폴리머용액법 및 알루미나 seed를 도입한 YAG:Ce³⁺ 형광체 분말 합성

김용현 · 이상진*

국립목포대학교 신소재공학과

Synthesis of YAG:Ce³⁺ Phosphor Powders by Polymer Solution Route and Alumina Seed Application

Yong-Hyeon Kim and Sang-Jin Lee*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received January 23, 2013; Accepted February 25, 2013)

Abstract YAG:Ce³⁺ phosphor powders were synthesized using a Al₂O₃ seed (average particle size: 5 μm) by the polymer solution route. PVA solution was added to the sol precursors consisting of the seed powder and metal nitrate salts for homogeneous mixing in atomic scale. All dried precursor gels were calcined at 500°C and then heated at 1400°C~1500°C in N₂/H₂ atmosphere. The final powders were characterized by using XRD, SEM, PSA, PL and PKG test. All synthesized powders were crystallized to YAG phase without intermediate phases of YAM or YAP. The phosphor properties and morphologies of the synthesized powders were strongly dependent on the PVA content. Finally, the synthesized YAG:Ce³⁺ phosphor powder heated at 1500°C, which is prepared from 12:1 PVA content and has an average particle size of 15 μm, showed similar phosphor properties to a commercial phosphor powder.

Keywords: Phosphor powder, Alumina seed, PVA solution route, Powder morphology, Synthesis

1. 서 론

발광다이오드(Light Emitting Diode)를 기반으로 한 백색 LED는 LCE-TV용 백라이트, 자동차 헤드램프, 일반조명 등으로 실용화되고 있으며 그 수요가 급격하게 확대될 전망이다. 고효율의 청색 빛을 방출하는 GaN계열 LED가 개발되면서 청색 발광 LED 혹은 UV(Ultra Violet)를 흡수하여 청색을 발광하는 LED를 광원으로 사용하는 황색 형광체에 관한 연구는 더욱 활발히 진행되고 있다. 이러한 백색 광원용 청색흡수, 황색발광의 형광체에는 희토류 원소인 세륨(Ce)이 첨가된 YAG(Y₃Al₅O₁₂, yttrium aluminum garnet) 형광체가 사용되고 있다. YAG 형광체 분말은 열안정성과 휘도가 우수하므로 GaN(gallium nitride)을 기초로 한 청색 LED를 이용한 백색 LED 구현에 적합하다[1,2].

현재까지 YAG 형광체는 주로 Ytria(Y₂O₃)와 Alumina

(Al₂O₃)를 사용하여 비교적 공정이 간단한 고상반응법[3,4]으로 상용 YAG형광체를 제조하고 있다. 그러나 이 방식은 입자의 크기를 줄이는데 한계가 있고, Ytria와 Alumina계에는 최종물인 YAG 이외에도 페롭스카이트 구조의 YAM(Y₄Al₂O₉, yttrium aluminium monoclinic)와 육방정계 구조의 YAP(YAlO₃, yttrium aluminium perovskite)상이 불순물 상으로 존재하기 때문에 순수한 조성의 YAG 결정을 얻기 어렵다. 특히, 1600~1800°C 정도의 고온 열처리와 합성 후 입도조절을 위한 밀링공정이 필요하기 때문에 표면과 격자의 결함이 생겨 발광특성이 감소하여 효율이 낮아질 수 있다. 형광체 분말의 광 손실을 최소화하기 위해서는 구형의 형태를 유지하며 균일한 입도를 유도할 수 있는 형광체 합성법이 적용되어 발광특성의 최적화를 이루어야 한다[5]. 이러한 새로운 합성법 연구로는 저온의 열처리와 단시간의 소결과정을 위한 액상소결 기구

*Corresponding Author : Sang-Jin Lee, TEL: +82-61-450-2493, FAX: +82-61-450-2498, E-mail: lee@mokpo.ac.kr

가 제시되고 있으며, 연소합성법[6], 졸겔법[7], 공침법[8], 분무열분해법[9], 방전플라즈마법[10], 극초단파자극법[11], 유기금속기상법[12] 등 많은 연구가 보고되었다. 이 방법들은 낮은 열처리 온도 및 미세한 겔 상태로 형성되어 나노 크기의 입자형태를 갖는 균일한 구형 형광체를 얻을 수 있다[13,14]. 그러나 1 μm 보다 작은 입자로 인하여 낮은 발광효율을 갖는 단점을 가지고 있다. 최근에 수 micrometer의 입자 크기를 갖는 구형의 형광체에 관한 연구가 Ogi 등[15]에 의해 보고되었다. 그는 졸겔법에 PEG(Poly ethylene glycol)와 고분자 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)를 이용하여 Micelle 현상에 의한 구형의 YAG: Ce^{3+} 입자를 제조하였다. 그 결과 상용 YAG 형광체보다 발광 효율은 떨어졌으나 1400°C의 낮은 열처리에서 얻어진 형광체는 평균 입경 5 μm 크기의 구형 입자와 균일한 입도를 보여주었다.

본 논문에서는 PVA(polyvinyl alcohol) 폴리머 용액법[16,17]을 이용하여 10 μm 내외의 구형에 근접한 형광체 분말합성을 시도하였다. YAG의 주 성분인 Al_2O_3 를 분말 seed형태로 사용하고 그 외의 성분은 액상으로 혼합하여 형광체 분말을 합성하였으며, 폴리머를 첨가하여 전구체의 균질성 조절에 따른 최종 합성분말에 미치는 영향을 고찰하였다. 액상계에 고상 분말을 seed로 사용함으로써 최종합성 분말의 크기를 유도하고, 동시에 PVA의 첨가량을 조절하여 형광체 분말의 형상 및 입도를 제어하는 복합화된 합성법을 시도하였다. 제조된 YAG:Ce 형광체 분말은 고상반응법에 의하여 제조된 상업용 형광체 분말과 비교하여 발광 특성을 고찰하였으며, 최종적으로 PKG test를 통하여 자체신뢰성 평가를 하였다.

2. 실험방법

2.1. YAG:Ce³⁺ 분말 합성

YAG:Ce 형광체 분말 합성을 위하여 해당 모체의 성분 중 하나인 Y_2O_3 와 활성제 CeO_2 는 물에 용해성이 있는 양이온 재료로서 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 사용하였다. 이들을 정량비로 증류수에 용해시킨 후, flux인 BaF_2 를 첨가하였다. PVA 폴리머는 5 wt% PVA용액 상태로 제조하여 첨가하였다. PVA의 함량은 첨가한 금속 양이온인 Y^{3+} 와 Ce^{4+} 를 기준으로 1개의 $-(\text{OH})$ functional group을 갖는 PVA monomer에 대한 금속 양이온의 총 원자가 비를 계산하여 4:1, 12:1, 16:1, 20:1의 비율로 조절하여 첨가하였고, PVA를 첨가하지 않은 샘플과 비교하여 최적의 함량 조건을 고찰하였다. 즉, 4:1에서 20:1로 갈수록 PVA 첨가량은 줄어들게 된다. 혼합된 전구체 줄은 계속적으로 교반 시키면서 seed 분말인 Al_2O_3 를 YAG 정량비에

Fig. 1. SEM micrograph of Al_2O_3 seed powder showing angular morphology.

맞추어 첨가하여 혼합하였다. 사용된 seed 분말은 일반적으로 쉽게 구할 수 있는 angular 형태의 분말로 구형에 가까운 형태의 평균입자 5 μm 크기의 Al_2O_3 분말을 사용하였다. 그림 1에 사용된 Al_2O_3 seed 분말의 미세구조를 나타내었다. 이후에 약 200°C에서 지속적인 가열과 교반으로 수분을 증발시킨 후, 완전 건조를 위해 150°C에서 24 시간 동안 유지하여 겔 형태의 전구체를 제조하였다. 건조된 겔은 폴리머와 질산염으로부터의 NO_x 가스를 탈지시키기 위해 공기분위기에서 500°C까지 분당 4°C의 승온속도로 하소하였다. 하소를 통해 얻어진 분말은 초음파를 이용해 응집을 최소화하였고, 최종적으로 280 mesh 체를 통과시켰다. YAG 결정화를 위한 공정은 텅스텐 로를 이용하여 5% H_2 - N_2 가스 분위기하에서 열처리 하였고, 소성온도는 1400°C와 1500°C에서 각각 3시간 유지하여 형광체를 제조하였다. 승온속도는 모두 분당 5°C로 일정하게 유지하였다.

2.2. 특성분석

YAG:Ce 전구체의 하소 시 발현되는 온도변화에 따른 열분해 특징을 고찰하기 위하여 열분석기(Santon Redcroft, STA 1500, U.K.)를 이용하여, 600°C까지 분당 10°C 승온속도로 공기분위기에서 열분석하였다. 폴리머 첨가량과 소성 온도에 따른 결정화 거동을 알아보기 위하여 X-선 회절장치(Rigaku, D/MAX-2200H, Japan)를 사용하여 $\text{CuK}\alpha$ 를 특성 X선으로 XRD 분석을 실시하였다. 각 공정후의 분말형태와 크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-3000N, Japan)을 사용하였다. 제조된 YAG:Ce 형광체 분말의 입도분포는 입도분석기(Photal, ESL-800, Japan)를 사용하여 측정하였다. 결정화된 시료의 형광특성은 Xe lamp를 사용한 분광형광광도계 (Luminescence Spectrometer)를 사용하여 분석하였다. 최종적으로 형광체의 색 좌표 및 광

도를 확인하기 위한 PKG(Package) LED 분석은 LEOS (WithLight, OPI-100, Korea)를 사용하였으며, InGaN chip에 제조된 형광체를 도포하여 실제 제품으로 제조하여 분석함으로써 자체 신뢰성 평가를 하였다. 비교 분석을 위한 상용 YAG는 1600°C에서 9시간 동안 열처리 하고 후처리 (ball milling 1h → 건조 후 분산제 처리 → 건조 후 sieve) 공정을 거친 상업용 제품이며, 본 논문에서는 C. YAG로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

YAG 전구체 겔에 대한 열간 반응 결과를 그림 2에 나타내었다. 약 300°C까지 1차 무게감소가 관찰되었으며, 2차 무게감소가 종결되는 450°C 이후부터 미소한 무게감소를 나타내었다. 흡열 및 발열반응을 동반하는 이러한 무게감량은 금속염과 유기물의 분해 및 잔류탄소의 제거에 의해 발현되는 현상이라 생각된다. 300°C 이전의 무게감소는 완전한 발열반응과 이후의 흡열반응을 동반하며 이것은 PVA의 열분해와 금속염의 분해가 일어나면서 나타나는 현상이라 판단된다. 이후에 계속되는 중량 감소는 발열 반응을 동반하는 일종의 산화반응으로, 분해 후 남게 되는 잔류 탄소의 산화에 의하여 나타나는 현상이라 볼 수 있다. 이러한 열분석 결과를 기초로 분말의 합성을 위한 하소온도를 500°C로 정하여 실험하였다.

1400°C와 1500°C의 합성온도에서 PVA 16:1의 함량으로 제조된 형광체 분말의 여기 및 발광 파장의 PL 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 비교분석을 위하여 상용 형광체 분말의 데이터도 함께 나타내었다. 440~470 nm 대역에서 강한 여기 파장을 나타내었고, 480~700 nm의 넓은 영역에서 broad한 발광 파장과 540 nm의 중심파장이 관찰되어 상용 형광체 분말과 같은 황색 형광체임을 알 수 있었다. 1500°C에서 좀 더 근접한 분석결과를 보였으며, 상용

Fig. 2. Result of thermal analysis from YAG:Ce precursor gel (PVA content:4:1).

Fig. 3. Photoluminescence excitation and emission spectra of synthesized YAG:Ce Phosphor powders (PVA content:16:1) heated at (a) 1400°C and (b) 1500°C.

Fig. 4. XRD patterns of synthesized YAG:Ce phosphor powders (PVA content:4:1) heated at (a) 1400°C and (b) 1500°C.

Fig. 5. Photoluminescence emission spectra of synthesized YAG:Ce phosphor powders prepared from different PVA contents, heated at (a) 1400°C and (b) 1500°C.

분말에 비하여 상대적으로 약간 낮은 intensity를 보였다. 합성된 분말의 최종상은 X-선 회절분석을 통하여 분석하였으며, 소성온도에 따른 결과를 상용 분말의 데이터와 함께 그림 4에 나타내었다. 안정한 중간체인 YAM($Y_4Al_2O_9$)과 YAP($YAlO_3$)의 부반응 물질들은 관찰되지 않았으며, 순수한 YAG 결정상만이 관찰되었다. YAM과 YAP의 주 피크는 각각 35도와 30도에서 관찰되는데[18], 합성된 분말에서는 이 같은 피크가 관찰되지 않았다. 소성온도에 따른 큰 차이는 발견되지 않았으며, 상용 분말에 비하여 유사한 결정성을 나타내었다.

사용된 PVA 폴리머의 첨가량 변화에 따른 영향을 고찰하기 위하여 PVA를 첨가하지 않은 샘플과 PVA첨가량을 달리하여 제조된 형광체 분말의 발광 파장을 상용화된 YAG 형광체 분말과 비교하였고, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. PL 휘도는 PVA 존재 유무에 따라서 큰 차이를 보였다. PVA를 이용하지 않았을 때는 상용 분말에서 얻은 값에 비하여 60% 내외의 매우 저조한 형광 특성이 관찰되었고, PVA의 첨가량 조절에 따라 휘도의 증가를 볼 수 있었다. 특히,

Fig. 6. SEM micrographs of synthesized YAG:Ce phosphor powders prepared from different PVA contents, heated at 1500°C.

1400°C 열처리에 비하여 1500°C의 열처리에서 결정의 성장으로 상대적으로 높은 형광특성이 발현되었으며, PVA 16:1의 함량에서 상용 분말에 접근하는 98%의 우수한 휘도를 보였다. 이는 폴리머의 작용이 전구체 내의 금속이온의 균일한 분산에 영향을 미쳐 형광체의 결정화 및 형광체 고유특성에 영향을 미치고, 또한 폴리머의 첨가량에 따라 전구체의 점도가 변화되고 이에 따라 seed 입자의 응집에 영향을 주어 최종 합성된 형광체 분말의 형상변화에도 영향을 주어 나타나는 현상이라 생각된다[19,20]. PVA 12:1 부터는 큰 차이 없이 95% 이상의 휘도를 나타내었다. 형광체 분말의 형상은 미세구조를 통해 고찰하였으며, 상용화 제품인 YAG형광체 분말의 미세구조와 함께 그림 6에 나타내었다. 고상법으로 제조된 상용분말은 입자의 모양이 원형에 가까운 형태를 띠고 있으나, 매우 넓은 입도분포를 보이고 있으며, 작은 입자들의 경우는 응집된 형태를 보이고 있었다. PVA를 첨가하지 않고 제조한 경우, 합성된 분말의 입자들은 심한 응집을 보이지는 않으면서, 출발분말의 입도를 거의 유지하고 있음을 볼 수 있었다. PVA를 첨가한 경우는 입자의 응집이 관찰되면서 입정장이 관찰되었으며, PVA 첨가량에 따라 차이는 있으나 평균 10 µm의 상대적으로 큰 입자에 작은 입자들이 응집된 미세구조를 보여주고 있었다. 이처럼 PVA 첨가량에 따라 seed 입자들의 응집에 영향을 주어 분말의 전체 형상에 큰 영향을 주었으며, 이것은 일정한 크기의 seed 분말을 사용하여도 폴리머의 첨가량 조절에 의하여 최종 합성분말의

Fig. 7. Package test of synthesized YAG:Ce phosphor powders prepared from different PVA contents, heated at (a) 1400°C and (b) 1500°C.

입자크기를 조절할 수 있다는 것을 의미한다. 상용 YAG분말의 구조와 비교 시, 각진 입자의 형태 또는 응집하는 미세 입자들이 공통으로 관찰되나, seed의 형태를 변화시켜 사용하면 입자의 제어와 함께 형광특성을 개선할 수 있을 것으로 판단된다.

제조된 형광체의 색 좌표 및 광도를 PKG 분석을 통하여 관찰하였으며, 그림 7에 그 결과를 나타내었다. 작은 그림으로 나타낸 색 좌표는 $C_x=0.3$ 을 기준으로 백색을 띠며 상용 YAG와 비슷한 위치에 있음을 확인하였다. 1400°C에 비하여 1500°C의 합성 온도에서 상대적으로 약간 증가한 광도를 보였으나, 큰 차이를 보이지는 않았다. 1500°C 열처리에서 PVA를 이용하지 않았을 때 80%의 광도를 보였으며, PVA의 적용으로 12:1의 함량에서 92%의 뛰어난 발광 효율을 나타내었다. PVA 함량이 상대적으로 낮은 16:1과 20:1의 첨가량에서는 상대적으로 광도가 감소하였다. 금속양이온의 균일한 분산을 위한 적절한 PVA 첨가량은 첨가한 seed 입자의 응집과도 연관되어, 12:1의 첨가량에서 가장 우수한 자체 신뢰성 평가결과를 보였다. 이러한 결과를 상용화된 형광체와 비교하였을 시, 낮은 열처리 온도와 짧은 유지 시간, 그리고 밀링 공정 및 건조

Fig. 8. Result of particle size distribution of synthesized YAG:Ce phosphor powder prepared from 12:1 PVA content.

후 분산제 처리 과정을 하지 않았음에도 뛰어난 결정화 및 적절한 분말형태로 동급 수준의 빛 방출 세기를 보임을 알 수 있었다. 그림 8은 PKG 분석에서 우수한 결과를 보인 PVA 12:1의 첨가량에서 제조된 형광체분말의 입도 분석 결과를 보여주고 있다. 합성된 형광체 분말은 평균 입경은 10~20 μm 를 보였고, 약 80% 이상의 분말 입자들이 5~30 μm 입도범위 내에 분포하였다.

4. 결 론

폴리머 용액법을 이용하여 평균입경 5 μm 의 Al_2O_3 seed와 금속이온의 고착공정으로 입자 제어가 가능한 YAG:Ce³⁺ 형광체를 제조하였다. PVA의 혼합량은 전구체 겔 내의 seed 입자의 응집과 금속이온의 분산에 영향을 주어 합성된 형광체 분말의 형태와 입도 분포 및 형광특성에 큰 영향을 주었다. 제조된 형광체의 XRD 분석결과 순수한 YAG 상을 보였으며, 1400°C 대비 1500°C의 온도에서 형광성 향상을 보였다. PVA 12:1의 함량 비에서 제조된 형광체 분말은 약 15 μm 의 평균입자 크기를 가지며, 상용 형광체 분말 대비 96%의 PL 휘도를 발현하였고, PKG test를 통한 자체 신뢰성 평가에서 92%의 우수한 발광 효율을 보였다. 기존의 PVA 용액 합성방법이 형광체 합성에도 효과적으로 활용 가능하다는 것을 알 수 있었으며, 액상계에 고상 seed가 첨가된 경우에도 PVA의 효과에 의하여 합성 및 입자형태에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 고상법으로 합성된 상용화된 형광체와 비교하였을 시, 새로운 합성법으로 제조된 형광체는 낮은 열처리 온도와 밀링 공정 및 건조 후 분산제 처리 과정을 하지 않았음에도, 제조공정 조절에 의하여 동급 수준의 빛 방출 세기를 유도할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부(MKE)에서 지원하는 부품소재기술

개발사업(No. 10038981) 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] H. G. Jung, G. H. Hwang, K. Y. Lim, Y. H. Lee and S. G. Kang: J. Kor. Powder Metall. Inst., **13** (2006) 243.
- [2] Y. Pan, M. Wu and Q. Su: Mater. Sci. Eng. B., **106** (2004) 251.
- [3] X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui and F. Han: Mater. Res. Bull., **39** (2004) 1923.
- [4] J. Zhou, F. Zhao, X. Wang, Z. Li, Y. Zhang and I. Yang: J. Luminescence., **119-120** (2006) 237.
- [5] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park and K. Okuyama: J. Phy. Chem. Solids., **60** (1999) 185.
- [6] S. K. Lee and H. W. Choi: J. Kor. Institute of Electrical and Electronic Mater. Eng., **20** (2007) 536.
- [7] C. H. Lu, W. T. Hsu, W. T. J. Dhanaraj and R. Jagannathan: J. Eur. Ceram. Soc., **24** (2004) 3723.
- [8] T. M. Chen, S. C. Chen and C. J. Yu: J. Solid State Chem., **144** (1999) 437.
- [9] H. J. Lee, S. K. Hong, D. S. Jung, Y. C. Kang and K. Y. Jung: Kor. Chem. Eng. Res., **43** (2005) 407.
- [10] M. Suarez, A. Fernandez, J. L. Menendez and R. Torrecillas: J. Alloy. Comp., **493** (2010) 391.
- [11] M. L. Saladino, G. Nasillo, D. C. Martino and E. Caponetti: J. Alloy. Comp., **491** (2010) 737.
- [12] Y. Li, J. Zhang, Q. Xiao and R. Zeng: Mater. Lett., **62** (2008) 3787.
- [13] D. Haranath, H. Chande, P. Shama and S. Sigh: Appl. Phys. Lett., **89** (2006) 173118.
- [14] J. Li, T. Ikegami, J. Lee, M. Toshiyuki and Y. Yoshiyuk: J. Eur. Ceram. Soc., **20** (2000) 2395.
- [15] T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, W. N. Wang, F. Iskandar and K. Okuyama: Chem. Eng. J., **210** (2012) 461.
- [16] M. A. Gulgun, M. H. Nguyen and W. M. Kriven: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 531.
- [17] S. J. Lee, M. D. Biegalski and W. M. Kriven: J. Mater. Res., **14** (1999) 3001.
- [18] M. Harada and M. Goto: J. Alloy, Comp., **408-412** (2005) 1193.
- [19] S. L. Lee and J. E. Park: J. Kor. Powder Metall. Inst., **18** (2011) 35.
- [20] S. J. Lee and C. H. Jung: J. Nonosci. Nanotechnol., **12** (2012) 800.