

## 물과 알코올의 혼합용액에서 금속 염의 수열합성에 의한 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색발광형광체

신수철, 조태환  
단국대학교 공업화학과

### $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Red Phosphors by Hydrothermal Synthesis of Metal Salts in water-Alcohol Solution

Su Cheol Shin, Tae Hwan Cho  
Department of Industrial Chemistry, Dankook University.

#### 서론

Eu가 도핑된  $Y_2O_3$ 는 탁월한 형광특성, 색순도, 안정성에서 가장 특성이 좋은 적색 산화물 형광체로서 여전히 고려되고 있다[1]. 최근에는 차세대 평판 디스플레이어로서 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 [2,3].

일반적으로 세라믹 분말의 수열합성 시 금속염 등을 녹인 수용액 상태를 출발용액으로 이용할 때 발생하는 음이온에 의한 생성물의 오염으로 인해서 형광체의 특성 저하에 기인하는 영향인자로 판단된다. 또한 수열합성법은 기존의 액상 법에 의한 합성반응의 반응인자 중 반응온도와 반응압력 인자의 확장을 가져옴으로써 좀 더 넓은 범위에서 물질 합성을 시도 할 수 있다[4]. 기존 고상법의 한계를 극복하기 위하여 액상법이 분말의 합성방법의 하나로 제시되었으며, 이러한 액상 법에는 졸-겔법, 공침법, 수열법 등이 알려져 있다. 실제 공업적으로 제조되는 경우에는 각각 알콕사이드와 금속염으로부터 미립의 침전을 얻고 이를 하소 및 분쇄를 통하여 분말을 제조하고 있다. 졸-겔법에 의하여 얻어진 분말은 고순도이며 조성도 균일하고 입자크기도 매우 작지만 ( $\sim 0.05\mu m$ ) 입자가 응집 상으로 나오며, 원료로 사용되는 알콕사이드가 고가라는 단점이 있다. 공침법은 현재 전자 세라믹스용 분말을 제조하는데 있어서 가장 많이 사용되는 방법 중의 하나이며, 분말의 화학적 조성, 크기 등을 제어하기에 어느 정도 효과적이라고 알려져 있으나  $0.5\mu m$ 이하의 분말의 제조는 어려운 실정이다. 또한 얻어진 전구체 분말을 하소 및 분쇄를 통하여 분말을 제조하고 있어 필연적으로 불순물의 혼입이라는 문제점을 동반하고 있다고 할 수 있다. 이에 반하여 수열 합성법은 결정성, 무수 세라믹스 분말을 한번의 공정으로 제조할 수 있는 액상법이라는 장점을 가진다. 또한 반응 시키는 원료 물질의 선택과 반응조건이 매우 넓어서 값싼 원료물질을 사용할 수 있을 뿐만 아니라 분말의 물리적, 화학적 특성의 제어가 용이하여 분말 크기의 미세화( $\sim 0.1\mu m$ )등의 특성을 만족시키는 이상적인 기능성 세라믹스 분말을 제조 할 수 있는 방법이라는 점이다. 이러한 원리를 응용하여 적색형광체의 제조에 응용하여  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 를 제조하였다.

#### 실험

출발물질을 질산 이트륨 6수화물( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  Allergic 99.9%)과 질산유로퓸( $Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  Aldrich 99.9%)을 정량하여 이소프로필알코올(2-PrOH)과 증류수(distilled water)의 부피비(Volume rate)가 5:1인 혼합용액과 출발물질을 테프론 용기에 넣고 마그네틱 바를 사용하여 1시간 이상 교반하였다. 이온화된 금속염이 존재하는 혼합용액을 수열합성반응에 이용되는 고압반응기(Autoclave)에 넣고  $200^\circ C$ 에서 5hr동안 반응시켰다. 출발물질과 도핑농도는 각각  $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ 의 화학식에 의거 Eu의 mole%를 1mole%에서 15mole%까지 변화시켰다. 반응 종료 후 증류수를 이용하여 세 차례 세척하고 원심분리기를 이용하여 분리

하고 85°C에서 1day이상 건조 시킨 후에 500°C에서 1400°C사이에서 4시간 동안 열처리를 하였다. XRD(X-ray Diffractometer)분석을 통하여  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  상을 확인하였고, VUV(Vacuum UV Spectrum)분석하여 형광체의 특성을 조사하였다. 또한 혼합용액 하에서 수열합성 되어진 형광체 입자의 영향을 알아보기 위해 FT-IR분석을 하였다.

## 결론

기존의 대부분의 연구는 금속염을 출발원료로 사용할 때 물을 용매로 사용하기 때문에 혼합용매와 입자간의 상호작용에 대해서는 고려할 필요가 없었다. 그러나 혼합용매로 경우 물 이외의 다른 용액이 용매로 사용되기 때문에 혼합용매 중의 한 성분인 알코올에 대한 상호 작용을 고려해야 한다[5].

일반적으로 산화물의 입자의 표면전위(Potential deterring ions : PZC(point of zero charge) 이하에서는  $H_3O^+$  이상에서는  $OH^-$ )의 농도에 의해 좌우되며, 용액 내에서 이러한 이온들의 농도는 주로 용액의 pH에 의해 결정되어 왔다. 혼합용매를 사용할 경우 pH를 변화시키지 않아도 입자의 표면전위 결정이온의 농도가 변할 수 있음을 의미하며 이것은 혼합용매를 사용함으로써 가능하다. Fig.1.은 조성비를 5:1하에서 얻어진 입자를 건조시킨 후 FT-IR 분석한 결과이다.

fig.1.의 a는 1300°C에서 열처리 후 FT-IR분석결과이고, Fig.1.의 b와 c에서 200°C에서 5시간 동안 수열합성을 통해 반응시킨 결과  $1345.19\text{ cm}^{-1}$ ,  $3501.00\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching에 기인된 흡수 band가 나타났고 fig.1.의 a와 200°C, 24시간 반응시킨 결과인 fig.1.의 b에서  $2900\text{ cm}^{-1}$ 과  $3000\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 알코올에 있는 C-H stretching에 의한 band가 나타났으며 fig.1.의 a와 b에서 약  $1050\text{ cm}^{-1}$ 에서  $1020\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 C-O stretching, 즉  $-O-C_nH_{2n+1}$ 에 기인된 작은 흡수 band가 나타났다. 반응시간이 길어짐에 따라 O-H stretching, C-H stretching, C-O stretching이 강하게 나타남을 알 수 있고, fig-1의 a, b, c의  $610\text{ cm}^{-1}$  이하에서  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 상이라 추정되는 흡수밴드가 강하게 나타나며 수열합성과 열처리 이전에  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 상이 생성됨을 예측할 수 있다. 또한 출발용액이  $Y(NO)_3$ , 1-PrOH 및 물로 이루어져 있음을 고려 할 때, 이 peak들은 2-PrOH 속의 탄소와  $Y(OH)_3$  또는  $YO(OH)_2$ 의 산소와의 결합에 의한 것임을 알 수 있다. 이러한 결과는 침전입자의 표면이 알코올 내의 탄소와 화학적 결합에 의해 입자의 표면이 개질될 수 있음을 보여 준다. 이와 같은 입자의 표면전위의 감소는 입자간 상호 작용력의 변화를 초래하기 때문에 입자의 형상이나 크기 등의 변화를 일으킬 수 있다. 이상의 결과를 요약해 보면, 알코올과 물의 혼합용매를 이용하여 금속염으로부터 분말을 제조 시 입자의 표면에 알코올의 흡착에 의해 입자의 제타전위가 감소하며 분말을 제조 시 알코올의 입자와의 상호작용에 의해 입자표면에 흡착되었음을 예상할 수 있으며, 아울러 입자간의 에너지 장벽의 높이도 감소하는 것으로 판단되며 이러한 에너지 장벽의 감소는 혼합용매에서 얻어진 분말의 입자크기를 상대적으로 증가시킬 수 있고 분말제조 시 입자간의 응집을 방지할 수 있다. 이러한 이유로 물과 알코올의 혼합용액에서 출발물질을 금속염을 이용하여 형광체를 제작하였으며 밀링(milling)으로 인한 형광체 특성의 저하를 방지할 수 있었다.

fig.2에서 activator의 양에 따른 VUV의 발광휘도 변화를 나타내었으며, 유로퓸의 농도 x가 0.06, 3mole%일대 휘도가 가장 높은 것을 확인 할 수 있었다. fig.3.은 3%의 유로퓸이 도핑된 이트리아(yttria)를 열처리 온도 조건을 변화시켜 온도가 증가함에 따른 발광휘도의 변화를 VUV 스펙트럼분석을 통해 확인 할 수 있었고 열처리 온도의 증가에 따라 휘도가 증가 하는 것을 알 수 있었다. 또한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 상용형광체(Nichia, 일본)와 1400°C에서 4시간동안 열처리한 샘플의 VUV 스펙트럼측정 비교결과, 상용보다 더 나은 휘도를 나타내었다. 측정결과 147nm UV에 의해서 여기된 발광 스펙트럼은 적색 스펙트럼 부근에서 나타나고 스펙트럼은  $Eu^{3+}$ 이온의  $^5D_0$ 수준에서  $^7F_J(J=0,1,2,3,4,5,6)$ 수준의  $4f^6$ 배열의 천이에 의한 것이고[6], 최대 강도를 나타내는 부근은 611nm로  $Eu^{3+}$ 이온의  $^5D_0$ 수준과  $^7F_2$ 수준사이

에서 민감한 천이로 나타냄을 확인 하였다. Fig.4.는 200℃에서 5시간동안 수열합성 하여 건조시킨 분말과 1200℃에서 4시간동안 열처리 과정을 거친 분말의 XRD 분석결과이다. 앞에서 언급되었던  $Y(OH)_3$  또는  $YO(OH)_2$ 가 열처리 과정을 통해 순수한 결정상인  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 를 얻을 수 있었다.

본 연구를 통해 물과 알코올의 혼합용액 하에서 수열합성을 통해 입자의 분산이 탁월할 분 말상의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 적색 형광체를 제조하였으며 상용보다 더 나은 휘도를 가질 수 있었고, 기존 고상 법에 의해 제조된 형광체의 제조과정 중 형광체의 특성을 저하시키는 밀링 작업을 본 연구를 통해 배제 할 수 있었다.

### 참고문헌

1. J.-H. Gwak, S.H. Park, J.E. Jang, S.J. Lee, J.E. Jung, J.M. Kim, Y.W. Jin, N.S. Lee, W.K. Yi, V.A. Vorobyov, J. Vac. Sci. Technol. B 18 (2000) 1101.
2. S.L. Jones, D. Kumar, R.K. Singh, P.H. Holloway, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 404.
3. H. Yamamoto, "CRT Phosphors-With a Scope to FED Phosphors, Display Phosphors," San Diego, U.S.A, 15-18 (1995).
4. H.K. Park, Y.S. Han, J.Y. Choi, D.K. Kim, and C.H. Kim, "액상법에 의한 단분산 구형 세라믹스 분말형성," 요업기술(Bulletin of Korean Ceramic Society), 11[1] 45-55 (1996).
5. 박홍규, 김도경, 김조희, "금속염으로부터 입자의 형성, 크기 및 크기분포에 대한 알코올의 영향에 관한 연구" 1995.10 (선문대) 추계요업학회.
6. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Material, Springer, Berlin, (1994) p44.

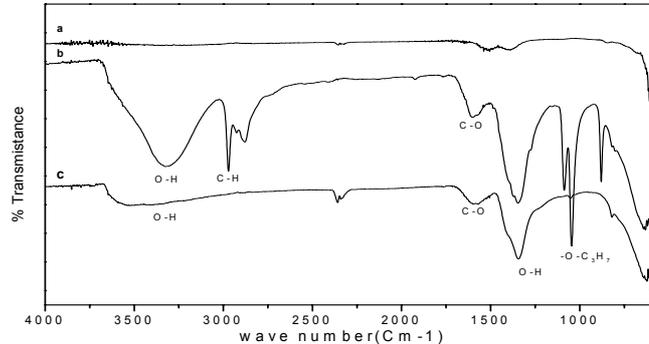


Fig.1. FT-IR of Hydrothermal synthesis for  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  and Heat Treatment 1300℃ 4hr. (a:Heat Treatment at 1300℃ for 4hr, b:Hydrothermal synthesis at 200℃ for 24hr, c:Hydrothermal synthesis at 200℃ for 5hr)

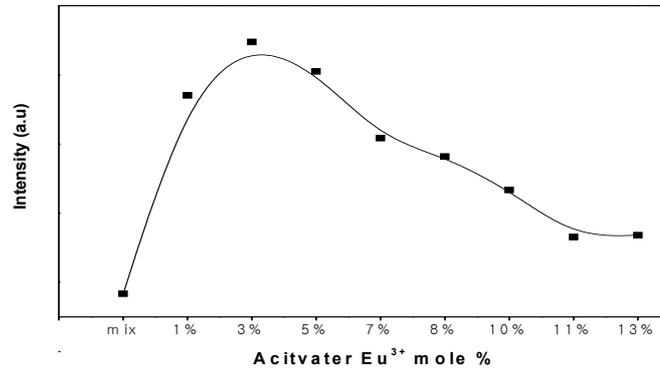


Fig.2. VUV Intensity of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphors as a function of Europrium mole%.

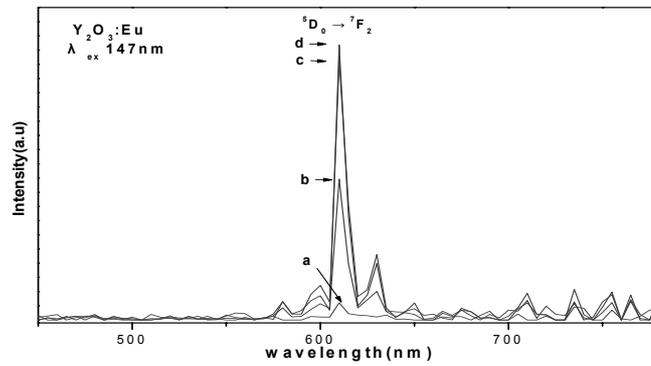


Fig.3. VUV Emission spectra of Heat treatment. (a:700 for 4hr b:1100°C for 4hr, c:1300°C for 4hr, d:1400°C for 4hr)

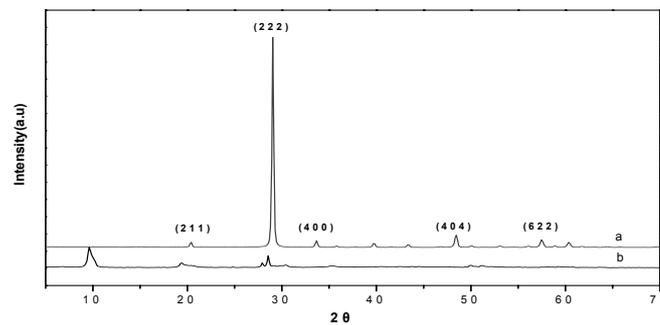


Fig.4. XRD Spectra of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  particle annealed at 1200°C for 4hr(a) and before Heat treatment (b).