

LED용 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체의 발광특성

최경재 · 박정규[†] · 김경남 · 김창해 · 김호건*
한국화학연구원 화학소재연구부
*한양대학교 응용화학과
(2003년 12월 22일 접수; 2004년 6월 17일 승인)

Luminescence Characteristics of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ Blue Phosphor for Light Emitting Diodes

Kyoung Jae Choi, Joung Kyu Park,[†] Kyung Nam Kim, Chang Hae Kim, and Ho Kun Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received December 22, 2003; Accepted June 17, 2004)

초 록

Eu^{2+} 를 활성제로 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 청색 형광체를 합성하고, $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체를 InGaN의 UV chip에 도포하여 청색 LED Lamp를 제조하였다. 제조된 청색 LED Lamp는 405 nm와 460 nm에서 두 개의 파장을 나타내고 있다. 405 nm의 파장은 InGaN의 활성영역으로부터의 radiative recombination 때문에 나타나는 피크이다. 여기에서 나오는 405 nm의 발광은 본 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체의 여기원으로 사용된다. 460 nm에서의 발광 밴드는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 모체내에서 Eu^{2+} 이온의 radiative recombination에 의한 것이다. 발광효율이 좋은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체를 이용하여 UV 청색 LED Lamp를 제조한 결과, 에폭시와 청색 형광체의 무게 비율이 1:0.202에서 가장 좋은 광도값을 얻을 수 있었다. 이때 색좌표는 CIE $x=0.1417$, CIE $y=0.0683$ 이었다.

ABSTRACT

We have synthesized a Eu^{2+} -activated $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ blue phosphor and investigated an attempt to develop blue LEDs by combining it with a InGaN blue LED chip ($\lambda_{\text{em}}=405$ nm). The InGaN-based $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ LED Lamp shows two bands at 405 nm and 460 nm. The 405 nm emission band is due to a radiative recombination from a InGaN active layer. This 405 nm emission was used as an optical transition of the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ phosphor. The 460 nm emission band is ascribed to a radiative recombination of Eu^{2+} impurity ions in the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ host matrix. As a consequence of a preparation of UV blue LED Lamp using the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ blue phosphor, the highest luminescence efficiency was obtained at the ration of epoxy/blue phosphor(1/0.202). At this time, the CIE chromaticity was $x=0.1417$ and $y=0.0683$.

Key words : Phosphor, LED (Light Emitting Diode), PL, UV blue LED Lamp

1. 서 론

현재 100년 이상 지속되어온 백열전등과 형광등을 대신할 조명수단이 등장하고 있다. 발광다이오드(LED: Light Emitting Diode)가 바로 그것이다. 발광다이오드란, 이름 그대로 반도체로 된 다이오드의 일종이다. 다이오드는 그 양 전극 단자에 전압을 걸면 한 방향으로만 전류가 흐르는, 이른바 정류작용을 한다. 그 정류방향으로 전압을 걸면 한 방향으로 전압을 인가(순전압)했을 때 전류가 주입되고, 전자와 정공이 재결합해서 그 일부의 에너지가

빛으로 변환된다.

이 LED는 반도체로 이루어져 있기 때문에 고체소자의 형상을 하고 있다. 따라서 전구 등의 다른 열변환 발광 소자에 비해 안정적이고 신뢰성이 있으며, 그 수명도 연속 통전 상태에서 10만 시간 이상으로 길다. 또한 전력소비가 기존 전구의 약 1/12에 불과하고, 수명은 전구의 100배 이상인 반면, 신호 반응속도는 기존전구보다 1000배 이상 빠른 게 특징이다. 보통의 반도체소자와 마찬가지로 LED 소자 그 자체는 칩(chip)이라 불리고, 그 크기는 보통 수 백 μm 로 매우 작다. LED의 발광색은 백열전구 등으로부터 발광하는 백색광 등 폭 넓은 빛과는 달리 단색에 가깝다. 바꿔 말하면, 발광스펙트럼이 좁은 특징을 가지고 있다. 어떤 반도체 재료를 선택하느냐에 따라 적색, 오렌지색, 황색, 녹색, 청색 등 다양한 파장의 빛을 내는 다이

[†]Corresponding author : Joung Kyu Park
E-mail : parkjk@kriect.re.kr
Tel : +82-42-860-7373 Fax : +82-42-861-4245

오드가 생산된다.¹⁾

1990년대 후반에 들어서, 고휘도 청색 LED의 상용화가 이루어짐에 따라 청색 LED를 여기 광원으로 사용하고 황색 빛을 내는 YAG:Ce 형광물질을 접목시킨 백색 LED가 개발되었다. 그러나, 가시광 영역에서 우수한 발광특성을 내는 YAG:Ce를 제외하면 일반적으로 알려진 형광체는 380 nm 이상의 장파장 자외선 하에서 낮은 휘도를 나타낸다. 또한 청색 발광을 하는 GaN에 YAG:Ce를 도포하는 경우, 색순도 면에서 순수한 백색이 아닌 청색빛이 강한 백색 발광을 하게 된다. 따라서 장파장 자외선을 여기원으로 하는 장파장 자외선 UV chip 위에 적색, 녹색, 청색 발광을 하는 형광체를 도포하는 방법으로 저비용, 고효율, 우수한 색순도를 가진 백색 LED를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 점에서 LED와 형광체를 결합시켜 새로운 형태의 LED를 개발하기 위해서는 고효율 발광의 자외선 LED 개발과 더불어 이에 도포하기에 적절한 발광강도가 우수한 형광체의 개발이 매우 중요하다.^{2,3)}

따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광특성을 가지는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서 청색 형광체를 개발하고자 하였다. 장파장 UV 영역 하에서 비교적 우수한 발광강도를 가지는 청색 형광체로는 $Ba_3MgSi_2O_8:Eu$, $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$, $Ca_3MgSi_2O_8:Eu$, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$, $(Sr,Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 등이 있다. 이 중에 $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$ 형광체는 램프용 형광체로 장파장 UV영역(405 nm)에 대해 높은 발광 강도와 다른 청색 형광체보다 중심파장이 455 nm로 백색 LED 구현시 가장 좋은 색순도를 가질 수 있다.^{4,9)} 이를 이용하여 InGaN계의 LED에서 나오는 장파장 UV 자외선을 여기원으로 하여 적색, 녹색, 청색 형광체를 도포하여 백색 LED 구현이 가능하다고 여겨진다.

2. 실험방법

2.1. 형광체의 합성 방법

$Sr_3MgSi_2O_8:Eu$ 청색 형광체를 얻기 위해 출발물질로 고순도 $SrCO_3$, MgO , SiO_2 , Eu_2O_3 원료를 사용하여 일반적인 고상 반응에 의하여 합성하였다. 시료가 일정한 조성이 되도록 각각을 칭량한 다음, 마노유발에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 아세톤을 사용하여 습식으로 40분간 혼합하였다. 남아있는 수분이나 아세톤을 제거하기 위해서 100°C에서 1시간동안 건조시켰다. 3가 상태의 Eu를 2가의 Eu으로 환원시키기 위해서 시료를 25% H_2/N_2 분위기에서 1100~1400°C에서 각각 3시간동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였다. 이때 가스의 유량은 200 ml/min으로 유지하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rikaku사의 DMAX-33 X-선 회절 분석기로 측정하였으며, 형광체의 발광특성은 빛 발광

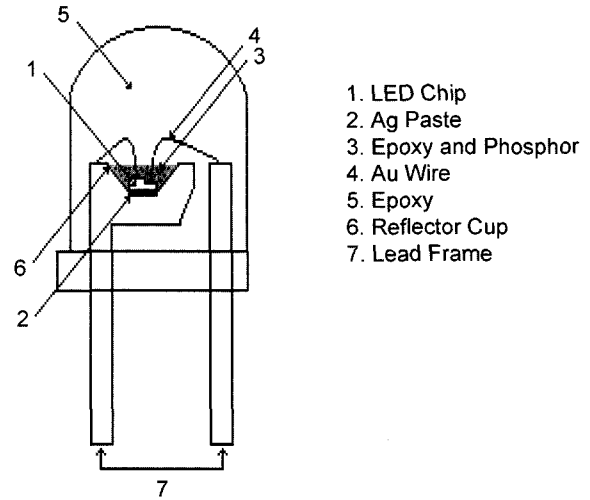


Fig. 1. Schematic diagram of phosphor-converted or LED Lamp.

(PL) 및 여기 스펙트럼을 제는 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다.

2.2. LED의 기본 구조 및 제조 방법

LED chip은 표면 처리가 된 리드 프레임의 reflector cup안에 chip을 넣어 광출력을 증가시킨다. 접촉은 전도성 접착제의 자력에 의한 음극과 양극을 통하여 리드 프레임의 gold wire에 의하여 이루어진다. 고분자 epoxy는 리드 프레임의 chip 주위를 둘러싸고 발광 특성을 결정짓는다. 고분자 재료는 습기와 기계적인 충격에 대하여 강한 재료로 에폭시 수지 또는 폴리메타크릴레이트로 이루어져 있다.¹⁰⁾

청색 형광 LED의 제조 방법은 리드 프레임의 reflector 안에 에폭시와 청색 형광체를 무게 비율로 혼합하여 도포하였다. Fig. 1은 LED의 기본구조와 각 부분의 명칭을 표시하였다. 측정장비는 Photo Research사의 PR-650 Spectra-Scan Colorimeter로 모두 20 mA를 동작전류로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응으로 $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$ 청색 형광체를 합성하여 활성제인 Eu^{2+} 농도에 따른 발광특성을 Fig. 2에서와 같이 비교해 본 결과, PL에서는 3 mol%의 Eu^{2+} 이 도핑되었을 때 가장 높은 발광세기를 나타내었다. Eu^{2+} 의 농도가 3 mol% 이상이 되면 발광세기가 급격히 줄어드는데, 이것은 일반적으로 잘 알려진 농도 켄칭 현상 때문이다. Leverenz에 의하면 적당량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 형광체의 구조적인 불균일성과 화학적 complexity가 증가하여 발광세

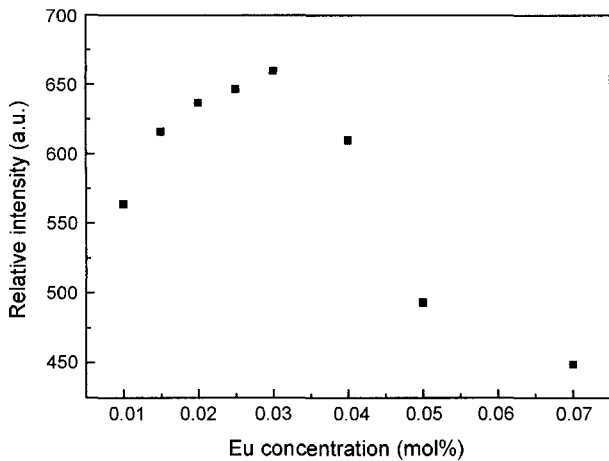


Fig. 2. PL emission intensities of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ phosphors as a function of Eu contents.

기가 떨어지게 된다.¹¹⁾ 즉 도펀트의 양이 증가할수록 이 도펀트들이 응집되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 킬러로 변환된다고 생각할 수 있다. 특히 활성이온인 Eu^{2+} 의 발광상태 및 에너지 전이에 대한 임계거리가 5 Å인 점을 감안할 때,¹²⁾ 활성 이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소이온에 최근접하고 산소의 빈자리가 형성되고 이에 따라 Eu^{2+} 이온과 산소이온의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성이온들 사이에 전기 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하고, 이것이 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용된다고 볼 수 있다.

$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체의 열처리 온도(1350~1450°C)에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a) 1350°C에서 열처리한 샘플의 경우 대부분의 회절 피크는 사방정계의 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 상과 일치한다. 그러나 (b) 1450°C의 경우 $2\theta=28.2^\circ$, 30.4° 와 43° 부근에 정방정계 구조를 갖

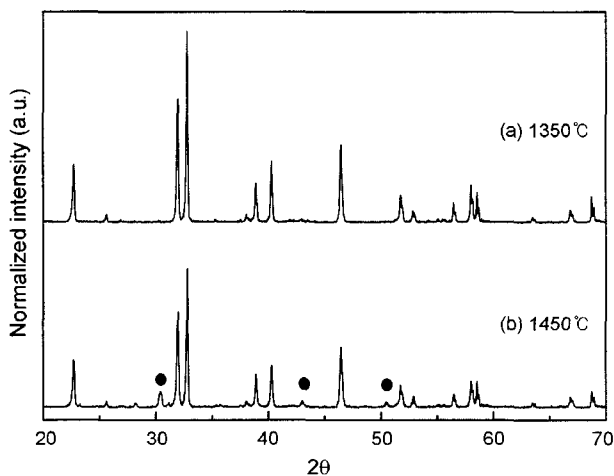


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ powders heat-treated at (a) 1350°C and (b) 1450°C.

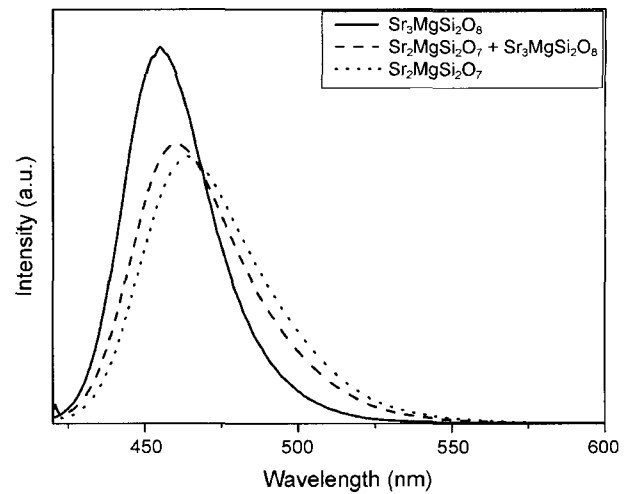


Fig. 4. The change of the emission spectra of Eu^{2+} as changed the crystal structure.

는 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 제2상이 형성된다. $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 구조의 경우 Fig. 4에서 보이는 바와 같이 약 455 nm에서 주 피크를 보이고 혼합상($\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 + \text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$)을 형성하는 경우 주피크가 460 nm로 이동된다. 반면에 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 구조를 갖는 경우 주피크는 464 nm에서 관찰된다. 이러한 현상은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 과 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 결정구조 변화에 따라 Eu^{2+} 주위의 결정장 변화 때문인 것으로 생각된다. 비록 Eu^{2+} 의 4f 전자들이 최외각껍질에서 전자들의 차폐효과 때문에 격자 주위 환경에 덜 민감하다 하더라도, 5d 전자들은 결정장에 의해 split이 가능하게 되고 이것이 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ 과 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 의 발광 피크를 이동시키게 된다.

Fig. 5는 청색 형광 LED를 에폭시와 청색 형광체의 무게 비율로 혼합하여 리드 프레임의 reflector cup에 도포하

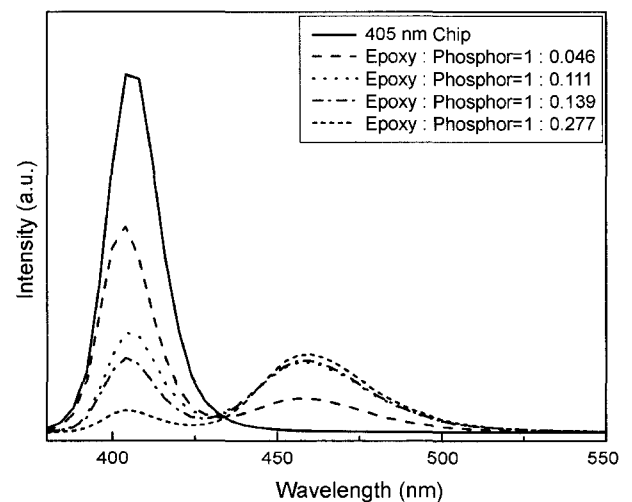


Fig. 5. The emission spectra of a blue emitting InGaN-based LED with different ratio of epoxy/ $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ phosphor under a 20 mA drive current.

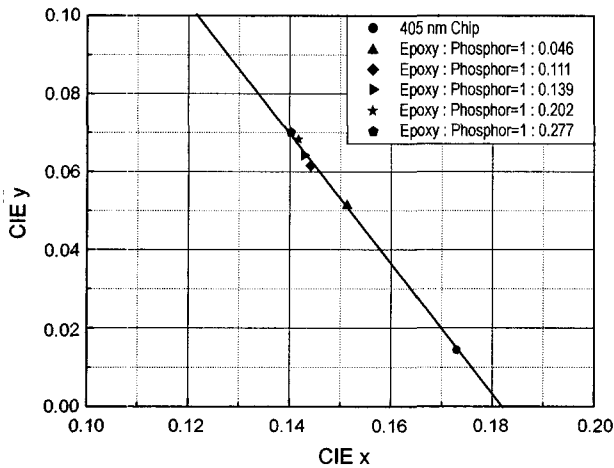


Fig. 6. CIE chromaticity points of InGaN-based $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ blue LED and of the corresponding InGaN LED.

였을 때 측정된 스펙트럼이다. 청색 형광체가 포함되지 않은 InGaN LED chip의 경우 발광피크는 405 nm에서 관찰된다. 이것은 InGaN의 활성영역으로부터의 radiative recombination 때문에 나타나는 피크이다. InGaN LED chip에서 나오는 405 nm의 발광은 본 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체의 여기원으로 사용된다. 청색 형광체가 에폭시의 무게 비율로 도포되면서 405 nm 자체 스펙트럼은 줄어들고 있으며, 청색 형광체의 영향으로 중심 파장인 460 nm 피크가 증가하는 모습을 보여주고 있다.

청색 형광체와 에폭시와의 무게비율에 따른 색좌표 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 맨 아래에 있는 405 nm UV LED의 색좌표는 CIE $x=0.173$, CIE $y=0.0144$ 값으로 청색 형광체가 조금씩 첨가되면서 CIE x 값은 줄어들고, CIE y 값은 증가하는 경향이 보인다. 결국 405 nm chip을 이용하여 청색 형광체를 도포하였을 때 나타날 수 있는 색좌표는 점선으로 표시한 일직선 상에만 도사할 수 있다.

Table 1은 청색 발광 LED에 대한 색좌표 값과 광도, 복사량을 PR-650 SpectraScan Colorimeter를 이용하여 20 mA의 동작 전류에서 측정된 값을 정리한 것이다. 405 nm UV LED Lamp의 lumen 값은 0.01473이다. 그러나 청색 형광

체가 첨가되면서 점차 증가하는 것을 보여주고 있다. 이것은 lumen 값은 시감도 곡선으로 나타내는 값으로 405 nm에서 나오는 자색광은 높은 값을 가질 수 없기 때문이다. Fig. 5에서 에폭시와 청색 형광체의 무게 비율에서 1:0.277보다 더 높은 경우에는 405 nm의 자체 피크는 없을 것이다. 하지만 표에서 나타내는 값으로 알 수 있듯이 에폭시와 청색 형광체의 무게 비율이 1:0.202에서 광도값이 제일 좋은 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

고상 반응으로 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체를 합성한 결과, 열처리 조건이 1350°C 에서 3시간 열처리하였을 때 활성제인 Eu의 농도가 3 mol%에서 가장 높은 발광세기를 나타내었다. 발광효율이 제일 좋은 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체를 이용하여 UV 청색 LED Lamp를 제조한 결과, 에폭시와 청색 형광체의 무게 비율이 1:0.202에서 가장 좋은 광도값을 얻을 수 있었다. 이때 색좌표는 CIE $x=0.1417$, CIE $y=0.0683$ 이었다. 이로써 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체는 UV LED chip에 도포하여 백색을 구현할 수 있는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서 청색 형광체로 응용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. M. Shoichi, "Light Emitting Diode Display," *Electronic Display*, 199-249 (1998).
2. S. J. Sohn, "White-Light Development Technology Trend," *Bull. of the KIEEME*, **14** [11] 20-4 (2001).
3. C. H. Hong, "The Latest Research Trend of White-Emitting LEDs for Semiconductor Illumination," *Bull. of the KIEEME*, **14** [11] 25-31 (2001).
4. L. Barry, "Equilibria and Eu^{2+} Luminescence of Subsolidus Phases Bounded by $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$, and $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$," *J. Electrochem. Soc.*, **115** 733-38 (1968).
5. S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. van Kuip, and G. Blasse, "Luminescence of Eu^{2+} in Silicate Host Lattices with Alkaline Earth Ions in a Raw," *J. Alloys and Comp.*, **241** 75-81 (1996).

Table 1. The Measured Parameter of a Blue Emitting InGaN-Based LED with Different Ratio of Epoxy/ $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ Phosphor Under a 20 mA Drive Current

	CIE x	CIE y	Luminous (lumen)	Radiant flux (watts)
405 nm chip	0.173	0.0144	0.01473	0.004676
Epoxy : Phosphor (1 : 0.046)	0.1513	0.0513	0.07657	0.003495
Epoxy : Phosphor (1 : 0.111)	0.1441	0.0616	0.147	0.003163
Epoxy : Phosphor (1 : 0.139)	0.1428	0.0643	0.1505	0.002859
Epoxy : Phosphor (1 : 0.202)	0.1417	0.0683	0.171	0.002696
Epoxy : Phosphor (1 : 0.277)	0.1402	0.0701	0.164	0.002333

6. S. H. M. Poort and G. Blasse, "The Influence of the Host Lattice in the Luminescence of Divalent Europium," *J. Lumin.*, **72** 247-49 (1997).
7. S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, and G. Blasse, "Luminescence of Eu^{2+} in Barium and Strontium Aluminate and Gallate," *Chem. Mater.*, **7** 1547-51 (1995).
8. T. L. Barry, "Fluorescence of Eu^{2+} -Activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems," *J. Electrochem. Soc.*, **115** 1181-84 (1968).
9. S. H. M. Poort, W. Janssen, and G. Blasse, "Optical Properties of Eu^{2+} -Activated Orthosilicates and Orthophosphates," *J. Alloys and Comp.*, **260** 93-7 (1997).
10. W. H. Kim and I. S. Yeo, "Optical Design of RGB LED Cluster Lamps," *J. of the KIEE*, 129-32 (2001).
11. H. W. Leverenz, "An Introduction to Luminescent Solids," Dover, New York, 333-37 (1968).
12. D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem. Phys.*, **21** 836-50 (1953).