

Sm 농도변화에 따른 백색 LED용 ZnS:Mn,Sm형광체의 발광특성

이지영¹, 이상재¹, 김태우¹, 유 일^{1,a}

¹ 동의대학교 물리학과, 부산 IT융합부품연구소

Luminescent Characteristics of ZnS:Mn,Sm Phosphors Prepared with Various Sm Concentration for White Light Emitting Diodes

Ji-Young Lee¹, Sang-Jae Lee¹, Tae-Woo Kim¹, and Il Yu^{1,a}

¹ Department of Physics, Dong-Eui University and Convergence of IT Devices Institute Busan, Busan 614-714, Korea

(Received September 14, 2010; Revised November 8, 2010; Accepted November 17, 2010)

Abstract: ZnS:Mn yellow phosphors doped with Sm for white light emitting diodes were synthesized by solid state reaction method. These sample showed the characteristic X-ray diffraction patterns for main peak (110) of ZnS:Mn,Sm. Photoluminescence excitation spectra originated from Mn^{2+} were ranged from 450 nm to 500 nm. The yellow emission at around 580 nm was associated with ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ transition of Mn^{2+} ions in ZnS:Mn,Sm phosphors. The highest photoluminescence intensity of the phosphors under 405 nm and 450 nm excitation was obtained at Sm concentration of 1 mol%. The enhanced photoluminescent intensity in the ZnS:Mn,Sm phosphors was interpreted by energy transfer from Sm to Mn. The highest luminescent intensity of white LED was obtained at the epoxy-to-yellow phosphor ratio of 1:3. At this ratio, the CIE chromaticity of the white LED was $X=0.3886$ and $Y=0.2928$.

Keywords: ZnS, Luminescence, Mn, Sm, LED

1. 서 론

백색 light emitting diode (LED)는 에너지 소모량이 적고, 수명이 반영구적인 환경 친화형 제품으로 백열등이나 형광등을 대체하는 가정용 조명과 liquid crystal display (LCD)용 백라이트, 자동차 조명 등 산업용 조명에 제품이 확대 적용되고 있다 [1].

현재 백색 LED를 얻는 방법은 각각의 RGB LED를 조합하거나, 청색계의 단일 칩상에 황색 형광체를 적용하는 방법, 그리고 자외선 발광 LED 칩에 RGB 형광체를 적용하는 방법이 있다. 현재, 고휘도 청색 LED의 상용화에 따라 청색 LED를 여기 광원으로 사

용하고 YAG:Ce 황색 형광체를 접목시킨 백색 LED가 개발되었다. 그러나 YAG:Ce를 제외한 일반적인 형광체는 380 nm 이상의 자외선 영역에서 낮은 휘도를 나타낸다. 청색 LED를 여기 광원으로 가시광 영역에서 발광하는 황색 형광체는 청색 여기광과 에너지 차이가 크기 않아 발광 효율이 낮기 때문에 형광체 발광 효율을 더욱 개선할 필요가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 발광중심으로 작용하는 활성제, 형광체의 표면 처리 그리고 에너지 전이를 유도하는 물질 첨가 등에 관한 연구가 진행되어 왔다.

ZnS는 3.7~3.8 eV의 높은 에너지 밴드 갭을 갖는 II-VI족 화합물 반도체로 Cu^{2+} , Mn^{2+} 와 같은 전이금속이나 Eu^{3+} 와 같은 희토류 금속을 첨가하면 청색, 녹색, 황색, 적색 등 다양한 발광색을 유도할 수 있다

a. Corresponding author; 0324yu@deu.ac.kr

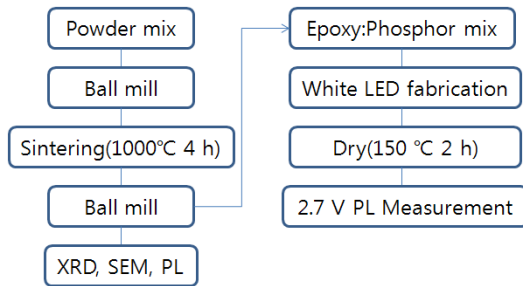


Fig. 1. Fabrication process for white LED.

[2].

기존의 ZnS계 형광체는 과거로부터 많은 연구가 진행되어 왔지만 이러한 연구들은 여기파장을 380 nm이하에서 진행 되었다. 고효율의 백색 LED용 형광체를 개발하기 위해서는 백색 LED용 광원인 405 nm와 450 nm 여기에 적합한 형광체 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 에너지 전이를 유도하고, 405 nm와 450 nm 여기에 적합한 형광체를 얻기 위해 기존의 가스 분위기와 달리 공기 중에서 일반적인 고상반응법으로 Sm을 첨가한 ZnS:Mn,Sm 형광체를 제조하여 여기 조건에 따른 발광 특성을 연구하였다. 그리고 백색 LED 특성은 450 nm LED 칩에 황색 형광체를 도포하여 조사하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 고상반응법에 의한 ZnS:Mn 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타낸다. 그림 1에서와 같이 ZnS:Mn 형광체는 모체와 활성제로 ZnS (Aldrich, 99.9%), $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (Chemicals, 99.99%), Sulfur (Kanto chemical, 99.9%), $SmCl_2 \cdot 2H_2O$ (Katayama, 99.9%) 용제로 NH_4Cl (Tedia, 99.99%) 을 출발 원료로 사용하였다. Mn의 농도는 0.5 mol%, 용제로 사용되는 NH_4Cl 의 농도는 15 mol%로 고정 하고, Sm의 농도는 0~2 mol%로 변화 시켰다. 볼밀 과정을 통해 균일하게 혼합된 분말은 1000°C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상반응법으로 합성 하였다. 합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)를 사용하여 확인하였다. Photoluminescence (PL)와 Photoluminescence excitation (PLE)은 Xe 램프의 405 nm, 450 nm를 여기광원으로

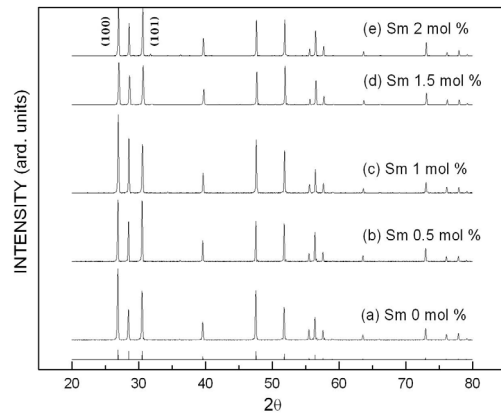


Fig. 2. XRD patterns of ZnS:Mn,Sm phosphors for various Sm concentration.

로 사용해 발광특성을 조사 하였다. 발광스펙트럼은 DARSA PRO-5000을 이용하여 400 nm~700 nm의 범위에서 분석하였다. 또한 백색 LED는 에폭시와 황색 형광체를 1:0에서 1:4까지 무게 비율로 혼합한 페이스트를 리드 프레임의 reflector cup에 주사기를 사용하여 450 nm 청색 LED 칩위에 볼록하게 도포하여 150°C에서 2시간 건조하여 제조하였다. 예비실험으로 reflector cup위의 페이스트 도포 방법을 평편하게 도포한 방법과 볼록하게 도포하여 제작하여 측정 하였다. 몇 번의 예비 실험을 통해 볼록하게 도포한 방법이 더 좋은 결과를 얻을 수 있어 본 실험에서는 볼록하게 도포하여 측정 하였다. 또한, reflector cup위의 페이스트의 두께는 약 0.3 μm 였다.

백색 LED 측정은 2.7 V의 전압을 인가하여 발광 스펙트럼을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 고상반응법으로 합성한 ZnS:Mn 형광체에서 Sm 농도변화에 따른 XRD 결과이다. JCPDS와의 비교에서 ZnS:Mn,Sm은 Sm농도 변화에 관계없이 (100), (101)면의 Hexagonal 구조가 잘 형성되어 있음을 확인 하였다. 이 같은 결과로부터 발광 중심으로 작용하는 Sm과 Mn은 일정 농도 이상에서 다른 한쪽 이온의 끼어들기 자리에 위치하게 되어 ZnS 격자구조의 찌그러짐을 초래 할 수 있으나, 그림에서와 같이 그 영향은 미미한 것으로 생각된다. 또한, Sm 농도 변화에 따른 피크의 반폭치는 Sm 1 mol%인 경우

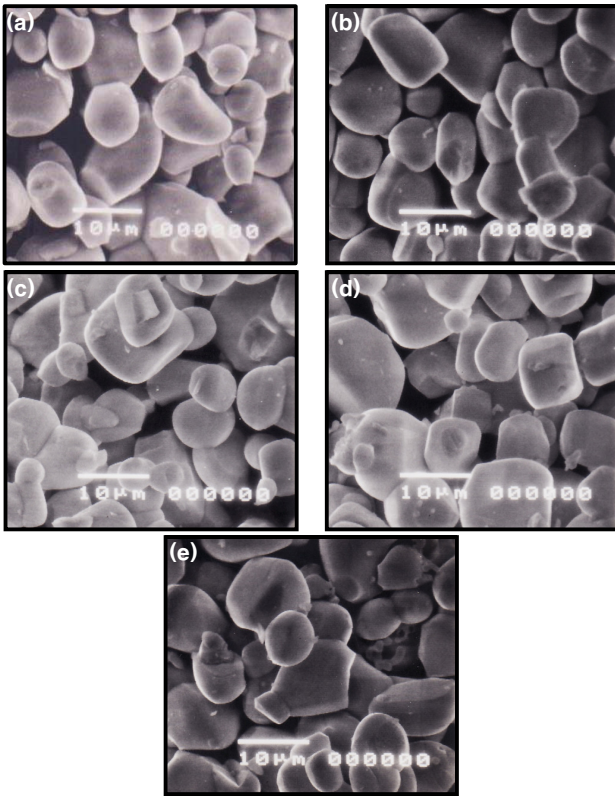


Fig. 3. SEM images of ZnS:Mn,Sm phosphors for various Sm concentration. (a) Sm 0 mol%, (b) Sm 0.5 mol%, (c) Sm 1 mol%, (d) Sm 1.5 mol%, (e) Sm 2 mol%.

가장 작게 나타났고, 피크의 세기도 가장 우수하게 나타났다. 따라서 Sm 1 mol% 첨가한 경우 결정성이 가장 양호하다고 생각된다.

그림 3은 Sm 농도에 따른 ZnS:Mn,Sm 형광체의 SEM 사진이다. 그림에서와 같이 형광체는 표면이 매우 매끄럽게 잘 생성되어 있었고, 입자 크기는 8 μm에서 12 μm로 나타났다.

그림 4는 ZnS:Mn,Sm 형광체에 Sm의 농도 변화에 따른 PLE 스펙트럼의 변화를 나타내었다. PLE 스펙트럼은 200~600 nm 구간에서 측정을 하였다. ZnS:Mn,Sm 형광체에서 Sm 농도가 증가함에 따라 350 nm 부근의 모체 흡수와 관련된 피크의 세기는 증가 하였다. 또한 Mn²⁺ 에너지 준위와 관련된 400~500 nm 부근의 피크들은 Sm의 농도에 관계없이 모두 비슷한 흡수 영역에서 관찰 되었고, 흡수 스펙트럼의 세기는 ZnS:Mn 형광체에 Sm 1 mol% 첨가하였을 때 가장 높게 나타났다

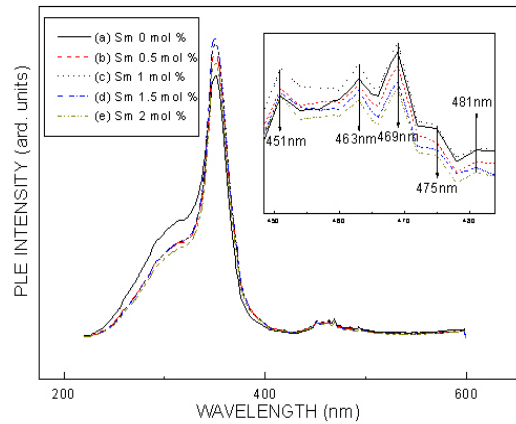


Fig. 4. PLE spectra of ZnS:Mn,Sm phosphors for various Sm concentration.

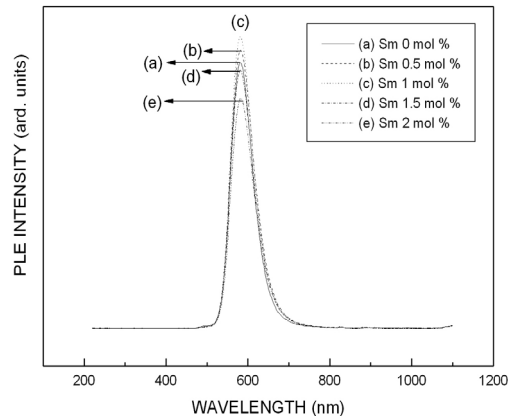


Fig. 5. PL spectra of ZnS:Mn,Sm phosphors for various Sm concentration under the 405 nm excitation.

그림 5는 405 nm 여기원에서 Sm 농도 변화에 따른 ZnS:Mn,Sm 형광체의 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. Sm를 첨가하지 않은 ZnS:Mn 형광체의 580 nm에서 황색 발광 스펙트럼은 Mn²⁺ 이온의 3d⁵ 여기준위인 ⁴T₁ (⁴G)에서 3d⁵ 기저준위인 ⁶A₁ (⁶S)의 전이 이다 [3]. 보고에 의하면 ZnS:Sm 형광체의 발광 스펙트럼은 Sm³⁺ 이온의 ⁴G_{5/2}→⁶H_{5/2} (565 nm), ⁴G_{5/2}→⁶H_{7/2} (600 nm), ⁴G_{5/2}→⁶H_{9/2} (650 nm) 전이에 기인하는 것으로 알려져 있다 [4~5]. 그림에서와 같이 발광 세기는 Sm의 농도가 1 mol%에서 최대를 보였고, 그 이상 첨가한 경우 발광 휘도는 감소하였다. Sm 첨가에 따른 발광 세기의 증가는 Sm³⁺에서 Mn²⁺로의

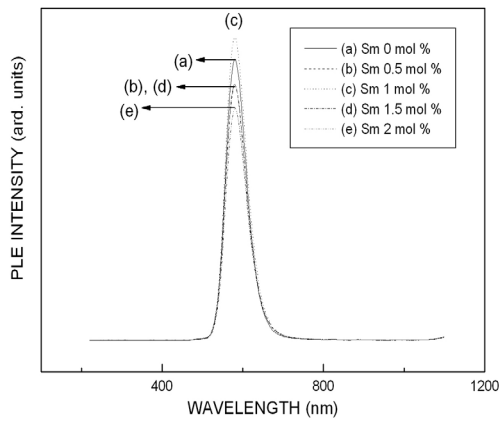


Fig. 6. PL spectra of ZnS:Mn,Sm phosphors for various Sm concentration under the 450 nm excitation.

에너지 전이에 의해 580 nm 부근의 피크가 증가한 것으로 생각된다. 또한, Sm의 농도가 1 mol% 이상 첨가한 형광체에서 발광 세기의 감소는 ZnS 결정내에 특정 농도이상 Sm 이온이 첨가되면, Sm^{3+} 은 Mn^{2+} 로 에너지 전이에 기여하지 못하고 전자산란 중심으로 작용하기 때문에 발광의 세기가 감소되는 것으로 생각된다.

그림 6은 450 nm를 여기원으로 하여 측정된 Sm 농도 변화에 따른 ZnS:Mn,Sm 형광체의 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 그림에서와 같이 ZnS:Mn,Sm 형광체는 405 nm를 여기원으로 측정된 PL 스펙트럼과 비슷하게 Sm 농도에 관계없이 580 nm에서 발광 피크가 나타났다. 또한, Sm의 농도가 1 mol% 첨가한 경우 발광 세기가 가장 높게 나타났다. 이것은 앞서 설명한 것과 마찬가지로 Sm을 첨가함에 따라 Sm^{3+} 에서 Mn^{2+} 로의 에너지 전이에 의해 580 nm 부근의 피크가 증가한 것으로 생각된다.

그림 7과 8은 405 nm와 450 nm 여기원으로 하여 측정된 Sm 농도변화에 따른 ZnS:Mn,Sm 형광체의 CIE 색좌표 변화를 나타내었다. Sm을 1 mol% 첨가한 형광체에서 405 nm와 450 nm 여기원으로 각각 측정된 색좌표는, $X=0.5293$, $Y=0.4680$ 와 $X=0.5199$, $Y=0.4774$ 로 나타났다.

그림 9는 앞의 결과에서 가장 우수한 발광 세기를 보인 Sm 1 mol% 첨가한 ZnS:Mn 형광체를 에폭시와 무게 비율로 혼합하여 제작한 백색 LED의 발광 스펙트럼이다. 그림에서와 같이 형광체의 비율이 높아짐에 따라 450 nm LED 자체 스펙트럼의 피크 세

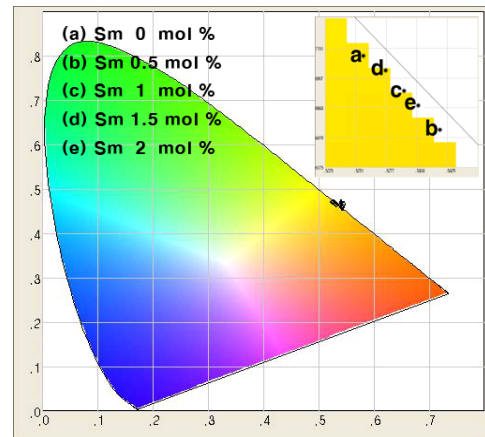


Fig. 7. CIE diagram of ZnS:Mn,Sm phosphors under the 405 nm excitation.

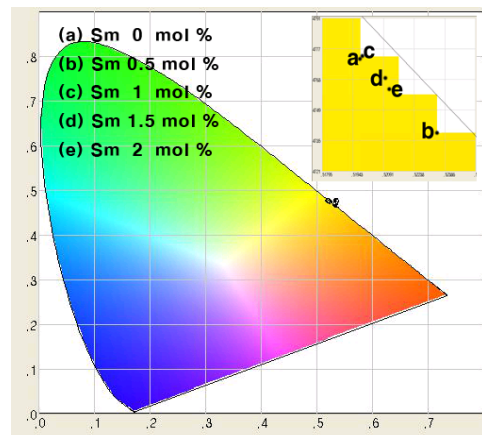


Fig. 8. CIE diagram of ZnS:Mn,Sm phosphors under the 450 nm excitation.

기는 줄어들고, 형광체의 중심 파장인 580 nm 피크가 증가하였다.

그림 10은 형광체와 에폭시의 무게 비율에 따른 색좌표 변화를 나타내었다. 형광체를 도포하지 않은 450 nm LED 칩은 청색으로 나타났지만, 에폭시와 형광체의 비율이 1:3인 LED는 거의 백색에 가까운 색좌표가 나타났다. 하지만 에폭시와 형광체의 비율이 1:3이상의 경우에는 형광체의 발광 중심인 580 nm 부근의 피크가 증가하여 백색이 아닌 황색으로 색좌표가 변화하였다. 450 nm LED 칩에 황색 형광체를 도포하여 제작한 백색 LED의 최적 조건은 에폭시와 형광체의 비율이 1:3이고, 이 때 색좌표는

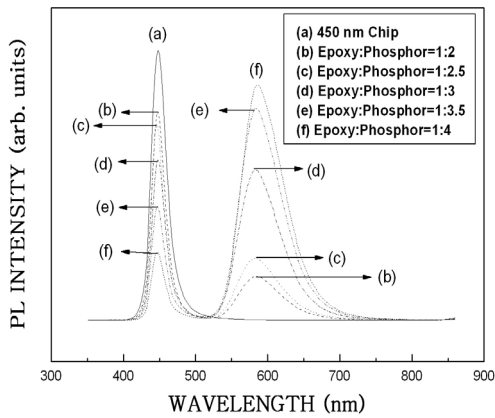


Fig. 9. PL spectra of ZnS:Mn phosphors for various Sm concentration under the 450 nm excitation wavelength.

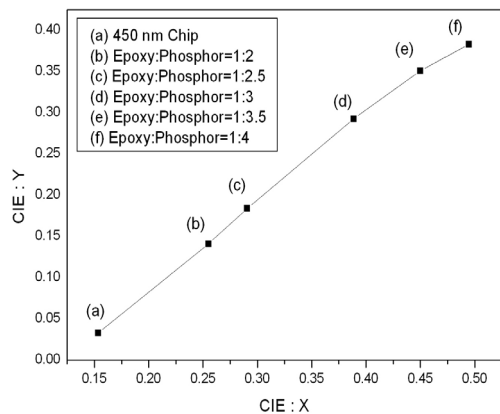


Fig. 10. CIE chromaticity points of blue LED-based ZnS:Mn,Sm LED.

X=0.3886, Y=0.2928 그리고 색온도 (CCT)는 2800 K 였다.

4. 결론

ZnS:Mn,Sm 형광체를 Sm 농도 변화에 따라 고상

반응법으로 제조하여 발광특성을 분석하였다. XRD 결과 ZnS:Mn,Sm 형광체는 Sm 농도에 관계없이 (100), (101)면의 hexagonal 구조가 잘 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다. 405 nm와 450 nm 여기원으로 측정된 ZnS:Mn,Sm 형광체의 PL 결과는 Sm의 농도가 1 mol%일 때, 최적의 발광조건을 보였다. Sm을 첨가함에 따라 580 nm 부근의 피크가 증가한 것은 Sm³⁺에서 Mn²⁺로의 에너지 전이에 의한 것으로 생각된다. 또한 Sm농도 변화에 따른 CIE 색좌표 변화를 관찰한 결과, Sm를 1 mol% 첨가한 ZnS:Mn 형광체에서 405 nm와 450 nm 여기원으로 각각 측정된 색좌표는, X=0.5293, Y=0.4680와 X=0.5199, Y=0.4774로 각각 나타났다. 1 mol% Sm을 첨가한 ZnS:Mn 형광체를 에폭시와 무게 비율로 혼합하여 제작한 백색 LED의 발광 스펙트럼을 조사한 결과, 에폭시와 형광체의 비율이 1:3일 때 백색 LED에 가장 가까웠고, 이 때 색좌표는 X=0.3886, Y=0.2928 그리고 색온도 (CCT)는 2800 K였다.

감사의 글

이 논문은 2010학년도 교육과학기술부 및 한국과학창의재단이 지원한 연구 결과임.

REFERENCES

- [1] H. J. Chang, C. S. Son, and J. S. Hur, *J. Kor, Inst, Surf, Eng*, **40**, 103 (2007).
- [2] S. D. Han, A. K. Kwon, H. S. Lee, C. H. Han, J. D. Kim, and J.-H. Gwak, *J. Korean Sensors Soc.* **15**, 323 (2006).
- [3] J. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Park, and S. D. Han, *J. Kor. Soc. Imag. Sci. Technol.* **10**, 8 (2004).
- [4] K. H. Choi, Y. M. Im, C. J. Lee and B. H. Jung, *J. Opt. Soc. Kor.* **3**, 111 (1992).
- [5] T. P. Tang, M. R. Yang, and K. S. Chen, *Ceramics International* **26**, 341 (2000).