

구형의 형태를 가지는 푸른색 발광 BAM 형광체

강윤찬 · 노현숙 · 박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1999년 5월 17일 접수, 1999년 7월 5일 채택)

Blue Emitting BAM Phosphor Particles with Spherical Morphology

Yun Chan Kang, Hyun Sook Roh and Seung Bin Park[†]

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1, Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 17 May 1999; accepted 5 July 1999)

요 약

분무열분해법에 의해 푸른색 발광을 하는 다양한 조성의 BAM 형광체 입자들을 제조하여 BAM의 조성이 분말의 형태에 미치는 영향을 조사하였다. $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{22}:\text{Eu}^{2+}$ 조성의 경우에는 분무열분해법에 의해 제조되어진 입자들은 1,400 °C에서 3시간의 열처리 과정에서 입자들의 구형의 형태가 사라지고 입자들간의 응집이 발생하였다. 반면에 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{22}:\text{Eu}^{2+}$ 조성을 제외한 BAM 형광체 분말들은 지은 분무열분해법에 의해 제조되어진 입자들의 경우에 있어서도 고온의 열처리 과정을 거치더라도 원래의 구형의 형태를 그대로 유지했으며 입자들간의 응집도 일어나지 않았다. 저온 열처리 과정에서 중간체로서 MgAl_2O_4 를 가지는 조성의 BAM 형광체 입자들은 열적으로 안정하여 고온의 열처리과정을 거치더라도 구형의 형태를 유지하였다. 제조되어진 구형의 BAM 형광체 입자들은 서브마이크론 크기와 좁은 입도 분포를 가졌으며 최고 발광 세기가 450 nm인 순수한 푸른색 발광을 하였다. 1,400 °C에서 열처리 과정을 거친 BAM 형광체 분말들이 순수한 조성, 좋은 결정성 및 좋은 입자 형태를 가지기 때문에 가장 좋은 발광 특성을 가졌다.

Abstract – The blue emitting BAM phosphor particles with various compositions were prepared by the spray pyrolysis. The effect of composition on the morphology of BAM particles was investigated. In the case of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{22}:\text{Eu}^{2+}$, the morphology of particles with sphericity and non-aggregation characteristics disappeared after post-treatment at 1,400 °C for 3 hrs. On the other hand, the other composition particles except $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{22}:\text{Eu}^{2+}$ maintained their original morphology after post-treatment, even if the particles were prepared at low temperatures in the spray pyrolysis. The BAM particles with MgAl_2O_4 as intermediate material at low post-treatment temperature had high thermal stability and maintained sphericity of particles after post-treatment. The BAM particles had submicron size and narrow size distribution before and after post-treatment. All the samples had main emission peak at 450 nm, which corresponds to blue emission. The optimum post-treatment temperature of $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ particles for the maximum PL(photoluminescence) intensity in the spray pyrolysis was 1,400 °C because of high crystallinity, phase-purity, and good morphology.

Key words: Spray Pyrolysis, BAM, Phosphor, Photoluminescence

1. 서 론

디스플레이와 램프에는 형광체가 주로 분말의 형태로 적용되어지고 있는데 주로 적색, 녹색, 푸른색 발광의 분말들의 조합 형태로 사용되고 있다. 산화물계 빨강과 초록의 형광체로는 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (적색), $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ (녹색), $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ (녹색) 등이 있으며 이들 형광체의 제조에 대한 연구는 고상법과 액상법 등의 다양한 방법에 의해 진행되어져 왔다. 반면에 푸른색 발광 형광체로는 주로 Eu^{2+} 활성 이온이 도핑된 $\text{BAM}(\text{Ba}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}_m)$ 계열 산화물질들이 사용된다[1-4]. BAM은 기존의 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{C}_{12}:\text{Eu}$ 와 같은 기존의 푸른색 발광

형광체보다 광특성 및 열특성 등이 좋기 때문에 플라즈마 디스플레이와 삼파장 램프용으로 많이 연구되어지고 있다. BAM은 적색과 녹색 발광의 형광체들보다 복잡한 결정구조를 가지고 있어 제조가 어렵고 분말의 특성 조절이 어려워, 플라즈마 디스플레이와 삼파장 램프의 특성을 좌우하는 중요한 변수가 되고 있다.

BAM은 바륨, 마그네슘, 알루미늄 각각의 산화물들을 원료로하는 고상법에 의해 주로 제조되어지는데 순수한 조성을 얻기 위해서는 1,600 °C 이상의 고온이 필요하고 반복되는 열처리 공정과 밀링 공정이 필요하다[1, 5]. 이러한 고상법에 의해 얻어지는 BAM 분말은 판상으로 성장하는 입자의 결정성장 특성 때문에 주로 판상형의 형태를 가지고 있다. BAM 형광체 분말이 판상형을 가지기 때문에 코팅을 위한 혼합액을 만드는 과정에서 입자들을 분산시키는 데에 어려움이 있고

[†]E-mail: sbpark@mail.kaist.ac.kr

또 관벽에 도포하였을 때 제대로 부착되지 아니하고 일부분이 떨어져 버리는 현상이 나타난다. 이러한 형광체 분말의 특성은 복잡한 셀 구조를 가지는 플라즈마 디스플레이에서 더욱 중요시된다. 셀 내부에 균일한 형광체 코팅막을 얻기 위해서는 구형의 형광체 분말이 요구된다. 또한 형광체 분말이 구형을 가지면 형광체 분말의 코팅막에서 발생하는 빛의 산란을 줄여주고 보다 치밀한 코팅막을 얻을 수 있어 발광휘도 및 해상도가 좋아진다[1, 6-8].

최근의 연구에서 혼합용액을 액적으로 분무시키고 건조와 열분해 그리고 열처리 과정을 거치는 분무열분해법에 의해 구형의 다성분 산화물계 형광체 제조가 가능함을 보였다[9-14]. 이러한 분무열분해법에서는 기상 반응에 의해 하나의 액적으로부터 하나의 입자들이 제조되어지기 때문에 형광체 분말들은 구형을 유지하면서 서브마이크론의 미세한 크기와 좁은 크기 분포를 가지고 있다. 반면에 마그네슘과 세륨과 같은 연성의 특성을 가지는 물질들을 함유한 형광체 분말의 제조에 있어서는 분무열분해법에 의해 얻어진 분말들의 결정화도 향상을 위한 열처리 과정에서 입자들간의 응집이 일어나고 구형이 깨지는 문제점들이 발생했다[9]. BAM은 각각의 성분들간의 조성비에 따라서 다양한 형광체들이 존재한다. 연성의 특성을 지니는 마그네슘 성분이 들어가지 않은 $Ba_xAl_yO_{10} : Eu^{2+}$, 마그네슘 성분을 함유하는 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$, $BaMgAl_{14}O_{22} : Eu^{2+}$, $BaMg_2Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}$ 등이다. 이러한 BAM 계열의 푸른색 발광 형광체는 디스플레이 제조 업체에 따라서 사용하는 형광체의 조성이 서로 다르다.

본 연구에서는 분무열분해법에 의한 다양한 조성의 BAM 형광체 분말 제조시 연성의 특성을 가지는 마그네슘의 함유량이 분말의 형태 및 결정화도에 미치는 영향과 그 원인에 대해서 알아보았다.

2. 실험

분무열분해법의 가장 일반적인 분말 제조 공정인 초음파분무열분해법에 의해 다양한 조성의 BAM 전구체 분말들을 제조하였다. 가정용 가습기를 개조해서 만든 초음파 액적발생 장치에서 발생하는 액적들은 1,300 °C까지 온도 조절이 가능한 수직의 관형 반응기 내부에서 건조와 열분해 과정을 거쳐 입자로 전환된다. 기상법에 의해 제조되어진 입자들은 다공성의 종이 필터를 이용해서 회수하였다.

출발물질로는 증류수에 쉽게 용해하고 고온에서 분해하여 NO_x 등으로 분해되어 입자에 불순물을 함유하지 않는 각각의 질산염들을 사용하였다. 화공양론비로 증류수에 녹여 혼합용액을 제조하여 사용하였다. 반응가스로는 질소를 사용하였고 가스유량은 1 l/min으로 일정하게 유지시켰다. 이때 액적 및 입자들의 관형 반응기내 체류시간은 반응기 온도가 900 °C일 때 8초이다. 분무열분해법에서 입자들의 제조온도는 600에서 1,300 °C까지 변화시켰다. 분무열분해법에서 얻어진 BAM 전구체 입자들은 결정화와 도핑물질의 활성화를 위해서 박스형 전기로에서 열처리 과정을 거쳤다. 또한 분말의 푸른색 발광을 얻기 위해서 열처리 과정을 거쳐 얻어진 분말들을 환원분위기(5% H_2/N_2 혼합가스)하에서 1,100 °C에서 2시간 동안 환원처리를 하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 1은 조성의 변화에 따라 얻어진 BAM : Eu^{2+} 입자들의 XRD 결정상을 나타낸다. 분무열분해법에 의해 900 °C에서 제조된 분말들을 1,400 °C에서 3시간씩 열처리하였다. 조성의 변화에 따라 XRD 피크들에 있어서 조금씩의 차이점이 있으나 거의 비슷한 결정화도와 결정화 패턴을 가지고 있다. 분무열분해법에서 900 °C에서 얻어진 BAM 전구체 입자들은 열처리온도 1,200 °C 이상에서 순수한 BAM 결정들을 가졌다. 반면에 고상법에서는 순수한 BAM 조성을 얻기 위해서는

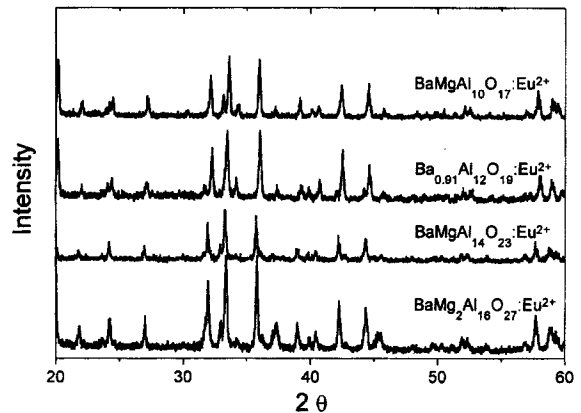


Fig. 1. XRD spectra of BAM : Eu^{2+} particles at various compositions.

1,600 °C 이상의 열처리 온도가 필요하다. 이처럼 분무열분해법에 의해 얻어진 전구체 입자들이 고상법보다 낮은 열처리 온도에서 순수한 BAM 결정을 가지는 이유는 분무열분해법에 의해 얻어진 전구체 입자들 내부에서 각각의 구성 성분들의 분포가 좋기 때문이다. 수마이크론 크기의 혼합용액의 액적들이 건조되면서 발생하는 서브마이크론 크기의 입자들 내부에서 각각의 성분들간의 상분리가 일어나더라도 나노미터 크기의 수준에서 일어나기 때문에 수마이크론 크기의 산화물들을 출발 물질로 사용하는 고상법에 비해서 낮은 열처리 온도와 짧은 시간에서도 순수한 BAM 결정이 얻어지는 것이다.

Fig. 2는 조성의 변화에 따른 BAM : Eu^{2+} 입자들의 전자현미경(SEM) 사진들이다. 분무열분해법에 의해 600 °C에서 얻어진 전구체 입자들을 1,400 °C에서 3시간 동안 열처리하고 환원분위기에서 110 °C에서 다시 2시간 동안 열처리하였다. $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 조성을 제외한 모든 조성의 입자들은 고온에서의 열처리 과정을 거쳐도 열처리 전의 입자 형태인 구형을 유지하고 있으며 입자들간의 응집도 전혀 일어나지 않았다. 반면에 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$ 조성의 입자들은 열처리 후에 입자들간의 응집이 일어났고 구형의 형태가 사라지고 판상의 형태를 가지고 있다. 이러한 판상의 형태는 일반적인 고상법에서 얻어지는 BAM 입자의 일반적인 형태이다. 구형의 형태를 유지하고 있는 BAM 입자들의 내부 구조를 고배율 전자현미경 사진을 통해서 자세히 들여다보면 구형인 형태 내부에 판상의 결정들이 성장해 있음을 알 수 있었다. 즉, 분무열분해법에서 얻어진 BAM 형광체 입자들이 구형의 형태를 가지지만 자신들의 고유한 결정의 형태인 판상의 결정구조는 입자 내부에 가지고 있다는 것이다. 단지 분무열분해법에 공정에서 입자들의 틀이 구형으로 굳어져 버렸기 때문에 결정이 성장하더라도 구형의 형태 내부에서 일어나고 입자의 형태 변화는 일어나지 않은 것이다.

위의 Fig. 2에서 보여준 것처럼 BAM의 조성비에 따라서 얻어지는 입자들의 형태 변화를 알아보기 위해 저온의 열처리 온도에서 얻어진 입자들의 중간체 물질들을 XRD 분석을 통해서 알아보았다. Fig. 3은 BAM 조성의 변화에 따라서 분무열분해법에 의해 900 °C 반응기 온도에서 얻어진 전구체 입자들을 1,000 °C에서 3시간 동안 열처리 과정을 거쳤을 때 얻어진 입자들의 XRD 패턴들을 나타낸다. 1,400 °C의 고온에서 열처리 과정을 거쳤을 때 원래의 입자 형태인 구형이 사라지고 판상형의 입자 형태가 얻어진 경우에 있어서는 중간체 물질로서 $BaAl_2O_4$ 와 $MgAl_2O_4$ 가 비슷한 비율로 존재하는 반면에 1,400 °C의 고온 열처리 과정을 거쳐도 입자들이 구형의 형태를 유지하는 다른 조성의 BAM 입자들에서는 중간체 물질로서 $MgAl_2O_4$ 를 가지고 있다. 각각의 산화물을 출발물질로 하는 일반적인 고상법에서도 중간체로서 $MgAl_2O_4$ 는 생기지 않고 순수한 $BaAl_2O_4$ 결정을 가졌다.

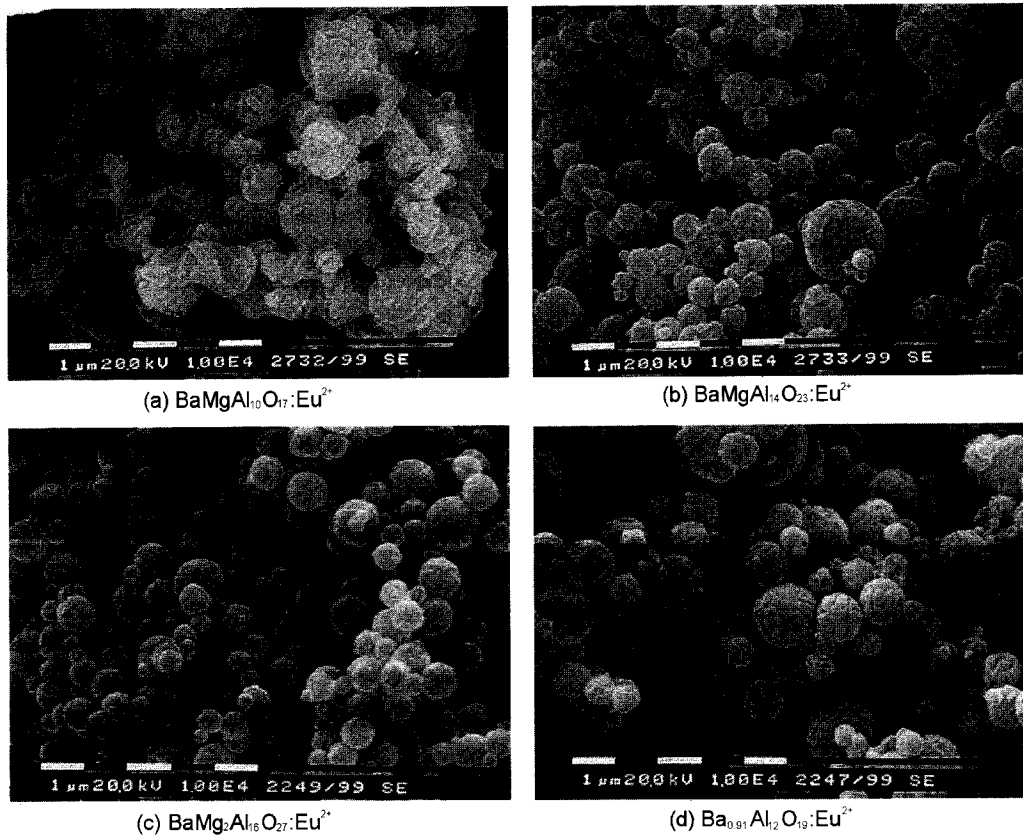


Fig. 2. SEM photographs of BAM:Eu²⁺ particles at various compositions.

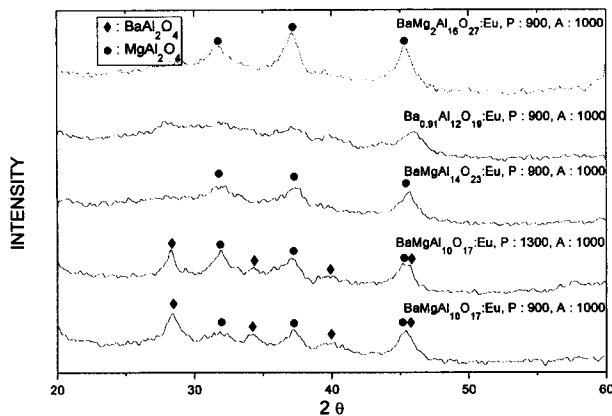


Fig. 3. XRD spectra of intermediate particles post-treated at 1,000 °C for 3 hrs.

즉, 연성을 가지는 마그네슘 성분이 열적으로 안정한 MgAl_2O_4 결정만을 형성한 경우에 있어서는 고온의 열처리 과정을 거치더라도 전구체 입자의 구형의 형태를 그대로 유지했다. 따라서 마그네슘의 성분들 중에서 MgAl_2O_4 는 열적으로 안정하기 때문에 고온의 열처리 과정에서 입자들의 구형의 형태를 깨뜨리는 물질로 작용하지 않음을 알 수 있다. 다시 말하면 BAM 전구체 입자들 내부에 존재하는 마그네슘 성분들 중에서 MgAl_2O_4 와는 다른 마그네슘 중간체 물질이 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 입자의 형태 변화를 초래했다고 할 수 있다.

Fig. 4는 조성의 변화에 따른 BAM:Eu²⁺ 입자들의 발광 특성을 나타낸다. 그림은 254 nm의 자외선을 여기 에너지원으로 사용한 경우에 얻어진 PL(photoluminescence) 피크들을 나타낸다. 입자들은 BAM 조성의 변화에 무관하게 450 nm에서 최고의 발광 세기를 나타내었다.

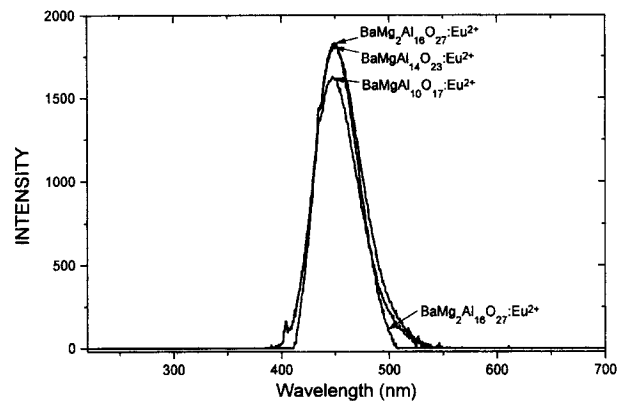


Fig. 4. PL spectra of BAM:Eu²⁺ particles at various compositions.

얻어진 BAM:Eu²⁺ 입자들은 3시간 동안 열처리 과정을 거쳤을 때 1,400 °C에서 가장 좋은 발광 특성을 가졌다. 그 이유는 1,400 °C 이상의 열처리 온도에서는 오히려 입자들의 결정화도도 감소하고 입자들간의 응집도 일어나기 시작하기 때문이다. 즉 1,400 °C의 열처리 온도에서 얻어진 BAM:Eu²⁺ 입자들이 가장 좋은 결정화도, 순도, 형태 및 발광 특성을 가지고 있다. BAM:Eu²⁺ 형광체에 있어서 최적의 Eu 도핑량은 BAM 조성의 변화에 따라 달라지기 때문에 Eu의 도핑량을 마그네슘의 10 몰%로 일정하게 유지시킨 본 연구에서는 조성에 따른 발광 특성 비교는 어렵다.

이러한 분무열분해법에 의해 얻어진 BAM:Eu²⁺ 입자들은 구형을 가지면서 입자들간의 응집이 없고 서브마이크론에서 수 마이크로 사이의 미세한 크기를 가지기 때문에 일반적인 고상법에 비해 좋은 형광체 특성을 가진다. 왜냐하면 고상법에 필수적인 밀링과정에서 발광특성이 저

하되는 반면, 분무열분해법에서는 밀링과정이 필요 없고 활성물질이 입자 내에 균일하게 분포되기 때문이다. 특히 저온 분무열분해법에 의해 얻어진 중간체 입자들은 각각의 입자 구성 성분들이 균일한 조성 분포를 가지고 있기 때문에 고상법과는 달리 저온에서 단 한번의 열처리 공정을 거치더라도 결정화도가 좋은 순수한 조성의 BAM 형광체의 제조가 가능하기 때문에 경제적인 측면에서도 유리하다.

4. 결 론

분무열분해법에 의해 얻어진 BAM 전구체들을 고온에서 열처리하여 푸른색 발광을 하는 다양한 조성의 BAM:Eu²⁺ 형광체 분말들을 제조하였다. 일반적인 분무열분해법에 의해 얻어지는 다성분계 산화물 형광체 분말들은 결정성 증가와 도핑 물질의 활성화를 위한 고온 열처리 과정을 거치더라도 구형의 형태를 유지하고 입자들간의 응집이 일어나지 않는다. 반면에 BAM의 마그네슘과 같은 연성의 성질을 가지는 성분을 함유하는 형광체의 경우에 있어서는 열처리 과정에서 입자들간의 응집이 발생하고 구형의 형태가 사라지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점의 해결법의 하나로 고온 분무열분해법에 의해 열처리를 거치지 않고 연속공정인 기상반응에 의해 직접 형광체 분말을 완성하는 방법이 있으나 이는 상업적인 측면에서는 고에너지가 소요되기 때문에 문제점이 있다. 본 연구에서는 연성 물질을 함유하는 BAM 형광체의 경우, 입자의 조성을 조절하면 저온 분무열분해법에 의해 얻어지는 중간체 물질들을 고온 열처리하여도 구형의 형태를 유지하고 입자들간의 응집이 없는 좋은 형광체 분말의 제조가 가능함을 처음으로 보였다.

참고문헌

1. Ronda, C. R. and Smets, B. M. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 570

(1989).
 2. Oshio, S., Kitamura, K., Shigeta, T., Horii, S., Matsuoka, T., Tanaka, S. and Kanda, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1), 392(1999).
 3. Ronda, C. R.: *J. Alloys Comp.*, **225**, 534(1995).
 4. Versteegen, J. M. P. J., Radielovic, D. and Vrenken, L. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **121**(12), 1627(1974).
 5. Oshio, S., Matsuoka, T., Tanaka, S. and Kobayashi, H.: *J. Electrochem. Soc.* **145**(11), 3898(1998).
 6. Chao-Chi, P., De-An, C. and Chun-Hui, T.: Proc. 4th Int. Display Workshop(IDW97), 637(1997).
 7. Roy, R., Ravichandran, D. and White, W. B.: *J. SID*, **4**(3), 183(1996).
 8. Ravichandran, D., Roy, R., White, W. B. and Erdei, S.: *J. Mater. Res.*, **12**(3), 819(1997).
 9. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 1227(1999).
 10. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *J. Phys. Chem. Solids*, **60**(3), 379(1999).
 11. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 1227(1999).
 12. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B.: *J. Mater. Res.*, **14**(6), 2611(1999).
 13. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(4A), 2013(1999).
 14. Kang, Y. C., Chung Y. S. and Park, S. B.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2056(1999).