

LED용 질화물 형광체

박 영 조, 김 진 명, 이 재 옥 (한국기계연구원 부설 재료연구소 (KIMS))

I. 머리말

현재 가장 광범위하게 실용화되어 있는 백색LED는 청색LED 위에 황색 형광체를 도포하여 소자를 제조함으로써 백색을 구현하고 있다. 이 방법은 1997년 일본의 니치아사가 GaN 박막으로 제조된 청색LED 위에 YAG:Ce 형광체를 결합하여 개발하였다^[1]. 기술적인 면에서 LED의 핵심 요소 기술은 고효율·고출력 LED 칩 및 패키징 기술로 대별된다. 칩 및 모듈 패키징 기술의 개발에 따라서 중저휘도 LED에서 고휘도 LED를 거쳐서 궁극적으로는 조명용 백색LED로 나아가고 있다. 이러한 발전 상황에 따라서 패키징 기술에서 확보하여야 할 기술로서 저에너지 소모 광원인 LED를 이용하여 고휘도 백색광을 구현하는데 있어서 효율이 우수한 LED 칩 개발뿐만 아니라 절대적으로 필요한 것이 형광 소재이다. 형광 소재는 근자의 선 또는 청색LED 칩에서 나오는 빛 에너지를 여기원으로 활용하여 우리가 직접 눈으로 보는 가시광선으로 전환하는 물질이므로 백색광의 구현에 필수불가결한 핵심 소

재이다. 백색LED의 일반 조명 시장 진입을 앞두고 조명의 고효율화와 더불어 녹색/황색/적색 형광체를 적절하게 혼합하여 사용함으로써 고연색과 색온도 제어가 가능한 감성 조명의 개발에 집중하고 있다[그림 1]. 본고에서는 특히 고품격 감성 조명을 위하여 주목받고 있는 질화물 형광체에 집중하여 동 소재의 결정구조, 발광특성 및 합성 공정에 대해 소개하고자 한다.

II. LED용 형광체의 요구 조건과 질화물 형광체의 특징

용어의 혼동을 피하기 위해 본고에서는 oxynitride는 산질화물(酸窒化物), nitride는 음이온으로 질소만을 포함하고 있다는 의미에서 순질화물(純窒化物), 이상의 두 가지 물질을 통칭하여 질화물(窒化物)이라고 기술한다.

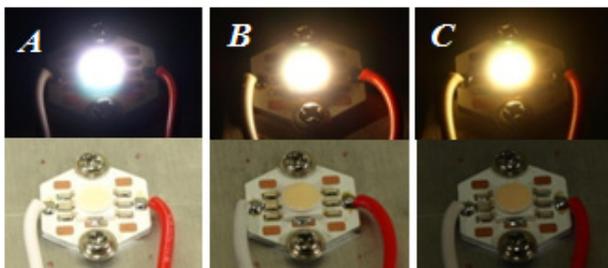
일반적으로 LED 형광체의 요구조건은 아래와 같다.

1. 강한 흡광(Strong absorption)

형광체는 여기원 LED 칩의 발광에 의해 조사되는 자외선(350~410nm) 또는 청색광(440~480nm)을 강하게 흡수해야만 한다. 일반적으로 흡광이 뛰어들수록 발광효율도 높다.

2. 넓은 여기 대역(Broad excitation spectrum)

형광체의 여기 대역은 LED 칩의 발광 범위와 잘 일치해야 한다. 백색광을 만드는 주된 방법인 청색LED 칩을



[그림 1] 고연색 색온도 제어 LED 광소자

사용할 경우 일반적으로 여기 범위는 모든 청색광 영역을 포함하는 것이 유리하다. 이는 선택된 입자결정(host crystal)이 큰 결정장 갈라짐(crystal field splitting) 또는 강한 전자구름 효과(nephelauxetic effect)를 가져야 한다는 것을 의미한다.

3. 유효한 발광 대역(Useful emission spectrum)

일반 조명에 사용되는 백색LED의 경우 고연색성을 위해 형광체의 발광 범위가 가능한 넓어야 한다. 반면 LCD 광원으로 사용되는 BLU용의 백색LED의 발광 범위는 고색재현성을 위해 가능한 좁은 것이 선호된다.

4. 높은 양자/변환 효율(High quantum/conversion efficiency)

양자 효율 또는 변환 효율이 높다는 것은 형광 과정에서의 에너지 손실이 적다는 것을 의미한다. 따라서 형광체는 자외선 또는 청색광의 여기에 대해 높은 양자/변환 효율을 가져야 한다. 양자 효율은 결정화 정도, 입자의 형상, 입자 크기 및 입자 크기 분포 등의 형광체 공정 조건과 밀접하게 연관되어 있다.

5. 작은 열적소광(Small thermal quenching)

열적소광이란 형광체의 열적 안정성을 나타내는 척도로서, 실용화를 위해 가장 중요한 기술적 지표라고 할 수 있다. 고효율 및 장수명의 LED 램프를 만들기 위해서는 형광체의 열적소광은 가능한 작아야 한다.

6. 높은 화학적 안정성(High chemical stability)

화학적 안정성이란 형광체의 화학 조성 및 결정 구조의 안정성뿐만 아니라 도핑된 희토류 이온의 전자가 화학적 자극 또는 자외선/청색광 조사에 의해 변하지 않는 안정성을 의미한다. 형광체는 대기 중에서 안정해야 하며 CO, CO₂, H₂O, 그리고 공기와 화학적으로 반응해서는 안 된다.

7. 적합한 입자 크기와 형상(Suitable particle size and morphology)

LED 형광체는 실제적 사용을 위해 에폭시 또는 실리콘

콘 수지 내에 균일하게 분산되어야 한다. 따라서 형광체 입자의 침전을 방지하기 위해서는 입자가 미세하고 균일해야 한다. 보통 입자 크기는 5~20 μ m 정도이며 입자 크기 분포는 가능한 좁을수록 좋다.

8. 저렴한 가격(Low cost)

형광체의 가격은 LED 칩에 비해 매우 저렴하고 백색 LED에 사용되는 형광체의 양 또한 수십 분의 일 그램밖에 되지 않는다. 그럼에도 불구하고 보통 소비자 및 생산자는 가격이 낮은 형광체를 환영한다. 형광체의 가격은 원료 물질, 합성 방법 및 공정 조건 등에 의해 좌우된다.

현재 보편적으로 산업화되어 있는 산화물 형광체에서 산소 원자의 전부 또는 일부가 질소 원자로 대체된 질화물 형광체는 강한 공유결합성과 낮은 전자친화도에 기인하여 장과장 여기/발광 특성 및 온도/습도 안정성이 우수하기 때문에 전 세계적으로 이에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 우리나라는 아직 기존의 산화물 및 황화물에 대한 연구가 주를 이루고 있으며 2009년 산업원천기술개발사업(화학연구원 주관, 총괄연구책임자 김창해 박사)을 통해 처음으로 질화물 형광체에 대한 국가과제가 시작되었다. 재료연구소 분말/세라믹연구본부 엔지니어링세라믹연구실에서는 동 사업의 세부과제의 하나로 “사이알론 형광체 합성 기술 및 생산 공정 기술”에 대해 연구를 수행하고 있다.

Ⅲ. 대표적인 질화물 형광체

희토류가 첨가된 질화물 형광체의 광발광 현상은 1997년 Lee 등에 의해 CaSiN₂:Eu²⁺에 대해 처음 보고되었다^[2]. 이후 van Krevel^[3], Uheda^[4], Hoppe^[5], Xie^[6] 등이 Y-Si-O-N:Ce³⁺, LaSi₃N₅:Eu²⁺, Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺, Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ 등의 광발광 특성이 보고되었다. 이후 현재에 이르기까지 전 세계적으로 질화물의 발광특성에 대한 광범위한 연구가 수행되고 있으며 수많은 질화물 형광체가 새롭게 보고되고 있다.

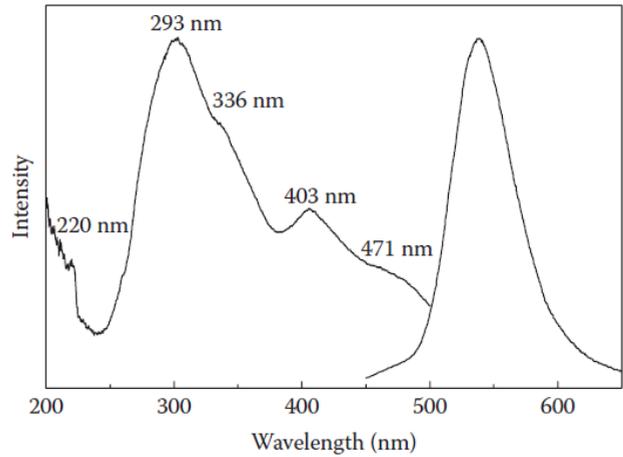
대표적인 질화물은 M-Si-N 화합물(nitridosilicate), M-

Si-Al-N 화합물(nitridoaluminosilicate), M-Si-Al-O-N 화합물(oxy-nitridoaluminosilicate) 등인데, 이들의 구조는 SiN_4 , Si(O,N)_4 , AlN_4 , Al(O,N)_4 등의 정사면체들이 네트워크 형태로 연결되어 있고 이 네트워크의 채널이나 빈 공간에 알칼리토금속 또는 란타게 금속이 침입형으로 고용된 형태이다. 질화물에 Eu^{2+} , Ce^{3+} 등의 희토류 활성이온이 첨가되면 이들은 질소와 짧은 거리의 공유결합을 형성하는데, 이 결합은 활성이온의 5d 에너지 준위를 낮추어 여기/발광 스펙트럼(excitation/emission spectrum)에서 장파장 방향으로의 쉬프트를 유도한다. 또한 질화물의 다양한 결정구조와 서로 다른 로컬 구조는 희토류 이온 5d 에너지 준위의 결정장 갈라짐(crystal field splitting)과 centroid-shift 현상을 일으켜 다양한 색깔의 빛을 방출할 수 있게 한다. 아울러 질화물 주격자는 열적·화학적으로 매우 안정하여 열적소광(thermal quenching)의 정도가 산화물이나 황화물에 비해 작은 장점을 지닌다. 이미 활성제로 Eu^{2+} 가 도핑된 α -SiAlON, β -SiAlON 및 CaAlSiN_3 등은 고효율 백색LED 제품의 핵심소재로 평가되어 상용화에도 성공하였다.

1. 녹색발광 β -SiAlON:Eu²⁺

1970년대 초반 Jack^[7] 및 Oyama^[8] 등에 의해 β - Si_3N_4 (베타질화규소) 결정구조의 변화 없이 양이온격자(Si)와 음이온격자(N)에 알루미늄(Al)과 산소(O)가 각각 치환고용되는 것이 밝혀졌으며 β -SiAlON(베타사이알론)이라고 명명되었다. 일반적으로 β -SiAlON의 구조식은 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 로 표기되어지며, z값은 양이온 Al의 고용지수로 0~4.2임이 밝혀져 있다.

Hirosaki 등에 의해 처음으로 β -SiAlON:Eu²⁺ 형광체의 녹색발광이 발견되었고^[9], 이후 Xie등은 동 형광체의 전반적인 발광특성에 대해 일괄적인 연구결과를 발표하였다^[10,11]. 출발원료 Si_3N_4 , AlN 및 Eu_2O_3 (or EuN)를 혼합하여 10기압 이상의 질소분위기하에서 2000°C 정도의 초고온에서 소성함으로써 효율이 우수한 β -SiAlON 형광체를 합성할 수 있다. [그림 2]는 β -SiAlON:Eu²⁺의 전형적인 PL특성 그래프로, 여기광은 250~550nm 영역을 커버하고 있으며 주발광파장은 538nm 부근이며 Eu^{2+} 사이트의 높



[그림 2] β -SiAlON:Eu²⁺ 형광체의 여기/발광 특성 (Em@293nm, Ex@538nm) Reprinted from Xie, R.-J. et al., *J. Electrochem. Soc.*, 154, J314-319, 2007.

은 대칭성에 기인하여 반치폭이 좁고 발광의 대칭성이 강한 것이 특징이다^[10]. 즉, Eu^{2+} 발광에서는 아주 좁은 반치폭에 해당하는 58nm가 측정되는데 이것은 2700cm^{-1} 의 작은 Stokes shift로 계산되며 β -SiAlON:Eu²⁺ 형광체의 높은 열안정성과 직접적으로 관련되어 있다. β -SiAlON:Eu²⁺ 녹색형광체는 높은 휘도와 상대적으로 좁은 반치폭을 갖는 발광특징에 의해 LED 텔레비전의 BLU 광원으로 널리 사용되어지고 있다.

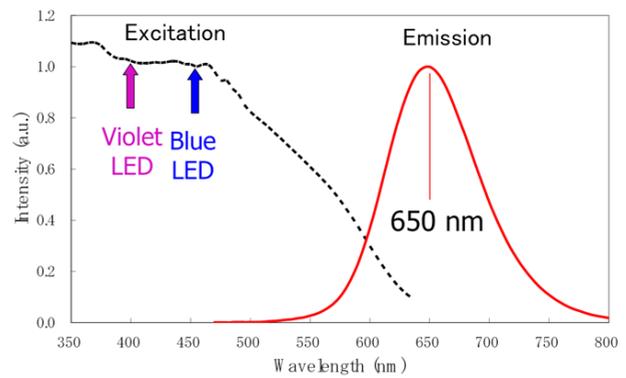
결정구조 내의 큰 빈 공간에 의해 금속 양이온의 침입형 고용이 가능한 α -SiAlON과 달리, [001] c축 방향으로의 비교적 좁은 채널만을 가진 β -SiAlON은 Al^{3+} 에 의한 치환형 고용 이외에는 양이온 고용이 불가능한 것으로 알려져 왔으므로 β -SiAlON:Eu²⁺ 형광체의 활성제 Eu^{2+} 의 격자 내 위치는 논란의 중심이었다. Li 등은 여섯 개의 $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ 사면체에 의해 만들어지는 c축 방향의 채널에 Eu^{2+} 가 침입형으로 고용되는 $\text{Eu}_y\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z-y}$ 구조식을 제안하였다^[12]. 최근에 이르러 Kimoto 등은 주사투과전자현미경(STEM)을 이용하여 원자의 위치를 직접 관찰함으로써 Li 등이 제안한 바와 같이 Eu 이온은 c축 채널 내에 존재한다는 것을 증명하였다^[13].

2. 황색발광 Ca- α -SiAlON:Eu²⁺

α - Si_3N_4 (알파질화규소)의 결정구조를 유지하는 고용체

인 α -SiAlON(알파사이알론)이 안정적으로 존재하기 위해서는 Al 이온 이외의 금속 양이온이 격자 내 빈 공간에 침입형으로 고용되어 전하균형 조건을 만족해야 하며, 이때의 구조식은 $M_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ 으로 표시된다. M 사이트에는 Li, Mg, Ca 및 Ce을 제외한 란타넘 족 금속들의 고용이 가능하며, 고용량 x는 전하중성 조건을 만족하기 위해 M 금속의 전자가 v 라고 할 때 $x = m/v$ 관계식에 의해 결정된다. 여러 금속 중 Ca에 의해 알파사이알론 구조가 안정화된 Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ 형광체의 발광특성이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 출발원료 Si₃N₄, CaCO₃(or Ca₃N₂), AlN 및 Eu₂O₃(or EuN)을 혼합하여 질소분위기하에서 1800°C 이상의 온도에서 소성함으로써 합성할 수 있다. 활성제 Eu²⁺의 크기는 약 2Å인데, α -SiAlON 결정 내의 빈 공간의 직경은 약 2Å으로 활성제 크기와 유사한 반면 β -SiAlON 결정 내의 채널 직경은 약 1.7Å으로 활성제에 비해 다소 작다. β -SiAlON 형광체의 합성온도가 2000°C 정도로 높은 것은 활성제의 고용을 위한 활성화에너지가 높기 때문이다. 한편, 알파사이알론 형광체의 구조식 $Ca_xSi_{12-m-n}Al_{m+n}O_nN_{16-n}Eu_y$ 와 베타사이알론 형광체의 구조식 $Si_{6-z}Al_{z-y}O_{z+x}N_{8-z-y}Eu_y$ 의 비교에서 유추할 수 있듯이, 전자는 후자에 비해 상대적인 ‘산소결핍(oxygen deficiency)/질소과잉(nitrogen excess)’에 기인하여 녹색발광으로부터 장파장 쉬프트 하여 황색발광을 나타낸다.

Eu²⁺ 무첨가 및 Eu²⁺ 첨가 Ca- α -SiAlON 형광체의 파장에 따른 반사율(reflectance)을 측정해 보면, Eu²⁺ 무첨가의 경우 297nm 부근에서 임자결정(host lattice)에 의한 약한 흡수단 만이 관찰된다. 또 이 재료는 흰색의 바디컬러를 나타내는 반면, Eu²⁺ 첨가의 경우 Eu²⁺에 의한 자외선~청색 영역의 높은 흡수율에 기인하여 황색 바디컬러를 나타낸다. 동 형광체의 PL 스펙트라의 일례를 [그림 3]에 나타내었는데, 302nm와 412nm 부근의 넓은 여기대역과 반치폭 94nm 및 중심파장 580nm의 대칭성이 강한 발광을 보인다^[14]. 알파사이알론은 넓은 (m, n)영역 및 y값에 각각 해당하는 임자결정의 조성과 활성제 농도에 걸쳐서 PL 스펙트라가 측정된다. Ca의 출발원료로 CaCO₃와 Ca₃N₂를 사용할 경우 각각 m=2와 m=3 근처에서 발광특



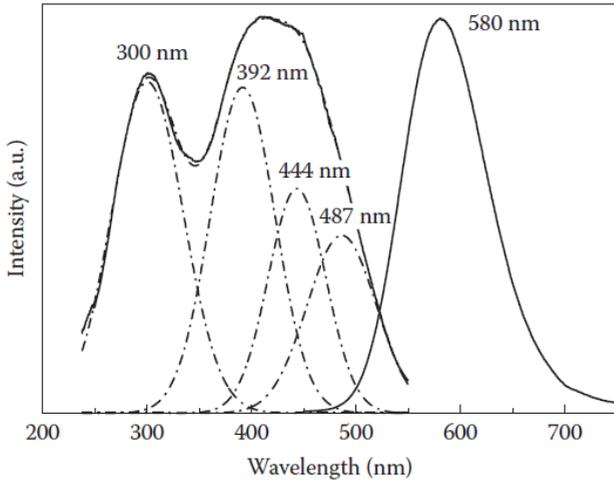
[그림 3] 미츠비시사 적색 형광체 CaAlSiN₃:Eu²⁺의 여기 및 발광 스펙트럼

성이 가장 우수하고 고용지수 m값이 증가할수록 발광의 중심은 장파장 쉬프트 한다. 한편, 활성제의 농도 y값의 최적치는 0.03~0.08 정도이며 m값과 마찬가지로 y값이 증가할수록 장파장 방향으로 발광의 중심이 이동한다.

3. 적색발광 CaAlSiN₃:Eu²⁺

적색발광 CaAlSiN₃:Eu²⁺ 형광체는 Uheda 등에 의해 비교적 최근인 2006년에 처음으로 보고되었다^[15]. 출발원료 Si₃N₄, Ca₃N₂(or CaCO₃), AlN 및 EuN(or Eu₂O₃)을 혼합하여 질소분위기하에서 1600°C 이상의 온도에서 소성함으로써 합성할 수 있다. 250~600nm에 이르는 광대역에서 여기가 가능하며, 특히 근자외선~청색 대역의 높은 여기효율에 기인하여 청색칩 기반 LED 패키징 구성 시 여러 종류의 적색 형광체 중 가장 높은 광효율을 구현하는 것으로 알려져 있다. 일반적인 발광대역은 550~800nm을 커버하며 반치폭은 93nm이며 중심파장은 655nm 정도이다. CaAlSiN₃:Eu²⁺ 형광체의 전형적인 여기 및 발광 스펙트라는 [그림 4]와 같다. 한편, 농도소광을 일으키는 활성제의 한계 고용량은 1.6mol%이며, 450nm 청색칩으로 여기서 흡수율은 86%이고 외부양자효율은 70%에 이른다.

적색 형광 소재는 조명용 백색LED 기술에 있어서 색온도가 제어된 고연색의 백색광을 구현하여 조명의 고품위화를 구현하는 필수 핵심 소재이다. 이러한 적색 형광 소재는 최고의 난해한 기술로 알려져 있으며 황색 및 녹색 소재와는 달리 국내 개발이 전무하며, 국외에서도 일본의 미츠비시사 만이 상용화 기술을 확보하고 있기 때문



[그림 4] Ca- α -SiAlON:Eu²⁺ 형광체의 여기/발광 특성 (Em@400nm, Ex@580nm) Reprinted from Xie, R.-J. et al., *J. Phys. Chem. B*, 108, 12027-2031, 2004.

에 우리나라가 기술 경쟁력을 확보하기 위해서는 적색 형광 소재의 개발이 시급한 실정이다.

IV. 질화물 형광체의 합성 방법

지금까지 보고되어 있는 질화물 형광체의 합성법은 고온고상반응법, 가스환원질화법, 탄화환원질화법, 암모노써멀합성법 및 직접질화법 등이 있다^[16].

1. 고온고상반응법(High-temperature solid-state reaction)

고상반응은 질화물 형광체를 합성하는데 있어 매우 일반적이며 간단한 방법이다. 고상반응법은 분말 상태의 서로 다른 물질을 화학 당량비(molar ratio)에 의해서 섞은 후 고온으로 온도를 높여 물질을 합성시키는 방법이다. 온도를 올리면 열에너지에 의해 물질을 이루는 원자의 운동 에너지가 증가하여, 이 원자가 이웃한 물질로 침투하여 서로 맞닿아 있는 고체 입자 사이의 계면에서 반응이 시작되며 이후 표면확산, 화학반응, 핵생성 및 성장 등의 과정을 통해 합성이 이루어진다. 일반적으로 넓은 비표면적을 가진 미세한 입자일수록 빠르게 반응이 진행되며, 열역학적인 조건을 충족시키고 반응속도론적 고려에 의해 고온에서 반응이 이루어진다.

나이트리도실리케이트의 경우 질화규소와 금속질화물의 반응 또는 실리콘다이아미드와 금속간의 반응에 의해 합성된다. Uehda 등은 모든 초기 분말을 질화물로 사용하여 적색 발광을 하는 CaAlSiN₃:Eu²⁺을 합성하였다^[15]. 한편, 질화규소의 안정성으로 인해 높은 온도 및 고압 질소 분위기가 필요한 것을 보완하기 위해 Schnick 등은 반응성이 좋은 실리콘다이아미드(Si(NH)₂)로 삼상 또는 다상계 나이트리도실리케이트를 다수 합성하였다^[17]. α -SiAlON:Eu²⁺ 또는 β -SiAlON:Eu²⁺과 같이 산소가 포함된 사이알론의 경우 초기 물질로 금속산화물 또는 금속탄산염 등을 질화물들과 함께 혼합하여 합성할 수 있다.

고온고상반응법의 경우 산업적 스케일에서 합성할 수 있다는 장점이 있지만 초기 분말인 금속질화물의 가격이 비싸다는 단점이 있다. 또한 고온에서 합성하기 때문에 입자간 응집현상이 강하게 일어나며 입자 크기가 크고 입도 분포 범위가 넓어 분쇄과정이 필요한데, 이로 인해 생기는 오염 및 표면결함은 형광체의 효율을 저하시키는 단점으로 작용한다.

2. 가스환원질화법(Gas reduction and nitridation)

가스환원질화법은 저가로 쉽게 구할 수 있는 산화물 분말로부터 질화물 형광체를 합성하기 때문에 효율적이며 경제적인 합성법이다. 이 방법은 관상로에 환원제/질화제로 암모니아 혹은 암모니아-메탄 가스를 흘려주면서 반응을 진행한다. Suehiro 등은 가스환원질화법을 통해 Ca- α -SiAlON:Eu²⁺를 합성하였으며^[18] Li 등도 역시 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺를 동 방법으로 합성하여 보고하였다^[19]. 가스환원질화법의 순도는 승온속도, 합성온도, 유지시간, 가스 유속, 후처리 등의 공정 변수에 의해 결정된다. 이러한 변수들을 세심하게 조절할 경우 작은 입자 크기 및 좁은 입도 분포를 가진 형광체를 매우 효율적으로 합성할 수 있다.

3. 탄화환원질화법(Carbothermal reduction and nitridation)

탄화환원질화법은 질화규소, 질화알루미늄, β -사이알론을 포함한 질화물 세라믹 분말을 합성하는데 광범위하

게 사용되어왔다. 탄화환원질화법은 현재 질화알루미늄을 합성하는데 가장 많이 사용되는 방법 중 하나이며, 질화물 형광체 재료의 합성에도 적용되고 있다. Zhang 등은 Ca- α -SiAlON:Eu²⁺를 합성하였으며^[20], Piao 등은 M₂Si₅N₈:Eu²⁺(M=Ca,Sr)를 합성하였다^[21].

일반적으로 화학량론적 양보다 과잉으로 첨가된 탄소는 반응속도를 증가시키고 응집 현상을 조절하는 등의 순기능을 가지고 있다. 하지만 반응 후의 잔류 탄소는 형광체의 흡광 및 발광 특성을 상당히 저하시킨다. 따라서 600°C 이상의 산화 분위기에서 연소시켜 잔류 탄소를 제거하는 방법이 사용되고 있다. 하지만 이 과정에서 형광체 분말의 산화를 초래하여 형광 특성이 감소할 수 있으므로, 산소 및 탄소가 없는 체임버형 로 내에서 질소 또는 암모니아 분위기 및 고온에서 연소시키는 방법이 고안되어 있다.

4. 암모노써멀합성법(Ammonothermal synthesis)

산소를 기반으로 하는 화합물은 수열합성법을 통한 합성이 많이 연구되어왔다. 암모니아는 다른 어떤 용매보다 물과 비슷한 물리적 성질을 가지고 있기 때문에 암모노써멀 합성 기술은 질소를 기반으로 한 화합물 합성에 유망한 방법이라고 할 수 있다. 더욱이 이 방법은 낮은 온도(600~800°C)에서 합성이 가능하며 나노 사이즈의 분말을 생산할 수 있다는 장점이 있다. 암모노써멀합성법은 1966년에 Juza와 Jacobs에 의해 처음 개발되었으며, Li 등은 처음으로 암모노써멀합성법을 이용하여 질화물 형광체를 합성하였다^[22]. 한편, CaAlSi 합금을 100MPa의 초임계 암모니아와 반응시켜 소듐암모노메탈라이트로 변환시킨 후

열처리를 통해 질화물로 분해반응을 통해 CaAlSiN₃:Eu²⁺ 분말을 합성하는 기술도 소개되어 있다. 암모노써멀합성법은 높은 온도 및 미세한 크기를 가진 나이트리도실리케이트 형광체 합성을 가능케 하며, 합성 변수에 따라 입자 형태를 조절할 수 있는 특징이 있다.

5. 직접질화법(Direct nitridation)

직접질화법은 질화규소와 질화알루미늄을 합성하는데 사용되고 있다. 이 방법은 규소 및 알루미늄 분말과 질소가스 사이에 일어나는 반응으로 이루어진다. 반응을 향상시키기 위해 소량의 촉매로 불화물(Fluoride) 등이 첨가되기도 한다. Piao 등은 적색 발광 형광체인 CaAlSiN₃:Eu²⁺와 Ba₂Si₅N₈:Eu²⁺를 직접질화법을 이용하여 합성하였다^[23,24].

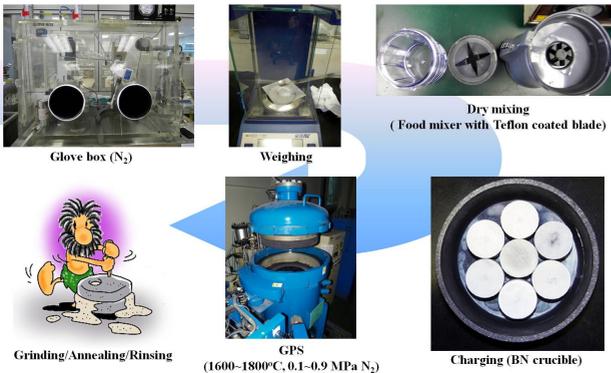
[표 1]에 질화물 형광체의 합성법을 요약정리 하였다. 현재는 고상반응법이 상용 형광체 분말을 합성하는데 가장 널리 사용되고 있다. 분말의 특성(입도, 입도분포, 입자 형상, 결정도, 불순물 첨가정도), 광발광 특성(양자효율, 흡광), 그리고 형광체의 제조비용 등은 형광체 합성 방법과 밀접하게 연관되어 있다. 높은 효율을 가진 질화물 형광체를 대량 생산하기 위하여 형광체 연구자 및 공학자들은 비용 효율적이며 단순한 공정의 합성법을 계속 연구하고 있다.

V. 질화물 형광체의 합성공정 예^[25]

질화물 형광체 제조를 위한 공정상의 주요 장비 및 치구를 공정의 흐름도를 따라서 [그림 5]에 정리하였다. 본

[표 1] 질화물 형광체의 합성법 및 장단점

합성법	원료 분말	분위기	온도	비고
고상반응	질화물 산화물	질소	1,400-2,050°C	양산 스케일, 고가, 고품질, 글러브박스 필요, 분쇄 필요
가스환원질화	산화물	암모니아/메탄	1,350-1,550°C	양산 스케일, 저가, 미세한 분말, 후열처리 필요
탄화환원	산화물 탄소	질소	1,400-1,600°C	양산 스케일, 저가, 잔류 탄소 제거 필요
암모노써멀	금속 아마이드 이미드	암모니아	600-800°C	연구실 스케일, 매우 미세한 분말, 후열처리 필요
직접질화	금속 실리케이트	질소	1,350-1,550°C	양산 스케일, 저가, 폭발 위험, 분쇄 필요



[그림 5] 질화물 형광체 제조를 위한 장비 및 처구

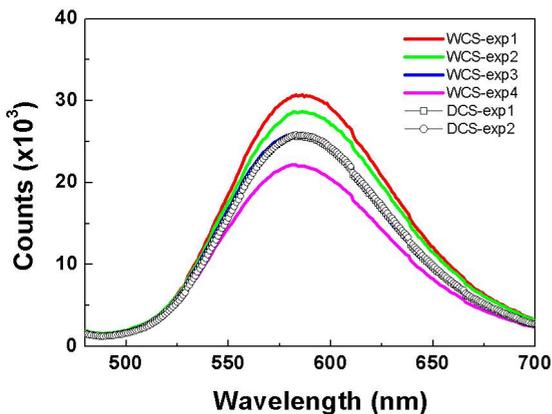
고에서는 재료연구소의 동 연구실에서 연구를 진행하고 있는 사이알론 형광체를 예로 들어 질화물 형광체 합성 공정을 소개하고자 한다.

1. 원료 혼합 공정

산질화물 형광체 α -SiAlON을 합성하기 위해 출발원료로써 Si_3N_4 , AlN, CaCO_3 그리고 Eu_2O_3 분말을 혼합한다. 상기 원료 분말을 화학당량비(molar ratio)에 의해서 칭량한다. 출발원료분말 간의 상대적으로 균일한 혼합 및 대량 혼합에 유리할 것이라 기대되는 습식혼합과 소량의 다양한 조성을 단시간에 혼합함으로써 조성 스크리닝에 유리한 건식혼합의 공정 예를 아래에 기술하였다.

● 습식혼합공정(아래 [그림 6]의 WCS)

통상적으로 출발원료 분말 간의 균일한 혼합을 위해



[그림 6] 건식혼합(WCS)/습식혼합(DCS) 공정이 PL 특성에 미치는 영향

가장 많이 사용되는 공정은 습식법이다. 나일론 용기, 공업용 에탄올 및 직경 5mm 질화구소 볼을 사용하여 유성밀링(planetary milling)을 4 시간 실시하였다. 습식 밀링 후 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 70°C에서 용매를 증발시킨 후 105°C의 건조기에 보관하여 잔류 수분을 제거하였다. 수분 제거 후 #325 메쉬에 의한 체가름을 실시하여 응집체를 제거 후 최종 혼합분말을 비닐 팩에 포장하여 진공 데시케이트 내에 보관한다.

● 건식혼합공정(아래 [그림 6]의 DCS)

공정 간략화 및 혼합 공정 중의 출발원료의 산화를 최소화하기 위해 food mixer를 이용하여 단시간에 완료되는 건식혼합을 실시하였다. food mixer를 사용하여 90 sec 단위로 2회 혼합하였으며, 믹싱용의 블레이드는 teflon으로 코팅된 blade를 사용하였다. 최종 혼합분말을 비닐 팩에 포장하여 진공 데시케이트 내에 보관한다. CaAlSiN_3 형광체의 제조 시, 산화물 첨가 없이 질화물만으로 구성된 원료를 혼합할 경우, 원료의 산화가 공기 중에서 폭발적으로 일어나므로 글러브 박스 내에서 건식 혼합공정을 진행하였다.

2. 고온 합성 공정

산질화물인 사이알론은 출발원료로 공유결합성이 강한 Si_3N_4 를 사용하기 때문에 반응속도론적으로 충분한 확산계수를 갖지 못하는 것에 기인하여 고상 또는 기상을 통한 형광체의 합성은 불가능하다. 따라서 산화물 또는 질화물의 첨가제를 동시에 혼합하여 공정액상(eutectic liquid)의 생성을 유도하고 이렇게 생성된 액상을 물질이동의 통로로 활용함으로써 사이알론 형광체를 합성한다. 이 때 상기의 소성 공정은 출발원료 중의 질화물이 고온에서 분해되는 것을 억제하기 위해 고압의 질소분위기 하에서 이루어지는데 이것을 가스압합성(GPS: gas pressure synthesis)이라고 칭한다.

BN용기에 일정량의 혼합분말을 자유낙하에 의한 자체하중에 의해 충전 후 질소가스분위기 하에서 고온 합성하였다. GPS에 의해 사이알론 형광체를 합성할 경우, 혼합분말을 고온 합성로에 장입할 때 BN(boron nitride) 재질의 도가니를 사용하였다. 이것은 흑연 발열체 및 기타 오

염 물질에 의한 오염을 최소화하고 형광체 시편 내부에 SiC 형성을 억제하기 위한 선택이다. 고온합성 시 상온에서 300°C 또는 800°C까지는 진공분위기에서 승온을 하고, 이후의 온도에서 N₂ Gas를 충전 하기 시작하여 1200°C 도달 시 0.1~0.9MPa 압력까지 가압시킨 후 최종 합성온도까지 이 압력을 유지하였다.

● 분말 혼합 공정의 영향

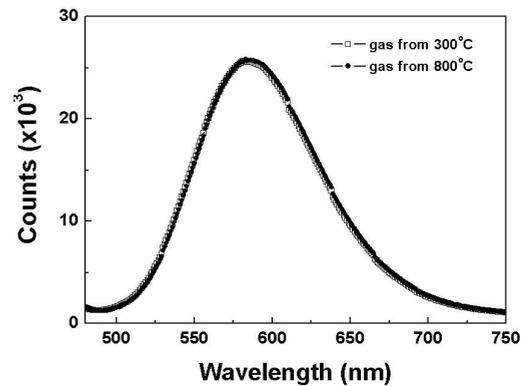
[그림 6]에 플롯한 PL 특성으로 판단하면 WCS-exp1이 DCS-exp1에 비해 휘도가 높게 측정되었다. 이와 같은 결과는 혼합 분말의 균일성(homogeneity)은 WCS가 DCS에 비해 우수한 것에 기인하는 것으로 추정된다. 한편, 두 경우 모두 발광의 중심은 580nm 정도로 동일하며 반치폭도 동일한 것으로 나타났다. 그림에서 'exp'는 분말 혼합 후 보관 상태에서 고온합성을 위해 개봉한 횟수를 나타낸다.

● 혼합분말 노출 빈도의 영향(aging 특성)

앞 절에서 기술한대로 건식 및 습식 혼합분말의 보관은 진공 데시케이터를 사용하였다. 시간 간격을 두고 진공 데시케이터에 보관한 동일한 배치 분말에 의해 동일한 조건으로 형광체를 합성한 실험을 통해 aging 특성을 평가하였다. [그림 6]에서 명확히 알 수 있듯이 습식공정으로 혼합한 분말의 경우 공기 중 노출의 빈도에 따라 PL 특성이 저하되는 aging 특성이 나타난다. 이에 반해 건식공정으로 혼합한 분말의 경우 공기 중 노출을 반복하여도 동일한 PL 특성을 유지함으로써 aging에 강한 것으로 나타났다.

● 질소가스 주입 온도의 영향

GPS 수행 시, 승온의 초기에는 진공 분위기를 유지하여 수분 등의 휘발성 물질을 제거한 후 1200°C에 도달할 때 까지 가스압력이 0.9 MPa이 되도록 질소를 주입한다. 질소를 주입하는 온도를 300°C와 800°C로 변화시켜 이의 영향을 분석하였다. 300°C의 가스주입은 본 연구실에서 통상적으로 실시해오던 공정조건이며, 800°C의 가스주입은 NIMS의 형광체 특허를 참고한 것이다. [그림 7]은 가스주입 온도의 차이에 따른 합성된 형광체의 PL Spectra를 측정된 것인데, 두 경우의 실험에서 거의 동일한 형광 특성이 측정되었다.



[그림 7] 질소주입 온도 차이에 의한 PL Spectra

3. 후처리 공정

● 분쇄 공정

GPS 공정에 의해 제조된 잉곳 형태의 형광체를 충분히 분쇄하여 수 μ m 직경의 입자로 만든다. 입자의 크기가 너무 작으면 여기광과 발광광이 과도하게 산란되어 발광 효율이 낮아지고, 입자의 크기가 너무 크면 여기광과 발광광이 투과하지 못하게 되어 발광효율이 저하된다. 유발 분쇄는 분쇄 및 혼합을 위해 일반적으로 채택하고 있는 가장 간단한 공정이다.

● 어닐링 공정

유발분쇄를 통해 발생하는 PL 특성의 저하를 회복시키기 위해 어닐링(annealing) 처리를 하였다. 알루미늄 튜브를 사용하여 5%H₂/95%N₂ 가스를 150ml/min의 유량으로 흘리는 분위기 하에서 1400°C 온도에서 4시간 동안 유지하였다.

PL 특성을 측정된 결과, 상기의 조건에 의한 어닐링에 의해 표면결함이 회복되어 분쇄상태에 비해 휘도가 증가하였다

● 산세정 공정

산세정(acid rinsing) 공정은 분쇄된 입자 사이에 존재하는 비정질 유리상(amorphous phase)을 용해시켜 형광체 결정만을 분리하여 수득하는 것과 미세한 입자를 제거하는 두 가지 효과에 기인하여 광특성 향상을 도모하는 일반적인 후처리 공정 중 하나이다. 본 연구에서는

H₂SO₄:HF:H₂O = 5:5:390 조성의 산 용액에 대해 유발분쇄를 거친 형광체 분말을 투입하고 300rpm으로 24시간 처리 후 3회 증류수로 세척하여 건조하였다.

VI. 맺음말

수 많은 형광체가 알려져 있지만 그중에서 일부만이 LED 응용에 적합한데, 이것은 LED 형광체의 선택 조건 및 요구사항에 의거한다. 이러한 선택 조건 및 요구사항은 형광체 연구자 및 공학자들에게 설계, 개발 및 활용에 있어 직접적인 도움을 준다. 질화물 형광체는 여기원으로 표준화된 청색LED에 의한 여기특성, 발광특성 및 열안정성이 기타의 형광물질에 비해 우수한 것으로 증명되어 산업화에 이르고 있다. 질화물 형광 소재 기술은 향후 LED 조명의 제품 경쟁력과 직결되어 있을 뿐 아니라, 장기적으로 조명의 광내구성 향상을 위해 질화물 형광체가 종래의 산화물 또는 황화물 형광체를 전량 대체할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] Nakamura, S., Fasol, G., The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [2] Lee, S. S., Lim, S. S., Sum, S., and Wager, J. F., Photoluminescence and electroluminescence characteristics of CaSiN₂:Eu phosphor. In Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation (SPIE), ed. A. Hariz, V. K. Varadan, and O. Reinhold, 75-3. Vol. 3241. Bellingham, WA: ETATS-UNIS:SPIE., 1997.
- [3] van Krevel, J. W. H., Hintzen, H. T., Metselaar, R., and Meijerink, A., Long wavelength Ce³⁺ emission in Y-Si-O-N materials. J. Alloys Compd. 268:272-77, 1998.
- [4] Uheda, K., Takizawa, H., Endo, T., Yamane, H., Shimada, M., Wang, C. M., and Mitomo, M., Synthesis and luminescent property of Eu³⁺-doped LaSi₃N₅ phosphor. J. Lumin. 87-9:967-69, 2000.
- [5] Hoppe, H. A., Lutz, H., Mory, P., Schnick, W., and Seilmeier, A., Luminescence in Eu²⁺-doped Ba₂Si₅N₈: Fluorescence, thermoluminescence, and

upconversion. J. Phys. Chem. Solids, 61:2001-006, 2000.

- [6] Xie, R.-J., Mitomo, M., Uheda, K., Xu, F.-F., and Akimune, Y., Preparation and luminescence spectra of calcium- and rare-earth (R = Eu, Tb, and Pr)-codoped α-SiAlON ceramics. J. Am. Ceram. Soc. 85:1229-234, 2002.
- [7] Jack, K. H., Review: Sialons and related nitrogen ceramics. J. Mater. Sci. 11:1135-158, 1976.
- [8] Oyama, Y. and Kamigaito, O., Solid solubility of some oxides in silicon nitride, Jpn. J. Appl. Phys. 10:1637-642, 1971.
- [9] Hirosaki, H., Xie, R.-J., Kimoto, K., Sekiguchi, T., Yamamoto, Y., Suehiro, T., and Mitomo, M., Characterization and properties of green-emitting β-SiAlON:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes. Appl. Phys. Lett. 86:211905-211905, 2005.
- [10] Xie, R.-J., Hirosaki, N., Li, H. L., Li, Y. Q., and Mitomo, M., Synthesis and photoluminescence properties of β-sialon:Eu²⁺ (Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z}:Eu²⁺)— promising green oxynitride phosphor for white light-emitting diodes. J. Electrochem. Soc. 154:J314-319, 2007.
- [11] Xie, R.-J., and Hirosaki, N., Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs— review. Sci. Technol. Adv. Mater. 8:588-600, 2007
- [12] Li, Y. Q., Hirosaki, N., Xie, R.-J., Takeda, T., and Mitomo, M., Crystal and electronic structures, luminescence properties of Eu²⁺-doped Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z} and M_ySi_{6-z}Al_{z-y}O_{2+y}N_{8-z-y} (M = 2Li, Mg, Ca, Sr, Ba). J. Solid State Chem. 181:3200-210, 2008.
- [13] Kimoto, K., Xie, R.-J., Matsui, Y., Ishizuka, K., and Hirosaki, N., Direct observation of single dopant atom in light-emitting phosphor of β-sialon Eu²⁺. Appl. Phys. Lett. 94:041908, 2009.
- [14] Xie, R.-J., Hirosaki, N., Mitomo, M., Yamamoto, Y., and Suehiro, T., Optical properties of Eu²⁺ in α-SiAlON. J. Phys. Chem. B 108:12027-2031, 2004.
- [15] Uheda, K., Hirosaki, N., Yamamoto, Y., Naoto, A., Nakajima, T., and Yamamoto, H., Luminescence properties of a red phosphor, CaAlSiN₃:Eu²⁺, for white light-emitting diodes. Electrochem. Solid State Lett. 9:H22-25, 2006.
- [16] Xie, R.-J., Li, Y.-Q., Hirosaki, N. and Yamamoto, H.,

Nitride phosphors and solid-state lighting, Series in Optics and optoelectronics, Edited by Pike, E. R. and Brown, R. G. W., CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton London New York, 2004.

- [17] Schnick, W., Huppertz, H., and Lauterbach, R., High temperature synthesis of novel nitride- and oxonitrido-silicates and sialons using rf furnaces. *J. Mater. Chem.*, 9:289-96, 1999.
- [18] Suehiro, T., Hirosaki, N., Xie, R.-J., and Mitomo, M., Powder synthesis of Ca- α -sialon as a host material for phosphors. *Chem. Mater.*, 17:308-14, 2005.
- [19] Li, H. L., Xie, R.-J., Hirosaki, N., and Yajima, Y., Synthesis and photoluminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ red phosphor by a gas-reduction and nitridation method. *J. Electrochem. Soc.*, 155:J378-381, 2008.
- [20] Zhang, H. C., Horikawa, T., Hanzawa, H., Hamaguchi, A., and Machida, K., Photoluminescence properties of α -sialon: Eu^{2+} prepared by carbothermal reduction and nitridation method. *J. Electrochem. Soc.*, 154:J59-61, 2007.
- [21] Piao, X. Q., Horikawa, T., Hanzawa, H., and Machida, K., Characterization and luminescence properties of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white light-emitting-diode illumination. *Appl. Phys. Lett.*, 88:161908, 2006.
- [22] Li, J. W., Watanabe, T., Wada, H., Setoyama, T., and Yoshimura, M., Low-temperature crystallization of Eu-doped red-emitting CaAlSiN_3 from alloy-derived ammonometallates. *Chem. Mater.*, 19:3592-594, 2007.
- [23] Piao, X. Q., Machida, K., Horikawa, T., and Hanzawa, H., Self-propagating high temperature synthesis of yellow-emitting $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors for white light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 91:041908, 2007.
- [24] Piao, X. Q., Machida, K., Horikawa, T., Hanzawa, H., Shimonura, Y., and Kijima, N., Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ phosphors by SHS. *Chem. Mater.*, 194:4592-599, 2007.
- [25] 산업원천기술개발사업 '고연색 LED 조명용 적색 형광 질화물 소재 및 자기 조립 적층 기술 (연구책임자 화학연구원 김창해 박사)' 과제연차보고서, 2010.

저 자 약 력

박 영 조



- 1987년 3월~1994년 2월 : 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 학사
- 1994년 03월~1996년 2월 : 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 석사
- 1996년 10월~2000년 3월 : 동경대학교 공과대학 재료학과 박사
- 2000년 4월~2001년 6월 : 동경대학교 공과대학 재료학과 포닥
- 2001년 8월~2003년 8월 : 미국 오크리지국립연구소(ORNL) 포닥
- 2003년 10월~현재 : KIMS 책임연구원
- 2009년 3월~현재 : 부경대학교 신소재공학부 겸임교수

이 재 욱



- 1990년 3월~1994년 2월 : KAIST 전자재료공학과 학사
- 1994년 3월~1996년 2월 : 서울대학교 공과대학 무기재료공학과 석사
- 1999년 3월~2004년 2월 : 서울대학교 공과대학 재료공학부 박사
- 1996년 3월~1998년 8월 : 삼성전관 연구원
- 2004년 8월~현재 : KIMS 선임연구원
- 2010년 1월~ 2011년 5월 : 미국 오크리지연구소(ORNL) 방문연구원

김 진 명



- 2005년 3월~2010년 2월 : 서울대학교 공과대학 재료공학부 학사
- 2010년 3월~2012년 2월 : 서울대학교 공과대학 재료공학부 석사
- 2012년 3월~현재 : KIMS 연구원