분무열분해법으로 YAG:Ce 제조시 용액 조건이 발광특성에 미치는 영향

이유미 · 강태원 · 정경열*
공주대학교 화학공학부

Effect of Solution Properties on Luminance Characteristics of YAG:Ce Phosphors Prepared by Spray Pyrolysis

You Mi Lee, Tae Won Kang and Kyeong Youl Jung*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong,
Cheonan, Chungnam 330-717, Korea

(Received April 19, 2012; Revised May 8, 2012; Accepted May 24, 2012)

Abstract YAG:Ce yellow phosphor particles were synthesized by spray pyrolysis with changing the solution properties and their luminous properties, crystal structure, and morphological changes were studied by using PL measurement, XRD, and SEM analysis. It was clear that the solution properties significantly affected the crystal phase, crystallite size, the PL intensity, and the morphology of YAG:Ce particles. At low calcination temperature, the addition of urea only to the spray solution was helpful to form a pure YAG phase without any impurity phases, as the result, the highest luminescence intensity was achieved at the calcination temperature of 900°C. When the calcination temperatures were larger than 1300°C, however, the YAG particles prepared without any additive showed the highest luminescent intensity. Regardless of the solution conditions, the emission intensity of YAG:Ce particles prepared by spray pyrolysis showed a linear relation with the crystallite size. In terms of the morphology of YAG:Ce particles, the addition of both DCCA and NH₄OH to the spray solution was effective to prepare a spherical and dense structured YAG particles.

Keywords: Phosphor, Spray pyrolysis, YAG, Luminescence

1. 서 론

Ce-doped YAG(Y₃Al₅O₁₂:Ce, Yttrium Aluminum Garnet)은 대표적인 청색 발광다이오드(light-emitting diode, LED)용 노란색 형광체이다[1-4]. 형광체는 백색 LED의 특성을 결정짓는 핵심 소재이다. 높은 효율의 백색 LED 제조를 위해서는 칩의 효율뿐만 아니라 높은 휘도의 형광체가 필요하다. 이에 좋은 광학적 특성을 가지는 새로운 형광체 탐색과 합성기술 개발이 중요하다. 형광체를 합성하는 방법에는 고상법, 공침법, 졸-겔법 및 분무열분해법이 있다[5-10]. 이중 고상법이 가장 많이 이용되고 있으며, 현재 대부분의 상용 형광체는 이 방법으로 생산하고 있다[11]. 제조 방법에 상관없이 순수한 YAG 상을 얻는 것이

필수적인데, 이는 발광 휘도가 화학적 불균일성이나 불순물상에 의해 크게 영향을 받기 때문이다. 예를 들어, YAG:Ce 형광체를 고상법으로 제조할 때 높은 휘도를 가지는 순수한 YAG 상을 얻기 위해서는 1400°C 이상의 고온에서 소성이 필요하다. 소성 온도가 낮거나 화학적 불균일성이 국부적으로 발생할 경우 페롭스카이트 구조의 YAlO₃(YAP), 육방정계 구조의 YAlO₃(YAH) 및 Y₄Al₂O₉(YAM) 상이 불순물 상으로 형성되고 휘도는 크게 낮아진다[12-13]. 따라서 순수한 YAG 상을 얻기 위한 다양한 제법이나 합성조건을 탐색하는 많은 연구가 진행되고 있다.

분무열분해법은 전구체 용액을 액적으로 분무시킨 후 고온의 전기로에서 건조시켜 용질을 석출시키고 열분해 과정을 거쳐 입자를 제조하는 공정이다. 액적 하나로부터

*Corresponding Author : Kyeong Youl Jung, TEL: +82-41-521-9365, FAX: +82-41-554-2640, E-mail: kyjung@kongju.ac.kr

하나의 입자가 생산되기 때문에 입자가 미세하고 구형의 형상을 가지고 있으며, 원료물질들을 분자수준에서 혼합이 가능하여 보다 순수한 상을 가지는 세라믹 입자의 제조가 가능하다[14-17]. 그러나 분무열분해법의 가장 큰 단점은 중공성이나 다공성의 입자가 제조된다는 것이다. 즉, 액적이 건조 될 때, 액적내 용질의 확산 속도보다 건조 속도가 빨라 액적의 표면에서 용질의 농도가 과포화되어, 표면 석출(surface precipitation)이 먼저 일어나고 형성된 석출 층이 다공성으로 액적 내부에서 발생하는 기체를 투과시킬 수 있을 경우 속이 빈 축구공 같은 구조를 갖는 입자가 제조되는 것이다. 이러한 단점을 개선하기 위해서는 분무용액의 특성을 바꾸거나 건조 특성을 적절히 조절할 필요가 있다. 형광체 분말을 분무열분해법으로 제조시 다공성 특성이 존재하게 되면 발광특성이 저하된다는 문제점이 발생한다. 본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위해 분무용액의 특성을 변화시켜 주면서 YAG:Ce 형광체를 제조하였다. 분무용액 조건에 따른 YAG:Ce 형광체의 결정상과 형상 및 발광 특성을 조사하였다. 이를 기초로 구형의 형상을 유지하면서 가장 우수한 발광특성을 가지는 YAG:Ce 형광체의 합성조건을 탐색하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 분무 열분해법을 이용하여 구형의 YAG:Ce 형광체를 합성하기 위해 yttrium oxide(Aldrich, 99.99%)와 gadolinium oxide(Aldrich, 99.9%), aluminium nitrate(Aldrich, 98%), 그리고 cerium nitrate(Aldrich, 99%)를 사용하였고, yttrium oxide와 gadolinium oxide를 녹이기 위해 질산(DC Chemical Co.Ltd., 60%)을 이용하여 녹인 후 사용하였다. 이때 $(Y_{1.5}, Gd_{1.5})_{1-x}Al_5O_{12}:Ce_x$ 의 화학 양론비에 맞추어 Y:Gd의 비율은 1:1로 하였고, 총 몰농도는 0.5M로 고정하였다. Ce의 도핑 농도는 $x = 0.01$ 로 고정하였다. 전구체 용액은 6가지 다른 첨가물이 있는 형태로 NH_4OH 와 요소(urea), 그리고 DCCA(C_3H_7NO , DMF: dimethylformamide)를 조합하여 제조하였다. 첫 번째 용액은 NH_4OH 30 ml 가 첨가하여 제조되었고, 두 번째 용액은 요소 6M을 녹여 제조하였고, 세 번째 용액은 NH_4OH 30 ml에 요소 6M을 녹여 제조하였다. 네 번째 용액은 DCCA 0.2M에 NH_4OH 30 ml가 첨가된 용액이며, 다섯 번째 용액은 요소 6M과 DCCA 0.2M을 녹여 제조하였고, 마지막으로 여섯 번째 용액은 첨가제가 없는 용액이다.

제조된 전구체 용액은 초음파 액적발생 장치에 의해 액적화 시킨 후 고온의 전기로를 통과시켜 형광체 입자를 제조하였다. 액적의 수송 기체는 공기(30 l/min)를 사용하였으며, 반응기 온도는 950°C로 고정하였다. 제조된 입자

들을 900°C, 1100°C, 1300°C(5°C/min)로 후 열처리하였다. 합성된 입자의 결정상을 알아보기 위해 XRD(RIGAKU, DMAX2000)를 20°~70°범위(스캔속도 4°/min)에서 분석을 하였다. 합성된 분말의 형상 변화를 관찰하기 위해 JEOL사의 모델 JSM-6335F를 이용하여 SEM 분석을 실시하였다. 최종 합성된 형광체의 발광특성 평가는 Perkin Elmer사 모델명 LS55의 장비를 이용하였고, 450 nm 여기파장에서 발광스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

용액의 조건을 달리하여 합성한 형광체 분말의 발광스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 발광 스펙트럼은 전형적인 YAG:Ce 형광체에서 관찰되는 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 용액의 조건에 따라 휘도의 변화는 현저하였다. 후 열처리 온도를 900~1400°C로 변화시켜 주면서 발광 휘도 변화를 관찰하였다. 용액의 조건에 상관 없이 후 열처리 온도 1300°C까지는 발광 휘도는 증가하였다. 후 열처리 온도가 900°C인 경우 요소를 넣은 용액으로부터 합성한 형광체가 가장 높은 발광 휘도를 보이고 NH_4OH 를 넣어 합성한 형광체가 가장 낮은 휘도를 보였다. 1100°C에서 가장 높은 휘도와 낮은 휘도를 보이는 용액 조건은 변화가 없으나 중간 영역의 휘도 변화는 용액조건에 따라 확연히 차이를 보였다. 이를 명확히 표시하기 위해 최대 중심파장에서 발광 강도를 합성온도의 함수로 Fig. 2에 나타내었다. 용액 조건에 상관 없이 후 열처리 온도를 1300°C까지 증가시킴으로써 휘도는 현저히 증가하였다. 900°C에서는 요소를 넣어준 샘플들이 상대적으로 높은 휘도를 보이지만 1300°C에서는 아무것도 넣지 않고 제조한 샘플이 가장 높은 휘도를 보이며, 요소만 넣어 제조한 것과 DCCA 및 NH_4OH 를 함께 넣어 제조한 것이 그 다음으로 우수한 발광 특성을 보였다. Fig. 2 결과로부터 분무용액의 특성이 형광체의 휘도에 크게 영향을 미친다는 것이 증명되었다.

용액 조건을 달리하여 합성한 형광체들을 900°C에서 후 열처리하고 측정한 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가제 종류에 따라 XRD 결과가 차이가 있는데, 아무것도 첨가하지 않고 제조한 샘플의 경우 주 상은 YAG 상이지만 $2\theta = 30.5^\circ$ 에서 불순물 상이 관찰되었고 상대적으로 낮은 결정성의 YAG가 제조되었다. NH_4OH 를 넣어 제조한 샘플의 경우도 주상은 YAG 상이지만 $2\theta = 30.5^\circ$ 에서 불순물상이 관찰되었다. 이러한 $2\theta = 30.5^\circ$ 에서 불순물 상은 요소, 요소+암모니아, DCCA+암모니아, 그리고 DCCA+요소를 넣은 용액으로부터 제조한 샘플에서는 관찰되지 않았다. 그러나 요소+암모니아, DCCA+암모니아, 그리고

Fig. 1. PL spectra of YAG:Ce particles prepared with changing the kinds of additives and the calcination temperature.

Fig. 2. PL spectra of YAG:Ce particles as a function of the calcination temperature.

DCCA+요소를 첨가하여 제조한 샘플들의 경우 YAlO_3 (JCPDS # 33-0041) 상이 불순물 상으로 관찰되었다. Fig. 2의 900°C에서 상대적 발광 강도 결과를 보면 암모니아를

Fig. 3. XRD patterns of YAG:Ce particles prepared by spray pyrolysis after the calcination at 900°C.

넣어 준 용액과 아무것도 넣어주지 않고 제조한 샘플들이 가장 낮은 값을 가졌다. 이것은 $2\theta = 30.5^\circ$ 의 알 수 없는

불순물 상이 형성되었기 때문으로 판단된다. 이에 반해 가장 높은 발광 강도를 보인 것은 요소만 넣고 제조한 샘플이다. Fig. 3 XRD 결과에서 알 수 있듯이 요소만 넣고 제조한 샘플은 어떠한 불순물상이 형성되지 않고 순수한 YAG 상이 형성되었다. 따라서 요소만 넣고 제조한 샘플이 후 열처리 온도 900°C에서 가장 우수한 발광 휘도를 가진 이유는 높은 결정성의 순수한 YAG 상이 형성되었기 때문이다.

후 열처리 온도를 달리하여 합성한 샘플들의 XRD 결과를 첨가제 종류별로 Fig. 4에 나타내었다. 후 열처리 온도 1100°C의 결과를 보면 암모니아만 넣고 제조한 것과 아무것도 넣지 않고 제조한 샘플은 $2\theta = 30.5^\circ$ 의 불순물 피크는 현저히 줄어들었으나, YAlO_3 상이 불순물 상으로 다시 형성되었다. 그럼에도 불구하고 아무것도 첨가하지 않고 제조한 샘플의 1100°C의 발광강도(Fig. 2) 크게 증가하였다. 후 열처리 온도가 1300°C가 되면, 요소+암모니아를 넣고 제조한 샘플을 제외하고 모든 샘플은 순수한 YAG

상을 보였다. 요소+암모니아를 넣고 제조한 샘플의 경우 여전히 YAlO_3 상이 불순물 상으로 관찰된다. 이러한 이유로 1300°C에서 발광휘도는 요소+암모니아를 넣고 제조한 샘플이 가장 낮은 값을 가졌다.

형광체의 휘도에 영향을 주는 요인으로 불순물 상의 존재 여부 외에도 결정성이 중요하다고 알려져 있다. 세라믹 입자의 결정성은 결정자 크기로부터 상대적인 평가가 가능하다. Fig. 4의 XRD 결과로부터 YAG 상의 주피크 정보와 Scherrer식을 이용하여 각 샘플의 결정자 크기를 계산하였다. 그 결과는 온도의 함수로 Fig. 5에 도시하였다. 용액 조건에 상관없이 결정자 크기는 후 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 증가 비율은 용액조건에 따라 차이를 보인다. 특히 1300°C 이상에서는 결정자 크기 증가는 없고, DCCA와 요소를 넣고 제조한 샘플은

Fig. 4. XRD patterns as changing the calcination temperature for YAG:Ce particles prepared by spray pyrolysis.

Fig. 5. Crystallite size of YAG:Ce particles as a function of the calcination temperatures.

Fig. 6. PL intensities of YAG:Ce particles as a function of the crystallite size.

Fig. 7. Dependence of PL intensities on the crystallite size for YAG:Ce particles prepared by changing the property of spray solution.

오히려 감소하였다. 암모니아만을 넣은 용액으로부터 제조한 샘플의 경우 900°C에서는 상대적으로 높은 결정성을 가졌지만 후 열처리 온도에 따른 결정자 크기 증가 폭은 가장 적었다. 결정자 크기 측면에서 가장 큰 값을 보인 것은 요소, 요소+암모니아, 그리고, DCCA+요소를 넣고 제조한 샘플들이다. 이러한 결정자 크기 차이가 휘도에 미치는 영향을 관찰하기 위해 발광 강도를 결정자 크기 함수로 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도를 증가시킴에 따라 휘도 증대는 결정자 크기 증가와 잘 일치한다. 그러나 같은 크기의 결정자를 가지지만 합성 조건이 다른 경우 오차가 발생하였다. 하지만 용액의 조건에 상관없이 전체적으로 결정자 크기가 증가하면 휘도가 증가하는 경향을 보인다. 이를 명확히 하기 위해 같은 결정자 크기의 발광 강도를 평균하고 오차범위를 주었다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 형광체의 발광강도는 결정자 크기에 거의 선형적으로 증가한다. 이로부터 용액 조건에 따른 휘도 변화는 결정자 크기 차이에 기인한 것이며, 일부 오차는 용액 조건에 따른 불순물상 생성에 기인한 것으로 결론지었다.

Fig. 8에 분무용액의 조건을 달리하여 합성한 후 1300°C에서 열처리한 YAG:Ce 형광체 분말의 주사전자현미경(SEM) 사진을 정리하였다. 그림에서 알 수 있듯이 분무용액의 특성에 따라 입자의 형상에 차이가 있다. 아무것도 첨가하지 않은 경우 대체적으로 구형을 가지나 많은 부분에서 속이 빈 구조의 입자들이 제조되었다. 암모니아만을 첨가한 용액으로부터 합성한 입자의 경우 아무것도 첨가하지 않은 용액으로부터 합성한 입자에 비해 형상 특성은 개선되었으나 육안으로 관찰 가능한 기공들이 있는 다공성 입자가 형성되었다. 요소를 첨가한 용액으로부터 제조

Fig. 8. SEM photos of YAG:Ce particles prepared by spray pyrolysis and calcined at 1300°C.

한 YAG:Ce 형광체의 경우 찌그러진 모양을 보인다. 이는 속이 빈 입자가 제조되었고 후 열처리 과정에서 열변형이 일어난 결과이다. DCCA+암모니아를 첨가한 YAG:Ce 형광체의 경우 구형의 입자를 가지고, 육안으로 관찰이 가능한 기공도 없다. 이것은 치밀한 입자가 형성되었다는 증거이다. 요소를 넣고 제조한 샘플들은 찌그러진 모양을 가진다. 이는 건조 과정에서 액적의 표면 온도가 높아지고 요소가 분해되어 액적의 표면에서 국부적인 pH 상승이 일어났고, 그 결과 금속 염들의 표면 석출이 가속화되어 속이 빈 구조의 입자가 형성되기 때문이다. 이에 반해 NH₄OH를 넣고 제조한 샘플들은 대체적으로 구형의 형상을 가졌다. 이는 액적 내에서 용질은 국부석출(local precipitation)이 아닌 부피석출(volumetric precipitation)이 일어났고, 그 결과 속이 치밀한 구조의 형광체가 형성되었기 때문이다. 건조 조절제인 DCCA는 액적의 건조를 지연시키는 역할을 한다. 따라서 DCCA 첨가는 액적 내 용질의 국부적인 농도 구배가 일어나는 것을 억제시키고 부피석출이 일어나도록 돕는 효과가 있다. 이는 DCCA와 NH₄OH를 함께 넣고 만든 샘플이 가장 좋은 구형 형상을 가진 이유이다.

Fig. 2에서 보인 결과를 기초로 1300°C에서 합성한 YAG:Ce의 휘도는 no additive > Urea > (DCCA+NH₄OH) > (DCCA+Urea) > (Urea+NH₄OH) ≃ NH₄OH 순서이다.

형상 측면에서 가장 우수한 것은 (DCCA+NH₄OH)를 첨가한 용액으로부터 제조한 샘플이고 이 샘플이 가장 좋은 발광 특성을 보여야 한다. 그 이유는 치밀한 구조의 YAG가 제조되었다는 것은 표면적이 적고 그에 따른 표면 결함이 적기 때문이다. 그럼에도 불구하고 아무것도 첨가하지 않고 제조한 샘플이나 요소만을 첨가하여 제조한 일그러진 모양을 가진 샘플보다 (DCCA+NH₄OH)를 첨가한 용액으로부터 제조한 샘플의 휘도가 낮다. 이것은 Fig. 6에 보인 것과 같이 결정자 크기가 작은데 기인한 것은 아니다. 따라서, (DCCA+NH₄OH)를 첨가하여 제조한 샘플이 XRD 상에는 관찰되지 않지만 일부 불순물 상이 존재하고 이것이 좋은 형상에도 불구하고 상대적으로 불규칙적인 형상의 형광체 보다 낮은 휘도를 보이는 이유로 추측된다.

4. 결 론

분무 열분해법으로 YAG:Ce 형광체 입자 제조시 용액의 조건이 휘도 및 형상에 미치는 영향을 조사하였다. 분무 용액에 넣어 준 첨가제는 YAG:Ce 형광체의 휘도 변화에 크게 영향을 주었다. 이는 용액 조건에 따라 불순물 상의 형성 또는 결정자 크기에 있어 차이를 보였기 때문이었다. 900°C의 낮은 후열처리 온도에서는 요소만 넣은 용액으로부터 제조한 것이 가장 높은 발광휘도를 보였다. 이는 불순물 상이 없는 순수한 YAG 상이 형성되었기 때문이었다. 그러나 후 열처리 온도가 높은 경우 아무 것도 넣지 않은 용액으로부터 합성한 YAG:Ce이 가장 우수한 발광 특성을 보였다. 분무열분해법으로 합성한 YAG:Ce의 발광 강도는 용액의 조건에 상관 없이 결정자 크기의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 용액의 조건에 따른 형상 관찰 결과, 요소 혹은 요소+DCCA를 첨가하여 제조한 경우를 제외하고는 모두 구형의 형상을 보였다. 약간의 휘도의 감소를 감안하더라도 치밀하면서 구형의 형상을 가지는 YAG:Ce 입자를 제조하기 위해서는 DCCA+NH₄OH를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2011-0004897).

참고문헌

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh: Appl. Phys. Lett., **64** (1994) 1687.
- [2] P. Schlotter, J. Baur, C. H. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt and J. Schneider: Mater. Sci. Eng. B, **59** (1999) 390.
- [3] J. Baur, P. Schlotter and J. Schneider: Adv. Solid State Phys., **37** (1998) 67.
- [4] P. Schlotter, R. Schmidt and J. Schneider: Appl. Phys. A, **64** (1997) 417.
- [5] M-S. Tsai, W.-C. Fu, W.-C. Wu, C.-H. Chen and C.-H. Yang: J. Alloys Compd., **455** (2008) 461.
- [6] C.-H. Lu and R. Jagannathan: Appl. Phys. Lett., **80** (2002) 3608.
- [7] Z. Wu, X. Zhang, W. He, Y. Du, N. Jia, P. Liu and F. Bu: J. Alloys Compd., **427** (2009) 576.
- [8] H. M. H. Fadlalla and C. C. Tang: Mater. Chem. Phys., **114** (2009) 99.
- [9] A. Purwanto, W.-N. Wang, T. Ogi, I. W. Lenggono, E. Tanabe and K. Okuyama: J. Alloys Compd., **463** (2008) p350.
- [10] Y.-P. Fu, S.-B. Wen and C.-S. Hsu: J. Alloys Compd., **458** (2008) 318.
- [11] J. M. Yang, S. M. Jeng and S. Chang: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996) 1218.
- [12] Y. C. Kang, I. W. Lenggono, S. B. Park and K. Okuyama: Mater. Res. Bull., **35** (2000) 789.
- [13] K. M. Kinsman and J. McKittrick: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 2866.
- [14] S. H. Lee, H. Y. Koo, S. M. Lee and Y. C. Kang: Ceram. Int., **36** (2010) 611.
- [15] S. H. Lee, D. S. Jung, J. M. Han, H. Y. Koo and Y. C. Kang: J. Alloys Compd., **447** (2009) 776.
- [16] M. C. Maniquiz, K. Y. Jung and S. M. Jeong: J. Electrochem. Soc., **157** (2010) H1135.
- [17] K. Y. Jung and J. H. Seo: Electrochem. Solid-State Lett., **11** (2008) J64.