

Eu²⁺-doped Ca₂Si₅N₈ 박막의 광학특성

장보윤, 박주석
한국에너지기술연구원

Luminescence Properties of Eu²⁺-doped Ca₂Si₅N₈ Thin Films

Bo-yun Jang, Joo-Seok Park
Korea Institute of Energy Research

Abstract : Eu²⁺-doped Ca₂Si₅N₈ was grown on Si(100) substrate using metal-organic deposition (MOD) method and post-annealed at 900 °C in various atmosphere. Luminescence properties of these thin films were investigated with variations of Eu²⁺-doping concentrations and annealing atmosphere. Thin film was formed with clean surface and uniform thickness of about 72 nm. From the measurements of luminescence properties of thin films, film must be post-annealed in nitrogen or mixture of nitrogen and hydrogen atmosphere to emit a sufficient light. For Ca_{1.5}Eu_{0.5}Si₅N₈ thin film annealed at 900°C in nitrogen atmosphere, excitation band from 380 to 420 nm was detected with the maximum intensity at 404 nm and two broad emission bands from 530 to 630 nm were observed. These broad excitation and emission bands must be attributed to the nitrogen incorporations into the films. From the results, Ca_{2-x}Eu_xSi₅N₈ thin film has probability for next generation thin film lighting applications such as light emitting diode (LED) or electro-luminescence (EL).

Key Words : Eu²⁺-doped Ca₂Si₅N₈, thin film, lighting, luminescence properties, MOD

1. 서 론

최근, 기존의 백열등 및 형광등을 대체할 조명용 백색 LED(Light Emitting Diode)를 이용한 조명기구가 활발히 연구 중이다. 이러한 백색 LED는 효율면에서 백열등의 수 배, 형광등과 비슷한 수준이며, 수명의 경우 형광등의 10 배, 백열등의 20 배 이상이다. 무엇보다도, 현재 개발되고 있는 LED조명기구는 기존 조명기구에 비해 80%이상의 에너지 절감효과가 있어, 차세대 조명기구로 그 입지를 확고히 하고 있다.^[1,2] 또한, 현재 상용화된 YAG:Ce³⁺형광체를 사용한 청색-LED조명보다 높은 효율과 우수한 색순도를 갖는 UV-LED의 연구가 활발히 진행 중이다.^[3]

UV-LED의 경우, 380~420 nm의 장파장 자외선 (ultra violet)을 흡수하여 청색, 녹색, 적색의 빛을 방출하는 고 휘도의 형광체 개발이 필수적이다.

전형적인 LED 제조공정 중에 형광체 입자들은 resin과 혼합되어, 칩이 부착된 컵에 부어진 후, 오븐에서 양생된다. 하지만, 혼합공정 중에 형광체 입자들이 resin과 균일하게 혼합되기가 어려워, 결국 형광체와 resin의 혼합비가 샘플에 따라 달라지는 현상이 나타나 제품의 신뢰성문제를 일으킨다. 더욱이, resin내부에 균일하게 퍼지지 못한 입자들은 외부 광추출효율을 감소시켜 결국 램프의 효율을 감소시킨다.

따라서, 이와 같은 문제를 해결하기 위해 박막형 형광체의 LED적용에 대한 연구가 시작되고 있다.^[4,5] 박막형 형광체, 특히 산화물 박막형 형광체는 주로 EL 분야에 적

용되기 위해 연구되어왔으며, 여기되는 파장대역이 주로 400 nm 이하이며 그 폭이 매우 좁아 LED에 적용할 수 없다. 하지만, 최근 연구되고 있는 질화물 또는 산질화물 형광체는 활성제 주위에 위치하는 강한 공유결합성의 질소 원자들로 인해 여기 밴드가 보다 낮은 에너지대역으로 쉬프트하며 활성제 내부 에너지준위를 보다 넓게 퍼뜨려 넓은 영역의 여기 및 발광 밴드구조를 갖는 것으로 알려져 있다.^[6-8] 따라서, 질화물 또는 산질화물 형광체를 박막으로 성장할 경우, 400 nm 이상의 여기파장과 넓은 밴드구조 특성을 갖는 UV-LED에 적합한 박막형 형광체가 개발될 것으로 예상된다. 본 연구에서는 Eu²⁺가 첨가된 Ca₂Si₅N₈ 조성을 Si 기판위에 MOD법으로 성장시킨 후 광학특성을 측정하여, UV-LED와 같은 신광원의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험

본 연구에서는 Ca₂Si₅N₈ 조성을 Si 기판위에 MOD법을 이용하여 증착하였다. xylene용매에 나노크기의 입자형태로 0.5 M 농도로 녹인 SiO₂ (kojundo, 99.9%), CaO (kojundo, 99.9%), EuO_{1.5} (kojundo, 99.9%) 용액을 각각 2 : 5 : x (x = 0.05 ~ 0.5)로 혼합하여 금속-유기 프리커서를 제조하였다. Stirring 공정을 통해 충분히 혼합된 프리커서를 이용하여 질소가 충전된 글로브 박스 내에서 Si(100) 기판을 이용하여 스퍼터링 공정을 수행하였다. 막이 증착된 기판은 120°C의 핫플레이트위에서 건조를 하

였다. 이와 같은 코팅 공정을 반복하여 균일한 막을 성장하였다. 형광체 막을 증착한 샘플은 tube furnace를 이용하여 900°C 온도에서 mass flow controller를 이용하여 200 sccm의 공기, 질소, 질소와 수소 분위기하에서 열처리되었다. 이렇게 열처리된 박막 샘플의 광학 특성을 평가하기 위해, 200 W Xe-램프와 photo-multi-tube (Hamamatsu, R928)가 장착된 luminescence spectrometer (Perkin-Elmer, LS50B)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰.

그림 1은 Si 기판위에 $Ca_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$ 박막을 스프인코팅 횟수를 변화시키며 성장시킨 후 900°C, 질소 분위기에서 열처리한 시편의 두께와 최대발광세기를 나타낸 그래프이다. 삽입된 그림은 3회 스프인 코팅을 수행한 시편의 단면 전자회절현미경 (SEM) 사진을 나타낸 것이다. 그래프에서 보이는 것과 같이, 스프인 코팅 횟수에 따라 성장된 박막의 두께는 50 nm에서 최대 120 nm까지 증가하였으나, 코팅 횟수가 증가함에 따라 두께의 증가율은 감소하였다. 최대발광세기 역시 코팅 횟수에 따라 증가하였으나, 3 회 이상 증착할 경우, 오히려 감소하는 특성을 나타내었다. 이와 같은 현상은, 3 회 이상 증착시 막의 표면이 급격히 거칠어지며, 불투명하게 변화하는 현상으로 설명될 수 있을 것이다. 즉, 일정 두께 이상이 되면 열처리 이후 $Ca_2Si_5N_8$ 구조를 형성하지 못하고 각 원소들이 금속형태로 존재하는 것으로 예상되며, 이러한 원소들이 발광세기의 감소를 일으키는 것으로 판단된다. 삽입된 그림에서 보이는 것과 같이, 3 회 코팅 시, 약 72 nm 두께를 갖는 박이 균일하게 성장되는 것을 알 수 있었다.

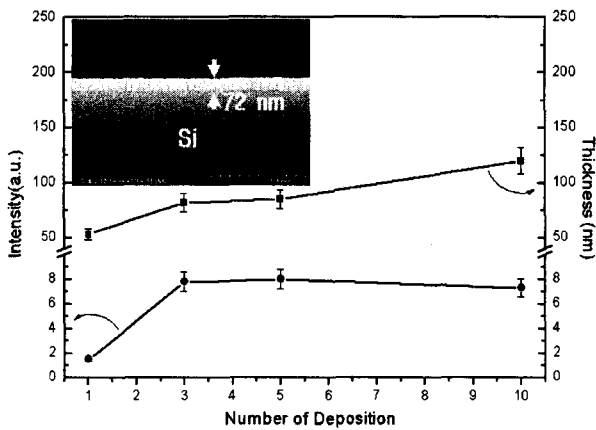


그림 1. 900°C 질소 분위기에서 열처리한 $Ca_{1.95}Eu_{0.05}Si_5N_8$ 시편의 증착 횟수에 따른 최대발광세기 및 박막 두께 (삽입된 그림은 3회 증착한 박막의 SEM 단면도)

활성제의 최적 첨가량을 확인하기 위해 첨가된 Eu^{2+} 의 양에 따른 광학 특성을 측정하였다. 그림 2는 Eu^{2+} 첨가량을 $x = 0.05, 0.3, 0.5$ 로 변화시키며 증착한 후 900

°C 질소 분위기에서 열처리 한 시편들의 (a) 여기 및 (b) 발광 스펙트럼이다. 여기 스펙트럼의 경우, 중심 파장이 404 nm인 밴드가 관찰되었으며, Eu^{2+} 의 첨가량이 증가함에 따라 385 nm의 추가 밴드와 420, 440 nm에 약한 밴드들이 나타났다. 이와 같은 넓은 범위의 여기밴드형태는 기존의 산화물 박막형 형광체에서는 나타나지 않는 현상으로 막 내부에 존재하는 질소에 의한 영향으로 고려된다. 즉, 박막 내부에 활성제 이온이 위치 할 수 있는 영역은 산소로 둘러싸인 곳과 질소가 산소를 대체한 곳의 두 종류가 존재한다. 소량의 Eu^{2+} 가 첨가되었을 때는 주로 산소 원자로 둘러싸인 위치에 존재 하지만, 그 첨가량이 증가됨에 따라 여분의 Eu^{2+} 이온이 질소원자로 둘러싸인 위치에 존재하게 되어 추가적인 여기 밴드를 형성하는 것으로 해석된다.

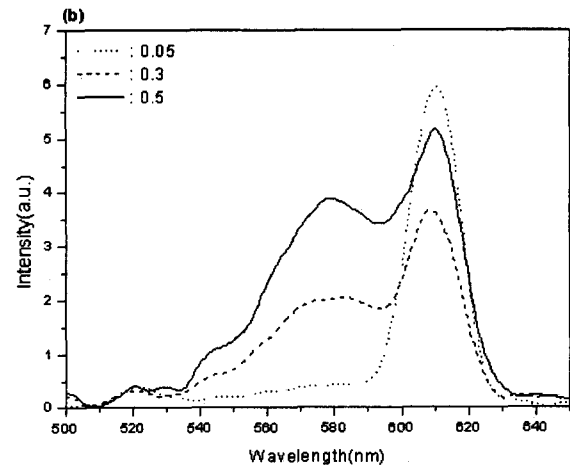
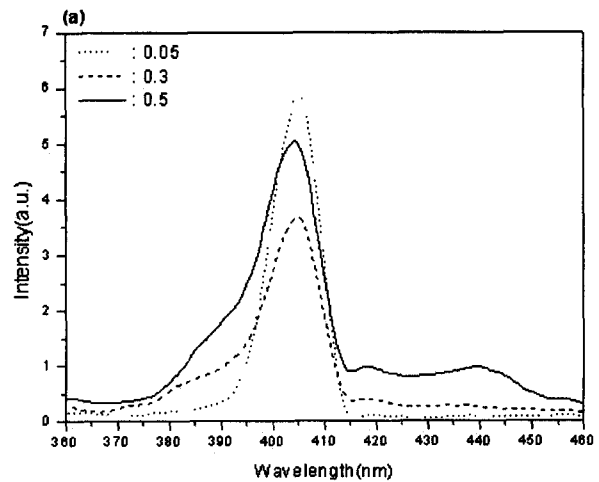


그림 2. 900°C 질소분위기에서 열처리한 $Ca_{2-x}Eu_xSi_5N_8$ 시편의 (a) 여기 및 (b) 발광 스펙트럼

발광 스펙트럼의 경우, Eu^{2+} 첨가량이 $x = 0.05$ 일때 610 nm 를 중심으로 하는 밴드가 형성되었으나, 첨가량이 증가함에 따라 580 nm를 중심으로 하는 넓은 범위의 밴드가 추가적으로 형성되는 것을 알 수 있었다. 이와 같

은 현상 역시 위에서 논의된 박막내부에 존재하는 질소 원자들에 의해 활성제인 Eu^{2+} 이온 주위의 결정장 변화로 설명될 수 있다.

이와 같은 박막내의 질화에 따른 광학 특성 영향을 보다 확실히 알아보기 위해, 공기, 질소 및 질소와 수소 혼합가스 분위기에서 열처리하여 각각의 광학특성을 알아보았다. 그림 3은 $\text{Ca}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8$ 박막을 900°C , 다양한 분위기에서 열처리 한 후 측정된 (a) 여기 및 (b) 발광 스펙트럼 결과이다. 그림에서 보이는 바와 같이 공기 중에서 열처리할 경우, 여기 및 발광 스펙트럼 모두 단일 밴드로 이루어져 있으나, 질소 분위기에서 열처리한 경우, 넓은 범위에 걸친 추가적인 밴드가 나타나는 것을 알 수 있다. 더욱이, 수소와 질소의 비율 1:9로 첨가한 혼합가스를 상용할 경우 이와 같은 넓은 밴드의 크기가 보다 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 수소를 첨가할 경우, 막 내부의 환원 반응에 의해 보다 많은 질소가 반응할 수 있도록 하여, 이와 같은 광학특성의 변화를 가져오는 것으로 해석된다. 위의 실험 결과로부터, 환원 분위기에서 열처리한 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 박막형 형광체는 404 nm 를 중심으로 하는 넓은 영역의 UV 여기가 가능하며, $530 \sim 630\text{ nm}$ 의 넓은 발광 특성을 가지고 있어 UV-LED와 같은 차세대 발광소자에 적용 가능할 것으로 판단된다.

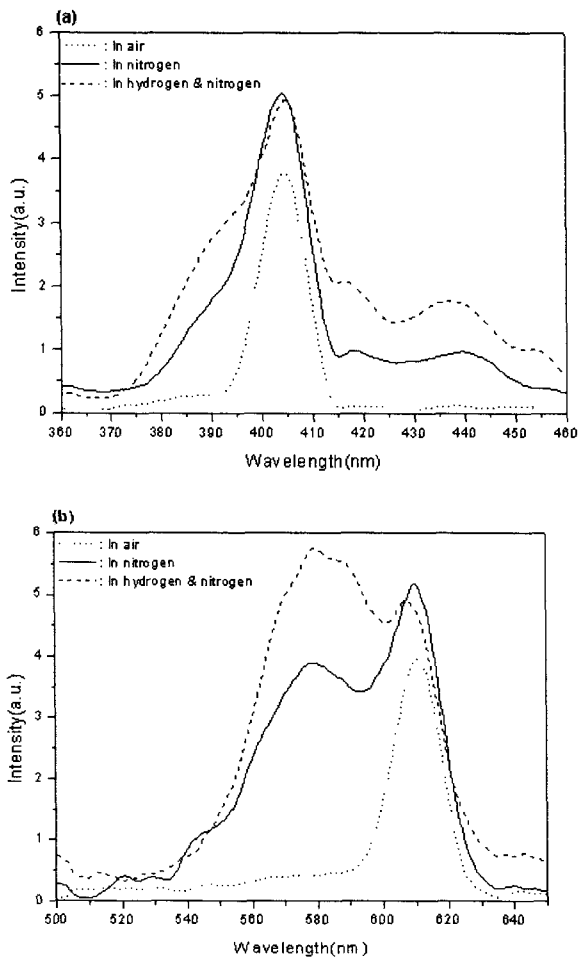


그림 3. 900°C 다양한 분위기에서 열처리한 $\text{Ca}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8$ 시편의 (a) 여기 및 (b) 발광 스펙트럼

4. 결론

UV-LED를 이용한 신광원 적용을 위한 박막형 형광체의 적용 가능성을 확인하기 위해 MOD법을 이용하여 $\text{Ca}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Si}_5\text{N}_8$ 박막을 Si(100) 기판위에 성장시킨 후 광학 특성을 확인하여 보았다. 질소 또는 수소와 질소 혼합가스 분위기하에서 열처리한 $\text{Ca}_{1.5}\text{Eu}_{0.5}\text{Si}_5\text{N}_8$ 형광체 박막은 404 nm 를 최대로 하는 넓은 범위의 여기밴드와 $530 \sim 630\text{ nm}$ 의 넓은 발광 밴드를 나타내었다. 이와 같은 결과는 Eu^{2+} 이온 주위에 존재하는 질소원자들에 의한 결정장 변화가 그 원인인 것으로 추정된다. 또한, 환원 분위기에서 열처리 할 경우, 이와 같은 결정장 변화현상은 심화되는 것을 알 수 있었다. 본 연구를 통해, 넓은 여기 및 발광 밴드 구조를 갖는 질화물 또는 산질화물 박막형 형광체의 UV-LED 적용 가능성을 확인 할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] T. Tamura, T. Setomoto, and T. Taguchi, "Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100V operation", J. Lumin, vol. 87, p. 1180, 2000.
- [2] S. M. Kim, S. H. Gee, J. I. Goo, and T. O. Kim, "The Luminescence properties of YAG:Tb^{3+} Phosphor Prepared by hydrothermal Synthesis", J. Kor. Cer. Soc, Vol. 37, No. 8, p. 740, 2000.
- [3] Y. Narukawa, "White-Light LEDs - Optics & Photonics News", vol. 15, p. 24, 2004.
- [4] V. Z. Mordkovich, Zhengwu Jin, Y. Yamada, T. Fukumura, M. Kawasaki and H. Koinuma, "Fabrication and characterization of thin-film phosphor combinatorial libraries", Solid State Sciences, vol. 4 [6], p. 779, 2002.
- [5] S. S. Yi, I. W. Kim, J. S. Bae, B. K. Moon, S. B. Kim and J. H. Jeong, "Luminescence characteristics of ZnGa_2O_4 thin film phosphors grown by pulsed laser deposition", Materials Lett., vol. 57 [4], p. 904, 2002.
- [6] W. Tews, G. Roth, and S. Tews, "Advanced Silicate Phosphors for Improved White LED", Phosphor Global Summit 2007, Korea, 2007.
- [7] V. Bachmann, T. Jüstel, A. Meilerink, C. Ronda, and Schmidt, "Luminescence properties of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ doped with divalent rare earth ions", J. Luminescence, vol. 2, p. 441, 2006.
- [8] Y.Q. Li, J.E.J. van Steen, J.W.H. van Krevel, G. Botty, A.C.A. Delsing, F.J. Disalvo, G.de With, and H.T. Hintzen, "Luminescence properties of red-emitting $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) LED conversion phosphors", J. Alloys & Compounds, vol. 417, p. 273, 2006.