

Luminescence Characteristics of Blue and Yellow Phosphor for Near-Ultraviolet

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 March 21, 2006; Accepted April 24, 2006)

자외선 여기용 청색 및 황색 형광체의 발광특성

최경재[†] · 박정규 · 김경남 · 김창해 · 김호건*

한국화학연구원 화학소재 연구부

*한양대학교 응용화학과

(2006년 3월 21일 접수; 2006년 4월 24일 승인)

ABSTRACT

We have synthesized a Eu^{2+} -activated $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ blue phosphor and $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4$ yellow phosphor and prepared white LEDs by combining these phosphors with a InGaN UV LED chip. Three distinct emission bands from the InGaN-based LED and the two phosphors are clearly observed at 405 nm, 460 nm, and at around 560 nm, respectively. The 405 nm emission band is due to a radiative recombination from a InGaN active layer. This blue emission was used as an optical transition of the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ blue phosphor and $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ yellow phosphor. The 460 nm and 560 nm emission band is ascribed to a radiative recombination of Eu^{2+} impurity ions in the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ and $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4$ host matrix. As a consequence of a preparation of UV White LED lamp using the $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ blue phosphor and $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ yellow phosphor, the highest luminescence efficiency was obtained at the ration of epoxy/two phosphor (1/0.2361). At this time, the CIE chromaticity was CIE $x=0.3140$, CIE $y=0.3201$ and CCT (6500 K).

Key words: Phosphor, LED(Light Emitting Diode), PL, UV white 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 발광소자에 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

LED소자 그 자체는 칩(chip)이라 불리고, 그 크기는 보통 수백 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 다이오드가 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 발광 특성을 내는 YAG:Ce을 제외하면 일반적으로 알려진 형광체는 380 nm 이상의 near UV 하에서 낮은 휘도를 나타낸다. 또한 청색 LED에 YAG:Ce을 도포하는 경우, 색순도 면에서 순수한 백색이 아닌 청색빛이 강한 백색 발광을 하게 된다. 반면에 near 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 near UV LED 개발과 더불어 이에 도포하기에 적절하고 발광강도가 우수한 형광체의 개발이 매우 중요하다.^{2,3)}

[†]Corresponding author: Kyoung Jae Choi

E-mail: choikj@kriect.re.kr

Tel: +82-42-860-7375 Fax: +82-42-861-4245

따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 near UV 영역 하에서 비교적 우수한 발광강도를 가지는 $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색형광체와 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 황색 형광체는 높은 발광 강도와 반치폭이 넓어 백색 LED 구현 시 가장 좋은 색순도를 가질 수 있다.^{4,7)} 이를 이용하여 InGaN(405 nm)의 LED에서 나오는 near UV를 여기원으로 하여 청색 형광체와 황색 형광체를 도포하여 백색 LED 램프를 구현하였다.

2. 실험 방법

2.1. 청색 및 황색 형광체의 합성 방법

$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체와 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 황색 형광체를 얻기 위해 출발물질로 고순도 SrCO_3 , BaCO_3 , MgO , SiO_2 , Eu_2O_3 원료를 사용하여 일반적인 고상 반응에 의하여 합성하였다. 시료가 일정한 조성이 되도록 각각을 칭량한 다음, 마노 유발에서 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 -75% N_2 분위기에서 1100~1400°C에서 각각 3시간동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였다. 이때 가스의 유량은 200 ml/min으로 유지하였다.

2.2. LED의 기본 구조 및 제조 방법

LED chip은 표면 처리가 된 리드 프레임의 Reflector cup안에 LED chip을 넣어 광출력을 증가시킨다. LED chip의 접촉은 전도성 접착제의 Ag paste로 고정하고, LED chip과 리드 프레임의 접촉은 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.

UV 백색 LED lamp의 제조 방법은 리드 프레임의 Reflector 안에 에폭시와 청색 형광체와 황색 형광체를 무게 비율로 혼합하여 도포하였다. Fig. 1은 LED의 기본구조와 각 부분의 명칭을 표시하였다. 측정장비는 Photo Research사의 PR-650 SpectraScan Colorimeter로 모두 20 mA를 동작전류로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ 청색 형광체

일반적인 고상반응에 의해 합성된 청색 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 발광 스펙트럼의 경우 백색 LED 램프 제작에 주로 사용되는 InGaN 화

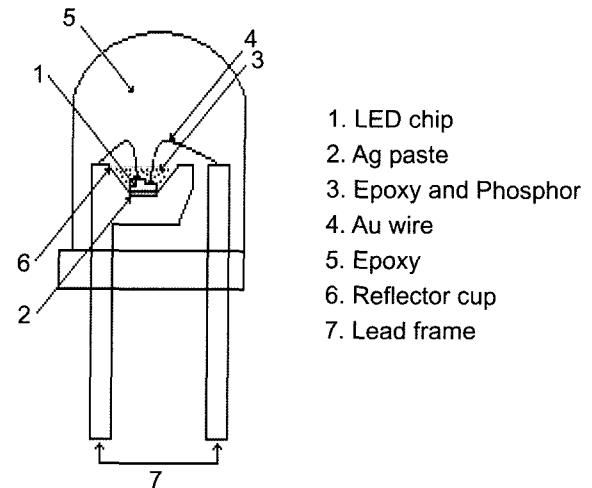


Fig. 1. Schematic diagram of phosphor-converted or LED lamp.

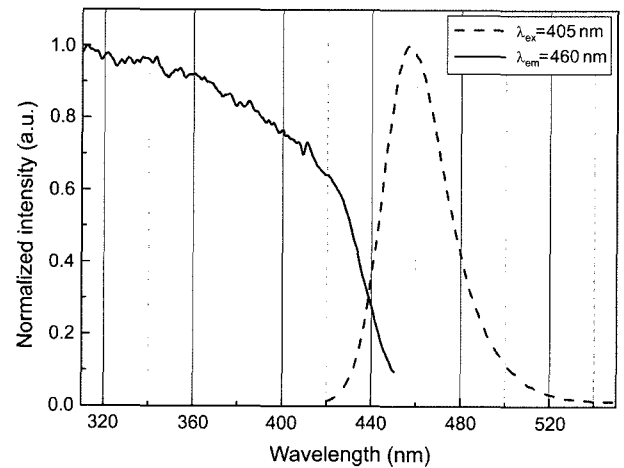


Fig. 2. Typical PL excitation and emission spectra of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ phosphor under the 405 nm excitation wavelength.

합물 반도체를 사용하기 때문에 405 nm의 여기 파장 하에서 측정하였다. 우선 여기 스펙트럼을 살펴보면 300~420 nm 까지 높은 여기 밴드를 보이며 이것은 다양한 여기원의 이용을 통해 발광될 수 있다는 것을 나타낸다.⁸⁾ 발광 스펙트럼에서 중심피크는 455 nm에서 나타나는데 이것은 Eu^{2+} 이온의 $f \rightarrow d$ 에너지 전이에 의한 것이다. Eu^{2+} 이온의 바닥상태의 전자배열은 $4f^7$ 을 가지며, 항 기호(Term-symbol)로는 $8S_{7/2}$ 로 표시된다. 이것은 에너지 전이에 의해 4f궤도의 전자가 들떠 5d궤도를 점유하지만, $4f^65d^1$ 의 전자배열에서 d궤도가 f궤도만큼 전자를 잘 차폐하지 못해 split 현상이 일어나며 결정장이 커질수록 10Dq 값은 증가한다. 이 중 낮은 준위의 t_{2g} 에서 바닥상태($4f^7$)로 내려올 때 빛으로 검출된다.

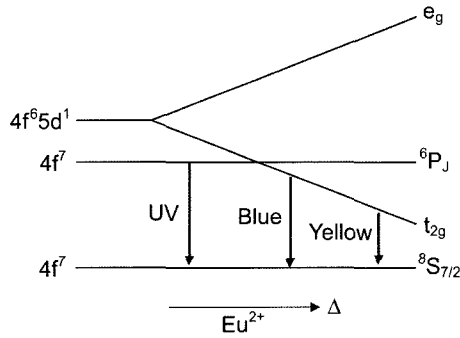


Fig. 3. Energy levels of Eu²⁺.

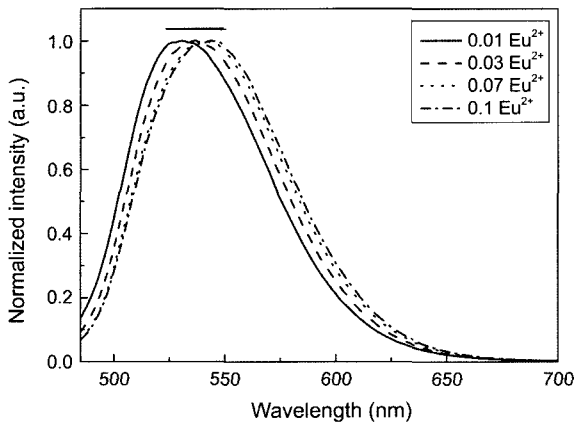


Fig. 4. Photoluminescence emission spectra of the Eu²⁺ in the (Sr,Ba)₂SiO₄ system by varying the Eu²⁺ concentration under the 405 nm excitation wavelength.

3.2. (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu 황색 형광체

Fig. 4는 Ba²⁺의 함량을 고정하고, Eu²⁺의 함유량에 따른 발광 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 여기에서 Eu²⁺ 농도에 따라 발광 피크가 장파장 쪽으로 이동하는 것은 Eu²⁺ 이온의 외부 shell에서 들뜬 전자의 존재에 기인할 수 있는 모체와 활성제 사이의 상호작용으로 알 수 있다. 즉, Eu²⁺ 농도를 증가시키면 Eu²⁺ 이온의 주위에 결정장이 약간 변화되기 때문이다.^{9,10} 비록 Eu²⁺의 4f전자들이 최외각껍질에서 전자들의 차폐효과 때문에 격자 주위 환경에 덜 민감하더라도, 5d 전자들은 결정장에 의해 split이 가능하게 되고, 이것이 Eu²⁺ 이온의 발광 피크를 이동시키게 된다.

하나의 Eu²⁺ 이온에서 다른 Eu²⁺ 이온으로부터 비복사 에너지 전이는 교환상호작용, 복사 흡수 또는 다중극자-다중극자 상호 작용의 결과로서 일어난다. 교환상호작용의 경우 금지 전이대의 에너지 전이에 관여되고, 그 임계 거리도 5 Å인 점으로 미루어 보아 4f⁷ → 4f⁶5d¹의 허용된 전이가 발생하는 Eu²⁺ 이온의 전이에는 관여되지 않는다고 볼 수 있다.¹¹ Eu²⁺ 이온의 4f → 5d 전이가 허용되기

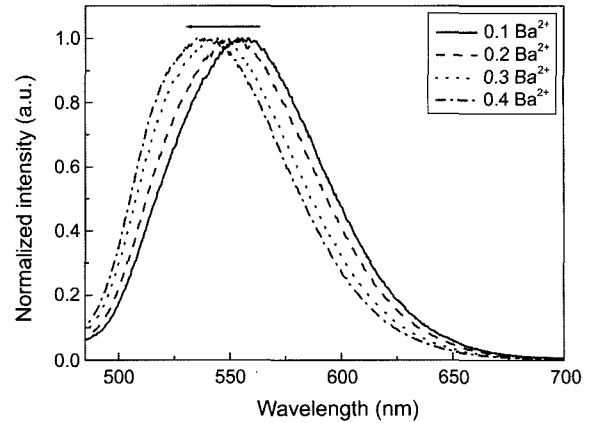


Fig. 5. Photoluminescence emission spectra of the Ba²⁺ doped effect on the emission bands of 0.1 mol Eu²⁺ concentration under the 405 nm excitation wavelength.

때문에, 에너지 이동은 오직 이런 경우에 전기적인 다극 상호작용의 결과로서 일어난다. Eu²⁺ 이온의 농도가 증가하기 때문에, Eu²⁺ 이온들 사이의 거리는 적어지고, Eu²⁺ 이온들 사이에 에너지의 이동 확률은 증가한다. 따라서 발광피크의 변화는 Eu²⁺ 이온 농도의 증가에 의해 장파장으로 변화된다.

Fig. 5는 Eu²⁺ 이온의 농도를 0.1 mol로 고정하고 Ba²⁺의 농도를 변화시켜 측정한 발광 스펙트럼이다. Ba²⁺의 농도가 증가할수록 조금씩 짧은 파장으로 이동하는 것을 볼 수 있다. Sr₂SiO₄의 사방정계에서 알카리 토금속 이온의 치환은 C-축을 따라 사슬을 형성한다. 이 사슬에 치환되는 Eu²⁺ 이온은 최외각 음이온의 이웃의 음전하와 사슬방향에 따라 존재하는 양이온의 이웃원자들의 영향 때문에 양전하를 띄게 된다. 이 양전하들은 선택적으로 하나의 d-orbital를 따라 배열할 수 있다. 바꾸어 말하면, Sr²⁺ 이온이 Ba²⁺ 이온에 의해 부분적으로 치환됨에 따라 C-축의 길이가 증가하고 사슬 방향에 따른 d-orbital의 우선적 배향의 효과가 감소하게 되어 발광 파장이 단파장 쪽으로 이동을 한다.^{12,13}

3.3. UV 백색 LED Lamp

Fig. 6은 청색 형광체와 황색 형광체를 무게 비율로 6:1로 혼합을 하고, InGaN LED 칩에 에폭시와 혼합 형광체의 무게 비율로 혼합하여 리드 프레임의 Reflector cup에 도포하였을 때 측정된 스펙트럼이다. InGaN LED 칩의 경우 발광피크는 405 nm에서 관찰된다. 이것은 InGaN의 활성영역으로부터의 radiative recombination 때문에 나타나는 피크이다. InGaN LED chip에서 나오는 405 nm의 발광은 Sr₃MgSi₂O₈:Eu 청색 형광체와 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu 황색 형광체의 여기원으로 사용된다. 혼합 형광체가 에폭시의 무게 비율로 도포 되면서 405 nm 자체 스펙트럼은 줄어

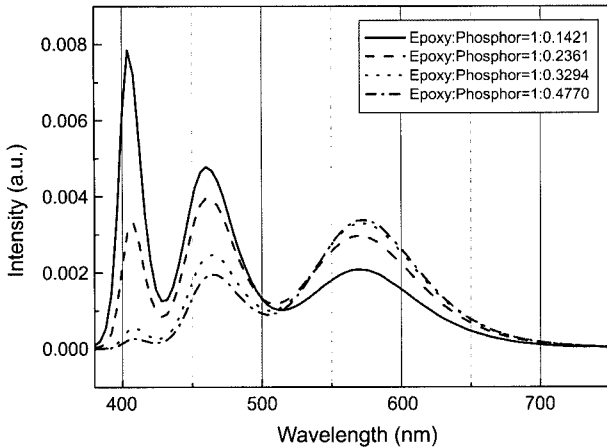


Fig. 6. The emission spectra of a blue emitting InGaN-based LED with different ratio of epoxy/two phosphors under a 20 mA drive current.

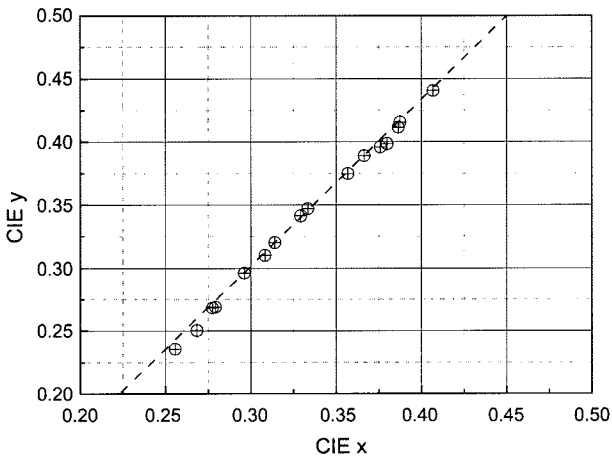


Fig. 7. CIE chromaticity points of InGaN-based two phosphors LED.

들고 있으며, 청색 형광체의 영향으로 중심 파장인 460 nm 피크가 증가하였다가 점차 줄어들고, 황색 형광체는 중심 파장인 560 nm 피크는 점점 증가하는 모습을 보여 주고 있다.

혼합 형광체와 에폭시의 무게비율에 따른 색좌표 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 맨 아래에 있는 좌표는 혼합 형광체의 비율에서 알 수 있듯이 청색 형광체의 영향으로 청색이 강한 백색 LED를 나타내고 있으며, 점차로 혼합 형광체의 비율이 증가하면서 황색 형광체의 영향으로 황색이 강한 백색 LED로 나타난다. 결국 405 nm 칩을 이용하여 청색 형광체와 황색 형광체를 도포하였을 때 나타날 수 있는 색좌표는 점선으로 표시한 일직선 상에만 도사 할 수 있다.

Table 1은 2가지 형광체를 혼합한 UV 백색 LED 램프에 대한 색좌표, 색온도(CCT), 광도를 PR-650 SpectraScan

Table 1. The Measured Parameter of a White Light-Emitting InGaN-Based LED with Different Ratio of Epoxy/Two Phosphor Under a 20 mA Drive Current

Epoxy:Phosphor	CIE x	CIE y	CCT (K)	Luminance (cd/m ²)
YAG:Ce	0.3138	0.3092	6600	200.4
1 : 0.1421	0.2684	0.2504	17000	118.1
1 : 0.2361	0.3140	0.3201	6500	158.0
1 : 0.3294	0.3664	0.3890	4500	165.7
1 : 0.4770	0.3864	0.4115	4000	165.9

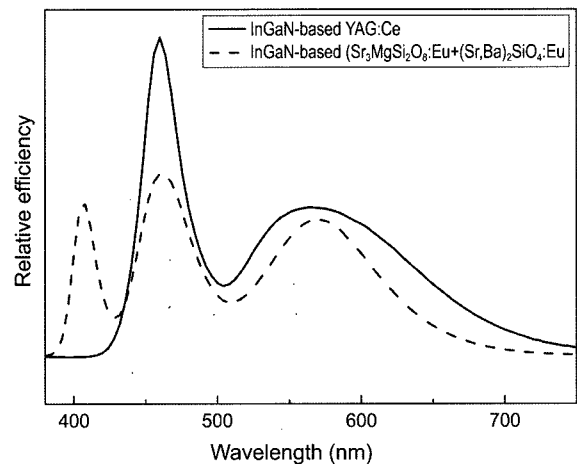


Fig. 8. Relative emission spectra of a white light-emitting InGaN-based YAG:Ce LED and InGaN-based two phosphors LED under a 20 mA drive current.

Colorimeter를 이용하여 20 mA의 동작 전류에서 측정된 값을 정리한 것이다. 표에서 InGaN(460 nm) LED 칩에 황색 형광체(YAG:Ce)를 도포하여 구현한 백색 LED의 색좌표는 CIE x = 0.3138, CIE y = 0.3092이고 색온도(CCT)는 6600 K이다. 청색 형광체와 황색 형광체를 혼합한 자외선 백색 LED에서 InGaN(460 nm) LED 칩에 황색 형광체(YAG:Ce)를 도포하여 구현한 백색 LED와 비슷한 조건은 혼합형광체와 에폭시의 비율이 1:0.2361이고, 이때 색좌표는 CIE x = 0.3140, CIE y = 0.3201 그리고 색온도(CCT)는 6500 K이다.

Fig. 8에서 InGaN(460 nm) LED 칩에 황색 형광체(YAG:Ce)를 도포하여 구현한 백색 LED와 2가지 형광체를 혼합한 UV 백색 LED를 비교하여 나타낸 스펙트럼이다. 이때 각각의 광도는 200.4 (cd/m²)와 158.0 (cd/m²)이다.

4. 결 론

Eu²⁺ 이온의 활성제로 Sr₃MgSi₂O₈ 청색 형광체와 (Sr,Ba)₂SiO₄ 황색 형광체를 합성하고, InGaN(405 nm) LED의 여

기원으로 넓은 발광 밴드의 청색과 황색을 혼합하여 UV 백색 LED를 개발하여 발광특성을 조사하였다. 청색 형광체와 황색 형광체를 무게 비율로 6:1로 혼합하고, 에폭시와 혼합 형광체의 비율이 1:0.2361일 때, InGaN(460 nm) LED 칩에 황색 형광체(YAG:Ce)를 도포하여 구현한 백색 LED와 색좌표와 색온도(CCT)가 비슷하였다. 이때 색좌표는 CIE $x=0.3140$, CIE $y=0.3201$ 이고, 색온도(CCT)는 6500 K이다. 또한 적색 형광체(SrS:Eu)를 첨가하면, 백열전구와 같은 아주 넓은 파장 스펙트럼을 갖게 되어 우수한 색 안정성을 확보 할 수 있으므로, CCT와 CRI를 어느 정도 마음대로 조절 할 수가 있어서 조명용 LED 광원을 구현하는데 좋은 방법일 것이다.

REFERENCES

1. S. Nakamura and G. Fasol, "The Blue Laser Diode : GaN Based Light Emitters and Lasers," Springer, Berlin, 343 (1997).
2. Y. Narukawa, I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki, and T. Mukai, "Phosphor-Conversion White Light Emitting Diode Using InGaN Near-Ultraviolet Chip," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** 371-73 (2002).
3. R. Mueller-Mach and G. O. Mueller, "White Light Emitting Diodes for Illumination," *Proc. SPIE.*, **3938** 30-41 (2000).
4. T. L. Barry, "Equilibria and Eu^{2+} Luminescence of Sub-solidus 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 and G. Blasse, "The Influence of the Host Lattice in the Luminescence of Divalent Europium," *J. Lumin.*, **72** 247-49 (1997).
6. 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).
7. T. L. Barry, "Fluorescence of Eu^{2+} -Activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems," *J. Electrochem. Soc.*, **115** 1181-84 (1968).
8. K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence Characteristics of $\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ Blue Phosphor for Light Emitting Diodes(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** 573-77 (2004).
9. F. C. Palilla, A. K. Levine, and M. R. Tomkus, "Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MAl_2O_4 Activated by Divalent Europium," *J. Electrochem. Soc.*, **115** 642-44 (1968).
10. J. Qiu, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, "Preparation and Fluorescence Properties of Fluoroaluminate Glasses Containing Eu^{2+} Ions," *J. Non-Cryst. Solids*, **213-214** 266-70 (1997).
11. D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem. Phys.*, **21** 836-50 (1953).
12. S. H. M. Poort, W. Janssen, and G. Blasse, "Optical Properties of Eu^{2+} -Activated Orthosilicates and Orthophosphates," *J. Alloy Comp.*, **260** 93-97 (1997).
13. 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 Row," *J. Alloy Comp.*, **241** 75-81 (1996).