

백색 LED의 특성에 대한 ZnS:Mn, Dy 황색 형광체의 영향

신덕진 · 유 일[†]
동의대학교 물리학과

Effect of ZnS:Mn, Dy Yellow Phosphor on White LEDs Characteristics

Deuck-Jin Shin and Il Yu[†]

Department of Physics, Dong-eui University

(2011년 3월 25일 접수 : 2011년 4월 26일 최종수정 : 2011년 4월 27일 채택)

Abstract ZnS:Mn, Dy yellow phosphors for White Light Emitting Diode were synthesized by a solid state reaction method using ZnS, MnSO₄·5H₂O, S and DyCl₃·6H₂O powders as starting materials. The mixed powder was sintered at 1000°C for 4 h in an air atmosphere. The photoluminescence of the ZnS:Mn, Dy phosphors showed spectra extending from 480 to 700 nm, peaking at 580 nm. The photoluminescence of 580 nm in the ZnS:Mn, Dy phosphors was associated with ⁴T₁ → ⁶A₁ transition of Mn²⁺ ions. The highest photoluminescence intensity of the ZnS:Mn, Dy phosphors under 450 nm excitation was observed at 4 mol% Dy doping. The enhanced photoluminescence intensity of the ZnS:Mn, Dy phosphors was explained by energy transfer from Dy³⁺ to Mn²⁺. The CIE coordinate of the 4 mol% Dy doped ZnS:Mn, Dy was X = 0.5221, Y = 0.4763. The optimum mixing conditions for White Light Emitting Diode was obtained at the ratio of epoxy : yellow phosphor = 1:2 form CIE coordinate.

Key words ZnS, luminescence, Mn, Dy, LED.

1. 서 론

백색 LED(Light Emitting Diode)는 P형과 N형이 접합된 반도체 단자에 전압을 인가하면 접합 부근이나 활성층에서 빛을 방출하는 소자로 차세대 조명광원으로 주목받고 있다.¹⁾

LED는 수은 및 가스를 사용하지 않는 친환경소자이고, 수명은 연속 통전상태에서 10만 시간 이상으로 길고, 소비전력과 반응속도는 전구에 비하여 각각 1/12배 낮고, 1000 배 이상 빠른 것이 특징이다. 기존의 형광등과 백열전구의 백색광은 넓은 범위의 빛을 발광하지만 LED 칩의 경우 단색에 가까운 빛이 발광한다.^{2,3)}

현재 백색 LED의 제작 방법은 450 nm 혹은 405 nm LED칩 위에 형광체를 도포하여 백색을 얻는 단일칩 방법과 두개나 혹은 세개의 각기 다른 색의 빛을 내는 LED칩들을 조합하여 백색을 얻는 멀티칩 방법이 있다. 그 중, 형광체를 이용하는 방법은 소비전력이 낮고, 구조가 간단하다는 장점이 있다.⁴⁾

기존의 청색 LED 칩에 사용되는 황색 형광체는 Sr₂SiO₄:

Eu에 이온 촉매를 첨가하거나 Ca-α-Si_{10.5}Al_{1.5}O_{0.5}N_{15.5}에 촉매를 첨가하여 질소분위기에서 형광체를 제조하는 연구가 많이 진행되어 왔다.⁵⁾ 그러나 질소 분위기에서 형광체를 소성할 경우, 대기 분위기에서 형광체를 제조하는 것에 비해 형광체 제조비용과 공정이 까다롭다. 따라서 형광체를 좀 더 쉽게 제조할 수 있고, 청색 LED 칩의 450 nm 파장영역을 여기원으로 하는 형광체의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 450 nm 여기에 적합한 형광체를 개발하기 위하여 ZnS:Mn 황색 형광체에 Dy를 첨가하여 농도 변화에 따른 형광체의 발광특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 고상반응법에 의한 ZnS:Mn, Dy 형광체 제조의 개략적인 공정도를 나타내었다. 그림에서와 같이 ZnS:Mn Dy 형광체는 모체와 활성제로 ZnS(Aldrich, 99.9%), MnSO₄·5H₂O(Chemicals, 99.99%), Sulfur(Kanto chemical, 99.9%), DyCl₃·6H₂O(Aldrich, 99.99%) 그리고 용제로 NH₄Cl(Tedia, 99.99%) 을 출발 원료로 사용하였다. Mn의 농도는 0.5 mol%, 용제 NH₄Cl의 농도는 15 mol%로 고정하고, Dy의 농도는 0~0.6 mol%로 변화시켜 형광체를 제조하였다. ZnS:Mn, Dy 형광체는 볼밀 과정을 통해 균

[†]Corresponding author
E-Mail : 0324yu@deu.ac.kr (I. Yu)

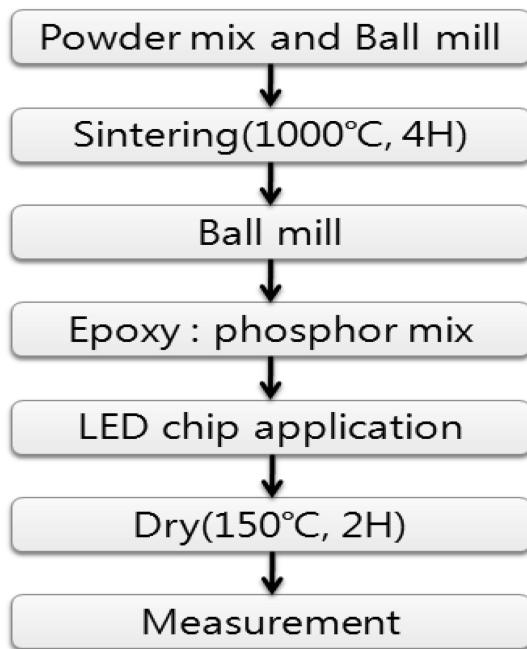


Fig. 1. Fabrication process of ZnS:Mn, Dy phosphor.

일하게 혼합된 분말을 1000°C에서 4시간 동안 공기 중에서 일반적인 고상반응법으로 합성하였다. 합성된 ZnS:Mn, Dy 형광체는 분쇄하여 입자의 크기를 고르게 만들었다. 제조된 ZnS:Mn, Dy 형광체는 에폭시와 형광체의 비율을 1:0 에서 1:4 비율까지 변화시켜 주사기를 이용하여 450 nm 파장영역의 청색 LED칩에 도포하여 건조한 후 경화시켜 백색 LED를 제작하였다.

합성된 형광체의 결정구조는 X선 회절기 (X-ray diffraction, XRD, RIGAKU 社)를 이용하여 확인하였다. Photoluminescence (PL)와 Photoluminescence excitation (PLE)은 여기광원으로 Xe 램프를 사용하여 발광특성을 조사하였다. 발광스펙트럼은 DARSA PRO-5000을 이용하여 450 nm를 여기원으로 형광체를 여기시켜 400 nm~700 nm의 범위에서 분석하였다. 백색 LED의 발광 스펙트럼은 2.7V의 전압을 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Dy 농도 변화에 따른 ZnS:Mn Dy 형광체의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 ZnS:Mn, Dy 형광체는 JCPDS와의 비교에서 Dy농도 변화와 관계없이 (101), (110)면의 hexagonal 구조가 잘 형성되어 있음을 확인 하였다.

Fig. 3은 ZnS:Mn, Dy 형광체에 Dy의 농도 변화에 따른 200~600 nm 구간에서 측정된 PLE 스펙트럼의 변화를 나타내었다. ZnS:Mn, Dy 형광체에서 Dy 농도가 증가함에 따라 모체의 흡수와 관련된 350 nm 부근의 PLE 피크 세기는 약간 감소하였다. 그러나 Mn²⁺ 에너지 준위와

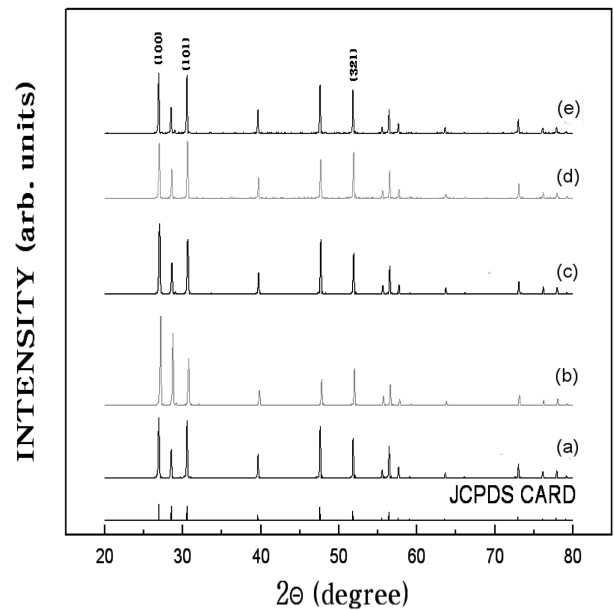


Fig. 2. XRD patterns of ZnS:Mn, Dy phosphors for various Dy concentration; (a) Dy 0 mol%, (b) Dy 0.15 mol%, (c) Dy 0.2 mol%, (d) Dy 0.4 mol% and (e) Dy 0.6 mol%.

관련된 400~500 nm 부근의 흡수 피크들은 Dy 0.4 mol% 첨가되었을 때 피크의 세기가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 Mn²⁺와 관련된 피크들은 Dy의 농도에 관계없이 모두 비슷한 영역에서 나타났다. 이 피크들을 자세히 분석하기 위해 확대하여 본 결과, 피크들은 451, 463, 469, 484, 493 nm 에서 나타났다. 그림에서 451 nm 부근의 피크는 ⁴E+⁴A(⁴G), 463 nm와 469 nm는 ⁴T₂(⁴G)의 splitting 된 것이다. 470 nm 이상의 영역에서 보이는 피크는 황색 발광과 관련된 ⁴T₁(⁴G) 준위의 splitting 된 피크들이다.⁶⁾ 확대된 그림에서와 같이 ZnS:Mn, Dy 형광체의 450~480 nm 부근의 흡수 스펙트럼은 Dy가 0.4 mol% 첨가하였을 경우 세기가 가장 높게 나타났다.

Fig. 4는 450nm를 여기원으로 Dy 농도 변화에 따른 ZnS:Mn, Dy 형광체의 PL 스펙트럼의 변화를 나타내었다. ZnS:Mn, Dy 형광체의 PL 세기는 그림에서와 같이 Dy 첨가와 함께 증가 하였으며, Dy 농도가 0.4 mol%에서 최대를 보였다. 이 같은 PL 세기는 450 nm~480 nm 부근의 황색 발광과 관련된 PLE 피크가 Dy 0.4 mol%에서 최대로 나타난 결과와 비슷한 것을 확인할 수 있었다. Dy를 첨가되지 않은 ZnS:Mn 형광체는 PLE 스펙트럼에서와 같이 450 nm~480 nm 부근의 피크가 나타나지만 에너지 전이가 일어나지 않아 황색 발광이 약한 것으로 예상된다. 또한 Dy 첨가 시 450 nm~480 nm 부근의 에너지 흡수는 조금 감소하지만 에너지 전이에 의하여 580 nm에서의 발광은 증가하는 것으로 예상된다. 이와 같이 PL과 PLE의 결과로부터 Dy 첨가로 인한 PL 세기의 증

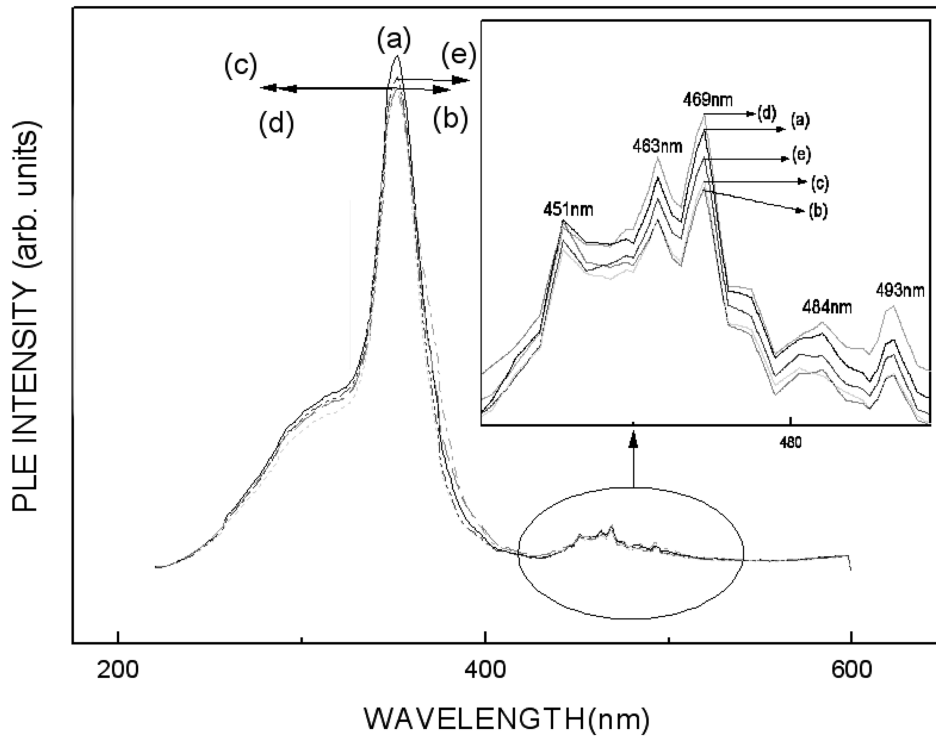


Fig. 3. PLE spectra of ZnS:Mn, Dy phosphors for various Dy concentration; (a) Dy 0 mol%, (b) Dy 0.15 mol%, (c) Dy 0.2 mol%, (d) Dy 0.4 mol% and (e) Dy 0.6 mol%.

가는 발광중심으로 Mn^{2+} 이온 뿐만 아니라 일부 Dy^{3+} 이온도 발광 중심으로 작용한 것이라 생각 된다. 즉, 보고에 의하면 Dy^{3+} 이온의 전자는 $4f^9d^1-4f^{10}$ 전이에 의해 580 nm 부근에서 발광하고, 이 에너지가 Mn^{2+} 의 $4T^1$ 준위로 에너지가 전이 되어 PL 세기가 증가된 것이라 예상된다.⁷⁾ 또한, 그림에서와 같이 Dy를 0.4 mol% 첨가한 형광체의 발광 피크는 Dy를 첨가하지 않은 형광체의 578 nm에서 583 nm로 약간 장파장 쪽으로 이동하였다.

Fig. 5는 450 nm LED칩 위에 PL에서 가장 좋은 결과를 보인 Dy 0.4 mole 첨가한 ZnS:Mn, Dy 형광체와 에

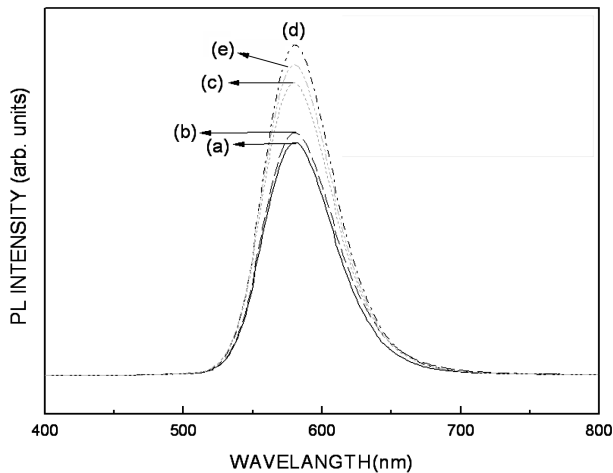


Fig. 4. PL spectra of ZnS:Mn, Dy phosphors for various Dy concentration under the 450 nm excitation; (a) Dy 0 mol%, (b) Dy 0.15 mol%, (c) Dy 0.2 mol%, (d) Dy 0.4 mol% and (e) Dy 0.6 mol%.

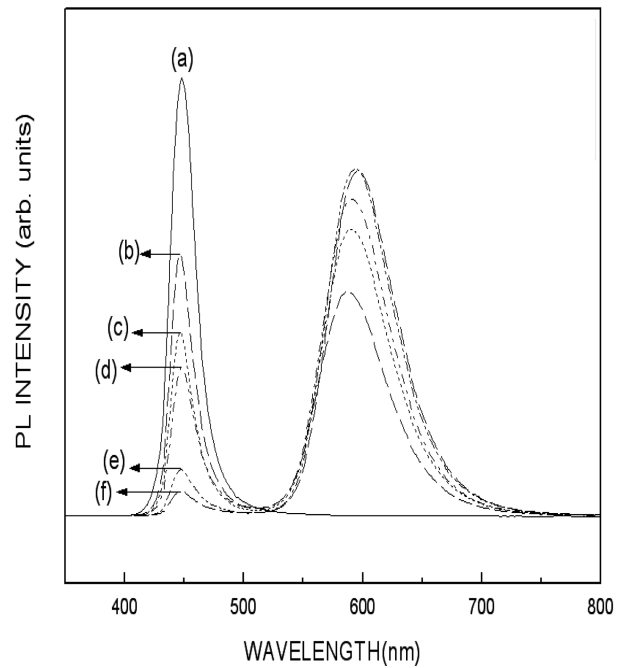


Fig. 5. PL spectrum of LED chip according to the ratio of epoxy : phosphors; (a) 450 nm Chip, (b) Epoxy: Phosphors = 1:2, (c) Epoxy: Phosphors = 1:2.5, (d) Epoxy: Phosphors = 1:3, (e) Epoxy: Phosphors = 1:3.5 and (f) Epoxy: Phosphors = 1:4.

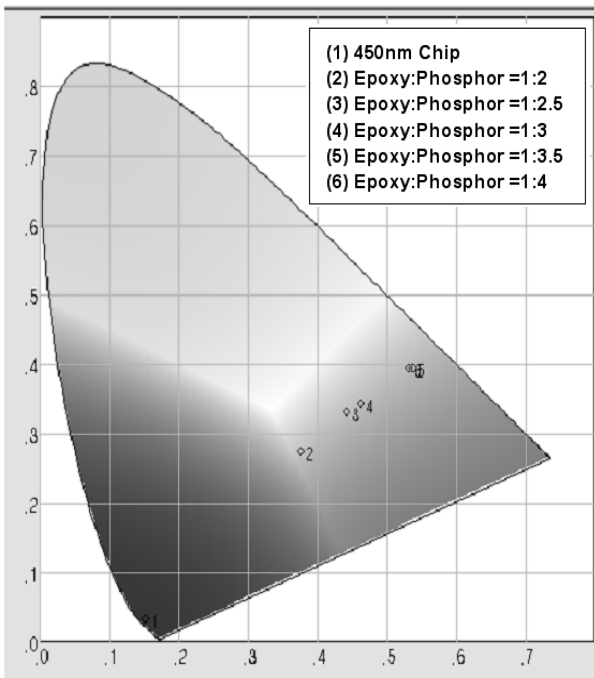


Fig. 6. CIE diagram of LED Chips according to the ratio of epoxy : phosphors.

폭시의 비율을 변화시켜 제작한 백색 LED의 발광특성을 나타내었다. LED의 형광체의 비율이 증가할수록 450 nm의 세기는 감소하였고, 580 nm의 세기는 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그림에서와 같이 청색과 황색의 발광세기는 에폭시와 형광체의 비율이 1:2로 혼합된 칩에서 가장 비슷하게 나타났다.

Fig. 6은 형광체와 에폭시의 농도 변화에 따른 백색 LED 칩의 색좌표를 나타내었다. 백색 LED는 에폭시와 형광체의 비율이 1:2에서 백색에 가깝게 발광하였고, 이 때 색좌표는 $X=0.3764$, $Y=0.2748$ 로 나타났다. 형광체의 농도가 증가함에 따라 발광색은 청색에서 황색으로 이동하였다.

4. 결 론

LED용 ZnS:Mn, Dy 황색 형광체를 고상반응법으로 제조하였다. XRD 결과, ZnS:Mn, Dy 형광체는 hexagonal 구조가 잘 형성되어 있었다. PLE 결과 Dy 첨가와 함께 Mn 에너지 준위와 관련된 450~480 nm의 흡수는 증가하였다. 450 nm의 광원으로 여기한 형광체의 580 nm 부근의 발광스펙트럼은 Dy의 첨가와 함께 개선되었고, 발광피크는 장파장 영역으로 이동하는 것을 확인 하였다. 이 같은 결과는 Dy^{3+} 에서 Mn^{2+} 로 에너지 전이에 의한 것이라 생각된다.

청색 LED 칩에 형광체를 도포하여 백색 LED 특성을 측정된 결과, LED 칩의 색좌표는 형광체의 비율이 증가하면 색좌표는 청색에서 황색으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 그 중 백색에 가장 가까운 LED는 에폭시와 형광체의 비율이 1:2에서 나타났다.

참 고 문 헌

1. B. H. Jeong, K. Y. Lee, Y. O. Choi, D. G. Kim, N. O. Kim and W. K. Min, Trans. KIEE P, **58**(2), 142 (2009) (in Korean).
2. S. Nakamura and G. Fasol, The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers, p. 343, Springer, Berlin (1997).
3. K. S. Lee and N. M. Moon, J. Broadcast Engineering, **15**(4), 461 (2010) (in Korean).
4. M. W. Kim, S. D. Han, H. S. Kim, H. J. Kim, H. S. Kim, S. W. Kim, S. W. Lee and B. H. Choi, Kor. J. Mater. Res., **16**(4), 248 (2006) (in Korean).
5. K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim and H. K. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **43**(3), 169 (2006) (in Korean).
6. B. H. Cho, T. S. Hwang, K. S. Sohn, H. D. Park and H. J. Chang, J. Kor. Ceram. Soc., **35**(10), 1101 (1998) (in Korean).
7. Y. K. Lee, Journal of Science & Engineering Research Institute (Uiduk University), **9**(1), 51 (2005) (in Korean).