

착체중합법으로 합성한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 분말의 형광특성

김선혜* · 심광보* · 강은태** · 정덕수 · 김창삼[†]

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

*한양대학교 세라믹공학과

**경상대학교 무기재료공학과

(2001년 8월 9일 접수; 2001년 11월 19일 승인)

Luminescence Property of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ Powder Prepared by the Polymerized Complex Method

Seon-Hye Kim*, Kwang-Bo Shim*, Eun-Tae Kang**, Deock-Soo Cheong and Chang-Sam Kim[†]

Multifunctional Ceramic Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received August 9, 2001; Accepted November 19, 2001)

초 록

착체중합법을 이용하여 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 인광체 분말을 합성하고 분말특성과 발광특성을 고상반응법으로 제조한 것과 비교하였다. 착체중합법에서는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 분말이 900°C 에서, 고상반응법에서는 1200°C 에서 합성되었다. 착체중합법으로 합성한 분말은 합성온도가 낮은 만큼 크기가 약 $0.1\ \mu\text{m}$ 로 고상반응에 의한 것의 1/10 정도였으나, 탄소가 잔류하여 모상격자의 결정도가 낮아지고 순백색이 되지 못하였다. 두 분말 모두 상온에서 $520\ \text{nm}$ 부근에서 최대 발광 피크를 나타냈으나, 착체중합법으로 합성한 분말이 약간 낮은 파장대에서 최대 피크를 보였으며 피크의 반가폭은 약간 크고 강도는 크게 감소하였다. 이러한 발광 특성의 변화는 주로 입경의 차이에 의한 것이나 잔류탄소도 영향을 미친 것으로 사료되었다.

ABSTRACT

The phosphorescence powder, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, synthesized by a Polymerized Complex Method(PCM), has been compared with that by a Solid-State Reaction(SSR), and their luminescence characteristics have been studied. The PCM powders were synthesized at 900°C and the SSR powders at 1200°C . The size of PCM powders was about $0.1\ \mu\text{m}$ and one tenth of that of the SSR powders, which was due to the lower synthesized temperature. On the other hand, residual carbon in the PCM powders decreased with an increase in the crystallinity of host lattice, which was responsible for the non-white color of the powders. Both powders showed the maximum luminescence peaks around $520\ \text{nm}$ in the wave length at room temperature. However, the peak position for the PCM powders was shifted to a slightly lower wavelength and the value of half-width of the peak was broad comparing to that of the SSR powders, and the peak intensity decreased significantly. Such a change in the luminescence characteristics was due to the large difference in size for two types of powders and partly the residual carbon in the PCM powders.

Key words : SrAl_2O_4 , Polymerized complex method, Phosphorescence, Particle size, Emission

1. 서 론

인광성 형광체는 전등이나 태양의 빛 등의 자극을 받아 에너지를 흡수하여 어두운 곳에서 장시간 가시광선 영역의 빛을 발하는 성질을 가진 재료이다. 이러한 특성을 가진 물질은 아주 오래 전부터 알려져 있었으나, 공업적으로 이용되기 시작한 것은 20세기에 들어서부터이다. 현재 주로 사용되는 인광성 형광체는 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 이나 $\text{CaS}:\text{Bi}$ 등과 같은 황화물계 화합물이나, 이들은 자외선 조사나 습기 등에 의해

분해되어 형광체의 특성이 저하되기 때문에 주로 실내용으로 사용이 제한되어진다. 그러므로 화학적, 환경학적으로 안정한 산화물계 형광체에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며,¹⁻³⁾ 그 중의 하나가 SrAl_2O_4 이다. SrAl_2O_4 는 70년대 초에 램프나 양극선 튜브에 이용하기 위해 연구되기 시작하였으며, Matsuzawa 등⁴⁾은 SrAl_2O_4 를 모상격자로 하여 휘도가 높고 잔광시간이 긴 인광성 형광재료를 개발하였다.

산화물계 형광체는 형광잉크, 형광도료, 형광플라스틱, 형광포, 장식품 및 저강도 광원으로 이용되고 있으며, 형광체 분말은 주로 고상반응에 의하여 제조되고 있다. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 인광성 형광체의 경우도 각각의 원료와 용제를

[†]Corresponding author : cskim@kist.re.kr

혼합하여 1300°C에서 1시간 이상 소성하여 냉각 후, 분쇄와 분급 공정을 거쳐서 제조하고 있다. 이렇게 제조된 분말은 분쇄과정에서 불순물이 혼입되거나 결정내 잔류응력이 발생하여 형광특성이 저하될 수 있으며, 입자의 형상이 불규칙하고 입도 분포가 넓어지는 점도 형광잉크나 도료로 사용하는 경우 단점으로 작용한다. 한편, 형광특성은 형광체의 입경이 지나치게 작아지면 저하되는 경향이 있으며, 이러한 경향은 첨가되는 분말이 미세해야하는 읍셋 인쇄용 잉크, 복사기용 토너나 섬유 염료에의 형광체 분말의 응용을 제한하는 요인으로 작용한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 미립이면서 우수한 형광특성을 갖는 형광체 개발에 관한 연구가 진행되고 있으나, 아직 형광체 분말의 입도와 형상 및 결정성 등이 형광특성에 미치는 영향에 대한 확실한 설명이 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 분말을 고상반응법과 고상반응에 비하여 합성온도가 낮으며 화학양론적 조성비를 정확하게 조절할 수 있는 분말합성방법의 하나인 착체중합법으로 합성하여 각각의 분말 합성 조건과 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

고상반응법에서는 출발원료로 $SrCO_3$ (高純度化學研究所, 99%up), Al_2O_3 (Sumitomo.co, AKP-30), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Kanto chemical 99.95%) 분말을 사용하였다. 각각의 분말을 일정 몰 비가 되도록 정량한 후 에탄올을 사용하여 마노유발에서 혼합하였다. 혼합한 시료를 알루미늄 도가니에 넣어 상자형 로에서 800°C부터 1200°C까지 100°C 간격으로 각각 10시간 산화분위기에서 열처리하여 $SrAl_2O_4:Eu$ 분말을 합성하였다. 착체중합법에 의한 분말합성 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 출발원료로는 $SrCO_3$ (高純度化學研究所, 99%), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Junsei chemical, 98%), ethylene glycol (EG, Sinyo Pure Chemical, 99%), citric acid(CA, Sinyo Pure Chemical, 99%), $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Kanto chemical, 99.95%)를 사용하였다. ($Sr_{0.98}Eu_{0.02}$):Al:CA:EG의 몰 비가 1:2:15:60이 되도록 정량한 후 비이커에 넣고, 교반기에서 80°C가 되도록 서서히 가열하면서 혼합용액이 완전히 투명해질 때까지 교반하였다. 이 용액을 계속 가열하여 금속 구연산염과 EG이 탈수 에스테르화 반응을 일으켜 점도가 높은 폴리에스테르 고분자가 생성되게 하였다. 이 고분자를 350°C에서 4시간 열처리하여 전구체를 제조하였다. 이 전구체를 마노유발에서 분쇄한 후 600-900°C 범위에서 100°C 간격으로 10시간씩 산화분위기에서 열처리하였다.

합성된 분말의 결정상은 Cu K α 를 선원으로 사용한 XRD를 이용하여 가속전압 40 kV, 가속전류 30 mA의 조건에서 측정하였다. 합성된 입자의 모양과 크기는 FE-SEM(Hitachi, S-4200)으로 관찰하였고, 입자의 비표면적을 micromeritics ASAP-2010로 측정하였다. 또한 착체중합법으로 제조된

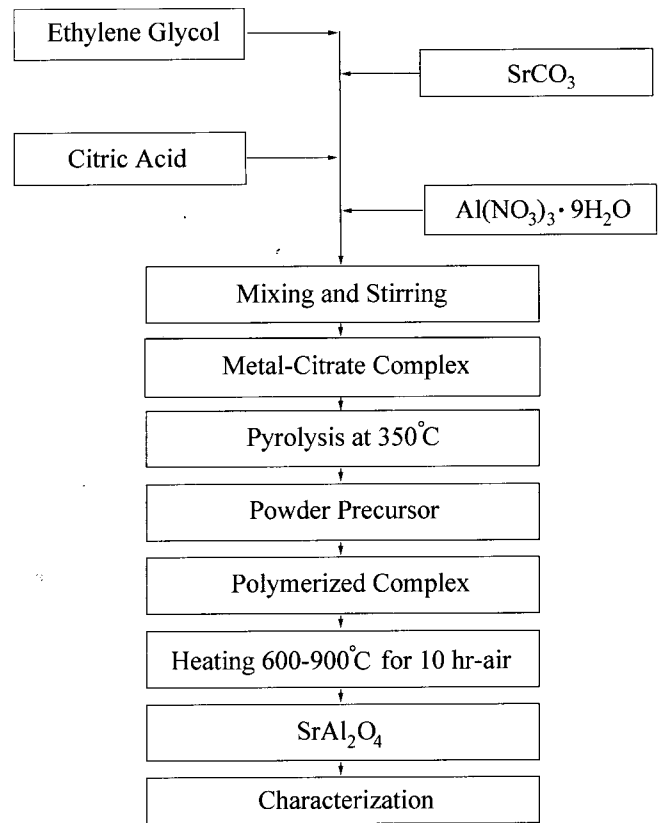


Fig. 1. Experimental procedure of preparing $SrAl_2O_4$ powder by polymerized complex method.

$SrAl_2O_4$ 분말에 잔존하는 탄소의 양을 Carbon Analysis (Horiba, EMIA-110)로 측정하였다. 형광특성 측정을 위한 시편은 산화분위기에서 합성한 $SrAl_2O_4:Eu$ 분말을 97% Ar+3% H_2 의 혼합가스를 흘려주면서 900°C에서 3시간 환원처리한 후 직경 8 mm의 디스크상으로 성형하여 준비하였으며, 발광특성은 SPEX 1702/04 monochromator를 이용하여 상온에서 emission spectrum을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 고상반응법에 의해서 합성된 분말들의 열처리 온도에 따른 XRD 결과이다. $SrAl_2O_4$ 는 단사정이며 주피크는 2 θ =28.4°에 있고 29.3과 29.9°에 각각 제2와 제3 피크가 인접해 있어 결정도가 낮은 경우에는 피크 분리가 일어나지 않고 28~30° 사이에서 넓은 피크가 나타난다. 한편 중간상인 $Sr_3Al_2O_6$ 은 입방체이며 주피크는 2 θ =31.9°에 있다. 800°C에서 고상반응으로 합성한 분말에는 주로 중간상인 $Sr_3Al_2O_6$ 가 생성되어 있었으며, 29° 부근에 나타난 피크에서 소량의 $SrAl_2O_4$ 가 생성된 것을 알 수 있었다. 900°C에서 합성한 분말에서는 $SrAl_2O_4$ 의 생성량이 증가하였으나 아직 $SrAl_2O_4$ 에 비하여 중간생성물인 $Sr_3Al_2O_6$ 가 더 많이 존재하고 있었

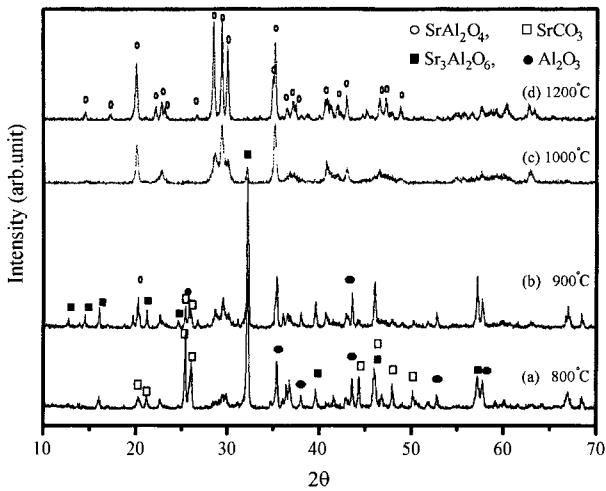


Fig. 2. XRD patterns of the powders synthesized by solid-state reaction at 800°C (a), 900°C (b), 1000°C (c) and 1200°C (d).

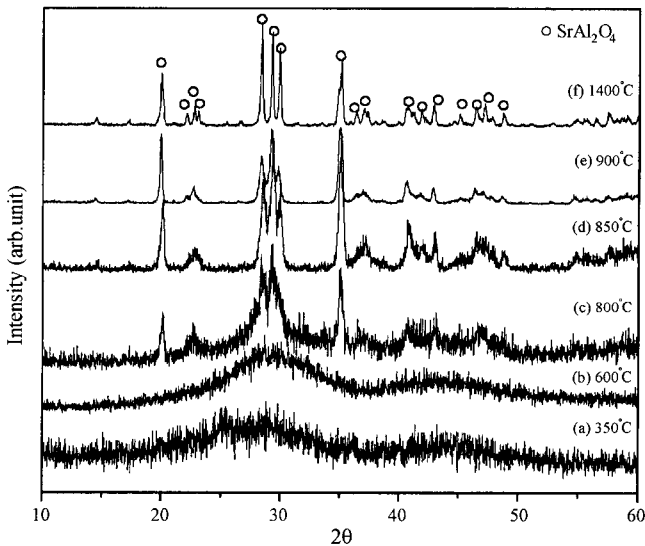


Fig. 3. XRD patterns of the powders synthesized by polymerized complex method at 350°C (a), 600°C (b), 800°C (c), 850°C (d), 900°C (e) and 1400°C (f).

다. 합성 온도가 1000°C가 되면 SrCO₃와 Al₂O₃는 거의 사라지고, 중간상인 Sr₃Al₂O₆ 보다 SrAl₂O₄가 상대적으로 많이 있었다. 1200°C에서 열처리한 시편에서는 Sr₃Al₂O₆가 사라지고 SrAl₂O₄만이 생성되었으며, 그림에 표시하지 않았으나 1200°C 이상의 온도에서 합성하여도 SrAl₂O₄만이 존재하고 다른 결정상은 생성되지 않았다.

Fig. 3은 착체중합법으로 합성된 분말들의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이며, Table 1은 각 분말의 잔류 탄소량을 측정된 결과이다. 350°C에서 열처리한 전구체는 비정질이지만 29° 부근에서 약하기는 하나 넓은 피크가 나타나고 있어, SrAl₂O₄의 결정이 형성되기 시작하고 있는 것으로 생각되었다. 이 전구체의 색상은 검은 갈색이며 아직 탄소

Table 1. Residual Carbon Content and Weight Loss in the Powder Synthesized by Polymerized Complex Method at Various Temperatures

Temperature (°C)	600	800	900	1000	1400
Residual Carbon (mass%)	4.0	1.5	0.4	0.2	0.04
Weight Loss (mass %)	29	33	34	36	36

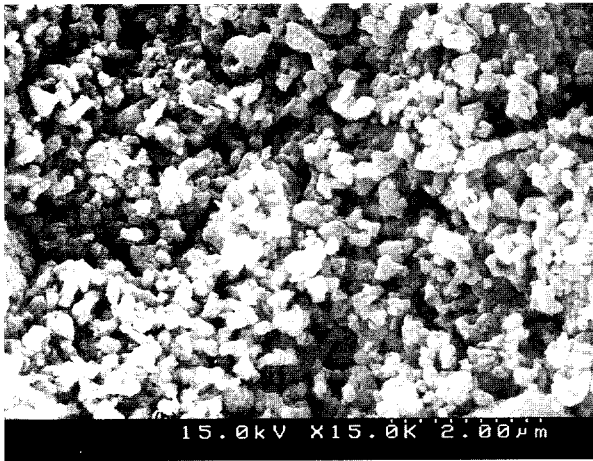
가 상당량 잔류하고 있는 것을 알 수 있었다. 600°C에서 열처리한 시료는 진한 회색이었으며 탄소가 4% 남아 있었으며, 29° 부근의 피크 350°C에서 열처리한 전구체 보다 조금 커지기는 하였으나 아직 결정상을 확인할 수 없었다. 800°C에서 열처리한 결과에서는, 회절 강도값은 낮지만 SrAl₂O₄상이 생성되기 시작한 것을 확인할 수 있었으며, 시료의 색깔은 옅은 회색으로 탄소가 1.5% 잔존하고 있었다. 850°C 이상에서 열처리한 시료들의 색상은 흰색에 가까웠으며 SrAl₂O₄상만이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 900°C에서 열처리한 시료도 완전한 흰색은 아니었으나 850°C에서 열처리한 분말보다 피크의 강도가 월등하게 증가하여 SrAl₂O₄상만이 생성된 것을 알 수 있었다. 그러나 28~30° 사이에 인접한 (211), (220), (211) 피크들의 분리가 고상반응에서 얻어진 분말처럼 뚜렷하게 분리되지 않아 결정도는 낮은 것으로 판단되었다. 이 28-30° 사이의 세 피크는 1200°C에서 열처리하여도 분리되지 않았고 Fig. 3(f)에서와 같이 1400°C에서 열처리한 후에야 고상반응법과 같은 정도의 피크 분리가 일어났다.

합성하려는 SrAl₂O₄가 생성되기 시작하는 온도는 고상반응법이나 착체중합법에서 모두 800°C 부근 있었다. 그러나 고상반응의 경우는 800~900°C에서 중간상인 Sr₃Al₂O₆가 주로 생성되었고, 1200°C 이상이 되어야 중간상이 사라지고 순수한 SrAl₂O₄만을 얻을 수 있었다. 반면 착체중합에 의한 방법에서는 중간상을 거치지 않고 직접 SrAl₂O₄가 생성되었다. 이러한 생성과정 차이에 의해서 착체중합법은 고상반응에 의한 방법보다 400°C 이상의 낮은 온도인 850°C에서 SrAl₂O₄를 합성할 수 있었다.

고상반응법과 착체중합법에 의한 분말합성법의 가장 큰 차이는 출발원료의 균일혼합정도의 차이이다. 고상반응법에서는 혼합분말이 아무리 잘 혼합된 경우에 있어서도 출발분말 입자들의 혼합체이기 때문에 국부적으로 불 때는 불균일하다. 그러나 착체중합법은 금속 citrate와 EG의 에스테르화 반응에 기본으로 하고 있으며, citric acid는 1가의 양이온을 제외한 대부분의 금속 이온과 안정한 금속 citrate 복합체를 형성하며 EG와 반응하여 금속 이온들이 균일하게 분포한 폴리에스테르 화합물을 생성시킨다. 또한 이 폴리에스테르 화합물 중에 결합하고 있는 금속이온들은 열분해시에도 비교적 안정하여 균일한 조성의 산화물이 합성된다.⁵⁾ 따라서 고상반응법에서는 국부적으로 Sr 원소가 많은 곳에서 Sr₃Al₂O₆가 생성되고 또한 Sr₃Al₂O₆는 SrAl₂O₄ 보다 800~900°C



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrographs of synthesized powder by solid-state reaction (a) and polymerized complex method (b).

Table 2. BET and Estimated Particle Size of SrAl_2O_4 Synthesized by Solid-State Reaction(SSR) at 1200°C and Polymerized Complex Method(PCM) at 900°C

Characteristics	SSR	PCM
BET (m^2/g)	2.3	10.3
Estimated Particle size (μm)	0.70	0.16

범위에서 안정하기 때문에 상당량의 SrAl_2O_4 가 중간상을 거쳐서 합성된다. 그러나 착체중합에서는 Sr과 Al 이온이 어디에서나 1:2의 비를 유지하기 때문에 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 가 생성되기 어려운 것으로 생각된다.

Fig. 4는 1200°C 에서 고상반응으로 합성한 분말과 900°C 에서 착체중합법으로 합성한 분말의 주사전자현미경 사진이다. 고상반응으로 합성한 분말의 입경은 $\sim 1 \mu\text{m}$ 이었으며, 착체중합으로 합성한 분말은 합성된 온도가 낮은 만큼 작아서 $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 이었다. 그러나 두 분말 모두 입자간의 네킹이 일

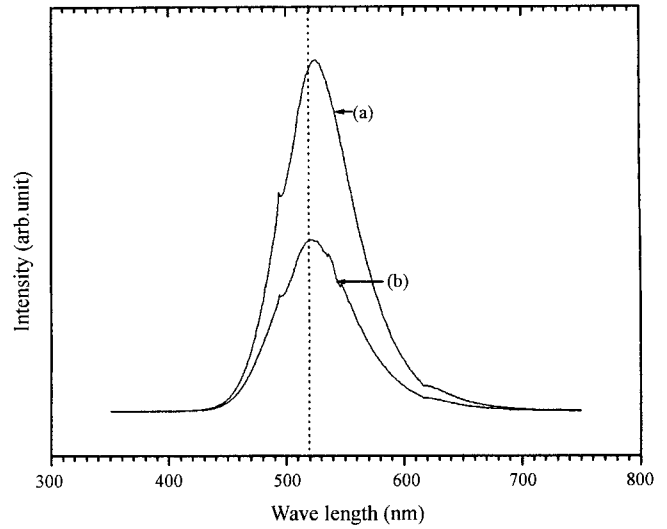


Fig. 5. Emission spectrum of $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ powder synthesized by solid-state reaction (a) and polymerized complex method (b).

어나 응집체를 이루고 있다. Table 2는 두 분말의 BET를 측정한 결과와 계산적으로 추정된 평균 입경이다. 착체중합으로 합성한 분말의 BET는 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 고상반응의 $2.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 5배 가량 컸으며, BET 값에서 추정된 입자크기는 착체중합법과 고상반응에서 각각 0.16 과 $0.70 \mu\text{m}$ 로 주사전자현미경으로 관찰한 결과와 잘 대응하고 있었다.

Fig. 5는 고상반응과 착체중합법으로 합성한 분말의 발광 스펙트럼이다. 두 시편 모두가 녹색파장대인 520 nm 부근에서 발광하고 있으며, 피크의 강도는 고상반응에 의한 것이 착체중합법으로 합성한 것보다 2배 높게 나타났다. 두 스펙트럼의 최대 피크 파장은 고상반응과 착체중합법에서 각각 526 과 521 nm 로 착체중합법의 시편에서 약간 짧아지는 경향이 보였다. 또한 스펙트럼의 반가폭을 측정한 결과 고상반응 시편에서는 65 nm 이었고 착체중합법 시편에서는 69 nm 로 착체중합법 시편의 반가폭이 증가하는 경향을 보였다.

형광체에서 발광 스펙트럼의 강도에 영향을 미치는 요인으로는 흡수 스펙트럼에서와 같이 입경, 입자의 형상, 모상격자의 결정도, 시료의 색상 및 활성화제의 분산상태와 Stokes shift 등을 꼽을 수 있다. 반가폭에 영향을 미치는 요인으로는 입경, 입자의 형상, 모상격자의 결정도, Stokes shift 및 점결합의 양, 그리고 최대 피크의 파장에 미치는 요인으로는 입경, 입자 형상과 Stokes shift 등을 들 수 있다. 이들 요인들은 활성화제 이온 주위의 결정장(crystal field)과 공유결합성(covalency)의 정도에 영향을 미침으로써 발광특성에 영향을 미친다.⁶⁾ 조성이 같은 경우에는 입경이 형광특성에 가장 많은 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다. Tang 등⁷⁾은 고상반응으로 합성한 평균입경 $3 \mu\text{m}$ 인 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 분말과 겔법으로 제조한 90 nm 인 분말의 발광 스펙트럼을 비교하여, 90 nm 분말의 발광 강도는 $1/4$ 로 감소하였

으며, 최대 피크 파장도 520에서 500 nm로 20 nm 감소하였고 또한 반가폭이 증가하였음을 보여주고 있다. 이러한 강도 저하의 원인을 Tang 등은 높은 에너지를 갖는 표면이 Dy³⁺ 이온과 같이 정공을 잡아두는 트랩 역할을 하기 때문으로 설명하고 있으나 아직 명확하게 밝혀진 것은 아니며, 저전압 인광물질의 경우는 입자가 작을수록 밝기가 상대적으로 밝아지기도 한다.⁸⁾ 한편 모상격자의 결정도도 발광 스펙트럼의 강도를 저하시키고 반가폭을 크게하는 원인으로 작용하는 것으로 생각되나 이에 대한 영향의 정도는 더 많은 연구가 수행되어야 할 부분이다. 따라서 착체중합법으로 합성한 시료의 발광 강도가 고상반응법으로 합성한 것에 비하여 크게 떨어진 것은 입자가 작아진 것이 가장 큰 원인인 것으로 판단된다. 또한 잔류탄소가 모상격자에 침입하여 결정도를 저하시켜 발광특성에 영향을 미칠 수 있다는 가능성도 배제할 수 없다. 그러나 잔류탄소가 어떠한 양상으로 분말 내에 존재하고 있는가에 대한 연구는 현재 진행중에 있다. 시료의 색상이 백색이 아니었던 점도 광학적 특성에 영향을 미쳤으리라 생각되었다. 또한 반가폭과 최대 피크 파장의 변화도 주로 입자의 크기의 차이에 의한 것으로 사료되었다.

4. 결 론

SrAl₂O₄ 분말을 고상반응법과 착체중합법으로 각각 제조하였다. 두 공정 모두에서 SrAl₂O₄상은 800°C 부근에서 생성되기 시작하지만, 순수한 SrAl₂O₄ 상을 얻을 수 있는 합성온도는 고상반응법에서 1200°C, 착체중합법에서 900°C였다. 고상반응법에서 합성온도가 높은 것은 900°C 이하에서 안정한 중간상인 Sr₃Al₂O₆상이 우선적으로 생성되었다가 온도가 올라가면서 최종상인 SrAl₂O₄이 생성되기 때문이었다. 한편 착체중합법은 중간상이 생성되지 않아 낮은 온도에서 SrAl₂O₄를 합성할 수 있었다. 합성된 분말의 입경은 고상반응법으로 제조된 분말은 약 1 μm이고 착체중합법으로 만든

분말은 약 0.1 μm이었다. 착체중합법으로 합성한 분말은 입경은 작았으나 탄소가 소량 잔류하였다. 두 합성분말 모두 520 nm 부근에서 녹색발광이 관찰되었으나 착체중합으로 합성한 분말은 낮은 파장대로 약간 이동하였고, 반폭치는 약간 증가하고 강도는 1/2로 감소하였다. 이러한 발광 스펙트럼의 차이는 합성된 분말의 입도 차이가 가장 큰 원인이며, 잔류 탄소와 모상격자의 결정도도 원인으로 작용한 것으로 사료되었다.

REFERENCES

1. C. S. Jang, K. K. Orr and C. K. Lee, "The Study of Photoluminescence on Willemite Phosphor," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21**(3), 245-252 (1984).
2. T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, "Effects of Composition on The Long Phosphorescent SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor Crystals," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(9), L243-L245 (1997).
3. W. Minguan, D. Wang and L. Guanglie, "Research on Fluorescence Spectra and Structure of Single-phase 4SrO·7Al₂O₃:Eu²⁺ Phosphor Prepared by Solid-state Reaction Method," *J. Mater. Sci. & Eng.*, **B57**, 18-23 (1998).
4. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, "A New Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(8), 2670-2673 (1996).
5. P. A. Lessing, "Mixed-cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Ceram. Bull.*, **68**(5), 1002-1007 (1989).
6. G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, pp. 45-50, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
7. T. Tang, F. Zhang, Z. Zhang, C. Huang and Y. Lin, "Luminescent Properties of SrAl₂O₄:Eu, Dy Material Prepared by The Gel Method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2129-2132 (2000).
8. J. S. Yoo and J. D. Lee, "The Effects of Particle Size and Surface Recombination Rate on The Brightness of Low-voltage Phosphor," *J. Appl. Phys.*, **81**(6), 2810-2813 (1997).