

## 백색 LED 응용을 위한 YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체의 광학특성

장범식, 박주석, 유순재\*, 안영수, 김홍수, 김준수, 한성욱, 조철희, 유운중, 김시경, 한문희

한국에너지기술연구원 기능재료연구센터

\* (주) Itswell.

### Photoluminescent Properties of YAG:Ce<sup>3+</sup> Phosphors for the application of white LED

Bum-Sik Jang, Joo-Seok Park, Soon-Jae Yoo\*, Young-Soo Ahn, Hong-Soo Kim, Joon-Soo Kim, Seong-Ok Han, Chul-Hee Cho, Si-Kyung Kim, Yoon-Jong Yoo, Moon-Hee Han

Functional Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea.

\*Itswell Co., Ltd. Ochang, Cheongwon, Chungbuk. 363-880. Korea.

#### Abstract

GaN계 청색 여기용 광원으로 최적인 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce계 phosphor를 고상반응으로 제조하여 white LED용 yellow 형광체로 신뢰성을 검토하였다. 출발시료는 metal hydrous oxide로 합성한 분말에 활성제로서 Ce<sup>3+</sup> 이온의 농도를 변화시키면서 로내의 온도와 시간을 변수로 하여 형광체를 제조하였다. 그 결과 1650°C에서 2시간 소성시킨 분말의 경우, 입자 크기가 3 $\mu$ m이하인 순수 YAG 형광체를 얻을 수 있었으며 Ce<sup>3+</sup> 이온농도를 변화시킨 결과 0.03~0.05mol% 일 때가 가장 우수하여 해외제품수준을 능가하는 우수한 발광특성을 나타내었다. 이때 CIE1931 색좌표 값은 x=0.385, y=0.433으로서 green yellow 색을 나타내었다.

Keyword : YAG:Ce<sup>3+</sup>, LED, phosphor, CIE

#### 1. 서론

최근 몇 년간 디스플레이는 종래 CRT의 대면적, 대화면화에 따른 무게와 부피의 증가로 인한 사용상의 불편함과 제약을 극복하기 위해 시야각이 넓으면서도 얇고 가벼운 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel), FED(field emission display), EL(electro luminence) 등과 같은 평판형 디스플레이가 급격한 발전을 보이고 있다.[1-4] 중에서도 최근 반도체기술의 급진적인 발전과 더불어 새로운 광원으로써 부각되고 있는 LED는 디스플레이용뿐만 아니라 그 적용분야가 점차 확대되어 차량용에서 일반 조명용 광원에 이르기까지 광범위하게 적용하기 시작하고 있다.[5]

조명용 LED는 휘도가 최소 70~80lm/W 정도가 요구되기 때문에 여기광원용 형광체는 360~400nm 사이의 파장에서 발광 특성이 우수하며 높은 신뢰성을 가져야 한다. 그런데 기존의 display의 주요 성분인 황화물 계열의 형광체들은 여기전자에 의해 열화현상이 발생되어 휘도가 저하되기 쉽기 때문에 열적, 광화학적 안정성이 우수하면서 높은 발광효율을 갖는 형광체가 요구되고 있다.[6] 한편 발광중심 원

소인 부활제로서 Ce가 미량 첨가된 YAG:Ce계(Yttrium Aluminum Garnet, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)형광체의 경우는 구조적으로 열적 안정성과 높은 휘도 특성 때문에 청색 여기광원용(460~470nm) 형광체로서 사용되어 왔으며 첨가되는 활성제(activator)의 종류에 따라서 Ce<sup>3+</sup>는 yellow-green, Tb<sup>3+</sup>은 saturated green, Eu<sup>3+</sup>는 redish orange, Tm<sup>3+</sup>은 blue 등의 full color를 모두 구현할 수 있어 많은 연구가 이루어지고 있다.[8]

본 논문에서는 Ce이 첨가된 고휘도 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 형광체를 합성하기 위한 최적조건과 활성제로서 Ce 첨가량에 따른 발광특성을 조사하고, 해외수입제품과 특성을 비교분석 하여 제품 응용성을 검토하였다.

#### 2. 실험방법

형광체 합성은 Fig. 1에 나타난 순서에 따라 실시하였다. 출발시료로서 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(99.9%)와 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.9%)를 사용하였다. 먼저 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O를 종류수에 용해시킨 후, combinatorial chemistry method에 의하여 (Y<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> phosphor의 조성을 결정하고, NH<sub>4</sub>OH를 첨가하여 금속염(metal hydrous oxide)을 형성하여 pH가 7이

될 때까지 수차례에 걸쳐 수세하였다. 침전된 금속 염들을 combinatorial chemistry method에 의해 결정된  $YAG:Ce^{3+}$  형광체의 조성에 맞추어 혼합한 다음, 반응온도는  $1500^{\circ}C \sim 1650^{\circ}C$ , 반응시간은 2~4시간으로 조건을 바꿔가면서 대기중의 furnace에서 반응시켰다.

X선 회절분석은 DMAX 2000(Rigaku사)의 Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )을 사용하여  $5\sim 70^{\circ}$ 의 회절각(2 $\theta$ ) 범위에서 행하였으며, 합성분말의 morphology는 PHILIPS사의 Model : XL-30을 사용하여 SEM(Scanning Electron Micrographs)을 측정하였다. 발광특성은 Perkin Elmer 사의 Luminescence spectrometer LS50B를 이용하여  $YAG:Ce$  형광체의 여기파장과 발광파장을 측정하여 photoluminescence를 조사하였다. 색좌표는 Dr. Lange사의 spectro colorimeter를 이용하여 CIE1931 color chromaticity를 측정하였다.

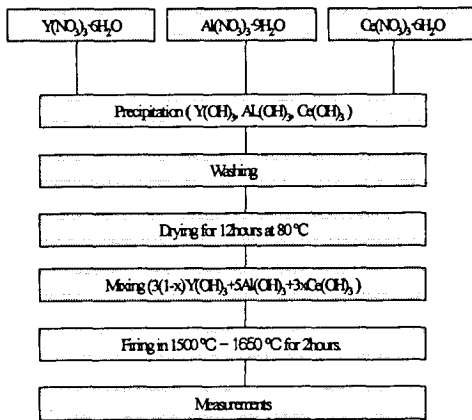


그림. 1 Schematic diagram of synthetic process for  $YAG:Ce^{3+}$  phosphor.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는  $YAG(Y_3Al_5O_{12})$ 에서 Y의 일부를  $Ce^{3+}$ 로 치환하고 고상반응시켜  $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ 를 합성한 후 합성 온도에 따른 영향에 대한 XRD의 결과를 비교한 것이다. 높은 휘도를 갖는 YAG 형광체 제조에 있어서 분말의 YAG 단일상을 얻는 것은 매우 중요하다. 그림. 2에서 보는 바와 같이 모든 분말들은 YAG상을 나타내고 있으나,  $1500^{\circ}C$ 에서 소성된 분말은 YAG의 중간상인 YAM(Yttrium Aluminium Monoclinic,  $Y_4Al_2O_9$ )과 YAP(Yttrium Aluminium Perovskite,  $YAlO_3$ )의 결정상이 모두 나타났다. 그러나 소성온도가 증가함에 따라 중간상들이 차츰 사라지면서 YAG의 결정성이 향상함을 알 수 있었는데,

특히  $1650^{\circ}C$ 에서는 YAM이나 YAP과 같은 중간상들이 모두 사라지고, 또한 활성제인  $Ce^{3+}$  이온도 별도의 산화물을 만들지 않는 순수한 YAG 단일상을 얻을 수가 있었다. Fig. 3은  $1650^{\circ}C$ 에서 2시간동안 소성시킨  $YAG:Ce^{3+}$  형광체의 SEM을 측정된 것이다. 그림. 3에서 나타난 것처럼 제조된 분말의 입자 크기는 submicron정도 크기의 입자들이 응집되어  $3\sim 5\mu m$ 정도의 입자크기로 결정성장한 모습을 나타내고 있다.

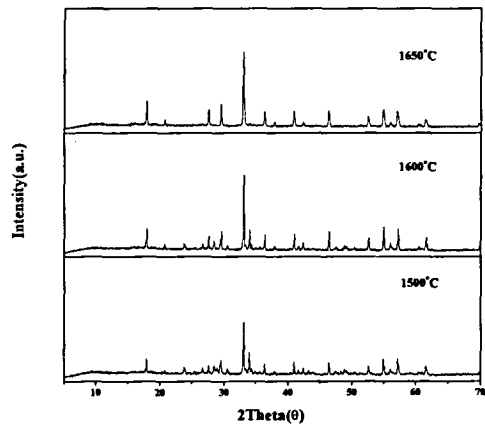


그림. 2. X-ray diffraction patterns of  $YAG:Ce^{3+}$  phosphor prepared by solid-state reaction methods at various temperatures..

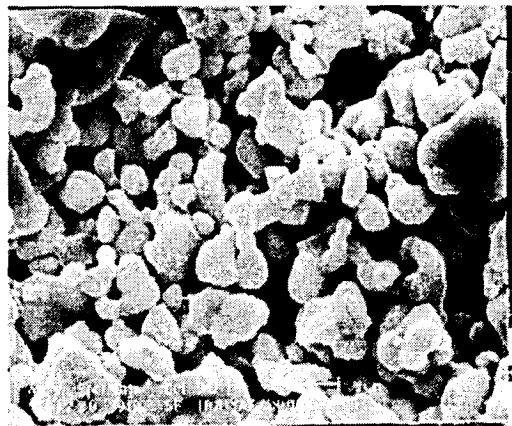
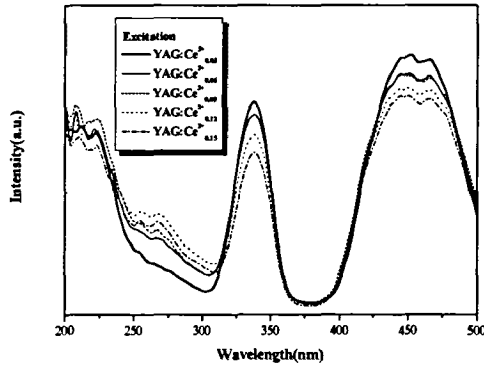
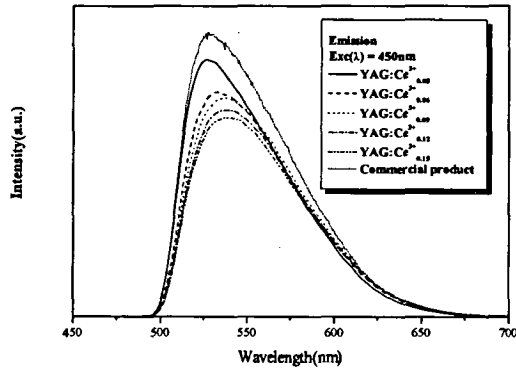


그림. 3. SEM image of  $YAG:Ce^{3+}$  phosphors sintered at  $1650^{\circ}C$  for 2 hours.



(a) excitation



(b) emission

그림. 4. Photoluminescence (a) excitation and (b) emission spectra of YAG:Ce<sup>3+</sup> phosphor as a function of Ce<sup>3+</sup> concentration.

그림 4는 Ce<sup>3+</sup>의 이온 농도를 0.03~0.15mol 농도로 바꿔가며 1650℃에서 소성시킨 YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체의 PL 특성을 측정된 결과이다. 그림 4(a)는 YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체의 excitation spectra를 측정된 결과이다. 그림 4(a)에서 200nm~300nm 영역은 charge transfer 상태이다. 그림 4(a)에서 여기파는 338nm, 450nm, 465nm에서 나타났고, 최대 여기파는 450nm에서 나타났다. 또한 400nm에서 500nm사이의 밴드에서 2개의 여기파로 나뉘는 것을 관측할 수 있는데 그 이유는 Ce<sup>3+</sup>가 가전자대에서 전도대로 여기가, 4f→5d 에너지 준위로 전이될 때, 4f의 <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>, <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> 에너지 준위가 5d 에너지 준위로 전이되면서 여기파가 분리되기 때문이다[8]. 그림 4(b)는 여기파의 파장을 450nm로 고정시켰을 때, YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체의 발광

spectra를 측정된 것으로서 Ce<sup>3+</sup>의 농도가 0.03mol일 때 여기파의 강도가 가장 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 휘도특성 역시 Ce<sup>3+</sup>의 농도가 0.03mol일 경우 가장 높은 휘도 값을 나타냈으며, 해외 상용제품을 능가하는 결과를 얻었다. 그러나 Ce<sup>3+</sup>의 농도가 증가함에 따라 휘도는 낮아지고, 최대 발광 peak의 파장이 green yellow로 이동함을 알 수 있었다. 이것은 Ce<sup>3+</sup>이온의 농도가 0.03mol일 경우 최적의 화학량론적 조성을 나타내고, 0.06mol이상에서는 Ce<sup>3+</sup>가 형광체 모체에 killer 작용을 함으로써 발광휘도를 감소시켰으며, Ce<sup>3+</sup>이온이 적정 첨가량 이상으로 첨가된 격자내의 Y<sup>3+</sup>와 치환되는 Ce<sup>3+</sup>의 이온반경의 차이로 인한 격자의 비틀림 현상으로 YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체의 발광 peak의 파장 위치가 이동하는 것으로 생각된다.[9]

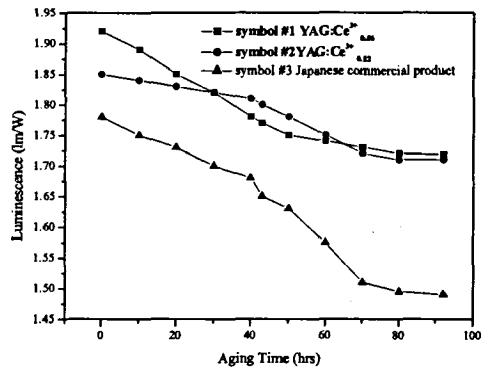


그림. 5. The photoluminescence of white LED (symbol #1 = YAG:Ce<sup>3+</sup>0.06, symbol #2 = YAG:Ce<sup>3+</sup>0.15, symbol #3 = Japanese commercial product).

청색 LED에 YAG 형광체를 도포하여 신뢰도를 측정하기 위해 50℃에서 전류 30mA를 가하여 일본 제품과 비교한 결과를 그림 5에 나타내었다. YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체를 도포시킨 LED의 휘도가 가장 높았으며 상용제품을 도포시킨 LED의 휘도보다 약 10%정도 높게 측정되었다. 또한 YAG:Ce<sup>3+</sup> 형광체를 도포시킨 LED는 다른 sample에 비해 40시간까지 휘도의 감소가 빨리 진행되었으나 40시간이 지난 후엔 가장 완만한 변화를 보였으며, YAG:Ce<sup>3+</sup> 0.12형광체와 해외상용제품을 도포시킨 LED의 휘도는 40시간까진 비교적 완만한 감소변화를 보이다가 시간이 경과함에 따라 40시간에서 72시간 사이에 휘도의 감소율이 증가함을 알 수 있다. 그림 5에서 가장 신뢰도가 좋은 sample은 YAG:Ce<sup>3+</sup>0.12 형광체를 도포시킨 LED였으며 90시간이 지

난 후에도 휘도변화는 초기값 1.85lm/W에서 1.72lm/W로 7.9%의 감소율을 보이고 있다. 해외상용제품을 도포시킨 LED의 경우에는 초기값 1.78lm/W에서 1.49lm/W로 16.3%의 감소율을 나타내었다.

그림 6은  $Ce^{3+}$ 의 농도를 달리하여 제조한 YAG: $Ce^{3+}$  형광체의 색도를 CIE 1931 chromaticity diagram에 나타낸 결과로  $Ce^{3+}$ 의 농도가 0.03mol일 때  $x=0.3901, y=0.436$ 의 좌표를 갖는 green yellow색을 나타내고 있다.  $Ce^{3+}$ 의 농도가 0.06mol에서 0.15mol로 증가함에 따라 CIE1931 색좌표는 각각  $x=0.4062, 0.4449, x=0.4185, y=0.4499, x=0.4193, y=0.4518, x=0.4205, y=0.4517$ 으로 나타났으며, greenish yellow에서 yellow쪽으로 이동하는 모습을 보이고 있다.

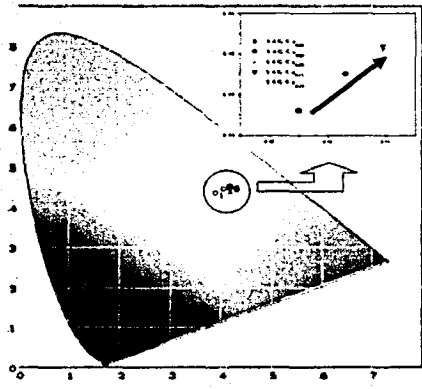


그림 6. CIE Chromaticity diagram showing coordinate of YAG: $Ce^{3+}$  phosphor (1= $Ce^{3+}$  0.03mol, 2= $Ce^{3+}$  0.06mol, 3= $Ce^{3+}$  0.09mol, 4= $Ce^{3+}$  0.12mol, 5= $Ce^{3+}$  0.15mol).

#### 4. 결론

고상법으로 YAG: $Ce^{3+}$  형광체를 제조하여, XRD, SEM, PL, CIE 그리고 열감량에 대한 측정을 하였다. XRD 측정 결과 1650°C에서 순수 YAG 단일상을 얻을수 있었으며, SEM 측정 결과 3 $\mu$ m이하의 입자크기를 갖는 분말을 제조하였다. 제조된 YAG: $Ce^{3+}$  형광체는 338nm, 450nm, 465nm에서 최대 peak의 여기스펙트럼을 나타냈으며,  $Ce^{3+}$ 의 농도가 0.03mol일 때 가장 높은 발광스펙트럼을 나타냈고, CIE 1931 색좌표  $x=0.385, y=0.436$ 을 갖는 green yellow 색을 나타냈다.  $Ce^{3+}$ 의 농도가 높을수록 발광크기는 줄어들고 색순도가 높아짐을 관찰할 수 있었다. GaN계 청색 LED에 YAG: $Ce^{3+}$  형광체를 도포한 경우, 휘도가 1.92lm/W로서 해외상용제품을

도포시킨 LED의 1.78lm/W보다 높게 나타나 백색 조명용으로서의 가능성을 보였다.

#### 5. 참고문헌

- [1]. K. Derbyshire, "Beyond AMLCDs Field Emission Display," Sol, Stat. Technol., 94(11), 55-59 (1994).
- [2]. J. Y. Choe, D. Ravichandran, S. M. Blomquist, K. W. Kirchner, E.W. Forsythe, D.C Morton, " Cathodoluminescence study of novel sol-gel derived  $Y_{3-x}Al_xO_{12}:Tb_x$  phosphors", J. Lumin., 93 (2001), 119-128.
- [3]. D. Ravichandran, R. Roy, A. G. Chakhovskoi, C. E. hunt, W. B. White, S. Erdei, "Fabrication of  $Y_3Al_5O_{12}:Eu$  thin films and powders for fieldmission display applications", J. Luminescence., 71 (1997) 291-297.
- [4]. Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, K. Okuyama, "Photoluminescence characteristics of YAG:Tb phosphor particles with spherical morphology and non-aggregation", J. Phys. and Chem. Sol., 60(1999),1855-1858.
- [5]. T. Tamura, T. Setomoto, T. Taguchi, "Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100V operation", J. Lumin. 87-89(2000), 1180-1182.
- [6]. S. M. Kim, S. H. Gee, J. I Goo and T. O Kim., "The Luminescence properties of YAG:Tb<sup>3+</sup> Phosphor Prepared by hydrothermal Synthesis." J. Kor. Cer. Soc. Vol. 37, No. 8, pp. 74-750, 2000.
- [7]. G. W. Berkstresser, J. Shmulovich, T. C. D. Huo and G. Matulis, "Growth Parameter Optimization and Tb<sup>3+</sup> Sensitization of Ce<sup>3+</sup> Activated Y3Al5O12 Phosphor", J. Electrochem. Soc., Vol. 134. No. 10. 2624-2628.
- [8]. Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang, H. Zhang, "Synthesis-dependent luminescence poperties of  $Y_3Al_5O_{12}:Re^{3+}$  (Re=Ce, Sm, Tb)phosphors", Mater. Let. 56(68) 628-636 (2002).
- [9]. P. J. Marsh, J. Silver, A. Vecht, A. Newport, "Cathodoluminescence studies of yttrium silicate:cerium phosphors synthesised by a sol-gel process." J. Lumin. 97, 229-236,(2002).