

다단 침전법에 의한 구형 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체의 제조 및 특성

박정민 · 정하균[†] · 박희동 · 박윤창*

한국화학연구원 화학소재연구부

*성균관대학교 화학과

Preparation and Properties of Spherical BaMgAl₁₀O₁₇:Eu Phosphor by Multi-step Precipitation Method

Jung Min Park, Ha-Kyun Jung[†], Hee Dong Park and Yoon Chang Park*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600

*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(2002년 10월 10일 받음, 2002년 11월 9일 최종수정본 받음)

Abstract A spherical BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor has been synthesized by a multi-step precipitation route. In order to successfully synthesize the phosphor with spherical shape, the hydrated-alumina particles should be controlled for spherical shape. In this process, the hydroxypropyl cellulose (HPC) was used as a dispersing reagent. This reagent plays an important role in that the particles were controlled to have the uniform size of sub-micron. The final product prepared by the multi-step precipitation method maintained spherical shape with uniform size of 0.4 μ m. It can be seen in X-ray diffraction patterns, formation of the single phase of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor prepared by the multi-step precipitation method at 1350°C. Also, the emission spectra of spherical BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor in the present case was compared with those of commercially-available blue phosphor under VUV (Vacuum Ultra Violet) excitation. The luminescence process of the BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor is characterized by the 4f⁶5d¹→4f⁷ transition (blue) of the Eu²⁺ ion acting as an activating center and the maximum luminescence intensity was obtained by reduction treatment at 1450°C.

Key words : multi-step precipitation, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor, uniform, spherical particle, sub-micron

1. 서 론

최근 각광받고 있는 평판 디스플레이 중에서 박형과 대화면화의 잇점으로 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)의 연구가 활발하게 진행중에 있다. 이 디스플레이 패널 기술에서 형광체의 광효율, 잔광시간 그리고, 색순도는 매우 중요한 역할을 한다. 지금까지 형광체의 발광효율을 향상시키기 위한 시도로 새로운 모체물질의 개발과 새로운 합성법을 개발하는 연구들이 수행되어 왔다.^{1,2)} PDP용 청색 형광체로써 사용되는 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu은 P6₃/mmc의 공간군을 가진 육방정계의 결정구조를 가지고 있으며, Ba²⁺의 이온반경이 Eu²⁺과 유사하기 때문에 BaMgAl₁₀O₁₇에서 Ba²⁺ 이온자리에 Eu²⁺ 이온이 쉽게 치환되는 특성이 있다.^{3,4)} 한편, BaMgAl₁₀O₁₇의 입자들은 고유한 결정성장 특성으로 인하여 육각 판상 모양을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 대부분의 연구그룹들이 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체를 합성하기 위해 고상반응법 또는 졸겔반응법을 사용하여 왔으며 최근에도 많은 제조 기술들이 연구되고 있

다.^{5~9)} 그 한 예로써 C. R. Ronda 등은 출발물질로서 Al₂O₃을 사용하여 구형의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체를 고상반응법으로 합성하였다.⁸⁾ 분무 열분해법을 이용한 구형의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체를 제조하는 기술도 또한 알려져 있다.¹⁰⁾

한편, 구상의 형태를 가지는 균일한 크기의 형광체 입자는 패널 제조시 고밀도의 형광막을 형성하는 역할을 하게되어 디스플레이가 성능면에서 개선될 수 있음이 보고되고 있다.^{11~13)} 최근에는 기존의 스크린 인쇄법 대신에 잉크젯 인쇄법이 디스플레이 스크린에 형광층을 입히는 새로운 기술로 연구되고 있다.¹⁴⁾ 이 기술의 관점에서 미세하고 잘 분산된 구형의 균일한 입자를 갖는 형광체가 더욱 중요할 것으로 판단된다.

본 고에서는 용액으로부터 침전반응을 이용하여 구형의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체를 제조하는 방법에 관하여 보고한다. 특히, 입자가 균일하고 분산성이 우수한 서브마이크론 크기의 구형 입자 합성에 초점을 두었다. 덧붙여서 진공 자외선 여기하에서 발광특성이 조사되고 그 특성이 상용형

[†] E-mail: hakyun@kriect.re.kr

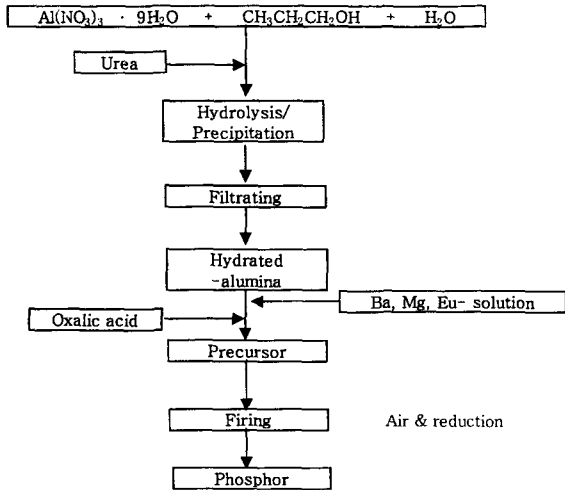


Fig. 1. Schematic diagram for preparing BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor by the multi-step precipitation method.

광체와 비교되었다.

2. 실험 방법

화학식이 Ba_{0.9}MgAl₁₀O₁₇:Eu_{0.1}인 청색 형광체를 제조하기 위해 다단 침전법이 고안되었다. 이 실험의 개략적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 출발 물질로 고순도 화학(주)의 BaCO₃ (99.95%)와 MgO (99.9%), Eu₂O₃ (99.99%), Al(NO₃)₃ · 9H₂O (99.9%)를 사용하였다. 합성은 두 단계의 침전 과정, 즉 일차적으로 구형의 형태를 가진 알루미늄 수화물의 제조와 이차적으로 알루미늄을 제외한 나머지 금속 성분들이 옥살레이트 염으로 침전화하는 과정으로 이루어진다. 먼저, 알루미늄 성분의 침전을 위하여 프로판올과 물의 비율이 5대1인 용액을 제조하여 Al(NO₃)₃ · 9H₂O를 0.03 mol/l 이 되도록 용해한 후, 물비로 25배 되는 양의 우레아를 첨가하였다. 이 용액을 85 °C에서 10시간 동안 환류시켜 가수분해를 완료하였다. 반응된 용액을 상온으로 냉각시키고, 여러 번 원심분리를 하여 침전물을 회수한 다음, BaCO₃, MgO와 Eu₂O₃에 질산을 부가하여 용해시킨 용액과 혼합하고, 혼합용액 중의 금속이온성분들을 금속 옥살레이트의 침전으로 유도하기 위해서 암모늄 옥살레이트 용액을 첨가하였다. 모든 침전과정을 마친 후에, 용액의 최종 pH를 8이상 되도록 조절하였다. 여과 및 수세 후에 최종 침전물을 80 °C의 온도에서 건조하고 공기 분위기 중에서 열처리한 후, 다시 환원처리하여 형광체를 제조하였다. 환원처리는 Eu³⁺ 이온을 Eu²⁺로 환원시키기 위해서 25% 수소와 질소의 혼합가스를 사용하였다.

제조된 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. Dupont SDT-2960 TG-DTA Analyzer를 사용하여 공기 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 상온으로부터 1400 °C까지 가열하여 열분해 거동을 조사하였다. 열처리한 분말의 결정상을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 X-선 회절 분석을 수행하였다. 형광체의 입자크기 및 형상을 확인하기 위해서 주사전자현미경 (scanning electron microscopy,

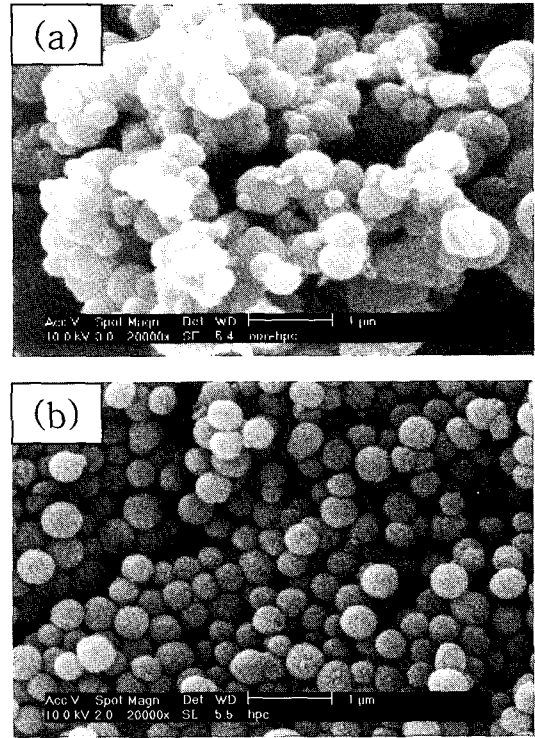


Fig. 2. Scanning electron micrographs of hydrated alumina powder synthesized (a) without HPC, (b) with HPC.

PHILIPS XL 30S FEG)을 사용하여 분말을 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 D2 램프를 내장한 고진공 형광 분광광도계 (VUV Photoluminescence Spectrometer)로 진공 자외선 영역의 147nm 여기광원을 사용하여 상용의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체와 비교·측정하였다.

3. 결과 및 고찰

구형의 알루미늄 수화물을 제조하는 첫번째 침전화 단계에서 분산제의 역할을 하는 hydroxypropyl cellulose (이하 HPC)가 사용된다. Fig. 2는 HPC의 첨가유무에 따라 합성된 알루미늄 수화물들의 주사전자현미경 사진이다. HPC를 첨가하게 되면 서브마이크론 크기를 갖는 잘 분산된 균일한 입자로 얻어지지만 그렇지 않은 경우에는 그 형상이 균일하지 않고 일정한 형상을 유지하지 않는 응집체임을 관찰할 수 있다. 이 단계에서 침전되는 균일한 알루미늄 수화물 입자의 형성 원리는 다음과 같이 설명될 수 있다. 알루미늄 수화물이 잘 분산된 구형 입자로 제조되는 메카니즘은 반응 입자들 사이에서 첨가된 HPC가 입자표면에 물리적으로 흡착되어 입자들 사이에 입체적인 반발력을 갖게 함으로써 입자의 선택적인 성장이 힘들어지게 되어 입자간 응집을 억제하는 효과적인 분산제의 역할을 하기 때문인 것으로 해석된다.¹⁵⁻¹⁷⁾

Fig. 3에 제조된 침전물을 건조시켜 공기 분위기 중에서 상온으로부터 1400 °C까지 열중량 및 시차 열분석 (TG-DTA)을 수행한 결과를 제시하였다. 전구체는 바륨, 마그네슘, 유로피움의 옥살레이트와 알루미늄 수화물로 구성된 혼합물로서 이는 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu을 형성하기까지 몇 차

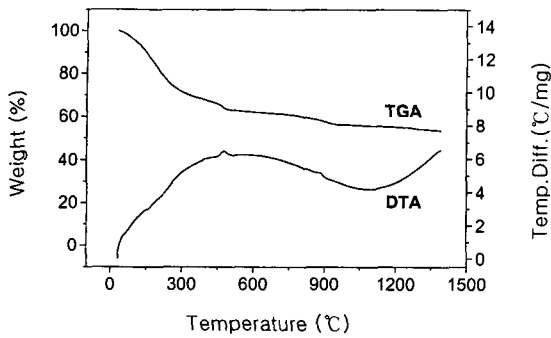


Fig. 3. TG and DTA curves of the precursor for BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor prepared by multi-step precipitation method.

례의 열분해과정을 거친다. 열중량분석 곡선은 크게 나누어 세부분의 중량감소를 보여주고 있으며, 시차열분석 곡선에서는 170°C의 흡열피크와 480°C과 900°C의 발열피크들을 보여주고 있다. 열중량분석 곡선에서 상온으로부터 250°C까지의 첫번째 중량감소는 주로 침전물에 함유된 물의 증발로부터 유래하는 것으로 보여진다. 그리고 250°C에서 480°C 사이에서 일어나는 두번째 중량감소는 분산제인 HPC의 분해과정을 포함한 금속 옥살레이트 침전물들의 열분해 단계인 것으로 판단된다. 그래서 시차열분석 곡선에 나타나는 흡열피크는 물의 증발과 연관된 것으로 해석되며, 480°C과 900°C의 두개의 발열피크는 열분해 과정에서 일어나는 중간 생성물들의 상전이 과정에 관여되는 것으로 해석된다. 한편, 480°C와 900°C 사이에서 일어나는 세번째 중량 감소는 주로 바륨 카보네이트에서 카보네이트기의 분해에 기인하는 것으로 이 해석은 X-선 회절분석 결과로부터 뒷받침된다. 전체적으로 이 전구체는 대략적으로 50%의 중량 감소를 보이고 있으며, 이는 거의 모든 중량감소가 물의 증발, 그리고 HPC의 분해 및 옥살레이트들의 열분해로부터 기인되는 것으로 판단된다. 이에 덧붙여 시차 열분석 곡선에서 900°C 이상의 온도영역에서 발열 또는 흡열피크의 부재는 침전물에서 형광체로의 결정화가 빠르게 일어나지 않음을 시사하는 것으로 볼 수 있다.

공기중에서 침전물에 대한 열 분석 자료를 바탕으로 하여 여러 온도에서 열처리하여 얻어진 분말들의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 특히, 490°C와 900°C에서 흡열반응에 의한 중량 감소 후에 변화된 상과 BaMgAl₁₀O₁₇ 상으로 형성되는 온도에 초점을 두어 조사하였다. 500°C에서 열처리된 분말의 X-선 회절패턴은 BaCO₃에 기인하는 상만이 관찰되고, 900°C에서 회절패턴은 BaCO₃의 분해로 형성되는 BaAl₂O₄의 상만이 관찰된다. 위에서 언급된 TG-DTA의 해석은 이러한 X-선 회절분석에 의해서 증명될 수 있다. X-선 회절분석 결과로부터 BaMgAl₁₀O₁₇의 단일상은 1350°C에서 형성되는데, 이보다 낮은 1250°C의 열처리 분말에서는 아직 덜 분해된 BaAl₂O₄상에 기인하는 피크(▼로 표시)들과 BaMgAl₁₀O₁₇의 주피크들이 함께 관찰된다. 이것으로부터 형광체의 전구체로부터 성분물질들 사이에 일어나는 화학반응은 1350°C에서 완성되는 것으로 해석할 수 있다. 한편, 문헌에 따르면 BaMgAl₁₀O₁₇ 상은 고

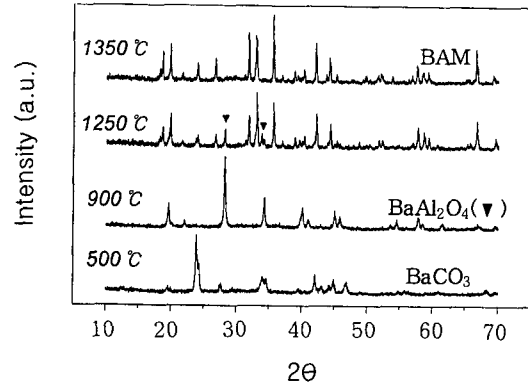


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the powders fired at various temperatures.

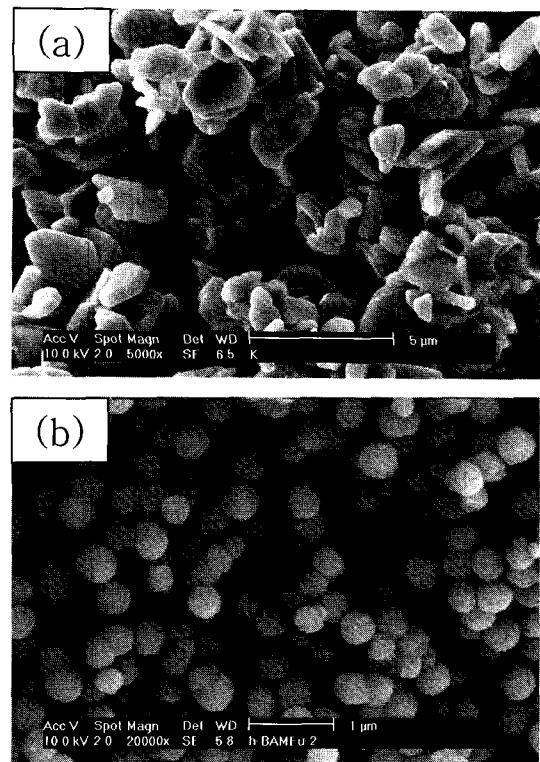


Fig. 5. Scanning electron micrographs of (a) commercially-available BaMgAl₁₀O₁₇:Eu and (b) BaMgAl₁₀O₁₇:Eu by the multi-step precipitation method.

상반응법으로 1600°C의 고온에서 형성되는 것으로 보고되어 있으나⁸⁾, 다만 침전법에 의해서는 상대적으로 낮은 1350°C의 온도에서 BaMgAl₁₀O₁₇의 단일상으로 합성할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 다만 침전법에 의해 제조된 형광체와 상용으로 적용되고 있는 형광체 입자를 비교하기 위해 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 고안된 합성법에 의해 제조된 형광체 입자는 0.4μm 정도의 균일한 크기를 가지고 있으며, 잘 분산된 구상의 형태로 합성되었음을 볼 수 있다. 반면에 상용 형광체는 주로 육각 판상의 형태를 보여주고 있다. 주사전자현미경 사진에서 보는 바와 같이, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu는 공정상 첫번째 침전물인 알루미늄 수화물의 형상과 거의 똑 같은 구형의 형태를 유지한다는 것을 알 수 있다. 이는

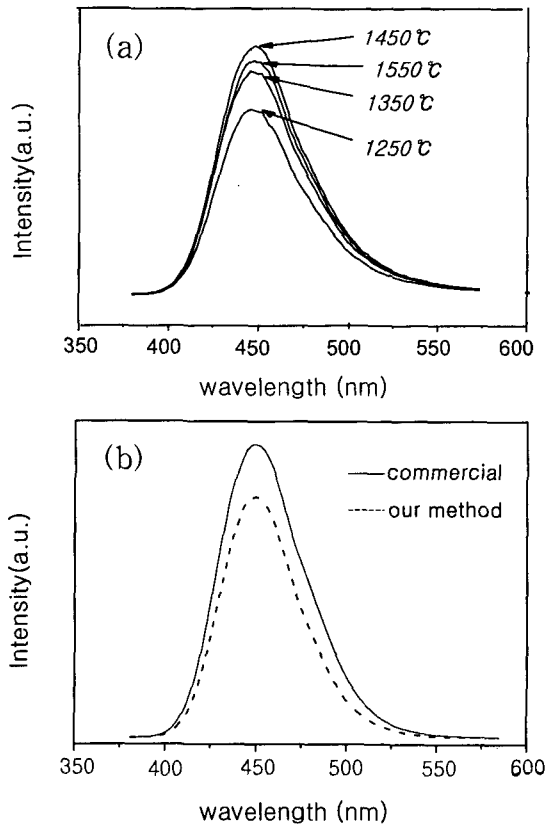


Fig. 6. The emission spectra (a) of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu prepared under various firing temperatures and (b) in comparison with commercial ones at VUV excitation.

출발물질로 사용되는 알루미늄의 형태가 최종 생성물인 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu의 형상을 유도한다는 보고와 잘 일치하는 결과로^{8,18)}, 다단 침전법을 이용하여 첫번째 침전단계에서 알루미늄 수화물의 입자형태를 구상으로 조절함으로써 결과적으로 구형의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체를 제조할 수 있음을 증명하는 것이다. 일반적으로 형광체는 입자가 고른 입도 분포와 구형에 가까운 형상을 가질수록 좋은 효율을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{11~13)} 그러므로, 고안된 합성법에 의해 제조된 형광체 입자형상은 실제 플라즈마 디스플레이 패널 제작시 고밀도의 형광막을 형성할 수 있게 함으로써 디스플레이의 성능 향상에 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

다단 침전법에 의해 제조된 형광체에 대하여 실제의 플라즈마 디스플레이 패널 환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147nm 광원으로 여기시켜 형광체들의 발광 특성을 조사하였다. Fig. 6(a)은 제조된 시료를 1250°C에서 1550°C까지의 여러 온도에서 열처리 한 후에 측정된 발광특성의 변화를 나타낸 것이다. 다단 침전법으로 제조한 Eu 이온이 10 mol% 첨가된 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체는 그림에서 보는 바와 같이 발광파장의 변화에 따라 발광강도가 대칭적인 분포를 가진 스펙트럼을 나타내고 있으며^{3,19,20)}, 상용 형광체와 동일하게 450nm에서 발광중심파장을 가지고 있다. 이는 BaMgAl₁₀O₁₇에서 Ba²⁺ 이온자리에 Eu²⁺ 이온이 부분적으로 치환됨으로서 관찰되는 Eu²⁺에 기인하는 전형적

인 발광 스펙트럼으로 알려져 있다.³⁾ 형광체의 발광강도는 환원처리를 하는 온도가 높아질수록 증가하여 1450°C에서 가장 강한 발광강도를 보여준다. 1450°C 이상의 온도에서는 그 발광강도가 감소하는 것으로 보아 적절한 환원 열처리의 온도조건은 1450°C임을 알 수 있다. Fig. 6(b)는 1450°C에서 열처리된 시료에 대해 진공자외선 여기하에서의 발광 특성을 상용의 제품과 비교한 것이다. 다단 침전법에 의해 제조된 형광체는 상용의 형광체에 비하여 20% 정도 적은 발광강도를 보여주고 있다. 상용 형광체의 경우는 우수한 발광강도를 얻기 위하여 모체 일부의 조성이 변화되거나 첨가물이 함유되어 최적화되어 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 구형의 형광물질은 패널상에서 보다 좋은 특성을 가질 수 있기 때문에, 첨가물이나 조성의 최적화 연구를 통하여 이 형광체의 발광강도를 좀더 증가시킨다면 패널 상에서 우수한 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

4. 결 론

구상의 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 청색 형광체를 고안된 합성법에 의해서 제조할 수 있었고, 0.4μm의 균일한 크기를 가지며, 분산성이 우수하였다. 균일한 크기를 갖는 구형의 알루미늄 수화물이 HPC를 사용함으로써 합성되었으며, 이렇게 합성된 알루미늄 수화물은 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu 형광체 입자의 형상을 제어하는데 중요한 역할을 하였다. X-선 회절 패턴 결과로부터 다단 침전법에 의해 제조되는 형광체가 고상 반응법으로 제조되는 것보다 상대적으로 낮은 온도에서 단일상으로 제조된다는 것을 알 수 있었다. 다단 침전법에 의한 Ba_{0.9}MgAl₁₀O₁₇:Eu_{0.1} 형광체는 환원처리 온도가 1450°C일 때 가장 우수한 발광세기를 보여주었다. 본 형광체는 진공자외선 여기에 의한 발광특성 조사 결과 상용의 청색 형광체와 비교하여 80% 정도의 발광강도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. H.-K. Jung, D.-S. Park, Y. C. Park, Mater. Res. Bull., **34** (1), 43 (1999).
2. H.-K. Jung, K.-S. Sohn, B.Y. Sung, H.D. Park, J. Information Display., **1** (1), 35 (2000).
3. K.C. Mishra, M. Raukas, A. Ellens, K.H. Johnson, J. Lumin., **96**, 95 (2002).
4. N. IYI, Z. Inque, and S. Kimura, J. Solid State Chem., **61**, 236 (1986).
5. D. Ravichandran, R. Roy, W.B. White and S. Erdei, J. Mater. Res., **12** (3), 819 (1997).
6. D. Ravichandran, R. Roy, P. Ravindranathan, and W.B. White, J. Am. Ceram. Soc., **82** (4), 1082 (1999).
7. C.R. Ronda and B.M. Smets, J. Electrochem. Soc., **136** (2), 570 (1989).
8. S. Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka and H. Kobayashi, J. Electrochem. Soc., **146** (1), 392 (1999).
9. S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka and H. Kobayashi, J.

- Electrochem. Soc., **145**(11), 3898 (1998).
10. Y.C. Kang and S.B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2), 799 (2000).
 11. A.K. Albessard, M. Tamatani, M. Okumura, N. Matsuda, H. Hattori and S. Motoki, *Proc. 15th Int. Display Res. Conf.* 643, (1995).
 12. M. Okumura, M. Tamatani, A.K. Albessard, N. Matsuda, Y. Inoue and K. Kawasaki, *Proc. 3rd Int. Display Workshops.*, **2**, 29 (1996).
 13. S.H. Cho and J.S. Yoo, *J. Electrochem. Soc.*, **45**(3), 1017 (1998).
 14. E.A. Moon, B.H. Ahn, B.G. Ryu, Korea Patent, 10-2000-0028086 (2000).
 15. T. Ogihara, H. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida and N. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(9), 2263 (1991).
 16. J.H. Jean and T.A. Ring, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(12), 1574 (1986).
 17. T. Ogihara, M. Ikeda, M. Kato and N. Mizutani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(9), 1598 (1989).
 18. Y. Uchida, Y. Sawabe, M. Mohri, N. Shiraga, and Y. Matsui, *Sci. Technol. Appl. Colloidal Suspensions.*, **54**, 159 (1995).
 19. B. Henderson, G.F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1989 (Chapter 5.4).
 20. C. Dujardin, B. Moine, C. Pedrini, *J. Lumin.*, **54**, 259 (1993).