

전구체의 특성 및 AlF_3 용제가 청색 발광의 BAM:Eu 형광체의 특성에 미치는 영향

조중상 · 이상호 · 강윤찬[†]

건국대학교 화학공학과, 서울특별시 광진구 회양동 1

Effects of the Characteristics of Precursor Powders and AlF_3 Flux on the Properties of Blue-Emitting BAM:Eu Phosphor Powders

Jung Sang Cho, Sang Ho Lee and Yun Chan Kang[†]

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

(2007년 12월 17일 접수 : 2008년 3월 4일 채택)

Abstract Blue-emitting BAM:Eu phosphor powders were formed by post-treatment of precursor powders with hollow or dense morphologies. The morphologies of the precursor powders obtained by spray pyrolysis were controlled by changing the preparation conditions and by changing the type of spray solution. The effects of the morphologies of the precursor powders on the characteristics of the BAM:Eu phosphor powders reacted with AlF_3 flux were investigated. Precursor powders with a spherical shape and a hollow morphology produced BAM:Eu phosphor powders with a plate-like morphology, a fine size and a narrow size distribution. On the other hand, precursor powders with a spherical shape and dense morphology produced BAM:Eu phosphor powders with a plate-like morphology and a large size. AlF_3 flux improved the photoluminescence intensities of the BAM:Eu phosphor powders. The photoluminescence intensity of the fine-sized BAM:Eu phosphor powders with a plate-like morphology was 90% of the commercial product under vacuum ultraviolet conditions.

Key words phosphor, spray pyrolysis, display materials, flux material.

1. 서 론

디스플레이에 적용되는 형광체는 발광 특성뿐만 아니라, 입도 및 형태 등도 매우 중요한 변수로 작용한다. 특히 고 화질 플라즈마 디스플레이(PDP)의 개발을 위해서는 형광체가 들어가는 격벽 간의 공간이 줄어들고 형광막의 두께가 감소하기 때문에, 기존에 사용되는 수 마이크로 크기의 형광체 보다 미세하면서 균일한 형태 특성을 가지는 형광체가 요구되고 있다.

플라즈마 디스플레이용 형광물질에서 가장 문제가 되는 것은 청색 형광물질로서, 특성 향상을 위해서 합성기술의 최적화 및 신규 조성의 형광체 개발이 활발히 이루어지고 있다. 청색 형광물질은 주된 조성이 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM:Eu)로 휘도 개선과 열화 및 수명 특성 개선이 필요하다. 입도 및 형태 측면에 있어서도 BAM:Eu 형광체는 개선의 필요성이 있다. BAM:Eu 형광체는 합성이 어렵기 때문에 일반적으로 고상법에 의해 1400°C 이상의 고온 후열처리 과정을 거쳐 합성된다. 또한 BAM:Eu 형광체

는 판상으로 결정 성장하는 특성을 가지고 있기 때문에, 고상법에 의해 합성되는 형광체는 수 마이크로 크기의 판상 형태를 가지고 있다.

BAM:Eu 형광체의 입도 및 형태 제어를 위해 액상법 및 기상법이 많이 연구되어지고 있다. 기상법인 분무열분해법에 의해서도 BAM:Eu 형광체 합성이 이루어졌다.¹⁻⁵⁾ 미세한 액적을 활용하는 분무열분해법은 기상 공정으로서 구형의 형광물질 합성에 많은 장점을 가지고 있다.⁶⁻¹¹⁾ 액적의 건조 시에 각각의 구성 성분들을 나노미터 수준으로 혼합이 가능하기 때문에 고상법에서 필수적으로 사용되어지는 용제의 사용 없이도 1300°C 이상에서 결정성이 좋은 청색 형광체의 제조가 가능하다. 분무열분해 공정에서 가장 중요한 것은 분말의 형태와 크기를 제어하는 기술이다. 일반적인 분무열분해 공정에서 제조되는 분말들은 매우 속이 비고 다공성인 분말들이 얻어지기 때문에 고온의 소성 공정에서 판상으로 결정 성장하여 구형의 형태가 깨어지는 문제가 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 모체를 구성하는 알루미늄의 질산염 대신 알루미늄 무기 고분자 용액을 사용하는 기술이 개발되어졌다.⁴⁾ 알루미늄 무기 고분자 용액을 사용하여 제조되어진 분말들은 매우 치밀한 구조를 가지기 때문에 최

[†]Corresponding author
E-Mail :yckang@konkuk.ac.kr (Y. C. Kang)

적의 발광 특성을 나타내는 1400°C의 소성 온도에서도 완벽한 구형의 형상을 가졌다.

Kang 등은 고상법에서 결정성장 및 발광특성 향상을 위해 사용하는 용제를 분무열분해법에 도입해 합성되는 형광체들의 발광 휘도를 향상시켰다.¹²⁻¹⁴⁾ BAM:Eu 형광체와 같은 알루미늄이트계 형광체 합성에 있어서는 AlF_3 , BaF_2 와 같은 금속 불화물들이 용제로서 고상법에서 사용된다. AlF_3 , BaF_2 와 같은 금속불화물 용제는 용해도 문제와 다른 금속과의 반응 시 석출 등의 문제점이 발생하기 때문에 분무열분해 공정에 적용하여 BAM:Eu 형광체를 합성하는 연구는 진행되지 않았다. Shimomura와 Kijima는 염화암모늄을 분무용액에 용제로 첨가함으로써 청색 발광의 BAM:Eu 형광체를 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 제조하였다.⁵⁾ 하지만 BAM:Eu 형광체의 직접 합성에 있어서는 1500°C 이상의 고온과 입자들의 반응기내 체류 시간이 길어야 하기 때문에 고회도의 형광체를 얻기가 어려우며, 대량 생산 관점에서도 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 분무열분해 공정으로부터 입도 및 형태를 변화시킨 BAM:Eu 형광체의 전구체 분말들을 합성하였다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들을 AlF_3 용제와 고상반응을 통해 청색 발광의 BAM:Eu 형광체를 합성하였다. 전구체 분말의 크기 및 형태 특성 등이 용제와의 고상 반응을 통해 얻어지는 BAM:Eu 형광체의 형

태, 입도 및 진공자외선 하에서의 발광 특성 등에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

$\text{Ba}_{0.9}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}^{2+}$ 의 조성을 가지는 형광체의 전구체 분말들을 분무열분해 공정에 의해 합성하였다. 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 공기를 사용하였으며, 유량을 10에서 60 l/min 으로 변화시켰다. 반응부는 길이 1000 mm, 내경 50 mm 인 석영관을 사용하였다. 초음파와 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 900 및 1200°C로 변화시켰다. 분무 용액은 증류수에 형광체를 구성하는 성분들의 질산염들($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)을 용해시켜 제조하였다. 알루미늄 무기 고분자 (aluminum polycation) 용액을 만들기 위해서 질산염 수용액에 암모니아(NH_4OH)를 일부 첨가하였다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말

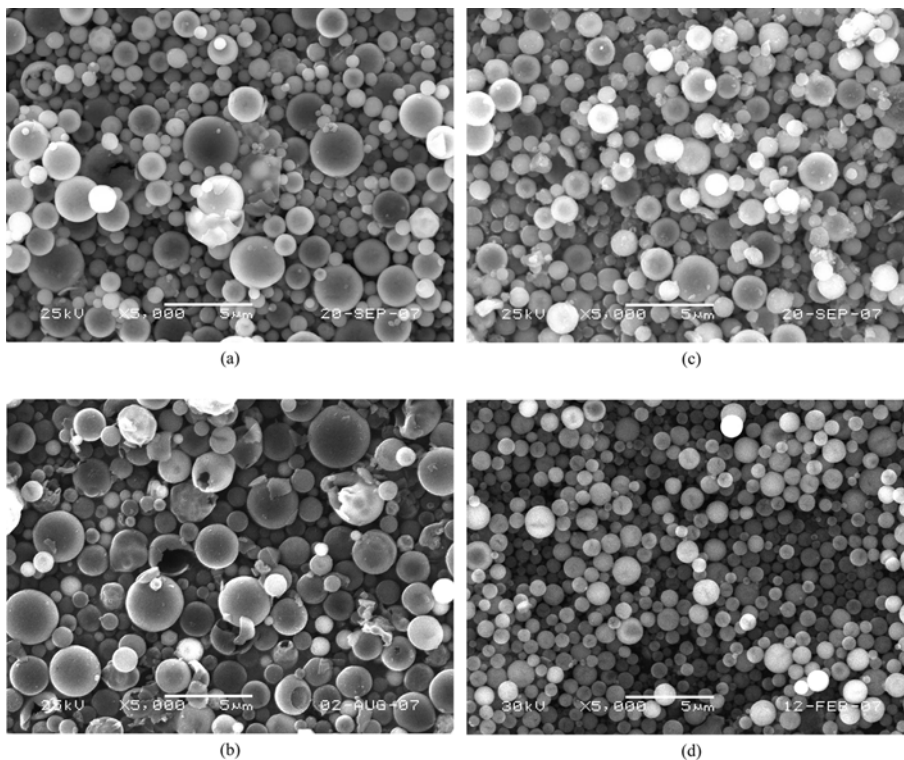


Fig. 1. SEM photographs of the as-prepared powders: (a) 900°C, 10 l/min, (b) 900°C, 60 l/min, (c) 1200°C, 10 l/min and (d) 1200°C, 10 l/min, polycation.

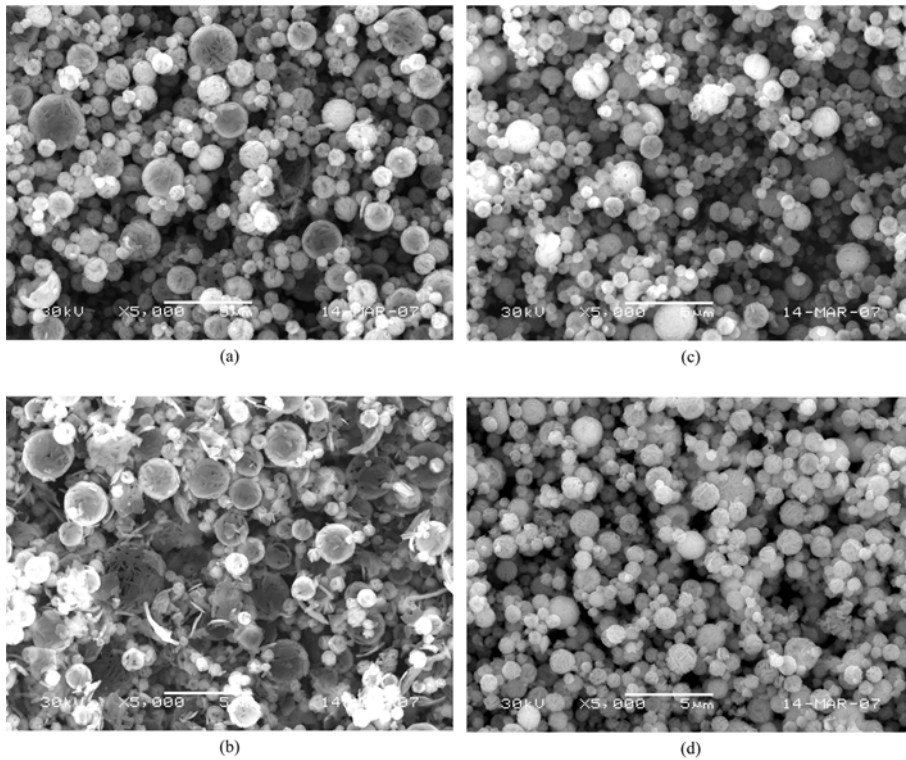


Fig. 2. SEM photographs of the post-treated powders: (a) 900°C, 10 l/min, (b) 900°C, 60 l/min, (c) 1200°C, 10 l/min, and (d) 1200°C, 10 l/min, polycation.

들은 3 wt%의 AlF_3 용제와 아세톤을 이용하여 잘 혼합한 후에 1400°C 에서 5% 수소/질소 혼합 가스를 이용하여 3시간 동안 후열처리 하였다. 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 발광 특성은 PSI사의 VUV 스펙트로플루오로포토미터를 사용하여 147 nm의 진공자외선 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에 의해 합성되는 분말의 형태는 액적의 건조 및 분해 특성이 영향을 받기 때문에 합성 조건에 많은 영향을 받는다. 특히 운반기체의 유량, 반응기 온도, 분무용액의 특성이 분말의 형태에 많은 영향을 미친다. Fig. 1은 합성 조건 및 분무용액의 특성이 분무열분해 공정에 의해 합성된 BAM:Eu 형광체의 전구체 분말의 형태 특성에 미치는 영향을 나타낸다. Fig. 1의 (a) 및 (b)에 나타난 분말들의 전자현미경 사진들은 운반기체의 유량이 반응기 온도 900°C에서 합성된 전구체 분말의 형태에 미치는 영향을 나타낸다. 운반기체의 유량에 무관하게 합성된 전구체 분말들은 속이 빈 형태를 가지고 있으며, 운반기체 유량이 큰 경우에 얻어진 분말들이 보다 속이 빈 특성을 가지고 있

다. 분무열분해 공정에서 운반기체의 유량이 증가할수록 액적들의 고온의 반응기 내부에서의 건조 속도가 빨라 지기 때문에 표면에서의 과포화 현상에 의한 빠른 석출로 인해 보다 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. Fig. 1의 (a) 및 (c)에 나타난 분말들의 전자현미경 사진들은 운반기체의 유량이 10 l/minute 일 때 반응기 온도가 전구체 분말의 형태에 미치는 영향을 보여준다. 반응기 온도 1200°C 에서 합성된 전구체 분말은 치밀한 내부 구조를 가지고 있기 때문에 평균 크기가 1.25 µm로 반응기 온도 900°C 에서 합성

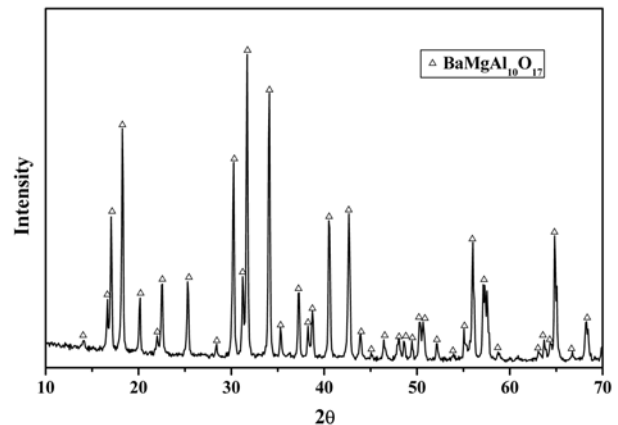


Fig. 3. XRD spectrum of the post-treated BAM:Eu phosphor powders.

된 전구체 분말의 평균 크기 $2.32\ \mu\text{m}$ 보다 미세한 크기를 가지고 있다. Fig. 1의 (c) 및 (d)에 나타낸 분말들의 전자현미경 사진들은 분무용액의 특성이 전구체 분말의 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 알루미늄 무기 고분자 용액으로부터 얻어진 전구체 분말은 내부가 보다 치밀한 구조를 가지기 때문에 분말의 평균 크기 및 표준편차가 $0.83\ \mu\text{m}$ 와 0.199 으로 미세하고 균일한 크기 분포를 가지고 있다. 반면에 같은 합성 조건에서 질산염 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말들은 속이 빈 형태를 가지기 때문에 평균 크기가 $1.25\ \mu\text{m}$ 로 크고, 분말들의 표준편차가 0.515 로 크다.

Fig. 2는 Fig. 1에 나타낸 전구체 분말들의 1400°C 온도에서 후열처리 후에 얻어진 BAM:Eu 형광체의 전자현미경 사진들을 보여준다. 전구체 분말들의 특성이 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 특성들에 많은 영향을 미친다. 반응기 온도 및 운반기체의 유량이 각각 900°C 및 $60\ \text{l/min}$ 일 때 합성된 분말은 후열처리 후에 구형의 형상을 가지지만 얇은 두께의 속이 빈 형태를 가지기 때문에 일부 형태가 깨어진 특성을 가지고 있다. 반면에 Fig. 1의 (a), (c) 및 (d)에 나타낸 전구체 분말들은 고온의 후열처리 후에 완벽한 구형의 형상을 가졌으며, 전구체의 치밀도에 따라서 합성된 형광체 분말들의 내부 치밀도도 영향을 받았다. 알루미늄 무기 고분자 용액으로부터 합성된 형광체 분말은 매우 치밀한 내부 구조를 가지면서 완벽한 구형의

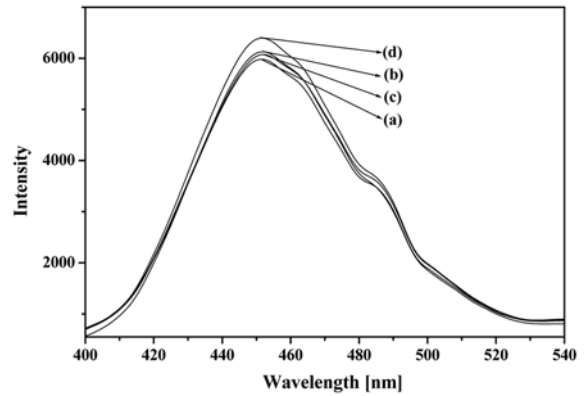


Fig. 4. Photoluminescence spectra of the post-treated phosphor powders: (a) 900°C , $10\ \text{l/min}$, (b) 900°C , $60\ \text{l/min}$, (c) 1200°C , $10\ \text{l/min}$ and (d) 1200°C , $10\ \text{l/min}$, polycation.

형상을 가지고 있다. Fig. 3은 알루미늄 무기 고분자 용액으로부터 합성된 형광체 분말의 X-ray diffraction (XRD) 스펙트럼을 보여준다. 합성된 형광체는 순수한 BAM:Eu 결정 구조를 가지고 있다. Fig. 4는 Fig. 2에 나타낸 형광체들의 진공자외선 하에서의 발광세기 특성을 보여준다. 합성된 형광체들은 합성 조건에 무관하게 비슷한 발광 세기를 가지고 있다. 즉, 형태 변화가 BAM:Eu 형광체의 발광세기 특성에 많은 영향을 미치지 않았다. 알루미늄 무기 고

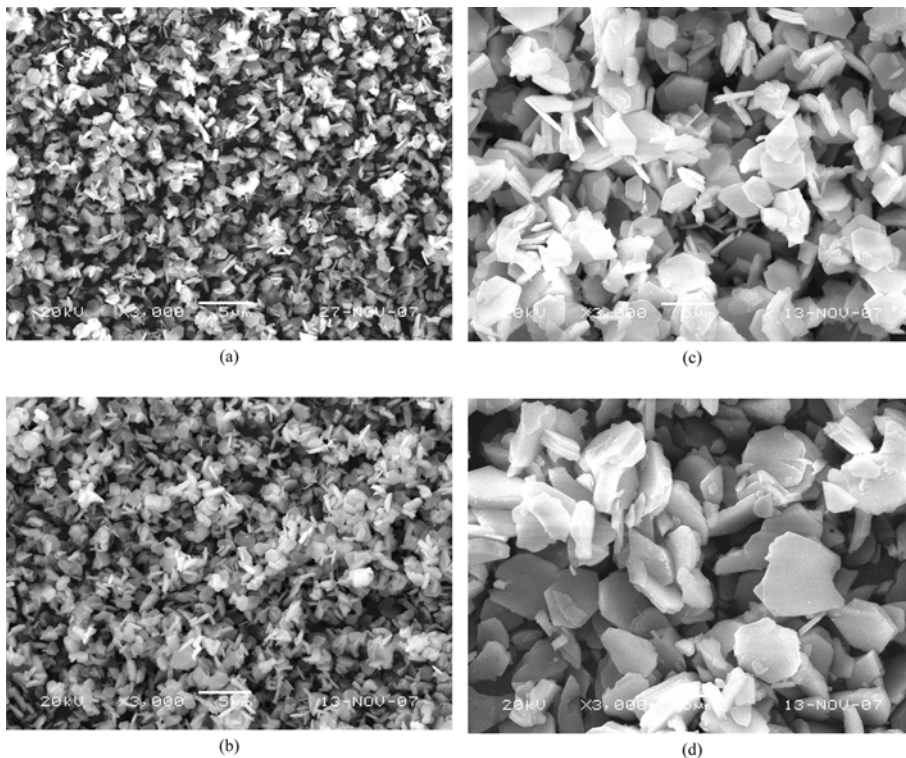


Fig. 5. SEM photographs of the post-treated powders applying AlF_3 flux: (a) 900°C , $10\ \text{l/min}$, (b) 900°C , $60\ \text{l/min}$, (c) 1200°C , $10\ \text{l/min}$ and (d) 1200°C , $10\ \text{l/min}$, polycation.

분자 용액으로 부터 합성된 형광체 분말의 진공자외선 하에서의 발광세기는 상용 제품의 81%였다.

Fig. 5는 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들과 AlF_3 용제와의 고상반응 후에 얻어진 형광체 분말들의 전자현미경 사진들을 보여준다. 합성된 BAM:Eu 형광체는 전구체의 합성 조건 및 분무용액의 특성에 무관하게 판상의 형태를 가지고 있다. 즉, AlF_3 용제를 적용한 경우에 전구체 분말의 구형 형상이 후열처리 과정에서 사라지고 판상의 형광체 분말들이 얻어졌다. 형광체 분말의 입도는 전구체 분말의 특성에 따라 많은 영향을 받았다. 속이 빈 형태의 전구체 분말들로부터 합성된 BAM:Eu 형광체는 3 마이크로 이하의 미세한 크기를 가지는 반면에, 속이 찬 형태의 전구체 분말들로부터 합성된 형광체는 평균 크기 5 마이크로 이상의 크기를 가졌다. 속이 빈 전구체의 경우에는 결정 성장 과정에서 전구체의 입자가 매우 작은 것과 같은 효과가 나타나기 때문에 후열처리 과정에서 미세한 크기의 BAM:Eu 형광체가 얻어졌다. 고상법에 의해 합성되는 상용의 형광체도 판상의 형태 특성을 가지고 있으며, 밀링 공정을 통해 미세화가 이루어졌기 때문에 넓은 크기 분포를 가지고 있다. 본 연구에서 속이 빈 형태의 전구체 분말들로부터 AlF_3 용제를 적용하여 합성된 BAM:Eu 형광체는 상용의 형광체와 비슷한 판상의 형태를 가지고 있지만, 상용보다 미세한 크기를 가지고 있다. 또한 본 연구에서는 합성과정에서 미세한 BAM:Eu 형광체가 합성이 되고, 밀링 과정을 거치지 않았기 때문에 균일한 크기 분포를 가지고 있다. Fig. 6은 Fig. 5에 나타난 형광체들의 X-ray diffraction (XRD) 스펙트럼들을 나타낸다. AlF_3 용제를 적용하여 합성된 형광체는 전구체의 합성조건 및 분무용액의 특성에 무관하게 순수한 BAM:Eu 형광체의 결정 구조를 가지고 있다. Fig. 3 및 Fig. 6에서 보여주듯이 분무열분해 공정하에서 얻어진 전구체 분말들은 바륨, 마그네슘, 알루미늄 및 유로피움 성분들이 균일하게 분포되어 있기 때문에 후열처리 과정에서 AlF_3 용제의 적용 유무에 무관하게 단일상의 BAM:Eu 형광체들이 얻어졌다. Fig. 7은 Fig. 5에 나타난 형광체들의 진공자외선 하에서의 발광 세기 특성 변화를 나타낸다. 전구체 분말의 합성온도가 1200°C 일 때 합성된 형광체는 합성온도가 900°C 일 때 합성된 형광체보다 높은 발광 세기를 가지고 있다. 또한 일반적으로 미세한 크기의 형광체보다 5 마이크로 이상 크기의 형광체들이 높은 발광 세기를 가지고 있다. 하지만 반응기 온도 및 운반기체의 유량이 각각 900°C 및 60 l/min 일 때 합성된 형광체(Fig. 5 (b))는 상용제품 보다 미세한 크기를 가지면서도 진공자외선 하에서 상용제품의 90%의 발광세기를 가지고 있다. 반면에 반응기 온도 및 운반기체의 유량이 각각 1200°C 및 10 l/min 일 때 알루미늄 무기 고분자 분무용액으로부터 합성된 형광체(Fig. 5 (d))의 발광세기는 상

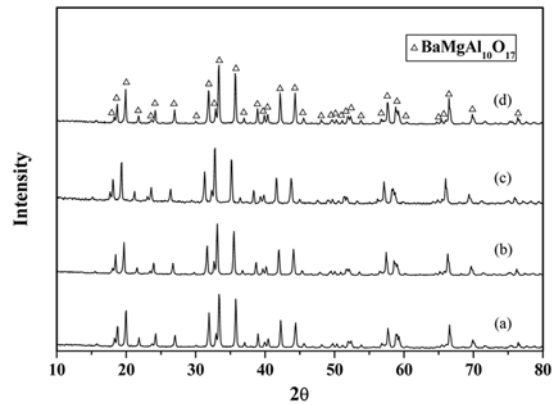


Fig. 6. XRD spectra of the post-treated BAM:Eu phosphor powders applying AlF_3 flux: (a) 900°C, 10 l/min, (b) 900°C, 60 l/min, (c) 1200°C, 10 l/min and (d) 1200°C, 10 l/min, polycation.

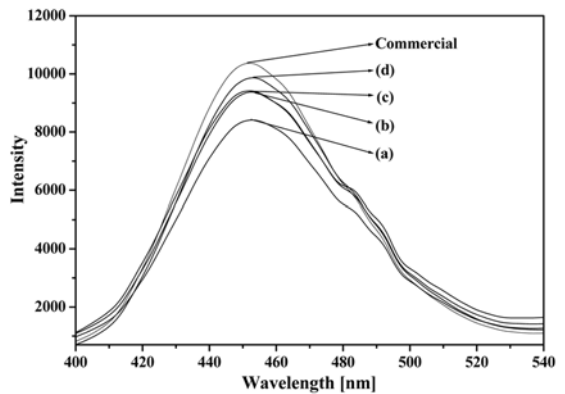


Fig. 7. Photoluminescence spectra of the post-treated phosphor powders applying AlF_3 flux: (a) 900°C, 10 l/min, (b) 900°C, 60 l/min, (c) 1200°C, 10 l/min and (d) 1200°C, 10 l/min, polycation.

용제품의 95%였다. AlF_3 용제를 적용함으로써 BAM:Eu 형광체의 휘도가 17% 증가하였다.

4. 결 론

분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들과 AlF_3 용제와의 고상 반응을 통해서 수 마이크로로 상용제품보다 미세하면서 진공자외선 하에서 좋은 발광세기를 가지는 청색 발광의 BAM:Eu 형광체를 합성하였다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 속이 빈 형태의 전구체 분말들이 판상 구조의 미세 BAM:Eu 형광체 합성에 유리하였다. AlF_3 용제를 적용하지 않고 후열처리 과정을 통해 합성된 BAM:Eu 형광체들은 전구체의 합성조건 및 분무용액의 특성에 무관하게 구형의 형상을 가졌다. 후열처리 과정에서 도입된 AlF_3 용제는 판상 구조의 BAM:Eu 형광체를 형성시켰으며, 진공자외선 하에서의 형광체들의 발광세기를 높였다.

참 고 문 헌

1. Y.C. Kang and S.B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(2), 799 (2000).
2. K.Y. Jung, D.Y. Lee and Y.C. Kang, *J. Lumin.*, **115**, 91 (2005).
3. Y. Zhou and J. Lin, *J. Solid State Chem.*, **178**, 441 (2005).
4. D.Y. Lee, Y.C. Kang and K.Y. Jung, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, H27 (2003).
5. Y. Shimomura and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, H192 (2004).
6. Y.C. Kang and S.B. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(12B), L1541 (1999).
7. Y.C. Kang, H.S. Roh and S.B. Park, *Adv. Mater.*, **12**(6), 451 (2000).
8. Y. Shimomura and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, H86 (2004).
9. N. Joffin, B. Caillier, A. Garcia, P. Guillot, J. Galy, A. Fernandes, R. Mauricot and J. Dexpert-Ghys, *Opt. Mater.*, **28**, 597 (2006).
10. Y.C. Kang, S.B. Park, I.W. Lenggoro and K. Okuyama, *J. Electrochem. Soc.*, **146**(7), 27447 (1999).
11. K.Y. Jung and K.H. Han, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**(2), H17 (2005).
12. D.S. Jung, S.K. Hong, H.J. Lee and Y.C. Kang, *Optical Mater.*, **28**(5), 530 (2006).
13. D.S. Jung, S.K. Hong, H.J. Lee and Y.C. Kang, *J. Alloy. Comp.*, **398**, 309 (2005).
14. Y.C. Kang, H.S. Roh, S.B. Park and H.D. Park, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **22**(9-10), 1661 (2002).