

## 착체중합법에 의한 저전압용 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체 제조

류호진 · 박정규\* · 박희동

한국화학연구소, 화학소재연구단

\*아주대학교, 재료공학과

(1998년 5월 18일 접수)

## Synthesis of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Phosphor for Low-voltage by Polymerized Complex Method

Hojin Ryu, Jung-Kyu Park\* and Hee-Dong Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Tech.

\*Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

(Received May 18, 1998)

### 요 약

착체중합법을 이용하여  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체를 합성하고 분말특성과 발광특성을 조사하여, 이를 고상반응법에서 제조한 형광체와 비교하였다. 제조된 형광체의 특성평가는 X선회절기, 저전압 형광 측정기 등에 의하여 행하여 졌다. 저전압 전자선 여기하에서,  $Eu^{3+}$  도핑한  $Y_2O_3$ 는 612 nm에서 주 피크를 나타내며, 강하고 좁은 밴드의 적색 발광 스펙트럼을 나타내었다. 한편, 착체중합법의 1400°C 시료에서  $Y_2O_3$ 에  $Eu^{3+}$ 를 0.1 mol 도핑하였을 때 최대발광강도를 나타내었다. 착체중합법에 의하여 제조된 형광체의 발광특성은 고상반응법에 의하여 제조된 것에 비하여 비교적 우수하였다.

### ABSTRACT

$Eu^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  phosphors has been prepared by a polymerized complex method and investigated their powder and luminescence properties. They were compared with phosphors prepared by a solid state reaction method. The phosphors synthesized have been characterized by X-ray diffraction, low-voltage luminescent emission spectroscopy, etc. Under low-voltage electron excitation,  $Eu^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  exhibited a strong narrow-band red emission, peaking at 612 nm. On the other hand, the critical value for concentration quenching of sample prepared by the polymerized complex method fired at 1400°C is  $x=0.05$  for  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$ . The emission intensity of phosphors prepared by the polymerized complex method was higher than that of phosphors prepared by the solid state reaction method.

**Key words :** Luminescence Properties,  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , Polymerized Complex Method, BET

### 1. 서 론

$Y_2O_3:Eu^{3+}$ 는 대표적인 형광램프용 적색 형광체이며, 고연색성 램프 및 투과형 디스플레이에도 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 최근에는 차세대 평판 디스플레이로서 각광을 받고 있는 플라즈마 디스플레이(PDP: Plasma Display Panel) 및 전계방출 디스플레이(FED: Field Emission Display)의 적색 형광체로 실용화시키기 위한 많은 연구가 시도되고 있다.<sup>2,3)</sup>

형광체가 디스플레이에 사용되기 위해서는 입자크기가 조절되어야 한다. FED는 1 kV이하의 저전압의 전자선에

의하여 형광체가 여기되므로 입자의 표면발광이 매우 중요하게 된다. 따라서, 디스플레이의 고효상도를 위한 작은 픽셀 크기의 실현을 위해서는 작은 입자크기(3  $\mu$ m 이하)의 형광체가 요구되고 있다. 고상반응법에 의한 재래적인 형광체 합성법은 고온에서 장시간 열처리를 하기 때문에 입자가 조대해 진다. 따라서, 디스플레이로 사용하기 위하여 형광체에 대하여 분쇄처리가 행하여지는 데 이때에 형광체의 결정구조의 손상을 수반하므로 발광특성이 저하하는 문제가 있다. 이에 비하여 착체중합법은 금속 킬레이트 착염을 glycol 용매 중에 분산시킨 용액을 가열 혼축함에 의해 여러 종류의 금속이온이 균일하게

분산 배워된 고분자 착체를 형성시켜, 이를 열처리한 고순도 고균일의 세라믹 분체를 합성하는 방법이다.

세라믹의 합성에는 보통 고상반응, 졸-겔법<sup>4)</sup> 또는 공침법<sup>5)</sup> 등이 사용되고 있지만, 900°C 이상의 고온이 요구되며 생성물은 일반적으로 균일하게 되지는 않는다. 또한, 생성물의 입자크기 및 비표면적이 기대 이상으로 커지는 경우가 있다. 이에 비하여, 착체중합법은 필요한 원소의 원자가 전부 하나의 분자, 하나의 단위 내에 존재하기 때문에 분자 레벨로 균일한 혼합이 이루어져 있어, 그대로 400~700°C의 비교적 저온에서도 원하는 조성의 화합물을 생성시키는 것이 가능하다.

본 연구에서는 저온합성 및 미세한 분말제조가 가능한 착체중합법을 이용하여  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  적색형광체를 제조하고, 이를 고상반응법에서 제조한 형광체와 비교하였다. 이들의 형광체 제조시의 합성방법에 따른 공정변수가  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 분말특성 및 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 착체중합법에 의한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  적색형광체 제조

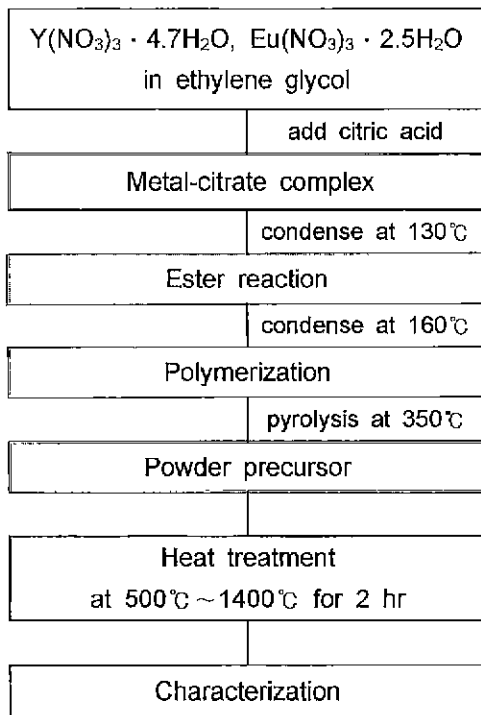


Fig. 1. Flow chart for sample preparation of  $Eu^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  phosphors by the polymerized complex method.

에 대한 개략적인 공정도를 나타낸 것이다.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 출발용액은 ethylene glycol(EG, Aldrich, 99.8%)과 citric acid(CA, Aldrich, 99.5% 이상) 및  $Y(NO_3)_3 \cdot 4.7H_2O$ (고순도화학연구소, 99.9%),  $Eu(NO_3)_3 \cdot 2.5H_2O$ (고순도화학연구소, 99.9%)를 사용하였다. 이때  $Y(Eu)/CA/EG$ 는 각각 1/5/20 몰비로 혼합하여 약 60°C에서 투명하게 될 때까지 교반시켰다. 이들 출발용액을 130°C에서 수 시간 가열하여 에스테르(ester) 반응을 진행시켜 수지상의 갈색의 고체를 얻었다. 이를 전기로에서 350°C에서 2시간 가열하여 흑색의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 분쇄하여 공기 중의 500~1400°C에서 열처리하여 백색의 시료분말을 얻었다. 한편, 고상반응법에 의한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체 제조는 다음과 같이 행하였다. 출발원료로는  $Y_2O_3$ (고순도화학연구소, 99.999%) 분말,  $Eu_2O_3$ (고순도화학연구소, 99.999%) 분말을 사용하여, 이들을 소정비가 되도록 평량한 원료를 마노 유발을 사용하여 아세톤 중에서 혼합하였다. 혼합한 시료를 공기 중의 1000~1400°C에서 고상반응시켜 형광체 분말을 얻었다.

출발원료 및 생성물의 상확인용  $CuK\alpha$ 를 선원(Ni filter)으로 사용한 분말 X선회절기를 사용하여 행했다. 시료의 시차열분석 및 중량분석은 공기 중에서 승온속도를 10°C/min으로 얻었다. 한편, 시료의 비표면적은 BET법을 사용하여 측정하였다. 열처리한 시료의 빛발광 스펙트럼은 LS 50형 螢光分光光度計(Perkin Elmer 製)를 사용하여 254 nm의 여기에 의하여 얻었다.<sup>6)</sup> 그리고, 저전압 음극선 여기에 의한 발광 스펙트럼의 측정에는 전압 800 V 및 전류 20 mA의 조건을 사용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 착체중합법에 의하여 제조한 전구체에 대하여 공기 중에서 승온속도를 10°C/min으로 하여 25°C에서 1000°C까지의 시차열분석(DTA) 및 중량분석(TG)의 결

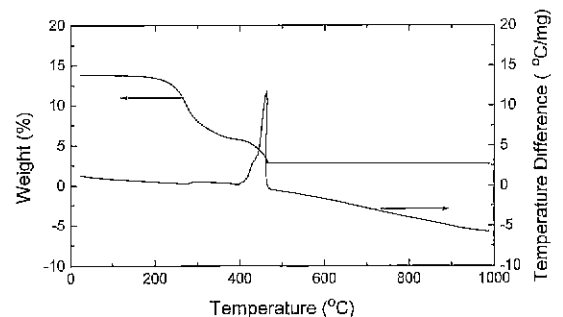


Fig. 2. TG and DTA curves of the powder precursor fired in static air with the heating rate of 10°C/min.

과를 나타낸 것이다. TG 결과로부터 알 수 있듯이, 주요한 중량감소가 240°C와 480°C사이에서 일어났으며, 분해가 480°C에서 완전히 끝나고 그 후 1000°C 이상까지 더 이상의 중량감소는 일어나지 않았다. Fig. 2에 나타난 DTA 결과로부터, 거의 400°C에서 시작되어 480°C에서 끝나는 발열반응을 볼 수 있는데, 이는 위의 TG 결과에서 관찰된 중량감소와 잘 일치하고 있다. 이와 같은 열분해 거동은 주로 분말 전구체에서의 유기물의 소실과 분해산물의 소멸과 관련이 있다는 것을 나타낸다. 한편, DTA에서 나타난 480°C에서의 발열반응 결과는 다음에 보여지는 XRD 결과(Fig. 3)에서 보여지는 500°C에서의  $Y_2O_3$  결정상의 형성과 잘 일치하고 있다.

Fig. 3은 착체중합법에 의하여 얻어진 전구체 분말과 이 전구체 분말을 공기 중의 각각의 다른 온도에서 2시간 동안 열처리한 분말에 대한 X선회절 결과를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 350°C의 출발 전구체 분말은 broad한 패턴을 보이는 비정질 구조로 이루어져 있었다. 500°C 이상에서 열처리한 분말은 결정질이 되기 시작하였으며, TG-DTA 분석 결과에 있어서 잔유 탄소 성분의 완전한 소실에 따른 백색 분말이 얻어졌다. 공기 중의 500°C에서 2시간 동안 열처리하는 과정에서  $Y_2O_3$  결정상이 얻어졌으며, 열처리 온도를 증가시킴에 따라  $Y_2O_3$  결정상이 많이 형성됨을 알 수 있었다. 500°C 시료의 broad한 XRD 회절패턴은 시료가 미세한 입자로 구성되어 있는 것을 나타낸다. 한편, 500°C 이상의 시료에서는 단일상의  $Y_2O_3$  상만이 얻어졌다. 이 결과로부터, 일반적인 고상반응법은 고온에서  $Y_2O_3$  상이 합

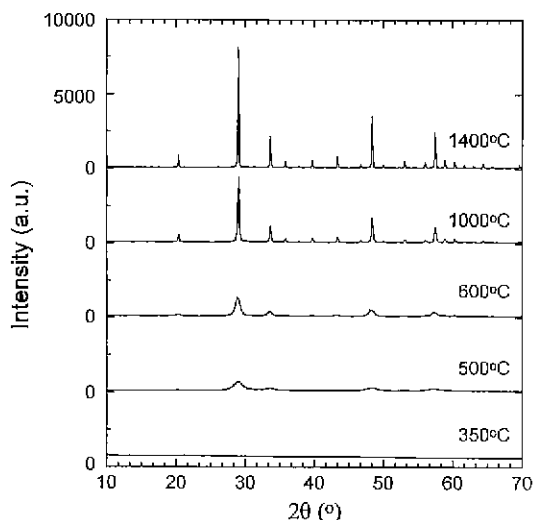


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders treated in air at various sintering temperatures.

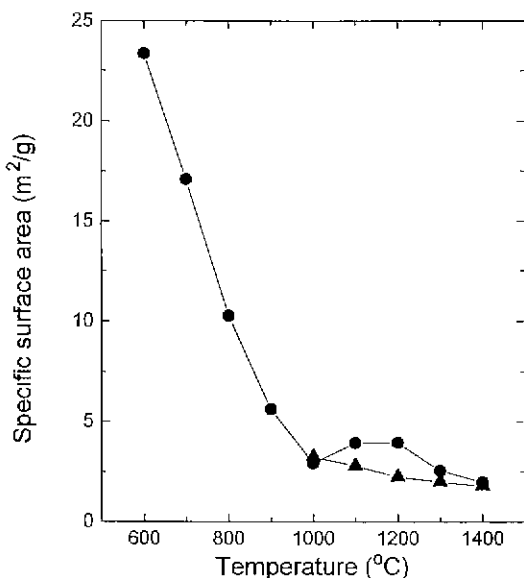


Fig. 4. Specific surface area of the powders prepared by the polymerized complex method (●) and solid state reaction method (▲) as a function of sintering temperature.

성되는 것에 비하여, 본 착체중합법은 비교적 저온에서  $Y_2O_3$  단일상이 얻어짐을 알 수 있었다. 이와 같이 결정화 온도를 ~500°C 까지 하강시킬 수 있다는 것은 전구체 분말에 있어서 혼합도를 증진시킬 수 있다는 것을 의미한다. Fig. 4는 고상반응법 및 착체중합법에 의하여 제조한 시료들에 대한 비표면적 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이, 착체중합법에 의하여 제조한 시료의 비표면적은 열처리 온도가 1000°C 까지 급격히 감소하다가, 그 후에는 열처리 온도에 따라 서서히 감소하였다. 한편, 고상반응에 의해 제조된 시료의 비표면적은 열처리 온도에 따라 큰 변화가 없었다. Fig. 5는 착체중합법에 의하여 제조한 시료에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 그림이다. 이 사진에서 알 수 있듯이, 열처리 온도가 600°C에서 800°C로 증가함에 따라 입자가 성장하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6는 착체중합법에 의하여 얻어진 전구체 분말을 1400°C에서 2시간 동안 열처리함에 따라 제조한  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$ 의  $^5D_0-^7F_2(J=0, 1, 2)$  천이에너지 영역<sup>2)</sup>의 저전압 여기에 의한 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 저전압(800V) 전자선 여기 하에서  $Eu^{3+}$ 를 도핑한  $Y_2O_3$  형광체는 612nm에서 주 피크를 나타내며, 매우 강한 적색발광 스펙트럼을 나타내었다. 이와 같은 저전압 여기에 의한 스펙트럼의 결과는 단파장의 UV(254 nm) 여기에 의한 빛발광 스펙트럼의 결과와 거의 일치하였다.  $Y_2O_3$ 에  $Eu^{3+}$ 의 도핑농도를 변

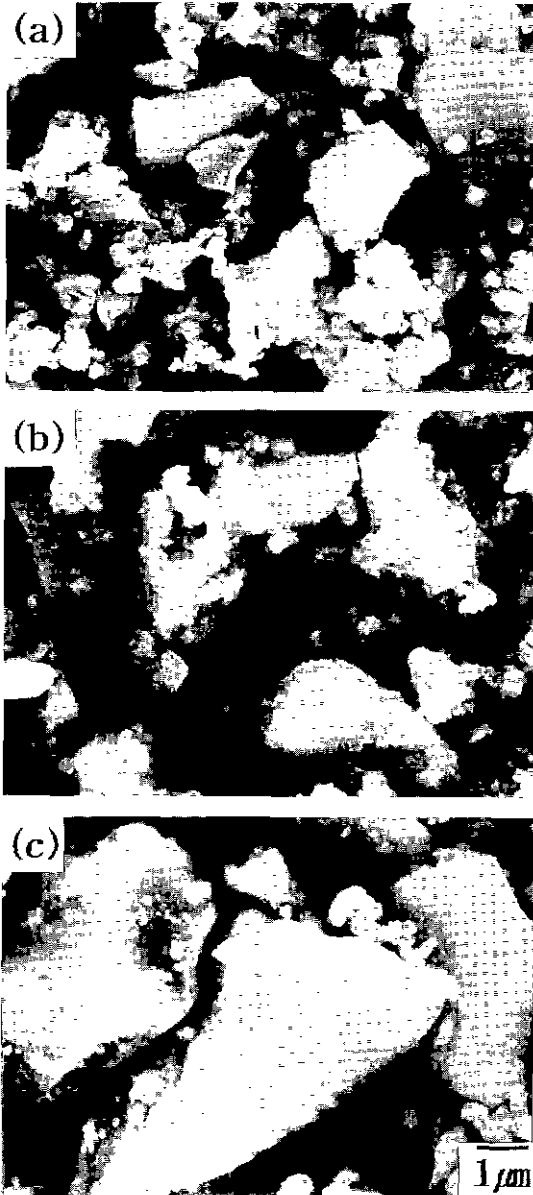


Fig. 5. SEM photographs of  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$  phosphor prepared by the polymerized complex method ((a) 600°C, (b) 800°C and (c) 1000°C).

화시켜도 거의 그들에 대한 스펙트럼의 형상의 변화는 없는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 1400°C에서 2시간 동안 열처리하는 착체중합법에 의하여 제조한  $Y_2O_3:Eu^{4+}$ 의  $^5D_0-^7F_2$  천이에너지 영역의 전자선 여기 발광 피크강도에 있어서  $Eu^{3+}$ 의 도핑의 농도 의존성을 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이,  $Eu^{3+}$ 의 도핑양이 증가함에 따라 발광강도가 증

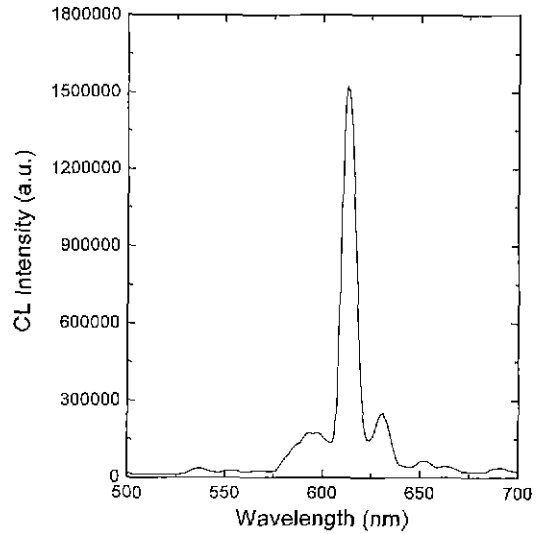


Fig. 6. CL emission spectrum of  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$  phosphor prepared by the polymerized complex method (1400°C, 2 hours).

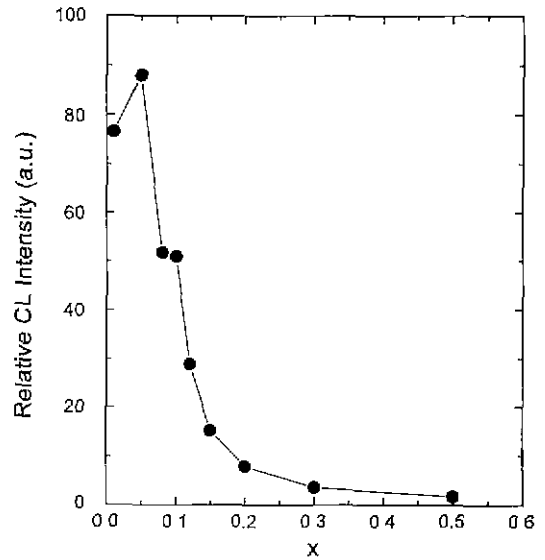


Fig. 7. Relative CL emission intensity of  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  phosphor as a function of  $x$  by the polymerized complex method (1400°C, 2 hours).

가하며, 0.1몰 도핑시 최대치를 나타냈고, 그 후는 도핑양의 증가에 따라 발광강도도 크게 감소하였다. 이와 같이,  $Eu^{3+}$ 의 임계 도핑량 (0.1몰)보다 더 높은 농도에서 적색 발광강도가 감소한 이유는 농도 쿼칭의 결과에 기인한다. 즉, 활성제인  $Eu^{3+}$ 의 농도가 많아지면, 활성제들이 응집하거나 이온대를 형성함에 따른 비발광 중심의

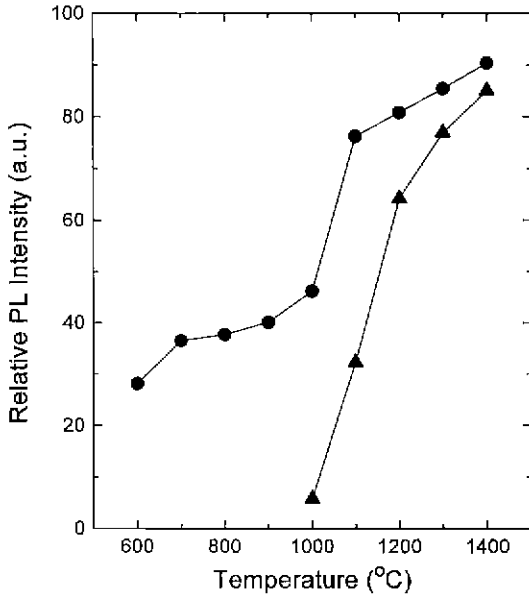


Fig. 8. Relative PL emission intensity of  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$  phosphor prepared by the polymerized complex method (●) and solid state reaction method (▲) as a function of sintering temperature.

형성 및 킬러로의 변환이 이루어 지는 것으로 생각할 수 있다.<sup>8,9)</sup>

Fig. 8은 열처리 온도 변화에 따른 고상반응법 및 착체중합법에 의하여 제조한 시료들에 대한  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$ 의  $^5D_0-^7F_2$  천이에너지 영역의 빛발광 피크강도 변화를 나타낸 것이다. 착체중합법에 의하여 제조한 시료의 빛발광 강도는 고상반응에 의하여 얻어진 시료에 비하여 각각의 소결온도에서 우수한 특성을 나타내었다. 이와 같이 착체중합법에 의하여 제조한 시료의 발광특성이 고상반응에서의 경우보다 우수한 이유는 착체중합법에 의하여 원료들의 보다 균질혼합이 가능해진 점을 들 수 있다.

Fig. 9은 열처리 온도 변화에 따른 고상반응법 및 착체중합법에 의하여 제조한 시료들에 대한  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$ 의  $^5D_0-^7F_2$  천이에너지 영역의 저전압 여기에 의한 발광 피크강도 변화를 나타낸 것이다. 착체중합법에 의하여 제조한 시료의 전자선 여기에 의한 발광 강도는 고상반응에 의하여 얻어진 시료에 비하여, 1200°C 이하에서는 착체중합법이 우수하나, 그 이상의 온도에서는 발광특성이 유사하였다. 본 연구의 저전압 여기의 발광 스펙트럼의 결과로부터, 착체중합법에 의하여 합성한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  적색 형광체는 차세대 평판소자인 FED에 적용 가능성이 있을 것으로 생각된다.

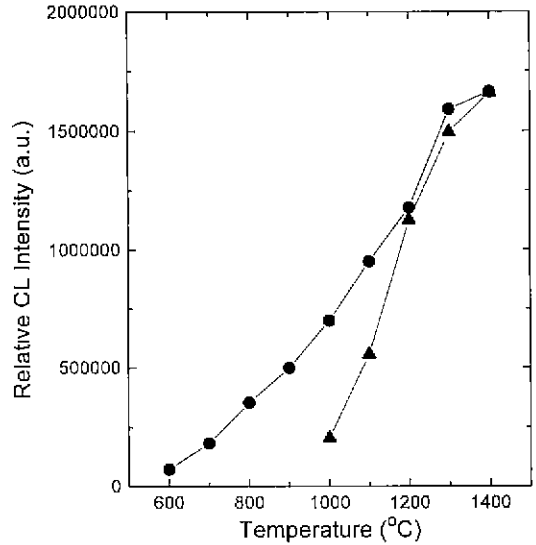


Fig. 9. Relative CL emission intensity of  $(Y_{0.9}Eu_{0.1})_2O_3$  phosphor prepared by the polymerized complex method (●) and solid state reaction method (▲) as a function of sintering temperature .

#### 4. 결 론

저전압 여기용 적색 형광체를 얻기 위하여, 고상반응법 및 착체중합법을 이용하여  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 를 합성하였다. 합성된 시료에 대하여 전자선 여기 발광분석, 빛발광분석, X선회절분석 등을 통해 특성평가를 하였다.

본 연구를 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 착체중합법에 의하여 제조된 형광체에 대하여 X선 회절분석을 행한 결과, 약 500°C에서부터  $Y_2O_3$ 의 결정체가 생성됨을 알았다.
2.  $Y_2O_3$ 에  $Eu^{3+}$ 를 도핑함에 따라 적색 발광 스펙트럼을 나타내는 형광체가 얻어졌다. 한편, 착체중합법의 1400°C시료에서 최대 발광 피크는  $Eu^{3+}$ 의 도핑량이 0.1 몰인 경우에 얻어졌다.
3. 착체중합법에 의하여 제조된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체는 일반적인 고상반응법에 의하여 제조한 시료에 비하여, 1200°C 이하에서는 착체중합법이 우수하나, 그 이상의 온도에서는 발광특성이 유사하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 과학기술처의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다. 저전압 발광 스펙트라 측정에 도움을 주신 전자통신연구원의 서경수 박사님과 고려대학교의 이용재씨께 감사드립니다.

## REFERENCES

1. United State Patent Application Laid Open No.4032471-1977.
2. H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa and S. Itoh, "Phosphors for Low-Voltage Electron Excitation," Proceedings of the 2nd International Display Workshops, Hamamatsu, Japan, 81-84 (1995).
3. H. Yamamoto, "CRT Phosphors-With a Scope to FED Phosphors, Display Phosphors," San Diego, U.S.A, 15-18 (1995).
4. R. P. Rao, "Growth and Characterization of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphor Films by Sol-Gel Proccss." *Solid State Comm.*, **99**(6), 439-443 (1996).
5. Japan Patent Application Laid Open No.11691-1996
6. 류호진, 박희동, "Mn 도핑한  $ZnGa_2O_4$  형광체의 제조 및 빛발광 특성," *요업학회지*, **33**(5), 531-535 (1996).
7. H. Forest and G. Ban, "Evidence for  $Eu^{3+}$  Emission from Two Symmetry Sites in  $Y_2O_3$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **116**(4), 474-478 (1969).
8. L. Ozawa, "Determination of Self-Concentration Quenching Mechanisms of Rare Earth Luminescence from Intensity Measurements on Powdered Phosphor Screens," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1), 106-109 (1979).
9. L. Ozawa, H. Forest, P. M. Jaffe and G. Ban, "The Effect of Exciting Wavelength on Optimum Activator Concentration," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(3), 482-486 (1971).