

## BaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 조성변화에 따른 청색 형광체의 발광특성

박상현 · 공명선\* · 이입렬

단국대학교 재료공학과

\*단국대학교 화학과

### The Photoluminance Properties of Blue Phosphor with Chemical Composition in BaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

Shang-Hyeun Park, Myung-Sun Kong\* and Rhim-Youl Lee

Dept. of Material Science & Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714

\*Dept. of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714

(1998년 2월 24일 받음, 1998년 4월 6일 최종수정본 받음)

초 특 활성제로 Eu<sup>+2</sup>을 사용한 BaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서 화학조성 변화에 따른 청색 형광체의 광학특성을 254nm 자외선 및 147nm의 진공자외선 하에서 측정하였다. 동 형광체는 자외선 및 진공자외선 조사를 받아 주 파장이 445nm인 가시광선의 청색을 발하는 형광체였다. BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>:Eu 형광체의 발광강도는 자외선인 경우 10%까지 Eu 농도에 따라 증가하였으며 진공자외선의 경우에는 5% 농도에서 최대가 됨을 알 수 있었다. 자외선 및 진공자외선 모두에서 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광체의 청색 발광강도는 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>보다 좋았다. 또한 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>에서 Ba 대신 Ca이나 Sr을 0.1mole 치환시킨 Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>과 Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광체로 광특성을 더욱 개선할 수 있었다.

**Abstract** The optical properties with chemical composition change in BaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system activated by divalent Eu ion were investigated under 254nm ultraviolet(UV) and 147nm vacuum ultraviolet(VUV). These phosphors emitted a blue light at a dominant wavelength of  $\lambda=445\text{nm}$  under UV and VUV irradiations. It was found that the brightness of BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> phosphor increased with Eu concentration up to 10% under UV but it showed a maximum emitting intensity at 5% Eu for VUV. The emitting intensity of blue color of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> phosphor was higher than that of BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> for both excitation. A further improvement in brightness was obtained for Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> and Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> phosphor synthesized by the substitution of Ba<sup>+2</sup> ion with 0.1mole of Ca<sup>+2</sup> or Sr<sup>+2</sup> ions in BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu phosphor.

### 1. 서 론

형광체 재료는 외부의 에너지(전자선, 자외선, 진공자외선 등)를 받아 가시광선의 빛을 발하는 물질로서 lamp, CRT(cathode ray tube) 및 다양한 표시소자에 응용이 되고 있다. 최근 정보화사회의 급속한 발전에 따라 정보 및 영상을 효과적으로 표시하는 소자개발의 필요성이 크게 부각되고 있다. 현재 이와 관련 얇고 가벼우며 대면적화 할 수 있는 PDP(plasma display panel), FED(field emission display) 등의 CRT를 대체할 평판디스플레이(flat panel display)가 개발되고 있으며 우수한 display제작을 위하여는 고효율, 고색순도, 고휘도 및 긴수명 등을 보유한 형광체의 개발이 절실하다. Full color로 display하기 위하여는 적색(red), 녹색(green) 및 청색(blue)의 세가지형광체가 요구되고 있으며 발광기구가 상이하여 CRT 형광체를 그대로 PDP용으로 사용할 때는 아무런 소용이 없다. 즉 CRT에서는 10~20keV로 가속된 전자가 형광체를 여기시켜 가시광선의 빛을 발광하나 PDP에서는 penning gas

(Ne+Xe)방전에 따른 147nm의 진공자외선(VUV)에너지가 형광물질을 여기시켜 가시광선의 빛을 발광시키고 있다.<sup>1)</sup> 즉, 효과적인 형광체가 되기 위하여는 CRT나 PDP에 사용되는 형광체의 요구조건이 상이하여 서로 다른 물질의 형광체가 사용되고 있다. 한 예로 녹색형광체로 CRT에서는 ZnS:Cu,Al가 사용되나 PDP에서는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn이 사용되고 있다.<sup>2)</sup>

현재 평판 display용의 적색, 녹색의 형광체는 어느정도 그 요구사항이 충족되고 있으나 청색 형광체는 발광휘도 등의 광학특성이 만족스럽지 못한 실정으로 full color로 표시하기 위하여는 청색 형광체에 대한 특성의 개선이 시급한 실정이다.<sup>3)</sup> 현재 청색 형광체로 Eu<sup>+2</sup>이온을 활성제로 사용한 BaMgAl<sub>12</sub>O<sub>20</sub>, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>, BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> 및 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 등의 lamp 및 PDP용의 청색 형광체가 문헌상에 보고되어 있으며 그중의 일부가 상용화되어 있다.<sup>4,5)</sup> 그러나 동 형광체에 대한 비교 연구가 부족하고 더욱이 동 형광체의 광학특성 개선에 관한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 lamp 및 PDP에서 고효율 및 안정성등이 보고

된 BaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 청색 형광체를 제조하여 254nm UV 및 147nm VUV에서 광특성의 최적화 및 비교연구를 하였으며, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체에서 Ba<sup>2+</sup>이온을 Ca<sup>2+</sup> 및 Sr<sup>2+</sup> 이온으로 치환하여 동 형광체의 휘도를 개선 하고져 하였다.

### 2. 실험 방법

형광체의 제조는 순도 99.9% 이상의 시약급인 BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 원료를 사용하였으며 특히 반응성의 증가를 위하여 Ba, Mg 및 Eu의 경우 oxalate 형태로 이용하였다. Ba-oxalate는 250ml 플라스크에 condenser를 장치하고 barium hydroxide, Ba(OH)<sub>2</sub>, 1gr 을 50ml의 빙초산(glacial acetic acid)에 서서히 첨가하여 용해하고 50ml의 정제한 증류수로 희석하면서 80℃로 승온하여 용액을 제조하였다. 이 용액을 증류수 50ml에 6gr의 옥살산(oxalic acid)을 용해시킨 용액과 교반하여 혼합시켰으며 이과정에서 분말상의 침전물을 얻었다. 이후 침전물을 여과하고 정제된 증류수로 수차례 세척한후 100℃에서 12시간 진공건조하여 barium oxalate를 합성하였다. Mg-oxalate 및 Eu-oxalate도 이와 유사한 방법에 의하여 제조하여 사용하였다.

출발물질로 상기 원료등을 적당량 당량한후 4~7시간 동안 ball mill로 균일하게 혼합한후 알루미늄 보트에 넣고 1150~1400℃의 온도에서 95% N<sub>2</sub>와 5% H<sub>2</sub>의 환원성 분위기 하에서 2시간 동안 반응시켰다. 이때 형광체 합성을 촉진시키기 위하여 5wt%의 AlF<sub>3</sub>를 flux로 첨가하였다.

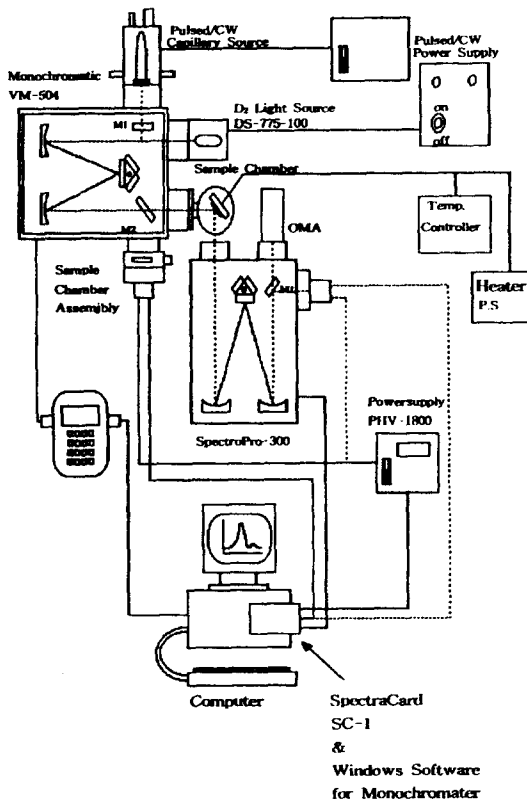


Fig. 1. Schematic diagram of VUV measurement.

형광체의 제조 및 oxalate 합성의 확인은 XRD (Shimadzu, XD-D1)와 IR spectrometer (Midac, M-2000)을 이용하였으며 입도측정은 PSA (Amhest Process Instrument) 및 sieve analyzer (금풍산기, KPA 311)로 측정하였으며 형광체의 모양은 SEM (Jeol, SEM-5200)으로 관찰하였다. 제조된 형광체의 254nm UV 영역에서의 발광과 CIE 색좌표의 광학특성은 Optical Scanning Multichannel Analyzer (Photodiodes, OSMA-1)을 사용하였으며, PDP 형광체의 사용영역인 진공자외선에 따른 광학특성은 VUV spectrometer (Acton research corporation, Monochromometer VM-504)로 분석하였다. 그림 1은 진공자외선 하에서 형광체의 광특성 분석에 사용된 실험장비의 개략도이다. 본 실험장비의 진공자외선 광원으로는 115~370nm 영역의 광원이 모두 가능한 중수소 램프를 사용하였으며 본 실험에서는 중수소 램프 광원에 단색화 장치를 설치하여 147nm의 단색 VUV를 이용하여 제조한 형광체의 발광 세기를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### Oxalate 특성

그림 2(a)는 Ba-oxalate에 대한 IR분석으로 1620~1600cm<sup>-1</sup>, 1310~1300cm<sup>-1</sup> 및 3500cm<sup>-1</sup>에서 흡수밴드를 보여주고 있는바 이는 각각 oxalate의 C=O, C-C 및 O-H stretching band에 해당하는 흡수로 효과적으로 oxalate가 제조되었음을 보여주고 있다. 그림 2(b)는 동 oxalate를 형광체제조부근인 1000℃까지 가열한 후의 IR spectrum으로 그림 2(a)에서 보이는 stretching들이 사라져 형광체 재료합성의 출발물질로 적합하였다. 또한 Mg-

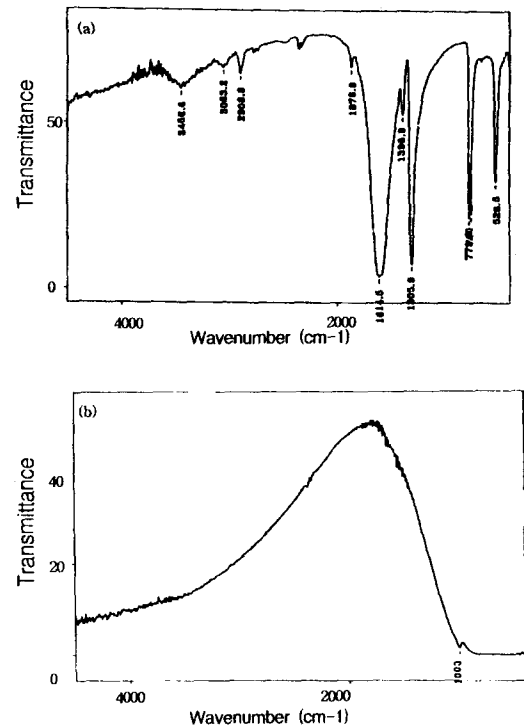


Fig. 2. IR spectra for Ba-oxalate as produced(a) and after heating at 1000℃(b).

oxalate 및 Eu-oxalate의 적외선 스펙트럼도 Ba-oxalate와 유사함을 관찰할 수 있었다. 출발물질로 Ba-oxalate, Mg-oxalate와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 동일 조건에서 제조한 형광체의 발광특성은 BaCO<sub>3</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 원료로 사용해서 제조한 형광체에 비하여 우수함을 알 수 있었다. 한예로 oxalate들을 원료로 하여 제조한 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: 5%Eu 형광체는 254nm UV 조사하에서 청색발광의 세기는 0.5, 색순도는 82% 이었으며 그 반면 탄화물과 산화물로 만든 동형광체의 발광세기 0.4, 색순도 80%에 비하여 청색의 발광세기 및 색순도가 향상되었다. 이는 Ba, Mg 및 Eu-oxalate를 출발물질로 사용하는 것이 형광체 제조에 있어서 효과적임을 보여주고 있는바 본 연구에서는 이후 이들 oxalate를 원료로 사용하여 형광체를 제조하였다.

BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu 형광체

그림 3은 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu 형광체의 흡수 및 발광 스펙트럼이다. 보는 바와 같이 본 형광체는 200~300nm UV 영역에서 강한 흡수 혹은 여기를 보여주고 있으며 445nm 부근에서 청색을 발광하는 형광체임을 보여주고 있다. 이 청색의 발광은 Ba<sup>+2</sup> 자리에 존재하는 활성제 Eu<sup>+2</sup> 이온의 5d-4f 전이에 의한 것으로 보고되어 있다.<sup>6)</sup> 최근에 이 형광체는 130~220nm의 VUV excitation에서도 매우 큰 효율을 갖는 것으로 보고되어 있는바 현재 PDP에서도 동형광체를 청색 형광체로 그 사용이 검토되고 있다.<sup>7)</sup> 그림 4는 Eu활성제 농도를 일정하게 (5%) 유지시킨 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu 청색 형광체의 반응온도에 따른 발광세기 (emission intensity) 변화이다. 반응온도 1350℃까지 청색발광의 세기는 온도에 따라 증가하였으며 그 이상의 온도에서는 큰 변화가 없었다. 이를 분석키 위하여 동시편에 대한 XRD 분석을 수행하였다. XRD 분석결과 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 형광체내에 반응하지 않고 남아있는 잔류 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은 1350℃까지 온도가 증가함에 따라 감소하고 있었으며, BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 주피크의 반폭(Full Width at Half Maximum, FWHM) 또한 그림 5에서 보는 바와 같이 온도증가

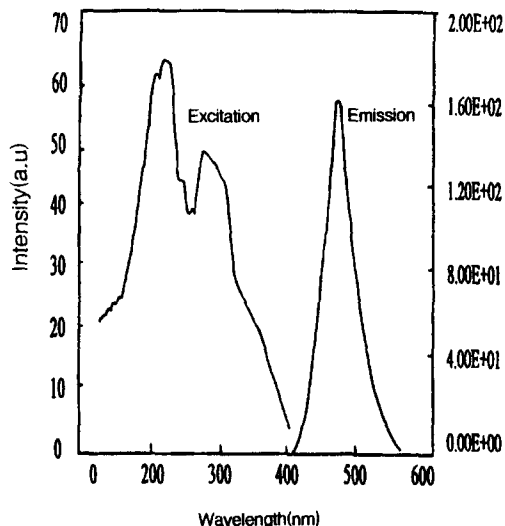


Fig. 3. The typical excitation and emission spectra for BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu phosphor under UV.

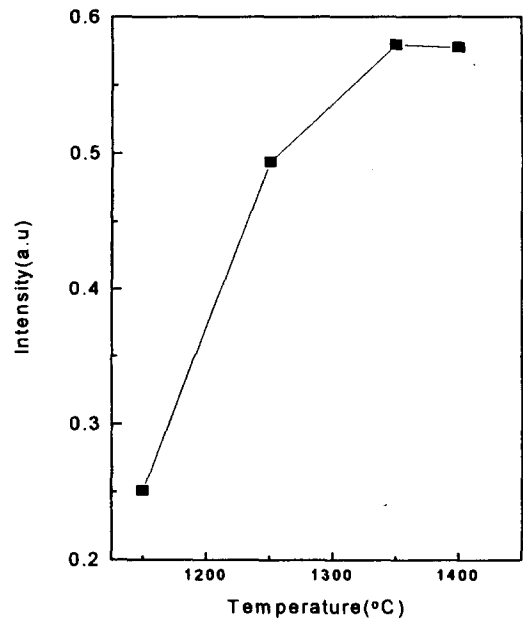


Fig. 4. The change of intensity of blue color with firing temperature for BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu.

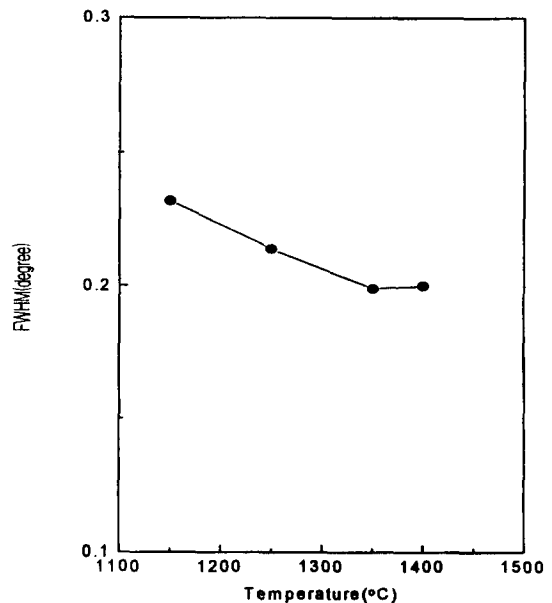


Fig. 5. Full width of half maximum(FWHM) change with reaction temperature for the major XRD peak of BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>.

에 따라 반폭이 감소함을 알 수 있었다. 따라서 온도증가에 따른 발광세기의 증가는 반응성의 증대로 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 형광체의 반응이 촉진되고 결정성이 향상되기 때문인 것을 알 수 있다.

1350℃에서 제조한 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: Eu 형광체의 활성제 농도에 따른 청색 광방출 세기 변화를 그림 6에 나타내었다. Eu 농도에 따라 254nm UV하에서는 발광의 세기가 계속 증가하고 있으나 147nm의 VUV에서 측정된 발광세기는 Eu의 농도가 5%까지는 증가하고 있으나 그 이상일 경우에는 오히려 감소하고 있다. 이러한 현상은 UV 및 VUV 조사에 따른 발광기구가 상이함에 기인되고 있다.

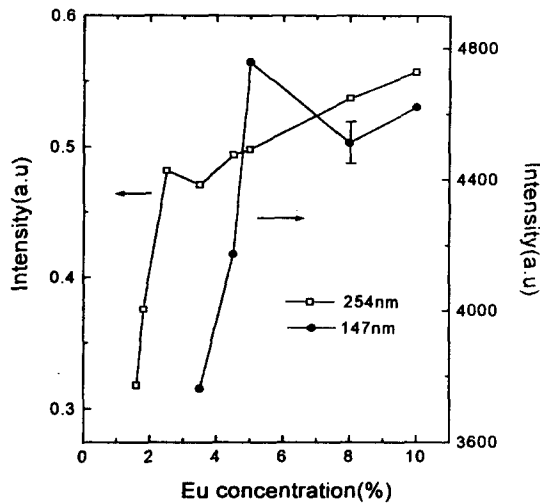


Fig. 6. The dependency of Eu concentration on the brightness of blue color under 254nm UV and 147nm VUV.

254nm의 UV 에너지는 활성제를 직접 여기시켜 발광하는 바<sup>5)</sup> 그림 6에서 보는 바와 같이 10% 농도까지 발광세기가 증가하고 있다. 그러나 147nm의 VUV 조사에서는 에너지가 일단 모체에 흡수된 후 energy transfer 과정을 통하여 활성제를 여기시켜 발광하고 있는바<sup>8)</sup> 5% 이상의 Eu 농도에서 발광의 세기가 감소하는 것은 농도 quenching 효과<sup>9)</sup> 기인된다. 한편 발광현상은 활성제를 직접 혹은 간접 여기시키는 것과는 상관없이 Eu 활성제의 5d-4f 전이에 의하여 발광하고 있기 때문에 발광스펙트럼은 UV 및 VUV에서 동일하다. 또한 Eu 농도에 관계없이 발광피크의 발광파장은  $\lambda=444\sim 448\text{nm}$ 이었으며, CIE 색좌표 (chromaticity)는  $x=0.17\sim 0.18$ ,  $y=0.09\sim 0.11$ 로 일정하였다.

BaO · MgO · xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu 형광체

문헌상에 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>, BaMgAl<sub>12</sub>O<sub>20</sub> 및 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 등의 다양한 형광체들이 보고되고 있으나 최적의 형광체를 선정하기 위하여는 이들에 대한 비교 연구가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 동일한 Eu 활성제 농도 (5%) 및 일정한 반응온도 1350 °C에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰수 변화에 따른 이들 형광체를 제조하였으며, 254nm UV 및 147nm VUV 조사에 따른 청색 발광의 상대비교를 그림 7에 표시하였다. 이들 형광체 모두는  $\lambda=445\text{nm}$  부근에서 최대피크를 보이는 청색 형광체이었으나 알루미나 몰수가 증가할수록 254nm UV 및 147nm VUV 조사 모두에서 청색발광의 크기가 감소하고 있다. 즉,  $x=5\text{mole}$ 인 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광체는  $x=7\text{mole}$ 인 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 형광체보다 청색의 발광 휘도가 10~15% 정도 향상되었다. 그림 8은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰수 변화에 따른 X선 회절도이다. X선 분석결과  $x=5\text{mole}$ 인 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>에는 미반응된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 거의 보이지 않으나  $x=6\text{mole}$ 인 BaMgAl<sub>12</sub>O<sub>20</sub> 형광체와  $x=7\text{mole}$ 인 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 형광체에는 원료로 사용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 미반응상태로 형광체내에 남아 있음을 보여주고 있으며 알루미나 mole수가 증가할수록 잔존하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>량 또한 증가함을 알 수 있었다. 따라서 그

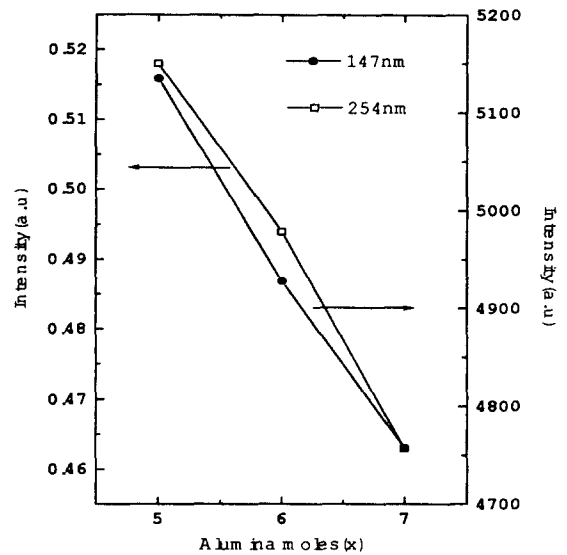


Fig. 7. Luminous intensity change with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> moles(x) in BaO · MgO · xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Eu phosphor under 254nm and 147nm irradiations.

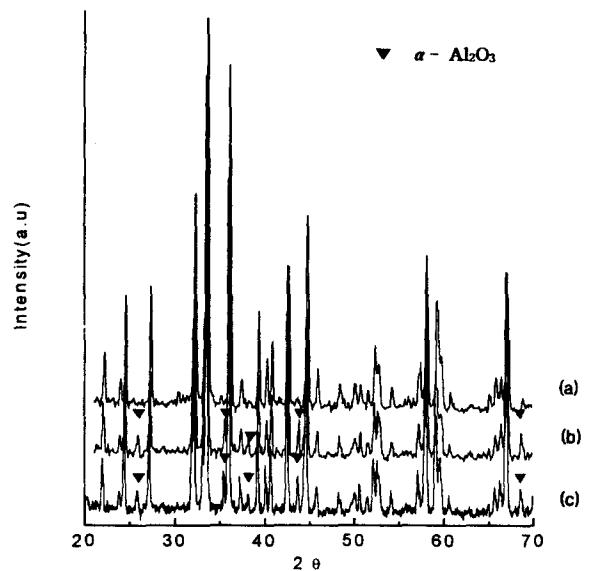


Fig. 8. XRD patterns in BaO · MgO · xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for  $x=5$ (a),  $x=6$ (b) and  $x=7$ moles(c).

림 7에서의  $x=6$  및  $7\text{mole}$ 의 형광체가  $x=5\text{mole}$ 인 형광체보다 발광세기가 감소하는 것은 형광체내에 미반응으로 잔존하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의하여 형광체의 생성량의 상대적 감소 및 청색발광의 빛이 산란되기 때문인 것으로 사료된다.

(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 및 (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광체

상기에서 언급한 최대의 발광크기가 보이는 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> : Eu 형광체에서 광특성을 더욱 향상시키기 위하여 Ba의 일부를 Ca이나 Sr 원자로 일부 치환시켜 형광체를 제조하였다. 형광체 제조는 1350 °C에서, 활성제 Eu<sup>+2</sup>농도는 5%로 공히 일정하게 유지하였다. Ca (0.099nm), Sr (0.113nm)의 이온 반경은 Ba (0.135nm)의 이온반경과 유사하며, Eu<sup>+2</sup> (0.112nm)의 이온반경과도 비슷하다. 따라서 Ca과 Sr원자는 Ba원자 자리에 치환 고용될 것이며 Ba자리에 위치한

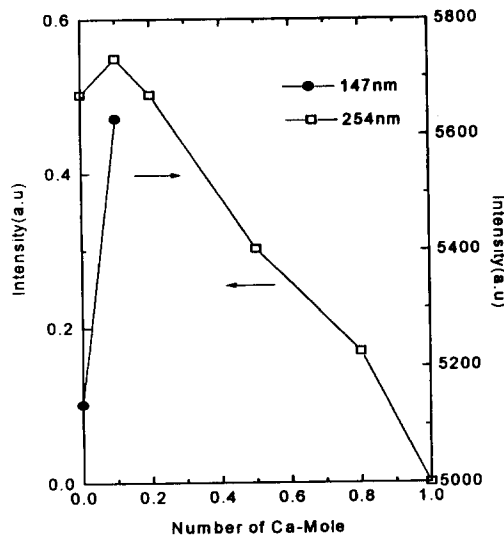


Fig. 9. The change of blue emitting intensity with Ca substitution in  $Ba_{1-x}Ca_xMgAl_{10}O_{17} : Eu$  phosphor.

활성제 Eu 원자 하고도 쉽게 고용될 것으로 기대된다. 실제로 이러한 사실은  $Eu^{+2}$ 로 doping 된  $BaAl_2O_4$ ,  $SrAl_2O_4$ ,  $BaAl_2O_9$  형광체들이 문헌상에 보고되고<sup>10)</sup> 있는 것으로 보아 쉽게 이해 할 수 있다. 그림 9는  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{+2}$  형광체에서 Ba의 일부를 Ca 원자로 치환시켰을 때의 254nm UV 및 147nm VUV에서 측정된 청색의 광 방출세기 변화이다. 0.1mole의 Ca을 치환시킨  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$  형광체는 Ca이 치환되지 않은 형광체  $BaMgAl_{10}O_{17}$ 보다 254nm UV 및 147nm VUV하에서 공히 10%정도 그 발광의 세기가 증가하였다. 또한 Ca=0.1mole 치환으로 CIE 색좌표 및 색순도가 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 254nm UV 하에서 Ca 이온이 0.1mole까지는 증감제 (sensitizer)로 작용하고 있어 그 발광크기가 증가하는 것으로 해석된다. 반면, 0.1mole 이상의 Ca에서는 발광세기가 감소하고 있으며 색좌표 및 색순도 또한 나빠지고 있는바 이는 용해도의 제한에 따른  $\beta$ -alumina 구조의  $BaMgAl_{10}O_{17}$  이외의 확인되지 않은 제 2 상의 형성과 연관 된다고 추측된다.

그림 10은  $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$  형광체에서 Ba의 일부를 Sr 이온으로 치환시켜 제조한 형광체의 Sr 농도에 따른 동 형광체의 발광세기 변화이다. 254nm UV 조건 하에서는 Ba 대신 Sr의 치환량이 10~20% 정도까지는 발광의 세기에 큰 차이가 없으나, 그 이상의 양이 되면 발광세기는 크게 감소되고 있다. 그러나 147nm의 VUV하에서 0.1mole의 Sr이 치환된  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$  형광체의 발광세기는 치환되지 않은 시편  $BaMgAl_{10}O_{17}$ 보다 약 6%의 증가를 보여주고 있다. Ba 대신 Ca이 0.1mole 치환된 형광체(그림 9)와 Sr이 0.1mole 치환된 형광체(그림 10)를 비교하여 보면 Ca 치환이 Sr 치환보다 발광세기가 증가되었다. 또한  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$  형광체의 CIE 색좌표는  $x=0.16$ ,  $y=0.09$ (색순도 84%)로  $Ba_{0.9}Sr_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$  형광체 ( $x=0.17$ ,  $y=0.10$ , 색순도 80%)나  $BaMgAl_{10}O_{17}$  형광체 ( $x=$

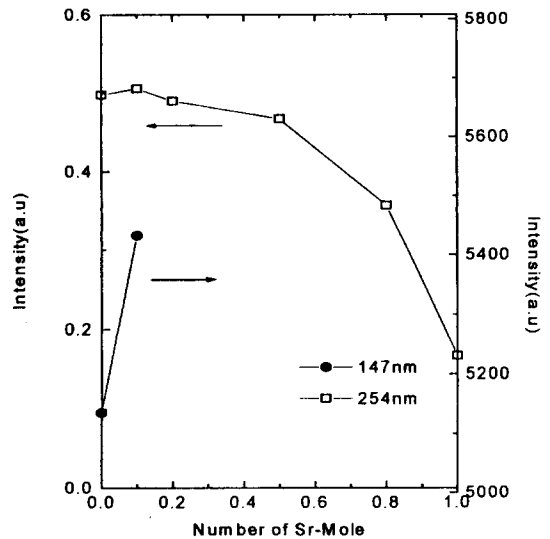


Fig. 10. The change of blue emitting intensity with Sr substitution in  $Ba_{1-x}Sr_xMgAl_{10}O_{17} : Eu$  phosphor.

0.17,  $y=0.93$ , 색순도 82.7%)에 비하여 청색의 색순도가 향상됨을 알 수 있었다. 현재 147nm VUV하에서의 발광 특성을 최적화하기 위하여 Ba 대신 Ca 및 Sr의 다양한 mole수 (0~1mole) 변화에 대한 실험과 Ba의 일부를 Ca 과 Sr로서 동시에 치환시킨 형광체에 대한 광특성 분석을 수행중에 있는바 이에 대하여는 추후에 발표할 예정이다.

형광체 입자모양

그림 11은 1350°C에서 2시간 동안 반응시켜 얻은  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$  형광체의 SEM 사진으로 다각형의 판상의 모양을 보이고 있다. PSA로 분석한 분말입자의 크기는 3~6 $\mu m$ 이었으며 그 분포는 전형적인 가우시안 분포를 하고 있었다.  $BaMgAl_{10}O_{17}$  및  $BaMgAl_{14}O_{23}$  형광체도 이와 유사한 모양과 크기를 보유하고 있었다. 형광막 (phosphor screen)의 휘도와 분해능을 증가시키기 위하여는 3 $\mu m$  정도의 구형의 형광체 분말이 요구되고 있는바<sup>11)</sup> 향후 형광체 제조시 사용되는 flux의 변화 및 반응시킨 후 분쇄 (milling) 등의 추가 공정이 요구됨을 알 수 있다.

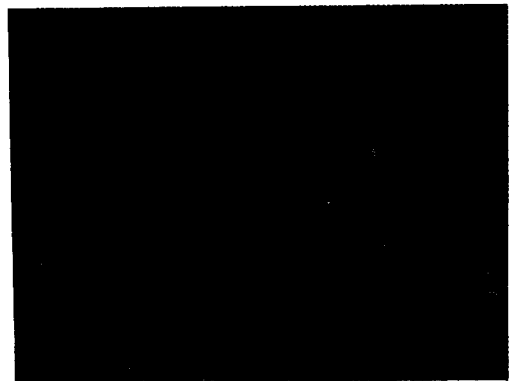


Fig. 11. SEM picture for  $Ba_{0.9}Ca_{0.1}MgAl_{10}O_{17} : 5\%Eu$  phosphor.

## 4. 결 론

Ba, Mg 및 Eu의 oxalates와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 고상반응으로 Eu<sup>2+</sup> 이온을 활성제로한 BaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 청색형광체를 제조하여 그 광학적 특성을 분석하였다. BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> : Eu 형광체는 254nmUV 및 147nm VUV 에너지를 받아 445nm 부근에서 청색의 가시광선을 발광하는 형광체이었으며, 1350°C까지 반응온도의 증가에 따라 반응성의 증가 및 결정성의 향상으로 그 광학적 특성이 개선 되었다. Eu 활성제 농도에 따라 254nm UV하에서는 10%까지 청색 발광의 세기가 증가 하였으나 147nm VUV하에서는 5% Eu농도에서 최대의 발광크기를 보였다. 또한 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>은 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub> 보다도 10~15% 그 발광강도가 향상된 형광체 이었으며, 더욱이 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>에서 Ba대신 Ca 및 Sr을 0.1mole 치환시킨 Ba<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>과 Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 형광체의 발광세기가 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub> 보다 6~10% 향상된 청색 형광체임을 알 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 1996년도 한국 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. E. Steinrisser, Phys. Rev. Lett., **24**, 213(1970).
2. D.J. Robbin, E.E. Mendez, E.A. Giess, and I. F. Chang, J. Electrochem. Soc., **131** (1), 11 (1984).
3. N.T. Nguyen, H. Nakahara, M. Wakitani, A. Otsuka and T. Shinoda, Proceeding of 3rd International Display Workshops, 295, Kobe Japan (1996).
4. R. Roy, D. Rabichandran and W.B. White. J. SID., **4/3**, 183(1996).
5. A.W. de Jager-Veenis and A. Brill, J. Electrochem. Soc., **123** (8) 1253(1976).
6. M. Tamatani, Jpn. J. Appl. Phys., **13**, 950(1979).
7. J. Koike, T. Kojima, R. Toyoyaga, A. Kagami, T. Hase and S. Inaho, J. Electrochem. Soc., **126**, 1008 (1979).
8. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp **91~106** (1994).
9. Ibid, pp **84**.
10. G. Blasse and A. Brill, Phillips Res. Repts., **23**, 201 (1968).
11. D. Ravichandran, R. Roy, W.B. White, and S. Erdei, J. Mater. Res., **12** (3), 3(1997).