

기상 공정에 의한 구형 형상의 헥사알루미늄이트계 형광체 제조

정대수 · 홍승권 · 구혜영 · 주서희 · 강윤찬[†]

건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
(2005년 5월 2일 접수, 2005년 9월 7일 채택)

Preparation of Hexaaluminate Phosphor Particles with Spherical Shape by Gas Phase Reaction Process

Dae Soo Jung, Seung Kwon Hong, Hye Young Koo, Seo Hee Ju and Yun Chan Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
(Received 2 May 2005; accepted 7 September 2005)

요 약

Ammonium dihydrogen phosphate 용제의 첨가가 고온 분무열분해 공정에 의해 합성된 녹색 발광의 헥사알루미늄이트계 형광체의 형태 및 발광 특성에 미치는 영향을 보았다. 용제를 함유하지 않은 분무용액으로부터 반응기 온도 900 °C 에서 1,650 °C 사이에서 합성된 분말은 매우 속이 빈 형태를 가졌다. 반면에 ammonium dihydrogen phosphate 용제를 첨가한 분무용액으로부터 반응기 온도 900 °C 에서 1,650°C 사이에서 합성된 분말은 완벽한 구형 형상을 가지면서 치밀한 구조를 가졌다. 반응기 온도 1,600 °C 이상에서 ammonium dihydrogen phosphate 용제를 첨가한 분무용액으로부터 마그네토플롬비이트 구조를 가지는 헥사알루미늄이트계 형광체 분말이 합성되었다. Ammonium dihydrogen phosphate 용제는 저온에서 형광체의 발광 특성을 증가시키는데 효과적이었다. 반응기 온도 1,650 °C의 환원분위기하에서 분무열분해 공정에 의해 직접 제조된 형광체는 용제의 첨가 유무에 무관하게 후열처리 과정을 통해 최적화된 형광체와 유사한 발광 세기를 가졌다.

Abstract – The morphology and photoluminescence characteristics of green light emitting hexaaluminate phosphor particles prepared by high temperature spray pyrolysis from spray solution with and without ammonium dihydrogen phosphate flux were investigated. The particles prepared from spray solution without flux material had hollow morphology at preparation temperatures between 900 °C and 1,650 °C. Ammonium dihydrogen phosphate flux added into spray solution enabled the formation of particles with spherical shape and filled morphology at preparation temperatures between 900 °C and 1,650 °C. The hexaaluminate phosphor particles with magnetoplumbite structure were directly prepared by spray pyrolysis from spray solution with ammonium dihydrogen phosphate flux above 1,600 °C. Ammonium dihydrogen phosphate flux was effective in improving the photoluminescence intensity of the phosphor particles at low preparation temperatures. The phosphor particles prepared from spray solution with and without flux material by spray pyrolysis under reducing atmosphere at 1,650 °C had comparable photoluminescence intensities with that of the phosphor particles optimized by post-treatment.

Key words: Phosphor, Spray Pyrolysis, Display Material

1. 서 론

기상법은 구형 형상의 산화물계 형광체 분말의 제조가 가능하기 때문에 최근에 평판디스플레이용 형광체 분말의 제조에 많이 연구되고 있다. 기상법에는 크게 반응 원료의 기화와 응축 공정에 의해 분말을 제조하는 기상 응축법과 용액을 미세한 액적으로 분무시켜 하나의 액적으로부터 하나의 분말을 제조하는 분무열분해법 2가지가 있다. 기상응축법에 의해 제조되는 분말들은 주로 100 나노미터

이하의 미세한 크기를 가지고 또한 크기 분포도 좋기 때문에 나노 분말의 제조 및 연구에 용이하다. 하지만, 기상응축 공정에서는 각각의 원료분말들의 기화 특성이나 응축 특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에 적합하지 않다. 분무열분해법은 제조하고자 하는 형광물질들을 구성하는 원료물질들을 증류수나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무용액을 제조하고 이를 액적 발생 장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무시켜 고온의 전기로 내부에서 건조, 열분해, 결정화 과정을 거쳐 하나의 액적으로부터 하나의 형광체 분말을 제조하는 기상 공정이다. 이때 액적의 크기는 보통 수 마이크로론으로 작고 건조 과정에서 또한 1 마이크로론 크기 내외로 줄어들기

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

때문에 각각의 구성 물질들의 용해도 차이가 많이 나더라도 각각의 물질들이 수 나노미터로 분산이 잘 이루어지게 된다. 따라서 제조 온도를 낮추기 위해 고상법에서 일반적으로 사용되는 용제의 첨가 없이도 더욱 낮은 온도에서 원하는 조성의 다성분계 형광체 분말이 합성된다[1-4].

분무열분해공정을 scale-up 하는데 있어서는 반응기의 크기가 증가하고 운반기체의 유속이 증가하게 된다. 이러한 제조 조건하에서는 액적의 건조 속도가 빠르기 때문에 일반적으로 매우 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 이러한 속이 빈 형태의 분말들은 열적으로 불안정하기 때문에 형광체 분말의 결정화도를 증가시키고 활성제의 도핑을 위해 행해지는 고온의 후열처리 공정에서 구형의 형상이 깨어지고 불규칙한 형상을 가지는 문제점을 가진다. 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 방법이 시도되고 있는데, 에스테르화 반응을 일으키는 유기 첨가물들을 첨가하거나 콜로이드 씨드를 이용하는 방법들이 있다[1, 2]. 또한 Kang 등은 고상법에서 결정성장 및 발광특성 향상을 위해 사용하는 용제를 분무열분해법에 도입해 합성되는 형광체들의 발광 휘도를 향상시키고자 하였다[3, 4]. 최근의 연구들은 고온의 분무열분해 공정에 의해 고 발광 휘도를 가지는 형광체를 후열처리 없이 직접 제조하는 연구가 보고되고 있다[5-8]. Shimomura 와 Kijima는 후열처리 과정을 거치지 않는 고온 분무열분해 공정에 의해 고 발광 효율을 가지는 적색 발광의 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 형광체를 합성하였다. 또한, ammonium chloride를 분무용액에 용제로 첨가함으로써 청색 발광의 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 형광체를 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 제조하였다. 고온에서 형광체를 직접 제조하기 위해 액적을 건조하고 열분해 시키는 열원으로서 화염을 활용하는 화염분무열분해법도 연구됐다. 화염분무열분해법은 일반적인 분무열분해 공정에 전기로에서는 얻을 수 없는 고온을 낼 수 있는 화염반응기를 결합한 공정이다[9, 10].

본 연구에서는 고온의 분무열분해법에 의해 핵시알루미네이트 구조를 가지는 녹색 발광의 형광체를 직접 제조하였다. 핵시알루미네이트 구조를 가지는 $Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ (CTMA) 형광체는 자외선 및 진공 자외선 하에서 좋은 발광 특성이 있기 때문에 삼파장 램프 및 PDP(plasma display panel) 등에서 녹색 발광 형광체로 많이 연구되고 있다[11, 12]. 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 합성되는 형광체는 액적의 빠른 건조 및 분해속도 때문에 매우 속이 빈 특성이 있다. 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 제조되는 형광체의 형태 제어를 위해 본 논문에서는 용제로서 $NH_4H_2PO_4$ 를 첨가하였다. 용제를 첨가한 분무용액으로부터 고온의 분무열분해 공정에 의해 합성된 핵시알루미네이트 구조 형광체의 형태 및 발광 특성 등을 고온의 후열처리 과정을 거친 형광체와 비교하였다.

2. 실험

$Ce_{0.6}Tb_{0.4}MgAl_{11}O_{19}$ (CTMA) 조성을 가지는 형광체를 분무열분해 공정에 의해 제조하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부 그리고 생성된 입자를 포집하는 포집부로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생한 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체인 10% 수소/질소 혼합가스의 유량을 7 l/min로 고정하였으며, 반응부는 길이 1,000 mm, 외경 30 mm인 고순도 알

루미나 관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생한 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 900 °C에서 1,650 °C로 유지시켰다. 분무용액은 증류수에 형광체를 구성하는 성분들의 질산염들을 용해해 제조하였다. 분무열분해 공정에 의해 합성되는 CTMA 형광체의 특성 제어를 위해 분무용액에 용제로서 ammonium dihydrogen phosphate($NH_4H_2PO_4$)를 첨가하였다. 용제의 첨가량은 생성물 기준으로 25 wt%까지 변화시켜 합성하였다. 형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(XRD, RIGAKU, D/MAX-RB)를 이용해 입자의 결정구조를 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM 6060)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 Xe 램프를 활용하여 장파장 자외선 영역에서의 발광 특성(Photoluminescence, SHIMADZU, RF-5301PC)을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

$NH_4H_2PO_4$ 용제가 분무열분해 공정에 의해 합성된 CTMA 형광체의 발광 특성에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타냈다. 반응기 온도변화에 따라 $NH_4H_2PO_4$ 용제의 첨가 유무에 따라 합성된 형광체 분말들의 발광 특성을 고온의 후열처리 과정을 거쳐 합성된 CTMA 형광체와 발광 특성을 비교하였다. Fig. 1에서 용제의 첨가량은 생성물의 20 wt%로 일정하게 유지시켰다. 분무열분해 공정에 의해 최적의 발광 특성이 있는 형광체는 용제로서 H_3BO_3 를 첨가하고 반응기 온도 900 °C에서 얻어진 전구체 분말들을 환원분위기하에서 1,400 °C에서 3시간 후열처리 과정을 거쳐 얻었다. 분무열분해 공정에 의해 저온에서 합성하여 고온의 후열처리 과정을 거친 CTMA 형광체는 판상의 형태를 가지면서 입자 성장이 일어났다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 구형 형상의 전구체 분말들의 형태가 후열처리 과정에서 사라지고 결정성장에 의해 판상의 구조를 가졌다. 이러한 CTMA 형광체의 형태 변화 특성을 개선하여 분무열분해 공정에 의해 구형 형상의 CTMA 형광체를 얻기 위해 고온의 분무열분해 공정 기술을 적용하였다. Fig. 1에서 분무열분해 공정에 의해 용제로서 $NH_4H_2PO_4$ 를 첨가하고 반응기 온도가 1,650 °C의 고온에서 합성된 CTMA 형광체는 고온의 후열처리 과정을 거쳐 합성된 형광

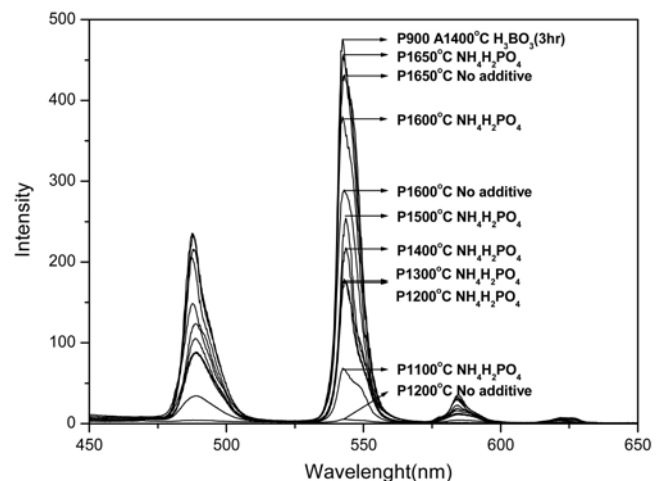


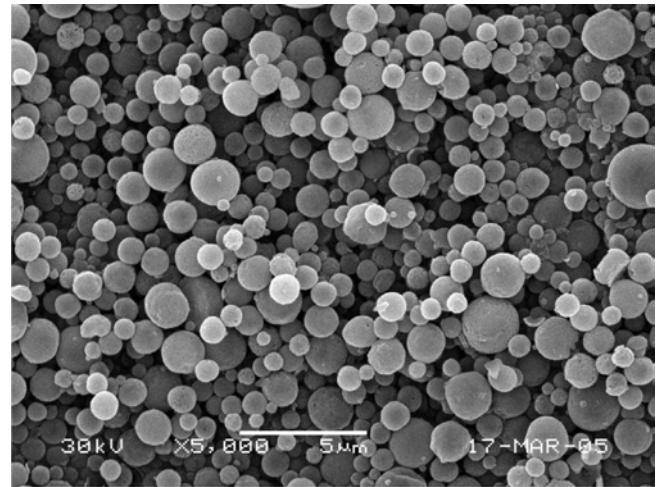
Fig. 1. Emission spectra of CTMA phosphor particles prepared at different temperatures.

체와 유사한 발광 세기를 가졌다. 반응기 온도가 1,650 °C 일 때 입자의 반응기내 체류시간은 0.3초로 매우 짧다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 첨가했을 때 반응기 온도가 감소할수록 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체들은 발광세기가 현저히 감소하였다. 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체도 반응기 온도에 따라 발광세기가 많은 영향을 받았다. 반응기 온도가 1,650 °C에서는 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체가 20 wt%의 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용제를 첨가하여 합성된 CTMA 형광체와 유사한 발광 세기를 가졌다. 반면에 반응기 온도가 감소할수록 분무용액에 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 첨가하여 합성된 형광체가 높은 발광 세기가 있다. 반응기 온도가 1,600 °C일 때 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용제를 첨가하여 합성된 형광체는 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체의 발광세기의 130%였다.

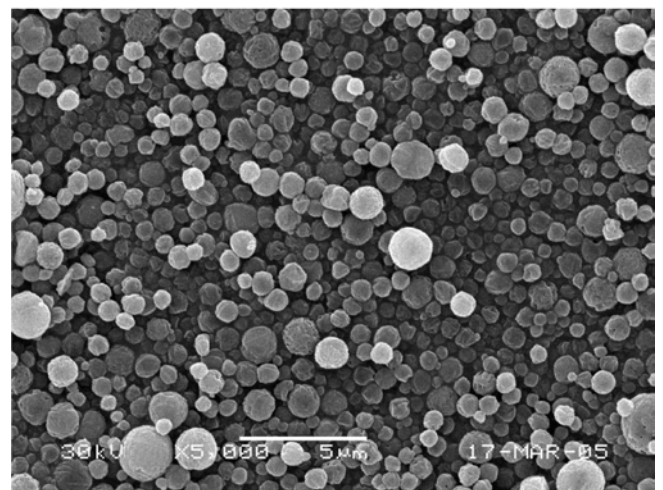
Fig. 2는 분무열분해 공정에 의해 제조 온도별로 합성된 형광체들의 여기 스펙트럼들을 나타낸다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체들의 여기 스펙트럼은 반응기 온도에 따라 많은 차이를 가지고 있다. 반응기 온도가 1,600 °C 이상에서 합성된 형광체는 용제의 첨가 유무에 무관하게 여기 스펙트럼이 278 nm에서 최대 세기를 나타낸다. 반면에 반응기 온도가 1,500 °C 이하에서 합성된 형광체들은 여기 스펙트럼이 310 nm 근처에서 최대 세기를 가진다. 이러한 여기 스펙트럼의 차이는 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체들이 반응기 온도에 따라 서로 다른 결정 구조를 가짐을 알 수 있다. 반응기 온도 1,600 °C 이상에서 얻어진 형광체들은 CTMA 형광체의 여기 스펙트럼 특성이 있기 때문에 짧은 체류시간에서도 분무열분해 공정에 의해 CTMA 상이 얻어졌음을 알 수 있다. 반면에 반응기 온도가 1,500 °C 이하에서는 용제로서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 첨가한 경우에도 분무열분해 공정에 의해 CTMA상이 얻어지지 않았음을 형광체의 여기 스펙트럼을 통해 알 수 있다.

용제로서 첨가된 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 분무열분해 공정에 의해 합성되는 형광체의 형태에 미치는 영향을 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에서 용제로서 첨가된 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 첨가량은 생성물의 20 wt%였다. 용제를 첨가하여 합성된 분말들은 반응기 온도가 1,500 °C에서 1,650 °C까지 증가할 때 반응기 온도에 무관하게 모두 완벽한 구형

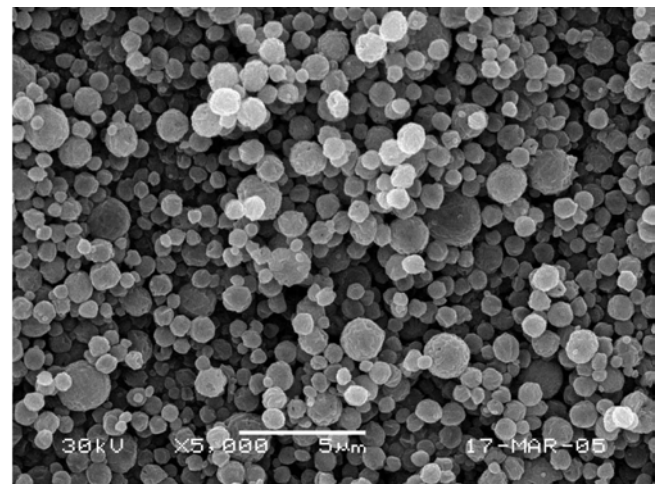
형상을 가지면서 매우 치밀한 구조로 되어 있다. 분무열분해 공정에 의해 직접 합성된 형광체의 표면 특성은 반응기 온도에 많은 영



(a) P 1,500 °C



(b) P 1,600 °C



(c) P 1,650 °C

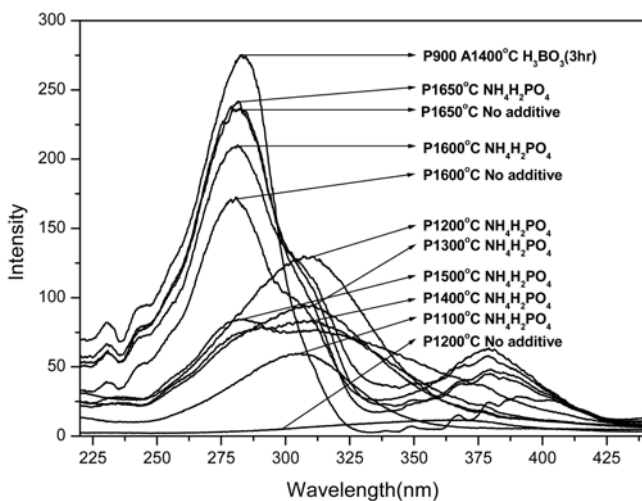


Fig. 2. Excitation spectra of CTMA phosphor particles at different preparation temperatures.

Fig. 3. SEM photographs of CTMA phosphor particles prepared from spray solution with flux material at different preparation temperatures.

향을 받았다. 분무열분해 공정에서 1,500 °C 이하의 낮은 반응기 온도에서 합성된 형광체들의 표면은 매끈한 특성이 있다. 반면에 반응기 온도가 1,600 °C 이상에서 합성된 형광체는 표면이 거칠고 결정화된 특성이 있다. 이러한 형광체들의 표면 특성 변화는 CTMA 형광체의 결정 성장 특성에 기인한다. CTMA 형광체는 고온의 후열처리 과정에서 판상으로 결정 성장하는 특성이 있다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 1,600 °C 이상의 고온에서 합성된 형광체들은 판상의 CTMA 결정구조를 가지기 때문에 표면이 거친 특성이 있다. 고온의 분무열분해 공정에서 얻어진 CTMA 형광체들은 판상의 결정 성장을 하지만 구형의 형상 내부에서 이루어지기 때문에 얻어진 형광체는 구형의 형상을 하고 있다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 CTMA 형광체들의 이러한 표면 특성은 Fig. 1과 Fig. 2의 형광체의 발광 및 여기 특성들과도 일치한다. 분무열분해 공정에서 반응기 온도 1,600 °C 이상에서 CTMA 구조의 형광체들이 합성됐다.

Fig. 4는 용제로서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 첨가하지 않은 경우에 분무열분해 공정에 의해 반응기 온도 1,600 °C와 1,650 °C에서 합성된 CTMA 형광체들의 SEM 사진들을 나타낸다. 분무용액에 용제를 첨가하지 않고 합성된 CTMA 형광체들은 일부에서 매우 속이 빈 형태를 가지고 있으며, 속이 빈 정도는 반응기 온도가 1,600 °C에서 심하게 발생하였다. 반응기 온도가 1,650 °C에서 얻어진 분말들은 일부분이 치밀한 구조를 가지는 반면에 일부 큰 입자들은 매우 속이 빈 형태를 가진다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용제를 첨가하여 합성된 Fig. 3의 형광체들과 비교했을 때 용제가 고온의 분무열분해 공정에 의해 직접 합성되는 CTMA 형광체의 형태 특성에 많은 영향을 미침을 알 수 있다. 용제가 분무용액에 첨가되었을 때 분무열분해 공정에 의해 합성된 분말들은 반응기 온도에 무관하게 모두 치밀한 구조로 되어 있다. 반응기 온도가 900 °C로 낮은 경우에 합성된 분말도 치밀한 구형 형상을 하고 있기 때문에 용제가 CTMA 형광체 자체를 용융시켜 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체가 치밀한 구조를 가진다고 볼 수 없다. 분무열분해 공정에서 용제는 CTMA를 구성하는 성분들을 반응기 내부에서 용융시켜 먼저 치밀한 구조를 가지도록 한다. 이러한 치밀한 구조를 가지는 전구체 분말들은 반응기를 통과하면서 열분해되고 결정화가 되면서 치밀한 구조의 CTMA 형광체가 얻어진다.

Fig. 5는 반응기 온도에 따라 분무열분해 공정에 의해 직접 합성된 CTMA 형광체의 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. 반응기 온도가 1,650 °C에서는 용제의 첨가 유무에 무관하게 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체가 순수한 CTMA의 결정구조로 되어 있다. 용

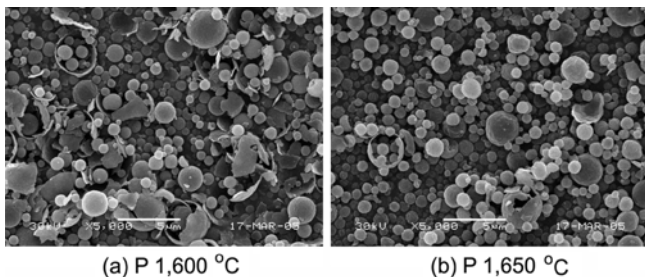


Fig. 4. SEM photographs of CTMA phosphor particles prepared from spray solution without flux material at different temperatures.

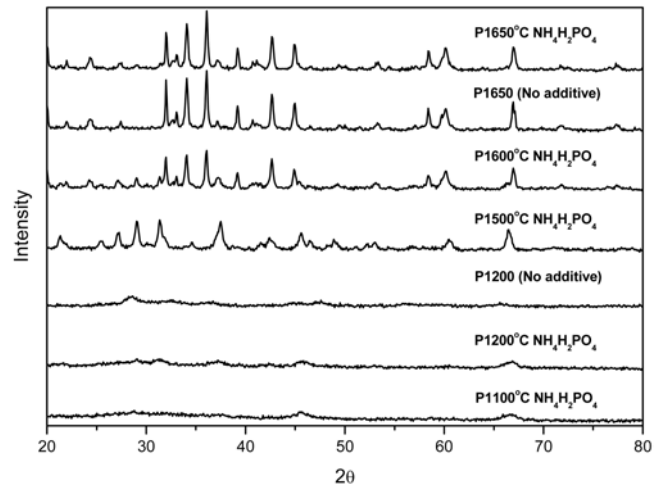


Fig. 5. XRD spectra of CTMA phosphor particles prepared at different temperatures.

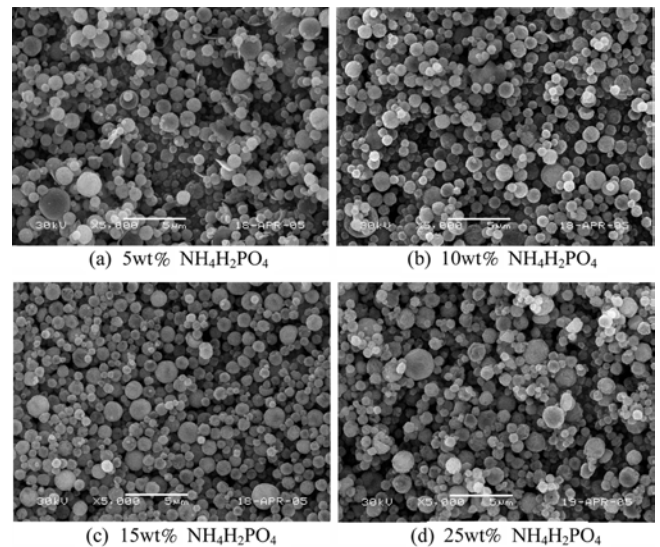


Fig. 6. SEM photographs of CTMA phosphor particles prepared at different concentrations of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ flux.

제가 첨가된 분무용액으로부터 반응기 온도 1,600 °C에서 합성된 형광체도 CTMA 결정 구조로 되어 있는 반면에 1,500 °C 이하에서는 CTMA 상이 전혀 얻어지지 않았다. 분무열분해 공정에서 입자들의 반응기 내부에서의 짧은 체류시간 때문에 1,600 °C 이상의 고온에서 CTMA상이 얻어졌다.

Fig. 6은 용제로서 첨가된 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 의 첨가량이 분무열분해 공정에 의해 합성되는 CTMA 형광체의 형태 특성에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 6은 분무용액에 첨가된 용제의 첨가량 변화에 따라 반응기 온도 1,650 °C에서 직접 제조된 형광체의 SEM 사진들을 나타낸다. 용제의 첨가량이 생성물 기준으로 5 wt% 이하로 낮은 경우에 얻어진 형광체는 매우 속이 빈 형태를 가지고 있다. 용제의 첨가량이 증가함에 따라 얻어진 형광체의 구형 형상 및 치밀도가 증가하고 있으며, 용제의 첨가량이 생성물 기준으로 15 wt% 이상에서 얻어진 형광체는 완벽한 구형 형상 및 속이 찬 치밀한 구조로 되어 있다.

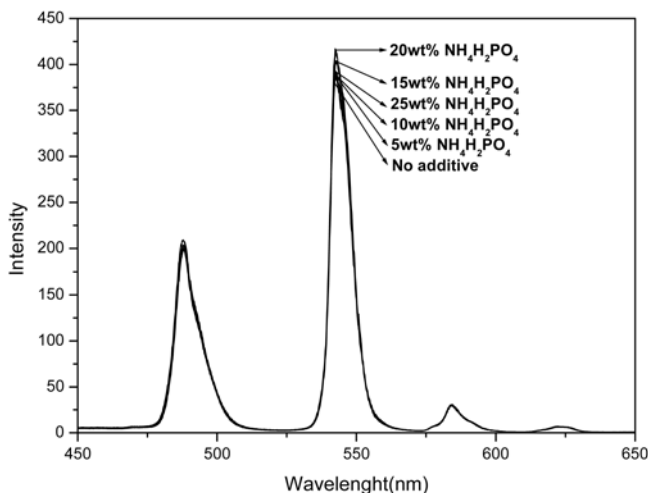


Fig. 7. Emission spectra of CTMA phosphor particles prepared at different concentrations of flux.

Fig. 7은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용제의 첨가량이 고온의 분무열분해 공정에 의해 직접 합성된 CTMA 형광체의 발광 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 용제의 첨가량 변화는 CTMA 형광체의 발광 세기에 많은 영향을 미치지 않았다. 최대 발광 세기는 용제의 첨가량이 20 wt% 일 때 얻어졌으며, 이때의 발광 세기는 용제를 첨가하지 않은 분무 용액으로부터 합성된 형광체의 발광 세기의 106%였다.

4. 결 론

일반적인 분무열분해 공정에 의한 형광체 합성에는 결정성 및 발광 세기 증대를 위해 고온의 후열처리 과정을 수반한다. 후열처리 과정에서 일부 형광체들에는 입자들 간의 응집이 발생하고 구형의 형상이 깨어지는 문제점을 가진다. 본 논문에서는 고온의 분무열분해 공정에 의해 자외선 하에서 발광 세기가 우수한 $\text{Ce}_{0.6}\text{Tb}_{0.4}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (CTMA) 형광체를 합성하였다. 형광체를 구성하는 금속성분들의 질산염 수용액으로부터 체류시간이 짧은 조건의 분무열분해 공정에 의해 합성되는 CTMA 형광체는 매우 속이 빈 형태를 가졌다. 반면에 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용제가 첨가된 분무용액으로부터 합성된 CTMA 형광체는 반응기 온도에 무관하게 구형의 형상을 유지하면서 치밀한 내부 구조를 가졌다. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 용제가 용융되면서 CTMA 형광체를 구성하는 성분들을 용융시켜 열분해 및 결정화 후에도 얻어지는 형광체가 구형 형상 및 치밀한 구조를 가지도록 유도하였다. 고온의 분무열분해 공정에 의해 직접 합성된 구형 형상의 CTMA 형광체는 진공 자외선 하에서 좋은 발광 세기를 가졌다.

감 사

본 논문은 한국과학재단의 젊은과학자연구활동지원사업(KOSEF, R08-2004-000-10160-0)의 지원으로 이루어졌습니다.

참고문헌

1. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentrations by Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **12**, 451-453(2000).
2. Kim, E. J., Kang, Y. C., Park, H. D. and Ryu, S. K., "UV and VUV Characteristics of $(\text{YGd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis from Polymeric Precursors," *Mater. Res. Bull.*, **38**, 515-524(2003).
3. Roh, H. S., Kim, E. J., Kang, H. S., Kang, Y. C., Park, H. D. and Park, S. B., "Vacuum Ultraviolet Characteristics of Nano-sized $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 2741-2745 (2003).
4. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Use of LiCl Flux in the Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles by Spray Pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1661-1665(2002).
5. Shimomura, Y. and Kijima, N., "High-Luminance $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor Synthesis by High Temperature and Alkali Metal Ion-added Spray Pyrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(4), H6-H2(2004).
6. Shimomura, Y. and Kijima, N., "High-Temperature Spray Pyrolysis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Red Phosphor," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(2), H1-H4(2004).
7. Shimomura, Y. and Kijima, N., "Formation Mechanisms and Control Method of Aluminum-containing Impurity in High-temperature Spray Pyrolysis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(5), H18-H22(2004).
8. Shimomura, Y. and Kijima, N., "Effect of Ammonium Chloride Addition on Spray Pyrolysis Synthesis of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Without Post-heating," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(8), H192-H197(2004).
9. Kang, Y. C., Seo, D. J., Park, S. B. and Park, H. D., "Morphological and Optical Characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Phosphor Particles Prepared by Flame Spray Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(6A), 4083-4086(2001).
10. Chang, H., Lenggoro, I. W., Ogi, T. and Okuyama, K., "Direct Synthesis of Barium Magnesium Aluminate Blue Phosphor Particles Via a Flame Route," *Mater. Lett.*, **59**(10), 1183-1187(2005).
11. Zhang, J., Zhang, Z., Tang, Z. and Lin, Y., " Mn^{2+} Luminescence in $(\text{Ce,Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ Phosphor," *Mater. Chem. Phys.*, **72**, 81-84(2001).
12. Smets, B. M. J., "Phosphors Based on Rare-earths, A New Era in Fluorescent Lighting," *Mater. Chem. Phys.*, **16**, 283-299(1987).