

InGaN UV bare칩을 이용한 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 적색 발광다이오드 제조

강현구 · 박정규^{1,*} · 김창해¹ · 최승철

이주대학교 에너지시스템학부

¹한국화학연구원 융합바이오기술연구센터

Fabrication of Red LED with Mn activated $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ phosphors on InGaN UV bare chip

Hyun Goo Kang , Joung Kyu Park^{1,*}, Chang Hae Kim¹, and Seung Chul Choi

Division of Energy Systems Research, Graduate School, Ajou University, Suwon 433-749, Korea.

¹Fusion-Bio Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. 107,
Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea.

초 록: $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체는 Mn^{4+} 이온이 0.02 mol 첨가 되었을 때 최대 발광 세기가 관찰되었고 1600°C, 3시간 소성조건에서 우수한 결정성과 발광 효율을 나타내며 중심 파장이 658 nm에서 관찰되었다. 본 연구에서 개발된 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 형광체를 에폭시와 함께 1:3으로 혼합하여서 InGaN UV 발광체의 Bare 칩 위에 코팅하여 중심파장이 658 nm인 적색 LED를 제조하였다. 적색 형광체를 이용하여, 기존의 UV LED를 여기 광원으로 다양한 느낌의 백색 발광체를 설계 할 수 있을 것이다.

Abstract: A $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ red phosphor showed the highest emission intensity at a concentration of 0.02mole Mn^{4+} and the high crystallinity and luminescent properties were obtained at 1600°C firing temperature for 3hr. The synthesized phosphor showed a broad emission band at 658nm wavelength. Red light-emitting diodes(LEDs) were fabricated through the integration of on InGaN UV bare chip and a 1:3 ratio of $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ and epoxy resin in a single package. This coated LED can be applicable to make White LEDs under excitation energy of UV LED.

Keywords: LED, Red phosphor, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$, InGaN UV bare chip.

1. 서 론

LED는 광 변환 효율이 높아 소비전력이 매우 적고, 작은 광원으로 소형화, 박형화, 경량화가 가능하다. 그리고 수명이 최대 100,000시간으로 기존의 전구에 비해 50~100배 가량 길어서 반 영구적으로 쓰이며, 예열시간이 필요 없는 빠른 응답속도를 가지고, 자외선 등의 유해파 방출과 수은이

나 방전용 가스를 사용하지 않아 환경 친화적인 조명 광원이다.¹⁾ 이런 LED는 1993년 Nichia사의 InGaN, GaN칩을 이용한 청색의 고효율 칩의 개발로 단순표시소자로 한정된 이용을 벗어나 조명 및 디스플레이용 백라이트등에 활발히 이용되고 있다.²⁾ 특히 조명용으로 YAG계열의 노랑색 형광체와 청색 칩의 조합으로 백색 램프를 구현할 수 있게 되었고,^{3,4)} 이런 장점들로 인해 조명분야에서

*Corresponding author
E-mail: parkjk@kriect.re.kr

LED의 시장규모가 확대되고 있다. 그러나 발광 효율이 우수한 반면, 청색과 노란색의 파장 간격이 넓어 색 분리로 인한 섬광효과를 일으키기 쉬워 색좌표가 동일한 LED양산이 어렵다. 또한 연색성 평가지수의 조절이 어려울 뿐만 아니라 주변 온도에 따른 색 변환 현상으로 태양광에 가까운 백색광을 얻기 힘들다. 현재 silicate계열의 형광체에 다양한 이온을 첨가하여 발광 파장을 이동 시키므로 노란색의 형광체를 주황색으로 만드는 방법으로 따뜻한 느낌의 백색 발광을 구현 할 수 있으나 아직 더 많은 연구가 필요하다.⁵⁾ 이에 따른 보완책으로 적색 형광물질을 첨가하는 방법이 있다. 그리고 UV LED를 여기 광원으로 사용하여 적색, 녹색, 청색의 다층의 형광 물질을 이용하는 방법이 새롭게 대두되고 있다. 이 방법은 넓은 파장 스펙트럼을 가질 뿐만 아니라 우수한 색 안정성을 확보 할 수 있다. 또한 상관색 온도와 연색성 평가지수를 조절하기 쉽다는 장점을 가지고 있다. 그래서 현재 조명용 백색 LED 구현을 위한 가장 우수한 방법으로 대두되고 있다. 현재 LED용으로 개발된 적색 형광체로는 $(Ca_{1-x}Sr_x)S:Eu^{2+}$, $CaS:Eu^{2+}$, $SrS:Eu^{2+}$ 등이 있다.^{6,9)} 그러나 이러한 황화물계열의 형광체는 제조공정에서 H₂S가스 등 위해 물질이 발생될 뿐 아니라, 백색 LED를 만드는 과정 중 발생하는 열에 의해 이 계열의 형광체에서는 발광 효율이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 현재 개발된 적색 LED로는 AlGaInP, GaAsP, AlGaAs등이 있으며, 이러한 LED들은 발광 효율이 형광체로 구현한 적색 LED보다 우수하다. 그러나 각각의 LED를 작동시키는 구동회로는 서로 다르므로 복수의 LED를 같이 사용하는 제품에서는 제품의 부피가 커지는 문제가 있다. 그러므로 단일 칩위에 적색, 및 녹색, 파랑색등 여러 가지 색을 구현한다면 구동회로를 하나로 통일 할 수 있어 제품의 소형화에 크게 도움이 된다.

본 연구에서는 적색 또는 백색 LED를 구현하기 위해 황화물계열 형광체의 대체물질로 Mn이온을 활성화 시킨 $CaAl_2O_9$ 적색 형광체를 제조하고, InGaN(405 nm)의 LED에서 발생하는 UV를 여기원으로 하는 Bare 칩 위에 형광체를 에폭시와 함께 코팅하여 중심파장이 658 nm인 적색 LED의 제작을 시도하였다.

2. 실험방법

2.1 적색 형광체의 합성 방법 및 측정방법

본 연구에서는 일반적인 고상반응에 의하여 $CaAl_2O_9$ 형광체를 합성하였고, 출발물질로 $CaCO_3(4N, Kojundo Chem. Lab. Co.)$, $\alpha-Al_2O_3(4N, Kojundo Chem. Lab. Co.)$, $MnO(4N, Kojundo Chem. Lab. Co.)$ 를 사용하여 각각의 조성을 1-X : 6 : X 몰 비율로 측량한 다음 아세톤을 첨가하여 습식 혼합을 하였다. 혼합물 속에 잔류된 수분이나 아세톤을 제거하기 위해 100°C 오븐에서 1시간 동안 건조하였다. 혼합분말을 대기 중 1200°C~1600°C에서 3시간 동안 소성하여 형광체를 합성하였다. 열처리된 시료는 Xe-lamp, PMT(Photo multiplier tube), 그리고 monochrometer를 내장한 광 발광 분석기 (Photoluminescence Spectroscopy)를 통해 400 nm~750 nm의 영역까지 광 발광 특성을 측정하였다. 그리고 X-선 회절분석기(Cu-K α , Rigaku DMAX-2200V)를 이용하여 제조된 형광체의 결정구조를 확인하였으며, SEM (JEOL, JSM-6360)을 이용하여 분말의 형상과 크기를 관찰하였다.

2.2 적색 LED의 코팅과 패키징

여기용 UV원은 InGaN의 bare칩(405 nm)을 사용하였다. LED 칩을 리드 프레임의 Reflector cup 안에 넣어 광 출력을 증가시켰다. 전도성 접착제인 Ag paste로 LED chip칩을 고정시켰고, 리드 프레임은 Au 와이어 본딩으로 연결하였다. 고분자 epoxy를 형광체와 혼합하여 bare 칩 주위에 도포하고 mold cup에 에폭시를 주입하였다. 그리고 에폭시가 주입된 mold cup에 bare 칩을 삽입하고 mold와 결합시켜 100°C에서 고화시켰다. 이 때 고화과정에서 에폭시내의 기포 생성이 일어나지 않도록 주의하였다. 완성된 LED의 발광 특성을 Spectra Scan Colorimeter(Photo Research Co. PR-650)로 20mA 전류를 가하여 측정하였다. 제작된 LED 기본 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 $CaAl_2O_9$ 의 합성 및 결정구조

1200°C~1600°C의 온도 범위에서 3시간 동안 조사하여 합성한 형광체의 X-선 회절 분석 결과를

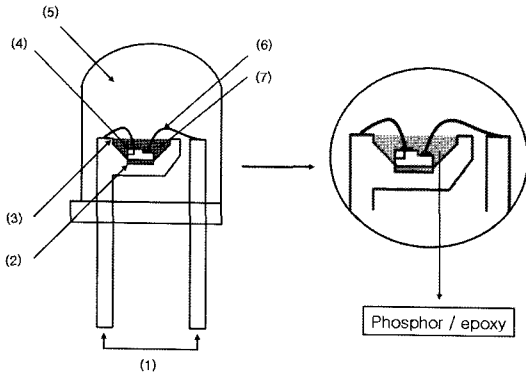


Fig. 1. Schematic diagram of phosphor-converted or LED lamp. (1) Lead frame, (2) Ag paste, (3) Reflector cup, (4) LED bare chip, (5) Epoxy, (6) Au wire (7) Phosphor and Epoxy.

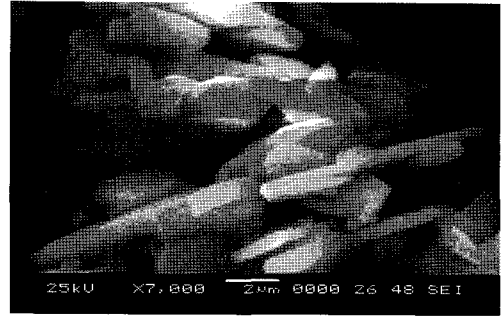


Fig. 3. SEM photographs of $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ phosphors fired at 1600°C for 3hr.

Fig. 2에 나타내었다. 1200°C 에서는 CaAl_2O_9 이 완전히 합성되지 않은 Al_2O_3 과 $\text{CaO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ 의 혼합상 형태이며, 1400°C 의 하소 조건에서는 CaAl_2O_9 , Al_2O_3 의 두 가지 상이 나타나면서 CaAl_2O_9 가 합성되는 단계였다. 1600°C 에서는 CaAl_2O_9 와 Al_2O_3 의 두 가지 상이 나타나지만, 주로 CaAl_2O_9 의 상으로 이루어져 있고 Al_2O_3 상은 감소를 보여준다. CaAl_2O_9 는 $\text{P}63/\text{mmc}$ 의 공간군과 hexagonal 구조로 이루어 졌다.

주사전자 현미경(SEM)으로 관찰된 입자 형상을 Fig. 3에 나타내었다. 1600°C 에서 3시간 하소한 입

자의 크기는 약 $4\ \mu\text{m}$ 로 일정한 방향성을 갖는 판상 형상을 형성하였다. LED용 형광체의 최적의 발광 효율성을 얻기 위해서는 형광체의 입자형태와 크기가 중요한 역할을 하므로 일반적으로 형광체가 LED 칩위에 도포될 때의 입자 크기는 $10\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 요구 된다.

3.2 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 형광체의 발광 특성

고상반응으로 합성된 $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ 적색 형광체의 일반적인 여기 및 발광 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 발광 스펙트럼의 경우 $405\ \text{nm}$ 의 InGaN 여기 파장을 이용하여 측정하였다. 우선 여기 스펙트럼을 살펴보면 $250\sim 500\ \text{nm}$ 까지 높은 여기 밴드를 보이며 이것은 다양한 여기원의 이용을 통해 발광 될 수 있다는 것을 나타낸다. 여기 스펙

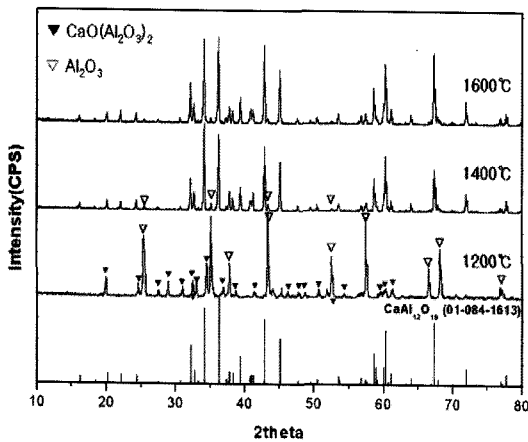


Fig. 2. XRD patterns of $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ prepared at various firing temperature.

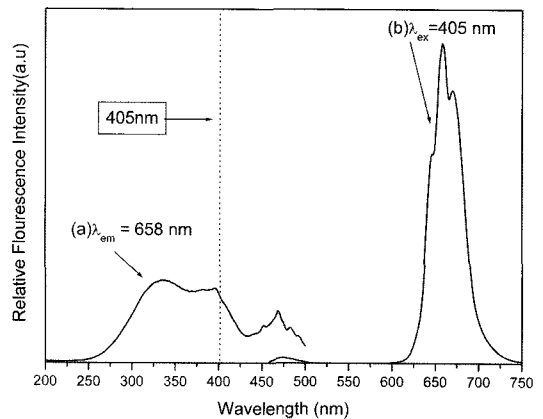


Fig. 4. Typical PL (a)excitation and (b)emission spectra of $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ phosphor under the $405\ \text{nm}$ excitation wavelength.

트럼에서 250 nm부터 500 nm까지 넓은 밴드를 갖고 있고, 405 nm 부근에서도 상당한 흡수가 일어남을 알 수 있다. 발광 스펙트럼은 600 nm에서 750 nm까지 나타나고 발광 스펙트럼에서 중심발광 피크는 658 nm이고, 644, 666, 671에서 발광 피크의 Splitting이 관찰된다. 적색 영역에서 발광 밴드가 나타나는 이유는 활성제인 Mn^{4+} 이온의 에너지 준위가 ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ 상태로 전이 되었기 때문이다.¹⁰⁾

활성제 첨가에 따른 $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 의 PL(photo luminescence) 발광 특성을 Fig. 5에 나타내었다. Mn^{4+} 의 첨가량은 0.01 mol~0.09 mol 범위를 설정하였다. Mn^{4+} 이온의 첨가량이 0.02 mol일 때 최대 발광 강도를 나타내었고, 이후 Mn^{4+} 이온의 첨가량 증가와 함께 발광 강도가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 도펀트가 일정 한도 이상으로 첨가되면 구조적인 불 균일성의 증가와 화학적 복합성이 증가로 발광 세기가 감소하는 농도 퀘칭(Concentration quenching)현상으로 설명할 수 있다.¹⁰⁾

소성온도에 따른 $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ 의 PL 발광 특성을 Fig. 6에 나타내었다. Mn^{4+} 의 농도를 0.01 mol로 고정하여 1200°C~1600°C의 온도범위에서 3시간 동안 가열하여 합성 하였다. 1400°C 이상의 하소 조건에서 발광 특성이 나타나기 시작해 1600°C로 소성한 시편에서 가장 높은 발광 효율을 보였다. 합성된 형광체의 XRD 분석에 의하면 1200°C에서는 물질확산과 입자성장이 잘 일어나지 않았

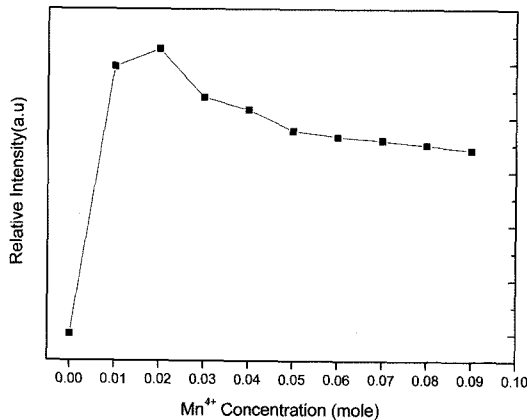


Fig. 5. PL emission spectra of $CaAl_{12}O_{19} : Mn^{4+}$ as a function of Mn concentrations.

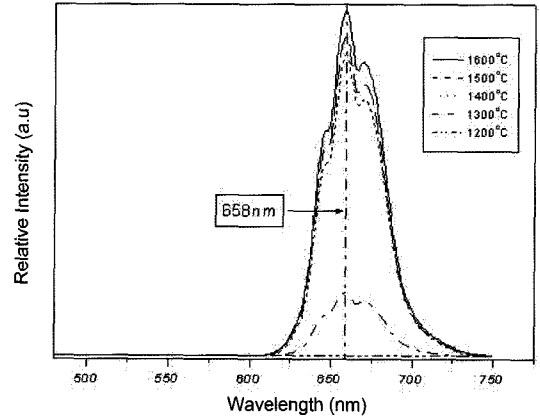


Fig. 6. PL emission spectra of $CaAl_{12}O_{19}:Mn^{4+}$ at various firing temperatures.

고 형성된 혼합 상들은 발광에 기인하지 못했다. 1400°C 이상의 하소 조건에서 $CaAl_{12}O_{19}$ 의 결정구조가 형성 되면서 발광 특성이 나타나므로 $CaAl_{12}O_{19}$ 가 발광을 기인하는 모체임을 알게 되었다.

합성된 형광체의 CIE 1931 색좌표(chromaticity diagram)를 Fig. 7에 나타내었다. 색좌표는 인간의 색지각을 규정하는 감각량을 정량적으로 나타내는 도구로 색의 정보를 색도로 나타낸 것이다. X 값은 적색, Y 값은 녹색의 포함 정도를 나타내고 있다. 405 nm의 여기원을 이용하여 PL 발광 특성을 조사한 결과 합성된 형광체의 색좌표 값이 각각 $CIE_x = 0.7099$, $CIE_y = 0.2733$ 이므로 색도가 적색

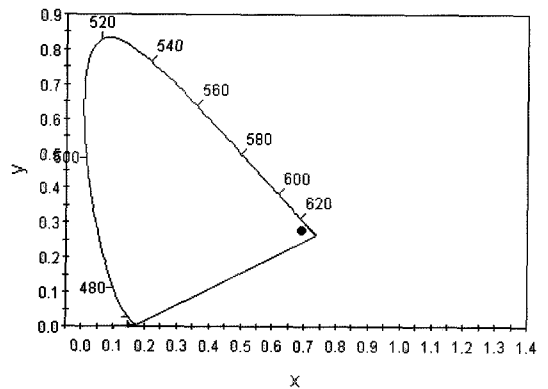


Fig. 7. CIE chromaticity diagram of $CaAl_{12}O_{19} : Mn^{4+}$ (0.01mole.) phosphor.

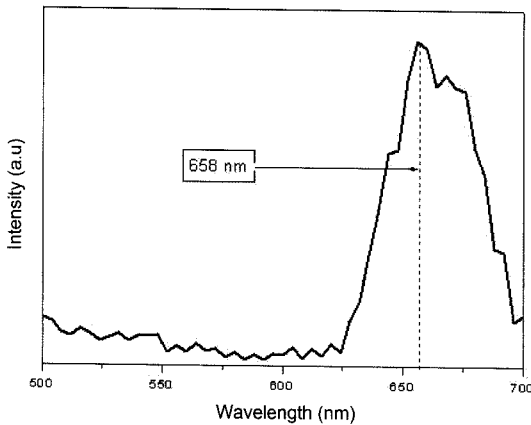


Fig. 8. Emission spectrum of a red LED under a 20 mA drive current at room temperature

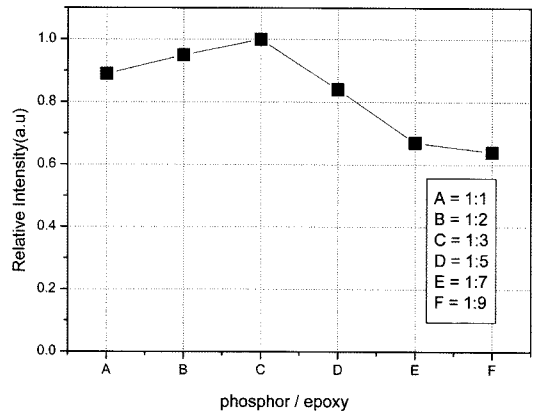


Fig. 9. Relative intensity of a red LED at various phosphor epoxy ratios.

을 나타내고 있다.

3.3 적색 LED 제조 및 발광 특성

패키징 된 적색 LED의 광 성질을 평가하기 위해 SpectraScan Colorimeter로 20mA 전류를 가하여 측정된 발광 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 중심 발광 파장은 658nm이었으며 PL로 측정된 값과 비교하여 파장의 이동은 없었다. 패키징 된 적색 LED의 색좌표는 각각 $\text{CIEx}=0.1879$, $\text{CIEy}=0.2953$ 로 Fig. 7에 나타난 합성된 적색 형광체의 색좌표 값과 비교했을 때 CIEx 의 값이 약 0.522정도 많은 차이를 보이고 있다. 이것은 bare 칩의 자색 광(UV)이 LED의 적색 광 보다 광 세기가 강해서 측정 결과 값에 영향을 미쳤기 때문이다.

LED 패키징 과정 중 에폭시 수지의 함량은 발광 특성에 영향을 끼친다. 에폭시 수지와 형광체의 도포 비율에 따른 발광 특성을 Fig. 9에 나타내었다. 에폭시 수지의 함유량 증가에 따라 그 투과율이 변하므로 발광 효율을 저하 시키는 역할을 한다. 형광체와 에폭시 수지의 함유량 비율이 Phosphor : Epoxy / 1:3에서 발광 효율이 가장 높게 나타났다. 그리고 일정한 크기의 bare 칩에 도포하는 형광체의 비율이 많이 첨가되면 오히려 LED의 발광세기를 감소시키는 역할을 하기 때문에 형광체와 에폭시의 비율에서 Phosphor : Epoxy / 1:3비율 보다 형광체 첨가 비율이 높은 Phosphor : Epoxy / 1:1, 1:2에서 발광 세기가 감소 된다.

4. 결 론

Mn^{4+} 이온을 활성제로 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 적색 형광체를 고상법으로 합성하였다. Mn^{4+} 이온 첨가량이 0.02mol일 때 최대 발광 세기를 나타내었고, 이후 Mn^{4+} 이온의 첨가량 증가와 함께 concentration quenching이 일어나서 발광 세기가 감소됨을 알 수 있었다. 소성온도에 따른 형광체의 합성에서 결정성이 가장 좋은 1600°C의 소성에서 최대 발광 세기가 나타났었고 SEM과 X-선 회절 분석 결과를 통하여 알 수 있었다. 이렇게 합성된 형광체는 658 nm에서 중심파장을 가지며 600 nm에서 750 nm까지 발광 밴드가 있었고, 발광 스펙트럼에서 644, 658, 666, 그리고 671 nm에서 발광 피크가 나타난다. 이것은 Mn^{4+} 이온의 에너지 전이 ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ 에 기인된 것으로 추정된다. InGaN(405nm)의 UV원에 에폭시와 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$ 형광체를 혼합하여 LED로 패키징한 결과 중심 파장이 658 nm인 적색 LED를 제조하였다. 이와 같이 만든 형광체를 이용하여 적색 및 백색 LED를 제조하는 것에 적용할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. 마스모트 쇼이치, “발광다이오드 디스플레이(LED)”, 전자디스플레이, 199(1998)
2. S. Nakamura and G. Fasol. “The blue laser diode : GaN based light emitters and lasers”, Springer, Ber-

- lin, 343 (1997).
3. 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, 371-373 (2002).
 4. R. Mueller-Mach and G.O. Mueller, "White light emitting diodes for illumination", *Proc. SPIE.*, 3938, 30-41(2000).
 5. J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, and H. D. Park "White light-emitting diodes of GaN-based Sr_2SiO_4 : Eu and the luminescent properties", *Appl. Phys. Lett.*, 82, 683 (2003).
 6. Yunsheng Hu, Weidong Zhuang,, Hongqi Ye, Shusheng Zhang, Ying Fanga and Xiaowei Huang "Preparation and luminescent properties of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor for white LED" *J. Lumin.*, 111, 139-145(2005).
 7. Guo, C. Huang, D. and Su, Q. "Methods to improve the fluorescence intensity of $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ red-emitting phosphor for white LED" *Materials Sci. & Eng. B*, 130, 189-193 (2006)
 8. K. S'wiątek K. Karpin'ska, M. Godlewski, L. Niinisto and M. Leskela "Influence of Eu concentration on recombination processes in $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ thin films" *J. Lumin.*, 60/61, 923-925 (1994).
 9. N. Yamashita, O. Harada, and K. Nakamura, "Photoluminescence spectra of Eu^{2+} centers in $\text{Ca}(\text{S},\text{Se}):\text{Eu}$ and $\text{Sr}(\text{S},\text{Se}):\text{Eu}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 5539-5545 (1995).
 10. G Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, Berlin (1994)