

LED용 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 녹색 형광체의 합성 및 발광특성

김재명[†] · 박정규 · 김경남 · 이승재 · 김창해
한국화학연구원 화학소재연구부 형광물신연구팀

Synthesis and Luminescent Characteristics of BaGa₂S₄:Eu²⁺ Green Phosphor for Light Emitting Diode

Jae Myung Kim[†], Joung Kyu Park, Kyung Nam Kim, Seung Jae Lee and Chang Hae Kim

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

(2006년 10월 30일 받음, 2006년 12월 12일 최종수정본 받음)

Abstract II-III₂(S,Se)₄ structured of phosphor has been used at various field because those have high luminescent efficiency and broad emission band. Among these phosphors, the europium doped BaGa₂S₄ was prepared by solid-state method and had high potential application due to an emissive property of UV region. Also, the common sulfide phosphors were synthesized by using injurious H₂S or CS₂ gas. However, in this study BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor in addition to excess sulfur was prepared under at 5% H₂/95% N₂ reduction atmosphere. Thus, this process could be considered as large scale synthesis because of non-harmfulness and simplification. The photoluminescence efficiency of the prepared BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor increased 20% than that of commercial SrGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor. The prepared BaGa₂S₄:Eu²⁺ could be applied to green phosphor for white LED of three wavelengths.

Key words Phosphors, BaGa₂S₄:Eu²⁺, SrGa₂S₄:Eu²⁺, LED (Light Emitting Diode).

1. 서 론

Eu²⁺ 이온이 도핑된 II-III₂(S,Se)₄의 3차 화합물 구조를 띤 형광체는 고효율과 넓은 발광밴드를 지녀 디스플레이나 광소자용 형광체로 각광받고 있다. 특히, 녹색 발광 형광체로 매우 잘 알려진 SrGa₂S₄:Eu²⁺의 경우 훌륭한 색좌표 ($x=0.26$, $y=0.69$)와 높은 효율 (560 lm/W)을 지녀 FED (Field Emission Display), TFEL (Thin Film Electroluminescence), SSL (Solid State Lighting)의 발광소자로 사용되고 있다.^{1,2} 이에 기인하여 SrGa₂S₄의 모체인 Sr²⁺ 이온을 Ba²⁺ 이온으로 치환하여 합성을 하였다. 또한 황화물계 물질을 사용하며, 5% H₂/95% N₂의 혼합가스의 환원 처리를 통하여 일반적인 산화물계에 의한 H₂S 환원법보다 손쉬운 합성을 시도하였다.

기존의 II-III₂(S,Se)₄의 합성방법은 H₂S나 Ar 가스를 사용해 제조되었으며, 독성과 대량합성에 있어 복잡한 과정을 거친다. 하지만 수소와 질소의 혼합기체 및 과량의 황으로 환원 분위기를 조성하여 Eu²⁺ 이온이 Eu³⁺ 이온으로 되는 것을 막고 황화물계 물질의 self-recombination으로 화합물의 조성을 이루었다.

BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체는 처음 Peters와 Baglio³에 의해

합성되어졌다. 산화물계 물질로부터 H₂S 증기를 사용하여 각각 1차 열처리를 한 후 sulfide계로 변화 시킨 후 또다시 H₂S 증기를 사용해 2차 열처리를 통하여 합성하였다. Davolos⁴ 등도 고순도의 barium carbonate와 gallium oxide(5N) 그리고 europium oxide(4N)를 혼합하여 H₂S 증기의 환원으로부터 1000°C, 4시간 소성으로 H₂S와 Ar 가스를 이용해 유사한 온도를 재열처리 하였다. 이들 과정은 모두 유해한 H₂S 가스를 사용하였고 2차 열처리 과정을 거쳐 합성 되어졌다. 하지만 본 연구에서는 이러한 과정을 거치지 않고 비교적 단순한 공정으로 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체를 만드는 데 목적이 있다.

또한 이렇게 제조된 형광체는 백색 LED 램프 제작에 있어 녹색 발광 형광체로서의 응용이 가능하다. 현재 백색 LED 램프를 만들기 위해 많은 연구가 진행되는데, 그 중에 가장 일반적인 방법으로 YAG 계열의 노랑색 형광체와 InGaN 칩을 이용한 2파장 LED 램프가 있다.^{5,6} 이 방법은 InGaN 칩에 의한 465 nm 파장과 그로부터 여겨진 형광체의 넓은 밴드의 발광을 통한 백색 구현방식으로 제작의 편이성과 색좌표의 백색 구현이 용이하다. 하지만 2파장만을 사용하였기에 순백색의 램프를 만들기 어려우며 적색 부분의 보완이 필요한 실정이다. 이에 따라 또 하나로 대두되는 것으로 UV 칩을 통한 R·G·B 형광체의 3파장 백색 LED 램프가 그것이다.¹¹ BaGa₂S₄:Eu²⁺

[†]E-Mail : jm-1031@hanmail.net

형광체는 405 nm에서 높은 발광효율과 넓은 밴드를 지니 GaN계의 UV 칩에서 나오는 UV 자외선을 여기원으로 하여 백색 LED 램프 구현에 있어 녹색 형광체로 이용되어질 수 있을 것으로 예상되어진다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 고상법을 사용하여 녹색 형광체 $Ba_{1-x}Ga_2S_4:Eu_x$ ($0.001 \leq x < 0.3$)를 제조 하였으며, 합성방법은 Fig. 1에 도시하였다. $BaS(3N)$, $Ga_2S_3(4N)$, $EuS(3N)$ 를 초기분말로 사용하였으며, 원료를 화학양론적으로 계산하여 무게를 측정하고, 아세톤을 첨가하여 마노유발(mortar)에서 혼합하였다. 그리고 과량의 황을 첨가한 후 혼합물 속에 잔류된 수분이나 아세톤을 제거하기 위해 $80^\circ C$ 오븐에서 1시간 동안 건조시켰다. 혼합되어진 전구체는 Eu^{2+} 이온이 Eu^{3+} 로 산화되지 않도록 5% $H_2/95\% N_2$ 를 사용하여 환원분위기에서 $600 \sim 1100^\circ C$ 에서 각각 3시간 동안 소결하여 형광체를 합성하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해 $Cu K\alpha$ 선을 이용한 Rikaku 사의 DMAX-33 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer)로 측정 하였으며, JEOL사의 JSM-6360의 SEM (Scanning Electron Microscopy)으로 입자의 형상 및 크기를 관찰하였다. 또한 Xenon 램프를 내장한 광발광 분석기(Photoluminescence

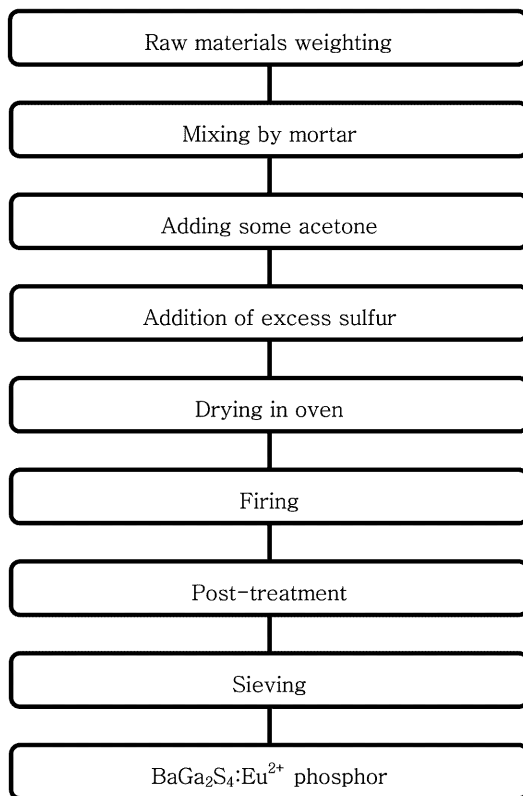


Fig. 1. Flow chart of the solid-state synthesis method.

Spectroscopy) Perkin Elmer LS50B를 통해 광 특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 $BaGa_2S_4$ 의 결정구조를 나타낸 것이다. $BaGa_2S_4$ 는 orthorhombic 구조를 가지는 $SrGa_2S_4(=CaGa_2S_4)$ 와 달리 cubic 구조를 이루며 공간군으로는 $Th^6-Pa3(205)$ 이다. 또한 격자상수 a, b, c 값은 12.68 \AA 이며, 단위격자내의 화학식수 $z=12$ 를 가진다. Ba^{2+} 이온은 황과 3.2 \AA 으로 6배위와 12배위를 한다. Ga 이온의 경우 황과 2.3 \AA 의 결합길이를 사면체 위치에서 배위를 이룸을 알 수 있다. 본 $Ba_{1-x}Ga_2S_4:Eu_x$ 형광체는 Ba^{2+} 이온 위치에 Eu^{2+} 이온이 치환되어 europium 이온이 활성제(activator)로 작용된다. Ba^{2+} 이온의 경우 6배위 일 때 1.34 \AA 의 크기를 가지며, 12배위 일 때는 1.61 \AA 으로 보다 작은 이온반경을 가지는 $Eu^{2+}(1.17 \text{ \AA})$ 이온은 치환될 수 있으며,¹²⁾ 그 중 Ba^{2+} 의 이온반경이 비슷한 6배위 위치에 치환될 것으로 예상할 수 있다. 또한 우리는 이것을 ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)와 RIQAS 결정 프로그램을 통해 6배위와 12배위 중 Eu^{2+} 이온이 6배위 위치에 치환됨을 증명할 수 있다. $BaGa_2S_4$ 의 단위정(unit cell)에서 면이나 모서리의 Ba^{2+} 이온은 12배위를 가지며 일반적으로 치환되기 어려운 위치이다. 하지만 격자내부의 6배위를 갖는 8개 원자 위치에 이온반경의 차이가 덜한 Eu^{2+} 이온은 치환될 수 있다.

고상반응으로 합성된 $BaGa_2S_4:Eu^{2+}$ 녹색 형광체의 일반적인 발광 및 여기 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 우선 여기 스펙트럼의 경우, 300 nm 에서 430 nm 까지 높은 흡수밴드를 보이며, 355 nm 에서 가장 높은 값을 나타낸다. 따라서 UV 파장에 의해 효과적인 발광을 기대할 수 있으며, 또한 405 nm 의 GaN 칩에도 이용될 수 있다. 발

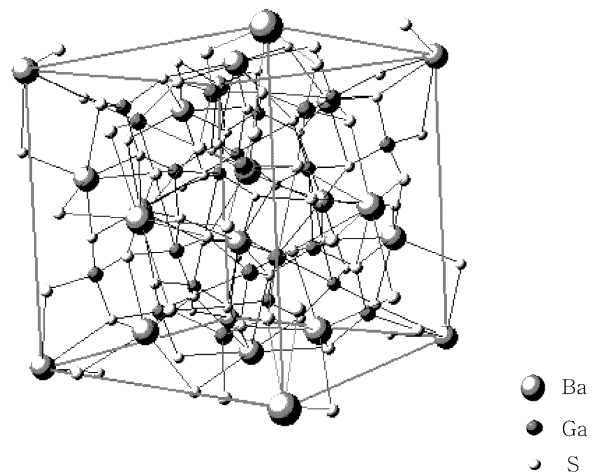


Fig. 2. Crystal structure of $BaGa_2S_4$ phase.

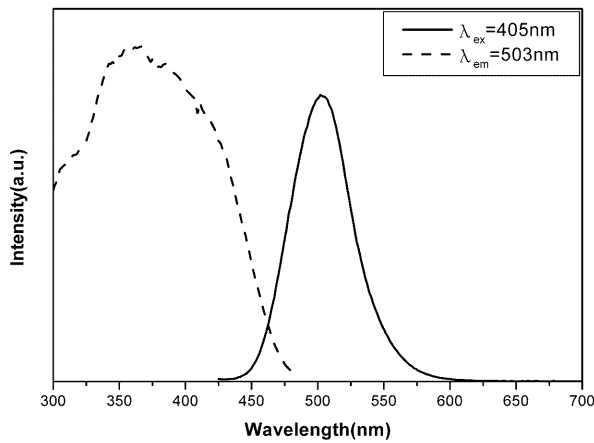


Fig. 3. Typical PL excitation and emission spectra of BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor by solid-state reaction.

광 스펙트럼을 살펴보면 450 nm에서 600 nm까지 비교적 넓은 발광밴드를 보이며 중심파장은 503 nm를 가진다. 이것은 Eu²⁺ 이온의 f-d 에너지 전이에 의한 것으로 4f 궤도들의 전자가 들떠 5d의 전자궤도를 점유하지만, d 궤도의 전자는 f 궤도의 전자만큼 잘 차폐를 하지 못해 split 현상이 일어난다. 이때 낮은 준위인 t_{2g}에서 바닥상태인 4f⁷으로 내려올 때 빛으로 발생된다.

Fig. 4는 소성온도에 따른 BaGa₂S₄:Eu²⁺의 PL 발광특성을 나타내었다. PL에서는 975°C로 열처리 하였을 때

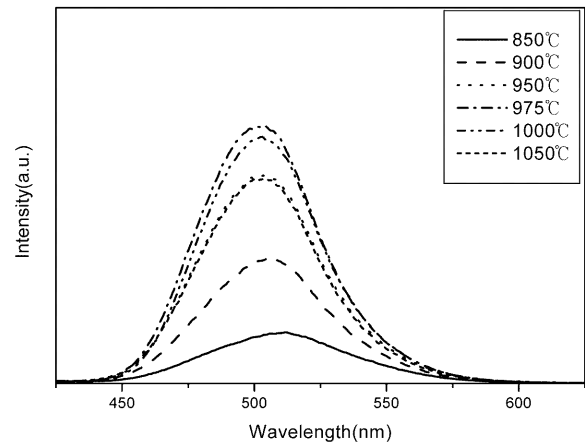


Fig. 4. PL emission spectra of BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphors as a function of firing temperature. (λ_{ex} =405 nm)

가장 높은 발광효율을 보였다. 700°C부터 BaGa₂S₄ 상의 형성이 시작되나 그 비율은 상대적으로 작아 발광에 기인하지 못한다. 하지만 850°C에서부터 조금씩 발광특성을 보이며 소성온도가 점차 증대되면서 발광효율은 증가되다가 1000°C 이상이 되면 발광세기가 점차 감소되는데 이것은 온도소광(temperature quenching) 현상으로 형광체 입자들이 상을 형성할 때 열이력을 통한 물질확산과 입자 성장에 의하여 조대한 입자의 형태를 지녀 발광효율을 감소시킨다. 이것은 Fig. 5의 주사전자현미경 (SEM)으로 관

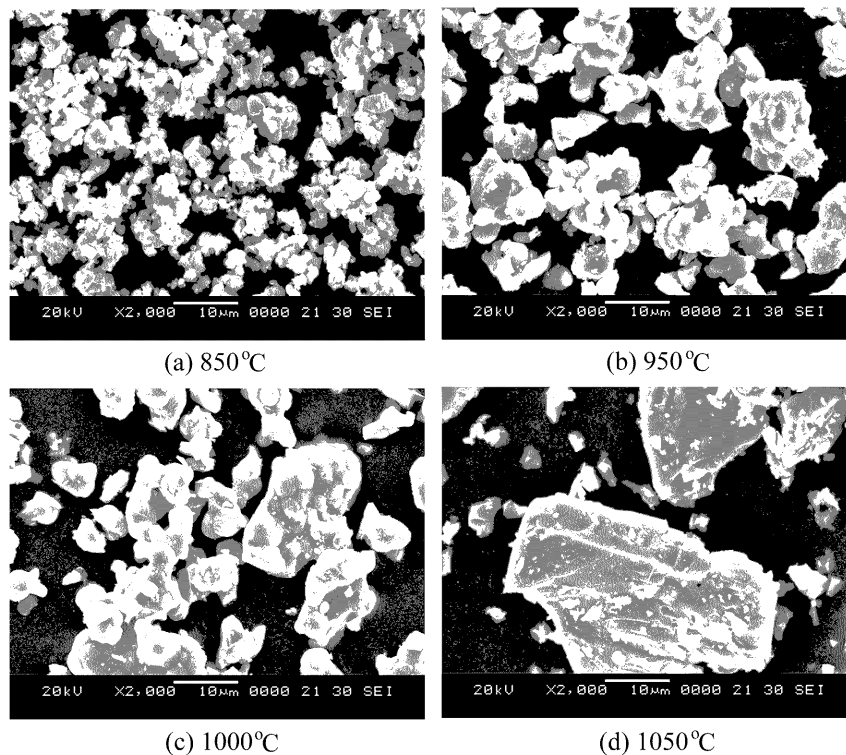


Fig. 5. SEM photographs of BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphors in various firing temperature at (a) 850°C, (b) 950°C, (c) 1000°C and (d) 1050°C.

찰된 입자 형상으로 설명될 수 있다. 온도가 850°C인 경우(a) 불규칙한 입자 형상을 가지며, 승온 될수록 입자의 성장이 관찰된다. 이 때의 경우(b), (c) 5~10 μm의 크기를 보이며 균일한 상을 형성한다. 조금 더 높은 온도인 1050°C 이상 (d)에서는 입자들의 소결에 의한 입자성장이 두드러지는데 이것은 분자간의 열이력을 통한 물질 확산과 입자의 성장에 따라 조대한 입자가 형성되었다. 보통 LED용 형광체의 특성에 있어 중요시 되는 것 중 하나가 형광체의 입자형태와 크기이다. 일반적으로 형광체가 LED 칩 위에 도포될 때의 크기는 20 μm 이하이며 생산 공정상의 아무런 제약이 없는 크기는 10 μm 내외이다. 따라서 본 실험의 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체는 10 μm 내외 이기에 LED의 제작에 있어 제거를 통한 입자 파쇄 공정을 거치지 않아 용이하다.

또한 Fig. 6은 온도에 따른 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 분말의 결정성을 확인할 수 있다. 600°C로 합성한 결과 출발물질인 BaS와 Ga₂S₃가 관찰되어 BaGa₂S₄ 상의 형성이 되지 않음을 알 수 있다. 하지만 700°C에서부터 BaGa₂S₄ 상이 서서히 형성되며, 800°C에서부터는 주된 BaGa₂S₄ 상을 가진다. 이후부터는 안정한 BaGa₂S₄ (25-0066) 상을 보이며 1100°C에 이르러는 분말의 용융이 관찰되었다.

Fig. 7는 활성제인 Eu²⁺ 이온의 도핑 농도에 따른 발광 효율을 조사하였다. Eu²⁺ 이온을 0.005 mole에서 0.3 mole 까지 치환하였으며, 이 때의 온도는 975°C에서 합성되어졌다. Eu²⁺ 이온의 도핑량이 증가될수록 발광효율은 증대되며 0.05 mole에서 가장 높은 발광효율을 나타낸다. 하지만 0.06 mole 이상에서부터는 오히려 휘도가 감소되는 것을 알 수 있다. 이것은 농도퀸칭(concentration quenching) 현상으로 화학적 복잡성과 구조적인 불균일성 때문에 일정량 이상이 되면 활성제는 오히려 killer로 작용된다.¹³⁾

Fig. 8는 과량의 황의 첨가에 따른 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광

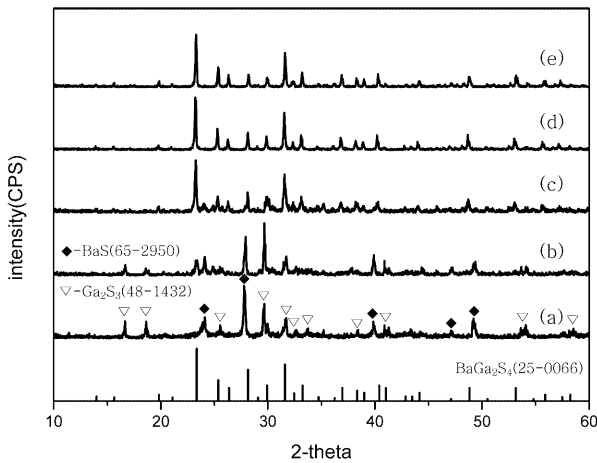


Fig. 6. XRD patterns of BaGa₂S₄:Eu²⁺ synthesized in various temperature at (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 975°C and (e) 1050°C.

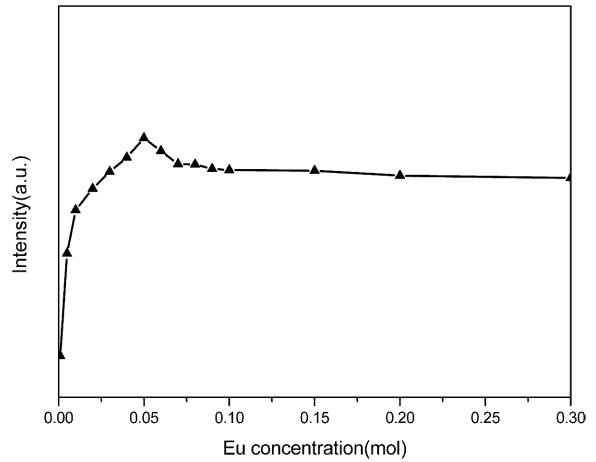


Fig. 7. PL emission intensities of BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphors with respect to Eu²⁺ contents. (λ_{ex}=405 nm)

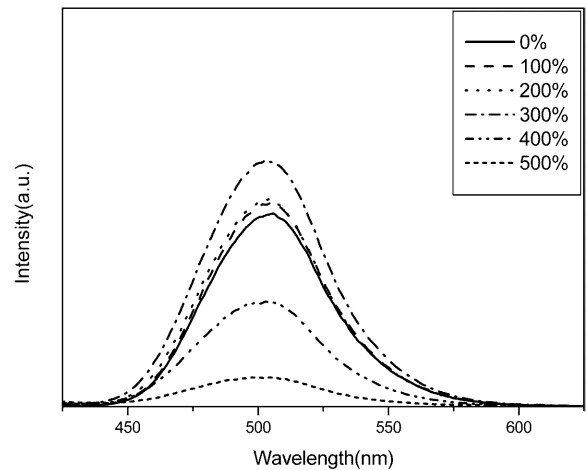


Fig. 8. PL emission spectra of BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphors as a function of excessive sulfur. (λ_{ex}=405 nm)

체의 PL 발광효율을 도사하였다. BaGa₂S₄:Eu²⁺의 합성은 출발물질만으로도 화학양론(stoichiometry)에 잘 부합된다. 하지만 황화물계 물질들은 지온에서 잘 휘발되는 특성을 지니기 때문에 휘발되는 황을 제어하는 방법은 합성에 있어 중요하다. 일반적으로 H₂S나 CS₂ 가스 분위기에서 합성을 하거나 가압이나 이중도가니를 써서 황을 제어하는 방법을 사용한다. 하지만 본 연구의 목적은 유해한 가스를 사용하지 않고 비교적 단순공정으로 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체를 제조하는데 목적을 두었으며, 5% H₂/95% N₂의 혼합가스와 과량의 황의 혼합으로 휘발되는 황을 제어하였다. 과량의 황의 첨가는 전구체의 무게에 따른 퍼센트 비로 0~500%까지 변화시켜 합성하였다. 과량의 황이 첨가됨에 따라 PL 발광효율은 증가하였으며, 300%에서 가장 좋은 발광효율을 나타내었다. 하지만 그 이상 과량의 황이 첨가되었을 때는 오히려 휘도가 감소되는데 그 이

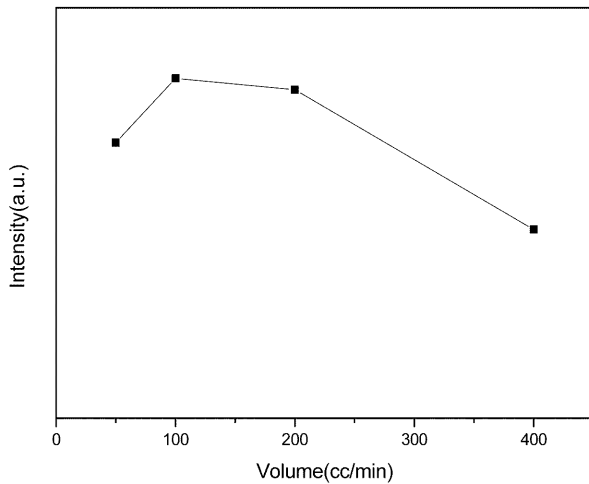


Fig. 9. PL emission intensities of BaGa₂S₄:Eu²⁺ phosphors as a function of flow rate of mixed gas. (λ_{ex} =405 nm)

유는 반응에 이용되지 못하거나 휘발되지 못한 황이 고 용체 상태로 형광체 내부에 잔류되어 휘도의 감소작용을 예측할 수 있다.

BaGa₂S₄:Eu²⁺ 합성에 있어서 과량의 황 첨가와 함께 중요한 요소로 작용되는 것이 5% H₂/95% N₂ 혼합가스의 유량이다. 이것은 Fig. 9에 나타내었는데 100 cc/min에서 가장 좋은 값을 나타낸다. 일정량의 혼합가스는 내부에 환원 분위기를 조성하여 Eu²⁺ 이온이 산화되는 것을 막고 휘발된 황과 H₂ 가스의 결합으로 H₂S를 형성한다. 하지만 100 cc/min 이상으로 흘러주었을 때 관(tube) 내에 과환원 되어 발광효율의 감소를 살펴볼 수 있다.

마지막으로 Fig. 10은 상용의 SrGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체와 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체를 405 nm로 여기 되었을 때의 PL 발광효율을 비교하였다. SrGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체는 530 nm에

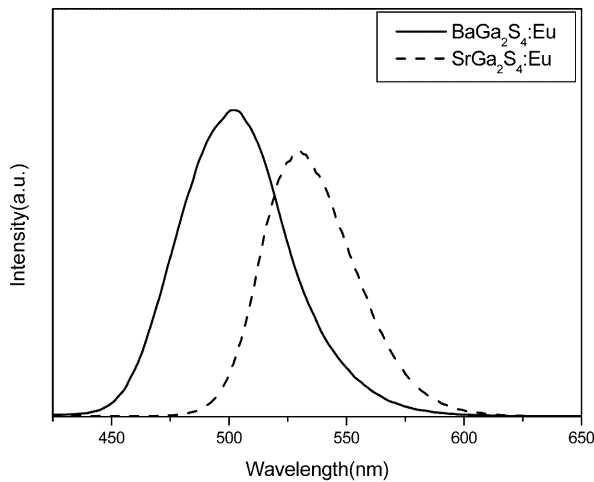


Fig. 10. Relative PL emission spectra of synthesized phosphor and SrGa₂S₄:Eu²⁺ phosphor. (λ_{ex} =405 nm)

서 중심파장을 가지며 475 nm에서부터 625 nm까지의 발광밴드를 가진다. BaGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체의 경우, 중심파장은 503 nm이고 425 nm에서 625 nm에 이르는 넓은 밴드를 나타낸다. SrGa₂S₄:Eu²⁺과 BaGa₂S₄:Eu²⁺의 발광강도로 비교해볼 때 상용(100%)의 115% 이상을 보이며, 발광 효율 면에서는 넓은 발광밴드 폭의 영향으로 120% 이상의 효율을 나타내었다.

4. 결 론

고상반응으로 BaGa₂S₄:Eu²⁺ 녹색 발광형광체를 합성한 결과, 열처리 조건이 975°C에서 3시간 열처리하였을 때, 활성제인 Eu²⁺ 이온의 농도가 0.05 mole이며 과량의 황을 300% 사용하여 100 cc/min의 혼합가스로 합성했을 때 가장 높은 발광효율을 보였다. 이렇게 합성된 형광체는 503 nm의 중심파장을 가지며 450 nm에서 600 nm까지 넓은 발광밴드를 나타낸다. 또한 300~430 nm까지 높은 흡수밴드를 보여 그 이용가치는 크다. 그리고 BaGa₂S₄:Eu²⁺는 상용의 SrGa₂S₄:Eu²⁺ 형광체(100%)와 비교해볼 때 120% 정도의 발광효율을 보인다. 따라서 UV 칩을 이용한 3파장 백색 LED 램프에 있어 녹색 형광체로의 응용이 가능하다.

참 고 문 헌

1. T. E. Peters and J. A. Baglio, J. Electrochem. Soc., **119**, 230 (1972).
2. P. C. Donohue and J. E. Hanlon, J. Electrochem. Soc., **121**, 137 (1974).
3. L. Eichenauer, B. Jarofke, H. C. Mertins, J. Dreyhsig, W. Busse, H. E. Gumlich, P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit, C. Fouassier and A. Garcia, Phys. Stat. Sol. A., **153**, 515 (1996).
4. P. Benalloul, C. Barthou and J. Benoit, J. Alloy and Comp., **275-277**, 709 (1998).
5. F. Sh. Aidaev, Inorg. Mater., **39**, 96 (2003).
6. Y. D. Jiang, G. Villalobos, J. C. Souriau, H. Paris, C. J. Summers and Z. L. Wang, Solid State Commun., **113**, 475 (2000).
7. S. Yang, C. Stoffers, F. Zhang, S. M. Jacobsen, B. K. Wagner and C. J. Summers, Appl. Phys. Lett., **72**, 158 (1998).
8. M. R. Davolos, A. Garcia, C. Fouassier and P. Hagemuller, J. Solid State Chem., **83**, 316 (1989).
9. S. Nakamura and G. Fasol, 'The Blue Laser Diode' Springer, Berlin, 343 (1996).
10. Y. Narukawa, I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki and T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 371 (2002).
11. Y. Uchida and T. Taguchi, Proc. SPIE., **4996**, 166 (2003).
12. R. D. Shannon, Acta Cryst., **A32**, 751 (1976).
13. D. L. Dexter and J. H. Schulman, J. Chem. Phys., **22**, 1063 (1954).