

## 유기 첨가제 및 NH<sub>4</sub>Cl 용제를 함유하는 분무용액으로부터 합성된 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu 형광체의 특성

이상호 · 구혜영 · 고다래 · 이수민 · 강윤찬<sup>†</sup>

건국대학교 화학공학과  
143-701 서울시 광진구 화양동 1  
(2009년 10월 16일 접수, 2009년 11월 4일 채택)

### Characteristics of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu Phosphor Powders Prepared from Spray Solution with Organic Additives and NH<sub>4</sub>Cl Flux

Sang Ho Lee, Hye Young Koo, Da Rae Ko, Su Min Lee and Yun Chan Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea  
(Received 16 October 2009; accepted 4 November 2009)

#### 요 약

에틸렌디아민테트라아세트산, 구연산 및 NH<sub>4</sub>Cl 용제가 첨가된 분무용액으로부터 분무열분해법에 의해 얇은 막 구조의 전구체 분말들을 합성하였다. 1,200 °C에서 소성 과정을 거친 유기 첨가제와 용제를 사용하지 않은 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu 형광체는 1~5 μm 크기의 구형이며, 두꺼운 막 형태의 속이 빈 구조를 가졌다. 반면에 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산을 첨가하여 합성된 BAM:Eu 형광체는 판상 구조의 미세한 크기를 가졌다. NH<sub>4</sub>Cl 용제의 첨가량이 0, 6, 35 wt%일 때 합성된 미세 형광체들의 결정자 크기는 각각 23, 35, 33 nm였다. 최대의 발광 세기를 나타내는 최적의 용제 첨가량은 형광체의 35 wt%였으며, 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체의 발광 세기의 215%였다.

**Abstract** – The precursor powders with thin wall structure were prepared by spray pyrolysis from the spray solution with ethylenediaminetetraacetic acid, citric acid and NH<sub>4</sub>Cl flux. The BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu phosphor powders formed from the spray solution without organic additives and flux material had sizes of 1~5 μm and hollow structure with high thickness at post-treatment temperature of 1,200 °C. However, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu phosphor powders formed from the spray solution with ethylenediaminetetraacetic acid, citric acid and NH<sub>4</sub>Cl flux had fine size and plate-like shape. The mean crystallite sizes of the phosphor powders with fine sizes were 23, 35, and 33 nm when the content of NH<sub>4</sub>Cl flux were 0, 6, 35 wt% of phosphor. The photoluminescence intensity of the phosphor powders formed from the spray solution with the optimum amount of NH<sub>4</sub>Cl flux as 35 wt% was 215% of that of the phosphor powders formed from the spray solution without flux material.

Key words: Phosphor, Spray Pyrolysis, Nano Powder

#### 1. 서 론

BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>(BAM:Eu) 형광체는 좋은 발광특성과 안정성으로 인해 평판디스플레이에서 가장 중요한 청색형광체이며, 일반적으로 고상법에 의해 많이 제조되어졌다. 고상법에 의해 합성된 BAM:Eu 형광체는 발광강도와 결정성을 얻기 위해 1,400 °C 이상의 높은 온도에서 열처리를 함으로써 수 마이크로 크기를 가진다[1-3]. 디스플레이에 적용함에 있어 형광체 분말의 크기가 미세해지면 보다 얇고 치밀한 형광막을 얻을 수 있어 디스플레이의 성능을 향상시키는데 기여할 수 있다[4].

수십에서 수백 나노미터 크기의 형광체를 합성하기 위한 공정들

로 공침법[5,6], 졸겔법[7], 수열합성법[8] 등이 많이 소개되었다. 킬레이트제가 액상 공정에 의한 형광체 합성에 미치는 영향에 대해서도 많은 연구들이 이루어졌다. Zhai 등[9]과 Nakamura 등[10]은 각각 졸겔법과 분무건조법에서 에틸렌 디아민테트라아세트산(EDTA) 첨가제를 사용하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 형광체의 결정성 향상과 소성시간을 단축하였다. 이것은 에틸렌디아민테트라아세트산이 이트륨과 유로피움 금속이온들과 착화합물을 형성하여 용액 중에서 안정성이 높아지기 때문이다. 그러나 졸겔법이나 분무건조법의 경우에는 고온의 후열처리 과정을 거치는 단계에서 입자 크기가 성장하는 문제점이 있다. Zhang 등[1]은 에틸렌디아민테트라아세트산 착화물 공정을 이용하여 Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> 초미세 형광체를 낮은 온도와 짧은 소성시간에서 합성하였다. 초음파 분무열분해 공정 또한 최근에 나노 세라믹 분말 합성에 대한 연구가 이루어졌고[12-14], Jung 등[15]은 구연산과

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: yckang@konkuk.ac.kr

리튬탄산염 용제를 사용하여 미세  $Gd_2O_3:Eu$  형광체를 합성하였다. 구연산이 분해되면서 다량의 가스를 발생시켜 전구체 분말들이 속이 빈 구형 형상과 50 나노미터 이하 두께의 얇은 막 구조를 가지게 한다. 이러한 전구체 분말들은  $1,150^\circ C$ 의 소성 온도에서도 수백 나노미터의 미세 형광체를 형성하였다.

액상 및 기상 공정에 의해 다양한 종류의 산화물계 미세 형광체들이 연구되어졌지만, 고온의 합성 공정을 요구하는 청색 발광의 BAM:Eu 형광체에 대한 연구는 미흡하다. 초음파 분무열분해 공정에 의한 미세 BAM:Eu 형광체 합성에 있어서도 유기물이나 용제 등의 첨가 효과를 연구하였으나 주로 마이크론 단위의 형광체들이 합성되어 졌다[16,17].

본 연구에서는 분무열분해 공정에 의한 BAM:Eu 형광체 합성에 있어서 형태와 크기를 제어하기 위해 분무용액에 에틸렌디아민아세트산과 구연산을 첨가제로 사용하였다. 합성된 전구체 분말들은 다공성의 얇은 막 구조를 가졌다. 또한 형광체의 발광 강도를 개선하기 위해 용제로서  $NH_4Cl$ 을 적용하였다.

## 2. 실험 방법

초음파 분무열분해 공정에 의해 전구체 분말들을 합성하고, 고온의 후열처리 과정을 거쳐  $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$  형광체를 합성하였다. 1.7 MHz의 주파수를 가지는 진동자가 6개 연결된 초음파 분무장치를 통하여 액적을 발생시키고 분당 30 리터의 운반기체를 불어넣어  $1,000^\circ C$ 로 유지시킨 반응기에서 건조와 열분해시켜 형광체 전구체 분말을 얻었다. 출발물질로는 바륨, 마그네슘 및 알루미늄 질산염들과 유로피움 산화물을 질산을 사용하여 증류수에 녹여 사용하였다.

에틸렌디아민테트라아세트산은 바륨, 마그네슘, 알루미늄, 유로피움 금속이온을 녹인 후  $80^\circ C$ 까지 가열 후 첨가하고,  $NH_4OH$ 를 이용하여 pH를 5로 조정하여 착화합물을 형성하였다. 그리고 구연산을 첨가하였다. 바륨, 마그네슘, 알루미늄 금속 성분의 총 농도는 0.1 M로 유지시켰다. 유기 첨가물로 분무용액에 용해시킨 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산의 농도는 각각 0.09, 0.2 M로 하였다. 용제로서는  $NH_4Cl$ 을 분무용액에 용해시켜 사용하였다. 용제의 첨가량은 형광체 기준으로 6, 12, 25, 35, 45 wt%로 변화시켰다. 분무열분해법에 의해 합성된 전구체 분말들은 공기분위기 하의  $900^\circ C$ 에서 6 시간 후 열처리하였다. 이는 분무열분해 공정의 짧은 체류시간으로 인해 전구체 내에 잔류하는 탄화수소 잔류물을 제거하기 위함이다.  $H_2/N_2$ 의 비가 10/90인 혼합가스를 40 cc/min 공급하며  $1,000, 1,100, 1,200, 1,350^\circ C$ 에서 재 열처리함으로써  $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$  형광체를 합성하였다.

형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(X-ray diffractometer)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscopy)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 147 nm의 진공 자외선 영역에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들의 전자현미경 사진들이 Fig. 1에 나타나 있다. 유기물 첨가제인 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산 및 용제인  $NH_4Cl$ 이 전구체의 형상에 미치는 영향을 보여준다. 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산을 첨가하지

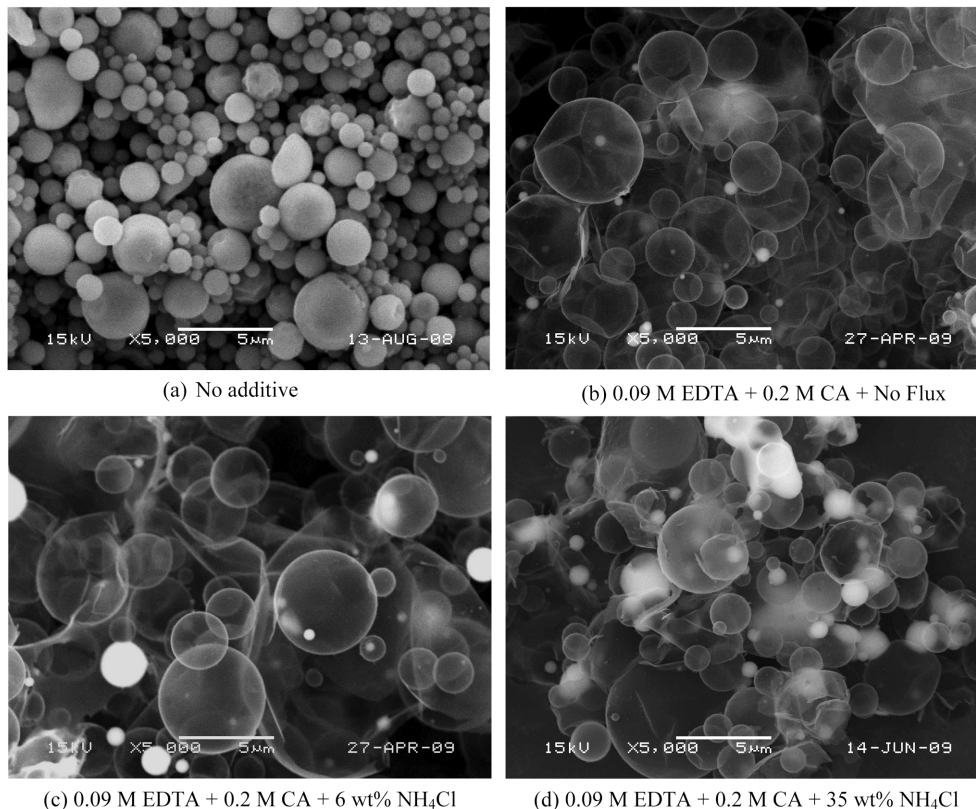


Fig. 1. SEM images of the precursor powders prepared by spray pyrolysis.

얇은 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말은 Fig. 1(a)에서 나타난 것과 같이 구형의 형상을 가지고 있으며, 속이 빈 구조를 가지지만 두꺼운 껍질 구조로 되어있다. 반면에 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 전구체 분말들은 Fig. 1(b), (c) 및 (d)에 나타난 것과 같이 1~10 μm 크기의 속이 빈 구형의 형태이며 막의 두께가 50 nm 이하인 얇은 막 구조를 가지고 있어 전자현미경으로 관찰했을 때 투명하게 보여진다. 원료 물질들의 건조 및 분해 특성 등이 원료의 분해에 의해 발생하는 다량의 가스 투과 특성에 영향을 미치기 때문에 분무열분해 공정에 의해 합성되는 분말들의 특성은 사용되는 원료 물질들의 종류에 많은 영향을 받는다. 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산 첨가물들로부터 형성된 착화합물들은 분해 시에 발생하는 다량의 가스들에 의해 입자가 팽창하는 특성을 가지고 있다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 팽창에 의해 구형의 형상을 가지면서 얇은 막 구조를 가지고 있다. 용제로서 적용된 NH<sub>4</sub>Cl은 분무열분해 공정에 의해 합성되는 전구체 분말의 형태 특성에 영향을 미치지 않았다. 다량의 NH<sub>4</sub>Cl 용제가 적용된 전구체 분말들도 얇은 막 구조를 가지고 있다.

Fig. 2는 유기물 첨가제인 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산 및 용제인 NH<sub>4</sub>Cl이 BAM:Eu 형광체의 형상에 미치는 영향을 나타낸다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들을 환원분위기의 1,200 °C에서 소성시킨 후에 얻어진 BAM:Eu 형광체들의 전자현미경 사진들이 Fig. 2에 나타나 있다. 소성 과정을 거친 형광체는 마노 유발을 이용하여 손으로 가볍게 분쇄 과정을 거쳤다. 유기 첨가제와 용제를 사용하지 않은 BAM:Eu 형광체는 1~5 μm 크기의 구형이며, 두꺼운 막 형태의 속이 빈 구조를 가지고 있다. 구형의 입자 내부에 판상의 결정들이 성장해 있음을 볼 수 있다. 반면에 에틸

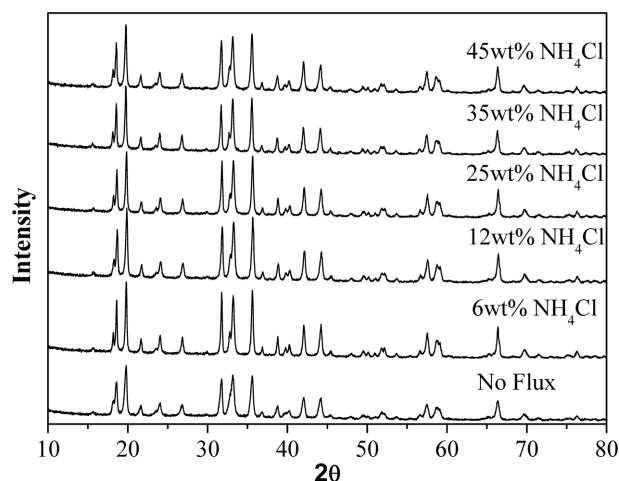


Fig. 3. XRD patterns of BAM:Eu phosphor powders post-treated at 1200 °C.

렌디아민테트라아세트산과 구연산을 첨가하여 합성된 BAM:Eu 형광체는 결정 성장 과정에서 전구체의 구형의 형상이 사라지고 판상 구조의 미세한 크기를 가짐을 알 수 있다. 전구체가 얇은 막 구조를 가지고 있기 때문에 판상으로 결정 성장한 BAM:Eu 형광체도 얇은 두께 특성과 미세한 크기를 가지고 있다. 용제로 사용된 NH<sub>4</sub>Cl이 전구체의 형태에 영향을 미치지 않았지만 후열처리 과정을 거친 BAM:Eu의 형태에는 영향을 미쳤다. 용제가 적용됨으로써 판상 구조의 BAM:Eu 형광체의 크기가 증가하고 일부 구형의 형상을 가지는 마이크론 크기의 입자들이 관찰되었다.

Fig. 3은 NH<sub>4</sub>Cl 용제의 첨가량이 1,200 °C에서 소성된 BAM:Eu 형광체들의 결정 구조에 미치는 영향을 보여준다. 에틸렌디아민테

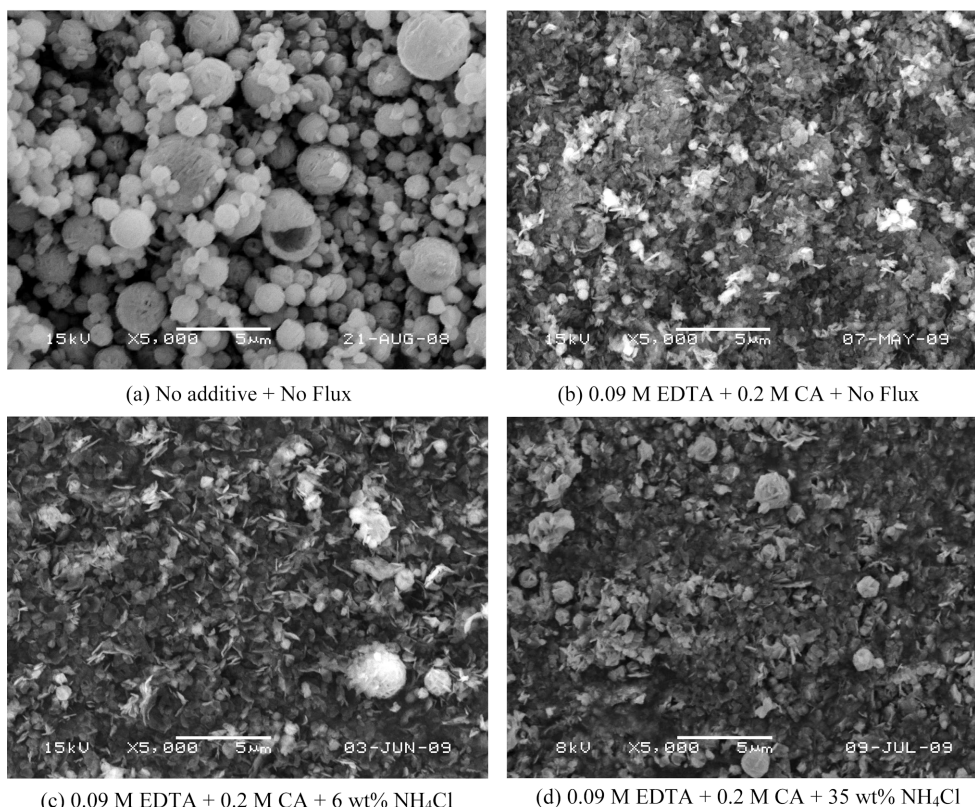


Fig. 2. SEM images of the BAM:Eu phosphor post-treated at 1200 °C.

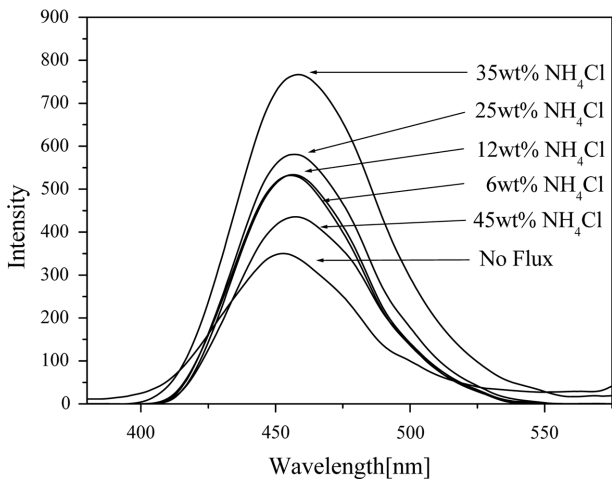


Fig. 4. Emission spectra of the BAM:Eu phosphor powders post-treated at 1200 °C.

트리아세트산과 구연산이 첨가된 분무용액으로부터 용제의 첨가량이 형광체의 0에서 45 wt%까지 변화할 때 합성된 BAM:Eu 형광체들의 XRD 패턴들을 나타낸다. 용제의 첨가 유무에 무관하게 합성된 형광체들은 순수한 BAM 결정 구조를 가졌으며, 용제의 첨가가 형광체의 결정자 크기를 증가시켰다. 용제의 첨가량이 0, 6, 35, 45 wt%일 때 XRD 피크들의 반가폭과 Scherrer 방정식에 의해 구한 결정자 크기는 각각 23, 35, 33, 33 nm였다.

Fig. 4는 NH<sub>4</sub>Cl 용제량에 따른 1,200 °C에서 소성했을 때 BAM:Eu 형광체들의 진공자외선 하에서의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 여기 과장으로서 147 nm의 진공자외선을 활용하였다. NH<sub>4</sub>Cl 용제의 첨가는 BAM:Eu 형광체의 발광 세기를 증가시켰다. 최대의 발광 세기를 나타내는 최적의 용제 첨가량은 형광체의 35 wt%였으며, 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체의 발광 세기의 215%였다. Fig. 2와 3의 결과에서 보여주듯이 NH<sub>4</sub>Cl 용제의 첨가량이 증가함에 따라 합성된 BAM:Eu 형광체들의 입자 크기와 결정자 크기가 증가하기 때문에 발광 세기가 증가하였다.

Fig. 5는 NH<sub>4</sub>Cl 용제의 첨가량이 형광체의 35 wt%인 경우에 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산이 첨가된 분무용액으로부터 합성된 BAM:Eu 형광체들의 소성 온도에 따른 형태 특성 변화를 나타낸다. 소성온도 1,100 °C에서 얻어진 형광체는 전구체의 얇은 막 구조를 그대로 유지하고 있다. 반면에 1,350 °C의 높은 온도에서 소성 과정을 거친 입자들은 비 구형의 응집된 형태를 가지고 있다. Fig. 6은 소성 온도 변화에 따른 BAM:Eu 형광체들의 XRD 패턴들을

나타낸다. 소성 온도 1,100 °C에서 얻어진 형광체의 XRD 패턴에서는 미량의 불순물 피크가 관찰되었다. 반면에 소성 온도 1,200 및 1,350 °C에서 얻어진 형광체는 순수한 BAM:Eu 결정상을 가졌다. XRD 피크들의 반가 폭으로부터 구한 결정자 크기는 온도가 1,100에서 1,350 °C로 증가함에 따라 27에서 44 nm로 증가하였다. 형광체의 소성 온도 증가에 따라 입자의 크기 및 결정자의 크기가 증가하면서 진공자외선 하에서의 발광 세기는 증가하였다. Fig. 7은 소성 온도

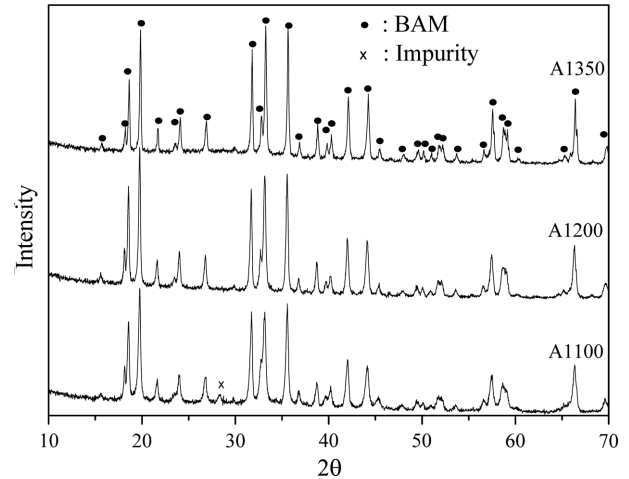


Fig. 6. XRD patterns of the BAM:Eu phosphor powders post-treated at various temperatures.

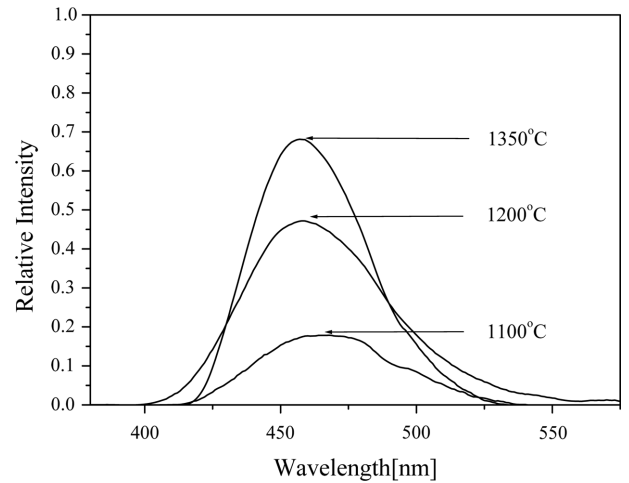


Fig. 7. Emission spectra of the BAM:Eu phosphor powders post-treated at various temperatures.

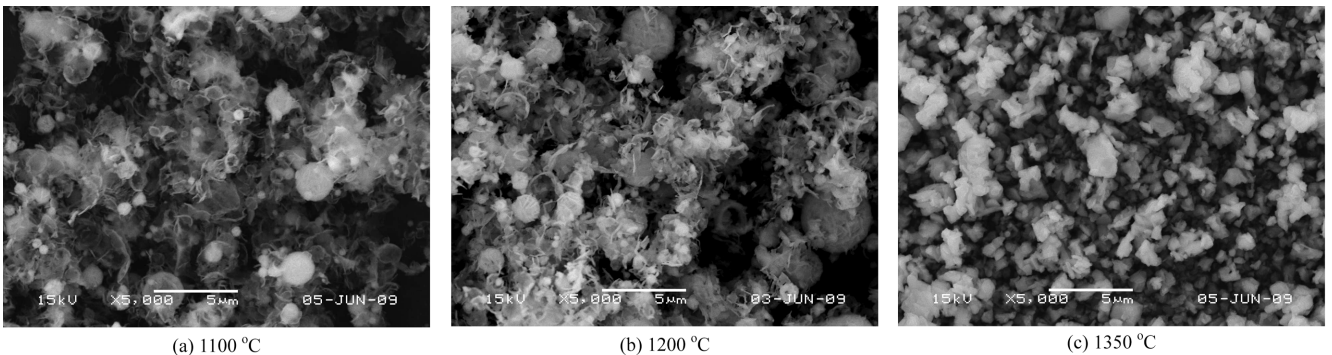


Fig. 5. SEM images of the BAM:Eu phosphor powders post-treated at various temperatures.

변화에 따른 BAM:Eu 형광체들의 진공자외선 하에서의 발광 스펙트럼들을 나타낸다. 소성온도 1,350 °C에서 얻어진 형광체의 발광 세기는 각각 소성온도 1,100 및 1,200 °C에서 얻어진 형광체들의 발광 세기의 373, 143%였다. 따라서 에틸렌디아민테트라아세트산과 구연산을 분무용액에 첨가함으로써 분무열분해 공정에 의해 얇은 막 구조의 전구체 분말을 합성하는 기술은 낮은 소성 온도에서 미세 BAM:Eu 형광체의 합성을 가능하게 하는 반면에 입자 크기의 감소는 형광체의 진공자외선 하에서의 발광 세기를 감소시키는 효과를 가져왔다.

#### 4. 결 론

분무열분해 공정에 있어서 에틸렌디아민테트라아세트산 및 구연산 유기 첨가제와 NH<sub>4</sub>Cl 용제가 BAM:Eu 형광체의 형태, 결정성 및 발광 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 분무용액에서 금속 성분들과 착화합물을 형성하는 유기 첨가물들은 분무열분해 공정에서 얇은 막 두께를 가지는 속이 빈 형태의 전구체 분말들을 합성하게 하였다. 이러한 얇은 막 구조의 전구체 분말들은 고온의 소성 단계에서 판상 구조의 미세 BAM:Eu 형광체 합성을 가능하게 하였다. 용제로 첨가된 NH<sub>4</sub>Cl은 전구체의 형태 특성에는 영향을 미치지 않는 반면에 소성 과정을 거친 BAM:Eu 형광체의 형태 및 진공자외선 하에서의 발광 세기에 많은 영향을 미쳤다. 용제의 첨가는 BAM:Eu 형광체의 입자 크기 및 결정자 크기를 증가시킴으로써 진공자외선 하에서의 발광 세기를 증대시켰다.

#### 참고문헌

- Oshio, S., Kitamura, K., Shigeta, T., Horii, S., Matsuoka, T., Tanaka, S. and Kobayashi, H., "Firing Technique for Preparing a BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor with Controlled Particle Shape and Size," *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 392-399(1999).
- Kim, K. B., Koo, K. W., Cho, T. Y. and Chun, H. G., "Effect of Heat Treatment on Photoluminescence Behavior of BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu Phosphors," *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 682-689(2003).
- Deng, C., Zhuang, W., He, D., Wang, Y., Kang, K. and Huang, X., "Luminescence of Ba<sub>x-0.05</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>16+x</sub>:Eu<sup>2+</sup> with Different Ba<sup>2+</sup> Content," *Physica B*, **344**, 470-476(2004).
- Ronda, C. R., "Recent Achievements in Research on Phosphors for Lamps and Displays," *J. Lumin.*, **72**, 49-51(1997).
- Li, J. G., Ikegami, T., Lee, J. H., Mori, T. and Yajima, Y., "Cociprecipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: the Effect of Precipitant," *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20**, 2395-2405(2000).
- Li, X., Liu, H., Wang, J., Zhang, X. and Cui, H., "Preparation and Properties of YAG Nano-Sized Powder from Different Precipitating Agent," *Opt. Mater.*, **25**, 407-412(2004).
- Lu, C. H., Hsu, W. T., Dhanaraj, J. and Jagannathan, R., "Sol-gel Pyrolysis and Photoluminescent Characteristics of Europium-ion Doped Yttrium Aluminum Garnet Nanophosphors," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 3723-3729(2004).
- Wang, J., Xu, Y., Hojamberdiev, M., Peng, J. and Zhu, G., "Na<sub>2</sub>EDTA-assisted Hydrothermal Synthesis and Luminescent Properties of YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> with Different Morphologies in a Wide pH Range," *Mater. Sci. Eng. B*, **156**, 42-47(2009).
- Zhai, Y., Yao, Z., Ding, S., Qiu, M. and Zhai, J., "Synthesis and Characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Nanopowder via EDTA Complexing Sol-Gel Process," *Mater. Lett.*, **57**, 2901-2906(2003).
- Nakamura, A., Nambu, N., Kawahara, K., Ohshio, S. and Saitoh, H., "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Red Phosphor Powder Synthesized with EDTA Complexes," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **111**(2), 142-146(2003).
- Zhang, C., Jiang, W., Yang, X., Han, Q., Hao, Q. and Wang, X., "Synthesis and Luminescent Property of Sr<sub>2</sub>CeO<sub>4</sub> Phosphor via EDTA-Complexing Process," *J. Alloy. Compd.*, **474**, 287-291(2009).
- Lee, K. K., Jung, K. Y., Kim, J. H., Koo, H. Y., Ju, S. H. and Kang, Y. C., "Characteristics of Crystallinity and Morphology of Barium Titanate Particles Prepared by Spray Pyrolysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(4), 517-524(2005).
- Kim, D. Y., Ju, S. H., Koo, H. Y., Hong, S. K. and Kang, Y. C., "Synthesis of Nanosized Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Particles by Spray Pyrolysis," *J. Alloy. compd.*, **417**, 254-258(2006).
- Lee, K. K., Kang, Y. C., Jung, K. Y. and Kim, J. H., "Preparation of Nano-sized BaTiO<sub>3</sub> Particle by Citric Acid-Assisted Spray Pyrolysis," *J. Alloy. Compd.*, **396**, 280-285(2005).
- Jung, D. S., Koo, H. Y., Lee, S. H. and Kang, Y. C., "Photoluminescence Characteristics of Fine-sized Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Phosphor Powders Prepared by Spray Pyrolysis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1075-1080(2008).
- Lee, D. Y., Kang, Y. C., Park, H. D. and Ryu, S. K., "VUV Characteristics of BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn<sup>2+</sup> Phosphor Particles Prepared from Aluminum Polycation Solutions by Spray Pyrolysis," *J. Alloy. Compd.*, **353**, 252-256(2003).
- Lee, S. H., Koo, H. Y., Jung, D. S., Yi, J. H. and Kang, Y. C., "Fine-Sized BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> Phosphor Powders Prepared by Spray Pyrolysis from the Spray Solution with BaF<sub>2</sub> Flux," *Ceram. Inter.*, **35**, 2651-2657(2009).