

실리카 함유 콜로이드 분무용액으로부터 합성된 BAM:Mn 형광체

주서희 · 구혜영 · 홍승권 · 김도엽 · 강운찬*

선남대학교 화학공학과

BAM:Mn Phosphor Prepared from Spray Solution with Colloidal Silica

Seo Hee Ju, Hye Young Koo, Seung Kwon Hong, Do Youp Kim and Yun Chan Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Konkuk University

(2005년 12월 15일 접수, 2005년 1월 31일 최종수정본 접수)

Abstract BaMgAl₁₀O₁₉:Mn²⁺(BAM:Mn) phosphor particles with spherical shape were prepared by spray pyrolysis from colloidal solution with silica. The phosphor particles prepared by spray pyrolysis from aqueous solution had irregular morphology after high temperature post-treatment. On the other hand, the phosphor particles prepared from spray solution with colloidal silica had spherical shape after post-treatment. Colloidal silica used as additive improved the spherical shape and filled morphology of the precursor particles prepared by spray pyrolysis. The precursor particles with filled structure produced the BAM:Mn phosphor particles with spherical shape and non-aggregation characteristics after post-treatment at 1400°C under reducing atmosphere. The phosphor particles prepared from colloidal solutions formed the crystal structure of BAM:Mn phosphor irrespective of the silica contents. The BAM:Mn phosphor particles prepared from aqueous and colloidal solutions had similar photoluminescence intensities under vacuum ultraviolet.

Key words phosphor, spray pyrolysis, colloidal silica, display material.

1. 서 론

미세한 액적을 활용하는 분무열분해법은 다성분계 형광체 합성에 있어서 많은 장점을 가지고 있다. 분무열분해법은 액상법과 같이 구성 성분들의 상 분리를 최소화시킬 수 있기 때문에 발광 휘도가 우수한 초미세 형광체의 합성이 가능하다. 반면에 분무열분해법에 의해 합성되는 형광체는 액적의 건조 속도가 빠르기 때문에 일반적으로 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 이러한 속이 빈 형태의 분말들은 열적으로 불안정하기 때문에 분말의 결정화도를 증가시키고 활성제의 도핑을 위해 행해지는 고온의 후 열처리 공정에서 구형의 형상이 깨어지고 불규칙한 형상을 가지는 분체질을 가진다.^{1,9)}

분무열분해법에 의해 특성이 우수한 구형의 형광체 합성을 위해서는 분말의 형태를 제어하는 기술 개발이 필수적이기 때문에 이를 위해 다양한 기술들이 개발되고 있다.¹⁻⁹⁾ 분무열분해법에서 형광체 분말의 형태를 제어하기 위한 방법으로 제조 조건을 최적화하는 방법과 용액 제조 기술의 두 가지가 있다. 제조 조건을 최적화 하는 방법으로는 반응기 온도, 운반기체의 유속, 반응기 온도 구배, 용액의 농도 등의 방법이 있지만 모두 상용 공정 하

에서의 형광체 분말의 형태 조절에는 한계를 가지고 있다. 이러한 분체질을 해결하기 위해 다양한 분무 용액 제조 기술이 개발되고 있다. 즉, 용액의 특성을 변화시킨으로써 액적의 건조 및 열분해 특성을 변화시켜 분무열분해 공정하에서 속이 찬 형태의 형광체 분말이 얻어지도록 하는 것이다. 그 대표적인 방법이 분무 용액으로 콜로이드 용액을 이용하는 것이다. 수십 내지 수백 나노미터 크기를 가지는 안정한 콜로이드 용액은 분무용액으로 사용할 경우에 제조되는 Y₂O₃:Eu 및 Gd₂O₃:Eu 형광체 분말들은 속이 찬 형태를 가지면서 구형의 형상을 갖는다.^{1,3)} 반면에 수용액으로부터 제조된 분말들은 실험실 규모의 장치에서도 속이 빈 형태를 나타냈다. 분무용액으로 콜로이드 용액을 사용하면 액적의 건조 과정에서 액적 내부에 골고루 분산되어 있는 콜로이드 위로 금속 전구체 물질들이 동시에 석출이 일어나기 때문에 속이 찬 형태의 형광체 분말들이 얻어진다.

이전의 콜로이드 용액을 활용하는 연구들에 있어서는 형광체를 구성하는 성분들을 활용하여 콜로이드를 제조하여 사용하였다. 예를 들어 콜로이드 분무열분해법에 의한 Y₂O₃:Eu 형광체 합성에 있어서 형광체를 구성하는 이트륨 성분은 유레아와 반응시켜 yttrium hydroxy carbonate 형태의 콜로이드를 형성시켜 사용하였다.¹⁾ 이러한 형태의 콜로이드는 합성에 있어서 크기 제어가 어렵고 산성

[†]E-Mail : yekang@konkuk.ac.kr

을 띄는 용액에 안정하지 않기 때문에 분무열분해법에 적용하는데 많은 문제점을 가진다. 즉, 반응 용액이 강한 산성을 띄기 때문에 분무 중에 콜로이드 특성이 변하여 콜로이드 분무열분해법에서 합성되는 형광체의 형태 제어에 한계를 가졌다. 따라서 보다 안정하여 분무열분해 공정 중에서 콜로이드 특성이 변하지 않아 최종적으로 합성되는 형광체의 형태를 개선시키면서 발광 특성에는 영향을 미치지 않는 콜로이드 조성 개발이 필요하다.

본 연구에서는 액상 공정에서 합성되는 콜로이달 실리카 및 기상 공정에서 합성된 나노 크기의 흡드 실리카를 콜로이드 용액 합성의 첨가물로서 사용하였다. 분무열분해법에 의해 녹색 발광의 BAM:Mn 형광체 합성에 있어서 실리카를 첨가한 콜로이드 용액이 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성에 미치는 영향 등을 조사하였다. 콜로이드 용액의 첨가물로 사용된 콜로이달 실리카는 고온의 후열처리 과정을 거쳐 합성되는 BAM:Mn 형광체의 구형 형태 특성 개선에 기여하였으며 발광 특성에는 영향을 미치지 않았다.

2. 실험 방법

수용액 및 콜로이드 용액을 사용하여 분무열분해법에 의해 $BaMg_{0.9}Al_{10}O_{17}:Mn_{0.1}^{2+}$ (BAM:Mn) 조성을 가지는 형광체를 제조하였다. 비교적 분무용액으로서 사용된 수용액은 증류수에 형광체를 구성하는 성분들의 질산염들을 용해시켜 제조하였다. 콜로이드 용액 합성에는 콜로이달 및 흡드 실리카 분말들을 첨가하여 만들었다. 콜로이달 실리카는 에탄올에 용해된 TEOS를 적정량의 암모니아와 물과 상온에서 반응시키는 액상법에 의해 합성하였다. 본 논문에서 콜로이달 실리카 합성에 있어서 에탄올, TEOS, 암모니아 및 물의 첨가량은 부피 비로 22.5/2.5/2.5/1로 고정시켰다. 흡드 실리카는 기상 공정에 의해 합성된 것으로서 상용으로 판매하는 나노 크기의 제품(테구사, AE 200)을 사용하였다. 사용된 흡드 실리카는 표면적 및 평균 크기가 각각 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 와 12 nm 이며, 나노 분말들이 응집된 형태인 프랙탈 구조를 가진다. 분무용액에 첨가하는 실리카의 첨가량은 생성물인 BAM:Mn 형광체의 1에서 3 wt.%가 되도록 변화시켰다. 반응기 온도 1400°C 에서 분무열분해법에 의해 얻어지는 전구체 분말들을 환원분위기의 관형반응기에서 후열처리 과정을 거쳐 형광체를 얻었다. 분무열분해법으로 고온에서 합성된 전구체 분말들이 고온에서 보다 안정하여 구형 형태 유지에 좋기 때문에 반응기 온도 1400°C 에서 전구체 분말들을 합성하였다. 하지만 짧은 체류시간으로 BAM:Mn 형광체의 결정이 얻어지지 않기 때문에 1400°C 에서 후열처리 과정을 거쳤다. 환원 가스로는 10% 수소/질소 혼합가스를 사용하였다. 콜로이드 분무용액으로부터 BAM:Mn 형광체가 합

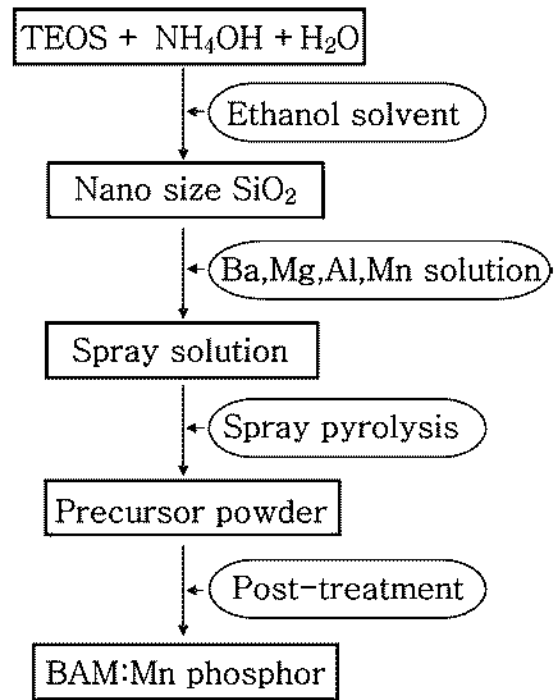


Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of BAM:Mn phosphor particles.

성되는 공정의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 백필터로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz 의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체로서 공기를 사용하였으며, 유량을 10 l/min 으로 고정시켰다. 반응부는 길이 1000 mm , 외경 30 mm 인 고순도 알루미늄관을 사용하였다.

형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(XRD, RIGAKU, D/MAX-RB)를 이용하여 입자의 결정구조를 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM 6060)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 147 nm 의 진공자외선 영역에서 발광스펙트로메터를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에 의해 반응기 온도 1400°C 에서 합성된 전구체의 전자현미경 사진들을 Fig 2에 나타내었다. BAM:Mn 형광체를 구성하는 성분들의 수용액으로부터 합성된 전구체 일부는 구형의 형상을 유지하는 반면에 일부는 깨어진 형태를 가지고 있다. 깨어진 형태의 분말들은 매우 얇은 막 구조를 가지고 있다. 수용액으로

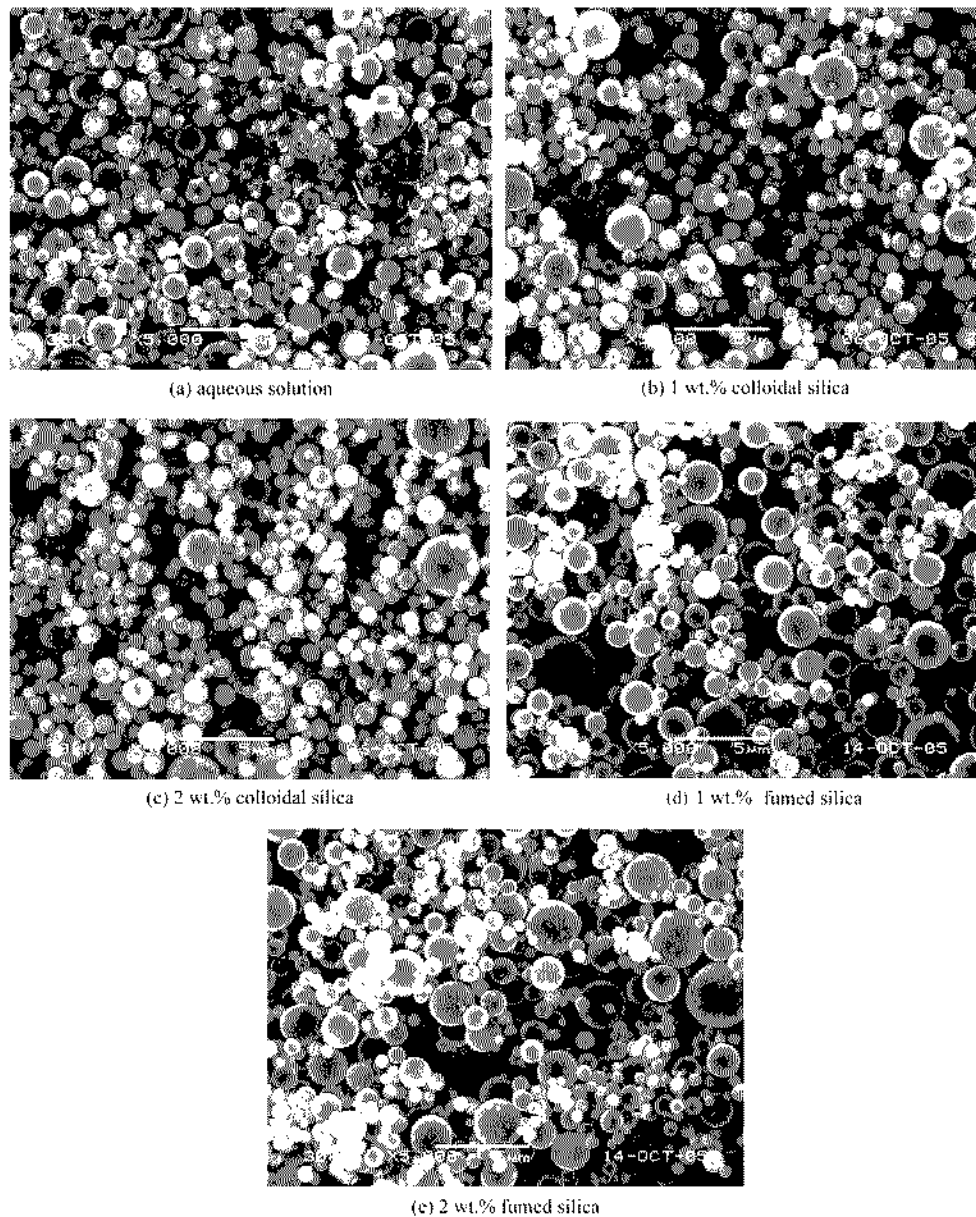


Fig. 2. SEM photographs of as-prepared particles obtained by spray pyrolysis.

부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말은 속이 빈 형태를 가짐을 알 수 있다. 전구체 분말들이 속이 빈 형태를 가지기 때문에 쉽게 분열이 일어나 일부 분말들이 깨어진 형태를 가지고 있다. 분무열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말의 특성은 고온의 후열처리 과정을 거쳐 얻어지는 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에 많은 영향을 미친다. 구형의 형상을 가지는 속이 빈 형태의 전구체 분말은 고온의 후열처리 과정에서 형태가 깨어지는 문제점을 가진다. 본 논문에서는 분무열분해 공정에서 얻어지는 전구체 분말의 형태 제어를 위해 두 종류의 콜로이드 용액을 분무용액으로서 사용하였다. 액상 공정에 의해 TEOS로부터 합성된 서브마이크론 크기의 균

일한 실리카 분말들을 첨가한 콜로이드 용액과 기상 공정에 의해 합성된 나노 크기의 흡드 실리카를 첨가한 콜로이드 용액을 사용하였다. Fig. 3은 TEOS 용액으로부터 합성된 실리카 분말들의 전자현미경 사진을 나타낸다. 실리카 분말은 구형 형상을 가지면서 770 nm의 균일한 크기 분포를 가지고 있다. TEOS로부터 합성된 실리카 분말을 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 질량비로 1 및 2 wt.% 첨가한 경우에 합성된 전구체 분말들(Fig. 2(b), (c))은 수용액으로부터 합성된 전구체 분말(Fig. 2(a))보다 균일한 구형의 형태를 가지고 있다. 기상 공정에 의해 합성된 나노 크기의 흡드 실리카를 첨가한 콜로이드 용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들

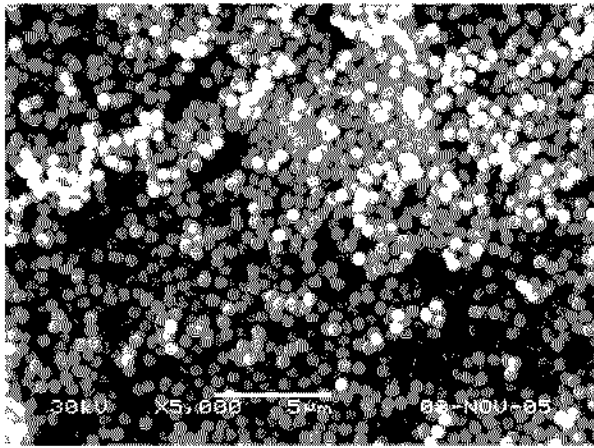


Fig. 3. SEM photograph of silica particles prepared by aqueous solution method.

(Fig. 3(d),(e))도 구형의 형상을 유지하고 있다. 하지만 액상 공정에 의해 합성된 콜로이드알 실리카를 첨가한 콜로이드 용액으로부터 합성된 전구체 분말이 미세한 크기를 가지기 때문에 보다 치밀한 구조를 가짐을 알 수 있다. Fig. 3(c) 및 (e)의 전자현미경 사진들로부터 구형 콜로이드알 및 흡드 실리카 용액으로부터 합성된 전구체 분말들의 평균 크기는 각각 1.2 및 1.6 μm 였다. 액상 공정에 의해 합성된 균일한 크기 분포를 가지는 비 응집성의 실리카 분말들이 분무열분해 공정에 의해 합성되는 분말들의 형태 제어에 보다 효율적임을 알 수 있다.

다양한 종류의 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들을 환원 분위기의 튜브로를 사용하여 1400°C에서 3시간씩 후열처리 과정을 거쳐 BAM:Mn 형광체를 합성하였다. Fig. 4에서 수용액으로부터 합

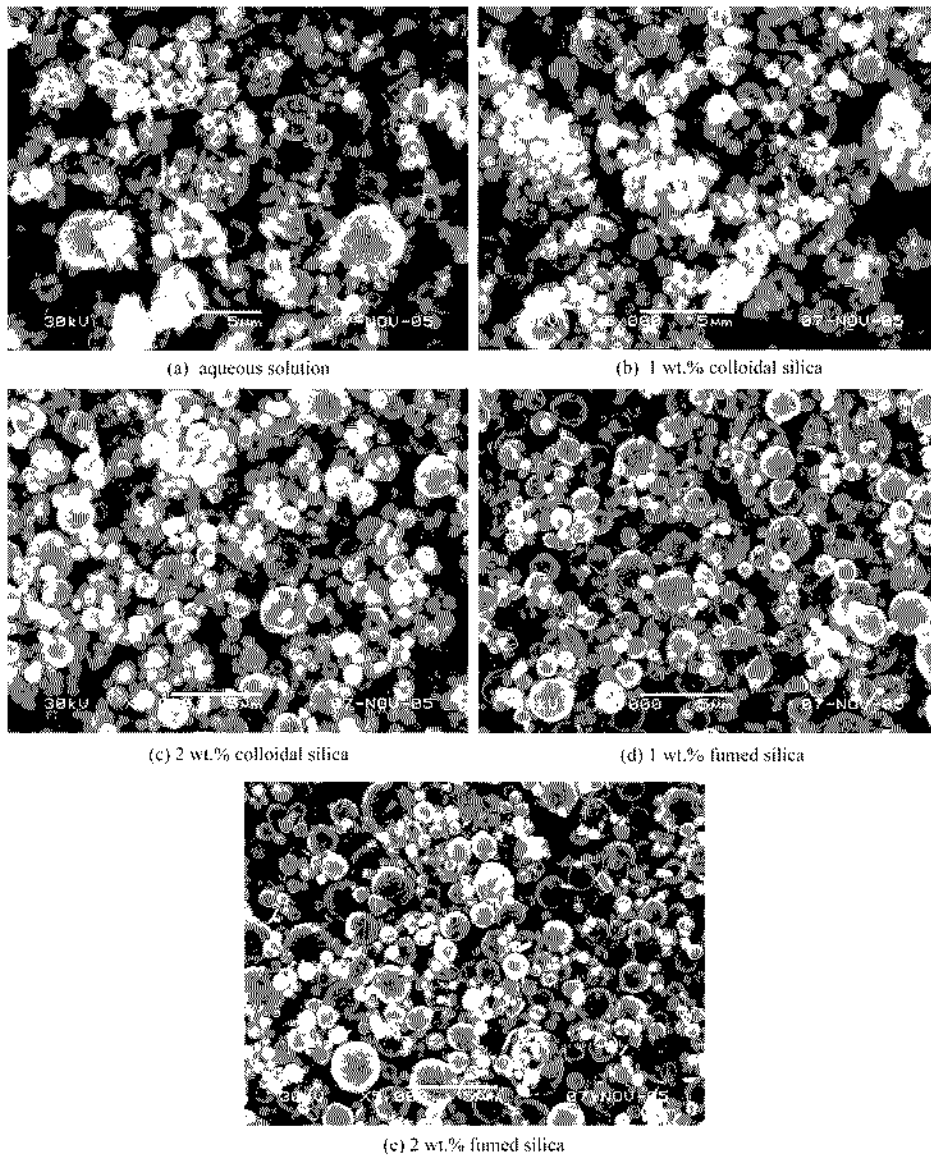


Fig. 4. SEM photographs of post-treated BAM:Mn phosphor particles.

성된 BAM:Mn 형광체는 불규칙한 형상을 가지고 있다. 수용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 구형의 균일한 형상을 가지고 있으나 후열처리 과정을 거치면서 불규칙한 형태의 BAM:Mn 형광체로 전환되었다. 반면에 콜로이드 용액으로부터 합성된 전구체 분말들을 후열처리 하였을 때 얻어진 BAM:Mn 형광체는 구형의 형태를 유지하고 있다. 콜로이드 용액을 얻기 위해 첨가되는 실리카 분말의 특성 및 첨가량이 합성되는 BAM:Mn 형광체의 형태 특성에 영향을 미쳤다. 액상 공정에 의해 합성된 콜로이드 실리카 분말을 활용하여 합성한 BAM:Mn 형광체는 옴드 실리카 분말을 활용하여 합성한 형광체보다 치밀한 구조를 가지면서 보다 균일한 구형의 형상을 가지고 있다. 옴드 실리카 분말을 활용한 경우에 얻어진 BAM:Mn 형광체는 구형의 형상을 유지하는 반면에 속이 빈 형태를 가지고 있다. 액상 공정에 의해 얻어진 콜로이드 실리카 분말을 활용하여 합성한 경우에 실리카의 첨가량이 2 wt.%일 때 합성된 분말이 1 wt.%일 때 합성된 분말보다 치밀한 구조를 가지면서 보다 완벽한 구형의 형상을 가지고 있다. 즉, 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들이 보다 치밀하고 구형의 형상을 가질수록 후열처리 과정을 거쳐 합성되는 BAM:Mn 형광체의 형태가 우수하였다. 분무용액으로 안정한 콜로이드 용액을 사용하면 액적의 건조 과정에서 액적 내부에 콜로이드 분산되어 있는 콜로이드 위로 금속 전구체 물질들이 동시에 석출이 일어나기 때문에 속이 치밀한 형태의 전구체 분말들이 얻어진다. 따라서 안정한 콜로이드 용액으로부터 합성된 치밀한 구조의 전구체 분말들이 후열처리 후에 구형의 형상을 유지하였다.

Fig. 5는 수용액 및 콜로이드 용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 BAM:Mn 형광체들의 XRD 스펙트럼들을 나타낸다. 반응기 온도 1400°C에서 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 짧은 체류시간

으로 인해 BAM:Mn 형광체의 결정 특성을 가지지 않기 때문에 환원분위기하에서 1400°C에서 3시간씩 후열처리 하였다. 수용액으로부터 합성된 형광체는 순수한 BAM:Mn 결정 구조를 가지고 있다. 콜로이드 용액을 얻기 위해 실리카를 첨가한 경우에 있어서도 실리카의 첨가량에 무관하게 BAM:Mn 형광체의 결정 구조가 잘 나타나있다. 반면에 첨가제로 사용된 실리카의 결정 피크들이 BAM:Mn 결정 구조와 혼용되어 나타나 있으며 첨가량이 많을수록 실리카 결정의 강도가 더 높게 나타나고 있다. 첨가제로 사용된 실리카가 형광체를 구성하는 성분들과 반응에 의해 제3의 상을 형성하지 않기 때문에 첨가제가 들어가더라도 BAM:Mn의 결정 구조가 잘 형성되었다. 순수한 용액으로부터 합성된 형광체의 XRD 피크로부터 구한 결정자 크기는 50 nm이었으며 2 wt.%의 콜로이드 실리카를 첨가한 경우에 합성된 형광체의 결정자 크기 49 nm와 유사하였다.

Fig 6은 수용액 및 콜로이드 용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 BAM:Mn 형광체들의 전공자외선 하에서의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 여기 파장으로서 147 nm의 전공자외선을 활용하였다. 수용액 및 콜로이드 용액으로부터 합성된 분말들은 1400°C에서의 후열처리 후에 중심 발광 파장이 520 nm로 BAM:Mn 형광체의 동일한 발광 스펙트럼들을 가졌다. 또한 2 wt.% 이하의 콜로이드 실리카를 첨가한 분무용액으로부터 합성한 BAM:Mn 형광체는 수용액으로부터 합성한 형광체와 유사한 발광 세기를 가졌다. 콜로이드 용액을 형성하기 위해 첨가물로 사용된 콜로이드 실리카 분말이 BAM:Mn 형광체의 형성에 불순물로 고용되지 않았음을 알 수 있다. 이러한 형광체의 발광 특성 결과는 Fig 5의 XRD 스펙트럼 결과와도 일치한다. 나노 크기의 옴드 실리카를 첨가물로 사용한 경우에 있어서는 발광 세기가 다소 감소하였다.

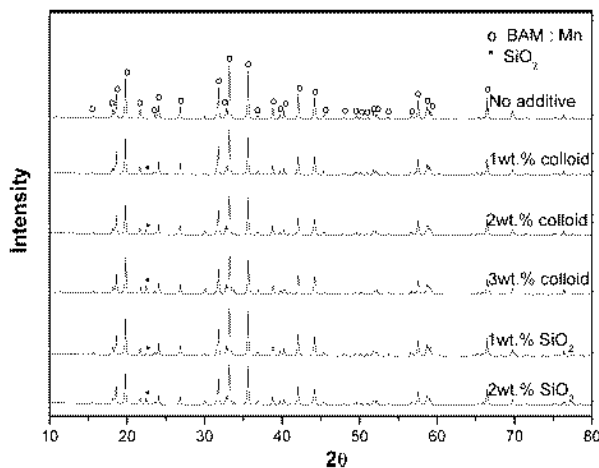


Fig. 5. XRD spectra of post-treated BAM:Mn phosphor particles.

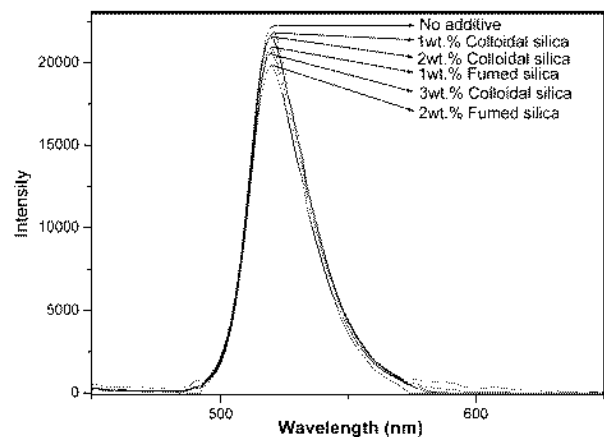


Fig. 6. Photoluminescence spectra of BAM:Mn phosphor particles.

4. 결 론

분부열분해 공정에 있어서 분부용액의 특성이 BAM:Mn 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 일반적인 수용액으로부터 합성된 BAM:Mn 형광체는 고온의 후열처리 과정을 거치면서 전구체의 구형 형상이 깨어지고 불규칙한 형태를 가졌다. 이러한 현상은 분부열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말이 속이 빈 형태를 가지기 때문이다. 분부열분해 공정에서 보다 치밀한 구조의 전구체 분말을 얻기 위해 본 논문에서는 분부용액에 안정한 칼로이탄 실리카를 첨가하였다. 분부용액에 첨가된 소량의 칼로이탄 실리카는 분부열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말의 구형 형상 및 치밀도를 향상시켰다. 따라서 칼로이탄 실리카가 첨가된 분부용액으로부터 합성된 전구체 분말은 고온의 후열처리 후에도 구형의 형상을 유지하였다. 첨가제로서 사용된 실리카 성분은 고온의 후열처리 과정에서 BAM:Mn 형광체의 결정 생성에 불순물로서 고용되지 않았다. 또한 실리카 성분은 고온의 후열처리 후에 얻어지는 BAM:Mn 형광체의 발광 특성에도 영향을 미치지 않기 때문에 분부열분해 공정에서 얻어지는 형광체의 형태 특성 개선을 위한 첨가제로서 적절하였다.

감사의 글

본 논문은 한국학술진흥재단(과제번호: R08-2004-000-10160-0)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, *Adv. Mater.*, **12**, 451 (2000).
2. Y. C. Kang, H. S. Roh and S. B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1601 (2000).
3. H. S. Roh, Y. C. Kang and S. B. Park, *J. Colloid Inter. Sci.*, **228**, 195 (2000).
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. S. H. Ju, H. Y. Koo, D. Y. Kim and Y. C. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**(8), 496 (2005).