

## 유전알고리즘과 조합화학을 이용한 형광체 개발

이재문 · 유정곤 · 박덕현 · 손기선<sup>†</sup>  
순천대학교 재료·금속공학과  
(2003년 10월 5일 접수; 2003년 12월 1일 승인)

### A Search for Red Phosphors Using Genetic Algorithm and Combinatorial Chemistry

Jae Mun Lee, Jeong Gon Yoo, Duk Hyun Park, and Kee-Sun Sohn<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea  
(Received October 5, 2003; Accepted December 1, 2003)

#### 초 록

진화최적방법을 이용하여 alkali earth borosilicate 계열( $\text{Eu, Mg, Ca, Sr, Ba}_x\text{B}_y\text{Si}_z\text{O}_d$ )에  $\text{Eu}^{3+}$ 를 도핑 하여 고효율 적색 형광체를 합성하였다. 본 연구는 삼원색 백색 LED로의 적용을 목적으로 한다. 진화최적방법은 유전알고리즘과 조합화학을 연계하여, LED형광체 개발을 위해 개발하였다. 유전알고리즘을 조합화학에 접목함으로써 시간과 자원의 낭비 없이 매우 효율적인 형광체 탐색을 꾀할 수 있었다. 실질적인 실험에 앞서 다양한 목적함수를 이용하여 시뮬레이션을 실시하여 본 연구의 타당성을 증명하고 실제 합성한 결과 삼원색 백색 LED용 적색형광체( $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ )를 얻었다.

#### ABSTRACT

We developed an evolutionary optimization process involving a genetic algorithm and combinatorial chemistry (combi-chem), which was tailored exclusively for the development of LED phosphors with a high luminescent efficiency, when excited by soft ultra violet irradiation. The ultimate goal of our study was to develop oxide red phosphors, which are suitable for three-band white Light Emitting Diodes (LED). To accomplish this, a computational evolutionary optimization process was adopted to screen a  $\text{Eu}^{3+}$ -doped alkali earth borosilicate system. The genetic algorithm is a well-known, very efficient heuristic optimization method and combi-chem is also a powerful tool for use in an actual experimental optimization process. Therefore the combination of a genetic algorithm and combi-chem would enhance the searching efficiency when applied to phosphor screening. Vertical simulations and an actual synthesis were carried out and promising red phosphors for three-band white LED applications, such as  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ , were obtained.

**Key words :** Genetic algorithm, Combinatorial chemistry, LED, Oxide phosphor

#### 1. 서 론

발광다이오드(Light Emitting Diode: LED)는 전기 신호를 빛으로 신호를 보내고 받는 데 사용되는 반도체의 일종으로 가정용 가전제품, 리모컨, 전광판, 표시기, 각종 자동화기기 등에 사용된다. LED는 반도체라는 특성으로 인해 처리속도, 낮은전력소모, 긴 수명 등의 제반사항에서 큰 장점을 보여 각종 전자제품의 전자 표시 부품으로 각광 받고 있다.

LED는 p형과 n형 반도체의 접합으로 이루어져 있으며, 전압을 가하면 전자와 전공의 결합으로 반도체의 밴드갭(bandgap)에 해당하는 에너지를 빛의 형태로 방출하는 일종의 광전자 소자이다. 최근 질화물 반도체 계열의 청색

및 녹색 LED와 InGaAlP를 이용한 적색 및 호박색 LED의 발광효율이 급속히 증가되면서 기존의 디스플레이 위주의 사용 범위를 뛰어 넘어 조명으로 사용하고자 하는 노력이 전세계적으로 급속히 확산되고 있는 추세이다. 이와 같은 배경에는 조명 LED가 기존의 형광등 및 백열등으로 대표되는 조명기구에 비해 약 10~15% 정도의 낮은 전력소모와 100,000시간 이상의 반영구적인 수명, 그리고 환경 친화적특성 등 에너지 소비 효율을 획기적으로 개선할 수 있어 일반 조명기구를 대체할 차세대 기술로서 주목 받고 있기 때문이다.

일반 조명으로의 응용을 위해서는 우선 LED를 이용한 백색광을 얻어야 한다. 백색 LED를 구현하는 방법으로는 첫째로 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 내는 3개의 LED를 조합하여 백색광을 구현하는 방법과, 두번째 방법으로 청색 LED를 광원으로 사용하여 황색 형광체를 여기시킴으로써 백색을 구현하다. 마지막 방법으로는 자외선 발광 LED를 광원으로 이용하여 삼원색 형광체를 여기시켜 백

<sup>†</sup>Corresponding author : Kee-Sun Sohn  
E-mail : kssohn@suncheon.ac.kr  
Tel : +82-61-750-3557 Fax : +82-61-750-3550

색을 구현하는 방법이다.<sup>1-3)</sup> 이때 사용되는 삼원색 형광체는 유기물 형광체와 무기물 형광체로 나누어지는데, 유기물 형광체의 경우 효율은 좋으나 life-time이 짧아 내구성에 문제가 있으며, 무기물형광체의 경우에는 유해 원소인 S, Cd<sup>2,3)</sup>을 포함하기 때문에 합성시 또는 사용시에 환경오염이 야기된다. 이러한 문제들을 막기 위해 새로운 산화물 삼원색 형광체를 개발하는 것이 본 연구의 주목적이다. 이를 위해 진화최적화방법을 개발하였다. 진화최적화방법은 유전알고리즘과 조합화학을 결합한 방법으로 시간과 비용을 줄일 수 있는 방법이다.

인공유전시스템인 유전알고리즘은 자연 세계의 진화 과정에 기초한 계산 모델로서 John Holland에 의해서 1975년에 개발된 전역적(global)인 최적화 알고리즘이다. 유전알고리즘은 자연 선택의 원리와 자연계의 생물 유전학에 기본 이론을 두며 병렬적이고 전역적인 탐색 알고리즘으로서, 모든 생물은 주어진 다양한 환경 속에 적응함으로써 점점 더 좋은 해들을 만들어 낸다. 다시 말하면 미지의 목적함수  $Y=f(x)$ 를 최적화하는 해  $x$ 를 찾는 모의 진화(simulated evolution)형의 탐색 알고리즘이다.

자연계의 모든 생물들은 유전인자인 염색체에 의해서 생식과 유전 등 진화 과정을 반복하여 발전해 간다. 유전알고리즘에서는 생물학적 유전인자인 염색체에 해당하는 문자열을 가지고 생물과 같은 재생산, 교배, 돌연변이를 거쳐서 다음 세대에 새로운 자손을 인공적으로 만들어 낸다.<sup>4,5)</sup> 자연의 생물유전을 모방한 연산자들을 반복적으로 적용하여 적합한 해를 탐색한다. 자연선택(natural selection) 또는 적자생존(survival of the fittest)의 원칙에 입각한 알고리즘(search algorithm)이다. 개체군 중에서 환경에 대한 적합도(fitness)가 높은 개체 일수록 재생 할 수 있게 되며, 개체군은 환경에 적응을 할 수 있게 된다. 우선 알고리즘이 일반적인 탐색, 최적화 방법과 다른 점은 크게 네 가지 정도가 있다. 첫번째, 매개 변수를 직접 이용하지 않고 매개 변수의 집합(parameter set)을 사용하여 탐색한다. 두번째, 점(point)이 아닌 다점(multi points : 군(population)) 탐색 방법이다. 세번째, 부가적인 지식을 사용하지 않고 적합성(fitness function)을 이용한다. 마지막으로 결정론적인 규칙이 아닌 확률적 규칙(crossover or mutation)을 사용하여 수행된다.

조합화학은 단시간에 많은 수의 물질을 합성 및 검색할 수 있는 방법으로 유기 합성 및 신약개발에 활발한 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 초전도체 및 형광체 합성에도 적용하여 많은 연구가 진행 중이며,<sup>6-10)</sup> 실제로 유용한 결과를 도출하고 있다.<sup>11,12)</sup> 아직까지는 형광체의 조성 및 활성제 양 등에 관한 활발한 연구가 진행되지 않아서 기존의 100개 미만의 유용한 형광체 역시 합성과 측정을 반복하여 수행하는 방법으로 개발되었다. 따라서 앞으로 발견 가능한 형광체의 수는 무한하며, 이를 위해 조합화

학방법은 매우 유리한 방법론적 대안이 될 수 있다. 그러나 현재 발표된 대단위 조합화학 방법은 모두 박막증착 기술에 근간을 둔 고상법에 의한 것이 대부분이다. 이러한 박막조합화학으로 형광체 합성에 적용 시 합성된 형광체의 양이 너무 적어서 정확한 측정 및 평가를 할 수 없다는 단점이 있다. 따라서 다시 각각의 물질을 다시 일반적인 고상법으로 합성해야 하는 번거로움이 있다.<sup>13,14)</sup> 그러나 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 액상조합화학을 이용하여 최종적으로 분말형태의 형광체를 측정 및 평가에 지장이 없을 정도의 양으로 합성가능하게 되었다. 따라서 자체적으로 고안한 액상조합화학을 이용하여 합성된 라이브러리(=샘플의 수)는 기존의 방법보다 적지만 실제 개발현실에 더욱 적합한 조합화학합성 방법을 개발하였다. 한편 기존의 일반적인 박막조합화학보다 현격히 줄어든 라이브러리(=샘플의 수)는 앞서 설명한 유전알고리즘의 도입으로 보상 받을 수 있다. 즉 본 연구에서 주장하고자 하는 바는 비록 소규모 라이브러리지만 실제 개발현실에 보다 적합한 액상조합화학방법을 유전알고리즘이라는 진화최적화방법과 접목시킴으로써 기존의 어떠한 조합화학기법 보다도 뛰어난 탐색효율을 갖는 방법론을 개발하였다는 점이다.

2. 실험방법

본 연구에 채택된 조합화학 시스템의 전반적인 과정은 앞의 논문에서 상세히 기술되었다.<sup>15-20)</sup> Fig. 1은 조합화학

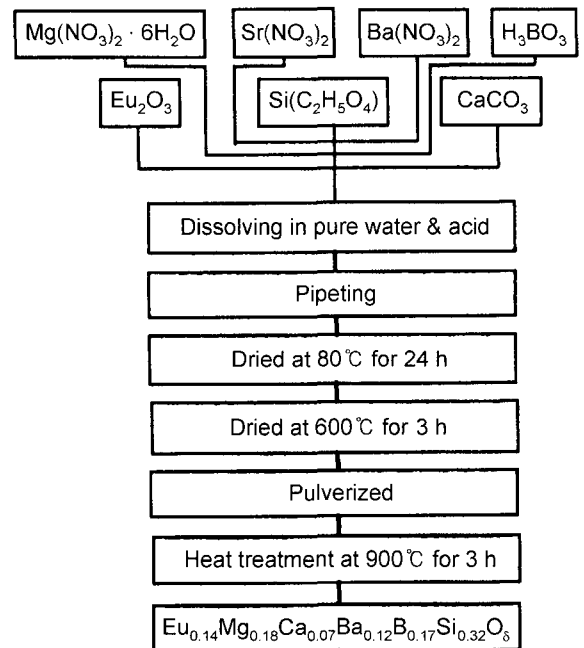


Fig. 1. Flow chart for sample preparation of Eu<sup>3+</sup>-doped alkali earth borosilicate.

을 이용하여 형광체를 제조하는 개략적인 공정도이다. 본 연구에서 사용된 시약은 일본 고순도 화학연구소의  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.999%),  $\text{CaCO}_3$  (99.999%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99.999%),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (99.999%),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99.999%) 분말과 Adrich Chemical사의  $\text{TEOS}(\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4))$  (98%) 사용하여 질산( $\text{HNO}_3$ )과 증류수( $\text{H}_2\text{O}$ )에 넣어 용액을 만들었다.

본 연구에서 사용된 조합화학 라이브러리는 108개의 서로 다른 조성을 동시에 합성 평가할 수 있는 시스템으로, 다시 말해 유전알고리즘상의 한 세대의 개체수가 108개임을 의미한다. 각각의 용액을 컴퓨터 프로그램에 의해 짜여진 조성표에 따라 6 ml test tube에 micro pipet를 이용하여 정확한 양을 넣은 후  $80^\circ\text{C}$ 의 dry oven에서 24시간 동안 1차 건조하였다. 건조하는 동안에 Si가 0.3몰 이상 들어간 조성에서는 gelatin이 일어났고 나머지는 그대로 건조되었다. 이 시료를 다시 공기 분위기 중에서  $600^\circ\text{C}$  3시간 동안 전기로에서 2차 건조시켰다. 건조된 시료를 분쇄하여 분말로 만들어서 자체 개발한 조합화학용 합성 용기(ceramic container)에 옮겨 담아 공기 중에서  $900^\circ\text{C}$ 로 3시간 동안 소성시켜 형광체를 합성하였다. Fig. 2는 유전알고리즘방법을 대략적으로 도식한 그림이다. 먼저 1세대의 조성을 형광체의 특성과 library design의 효율성을 고려하여 무작위로 구성한다. 이렇게 구성된 1차 조성들은 Perkin Elmer사의 Luminescence spectrometer LS 50을 이용하여 Xe lamp를 광원으로 하는 자외선(400 nm)을 형광체에 조사하여 emission spectra를 측정한 결과를 토대로 유전알고리즘에 준하는 유전법칙을 적용하였다. 즉, 그 세대의 높은 2개의 조성은 다음 세대에 복사되고(emit) 룰렛 선택법(roulette wheel selection)에 의해 한쌍씩 1세대로부터 모두 54쌍을 채택한다. 선택된 각각의 54쌍은 Fig. 3의 모식도에 나타낸 바와 같이 교차(crossover)와 돌연변이(mutation)를 일으킨다. 하나의 교차점을 무작위로 결정하여 2개의 개체간을 부분적으로 서로 교차한 후 표준화

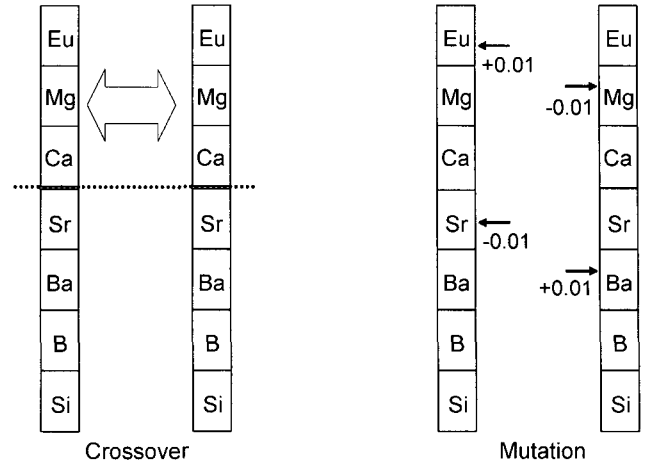


Fig. 3. Schematic diagram of crossover and mutation method.

한다. 또한, 선택된 조성 각각에 임의로 0.01몰을 더하거나 빼서 돌연변이를 만들어 2세대(second generation) 조성을 만든다. 2세대의 조성 또한 1세대와 동일한 방법으로 Luminescence spectrometer LS 50을 이용하여 emission spectra를 측정된 결과로 3세대 조성을 만든다. 이러한 과정을 10번 실행한 후 최종 형광체를 얻었다. 이러한 일련의 유전조작들은 컴퓨터 프로그래밍에 의해 손쉽게 수행되며 이때 사용한 coding은 교육용 MS Visual Basic을 이용하였다. 한편 실제 실험에 들어가기 전 가상의 목적 함수를 사용하여 모의 시뮬레이션을 실시하였다.

10번의 소성 후 즉 10세대를 모두 마친 후 combi-chem container 내의 최적 형광체를 채취하여 X-선 분말회절기로 결정성을 확인하였고 SEM으로 입자 형성을 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 빛 발광(PL) 및 여기 스펙트럼을 제는 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

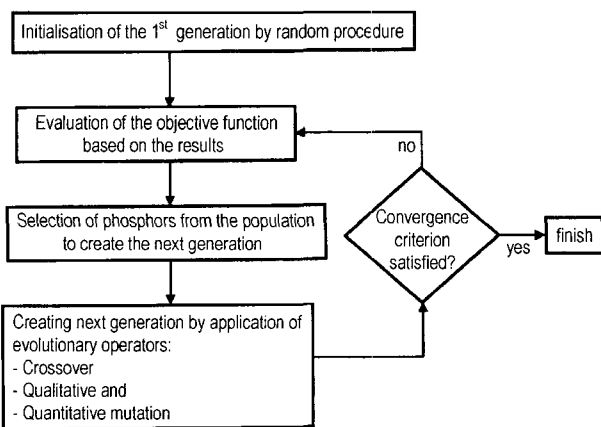


Fig. 2. Flow diagram of the evolutionary approach for selection and optimization.

Fig. 4는 진화최적과정을 수반한 실험에 앞서 세 개의 다른 가상의 목적 함수를 사용하여 모의 시뮬레이션을 한 결과이다. 모의 시뮬레이션에 사용된 3개의 가상의 목적 함수는 각각의 최적점(global optimum)과 부최적점(local optimum)들의 정확한 위치를 계산에 의해 알 수 있는 것들이다. 한편 불연속을 가지는 목적함수를 만들기 위해 목적함수 값이 0 보다 작아지는 곳에서는 그 함수값을 모두 0으로 놓았다. Fig. 4(a)~(c)에서 사용된 목적함수는 그림안에 각각 수식적으로 나타내었으며, 각각의 목적함수의 최적점의 좌표와 함께 부최적점의 개수도 나타내었다. 그림을 보면 알 수 있듯이 Fig. 4(b)의 그래프는 (a),(c) 그래프와는 달리 조금 복잡한 모양을 가지는데 이것은 가상의 목적함수의 변화에 있어서 영향을 받은 것으로 최

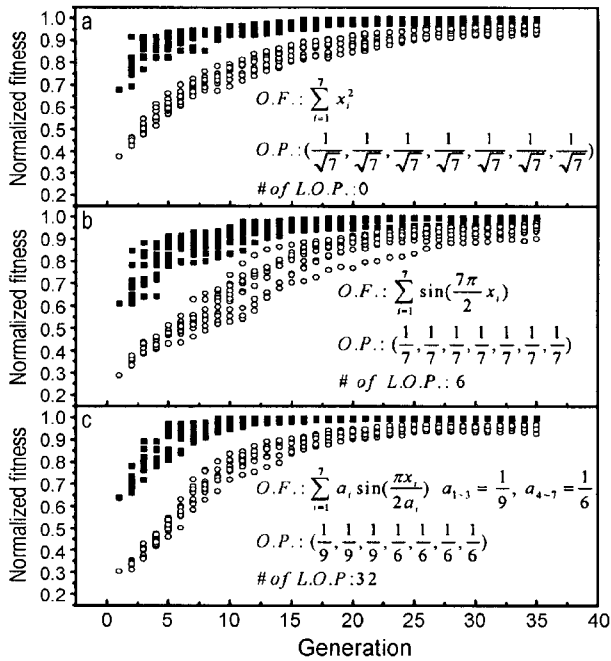


Fig. 4. Simulated fitness based on three hypothetical objective functions. Each graph includes the objective function form (O.F.), the global optimum point (O.P.) and the number of local optimum points (# of L.O.P.).

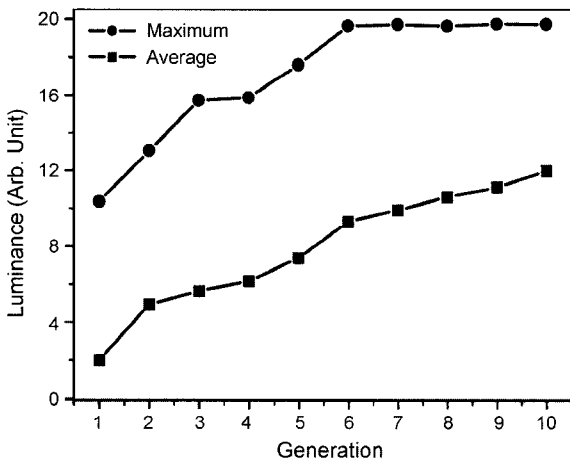


Fig. 5. Maximum and average luminance as a function of generation.

적점을 찾아가는데는 별 영향을 주지 않는다. 이 모의 시뮬레이션을 통해 알 수 있는 사항은 다음 세 가지로 요약될 수 있다. 즉 각 세대의 fitness값은 최고값과 평균값이 모두 세대가 진화할수록 증가하며, 그 증가되는 양상은 목적함수의 선택과 큰 관련이 없고, 단지 10번 정도의 세대를 지나면 최적화가 가능하다는 정보를 얻을 수 있다.

실제 실험을 통하여 얻어진 결과는 Fig. 5에서 보여주고 있다. Fig. 5는 1세대에서 유전알고리즘(재생산, 교배, 불연변이)을 적용한 10세대 까지의 결과로 세대가 증가

할수록 각 세대의 fitness값(이 경우엔 휘도값으로 보는 것이 이해하기 쉽다.) 최대값과 평균값이 증가하는 것을 보여 주고 있다. 1세대는 원래 유전알고리즘의 운영상에는 완전한 무작위성에 의해 선택이 되어야 한다. 그러나 실제 실험의 경우에는 첫번째 세대의 조성시 형광체의 특성, library design의 효율성 및 기초적인 재료과학의 지식을 기초로 약간의 인위적인 조작이 가미되어 완전한 무작위성에서는 조금 벗어나는 구성을 채택하였다. 실제 실험의 경우에도 모의 시뮬레이션에서와 비슷하게 1세대에서 10세대로 증가하는 동안 각 세대의 최대값과 평균값 휘도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 유전알고리즘 방법을 거친 후 보다 가망성이 있는 조성들이 다음 세대에 만들어지기 때문이다.

휘도의 최대값은 여섯번째 세대에서 포화되기 시작하였다. 이것은 alkali earth borosilicate 계에서의 최적점이라고 볼 수 있다. 결론적으로 본 연구에서 가장 높은 발광성을 가진 조성은  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{SiO}_8$ 이다. 그러나 유전알고리즘의 특성상 더 많은 세대를 실험 할 경우 본 연구에서 찾아낸 형광체보다 더 좋은 휘도를 가지는 형광체를 발견할 확률은 크다.

Fig. 6의 사진은 첫 번째 세대와 열 번째 세대를 UV 램프를 이용하여 365 nm로 여기 시켜 찍은 사진이다. 비록 365 nm 파장이 실제 측정에 사용된 400nm 파장과는 다르지만 열 번째 세대가 첫 번째 세대보다 육안으로 확인할 수 있을 만큼 휘도가 훨씬 증가 하였다는 것을 알 수 있다. 첫 번째 세대를 보면 과반수 정도만 빛을 내는데 이것을 첫 번째 조성이 random하게 선발 되었기 때문이다. 또한 첫 번째 조성에서는 유리가 된 조성이 108개 중 38개로 상당수가 포함되어 있었다. 이것은 본 조성에 유리 조성의 원소 B, Si가 들어있고 더구나 고온에서 열처리한 결과 유리가 되었다고 추측된다. 그러나 휘도를 계산 할때 유리로 된 조성의 휘도값을 0으로 놓고 그것을 제외 시켰다. 이로 인하여 다음 세대에 유리의 수를 줄일 수 있었고, 결과적으로 일곱 번째 세대에서는 108개중 4개만이 유리 조성이 되었다. 유리의 발생은 모의 시뮬레이션의 경우의 가상의 목적함수의 불연속과 연관이 있다.

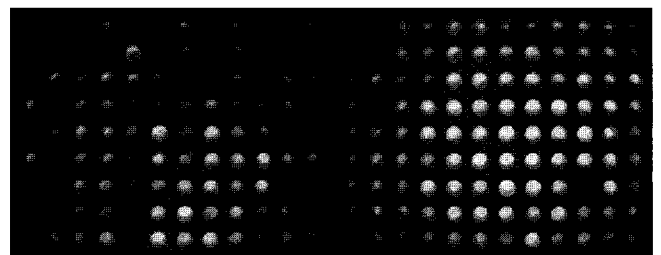


Fig. 6. The picture of represents the libraries of both the first and tenth generation at the 365 nm excitation.

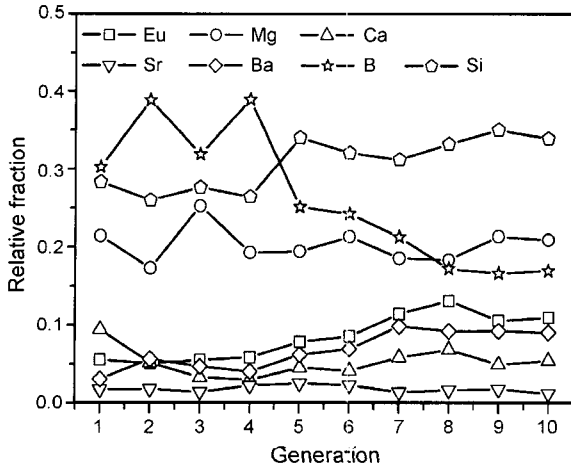


Fig. 7. The average mol fraction of each component for the top eleven compositions of each generation.

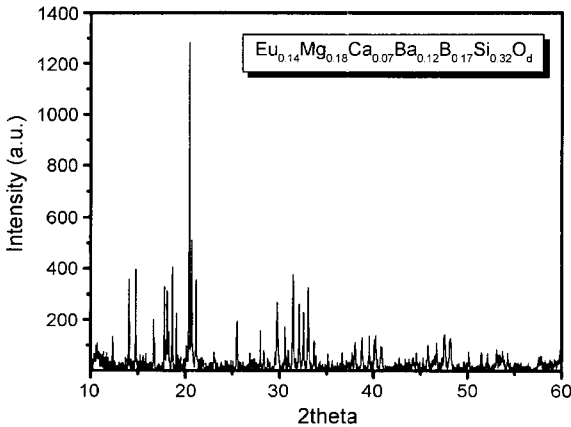


Fig. 8. XRD patterns of  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ .

Fig. 7은 각 세대의 상위 10% 성분에 대한 조성의 평균 분율을 보여준다. 비록 7원계에서 시작했지만 Sr은 10세대에서는 자동적으로 도태되어 사라졌다. 또한 B는 급격하게 감소하는데 이것은 B가 다량 첨가된 조성은 유리가 될 확률이 높기 때문에 앞에서 언급한 바와 같이 우리가 된 조성은 휘도값을 0으로 놓고 그것을 제외했기 때문에 세대가 증가할수록 점점 줄어드는 것을 볼 수 있다.

Fig. 8은 진화최적방법에 의해 최종으로 얻어진 분말에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸다. 최종적으로 얻어진 분말의 조성은  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ 이다. X-선 회절 분석 결과 이 조성은  $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 의 결정상이 상당량 존재하는 것으로 밝혀졌다. 그러나  $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 의 조성을 합성하여 측정해 본 결과 그 휘도가 매우 낮아 형광체로서 사용이 불가능한 정도이며, 이 결정상에 포함되지 않은 나머지 원소들을 몇 개씩 조합을 만들어 도핑했을 경우 그 휘도가 현격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 어떠한 조합도 최종 샘플의  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$  보다 휘도가 낮은 것을

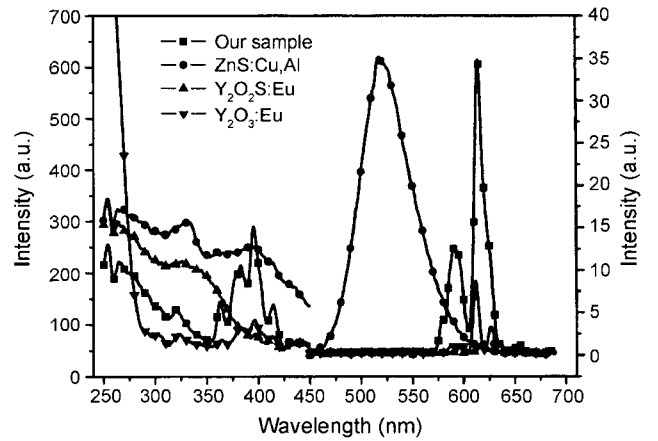


Fig. 9. Emission & Excitation spectra compared with some other well-known phosphors.

확인하였다. 이는 비록, X-선 회절 결과에 발견되지 않았던 원소 Mg, Ba, B 등이 다른 원소로 치환되었거나, 용합제(flux)작용을 하여  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ 의 발광에 도움을 주었을 것이라고 추측하고 있다. 한편 우리가 모르는 제 3의 결정상이 존재할 수도 있다는 가능성도 배제할 수는 없다.

Fig. 9는 합성한 형광체와 현재 상용하는 형광체의 여기 스펙트럼과 발광 스펙트럼을 비교하였다. 여기 스펙트럼 경우  $\lambda_{em}$ 을 614 nm로 고정시켜 250에서 450 nm까지 주사하여 측정하였다. Fig. 8을 보면 알 수 있듯이 400 nm 부근에서 여기 피크가 보이고 있다. 이러한 여기 피크들은  $\text{Eu}^{3+}$ 의 intra 4f의 직접여기(direct excitation)를 나타내는 것이다. 또한 발광 스펙트럼은 591 nm와 614 nm 발광 피크가 관찰되는데, 591 nm의 피크는  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 로의 전자 천이에 기인하는 발광 피크이고, 614 nm의 피크는  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 로의 전자 천이에 기인하는 발광 피크이다.<sup>21,22)</sup>

현재 상용하는 형광체와 실험을 통해 얻어진 샘플을 400 nm로 여기 시켜 휘도를 비교해 본 결과, 그림을 보면 알 수 있듯이 400nm로 여기 시킨  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ 의 발광성은 발광피크의 높이로만 보더라도 현재 상용하는 적색 형광체  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  보다 5배 이상 높고,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  보다는 10배 이상 높다. 그러나 삼원색 백색 LED 적색형광체에 적합한  $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$  적색형광체와는 비교하지 못했다. 대신 상용중인 녹색형광체  $\text{ZnS}:\text{CuAl}$ 와 비교하였다. 녹색형광체  $\text{ZnS}:\text{CuAl}$ 는 적색형광체  $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$  보다 발광효율이 약 2배가 높다는 것을 고려하면서 비교하였다. 따라서 400 nm로 여기시킨  $\text{Eu}_{0.14}\text{Mg}_{0.18}\text{Ca}_{0.07}\text{Ba}_{0.12}\text{B}_{0.17}\text{Si}_{0.32}\text{O}_8$ 의 발광은 적색형광체  $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$  보다 10%로 낮다는 결론을 얻을 수 있다. 제 1세대의 조성들은 상용중인 형광체와 비교는 되지 않을 정도로 약했지만 진화 최적 방법을 도입하여 10세대까지 왔을 때는 상용형광체와 견줄만한 휘도를 가질 수 있었다. 그러므로 진화최적

방법을 한 단계 업그레이드된다면 시간과 비용 등을 줄이면서 보다 발광효율이 좋은 형광체를 찾을 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

무기물 형광체와 유기물 형광체를 문제점을 해결해 줄 수 있는 산화물 형광체를 만들기 위해 유전알고리즘과 조합화학을 결합한 진화최적방법(Genetic Algorithm and Combinatorial Chemistry)을 개발하였다. 진화최적방법(GACC)으로 형광체합성에 앞서 가상의 목적함수로 다른 2개의 모의 실험을 한 결과 형광체 개발에 타당하며 적용된다는 것을 증명하였다. 합성한 형광체의 발광스펙트럼에서는 전형적인  $\text{Eu}^{3+}$ 의 발광 피크를 보여주고 있으며, 진화최적방법(GACC)으로 개발된 새로운 형광체는 단일상이 아닌 혼합상으로 이루어져 있다.

진화최적방법(GACC) 과정을 적용한 후 실제 실험에서 최대 발광은 제 6세대에서 찾을 수 있었다. 이것은 유전알고리즘방법이 실제 실험에서도 최적점을 찾아 간다는 증거이다. 현재 상용하는 적색형광체  $\text{ZnCdS:Ag}$  보다는 발광효율이 조금은 떨어지지만 400 nm를 여기원으로 하는 삼원색 백색 LED에 적용가능성을 타진할 수 있었다.

본 연구에서는 진화최적방법의 타당성을 입증하고 진화최적방법이 차후 형광체 탐색에 보다 효과적인 방법이 될 것임을 입증하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-000-00203-0)지원으로 수행되었음.

#### REFERENCES

1. P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider, "Luminescence Conversion of Blue Light Emitting Diodes," *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Proc.*, **64** [4] 417-18 (1997).
2. Y. Sato, N. Takahashi, and S. Sato, "Full-color Fluorescent Display Devices Using a Near-UV Light-emitting Diode," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35** Part 2 L838-39 (1996).
3. Y.-D. Huh, J.-H. Shim, Y. Kim, and Y. R. Do, "Optical Properties of Three-band White Light Emitting Diodes," *J. Electrochem. Soc.*, **150** [H57] (2003).
4. O. V. Buyevskaya, A. Bruckner, E. V. Kondratenko, D. Wolf, and M. Baerns, "Fundamental Combinatorial Approaches in the Search for Optimisation of Catalytic Materials for the Oxidative Dehydrogenation of propane to Propene," *Catal. Today*, **67** 369 (2001).
5. D. Wolf, O. V. Buyevskaya, and M. Baerns, "An Evolutionary Approach in the Combinatorial Selection and Optimization of Catalytic Materials," *Appl. Catal. A-Gen.*, **200** [63] (2000).
6. J. Wang, Y. Yoo, G. Chen, I. Takeuchi, X. Sun, H. Chang, X.-D. Xing, and P. G. Schultz, "Identification of a Blue Photoluminescent Composite Material from a Combinatorial Library," *Science*, **13** [279] 1712-14 (1998).
7. E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, and X. D. Wu, "A Combinatorial Approach to the Discovery and Optimization of Luminescent Materials," *Nature*, **389** 944-48 (1997).
8. E. W. McFarland and W. H. Weinberg, "Combinatorial Approaches to Materials Discovery," *Trends in Biotechnology*, **17** [3] 107-15 (1999).
9. X. D. Sun, K. A. Wang, Y. Yoo, W. G. Wallace-Freedman, G. Chen, X. D. Xing, and P. G. Schultz, "Solution-phase Synthesis of Luminescent Material Libraries," *Adv. Mater.*, **9** [13] 1046-49 (1997).
10. E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinber, and X. D. Wu, "A Rare-earth Phosphor Containing One-dimensional Chains Identified Through Combinatorial Methods," *Science*, **279** 837-39 (1998).
11. X. D. Sun and X.-D. Xiang, "New Phosphor ( $\text{Gd}_{2-x}\text{Zn}_x$ ) $\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  with High Luminescent Efficiency and Superior Chromaticity," *Appl. Phys. Lett.*, **72** [5] 525-27 (1998).
12. E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinber, and X. D. Wu, "X-ray Powder Structure of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ : A New Luminescent Material Discovered by Combinatorial Chemistry," *J. Mol. Struct.*, **470** [1/2] 229-35 (1998).
13. X. D. Sun, C. Gao, J. Wang, and X.-D. Xiang, "Identification and Optimization of Advanced Phosphors Using Combinatorial Libraries," *Appl. Phys. Lett.*, **70** [25] 3353-55 (1997).
14. B. Cho, T.-S. Hwang, K.-S. Sohn, H. D. Park, and H. Chang, "The Photoluminescence and Decay Time of the Green Phosphor  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ :Mn, Mg," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1101-06 (1998).
15. C. H. Kim, S. M. Park, J. G. Park, H. D. Park, K.-S. Sohn, and J. T. Park, "Combinatorial Synthesis of Tb-activated Phosphors in the  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  System" *J. Electrochem. Soc.*, **149** [H183] (2002).
16. K.-S. Sohn, I. W. Jeon, H. Chang, S. K. Lee, and H. D. Park, "Combinatorial Search for New Red Phosphors of High Efficiency at VUV Excitation Based on the  $\text{YRO}_4$  (R=As, Nb, P, V) System," *Chem. Mater.*, **14** [5] 2140-48 (2002).
17. S. Y. Seo, K.-S. Sohn, H. D. Park, and S. Lee, "Optimization of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -based Red Phosphors Using Combinatorial Chemistry Method," *J. Electrochem. Soc.*, **149** H12 (2002).
18. K.-S. Sohn, S. Y. Seo, and H. D. Park, "Search for Long Phosphorescence Materials by Combinatorial Chemistry Method," *Electrochem. Sol. Stat. Lett.*, **4** H26 (2001).
19. K.-S. Sohn, E. S. Park, C. H. Kim, and H. D. Park, "Photoluminescence Behavior of  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ :Mn Phosphor Prepared by Seudocombinatorial Chemistry Method," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [11] 4368-73 (2000).
20. E. S. Park, Y. Y. Choi, K.-S. Sohn, C. H. Kim, and H. D.

- Park, "Synthesis of Barium Hexaaluminate Phosphors Using Combinatorial Chemistry," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [2] 134-39 (2000).
21. D. S. Sumida and T. Y. Fan, "Effect of Radiation Trapping on Fluorescence Lifetime and Emission Cross Section Measurements in Solid-state Laser Media," *Opt. Lett.*, **19** [17] 1343 (1994).
22. H. Ryu, J.-K. Park, and H. D. Park, "Synthesis of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphor for Low-voltage by Polymerized Complex Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [8] 801-06 (1998).