

화염분무열분해법에 의한 PDP용 청색형광체의 제조

이동열^{*,**}, 강윤찬^{*†}, 박희동^{*}, 유승곤^{**}

^{*}한국화학연구원 화학소재부

^{**}충남대학교 화학공학과

Preparation of blue-emitting phosphor particles for PDP by flame spray pyrolysis

Dong Youl Lee^{*,**}, Yun Chan Kang^{*†}, Hee Dong Park^{*}, Seung Kon Ryu^{**}

^{*}Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

^{**}Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

서론

플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)은 기체 방전을 이용한 표시소자로 구동원리는 두 개의 좁은 평판 유리판 사이에 네온이나 제논 등의 불활성 가스를 봉입하고 유리 면에 부착된 투명 전극을 이용하여 고전압을 인가하면 플라즈마 상태에서 방출되는 147nm의 진공 자외선이 유리 면에 코팅된 적색, 녹색 및 청색 형광체를 여기 시켜 발광이 이루어지도록 한 것이다. 플라즈마 디스플레이용 형광체는 (Y,Gd)BO₃:Eu(적색), Y₂O₃:Eu(적색), Zn₂SiO₄:Mn(녹색), BaAl₁₂O₁₉:Mn(녹색), BaMgAl₁₀O₁₇:Eu(청색) 등이 있으며 우수한 패널 제작을 위해 고효율, 고색순도, 고휘도 및 긴 수명을 갖는 형광체의 개발이 많이 연구되어지고 있다[1].

Eu²⁺의 활성이온이 도핑된 BAM(BaMgAl₁₀O₁₇)은 플라즈마 디스플레이용 청색형광체로 각각의 산화물들을 원료로 하는 고상법에 의해 주로 제조되어지고 있다. 이러한 고상법에 의해 얻어지는 BAM 분말은 판상으로 성장하는 입자의 결정성장 특성 때문에 주로 판상형의 형태를 가지고 있다(Fig. 1 a). BAM 형광체 분말이 판상형을 가지기 때문에 코팅을 위한 혼합액을 만드는 과정에서 입자들을 분산시키는 데에 어려움이 있고 또, 격벽에 도포 하였을 때 균일한 도포막을 얻기가 어렵다. 이에 판상의 형태를 조절하기 위해 많은 연구가 선행되었다[2,3]. Oshio 등은 원료물질로서 구형의 Al₂O₃입자를 사용하여 고상법으로 구형의 BAM:Eu²⁺ 형광체 입자를 제조하였다[3]. 또, 실험실 규모의 분무열분해 공정으로 구형이면서 입도분포가 좋은 BAM:Eu²⁺ 형광체 입자를 제조하였다[4].

분무열분해 공정은 전기로를 사용하는 일반적인 분무열분해 공정과 화염을 사용하는 화염분무열분해 공정이 있다. 분무열분해법은 구형의 형상을 가지면서 응집이 없는 다성분계 형광체 분말들의 제조가 가능하기 때문에 형광체 분말의 제조에 적용되어졌다[4-6]. 형광체 분말들이 비표면적이 작으면서 표면 결함이 적어야 좋은 발광 특성을 나타내는데 반해 분무열분해법에 의해 제조되어지는 형광체 분말들은 속이 비면서 다공성인 형태를 가지기 때문에 문제점으로 지적되고 있다. 특히, 화염분무열분해 공정을 통해 형광체 분말들을 제조 할 경우 체류시간이 짧고 고온의 화염을 이용함으로써 인해 더욱 속이 빈 분말들이 얻어진다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 중합 양이온 용액을 원료로 사용하여 화염분무열분해 공정에서 BAM:Eu²⁺ 형광체 분말들을 제조하여 형상 및 발광 특성들을 비교하였다.

실험

알루미늄 중합 양이온 용액은 알루미늄 질산염 용액에 적당량의 암모니아수를 첨가하면 수화반응이 진행되고 여기에 더 많은 양의 염기성 첨가제를 첨가하여 알루미늄 수화물 단량체들 사이에서 응축반응을 유도하여 알루미늄 중합 양이온 용액을 제조하였다[7], 이를 알루미늄 중합 양이온 물질로 하여 바륨, 마그네슘 및 유로퓸의 원료로써 각각의 질산염을 당량비 만큼씩 첨가하여 $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$ 형광체 분무 용액을 제조하였다. 일반적인 전구체 용액은 알루미늄, 바륨, 마그네슘 및 유로퓸의 원료로써 각각의 질산염을 당량비 만큼씩 넣고 증류수를 넣어 제조하였다.

화염분무열분해 장치는 액적을 발생시키기 위하여 초음파 진동자가 6개인 초음파 액적 발생장치와 액적이 건조되고 열분해 되는 가열 부로 화염을 사용하였다. 분말은 테프론 재질의 여과포를 이용한 필터를 사용하여 회수하였다.

분무열분해 법에서 얻어진 BAM 전구체 입자들은 $1000^{\circ}C$ 에서 $1400^{\circ}C$ 까지 $50^{\circ}C$ 씩 온도를 올려가며 2시간씩 열처리하였다. 유로퓸의 2가로의 환원을 위해 5% 수소/질소 혼합가스를 이용하여 환원시켰다.

결과 및 고찰

분무열분해 법에서 입자의 형태는 용액의 농도, 액적의 크기, 액적의 체류시간 및 반응온도와 같은 조작변수의 영향을 많이 받는다. 화염분무열분해 공정은 일반적인 분무열분해공정에 비해 체류시간이 짧고 높은 온도의 화염을 이용함으로써 인해 액적이 반응기 내부에서 순간적인 건조, 열분해 뿐만아니라 용해가 일어나므로 다성분계 화합물의 경우 구형의 입자를 제조하기 위해서는 새로운 기술이 요구되어진다.

일반적인 질산염 전구체를 사용하였을 때는 속이 빈 형태를 가졌다. 이 속이 빈 분말이 얻어지는 이유는 전구체 물질들이 용해되어 있는 액적 들이 건조되고 증발되는 단계에서 액적의 표면에서 과포화에 의해 먼저 석출이 일어나기 때문이다. 이러한 속이 빈 형태의 분말들은 고온의 후 열처리 공정에서 구형의 형상이 깨지고 불 균일한 형태를 가지게 된다.

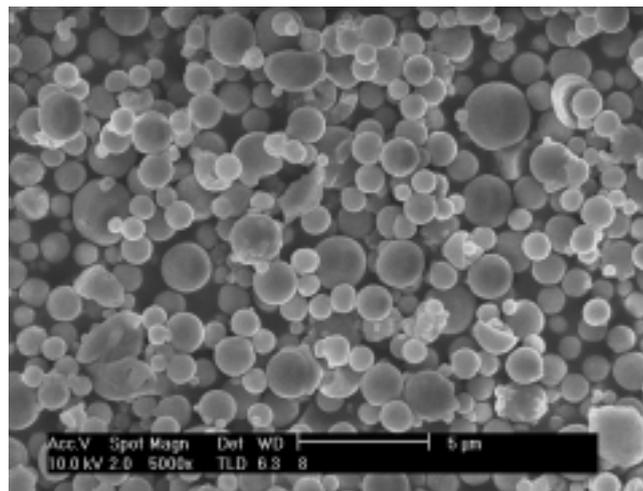
반면에, 알루미늄 중합 양이온 전구체 용액을 사용함으로써 화염분무열분해 법에서 속이 찬 전구체 분말들을 제조하였다(Fig. 1). 이러한 속이 찬 전구체 분말들은 고온의 반응기 내부에서 액적이 건조되고 증발되는 과정에서 겔화에 의한 액적내부 전체에서의 균일한 침전에 의해 형성되어졌다. 또한, 이러한 치밀한 구조의 구형 전구체 분말은 고온의 후 열처리 공정 후에도 완벽한 구형의 형상을 유지하며, 구형의 표면에 판상의 결정이 성장하였음을 볼 수 있다. 이러한 판상의 형태는 일반적인 고상법에서 얻어지는 BAM 형광체 입자의 일반적인 형태이다 즉, 화염분무열분해 법에서 얻어진 BAM 형광체 입자들이 구형의 형태를 가지지만 자신들의 고유한 결정의 형태인 판상의 결정구조는 입자 내부에 가지고 있다.

알루미늄 중합 양이온 전구체 용액을 이용한 화염분무열분해 법에서 얻어진 BAM 전구체 입자들은 후 열처리온도 $1100^{\circ}C$ 이상에서 순수한 BAM 결정들을 가졌다. 반면에 고상 법에서는 순수한 BAM 조성을 얻기 위해서는 $1600^{\circ}C$ 이상의 열처리 온도가 필요하다. 이처럼 분무열분해 법에 의해 얻어진 전구체 입자들이 고상 법보다 낮은 열처리 온도에서 순수한 BAM 결정을 가지는 이유는 화염분무열분해 법에 의해 얻어진 전구체 입자들 내부에서 각각의 구성 성분들의 분포가 좋기 때문이다. 수마이크론 크기의 혼합용액의 액적들이 건조되면서 발생하는 서브마이크론 크기의 입자들 내부에서 각각의 성분들간의 상 분리가 일어나더라도 나노미터 크기의 수준에서 일어나기 때문에 수마이크론 크기의 산화물들을 출발 물질로 사용하는 고상법에 비해서 낮은 열처리 온도와 짧은 시간에서도 순수한 BAM 결정이 얻어지는 것이다.

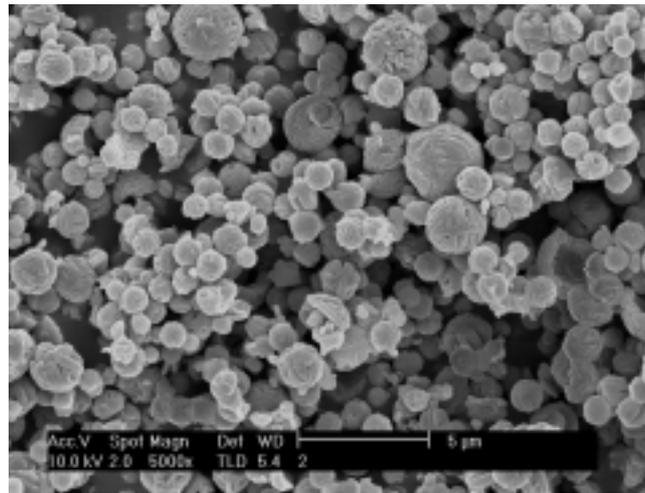
Fig. 2는 알루미늄 중합 양이온 전구체 용액을 이용하여 화염분무열분해 법에 의해 제조되어진 BAM:Eu²⁺ 입자와 상용제품들의 발광 특성을 나타내었다. 1400°C의 열처리 온도에서 얻어진 BAM:Eu²⁺ 입자들이 가장 좋은 결정화도, 순도, 형태 및 발광특성을 가지고 있으며, 상용과 거의 같은 발광세기를 가졌다. 이러한 화염분무열분해 법에 의해 얻어진 BAM:Eu²⁺ 입자들은 구형을 가지면서 입자들간의 응집이 없고 서브마이크론에서 수 마이크론 사이의 미세한 크기를 가지기 때문에 도포 특성과 발광 휘도가 좋다.

참고문헌

1. Justel, T. and Nikol, H.: *Adv. Mater.*, **12**(7), 527(2000).
2. Ronda, C. R. and Smets, B. M. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(2), 570(1989).
3. Oshio, S., Kitamura, K., Shigeta, T., Horii, S., Matsuoka, T., Tanaka, S. and Kanda, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1), 392(1999).
4. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 799(2000).
5. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.: *J. Phys. Chem. solids*, **60**, 379(1999).
6. Kang, Y. C., Seo, D. J., Park, S. B. and Park, H. D.: *Mater. Res. Bull.*, **37**, 263(2002).
7. Johansson, G.: *Acta Chem. Scan.*, **14**, 771(1960).



a) Before post-treatment



b) After post-treatment

Fig. 1 SEM photographs of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis.

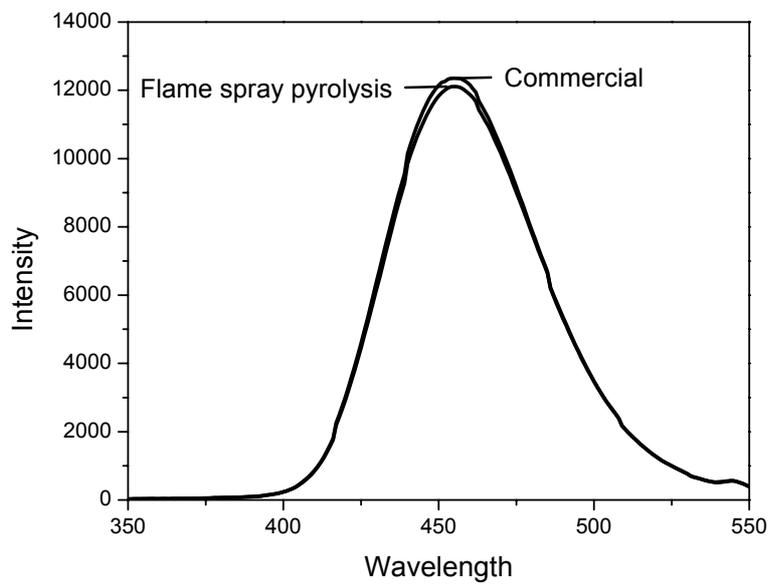


Fig. 2 Photoluminescence spectra of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor particles