

## 총 설

# 분무열분해법에 의한 형광체 입자의 제조

강윤찬 · 정경렬\* · 박승빈\*\*†

건국대학교 화학공학과  
143-701 서울시 광진구 화양동 1  
\*공주대학교 화학공학과  
314-701 충남 공주시 신관동 182  
\*\*한국과학기술원 생명화학공학과  
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1  
(2006년 6월 21일 접수, 2006년 6월 23일 채택)

## Preparation of Fluorescence Particles by Spray Pyrolysis

Yun-Chan Kang, Kyeong-Youl Jung\* and Seung-Bin Park\*\*†

Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Gongju National University, 182, Shingwan-dong, Gongju-si, Chungnam 314-701, Korea  
\*\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea  
(Received 21 June 2006, accepted 23 June 2006)

## 요 약

분무 열분해법이란 전구체를 용해시킨 용액을 수 마이크로에서 수십 마이크로 크기의 액적으로 분무한 후, 용매를 증발시키고 석출된 전구체를 열분해하여, 입자 및 필름을 제조하는 공정이다. 이 분무 열분해법의 핵심 요소는 전구체, 용매, 액적 제조 그리고 분해 반응기 등 4가지이다. 이 4가지 요소의 적절한 조합에 의해서 현존하는 거의 대부분의 입자와 필름을 제조할 수 있는 범용성이 높은 기술이다. 현재 기술 수준으로는 상업적인 성공을 거두기는 힘들지만 향후 다성분계의 입자나 필름, 혹은 고기능성 입자의 제조에 응용될 경우 매우 유용한 기술로 각광을 받을 전망이다. 본 총설에서는 이 분무 열분해법을 이용해서 만들어지는 입자 중에서 주로 형광체를 중심으로 지금까지 개발된 다양한 분무 열분해 공정 기술을 소개한다.

**Abstract** – Spray pyrolysis is a process to prepare particles and films by evaporating and decomposing droplets of precursor solutions in the order of 1-10 micrometer in diameter. Key elements of the spray pyrolysis process include precursor, solvent, droplet generator, and reactor. Various combination of these 4 elements produces wide range of particles and films. In general, the current status of the spray pyrolysis technology is not quite promising for commercial success. However, this process will be feasible to produce multicomponent functional materials of controlled morphology. In this paper, current status of the spray pyrolysis technology is introduced with the emphasis of production of fluorescence particles.

**Key words:** Spray Pyrolysis, Phosphor, Morphology Control

## 1. 서 론

무기물 입자 및 필름은 다양한 구조물이나 기능성 소자의 제조에 필수적인 기초 소재이다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 많은 입자들은 소결 및 분쇄 과정을 거치는 고상법에 의해 제조되거나 침전법 등의 액상법에 의해서 제조된다. 필름의 경우도 이미 제조된 입자를 코팅하거나 CVD법에 의해 제조하는 경우가 많다. 최근에는

필름 성장을 빠르게 하기 위해서 CVD법 보다는 더 좋은 방법이 필요하게 되었고, 기존의 고상법이나 액상법으로 제조하기 힘들었던 다성분계 입자나 고기능성 입자의 제조가 필요하게 되었다.

액적 분무 열분해 법(spray pyrolysis)은 전구체 용액을 액적화 하고 용매를 증발시킨 후 전구체를 분해하여 입자나 필름을 만드는 공정으로서 카본 나노튜브까지 제조하는 등 그 응용성이 매우 높은 방법이다[1]. 이 액적분무 열분해법은 이미 잘 알려진 방법으로서, 그리 많은 연구자들에게는 각광을 받는 기술은 아니었다. 최근 6년간 SCI 저널에 발표된 논문 중에서 ‘spray pyrolysis’란 키워드로 논

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: SeungBinPark@kaist.ac.kr

문을 찾아보면 1,300편에 불과하고 이중 인도와 일본이 각각 15%의 논문을 발표했고 한국이 13%로 3위를 차지하고 있다. 기타 중국, 미국, 프랑스가 그 뒤를 잇고 있다. 연도별 논문의 수도 2000년 150여 편이었던 논문이 2005년에는 350편 수준으로 꾸준히 증가세를 보이고 있을 뿐이다.

논문의 수에서 알 수 있는 것은 독일, 미국, 프랑스 등의 나라보다는 아시아 국가가 이 분야에서 많은 논문을 쓰고 있다는 점이다. 이는 정보 전자 소재를 생산할 필요성이 미국, 독일, 프랑스에 비해 아시아 국가들이 더 많기 때문이라고 보인다. 한 가지 특이한 점은 인도의 경우 많은 논문들이 액적 분무에 의한 필름의 제조와 관련된 논문인데 반해 일본 한국은 입자의 제조에 더 많은 관심을 가지고 있다. 인도의 필름제조 관련 기술은 Patil[2]의 논문에 리뷰가 잘 되어있다.

본 논문에서는 분무 열분해 공정에 필요한 핵심 요소를 설명하고 형광체의 형상과 크기 조절을 위해 지금까지 개발된 다양한 방법을 소개한다. 이어서 평판 디스플레이 소재에 응용된 형광체의 제조 방법을 리뷰한다.

## 2. 분무열분해 공정의 핵심 요소

### 2-1. 액적 발생 장치

액적 발생 장치는 분무 열분해법의 생산성 및 입자의 크기 분포 형상 등을 결정하는 중요한 요소이다. 액적을 만드는 가장 고전적인 방법은 기체와 액체를 동시에 분무하는 전통적인 노즐 분무 방식이다. 이 방법은 이미 농약의 살포 등에 이용되는 기술로서 매우 완성도가 높은 상태이다. 액적의 크기가 수십에서 수백 마이크로 크기이며 액적 크기 분포가 커서 입자의 형상 및 크기 분포 조절이 매우 어렵다.

초음파 분무법은 50 KHz에서부터 1.7 MHz의 진동자를 이용하여 액적을 만드는 방법이다. 이 방법으로는 수 마이크로 크기의 액적을 제조할 수 있으며 크기 분포가 비교적 좁다.

정전분무법은 분무 노즐에 전압을 걸어서 액적을 분무하는 방법이다. 이는 마이크로보다 작은 액적을 만드는 방법이나 생산성이 낮아 실용성이 낮은 것으로 판단된다. 그러나 최근에 정전 분무법이 다양하게 개발되면서 향후 실용성 있는 정전 분무법이 나올 것으로 기대된다.

이상 3가지 분무법 이외에도 다양하게 액적을 제조하는 방법이 가능하며, 원칙적으로 액체의 표면장력을 극복하고 inertia force를 어떻게 효율적으로 액체에 전달하는 가 하는 것이 관건이다. 이를 가장 잘 설명하는 무차원 수가 웨버수(weber number)이다. 웨버수는 inertia force를 표면장력으로 나눈 수로서 장치의 형상이 비슷한 경우 이 값이 클수록 작은 크기의 액적을 제조할 수 있다. 정전 분무의 경우에는 inertia force 이외에 추가로 정전기적 인력을 기함으로써 표면장력을 극복하고 작은 액적을 만들 수 있다.

### 2-2. 전구체 및 용매

액적 분무 열분해법의 가장 큰 장점은 용매에 녹는 모든 물질로부터 입자 및 필름을 제조할 수 있다는 것이다. 가장 많이 쓰는 용매는 물이고 전구체는 nitrate, chloride, sulfate, acetate alkoxide 등이다. 용매로 유기 용매를 쓰는 경우 유기 용매에 녹는 다양한 전구체를 사용할 수 있다. 최근에 많이 나오고 있는 이온성 액체를 사용

하여 분무 열분해를 하는 방법도 가능할 것으로 예상된다. 특히 전구체의 용해도 및 분해 온도 등은 입자의 형태에 많은 영향을 준다.

### 2-3. 반응기

액적에서 용매를 증발시키고 전구체를 분해하여 최종적으로 산화물 질화물 등의 입자를 생성하기 위해서는 반응기가 필요하다. 반응기의 핵심적인 역할은 에너지를 전달하여 전구체를 분해하는 것이다. 가장 흔히 쓰이는 방법은 전기로를 사용하는 것이다. 이 방법은 액적 전체를 동시에 가열하지 못하고 액적의 표면부터 가열하므로 표면부터 순차적으로 크리스탈이 형성이 되는 경우가 많이 발생한다. 이를 극복하기 위해서 레이저, 불꽃, 플라스마 등 비전통적인 가열 방법이 사용된다. 또한, 반응기의 압력을 낮추어 운전함으로써 비슷한 효과를 얻을 수도 있다. 액적을 가열하는 방법은 반응기의 구조에 영향을 주고, 반응기의 구조는 다시 반응기 내에서 일어나고 있는 유체의 흐름에 영향을 준다. 액적의 충돌 횟수 및 온도분포가 중요하므로 이에 대한 해석이 필요하다.

다음 절에서는 분무열분해법을 실제로 형광체 제조에 응용하는 경우 형태 및 성능 조절을 위해서 지금까지 개발된 방법을 리뷰한다.

## 3. 분무열분해에 의한 형태제어 기술

일반적인 분무열분해 공정에서 제조되어지는 분말들은 매우 속이 비고 다공성인 분말들이 얻어지기 때문에 고온의 소성 공정에서 결정 성장하여 구형의 형태가 깨어지는 문제가 발생한다. 이러한 입자들은 solid한 입자 특성을 요구하는 대부분의 전자 및 구조 재료로서의 응용에 있어서 바람직하지 않다. 입자의 hollow한 특성은 미분체 입자의 성능저하와 관련되므로 이를 해결하려는 많은 노력들이 진행되어 왔다. 이러한 hollow한 입자는 용매의 휘발 과정에서 액적 내부에 용질의 농도 구배가 생기면서 제조되어진다. 즉, 액적 내에서 용질이 확산할 만한 충분한 시간이 주어지지 않을 때, 가장 농도가 높은 표면에서 과포화에 의해 선택적으로 용질의 석출이 일어나기 때문에 내부가 빈 축공공과 같은 구조를 갖게 되는 것이다. 이러한 입자의 생성 메커니즘은 Fig. 1에 나타내었다.

높은 용해도를 갖는 전구체, 낮은 휘발 속도, 작은 크기의 액적, 낮은 용액 농도 및 긴 체류 시간 등은 내부가 충전된 입자의 형성을 이끌 수 있으나 낮은 제조농도나 긴 체류 시간 등은 상업적 목적으로서는 비실용적이라 할 수 있다.

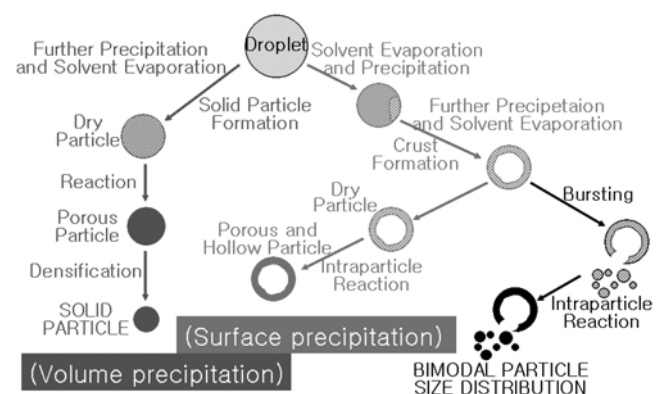


Fig. 1. Classification of Phosphor.

지금까지 분무열분해법에 의한 형광체 분말의 제조에 대한 논문들이 많이 발표되었지만 대부분이 실험실 규모의 장치들에서 이루어진 결과물들이다. 즉, 실험실 규모의 초음파 분무열분해 장치에 의해 제조되어지는 형광체 분말들은 일반적으로 구형의 형상을 유지하고 있다. 하지만, 초음파 분무열분해법을 scale-up 하는데 있어서는 반응기의 크기가 증가하고 운반기체의 유속이 증가하게 된다. 이러한 제조 조건하에서는 액적의 건조 속도가 빠르기 때문에 일반적으로 매우 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 이러한 속이 빈 형태의 분말들은 열적으로 불안정하기 때문에 분말의 결정화도를 증가시키고 활성제의 도핑을 위해 행해지는 고온의 후 열처리 공정에서 구형의 형상이 깨어지고 불규칙한 형상을 가지는 문제점을 가진다. 따라서 고온의 소성 후에도 구형의 형태를 유지하기 위해서는 분무열분해 공정에서 매우 치밀한 구조의 분말 합성이 필요하며, 치밀한 구조를 가지는 형광체 분말이 보다 좋은 발광 특성을 가지기 때문에 형태 제어 기술이 분무열분해 공정에 있어서 제일 중요할 수 있다. 분무열분해법의 scale-up을 위해서는 제조되어지는 형광체 분말의 형태를 제어하는 기술 개발이 필수적이기 때문에 이를 위해 다양한 기술들이 개발되어졌다.

분무열분해법에서 형광체 분말의 형태를 제어하기 위한 방법으로 제조 조건을 최적화하는 방법과 용액 제조 기술의 두 가지가 있다. 제조 조건을 최적화하는 방법으로는 반응기 온도, 운반기체의 유속, 반응기 온도 구배, 용액의 농도 등의 방법이 있지만 모두 상용 공정하에서의 형광체 분말의 형태 조절에는 한계를 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 다양한 분무 용액 제조 기술이 개발되어졌다. 즉, 용액의 특성을 변화시킴으로써 액적의 건조 및 열분해 특성을 변화시켜 대규모의 분무열분해 공정하에서도 속이 찬 형태의 형광체 분말이 얻어지도록 하는 것이다[21, 22]. 그 대표적인 예들을 여기에 소개한다.

### 3-1. Polymer에 의한 형태조절

Fig. 2는 pilot 규모의 초음파 분무열분해 장치로부터 1 M 농도의 가돌리늄 및 유로피움 질산염 용액으로부터 제조되어진 형광체 분말들의 전자현미경 사진이다. 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가지면서 구형의 형상이 깨어져 있다. 반면에 고분자 용액을 분무 용액으로 이용하여 제조되어진 형광체 분말들의 Fig. 3의 전자현미경 사

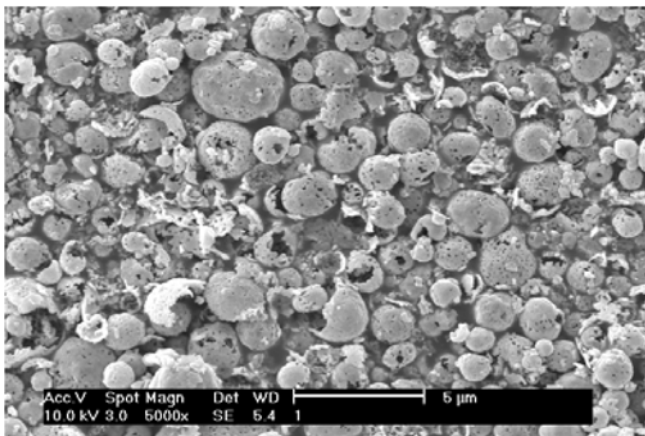


Fig. 2. Prepared from aqueous solution.

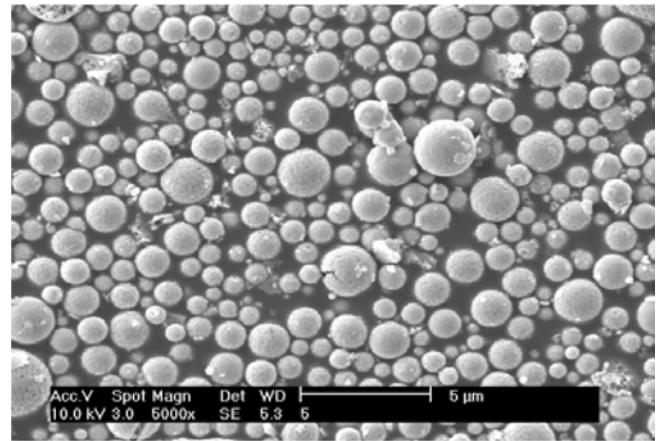


Fig. 3. Prepared from polymer solution.

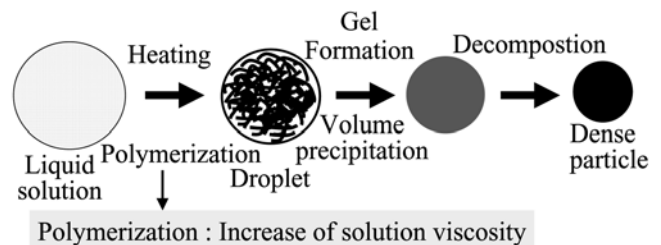


Fig. 4. Polymerization mechanisms of dense particles.

진에서 보여주듯이 완벽한 구형의 형상을 가지면서 속이 찬 특성을 가지고 있다. 고분자 용액을 분무 용액으로 사용하는 분무열분해법에서 속이 찬 형태의 분말들이 얻어지는 제조 기구를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 고온에서 반응에 의해 고분자 물질을 생성시키는 첨가물들이 용해되어있는 액적은 고온의 반응기 내부에서 1초 이하의 짧은 체류시간 이지만 반응에 의해 분자량이 크고 길이가 긴 유기 고분자 물질을 생성시키게 된다. 이처럼 길이가 긴 고분자 물질들은 액적의 점도를 점차 증가시켜 액적이 겔로 변화하도록 한다. 이처럼 액적의 겔화는 형광체를 구성하는 금속 전구체 물질들의 석출 속도를 늦춰주고 또한 액적의 내부 전체적으로 동시에 전구체 물질들의 석출이 일어나도록 함으로써 속이 찬 형태의 형광체 분말들이 제조되어지도록 한다. 따라서 고분자 용액으로부터 제조되어지는 분말들은 고온의 후 열처리 공정에서도 안정하여 구형의 형상을 유지하면서 분말들 간의 응집도 발생하지 않는다. 반면에 일반적인 금속 전구체 물질들의 수용액으로부터 제조되어지는 분말들은 액적의 빠른 건조로 인해 액적의 표면에서 먼저 금속 전구체 물질들의 석출이 일어나기 때문에 매우 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 일반적인 질산염 용액과 고분자 용액으로부터 제조되어진 PDP용 적색 형광체 분말들의 경우, 고분자 용액으로부터 제조되어진 형광체 분말들이 치밀한 구조를 가져 표면 결함이 감소하기 때문에 속이 빈 형태의 분말들보다 좋은 발광 특성을 가지고 있다. 이러한 유기 고분자 용액을 이용하는 분무열분해법의 공정 기술은 상기의 형광체 분말 이외에도 다양한 FED용 형광체들에서도 같은 효과를 나타냈다.

### 3-2. Flux 첨가에 의한 형태조절

고상법에서 결정성장 및 발광특성 향상을 위해 사용하는 용제를 분무열분해법에 도입해 합성되어지는 형광체들의 발광 휘도를 향상시키는 연구도 활발하다[3, 4]. 최근의 연구들에 있어서는 고온의 분무열분해 공정에 의해 고 발광휘도를 가지는 형광체를 후열처리 없이 직접 제조하는 연구가 보고되고 있다[5-8]. Shimomura와 Kijima는 후열처리 과정을 거치지 않는 고온 분무열분해 공정에 의해 고 발광 효율을 가지는 적색 발광의  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체를 합성하였다. 또한, ammonium chloride를 분무용액에 용제로 첨가함으로써 청색 발광의  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  형광체를 고온 분무열분해 공정에 의해 직접 제조하였다.

Fig. 5는 용제를 사용하지 않은 금속 전구체 용액을 분무열분해 공정하에서 합성한 SEM 사진의 모습이며, Fig. 6은 용제를 적용한 전구체 용액을 합성한 SEM 사진이다. 용제 첨가에 의해 용제가 용해되면서 결정성장 하기 전의 형광체 구성성분들을 용해시켜 치밀한 구조를 가지게 해준다. 치밀화된 구성 성분들은 서로 반응하여 결정성장을 일으키고 완벽한 구형 형상의 형광체가 얻어진다.

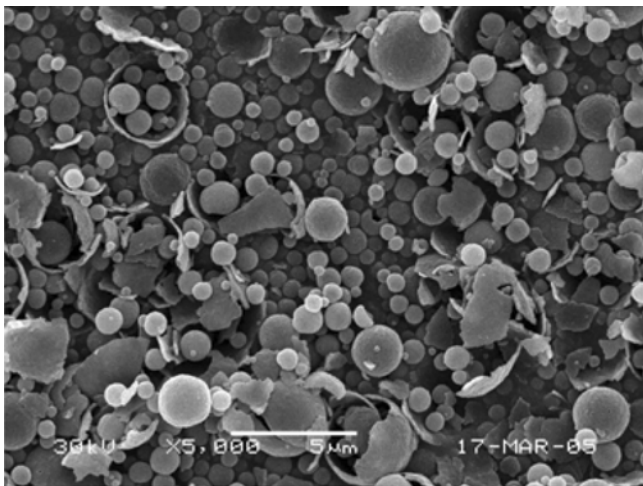


Fig. 5. Spray solution without flux material.

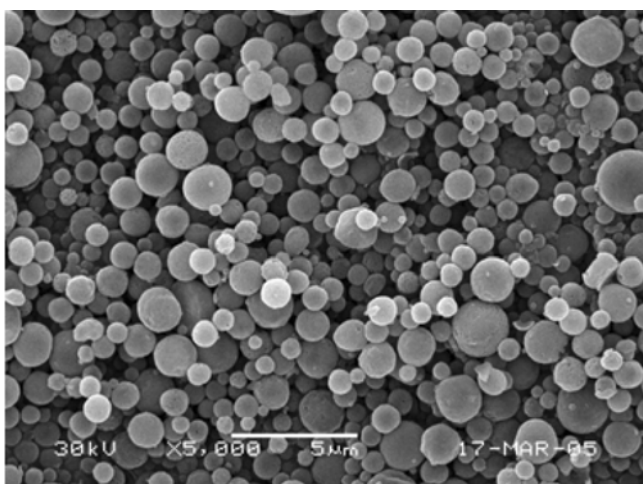


Fig. 6. Spray solution with flux material.

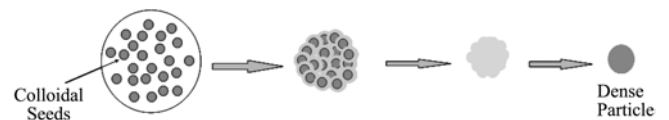


Fig. 7. Colloid-Assisted mechanisms of dense particles.

### 3-3. Colloid에 의한 형태조절

분무 용액으로 콜로이드 용액을 이용하는 용액 제조 기술도 개발되어졌다[9, 11, 23]. Fig. 7은 콜로이드 용액을 이용하여 속이 찬 형광체를 만드는 입자 생성 메커니즘이다. 수십 내지 수백 나노미터 크기를 가지는 안정한 콜로이드 용액을 분무용액으로 사용할 경우에 제조되어지는  $Y_2O_3:Eu$  및  $Gd_2O_3:Eu$  형광체 분말들은 속이 찬 형태를 가지면서 구형의 형상을 가졌다. 반면에 수용액으로부터 제조되어진 분말들은 실험실 규모의 장치에서도 매우 속이 빈 형태를 나타냈다. 분무용액으로 콜로이드 용액을 사용하면 액적의 건조 과정에서 액적 내부에 골고루 분산되어져있는 콜로이드 위로 금속 전구체 물질들이 동시에 석출이 일어나기 때문에 속이 찬 형태의 형광체 분말들이 얻어진다. 이러한 콜로이드 분무열분해법은 저전압 용 형광체를 포함한 다양한 형광체들에서 성공적으로 적용되어졌다.

### 4-4. Flame을 사용한 형태조절

고온에서 형광체를 직접 제조하기 위해 액적을 건조시키고 열분해 시키는 열원으로서 화염을 활용하는 화염분무열분해법도 연구되어졌다. 화염분무열분해법은 일반적인 분무열분해 공정에 전기로에서는 얻을 수 없는 고온을 낼 수 있는 화염반응기를 결합한 공정이다. 전기로를 이용하여 반응기 온도 1,000 °C 이하의 온도에서 제조되어지는 형광체 분말들은 후 열처리 공정을 거치더라도 일반적으로는 다공성의 형태를 가지고 있다. 이러한 다공성의 형광체 분말들은 많은 표면 결함들을 가지고 있기 때문에 발광 휘도의 저하가 발생하게 된다. 이러한 분무열분해법의 문제점을 해결하기 위해 화염분무열분해법이 개발되어졌다. Fig. 8은 화염분무열분해 공정의

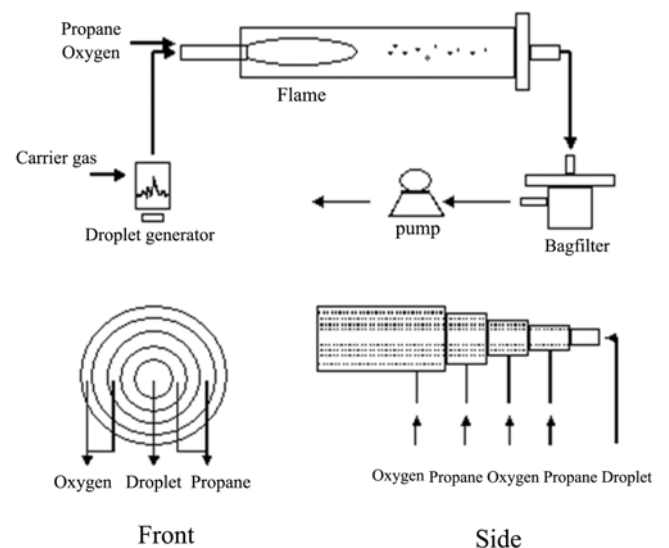


Fig. 8. Flame spray pyrolysis mechanisms.

장치도 및 노즐의 모식도이다. 화염이 발생되어지는 노즐은 5중관으로 되어있으며 초음파에서 발생되어진 액적들이 산소에 의해 화염 내부의 중심관으로 공급되어진다. 2번째 및 4번째 원심관으로는 프로판이 공급되어지고 3번째 및 5번째 원심관으로는 산소가 공급되어져 고온의 화염을 발생시킨다. 화염분무열분해법에서는 액적 발생 장치에서 나온 액적을 2,000 °C 이상의 고온인 화염 내부로 보내주어 건조와 열분해 과정뿐만 아니라 분말의 용융 및 결정화에 의해 구조가 치밀하면서 완벽한 구형의 형상을 가지는 형광체 분말의 제조가 가능하다. 즉 형광체 분말의 녹는점 이상의 화염 내부에서 분말들을 용융시켜 치밀한 구조의 형광체 분말을 얻는다는 것이 일반적인 분무열분해법과 다르다. 이러한 화염분무열분해법의 분말을 용융시켜 치밀한 구조의 형광체 분말을 제조한다는 개념은 도시바의 플라즈마 용융법과 유사하지만 화염분무열분해법에서는 전구체 물질들의 액적을 원료로 사용하는 반면에 도시바의 플라즈마 용융법에서는 상용 형광체 분말을 원료로 사용하는 큰 차이점이 있다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 각각 전기로를 사용하는 일반적인 분무열분해법과 화염분무열분해법에 의해 제조되어진  $\text{SrTiO}_3\text{:Pr, Al}$  형광체 분말들의 전자현미경 사진을 나타낸다. 일반적인 분무열분해법에 의해 제조되어진 Fig. 9의 분말들은 제조 온도가 낮고 체류시간이 2초로 매우 짧기 때문에 결정화가 이루어지지 않아 1,200 °C에서 3시간 후열처리 과정을 거친 분말들이다. 반면에 Fig. 10에 나타내어진 화염분무열분해법에 의해 제조되어진  $\text{SrTiO}_3\text{:Pr, Al}$  분말들은 후열처리 과정을 거치지 않았다. 화염분무열분해법에서는 화염의 온도가 3,000 °C 이상으로 높기 때문에 분말의 화염 내부에서의 체류시간이 ms 이하로 매우 짧지만 완벽한  $\text{SrTiO}_3$  결정성을 가졌다. 따라서 후열처리 공정이 필요하지 않았다. 이러한 화염분무열분해 공정은 프로판과 산소에 의해 발생되어지는 화염을 사용하기 때문에 전기로나 플라즈마 공정에 비해 scale-up이 용이하고 에너지 절약형인 공정으로 앞으로 많은 연구가 필요하다.

다음 절에서는 형광체 중에서 특별히 PDP(plasma display panel), FED(field emission display), LED(light emitting diode)에 사용된 형광체를 분무열분해법에 의해서 제조한 결과를 리뷰한다.

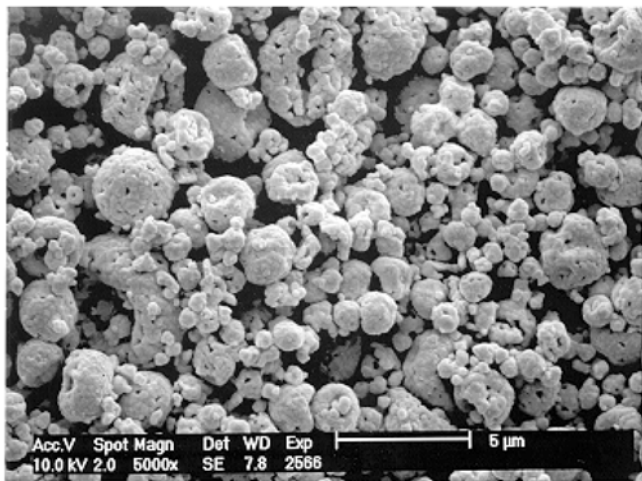


Fig. 9. SEM photographs of  $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$  phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

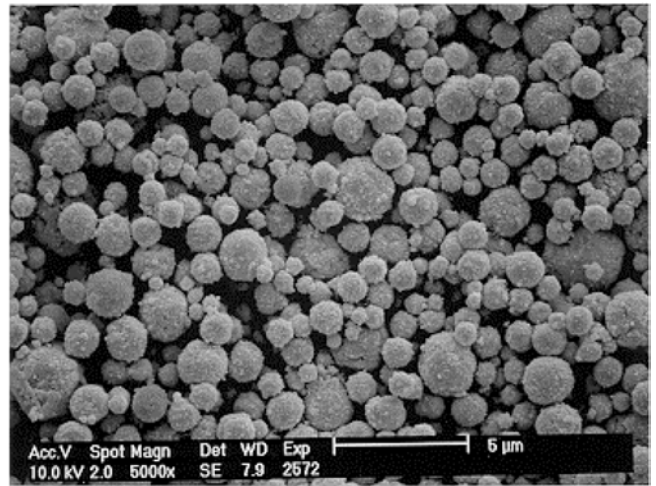


Fig. 10. SEM photographs of  $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Al}$  phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis.

#### 4. 분무열분해 공정에 의해 합성된 형광체의 활용

##### 4-1. PDP용 형광체의 분무열분해법에 의한 제조

플라즈마 디스플레이용 형광체는 무기물 형광체로서 그 구성은 간단히 모체와 활성제로 이루어져 있다. 이러한 진공 자외선 흡수 특성은 모체에 따른 성질로 모체의 흡수 특성에 의해 좌우된다. 또한, 패널 작동 시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작 시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 대한 강한 내성을 갖는 것이 요구되어 진다. 이러한 특성 역시 모체의 특성에 좌우되므로 고효율의 흡수 특성과 열적 안정성을 가지는 모체를 선택하는 것이 매우 중요하다. 뿐만 아니라 고른 입도 분포와 구형에 가까운 형상을 가질수록 좋은 효율을 가지며, 진공 자외선이 형광체 내부로 침입할 수 있는 깊이는 수십에서 수백 나노미터에 불과하기 때문에 형광체의 표면 특성이 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 현재, 1~5 μm 사이의 입도를 가지는 형광체가 패널상의 도포공정에 가장 적절한 것으로 밝혀졌다.

분무열분해 공정에서 가장 중요한 것은 분말의 형태와 크기를 제어하는 기술이다. 수 마이크로 크기의 분말을 합성하기 위해서는 액적의 크기가 10 마이크로 이하로 작아야 하기 때문에 이 정도 크기의 액적을 다량으로 발생시킬 수 있는 초음파 액적 발생 장치가 많이 사용되어진다. 같은 액적 크기에서는 용액의 농도가 높을수록 보다 큰 분말들이 얻어지지만 용액의 농도가 낮아지면 분말의 생산성에 문제가 있기 때문에 용액의 농도는 1 M 이상이 적당하며 이때 제조되어지는 분말들의 평균 크기는 용액의 농도에 따라 1~3 마이크로 까지 조절이 가능하다. 따라서 구형의 고른 입도를 가진 형광체를 제조하기 위하여 여러 가지 제조 방법이 이용되고 있으며 분무열분해 공정에 의해 합성된 이들 RGB 형광체에 대해 자세히 살펴보고자 한다.

##### 4-1-1. 청색 형광물질

PDP용 형광물질에서 가장 문제가 되는 것은 청색 형광물질로서 PDP의 성공적인 개발 여부를 결정지을 수도 있는 중요한 변수로서 인식되어지고 있다. 청색 형광물질은 조성이  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}^{2+}$  (BAM:Eu)로 휘도 개선과 열화 및 수명 특성 개선이 필요하다.

Table 1. Classify according to application of phosphor

PDP	R	$(Y_{0.65}Gd_{0.35})BO_3:Eu$ , $Y_2O_3:Eu$ , $Gd_2O_3:Eu$ , $Y(V,P)O_3:Eu$
	G	$Zn_2SiO_4:Mn$ , $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ , $BaMgAl_{10}O_{17}:Mn$ , $YBO_3:Tb$ ,
	B	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ , $CaMgSi_2O_6:Eu$
LED	R	$K_5Eu_{2.5}(WO_4)_{6.25}Sm_{0.08}$ , $K_{5-x}Na_xEu_{2.5}(WO_4)_{6.25}Sm_{0.0}$ , $Ca_{1-x}MgSi_2O_6:Eu$ , $Sr_{1-x}MgSi_2O_6:Eu_x$
	G	$(Ba, Ca, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu^{2+}$ , $Ba_{0.87}Mg_2Al_xO_{3-x}:Eu^{2+}_{0.13}$ , $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ , $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ , $(Ba,Sr,Ca)_2(BO_3)_2:Eu^{2+}$ , $Sr_2Si_3O_8SrCl_2:Eu^{2+}$ , $Ca_8Mg(SiO_4)_4Cl_2:Eu^{2+}$ , $(Ba_{2-x}Sr_x)SiO_4:Eu^{2+}$ , $(Ca,Sr)_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$
	B	$Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$ , $(Sr,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$
Etc.	R	$SrTiO_3:Pr,Al$
	G	$ZnS:Cu,Cl$ ,
	B	$Y_2SiO_5:Ce$ ,

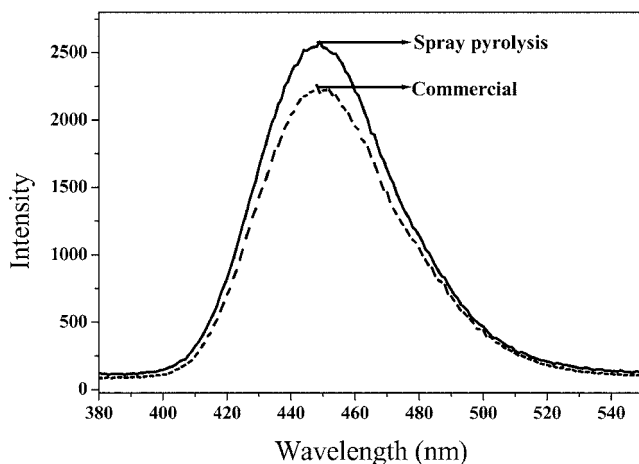


Fig. 11. Compared with phosphor of prepared by spray pyrolysis process and commercial.

Fig. 11은 분무열분해법에 의해 합성된 PDP용 청색 형광체와 상용 형광체의 휘도를 비교한 자료이다. 미세한 액적을 활용하는 분무열분해법은 구형의 형광물질 합성에 많은 장점을 가지고 있다[9-14]. 액적의 건조 시에 각각의 구성 성분들을 나노미터 수준으로 혼합이 가능하기 때문에 1,300 °C 이상에서 결정성이 좋은 청색 형광체의 제조가 가능하다.

#### 4-1-2. 녹색 형광물질

녹색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질로는  $Zn_2SiO_4:Mn$ 으로 진공 자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면에 잔광 시간이 길고 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다. 이러한 기존 형광물질의 문제점을 어느 정도 해결하기 위해  $YBO_3:Tb$ ,  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$  등이 일부 첨가되어 사용되어지기도 한다.

분무열분해법에 의한  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체 분말의 합성에 있어서는 실리콘의 원료로서 TEOS와 fumed silica가 사용되어지며, 아연 및 망간의 원료로는 질산염, 초산염 및 황산염 등이 사용되어진다. 분말의 형태는 모체를 구성하는 아연과 실리콘의 원료에 따라 많은 영향을 받는다. 실리콘의 원료로서 TOES를 사용한 경우에 제조되어지는 분말은 대량 생산을 위한 제조 공정 조건하에서 구형의 형상이 일부 깨어지고 많이 패인 형태의 분말들이 합성되어진다. 반면에 fumed silica를 사용한 경우에 있어서는 완벽한 구형 형상의  $Zn_2SiO_4:Mn$  분말들이 합성되어진다. Fig. 12는 fumed silica를 원료로 하여 극한 제조 조건하에서 분무열분해법에 의해 합성되어진

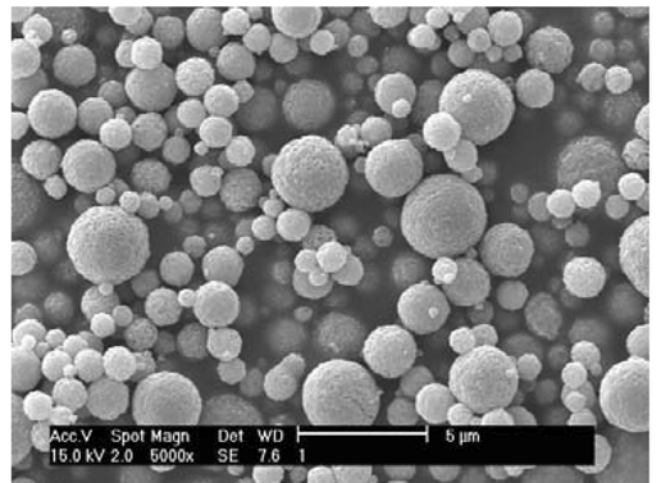


Fig. 12. SEM photographs of green phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

$Zn_2SiO_4:Mn$  형광체 분말들의 전자현미경 사진이다. 분말들은 완벽한 구형의 형상을 가지고 있으며 서로 간의 응집이 전혀 발생하지 않았다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 제조되어진 분말들은 밀링 공정을 전혀 거치지 않더라도 직접 패된 제조에 적용이 가능하다.

#### 4-1-3. 적색 형광물질

적색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질로는  $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 로 진공자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면에 색좌표에 문제점을 가지고 있다. 이러한 색좌표 문제점을 어느 정도 해결하기 위해  $Y_2O_3:Eu$  등이 일부 첨가되어 사용되어지기도 한다. 보레이트계 적색 형광물질의 합성에 있어서는 모체를 구성하는 보론 성분 때문에 형태나 크기 제어 등에 많은 문제점을 가진다. 보론 성분의 출발 물질로 사용되어지는  $B_2O_3$ 나  $H_3BO_3$ 와 같은 물질은 일반적인 형광물질 합성에 있어서 반응을 촉진시키기 위한 용제로서 많이 사용되어진다. 따라서 액상법이나 기상법에 의해 구형의 형태를 가지는 전구체 분말을 합성하더라도 분말의 결정성을 높이고 도핑 물질의 활성화를 위한 고온의 열처리 과정에서 보론 성분 때문에 구형의 형태가 깨어지고 불규칙한 형태의 분말들이 얻어지며 서로간의 응집도 많이 일어난다. 이런 이유로 인해 지금까지 구형의 보레이트계 형광물질 합성에 대한 보고는 전무한 편이다.

Fig. 13은 용제가 사용되어졌을 때 후열처리 후에 합성되어진 PDP용 적색 형광체의 전자현미경 사진이다. 1,050 °C에서의 후열처리

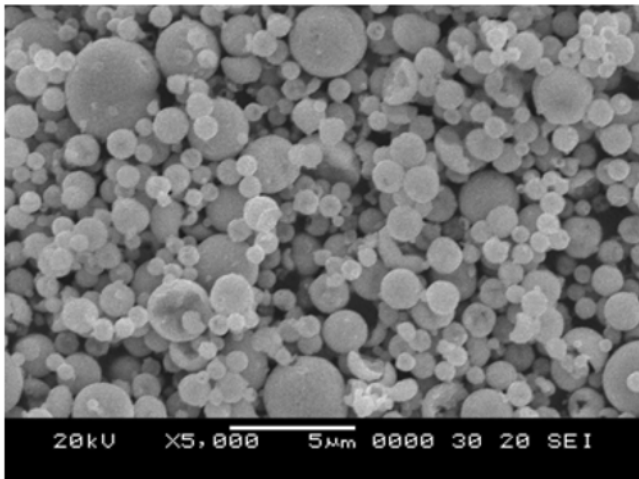


Fig. 13. SEM photograph of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphor particles prepared by spray pyrolysis.

후에도 구형의 형상을 가지고 있으며 입자들 간의 응집은 발생하지 않았다. 분무열분해공정에 의해 합성된 구형의 PDP용 적색형광체는 자외선 여기 하에서 상용의 형광체 보다 좋은 발광 특성을 가졌다.

#### 4.2. FED용 형광체의 분무열분해법에 의한 제조

분무열분해법은 다양한 디스플레이용 형광체 분말의 제조에 적용되어졌지만 FED용 형광체로는  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}(\text{Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ ,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ ,  $\text{YAG}:\text{Tb}$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$  등이 연구되어 졌다[9-10, 15-20].

전계방출 디스플레이(field emission display, FED)는 진공 평판 음극선 튜브를 사용한 새로운 형태의 디스플레이이다. FED의 발광은 저전압 음극선 여기를 기본으로 하고 있으며, 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED 뿐만 아니라, VFD(형광표시관) 등의 핵심소자로서도 매우 주목을 받고 있는 물질이다. FED는 저전압 하에서 작동되어지기 때문에 형광체를 여기 시키기 위한 저속 전자빔의 에너지가 낮아 형광체로의 침투 깊이가 매우 얇다. 따라서 FED 용으로 사용되는 형광체는 그 표면 특성이나 입자의 크기 및 크기 분포, 형태 등의 형광체의 특성이 매우 중요하게 작용한다. 형광체의 입자 크기를 작게 하면 발광 광자의 산란이나 형광체로의 흡수가 증가하여 발광 효율이 떨어지는 것이 일반적이지만, 1차 입사 전자의 에너지가 작을 때에는 형광체로의 침투 깊이가 얇고 2차 전자의 생성이 약해져서 형광체의 투과성이 중요해진다. 이런 투과성은 형광체의 입자 크기가 전자빔의 크기보다 작을 때 가장 잘 확보될 수 있다. 또한, 입자 에너지가 작을수록 표면에서의 발광 현상이 우세해지므로 형광체 표면에서의 비발광 재결합을 최소한으로 억제할 수 있다면 단위 부피당 표면적이 넓을 때 즉, 형광체의 입자 크기가 작을 때 최대 발광효율을 유지할 수 있다. 이와 같은 상반된 현상으로부터 최대 발광효율을 나타낼 수 있는 입자크기가 존재하게 된다. 형태 측면에서는 형광체 분말이 구형의 균일한 형상을 가져야 치밀한 형광막 등의 특성을 얻을 수 있어 디스플레이에 적용되어졌을 때 좋은 특성을 나타낸다. Fig. 14는 구형 형광체의 장점을 도식적으로 나타낸 것이다.

즉, 형광체의 제조 공정에 따라 얻어지는 형광체의 형태나 크기와 같은 특성이 많이 변하기 때문에 FED용 형광체의 연구에 있어 다양한 분말 제조 공정들이 많이 연구되어지고 있다.

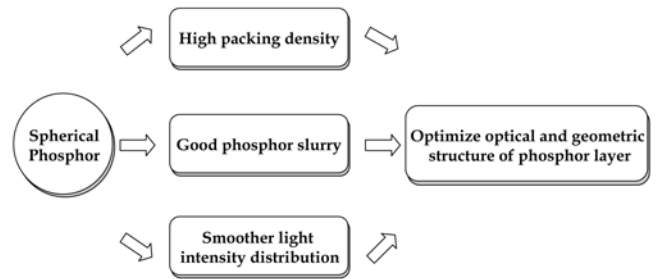


Fig. 14. Advantages of spherical shape in FED panel.

#### 4.3. LED용 형광체의 분무 열분해법에 의한 제조

백색 LED는 현재 청색의 450 nm를 여기 에너지원으로 하고 황록색을 내는  $\text{YAG}:\text{Ce}$  형광체를 결합하여 백색을 구현하고 있지만, 여기 에너지원으로서 450 nm는 장파장으로서 에너지가 낮기 때문에 에너지가 높은 UV를 활용하여 보다 효율이 좋은 백색 LED를 개발하려는 노력이 활발하다. 현재 세계의 선진 연구그룹들은 반도체 제조 기술을 이용하여 발광 효율이 우수한 UV LED 개발에 보다 폭넓고 깊은 노력을 기울이고 있으며 많은 연구 결과들을 내고 있다. 또한, 이러한 UV LED를 활용한 제품 개발도 폭넓게 이루어

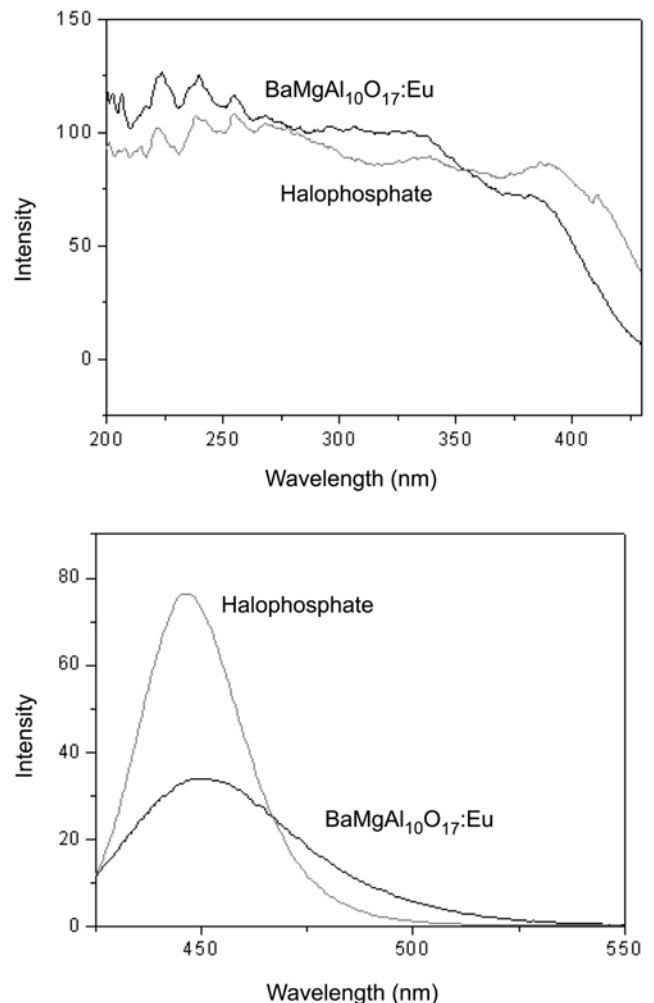


Fig. 15. Intensity of blue phosphor prepared by spray pyrolysis.

지고 있다. 그 대표적인 것이 조명 및 LCD용 후면광원으로 활용하기 위한 백색 LED 개발이지만 여기에 활용하기 위한 형광체의 개발 미비로 많은 어려움을 가지고 있다.

좋은 발광 특성을 가지는 백색 LED 램프는 무기 RGB 형광체 분말에 에폭시를 첨가하여 섞은 후, LED 칩 위에 도포하여 경화한 다음 에폭시 렌즈를 몰딩하여 백색광을 구현하는 램프로 제작된다. 백색 LED의 특성은 형광체에 의해 좌우되기 때문에 형광체의 입도와 형태제어를 통한 발광 특성의 최적화 및 인체에 유해한 UV 방출 특성 제어, 형광체의 열적 및 화학적 안정성 특성을 평가하고 개선하는 연구가 시급하다. 따라서 초미세 형광체의 개발이 필요하며 이들 형광체의 열적 안정성 및 에폭시 렌즈와의 반응성 등에 대한 연구가 필요한 실정이다.

Fig. 15는 분무열분해 공정에 의해 합성된 장파장 자외선용 청색 발광 형광체의 발광특성을 나타내는 그림이다. 분무열분해 공정상에서 개발되어진 청색 및 녹색 발광 형광체는 서브 마이크로론에서 수 마이크로론 사이의 크기를 가졌으며 장파장 자외선 하에서 좋은 발광 특성을 가졌다. 분무열분해공정에 의해 합성된 장파장 자외선용 형광체는 기존에 개발되어진 형광체보다 미세한 크기의 균일한 특성을 가지기 때문에 자외선 LED에 적용되어졌을 때 좋은 특성을 나타낼 것이며, 차세대 백색 LED 개발을 위한 기초 소재 개발로서 그 의의가 크다.

## 참고문헌

1. Darabont, A., Names-Incze, P., Kertesz, K., Tapasztó, L., Koos, A. A., Osvath, Z., Sarkozi, Z., Vertesy, Z., Horvath, Z. E. and Biro, L. P., "Synthesis of Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis and Their Investigation by Electron Microscopy," *J. Optoelectron. Adv. M.*, **7**(2), 631-636(2005).
2. Patil, P. S., "Versatility of Chemical Spray Pyrolysis Technique," *Mater. Chem. Phys.*, **59**(3), 185-198(1999).
3. Roh, H. S., Kim, E. J., Kang, H. S., Kang, Y. C., Park, H. D. and Park, S. B., "Vacuum Ultraviolet Characteristics of Nano-sized  $Gd_2O_3:Eu$  Phosphor Particles," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(5A), 2741-2745(2003).
4. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Use of LiCl Flux in the Preparation of  $Y_2O_3:Eu$  Phosphor Particles by Spray Pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**(9-10), 1661-1665(2002).
5. Shimomura, Y. and Kijima, N., "High-Luminance  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphor Synthesis by High Temperature and Alkali Metal Ion-added Spray Pyrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(4), H86-92(2004).
6. Shimomura, Y. and Kijima, N., "High-Temperature Spray Pyrolysis of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Red Phosphor," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(2), H1-4(2004).
7. Shimomura, Y. and Kijima, N., "Formation Mechanisms and Control Method of Aluminum-Containing Impurity in High-Temperature Spray Pyrolysis of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphor," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(5), H18-22(2004).
8. Shimomura, Y. and Kijima, N., "Effect of Ammonium Chloride Addition on Spray Pyrolysis Synthesis of  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  Phosphor Without Post-Heating," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(8), H192-197(2004).
9. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Preparation of  $Y_2O_3:Eu$  Phosphor Particles of Filled Morphology at High Precursor Concentration by Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **12**(6), 451-453(2000).
10. Kang, Y. C., Park, S. B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K., "Preparation of Nonaggregated  $Y_2O_3:Eu$  Phosphor Particles by Spray Pyrolysis Method," *J. Mater. Res.*, **14**(6), 2611-2615(1999).
11. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B., "Morphology Control of Oxide Phosphor Particles by Colloidal Seed-Assisted Spray Pyrolysis," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(4), 1601-1603(2000).
12. Kang, Y. C., Seo, D. J., Park, S. B. and Park, H. D., "Morphological and Optical Characteristics of  $Y_2O_3:Eu$  Phosphor Particles Prepared by Flame Spray Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(6A), 4083-4086(2001).
13. Lee, J. H., Kang, Y. C., Park, S. B. and Park, H. D., "Luminescence Characteristics of Eu-doped strontium Halophosphate Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**(5A), 3222-3225(2001).
14. Kang, Y. C., Park, H. D. and Park, S. B., "The Effect of Metal Chloride Fluxes on the Properties of Phosphor Particles in Spray Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**(12B), 1305-1307(2000).
15. Kang, Y. C., Chung, Y. S. and Park, S. B., "Preparation of YAG:Europium Red Phosphors by Spray Pyrolysis Using a Filter-Expansion Aerosol Generator," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(8), 2056-2060(1999).
16. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Okuyama, K. and Park, S. B., "Luminescence Characteristics of  $Y_2SiO_5:Tb$  Phosphor Particles Directly Prepared by the Spray Pyrolysis Method," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 1227-1230(1999).
17. Kang, Y. C., Lenggoro, I. W., Park, S. B. and Okuyama, K., " $Y_2SiO_5:Ce$  Phosphor Particles 0.5-1.4  $\mu m$  in Size with Spherical Morphology," *J. Solid State Chem.*, **146**(1), 168-175(1999).
18. Cho, S. H., Yoo, J. S., Lee, J. D., Choi, J. S. and Park, S. B., The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, 307(1997).
19. Hong, G. Y., Kwon, S. H., Yoo, J. S. and Summers, C. J., The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, 187(1999).
20. Park, I. W., Choi, C. K. and Yoo, J. S., The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, 175(2000).
21. Kang, Y. C. and Park, H. D., "Preparation Method of Red Phosphor Particles with Spherical Shape," KR. Patent No. 2001-0015232 (2001).
22. Kang, Y. C., Lee, D. Y. and Park, H. D., "Preparation Method of Blue and Green Emitting Aluminate Phosphor Particle," KR. Patent No. 2001-0023819(2001).
23. Roh, H. S., Kang, Y. C. and Park, S. B., "Morphology and Luminescence of  $(GdY)_2O_3:Eu$  Particles Prepared by Colloidal Seed-Assisted Spray Pyrolysis," *J. Colloid Inter. Sci.*, **228**(2), 195-199 (2000).