

## 분무열분해 공정의 제조 조건이 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 특성에 미치는 영향

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

## Effects of Preparation Conditions in the Spray Pyrolysis on the Characteristics of $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor

Jin Man Han, 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 10일 접수 : 2008년 1월 25일 채택)

**Abstract** In spray pyrolysis, the effects of the preparation temperature, flow rate of the carrier gas and concentration of the spray solution on characteristics such as the morphology, size, and emission intensity of  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor powders under long-wavelength ultraviolet light were investigated. The phosphor powders obtained post-treatment had a range of micron sizes with regular morphologies. However, the composition, crystal structure and photoluminescence intensity of the phosphor powders were affected by the preparation conditions of the precursor powders. The  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor powders prepared at temperatures that were lower and higher than  $700^\circ\text{C}$  had low photoluminescence intensities due to deficiencies related to the of Cl component. The phosphor powders with the deficient Cl component had impurity peaks of  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . The optimum flow rates of the carrier gas in the preparation of the  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  phosphor powders with high photoluminescence intensities and regular morphologies were between 40 and 60 l/minute. Phosphor powders prepared from a spray solution above 0.5 M had regular morphologies and high photoluminescence intensities.

**Key words** phosphor, spray pyrolysis, chlorosilicate, LED.

### 1. 서 론

녹색 발광의 클로로실리케이트계  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체는 장파장 자외선 및 청색 빛 하에서 높은 발광 세기를 가진다. 따라서 400 nm 근처의 장파장 자외선 혹은 청색 발광다이오드(LED)를 활용한 백색 LED 개발에 있어서 녹색 발광 형광체로 활용이 되어 진다.<sup>1-4)</sup> LED용으로 형광체가 적용되기 위해서는 좋은 발광 특성과 함께 형태 및 입도의 최적화가 이루어져야 한다. 클로로실리케이트계 형광체는 모체에 염소 성분을 함유하고 있기 때문에 일반적인 산화물계 형광체 합성에서 보다 형광체의 조성 및 형태 균일화가 어렵다. 따라서 산화물계 형광체들은 고상법, 액상법 및 기상법의 다양한 합성 공정들이 연구 되어 온 반면에, 클로로실리케이트계 형광체는 대부분이 고상법에 의해 연구 되었다. 고상법에 의한  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체 합성에 있어서

는 염소 성분으로서 염화칼슘을 원료로서 사용한다.

분무열분해 공정은 형광체의 형태 및 입도 제어에 있어서 고상법에 비해 장점을 가지기 때문에 미세 형광체 합성에 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>5-11)</sup> 분무열분해 공정에 의한 형광체 합성에 있어서는 짧은 체류시간 때문에 발광 회도가 우수한 형광체 분말의 직접 제조가 어렵다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들을 후열처리 과정을 거쳐 형광체 분말이 얻어진다. 분무열분해 공정의 제조 조건은 전구체 분말들의 조성 및 형태 등에 영향을 미치기 때문에 후열처리 과정을 거쳐 얻어지는 형광체 분말의 특성에 많은 영향을 미친다. 본 연구 그룹에 의해서  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체도 분무열분해 공정에 의해 합성이 이루어졌다.<sup>1,2)</sup> 클로로실리케이트계 형광체의 합성에 있어서는 금속 성분들과 염소 성분간의 비가 중요하기 때문에 분무열분해 공정에 의한 합성에 있어서 제조 조건이 매우 중요하다. 이전의 분무열분해 공정에 의한 클로로실리케이트계 형광체 합성에 있어서 염소 성분으로서 염화칼슘 및 염화암모늄이 사용되었다. 이들 염소 성분들은 낮은 온도에서 휘발 및 분

<sup>†</sup>Corresponding author

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

해가 일어나기 때문에 제조 조건을 최적화시켜 클로로실리케이이트계 형광체의 조성을 균일화 시키는 것이 필요하다.

본 연구에서는 분무열분해 공정하에서 전구체 분말의 특성에 영향을 미치는 반응기 온도, 운반기체 유량, 분무용액의 농도 등의 변화에 따라서 합성되는 클로로실리케이이트계 형광체의 형태, 입도 및 발광휘도 특성 변화를 연구하였다.

## 2. 실험 방법

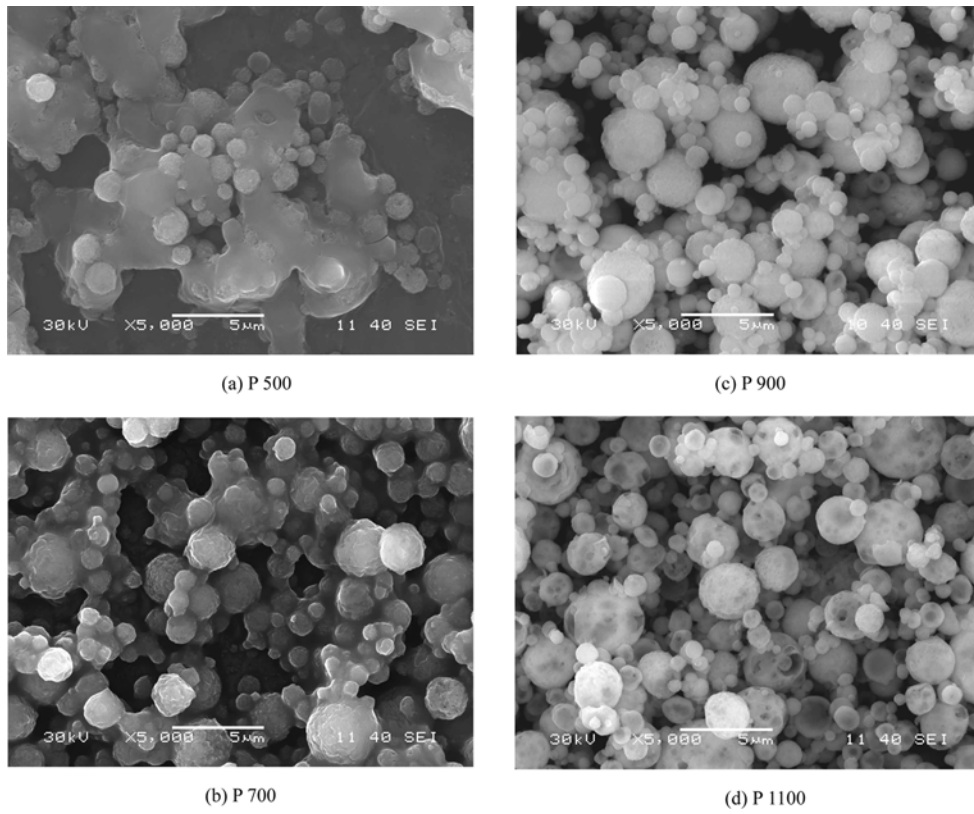
$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체를 제조하기 위하여 분무열분해공정에 이용된 용액은 칼슘, 마그네슘 및 유로피움의 질산염들을 당량비대로 증류수에 녹여 제조하였다. 실리콘 원료로는 TEOS (Tetraethyl Orthosilicate)를 사용하였다. 용액의 농도는 0.1 M 에서 1.5 M 까지 변화시켰다. 염소의 원료로서는 염화암모늄을 사용하였다. 염화암모늄 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )의 첨가량은  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체 합성에 필요한 양론비의 200 몰%로 일정하게 유지시켰다. 초음파 분무열분해공정은 액적 발생부, 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부, 그리고 생성된 입자를 포집하는 포집부로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 초음파 액적 발생 장치에 의해 생성되는 액적의 평균 크기는 5  $\mu\text{m}$  이하이며 균일한 크기 분포를 가진다고 알려져 있다. 초음파 액적 발생장치에 의해 생성된 액적은 운반기체에 의해 고온의 관형 반응기로 운반되는데 운반기체로는 압축공기를 이용하였다.

초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 500에서 1100°C 사이에서 200°C 단위로 변화시켰다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체의 유량은 10, 20, 40 및 60 l/minute로 변화시켰다. 반응부는 길이 1200 mm, 외경 55 mm 인 석영관을 사용하였다. 결정성을 증가시키고 활성제인 유로피움 (Eu)이 모체에 치환될 수 있도록 5%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  가스하의 1100°C 에서 3시간 동안 후열처리 하였다.

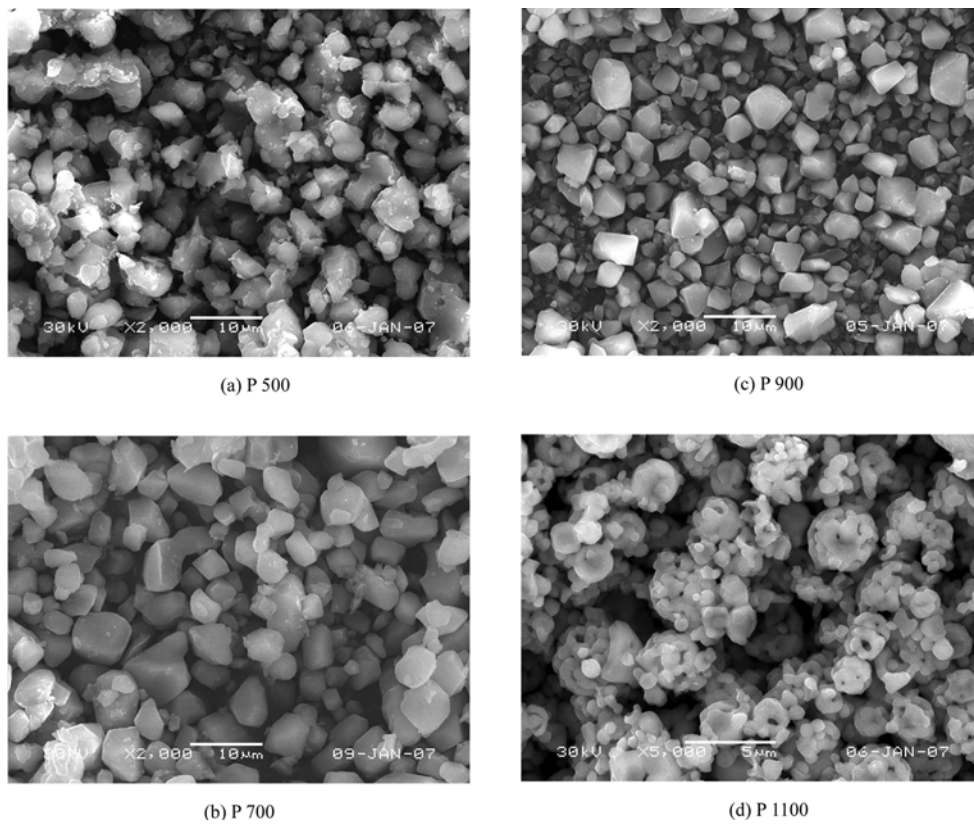
형광체의 특성분석은 X선 회절분석기(XRD, Rigaku, Japan)를 이용해 입자의 결정구조와 상을 분석하였으며, 입자의 형태는 주사전자현미경(SEM, Jeol, JSM6060, Japan)을 이용해 분석하였다. 입자의 조성은 SEM-EDX (SEM-EDX, Jeol, Japan )를 통해 분석하였다. 형광체 입자의 발광특성은 Xe 램프를 활용한 스펙트로플루오로포토미터(PL, Shimadzu, Japan)를 이용하여 장파장 자외선 영역에서의 발광 특성을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정의 반응기 온도 변화에 따라 합성된 전구체 및 후열처리 후에 얻어진 형광체 입자들의 특성이 Fig. 1에서 Fig. 6사이에 나타나져 있다. Fig. 1은 반응기 온도 변화에 따라 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 입자들의 전자현미경 사진들이다. 운반기체의 유량은 40 l/minute 였으며, 용액의 농도는 0.5 M 이었다. 반응기 온도 변화에 따라 합성된 전구체 분말들의 형태가 많은 영향을 받았다. 반응기 온도 700°C 이하의 낮은 온도에서 합성된 전구체 분말들은 입자들간이 응집된 형태를 가지고 있다. 운반기체의 유량이 높기 때문에 입자들의 반응기내 체류시간이 짧아 낮은 반응기 온도에서 전구체들의 미 분해에 의해 입자들간의 응집이 발생하였다. 반응기 온도 900 및 1100°C 에서 합성된 전구체 분말들은 구형의 형상을 가지고 있으며, 입자들간의 응집이 발생하지 않았다. Fig. 2 는 후열처리 과정을 거친 입자들의 전자현미경 사진들이다. 반응기 온도 900°C 이하에서 합성된 형광체 분말들은 전구체 분말들의 구형의 형상이 후열처리 과정을 거치면서 사라졌으며, 결정화가 잘 이루어진 균일한 각진 형태들을 가지고 있다. 반면에 반응기 온도 1100°C에서 합성된 형광체 분말들은 후열처리 후에도 구형의 형태를 유지하고 있으며, 미세한 입자들이 응집된 형태를 가지고 있다. Fig. 3 은 후열처리 과정을 거친 형광체들의 EDX 스펙트럼들을 나타낸다. EDX 스펙트럼들로부터 형광체들의 조성을 평가하였다. EDX 분석의 정확도를 고려할 때 금속성분들의 조성은 합성 온도에 무관하게 용액의 농도와 비슷하였으나, 염소의 조성은 합성온도에 따라 많은 변화가 있었다. 반응기 온도 500 및 1100°C 에서 합성된 형광체들의 Cl/Ca 성분비는 각각 0.07 및 0.14 이었다.  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 양론비적인 Cl/Ca 성분비는 0.25 이기 때문에 반응기 온도 500 및 1100°C 에서 합성된 형광체들은 Cl 성분이 양론비에 비해서 부족하다. 반면에 반응기 온도 700 및 900°C 에서 합성된 형광체의 Cl/Ca 성분비는 0.27 및 0.31로 양론비보다 높다. 전구체 합성에 있어서 반응기 온도가 1100°C로 높은 경우에 있어서는 염화암모늄의 빠른 휘발 및 분해에 의한 Cl 성분의 기상 방출에 의해서 Cl 성분이 부족해졌다. 반면에 반응기 온도가 500°C로 낮은 경우에 있어서는 염화암모늄이 금속 성분들과 반응을 해서 클로로실리케이이트계 상을 형성하지 못하고 상분리 현상이 발생하게 된다. 이러한 상분리된 염화암모늄은 후열처리 과정에서 휘발이 되어 합성된 형광체에서 Cl 성분이 부족해 진다. 또한 Fig. 1 의 전자현미경 사진들에서 보여주듯이 반응기 온도 700°C 에서는



**Fig. 1.** SEM photographs of the as-prepared powders obtained at different temperatures. (P: preparation temperature, °C)



**Fig. 2.** SEM photographs of the post-treated powders obtained at different preparation temperatures.

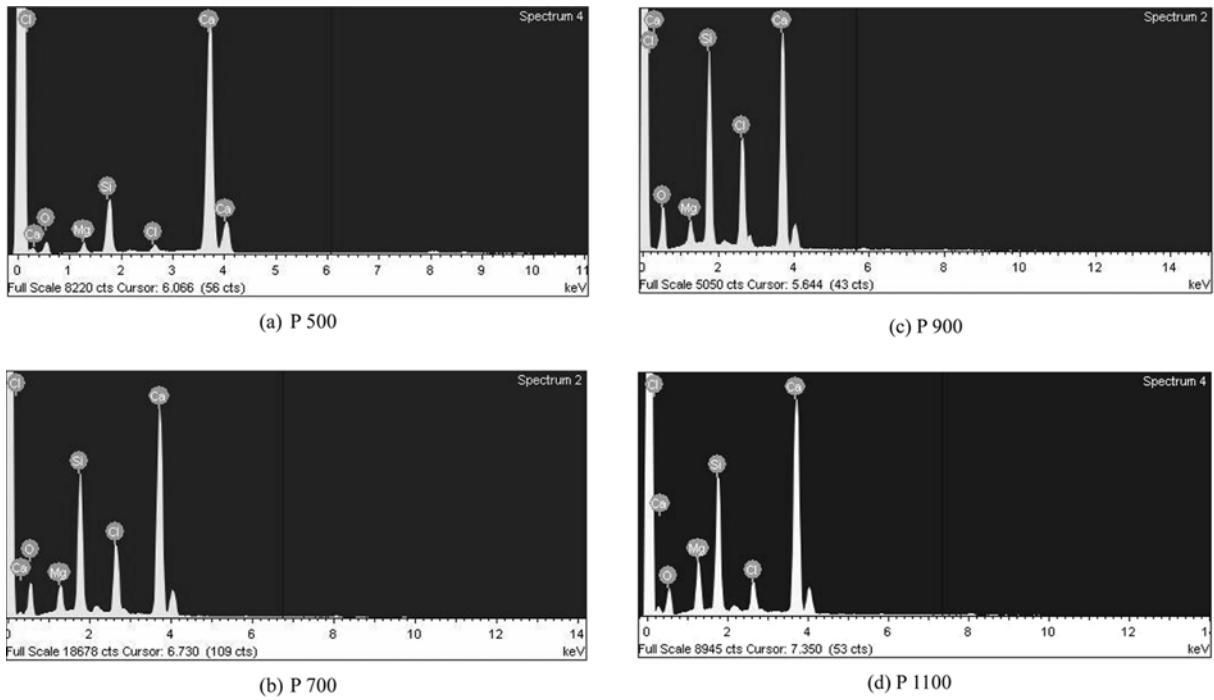


Fig. 3. EDX spectra of the as-prepared powders obtained at different temperatures.

반응기 온도 500°C 에서와 마찬가지로 염화암모늄의 상 분리 현상이 일어나 입자들간의 응집이 발생하였다. 따라서 반응기 온도 700°C에서 합성된 형광체는 반응기 온도 900°C에서 합성된 형광체 보다 Cl/Ca 성분비가 낮다. Fig. 4는 합성된 형광체들의 X-ray diffraction (XRD) 스펙트럼들을 보여준다. 반응기 온도 700 및 900°C에서 합성된 형광체들은 순수한  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  결정구조를 가지고 있다. 반면에 반응기 온도 500 및 1100°C에서 합성된 형광체는  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 의 불순물상을 포함하고 있다. 이러한 불순물상은 Fig. 3의 EDX 결과에서 보여주듯이 반응기 온도 500 및 1100°C에서 합성된 형광체들이 Cl 성분이 부족한 것과 일치한다. 반응기 온도 500°C에서 합성된 형광체들이 1100°C에서 합성된 형광체보다 Cl 이 양론비에 비해서 더 부족하기 때문에  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ 의 불순물상이 더 많이 나타났다. Fig. 5는 반응기 온도에 따라 합성된  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체들의 여기 스펙트럼들을 나타낸다. 반응기 온도에 무관하게 합성된 형광체들은 450 nm 까지 넓은 여기 스펙트럼들을 가지고 있다. 반응기 온도 500 및 1100°C에서 합성된 형광체들은 반응기 온도 700 및 900°C에서 합성된 형광체들에 비해서 낮은 여기 강도를 가지고 있다. 이러한 형광체들의 여기 특성은  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 조성 및 결정구조와 관련이 있다. 반응기 온도 700°C에서 합성된 형광체가 균일한 조성 및 순수한 결정구조를 가지고 있기 때문에 모든 파장영역에서 높은 여기 강도를 가지고 있다. 반응기 온도 900°C에서 합성된 형광체는 EDX 결

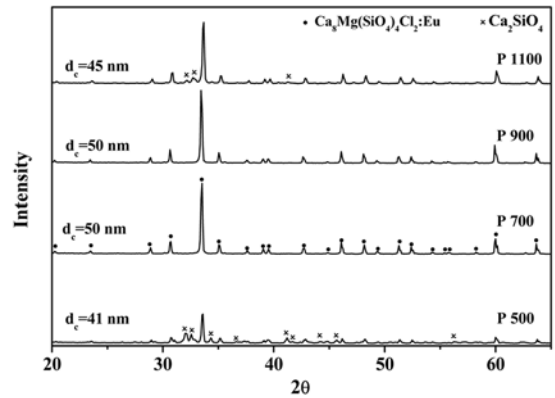


Fig. 4. XRD patterns of the post-treated powders obtained at different preparation temperatures.

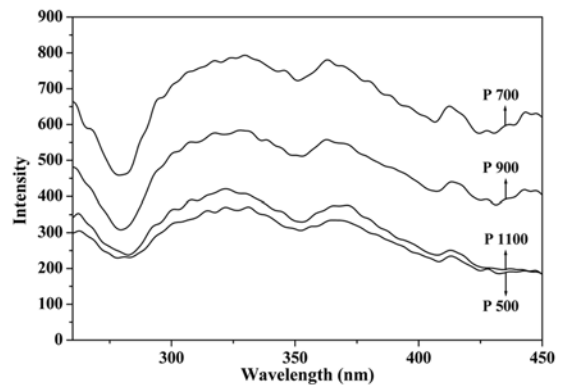


Fig. 5. Excitation spectra of the phosphor powders obtained at different preparation temperatures.

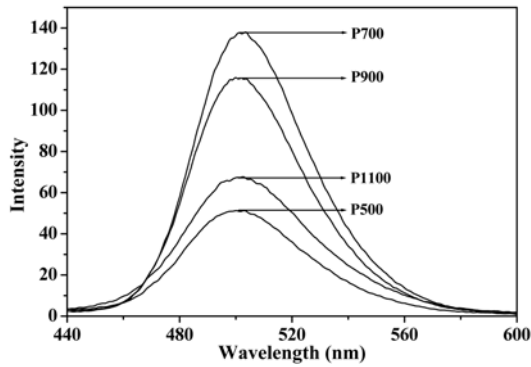


Fig. 6. Emission spectra of the phosphor powders obtained at different preparation temperatures.

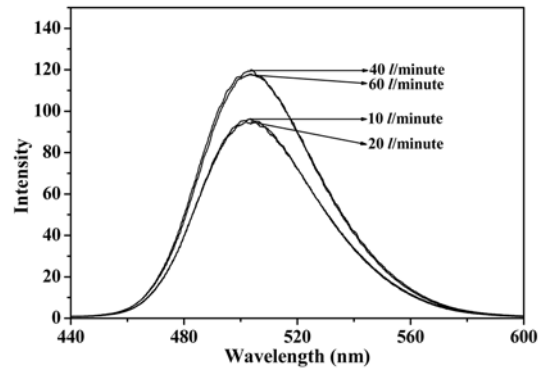


Fig. 7. Emission spectra of the phosphor powders obtained at different flow rate of carrier gas.

과에서 보여주듯이 합성되는 형광체의 조성에서 Cl 성분이 양론비보다 과다하게 존재하기 때문에 형광체의 여기 강도를 감소시켰다. 반면에 반응기 온도 500 및 1100°C에서 합성된 형광체들은 조성에서 Cl 성분이 양론비보다 적고, 불순물상을 가지고 있기 때문에 낮은 여기 강도를 가지고 있다. Fig. 6은 여기에너지가 395 nm 일 때 얻어진 형광체들의 발광 스펙트럼들을 보여 준다. 여기 스펙트럼의 결과에서와 마찬가지로 반응기 온도에 따라서 형광체들의 발광 강도가 많은 영향을 받았으며, 반응기 온도 700°C에서 합성된 형광체가 가장 높은 발광 강도를 가졌다.

분무열분해 공정에서 운반기체의 유량 변화가 합성되는  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 특성에도 많은 영향을 미쳤다. 운반기체의 유량 변화 연구에서 반응기의 온도는 900°C였으며, 반응 용액의 농도는 0.5 M 이었다. 운반기체의 유량이 40 l/minute 이상에서는 얻어진 입자들의 응집이 발생하였다. 입자들의 반응기내 짧은 체류시간으로 인해 전구체 물질들의 완전한 분해가 일어나지 않았기 때문에 반응기 온도가 700°C 이하로 낮은 경우와 마찬가지로 입자들간의 응집이 발생하였다. 반면에 운반기체의 유량이 20 l/minute 이하에서 얻어진 전구체 분말들은 반응기 온도 700°C 에서도 구형의 형상을 가지면서, 입자들간의 응집이 발생하지 않았다. 운반기체의 유량은 후열처리 후에 얻어진 형광체의 형태 및 평균 입도에도 영향을 미쳤다. 운반기체의 유량이 20 l/minute 이하에서 얻어진  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체는 수 마이크론 크기의 균일한 형태 및 균일한 입도 분포를 가졌다. 반면에 운반기체의 유량이 40/min 이상으로 증가하면서 합성된  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 평균입도가 증가하였다. 반응기 온도 변화에서와 마찬가지로 운반기체의 유량 변화에 따라서 전구체 분말들의 반응기내 체류시간이 변하기 때문에 합성되는 분말의 조성에서 Cl/Ca 성분비가 변하게 된다. 이러한 전구체의 Cl/Ca 성분비 변화와 전구체의 형태 변화가 후열처리 후에 합성되

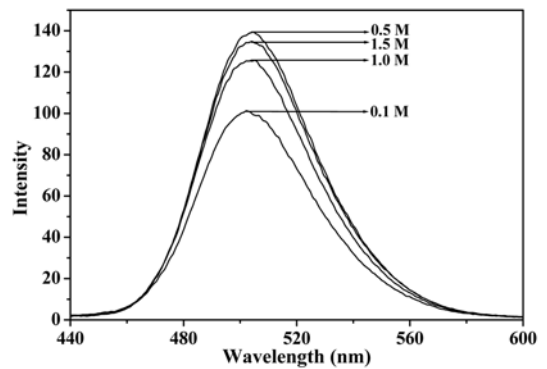


Fig. 8. Emission spectra of the phosphor powders obtained at different solution concentration.

는  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체들의 평균 입도를 변화시켰다. Fig. 7의 운반기체의 유량 변화에 따라 합성된 형광체들의 발광특성 평가에서는 운반기체의 유량이 40 및 60 l/minute 일 때 합성된  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체들이 높은 발광 세기를 가지고 있다. 운반기체의 유량 변화에 따라 합성되는 형광체의 조성이 변하기 때문에, 유량이 40/min 및 60 l/minute 일 때 합성된  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체들에서 최적의 Cl/Ca 성분비가 유지되어 높은 발광 세기를 나타내었다.

분무용액의 농도도 합성되는 전구체 및 후열처리를 거친 형광체의 특성에 많은 영향을 미쳤다. 분무용액의 농도 변화 연구에서 반응기의 온도는 700°C 였으며, 운반기체의 유량은 40 l/minute 이었다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 분무용액의 변화에 따라 평균 입자 크기가 변하였다. 즉, 분무열분해 공정에서 일반적으로 알려진 경우에서와 마찬가지로 하나의 액적에서 하나의 분말이 만들어지기 때문에 분무용액이 증가함에 따라 합성된 전구체의 평균 입자 크기가 증가하였다. 반면에 후열처리 과정을 거쳐 합성된  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체는 전구체 분말들의 평균 크기에 무관하게 수 마이크론 크기의 평균 입자 크기를 가졌다. 하지만 분무용

액의 농도 변화는 분무열분해 공정에 의해 합성되는  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 발광 세기에 영향을 미쳤다. Fig. 8에서 나타났듯이 분무용액의 농도가 0.1 M로 낮은 경우에 합성된 형광체의 발광 세기가 많이 감소하였다. 분무용액의 농도가 낮은 경우에는 분무용액의 농도가 높은 경우에 비해서 용액에 첨가되는 염화암모늄의 양이 상대적으로 작기 때문에 반응기 내부에서 휘발되어 형광체 모체에 들어가지 않는 비율이 높기 때문이다. 즉, 용액의 농도 변화가 합성되는  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 조성의 변화를 초래하기 때문에 형광체의 발광 세기가 변하였다. 분무용액의 농도가 0.1 M 일 때 합성된 형광체의 EDX 스펙트럼으로부터 분석된 Cl/Ca 성분비는 0.22로 양론비보다 낮았다.

#### 4. 결 론

분무열분해 공정에 의해 합성되는 전구체의 특성에 영향을 미치는 반응기 온도, 운반기체의 유량, 분무용액의 농도 최적화를 통해 후열처리 후에 얻어지는 녹색 발광의  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 특성을 최적화 하였다. 본 연구에서는 클로로실리케이트계 형광체 합성을 위해서 Cl 원료로서 낮은 온도에서 휘발성이 있는 염화암모늄을 사용하였다. 따라서 분무열분해 공정의 합성 조건에 따라서 얻어지는 전구체 분말에 함유된 염화암모늄의 양이 변하기 때문에 후열처리 과정에서 얻어지는

$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체의 조성, 결정구조 및 발광 특성이 많은 영향을 받았다. 본 연구에서 균일한 조성 및 형태, 높은 발광 세기를 가지는  $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$  형광체 합성에 있어서 최적의 운반기체의 유량, 반응기 온도 및 분무용액의 농도는 각각 40 l/minute, 700°C, 0.5 M 이었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. S. Kang, S. K. Hong, H. Y. Koo, S. H. Ju, Y. C. Kang, K. Y. Jung and S. B. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1617 (2006).
2. H. Y. Koo, S. K. Hong, J. M. Han and Y. C. Kang, *J. Alloy. Compd.*, In press (2007).
3. X. Zhang and X. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 622 (1992).
4. H. Lin, X. Liu and W. Xu, *J. Chin. Ceram. Soc.*, **25**, 494 (1997).
5. Y. H. Zhou and J. Lin, *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 856 (2006).
6. N. Joffin, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, G. Baret and A. Garcia, *J. Lumin.*, **113**, 249 (2005).
7. Y. Shimomura and N. Kijima, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, H86 (2004).
8. I. W. Lenggoro, B. Xia, H. Mizushima, K. Okuyama and N. Kijima, *Mater. Lett.*, **50**, 92 (2001).
9. B. W. Jeoung, G. Y. Hong, W. T. Yoo and J. S. Yoo, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, H213 (2004).
10. H. Y. Koo, D. S. Jung, S. H. Ju, S. K. Hong and Y. C. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**, 163 (2006).
11. H. Y. Koo and Y. C. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **16**, 485 (2006).