

용매 증발법에 의한 $Y\text{GdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 제조와 발광 특성

이동규[†] · 전상배 · 이진화

충북대학교 공과대학 공업화학과
(2007년 3월 7일 접수 ; 2007년 8월 27일 채택)

Synthesis and Luminescence Properties of $Y\text{GdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor by Solvent Evaporation Method

Dong-Kyu Lee[†] · Sang-Bae Jeon · Jin-Hwa Lee

*Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University
Cheongju 361-763, Korea*

(Received March 7, 2007 ; Accepted August 27, 2007)

Abstract : Eu^{3+} doped $Y\text{GdO}_3$ phosphors particles which have fine size and narrow size distribution with non aggregated uniform morphology were prepared by solvent evaporation method for the improvement of emission efficiency. Several parameters have been investigated in this study such as the influences of composition ratio of host materials, calcination temperature, amount of activator, surfactant, pH and flux on the photoluminescence intensity, particle size and dispersion. Eu^{3+} doped $Y\text{GdO}_3$ phosphor presented a strong narrow band emission peak at 612nm. The maximum emission intensity of $Y\text{GdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ occurred when Eu^{3+} concentration is 3wt% under vacuum ultra violet excitation. Prepared phosphors were found to have small round-shaped particles about 150nm in size. The addition of PVA as a surfactant inhibits the grain growth and the agglomeration of particles efficiently by reducing the oxygen bridge bonds. As the pH reduces, PL intensity increase due to reducing the formation of oxygen bridge bonds. The particles prepared from solvent evaporation method with 5wt% LiCl were found to have 120% PL intensity compare to particles prepared without LiCl flux.

Keywords : luminescence, phosphor, $Y\text{GdO}_3:\text{Eu}$, solvent evaporation method

1. 서 론

최근 정보화의 급속한 발전과 초고속 통신망의 구축은 많은 정보의 효율적인 교환을 가능하게 하였으며 이에 사용되는 정보교환 매체로

써 디스플레이는 가장 직접적이며 효율적인 정보전달의 수단이 되고 있다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 디스플레이인 CRT(cathode ray tube)는 넓은 시야각과 색순도, 휘도, 색 대비율 및 효율이 매우 우수함에도 불구하고 스크린의 크기가 커짐에 따라 부피와 무게가 급격히 증가하는 문제점을 갖고 있다. CRT의 단점을 해

[†]주저자 (e-mail : dklee@chungbuk.ac.kr)

결하기 위해 여러 형식의 평판 디스플레이(flat panel display)가 개발 되었고, 대표적으로 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel) 및 OLED(organic light emitting diodes) 등이 있으며, 디스플레이의 발달은 보다 향상된 분광특성을 갖는 형광체의 제조를 요구한다[1-3].

형광체의 제조공정은 외부 에너지를 모체, 활성제가 효과적으로 흡수하여 가시광선의 빛을 방출하도록 되어 결정이 화학적으로 균일하고 형태가 균일한 형광체를 만드는 방법을 선택하는 것이 중요하다. 산화물계 형광체의 제조에는 일반적으로 고상법이나 액상법 및 기상법이 많이 이용된다. 형광체의 특성은 제조 공정에 크게 영향을 받는데, 가장 널리 이용되고 있는 고상법은 공정이 간단하고 대량 생산은 용이하나, 입자간의 확산거리가 크므로 균일한 조성의 화합물을 만들기 위해서는 높은 반응온도와 고온에서의 장시간의 열처리 과정 및 분쇄과정이 필요하며, 이로 인해 형광체 입자의 크기 및 형태 조절이 어려우며, 입자 표면이 손상되거나 불순물이 침투하는 등의 단점을 갖는다[4,5]. 최근 기상법의 일종인 분무열분해법에 의해 형광체 입자를 제조하는 연구가 많이 진행되고 있는데, 분무열분해법은 전구체 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후 이를 건조, 분해, 소성 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 공정으로, 건조된 입자 내에 반응물이 나노 사이즈로 분산되어 하나의 액에서 하나의 입자가 제조되므로 구형의 형태와 작은 입자크기 및 좁은 입도 분포를 가지며 다른 공정과는 달리 입자들 간의 응집이 일어나지 않는 장점을 가지고 있으나, 속이 빈 형태와 높은 다공성의 단점으로 휘도와 열에 의한 안정성에 문제점을 보이고 있다[6-8].

본 연구에서는 상대적으로 낮은 온도에서 원료 물질들을 처리할 수 있고 미립자화 할 수 있는 용매증발법을 이용하여 형광체를 제조하였다. 반응이 액상에서 진행되기 때문에 균일한 조성의 형광체를 얻을 수 있으며 모체의 비, 활성제의 농도, 소성온도, pH 및 계면활성제 첨가 등의 변화로 입자의 결정성, 형태, 크기 및 생성물의 입도를 조절하였다. 또한 기존의 고상법 등에서 입자의 결정성장과 휘도 향상을 위해

사용되는 용제를 용매 증발법에 도입하여 형광체 입자의 결정성장 및 발광특성을 향상시키고자 하였다. 형광체 입자의 결정성장 및 발광특성의 향상을 위해 사용되는 용제는 원료의 소성 시 용해되어 그 표면장력에 의하여 입자간 접촉을 도와 합성온도와 열처리 시간을 낮추는 역할을 할 뿐만 아니라, 입자끼리의 접촉기회를 증가시켜 결정성장을 도우며, 활성제가 모체내부에 분산 및 활성화가 잘 될 일어나도록 한다. 고상법에서는 용제로 용점이 낮은 보른계 및 알칼리 금속류의 할라이드계나 카보네이트계 물질들이 널리 이용된다[9,10]. 용매 증발법에서 용제는 전구체 용액에 첨가됨으로 용매인 물에 용해성이 우수해야 하며 용제 선택에 있어 중요한 선택 인자가 된다. 형광체의 발광특성은 용제의 종류 및 첨가량, 소성온도 및 시간에 따라서 많은 영향을 받으므로 서로 다른 용제를 도입하여 형광체를 제조한 후, 그 발광특성을 비교해 보았다.

2. 실험

YGdO₃:Eu³⁺ 적색형광체를 얻기 위해 출발물질로 고순도의 Yttrium(III) chloride hexahydrate(99.9%, Sigma-Aldrich CO.), Gadolinium(III) chloride hexahydrate(99.9%, Sigma-Aldrich CO.), Europium(III) oxide(99.9%, Sigma-Aldrich CO.), Polyvinyl alcohol(99%, Sigma-Aldrich CO.), Lithium chloride(99%, Sigma-Aldrich CO.), Boric acid(99%, Sigma-Aldrich CO.) 및 Sodium carbonate(99%, Sigma-Aldrich CO.)를 사용하여 합성하였다. Fig. 1은 용매증발법에 의한 YGdO₃:Eu³⁺ 적색형광체 제조에 대한 개략적인 공정도를 나타낸 것이다. 증류수에 모체(Y/Gd)의 비를 변화시켜 용해시킨 용액에 질산에 용해된 활성제(Eu³⁺)를 혼합하여 실온에서 투명하게 될 때까지 교반시켰다. 혼합용액에 계면활성제(PVA)를 첨가하고 60°C에서 2시간 교반하였고, 그 후 80°C에서 24시간 동안 건조시켜 흑색의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 분쇄하여 공기 중의 1100°C에서 5시간 동안 열처리 하여 형광체를 얻었다.

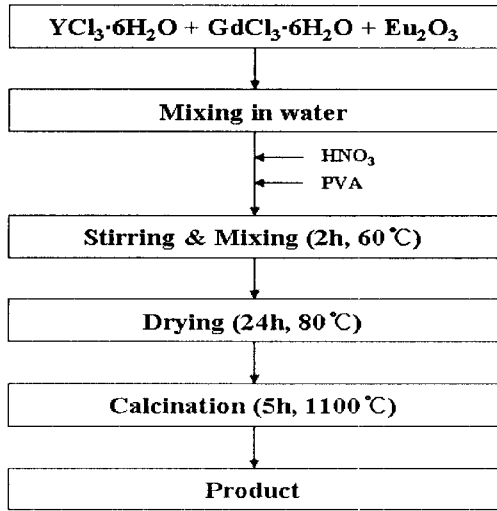


Fig. 1. Preparation procedure of YGdO₃:Eu³⁺ phosphor.

용매 증발법으로 합성된 형광체의 특성은 다음과 같이 조사하였다. 형광체의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, Model RTP300RC, Rigaku CO.)를 이용하여 분석하였으며 그 결과는 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)를 참조하여 확인하였다. 분석 조건은 Cu-Kα radiation을 사용하여 5-80°의 회절각(2θ) 범위에서 행하였으며 스캔속도는 5°/min로 하여 회절스펙트럼을 얻었다. 형광체의 입자크기 및 형태를 주사전자현미경(FE-SEM, Model S-2500C, Hitachi CO.)으로 관찰하였고 발광특성은 D₂ 램프를 내장한 진공 자외선 형광 분광 광도계 (VUV photoluminescence spectrometer)를 사용하여 147nm 여기 하에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모체의 비에 따른 YGd₂O₃:Eu³⁺ 형광체의 발광특성

Fig. 2는 YGdO₃:Eu³⁺ 적색형광체의 모체의 비에 따른 발광특성의 의존성을 나타낸 것이다. 발광 특성 결과에서 Gd의 양이 증가함에 따라 발광강도가 증가하며, 0.6몰 첨가하였을 때 최대치를 나타냈고, 0.6몰 이상 첨가 시 발광강도가 감소하는데 이는 Y₂O₃와 Gd₂O₃가 같은 정사

면체 구조를 하고 있으나 약간의 이온반경의 차이로 인해 결합이 생기고 이는 발광강도 감소에 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다[11].

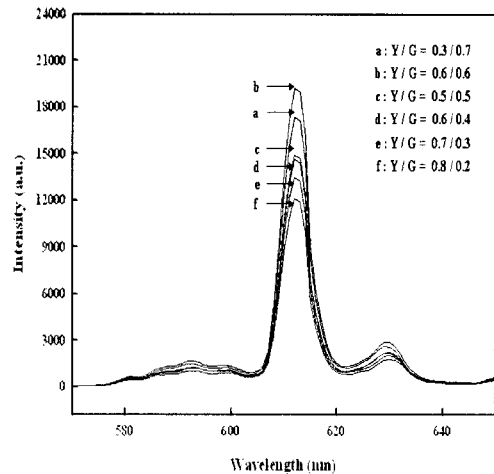


Fig. 2. PL intensities of YGdO₃:Eu³⁺ phosphors prepared with different host materials mole ratio.

3.2. 활성제의 도핑농도에 따른 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체의 발광특성

Fig. 3은 용매 증발법으로 1100°C에서 5시간 동안 열처리하여 제조한 YGdO₃:Eu³⁺ 적색형광체의 ⁵D₀-⁷F₂ 천이에너지 영역의 전자선 여기 발광 특성에 활성제의 도핑농도 의존성을 나타낸 것이다. 발광특성 결과에서, 활성제의 도핑농도가 증가함에 따라 발광강도가 증가하며, 모체의 3wt% 도핑 시 최적의 발광강도를 보였다. 그 후 도핑농도가 증가함에 따라 발광강도는 감소하는 경향을 나타냈다. 활성제의 최적의 도핑농도보다 더 높은 농도에서 적색 발광강도가 감소한 이유는 농도 소광의 결과에 기인한다 [12,13]. 즉 활성제의 도핑 농도가 많아지면, 활성제간 응집하거나 이온대를 형성함에 따른 비 발광 중심의 형성 및 킬러로의 변환이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

3.3. 열처리 온도 변화에 따른 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체의 결정성 및 발광특성

열처리 온도 변화에 따른 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체의 X선 회절 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 제조된 YGd₂O₃:Eu³⁺ 적색형광체는 소성온도에 관계없이 (222), (400), (440) 그리고 (622)의 피

크들로 구성되어 있었고, 900°C에서 결정성이 나타나기 시작하여 1100°C까지 소성온도가 증가함에 따라 결정성 역시 증가하였다. 이는 1300°C 이상의 고온에서 소성한 고상법보다 낮은 온도에서 결정성이 우수하고 단일상이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 1100°C 이상의 열처리 온도인 1200 및 1300°C에서는 결정성 붕괴현상에 의해 결정성이 감소함을 확인하였다.

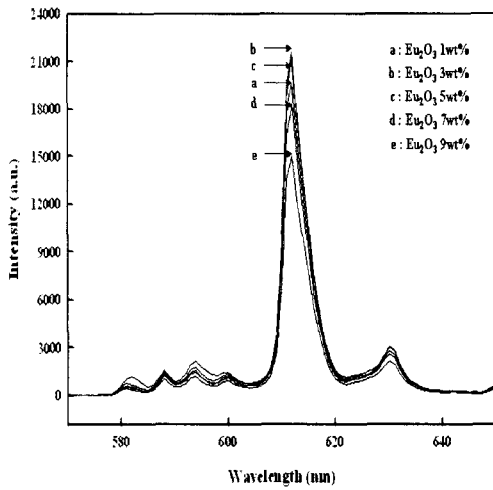


Fig. 3. PL intensities of YGdO₃:Eu³⁺ phosphors prepared different activator concentration.

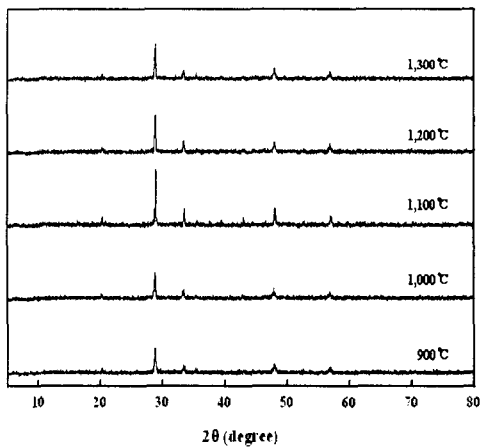


Fig. 4. XRD patterns of YGdO₃:Eu³⁺ phosphors prepared with different calcination temperature.

Fig. 5는 열처리 온도를 변화시켜 제조한 YGdO₃:Eu³⁺ 적색형광체의 발광특성의 의존성을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 600°C 이하의 형광체는 거의 발광을 하지 않았고, 900°C 이상에서 제조된 형광체는 열처리 온도가 증가할수록 발광강도가 증가하는 경향을 나타내었고, 1100°C에서 최적의 발광강도를 보였다. 그 후 열처리 온도가 증가할수록 발광강도는 감소하였고, 이는 입자의 반응성이 증가하여, 입자간 성장이 일어나 발광강도가 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

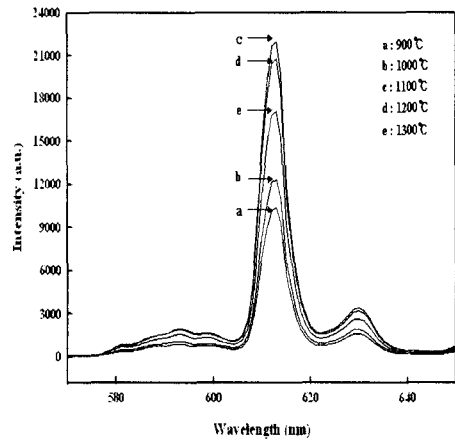


Fig. 5. PL intensities of YGdO₃:Eu³⁺ phosphors prepared with different calcination temperature.

3.4. 계면활성제 첨가에 따른 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체의 입자특성

입자간의 응집작용과 높은 온도에서의 열처리된 입자의 크기를 증가시키는 원인이다. 입자간의 높은 응집작용을 일으키는 원인으로서는 화학적으로 산소다리결합이 형성된 결과로 OH기 사이 수소결합들 때문이다. 응집작용을 억제하기 위해 계면활성제를 첨가하여 YGdO₃:Eu³⁺ 적색형광체를 제조하였다.

Fig. 6은 계면활성제의 유무에 따른 1100°C에서 열처리한 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체 입자의 SEM 결과이다. 계면활성제가 첨가된 형광체의 입자가 첨가되지 않은 것보다 입자간 응집이 적고, 입자의 크기가 작은 것을 확인할 수 있다. 계면활성제는 입자의 성장과 응집을 억제하는데 효과적이고, 1100°C에서 열처리한 계면활성제가 첨가된 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체의 입자는 나노크기

로 존재하였다.

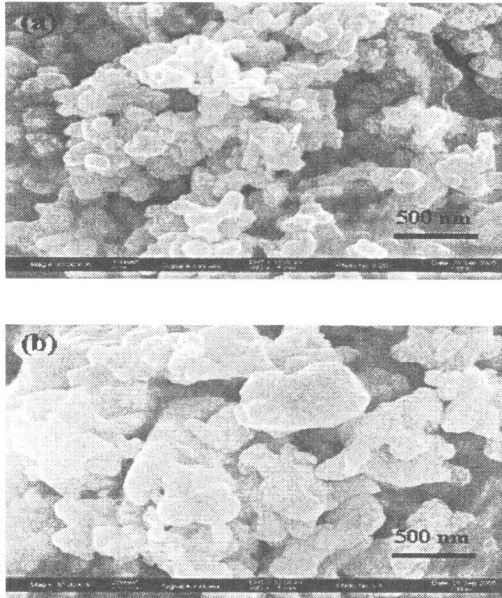


Fig. 6. SEM images of $\text{YGdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared with surfactant and without surfactant.

3.5. pH 변화에 따른 $\text{YGdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 입자 및 발광특성

Fig. 7과 8은 pH의 변화에 따른 1100°C 에서 열처리한 $\text{YGdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체 입자의 SEM 과 발광특성 결과이다. Fig. 7의 pH 1, pH 3 그리고 pH 5에서 형광체 입자의 크기는 각각 100, 300 그리고 500nm의 크기로 관찰된 결과, 높은 pH에서 입자들의 크기가 더 커짐을 확인할 수 있다. 낮은 pH상태에서 입자는 높은 온도에서 열처리 하는 동안에 구부러지고, 회전하고, 변형 가능한 선형 결합의 형태로 성장하는 경향이 있고, 대조적으로 높은 pH상태에서 입자는 고분자 결합과 같은 그물망의 형태로 성장한다 [14].

또한 화학적 결합을 촉진시키는 OH^- 기는 높은 pH에서 더욱더 우세한 경향이 있고, 높은 pH에서 산소다리결합의 형성이 이루어져 입자간 응집이 일어난다. 실험결과 pH 3 이상에서, 계면활성제의 효과는 감소하였고 입자의 크기는 낮은 pH에 비해 상당히 커지는 것을 관찰할 수 있었다. 그 결과 낮은 pH에서 입자의 성장이나 응집의 형상이 적고, 높은 pH에서 입자의 성장이 일어나고 이는 $\text{YGdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체의 발광특성에 영향을 미치게 된다. pH가 1에서 7까지 증가할수록 Fig. 8에서 발광강도가 감소하는

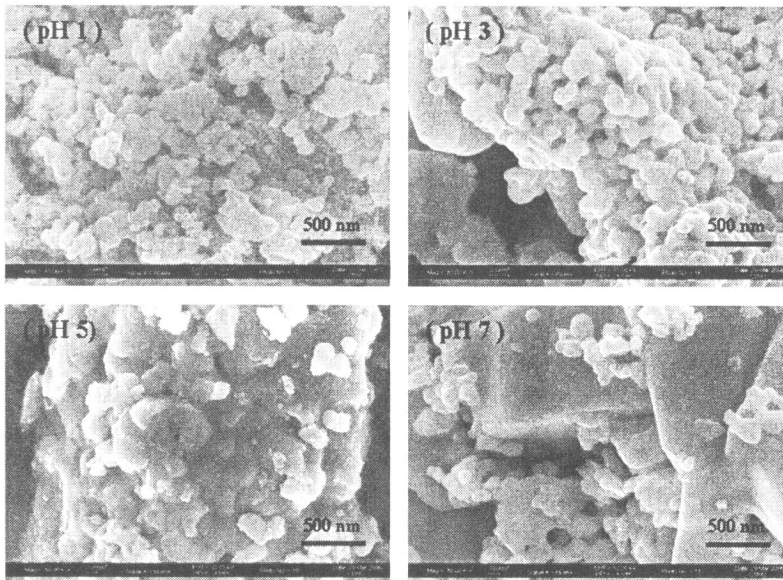


Fig. 7. SEM images of $\text{YGdO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors with prepared with different pH.

것을 확인할 수 있다.

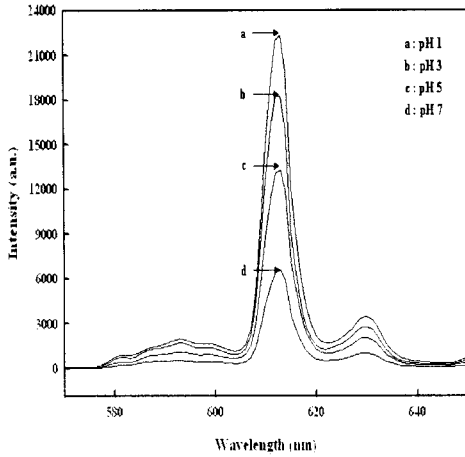


Fig. 8. PL intensities of $YGdO_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared with different pH.

3.6. 플럭스 변화에 따른 $YGdO_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광특성

Fig. 9는 플럭스의 종류에 따른 $YGdO_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광특성을 나타낸 것이다. 형광체 입자들은 모두 1100°C에서 열처리하여 용매증발법으로 제조하였다. 발광 스펙트럼은 147nm 파장의 진공 자외선을 여기 에너지원으로 사용하여 측정하였으며 입자들은 용제의 종류에 관계없이 612nm에서 최고의 발광강도를 나타내었다. 형광체의 발광강도는 플럭스의 첨가에 영향을 받았으며, LiCl를 첨가하였을 때 플럭스의 효과가 가장 컸다. H_3BO_3 플럭스를 첨가한 용액으로부터 제조된 형광체의 경우에는 불순물인 Y_3BO_6 로 인해 입자간의 응집이 일어나 발광특성을 저하 시켰고, Na_2CO_3 플럭스를 포함하는 용액으로부터 제조된 입자의 경우, 플럭스로서의 역할을 수행하지 못하고 불순물로 작용한 것으로 사료된다[15].

Fig. 10은 서로 다른 열처리 조건하에서의 플럭스의 첨가에 따른 $YGdO_3:Eu^{3+}$ 형광체의 발광특성을 나타낸 것이다. 5wt%의 LiCl 플럭스를 첨가한 전구체로부터 800°C에서 1200°C까지 변화시켜 제조하였고, 1100°C에서 열처리 과정을 거친 형광체가 가장 높은 발광강도를 나타내었는데 이는 플럭스를 첨가하지 않은 형광체의 120%에 해당하는 것이다. 이 온도는 기존의 고상법에서의 열처리 온도보다 200~300°C 정도 낮다. 이처럼 용매증발법이 고상법에 비해 낮은

열처리 온도에서 최적의 발광특성을 얻을 수 있는 이유는 전구체 입자들이 서브마이크론크기로 미세하고 Y, Gd 및 Eu 성분이 입자내부에서 나노미터 수준으로 잘 분산되어 있기 때문이다[16].

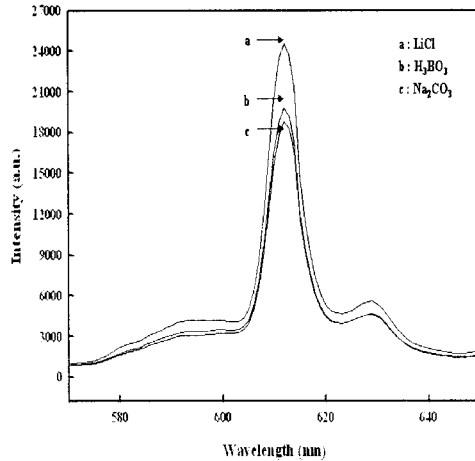


Fig. 9. PL intensities of $YGdO_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared with different flux.

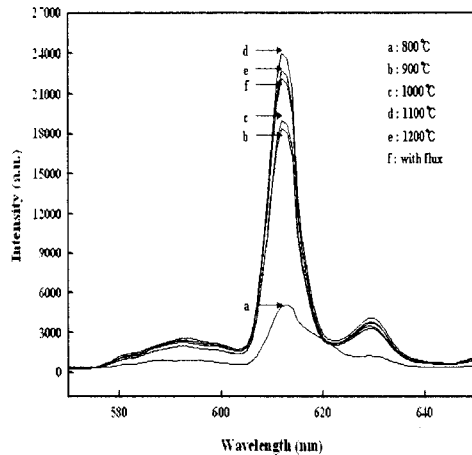


Fig. 10. PL intensities of $YGdO_3:Eu^{3+}$ phosphors prepared with different calcination temperature at LiCl.

4. 결론

본 연구에서는 형광체의 발광특성과 입자의 형태를 향상시키기 위해 용매증발법을 사용하

여 YGdO₃:Eu³⁺ 형광체를 제조하였고, 고상법에서 형광체의 결정 성장과 휘도 향상을 위해 사용되는 용제를 도입하여 형광체의 발광특성 및 입자의 형태에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

1. 형광체의 모체를 구성하는 Y와 Gd의 몰 비가 0.4/0.6일 때 제조된 형광체는 높은 결정성과 우수한 발광특성을 나타내었다.
2. 활성제인 Eu³⁺의 도핑농도가 3wt%일 때 가장 발광특성이 우수하였으며, 그 이상이 도핑되면 농도소광현상으로 발광세기는 감소하였다.
3. 소성온도가 1100°C까지 증가함에 따라 결정성 및 발광세기가 증가함을 보였고, 이는 고상법에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 형광체의 제조가 가능함을 확인하였다.
4. pH 1에서 가장 균일한 입자의 형태와 우수한 발광특성을 나타내었으며, pH가 산성에서 중성으로 변화될 때 발광세기는 감소하였다.
5. 계면활성제는 입자의 응집작용을 억제하는데 효과적이었고, LiCl 플릭스를 첨가할 때 형광체의 발광특성은 향상되었고, Na₂CO₃, H₃BO₃ 플릭스는 불순물로 작용하여 발광특성을 감소시켰다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Song, B. Chen, B. Sun, J. Zhang, and S. Lu, Ultraviolet light-induced spectral change in cubic nanocrystalline Y₂O₃:Eu³⁺, *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 368 (2003).
2. L. Zhou and B. Yan, In situ synthesis and optical properties of strong red emitting nanomaterial: Y_xGd_{2-x}:Eu³⁺ by composing different hybrid polymeric precursors, *Ceram. Int.*, **32**, 207 (2006).
3. G. Xia, S. Zhou, J. Zhang, S. Wang, and J. Xu, Solution combustion, structure and luminescence of Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺ phosphors, *J. Alloy. Compd.*, **421**, 294 (2006).
4. Z. Yu, X. Huang, W. Zhuang, X. Cui, and H. Li, Crystal structure transformation and luminescent behavior of the red phosphor for plasma display panels, *J. Alloy. Compd.*, **390**, 220 (2005).
5. H. Song and J. W. Wang, Dependence of photoluminescent properties of cubic Y₂O₃:Tb³⁺ nanocrystals on particle size and temperature, *J. Lumines.*, **118**, 220 (2006).
6. G. Bertrand-Chadeyron, M. El-Ghozzi, D. Boyer, R. Mahiou, and J. C. Coussins, Orthoborates processed by soft routes correlation luminescence structure, *J. Alloy. Compd.*, **317**, 183 (2001).
7. H. Yamamoto and S. Okamoto, Efficiency enhancement by aluminum addition to some oxide phosphors for PDP, *Display*, **21**, 93 (2000).
8. Y. Zhang and Y. Li, Red photoluminescence and crystal structure of Sr₃Y₂(BO₃)₄, *J. Alloy. and Compd.*, **384**, 88 (2004).
9. M. G. Ko, J. C. Park, D. K. Kim, and S. H. Byeon, Low voltage cathodoluminescence property of Li doped Gd_{2-x}Y_xO₃:Eu³⁺, *J. Lumines.*, **104**, 215 (2003).
10. E. J. Kim, Y. C. Kang, H. D. Park, and S. K. Ryu, UV and VUV characteristics of (Y,Gd)₂O₃:Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursors, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 515(2003).
11. J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin, and Z. Zheng, Luminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ synthesized by sol-gel processing, *J. Mater. Process. Technol.*, **121**, 265(2002).
12. S. Sakuma, H. Kominami, Y. Neo, Y. Nakanishi, and H. Mimura, Effect of La and Zn addition on Y₂O₃:Eu phosphors, *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 458 (2005).
13. K. A. Hyeon, S. H. Byeon, J. C. Park and

- D. K. Kim, Highly enhanced photoluminescence of SrTiO₃:Pr by substitution of (Li 0.5, La 0.5) pair for Pr, *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 99 (2000).
14. C. He, Y. Guan, L. Yao, W. Cai, X. Li and Z. Yao, Synthesis and photoluminescence of nano-Y₂O₃:Eu³⁺ phosphors, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 973 (2003).
15. H. Y. Koo, D. S. Jung, S. H. Ju, S. K. Hong and Y. C. Kang, Effect of preparation temperature on the characteristics of Eu-doped borate phosphor particles in the spray pyrolysis, *Mater. Lett.*, **60**, 3091 (2006).
16. J. G. Mahakhode, S. J. Dhoble, C. P. Joshi and S. V. Moharil, Combustion synthesis of phosphors for plasma display panels, *J. Alloy. Compd.*, **438**, 293 (2007).