

분무열분해 공정을 이용하여 스트론튬 알루미늄네이트 녹색 형광체의 합성 및 발광 특성 개선

김미나 · 정경열[†]

공주대학교 화학공학부
330-717 충남 천안시 부대동 275
(2011년 1월 15일 접수, 2011년 2월 11일 채택)

Synthesis and Luminescence Enhancement of Strontium Aluminate Green Phosphor via Spray Pyrolysis

Mi Na Kim and Kyeong Youl Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan-si, Chungnam 330-717, Korea
(Received 15 January 2011; accepted 11 February 2011)

요 약

분무열분해 공정을 이용하여 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 녹색 형광체를 제조함에 있어 붕소의 치환, 유기첨가제 및 건조 조절제의 사용에 따른 발광 특성을 조사하였다. Al 자리에 붕소를 치환시켜 줌으로써 결정상은 순수해지고 발광강도는 크게 향상됨을 확인하였다. 휘도 측면에서 붕소의 함량은 약 1 at%로 하는 것이 가장 바람직하였다. 유기첨가제의 함량 변화에 따른 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 휘도 변화를 조사한 결과 0.2 M을 사용했을 때 가장 높은 휘도를 얻었다. 유기첨가제와 함께 건조 조절제로 DMF 0.5M을 함께 사용함으로써 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 휘도는 약 172% 향상되었다. XRD 분석 결과에 의하면 사용한 유기첨가제와 DMF의 사용은 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 결정상 변화 없이 결정성을 크게 향상시켰다. 유기 첨가제만을 사용할 경우 형광체의 표면적은 커졌지만 DMF를 함께 사용함으로써 현저히 줄어들었다. 따라서 유기첨가제와 DMF를 동시에 사용하여 합성한 형광체의 휘도가 크게 향상된 것은 결정성 증가와 표면적 감소에 기인한 것이라고 결론지었다.

Abstract – $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ green phosphor was prepared by spray pyrolysis and its luminescence properties were controlled by replacing the Al sites with boron and using organic modifier or drying control chemical additive. It was clear that the substitution of B into the Al sites was helpful to obtain pure monoclinic SrAl_2O_4 phase and greatly enhance the emission intensity. In terms of the emission intensity, the optimal content of boron was about 1 at% with respect to the aluminum element. The luminescence intensity of $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor could be improved by the use of 0.2 M organic additives in the spray solution. Furthermore, using 0.5 M dimethylformamide(DMF) as a drying control chemical with organic additives made it possible to improve about 172% the emission intensity of $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor. According to XRD analysis, the organic additive and DMF used enhanced the crystallinity without any change in the crystal phase. When used only the organic additive without DMF, the surface area of the prepared $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor became enlarged. The use of DMF with the organic additive resulted in significant reduction in the surface area. It was concluded that the increase of the crystallinity as well as the reduction of surface area mainly contribute to the improvement in the luminescence intensity of $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor prepared using DMF and organic additives.

Key words: Phosphor, Luminescence, Spray Pyrolysis, Chemical Additive

1. 서 론

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 가시광을 내는 물질로 램프, 디스플레이 및 백색 발광다이오드(light-emitting diodes, LEDs)

제조에 필요한 핵심 소재이다. 최근 백색 LED는 긴수명, 저소비전력, 그리고 친환경적 제품으로 기존의 백색 형광등을 대체할 수 있는 신조명으로 인식되며 액정표시소자(liquid crystal displays, LCDs)의 후면광원으로 주목받고 있다. 백색 LED를 구현하는 방법은 여러 가지가 있지만 그 중 청색 LED 칩을 광원으로 하고 YAG:Ce 황색 형광체를 결합하여 구현하는 것이 가장 대표적인 방법이다. 그러나 이 방법은 발광효율이 낮고, 색온도 및 연색성제어 문제가 있어 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kyjung@kongju.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 입전기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

를 해결하려는 연구가 진행 중이다. 근 자외선(near-ultraviolet, NUV) LED 칩을 이용하고 청색, 녹색 및 적색 형광체를 접목하여 백색을 구현할 수 있다. 이 방법은 천연색에 가까운 백색을 구현할 수 있고, 연색성 및 색 온도 조절을 쉽게 할 수 있다는 장점이 있다. NUV 칩을 활용한 백색 광원을 얻기 위해서는 우선 고효율의 NUV 칩을 개발해야 하고 우수한 발광 특성을 가지는 형광체 기술이 확보되어야 한다[1-3].

Eu를 활성제로 한 형광체는 모체의 조성에 따라 다양한 색의 형광체를 제조 가능하다. (Ba,Sr)₂SiO₄:Eu, (Ca,Sr)₂MgSi₂O₇:Eu, Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl:Eu 및 SrAl₂O₄:Eu는 대표적인 산화물계 녹색 형광체이다[4-7]. 이중 SrAl₂O₄:Eu는 화학적으로 안정하고 내구성이 우수하여 녹색의 축광체(persistence phosphor)로 많이 연구되어 왔다[7-10]. 축광체로 좋은 특성을 가지기 위해 Dy를 공부활제(co-activator)로 사용한다. 그러나 LED용 형광체로 사용될 때는 장광특성이 요구되지 않기 때문에 Dy의 사용할 수 없다. 하지만 Dy와 같은 공부활제를 사용하지 않을 경우 그 발광 강도는 현저히 떨어지게 된다. 본 연구에서는 SrAl₂O₄:Eu를 축광체가 아닌 NUV용 형광체로 사용될 수 있도록 광학적 특성을 향상시키려고 한다.

형광체의 광학적 특성은 조성과 합성방법에 따른 변화가 많다. 기존에 SrAl₂O₄:Eu 형광체는 대부분 고상법으로 제조되었다. 형광체와 같이 다성분계 혼합산화물의 조성을 제어한다는 측면에서는 고상법 보다는 액적을 건조열분해시켜 입자를 얻는 분무열분해 공정이 유리하다. 액상에서 이미 잘 혼합시킨 후 이를 액적화하고 열분해시켜 입자로 제조하기 때문에 성분들 간의 상분리를 최소화할 수 있다는 장점이 있어 다양한 형광체 합성에 활용되어 왔다[11-14]. 따라서 본 연구에서는 분무열분해 공정을 이용하여 SrAl₂O₄:Eu 형광체를 합성하고 합성 조건 변화에 따른 휘도 향상 여부를 조사하였다. 기존 고상법으로 SrAl₂O₄:Eu를 합성 시 축광특성을 개선시키기 위해 Dy의 첨가뿐만 아니라 B₂O₃를 용제로 사용하기도 한다[15]. 이때 용제의 역할은 결정성 향상을 도모뿐만 아니라 AlO₃ 골격 구조 내로 치환됨으로써 높은 잔광특성을 보인다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 분무열분해 공정으로 SrAl₂O₄:Eu를 합성할 때 B를 Al 자리에 치환시켜 줌으로써 휘도 개선이 되는지 확인하였다. 또한 분무 용액에 유기첨가제 및 건조 조절제를 첨가함으로써 SrAl₂O₄:Eu 휘도를 개선시킬 수 있는지 검토하고 각 첨가 물질의 함량을 최적화하였다.

2. 실험 방법

분무열분해 공정을 이용하여 스트론튬 알루미늄에이트(SrAl₂O₄:Eu²⁺) 형광체를 합성하였다. 사용된 분무열분해공정은 액적 발생부, 열분해가 일어나는 고온의 전기로, 그리고 발생된 분말을 회수하는 포집장치로 구성하였다. 초음파 진동자(1.7 MHz) 6개로 구성된 액적 발생장치를 사용하였고, 운반기체로는 압축공기를 사용하였고 유량은 30 L/min으로 고정하였다. 건조 및 열분해가 일어나는 반응기는 길이 1,200 mm, 내경 55 mm인 석영관을 사용하였고, 반응기 온도는 900 °C로 고정하였다. 생성된 분말은 테플론 필터를 사용하여 포집하였다.

SrCO₃(Aldrich, 99+%), Al(NO₃)₃·9H₂O(Aldrich, 98%), Eu₂O₃(고순도화학, 99.99%), 붕산(Aldrich, 99+%)을 전구체로 사용하였다. Eu 활성제는 전구체를 질산을 이용하여 녹여 사용하였다. 분무용액은 화학식(Sr_{0.9}, Eu_{0.1})(Al_{2-y}B_y)O₄에 해당하는 각 구성 원소의 전구

체를 증류수에 당량비 만큼 녹여 제조하였다. 먼저 제조한 활성제 용액을 정량하여 500 ml 비커에 담고, Al, Sr 및 B의 전구체를 당량만큼 넣어 준 후 증류수를 첨가하여 총용액의 부피가 500 ml가 되게 하였다. Al 자리에 치환되는 붕소량 y 값은 0, 0.02, 0.1, 0.2로 변화시켜 주었다. 분무용액에 첨가되는 유기 첨가제에 대한 영향을 관찰하기 위해 구연산(citric acid, CA)와 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)량을 변화시켜 주었다. 이 때, 몰비로 CA/EG = 1로 유지한 상태에서 유기 첨가물(CA+EG)의 총 농도를 0.1~0.4 M까지 변화시켜 주었다. 또한 CA+EG 총 몰수를 0.2 M로 고정한 상태에서 건조 조절제로 많이 이용되는 dimethylformamide(DMF)를 0.5~1.0 M까지 변화시켜 주면서 분무용액을 제조하였다.

제조된 분무용액은 액적 발생장치를 이용하여 액적화하고 공기를 운반기체로 하여 900 °C 반응기에서 건조 및 열분해시켜 전구체 분말을 얻었다. 얻은 전구체 분말은 튜브형 전기로에서 하소하였다. 이 때 열처리 온도는 1,000 °C에서 1,400 °C 범위로 하였고, 5%-H₂/N₂ 혼합기체를 400 ml/min으로 흘리면서 3시간 동안 열처리하였다. 최종 열처리된 분말의 결정상 변화를 관찰하기 위해 X-ray diffraction pattern을 SCINCO사의 SMD3000을 이용하여 측정하였다. Photoluminescence(PL) 측정은 PL 측정 장비(Perkin Elmer, LS 55, Fluorescence spectrometer)를 이용하였다. 분말의 표면적은 N₂를 흡착실험으로부터 BET식으로 계산하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 Sr_{0.9}Al₂O₄:Eu_{0.1} 조성으로 합성된 형광체를 후 열처리 온도를 달리하여 측정한 XRD 결과이다. 모든 열처리 온도에서 주상은 JCPDS No. 34-0379의 단사정계 SrAl₂O₄가 제조되었다. 그러나 후 열처리 온도 변화에 따라 Sr₄Al₁₄O₂₅(JCPDS No. 74-1810)와 육방정계의 SrAl₁₂O₁₉(JCPDS No. 26-0976) 상이 불순물 상으로 관찰되었다. 열처리 온도 1,100 °C에서는 Sr₄Al₁₄O₂₅ 상이 불순물 상이고, 1,200 °C 이상에서는 SrAl₁₂O₁₉ 상이 불순물 상으로 형성되었다. Fig. 2는 후 열처리 온도 변화에 따른 Sr_{0.9}Al₂O₄:Eu_{0.1} 형광체의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다. 넓은 밴드 발광 스펙트럼은 전형적인 Eu²⁺ 활성제의 4f⁶5d¹ → 4f⁷ 전이에 기인한 것이다. 이러한 d-f 전이는 활성제의 주변 이온의 종류와 결정구조 및 결정장 세기에 민감하게 영향을

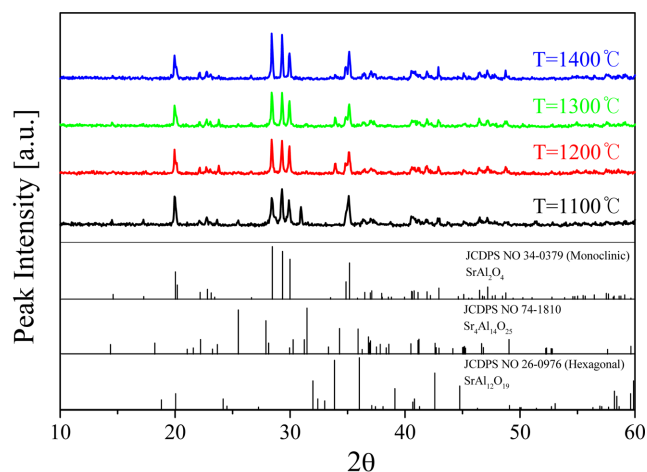


Fig. 1. XRD patterns of SrAl₂O₄:Eu phosphor prepared by spray pyrolysis and calcined at different temperatures.

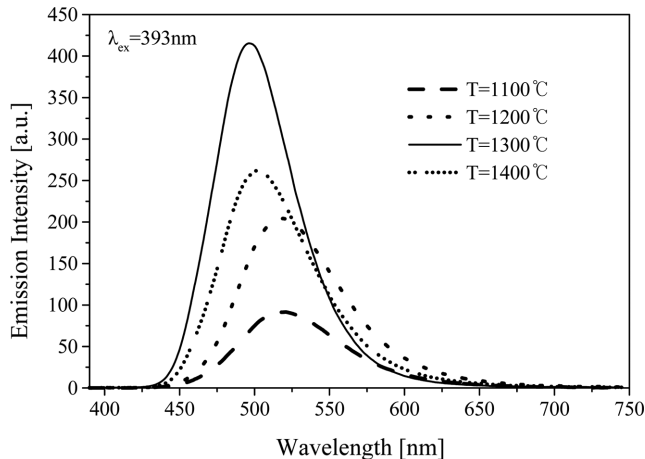


Fig. 2. Emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared by spray pyrolysis and calcined at different temperatures.

받는다. 단사정계의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 발광 중심 파장은 518~520 nm에서 관찰되고, $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 형광체는 499 nm, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Eu}$ 은 397 nm 근처에서 관찰된다[15,16]. Fig. 2에 보인 것과 같이 본 연구에서 합성된 형광체는 후 열처리 온도에 따라 중심파장이 달라졌다. 후 열처리 온도가 1,100 °C인 경우 516 nm, 1,200 °C에서는 519 nm, 1,300 °C에서는 496 nm, 1,400 °C에서는 502 nm의 중심파장을 보였다. XRD 결과에 의하면, 합성된 형광체의 주 결정상은 열처리 온도에 상관없이 모두 SrAl_2O_4 였다. 그럼에도 불구하고 발광 파장의 변화는 현저하다. 이는 불순물 상의 종류가 열처리 온도에 따라 달라진 결과로 보여진다. 가장 높은 발광강도를 보인 열처리 온도 1,300 °C였다. 이러한 결과로부터 후 열처리 온도는 1,300 °C로 결정하였다.

분무열분해 공정으로 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체를 제조시 Al 자리에 붕소의 치환시킴으로써 결정상 및 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 3은 붕소의 함량 변화에 따른 발광 스펙트럼이다. 발광 강도는 붕소의 치환으로 크게 향상되었다. 또한 중심파장도 붕소를 치환시킨 모든 시료의 경우 518 nm로 장파장 쪽으로 이동하였다. 붕소의 함량 변화에 따른 중심파장 변화는 관찰되지 않았다. 붕소 함량이 Al 대비 약 1 mol%(y=0.02)일 때 가장 좋은 발광 강도를 가졌

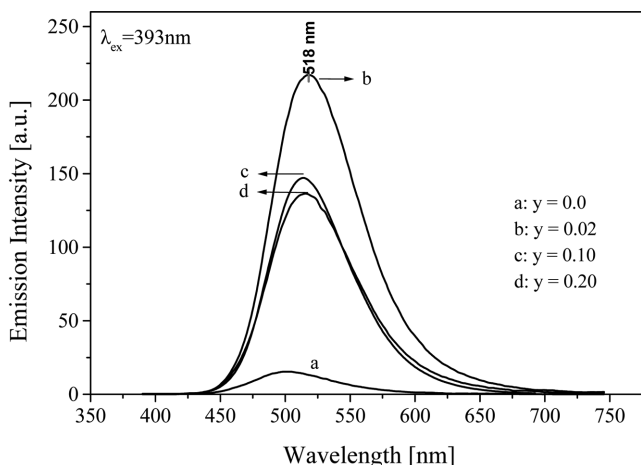


Fig. 3. Effect of boron content on the luminescence intensity of $\text{Sr}(\text{Al}_{2-y}\text{B}_y)\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared by spray pyrolysis.

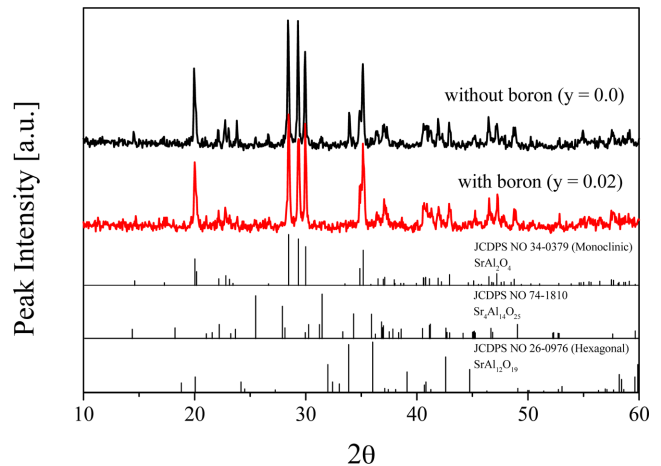


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Sr}(\text{Al}_{2-y}\text{B}_y)\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared by spray pyrolysis.

다. Fig. 4는 붕소를 치환시키지 않은 시료와 1 mol% 치환시킨 시료에 대한 XRD 스펙트럼이다. 붕소를 치킴으로써 $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ 와 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 상이 없는 순수한 SrAl_2O_4 상이 형성되었다. 이러한 불순물 상의 제거가 중심파장을 518 nm로 이동시키고 발광 강도도 크게 증가한 이유이다. 이상의 결과로부터 분무열분해 공정을 이용하여 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 를 제조할 때는 미량의 붕소를 Al 자리에 치환시킨 $\text{SrAl}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}$ 조성으로 하는 것이 휘도를 향상시키는데 유리하다고 결정되었다.

분무열분해 공정으로 형광체와 같은 다성분계 산화물을 제조할 경우 구성 성분들의 용해도 및 건조 특성에 따라 최종 얻어진 분말의 결정상, 결정성 및 발광 특성이 달라진다. 일반적으로 하나의 액적에서 하나의 입자로 전환되는 분무열분해 공정에서는 다성분계 구성 성분들이 액적 내에서 나노 수준으로 잘 혼합이 이루어진다. 그러나 액적이 건조되면서 각 구성성분들이 혼합되는 것이 아니라 각기 국부적인 침전으로 분리될 수도 있다. 이는 형광체를 구성하는 성분의 전구체들이 각기 다른 용해도를 가지기 때문이다. 따라서 스트론튬과 알루미늄 염이 용해된 액적이 건조될 경우 두 성분의 용해도 차이 때문에 침전이 동시에 일어나지 않을 수 있다. 이는 전구체들이 나노 수준에서 균일하게 혼합되지 못하는 결과를 가져오고, 열처리 과정에서 불순물 상이 형성되는 주된 이유이다. 붕소가 첨가되지 않은 형광체들의 XRD 스펙트럼(Fig. 1)에서 불순물 상의 형성되는 것은 이러한 용해도 차이에 의한 각 구성 성분의 불균일 혼합을 잘 뒷받침한다. Fig. 4에 보였듯이 이러한 불순물 상의 형성은 붕소를 Al 자리에 일부 치환시킴으로써 억제되었고, 그 결과 급격한 발광 휘도 증대를 가져왔다. 따라서 전구체 용액의 특성을 달리하여 각 구성 성분의 국부적인 침전을 억제하고 나노 수준에서 혼합을 유지할 수 있다면 형광체의 휘도는 향상될 수 있을 것이다. 이를 위하여 분무열분해 공정으로 스트론튬 알루미늄이트 형광체를 제조함에 있어 전구체 용액을 유기 첨가제로 개질해 보았다.

분무 용액을 개질하기 위해 사용한 유기 첨가제는 구연산과 에틸렌글리콜이다. 구연산은 수용액 상에서 금속 이온들과 킬레이트 화합물을 형성하고 건조 단계에서 에틸렌글리콜과 축합반응을 일으킨다. 이러한 과정에서 스트론튬과 알루미늄 염의 국부 침전을 억제하여 보다 균일한 조성으로 결정성이 우수한 형광체를 합성할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 분무용액 제조 단계에서 넣어준 유기 첨가물

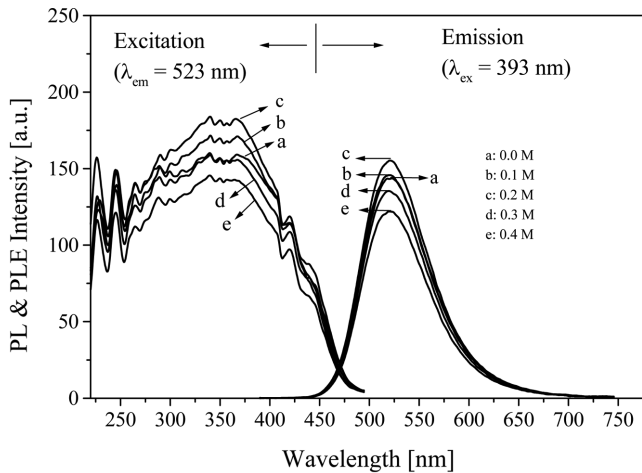


Fig. 5. Excitation and emission spectra of Sr_{0.9}(Al_{1.98}B_{0.02})O₄:Eu_{0.1} phosphor prepared with changing the content of organic additives.

이 스트론튬 알루미늄에이트 형광체의 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5는 구연산과 에틸렌글리콜의 몰수를 달리하여 합성한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기 및 발광 특성은 전구체 분무용액에 넣어준 유기첨가제의 몰수에 영향을 받았다. 유기 첨가제의 몰수가 0.2 M까지는 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하였다. 발광 중심파장이나 여기 스펙트럼의 모양은 유기 첨가물 함량에 따라 큰 변화가 없었다. 이는 합성된 형광체의 결정상과 활성제 주변 환경이 유기 첨가물 함량에 따라 크게 변화하지 않았기 때문이다. Fig. 6은 유기 첨가제 몰수를 달리하여 합성한 Sr_{0.9}Al_{1.98}B_{0.02}O₄:Eu_{0.1} 형광체의 XRD 스펙트럼들이다. 모두 단사정계 SrAl₂O₄ 상이 잘 형성되었다. 유기 첨가제 양이 0.2 M까지는 육안으로 관찰 가능한 불순물 픽은 확인되지 않았다. 그러나 0.3~0.4 M에서는 확인되지 않는 불순물 상에 대한 픽들이 관찰되었다.

결정자 크기는 형광체의 휘도에 영향을 주는 중요한 인자이다. 결정자 크기가 커지면 산화물 형광체의 결정성이 증가하고 비 발광원이 되는 결함이 줄어들어 발광 강도가 증가하는 것이다. 그러나 항상 큰 결정자를 가진다고 해서 더 높은 발광을 보이는 것은 아니다. 이는 결정성 외에 형광체의 휘도에 영향을 주는 인자들이 많기 때문

이다. 그럼에도 불구하고, 결정성을 증가시키는 것은 좋은 휘도를 가지는 형광체를 합성하는데 필수적이라 할 수 있다. 본 연구에서는 분무용액 제조시 넣어준 유기 첨가제 몰수에 따른 Sr_{0.9}Al_{1.98}B_{0.02}O₄:Eu_{0.1} 형광체의 결정성에 미치는 영향을 분석하였다. SrAl₂O₄의 주 픽인 (211) 결정면에 대한 XRD 픽의 반가폭과 회절각을 Scherrer 식에 대입하여 유기 첨가제 몰수 변화에 대한 결정자 크기를 계산하고, 그 값들을 Fig. 6 내에 삽입하였다. 유기 첨가물을 사용하지 않고 합성한 형광체의 결정자 크기는 52 nm였다. 유기 첨가물을 사용하여 제조한 형광체의 결정자 크기는 56~60 nm로 사용하지 않고 만든 시료보다 큰 값을 보였다. 이는 유기 첨가물이 형광체의 결정성을 향상시켰다는 직접적인 증거이다. 결정자 크기는 0.3 M에서 약간 감소하였지만, 유기 첨가물의 함량이 증가할수록 커지는 경향을 보였다. 결정성 측면에서 유기 첨가물의 농도를 0.4 M로 합성된 Sr_{0.9}Al_{1.98}B_{0.02}O₄:Eu_{0.1} 형광체가 가장 좋은 휘도를 보여야 한다. 그러나 Fig. 5에 보인 것과 같이 0.2 M의 유기 첨가제를 사용하여 합성한 형광체가 가장 좋은 발광 특성을 보였다. 유기 첨가제 농도가 0.3 M 이상에서는 확인되지 않는 불순물 픽이 관찰되었다. 이러한 불순물 상은 Sr 자리에 치환된 Eu²⁺ 활성제 주변에 많은 비 발광 경로를 형성시켜 여기된 광자들이 발광하면서 기저상태로 돌아가기 보다는 이러한 비 발광경로를 따라 기저상태로 돌아가는 확률을 증가시킬 수 있다. 따라서 0.4 M의 유기 첨가제를 사용하여 합성한 형광체가 가장 큰 결정성을 보이지만 가장 낮은 발광강도를 가지는 이유이다.

분무열분해 공정을 이용하여 Sr_{0.9}Al_{1.98}B_{0.02}O₄:Eu_{0.1} 형광체를 합성할 때 구연산과 에틸렌글리콜을 유기 첨가제로 이용하면 결정성이 좋은 분말을 얻고 휘도도 증가시킬 수다. 그러나 Fig. 5에 보인 것과 같이 휘도 개선 정도가 크지 않다. 유기 첨가제인 구연산과 에틸렌글리콜은 형광체를 보다 다공성으로 만들었기 때문이다. 질소 흡착으로 측정한 BET 표면적은 유기 첨가제를 넣지 않은 시료는 0.88 m²/g 이지만 0.2 M의 유기 첨가제를 사용하여 합성한 형광체는 2.4 m²/g의 표면적을 보였다. 이러한 표면적의 증가는 휘도 개선에는 좋지 않다. Jung 등에 의하면, 분무열분해 공정으로 형광체를 합성할 경우 건조 조절제와 유기첨가제를 함께 사용함으로써 표면적을 현저하게 줄이고 결정성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다[17]. 본 연구에서는 구연산과 에틸렌글리콜 0.2 M로 고정된 상태에서 분무용액에 건조 조절제를 첨가하였을 때 Sr_{0.9}Al_{1.98}B_{0.02}O₄:Eu_{0.1} 형광체 휘도에 미

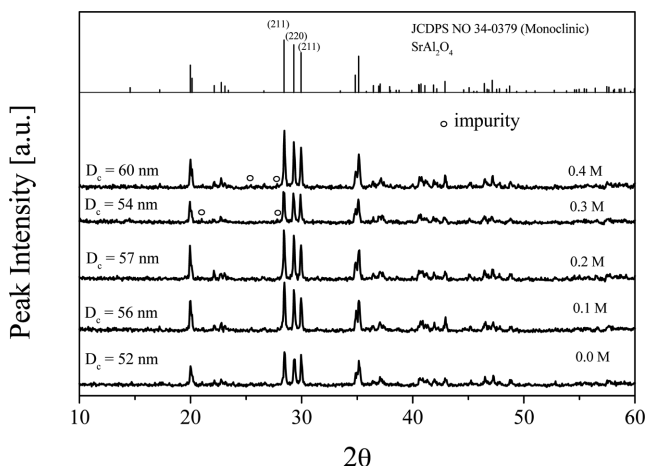


Fig. 6. XRD patterns of Sr_{0.9}(Al_{1.98}B_{0.02})O₄:Eu_{0.1} phosphor prepared with changing the content of organic additives.

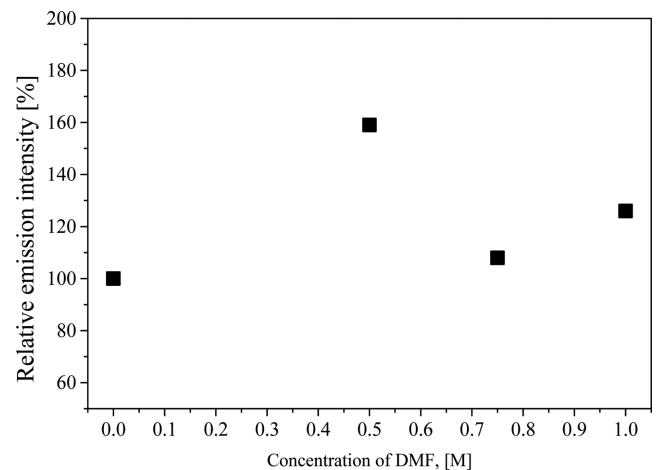


Fig. 7. Relative emission intensity of Sr_{0.9}(Al_{1.98}B_{0.02})O₄:Eu_{0.1} phosphor as a function of the concentration of DMF.

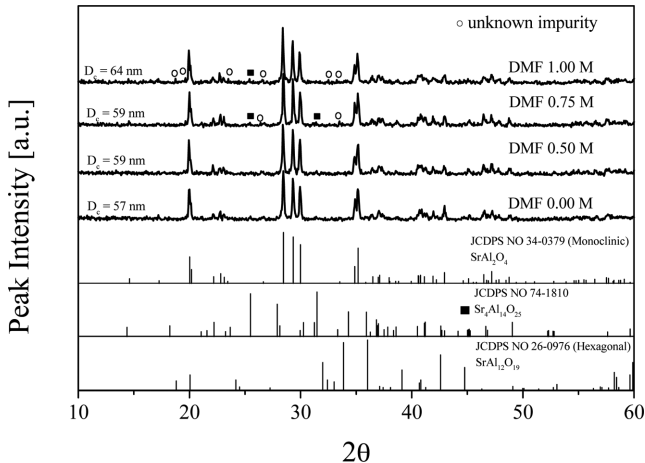


Fig. 8. XRD patterns of $\text{Sr}_{0.9}(\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor prepared with changing the concentration of DMF.

치는 영향을 조사하였다.

Fig. 7은 분무열분해 공정으로 합성한 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 상대발광 강도를 건조 조절제로 사용한 DMF 물수의 함수로 나타낸 것이다. DMF를 넣어진 용액으로부터 합성한 형광체들이 넣지 않은 형광체에 비해 110~160%에 해당하는 발광 강도를 보였다. 가장 높은 발광 강도는 DMF 0.5 M을 넣었을 때 얻었고 넣지 않은 시료 대비 약 160%의 발광강도를 보였다. Fig. 8에는 DMF 물수를 달리하여 합성한 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 XRD 스펙트럼들이다. 0.75 M 이상에서는 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 상과 확인되지 않는 불순물 상이 관찰되었다. DMF 물수가 클 때 불순물 상이 형성된 이유에 대한 명확한 이유는 찾지 못하였다. Scherrer식을 이용하여 계산한 결정자 크기를 Fig. 8에 표시하였다. 건조 조절제인 DMF의 사용은 결정자 크기는 증가시키는데 효과적이었다. 특히 1.0 M인 경우 64 nm로 넣지 않은 시료(57 nm)에 보다 크게 증가하였다. 이러한 결정성 증가가 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 발광강도 증가에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 9에는 유기 첨가물을 넣지 않은 시료, 0.2 M 구연산과 에틸렌글리콜을 넣어 합성한 시료, 그리고 0.5 M DMF와 유기 첨가제와 함께 사용해서 만든 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체들의 발광 스펙트럼들이다. 발광 중심파장에 있어 변화 없이 발광강도가 유기 첨가제 및 건조 조절제를 함께 사용함으로써 크게 향상되었다. 첨가

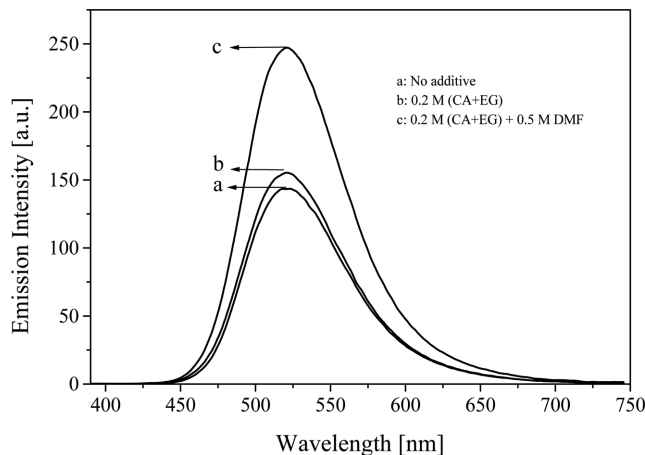


Fig. 9. Emission spectra of $\text{Sr}_{0.9}(\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02})\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor prepared at different solution conditions.

Table 1. Emission wavelength, relative emission intensity, crystallite size, and BET surface area of $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ phosphor prepared by spray pyrolysis

Samples in Fig. 9	Additive	λ_{max} [nm]	Intensity [%]	Crystallite size [nm]	BET [m^2/g]
a	No	523	100	52	0.88
b	CA+EG	521	108	57	2.38
c	CA+EG+DMF	521	172	59	0.28

제의 사용 유무에 따른 광학적 특성과 물리적 특성치를 Table 1에 정리하였다. XRD 측정 결과로부터 Fig. 9에 나타낸 시료들은 특별한 불순물 상 없이 SrAl_2O_4 결정상을 보였다. 중심파장은 521 ~ 523 nm로 큰 변화가 없었다. 분무용액에 유기 첨가제 및 건조 조절제를 넣어 줌으로써 결정자 크기는 증가하였고 표면적은 감소하였다. 그 결과 상대 발광강도는 첨가제를 넣지 않고 만든 시료 대비 최대 172%로 향상되었다(Table 1).

4. 결 론

분무열분해 공정을 이용하여 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 녹색 형광체를 제조하고 휘도 개선을 위한 합성조건을 최적화하였다. Al 자리에 붕소를 치환시켜 줌으로써 불순물 상이 없는 순수한 단사정계 SrAl_2O_4 를 제조되었고 그 결과 발광 휘도는 크게 증가되었다. 붕소의 함량은 휘도 측면에서 알루미늄의 1 at%가 가장 우수하였다. 붕소가 치환된 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 휘도를 개선하기 위해서는 유기첨가제인 구연산과 에틸렌글리콜은 0.2 M을 사용하는 것이 가장 적절하였다. 또한 0.2 M 유기 첨가제와 함께 건조 조절제로 DMF 0.5M을 함께 사용하는 것이 휘도 향상에 유리하였다. XRD 분석 결과에 의하면 사용한 유기 첨가제와 건조 조절제는 $\text{Sr}_{0.9}\text{Al}_{1.98}\text{B}_{0.02}\text{O}_4:\text{Eu}_{0.1}$ 형광체의 주 결정상 변화 없이 결정성을 향상시켰다. 또한 DMF의 사용한 유기첨가제의 사용으로 증가한 표면적을 현저히 줄일 수 있었다. 이러한 결정성 증가와 표면적 감소는 형광체의 휘도 증가에 크게 기여하였으며 유기 첨가제를 사용하지 않고 제조한 경우에 비해 발광 휘도는 약 172%로 향상되었다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. NRF-2010-0009848).

참고문헌

- Kang, H. S., Park, S. B., Koo, H. Y. and Kang, Y. C., "The Photoluminescence Characteristics of $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**, 609-613(2006).
- Iwaya, M., Terao, S., Sano, T., Nakamura, R., Kamiyama, S., Amano, H. and Akasaki, I., "Suppression of Phase Separation of AlGaN During Lateral Growth and Fabrication of High-efficiency UV-LED on Optimized AlGaN," *J. Cryst. Growth*, **237**, 951-955(2002).
- Hu, Y., Zhuang, W., Ye, H., Wang, D., Zhang, S. and Huang, X., "A Novel Red Phosphor for White Light Emitting Diodes," *J.*

- Alloys Compd.*, **390**, 226-229(2005).
4. Kim, J. S., Jeon, P. E., Choi, J. C. and Park, H. L., "Emission Color Variation of M₂SiO₄:Eu²⁺ (M=Ba, Sr, Ca) Phosphor for Light-emitting Diodes," *Solid State Commun.*, **133**, 187-190(2005).
 5. Jiang, L., Chang, C., Mao, D. and Feng, C., "Concentration Quenching of Eu²⁺ in Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ Phosphor," *Mater. Sci. Eng., B*, **103**, 271-275(2003).
 6. Zhang, X. and Liu, X., "Luminescence Properties and Energy Transfer of Eu²⁺ Doped Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂ Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 622-625(1992).
 7. Tang, Z., Zhang, F., Zhang, Z., Huang, C. and Lin, Y., "Luminescent Properties of SrAl₂O₄: Eu, Dy Material Prepared by the Gel Method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2129-2132(2000).
 8. Kim, J.-S., "Synthesis of the Nano-sized SrAl₂O₄ Phosphors by Wet Processing and its Photoluminescence Properties," *J. Korean Ceram. Soc.*, **45**, 477-481(2008).
 9. Yoshida, H., Fujino, S. and Kajiwar, T., "Afterglow Luminance Property of Phosphorescent Phosphor SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺-glass Composites," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 784-787(2010).
 10. Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M.-H., Garcia, A. and Mercier, T., "On the Phosphorescence Mechanism in SrAl₂O₄:Eu²⁺ and Its Codoped Derivatives," *Solid State Sci.*, **9**, 608-612(2007).
 11. Kang, Y. C., Jung, K. Y. and Park, S. B., "Preparation of Fluorescence Particles by Spray Pyrolysis," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**, 235-242(2006).
 12. Lee, S.-H., Yi, J. H., Kim, J. H., Ko, Y. N. and Kang, Y. C., "Characteristics of Eu²⁺-doped Ca- α -SiAlON Phosphor Powders Prepared by Spray Pyrolysis," *Opt. Mater.*, **33**, 538-542(2011).
 13. Jung, K. Y. and Jung, H.-K., "Luminescence Optimization of Eu-doped LnAl₃(BO₃)₄ (Ln=Y, Gd) Red Phosphor Using Spray Pyrolysis," *J. Lumin.*, **130**, 1970-1974(2010).
 14. Park, K., Nam, S. W. and Heo, M. H., "VUV Photoluminescence Properties of Y_{1-x}Gd_xVO₄:Eu Phosphors Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Ceram. Int.*, **36**, 1541-1544(2010).
 15. Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M.-H., Garcia, A. and Mercier, T., "Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu²⁺-doped SrAl₂O₄ with Codopants Dy³⁺ and B³⁺," *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912(2005).
 16. Singh, V., Rao, T. K. and Zhu, J.-J., "Preparation, Luminescence and Defect Studies of Eu²⁺-activated Strontium Hexa-aluminate Phosphor Prepared via Combustion Method," *J. Solid State Chem.*, **179**, 2589-2594(2006).
 17. Jung, K. Y. and Han, K. H., "Densification and Photoluminescence Improvement of Y₂O₃ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, H17-H20(2005).