

## 자전연소 합성법을 통한 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> PDP용 청색형광체의 합성과 특성

이종은<sup>†</sup> · 김병범 · 박영철 · 원창환  
충남대학교 급속응고 신소재 연구소

### Synthesis and Characteristic of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor by SHS

Jong Eun Lee<sup>†</sup>, Byeong Beom Kim, Yeong Cheol Park and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764

(2004년 2월 4일 받음, 2004년 12월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> for PDP blue phosphor was synthesized using SHS(Self-propagating High temperature Synthesis) method. While Al metal powder was oxidized in this combustion, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was reduced to Eu<sup>2+</sup>. Therefore the mole ratio of Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is one of the most important variable of the reaction. When Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 2.5/3.75, it has not only appropriate temperature and reaction velocity, but also excellent luminescent property. The sample synthesized in this system has similar characteristics comparing to sample using conventional solid-state reaction.

**Key words** PDP, blue, BAM, phosphor, SHS.

### 1. 서 론

최근 정보와 영상의 효율적 표시를 위한 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동등의 특성을 가진 전자정보 표시장치가 요구되면서 가시광선 발광의 핵심재료인 무기물 형광체에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히 Flat Panel Display (FPD) 가운데 Plasma Display Panel (PDP)에 이용되는 청색 형광체는 고온열화 및 피로특성의 개선이 요구되고 있기 때문에 산화물계 형광모체를 사용하고 있다.<sup>1)</sup> 청색형광체로 사용되고 있는 BAM 계열의 형광모체는 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>, BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>, BaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub> 등이 알려져 있으며 결정성에 따라 발광효율이 다른 것으로 보고되고 있다.<sup>2)</sup>

결정성이 우수한 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>은 Penning gas(Ne+Xe) 방전에 따른 147 nm의 파장을 갖는 vacuum ultraviolet (VUV)영역에서 높은 양자효율, 색순도 및 잔광시간이 짧은 특성을 가지고 있으나 Eu<sup>2+</sup>의 농도감쇄 및 도펀트의 열화로 인한 발광휘도 및 양자효율이 감소하여 full color 구현에 문제점이 제기되어 왔다.

BAM(BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>)은 일반적으로 고상반응법(solid-state reaction)에 의해 합성한다. 각각의 금속 탄산물(carbonate)과 산화물을 원료로 하여 고상에서 혼합한 후 1400~1600°C의 소성 온도 그리고 약환원성 분위기

에서 적당량의 용제(flux)를 첨가하여 수 시간 열처리하여 분말을 합성 한다.<sup>3)</sup> 이 방법은 대량의 연속 생산이 가능하지만 발광특성 및 공정 제어 면에서 여러 단점이 노출되어 있다.

자전연소 고온합성법(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)<sup>4,5)</sup>은 분말상의 혼합물을 적당한 점화원으로 점화시키면 최초 반응된 시료에서 다음 반응에 필요한 충분한 발열반응을 일으키면서 스스로 반응이 진행되어 원하는 각종 소재를 합성하는 방법이다. 이 방법은 고온 반응로가 필요 없고, 추가의 열원이 필요하지 않다. 또한 장치가 간단하여 설비가 적게 들고 제조공정이 비교적 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 상술한 자전연소 고온합성법을 이용하여 BAM 형광체를 합성하였고 XRD, SEM을 통하여 입자의 특성을 관찰하고 PL 측정하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험의 출발 물질은 99.9% 이상의 시약급 순도를 지닌 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(~1 μm), MgO(~10 μm, heavy), Al(~10 μm), Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(~30 μm), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고, 연소성을 높이기 위해서 (-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-)n을 첨가하였다. 점화를 위해서 전기 저항체인 Nicrome wire로 코일을 만들어 전기를 통하여 발생한 전기 저항열을 사용했으며, 반응을 위한 열원을

<sup>†</sup>E-Mail : aegis130@empal.com

로  $Ti-(C_2F_4)_n$  및  $Ti-C$ 의 혼합 분말을 사용하였다. 상기 물질들을 적당히 화학 당량하여 3~5시간 동안 ball mill로 균일하게 혼합한 후, 건조로에 2~3시간 동안 건조시킨다. 혼합된 분말을 mould에서 약  $1.50 \text{ kg/cm}^3$ 의 압력으로 냉간 압축하여 채워 넣는다. 반응성의 증가를 위하여 stainless steel mould를  $80^\circ\text{C}$  내외의 온도에서 예열시킬 수 있다. 일정 거리 (1 cm)를 두고 천공된 반응기에서 반응시켰다. 대기 중 기타 gas와의 반응을 막기 위해 5 atm의 5% $H_2$ -95%Ar gas 분위기에서 반응을 실시하였다. 생성물은 증류수에 수차례 세척하여 미반응물 및 기타 분진들을 제거하고 마노 유발을 사용하여 분쇄하고 350 mesh 체로 거른 후 미세한 분말만을 얻었다.

또한, 자전연소 합성한 분말과의 비교를 위해서 기존의 고상합성 반응법에 의해서도 분말을 제조하였다. 출발물질은 99.9% 이상의 순도를 지닌  $BaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Eu_2O_3$ 를 사용하였고, 반응성 향상을 위한 용제로 AlF를 0.03 mol 첨가하였다. 상기 출발물질을 화학 당량하여 마노유발에 에탄올과 함께 수 시간 동안 혼합하였다. 이를 건조로에서 완전히 건조한 후 알루미늄 도가니에 담아 5% $H_2$ -95%Ar의 약환원성 분위기에서  $1400^\circ\text{C}$  3시간 동안 소성 공정을 거쳐 분말을 합성하였다.

목적 물질이 합성 여부는 XRD(Siemens, model D-5000)을 사용하여  $2\theta$ 는  $10\sim 120^\circ$  범위에서  $0.05^\circ/\text{sec}$ 의 속도로 측정하였고 입도 측정 및 분말의 형상 분석은 주사 전자 현미경(JEOL, model JSM 5410)을 이용하였으며, Photoluminescence(PL)의 여기 및 발광 스펙트럼은 I.S.S. PC사의 Photon counting spectro-fluorometer를 사용하였다. 또한 활성화제인 Eu 이온의 전자가 상태의 분석을 위해 포항 가속기 연구소의 3C1 빔라인에서 EXAFS 측정이 실시되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 자전연소반응을 통해 일반적으로 얻어지는 thermal profile의 한 예이다. 반응 온도는 연소 시에 thermocouple에 의해 computer monitor에 profile된다. Mould에 놓여진 thermocouple의 거리(1 cm)와 반응시간(12.7 sec)으로 반응속도를 계산할 수 있다. 여기서 반응 온도는 BAM 합성온도 보다  $300^\circ\text{C}$  가량 높은 온도인  $1850^\circ\text{C}$ 이었고 반응속도는  $0.125 \text{ cm/sec}$ 이므로 정상적이고 안정한 연소파의 진행임을 알 수 있었다.

이와 같은 방법으로 Al과  $Al_2O_3$ 의 몰 비에 따른 단일의 이상적 반응에서의 온도( $T_{ad}$ ), 실제 반응 온도( $T_c$ ), 실제 반응 속도( $U_c$ )의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 가장 적당한 속도 및 충분한 합성 온도를 고려해 볼 때 Al과  $Al_2O_3$ 의 몰 비는 2.5:3.75 근처에서 최적 상태로 반응하는 것을 확인할 수 있었다. Al의 양이 적으면 반응

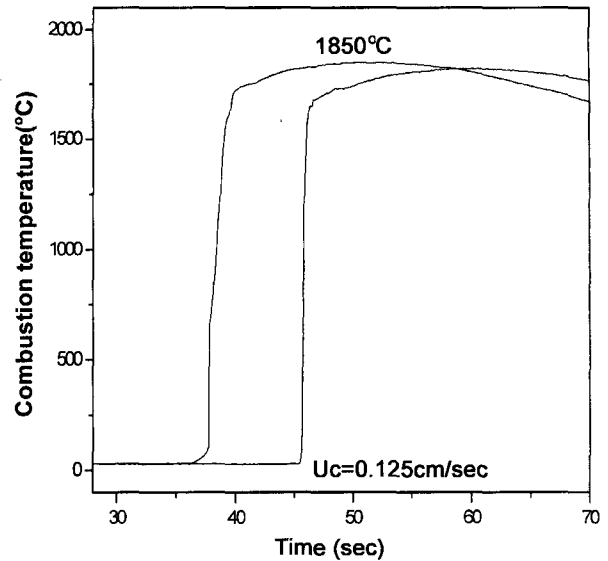


Fig. 1. Thermal profile of reaction.

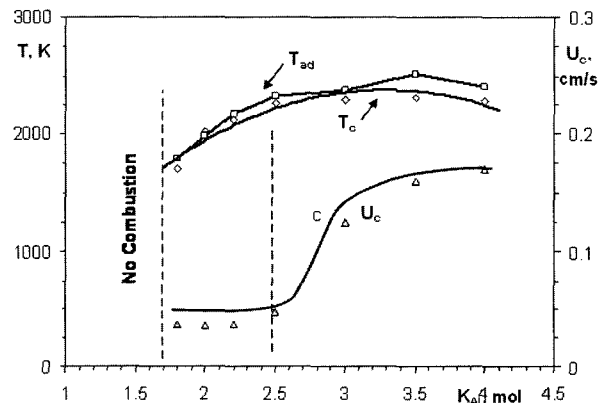


Fig. 2. Combustion temperature and velocity as a function of Al mol.

이 제대로 일어나지 않고 Al의 양이 증가할수록 반응 온도가 높아지기 때문에 3몰 이상에서는 용융상태에서 반응이 일어나고 그대로 응고된 상태의 시료가 얻어졌으며 색깔 또한 백색에서 좀 벗어난 약간 옅은 연두빛 혹은 누런빛을 띠었다. 이를 이용해서 다양한 온도와 속도에서의 합성이 가능하며 그에 따른 입자 크기의 변화뿐만 아니라 휘도의 변화도 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 3, 4는 자전연소반응과 고상법을 각각 이용해 얻은 분말에 대한 X-선 회절 분석결과와 SEM 사진을 각각 나타내었다. Fig. 3(a)는 자전연소반응에 의해 Al과  $Al_2O_3$ 의 최적 몰비인  $Al:Al_2O_3=2.5:3.75$ 로 반응시켜 얻어진 시료를 하여 얻은 결과이고, (b)는 고상법을 통하여 합성한 시료의 X-선 회절 패턴이다. 양쪽 시료에서 거의 동일하게  $BaMgAl_{10}O_{17}$ 의 단일상이 합성됨을 확인

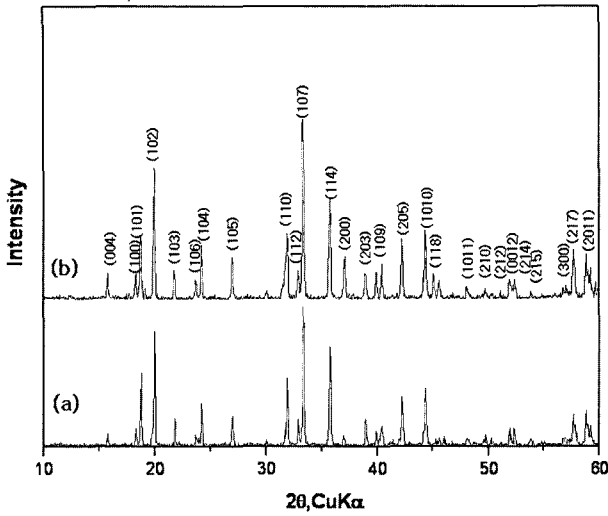


Fig. 3. XRD patterns of samples synthesized by (a)SHS and (b)Solid state.

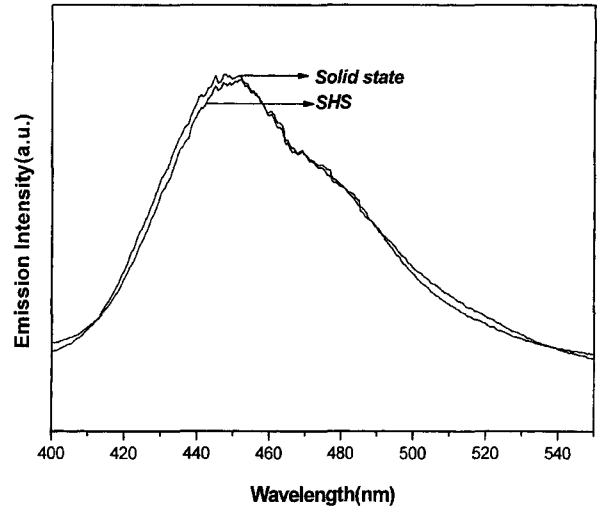
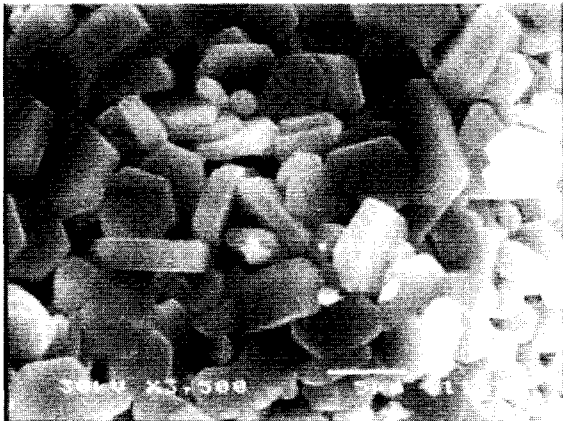
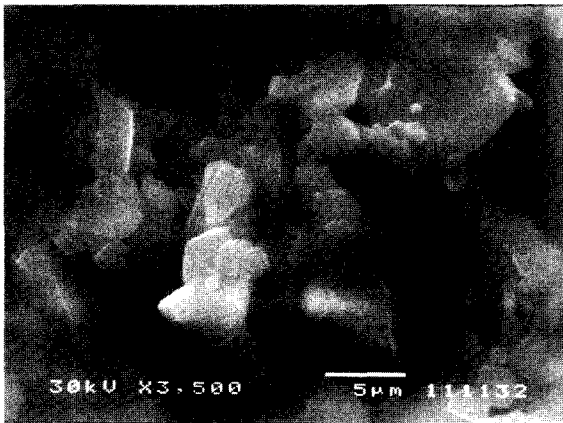


Fig. 5. Photoluminescence of samples synthesized by different methods.



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of samples synthesized by (a)SHS and (b) solid state

할 수 있었다. Fig. 4(a)에서와 같이 자전연소반응을 이용한 형광체는 전형적인 6각형의 판상구조를 가지고 있

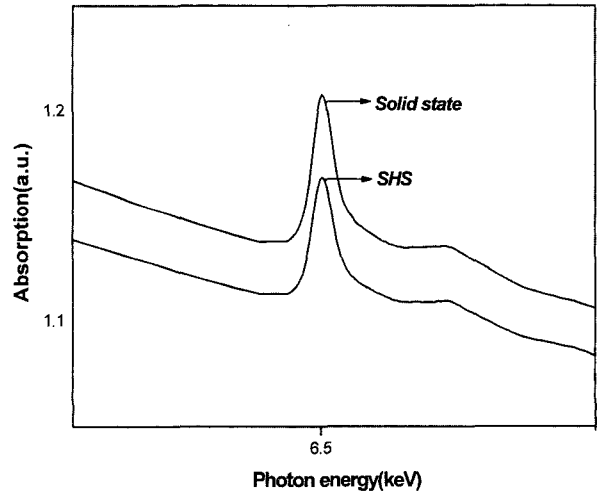


Fig. 6. EXAFS analysis of samples synthesized by different methods.

고, 분말의 크기는 반응 온도 및 속도에 따라 10 µm까지 조절할 수 있으며, 기존 고상 반응법으로 제조된 분말과 비교하여 반응온도가 높기 때문에 입자가 성장되었음을 알 수 있었다. (b)는 고상 합성법에 의해 제조된 시료로 상당한 응집현상을 보이고 있다.

Fig. 5는 자전연소 합성한 형광체 시료와 고상 합성 반응법으로 합성한 시료를 photoluminescence 측정하여 비교한 결과이다. 양 시료는 모두 여기 파장을 254 nm로 고정시키고 발광파장을 300~500 nm까지 초당 2 nm의 간격으로 측정하였다. 양 시료는 모두 450 nm영역에서 청색 발광하는 동일한 특성을 가지고 있었고, 두 시료 사이의 상대강도의 차이도 크게 일어나지 않았다.

Fig. 6은 제조된 형광체 내에 고용되어 있는 Eu 이온

의 전자가 상태를 알아보기 위하여 포항 가속기 연구소 내 3C1 빔라인에서 EXAFS 측정된 결과이다. Eu가 청색형광체 내에서의 적절한 전자는 2+이어야하며 제조된 시료들은 모두 적절한 2+ 상태의 전자를 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

자전연소 합성법을 통해서 PDP용 청색 형광체인  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  분말을 합성하였다. 또한 이와 비교를 위해 기존의 고상연소 합성법을 통해서도 동일한 조성의 형광체 분말을 합성하였다. 자전연소 합성법으로 제조된 형광체 분말은 입자크기가 7~8  $\mu\text{m}$  내외인 육각판상의  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  구조였고, 고상합성법으로 제조한 시

료와 거의 동일한 PL특성을 보였고, 상대강도 역시 비슷한 세기를 갖는 것을 알 수 있었다. EXAFS 측정결과 Eu활성화제는 photon energy가 6.5 keV를 갖는 2+로만 존재함을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu, C. H. Pyun and G. Y. Hong, *J. Alloy and Compound*, **311**(1), 33 (2000).
2. A. L. N. Stevels, *J. Lumin.*, **17**(1), 121 (1978).
3. S. Ekambaram and K. C. Patil, *J. Alloys and Compound*, **248**(1), 7 (1997).
4. J. Kiser and R. M. Spriggs, *Ceramic Bull.*, **68**(6), 1165 (1989).