

White LED응용을 위한 YAG:Ce 형광체의 열처리 효과

유원태, 홍근영, 박일우[¶], 정병우, 유재수
 중앙대학교 공과대학 화학공학과
[¶]서울대학교 공과대학 응용화학부

The Effect of Heat-Treatment on YAG Phosphors for LEDs Applications

Won Tae Yoo, Gun Young Hong, Il Woo Park[¶], Byung Woo Jeung and Jae Soo Yoo

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

[¶]School of Chemical Engineering, Seoul University, Seoul 139-701, Korea

서론

최근 백색 LED(light emitting diode)를 이용하여 조명시장을 대체하려는 개발이 활발하게 진행 중이다. 이처럼 국내외 관련 업체들이 백색 LED 시장에 역량을 집중하고 있는 것은 백색 LED가 갖고 있는 저전력 소모, 반영구적인 긴 수명 등의 장점으로 인해서 최종적으로 LED 조명이 현재의 가정·사무실에서 사용하는 백색광원을 대체할 수 있는 제품으로 유력시되고 있기 때문이다. LED칩 위에 형광체를 증착하여 백색 광원을 제조하였을 때 밝기가 자동차 실내등의 반 정도로 알려져 있다. 고휘도 LED를 조명등에 이용할 경우 향후 조명산업에 있어서 그 파장이 기대가 된다.

LED에 쓰이는 형광체로서 YAG($Y_3Al_5O_{12}$, Yttrium Aluminum Garnet)라는 물질의 특성과 그 제조법에 대하여 본 연구는 이루어졌다. YAG물질은 LED에 사용되어 우수한 효과를 나타내며 LED에서 그 활용범위가 넓기 때문에 이에 대한 연구가 진행되었다. 기존의 YAG에 대한 연구는 laser에서 사용되는 용도로의 연구가 많았고 형광체로서의 연구는 아직 많이 부족한 상태이다.

기존의 제조방법으로는 고상법이 많이 사용되었는데 이런 고상법에서는 YAM($Y_4Al_2O_9$)이나 YAP($YAlO_3$)등의 부반응 물질들이 생겨 YAG의 합성을 위해서는 $1600^{\circ}C$ 이상의 고온에서의 열처리가 불가피하여 제조상의 어려움이 많았다[1,2]. 그 외의 방법들에 있어서도 연구의 완성도가 높지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 기상반응법인 분무 열분해법을 이용하여 고효율의 단일결정을 가지는 순수한 YAG:Ce형광체를 제조하였다. 제조공정에 있어서 YAG는 열처리 온도에 가장 민감하며 합성의 가장 중요한 변수로 여겨지므로 열처리 온도에 따른 YAG물질의 특성과 휘도의 변화에 대하여 중점적으로 연구하였다[2,3].

실험

입자를 만드는 방법으로는 분무 열분해법을 사용하여 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 입자결정물질로, 도핑물질로는 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 를 사용하여 YAG:Ce 형광체를 제조하였다. 우선 증류수에 각 원료염을 혼합하여 교반시켜 전구체를 제조하였는데, 이때 전구체는 화학 양론비에 맞추어 Y:Al의 비율은 3:5로 하였고, 총 몰농도는 1.2로 고정하였다[1,4]. 도핑되는 Ce의 양에 따른 발광휘도 변화를 알아보기 위하여 YAG:Ce의 조성이 $Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}:Ce_{3x}$ 로 표시될 때 Ce의 도핑농도는 $x=0.01 \sim 0.05$ 로 하였다.

이와 같이 제조된 전구체는 초음파 분무장치에 의해 에어로졸로 분무되어 고온의 전기로를 통과시켜 형광체 입자를 제조하였다. 이때 수송gas는 N_2 gas($1 \ell / \text{min}$)를 사용하였으며, 합성온도에 따른 형광체 입자들의 특성을 알아보기 위하여 합성온도를 $600^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ 로 하였다.

열처리 조건에 따른 광분석을 위하여 이렇게 얻어진 구형의 입자들을 알루미늄 도가니에 넣어 고온 전기로에서 온도를 1200°C ~ 1600°C (7°C/min)로 하고, 열처리 시간은 3~10시간으로 하여 열처리하였다.

이렇게 얻어진 YAG:Ce 입자들은 XRD(X-ray Diffraction), SEM(Scanning Electron Micrographs), PL(Photoluminescence)등을 이용하여 물질의 특성 및 상태를 분석하였다.

결과 및 토론

분무 열분해법에서의 최적 합성온도를 구하기 위해 온도를 600°C ~ 1000°C로 실험한 결과, 800°C이하의 합성온도에서는 원료물질들이 제대로 결합하지 못하여 입자형성의 문제점을 나타내어 구형의 입자를 형성하지 못하며 광분석결과 발광휘도가 감소함을 확인하였다. 즉, 800°C에서 합성하였을 때, SEM측정결과 구형의 입자가 생성되며 이때 가장 좋은 광특성을 나타내었다.

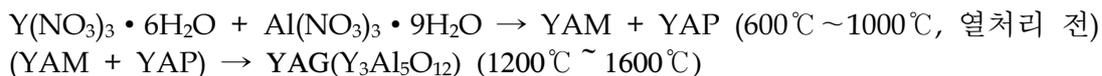
최적의 Ce의 도핑농도를 구하기 위해 도핑되는 Ce의 양에 따른 발광휘도의 변화를 알아보았는데, YAG:Ce의 조성이 $Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}:Ce_{3x}$ 로 표시될 때, Ce의 도핑농도는 $x=0.01 \sim 0.05$ 로 하였고, 각각의 도핑농도에서의 PL분석결과 $x=0.25$ 에서 가장 좋은 발광휘도를 나타내었다.

다음으로 최적 열처리 온도를 알아보기 위하여 1200°C ~ 1600°C (7°C/min)사이에서 열처리한 결과, 그림 1.의 XRD분석으로부터 1500°C이하의 열처리에서는 YAG phase는 형성되었지만, 미반응물인 CeO₂ peak가 관찰되어 순수한 YAG phase는 만들어지지 않았다. 그러나, CeO₂ peak는 열처리 온도가 높아질수록 peak의 세기는 감소되어 1600°C에서는 완전히 사라져 순수한 YAG phase가 형성됨을 확인하였다. 이러한 미반응물들은 광분석결과 발광휘도를 감소시키는 원인으로 작용함을 확인하였다. 결국, 순수한 YAG phase는 1600°C에서 형성되었으며, 그림 1.의 XRD결과로부터 확인할 수 있었다. 그림 2.의 PL분석결과, 열처리 온도가 상승함에 따라 발광휘도도 증가하여 결국 1600°C에서 열처리하였을 때 가장 높은 발광휘도를 나타내었다. 열처리 온도는 XRD와 PL분석으로부터 1600°C에서 최적 온도임을 알 수 있었다.

최적 열처리 시간을 구하기 위하여, 합성된 입자들을 고온의 전기로에서 3~10시간까지 열처리한 후 PL을 이용하여 발광휘도를 측정한 결과, 1600°C에서 5시간 동안 열처리하여 얻어진 형광체가 가장 좋은 발광휘도를 나타내었다.

한편, 분무 열분해법을 이용한 제조방법에 있어서 합성된 구형의 입자가 고온에서의 열처리로 인하여 SEM측정결과 그림 3.에서 보여지듯이 구형의 형상이 깨짐이 확인되었지만, 분무 열분해법에 의한 제조방법은 불릿등을 이용한 물질의 혼합방법에 비하여 원료염을 만들어 합성하므로 도핑물질의 입자결정도로의 고른 분포가 가능하며, 따라서 보다 우수한 형광체를 만들 수 있었다. 또한 고상반응에 의한 방법보다 낮은 온도에서 순수한 YAG phase가 나타나며, 제조된 형광체의 발광휘도 및 광특성 역시 우수하였다.[4,5,6].

분무 열분해법을 이용한 본 실험의 반응식을 다음과 같이 정리할 수 있다.



결론적으로, 분무 열분해법을 이용한 YAG:Ce 형광체의 제조에 있어, Y:Al의 비율이 3:5일 때 Ce의 도핑농도는 YAG의 조성이 $Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}:Ce_{3x}$ 로 표시될 때 $x=0.25$ 로 하여 800°C에서 합성한 입자들을 1600°C (7°C/min)의 고온의 전기로에서 5시간 동안 열처리하였을 때, 가장 좋은 발광휘도를 나타내며, 제조된 YAG:Ce 형광체는 피크파장이 530nm이고, 460nm에서 발광스펙트럼을 갖는 황색형광체임을 알 수 있었다.

본 실험에서는 이상과 같은 실험들과 분석들이 이루어졌으며, YAG 물질이 열처리 조건에 민감하므로 열처리 조건과 관련된 보다 세밀한 실험들이 앞으로 이루어질 것이다. 따라서 앞으로의 실험들은 열처리 온도를 보다 낮추고, 현재의 형광체보다 더 우수한 광특성 및 발광휘도를 나타내는 형광체를 제조하는 방향으로 그 초점이 맞추어져야 할 것으로 생각된다. 즉, 현재 순수한 YAG가 형성되는 온도인 1600°C에서의 열처리 역시 아직은 문제점이 있어 효율적인 공정이라 할 수 없는 상태이므로, 그 대체 방안으로 flux를 사용하여 열처리 온도를 현재의 수준보다 더 낮출 수 있도록 할 것이며, 더불어 flux를 사용하면 온도뿐만 아니라 합성에 있어서도 보다 좋은 효과가 기대되므로 이에 대한 실험들을 계속 진행할 것이다. 이와 함께 제조된 형광체의 표면처리에 대한 최적화된 후처리 공정을 확립하려 한다.

참고문헌

1. Karin M. Kinsman, Joanna McKittrick, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, (1994) 2866.
2. K. Ohno, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, 133, (1986) 638.
3. V. B. Glushkova, V. A. Krzhizhanovskaya, O. N. Egorova, Yu. P. Udalov, and L. P. Kachalova, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)*, 19, (1983) 80.
4. A. Ya. Neiman, E. V. Tkachenko, L. A. Kvichko and L. A. Kotok, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 25, (1980) 1294.
5. S. H. Cho, J. S. Yoo, J. D. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1998)
6. Y. C. Kang, I. Wuled Lenggoro, S. B. Park, Kikuo Okuyama, *Mater. Res. Bull.*, 35, (2000) 789.

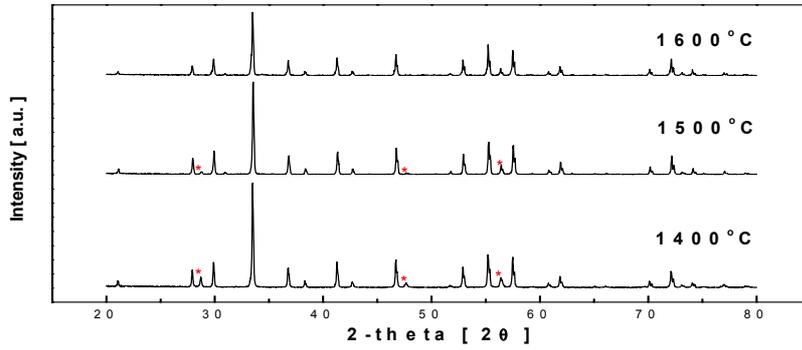


그림 1. 합성 온도에 따른 XRD 분석 결과 (* : CeO₂)

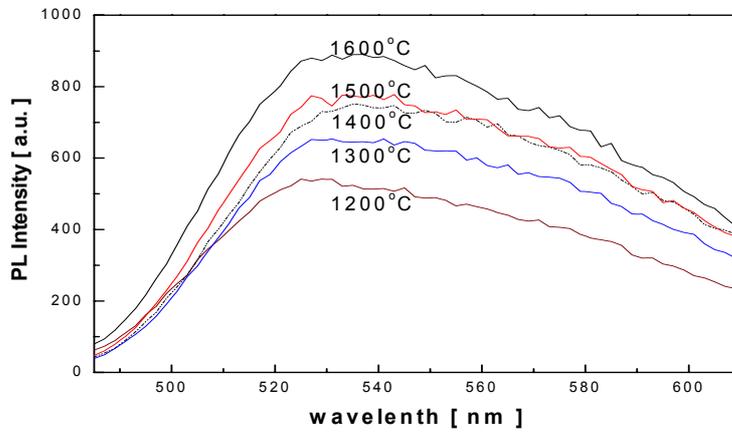
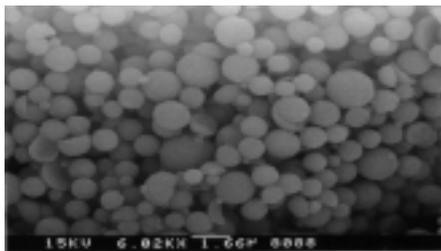
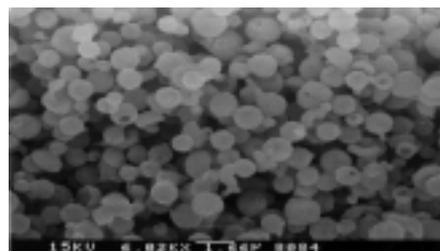


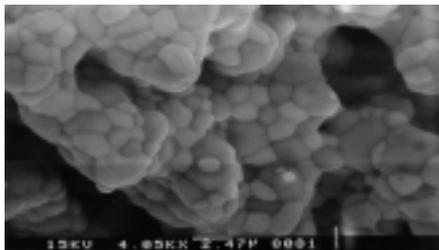
그림 2. 열처리 온도에 따른 PL 분석 결과



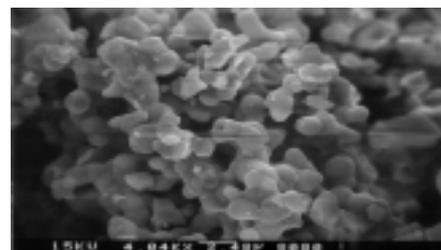
(a) 열처리 전



(b) 1400°C



(c) 1500°C



(d) 1600°C

그림 3. 열처리 온도에 따른 SEM 측정 결과