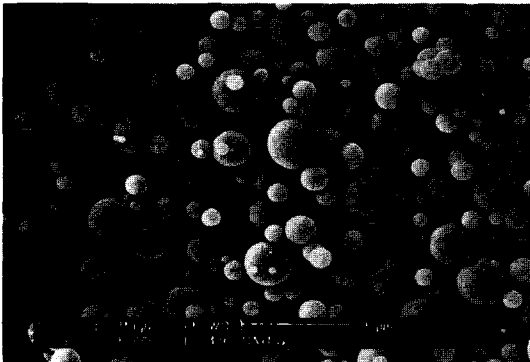
일반적으로 구형의 치밀한 형광체를 사용하는 것이 화면의 밝기와 해상도를 증가시킨다고 알려져 있다. 구형의 치밀한 형광체는 빛의 산란이 적고 페이스트에 용이하며 휘도의 분포가 고르고 패킹 밀도가 높기 때문이다. 따라서 형광체 층의 광학적 및 기하학적 구조를 최적화시킬 수 있다. 일반적으로 분무열분해 공정에 의해 제조된 입자는 액적의 크기, 분무용액의 농도, 반응기내 체류시간, 제조온도 등의 조건에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 게다가 대용량 분무열분해 공정에 의해 제조되는 입자는 같은 제조 조건에서도 속이 더 빈 형태를 갖는다.

따라서 본 연구에서는 대용량 분무열분해 공정에서도 구형의 치밀한 입자를 얻기 위해 고분자 전구체들간의 중합반응을 이용하였다.

Fig. 1과 2는 고분자 전구체의 첨가여부에 따른 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체에 대한 후열처리 전과 후의 전자현미경 사진이다. 고분자 전구체를 첨가한 경우에 합성된 형광체 분말(Fig. 2b)은 고온의 후 열처리 후에도 일부입자의 응집현상이 보이나 완벽한 구형의 형상을 유지하고 있으며 속이 찬 것을 볼 수 있다. 반면에 고분자 전구체를 첨가하지 않은 경우에 합성된 분말은 고온의 후열처리를 거친 후에 구형의 형상이 일부 깨지고 속이 빈 형태를 보인다. 이러한 후열처리 후의 형광체 분말의 특성에 차이가 나는 것은 Fig. 1에 나타난 전구체 분말의 특성이 서로 다르기 때문이다. 후열처리 전에는 모두 구형의 형태를 유지하지만 고분자 전구체를 첨가하지 않은 경우에 제조된 분말은 매우 속이 빈 형태를 이루기 때문에 고온의 후열처리 과정에서 구형이 깨지는 것이다. 반면에 속이 치밀한 구형을 띠는 전구체 분말은 고온의 후열처리 후에도 구형의 형상을 유지하고 있다. 또한, 고분자 전구체인 구연산과 에틸렌 글리콜을 첨가하여 제조한 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 그렇지 않은 경우에 비해 입자의 표면이 훨씬 매끄러운 형태를 갖는다. 반면에 고분자 전구

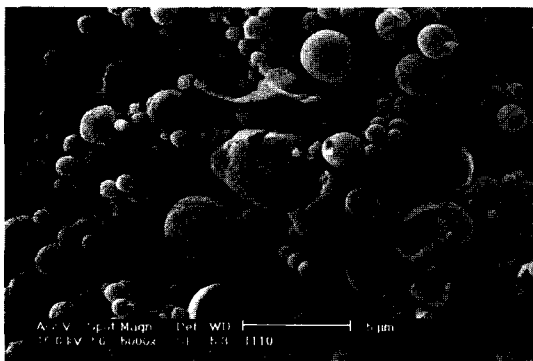


(a) Without polymeric precursor

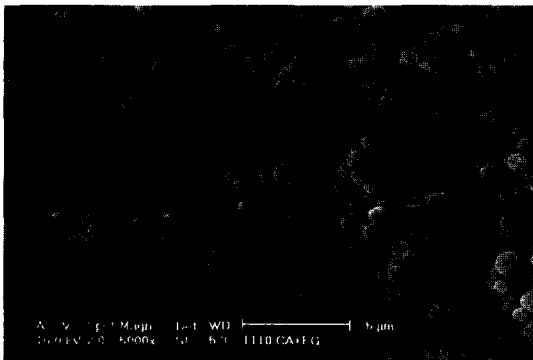


(b) 0.25M CA+0.25M EG

Fig. 1. SEM photographs of $Y_2SiO_5:Ce$ particles before post heat treatment. (a) without polymeric precursor (b) 0.25 M CA + 0.25 M EG



(a) Without polymeric precursor



(b) 0.25M CA+0.25M EG

Fig. 2. SEM photographs of $Y_2SiO_5:Ce$ particles after post heat treatment. (a) without polymeric precursor (b) 0.25 M CA + 0.25 M EG

체를 첨가하지 않은 경우에 있어서는 구형의 전구체 분말 표면이 거칠고 불규칙한 특성을 가지고 있다. 이는 액적의 건조 단계에서 발생하는 실리콘 성분과 이트륨 성분간의 상분리에 기인한다. 일반적인 액상 반응 공정에 있어서는 실리콘 원료로서 TEOS를 사용하는 경우에 다른 성분과의 상분리로 인한 불균일한 조성의 형광체가 얻어지는 문제점이 있다. 반면에 고분자 전구체를 사용하는 경우에 있어서는 구연산의 카르복실기와 TEOS의 수화에 의해 얻어지는 실리콘 성분의 하이드록시기와의 반응에 의해 액적의 건조 및 분해 단계에서 실리콘과 이트륨 성분간의 상분리가 최소화되기 때문이다.

Fig. 3과 4는 고분자 전구체를 첨가한 경우와 일반적인 질산염 용액으로부터 제조된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 발광 특성을 나타낸다. 고분자 전구체로서 구연산 및 에틸렌 글리콜의 농도는 각각 0.25 M이었으며, 실리콘 성분인 TEOS는 Y_2SiO_5 형광체를 형성시키기 위한 양론비와 비교하여 105%로 과량 첨가하였다. 일반적인 형광체 합성 공정하에서도 $Zn_2SiO_4:Mn$ 및 $Y_2SiO_5:Tb$ 형광체와 같은 실리케이트계 형광체 합성에 있어서는 고휘도를 얻기 위해 실리콘 성분이 양론비보다 과량으로 첨가되어 합성된다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말은 결

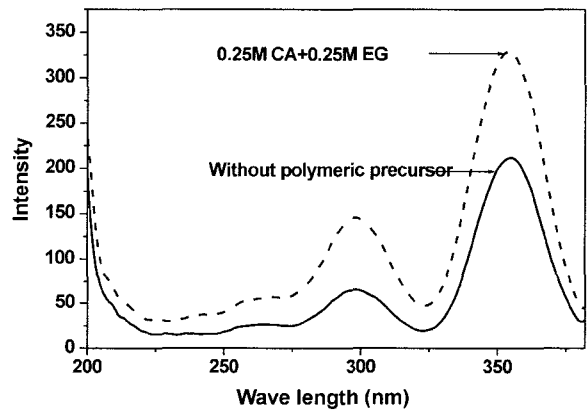


Fig. 3. PL excitation spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ particles prepared from polymeric precursor solution.

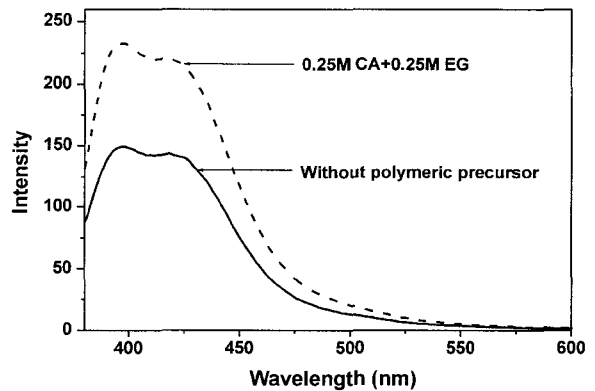


Fig. 4. PL emission spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ particles prepared from polymeric precursor solution.

정성과 발광 특성을 증가시키기 위해 $1300^\circ C$ 에서 3시간 썩 열처리 하였다. Fig. 4에서 여기원의 파장은 365 nm 이었으며 발광 파장은 크게 2개로 396 nm 와 418 nm 으로 가우시안 곡선형태를 가졌다. Fig. 3 및 4에서 보듯이 고분자 전구체를 첨가하여 제조한 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 광특성이 그렇지 않은 것보다 더 우수했으며, Fig. 4에서 발광 세기는 56% 높았다. 고분자 전구체를 첨가한 경우와 그렇지 않은 경우에 있어서의 이러한 큰 발광 특성의 차이는 앞서 설명한 바와 같이 입자의 형상과 조성의 차이에 기인한다. 고분자 전구체를 첨가한 경우에 합성된 분말은 매우 치밀한 구조를 가지고 있고 또한 유기 첨가제에 의한 실리콘과 이트륨 성분간의 상분리가 최소화되어 비교적 균일한 조성의 형광체가 합성되었기 때문이다.

다음으로는 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 분무열분해법으로 제조하는데 있어 결정성과 발광강도를 최적화하기 위해 모체와 활성제의 조성을 변화시켰다. 활성제인 세륨의 도핑 농도는 $0.7\text{ mol}\%$ 였으며, 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말을 $1300^\circ C$ 에서 3시간 열처리 하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 TEOS의 첨가량을 변화시켜 제조한 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 $1300^\circ C$ 에서 3시간 동안 후열처리 시킨 뒤의 XRD 및 빛발광 스펙트럼(PL)이다. Fig. 5에서 보듯이 TEOS를 양론비의 105%까지 과량 첨가하여 제조한 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 경우에는 순수한 X2형태인 Y_2SiO_5 결정이 합성되었으나, 110% 이상 과잉 첨가하였을 경우 X2형태인 Y_2SiO_5 결정 외에 미량의 $Y_2Si_2O_7$ 와 $Y_{4.67}Si_3O_{13}$ 이 불순물로 생성되었다. 이들의 주피크는 $Y_2Si_2O_7$ 의 경우 $29.7^\circ, 31.2^\circ, 31.9^\circ$, $Y_{4.67}Si_3O_{13}$ 의 경우 $32.13^\circ, 32.8^\circ, 33.2^\circ$ 이며, 완벽한 X2형태인 Y_2SiO_5 상을 가지는 TEOS 105% 첨가 시에 제조되어진 형광체와 비교하면 이들 상의 존재를 쉽게 알 수 있는데 이러한 상들의 생성에 대해서는 Ogura 등의 연구에 잘 나타나 있다.^{14,15)}

Fig. 6에서는 TEOS의 첨가량이 105% 일 때 최대의 발광 세기를 나타냈으며, 양론비 만큼 첨가했을 때 보다 29% 발광세기가 증가한 것을 확인 할 수 있다. Fig. 5

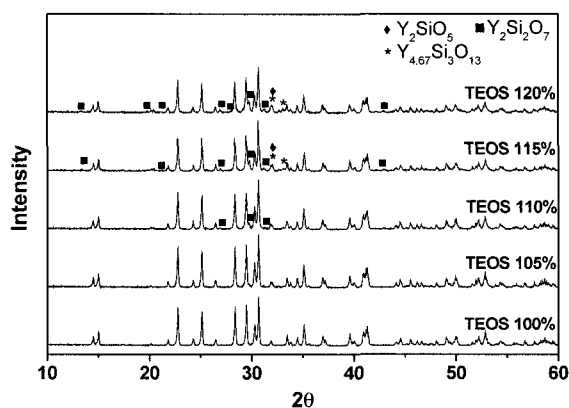


Fig. 5. XRD spectra of post heat treated $Y_2SiO_5:Ce$ particles prepared from different ratios of yttrium nitrate and TEOS.

의 XRD 결과에서도 나타나듯이 TEOS의 첨가량이 110% 이상으로 과량 첨가되었을 때는 불순물상인 실리콘을 과량 함유한 Y_2SiO_7 및 $Y_{4.67}Si_3O_{13}$ 상이 생성되어 형광체의 발광 세기가 감소하였다.

Fig. 7은 활성제인 세륨의 도핑 농도에 따른 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 발광강도를 나타내었다. 세륨의 도핑 농도는 전체 몰농도의 $0.1\sim 3.3\text{ mol}\%$ 까지 변화시켰으며, 후 열처리는 $1300^\circ C$ 에서 3시간 동안 수행하였다. 세륨의 도핑농도가 $0.5\text{ mol}\%$ 일 때 가장 높은 발광강도를 가졌으며, 그 이상에서는 농도 소광 현상에 의해 발광 세기가 감소하였다.

모체 및 활성제의 조성이 최적화된 조건하에서 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 발광 특성에 미치는 고분자 전구체 물질의 영향을 조사하였다. Fig. 8은 구연산과 에틸렌 글리콜 첨가량에 따른 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체의 빛발광 스펙트럼이다. 구연산 단독으로 혹은 에틸렌 글리콜과의 혼합 형태로 첨가한 경우에 합성된 형광체가 순수한 질산염 수용액으로부터 합성된 형광체보다 높은 발광 세기를 보인다. 분무열분해 공정에 의한 형광체 합성에 있어서 일반적으로는 구연산만을 첨가한 경우에 합성된 형광체 분말은 매우 속이 빈 형태를 띠고 구연산을 첨가하지 않은 경우보다 오히려 낮은 발광 세기를 나타냈다. 이는 구연산이 단독으

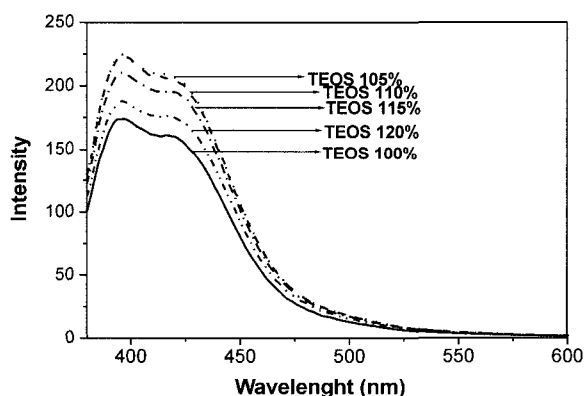


Fig. 6. PL emission spectra of $Y_2SiO_5:Ce$ particles prepared from different ratios of yttrium nitrate and TEOS.

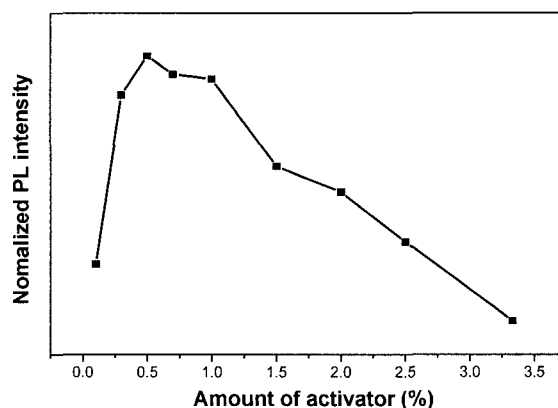


Fig. 7. PL emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ particles prepared from various cerium concentrations.

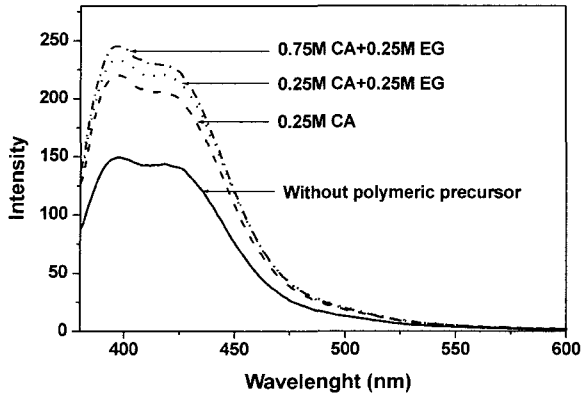


Fig. 8. PL emission intensities of $Y_2SiO_5:Ce$ particles prepared from different amount of polymeric precursors.

로 첨가되었을 때 짧은 체류시간 때문에 고분자를 형성시키지 못하고 분해되면서 나오는 가스에 의해 형광체 분말이 매우 다공성인 특성을 가지기 때문이다.¹⁶⁾ 반면에 구연산과 에틸렌 글리콜이 동시에 첨가되는 경우에는 짧은 체류시간이지만 액적의 내부에서 에스테르화 반응에 의해 고분자 물질이 형성되고 액적의 겔화를 유도하여 얻어지는 형광체 분말이 매우 치밀한 구조를 갖게 된다. 이와는 달리 본 연구의 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 구연산만을 첨가한 경우에도 첨가하지 않은 경우보다 우수한 발광 특성을 보인다. 그 이유는 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체 합성에 있어서 실리콘 성분으로 사용되는 TEOS의 수화에 의해 생기는 하이드록시기와 구연산의 카르복실기가 고온에서 에스테르화 반응에 의해 액적의 겔화를 유도하기 때문이다. 따라서 구연산만을 첨가하더라도 합성된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 속이 찬 형태를 이루며, 이에 따라 발광 세기도 증가하게 된다. 또한, 구연산과 에틸렌 글리콜을 동시에 첨가하는 경우에는 단독으로 사용된 경우보다 치밀한 구조를 이루고, 구성 성분들의 상분리가 최소화되기 때문에 더 큰 발광세기를 나타낸다. 구연산 및 에틸렌 글리콜의 첨가농도가 각각 0.75 M 및 0.25 M 일 때 합성된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체가 최대의 발광강도를 보였으며, 고분자 전구체를 넣지 않았던 경우보다 64% 향상되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다량의 운반기체 및 짧은 체류시간의 조건하에서 분무열분해법에 의해 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 제조하였다. 일반적으로 이런 조건하에서 분무열분해법에 의해 수용액으로부터 제조한 형광체 입자는 매우 속이 비거나 다공성 형태를 가진다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 고분자 전구체로서 구연산 및 에틸렌 글리콜을 첨

가하여 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체를 제조하였다. 고분자 전구체를 첨가하지 않은 경우에 합성된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 속이 빈 형태를 띠며, 낮은 발광 강도를 나타냈다. 반면에 구연산 단독으로 혹은 구연산 및 에틸렌 글리콜을 첨가하여 합성된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 속이 치밀한 구형의 형상을 이루었으며 발광 세기도 증가하였다. 이는 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체 합성에 있어서 실리콘 성분으로 사용되는 TEOS의 수화에 의해 생기는 하이드록시기와 구연산의 카르복실기가 고온에서 에스테르화 반응에 의해 액적의 겔화를 유도하기 때문이다. 따라서 구연산만을 첨가하더라도 합성된 $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체는 속이 찬 형태를 띠며 발광 세기도 증가하게 된다. 또한, 구연산과 에틸렌 글리콜을 동시에 첨가하는 경우에는 단독으로 사용된 경우보다 치밀한 구조를 가지고 구성 성분들의 상분리가 최소화되기 때문에 최적의 발광세기를 가졌다.

참 고 문 헌

1. K. Ohno and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1252 (1994).
2. D. Ravichandran, R. Roy, A.G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, W. B. White and S. Erdei, *J. Lumin.*, **71**, 291 (1997).
3. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun and J. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3532 (1989).
4. R. Morimo and K. Matak, *Mater. Res. Bull.*, **24**, 175 (1989).
5. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun and, J. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3532 (1989).
6. Q. H. Li, S. Komarneni and R. Roy, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2358 (1996).
7. M. Yin, W. Zhang, S. Xia and J.C. Krura, *J. Lumin.*, **68**, 335 (1996).
8. T. E. Peters, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 985 (1969).
9. X. A. Shen and R. Kachru, *J. Opt. Soc. Am.*, **B 11**, 591 (1994).
10. M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas and J. Caruso, *US Patent 6, 180029 B1* (2001).
11. K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, *J. Lumin.*, **75**(1), 11(1997).
12. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, *Adv. Mater.*, **12**(6), 451(2000).
13. 손종락, 강윤찬, 박희동, 윤순길, *한국재료학회지*, **12**(7), 555 (2002).
14. Y. Ogura, M. Kondo and T. Morimoto, 10th Intl. Confer. Comp. Mater. Whistler, BC, Canada, Aug., **4**, 767 (1995).
15. M. Aparicio, R. Moreno and A. Duran, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 1717 (1999).
16. J. R. Sohn, Y. C. Kang and H. D. Park, *Jnp. J. Appl. Phys.*, **41**(5A) 3006 (2002).