

## 고온 분무열분해 공정에 의한 녹색 발광의 BAM:Mn 형광체 합성

주서희 · 구혜영 · 김도엽 · 강윤찬<sup>†</sup>  
건국대학교 화학공학과, 서울특별시 광진구 화양동 1

### Preparation of Green-Light Emitting BAM:Mn Phosphor Particles by High Temperature Spray Pyrolysis

Seo Hee Ju, Hye Young Koo, Do Youp Kim and Yun Chan Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea

(2005년 6월 30일 받음, 2005년 7월 22일 최종수정본 받음)

**Abstract** Green-light emitting  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$  (BAM:Mn) phosphor particles were prepared by spray pyrolysis. The effect of reactor temperature and flow rate of carrier gas in the spray pyrolysis on the morphology, crystallinity and photoluminescence characteristics under vacuum ultraviolet were investigated. The morphology of the as-prepared particles obtained by spray pyrolysis had spherical shape and non-aggregation characteristics regardless of the reactor temperature. The spherical shape of the as-prepared particles obtained by spray pyrolysis at low temperature disappeared after post-treatment. On the other hand, the as-prepared particles obtained by spray pyrolysis at  $1600^\circ\text{C}$  maintained spherical shape and non-aggregation characteristics after post-treatment at  $1400^\circ\text{C}$  for 3 h under reducing atmosphere. The BAM:Mn phosphor particles prepared by spray pyrolysis at different reactor temperatures had pure crystal structure and high photoluminescence intensities under vacuum ultraviolet after post-treatment. BAM:Mn phosphor particles prepared by spray pyrolysis at low flow rate of carrier gas had complete spherical shape and filled morphology and high photoluminescence intensity after post-treatment under reducing atmosphere.

**Key words** phosphor, spray pyrolysis, display

### 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. 분무열분해법은 제조하고자하는 형광물질들을 구성하는 원료물질들을 증류수나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무 용액을 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 마이크로미터로 작고 건조 과정에서 또한 1 마이크로미터 크기 내외로 줄어들기 때문에 각각의 구성 물질들의 용해도 차이가 많이 나더라도 각각의 물질들이 수 나노미터로 분산이 잘 이루어지게 된다. 따라서 제조 온

도를 낮추기 위해 고상법에서 일반적으로 사용되어지는 용제의 첨가 없이도 보다 낮은 온도에서 원하는 조성의 다성분계 형광체 분말이 합성 된다.<sup>1-4)</sup>

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 후 열처리 공정에서 구형의 형상이 깨어지고 불규칙한 형상을 가지는 문제점을 가진다. 최근의 연구들에 있어서는 고온의 분무열분해 공정에 의해 고 발광휘도를 가지는 형광체를 후열처리 없이 직접 제조하는 연구가 보고되고 있다.<sup>5-8)</sup> Shimomura와 Kijima는 후열처리 과정을 거치지 않는 고온 분무열분해 공정에 의해 고 발광 효율을 가지는 적색 발광의  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  형광체를 합성하였다. 또한 ammonium chloride를 분무용액에 용제로 첨가함으로써 청색 발광의  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  형광체를 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 제조하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr

형광체 모체로 사용되는 BAM ( $BaMgAl_{10}O_{17}$ )은 활성제로 유로피움이 도핑 되면 청색 발광을 하고, 망간이 활성제로 도핑 되면 녹색의 발광 특성을 나타낸다. 이러한 BAM 형광체는 바륨, 마그네슘, 알루미늄 각각의 산화물들을 원료로하는 고상법에 의해 주로 제조되는데 순수한 조성을 얻기 위해서는 고온의 후열처리 공정과 밀링 공정이 필요하다.<sup>9,10)</sup> 이러한 고상법에 의해 얻어지는 BAM 분말은 판상으로 성장하는 입자의 결정성장 특성 때문에 주로 판상형의 형태를 가지고 있다. BAM 형광체 분말이 판상형을 가지기 때문에 코팅을 위한 슬러리를 만드는 과정에서 입자들을 분산시키는 데에 어려움이 있고 또 관벽에 도포하였을 때 제대로 부착되지 않고 일부분이 떨어져버리는 현상이 나타난다.

본 연구에서는 환원 분위기의 고온 분무열분해법에 의해 녹색 발광의 BAM:Mn 형광체의 직접 제조를 시도하였다. 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 합성되는 BAM:Mn 형광체 및 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 특성들을 서로 비교하였다. 또한 분무열분해 공정의 제조 온도 및 액적의 반응기내 체류시간 등이 합성되는 BAM:Mn 형광체의 형태 및 발광 특성 등에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

$BaMg_{0.9}Al_{10}O_{17}:Mn_{0.1}^{2+}$  (BAM:Mn<sup>2+</sup>) 조성을 가지는 형광체를 분무열분해 공정에 의해 제조하였다. 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에

의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백필터로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체로서 10% 수소/질소 혼합가스 및 공기를 사용하였으며, 유량을 3 l/min에서 40 l/min까지 변화시켰다. 반응부는 길이 1000 mm, 외경 30 mm인 고순도 알루미늄관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 700°C에서 1600°C로 변화시켰다. 분무용액은 증류수에 형광체를 구성하는 성분들의 질산염들을 용해시켜 제조하였다. 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 147 nm 및 172 nm의 진공자외선 영역에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에서 반응기 온도는 합성되는 형광체의 특성에 많은 영향을 미친다. Fig. 1은 분무열분해 공정에서 반응기 온도가 고온의 후열처리 후에 얻어지는 BAM:Mn 형광체의 형태 및 발광 특성에 미치는 영향을 보기 위해 반응기 온도별로 제조된 전구체 분말들의 전자현미경 사진들이다. 전구체 합성에 있어서 운반기체로 사용된 공기의 유량은 7 l/min이었으며, 입자들의 반

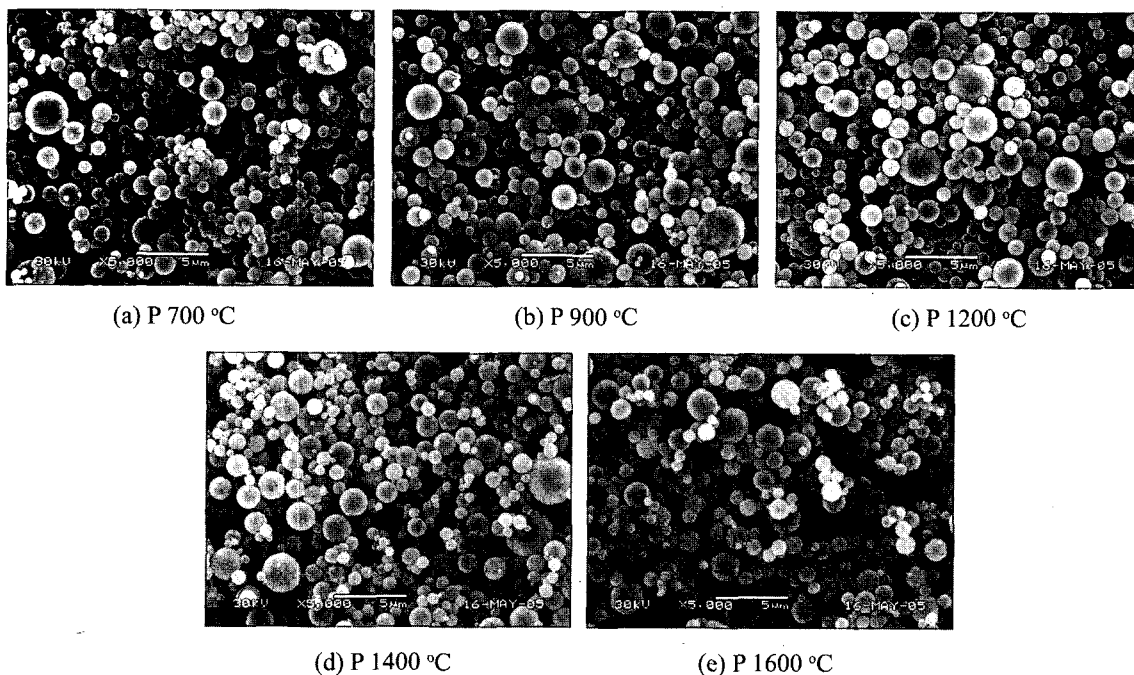


Fig. 1. SEM photographs of as-prepared particles obtained by spray pyrolysis. (P: Preparation temperature)

응기내 체류시간은 반응기 온도가 700°C에서 1600°C로 증가할 때 0.8초에서 0.4초로 감소하였다. 분무열분해 공정에 의해 제조된 전구체 분말들은 반응기 온도에 무관하게 모두 완벽한 구형의 형상을 가지고 있다. 또한 제조 온도에 무관하게 비슷한 평균 크기를 가지기 때문에 입자들의 치밀도도 제조 온도에 무관하게 균일한 특성을 가지고 있다. Fig. 2는 반응기 온도별로 제조된 전구체 분말들을 환원분위기 하의 1400°C에서 3시간 동안 후열처리 과정을 거친 후에 얻어진 BAM:Mn 형광체들의 전자현미경 사진들을 나타낸다. 후열처리 전의 전구체 분말들과는 달리 후열처리 후에 얻어진 형광체 분말들은 분무열분해 공정의 반응기 온도에 따라서 서로 다른 형태 특성을 가지고 있다. 반응기 온도 700°C에서 얻어진 전구체 분말은 후열처리 후에 구형 형상이 완전히 사라지고 입자들간의 응집이 많이 발생하였다. 반응기 온도가 900°C 및 1200°C에서 얻어진 전구체 분말들도 후열처리 후에 전구체 분말의 구형 형상이 사라지고 응집성이 강한 불규칙한 형상의 형광체들이 얻어졌다. 반면에 반응기 온도가 1400°C 및 1600°C에서 얻어진 전구체 분말들은 후열처리 후에도 구형의 형상을 유지하고 있으며, 하나의 액적으로부터 하나의 형광체 분말들이 합성되었다. 또한 반응기 온도가 증가할수록 후열처리 후에 얻어진 BAM:Mn 형광체의 구형 형상이 향상되었으며 입자들간의 응집도 발생하지 않았다.

분무열분해 공정에서 반응기 온도가 후열처리 후에 합성되는 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에 미치는 영향을

알아보기 위해 반응기 온도 별로 합성된 전구체 분말들의 결정 구조를 분석하였다. Fig. 3은 분무열분해 공정에 의해 반응기 온도별로 얻어진 전구체 분말들의 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. 반응기 온도가 1400°C 이하에서 얻어진 전구체 분말들은  $MgAl_2O_4$ 와  $BaAl_2O_4$ 의 결정 구조를 가지고 있다. 분무열분해 공정에서 입자들의 반응기내 체류시간이 0.8초 이하로 매우 짧기 때문에 얻어진 전구체 분말들은 BAM 결정 구조를 형성하지 못했다. 반면에 반응기 온도 1600°C에서 얻어진 전구체 분말은 반응기내 체류시간이 0.4초로 매우 짧은데도 BAM의 결정구조를 가졌다. 짧은 체류시간으로 인해 1600°C의 고온에도 불구하고 순수한 결정 구조의 BAM 형광체는 얻어지지 않았으며, 일부  $MgAl_2O_4$ 와  $BaAl_2O_4$ 의 결정 구조들이 섞인 XRD 스펙트럼을 가졌다. Fig. 1 및 Fig. 2에서  $MgAl_2O_4$ 와  $BaAl_2O_4$ 의 결정 구조를 가지는 전구체 분말들은 1400°C의 고온 후열처리 과정에서 구형 형상이 사라지고 불규칙하고 응집된 형태 특성을 가졌다. 반면에 XRD 스펙트럼에서 BAM 결정 구조를 일부 가지는 전구체 분말 (Fig. 1e)은 고온의 후열처리 후에도 완벽한 구형의 형상을 가졌다. BAM 결정 구조는 고온에서도 안정하기 때문에 1400°C의 고온에서의 후열처리 과정을 거쳐도 원래의 형상을 유지한다. 반면에  $MgAl_2O_4$ 와  $BaAl_2O_4$ 의 결정 구조를 가지는 전구체 분말들은 고온의 후열처리를 통해 BAM:Mn 형광체가 얻어지는 과정에서 원래의 구형 형상이 사라지고 판상 모양으로 결정성장이 일어났다.

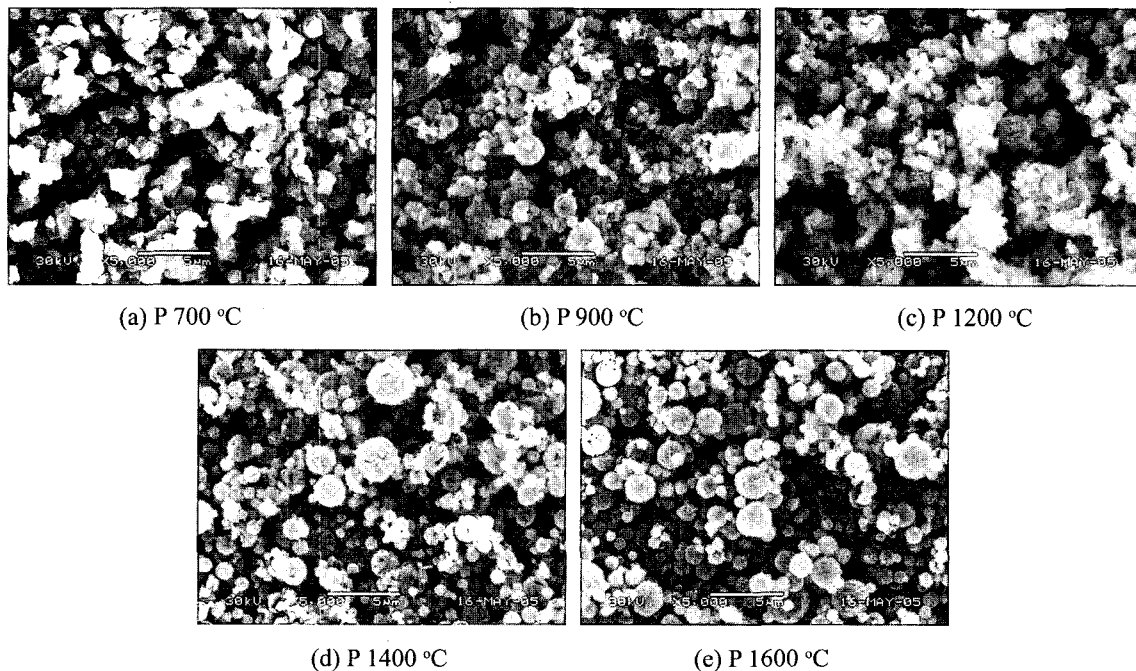


Fig. 2. SEM photographs of post-treated BAM:Mn phosphor particles. (P: Preparation temperature)

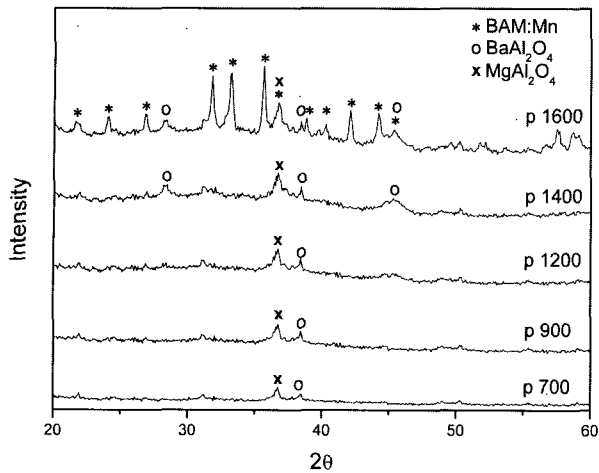


Fig. 3. XRD patterns of of as-prepared particles obtained by spray pyrolysis. (P: Preparation temperature)

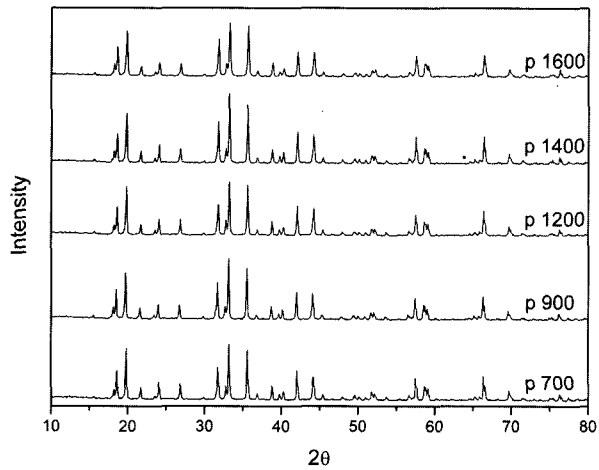


Fig. 4. XRD patterns of post-treated BAM:Mn phosphor particles. (P: Preparation temperature)

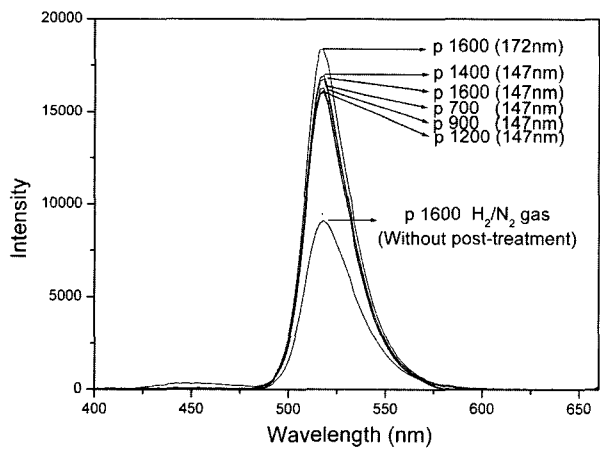


Fig. 5. Photoluminescence spectra of prepared BAM:Mn phosphor particles at different preparation temperatures.

Fig. 4 및 Fig. 5는 분무열분해 공정에서 반응기 온도가 후열처리 후에 얻어지는 BAM:Mn 형광체의 결정 특성 및 진공자외선 하에서의 발광 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 반응기 온도별로 제조된 전구체 분말들을 환원 분위기 하의 1400°C에서 3시간 동안 후열처리 하였다. Fig. 4에서 후열처리 후에 얻어진 형광체들은 분무열분해 공정의 반응기 온도에 무관하게 순수한 조성의 BAM:Mn 형광체의 결정 구조를 가지고 있으며 결정화도 또한 유사하였다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 반응기 온도에 따라 서로 다른 결정 구조를 가지지만 전구체 분말을 이루는 구성 성분들의 상 분리는 최소화 된다. 액적의 건조 단계에서 반응물들의 건조 및 열분해 특성들의 차이에 의해 수 마이크로 크기의 액적 내부에서 일부 상 분리가 일어나더라도 나노미터 수준으로 일어나기 때문에 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 입자 전체적으로 매우 고른 조성 분포를 가진다. 따라서 같은 조건하에서 후열처리 후에 얻어지는 형광체는 분무열분해 공정의 반응기 온도에 무관하게 순수한 결정구조 및 비슷한 결정자 크기를 가졌다.

Fig. 5는 분무열분해 공정에 의해 합성된 BAM:Mn 형광체의 진공자외선하에서 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 분무열분해 공정에서 반응기 온도 변화에 따라 공기 분위기 하에서 얻어진 전구체 분말들을 환원분위기의 1400°C에서 3시간 후열처리하여 147 nm 및 172 nm의 진공자외선 하에서 발광 스펙트럼들을 분석하였다. 또한 환원분위기의 고온 분무열분해 공정에 의해 BAM:Mn 형광체의 직접 제조 가능성을 보기 위해 반응기 온도 1600°C에서 합성한 형광체의 발광 스펙트럼을 후열처리 과정을 거친 형광체들의 발광 특성들과 비교하였다. 합성된 BAM:Mn 형광체는 중심 파장이 517 nm로 녹색 발광 특성을 가졌다. 분무열분해 공정의 반응기 온도가 700°C에서 1600°C까지 변할 때 후열처리 후에 얻어진 형광체는 반응기 온도에 무관하게 비슷한 발광 세기를 가졌다. 분무열분해 공정에서 반응기 온도에 따라 합성된 형광체는 서로 다른 형태 특성을 가졌으나, 비슷한 결정 특성으로 인해 반응기 온도가 형광체의 발광 세기에는 영향을 미치지 않았다. 합성된 형광체는 여기 파장이 172 nm 일 때의 발광세기가 여기 파장이 147 nm에서 보다 10% 증가하였다. 환원분위기 하의 분무열분해 공정에 의해 반응기 온도 1600°C에서 직접 합성된 형광체는 후열처리 과정을 거친 형광체와 비교하여 54%의 발광 세기를 가졌다. Fig. 3의 XRD 스펙트럼에서 보여지듯이 반응기 온도 1600°C에서 직접 합성된 형광체는 순수한 BAM:Mn 조성을 가지지 않았다. 따라서 반응기 온도는 높지만 짧은 체류시간으로 인해 순수한 상이 얻어지지 않아 1400°C에서 후열처리 과정을 거친 형광체들과 비교하여 낮은 발광 세기를 가졌다. 하지만 0.4초의 짧은 체류시간에도 불

구하고 고온에서 열처리 과정을 거친 형광체와 비교하여 54%의 발광 세기를 가지기 때문에 분무열분해 공정의 반응기 크기를 증대시켜 체류시간을 늘려준다면 고 발광세기의 BAM:Mn 형광체의 직접 제조도 가능함을 알 수 있다.

분무열분해 공정에 의한 BAM:Mn 형광체 합성에 있어서 고온의 반응기 온도는 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 형태 특성 개선에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. Fig. 6 및 Fig. 7에서는 고온의 분무열분해 공정에서 운반기체로 사용된 공기의 유량 변화가 합성되는 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 6 및 Fig. 7은 각각 반응기 온도 1600°C에서 운반기체의 유량을 변화시키면서 얻어진 전구체 분말들과 1400°C에서 3시간 동안 후열처리 과정을 거친 입자들의 전자현미경 사진들을 나타낸다. 운반기체의 유량이 증가할수록 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가졌다. 운반기체의 유량이 3 l/min 일 때 얻어진 전구체 분말은 완벽한 구형의 형상을 가지면서 매우 치밀한 구조와 균일한 크기 분포 특성을 가졌다. 반면에 운반기체의 유량이 40 l/min으로 높은 경우에 얻어진 전구체 분말은 후열처리 전에도 구형 형상이 깨어지고 불규칙한 형태 특성을 가지고 있다. 전구체 분말의 형태 특성은 고온에서의 후열처리 과정을 거

쳐 얻어진 형광체의 형태 특성에 많은 영향을 미쳤다. 운반기체의 유량이 3 l/min인 경우에 얻어진 전구체 분말은 매우 치밀한 구조를 가지고 있기 때문에 고온의 후열처리 과정을 거치더라도 완벽한 구형 형상을 가졌으며, 입자들간의 응집이 전혀 발생하지 않았다. 반면에 운반기체의 유량이 40 l/min일 때 얻어진 전구체 분말은 후열처리 과정을 거치면서 구형 형상이 사라지고 불규칙한 형태 특성을 가졌다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 BAM:Mn 형광체의 합성에 있어서는 고온의 반응기 온도 및 낮은 운반기체 유량이 형광체의 형태 특성 제어에 유리하였다. Fig. 8은 운반기체의 유량이 후열처리 후에 얻어지는 BAM:Mn 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 운반기체의 유량 변화가 입자들의 반응기내 체류시간을 변화시켜 얻어지는 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에는 많은 영향을 미쳤으나, 진공자외선 하에서의 발광 세기에는 크게 영향을 미치지 않았다. 분무열분해 공정에 있어서 반응기 온도가 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에는 큰 영향을 미치는 반면에 진공자외선 하에서의 발광 세기에는 영향을 미치지 않은 것과 같이 운반기체의 유량 변화가 후열처리 후에 최종적으로 얻어지는 형광체의 조성 및 결정화도 등에는 크게 영향을 미치지 않기 때문에 형광체의 발광세기에 크게 영향을 미치지 않았다.

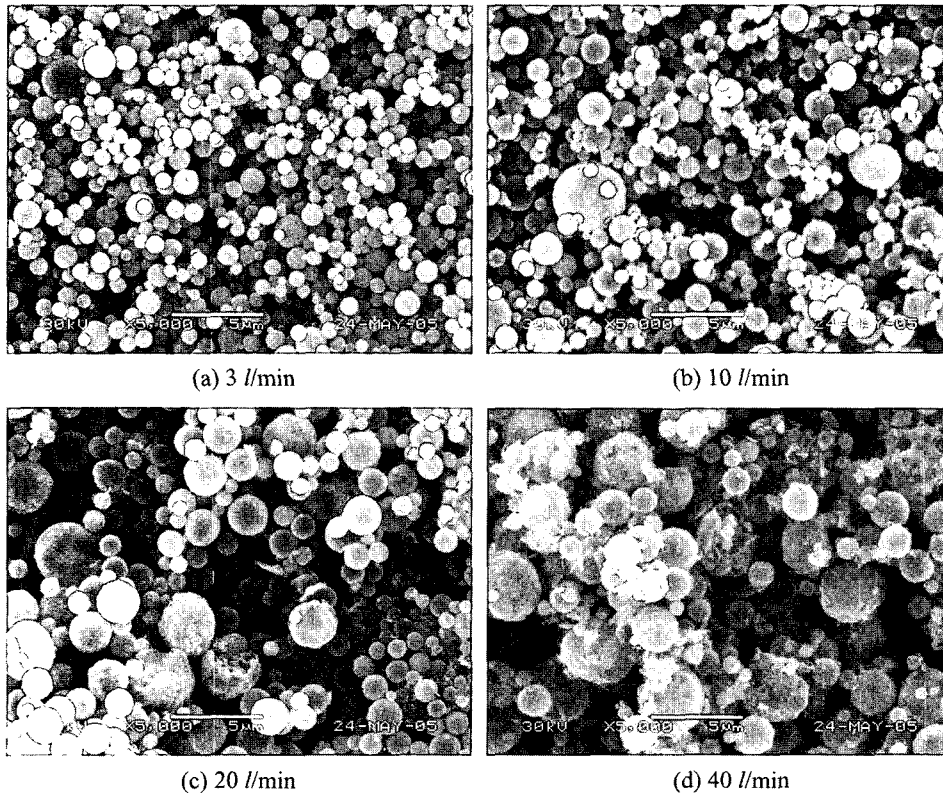


Fig. 6. SEM photographs of as-prepared particles at different gas flow rates.

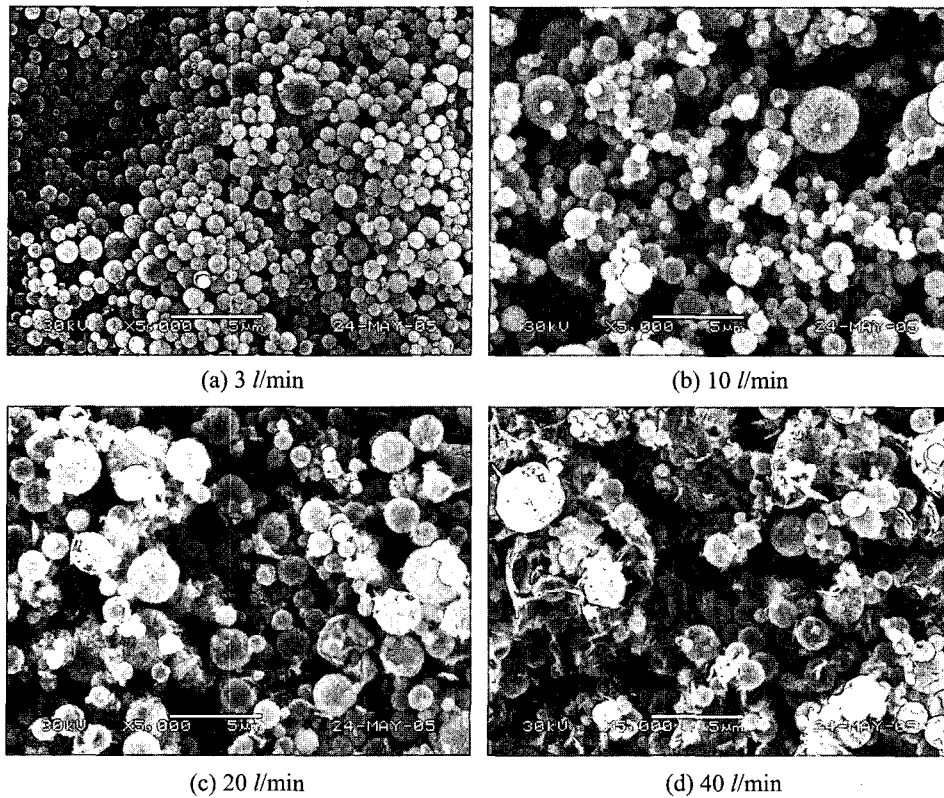


Fig. 7. SEM photographs of post-treated BAM:Mn phosphor particles at different gas flow rates.

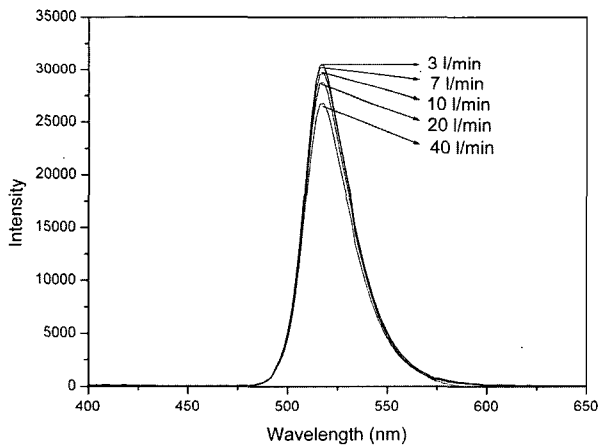


Fig. 8. Photoluminescence spectra of post-treated BAM:Mn phosphor particles at different gas flow rates.

#### 4. 결 론

분무열분해 공정에 있어서 반응기 온도, 운반기체 유량 등의 변화를 통해 구형 형상을 가지는 고 발광 휘도의 녹색 발광 BAM:Mn 형광체를 제조하였다. 반응기 온도 1600°C의 고온 분무열분해 공정에 의해 환원분위기하에서 직접 제조된 녹색 발광의 BAM:Mn 형광체는

후열처리 과정을 거친 최적의 형광체와 비교했을 때 진공자외선 하에서 54%의 발광 세기를 나타냈다. 따라서 분무열분해 공정의 크기가 증대되어 입자들의 반응기내 체류시간의 증가한다면 BAM:Mn 형광체의 직접 제조도가 가능함을 보였다. 고온의 분무열분해 공정은 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 형태 특성에 많은 영향을 미쳤다. 고온 분무열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말은 열적으로 안정한 결정 구조를 가져 고온의 후열처리 과정을 거치더라도 전구체 분말의 구형 형상을 그대로 유지했다. 고온 분무열분해 공정에서는 입자들의 반응기내 체류시간에 영향을 미치는 운반기체의 유량이 합성되는 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에 많은 영향을 미쳤다. 입자들의 고온 반응기내 체류시간을 증대시켜 좁으로서 치밀한 구조의 구형 전구체 분말들의 합성이 가능 하였으며, 고온의 후열처리 과정을 거치더라도 완벽한 구형 형상을 유지하였다.

#### 감사의 글

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

## 참 고 문 헌

1. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, *Adv. Mater.*, **12**, 451 (2000).
2. E. J. Kim, Y. C. Kang, H. D. Park and S. K. Ryu, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 515 (2003).
3. H. S. Roh, E. J. Kim, H. S. Kang, Y. C. Kang, H. D. Park and S. B. Park, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2741 (2003).
4. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1661 (2002).
5. Y. Shimomura and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(4), H86 (2004).
6. Y. Shimomura and N. Kijima, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(2), H1 (2004).
7. Y. Shimomura and N. Kijima, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(5), H18 (2004).
8. Y. Shimomura and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, **151**(8), H192 (2004).
9. C. R. Ronda and B. M. J. Smets, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 570 (1989).
10. S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **145**(11), 3898 (1998).