

분무열분해법에 의한 푸른색 발광 BAM 형광체 분말의 형태 조절

Morphology control of blue-emitting BAM phosphor particles by the spray pyrolysis

강윤찬 한국과학기술원 화학공학과
노현숙 한국과학기술원 화학공학과

Yun Chan Kang Dept. of Chemical Engineering, KAIST
Hyun Sook Roh Dept. of Chemical Engineering, KAIST

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 1400 °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 1200 °C because of high crystallinity, phase-purity, and good morphology.

1. 서론

플라즈마 디스플레이(PDP)나 전계방출 디스플레이(FED) 같은 평판디스플레이용 형광체로서는 기존의 황화물 형광체를 대신해서 보다 안정한 산화물계 형광체가 많이 적용되고 있다. 황화물계 형광체는 CRT 용으로서 광범위하게 사용되고 있기 때문에 지금까지 많은 연구가 이루어져 형광체의 발광 특성 및 형태 등에서 좋은 특성을 가지고있다. 반면에 산화물계 형광체는 평판디스플레이의 등장으로 최근에 많은 각광을 받고있으나 발광특성 및 입자의 형태 등에 아직도 많은 개선이 필요한 실정이다. 평판디스플레이용 형광체로서의 다성분계 산화물 형광체는 기존의 형광체보다 작은 크기와 구형의 잘 조절된 형태를 요구한다.

최근에 본 연구 그룹에서는 균일한 혼합용액을 분무 열분해시키는 방법에 의해 다양한 산화물계 형광체의 제조가 가능함을 보였다[1-4]. 분무열분해법에 의해 제조되는 입자들은 균일한 조성분포를 가지고있기 때문에 기존의 공정들보다 낮은 열처리 온도에서 원하는 결정을 가지면서 좋은 발광 특성들을 나타냈다. 그러나 대부분의 산화물계 형광체는 4성분 이상의 다성분계를 이루고 있기 때문에 기상법에 의해 저온에서 직접 제조되어진 입자들은 장시간의 열처리 과정을 거쳐야 비로소 최적의 발광 특성을 보였다. 따라서 마그네슘과 같이 세라믹의 소결 촉진제로 쓰이는 물질들을 함유한 산화물계 형광체의 제조에 있어서는 열처리 과정에서 본래의 구형이 깨지고 입자들간의 응집이 일어나기 때문에 분무열분해법에

있어서 구형의 형광체 제조라는 장점이 사라지는 문제점이 있었다. 마그네슘을 함유하는 형광체로서는 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, $MgAl_{11}O_{19}:CeTb$, $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 등으로 PDP 등에서 매우 중요한 산화물계 형광체들이다.

본 연구에서는 결정화가 좋은 산화물계 형광체가 고온에서 안정하여 장시간의 열처리를 거쳐도 본래의 형태를 유지하면서 입자들간의 응집이 일어나지 않는 성질을 이용해서 분무열분해법에서 마그네슘을 함유하는 다성분 산화물 형광체의 형태 조절을 시도하였다.

2. 실험

액적 발생 장치로서는 일반적인 초음파 및 필터 펌프 액적 발생 장치를 사용하였다. $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$, $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ 등의 형광체를 분무열분해법에 의해 다양한 온도에서 제조하고 열처리를 거쳐 얻어지는 입자들의 결정화도, 형태 및 크기, 발광특성 등을 조사하였다. 각각의 형광체에서 최적의 발광 특성을 얻기 위해서 활성 물질의 도핑 농도, 열처리 온도, 제조온도, 열처리 온도 등을 최적화 하였다.

입자들의 형태 및 결정화도 조절을 위해 분무 용액으로는 일반적인 질산염들을 증류수에 녹인 용액과 알콕사이드를 이용하는 솔-겔법에 의해 제조되어진 콜로이드 용액을 사용하였다. 콜로이드 용액을 얻기 위해서는 알루미늄 알콕사이드를 80 °C의 증류수에서 1시간 동안 수화 반응시키고 소량의 질산을 이용해 해교반응을 일으켜 안정한 콜로이드를 얻고 여기에 바륨, 마그네슘 및 유로피움의 질산염들을 용해시켜 제조하였다. 분무열분해법에서 반응기의 온도는 900 °C에서 1700 °C 변화시켰다. 이때 입자들의 반응기내 체류시간은 2초 이내로 매우 짧다. 운반기체로는 공기를 사용하였다. $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 제조에 있어서는 Eu^{3+} 이온을 Eu^{2+} 이온으로 활성화시켜주기 위해 얻어진 입자들을 1100 °C에서 5%의 수소 농도 가스를 사용해서 2시간 동안 환원처리 하였다.

UV 영역에서 형광체를 여기시키기 위하여 Xenon lamp가 사용되었으며, 제조된 입자들의 광학적 특성은 spectrophotometer (Shimadzu Corp., model RF-53009c) 을 이용하여 측정하였다. 입자의 morphology는 scanning electron microscopy (SEM, Hitachi Corp.)을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 토론

3-1 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 형광체의 직접 제조

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 입자 제조에 있어서 분무열분해법에 의해 1200 °C 이하의 온도에서 직접 제조한 입자들은 무정형을 가졌으나 1400 °C 이상의 온도에서는 1초의 짧은 체류시간에도 불구하고 순수한 BAM 결정을 얻을 수 있었다. 제조 온도가 1200 °C 인 무정형의 입자들은 1200 °C 이상의 온도에서 3시간 열처리를 거쳤을 때 순수한 BAM 결정을 가졌다. 고상법인 경우에는 순수한 BAM 결정을 얻기 위해서는 1600 °C 이상의 고온과 장시간의 열처리 시간이 필요하다.

Fig.1 은 분무열분해법에서 직접 제조된 입자들과 열처리를 거친 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 입자들의 SEM 사진들이다. 분무열분해법에 의해 1200 °C에서 제조된 입자들은 완벽한 구형을 가지고 있지만 낮은 온도 때문에 결정화가 이루어지지 않았다. 때문에 고온(1300 °C)의 열처리를 거친 BAM 입자들(Fig.1a)은 열처리 과정에서 입자들간의 응집이 일어나고 구형의 형상이 사라졌다. 후처리 과정에서의 입자들간의 응집은 연성의 특성을 지니는 마그네슘 성분 때문에 일어난다. 분무열분해법에 의해 마그네슘을 함유하지 않는 $BaAl_{12}O_{16}:Mn$ 형광체의 경우에 있어서는 고온의 열처리 과정을 거치더라도 입자들간의 응집이 일어나지 않았고 구형의 형태도 유지하였다.

반면에 고온(1500 °C)에서 직접 제조된 입자들(Fig.1b)은 열처리를 거치지 않고서도 순수한 BAM 결정을 이루고 있기 때문에 1300 °C에서 3시간의 열처리 과정(Fig.1c)을 거치고서도 구형의 형태를 유지하면서 입자들간의 응집이 전혀 일어나지 않았다. 이처럼 고온 분무열분해법에 의해 제조된 입자들은 장시간의 열처리 과정을 거치고도 입자들간의 응집이 일어나지 않는 이유는 BAM 결정의 열적 안정성 때문이다. BAM 은 낮은 증기압 때문에 일단 결정화가 일어나면 고온에서 열처리를 거쳐도 입자들간의 물질 전달이 많이 일어나지 않기 때문에 본래 형상을 유지하게 된다.

3-2 BAM 형광체의 조성이 입자 형태에 미치는 영향

BAM 형광체의 조성이 분무열분해법에 의해 제조되어지는 입자들의 형태에 많은 영향을 미쳤다. $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 형광체의 경우에 있어서는 저온 분무열분해법에 의해 제조되어진 입자들은 고온의 열처리 과정을 거치는 동안 입자들간의 응집이 일어나고 구형의 형태가 깨지는 반면에 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 나 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu$ 형광체의 경우에 있어서는 제

조온도에 무관하게 후 열처리 과정을 거치더라도 완벽한 구형의 형태를 유지했고 입자들간의 응집도 발생하지 않았다.

BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체의 경우에 있어서는 고온의 후 열처리 과정을 거쳐 BAM 결정을 형성하는 중간 물질로서 BaAl₂O₄ 가 형성된 반면에 그 이외 조성의 BAM 형광체의 경우에 있어서는 중간체로서 MgAl₂O₄를 가졌다. 일반적인 고상법에 의한 BAM 형광체 제조에 있어서도 중간물질로서 BaAl₂O₄ 가 형성되었다.

3-2 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체의 형태 조절

일반적인 분무열분해법에 의해 구형의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체를 얻기 위해서는 위에서 고온의 제조 온도가 필요했다. 이러한 1400 °C 이상의 고온은 일반적인 전기로를 사용하는 경우에 있어서 경제성의 문제가 발생하기 때문에 제조 온도를 줄이는 것이 필요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 알콕사이드를 이용한 콜로이드 용액을 도입하였다. 알루미늄의 원료로서 일부를 알루미늄 이소프로폭사이드를 사용하여 수산화 알루미늄 콜로이드를 생성시키고 여기에 양론비에 맞도록 질산염들을 첨가하여 출발물질로 사용하였다.

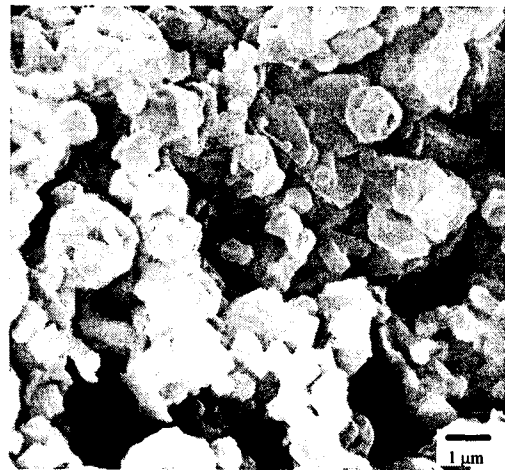
Fig.2 는 일반적인 질산염 용액과 콜로이드 용액으로부터 얻어진 BAM 형광체 입자들의 SEM 사진들이다. 일반적인 질산염 용액으로부터 얻어진 입자들은 고온의 후 열처리 과정을 거치는 동안에 입자들간의 응집이 일어난 반면에 콜로이드 용액으로부터 얻어진 입자들은 열처리 후에도 완벽한 구형의 형태를 유지했으며 입자들간의 응집도 발생하지 않았다. 콜로이드 용액을 사용한 경우에 있어서는 다른 조성의 BAM 형광체의 경우와 마찬가지로 중간체 물질로서 안정한 MgAl₂O₄를 형성했다. 즉 출발 용액을 조절함으로써 같은 조성의 BAM 형광체의 경우에 있어서도 중간체 물질을 변화시킴으로써 입자의 형태 조절이 가능함을 알 수 있다.

참고문헌

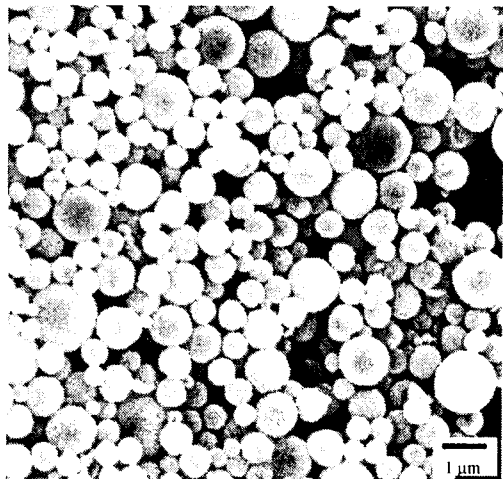
- [1] Y. C. Kang, Y. S. Chung, S. B. Park, J. Am. Ceram. Soc., in press 1999.
- [2] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 38[4A], p. 2013, 1999.
- [3] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, K. Okuyama, J. Solid State Chem., vol. 146, p.168,

1999.

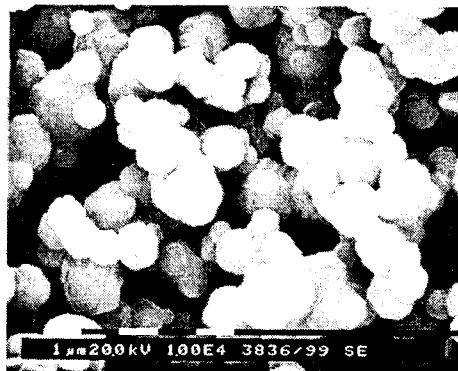
- [4] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Phys. Chem. Solids, vol. 60[3], p. 379, 1999.
- [5] Y. C. Kang, I.W. Lenggoro, K. Okuyama, S.B. Park, J. Electrochem. Soc., vol. 146[3], p.1227, 1999.
- [6] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Mater. Res., vol. 14[6], p. 2611, 1999.
- [7] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Electrochem. Soc., vol. 146[7], p. 2744, 1999.
- [8] Y. C. Kang, Y. S. Chung, and S. B. Park, J. Mater. Sci. Lett., vol. 18, p. 779, 1999.
- [9] Y. C. Kang, H. S. Roh, and S. B. Park, HWAHAK KONGHAK, vol. 37[6], In print 1999.
- [9] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, and S. B. Park, Mater. Res. Bulletin, vol. 35[5], In print 1999.
- [10] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, and K. Okuyama, J. Phys. Chem. Solids, In Press 1999.



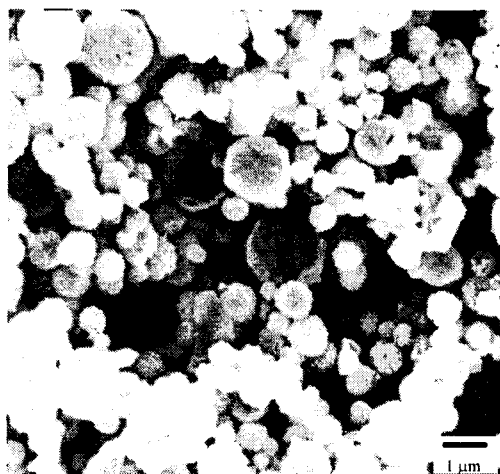
(a) Preparation Temp. = 1200 °C
Annealing Temp. = 1300 °C



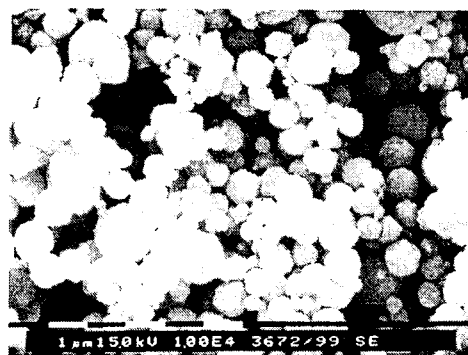
(b) Preparation Temp. = 1500 °C



(a) From aqueous solution



(c) Preparation Temp. = 1500 °C
Annealing Temp. = 1300 °C



(b) from colloidal solution

Fig.1 SEM photographs of directly prepared and annealed BAM:Eu²⁺ particles.

Fig.2 SEM photographs of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu particles prepared from aqueous and colloidal solutions.