

졸-겔법을 이용한 LED용 형광체의 합성

안중인*** · 한정화† · 박정규* · 김창해*

한라대학교 신소재공학과

*한국화학연구원 화학소재연구부, **성균관대학교 화학과

Synthesis of Phosphor for Light-Emitting Diodes by Sol-Gel Method

Joong-In Ahn***, Cheong-Hwa Han†, Jung-Kyu Park* and Chang-Hae Kim*

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
YuSong Post Office, P.O. BOX 107

**Department of Chemistry, SungKyunkwan University
Department of New material Engineering, Halla University

(2004년 9월 2일 받음, 2004년 10월 11일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, we attempt to synthesize the $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ yellow phosphor by sol-gel technique. Based on the blue emitting diodes as primary light source, white light emitting diodes have been manufactured using the $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ yellow phosphor as the luminescent material. Luminescent efficiency of yellow phosphor as well as that of blue LED is very important factor to enhance the luminescent efficiency of white LED. In order to improve the luminescent efficiency, we have synthesized the $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ phosphor by sol-gel technique. To research optimum condition of gelation reaction, the ratio of H_2O to TEOS was fixed as 60:1. When the drying temperature was at 100°C , emission intensity was better than at 70°C . The critical Eu^{2+} concentration was estimated to be about 0.05 mol and sintering temperature at 1300°C was indicated best emission intensity.

Key words phosphor, sol-gel, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$, LED

1. 서 론

백열전구로 시작된 전기 조명기구의 등장은 인류의 활동시간 연장에 따른 사회진보에 걸친 변혁과 발전으로 지난 세기동안 인류문명을 발전시키는데 일익을 담당해 왔다. 탄소 필라멘트 전구에서 시작된 백열전구는 에디슨에 의한 첫 전구보다 현재 성능이 약 10배 이상 증가했고, 보다 발전된 발광기술인 형광램프의 경우 백열전구보다도 약 5배 정도 개선된 성능을 보이며, 고압방전램프 등 고효율의 광원이 개발되어 널리 사용되고 있다. 새로운 광원의 대표적인 것으로서, 일렉트로루미네센스(Electroluminescence, EL)를 이용한 광원의 일종인 발광다이오드(Light Emitting Diodes, LED) 및 EL이 있다. 특히 LED¹⁾는 기존의 전구의 필라멘트가 가열하며 얻어지는 빛과는 달리 전기가 직접 반도체를 통하여 빛으로 바뀌기 때문에 효율이 높으며, 반도체의 성질에 따라 발광하는 빛의 색깔을 마음대로 조절할 수 있다.

빛의 색깔은 밴드 갭의 크기로 결정된다. 밴드 갭이 클 경우 단파장의 빛 즉, 파란색 계통의 빛이 나오게 되고, 작을 경우에는 장파장을 가지고 있는 빨간색이 나

오게 된다.²⁾ 또한 LED는 고체 발광소자로서 저출력, 저휘도 등의 특징 때문에 그동안 표시소자 등에 국한되어 이용되어 왔으나, 최근에는 일부 조명용으로도 이용 가능성이 보이고 있다.

조명으로 쓰기 위한 백색 LED를 구현하는 방법은 크게 3가지가 있다. 적색 (620 nm), 녹색 (540 nm), 청색 (460 nm)의 빛을 발하는 반도체 LED 세 개를 조합하여 백색 LED를 제작하는 방법과, 황색 형광체와 청색 LED를 접목해서 백색을 구현하는 방법과, 마지막으로 자외선 발광 LED를 광원으로 이용하여 삼원색 형광체를 여기시켜 백색을 구현하는 방법이다. 이때 사용되는 삼원색 형광체는 유기물 형광체와 무기물 형광체로 나누어지는데, 유기물 형광체의 경우 효율은 좋으나 life-time이 짧아 내구성에 문제가 있으며, 무기물 형광체의 경우에는 유해 원소인 S, Cd을 포함하기 때문에 합성 시 또는 사용시에 환경오염이 야기되는 문제점이 있다.^{3,4)}

백색 LED를 구현하는 방법으로 본 실험에서는 황색 형광체와 청색 LED를 광원으로 이용하는 방법을 사용하였다. 백색 LED의 구동원리를 Fig. 1에 나타냈다. 청색 LED에서 나오는 청색광이 형광체에 일부 흡수되어 형광체를 여기시키고, 여기된 형광체는 황색 계통의 넓

†E-Mail : chhan@hit.halla.ac.kr

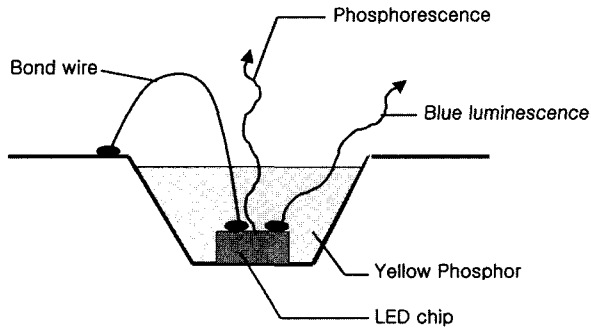


Fig. 1. Conversion of blue light to yellow due to phosphorescence.

은 파장대의 빛을 발하게 된다. 여기에 일부 형광체에 흡수되지 않은 청색광이 합해져 백색광을 구현하게 된다. 청색 LED로서는 현재까지 반도체를 사용하여 개발된 청색 LED가 사용되는 것이 일반적이며, 황색 형광체로서는 YAG계열이 대부분 사용되고 있다. 그러나 YAG형광체의 광 변환효율이 아직은 만족할 만한 수준이 되지 못하고 있기 때문에 광 변환효율 향상을 위한 각종 첨가제 및 제조방법에 관한 연구가 계속 이루어지고 있으며, YAG를 대체할 수 있는 황색 형광체의 개발이 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 백색 LED를 구현하기 위해 청색 LED를 광원으로 하는 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 황색형광체를 졸-겔법을 이용하여 합성함으로써 발광특성을 개선하고자 하였다. 졸-겔법의 가장 큰 장점은 분자단위의 반응물을 사용하기 때문에 처음에 순수한 화합물을 사용하면 매우 높은 순도의 최종 생산품을 얻을 수 있을 뿐 아니라, 건조 겔 (xerogel)을 얻기 전까지의 모든 반응물이 용액상에서 진행되기 때문에, 건조된 겔과 이로부터 얻는 최종 고상 물질은 균일한 조성을 갖게 된다. 졸-겔법에서 용액의 겔화는 가수분해와 중합반응의 결과 일어난다. 겔화가 일어나기 위해서는 금속 알콕사이드의 중합에 의해 $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ 의 결합으로부터 생성되는 실리카 중합체의 생성이 필요하지만, 이와 같은 중합이 일어나기 위해서는 가수분해가 일어나지 않으면 안된다.⁵⁾ 이러한 반응들은 물과 금속알콕사이드의 비, pH 조건, 반응온도, 산이나 염기성 촉매, 출발물질의 구성이나 형태와 같은 여러 가지 반응변수들의 조절에 의해 조절될 수 있다. 균일한 다성분계 겔을 제조함에 있어, 가수분해와 축합반응은 동시에 일어나며, 졸 용액이 유동성을 잃게 되면서 겔화가 일어나기 때문에, 이 두 반응은 반응동안에 유사한 속도가 요구된다.⁶⁾

이와 같이 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 황색 형광체를 졸-겔법으로 제조할 때, 활성제의 양을 조절하여 최적농도를 찾았으며, 건조 및 소성온도의 변화를 통해 형광체 합성의 최적조건을 찾고자 한다.

2. 실험 방법

$\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 황색 형광체를 얻기 위해 출발물질로 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, TEOS (Tetraethylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)와 Eu_2O_3 를 사용하여 졸-겔법으로 합성하였다. Fig. 2는 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 형광체를 졸-겔법에 의해 제조하는 개략적인 공정도이다. 먼저 일정량의 TEOS를 에탄올에 용해시키고, 여기에 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 와 질산에 녹인 Eu_2O_3 를 일정량의 물에 녹여 혼합하였고, HCl로 pH≈1로 조절하여 합성하였다. 이때, 합성시의 불혼화와 급격한 반응을 막고, 균일한 반응을 일으키고 반응물이 완전히 섞이게 하기 위해 연동펌프를 사용하여 교반 중인 금속알콕사이드 용액에 서서히 적하시켰다. 사용용매는 반응 후 증발시킬 것이므로, 겔침전이 생성되지 않을 정도의 용매량을 사용하는 것이 좋으며, 금속 알콕사이드의 알킬기와 같은 종류의 알코올 용매를 사용하는 것이 알코올 교환반응에 의한 반응성 변화를 줄이기 위해 바람직하다고 알려져 있다.

위의 혼합액을 65°C의 항온조에 환류시켜 장시간 가열하여 겔을 형성시킨다. 겔화의 판정은 (1) 점도가 수백 poise, 혹은 수천 poise 이상으로 될 때, (2) 용기를 기울여도 유동이 일어나지 않을 때, (3) 레올로지적 (유동학적) 측정 (점도측정)에 의하여 항복치가 나타날 때 등의 방법으로 행해지는 것이 일반적이지만, 본 연구에서

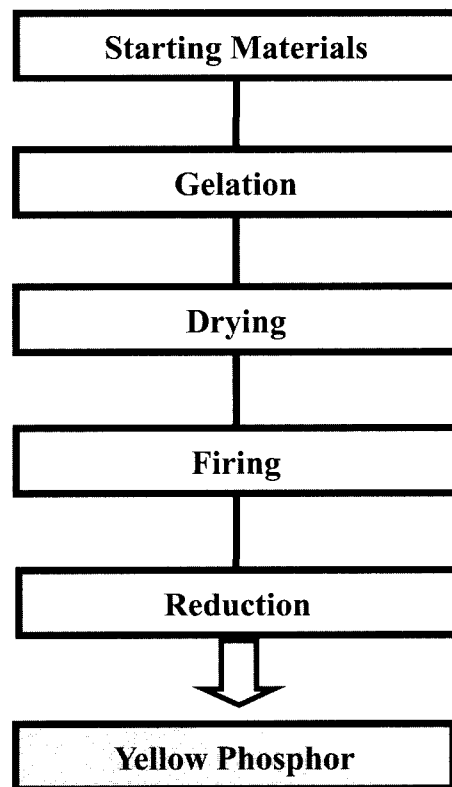


Fig. 2. Experimental procedures for preparing the $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ yellow phosphors by using sol-gel method.

용액의 겔화 시간은 용기를 기울여 유동성이 없어진 시점으로 정하였다.⁷⁾

겔 상태의 시편을 각각 70°C와 100°C에서 건조한 후, 500°C에서 4시간 1차 열처리하여 잔류의 유기물을 연소시킨 후, 다시 1200~1350°C의 온도범위에서 50°C 간격으로 각각 3시간 환원처리 하였다. 이때 3가의 Eu이온 모두를 2가의 Eu로 환원시키기 위해서 5% H₂/95%N₂가스를 사용하였다.

졸-겔법에 의해서 제조되는 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 X-선 회절무늬를 측정하였다. 분말의 입자 크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30S FEG)을 사용하여 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 빛 발광 (PL) 및 여기 스펙트럼을 제논 방전램프 (xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

백색 LED를 구현하는 방법으로 본 실험에서는 황색 형광체와 청색 LED를 접목하였으며, 이때 자체의 발광 효율이 높은 형광체가 절실히 요구된다. 현재까지는 황색 형광체로 YAG:Ce이 대부분 사용되고 있지만, 앞에서 지적한 바와 같이 광 변환효율이 아직은 만족할 만한 수준이 되지 못하기 때문에 YAG:Ce을 대체할 수 있는 황색형광체의 개발이 필요하다. Fig. 3에서 보듯이 졸-겔법으로 제조한 Sr₃SiO₅:Eu 황색 형광체의 경우, 여기파장이 410 nm에서 470 nm의 장파장 영역에서 폭넓게 위치하고 있기 때문에, 여기파가 460 nm 인 InGaN 칩에 사용될 수 있다.⁸⁾ 즉, YAG:Ce을 대체할 수 있는 가능성이 있다는 것이다.

Fig. 4는 Sr₃SiO₅:Eu 황색 형광체의 Eu²⁺의 농도와 건

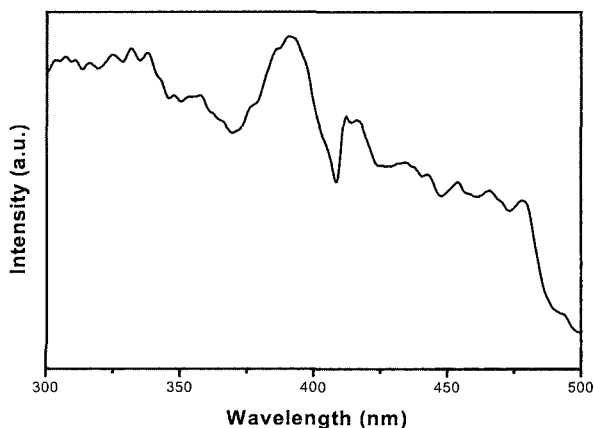


Fig. 3. Excitation band of the Sr₃SiO₅:Eu yellow phosphors.

조온도에 따른 발광강도를 나타낸 것이다. 그래프에 나타난 것처럼 두 건조조건 모두에서 Eu²⁺이 0.05 mol 첨가되었을 때 가장 높은 발광강도를 보여주었으며, Eu을 0.09 mol 이상 첨가했을 때 발광강도가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 모체 격자 내에 Eu²⁺ 이온의 수가 많아짐에 따라 Eu 이온들 사이의 거리가 가까워지고, 이로 인해 에너지 전달의 확률이 방출 확률보다 훨씬 커지게 되어 여기 에너지는 결정격자 내에서 이동하게 되는데, 이것을 농도소광 현상(Concentration quenching)이라 한다. 즉, 활성제의 양이 증가할수록 이 활성제들이 응집되거나 이온대를 형성하여 비발광 중심 또는 여기에 에너지의 잠식원 (Luminescent killer)으로 작용하게 된다.

또한, 겔을 100°C의 고온에서 빠르게 건조시킨 시료는 70°C에서 서서히 건조한 시료보다 비교적 우수한 발광 특성을 보였다. 겔의 틈새에 다량의 알코올이나 물 등의 용매가 함유되어 있는 것을 습윤 겔이라 하는데, 습윤 겔체를 건조 겔체로 변화시킬 때에 균열이나 파괴가 일어난다. 습윤 겔체를 건조할 경우 먼저 에탄올이 증발한다. 상대적으로 물의 농도가 높게 되어 표면장력이 크게 되지만, 아직 겔체의 틈새에 용매의 양이 많으므로 표면장력에 따른 힘에 의해서 균열이 생기는 경우는 없다. 하지만 용매와 물을 고온에서 빠르게 건조시킨 시료가 에탄올이 먼저 증발하고, 저온에서 서서히 물을 건조시킨 시료보다 균열이 적게 생겨 겔체의 파괴도 덜 되기 때문에 100°C에서 건조시킨 시료의 발광특성이 좋다고 여겨진다. 본 연구에서는 습윤 겔체를 건조 겔체로 바꿀 때에 균열을 방지하기 위한 여러 가지 방법 중, 표면장력에 의한 힘에 견디서 균열이 생기지 않도록 시록산 결합(-Si-O-Si-)을 강화하는 방법을 사용하였다. 시록산 입자끼리의 결합은 비교적 약한 편이다. 이것을 강한 결합으로 바꾸기 위해서는 습윤 겔의 상태를 유지한 그대로 숙성(aging)에 의해 둥근 입자의 접촉부분을 neck(neck)

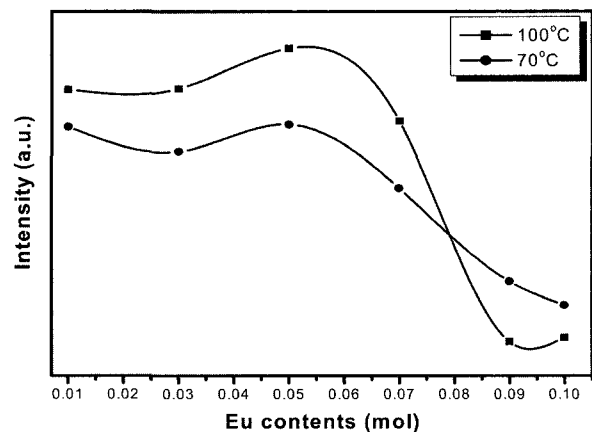


Fig. 4. Emission intensities of the Sr₃SiO₅:Eu phosphors as a function of the Eu²⁺ contents and drying temperatures.

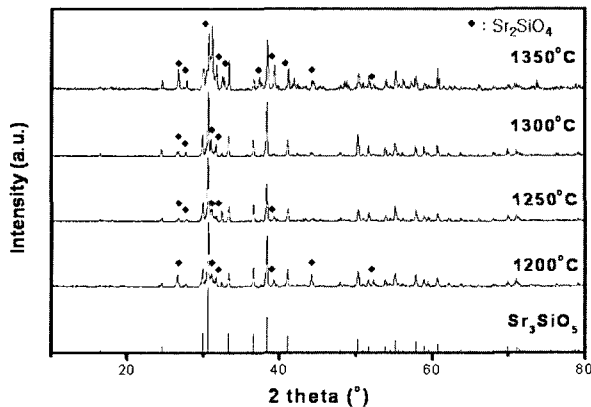


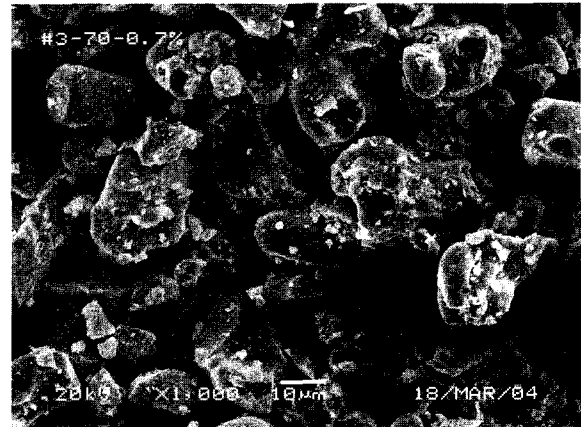
Fig. 5. XRD patterns of the $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ yellow phosphors at various sintering temperatures.

로 하여 -Si-O-Si- 결합을 만들어 주면 균열이 생기지 않고 시록산 결합이 강화될 것이다.⁹⁾

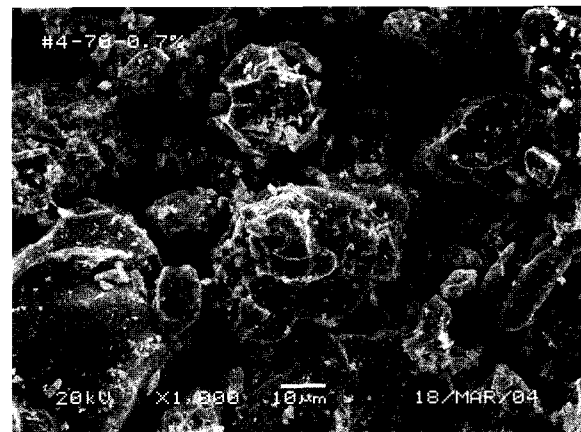
졸-겔법으로 합성된 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 황색 형광체의 소성온도에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 1300°C에서 열처리한 시료의 경우 대부분의 회절 피크는 조성이 Sr_3SiO_5 결정상과 일치한다. 그러나 Sr_2SiO_4 는 Sr_3SiO_5 보다 더 안정해서, 저온에서도 쉽게 합성이 되기 때문에, Sr_3SiO_5 단일상 외에 일부 Sr_2SiO_4 상이 존재한다. 특히 합성온도가 1350°C인 경우에는 Sr_2SiO_4 상이 Sr_3SiO_5 보다 더 많이 존재하는 것을 볼 수 있다. 합성온도를 1200~1350°C의 범위에서 50°C 간격으로 변화시켜 실험한 결과, Sr_3SiO_5 상이 주 결정상으로 존재하는 1300°C에서 발광특성이 가장 우수했으며, 제2결정상인 Sr_2SiO_4 상이 많이 존재할수록 발광강도는 매우 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그림에는 나타내지 않았지만 졸-겔법으로 합성했을 때, 고상으로 합성한 경우보다 단일한 Sr_3SiO_5 결정상이 형성되는 것을 볼 수 있었다.

각각 다른 Eu^{2+} 농도 및 건조조건에서 합성된 시료의 입자 크기와 형태를 전자 주사현미경 (SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 최대 발광특성을 나타내는 Eu^{2+} 가 0.05 mol이 첨가된 시료의 입자의 크기가 10~20 μm 정도로 균일하고, 농도가 증가할수록 입자의 크기가 불균일해졌고, 작은 입자들이 응집되어 균일하지 못한 형상을 띠므로 급격한 발광강도의 감소를 보인 것으로 사료된다. 건조온도가 100°C인 조건에서 좀더 균일하며 입자의 응집이 일어나지 않은 것을 볼 수 있다.

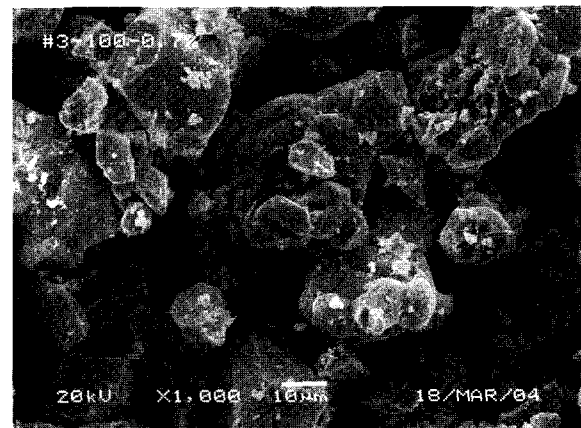
입자의 크기나 형태에 영향을 미치는 첫번째 단계는 습윤겔의 건조 온도이다. 습윤겔체의 건조가 시작될 때 용매가 세공을 채우고 있는데, 이것은 충분히 반응하고 있지 않은 OR (알콕실)기나 OH (히드록실)기가 남아 있는 것이다. 70°C보다 100°C에서 반응생성물이 더 휘발되어 작아지므로 건조 중에 가수분해 및 중합반응이 일



(a) Eu 0.05mol/ drying at 70 °C



(b) Eu 0.07mol/ drying at 70 °C



(c) Eu 0.07mol/ drying at 100 °C

Fig. 6. SEM images of the $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ yellow phosphors in various conditions.

반적으로 진행되고 겔입자의 성장이 일어날 가능성이 있다. 또 용매중의 물이 많을 경우에는 생성된 입자의 작은 입자가 용해하여 큰 입자가 생성되는 Ostwald 숙성도 일어날 가능성이 있다. 이 외에도 2개의 둥근 입자의 접점의 네크(neck)의 확대에 의하여 접합이 일어나기 때문에 입자크기는 100°C에서 접촉부분이 더 많게 되는

것이다. 건조가 진행되어 입자의 접촉부분이 많게 되어 망목 전체가 강직하게 되면, 건조를 위한 온화한 낮은 온도에서의 가열로서는 그것 이상의 수축은 일어나지 않게 되고, 시료 표면을 덮을 만큼의 용매가 없게 되어 메니스커스(meniscus)가 겔체 내부로 들어간다.⁹⁾ 따라서, 입자의 성장이 일어날 수도 있다.

일반적으로 형광체의 입자크기 및 형상조절은 발광강도에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이것은 형광체가 최적화된 입자의 크기를 가져야 하며 입자 형상은 둥근 모양을 가질 경우 흡수된 빛 에너지에 대해 양자에너지 효율이 커지게 되는 것이라 볼 수 있다. 또한 형광체가 구형의 입자를 이루게 되면 청색 LED 칩 위에 형광체를 도포할 때 고밀도의 형광층을 형성할 수 있게 함으로써 성능향상에 기여할 수 있는 것으로 판단된다.¹⁰⁾ 졸-겔법을 이용해 얻어진 LED용 황색형광체는 바로 적용하기에는 보완해야 할 점이 있다. 따라서 높은 발광강도를 유지하면서 형광체의 입자크기 및 형상을 구형으로 제조하기 위해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

황색 형광체와 청색 LED를 접목해서 백색 LED를 구현하기 위해서는 청색 LED 자체의 발광효율이 황색 형광체의 광 변환효율을 만족할만 해야 한다. 따라서 본 연구에서는 황색 형광체의 발광특성을 개선하고자 졸-겔법을 이용하여, 형광체를 합성하였다. 불과 금속알콕사이드의 비, 가수분해, 겔화 및 습윤겔의 건조 등의 합성 및 반응 조건을 조절함으로써 입자크기와 형태를 부분적으

로 조절할 수 있었지만, 기존의 YAG:Ce 형광체에 비해 발광특성면에서 상대적으로 보완해야 할 점이 있었다.

졸-겔법으로 제조된 형광체의 발광특성에 영향을 미치는 여러 가지 요인 중에 건조 및 소성온도는 70°C보다 100°C에서 건조했을 때와 1300°C에서 소성시켰을 경우 최대발광강도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 활성체의 농도가 과도하게 높아졌을 때 발생하는 농도소광 현상으로 인해 Eu 0.09 mol부터 발광강도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 본 연구의 실험결과를 종합해 볼 때, 백색 LED용 황색 형광체로 적용하기에는 아직 형광특성의 개선이 더 연구되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Y. Narukawa, I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, L371 (2002).
2. N. Shibata, T. Uemura, H. Yamaguchi and T. Yasukawa, *Phys. Stat. Sol.*, **200**(1), 58 (2003).
3. Y. Sato, N. Takahashi and S. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** Part 2 L838 (1996).
4. Y. D. Huh, J. H. Shim, Y. Kim, and Y. R. Do, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(2), 57 (2003).
5. D. G. Park, *Poly. Sci. Tech.*, **8**(3), 248 (1997).
6. H.-F. Yu, Sh.-M. Wang, *J. Non-cryst. Solids.*, **261**, 260 (2000).
7. W. K. Park, *Ceramist.*, **2**(1), 16 (1999).
8. J. K. Park, C. H. Kim, S. H. Park and H. D. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 10 (2004).
9. A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, 1st ed., 66, Kluwer Academic Publishers., Boston, Dordrecht, London. (1998)
10. Q. H. Li, S. Komarneni and R. Roy, *J. Mat. Sci.*, **30**(9), 2358 (1995).