

Influence of Fluxing Agents in $Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$ Phosphors for Fabrication of Warm White Light Emitting Diodes

Hyun Ho Kim^{***}, Kang Sup Chung^{*}, Seoung Won Lee^{**}, and Byoung Gyu Kim^{*†}

^{*}Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

^{**}Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 29, 2011; Revised January 2, 2012; Accepted January 5, 2012)

따뜻한 백색 LED의 제조를 위한 $Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$ 형광체에서의 용제 첨가 영향

김현호^{***} · 정강섭^{*} · 이승원^{**} · 김병규^{*†}

^{*}한국지질자원연구원 광물자원연구본부

^{**}충남대학교 응용소재학과

(2011년 9월 29일 접수 ; 2012년 1월 2일 수정 ; 2012년 1월 5일 채택)

ABSTRACT

In this paper, a yellow phosphor $Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$ that emits efficiently at the 450 nm excitation for warm white LED is studied. In addition, the effects of various flux BaF_2 , NH_4Cl on the emission spectra were investigated. The samples were synthesized through conventional solid state reaction under reducing atmosphere of 95% N_2 -5% H_2 mixture at the high temperature. All phosphors showed an excitation band from 450 nm and broad band emission peaking at region of 580 nm. The optimal concentration of BaF_2 flux is 3 wt% for Sr_3SiO_5 with doping 0.05 mol Eu phosphors fired in a reductive atmosphere. The phosphor showed highest emission peaking at 582 nm.

Key words : Warm white LED, Phosphor, Flux, $Sr_3SiO_5:Eu^{2+}$

1. 서 론

백색 LED는 청색 또는 근 자외선 LED 칩과 황색 그리고 청색, 녹색, 적색 형광체의 조합에 의해 제작 되는 것은 잘 알려져 있다.^{1,2)} 이 백색 LED 소자는 형광등과 백열등과 비교하여 적은 부피, 작은 열 발생, 낮은 에너지 소비, 장수명, 빠른 응답속도, 유독성의 수는 무함유 등과 같은 많은 우수한 특징을 가지고 있으며, 기존 빛 발생물질을 대체할 수 있는 발생원으로 소자 디스플레이, 백라이트, 오토모바일 헤드라이트, 일반적인 조명과 같은 많은 분야에서 이상적으로 적용 할 수 있기 때문에 크게 주목을 끌고 있다.^{3,4)} 이런 백색 LED는 빛 전이 모델, 멀티 칼라 결합 모델, Quantum well 모델과 같은 세 가지 방법으로 제조 할 수 있으며, 이 중 빛 전이 모델에 속하는 청색과 황색 모델은 주요 조합이다.

이 주요 조합인 청색 LED와 $YAG:Ce^{3+}$ 황색 형광체의 조합으로 얻어지는 백색 LED는 이미 일본의 니치아화학에 의해 상업화 되어졌다.⁵⁾ 그러나 청색 LED와 $YAG:Ce^{3+}$ 형

광체 결합에는 전류의 증가에 의한 낮은 색 안정성, 낮은 연색지수 등의 의해 고휘도, 고효율 LED에 사용됨에 있어 중요한 문제점이 되고 적색 파장 영역에서 낮은 발광 효율을 갖기 때문에 고효율의 백색 LED 조명으로 적합하지 않다.^{6,7)} 따라서 이 문제점들을 극복할 수 있는 백색 LED 용의 새로운 발광 모체를 찾기 위한 연구가 추진되고 있으며, 실리콘계 형광체들이 $YAG:Ce^{3+}$ 를 대체 할 수 있는 물질로 관심을 받고 있다. 이 실리콘계 형광체는 높은 발광 효율, 안정된 결정구조, 높은 열적 안정성을 갖고 있는 훌륭한 발광 모체로 알려져 있다.⁸⁾ 이렇게 안정적인 구조와 물리적, 화학적으로 안정성을 갖는 물질인 실리콘계는 1949년에 Smith에 의해 Eu^{2+} 가 도핑된 $CaMgSi_2O_6$ 의 alkaline earth 실리콘계 형광체에 관해 연구 되어졌고,⁹⁾ 1968년에 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$, $Ba_2MgSi_2O_7:Eu^{2+}$, $BaSrMgSi_2O_7:Eu^{2+}$ 실리콘계 형광체들이 Blasse 등에 의해 발표되었다.¹⁰⁾ 또한 Eu 이온을 활성제로 사용한 $M_2MgSi_2O_7$ 등과 같은 실리콘계 형광체는 자외선영역에서 적색 영역까지 다양한 색의 빛을 발광하는 것으로 알려져 이에 대한 연구들이 많이 발표 되었다. 그리고 Kim 등에 의해 Eu^{2+} 가 도핑된 M_2SiO_4 ($M=Ca, Sr, Ba$) 형광체도 조사 되어졌다. 하지만 M_2SiO_4 ($M=Ca, Sr, Ba$) 형광체의 발광 파

[†]Corresponding author : Byoung Gyu Kim

E-mail : kgbkim@kigam.re.kr

Tel : +82-42-868-3608 Fax : +82-42-868-3415

장이 YAG 형광체보다 단 파장인 540 nm로서 따뜻한 백색 LED를 얻기 위해서는 적합하지 못하다.^{11,12)}

이상의 문제를 해결할 수 있는 고휘도, 고효율의 따뜻한 백색 LED용 형광체로 Sr_3SiO_5 형광체가 최근에 주목을 받고 있으며, 다양한 LED 형광체 연구가 추진되고 있다.^{13,14)} 하지만 이 Sr_3SiO_5 형광체에서 용제(flux) 첨가 영향에 관한 논문은 그다지 보고되지 않은 실정이다. 용제는 액상 소결을 촉진하여 결정성장의 유도를 통한 소결 온도 감소와 형광체의 입자 크기 조절에 사용 된다. 따라서 본 연구에서는 Eu 이온을 도핑한 Sr_3SiO_5 형광체의 합성반응에서 용제가 형광특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 실리케이트 형광체에서 많이 사용 되고 있는 용제물질인 BaF_2 , NH_4Cl 를 사용하여 형광체를 합성하였다. 그리고 이 형광체에서 활성제와 모체간의 조성, 열처리 온도 변화에 따른 형광체의 특성에 대해 조사하였고, 용제 첨가의 영향에 대해 검토하였다. 또한 합성한 형광체 실제 응용 가능성을 평가하기 위해 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 청색 LED 칩에 도포하여 광속을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

본 연구에서 합성한 형광체의 기본 조성은 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ 이다. 이 형광체를 합성하기 위해서 순도 99% 이상의 고순도 시약을 사용하였고, 열처리 공정 온도를 낮추기 위해 원료 물질들에 추가적으로 용제를 사용하였다. 모체 원료로는 순도 3N의 SrCO_3 (High Purity Chemicals, Japan)와 SiO_2 (High Purity Chemicals, Japan), 활성제 원료로는 순도 3N의 Eu_2O_3 (High Purity Chemicals, Japan)를 사용하였다. 용제로는 순도가 각각 4N과 2N의 BaF_2 (SIGMA ALDRICH, USA)와 NH_4Cl (JUNSEI, Japan)를 사용하였다.

2.2. $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성

모체와 활성제 원료물질을 화학 당량비로 정확하게 평량하였고, 활성제로 사용된 Eu 이온의 농도 효과를 알아보기 위해서 0.005 mol에서부터 0.1 mol 범위의 다양한 농도로 첨가하였다. 이와 같은 방법으로 배합한 후, 균일한 조성이 되도록 유기 용매인 아세톤을 첨가하여 24 시간 동안 습식 혼합을 하였고, 아세톤은 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 증발시킨 후 80°C 오븐에서 1시간 동안 건조 하였다. 이렇게 혼합한 시료를 다시 분쇄한 후 알루미늄나 보트(Al_2O_3 -boat)에 담아 외경, 내경, 길이가 각각 120, 110, 1200 mm인 알루미늄나 튜브 전기로에 넣은 뒤, Eu^{3+} 를 Eu^{2+} 로 환원시키기 위해 H_2/N_2 (5%/95%)의 환원 분위기 하에서 열처리 하였다. 열처리 온도는 결정화와 발광 특성의 영향을 보기 위해 1200°C~1450°C 범위에서 50°C 간격으로, 분당 3°C의 승온 속도로 동일한 조건에서 4 시간 동안 열처리

하였다. 열처리 한 형광체는 상온까지 자연 냉각 시킨 후 시료를 꺼내었고, 그 후 형광체를 충분히 수 μm 직경의 분말로 만들었다. 또한 용제 농도의 영향을 알아보기 위해 BaF_2 , NH_4Cl 의 첨가량을 1, 3, 5, 7 wt%로 변화를 주었으며, 앞서 용제 첨가 없이 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 제조하였을 때의 열처리 온도와 동일한 조건에서 시행하였다.

2.3. 형광체 구조해석 및 형광특성 평가

본 연구에서 용제를 첨가한 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체, 그리고 용제를 첨가하지 않은 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 구조 및 광특성을 평가하였다. 합성한 형광체 입자의 결정성은 형광체의 휘도를 결정하는 중요한 요인이며, 이러한 결정 구조적 특성을 분석하기 위해 $\text{CuK}\alpha$ 선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 target으로 사용하고 있는 X-ray diffractometer (Rigaku Rotaflex-Ru200, Japan)을 이용하여 40 KV, 40 mA의 조건하에서 X-ray diffraction을 측정하였다. 여기서 Scan speed는 5°/min, step length는 0.05°, 2 Theta의 측정 범위는 10~80°에서 분석하였다. 또한 합성한 형광체의 광학적 특성을 조사하기 위해 Photoluminescence (PL)을 측정하였다. 본 연구에서는 150 W의 Xenon lamp를 내장한 Darsapro-5000 System (Professional Scientific Instrument Co., Korea)의 PL spectrometer와 청색 LED 칩이 내장 되어 450 nm의 에너지를 주고, 450 nm의 광을 필터링 할 수 있는 광 차단필터가 내장 된 450 nm Ex. PL Measuring Assembly (Professional Scientific Instrument Co., Korea)를 사용해 형광체의 광학적 특성을 분석 하였다. 그리고 최적 조건에서 합성한 형광체를 청색 LED 칩에 도포하여 광 특성을 측정하여 광속을 알아보았다. 광속은 형광체를 도포하고 패키지에서 나오는 빛을 모두 모아서 찍은 형태이다. 이때 청색 LED 칩은 450~452.5 nm의 파장을 가지는 Epistar ES-CEDBV10F P21, LED 패키지는 ILJIN T11WC (ILJIN Semiconductor Co., Korea) 봉지재는 OE-6630(Dow Corning Co., Korea)을 사용하여, 20 mA의 순방향 전류에서 OL-770 Test and Measurement System (Optronic Laboratories Inc., USA)을 통해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성

Fig. 1에 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x = 0.05$)의 조성으로 각각 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450°C에서 4시간 동안 열처리한 형광체의 XRD 분석 결과를 나타내었다. $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체는 tetragonal 결정구조를 가지며, 도핑한 Eu 이온은 모체의 결정구조에 어떠한 영향도 미치지 않았고, 이는 Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS No. 26-0984)에 일치하였다.

열처리 온도에 따른 XRD 패턴 분석 결과 1200~1350°C까지는 Sr_3SiO_5 구조 이외에 다른 상이 혼합되어 있다는 것을

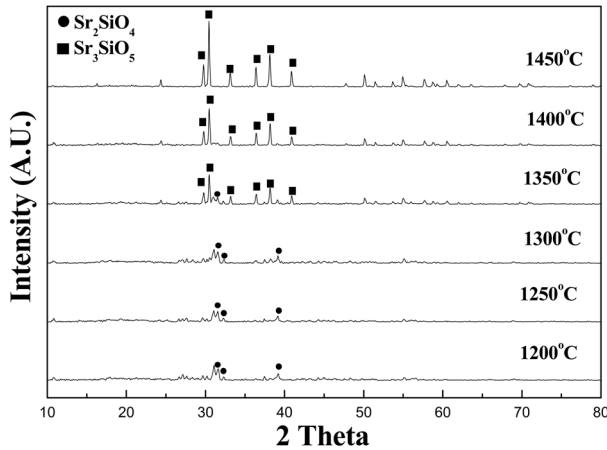


Fig. 1. The XRD pattern of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ fired at for 4 h various temperature.

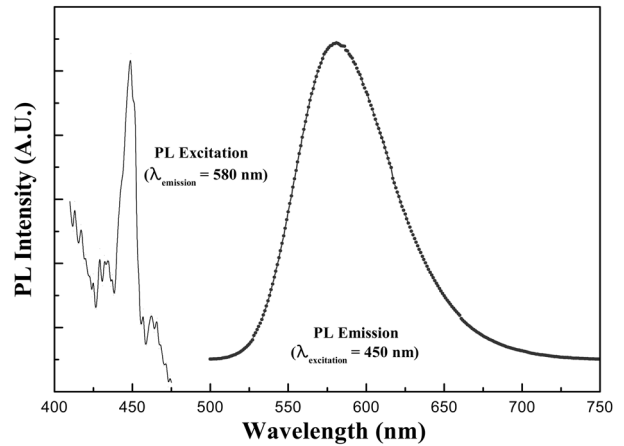


Fig. 2. The PL excitation and emission spectra of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ fired for 4 h at 1400°C .

알 수 있었는데, 이는 JCPDS No.(38-0271)에 의해 Sr_2SiO_4 의 결정 구조상으로 판명이 되었다. Monoclinic, orthorhombic의 결정 구조를 가지는 Sr_2SiO_4 는 Sr_3SiO_5 의 결정 구조인 tetragonal 구조 보다 낮은 온도에서 안정한 형태를 가지고 있기 때문에 1200°C 에서 1350°C 에 이르러 혼합 상으로 나오는 것으로 보인다. 여기서 열처리 온도가 1200°C 에서 1350°C 까지 증가함에 따라 Sr_2SiO_4 의 혼합 상이 작아지는 경향을 보였으며, $1400\sim 1450^\circ\text{C}$ 가 되면 Sr_3SiO_5 구조의 단일 상 형태로 존재하게 된다. 1450°C 에서 열처리하였을 경우에는 1400°C 보다 더 높은 결정성을 보였는데, 이 결과는 충분한 에너지를 받은 Sr_3SiO_5 는 입자들이 서로 응집되어 더 좋은 결정성을 나타낸 것으로 보인다. Fig. 2에는 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.05$)의 조성으로 1400°C 온도에서 4시간 동안 열처리한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 나타내었다. 본 연구에서 합성한 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체의 여기 파장은 450 nm 부근에서의 여기 밴드를 가지고 있으며, 발광 파장은 청색 LED 칩의 파장인 450 nm 에서 여기 되어 580 nm 에서 발광 되었다. 이 발광 파장은 활성제인 Eu 이온의 $4f^65d^1$ 에서 $4f^7$ 천이에 기인한 것이며,¹⁵⁾ 현재 백색 LED용으로 쓰이고 있는 YAG 형광체보다 장파장에 발광 피크를 나타내어 YAG 형광체의 단점인 적색 파장 부분의 부족을 보완 할 수 있는 형광체로 따뜻한 백색을 발생시키는데 더욱 효율적인 형광체라 할 수 있다. Fig. 3에 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.05$)의 조성으로 각각 $1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 열처리한 형광체의 발광 특성에 대해 나타내었다. 열처리 온도가 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 까지 온도가 상승할수록 발광세기는 증가 되었으나, 온도가 1450°C 에 도달 했을 때는 발광세기가 오히려 1400°C 는 물론 1350°C 보다도 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 온도에서 합성한 형광체의 발광 강도가 Fig. 1의 XRD 결과에 나타난 것처럼 Sr_2SiO_4 의 혼합 상들이 발광세기를 저하시키는

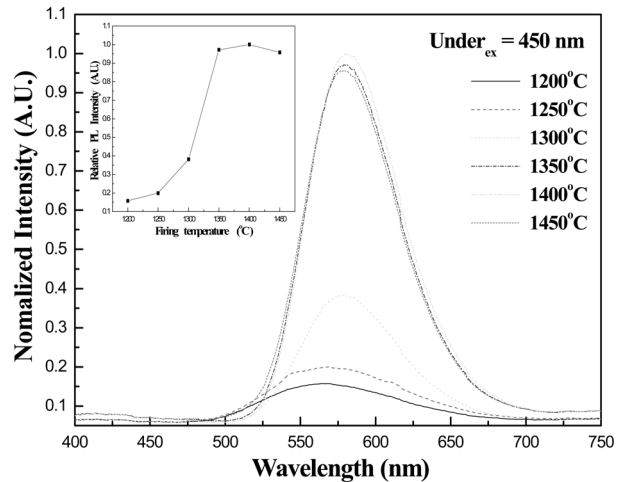


Fig. 3. The PL emission spectra of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ fired for 4 h at various temperature.

원인으로 작용하였다고 보이며, 1450°C 의 온도에서는 결정상의 성장으로 입자 크기의 증대 및 온도 소광(Thermal quenching)의 영향으로 인해 발광 강도가 감소한 것으로 보인다. C. Chartier, J. M. Kim, W. H. Hsu 등의 연구결과에서도 열처리 온도가 올라가면 발광 강도가 낮아지는 경향을 보였으며,¹⁶⁻¹⁸⁾ 본 연구에서도 동일한 경향의 결과가 나타났다.

Fig. 4에는 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.09, 0.1$)의 조성으로 1400°C 에서 4시간 동안 합성한 형광체의 상대적인 발광 특성을 나타내었다. Eu 이온의 농도가 0.005 mol 에서 0.05 mol 까지 증가함에 따라 이 형광체의 발광 세기도 증가하는 경향을 보였으나, 0.05 mol 에서 0.1 mol 까지 Eu 이온의 농도가 더욱 증가함에 따라서 발광세기는 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 Eu 이온의 농도가 각각 $0.09\text{ mol}, 0.1\text{ mol}$ 로 첨가되었을 때는 급격하게 발광 세기가 감소하는

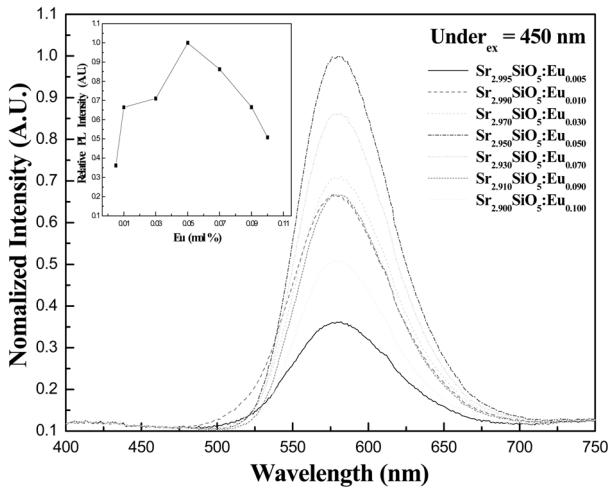


Fig. 4. The PL emission spectra of $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ fired for 4 h at 1400°C with various Eu^{2+} concentration.

것을 볼 수 있었다. 이와 같이 활성제의 농도가 증가함에 따라 발광 세기가 감소하는 경향은 Mei Zhang, W. Tang, Z.C. Wu 등의 연구에서도 동일한 경향이 나타났다.^{19,21)} 이는 모체 격자 내에 Eu 이온의 수가 많아짐에 따라 Eu 이온들 사이의 거리가 가까워지고, 이로 인해 에너지 전달의 확률이 방출 확률보다 커지게 되어 흡수된 여기 에너지는 결정격자 내에서 이동하게 되면서, 결국에는 표면 결함 등으로 전달되어 소멸되어 나타나는 농도 소광(concentration quenching) 현상에 기인한 것으로 보인다. 따라서 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성에서 열처리 온도와 Eu 이온의 농도는 각각 1400°C , 0.05 mol일 때 가장 좋은 발광특성을 보였다.

3.2. 용제 첨가에 따른 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 합성

Fig. 5에는 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.05$)의 조성과 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.05$)의 조성에 BaF_2 와 NH_4Cl 의 용제를 1 wt%로 첨가하여 1400°C 에서 4시간 동안 열처리한 형광체의 상대적인 발광 특성을 나타내었다. 그 결과 용제를 첨가함에 따라 발광 파장이나 발광 강도들이 다르게 나타나는 결과를 보였다. 용제가 첨가 되지 않은 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체의 중심파장은 580 nm 이었으나, BaF_2 의 용제가 첨가 된 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 의 형광체의 발광 파장은 582 nm의 장파장으로 이동과 함께 상대적으로 더욱 높은 발광 강도를 나타내었다. 그에 반해 NH_4Cl 의 용제가 첨가 된 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체는 발광 강도 감소와 함께 10 nm 이상이나 발광 파장이 장파장으로 이동하는 현상을 보였다. 여기서 NH_4Cl 이 첨가된 형광체는 BaF_2 가 첨가된 형광체의 약 85% 정도의 발광 강도를 보였으며, 이런 결과들은 용제들의 녹는점 때문인 것으로 보여진다. NH_4Cl 은 가열하면 용해하지 않고 340°C 에서 승화 된다. 따라서 이는 열처리 온도에 비해 현저히 낮은 녹는점을 가지고 있어서 고온의 열처리에는 적합하지 않은 것으로

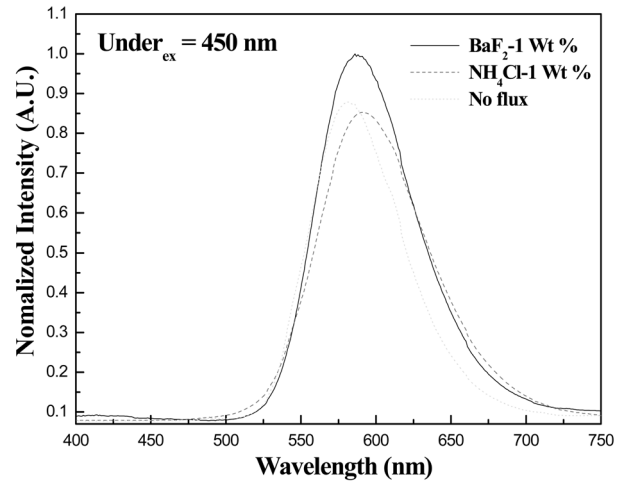


Fig. 5. The PL emission spectra of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ fired for 4 h at 1400°C with various fluxing agents.

보인다. 이에 반해 BaF_2 의 녹는점은 NH_4Cl 에 비해서 높은 용점을 갖기 때문에 고온에서의 열처리에서 적합한 것으로 보여진다. 이런 결과들을 미루어 볼 때 BaF_2 용제가 NH_4Cl 에 비해 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

Fig. 6에는 BaF_2 농도가 1 wt% 일 때 1300 , 1350 , 1400°C 에서 4시간 동안 열처리한 형광체들의 상대적인 발광 특성을 나타내었다. 용제를 첨가하지 않은 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체에서는 1400°C 에서 가장 높은 발광 강도를 나타내었지만, BaF_2 가 첨가됨으로써 발광 강도에 따른 최적의 합성 온도는 1350°C 로 낮아졌다. 이는 용제를 첨가함으로써 나타나는 특성이 잘 드러난 결과로 볼 수 있다. 용제는 열처리 공정 중 원료 물질 간의 반응성을 높여 결정성을 향상시키는 역할도 하지만 열처리 공정 온도를 낮추기 위해 사용되기도 한다.²²⁾ 따라서 BaF_2 를 첨가함으로써 보다 낮은

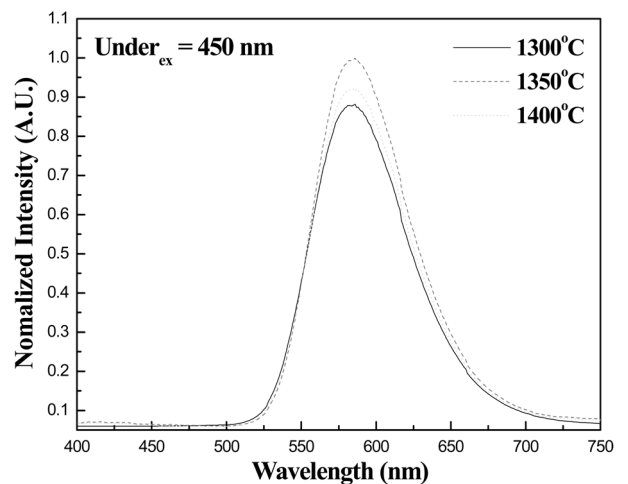


Fig. 6. The PL emission spectra of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ fired at various temperature with BaF_2 (1 wt%).

온도에서 더 높은 발광강도를 가지는 형광체를 합성할 수 있었다. Fig. 7에는 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.05$)의 조성에 BaF_2 농도를 각각 1, 3, 5, 7 wt%으로 하고 용제 첨가에서 최적 온도로 보인 1350°C 에서 4시간 동안 열처리한 형광체의 XRD 결과를 나타내었다. BaF_2 의 농도를 각각 1, 3 wt%에서 합성한 형광체는 Sr_3SiO_5 의 결정에 영향을 미치지 않았다. 그러나 BaF_2 의 농도를 각각 5, 7 wt%에서 합성한 형광체에는 BaF_2 가 혼합상으로 존재하였고(JCPDS No. 34-0200), Sr_2SiO_4 의 결정상도 나타났다. 따라서 BaF_2 의 농도가 5 wt% 이상 넘어서면 Sr_3SiO_5 의 결정성에 좋지 않은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Fig. 8에는 $\text{Sr}_{3-x}\text{SiO}_5:\text{Eu}_x$ ($x=0.05$)의 조성에 BaF_2 농도를 각각 1, 3, 5, 7 wt%으로 하고 용제 첨가에서 최적온도로 보인 1350°C 에서 4시간 동안 합성한 형광체의 상대적인 발광 특성에 대해 나타내었다. 그 결과 BaF_2 의 농도가 1 wt%에서 3 wt%로 증가함에 따라 합성된

형광체의 발광 강도는 증가하였으나, 농도가 5, 7 wt%로 더욱 증가 되었을 때 발광 강도는 급격히 감소하였다. BaF_2 의 농도가 5~7 wt%로 증가함에 따라 발광 강도가 감소하는 이유는 Fig. 7의 XRD 결과에 나타난 BaF_2 와 Sr_2SiO_4 의 혼합상들이 불순물로 작용하여 나타난 결과로 보인다. 이것은 용제가 일정 농도에서는 충분한 활성 에너지가 제공되어 결정성과 발광 강도가 증가 되는 영향을 미치지만, 용제의 첨가량이 임계 농도를 넘어서면, 더 이상 합성에 큰 영향을 미치지 못할 뿐만 아니라 불순물로 작용해 발광 강도의 감소의 원인이 되기도 한다는 것을 보여 주었다. 또한 따라서 본 실험결과와 BaF_2 의 용제를 첨가함으로써 더 높은 발광 특성을 나타낼 수 있었고, 용제를 첨가한 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체 합성에서 열처리 온도와 BaF_2 의 농도는 각각 1350°C , 3 wt%일 때 가장 좋은 발광특성을 보였다. 그리고 BaF_2 농도가 각각 1, 3, 5, 7 wt% 증가함에 따라 발광 파장이 장파장으로 이동하고 있다. 이는 Fig. 7의 XRD 결과로부터 각 결정면의 shift에 의한 것으로 보여 진다. 결정면으로 인해 각 결정면의 면간거리가 변하고, 이로 인해 격자상수 값이 변화하여 격자 배열에 영향을 주게 됨으로써 나타난 결과로 보인다.

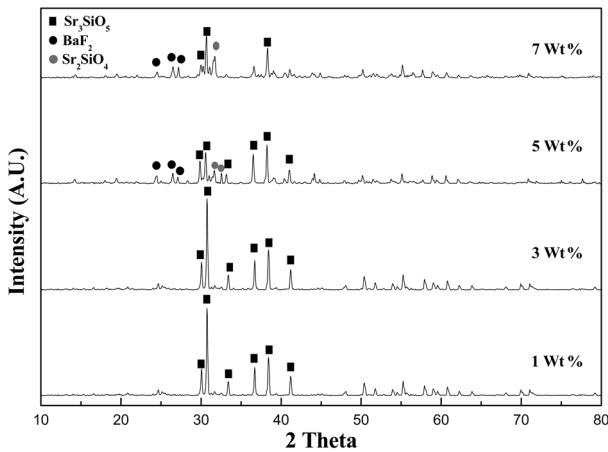


Fig. 7. The Effect of XRD pattern of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ on BaF_2 contents.

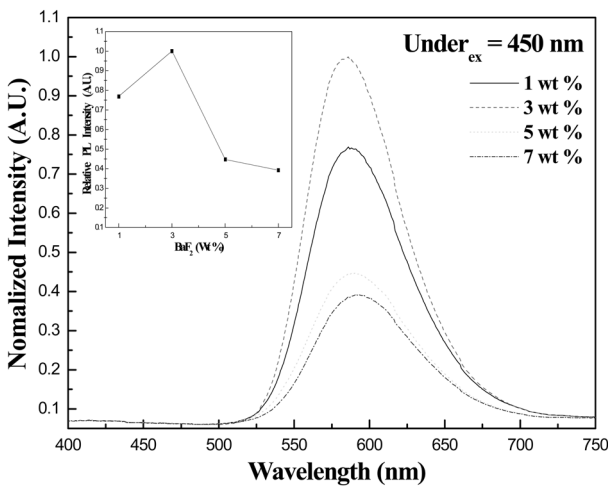


Fig. 8. The Effect of emission of $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ on BaF_2 contents.

3.3. $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 광 특성에 의한 광속 측정

Fig. 9에 최적 조건에서 합성 한 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체와 BaF_2 가 3 wt%가 첨가 된 $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체를 20 mA의 순 방향 전류에서 OL-770 Test and Measurement System)을 통해 광 특성을 측정된 결과를 나타내었다. 두 형광체 모두 450 nm 부근의 파장을 가지는 청색 LED칩에 의해 580 nm 대의 발광 파장을 보였다. 이 중 BaF_2 가 3 wt%가 첨가 된 형광체가 더욱 높은 발광 강도를 나타냈으며, 두 형광체의 반치폭도 각각 75, 83 nm로 BaF_2 가 3 wt%가 첨가된

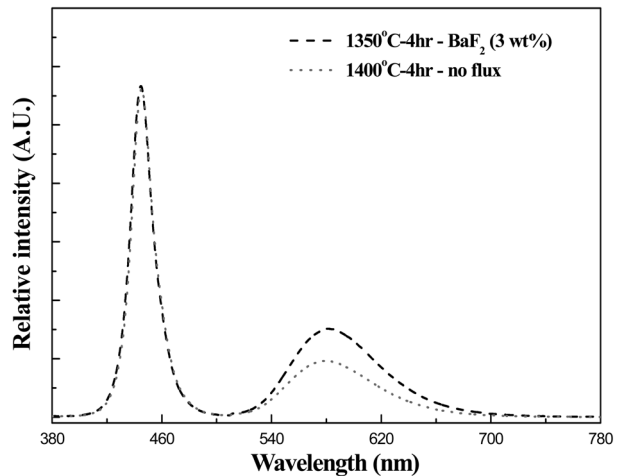


Fig. 9. Relative emission spectra of a white light-emitting blue LED chip based $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ and $\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ added BaF_2 phosphors under forward bias current of 20 mA.

$\text{Sr}_{2.95}\text{SiO}_5:\text{Eu}_{0.05}$ 형광체가 더욱 크게 나타내어, 더욱 효율적인 형광체로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상법에 의해 $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하였다. 이 합성에서 반응 온도, 활성제의 농도에 따른 영향에 대해 확인하였고, 또한 용제의 첨가에 따른 영향에 대해서도 조사하였다. 용제가 첨가 되지 않은 형광체에서의 반응 온도와, 활성제의 농도는 각각 1400°C , 0.05 mol 이 최적 조건으로 확인 되었고, 용제가 첨가 된 형광체의 반응 온도와 용제 BaF_2 첨가량은 각각 1350°C , $3 \text{ wt}\%$ 에서 최적 조건으로 확인 되었다. 이 두 형광체는 모두 청색 LED 칩 파장인 450 nm 에 의해 580 nm 부근에서 최대 발광 피크를 보였으며, 그 중 BaF_2 의 용제가 첨가 된 형광체가 582 nm 에서 가장 높은 발광 강도를 나타내었다. 따라서 우리는 BaF_2 의 용제를 첨가함으로써 더 낮은 열처리 온도에서 높은 발광효율을 가지는 형광체를 합성 할 수 있었고, 이는 따뜻한 백색을 제조할 수 있는 LED용 형광체로 적용 가능할 것으로 사료 된다.

Acknowledgments

본 연구는 한국지질자원연구원이 수행하고 있는 국토해양부 연구개발사업인 ‘해양용존자원 추출기술 개발’과제에서 지원되었습니다.

REFERENCE

1. S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, “Candela-class High-brightness InGaN/AlGaN Double-heterostructure Blue-light-emitting Diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, **64** [13] 1687-89 (1994).
2. J. K. Park, K. J. Choi, K. N. Kim, and C. H. Kim, “Investigation of Strontium Silicate Yellow Phosphors for white Light Emitting Diodes from a Combinatorial Chemistry,” *Appl. Phys. Lett.*, **87** 031108-031108-3 (2005).
3. X. Luo, W. Cao, and F. Sun, “The Development of Silicate Matrix Phosphors with Broad Excitation Band for Phosphor-converted White LED,” *Chin. Sci. Bull.*, **53** [19] 2923-30 (2008).
4. C. H. Lu and R. Jagannathan, “Cerium-ion-doped Yttrium Aluminum Garnet Nano-phosphors Prepared through Sol-gel Pyrolysis for Luminescent Lighting,” *Appl. Phys. Lett.*, **80** [19] 3608-10 (2002).
5. P. L. Li, Z. P. Yang, Z. J. Wang, Q. L. Guo, and X. Li, “Preparation and Luminescence Characteristics of $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor for White LED,” *Chin. Sci. Bull.*, **53** [7] 974-77 (2008).
6. W. B. Im, N. N. Fellows, S. P. DenBaars, R. Seshadri, and Y. I. Kim, “ $\text{LaSr}_2\text{AlO}_5$, a Versatile Host Compound for Ce^{3+} -Based Yellow Phosphors: Structural Tuning of Optical Properties and Use in Solid-State White Lighting,” *Chem. Mater.*, **21** [13] 2957-66 (2009).
7. X. Piao, K. I. Machida, T. Horikawa, H. Hanzawa, Y. Shimomura, and N. Kijima, “Preparation of $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors by the Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Their Luminescent Properties,” *Chem. Mater.*, **19** [18] 4592-99 (2007).
8. C. H. Hsu, R. Jagannathan, and C. H. Lu, “Luminescent Enhancement with Tunable Emission in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors for White LEDs,” *Mater. Sci. Eng. B*, **167** 137-41 (2010).
9. L. Smith, “Some New Complex Silicate Phosphors Containing Calcium, Magnesium, and Beryllium,” *J. Electrochem. Soc.*, **96** [5] 287-96 (1949).
10. G. Blasse W. L. Wanmaker, J. W. TerVrugt, and A. Bril, “Fluorescence of Eu^{2+} -activated Silicates,” *Philips. Res. Rep.*, **23** 189-200 (1968).
11. J. S. Kim, K. T. Lim, Y. J. Jeong, P. E. Jeon, J. C. Choi, and H. L. Park, “Full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ Phosphors for White Light Emitting Diodes,” *Solid State Commun.*, **135** [1-2] 21-4 (2005).
12. J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, S. J. Lee, and C. H. Kim, “Embodiment of the Warm White-light-emitting Diodes by Using a Ba^{2+} Codoped $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ Phosphor,” *Appl. Phys. Lett.*, **88** 043511-043511-3 (2006).
13. H. S. Jang and D. Y. Jeon, “White Light Emission from Blue and Near Ultraviolet Light-emitting Diodes Precoated with a $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ Phosphor,” *Opt. Lett.*, **32** [23] 3444-46 (2007).
14. K. P. Joong, H. K. Chang, H. P. Seung, D. P. Hee, and Y. C. Se, “Application of Strontium Silicate Yellow Phosphor for White Light Emitting Diodes,” *Appl. Phys. Lett.*, **84** [10] 1647-50 (2004).
15. Y. M. Qiao, X. Zhang, Y. Xiao, C. Yan, and G. Hai, “Photoluminescent Properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors Prepared by Solid-state Reaction Method,” *J. Rare Earths.*, **27** [2] 323-26 (2009).
16. J. M. Kim, J. K. Park, K. N. Kim, S. J. Lee, C. H. Kim, and H. G. Jang, “Synthesis and Luminescent Characteristics of $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$ Yellow Phosphor for LEDs(in Korean),” *J. Kor. Chem. Soc.*, **50** [3] 237-42 (2006).
17. C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul, and J. M. Frigerio, “Photoluminescence of Eu^{2+} in SrGa_2S_4 ,” *J. Lumin.*, **111** 147-58 (2005).
18. W. H. Hsu, M. H. Sheng, and M. S. Tasi, “Preparation of Eu-activated Strontium Orthosilicate ($\text{Sr}_{1.95}\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.05}$) Phosphor by a Sol-gel Method and its Luminescent Properties,” *J. Alloy Compd.*, **467** 491-95 (2009).
19. M. Zhang, J. Wang, W. Ding, Q. Zang, and Q. Su, “Luminescence Properties of $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (M = Ca, Sr) Phosphors and their Effects on Yellow and Blue LEDs for Solid-state Lighting,” *Opt. Mater.*, **30** 571-78 (2007).
20. M. Zhang, J. Wang, Q. Zang, W. Ding, and Q. Su, “Optical Properties of $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor for Green Light-emitting Diode (LED),” *Mater. Res. Bull.*, **42** 33-9 (2007).
21. Z. C. Wu, J. X. Shi, J. Wang, M. L. Gong, and Q. Su, “A Novel Blue-emitting Phosphors $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for White LEDs,” *J. Solid state Chem.*, **179** 2356-60 (2006).
22. D. Y. Jeon, D. S. Kang, and H. S. Yoo, “The Introduction of Phosphor for a Beginner(in Korean),” *KIDS.*, **11** [1] 2-13 (2010).