

## 착체중합법으로 합성한 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 핵생성 관찰

김형준<sup>†</sup> · 박정현

연세대학교 세라믹공학과

(2004년 2월 13일 접수; 2004년 5월 4일 승인)

### Crystallization of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by the Polymerized Complex Method

Hyung-Joon Kim<sup>†</sup> and Jeong-Hyun Park

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received February 13, 2004; Accepted May 4, 2004)

#### 초 록

착체중합법을 이용하여 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성시 핵생성 초기단계를 관찰하였다. 고상반응법을 이용했을 때의 문제점인 불균일성과 높은 합성온도를 유지전구체를 이용한 착체중합법으로 해결하였다. 전구체 분해과정은 400°C부터 관찰되었으며, 원소분석기와 주사전자현미경으로 관찰하였다. 핵생성 단계를 투과전자현미경으로 관찰하여 30~50 nm의 결정이 생성되고 있음을 알 수 있었고, XRD 패턴들을 분석하여 그 관찰 결과와 일치함을 확인하였다.

#### ABSTRACT

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder was prepared by polymerized complex method and its nucleation was observed at different temperatures and times. Problems of inhomogeneity and high synthesis temperature induced by solid state reaction could be solved by using polymeric precursors. The process of decomposition by heat treatment above 400°C was observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and elemental analyzer. Crystallization of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> occurred at about 900°C and its crystalline size, which was determined by using Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-Ray Diffractometer (XRD), was about 30~50 nm.

**Key words :** SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Crystallization, Polymerized complex method, SEM, TEM

#### 1. 서 론

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 모상격자로 하는 산화물계 형광체는 안정하며 Blasse, Brill, 그리고 Matsuzawa 등에 의해 연구되어져 왔다.<sup>1-3)</sup> 이 형광체는 Lamp, Flat-panel display 등 여러 분야에 대한 응용 가능성을 타진하며 지난 30년간 매우 활발히 연구되어 오고 있다. 이 형광체는 주로 oxide 분말을 이용한 고상 합성법에 의해 제조되어져 왔으나 이러한 방법은 1400°C 이상의 고온을 필요로 하며 국부적인 stoichiometry의 제어가 힘든 단점이 있다. 그래서 이러한 단점을 보완하기 위해 여러 합성 방법이 연구되어져 왔으며, 그 중 유기 전구체를 이용한 착체중합법이 stoichiometry의 제어 측면에서 매우 용이하다.

세라믹 분말의 순도와 상 분포 그리고 다른 물리적 특성에 대한 요구가 더욱 급박하여 기존의 고온 합성법보다는 화학적 합성법이 더욱 보편화되고 있다. 화학적으로 제조된 분말은 분자 단계에서 관찰하였을 때 높은 순도

와 균일성을 보이며,<sup>4)</sup> 화학적, 물리적 특성의 제어가 쉽다. 또한 이렇게 합성되는 분말은 기존의 세라믹 분말 합성법보다 매우 낮은 저온에서 제조된다. 게다가 추가 비용이 드는 분쇄, 재소결 단계가 없는 장점도 갖고 있다.

고순도의 복합 산화물 분말을 제조하는 화학 합성법 중 하나로 'Pechini 법'으로 더욱 잘 알려진 용액-중합법이 있다.<sup>5,6)</sup> 이 방법은 착체중합법(Polymerized Complex Method)으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 이 방법에서는 Pechini가 예비 세라믹 분말의 유기 담체로서 resin을 사용하였다. 이 resin은 킬레이트화물로서의 citric acid와 에스테르화 반응이 일어나는 동안에 중합을 촉진시키기 위한 ethylene glycol로 이루어진다. 양이온은 주로 수용성 resin 용액에 화학량론에 맞게 혼합되는 금속 질산염의 형태로 첨가되며, 이러한 양이온 전구체 염의 선택에서 중요한 점은 수용성 용해도이다. 비용을 감소시키기 위하여 다른 resin의 사용도 제시되고 있다.

현재까지 착체중합법에 대한 연구는 합성된 분말의 특성에 대한 연구가 중심이 되어 왔고, 합성되는 상의 생성 단계에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 출발 원료로 strontium carbonate와 aluminum nitrate를 사용하여 중합시켜 유기 전구체를 합성하였다. 이를

<sup>†</sup>Corresponding author : Hyung-Joon Kim

E-mail : vlack@netian.com

Tel : +82-2-2123-2848 Fax : +82-2-2123-2848

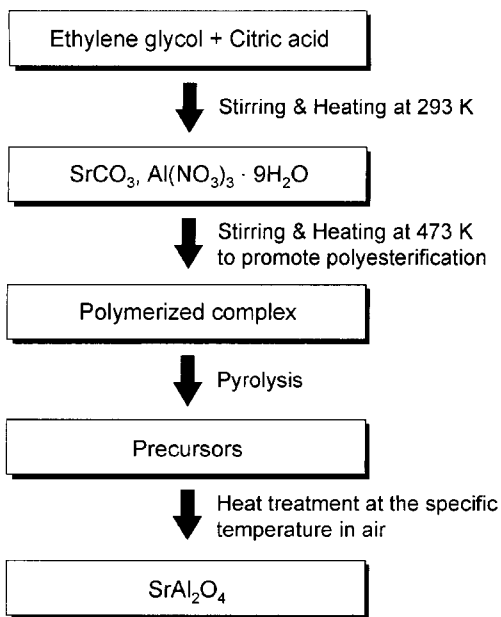


Fig. 1. Flow chart for preparing SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

열분해하여 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성하는 동안 핵생성 단계에 대해서 합성조건과 미세구조 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

본 연구를 위한 전체적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었고, 각 공정 단계별 설명은 다음과 같다.

### 2.1. 유기 전구체(Polymeric Precursors) 합성 및 열처리

본 실험에서는 출발 물질로서 SrCO<sub>3</sub>(99%, High Purity Chemical, Japan), BaCO<sub>3</sub>(99%, High Purity Chemical, Japan), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O(Junsei Chemical Co., Japan), Ethylene Glycol(99%, Shinyo Pure Chemical, Japan)과 Citric Acid(99%, Shinyo Pure Chemical, Japan)를 사용하였다. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 유기전구체 합성을 위한 조성을 Table 1에 나타내었다. 본 실험의 모든 유기 전구체는 citric acid와 ethylene glycol을 혼합, 가열하여 에스테르화 반응을 통해 킬레이트화 시킨 후, strontium carbonate와 aluminum nitrate를 양이온 source로 첨가하여 함께 중합시켰다. 이를 300°C 부근에서 열처리하여 유기 전구체를 제조하였다. 제조된

Table 1. Composition of Solution for Polymeric Precursor

Chemical component	Molar ratio
SrCO <sub>3</sub>	1
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	2
Ethylene glycol	60
Citric acid	15

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전구체는 600~900°C 범위에서 10시간동안 유지시켰고, 900°C에서 30분~10시간까지 유지시간을 달리하여 열처리 하였다. 열처리 시간에 따른 결정자 크기 측정을 위한 sample만 급냉시켰고, 이외의 모든 sample은 로냉하여 합성하였다.

### 2.2. 고상 혼합 및 열처리

본 실험에서는 출발 물질로서 SrCO<sub>3</sub>(High Purity Chemical, 99%up), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sumitomo. Co., AKP-30)를 사용하였다. 각 분말을 일정한 몰비로 혼합하여 1000~1400°C 범위에서 10시간동안 유지시켜 열처리하였다.

### 2.3. 특성 분석 및 물성 측정

제조된 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전구체의 열적 특성을 시차열분석장치(TG-DTA : Model-2000, Mac Science, Japan)를 이용하여 분석하였다. 백금 도가니를 사용하였으며, 측정 환경은 대기, 승온 속도는 10 K/min였다. 열분석 결과에서 나타난 900°C 부근의 질량감소 부분에 대한 성분 분석을 위해서 원소 분석기(KBSI, EA1108, Carlo Erba, Italy)를 이용하였다. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 전구체에서 열처리 온도, 시간에 의한 상생성과 상전이의 추이를 알아보기 위해 X-선 회절 분석기(XRD : Rint-2000, Rigaku, Japan)를 이용하여 40 kV, 30 mA의 측정조건으로 10° ≤ 2θ ≤ 80° 범위에서 4°/min의 scan speed로 분석하였다. 전구체의 분해과정은 주사전자현미경(SEM : S-2700, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 생성된 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 크기 및 성장 거동의 관찰에는 투과전자현미경(TEM : JEM-200CX, JEOL, Japan)을 이용하였다. SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 결정자 크기 변화를 관찰하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD : M18XHF, Mac Science Co., Japan)를 이용하여 40 kV, 30 mA의 측정조건에서 1°/min의 scan speed로 XRD 패턴을 얻었고, 피크 분리 및 계산은 분석기에 장착된 computer를 이용하여 처리되었다. 기계적 오차를 보정하기 위하여 Si(5 N, High Purity Chemical, Japan)를 이용하였고, 피크의 FWHM(Full Widths of Half Maximum) 오차를 보정하기 위한 표준 시료로서 SiO<sub>2</sub>(99%, High Purity Chemical, Japan)을 800°C에서 어닐링시켜 내부 응력을 제거한 후 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

유기 전구체의 열분해 과정을 관찰한 TG-DTA 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 승온속도는 열처리시의 승온속도와 같은 4°C/min이었다. 300°C까지는 합성 과정 중에 가해진 열에 의해서 합성시 첨가된 탄소 source가 어느 정도 제거되었다고 여겨진다. 180°C 부근의 피크는 흡착수에 의한 것이며 350°C 부근부터 630°C, 그리고 800°C 부근의 큰 피크도 잔류 탄소에 의한 발열 피크로 여겨진다. 두

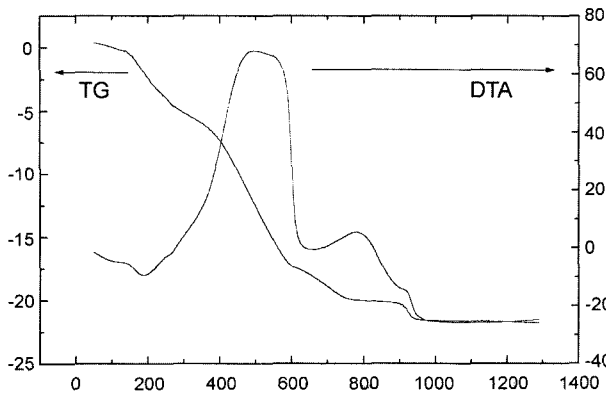


Fig. 2. TG-DTA curves of a polymeric precursor for SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesis.

Table 2. Chemical Composition of Gas Phase from a Powder Calcined at 900°C

	N	C	S	H	O
wt%	0.00	28.78	0.00	4.95	66.27

피크의 온도 차이는 결합해 있는 탄소의 결합 강도의 차이에 의한 것으로 여겨진다. 대부분의 질량 감소도 이 구간에서 발생하는 것을 TG-DTA 결과로 알 수 있다. 900°C 부근에서의 질량감소를 동반한 발열 피크는 Sr 이온의 영향으로 여겨진다.<sup>7)</sup> 이 온도 부근에서 질량 감소시 발생한 gas의 성분 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 거의 모두 CO<sub>2</sub>로 발생되었음을 알 수 있다. 유기물 제거 공정 동안 균일성을 유지하게 되는 것은 유기중합체 내에서 양이온과 유기물과의 결합성 때문이다. 결국 Sr 이온은 전구체내에서 900°C 부근에서 결합이 분리될 때까지 남아 있게 되는 것이다. 따라서 900°C 부근에서 Sr 이온이 자유로워진 후에 매우 인접해 있던 Sr 이온과 Al 이온이 결합하게 되면서 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 급격히 생성되기 시작하는 것이다.

합성된 유기 전구체를 700, 800, 그리고 900°C에서 10 시간동안 유지시킨 sample의 XRD 패턴들을 Fig. 3에 나타내었다. 실제적으로 800°C 부근에서부터 유지 시간에 따라 상은 생성되고 있으나 스펙트럼 형태로 나타나는 XRD로써는 정확한 상생성온도를 알 수가 없다. Fig. 4은 고상을 출발 원료로 하여 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성한 sample의 온도에 따른 XRD 패턴들이다. 고상반응법으로 합성하는 경우는 출발 원료들이 잘 혼합되어 있는 경우에도 실제적으로는 국부적인 조성의 분균일이 존재한다. 따라서 SrO가 많은 곳에서는 1000°C 부근에서 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>보다 안정한 상인 Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 합성된 것이다. 그러나 착체중합법으로 합성하는 경우는 금속이온들이 citrate 복합체를 형성하여 균일하게 분포하게 된다. 또한 이 복합체를 열분해한 경우에도 비교적 균일한 조성의 산화물이 합성된다.<sup>8)</sup> 따라서 Sr 이온과 Al 이온이 1:2의 mol비로 첨가된 이 실험

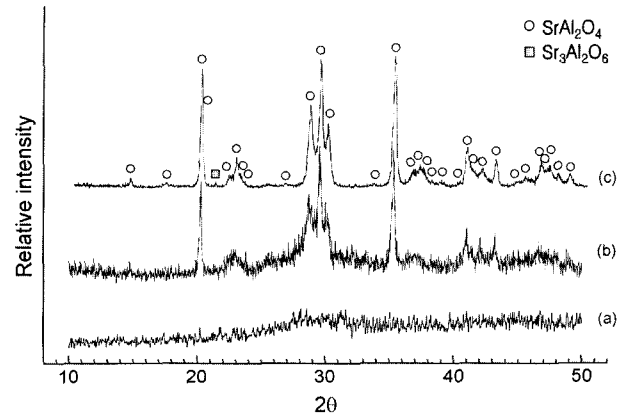


Fig. 3. XRD patterns of powders obtained by heating the precursors in air for 10 h at (a) 700°C, (b) 800°C, and (c) 900°C.

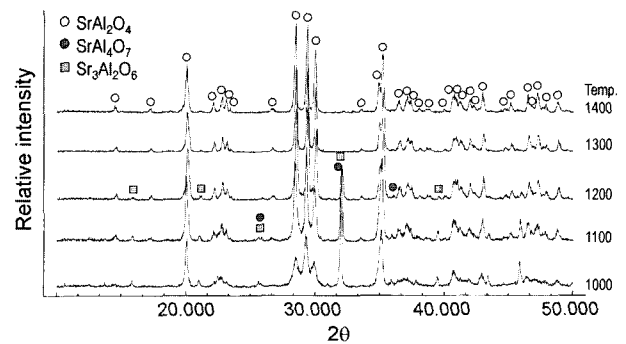


Fig. 4. XRD patterns of powders obtained by solid-state reaction method.

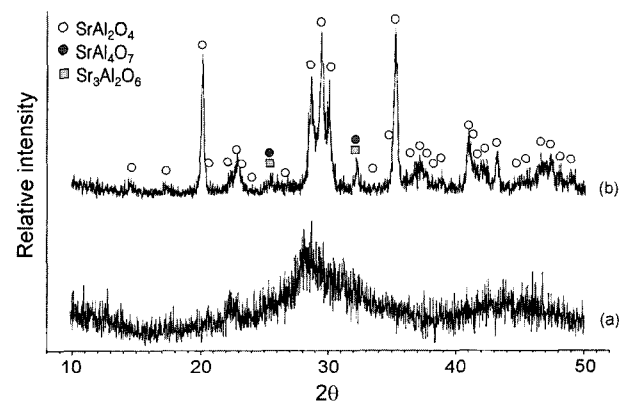


Fig. 5. XRD patterns of powders obtained by heating the precursors in air for (a) 0 h and (b) 0.5 h at 900°C.

에서는 Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 생성되기 어렵고 주로 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되는 것으로 생각된다. Fig. 5은 900°C에서의 유지 시간에 따른 XRD 패턴들을 나타내었다. 이 결과를 살펴보면 앞서 설명한 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 합성 과정에 대한 설명과 일치함을 알 수 있다. Sr과 Al 이온의 비가 1:2가 아닌 중간상(Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>와 SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)이 생성되었다가 최종적으로는 첨가

된 화학량론비와 동일한  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 만 존재하게 되는 것을 알 수 있다. Figs. 3과 5를 살펴보면, 물론 이 생성된 중간상도 짧은 시간내에 다시 최종상으로 전이된다. 상의 생성에 필요한 에너지 측면에서 살펴보면, 고상의 표면에서 확산에 의해 상이 생성되어 가는 것은 결정 구조에서 원자가 격자 위치를 벗어날 수 있는 에너지가 필요하다. 그 후 다른 원자들의 사이를 통해서 진행되어야 하기 때문에 더욱 많은 에너지를 필요로 함을 알 수 있다. 그러나 착체중합법에서는 금속 이온이 원자 단계에서 유기물과 중합되어 균일하게 분포되어 있기 때문에 매우 작은 에너지로도 유기 전구체의 내부에서 상이 균일한 조성을 갖고 생성될 수 있는 것이다.<sup>7)</sup> 실제 Figs. 3과 4를 비교

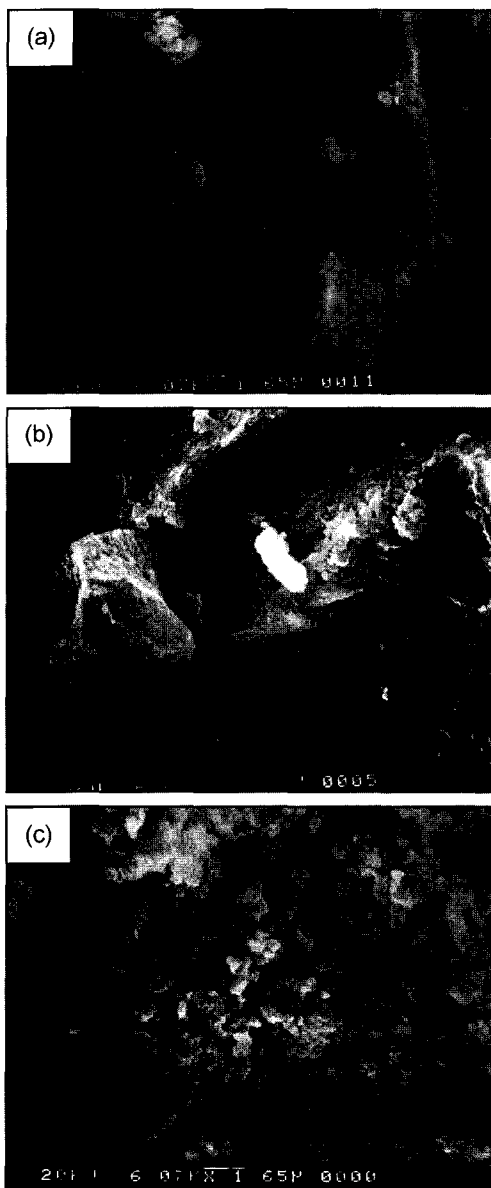


Fig. 6. SEM photographs of (a) precursor and powders obtained by heating the precursors in air, (b) 500°C, and (c) 600°C.

해 보았을 때 합성 온도도 400°C 이상 차이가 나게 됨을 확인할 수 있다.

유기 전구체의 표면상태를 관찰하여 Fig. 6에 나타내었다. 전구체 표면의 갈라짐은 유기물이 분해되어가는 과정에서 내부에 생성된 기체가 압력차에 의하여 밖으로 분출되면서 생긴 것으로 볼 수 있으며, 이 때 발생하는 기체는  $\text{CO}_2$ 로 생각되어진다. 이 온도 단계에서 상이 생성되는 것은 아니지만 최종 분말의 형상을 결정하는 중요한 단계이다. 유기 전구체의 합성에 첨가되는 유기 용매의 양에 따라 분말 형상을 제어하는 것은 많은 연구가 이루어져 있다.<sup>9)</sup> (c)에서 생성된 구형의 모양들이 최종 분말의 형태가 되는 것은 아니다.

Fig. 7은 900°C에서 유지 시간 없이 급냉시킨 sample의 전자 회절 패턴이다. 분말의 TEM image를 찍기 위해서 사용한 carbon grid의 carbon에 대한 hallow image를 (b)에 나타내었다. (a)에 나타난 패턴을 살펴보면 (b)와의 비

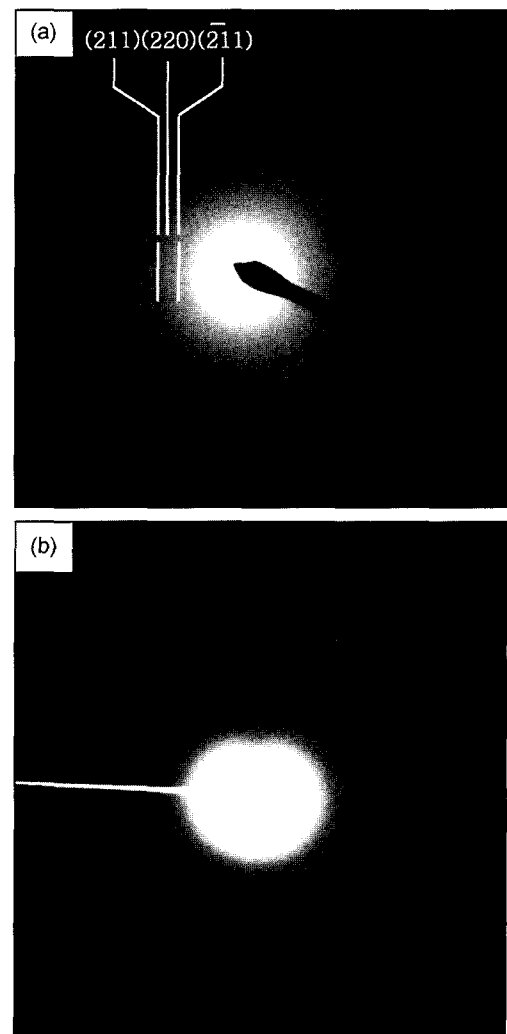
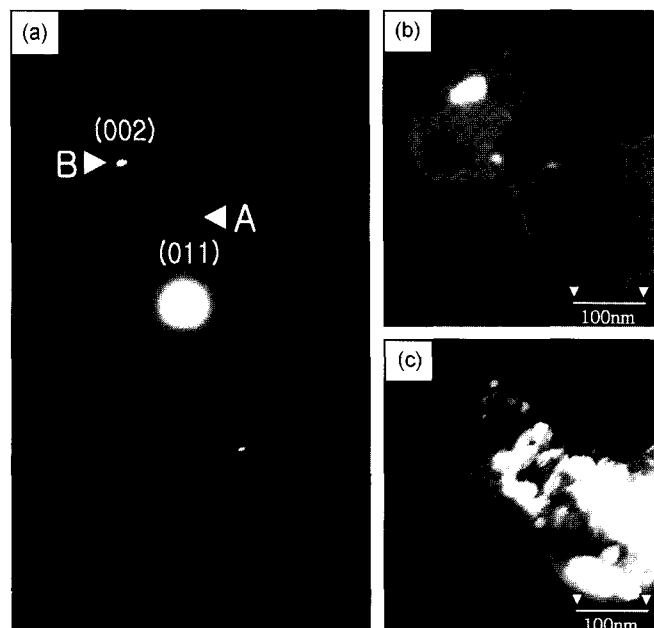


Fig. 7. Electron diffraction patterns of (a) a powder calcined at 900°C for 0 h on carbon grid and (b) carbon grid.



**Fig. 8.** Electron diffraction pattern of a powder calcined at 900°C for 0.5 h (a), and TEM images obtained from two reflections marked by A(b) and B(c) respectively.

교를 통해 다른 패턴이 나타나 있음을 확인할 수 있다. 그것은 소량의 micro-crystalline이 형성되어진 polycrystalline phase에 의한 회절 패턴의 전형적인 형태이며 이것을 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase라 가정하여 index를 하였다. 그 결과 이번 실험에서 합성한 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 JCPDS card에 표시된 피크중 가장 높은 회절강도를 보이는 (211), (220), (211)의 면간거리에 해당되는 것임을 확인할 수 있었다. 이것은 900°C에서 유지 시간 없이 급냉한 sample의 Fig. 5의 결과와 일치하며, 이것을 통하여 Fig. 7의 전체 powder를 이루는 기질이 전체적으로 결정상을 이루지 못한 상태라는 것을 추정할 수 있다.<sup>10)</sup>

합성된 crystalline은 대략 30~50 nm의 크기를 가지고 있었으며(Fig. 8), Fig. 5(b) 패턴을 이용하여 피크를 분리하여 crystalline의 크기를 측정하였다. 잔류응력을 제거한 SiO<sub>2</sub>와 고순도 Si 분말을 이용하여 XRD 측정시의 오차를 최대한 제거하였고, 계산상의 오차를 줄이기 위하여 JCPDS 카드를 통하여 이차상과 겹치지 않는 피크 중 최대한 고각에 있는 피크를 사용하였다. 결정자의 크기를 Scherrer식으로 계산한 결과 대략 35 nm의 값을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

착체중합법을 이용하여 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 합성한 결과 일반적인 고상 합성법으로 제조한 경우보다 모두 단상으로 전이되는 온도를 약 400°C 이상 낮추었다. 800°C 부근에서 상이 생성되기 시작하였으며 생성된 결정은 900°C에서 30~50 nm의 크기를 가졌다. 그 주변의 기질은 amorphous phase임을 전자 회절 패턴을 통하여 확인하였다.

#### REFERENCES

1. G. Blasse and A. Bril, "Fluorescent of E<sup>2+</sup> Activated Alkaline-Earth Aluminates," *Philips Res. Rep.*, **23** 201-06 (1968).
2. S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, and G. Blasse, "Luminescence of Eu<sup>2+</sup> in Barium and Strontium Aluminate and Gallate," *Chem. Mater.*, **7** 1547-51 (1995).
3. T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and Y. Murayama, "A New Phosphorescent Phosphor with High Brightness, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [8] 2670-73 (1996).
4. N. G. Eror and H. U. Anderson, "Polymeric Synthesis of Ceramic Materials," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **73** 571, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1986).
5. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to form a Capacitor," *U.S. Pat.*, No. 3330697 (1967).
6. D. Budd and D. A. Payne, "Preparation of Strontium Titanate Ceramics and Internal Boundary Layer Capacitors by the Pechini Method," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32** 239 (1984).
7. M. A. Gulgun, O. O. Popoola, and W. M. Kriven, "Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [2] 531-39 (1994).
8. P. A. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Ceram. Bull.*, **68** [5] 1002-07 (1989).
9. L. W. Tai and P. A. Lessing, "Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powders : Part I. Optimization of Polymeric Precursors," *J. Mater. Res.*, **7** [2] 502-10 (1992).
10. M. Yoshimura and M. Kakihana, "Low-Temperature Synthesis of Cubic and Rhombohedral Y<sub>6</sub>WO<sub>12</sub> by a Polymerized Complex Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2721-24 (1998).