

논문 20-8-3

폴리머 매트릭스를 전구체로 사용한 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 축광성 형광체의 합성 및 형광 특성

Synthesis and Photo Luminescent Characteristics of $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ Phosphor using Polymer Matrix

김수종^{1,a}, 권혁실¹

(Soo-Jong Kim^{1,a} and Hyuk-Sil Kwon¹)

Abstract

$SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ phosphor was synthesized using the impregnation method, and its photoluminescence and long-afterglow properties were investigated. A mixture of $Sr(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ salts were dissolved in distilled water and impregnating into the polymer precursor. After drying, the impregnated mixture was heat treated at 900-1400 °C for 2 h in a N_2-H_2 reduction atmosphere. The microstructure and crystal structure of the $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ powders were examined by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. The photoluminescence spectra showed an excitation band along over wide wavelength of 250-450 nm, and a broaden emission with a maxima peak at 360 nm. In addition, the spectra also showed a good long after glow that decayed over a 1000 sec period after 10 min excitation illumination.

Key Words : Phosphor, Afterglow, Polymer matrix, $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$, Photoluminescence

1. 서론

축광형광체란 일반 빛에너지, 태양광, 형광등을 포함한 모든 영역의 광원을 에너지로 흡수하여 어두운 곳에서 축광된 빛에너지를 가시광선으로 변환하여 스스로 발광하는 것이다. 빛의 흡수 → 축적 → 발광을 반복하며, 수명은 반영구적이다. 자연채광이 차단된 지하공간이나 대형건물의 내부시설에 적용하면 정전 시에 비상 유도기능을 하고, 일상적인 전원 차단 시에는 가이드 기능을 할 수 있는 휘도를 가진다. 축광형광체는 실내에서 광원으로부터 20~30분 정도의 에너지를 받았을 때 통상 잔광은 5~8시간 이상 지속이 가능하며, 현재 전 세계적으로 소방안전, 산업안전, 설비안전, 도로안전

과 같은 분야에 이러한 축광형광체를 이용한 시스템이 채택되었으며, 축광재료를 이용한 개인의 생명 및 재산보호용으로까지 속속 개발되고 있다[1,2].

현재 대부분의 일반 업계에서 사용하는 축광성 형광체로서는 $CaS : Bi$, $CaSrS : Bi$, $ZnS : Cu$, $ZnCdS : Cu$ 등의 황화물계 형광체가 있으나, 이들은 모두 화학적으로 불안정하며 내열성이 좋지 않은 등의 단점이 있어 왔다. 이러한 형광체들은 습기가 존재하면 자외선에 의해 광분해되고 휘도가 저하되기 때문에 옥외에서의 사용이 곤란하며 야광시계, 피난유도표지, 옥내의 야간표시 등 그 용도가 한정되어 있었다[3].

황화물계의 단점을 보완하기 위하여 개발된 $SrAl_2O_3$, $CaAl_2O_3$, $BaAl_2O_3$ 등의 축광형광체들은 전술한 황화물 형광체에 비해서 훨씬 장시간의 잔광특성을 갖고 화학적으로도 안정하며 또 장기간에 걸쳐서 내광성이 우수하였다. 합성방법으로는 주성분을 이루고 있는 탄산칼슘($CaCO_3$), 탄산스트론튬($SrCO_3$), 탄산바륨($BaCO_3$), 알루미늄(Al_2O_3)와

1. 한라대학교 신소재화학공학과
(강원도 원주시 한라대 1길 32)

a. Corresponding Author : sjkim@halla.ac.kr

접수일자 : 2007. 4. 23

1차 심사 : 2007. 7. 16

심사완료 : 2007. 7. 20

같은 금속산화물과 부활제, 공부활제, 플럭스 등을 고체분말상태에서 볼밀을 사용하여 혼합한 후 열처리하여 촉광형광체를 제조하고 있다.

이상 전술한 여러 종류의 형광체들은 모두 금속산화물의 고체분말을 물리적으로 혼합한 다음 건식법으로 소성하여 제조하기 때문에 금속산화물 상호간을 결합시키기 위해서는 많은 에너지가 필요하며, 따라서 1300 °C의 고온에서 산화 또는 환원시켜서 제조하였다. 상기의 방법으로 제조한 촉광형광체는 $SrAl_2O_4:Eu,Dy$, $Sr_4Al_4O_{25}:Eu,Dy$, $CaAl_2O_4:Eu,Nd$ 등이 있다. $SrAl_2O_4:Eu,Dy$ 과 $Sr_4Al_4O_{25}:Eu,Dy$ 은 기존의 황화물계 형광체에 비하여 우수한 촉광특성을 나타냈으나 $CaAl_2O_4:Eu,Nd$ 는 휘도가 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이러한 현상은 고상법으로 형광체를 제조할 경우에 나타나는 단점으로써 그 원인을 살펴보면 원료로 사용하는 금속산화물을 건식법으로 혼합하기 때문에 물리적으로는 혼합되어 있지만 보다 완벽하게 혼합되지 못하였기 때문이다[3].

한편 종래의 촉광성 형광체의 단점인 열화, 저내열성, 단잔광시간 등의 문제점을 해결하고 보다 고휘도, 장잔광 특성을 가지며 화학적으로도 안정한 산화물계 촉광성 재료에 대한 연구가 진행되었다[4-6]. 그 중 하나인 $SrAl_2O_4:Eu$ 계 형광체가 SrO 와 Al_2O_3 의 화합물인 stuffed tridymite 구조의 $SrAl_2O_4$ 의 모체결정에 부활제로 Eu를 도핑시킨 촉광성 형광체가 수열합성법 및 발화합성법 등으로 보고된바 있다[7-9]. 또한, 최근에는 $MAl_2O_4(M=Ba, Sr, Mg, Ca)$ 의 모체결정에 Eu, Nd, Dy 등의 희토류 이온을 부활제로 도핑 한 형광체가 고상반응법으로 합성되어 우수한 장잔광 특성을 가지고 있는 것이 확인되었고, 야광도료 및 다른 형광체의 여기 원으로서 응용가능성이 기대되고 있다.

일반적으로 형광체의 제조는 고상반응법을 사용하며, 이 방법으로 합성된 분말은 결정입자가 크고 불균일하지만 비교적 제조공정이 간단하고 대량생산 및 경제성이 우수하기 때문에 산업용 생산공정에서 주로 사용된다[10,11]. 한편, 습식합성법은 수열합성법, 공침법, 분부건조법, 졸-겔법 등이 있으며, 액체 중에 존재하는 이온, 분자 등이 응집되어 입자를 형성하기 때문에 미세한 결정질 분말을 얻을 수 있다[12-14].

본 연구에서 사용한 합침법은 금속염 또는 금속염의 수화물을 고분자 전구체에 합침시켜 하소한 후 소성하여 산화물 조미세입자를 생성시키는 방법이며, 형광체와 같은 다성분계의 산화물 미립자 생성에 적합한 방법이다. 또한, 전구체의 종류 및 소성조건을 달리 함으로써 입자사이즈를 쉽게 제어할 수 있으며, 공침 조작 등에서 사용하는 강알카리성

유기용매를 사용하지 않는 것이 장점이다. 따라서 본 연구에서는 형광체의 모체성분과 부활제, 공부활제, 플럭스 등 촉광형광체에 포함되는 모든 화합물을 각각의 수용액 또는 유기용매가 포함된 수용액으로 만든 다음 고속 교반하여 혼합하였다. 이와 같이 촉광형광체를 이루는 각 조성의 화합물들이 화학적으로 균일하게 용해된 조성물을 출발물질로 사용함으로써 우수한 물성을 가지는 촉광형광체를 제조하는 것을 목적으로 하였다. 본 연구에서는 합침법을 이용하여 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 분말을 합성하여, 그 발광특성과 장잔광특성 그리고 열처리 온도에 따른 미세구조와 결정구조에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

고분자 전구체를 이용한 합침법을 사용하여 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 촉광형광체 나노분말을 합성하였다. 출발 원료로 고순도의 $Sr(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, $DyCl_3 \cdot 6H_2O$, $NdCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하였고, 고분자 전구체는 셀룰로오스를 사용하였다. 그림 1은 고분자 전구체를 이용한 합침법에 의해 제조된 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 촉광형광체의 개략적인 공정도이다. 일정량의 금속염들을 증류수에 용해시킨 후 25 °C에서 2시간 교반하였다. 원료염이 용해된 용액의 무게와 같은 양의 전구체를 합침하였다. 합침한 조성물을 70 °C에서 24시간 건조한 후 800 °C에서 2시간 하소하였다. 얻어진 분말에 용제로서 H_3BO_3 수용액을 일정량 첨가하여 95 % N_2 + 5 % H_2 의 환원분위기에서 1000 °C~1400 °C의 범위에서 소성온도를 변화시키면서 형광체를 제조하였다.

환원처리한 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Nd^{3+}$ 형광체의 결정성과 결정구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD, Model RINT-2000, Rigaku Co.)를 이용하여 분석하였으며 그 결과는 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)의 powder diffraction file을 참조하여 확인하였다. 분석 조건은 Cu-K α radiation을 사용하여 10-80°의 회절각(2 θ) 범위에서 행하였으며 스캔속도는 5°/min, 가속전압은 40 kV, 가속전류는 30 mA로 하여 회절스펙트럼을 얻었다. 그리고 합성된 형광체 입자 크기, 형태 및 분포상태를 측정하기 위하여 주사전자현미경(SEM, model JSM-6700, JEOL Co.)을 사용하였다. 합침된 폴리머 전구체의 열적 거동은 TG-DTA (Model TA2960)을 사용하여 측정하였다. 시료의 여기, 발광 및 장잔광 스펙트럼은 펄스 제는 방전램프를 사용하는 Fluorescence Spectrophotometers (Model FP-6300 JAS. Co로 측정하였다.

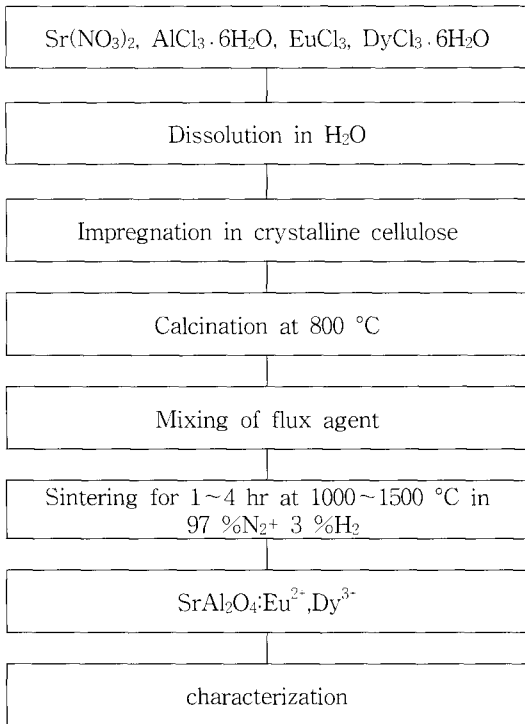


그림 1. SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 형광체 합성 모식도.
Fig. 1. Experimental procedure of preparing SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 목적은 수용액 및 유기용매와 수용액의 혼합용액에 각종 금속염을 용해시킨 다음 미세한 마이크로피브릴 구조를 가지는 고분자물에 함침 시켜서 건조한 물질을 열처리함으로써 입도가 균일하고 결정성이 뛰어나며 우수한 축광성능을 가지는 축광형광체를 제조하기 위한 것이다.

본 연구에서 사용한 고분자는 모두 1 μm이하 크기의 마이크로피브릴 구조 또는 미세구조를 가지고 있어 입자의 형상은 미세 또는 마이크로피브릴의 구조에 의존하기 때문에 입상의 균일한 분말을 제조할 수 있으며, 본 제조법의 가장 큰 장점인 나노사이즈의 축광형광체 제조가 가능하다. 그림 2에 함침 전과 후의 고분자 매트릭스의 미세구조 변화를 나타내었다. 그림 2에 나타난 바와 같이 금속염과 용매로 이루어진 원료 용액이 고분자의 미세 마이크로피브릴 구조 내에 균일하게 함침 되어 있음을 알 수 있다.

본 연구에서 얻어지는 입자는 우수한 결정성을 가지며 1차입자의 지름은 0.05~1.0 μm로 제어

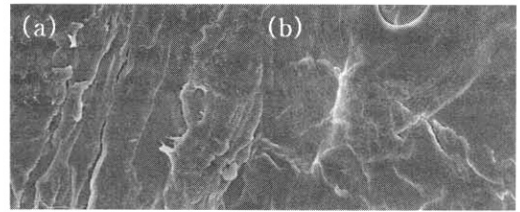


그림 2. 결정성 셀룰로오스와 함침된 고분자 전구체의 Microfibrile 구조.

Fig. 2. Microfibrile structure of crystalline cellulose and Impregnated Polymer precursor.

가능하다. 즉, 열처리온도, 금속염 용액의 농도, 열처리 시간, 반응기내에 투입되는 산소농도, 고분자 전구체의 종류 등 제조공정상의 여러 변수를 적절히 조절함으로써 40 nm에서 1.0 μm까지의 축광형광체 입자의 제조가 가능하였다.

본 연구에서 사용한 방법으로 다성분계인 축광형광체를 제조하였을 때 균일한 조성을 가진 물질을 얻을 수 있는 특징이 있으며, 다양한 원료용액을 소량으로 균일하게 교반 하는 것에 의해 소량 다품종의 축광형광체 제조에도 쉽게 적용할 수 있다.

본 연구에서는 통상적으로 사용되는 금속염 용액을 고분자에 함침하고 이를 열처리함으로써, 종래의 축광형광체에 비하여 제조공정이 훨씬 간단하고 균일한 입도를 갖는 미세한 분말의 제조가 가능하기 때문에 축광 성능이 우수한 축광형광체 분말을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 제조방법은 금속염의 수용액 또는 금속염의 유기용액을 사용하는 습식합성법에 의한 것이므로 용액 제조, 함침, 건조, 열처리 등의 간단한 조작으로 축광형광체를 제조할 수 있으며, 졸-겔법에서와 같은 공침조작이나 강한 분쇄공정이 필요 없기 때문에 제조비용을 절감할 수 있다[15-17].

또한, 본 연구에서는 매개물로 사용하는 고분자를 여러 종류로 변경함으로써 생성되는 축광형광체의 입자의 크기를 마음대로 조절할 수 있는 장점이 있다. 전구체가 낮은 온도에서 열분해되기 때문에 저온에서 경제적으로 형광체를 제조할 수 있다. 그림 3에 본 연구에서 사용한 폴리머 프리커서인 Crystalline cellulose의 열분해 특성을 나타내었으며, 약 480 °C 부근에서 완전히 열분해 되는 것으로 나타났다. 또한 본 연구에서 제조한 축광형광체의 입자의 크기는 40 nm~300 μm 범위의 것이 가능하며, 입자사이즈 및 입도분포의 조절이 가능한 것이 장점이다.

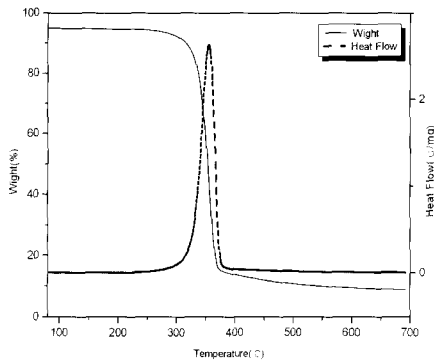


그림 3. 결정성 셀룰로오스의 TG-DTA 열분석 곡선.

Fig. 3. TG-DTA curves of Crystalline cellulose.

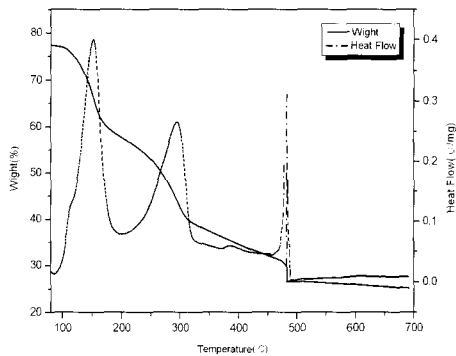


그림 4. 함침 시킨 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺의 TG-DTA 열분석 곡선.

Fig. 4. TG-DTA curves of impregnated precursor of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.

급속염이 함침된 고분자 전구체의 열적 특성을 알아보기 위하여 함침 한 시료를 80 °C 진공오븐에서 건조하여 TGA - DTA 분석시료로 사용하였으며, 측정결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)에 나타난 바와 같이 120 °C~200 °C 사이에서 화합물 내의 결정수분의 증발에 기인한 급격한 중량 감소가 나타났으며, 250 °C~320 °C 사이에서도 화합물 내 유기물의 열분해에 의한 현저한 중량감소를 보인 후 점차적으로 완만한 중량감소가 480 °C까지 계속되었다. 480 °C 에서 관측된 급격한 중량 감소는 polymer 전구체를 구성하고 있던 섬유질이 완전히 열분해 되는 것을 보여주고 있으며, 480 °C 이후에서는 중량감소가 관측되지 않았다.

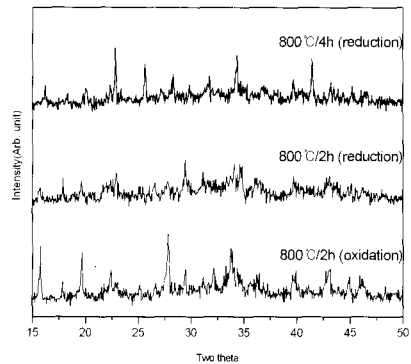


그림 5. 하소한 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 형광체의 X선 회절 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of calcinated phosphors of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺.

그림 4(b)의 시차주사열량분석에서는 120 °C~200 °C 사이의 결정수분의 증발에 의한 발열피크와 250 °C~320 °C 사이에서의 유기물의 열분해에 의한 발열피크 그리고 전구체 섬유질의 열분해에 기인한 480 °C 부근에서의 발열피크가 그림 4(a)의 TGA 결과와 일치 하였다. 따라서 본 계에서 결정화가 개시되는 온도는 480 °C부터 라고 할 수 있다.

그림 5는 함침한 폴리머 전구체의 유기물 제거를 위하여 용제를 첨가하지 않은 상태에서 800 °C에서 2시간 동안 공기분위기에서 하소한 분말과 환원분위기에서 각각 2시간, 4시간 하소한 분말의 X선 회절분석 결과이다.

그림 5(a)의 공기 중에서 하소한 분말에서는 SrAl₂O₄의 주 피크인 (211), (220), (211) 상이 보이지 않았으며, 환원 처리한 그림 5(b)와 (c)의 회절분석에서는 주 피크가 성장하는 것을 관찰할 수 있었으며, 약간의 미 반응물의 회절피크가 확인되었다. 용제로서 H₃BO₃를 첨가한 경우 900 °C 이상에서 SrAl₂O₄의 회절피크와 미 반응물인 SrO의 회절피크가 관찰된 연구결과[18]와 비교할 때, 함침법을 이용하면 보다 낮은 온도에서 단일상의 SrAl₂O₄ 형성이 가능할 것으로 여겨진다. 함침법을 사용하여 마사키 등[17]은 500 °C 전후에서 하소하여 수십 내지 수백 나노미터 크기의 산화물 나노입자를 제조한 바 있다. 본 연구에서도 동일한 프로세스를 이용하였으나 다성분계 산화물인 축광형광체의 경우에는 상 형성 온도가 상대적으로 높아진 것으로 판단된다.

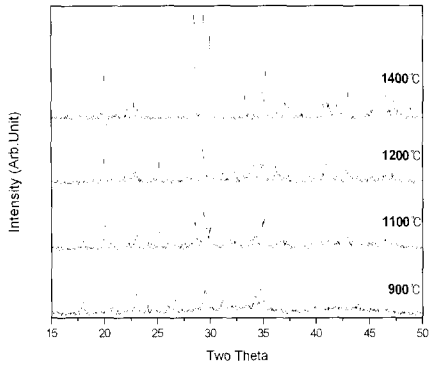


그림 6. 열처리 온도에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체의 X 선 회절 패턴.

Fig. 6. XRD patterns of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ with different temperature of heat treatment.

그림 6는 합침법에 의하여 합성된 분말들의 열처리 온도에 따른 XRD 결과이다. SrAl_2O_4 는 단사정이며 주 피크는 $2\theta=28.4$ 에 있고 29.3과 29.9에 각각 제2와 제3의 피크가 인접해 있어 결정도가 낮은 경우에는 피크분리가 일어나지 않고 28~30 사이에서 넓은 피크가 나타난다. 또한, 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 은 입방체이며 주 피크는 $2\theta=31.9$ 에 있다[8].

900 °C 에서 합성한 분말의 색상은 흰색에 가까웠으며 회절 강도 값은 낮지만 SrAl_2O_4 상이 생성

되기 시작하였고, 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 가 같이 생성되었음을 알 수 있었다. 1100 °C 에서 합성한 분말은 완전한 흰색은 아니었으며 900 °C 에서 합성한 분말보다 피크의 강도가 월등하게 증가하여 SrAl_2O_4 의 생성량이 증가하였음을 알 수 있었고, 고상반응법으로 합성 하였을 때 생성되는 SrCO_3 및 Al_2O_3 상은 전혀 생성되지 않았음을 알 수 있었다. 합성온도가 1300 °C가 되면 중간상인 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 가 모두 사라지고 SrAl_2O_4 만이 생성되었다. 1200 °C 이상의 온도에서는 주 피크의 (211), (220), (211) 상이 완전히 분리되어 고상반응법과 같은 정도의 피크분리가 일어났으며 높은 결정성을 보였다.

고상반응법과 합침법에 의한 분말합성법의 가장 큰 차이는 출발원료의 균일혼합정도의 차이이다. 고상반응법에서는 혼합분말이 아무리 잘 혼합된 경우에 있어서도 출발분말 입자들의 혼합체이기 때문에 국부적으로 불 때는 불균일하다[8]. 그러나 합침법은 출발원료를 용매에 완전히 용해시킨 다음 폴리머전구체에 합침하게 되며, 전구체내의 마이크로피브릴구조에 균일하게 합침되며 금속이온과 결합하고 있는 대부분의 유기물들은 전구체와 함께 공기 중에서 열분해 된다.

그림 7은 공기분위기에서 1차 하소한 분말을 용제를 첨가하지 않은 상태에서 900 °C에서 1400 °C 까지 변화시켜 2시간 동안 소결시킨 분말들의 SEM

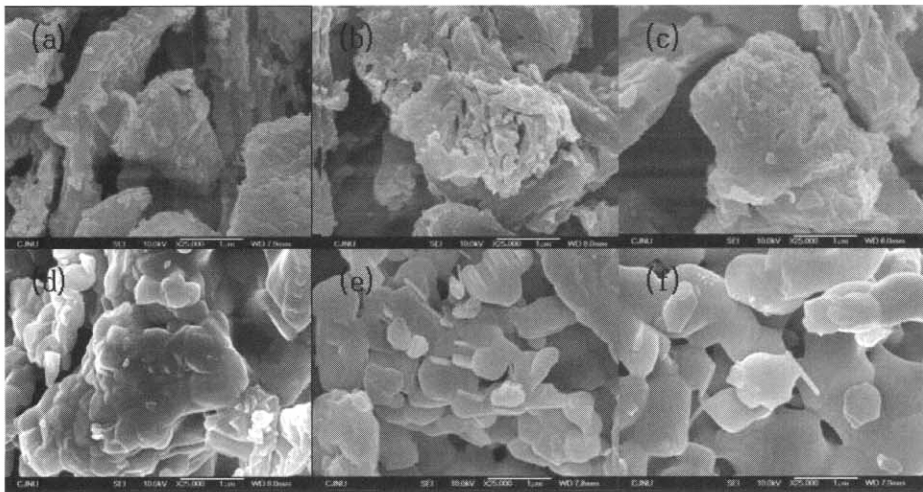


그림 7. 온도 변화에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체의 SEM 사진: (a)900 °C, (b)1000 °C, (c)1100 °C, (d)1200 °C, (e)1300 °C, (f)1400 °C.

Fig. 7. SEM micrographs of the $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor synthesized at (a)900 °C, (b)1000 °C, (c)1100 °C, (d)1200 °C, (e)1300 °C and (f)1400 °C for 2 h, respectively.

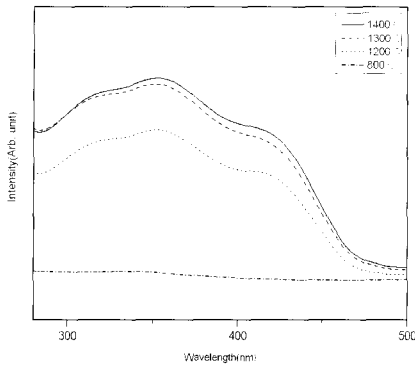


그림 8. 소성온도에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체의 여기 스펙트럼.

Fig. 8. Excitation spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with different sintering temperature.

사진을 나타내고 있다. 사진에 나타난 바와 같이 온도 증가에 따라 입자가 성장하고 있음을 알 수 있다. 1200 °C 이하에서 소결된 경우에는 입자크기가 1 μm 이하이나, 1200 °C 이상의 소결온도에서는 용제의 첨가 없이도 입자간 응집이 활발하게 일어나 입자가 성장하였으며 1400 °C에서는 결정입자가 수 마이크로미터 정도까지 성장하였다. 각 분말의 BET 값으로부터 계산한 입자크기는 800 °C에서 소성한 것이 100 nm, 1400 °C에서 소성한 것이 10 μm 로 주사전자현미경으로 측정된 결과와 잘 일치하였다. 그림 9에 나타난 바와 같이 입자가 성장함에 따라 형광체의 발광 강도가 증가하는 것을 발광스펙트럼으로 확인할 수 있었다.

그림 8은 800 °C에서 1400 °C까지 열처리한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말을 Xe 방전램프로 여기시켜 측정된 여기 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼은 발광파장을 520 nm로 고정하여 250 nm에서 500 nm까지 주사하여 측정하였다. 열처리온도가 증가함에 따라 여기 강도가 높아짐을 알 수 있었다. 290 nm에서 470 nm의 넓은 범위에서 여기 스펙트럼이 측정되었으며, 3개의 파장인 320 nm, 360 nm와 420 nm에서 여기 피크가 나타났다. 이 가운데 360 nm에서 최대흡수피크를 보였는데 이는 Eu^{2+} 궤도의 d-f궤도 전이에 의한 것으로 형광체의 최적 여기 파장이라고 할 수 있다. Yang[7] 등은 발광파장을 520 nm로 고정하여 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말의 여기 스펙트럼을 측정하여 320 nm, 360 nm 그리고 392 nm에서 여기 피크가 나타났다.

이 경우에는 360 nm에서 Eu^{2+} 궤도의 d-f궤도 전이에 의한 최대흡수파장을 나타내었는데, 본 연구

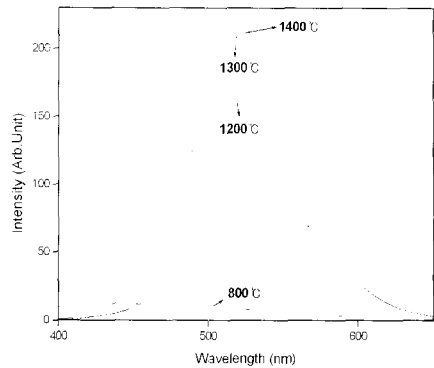


그림 9. 소성온도에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체의 발광 스펙트럼.

Fig. 9. Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with different sintering temperature.

에서도 360 nm에서 최대흡수피크가 나타났다. 따라서 본 형광체는 태양광에 의하여 쉽게 여기 되어 발광할 수 있음을 알 수 있다. 또한 320 nm 이하에서 여기 강도가 현저히 저하되는 특성을 지닌 기존의 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 계 보다 단파장인 자외선에서도 발광될 수 있는 형광물질임을 알 수 있다[11].

그림 9는 800 °C에서 1400 °C까지 열처리한 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 분말을 상온에서 120 nm/min의 주사속도로 350 nm에서 700 nm까지 주사하여 측정하였다. 그림 9의 모든 그래프에서 나타나는 바와 같이 합성온도와 관계없이 황록색 발광영역인 520 nm를 최대발광파장으로 하는 460~620 nm의 넓은 발광스펙트럼을 나타내고 있다. 이는 형광체 모체인 SrAl_2O_4 에 혼합시킨 부활제 Eu^{2+} 의 d-f 전이에 의한 발광으로 공부활제의 존재여부에 관계없이 나타난다고 한 연구결과[7,8]와 일치하며, 580 nm 부근에서 Dy^{3+} 의 f-f 전이에 의한 발광피크가 나타나지 않기 때문에 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 조성을 갖는 형광체의 발광 중심은 Eu^{2+} 하나뿐임을 알 수 있다[4]. 분말의 열처리 온도가 증가함에 따라 발광 강도가 증가 하여 1400 °C에서 최대발광강도를 나타내었고, 이것은 XRD 결과와 잘 일치 하였다. 그러나 열처리 온도의 변화에 따른 발광피크의 형태는 모두 유사하게 나타났다. 이와 같은 사실은 그림 4에서와 같이 800 °C에서 단일상의 SrAl_2O_4 가 형성된 것으로 간주하더라도 부활제로 혼합한 Eu^{2+} 가 전하보상에 의하여 모체결정의 Sr^{2+} 위치에 치환되어 안정한 발광중심을 형성한 정도와 관계가 있을 것으로 생각된다. 즉, 열처리 온도의 증가에 따른 발광강도의 증가는 온도증가에 따라 형광체

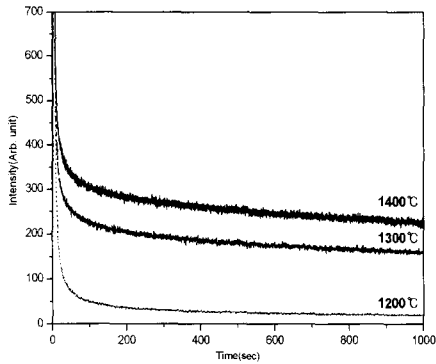


그림 10. 소성온도에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체의 잔광 특성.

Fig. 10. The afterglow characteristics of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with different sintering temperatures.

모체에 치환된 Eu^{2+} 의 농도가 증가하여 강한 발광 중심을 형성하였기 때문으로 판단된다[19].

그림 10은 태양광과 유사한 백색광을 방출하는 Xe램프로 형광체를 10분간 여기 시킨 후, 암실 조건을 유지하여 실온에서 형광체의 잔광특성을 측정한 결과이다. 전체적으로 잔광강도는 시간에 따라 감소하는 경향을 나타내는 일반적인 특성을 보이고 있으며, 잔광의 감쇄는 매우 완만하게 나타났다. 온도에 따라 잔광특성이 변화되는 것을 확인할 수 있었고, 1400 °C에서 열처리한 시료의 잔광휘도가 가장 높게 나타났다. 또한 1500초 이상이 되어도 그 잔광휘도가 거의 줄어들지 않는 우수한 장잔광특성을 나타내었다.

잔광특성의 향상을 위한 연구결과에 따르면 형광체가 오랜 시간 동안 잔광을 유지하기 위해서는 주어진 온도에서 여기된 부활제 Eu^{2+} 부터 방출된 정공의 열방출속도가 적절하게 유지될 수 있는 트랩을 가지는 것이 필수적이라고 하였다. 이 결과들에 의하면 형광체 주변의 온도에 비하여 트랩의 깊이가 너무 얕으면 트랩에 포획되어 있던 정공들이 빠르게 이탈하여 잔광 유지시간이 짧아질 것이며, 반대로 트랩의 깊이가 너무 깊으면 트랩에 포획되어 있는 정공들이 트랩의 에너지 장벽을 넘지 못하여 잔광을 보이지 않는다고 하였다[19,20]. 또한 공부활제를 첨가하면 정공트랩의 농도를 증가시켜 잔광시간을 증가시킬 수 있다고 보고되었다.

그림 11에는 Eu, Dy의 첨가량에 따른 장잔광특성을 나타내었다. 부활제 및 공부활제의 농도가 0.05 mol 까지는 잔광특성이 지속적으로 증가하였고,

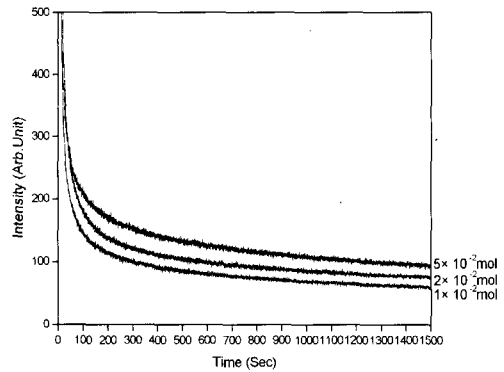


그림 11. 부활제 및 공부활제의 농도변화에 따른 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체의 잔광 스펙트럼.

Fig. 11. The afterglow characteristics of phosphors with various activator and co-activator compositions synthesized at 1400 °C for 2 h in N_2/H_2 atmosphere.

잔광의 강도는 부활제 및 공부활제의 함량이 증가할수록 크게 나타났으며, 그 양이 0.05 mol일 때 최대 잔광강도를 나타냈다. 0.05 mol 이상의 부활제 및 공부활제의 함량에 대하여는 본 실험에서는 경제성 등을 고려하여 실시하지 않았으나, 일반적으로 0.05 mol 이상의 농도를 첨가하여 부활제 및 공부활제의 첨가량이 많아지면 모체에 용해되지 못한 성분이 불순물을 형성하기 때문에 잔광특성에는 영향을 미치지 못한다고 알려져 있다[7].

4. 결론

본 연구에서는 소정의 몰비의 모체조성물 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 혼합용액에 부활제와 공부활제로서 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하고, 용제로서 H_3BO_3 를 첨가하여 액상 합침법으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광성형광체를 합성하였다. 합성된 형광체의 물성, 발광특성 및 장잔광특성 평가를 통해 다음과 같은 결과를 얻었다.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 축광형광체를 제조할 경우 매트릭스로 사용한 crystalline cellulose는 480 °C 정도에서 분해되었고, 800 °C 이상의 온도에서 결정상이 형성되기 시작하였으며, 1000 °C 이상에서 입상의 균일한 조성의 형광체가 합성되었다.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 형광체는 발광파장을 520 nm로 고정하여 측정한 결과, 여기스펙트럼의 최대흡수피크는 360 nm에서 나타났고, 250~450 nm의 넓

은 범위에 걸쳐서 여기가 일어났으며, 1500초 이상 장잔광특성이 지속되었다.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} 형광체의 발광 및 장잔광특성은 소결온도가 높을수록 우수하게 나타났고 1400 °C에서 최대 발광강도 및 잔광강도를 나타냈다.

공부활제로 사용한 Eu^{+2} , Dy^{+3} 의 첨가량이 0.05 mol 일때 가장 우수한 발광특성 및 장잔광특성을 나타냈다.

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, Dy^{+3} 형광체의 SEM 및 입자크기 측정결과 1200 °C이하에서는 1 μm 이하 1200 °C이상에서는 입자간의 응집이 활발하게 일어나 5~10 μm 로 성장하였으며, 온도증가에 따라 입자사이즈가 증가하는 경향을 나타냈다.

참고 문헌

- [1] M. S. Hur, "The effect of photoluminescence exit path markings in evacuation from buildings", 한국방재학회논문집, 5권, 3호, p. 67, 2005.
- [2] S. Shirakura, K. Toda, Y. Imanari, T. Nogogawa, K. Uematsu, M. sato, Y. Nishisu, and M. Kobayashi, "Sol-gel synthesis of long persistent phosphor $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$, Dy thin film", Vol. 113, No. 7, p. 484, 2005.
- [3] 무라야마 요시히코, 다케우치 노부요시, 아오끼 야스미쓰, 마쓰자와다카시, "축광성형광체", 대한민국특허, 특0145246, 1998.
- [4] C. S. Jang, K. K. Oh, and C. K. Lee, "The study of photoluminescence on willemite phosphor", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 21, No. 3, p. 245, 1984.
- [5] T. Matsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro, and T. Morioka, "Effects on composition on the long phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy phosphor crystals", J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 9, p. L243, 1997.
- [6] W. Minguam, D. Wang, and L. Guanglie, "Research on fluorescence spectra and structure of single-phase $4\text{SrO}_7\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by solid-state reaction method", J. Mater. Sci. & Eng., Vol. B57, p. 18, 1998.
- [7] Y. S. Yang, J. S. Park, and B. K. Kim, "Preparation of long phosphorescent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$, Dy by pyrophoric synthesis method", J. Kor. Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 1, p. 93, 2002.
- [8] S. H. Kim, K. B. Shim, E. T. Kang, D. S. Cheong, and C. S. Kim, "Luminescence property of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ powder prepared by the polymerized complex method", J. Kor. Ind. Eng. Chem., Vol. 39, No. 1, p. 33, 2002.
- [9] W. S. Park, S. J. Kim, and J. S. Kim, "Hydrothermal synthesis of ultra-fine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ powders and investigation of their photoluminescent characteristics", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 41, No. 5, p. 370, 2004.
- [10] K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence characteristics of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ blue phosphor for light emitting diodes", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 41, No. 8, p. 573, 2004.
- [11] J. W. Park and J. S. Kim, "Synthesis and photoluminescence of the $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} long phosphorescence phosphor", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 43, No. 6, p. 333, 2006.
- [12] J. I. Ahn, C. H. Han, and H. D. Park, "Luminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$, (M=Cr, Ti) green phosphors prepared by sol-gel method", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 7, p. 637, 2003.
- [13] S. H. Shim and T. H. Cho, "Preparation and properties of Eu^{3+} doped Y_2O_3 nanoparticles with a solvothermal synthesis using the ethylene glycol", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 7, p. 709, 2003.
- [14] H. J. Kim and J. H. Park, "Crystalization of SrAl_2O_4 synthesized by the polymerized complex method", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 41, No. 6, p. 439, 2004.
- [15] T. Masaki, S. J. Kim, H. Watanabe, K. Miyamoto, M. Ohno, and K. H. Kim, "Synthesis of nanosized ZnO powders prepared by precursor process", J. Ceram. Proc. Res., Vol. 4, No. 3, p. 135, 2003.
- [16] S. J. Kim, "Precursor process designing to synthesis nano-sized phosphor", Trans. Elec. Electro. Mat., Vol. 7, No. 1, p. 26, 2006.

- [17] T. Masaki, S. J. Kim, H. Watanabe, K. Miyamoto, and M. Ohno, "Synthesis of electro conductive nanosized ZnO powders", *Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc. J.(ATM)*, Vol. 6, No. 1, p. 7, 2004.
- [18] Y. K. Lee, J. Y. Kim, B. G. Kim, and Y. T. Yu, "Synthesis and after-glow characteristics of Eu activated Sr-Al-O long phosphorescent phosphor", *Korean J. of Mat. Res.*, Vol. 8, No. 8, p. 737, 1998.
- [19] H. Takasaki, S. Tanabe, and T. Hanada, "Long-lasting afterglow characteristics of Eu, Dy doped SrO-Al₂O₃ phosphor", *J. Ceramic. Soc.*, Vol. 104, p. 322, 1996.
- [20] 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.*, Vol. 144, No. 9, p. 243, 1997.