

청색 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ 형광체의 잔광 특성에 관한 연구

김대수·이임렬
단국대학교 재료공학과

A Study on the Phosphorescent Characteristics of Blue $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ Phosphor

Daesu Kim and RhimYoul Lee

Dept. of Materials Sci. & Engr., Dankook Univ., Cheonan 330-714

(1998년 10월 21일 받음, 1998년 11월 3일 최종수정본 받음)

초 록 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 청색 형광체에서 모체 조성의 변화 및 공활성제 도입에 따른 잔광 특성을 비교하였다. $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ (0.3%)의 잔광시간이 20초 이내인 반면 공활성제로 Nd^{+3} 을 0.6% 첨가한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ 형광체의 잔광시간은 4.5시간으로 개선되었다. 또한 모체성분 Al의 일부를 B으로 치환하고 Nd^{+3} 을 공활성제로 사용한 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ (0.3%), Nd^{+3} (0.6%) 형광체의 초기 잔광 강도는 치환 전 보다 증가하였으며, 잔광시간은 30시간으로 붕소치환 및 공활성제 Nd의 도입으로 잔광 특성을 더욱 향상시킬 수 있었다.

Abstract The change of phosphorescent property with chemical modification and co-doping of Nd as an auxiliary activator in $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ blue phosphor was investigated. While the persistent time is 20 seconds for $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ phosphor, $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}, \text{Nd}^{+3}$ phosphor, employing Nd^{+3} ion (0.6%) as a co-activator, maintained its afterglow for 4.5 hours. And also the initial persistent brightness and phosphorescent property were further improved both by substituting Al by B atoms and incorporation of Nd^{+3} ion. It was found that the persistent time was 30 hours for $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ (0.3%), Nd^{+3} (0.6%) phosphor.

1. 서 론

형광체는 자외선 등의 에너지를 받아 가시광선의 빛을 발하는 물질이다. 일반적인 형광체는 외부의 에너지 조사가 중지되면 형광체의 감쇄 시간(decay time)이 짧아 가시광선의 발하는 빛도 바로 없어지는 즉 잔광(afterglow) 시간이 수초 이내로 매우 짧다. 한편 이러한 형광체와는 다르게 수분부터 수십시간 동안의 오랜 잔광 특성을 보이는 형광체를 인광(phosphorescence) 혹은 잔광형광체(long decay phosphors) (또는 축광형광체)라 하며 그 산업적 응용도 통상의 형광체와는 다르다. 한 예로, 이러한 잔광 형광체는 야광시계, 안전표시(safety sign), 내부장식 및 예술그림 등 다양한 분야에 사용되고 있다.¹⁾ 현재 광범위하게 사용되고 있는 잔광 형광체로는 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ (녹색), $\text{ZnCdS} : \text{Cu}$ (황색), $\text{CaSrS} : \text{Bi}$ (청색) 등으로 주로 황화물계의 황화물이다. 그러나 이러한 황화물계는 자외선(ultra violet) 조사나 습기 등에 의해 분해되어 형광체의 특성이 저하되고 색상 또한 검게 변하게 되어 실외의 장소에는 그 사용이 부적합하다. 또한 상기의 황화물 형광체의 휘도와 축광 특성의 개선 목적으로 방사선 원소(^{147}Pm 혹은 ^3H)가 첨가되고 있는 바 처리 과정이나 폐기 처분 시 많은 어려움이 있으며 실내에서의 사용에도 많은 제한이 수반되고 있다.²⁾ 따라서 화학적 및 환경학적으로 안정성이 있는 산화물계의 축광 형광체의 개발이 요구되고 있다. 이와 관련 현재 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 :$

$\text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ 녹색 축광 형광체가 개발되어³⁾ 기존의 황화물계의 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 형광체를 대체하고 있으며, 청색의 $\text{CaSrS} : \text{Bi}$ 축광 형광체를 대체할 산화물계 형광체에 대한 연구가 필요한 실정이다.⁴⁾

$\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 청색 형광체는 초기에는 주로 램프 형광체로 이용이 되었으나 근자에는 안정성 등의 이유로 이를 보완하여 축광 형광체에도 적용하고자 하고 있다.⁵⁾ 한편 형광체에 관한 연구에 의하면 활성제 이외에 제2의 공활성제(auxiliary activator)의 도입으로 광학적 특성이 많이 개선되고 있다. 한 예로 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 형광체에 Co를 공활성제로 도입함으로써 축광 특성이 개선되고, $\text{SrS} : \text{Eu}^{+2}$ 에 Sm^{+3} 을 첨가함으로써 발광 특성이 개선되며 또한 $\text{LiF} : \text{Mg}$ 에 Cu와 P를 주입함으로써 열 발광 특성이 개선된다고 보고되어 있다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 화학적 안정성이 있는 산화물계 청색 형광체인 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ 모체성분에서 Al의 일부를 붕소(B) 원자로 치환시켜 형광체의 초기 잔광휘도를 개선하고자 하였으며, 또한 활성제 Eu^{+2} 이외에 3가의 양이온인 Nd, Dy, Ho, Gd, Er 등의 공활성제를 첨가하여 $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{+2}$ 형광체의 잔광 특성을 더욱 개선하여 기존에 사용되고 있는 황화물계인 $\text{CaSrS} : \text{Bi}$ 축광 형광체를 대체할 축광 특성이 우수한 산화물계의 청색 잔광 형광체를 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

형광체의 제조는 순도 99.9% 이상인 CaCO_3 , Al_2O_3 , H_3BO_3 , Eu_2O_3 , Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Gd_2O_3 의 원료를 사용하였다. 출발 물질 CaCO_3 , Al_2O_3 및 H_3BO_3 을 모체 성분의 화학당량 $\text{Ca}(\text{Al}_{1-x}\text{B}_x)_2\text{O}_4$ 대로 평량하고 여기에 적당한 양의 활성제 원소인 Eu_2O_3 과 공활성제 (co-activator) 혹은 부활성제 (auxiliary activator) 인 Nd_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Gd_2O_3 를 첨가하여 볼밀로 균일하게 혼합하였다. 이 혼합한 분말을 알루미늄 보트에 넣고 1300°C 에서 95% N_2 와 5% H_2 의 혼합기체를 사용한 환원성 분위기 하에서 4시간 동안 고상 반응시켜 형광체를 제조하였다. 제조한 형광체의 잔광 특성의 평가를 위하여 우선 형광체를 암실에서 20시간 이상 방치하여 형광체 내부에 혹시 남아 있을 수 있는 모든 축적된 에너지를 방출하도록 하였다. 그 후 파장이 365nm 인 자외선 (UV, ultra violet) 광원으로 형광체를 3분간 계속 조사시켜 형광체를 정상 상태의 여기 (steady state excitation)로 만든 후 광원을 제거한 후 암실에서 Luxmeter (Minolta, CS-100)로 그 잔광 강도를 측정하였다. 형광체의 발광스펙트럼은 254nm UV의 광원을 사용한 Optical Scanning Multichannel Analyzer (Photodiodes, OSM-1)를 사용하여 측정하였다. 또한 형광체의 결정구조는 XRD (Shimadzu, DX-D1)로 분석하였으며, 형광체 분말의 모양은 SEM (Jeol 5200)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

구조 및 발광 스펙트럼

그림 1은 제조한 CaAl_2O_4 계 형광체의 X선 회절도이며, 분석결과 1300°C 의 환원성 분위기 (95% N_2 +5% H_2) 하에서 4시간 동안 반응시켜 합성한 시편들은 주로 monocalcium aluminate인 CaAl_2O_4 상이었으며 미량의 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{33}$ 도 일부 보이고 있다. 문헌상에 보고된 CaAl_2O_4 합성에 관한 연구에 의하면 CaAl_2O_4 형성시 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 과 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{33}$ 상이 중간상으로 존재한다고 하였으나⁷⁾ 본 시편에서는 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 의 생성량이 작아 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 중간상이 검출되지 않은 것으로 보인다. 그림 2는 1300°C 에서 4시간 동안 반응시켜 제조한 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}(0.3\%),\text{Nd}^{+3}(0.6\%)$ 형광체의 SEM 사진으로 형광체 분말은 판상의 모양을 하고 있음을 알 수 있다. 형광체 분말의 크기나 그 모양은 형광체 모체 조성의 변화나 공활성제 원소의 도입으로 크게 변화하지 않았으며 그림 2와 유사한 형태를 보여주고 있었다.

그림 3은 1300°C 에서 4시간 동안 반응시켜 합성한 형광체의 254nm의 자외선 조사에 따른 발광 스펙트럼으로 파장이 450nm를 최대 발광 파장으로 하는 400-520nm의 폭 넓은 청색의 가시 광선을 발하는 청색 형광체임을 보여 주고 있으며 따라서 잔광도 청색인 축광 형광체이다. 그림 3의 청색 발광 스펙트럼은 활성제 Eu 원자가 +2가의 Eu^{+2} 이온으로 Ca^{2+} 자리에 치환되어 존재하기 때문이며 발광원인 활성제 Eu^{+2} 이온의 5d-4f 전이에 의한 것으로 보고되고 있으며 또한 폭넓은 발광 파장의 범위는 모체와

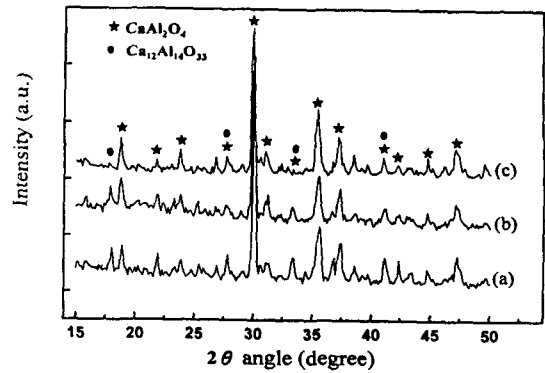


Fig. 1. XRD patterns for (a) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}$, (b) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ and (c) $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2},\text{Nd}^{+3}$ phosphors.



Fig. 2. The SEM picture of $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{+2}(0.3\%),\text{Nd}^{+3}(0.6\%)$ phosphor synthesized at 1300°C for 4 hours.

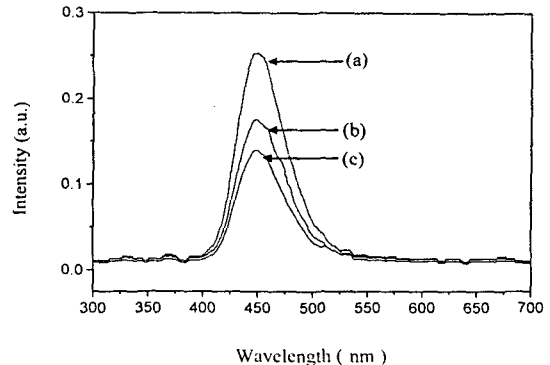


Fig. 3. The emission spectra under 254 nm irradiation. (a) $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}(0.3\%)$ (b) $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}(0.3\%)$ (c) $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}(0.3\%),\text{Nd}(0.6\%)$

활성제와의 상호 작용에 기인된다고 알려지고 있다.⁸⁾ 또한 그림에서 보는 바와 같이 조성의 변화나 공활성제 도입으로 형광체의 발광 강도는 상이하나, 최대 강도를 보이는 주파장의 위치에는 변화가 없는 바 이는 붕소의 치환이나 공활성제인 Nd의 도입으로도 발광원인 Eu^{+2} 이온의 5d 전자에 미치는 결정장 (crystal field) 이 큰 영향을 받지 않고 있기 때문으로 해석된다.⁹⁾ 그러나 발광강도의 크기는 동일한 Eu 활성제 농도 (0.3%)를 사용하였음에도 불구하고 서로 상이하게 관찰되고 있다. 즉 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체의 발광 강도는 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 보다 작으며, 붕소의 치환과 공

활성제로 Nd를 동시에 사용한 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu,Nd 형광체는 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu 보다도 낮은 발광 휘도를 보이고 있다. 그림 3의 발광 스펙트럼은 단시간의(10초) 254nm의 자외선 노출 하에서 측정된 것임을 감안 할 때 봉소의 치환이나 공활성제 Nd의 도입시 이들이 단시간의 에너지 조사에 따른 발광을 하는 전형적인 형광체의 발광 특성에는 해로운 역할을 하고 있음을 보여주고 있다. 보통의 형광체가 여기 광원이 있을 때만 발광하는, 즉 비정상 상태의 여기(non-steady state excitation)에 따른 발광현상이다. 그 반면 잔광 혹은 축광 형광체는 오랫동안 외부 에너지에 노출되어 형광체가 정상 상태로 여기(steady state excitation)된 후 그 축적된 에너지에 의하여 광원을 제거한 후에도 오랫동안 잔광을 보이는 형광체로 서로 그 기구 및 용도가 상이하다. 전형적인 형광체 용도로는 그림 3에서 보는 바와 같이 봉소의 치환이나 공활성제 Nd의 도입으로 형광 특성을 개선할 수는 없으나 동 형광체의 잔광 특성은 다음에 보는 바와 같이 향상시킬 수 있어 이를 잔광 형광체로 이용할 수 있음을 보여주고 있다.

잔광 특성

CaAl₂O₄ 형광체의 모체 조성에 따른 잔광 특성을 분석하기 위하여 구성성분인 Al 원자의 일부를 붕소(Boron) 원자로 치환한 Ca(Al_{1-x}B_x)₂O₄ 형광체를 제조하였다. 그간 문헌에 보고된 형광체 연구에 의하면 희토류 원소를 활성제로 한 alkaline-earth aluminate 형광체 합성 시 붕산(H₃BO₃)과 같은 붕소를 함유한 물질을 용제(flux)로 사용하면 형광체의 특성이 개선된다는 점을 감안하여 본 연구에서는 붕산(H₃BO₃)을 형광체 합성의 붕소(B)를 제공하는 원료 물질로 사용하였다. 이와 같이 붕산을 형광체 합성의 원료 물질로 사용하면 합성시 붕산은 용제의 역할과 형광체 모체에 치환 도입되는 이중의 효과를 동시에 얻을 수 있다.⁹⁾ 결정 구조는 그림 1에서 보는 바와 같이 붕소 치환으로도 monocalcium aluminate인 CaAl₂O₄상이 주로 형성되었다. 그림 4는 Ca(Al_{1-x}B_x)₂O₄:Eu,Nd 형광체를 파장이 365nm인 자외선 광원으로 3분간 조사하여 형광체를 정상 상태의 여기(steady state excitation)로 유지한 후 광원을 제거한 후 암실에서 측정된 붕소 치환량에 따른 초기 잔광 강도의 변화이다. 붕소가 3% 치환된 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu,Nd 형광체의 초기 잔광 강도는 치환 전인 CaAl₂O₄ 형광체에 비하여 초기 잔광 휘도는 현저히 증가하였으며 3% 이상의 치환량에서는 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. CaAl₂O₄ 형광체에서 붕소의 치환으로 초기 잔광강도가 증가하고 있는 바, 이는 알루미늄네이트 구조에서 붕소의 치환으로 CaAl₂O₄ 결정성이 증가되며 발광원과 형광체에 형성된 trapping site가 안정되기 때문인 것으로 해석된다.⁹⁾ 붕소 치환량 3%에서 최대의 초기 잔광강도를 보이고 있는 바 향후의 잔광 형광체 제조는 붕소가 3% 치환된 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄ 형광체 모체조성을 사용하여 잔광 특성을 분석하였다.

그림 5는 암실에서 365nm UV로 3분간 조사하여 충분히 형광체를 여기시킨 후 암 상태에서 시간 경과에 따른 형

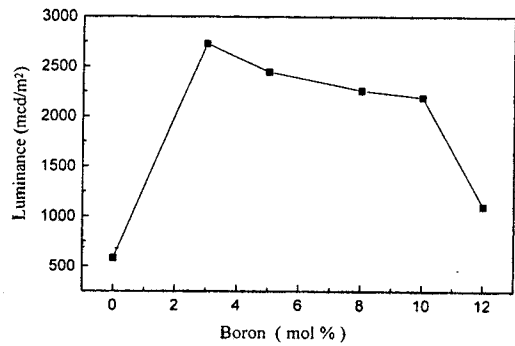


Fig. 4. The change of initial persistent brightness with boron content in Ca(Al_{1-x}B_x)₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ phosphor.

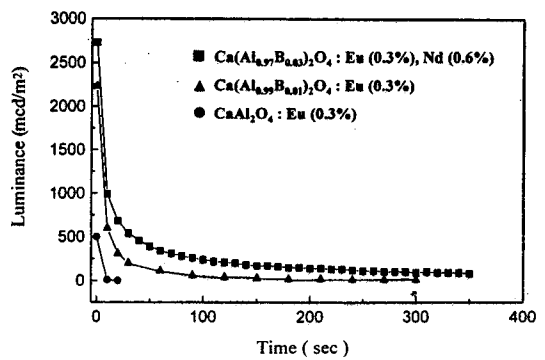


Fig. 5. Decay curves of the after-glow for the various phosphors.

광체의 잔광 휘도 변화를 측정된 잔광 특성이다. 보는 바와 같이 형광체의 잔광 강도는 시간 경과에 따라 급격히 감소하고 있으며 붕소가 치환된 Ca(Al_{0.99}B_{0.01})₂O₄:Eu 및 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu,Nd 형광체의 초기 잔광강도는 CaAl₂O₄:Eu²⁺ 형광체 보다 크며, Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu,Nd 형광체의 잔광 특성은 Ca(Al_{0.99}B_{0.01})₂O₄:Eu 이나 CaAl₂O₄:Eu 보다도 우수함을 알 수 있다. 잔광강도는 시간의 경과에 따라 다음의 ①식의 지수 함수적인 관계식이나 혹은 ②식의 멱승법칙(power law) 식에 따라 잔광강도가 감소되며 이로부터 형광체의 잔광 특성을 알 수 있다.⁹⁾

$$I_t = I_0 e^{-at} \dots\dots\dots ①$$

$$I_t = I_0 t^{-n} \dots\dots\dots ②$$

여기서 I_t는 t시간 경과후의 잔광 강도이며, I₀는 t=0 즉 형광체를 여기 시키는 광원을 제거한 직후의 초기 잔광 강도이다. a나 n은 각 유형의 감쇄시간 상수(decay time constant)이다. 형광체는 감쇄시간 상수 n 값이 적을수록 긴 감쇄특성 즉 오랫동안 축광 특성을 보유하게 된다. 본 연구에서 수행한 형광체의 잔광특성은 ①식 보다는 ②식을 따라 변화하였다.

제2의 공활성제 Nd³⁺ 영향

CaAl₂O₄:Eu²⁺(0.3%) 형광체는 광원을 제거한 후 20초 이내에 청색의 잔광을 눈으로 감지할 수 없는 즉, 감쇄시간이 너무 빠른 축광 형광체가 아니었다. 그러나, 활성제 Eu²⁺

이외에 공활성제 (co-activator) 혹은 부활성제 (auxiliary activator)로 Nd^{3+} 원소를 0.6 mole% 첨가한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}(0.3\%), \text{Nd}(0.6\%)$ 형광체는 Nd 원소를 첨가하지 않은 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}(0.3\%)$ 과 마찬가지로 파장이 450nm를 최대 발광 파장으로 하는 400-520nm의 폭 넓은 청색의 가시 광선을 발하는 청색 형광체이었으며(그림 3 참조) 이는 이미 언급한 바와 같이 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$ 및 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 형광체에서 공히 발광원으로 동일한 Eu^{2+} 원자를 활성제로 사용하였기 때문이다. 그림 6에 몇 가지 형광체의 잔광특성을 표시하였다. 본 그림에서는 청색의 측광 형광체로 기존에 사용되고 있는 $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ 형광체의 잔광특성을 포함시켜⁴⁾ 잔광특성을 상호 비교하였다. 활성제 이외에 첨가되는 공활성제 원소는 trapping site의 역할을 하게 되어 감쇄 시간을 증가시킨다고 알려져 있다. 즉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 녹색 형광체에서 공활성제로 첨가된 Dy^{3+} 원자는 hole trapping 역할로 잔광 특성이 개선 된다고 설명되고 있다.⁶⁾ 본 실험에서도 이와 동일하게 Nd^{3+} 이온을 공활성제로 사용한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체의 잔광 특성은 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 보다 우수하였는바, 이는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 에서와 같이 Eu^{2+} 여기에 의하여 형성되는 hole이 공활성제 Nd^{3+} 원소에 포획(trapping)된 후 포획된 hole이 서서히 방출되면서 Eu^{2+} 이온의 전자와의 재결합으로 발생하는 발광현상으로 인하여 동 형광체의 잔광 특성이 개선된 것으로 해석된다. 그림 6에서 보는 바와 같이 잔광 특성은 상기 ②식의 누승법칙에 따라 변하고 있으며 직선의 기울기는 각 형광체의 감쇄시간 상수 n 에 해당한다. 최소 자승법으로 구한 감쇄시간 상수는 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체가 0.92, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 은 0.95로 유사하였으며 Al 원자의 일부를 붕소로 0.03mole 치환한 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체의 초기 및 잔광 강도의 크기는 치환되지 않은 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 보다 크다.

본 실험에서 잔광측정에 사용된 Luxmeter의 sensitivity가 충분치 못하여 정확한 잔광 시간을 측정하지는 못하였지만 육안으로 관찰한 바에 의하면 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체는 30시간 후에도 그 잔광을 눈으로 확인할 수 있는 좋은 측광 형광체임을 확인할 수 있었다. 사람의 눈으로 광을 감지할 수 있는 한계가 0.32 mcd/m²인 점을 고려하여⁴⁾ 그림 6의 직선들을 0.32 mcd/m²의 잔광 강도까지 연장하여 그 잔광 시간을 예측할 수 있다. 이렇게 하여 구한 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(0.3\%), \text{Nd}^{3+}(0.6\%)$ 형광체의 잔광시간은 33시간으로서 육안으로 관찰된 30시간 과 유사하다. $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(0.3\%)$ 형광체의 잔광시간이 20초 이내인 반면 공활성제로 Nd^{3+} 을 0.6% 첨가한 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(0.3\%), \text{Nd}^{3+}(0.6\%)$ 형광체의 감쇄시간 상수는 0.95, 잔광시간은 4.5시간으로 공활성제 Nd^{3+} 이온의 도입으로 잔광 특성이 개선되었으며, 붕소치환과 공활성제 Nd^{3+} 를 동시에 사용한 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(0.3\%), \text{Nd}^{3+}(0.6\%)$ 형광체는 이미 언급한 바와 같이 잔광 시간이 30시간 정도로 그 측광 특성이 더욱 개선됨을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광

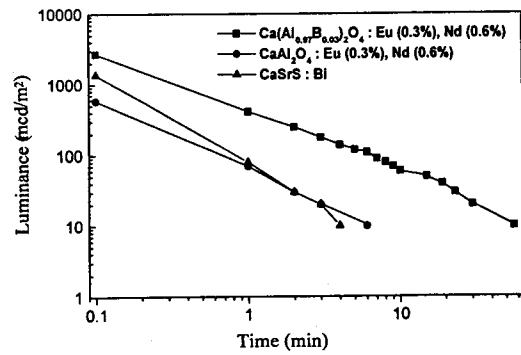


Fig. 6. Phosphorescence characteristics of the various phosphors. $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ phosphor is included for comparison.⁴⁾

체의 초기 잔광 강도는 기존에 청색의 측광 형광체로 사용되고 있는 $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ 보다 크다. 더욱이 $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ 의 잔광 시간이 1.5시간인 반면 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체는 30시간 정도의 장시간의 잔광특성을 보유하고 있다. 따라서 본 연구에서 수행한 산화물계인 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체는 화학적 안정성이 결여된 기존의 황화물계 형광체 $\text{CaSrS}:\text{Bi}$ 를 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

제3의 공활성제 영향

$\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체의 잔광 특성 개선의 목적으로 동 형광체 조성에 제3의 공활성제 원소로 희토류 원소인 Dy^{3+} (Dysprosium), Ho^{3+} (Holmium), Er^{3+} (Erbium) 및 Gd^{3+} (Gadolinium) 이온의 양을 0.1mole% ~ 1.0mole%까지 추가로 첨가하여 그 잔광특성을 측정하였다. 그림 7은 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 형광체에 제3의 공활성제로 각각 0.3% Dy^{3+} , 0.5% Ho^{3+} , 0.5% Er^{3+} 및 0.7% Gd^{3+} 을 첨가한 시편의 잔광 특성이며, 표 1에 이들 형광체들과 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 잔광 형광체의 감쇄시간 상수, 초기 휘도, 1분 후, 10분 후 및 40분 후의 잔광 강도를 표시하였다. 보는 바와 같이 제3의 공활성제 원소첨가로 측광 특성에는 큰 변화가 없으며 오히려 형광체의 잔광 특성은 나빠지고 있다. 이는 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}(0.5\%), \text{Nd}^{3+}(0.5\%)$ 형광체에서는 0.5%의 $\text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ 및 Gd^{3+} 등의 제3의 공활성제의 첨가로 잔광 특성이 개선된다는 보고와는²⁾ 상이하다. 현재 이에 대한 차이를 정확히 해석은 할 수 없으나 형광체의 발광 특성이 모체조성($\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4$)에 따라 상당히 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 한편 Dy, Ho 및 Er 첨가 시 초기, 1분 및 10분 후의 잔광강도는 첨가전 보다 오히려 감소하였으나, Gd 을 0.7% 첨가한 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 형광체의 초기 잔광 휘도는 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 에 비하여 증가하였다. $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 형광체에서 Y의 일부를 Gd 원자로 치환시킨 $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 의 형광체의 휘도 증가는 Gd^{3+} 원자의 energy transfer 현상으로 알려지고 있다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서 $\text{Ca}(\text{Al}_{0.97}\text{B}_{0.03})_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 에 Gd^{3+} 원자를 첨가함에 따라 초기의 잔광강도가 증가되고 있는 것은, 모체에 흡수된 에너지가 Gd^{3+} 원자의 energy

Table 1. The phosphorescence property of Ca-aluminate phosphors.

| 형광체 | 감쇄시간상수 | 초기 휘도 (mcd/m ²) | 1분 후 휘도 (mcd/m ²) | 10분 후 휘도 (mcd/m ²) | 40분 후 휘도 (mcd/m ²) |
|---|--------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| CaAl ₂ O ₄ :Eu (0.3%) | - | 500 | - | - | - |
| CaAl ₂ O ₄ :Eu(0.3%), Nd(0.6%) | 0.95 | 580 | 70 | - | - |
| Ca(Al _{0.97} B _{0.03}) ₂ O ₄ :Eu(0.3%), Nd(0.6%) | 0.92 | 2730 | 410 | 60 | 10 |
| Ca(Al _{0.97} B _{0.03}) ₂ O ₄ :Eu, Nd, Dy(0.6%) | 1.03 | 2380 | 230 | 20 | - |
| Ca(Al _{0.97} B _{0.03}) ₂ O ₄ :Eu, Nd, Er(0.5%) | 1.23 | 1810 | 170 | 10 | - |
| Ca(Al _{0.97} B _{0.03}) ₂ O ₄ :Eu, Nd, Gd(0.7%) | 1.03 | 2890 | 190 | 10 | - |
| Ca(Al _{0.97} B _{0.03}) ₂ O ₄ :Eu, Nd, Ho(0.5%) | 0.93 | 2550 | 280 | 50 | - |

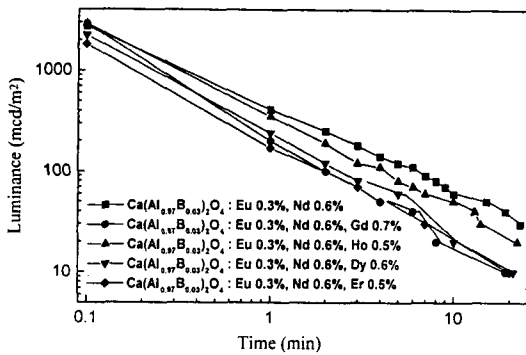


Fig. 7. The after-glow characteristics of phosphorescence phosphors employing different third co-activators.

transfer 과정으로 발광원인 Eu 원자에 추가의 에너지를 전달할 수 있기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Gd를 첨가시 그림에서 보는 바와 같이 그 잔광 특성은 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺에 비하여 감소하고 있다.

4. 결 론

고상 반응법으로 CaAl₂O₄:Eu²⁺계의 형광체를 제조하였으며 모체 조성의 변환 및 공활성제 도입에 따른 잔광 특성을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 95%N₂와 5% H₂의 환원성 분위기 하에서 4시간 반응시켜 합성한 형광체의 구조는 주로 CaAl₂O₄이었으며 미량의 Ca₁₂Al₁₄O₃₃도 일부 보이고 있다. Eu²⁺을 활성제로 한 CaAl₂O₄ 형광체는 주파장이 450nm에서 발광을 하는 청색 형광체이었으며, 모체성분 Al의 일부를 B으로 치환한 Ca(Al_{1-x}B_x)₂O₄ 형광체의 초기 잔광 강도는 치환전보다 증가하였으며 x = 0.03mole에서 최대의 청색 잔광을 보였다. CaAl₂O₄:Eu²⁺(0.3%)의 잔광시간이 20초 이내인 반면 공활성제로 Nd³⁺을 0.6% 첨가한 CaAl₂O₄:Eu²⁺(0.3%),Nd³⁺(0.6%) 형광체의 감쇄시간 상수는 0.95, 잔광시간은 4.5시간으로 공활성제 Nd³⁺ 이온의 도입으로 잔광 특성이 개선되었다. 또한 붕소의 치환 및 공활성제 Nd를 동시에 사용한 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu²⁺,Nd³⁺ 형광체는 감쇄시간 상수 0.92,

잔광시간 30시간으로 청색 형광체의 잔광 특성을 현저히 향상할 수 있었다. 그러나 Ca(Al_{0.97}B_{0.03})₂O₄:Eu²⁺(0.3%),Nd³⁺(0.6%) 형광체에 제3의 공활성제로 Dy, Ho, Er 및 Gd 등을 미량 첨가하였을 시 추가의 잔광 특성의 개선은 없었다.

감사의 글

이 연구는 1997년도 단국대학교 대학연구비 연구년제의 지원으로 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Murazaki, K. Arai, K. Ichinomiya, H. Tamaki and T. Oishi, Proceeding of the 4th International Display Workshops, Nagoya, Japan (1997) 705
2. Y. Murayama, N. Takeuchi, Y. Aoki and T. Matsuzawa, U.S. patent 5,424,006 (1995)
3. T. Katsumata, T. Nabae, K. Sasajima, S. Komuro and T. Morikawa, J. Electrochem. Soc., **144**(9) (1997) L243
4. T. Matsuzawa, Proceeding of the 4th International Display Workshops, Nagoya, Japan (1997) 85
5. H. Yamamoto and T. Matsuzawa, J. Luminescence **72-74**(1997) 287
6. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., **143**(8) (1996) 2670
7. B. M. Mohamed and J. H. Sharp, J. Mater. Chem., **7**(8) (1997) 1595
8. F. C. Palolla, A. K. Levine and M. R. Tomcus, J. Electrochem. Soc., **115**(6) (1968) 642
9. M. R. Royce, H. Tamaki and Y. Murazaki, U. S. patent 5,376,303 (1994)
10. R. C. Ropp, J. Electrochem. Soc., **112** (1965) 181