

## LED용 $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 녹색 형광체의 합성 및 발광특성

이승재 · 박정규\* · 연정호 · 김창해  
한국화학연구원 화학소재연구부 형광물질연구팀  
(2005. 11. 25 접수)

## Synthesis and Luminescent Characteristics of $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ Green Phosphor for LEDs

Seung Jae Lee, Joung Kyu Park\*, Jeong Ho Yeon, and Chang Hae Kim  
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea  
(Received November 25, 2005)

**요 약.**  $\text{Eu}^{2+}$ 를 활성제로 한  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  녹색 형광체를 일반적인 고상 반응으로 합성하였고, 그 합성된 형광체의 광발광 특성을 연구하였다. 형광체 제조 시, 마노유발에서 보다 효과적인 혼합을 위하여 아세톤을 사용하여 혼합하였다. 또한 25% $\text{H}_2$ /75% $\text{N}_2$ 의 혼합기체를 이용한 환원조건에서 단순한 공정으로 형광체를 합성하였다. 이 형광체는 405 nm의 여기 파장하에서 효율적으로 발광되는 녹색 밴드(513 nm)를 갖고 있기 때문에 백색 LED(Light Emitting Diode)램프에 응용할 수 있다.

**주제어:**  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ , LED(Light Emitting Diode), 광발광, 형광체

**ABSTRACT.** In this report, Europium doped strontium barium gallium silicate ( $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ ) phosphor has been synthesized by conventional solid-state method and investigated luminescent characteristic. Appropriate proportions of the raw materials were mixed in an agate mortar with acetone to obtain starting mixtures. Also, this phosphor was prepared by simple process under the reduction atmosphere (25%  $\text{H}_2$ /75%  $\text{N}_2$ ). This phosphor can be applied to the green phosphor for white LED because it has green emission band (513 nm), which emits efficiently under the 405nm excitation energy.

**Keywords:**  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ , LED(Light Emitting Diode), Photoluminescence, Phosphor

### 서 론

현재까지 조명시장의 대부분을 차지하고 있는 백열 전등과 형광등을 대체할 조명수단으로 부각되고 있는 것으로 White LED(Light Emitting Diode)가 있다. LED란 P-N 접합 반도체로 된 다이오드의 일종으로 발광효율이 100%에 가까우며, 전자의 이동속도가 높고 고온으로도 동작이 가능하며, 고속 및 고 전력 전자소자에 널리 사용된다. 이 LED는 반도체로 이루어져 있기 때문에 전구 등의 다른 열변환 발광소자에 비해 안정적이고 신뢰성이 있으며, 그 수명도 연속통

전 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 LED소자 그 자체는 칩(chip)이라 불리고, 그 크기는 보통 수백  $\mu\text{m}$ 로 매우 작다. LED의 발광색은 백열전구 등으로부터 발광하는 백색광 등 폭 넓은 빛과는 달리 단색에 가깝다. 즉, 발광스펙트럼이 좁은 특징을 가지고 있다. 반도체 재료의 선택에 따라 적색, 오렌지색, 황색, 녹색 등 다양한 파장의 빛을 내는 다이오드가 생산된다.<sup>1</sup>

백색 LED는 1993년 일본의 나카무라의 470 nm의 청색 칩의 발명으로 인해 적, 녹, 청색의 삼색 칩으로 표시소자의 역할만 해왔던 LED가 Display에 적용될 가능성이 대두되었다.<sup>7</sup> 가시광 영역에서 우수한 발광 특성을 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 우수한 백색이 아닌 청색 빛이 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 가지는 백색 LED를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 점에서 LED와 형광체를 결합시켜 새로운 형태의 LED를 개발하기 위해서는 고효율 발광의 자외선 LED 개발과 더불어 이에 도포하기에 적절하고 발광 강도가 우수한 형광체의 개발이 매우 중요하다.<sup>8,9</sup>

현재까지 silicate 녹색 형광체는  $\text{SrBaSiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ba}_2\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  등이 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광특성을 가지는 적색, 녹색, 청색 형광체 중에서  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  녹색 형광체를 개발하고자 하였다.

### 실험방법

일반적인 고상반응에 의하여  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  형광체를 합성하였고, 실험과정은 Fig. 1에 간단히 나타내었다. 출발물질로 고순도 사의  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2(4\ \mu\text{m})$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 시료가 일정한 조성이 되도록 각각을 칭량한 다음, 마노유발(Mortar)에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 아세톤을 용매로 하여 혼합하였다. 남아있는 수분이나 아세톤을 제거하기 위해서 80 °C에서 1시간 동안 건조시켰다. 3가 상태의 Eu를 2가의 Eu으로 환원시키기 위해서 25% $\text{H}_2$ /75% $\text{N}_2$  분위기하에서 관형 노(tube furnace)에서 열처리하였다. 이때 최적의 합성 조건을 찾고자 소성 온도, Ba의 농도, Eu의 농도 등을 변화시켜 실험을 진행하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rikaku사의 DMAX-33 X-선 회절 분석기로 측정하였으며, 형광체의 발광특성은 빛 발광(PL) 및 여기 스펙트럼을 주는 방전램프(Xenon Flash Lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정

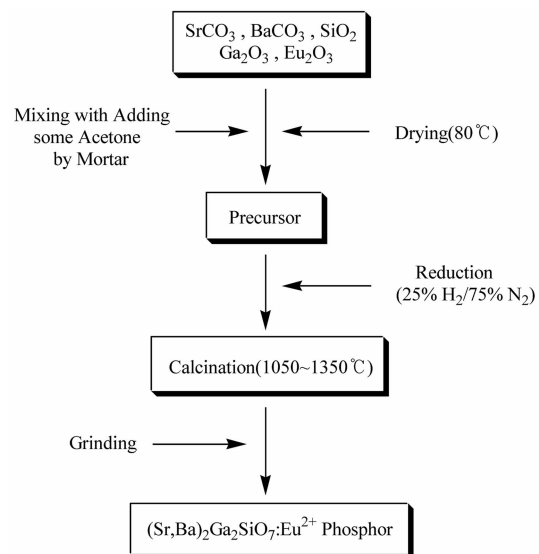


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

하였다. 또한 JEOL사의 JSM-6360 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 입자 크기 및 모양을 관찰하였다.

### 결과 및 고찰

고상반응에 의한  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  녹색 형광체를 합성하였다. 활성제인  $\text{Eu}^{2+}$  농도에 따른 발광특성을 Fig. 2에서와 같이 비교해 본 결과, 0.04 mol의  $\text{Eu}^{2+}$ 가 도핑되었을 때 가장 높은 발광세기를 나타내었다.  $\text{Eu}^{2+}$

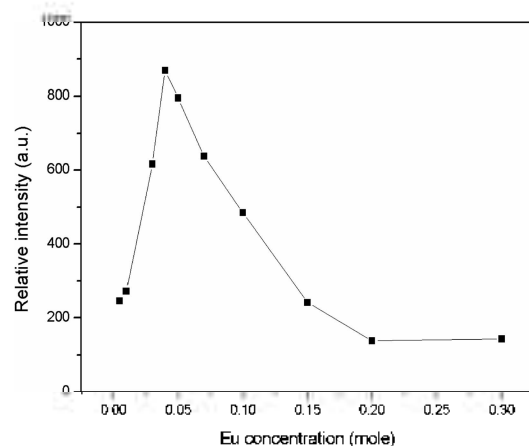


Fig. 2. PL emission intensities of  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphors with respect to  $\text{Eu}^{2+}$  contents ( $\lambda_{exc}=405\ \text{nm}$ ).

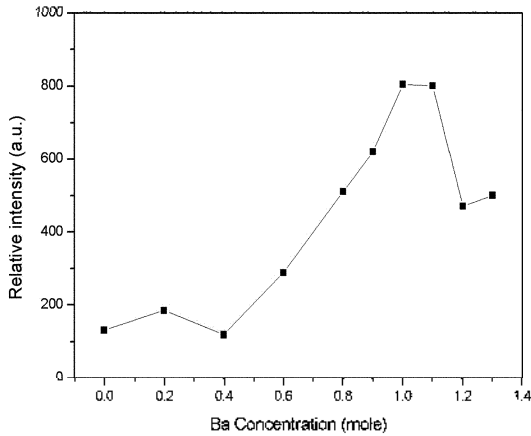


Fig. 3. PL emission intensities of (Sr,Ba)<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> phosphors with respect to Ba contents ( $\lambda_{ex}$ =405 nm).

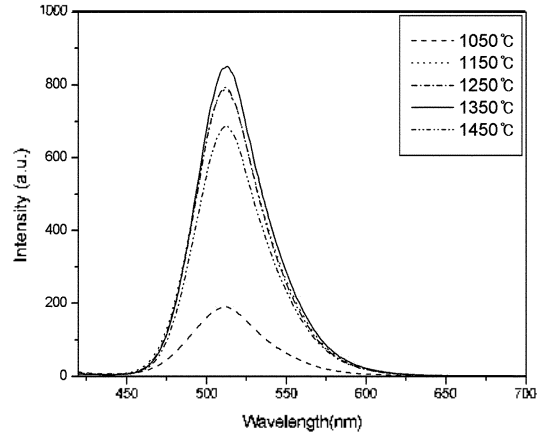


Fig. 4. PL emission spectra of (Sr,Ba)<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> green phosphors as a function of firing temperature.

의 농도가 0.04 mol 이상이 되면 발광세기가 점차 감소되는 농도 소광 현상(Concentration Quenching)을 보인다. 즉, 일정량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 구조적인 불균일성(Structural Heterogeneity)과 화학적 복잡성(Chemical Complexity)이 증가하여 발광세기가 감소하게 된다.<sup>36</sup> 특히 Eu<sup>2+</sup> 이온의 경우 발광 상태 및 에너지 전이에 대한 임계거리가 5Å인 점을 감안할 때, 활성 이온의 농도가 증가할수록 이웃 산소이온에 근접하고 산소의 빈자리가 형성되어 Eu<sup>2+</sup> 이온과 산소이온의 거리가 짧아져서 이웃하는 활성이온들 사이에 전기 쌍극자 상호작용을 유발하고, 이것이 이온대들 형성하여 비발광 중심이나 칼리로 작용된다고 볼 수 있다.<sup>7</sup>

Eu<sup>2+</sup>의 양을 0.04 mol로 고정하였을 때 Ba의 양에 따른 형광체의 발광세기를 비교해본 결과 Fig. 3에서와 같이 Sr과 Ba이 1:1일 때가 가장 높은 발광세기를 나타내었다. Ba<sup>2+</sup>이 Sr<sup>2+</sup>보다 이온반경이 더 크기 때문에 Sr<sup>2+</sup> 자리에 Ba<sup>2+</sup>이 치환되면 전체 구조에서 Sr<sup>2+</sup>과 O<sup>2-</sup>사이의 거리보다 Ba<sup>2+</sup>과 O<sup>2-</sup>사이의 거리가 더 길어진다. 결과적으로, 구조적인 뒤틀림이 발생하고 Eu<sup>2+</sup>가 도핑될 수 있는 공간이 많아지고 따라서 발광강도가 증가한다. 반면 Ba이 1:1 이상으로 치환되면 뒤틀림이 오히려 작아져 상대적으로 Eu<sup>2+</sup>가 도핑될 공간이 줄어들게 되어 발광강도는 감소할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 다양한 소성온도에 따른 (Sr,Ba)<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. Eu<sup>2+</sup>과 Ba의

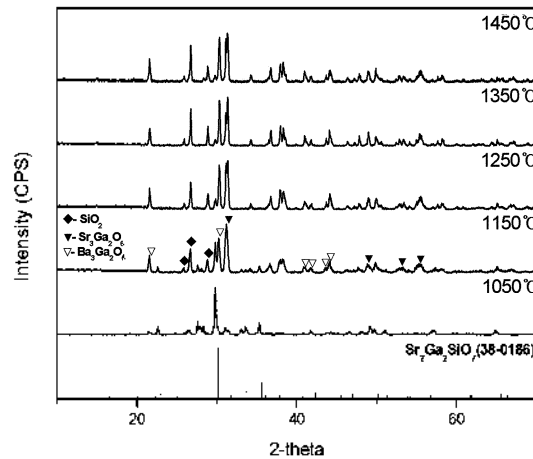


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (Sr,Ba)<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> and Sr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> powders heat-treated at 1250 °C.

농도를 각각 0.04 mol과 1 mol로 고정하여 1050~1450 °C의 온도범위에서 3시간 동안 열처리하여 합성하였다. 1050 °C에서 서서히 상이 형성되기 시작해 온도가 증가함에 따라 점차 발광효율은 증대된다. 그림에서 볼 수 있듯이 1350 °C에서 가장 높은 발광세기를 나타냈다.

온도에 따른 (Sr,Ba)<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1050 °C에서는 Sr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>의 조성을 가지지만, 온도가 증가 할수록 SiO<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ba<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 혼합상으로 존재하고 있다.

일반적인 고상반응에 의해 합성된 형광체의 발광

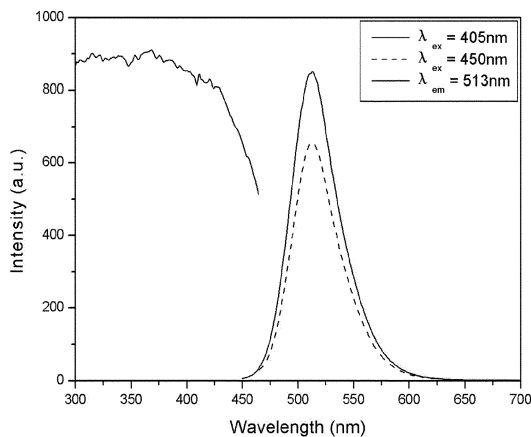


Fig. 6. Typical PL excitation spectra (left slide) and emission spectra (right slide) of  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphors prepared by solid-state reaction.

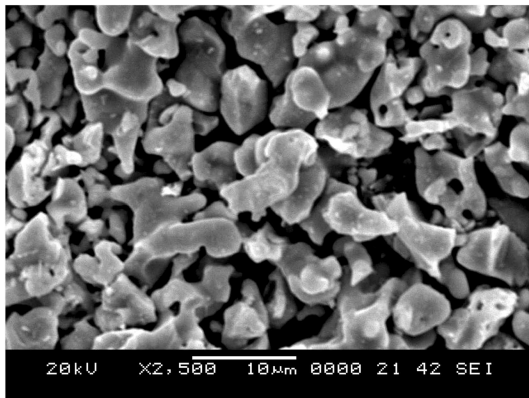


Fig. 7. SEM photographs of  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  phosphors prepared by solid-state reaction.

스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 발광 스펙트럼의 경우 백색 LED 램프 제작에 주로 사용되는 GaN 화합물 반도체를 사용하기 때문에 405 nm와 450 nm의 여기 파장 하에서 측정하였다. 발광 스펙트럼을 살펴보면 405 nm가 450 nm 여기 파장하의 값보다 큰 값을 나타냈다. 즉, 450 nm에서 측정된 발광 스펙트럼의 최대 세기는 405 nm에서 측정된 것의 72%의 효율만을 보여준다. 각각의 중심파장은 513 nm( $\lambda_{ex}=405$  nm)과 512 nm( $\lambda_{ex}=450$  nm)로 거의 비슷한 값을 보여준다. 따라서,  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$ 은 513 nm 부근에서 높은 발광강도를 보여 백색을 구현할 수 있는 형광체 중 녹색 형광체로서의 응용이 가능하다.

Fig. 7은 고상반응에 의해 합성한  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$

녹색 형광체의 입자형상 및 크기를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. LED용 형광체의 경우 입자크기가 발광효율 및 LED 제조 공정상에 큰 영향을 미친다. 크기가 너무 크게 되면 칩 위에 도포될 때 균일하게 도포되기 어려우며 너무 작으면 형광체 자체의 발광효율이 떨어진다. 따라서 형광체가 LED 칩 위에 도포됨에 있어 적당한 크기는 10~20  $\mu\text{m}$  내외라 할 수 있다.\* 그림에서 보듯이 제조된 형광체 입자의 크기가 5~15  $\mu\text{m}$  정도로 백색 LED에 응용할 수 있는 적당한 크기임을 확인 할 수 있었다.

## 결론

고상 반응으로  $(\text{Sr,Ba})_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7:\text{Eu}^{2+}$  녹색 형광체를 합성한 결과, Sr과 Ba의 농도비가 1:1일 때, 그리고 환성체인 Eu의 농도가 0.04 mol에서 가장 높은 발광세기를 나타내었다. X-선 회절 분석결과 예상했던  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$  회절패턴이 아닌 전혀 새로운 회절패턴을 나타내었다. 513 nm부근에서 높은 발광강도(intensity=850au)를 보이며 입자크기도 5~15  $\mu\text{m}$  정도의 크기를 가지므로 백색을 구현할 수 있는 형광체 중 녹색 형광체로 응용될 수 있는 가능성을 확인 할 수 있었다.

## 인용문헌

1. Shoichi, M., Light Emitting Diode Display, *Electronic Display*, **1988**, 199-249.
2. Nakamura, S.; Fasol, G., The blue Laser Diode: GaN based light emitters and Lasers, *Springer, Berlin*, **1997**, 343.
3. Sohn, S. J.; White-Light Development Technology Trend, *Bull. of the KIEEM*, **2001**, 14(11), 20-24
4. Ilong, C. H., The Latest Research Trend of White-Emitting LEDs for Semiconductor Illumination, *Bull. of the KIEEM*, **2001**, 14(11), 25-31.
5. Kim, H. W.; Yeo, I. S., Optical Design of RGB LED Cluster Lamps, *J. of the KHEE*, **2001**, 129-132.
6. Laverenz, H. W., An introduction to luminescent of solids, *Dover, New York*, **1968**, 333-337.
7. Dexter, D. L., A Theory of Sensitized Luminescence in Solids, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 836-850.
8. 김제명, 김경남, 박정규, 김창해, 장호점, "고상법을 이용한 LED용  $\text{SrGa}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}$  녹색 형광체의 합성 및 발광특성, *대한화학회지*, **2004**, 48, 371-378.