

## 고온 화염분무열분해법에 의해 합성된 장파장 자외선 하에서의 녹색 발광 실리케이트 형광체

조중상 · 구혜영 · 이상호 · 강윤찬<sup>†</sup>  
건국대학교 화학공학과

### Green-Emitting Silicate Phosphor Under Long Wavelength Ultraviolet Prepared by High Temperature Flame Spray Pyrolysis

Jung Sang Cho, Hye Young Koo, Sang Ho Lee and Yun Chan Kang<sup>†</sup>

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

(2007년 12월 26일 접수 : 2008년 1월 21일 채택)

**Abstract** Green-emitting  $Ba_{1.468}Sr_{0.5}SiO_4:Eu_{0.012},Y_{0.02}$  phosphor powders under long-wavelength ultraviolet light were prepared via high-temperature flame spray pyrolysis from spray solutions with and without  $NH_4Cl$  flux. The effects of the temperature of the diffusion flame and the  $NH_4Cl$  flux on the morphologies, crystal structures and photoluminescence intensities of the  $Ba_{1.468}Sr_{0.5}SiO_4:Eu_{0.012},Y_{0.02}$  phosphor powders were investigated. The phosphor powders obtained from the spray solution with the  $NH_4Cl$  flux had higher photoluminescence intensities compared to phosphor powders obtained from the spray solution without the flux. The photoluminescence intensity of the phosphor powders obtained from the spray solution without the flux decreased as the flow rate of the fuel gas increased. On the other hand, the photoluminescence intensity of the phosphor powders obtained from the spray solution with the flux increased as the flow rate of the fuel gas increased. The difference of in the phase purity and morphology of the powders affected the photoluminescence intensities of the phosphor powders.

**Key words** phosphor, flame spray pyrolysis, flux material, light emitting diode.

### 1. 서 론

백색 발광다이오드(LED)는 기존 조명기구인 백열전구나 형광등과는 달리 긴수명, 저전력, 고속응답 그리고 환경친화적이라는 장점으로 인해 차세대 조명광원으로 급부상하고 있다. 또한 액정디스플레이(LCD) 용 후면광원으로서 그 활용가치가 점차 증대되고 있다.<sup>1-3)</sup> 장파장 자외선(UV) 발광다이오드 칩을 여기원으로 하여 적색·녹색·청색(RGB) 형광체를 도포하는 방법은 삼파장 램프의 구현 방법과 비슷한 방법이다. 자외선 발광다이오드 위에 RGB 형광체를 도포하면 백열전구와 같이 넓은 파장의 스펙트럼을 얻게 되어 색온도와 연색지수 조절이 용이하기 때문에 백색 발광다이오드 제조에 용이한 방법으로 대두되고 있다. 따라서 장파장 자외선하에서 높은 발광 세기 특성을 가지는 RGB 형광체 개발이 활발하다.<sup>3-9)</sup>

$Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$  형광체는 짧은 잔광시간과 장파장 자외선 영역하에서 높은 발광특성을 보이기 때문에 자외선

발광다이오드용 녹색형광체로 적합하다고 알려져 있다.<sup>7-12)</sup> 형광체는 발광 특성 이외에도 입도, 형태 및 입도 분포 등의 특성이 백색 발광다이오드의 특성에 많은 영향을 미친다. 따라서  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$  형광체의 특성 개선을 위해 고상법, 액상법 및 기상법의 다양한 세라믹 합성 방법들이 연구되어졌다. 미세한 액적을 활용하는 초음파 분무열분해법은 기상 공정으로서 진구체 분말 제조 단계에서 형광체를 구성하는 성분들간의 상분리를 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$  형광체의 합성에도 적용되었다.<sup>13-15)</sup> 분무열분해 공정에서  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$  형광체는 코도핑을 통한 조성 최적화 및 용제의 적용을 통한 합성 기술 최적화 연구가 많이 이루어졌다.

본 연구에서는 분무열분해 공정에 의해 최적화된  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체의 조성 및 용제 시스템을 화염분무열분해법에 적용하였다. 연소가스의 유량 조절을 통해 제어된 화염의 온도 변화를 통해 화염분무열분해법에 의해 합성되는 분말들의 형태, 결정구조 등의 특성 변화를 고찰하였다. 또한  $NH_4Cl$  용제가 화염분무열분해법에 의해 합성되는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu^{2+}$  형광체의 후열처리 전후

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : yckang@konkuk.ac.kr (Y. C. Kang)

의 형태, 결정구조 및 발광 휘도 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1에 도시된 화염분무열분해 공정은 액적 발생장치, 생성된 액적이 건조와 열분해가 일어나는 고온의 화염부, 그리고 생성된 분말을 회수하는 분말 포집장치로 되어있다. 화염은 Fig. 2에 도시한 바와 같이 오중관으로 구성 되어진 노즐을 통해 발생시켰다. 내경 21 mm의 중심관을 통하여 초음파에 의해 생성된 액적을 공기 및 산소를 운반기체로 활용하여 화염 내부를 통과할 수 있도록 제작하였으며, 2 mm의 중첩된 관을 통하여 연료로서 프로판을 운반기체 및 산화기체로서 산소 및 공기를 이용하여 화염을 발생시켰다. 액적 발생부분은 1.7 MHz의 초음파 진동자를 6개 연결하여 사용하였다. 화염 생

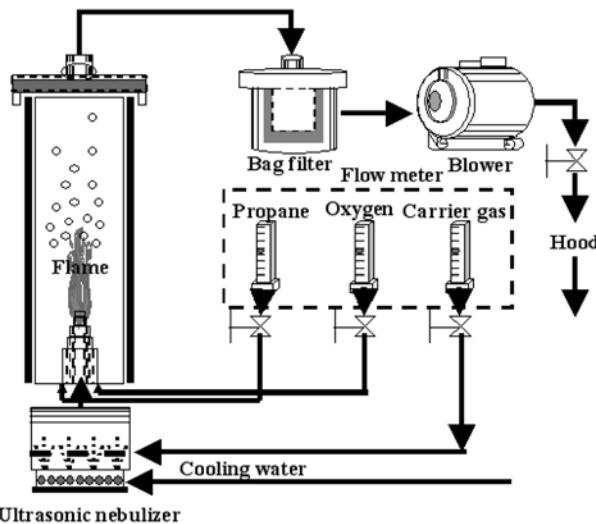


Fig. 1. The schematic diagram of the flame spray pyrolysis process.

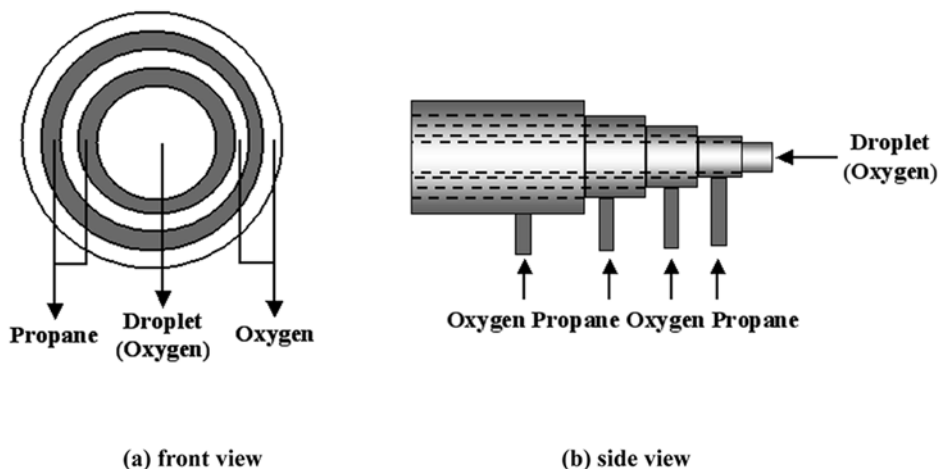


Fig. 2. The schematic diagram of the flame nozzle.

성을 위한 연료로서는 프로판을 사용하였고 산화기체로서 산소 및 공기를 사용하였다. 화염의 온도 및 액적의 화염과의 접촉시간을 조절하기 위하여 프로판과 산소 및 공기의 비를 조절하였다. 프로판 가스의 유량은 2에서 4.5 L/min 까지 변화시켰으며, 산화기체 및 운반기체로 활용된 산소의 유량은 각각 35 및 20 L/min으로 일정하게 유지시켰다. 본문에서 프로판, 산화기체 및 운반기체의 유량을 2-35-20와 같이 표기하였으며, 이때 프로판, 산화기체 및 운반기체의 유량은 각각 2, 35 및 20 L/min이다.

$Ba_{1.468}Sr_{0.5}SiO_4:Eu_{0.012},Y_{0.02}$  ( $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$ )의 조성을 가지는 형광체를 제조하기 위하여 분무용액은  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$ , tetraethyl orthosilicate (TEOS),  $Eu_2O_3$  및  $Y_2O_3$ 를 당량비로 소량의 질산을 활용하여 종류수에 녹여 제조하였다. 또한 용제로 사용된 염화암모늄( $NH_4Cl$ )을 형광체의 5wt.% 만큼 분무용액에 첨가하였다. 이렇게 하여 제조된 분무용액을 이용하여 화염분무열분해법을 통하여 전구체 분말을 합성하였다. 합성된 전구체 분말들은 결정성을 증가시키고 활성제인 유로피움 (Eu)이 모체에 치환될 수 있도록 5%  $H_2/N_2$  혼합가스 하에서  $1150^\circ C$ 에서 12 시간 동안 후열처리 하였다.

형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(XRD, Rigaku, DMAX-33 X-ray, Japan)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경 (SEM, Jeol, JSM6060, Japan)을 이용해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 Xe 램프를 활용한 spectrofluorophotometer (PL, Shimadzu, RF-5301PC, Japan)을 이용하여 장파장 자외선 영역에서의 발광 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

분무용액에 첨가된 염화암모늄 용제가 프로판 연료가스의 유량 변화에 따라 화염분무열분해법에 의해 합성된

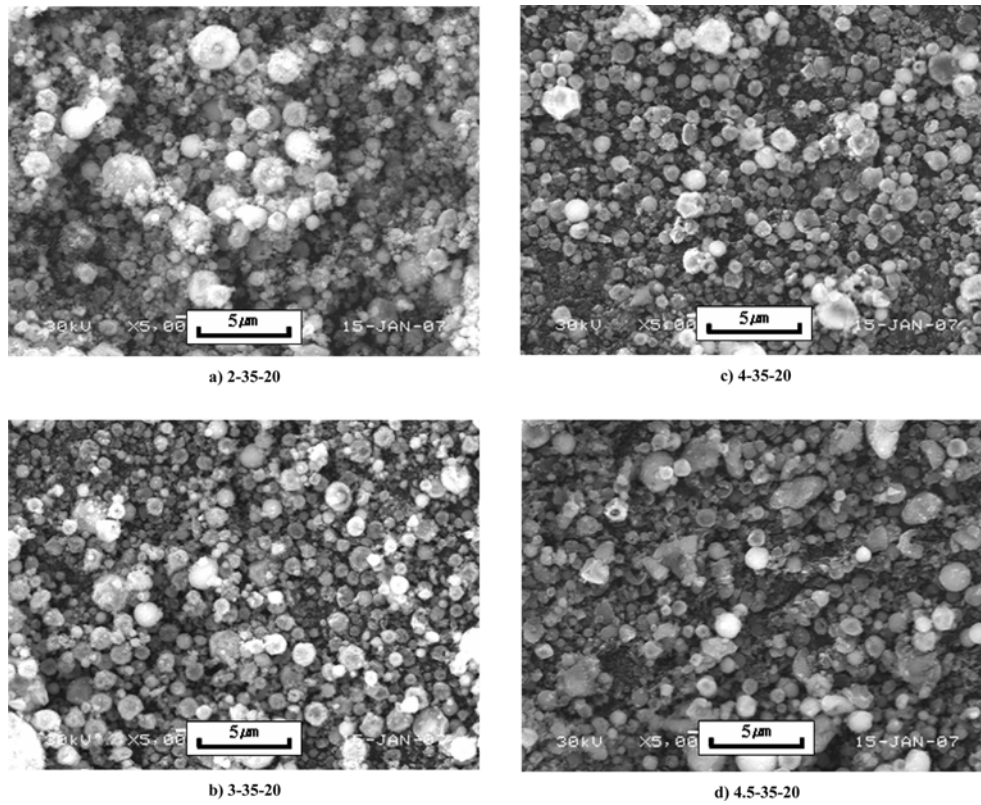


Fig. 3. SEM photographs of the precursor powders prepared from the spray solution without flux. (fuel-oxidizer-carrier gas)

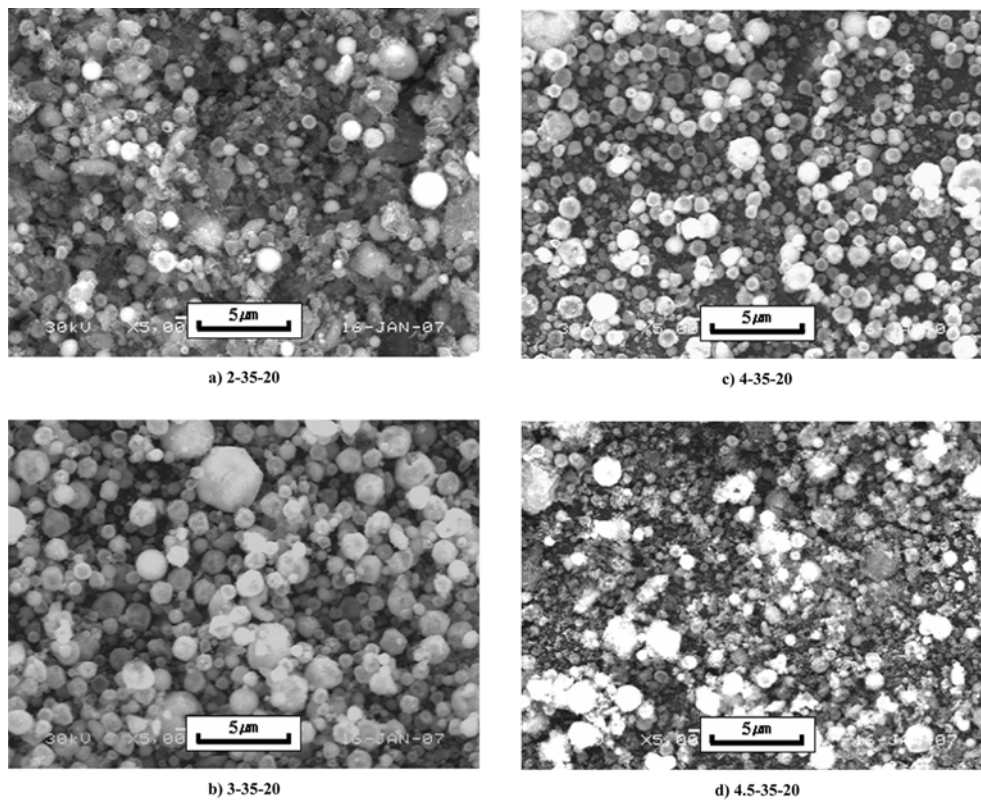


Fig. 4. SEM photographs of the precursor powders prepared from the spray solution with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  flux. (fuel-oxidizer-carrier gas)

$Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체 분말의 형태 특성에 미치는 영향이 Fig. 3 및 4에 나타나있다. 프로판 연료가스의 유량 및 용제의 첨가 여부는 화염분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체의 형태 및 입도 특성에 영향을 미쳤다. 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 프로판 연료가스의 유량이 2 L/min으로 낮은 경우에 합성된 형광체는 나노 분말들이 응집된 나노구조체 형태를 가지고 있다. 연료가스의 유량이 낮기 때문에 화염의 온도가 낮은 반면에 운반기체의 유량은 20 L/min로 높아 분말들의 화염 내부에서의 짧은 체류시간 때문에 다공성의 나노 구조체 분말이 합성되었다. 반면에 프로판 연료가스의 유량이 증가할수록 합성되는 형광체의 구형 형태가 뚜렷해졌다. 운반기체의 유량이 4 L/min 이상인 경우에 합성된 형광체는 대부분이 마이크론 크기를 가지지만, 일부 나노 크기를 가지는 분말들이 혼합 되어있다. 연료가스의 유량이 증가할수록 화염의 온도가 증가하기 때문에 짧은 체류시간이지만 형광체를 구성하는 일부 성분들의 휘발이 일어난다. 휘발된 증기들은 핵생성과 입자성장 과정을 거치는 화학기상증착법(CVD)에 의해 나노 분말들을 형성하게 된다. 염화암모늄 용제를 적용한 경우에 있어서도 Fig. 4(a)에 나타난 것과 같이 연료가스의 유량이 2 L/min으로 낮은 경우에 합성된 형광체는 나노 분말들이 응집된 나노 구조체 형태를 가지고 있다. 반면에 유량이 증가함에 따라 형광체의 구형 형상이 뚜렷해졌다. 연료기체의 유량이 4 L/min인 조건에서 염화암모늄을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 형광체는 구형 형상을 가지면서 내부가 치밀한 구조를 가지고 있다. 이러한 내부 구조 변화는 합성된 입자들의 평균 크기로부터 평가가 가능하다. 연료기체의 유량이 증가할수록 구형을 유지하는 입자들의 크기가 감소하기 때문에 입자들의 치밀도가 증가한다고 평가할 수 있다. 화염 내부에서의 분말들의 체류시간이 짧지만 온도가 높기 때문에 분말들의 용융에 의해 구형이면서 치밀한 구조를 가지는 형광체 분말들이 얻어졌다. 특히 고온에서 용융되는 용제의 작용 때문에 염화암모늄을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 형광체의 분말들의 구형 형상 및 치밀도 특성이 개선되었다. 연료기체의 유량이 4.5 L/min인 조건에서 염화암모늄을 첨가한 분무용액으로부터 합성된 형광체는 마이크론 크기와 나노 크기의 분말들이 혼합된 형태를 가지고 있다. 고온의 화염 내부에서 용제로 첨가된 염화암모늄이 형광체를 구성하는 성분들의 휘발성을 증대시키기 때문에 형광체의 형태 변화가 일어났다.

Fig. 5 및 6은 염화암모늄 용제 및 연료기체 유량 변화가 화염분무열분해법에 의해 얻어지는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체들의 결정구조에 미치는 영향들을 나타낸다. Fig. 5에서 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체 분말들은 연료기체의 유량에 무관하게 주된 상이

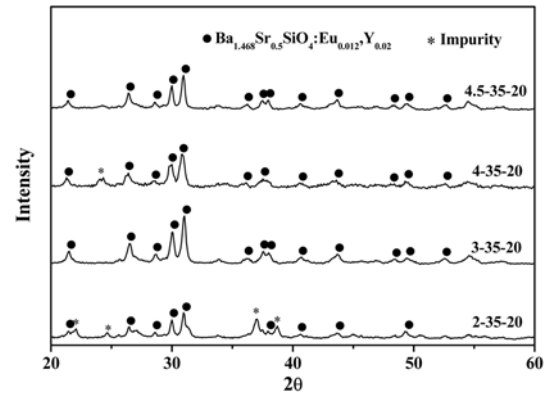


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the precursor powders prepared from the spray solution without flux material.

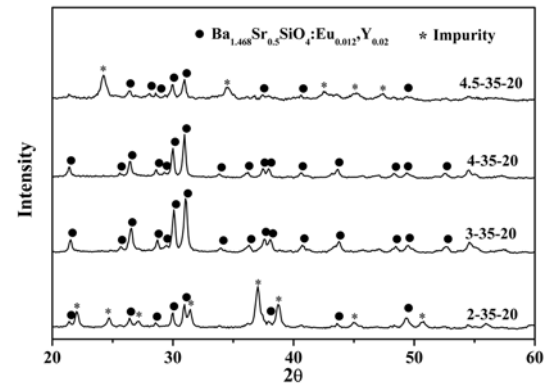


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the phosphor powders prepared from the spray solution with  $NH_4Cl$  flux.

$Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  이었다. 화염의 온도가 높기 때문에 분말들의 화염 내부에서의 체류시간이 짧지만  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  상이 형성되었다. Fig. 6에서 용제를 첨가한 분무용액으로부터 합성된 형광체 분말들은 연료기체의 유량 변화에 따라서 결정구조가 많이 변화하였다. 연료기체의 유량이 2 L/min으로 낮은 경우에 있어서는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  상과 불순물상이 혼재되어 있다. 반면에 연료기체의 유량이 3 및 4 L/min인 경우에 있어서는 순수한  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  상을 가지는 결정성이 우수한 형광체 분말들이 합성되었다. 연료기체의 유량이 4.5 L/min으로 높은 경우에 있어서는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  상과 불순물상이 혼재되어 있다. 이러한 불순물 상은 형광체 조성이 변하였기 때문이다. 연료기체의 유량이 높은 경우에 화염의 온도가 높기 때문에 형광체를 구성하는 일부 성분들의 휘발이 일어난다. 이러한 휘발 성분들로부터 형성된 나노 분말들이 분말 회수 장치에서 완벽하게 회수가 이루어지지 않음으로서 후열처리 과정에서 형광체의 조성이 분무용액의 조성차이가 발생하게 된다. 이러한 조성 차이가 형광체의 불순물 상을 형성하게 된다.

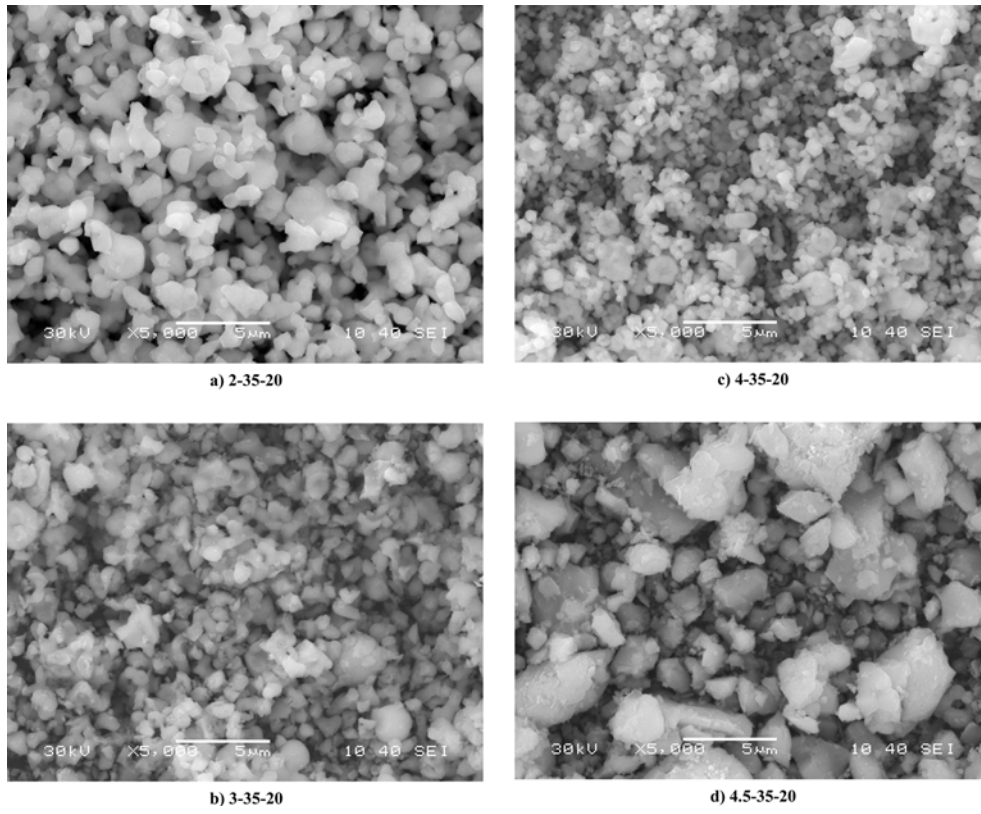


Fig. 7. SEM photographs of the post-treated phosphor powders prepared from the spray solution without flux material.

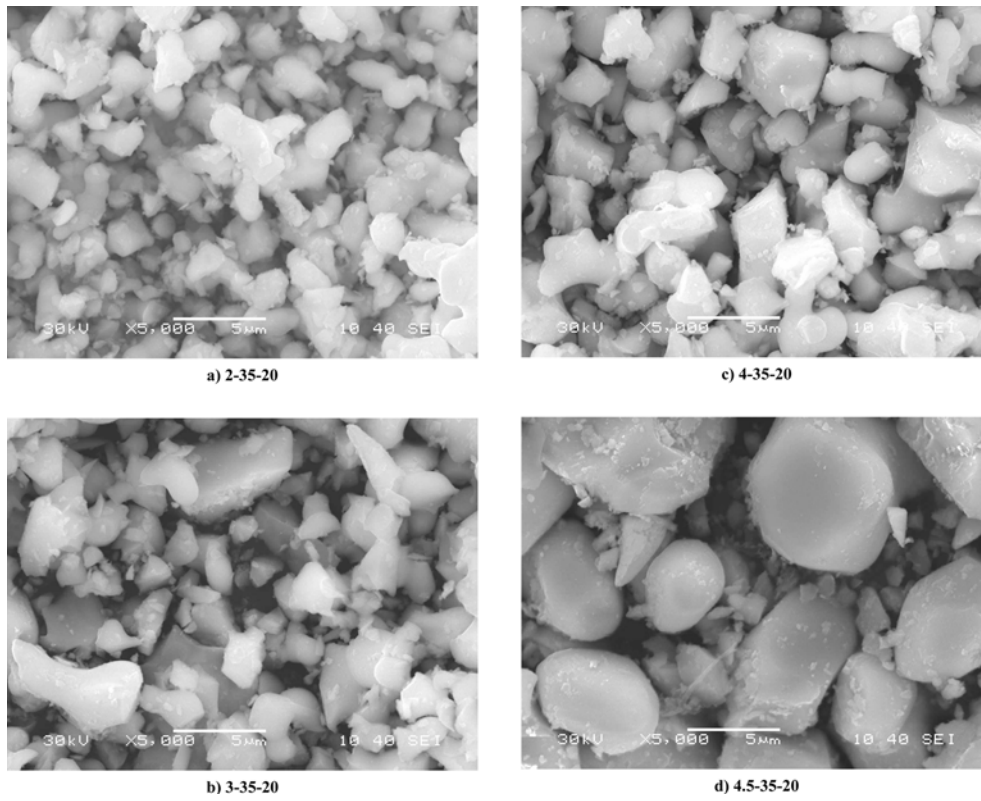


Fig. 8. SEM photographs of the post-treated phosphor powders prepared from the spray solution with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  flux.

Fig. 7 및 8은 염화암모늄 용제 및 연료기체 유량 변화가 후열처리 후에 얻어지는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체들의 형태에 미치는 영향들을 나타낸다. 용제의 첨가 유무에 무관하게 후열처리 후에 얻어진 형광체들은 구형 형상이 사라졌다. 염화암모늄을 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체는 연료가스의 유량 변화에 입도 특성이 많이 변하였다. 연료가스의 유량이 3 및 4 L/min인 경우에 합성된 형광체는 1 마이크로미터 근처의 미세한 크기를 가지는 반면에 연료가스의 유량이 2 및 4.5 L/min인 경우에 합성된 형광체는 수 마이크로미터 크기를 가지고 있다. 연료가스의 유량 변화에 따라서 화염분무열분해법에 의해 얻어진 분말들의 형태 및 조성변화가 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 형태 특성에 영향을 미쳤다. 분무용액에 염화암모늄 용제의 첨가는 후열처리 후에 얻어지는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체의 입자 성장에 많은 영향을 미쳤다. Fig. 7 및 8에서 염화암모늄 용제를 첨가한 경우에 얻어진 형광체들이 용제를 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체들에 비해서 많은 입자 성장이 일어났다. 또한 용제를 적용한 경우에 연료기체의 유량이 증가할수록 합성

된 형광체의 평균 입도가 증가하였다.

Fig. 9 및 10은 염화암모늄 용제 및 연료기체 유량 변화가 후열처리 후에 얻어지는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체들의 장파장 자외선 하에서의 발광 특성에 미치는 영향들을 나타낸다. 여기 에너지원으로는 395 nm의 장파장 자외선을 사용하였다. Fig. 9에서 용제를 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 형광체들은 연료기체의 유량에 따라서 발광 휘도가 많은 영향을 받았다. 연료기체의 유량이 증가할수록 형광체의 발광 세기가 감소하였으며, 연료기체의 유량이 2 L/min인 경우에 합성된 형광체의 발광 세기가 유량이 4.5 L/min인 경우에 합성된 형광체의 430% 였다. 반면에 용제를 적용하여 합성된 형광체의 경우에는 Fig. 10에서 나타났듯이 연료기체의 유량이 증가할수록 발광 세기가 증가하였다. 용제를 적용한 경우에 있어서는 연료기체의 유량이 4.5 L/min인 경우에 합성된 형광체의 발광 세기가 유량이 2 L/min인 경우에 합성된 형광체의 153% 였다. Fig. 11 및 12는 염화암모늄 용제 및 연료기체 유량 변화가 후열처리 후에 얻어지는  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4:Eu,Y$  형광체들의 결정구조 특성에 미치는 영향들을 나타낸다. 염화암모늄 용제를 첨가하지 않은 경우

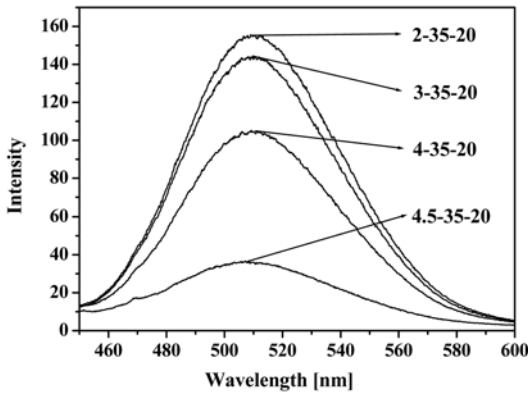


Fig. 9. Photoluminescence spectra of the phosphor powders prepared from the spray solution without flux material.

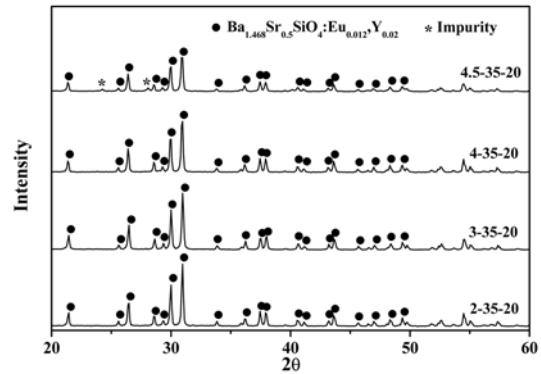


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the phosphor powders prepared from the spray solution without flux material.

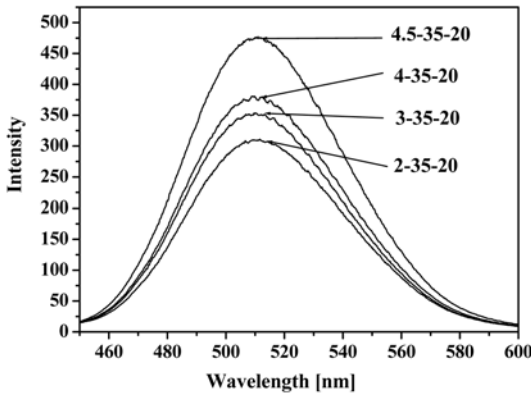


Fig. 10. Photoluminescence spectra of the phosphor powders prepared from the spray solution with  $NH_4Cl$  flux.

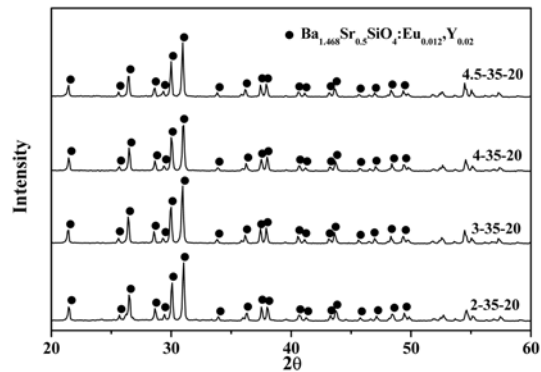


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of the phosphor powders prepared from the spray solution with  $NH_4Cl$  flux.

에 후열처리 과정을 거쳐 합성된 형광체들은 연료기체의 유량이 4 L/min 이하일 때 순수한  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  상을 가지고 있다. 반면에 연료기체의 유량이 4.5 L/min으로 큰 경우에 합성된 형광체는 후열처리 후에도 불순물상이 일부 존재하였다. 즉, Fig. 9에서 용제를 첨가하지 않은 경우에 합성된 형광체들이 연료기체의 유량 변화에 따라서 발광세기가 많은 영향을 받고, 유량이 증가할수록 발광세기가 감소한 이유는 후열처리 후에 얻어지는 형광체의 조성에 변화가 있기 때문이다. Fig. 12에 보여준 용제를 적용하여 합성된 형광체들의 결정구조 분석에서는 연료기체의 유량 변화에 무관하게 순수한  $Ba_{2-x}Sr_xSiO_4$  상을 가지는 형광체들이 합성되었다. 따라서 Fig. 8의 전자현미경 사진들에서 보여지듯이 용제를 적용한 경우에 연료기체의 유량이 증가할수록 합성되는 형광체 분말의 입도가 증가하기 때문에 표면 결합 등이 감소하여 형광체의 발광세기가 증가하였다.

#### 4. 결 론

고온의 화염분무열분해법에 의한 녹색 발광의  $Ba_{1.468}Sr_{0.5}SiO_4:Eu_{0.012},Y_{0.02}$  형광체 합성에 있어서 연료기체인 프로판 가스의 유량 및  $NH_4Cl$  용제의 적용 여부가 후열처리 전과 후에 얻어지는 분말들의 형태, 결정구조 및 장파장 자외선 하에서의 발광세기 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 연료기체의 유량 변화는 화염의 온도를 변화시키기 때문에 직접 합성되는 분말의 형태 및 결정 구조에 많은 영향을 미쳤다. 용제는 고온의 화염 내부에서 용융 되어 분말 형태의 균일화 및 결정구조의 순도에 영향을 미쳤다. 용제를 첨가한 분무용액으로부터 후열처리 과정을 통해 얻어진  $Ba_{1.468}Sr_{0.5}SiO_4:Eu_{0.012},Y_{0.02}$  형광체는

입자 크기 및 결정구조 특성 변화에 의해 장파장 자외선 하에서의 발광세기가 용제를 첨가하지 않은 경우 보다 크게 향상되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Hu, W. Zhuang, H. Ye, D. Wang, S. Zhang and X. Huang, *J. Alloy. Compd.*, **390**, 226 (2005).
2. M. Iwaya, S. Terao, T. Sano, T. Ukai, R. Nakamura, S. Kamiyama, H. Amano and I. Akasaki, *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 951 (2002).
3. J. Edmond, A. Abare, M. Bergman, J. Bharathan, K. L. Bunker, D. Emerson, K. Haberern, J. Ibbetson, M. Leung, P. Russel and D. Slater, *J. Cryst. Growth*, **272**, 242 (2004).
4. H. X. Wang, H. D. Li, Y. B. Lee, H. Sato, K. Yamashita, T. Sugahara and S. Sakai, *J. Cryst. Growth*, **264**, 48 (2004).
5. L. Jiang, C. Chang, D. Mao and C. Feng, *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 271 (2003).
6. C. Chang and D. Mao, *Thin Solid Films*, **460**, 48 (2004).
7. T. L. Barry, *J. Electrochem.*, **115**(11), 1181 (1968).
8. S. H. M. Poort, W. Janssen and G. Blasse, *J. Alloy. Compd.*, **260**, 93 (1997).
9. J. S. Kim, P. E. Jeon, J. C. Choi and H. L. Park, *Solid State Commun.*, **133**, 187 (2005).
10. G. Pieper, W. Eysel and T. Hahn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(12), 619 (1972).
11. J. S. Kim, Y. H. Park, S. M. Kim, J. C. Choi and H. L. Park, *Solid State Commun.*, **133**, 445 (2005).
12. J. H. Byun, C. H. Kim and C. H. Park, *Korean Patent*, **0,306**, 996B1 (2001).
13. H. S. Kang, H. Y. Koo, D. S. Jung, S. H. Ju, S. K. Hong, Y. C. Kang, K. Y. Jung and S. B. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **15**(6), 408 (2005).
14. H. S. Kang, S. K. Hong, Y. C. Kang, K. Y. Jung, Y. G. Shul and S. B. Park, *J. Alloy. Compd.*, **402**, 246 (2005).
15. H. S. Kang, Y. C. Kang, K. Y. Jung and S. B. Park, *Mater. Sci. Eng. B*, **121**, 81 (2005).