

## 마이크로웨이브 합성법으로 제조한 $Y_2O_3:Eu$ 적색 형광체의 발광 특성

Meriel Chua Maniquiz · 강태원 · 안진환 · 정경열\*  
공주대학교 화학공학부

### Luminescent Properties of $Y_2O_3:Eu$ Red Phosphor Particles Prepared by Microwave Synthesis

Meriel Chua Maniquiz, Tae Won Kang, Jin Han Ahn and Kyeong Youl Jung\*  
Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Buda-e-dong,  
Cheonan, Chungnam 330-717, Republic of Korea

(Received March 27, 2009; Revised April 24, 2009; Accepted May 4, 2009)

**Abstract**  $Y_2O_3:Eu$  red phosphor was prepared by microwave synthesis. The crystal phase, particle morphology, and luminescent properties were characterized by XRD, SEM, and spectrofluorometer, respectively. The prepared  $Y_2O_3:Eu$  particles had good crystallinity and strong red emission under ultraviolet excitation. The crystallite size increased with calcination temperature and saturated at 1200°C. The primary particle size initially formed was varied from 30 to 450 nm with microwave-irradiation (MI) time. It was found that the emission intensity of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor strongly depends on the MI time. In terms of the emission intensity, it was recommended that the MI time should be less than 15 min. The emission intensity of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor prepared by microwave synthesis strongly depended on the crystallite size of which an optimal size range was 50-60 nm.

**Keywords** : Phosphor, Microwave, Luminescence,  $Y_2O_3$

#### 1. 서 론

형광체는 표시소자 및 광원소자의 핵심소재이다. 응용처에 따라 차이는 있지만 화학적 안정성, 미세한 크기, 좋은 색 안정성 및 높은 발광 휘도를 요구한다.  $Y_2O_3:Eu$ 는 화학적으로 안정하고 높은 발광 휘도를 가지기 때문에 CRTs(cathod-ray tubes), FEDs(field emission displays), ELDs(electroluminescence displays), PDP(plasma display panels) 및 램프용 적색 형광체로 이용되고 있다[1-5]. 형광체는 모체와 인위적으로 넣어준 도핑 물질, 즉 활성제로 이루어져 있다. 모체가 외부에서 높은 에너지의 빛을 받아서 활성제로 에너지 전달이 일어나거나 활성제가 직접 빛 에너지를 흡수하여 여기 상태의 광자를 형성시키고 여기된 광자는 다시 기저 상태로 돌아가는데 이때 가시광의 빛을 낸다. 따라서 높은 휘도는 모체가 많은 광자를 흡

수하여 활성제로의 에너지 전달이 일어남과 동시에 여기 상태의 광자가 발광 과정을 거쳐 기저상태로 되 돌아가는 비율이 커야 한다.

형광체의 휘도에 영향을 주는 인자는 여러 가지가 있지만, 결정구조, 결정성, 입자의 크기, 활성제의 농도에 의해 좌우된다[6-10]. 형광체의 제조 공정 중에서 후 열처리 온도는 입자의 크기와 결정구조에 영향을 주는 중요한 인자이다. 일반적으로 높은 열처리 온도는 높은 결정성을 유도하여 휘도 증대를 가져오지만 입자의 응집이 증대하여 좋지 못한 경우가 발생한다. 디스플레이 및 광학 제품과 연관된 기술이 발전함에 따라 형광체는 점차 미세하면서 고휘도 특성을 요구한다. 이를 위한 다양한 합성법이 연구되고 있다. 고상법이 현재 상용화된 공정이다. 고상합성의 경우 입도 크기 및 형상 조절이 어려움이 있고, 반복적인 밀링과 소성 및 분급이 과정이 필요하다. 그

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-850-0576; E-mail : kyjung@kongju.ac.kr]

리하여 비교적 공정이 간단하고 형상 및 휘도 개선이 용이한 액상합성법 및 기상합성법을 이용하여 나노 크기 형광체나 형상이 조절된 형광체 분말을 제조하는 연구가 많이 진행되고 있다[11-15].

마이크로웨이브는 1986년 다양한 화학반응에서 가열 수단으로 이용되었다[16]. 최근 나노상 입자나 나노 크기의 입자 제조에 마이크로웨이브 가열을 활용하는 연구가 보고되었다[17-19]. 마이크로웨이브는 물질의 종류와 온도에 따라 투과, 흡수, 또는 반사가 일어난다. 마이크로웨이브 가열은 유전체의 이온전도나 쌍극자 회전에 의하여 열로 전환되는 것으로 알려져 있다. 전기적 열원을 이용하는 전통적인 용액 가열은 전도, 대류에 의해 이루어지기 때문에 국부적인 온도 구배를 피하기 어렵다. 이에 반해 마이크로웨이브 가열은 매질 전체에서 균일한 가열이 가능하고 원하는 온도까지 가열 시간을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점에도 불구하고 마이크로웨이브를 활용한 형광체 탐색은 주로 후 열처리를 위한 연구에 집중되고 있다. 본 연구에서는 마이크로웨이브 가열을 이용하여 대표적인 적색형광체인  $Y_2O_3:Eu$  을 액상 제조하고 그 발광 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 요소가 용해된 전구체 용액을 마이크로웨이브 조사 하에서 가열, 핵 생성 및 입자 성장을 유도하여  $Y_2O_3:Eu$  적색 형광체를 제조하였다. 출발 물질로는 Yttrium(III) oxide(고순도화학, 99.99%) 및 Europium oxide(Aldrich, 99.99%)를 사용하였다. 화학량론비에 맞게  $Y_2O_3$ 와  $Eu_2O_3$ 를 혼합하고 이를 Nitric Acid(DC Chemical Co.Ltd., 60%)을 이용하여 녹인 후, 증류수를 첨가하여 총 용액량이 500 ml 이 되도록 하였고, 전구체의 전체 농도는 0.5M로 고정하였다.  $(Y_{1-x}, Eu_x)_2O_3$ 의 화학식에 의거하여 활성제인 Eu의 농도(x)는 0.1로 고정하였다. 제조된 용액에 6M의 urea(Aldrich, 99%)를 첨가한 후 전구체 용액을 1000 ml 삼구 플라스크에 넣고 마이크로웨이브 오븐에서 80°C가 유지되도록 하였다. 마이크로웨이브(2.45 MHz)를 조사하여 80°C에 도달하면 반응 시간을 5 min~60 min동안 유지하였고, 생성된 입자들을 원심 분리 혹은 침전 건조시켰다. 건조된 흰색의 분말을 900°C~1300°C에서 3시간씩 열처리한 후

분석하였다.

마이크로웨이브 가열이 끝난 후 제조된 입자의 크기는 DLS(Dynamic Light Scattering)를 이용하여 분석하였다. 후열처리된 샘플들의 Photoluminescence spectrum은 Perkin Elmer사의 spectrofluorometer (모델명 LS55)를 이용하여 254 nm 여기 파장에서 측정하였고, JEOL사의 모델JSM-6335F 을 이용하여 입자의 형상을 관찰하였다. 제조된 형광체 입자들의 결정상과 결정화도를 조사하기 위하여 RIGAKU사의 모델 DMAX2000을 이용하여 20°-70° 범위로 XRD 분석을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

마이크로웨이브 가열 후 얻은 샘플들은 무정형 입자들이기 때문에 후 열처리를 통해 결정화 시켜야 한다. 그림 1은 마이크로웨이브 합성법으로 제조된 입자들을 다양한 온도에서 열처리한 후 측정한 XRD 결과이다. 열처리 온도 900°C에서도 입방구조의  $Y_2O_3$ 가 형성되었고, 전 열처리 온도 범위에서 단사정계 상은 관찰되지 않았다. 일반적으로 형광체의 발광 특성은 후 열처리 온도에 크게 영향을 받는다. 그림 2(a)는 제조된  $Y_2O_3:Eu$ 형광체의 발광 강도를 후 열처리 온도의 함수로 나타낸 것이다. 또한 입방구조의 (222) 면에 대한 결정자 크기를 그림 2(b)에 나타내었다. 결정자 크기가 결정성에 정비례 관계가 성립되는 않지만 후 열처리에 의한 결정자 크기 증가는 입자의 결정성 증가에 기인한 것으로 간주할 수 있

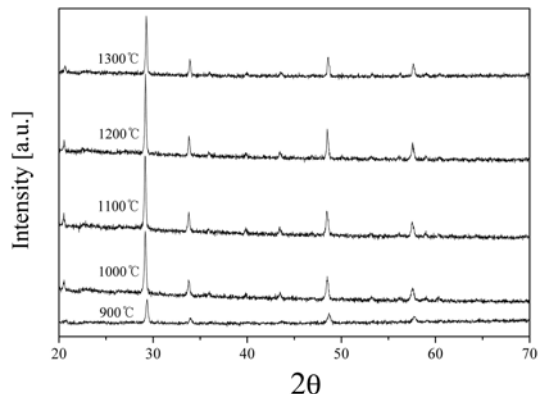


Fig. 1. XRD patterns with calcinations temperature for  $Y_2O_3:Eu$  phosphor particles prepared by microwave synthesis.

다. 온도가 증가함에 따라 발광 강도의 증가는 후 열처리 온도 1300°C까지 선형적으로 증가하였다. 이러한 선형적인 관계는 결정자 크기가 선형적으로 증가하는 것과 잘 일치한다.

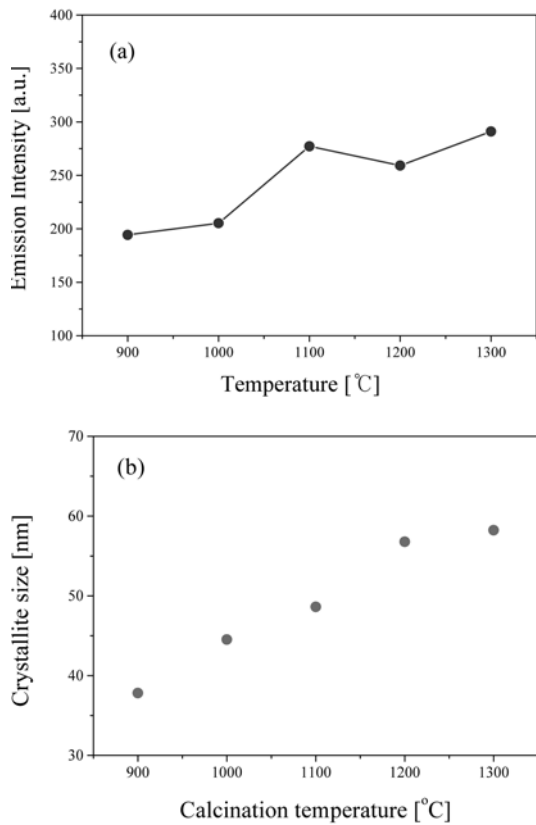


Fig. 2. (a) Emission intensity and (b) crystallite size of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor prepared by microwave synthesis (MI time-1hr) as a function of calcination temperatures.

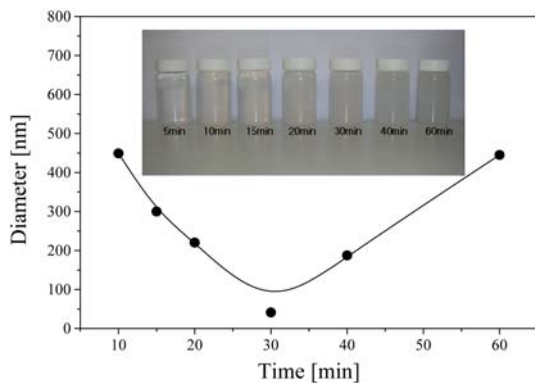


Fig. 3. Mean particle size of  $Y_2O_3:Eu$  particles after the microwave irradiation with changing the operation time.

그림 3은 마이크로웨이브 가열 시간을 달리하여 제조한 입자의 크기를 DLS로 측정하고 그 결과를 시간의 함수로 나타낸 것이다. DLS 측정에 사용한 용액의 상태를 측정된 사진들을 그림 3 내에 나타내었다. 가열 시간을 5분의 경우 용액은 투명한 상태이지만 상대적으로 침전된 입자들이 많았다. 마이크로웨이브 조사 시간을 60분으로 증가함에 따라 용액의 탁도는 증가하였고 침전물이 없이 잘 분산된 콜로이드가 제조되었다. 이는 나노 크기의  $Y_2O_3:Eu$ 형광체 입자 농도가 증가하기 때문이다. DLS 분석으로부터 측정된 입자의 크기는 시간에 따라 선형적으로 증가하는 것이 아니라 최적 값이 있는 2차 함수 관계를 보인다. 반응시간이 5분일 때 형성된 입자는 약 450 nm 이고 반응시간이 증감에 따라 감소하다가 30분에 약 30 nm로 최소치에 도달한 후 반응시간이 60분으

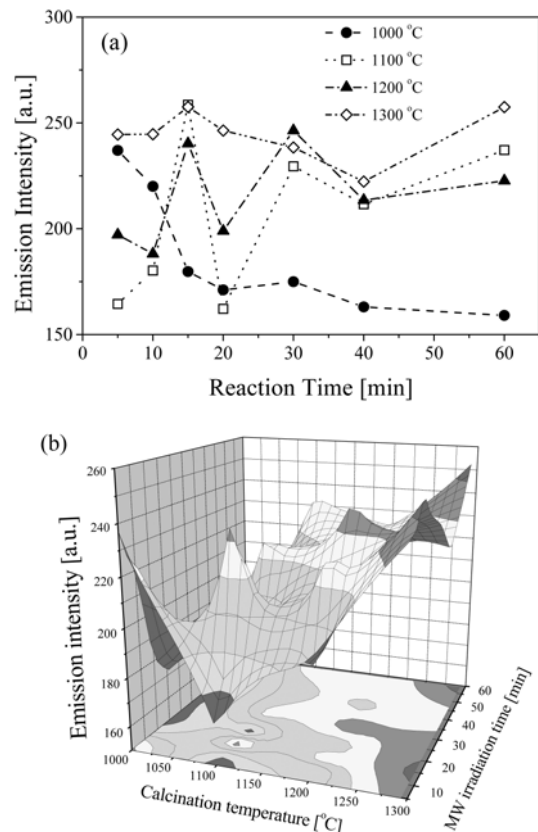


Fig. 4. (a) Emission intensity of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor as a function of calcinations temperatures and microwave irradiation time and (b) 3-D mapping for emission intensity, calcinations temperature, and microwave irradiation time.

로 증가함에 따라 다시 450 nm 증가하였다. 마이크로웨이브를 이용하여 균일 가열된 전구체 용액은 80°C를 유지하고 이때 넣어준 요소는 순간적으로 분

해되어 용액의 pH를 증가시킨다. 수화된 Y 전구체의 일부가  $Y(OH)_3$ 로 순간적으로 침전이 일어난 후 반응 시간이 진행됨에 따라 Y-O-Y결합을 하여  $Y_2O_3$  핵이

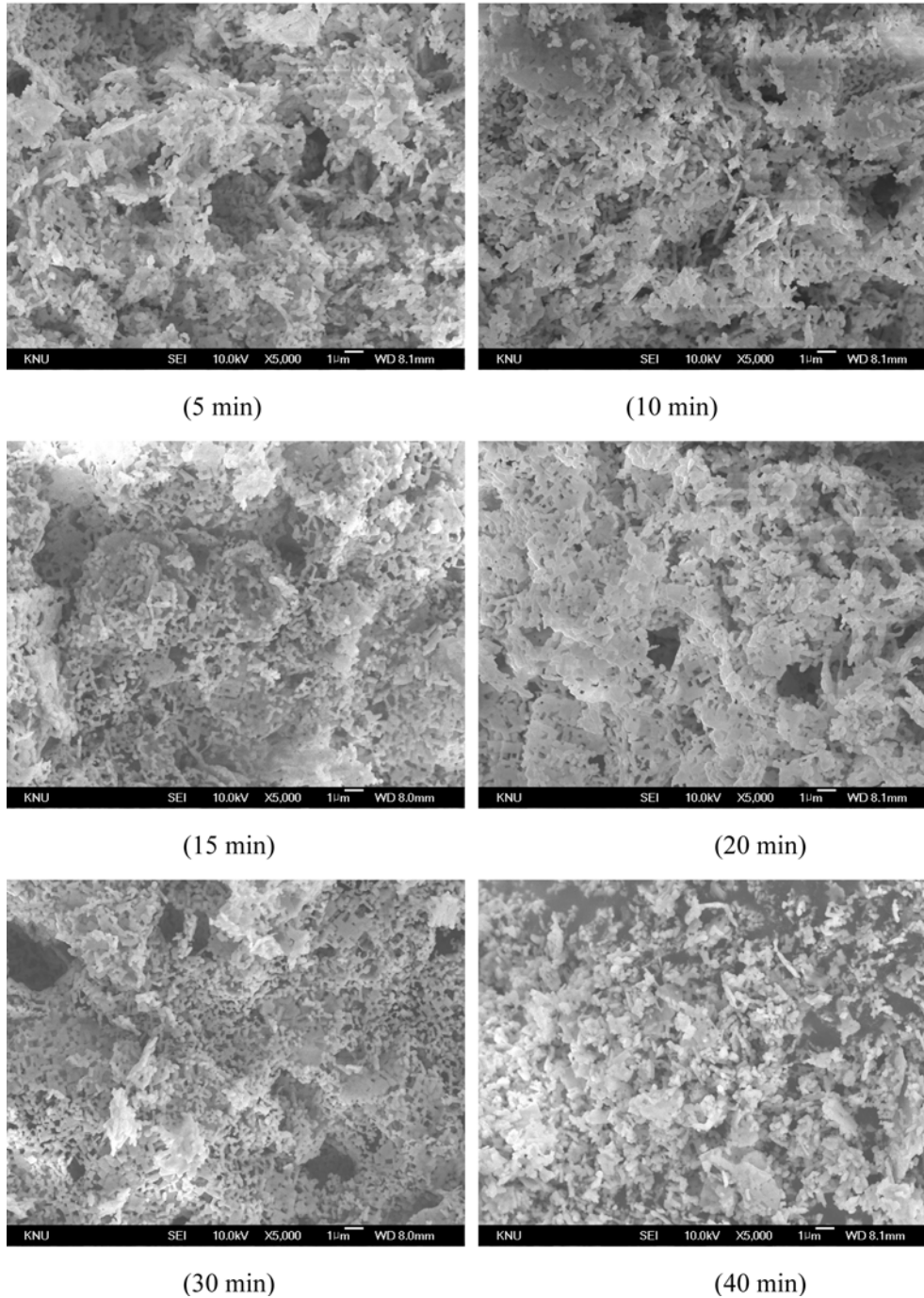


Fig. 5. SEM photos for  $Y_2O_3:Eu$  phosphor particles prepared by changing microwave irradiation time.

생성되고 입자의 성장을 하게 된다. 이러한 생성 메커니즘에 대한 추론은 반응 시간 5에서 30분 사이에서 DLS로 측정된 입자의 크기가 감소에서 잘 설명될 수 있다. 즉 반응시간 5분에서 30분까지는 침전된  $Y(OH)_3$  큰 입자들이 줄어들고  $Y_2O_3$  나노 입자들이 성장하여 그 수 농도가 증가하게 된다. 본 실험에서 얻은 결과를 볼 때, 일차 나노 입자들의 형성은 30분까지 진행되고 그 이후에는 나노 입자의 성장이 주로 이루어져 입자의 크기가 증가하는 것으로 보인다.

그림 4(a)는 마이크로웨이브 가열 시간을 달리하여 제조한 형광체 분말을 여러 온도에서 열처리한 후 측정된 발광 강도를 반응시간의 함수로 나타낸 것이다. 열처리 온도가  $1200^\circ C$  이하에서는 제조된  $Y_2O_3:Eu$  형광체의 발광 강도는 마이크로웨이브 조사 시간에 따라 크게 변화했다. 후 열처리 온도  $1000^\circ C$ 의 경우 시간이 증가함에 따라 발광 강도는 점차적으로 감소하였다.  $1100^\circ C$ 와  $1200^\circ C$  모두 시간에 따른 변화 경향성은 같으나  $1000^\circ C$ 와 달리 20분을 제외하면 시간이 증가함에 따라 전반적으로 발광 휘도는 증가하였다.  $1300^\circ C$ 의 경우 시간에 따른 발광 강도의 변화가 크지 않았다. 그림 4(b)에 제조한  $Y_2O_3:Eu$  형광체의 발광 강도를 마이크로웨이브(MW)의 조사 시간과 후열처리 온도의 함수로 3D 그래프로 다시 정리하였다. 전체적 마이크로웨이브 조사 시간을 충분히 하고 열처리 온도를 크게 하면 좋은 휘도를 보인다. 그러나 마이크로웨이브 시간은 15분 정도면 우수한 발광특성을 가지는  $Y_2O_3:Eu$  형광체를 제조하는데 충분한 것을 알 수 있다. 조사 시간 15분 일 때 우수한 발광 특성을 보이는 온도는  $1300^\circ C$ 와  $1100^\circ C$ 이다. 가능한 낮은 열처리 온도에서도 높은 발광 특성을 가지는 형광체를 제조할 수 있다면 에너지 절약 효과를 기대할 수 있기 때문에 마이크로 웨이브 조사시간은 15분, 후열처리 온도는  $1100^\circ C$ 로 하는 것이 가장 적절한 합성이다.

그림 5는 마이크로웨이브 조사 시간을 달리하여 제조한  $Y_2O_3:Eu$  형광체를  $1300^\circ C$ 에서 열처리 한 후 측정된 전자현미경 사진이다. 마이크로웨이브 조사 시간이 30분까지는 형상에 있어 큰 차이는 보이지 않았다. 또한 나노 크기 입자들이 응집되어 있던 하지만 수 마이크로 크기로 성장하지는 않았다는 것을 알 수 있다. 하지만 40분이 경우 다소 크게 성장한 입자들이 서로 응집된 형태로 보인다. 그림 6(a)는

마이크로웨이브 조사 시간을 달리하여 제조한  $Y_2O_3:Eu$  형광체를  $1300^\circ C$ 에서 열처리 한 분말들의 XRD 결과들이다. 조사 시간에 상관없이 제조한 분말은 입방구조를 가졌다. 그림 2에 보였듯이 형광체의 발광 특성은 분말의 결정자 크기에 크게 영향을 받는다. 마이크로웨이브 조사 시간이  $Y_2O_3:Eu$  형광체의 결정자 크기에 미치는 영향을 그림 6(b)에 발광 위도변화와 함께 나타내었다.  $Y_2O_3:Eu$ 의 결정자 크기는 후열처리 온도가 동일함에도 불구하고 마이크로웨이브 조사 시간에 따라 약 10 nm 정도 차이를 보였다. 결정자 크기의 조사 시간에 대한 의존성이 선형적이지는 않지만 반비례 관계에 있었다. 조사 시간이 짧은 경우가 긴 경우 보다 나노 입자의 크기가 작고 높은 결정성의 입자가 제조 되었다는 증거이다. 그림 2에 보였듯이 후 열처리 온도에 따라 결정자 크기가 증가하였고 이에 비례 하여  $Y_2O_3:Eu$ 의 발광

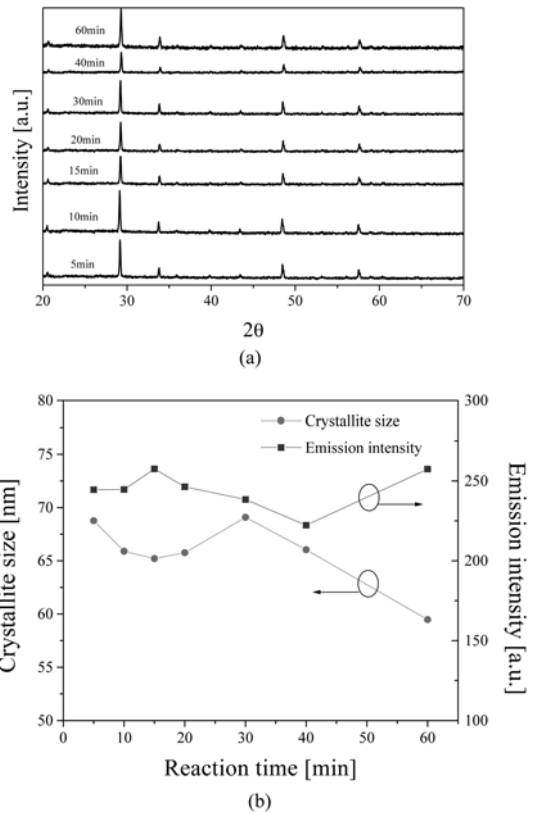


Fig. 6. (a) XRD results and (b) crystallite size and emission intensity of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor prepared by changing the irradiation time.

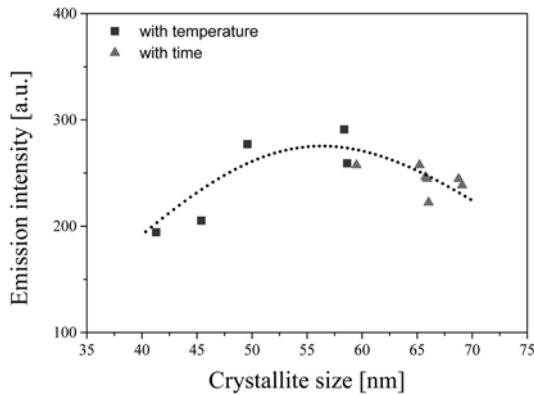


Fig. 7. Emission intensity of  $Y_2O_3:Eu$  phosphor prepared by microwave synthesis as a function of crystallite size.

강도도 증가하였다. 즉 큰 결정의 형광체가 높은 휘도를 보였다. 그림 6(b)에 보인 것과 같이 후열처리 온도가 일정하고 마이크로웨이브의 조사 시간을 조절된 샘플의 경우 결정자 크기 변화와 휘도 변화가 비례 관계가 성립되지 않았다. 이러한 결과는 형광체의 휘도가 항상 결정자 크기에 정비례하여 항상 증가하지는 않는다는 것을 말해준다. 이를 검증하기 위하여, 후열처리온도를 바꾸어 제조한 것과 마이크로웨이브 조사시간을 변화시켜 제조한 샘플들의 발광 강도를 각각의 샘플의 결정자 크기 함수로 그림 7에 정리하였다. 그림 7에서 알 수 있듯이  $Y_2O_3:Eu$ 의 발광 강도는 결정자 크기 변화에 최대 값을 보이는 곳이 있다. 본 연구의 결과를 기초로 할 때, 결정자 크기는 형광체의 휘도에 영향을 주는 중요한 인자이며,  $Y_2O_3:Eu$ 의 발광 강도는 결정자 크기가 50-60 nm 사이에 있을 때 최대의 발광 휘도를 가졌다.

#### 4. 결 론

마이크로웨이브 합성법을 이용하여 나노 크기의  $Y_2O_3:Eu$  형광체 분말을 제조하였다. 제조된 분말은 후열처리온도 및 마이크로웨이브 조사 시간에 상관 없이 모두 순수한 입방구조의  $Y_2O_3$ 가 합성되었다.  $Y_2O_3:Eu$  형광체의 휘도는 후 열처리 온도와 조사 시간에 크게 영향을 받았다. DLS 결과에서 마이크로웨이브의 조사 시간은 용액 내에서 형성된 무정형의  $Y_2O_3:Eu$ 입자의 크기에 영향을 준다는 것을 알았다. 또한 후열처리된  $Y_2O_3:Eu$  형광체의 휘도 역시 마이

크로웨이브의 조사 시간에 따라 크게 변화였다. 제조된  $Y_2O_3:Eu$ 입자는 1300°C 열처리 후에도 큰 응집 없이 나노 크기를 유지하였다. 발광 휘도 측면에서 마이크로웨이브의 조사 시간은 15분 이내로 하는 것이 바람직하고 열처리 온도는 1100-1300°C 범위가 적당하였다.  $Y_2O_3:Eu$  형광체의 휘도는 결정자 크기에 크게 의존하였는데, 휘도는 결정자 크기가 증가함에 따라 증가하다가 약 50-60 nm에서 최대치를 보였다.

#### 참고문헌

- [1] C. R. Ronda, H. Jüstel and H. Nikol: J. Alloys Compd., **275-277** (1998) 669.
- [2] J. A. Nelson, E. L. Brant and M. J. Wagner: Chem. Mater., **15** (2003) 688.
- [3] L. E. Shea, J. Mackittrick and M. L. F. Philips: J. Electrochem. Soc., **145** (1998) 3165.
- [4] C. R. Ronda: J. Lumin., **72-74** (1997) 49.
- [5] H. Kobayashi, K. Ohmi, K. Ichino and T. Kunimoto: Phys. Stat. Sol. (a), **205** (2008) 11.
- [6] Y. C. Kang, J. R. Sohn, H. S. Yoon, K. Y. Jung and H. D. Park: J. Electrochem. Soc., **150** (2003) H38.
- [7] K. Y. Jung, C. H. Lee and Y. C. Kang: Mater. Lett., **59** (2005) 2451.
- [8] E. J. Bosze, J. McKittrick and G. A. Hirata: Mater. Sci. Eng. B, **97** (2003) 265.
- [9] Y. Sun, L. Qi, M. Lee, B. I. Lee, W. D. Samuels and G. J. Exarhos: J. Lumin., **109** (2004) 85.
- [10] I. W. Lenggoro, C. Panatarani and K. Okuyama: Mater. Sci. Eng. B, **113** (2004) 60.
- [11] Z. Yongqing, Y. Zihua, D. Shiwen, Q. Mande and Z. Jian: Mater. Lett., **57** (2003) 2901.
- [12] J. Zhang, Z. Zhang, Z. Tang, Y. Lin and Z. Zheng: J. Mater. Process. Technol., **121** (2002) 265.
- [13] T. Hirai, T. Hirano and I. Komasaawa: J. Colloid Interface Sci., **253** (2002) 62.
- [14] S. Erdei, F. W. Ainger, D. Ravichandran, W. B. White and L. E. Cross: Mater. Lett., **30** (1997) 389.
- [15] Milosevice, L. Mancic, B. Jordovic, R. Maric, S. Ohara and T. Fukui: J. Mater. Process. Technol., **143-144** (2003) 501.
- [16] G. Saskia: Chem. Soc. Rev., **26** (1997) 233.
- [17] K. Uematsu, K. Toda and M. Sato: J. Alloys Comp., **389** (2005) 209.
- [18] Z. Chen, Y. Yan, J. Liu, H. Wen, J. Zao, D. Liu, H. Tian, C. Zhang and S. Li: J. Alloys Comp., **473** (2009) L13.
- [19] S.-H. Kim, S. Y. Lee, G.-R. Yi, D. J. Pine and S.-M. Yang, J. Am. Chem. Soc., **128** (2006) 10897.