

Effect of PVA Polymerization on Synthesis of YAG : Ce³⁺ Phosphor Powders Prepared by a Solid-liquid Hybrid Route

A-Reum Kim* and Sang-Jin Lee***†

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

**Research Institute of Ceramic Industry and Technology, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received August 18, 2014; Revised September 3, 2014; Accepted September 4, 2014)

PVA 중합도가 고상-액상 혼합 방식에 의한 YAG:Ce³⁺ 형광체 분말 합성에 미치는 영향

김아름* · 이상진***†

*국립목포대학교 신소재공학과

**국립목포대학교 세라믹산업기술연구소

(2014년 8월 18일 접수 ; 2014년 9월 3일 수정 ; 2014년 9월 4일 채택)

ABSTRACT

YAG:Ce³⁺ phosphor powders were synthesized using Al(OH)₃ seeds by means of a PVA-polymer-solution route. Various types of PVA with different molecular weights (different polymerization) were used. All dried precursor gels were calcined at 500°C and then heated at 1500°C in a mix of nitrogen and hydrogen gases. The final powders were characterized via XRD, SEM, PSA, PL, and PKG analyses. The phosphor properties and morphologies of the synthesized powders were dependent on the PVA type. As the molecular weight of the PVA was increased, the particle size gradually decreased with agglomeration, and the luminous intensity of the phosphor increased. However, the phosphor powder prepared from the PVA exhibiting very high molecular weight, showed a 531 nm (blue) shift from the 541 nm (yellow) wavelength of the YAG:Ce³⁺ phosphor. Finally, the synthesized YAG:Ce³⁺ phosphor powder prepared from the PVA with 89,000 - 98,000 molecular weight showed phosphor properties similar to those of a commercial phosphor powder, but without a post-treatment process.

Key words : Phosphor powder, PVA solution route, Molecular weight, Powder morphology, Phosphor property

1. 서 론

최근 세계적으로 환경 친화적 기술에 대한 요구가 높아짐에 따라 에너지 효율이 높고 유해물질이 포함되어 있지 않은 조명 광원에 대한 선호도가 높아지고 있다. 따라서 기존의 조명 광원인 백열전등과 형광등에 비하여 친환경적 에너지 절감 조명방식인 발광다이오드 (Light Emitting Diode)를 활용한 조명이 점점 더 각광을 받고 있다. LED는 기본적으로 화합물 반도체 단자에 전류를 흘려서 P-N 접합 부근이나 활성 층에서 전자와 홀의 결합에 의해 빛을 방출하는 소자이다.^{1,2)} 백색 LED는 LED-TV용 백라이트, 자동차 헤드램프, 일반조명 등으로 실용화되고 있으며 그 수요가 급격하게 확대될 전망이다. 고

효율의 청색 빛을 방출하는 GaN (gallium nitride) 계열 LED가 개발되면서 청색 발광 LED 혹은 UV를 흡수하여 청색을 방출하는 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 GaN을 기초로 한 청색 LED를 이용한 백색 LED 구현에 적합하다.³⁾ 현재까지 이러한 YAG형광체의 합성방법은 주로 Ytria (Y₂O₃)와 Alumina (Al₂O₃) 분말을 사용하여 비교적 공정이 간단한 고상반응법^{4,5)}을 이용하고 있다. 이 외에도 수열반응법,⁶⁾ 연소합성법,⁷⁾ 공침법,⁸⁾ 분무열분해법,⁹⁾ 방전플라즈마법,¹⁰⁾ 극초단파자극법,¹¹⁾ 졸겔법¹²⁾ 등이 일부에 적용되고 있다. 최근에 약 10 μm의 입자 크기를 갖는 구형의 형광체에 관한 연구가 Ogi등¹³⁾에 의해 보고되었는데, 액상법에 의해 제조된 1 μm보다 작은 YAG 형광체 입자에 비하여 응집이 일

†Corresponding author : Sang-Jin Lee

E-mail : lee@mokpo.ac.kr

Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2498

어나지 않고 균일한 입자크기로 인하여 높은 발광효과를 나타내었다.

최근에 PVA 폴리머용액법에 의하여 입자 제어가 가능한 YAG 형광체 합성방법이 소개되었다.¹⁴⁾ 이것은 액상계에 알루미늄 seed가 첨가되어, seed의 크기와 모양에 따라 최종 합성분말의 형태를 조절할 수 있는 방법이다. 이 경우, PVA (polyvinyl alcohol) 폴리머의 첨가량에 따라 입자형태 및 형광특성이 영향을 받았다. 또한 고상법으로 합성된 상용화된 형광체에 비하여 낮은 열처리 온도에서 합성이 가능하였다. 그리고 밀링 공정 및 건조 후 분산제 처리 과정을 하지 않았음에도, 상용 형광체에 비하여 동급 수준의 빛 방출 세기를 유도할 수 있었다. PVA는 vinyl alcohol의 중합에 의해서 제조되는 고분자로 vinyl alcohol monomer의 불안정성 때문에 비슷한 구조를 가지는 vinyl acetate의 변형과 같은 간접적인 방법에 의해서 제조되는 화합물이다.¹⁵⁾ PVA는 열에 의한 변형이 적고, 그 수용액은 각종 물질에 대하여 강한 점착력이 있고, 계면활성적 성질이 있으며 흡착에 의해 강력한 보호 교질작용이 있어 유화 분산력이 우수하다. 따라서 용액내의 금속 이온들을 골고루 분산시키는데 효과적이다. 이러한 효과는 PVA 첨가량에 의해 강한 영향을 받지만, 폴리머의 길이를 좌우하는 중합도에 의해서도 영향을 받게 된다.

본 연구에서는 이러한 폴리머용액법에 사용되는 PVA의 중합도, 즉 PVA 분자량이 YAG:Ce³⁺ 형광체 분말의 합성에 미치는 영향을 고찰하였다. YAG의 주 성분인 알루미늄 seed로 Al(OH)₃ 분말을 사용하고¹⁴⁾ 그 외의 성분은 액상으로 혼합하여 10 μm 내외의 구형에 근접한 형광체 분말합성을 시도하였다. 각기 다른 분자량의 PVA 폴리머를 사용하여 seed 첨가에 따른 형광체 분말의 형상 및 형광 특성에 미치는 복합효과를 고찰하였으며, 고상법으로 제조된 상업용 YAG 형광체의 발광 특성과 비교·고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. YAG:Ce³⁺ 분말 합성

YAG:Ce³⁺ 형광체 분말 합성을 위하여 해당 모체의 성분 중 하나인 Y₂O₃와 활성제 CeO₂는 물에 용해성이 있는 양이온 재료로 Y(NO₃)₃·6H₂O와 Ce(NO₃)₃·6H₂O를 각각 사용하였다. 이들을 정량비로 증류수에 용해 시킨 후, flux인 BaF₂를 첨가하였다. PVA 폴리머는 5 wt% PVA용액 상태로 제조하여 첨가하였다. PVA의 함량은 이전 실험의 최적조건인 12:1로 고정하고,¹⁴⁾ 분자량이 각각 다른 PVA (Mw 9,000~10,000, Mw 31,000~50,000, Mw 89,000~98,000, Mw 85,000~124,000)를 사용하였다. 혼합된 전구체 줄은 계속적으로 교반 시키면서 seed 분말인 Al(OH)₃를 YAG 정량비에 맞추어 첨가하여 혼합하였다. 사용된 seed 분말은 일반적으로 쉽게 구할 수 있는 angular

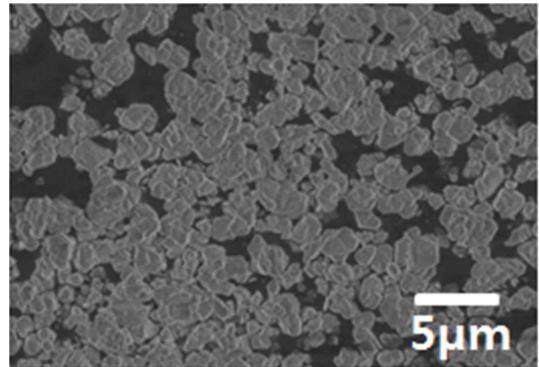


Fig. 1. SEM micrograph of Al(OH)₃ seed powder.

형태의 분말로 구형에 가까운 형태의 평균입자 2 μm 크기의 Al(OH)₃ 분말을 사용하였다. Fig. 1에 사용된 Al(OH)₃ seed 분말의 미세구조를 나타내었다. 이후에 약 200°C에서 지속적인 가열과 교반으로 수분을 증발시킨 후, 완전 건조를 위해 100°C에서 24시간 동안 유지하여 겔형태의 전구체를 제조하였다. 건조된 겔은 폴리머와 질산염으로부터의 NO_x 성분을 탈지시키기 위해 공기분위기에서 500°C까지 분당 4°C의 승온속도 1h 유지하여 하소하였다. 하소를 통해 얻어진 분말은 초음파를 이용해 응집을 최소화하였고, 최종적으로 280 mesh 체를 통과시켰다. YAG 결정화를 위한 열처리는 텅스텐 로를 이용하여 5%H₂-N₂ 가스 분위기하에서 열처리 하였고, 소성온도는 1500°C에서 각각 3시간 유지하여 형광체를 제조하였다. 승온속도는 모두 분당 5°C로 일정하게 유지하였다.

2.2. 특성분석

전구체 하소 시 발현되는 온도에 따른 열분해 특징을 고찰하기 위하여 열분석기 (SantonRedcroft, STA 1500, U.K.)를 이용하여, 1000°C까지 분당 10°C 승온속도로 공기분위기에서 열분석 하였다. 폴리머 분자량 변화에 따른 결정화 거동을 알아보기 위하여 X-선 회절장치 (Rigaku, D/MAX-2200H, Japan)를 사용하여 CuK_α를 특성 X선으로 최종 결정상 분석을 실시하였다. 각 공정후의 분말형태와 크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-3000N, Japan)을 사용하였다. 결정화된 시료의 형광특성은 Xe lamp를 사용한 분광형광광도계 (Luminescence Spectrometer)를 사용하여 분석하였다. 최종적으로 형광체의 색 좌표 및 광도를 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 열처리하고 후처리 (ball milling 1 h → 건조 후 분산제 처리 → 건조 후 sieve) 공정을 거친 상업용 제품이며, 본 논문에서는 C. YAG로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

YAG 전구체 겔의 PVA 분자량에 따른 열분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 상온에서 전구체 겔은 금속질산염의 수분흡수성 때문에 불안정한 무게 증가를 나타내었으나, 온도 증가와 함께 건조에 의하여 무게감소가 시작되었다. PVA의 분자량에 상관없이 약 300°C까지 1차 무게감소가 관찰되었으며, 2차 무게감소가 종결되는 500°C 이후부터 미소한 무게감소를 나타내었다. 흡열 및 발열반응을 동반하는 이러한 무게감량은 금속염과 유기물의 분해 및 잔유탄소의 제거에 의해 발현되는 현상이다. 300°C 이전의 무게감소는 폴리머의 열분해에 의한 것으로 PVA 분자량이 높은 경우, 더욱 가파른 기울기의 무게감소 및 뚜렷한 발열반응 현상이 관찰되었다. 이후에 계속되는 중량 감소는 발열반응을 동반하는 일종의 산화반응으로, 분해 후 남게 되는 잔류 탄소의 산화에 의하여 나타나는 현상이라 볼 수 있다. 결과적으로 PVA 분자량 차이에 따라, 저온 부분에서의 열분해에 따른 무게감소의 차이를 제외하고는 탈지거동에 큰 차이는 관찰되지 않았다.

1500°C 열처리 후 합성된 분말의 PVA 분자량에 따른 여기 및 발광 파장의 PL 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 합성 분말 (S.YAG)과의 비교분석을 위하여 상용 형광체 분말 (C.YAG)의 PL값을 100으로 설정하였다. 모든

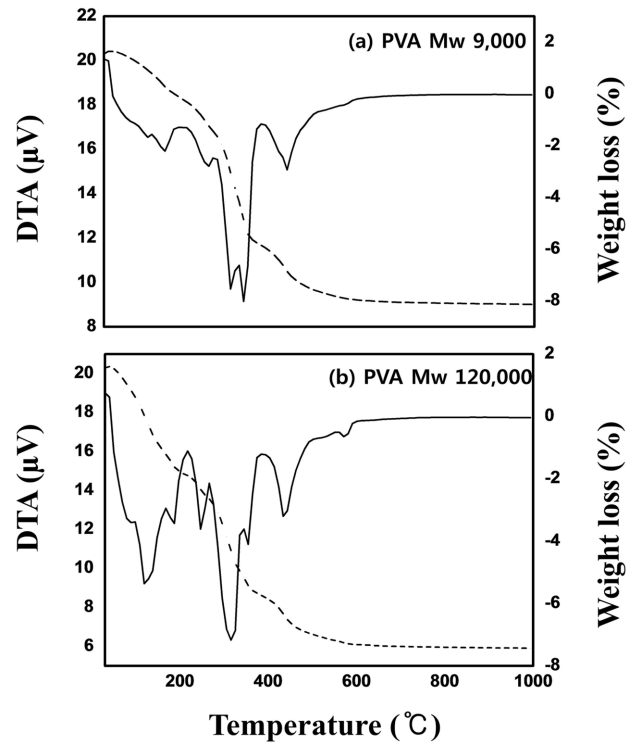


Fig. 2. Results of thermal analysis from YAG:Ce³⁺ precursor gels employing (a) PVA Mw 9,000~10,000 and (b) PVA Mw 85,000~124,000.

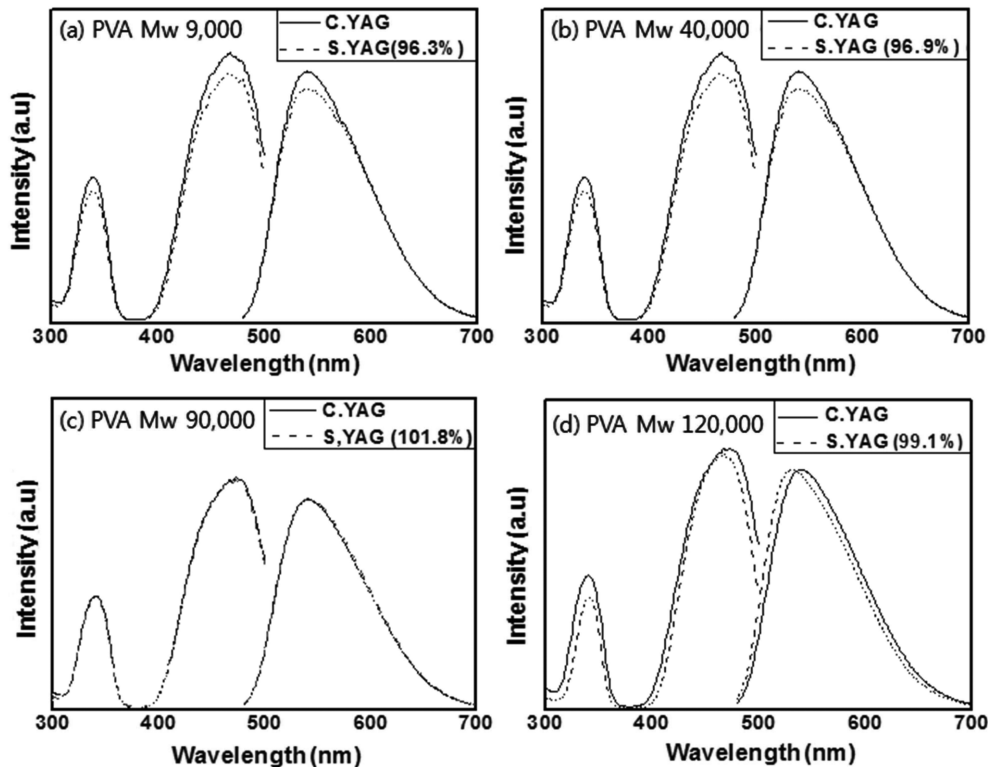


Fig. 3. Photoluminescence emission spectra of synthesized YAG:Ce³⁺ phosphor powders prepared from different PVA type (a) Mw 9,000 ~ 10,000, (b) Mw 31,000 ~ 50,000, (c) Mw 89,000 ~ 98,000, and (d) Mw 85,000 ~ 124,000.

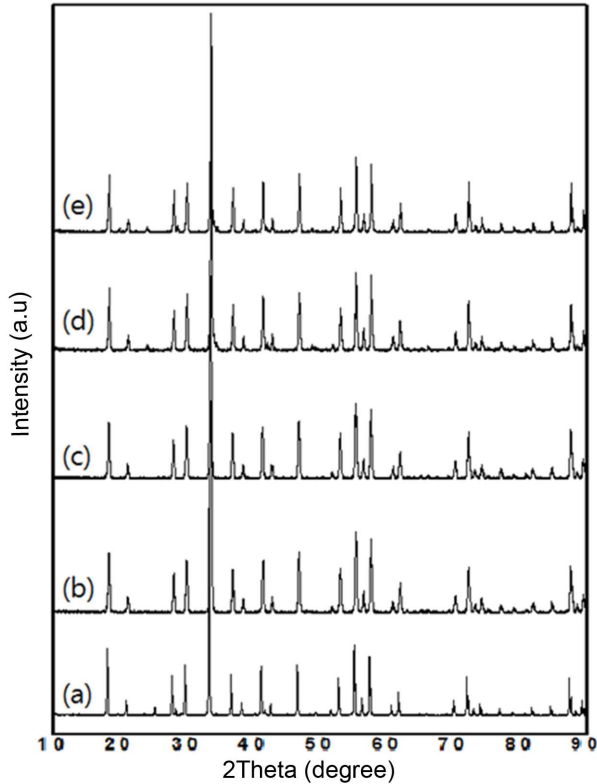


Fig. 4. XRD patterns of (a) commercial YAG:Ce³⁺ phosphor powder and synthesized YAG:Ce phosphor powders prepared from different PVA type (b) Mw 9,000 ~ 10,000, (c) Mw 31,000 ~ 50,000, (d) Mw 89,000 ~ 98,000, and (e) Mw 85,000 ~ 124,000.

합성분말은 440~470 nm 대역에서 강한 여기 파장을 나타내었고, 480~700 nm의 넓은 영역에서 broad한 발광 파장과 540 nm 부근의 중심파장이 관찰되어 상용 형광체 분말과 같은 황색 형광체임을 알 수 있었다. 분자량이 낮은 PVA를 사용하였을 경우, C.YAG의 중심파장인 541 nm에 근접한 540 nm의 중심파장을 보였고, 상용 분말에 준하는 96.3%의 intensity를 보였다. 전반적으로 PVA 분자량이 높아질수록 발광 효율이 증가하는 경향을 보였으나, 100,000 이상의 높은 분자량의 PVA를 사용하였을 경우에는 중심파장이 531 nm blue 파장으로 shift되는 현상이 관찰되었고, 89,000~98,000 범위의 분자량을 갖는 PVA를 사용하였을 경우에는 중심파장이 541 nm로 C.YAG와 거의 일치하며 intensity도 101.8%로 상용분말보다 우수한 결과가 관찰되었다.

합성한 YAG 분말의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 통하여 분석하였으며, PVA의 분자량에 따른 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 안정한 중간체인 YAM (Y₄Al₂O₉)과 YAP (YAlO₃)의 부반응 물질들¹⁶⁾은 모든 경우에 있어 관찰되지 않았으며 순수한 YAG 결정상만이 관찰되었다. 1500°C 열처리에 의하여 합성된 분말은 상용

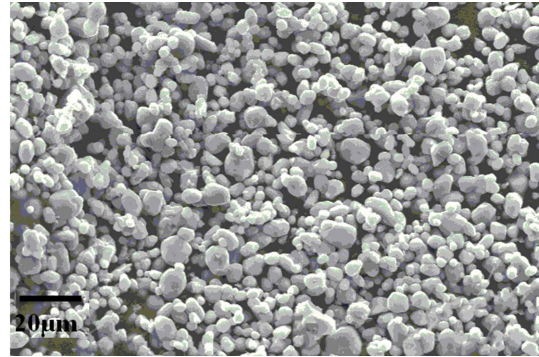


Fig. 5. SEM micrograph of commercial YAG:Ce³⁺ phosphor powder.

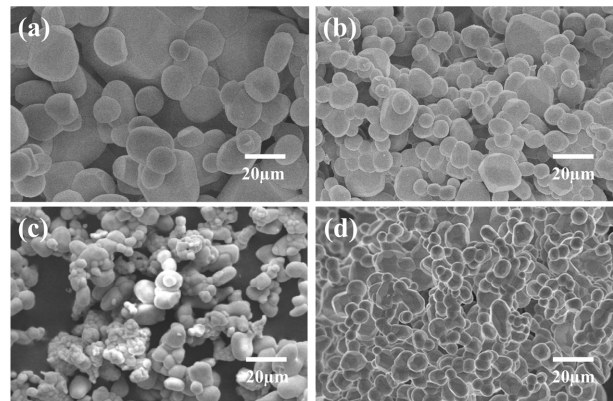


Fig. 6. SEM micrographs of synthesized YAG:Ce³⁺ phosphor powders prepared from different PVA type (a) Mw 9,000 ~ 10,000, (b) Mw 31,000 ~ 50,000, (c) Mw 89,000 ~ 98,000, and (d) Mw 85,000 ~ 124,000.

분말과 거의 동일한 결정성을 보였다.

합성된 분말의 형상과 응집정도를 관찰하기 위하여 전자현미경을 통하여 미세구조를 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에는 비교 분석을 위하여 상용 분말의 미세구조를 나타내었다. 합성된 분말은 seed 분말의 영향을 받아 원형에 가까운 형태를 띠고 있으며, seed 크기보다 증가된 약 10 μm 내외의 크기를 보이고 있지만, PVA 분자량에 따라 입자의 크기와 응집 정도가 어느정도 차이를 보이고 있음을 알 수 있었다. 9,000~10,000의 저 분자량을 갖는 PVA를 적용 시, 약 20 μm의 비교적 큰 입자크기를 보였다. 고분자로 갈수록 입자의 크기는 작아지는 경향을 보였으며, 응집이 증가되는 결과를 나타내었다. 전반적으로 합성분말은 상용분말에 비하여 원형도는 증가되었으나 응집이 발생하는 결과를 보였다. 하지만, 합성분말은 어떠한 후처리 (밀링, 분산처리 등)도 거치지 않은 분말임을 감안할 때, 매우 양호한 형상의 입자로 합성이 되었음을 알 수 있으며, 약간의 밀링과 같은 후처리가 진행된다면, 보다 좁은 입도의 원형의 입자를 갖는 YAG:Ce³⁺ 형광체 분말제조가 가능할 것으로 판단된다.

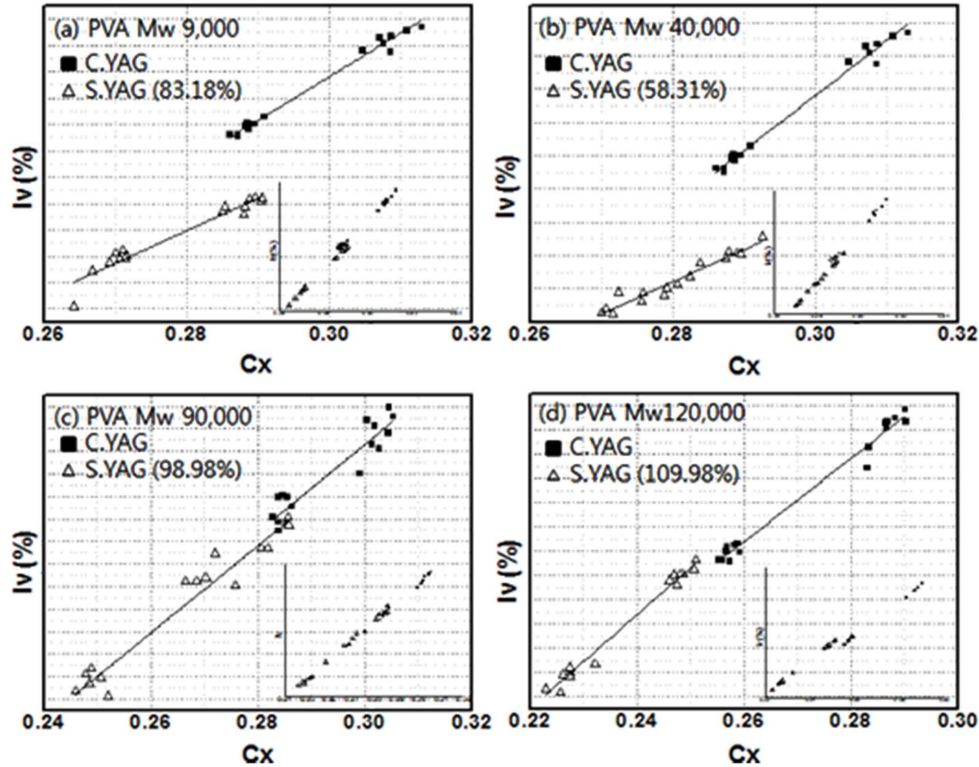


Fig. 7. Package test of synthesized YAG:Ce³⁺ phosphor powders prepared from different PVA PVA type (a) Mw 9,000 ~ 10,000, (b) Mw 31,000 ~ 50,000, (c) Mw 89,000 ~ 98,000, and (d) Mw 85,000 ~ 124,000.

합성된 형광체 분말의 색 좌표 및 광도를 PKG 테스트를 통하여 관찰하였으며, Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. 작은 그림으로 나타낸 색 좌표는 Cx = 0.3을 기준으로 백색을 띠며, 합성분말의 경우 상용분말 색좌표와 거의 비슷한 선상에 위치하고 있으나, 85,000 ~ 124,000의 고분자 PVA를 사용하였을 경우에만 선상에서 벗어나고 있음을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 3의 PL 분석결과에서도 알 수 있듯이, 고분자 PVA 사용 시 중심파장이 531 nm blue 파장으로 shift되는 현상과 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 측정된 광도는 상용분말에 비하여 109.98%로 가장 우수한 광도치를 보였다. 상업적으로 활용이 가능한 황색의 YAG:Ce³⁺ 형광체 분말로는 89,000 ~ 98,000의 분자량을 갖는 PVA를 사용한 합성분말이라 볼 수 있으며, 상용분말에 비하여 색좌표도 일치하며 100%에 가까운 광도값을 나타내었다. 저분자의 PVA를 사용한 경우 (Fig. 7(a)), 색좌표는 일치하나 광도값이 낮았으며, 특이한 결과는 31,000 ~ 50,000의 분자량의 PVA를 사용한 경우 (Fig. 7(b)) 매우 낮은 광도값을 나타내었다. 모든 결과 (휘도, 결정성, 입자형상)에서 양호한 결과를 보였으나 이처럼 낮은 광도를 보이는 이유는 확실한 이유를 찾을 수는 없지만, PKG 테스트를 위한 형광체 도포 시 심한 응집으로 인한 입자 분포의 불균일성 때문으로 추측된다. 반면에 100,000 이상의 높은 분자량의 PVA 사용 시에는 분말의 입자크기

는 감소하지만, 전구체 졸의 점도증가에 의하여 양이온의 국부적 불균일이 발생할 가능성이 높고, 이로 인하여 Ce의 YAG 내로의 고용 (solid solution)에 영향을 미쳐 중심파장의 shift 현상이 나타난 것으로 추측된다.

4. 결 론

Al(OH)₃ seed와 폴리머용액법을 이용하여 YAG:Ce³⁺ 형광체를 제조하였다. 사용된 PVA는 그 분자량에 따라 전구체 겔 내의 seed 입자의 응집과 금속이온의 분산에 영향을 주어, 합성된 형광체 분말의 형태와 형광특성에 영향을 주었다. 저분자의 PVA를 사용한 경우, 합성분말의 입자크기는 증가하였고 발광 정도는 상대적으로 떨어지는 결과를 보였다. PVA 분자량이 증가할수록 발광효율이 향상되었지만, 100,000 이상의 고분자 PVA를 사용하였을 때는 황색의 YAG:Ce³⁺ 형광체 중심파장에서 벗어나는 결과를 보였다. 전반적으로 합성된 분말은 10 μm 내외의 원형에 근접하는 입자형태를 보였으며, 입자의 응집정도가 PVA 분자량에 따라 차이를 보였다.

결과적으로 폴리머용액법에 의한 YAG:Ce³⁺ 형광체 제조 시, 적절한 분자량의 PVA를 사용하는 것이 우수한 형광체 분말합성을 위하여 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었고, 고상법으로 합성된 상용화된 형광체에 비하여 후

처리 공정 없이 동급 수준의 빛 방출 세기를 보이는 형광체 분말 제조가 가능하였다.

Acknowledgment

본 연구는 지식경제부(MKE)에서 지원하는 부품·소재 기술개발사업(No. 10038981) 연구비지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. H. J. Chang, C. S. Son, and J. S. Hur, "Effect of Yellow Phosphor on Characteristics of White Light Emitting Diode," *Surf. Eng.*, **40** 103-06 (2007).
2. H. W. Choi and J. H. Ko, "Analysis of Luminous Characteristics of White LEDs Depending on Yellow Phosphors," *Kor. J. Optics and Photonics*, **24** [2] 64-70 (2013).
3. H. G. Jung, G. H. Hwang, K. Y. Lim, Y. H. Lee, and S. G. Kang, "Synthesis and Phase Transformation Behavior of YAG Powders by a Mechanochemical Solid Reaction," *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **13** [4] 243-49 (2006).
4. X. Li, H. Liu, J. Wang, H. Cui, and F. Han, "YAG:Ce Nanosized Phosphor Particles Prepared by a Solvothermal Method," *Mater. Res. Bull.*, **39** [12] 1923-30 (2004).
5. J. Zhou, F. Zhao, X. Wang, Z. Li, Y. Zhang, and I. Yang, "Template Synthesis and Luminescent Properties of Nanosized YAG:Tb Phosphors," *J. Luminescence*, **119-120** 237-41 (2006).
6. S. M. Kim, S. H. Gee, J. I. Goo, and T. O. Kim, "The Luminescence Properties of YAG:Tb³⁺ Phosphor Prepared by Hydrothermal Synthesis(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [8] 745-50 (2000).
7. S. K. Lee and H. W. Choi, "Photoluminescence Characteristics of YAG:Ce Phosphor by Combustion Method," *J. Kor. Inst. Electron. Mater. Eng.*, **20** 536-40 (2007).
8. T. M. Chen, S. C. Chen, and C. J. Yu, "Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation," *J. Solid State Chem.*, **144** [2] 437-41 (1999).
9. H. J. Lee, S. K. Hong, D. S. Jung, Y. C. Kang, and K. Y. Jung, "Fine Size YAG:Tb Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **43** [3] 407-11 (2005).
10. M. Suarez, A. Fernandez, J. L. Menendez, and R. Torrecillas, "Production of Dispersed Nanometer Sized YAG Powders from Alkoxide, Nitrate and Chloride Precursors and Spark Plasma Sintering to Transparency," *J. Alloy Comp.*, **493** [1-2] 391-95 (2010).
11. M. L. Saladino, G. Nasillo, D. C. Martino, and E. Caponetti, "Synthesis of Nd:YAG Nanopowder Using the Citrate Method with Microwave Irradiation," *J. Alloy Comp.*, **491** [1-2] 737-41 (2010).
12. C. H. Lu, W. T. Hsu, W. T. J. Dhanaraj, and R. Jagannathan, "Sol-gel Pyrolysis and Photoluminescent Characteristics of Europium-ion Doped Yttrium Aluminum Garnet," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [15-16] 3723-29 (2004).
13. T. Ogi, A. B. D. Nandiyanto, W. N. Wang, F. Iskandar, and K. Okuyama, "Direct Synthesis of Spherical YAG:Ce Phosphor from Precursor Solution Containing Polymer and Urea," *Chem. Eng. J.*, **210** 461-66 (2012).
14. Y. H. Kim and S. J. Lee, "Synthesis of YAG:Ce³⁺ Phosphor Powders by Polymer Solution Route and Alumina Seed Application," *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **20** 37-42 (2013).
15. S. K. No, K. H. Choi, J. W. Kuk, and W. S. Ryu, "Preparation and Application of Poly(vinyl alcohol) Having Various Molecular Parameters," *Polym. Sci. Technol.*, **15** 4-11 (2004).
16. M. Harada and M. Goto, "Synthesis of Y-Al-O Compounds by a Polymer Complex Method," *J. Alloy Comp.*, **408-412** 1193-95 (2005).