

적색, 녹색, 청색 발광 형광체와 보라색 발광 다이오드를 이용한 백색 광원의 광 특성

권석순 · 박종윤 · 허영덕[†]

단국대학교 화학과

Optical Properties of White Light Sources Using Red, Green, Blue Emitting Phosphors and Violet Light Emitting Diodes

Seok-Soon Kweon, Jong-Yun Park and Young-Duk Huh[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul, Korea, 140-714

(2005년 12월 14일 접수, 2006년 2월 22일 최종수정본 접수)

Abstract Various colors of light emitting diodes(LED) and four-band white light sources are obtained using a violet LED and various phosphor films. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ (blue), $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (green), and $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ (red) phosphors are dispersed in poly-vinyl-alcohol aqueous solutions, and phosphor films are prepared by coating the suspensions to PET film. The narrow band emission of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ phosphor has excellent red luminescent property for four-band white light excited by the violet LED.

Key words four-band white LED, violet LED, phosphor, display.

1. 서 론

발광 다이오드(LED, light emitting diode)는 반도체의 특성을 이용해 전기 에너지를 적외선 또는 가시광선과 같은 빛으로 바꾸어 준다. 발광 다이오드는 가정용 가전제품, 리모컨, 대형전광판, 자동차 램프, 교통 신호등, 휴대폰 등에 널리 사용되고 있다. 발광 다이오드의 수명은 100,000시간이므로 민영화적으로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 사용 소비 전력이 백열전구의 20% 정도이므로 에너지를 크게 절약할 수 있다. 최근에 일본의 Nichia사의 Nakamura 등은 InGaN 반도체를 이용하여 고효율의 청색과 녹색의 발광 다이오드를 만들었다.^{1,3)} 또한, 고효율 청색 발광 다이오드를 사용하여 백색 발광 다이오드(white LED)도 만들었다. 백색 발광 다이오드는 기존의 형광등이나 백열전구를 대체할 수 있는 가장 좋은 광원으로 예상되고 있다. 그러나 현재까지 백색 발광 다이오드는 백열전구보다 광 효율이 약하므로 백열전구를 대체하지 못하고 있는 반면에 휴대폰이나 PDA와 같은 소형 화면의 백라이트 광원으로 주로 사용되고 있다. 현재 상용화되고 있는 백색 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드에 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce) 형광체를 도핑하여 만든다.^{4,7)} 청색 발광 다이오드의 칩 위에 YAG:Ce 형광체를 도핑하

면 청색광의 여기에 의해서 YAG:Ce 형광체는 노란색을 발광하게 된다. 따라서 완전히 형광체에 흡수되지 않고 나오는 청색 발광다이오드의 청색광과 형광체에서 나오는 노란색광이 조합되어서 백색광이 만들어진다. 이렇게 만들어진 백색 발광 다이오드는 색 순도가 나빠므로, 백색 발광다이오드를 이용한 다양한 색상을 만들지 못한다. 특히, 백색 발광다이오드를 만드는 회사들은 청색 발광 다이오드에 YAG:Ce 형광체를 도핑하여 백색 발광다이오드를 만드는 Nichia사의 특허 때문에 많은 애로 사항이 있다. 다양한 형광체를 사용하여 고색순도의 백색 발광다이오드를 만들면 Nichia사의 특허를 피할 수 있다. 따라서 산파상 또는 사파상으로 백색 광원을 만드는 것은 새로운 특허 기술을 확보하면서, 다양한 색을 만드는 디스플레이의 백라이트로 사용될 것이다.

백색 발광 다이오드를 백라이트(back light)로 사용하고 TFT-LCD의 청색, 녹색, 그리고 적색의 칼라 필터(color filter)를 사용하면 칼라 휴대폰이나 칼라 PDA 등에서와 같이 다양한 색을 얻을 수 있다. 따라서 소형 칼라 디스플레이에 가장 적합한 백색 발광 다이오드는 3개의 다른 칼라 필터의 필터 영역에서 효율적으로 발광되는 광원을 만족해야 한다. 청색 발광 다이오드를 이용한 산파상 백색 발광 다이오드는 색 순도가 좋은 광원으로 칼라 휴대폰이나 칼라 PDA 등에 사용된다. 산파상 백색 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드에 녹색 발

[†]E-Mail : ydjuh@dankook.ac.kr

광 형광체와 적색 발광 형광체를 도핑하여 얻는다. 따라서 삼파장 백색 발광다이오드에 필요한 녹색 발광 형광체는 470 nm에서 여기가 잘되고 530 nm 근처에서 높은 발광 효율을 가지고 있어야 한다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체는 이러한 조건을 만족한다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체는 320-480 nm의 넓은 영역에서 흡수가 일어난다. 그리고 Eu^{2+} 의 $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ 전이에 의해서 535 nm에서 발광을 한다.⁸⁾ $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 형광체는 470 nm에서 흡수가 있고 620 nm에서 발광을 잘하므로 삼파장 적색 형광체로 적절하다. 본 연구팀은 청색 발광 다이오드에 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 형광체를 사용하여 삼파장 백색 발광 다이오드의 광 특성을 확인하였다.⁹⁾

보라색 발광 다이오드를 사용하여 사파장 발광 다이오드 개념으로 백색 발광 다이오드를 만들고자 할 경우는 각 형광체에서 나오는 빛이 칼라 필터 영역 내에서 강한 세기의 발광이 있어야 하며, 각각의 발광 스펙트럼에서 봉우리의 선포이 좁은 형광체를 사용하면 색의 순도가 좋아진다. 그러나 적색을 발광하는 $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 형광체가 넓은 파장 영역에서 발광을 하는 문제점이 있다. 따라서 본 논문에서는 $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 형광체 대신에 좁은 파장 영역에서만 발광하며, 발광 휘도가 높은 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 사용하여 사파장 백색 발광 다이오드의 발광 특성을 확인하고자 한다. 또한, 보라색 광원에 의해 여기되어 청색과 녹색을 발광하는 형광체로 각각 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 와 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 를 사용하였다. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체는 삼파장 형광등(three-band fluorescent lamp)에 주로 사용되는 형광체이다. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체는 230-420 nm의 흡수 영역을 가지고 있고 455 nm에서 발광한다.¹⁰⁾ 보라색 발광 다이오드의 405 nm에 의해 여기되어 455 nm를 발광하는 청색 발광 형광체로 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 를 사용하면 된다. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체와 유사한 구조를 가지고 있는 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 형광체는 플라즈마 디스플레이(PDP, plasma display panel)에 널리 사용되고 있는 청색 형광체이다.¹¹⁾ $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체는 320-480 nm의 넓은 영역에서 흡수가 있고, 발광 파장은 535 nm이다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 는 보라색 발광 다이오드에 의해서 여기 되어 535 nm을 발광하는 좋은 녹색 발광 형광체가 된다.

본 논문에서는 백색 광원을 얻는 방법으로 보라색 발광 다이오드에 각각 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, 그리고 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 청색, 녹색, 적색 발광 형광체로 사용하여 사파장을 발광하는 다이오드를 만들고자 하였다. 그리고 형광체의 양을 조절하여 백색 발광 다이오드 칩 위에 직접 형광체를 도핑 하는 방법을 사용하지 않고, 형광체 필름을 보라색 발광 다이오드 렌즈의 외부 표면에 코팅하는 방법을 사용하였다. 이 방법은 무기화

합물보다는 상대적으로 열에 약한 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 화합물도 형광체로 사용이 가능하다. 또한 순도가 좋은 백색 광원을 손쉽게 만들 수 있다. 현재까지는 고효율의 청색 발광 다이오드가 널리 보급되어 있는 반면에 보라색 발광 다이오드는 덜 보급되어 있다. 그 이유는 보라색 발광 다이오드의 광 효율이 상대적으로 낮기 때문이다. 그러나 최근의 발광 다이오드의 기술 개발 동향을 보면 향후 몇 년 안에 고효율의 보라색과 자외선 발광 다이오드가 상용화 될 것이다. 따라서 본 논문에서의 보라색 발광 다이오드에 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, 그리고 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 사용하여 얻은 사파장의 백색 발광 다이오드의 결과는 추후 고효율의 보라색 발광 다이오드가 상용화 될 때에는 매우 유용하게 사용될 것이다. 본 연구에서 사용한 사파장 백색 발광 다이오드는 기존의 Nichia사의 백색 발광 다이오드나 삼파장 백색 발광 다이오드보다 더 좋은 색 재현성을 얻을 수 있다.

2. 실험 방법

형광체의 광 특성은 형광 분광 광도계(photoluminescence spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 여기에 사용된 광원은 500 W의 Xe 램프이다. 시료의 표면에 수직으로 여기 광을 쬐어 주었으며, 검출 위치는 여기 광에 대해서 45°로 하였다. 사용된 단색화 장치는 0.275 m의 단색화 장치(triple grating monochromator, Acton Research Co)를 사용하였고, 광 증배관(photomultiplier tube)은 PHV 400을 사용하였다. 보라색 발광 다이오드 ($\lambda_{em}=405$ nm)는 시중에서 상용되고 있는 것을 구입하여 사용하였다. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체는 Kasei사 제품을 사용하였다. $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체는 SrS와 $\text{Ga}((\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2)_3$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{Eu}((\text{CH}_3)_2\text{NCS}_2)_4]$ 를 800°C에서 2시간 소성하여 합성하여 사용하였다.¹²⁾ $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ [Europium(III) tris(thenoyltrifluoroacetate) (1,10-phenanthroline)] 형광체는 EuCl_3 , thenoyltrifluoroacetone, 1,10-phenanthroline을 1:3:1 비율로 반응시켜서 합성하였다. $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 의 구조는 Fig. 1과 같다.

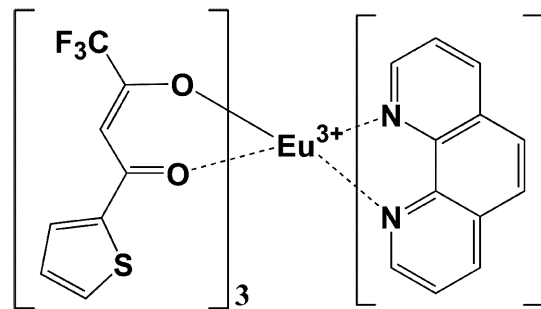


Fig. 1. Molecular structure of $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$.

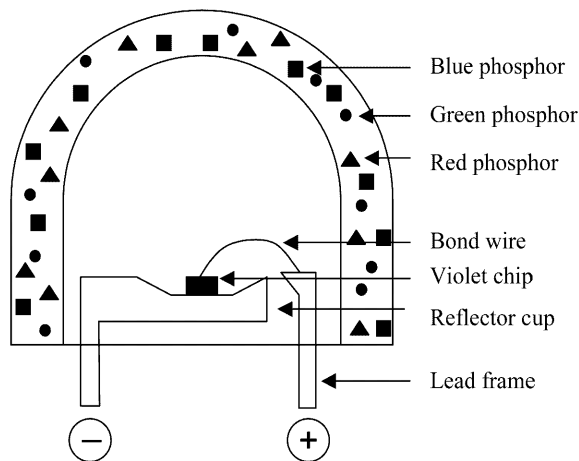


Fig. 2. Schematic structure of four-band white LED using a violet LED, blue, green, and red phosphors.

Fig. 2와 같이 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 청색, 녹색, 적색 형광체 필름을 코팅하는 방법을 택하여 백색 광원을 얻었다. 본 실험에서는 각각의 형광체를 PVA[poly(vinyl alcohol)] 수용액에 1:4의 무게비로 혼합하였다. 이것을 PET[poly(ethylene terephthalate)] 필름에 얇게 코팅하였다. 형광체의 농도는 코팅된 두께에 비례하게 된다. 또한 코팅된 필름을 여러 장 사용하면 형광체의 양을 증가시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 사용된 정확한 형광체의 양을 알 수는 없지만 코팅된 필름을 여러 장 사용하여 형광체의 양을 조절하였다. 형광체의 상대적인 양에 따른 백색 발광 다이오드의 발광 특성 및 색 좌표의 특성을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 보라색 발광 다이오드의 광 효율이 기존의 청색 발광 다이오드의 광 효율에 비해서 너무 낮기 때문에 본 연구에서는 발광 다이오드의 색 좌표에 관한 연구에 한정하였다. 발광 다이오드 특성을 확인 할 때 사용하는 적분구안에서의 발광 다이오드의 광 효율에 관한 연구는 추후에 고 효율의 보라색 발광 다이오드가 상용화 될 때 할 계획이다.

3. 결과 및 고찰

보라색 발광 다이오드의 렌즈의 표면에 청색, 녹색, 적색 형광체 필름을 코팅하여 사파자 발광 다이오드를 만들었다. 보라색 발광 다이오드의 405 nm에 의해서 여기되어서 청색, 녹색, 적색을 발광하는 형광체를 사용해야만 한다. 청색, 녹색, 적색을 발광하는 형광체로 각각 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체를 선택하였다. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$

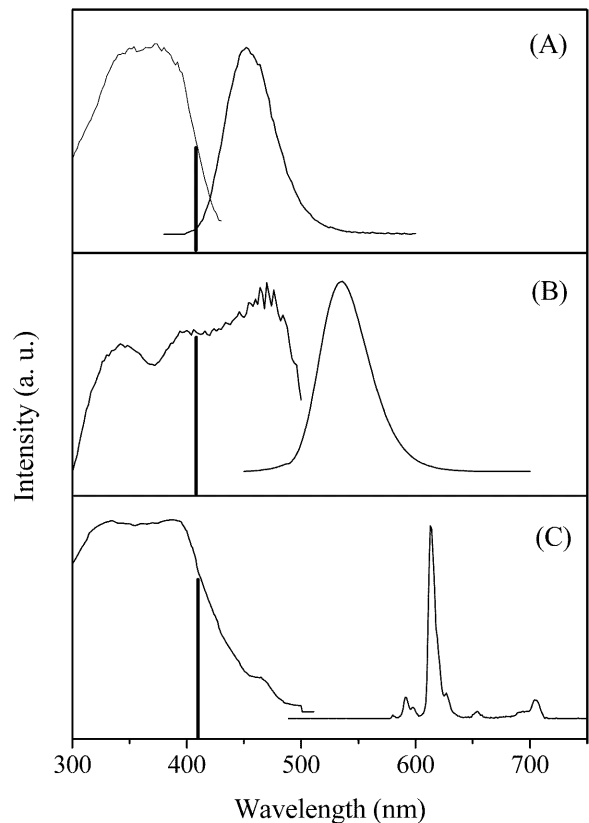


Fig. 3. Excitation and emission spectra of (A) $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, (B) $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, and (C) $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ phosphors. The bar at 405 nm corresponds to wavelength of the violet LED.

형광체 모두 405 nm에서 강한 흡수가 있고 각각 455 nm, 535 nm, 615 nm이 최대 발광 파장임을 확인하였다. 따라서 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체 필름을 각각 보라색 발광 다이오드에 표면에 코팅하면 청색, 녹색, 적색 발광을 얻을 수 있다. 그리고 필름의 형광체의 양을 적절히 조절하면 보라색, 청색, 녹색, 적색을 조절하여 백색과 모든 색이 가능한 발광 다이오드의 제작이 가능하다.

백색 발광 다이오드를 만드는 공정은 먼저 반도체 웨이퍼에서 청색 발광 다이오드 칩 한 개를 진공으로 뽑아낸 후, 반사 컵(reflector cup)에 다이 결합(die bonding)을 하고, 반사 컵 아래 부분을 은 에폭시(silver epoxy)시킨다. 그리고 양극과 음극을 연결하는 백금으로 와이어 결합(wire bonding)을 한 다음, 고분자 수지와 함께 있는 YAG:Ce 형광체를 올리는 도핑 과정을 한다. 최종적으로 에폭시 수지로 렌즈 형태를 만든 후에 오븐에서 말려 성형을 쓰면 시중에 상용화되는 백색 발광 다이오드가 만들어진다. 시중의 백색 발광 다이오드는 청색 발광 다이오드 칩 위에 형광체를 직접 얹어야 하므로 열에 안정한 무기 형광체만 사용해야 한다. 또한 형광체를 도핑하는 공정에서 불량률의 백색 발광다이오드가 많이 만들어

진다. 그러나 본 실험에서는 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 청색, 녹색, 적색 형광체 필름을 코팅해서 백색 발광을 얻는 방법을 사용하였다. 이 방법의 공정은 매우 간단하다. 또한 발광 다이오드의 렌즈 표면에 형광체를 코팅하므로 상대적으로 열에 약하지만 발광 효율이 높은 유기 형광 물질이 사용 가능해진다. 따라서 이러한 방법은 공정에서 불량률을 줄이는 동시에 고효율, 고색순도의 백색 발광다이오드를 만드는 좋은 방법이 될 것이다.

Fig. 4는 동일한 조건에서 측정된 ZnCdS:Ag,Cl와 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 적색 형광체의 발광 스펙트럼이다. $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체의 발광 스펙트럼의 590, 615, 655, 705 nm 봉우리는 각각 Eu^{3+} 의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 전이에 의해서 일어난 것이다.¹³⁾ ZnCdS:Ag,Cl은 $\lambda_{\text{max}} = 620 \text{ nm}$ 이고, 반높이 폭(FWHM)은 $2,690 \text{ cm}^{-1}$ 에 해당된다. 이에 반하여 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 은 $\lambda_{\text{max}} = 615 \text{ nm}$ 이고, 반높이 폭은 320 cm^{-1} 이다. 그리고 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 의 최대 발광 세기는 ZnCdS:Ag,Cl 비해서 매우 크다. 따라서 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체는 EL(electroluminescence) 용으로 널리 사용되는 적색 형광체인 ZnCdS:Ag,Cl에 비해서 발광 효율이 높음을 알 수 있다. 일반적으로 널리 사용되고 있는 적색 형광체들은 대부분 활성체로 Eu^{3+} 이온을 가지고 있고, Eu^{3+} 이온의 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 전이에 의한 선폭이 좁은 스펙트럼을 얻는다. CRT(cathode ray tube)에서 적색 형광체로 사용되는 형광체는 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 와 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 이다. 그러나 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 와 $\text{YBO}_3:\text{Eu}$ 같이 대부분의 Eu^{3+} 이온을 활성체인 적색 형광체의 여기 영역은 $100 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 300 \text{ nm}$ 이다.¹⁴⁾ 이들 형광체는 보라색 영역에서 여기가 되지 않으므로, 보라색 발광 다이오드를 광원으로 사용하면 발광이 되지 않는다. 따라서 유기 형광체인 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 은 보라색 광원을 받아서 적색을 발광하는 최적의 형광체임을 확인하였다.

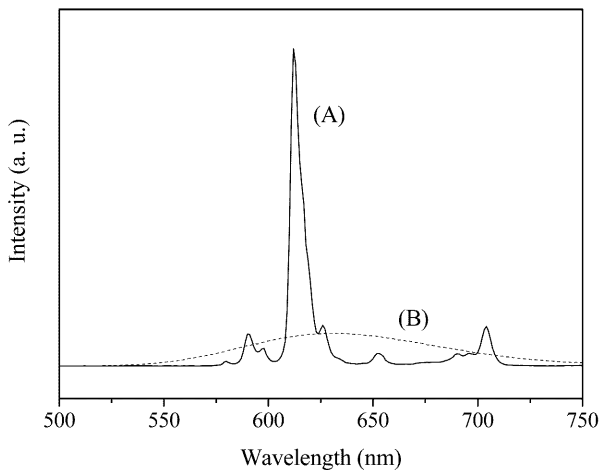


Fig. 4. Emission spectra of (A) $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ and (B) ZnCdS:Ag,Cl phosphors.

Fig. 5는 각각 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체를 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 코팅하여 얻은 두 개의 파장이 발광되는 다이오드의 스펙트럼과 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ 형광체를 모두 적절하게 혼합한 것을 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 코팅하여 얻은 백색 발광 다이오드의 스펙트럼이다. 그리고 청색 발광 다이오드에 YAG:Ce 형광체를 도핑하여 얻은 Nichia 회사의 백색 발광 다이오드의 스펙트럼이다. Fig. 5(A)는 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체를 코팅하여 얻은 발광 스펙트럼이다. 보라색 발광 다이오드의 렌즈 부분에 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체를 코팅하면 보라색광의 일부를 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체가 흡수한 후 청색을 발광한다. 코팅된 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체의 양이 증가 할수록 405 nm의 봉우리의 크기는 감소됨과 동시에 455 nm의 봉우리의 크기는 증가함을 확

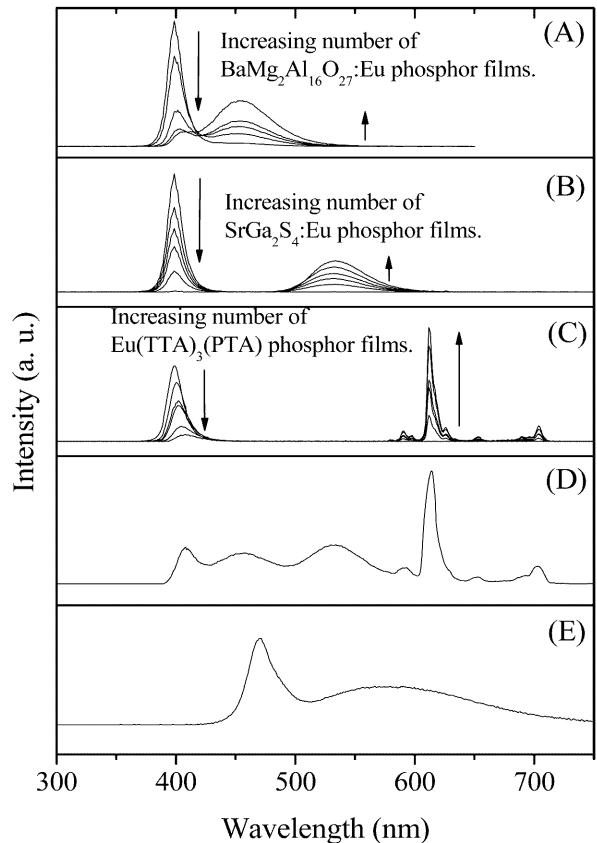


Fig. 5. The photoluminescence spectra of (A) violet and blue emitting LEDs, (B) violet and green emitting LEDs, and (C) violet and red emitting LEDs, where $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, and $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ phosphors film are coated onto the outer sphere of a violet LED, respectively. (D) The photoluminescence spectra of white LED obtained by a violet LED, $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, and $\text{Eu}(\text{TТА})_3(\text{PTA})$ phosphors. (E) The photoluminescence spectra of Nichia's white LED obtained by a blue LED and YAG:Ce phosphor.

인하였다. 이것은 보라색 발광 다이오드에서 나오는 보라색을 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체가 흡수한 후 청색을 발광하기 때문이다. 즉, 분광학의 Beer-Lambert 법칙과 같이 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체 양이 증가 할수록 보라색 영역에서의 흡수되는 정도가 증가 할 것이다. 따라서 보라색 발광 세기는 감소하게 된다. 또한, $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체 양이 증가 할수록 청색 영역의 발광 세기가 증가할 것이다. 보라색 발광 다이오드의 표면에 코팅된 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체의 양이 증가 할수록 405 nm의 봉우리는 작아지면서 455 nm의 봉우리는 커지게 된다. Fig. 5(A)는 두 개의 봉우리의 면적의 합이 일정하게 되도록 표준화시킨 것이다.

마찬가지로 Fig. 5(B)와 5(C)는 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 각각 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 코팅한 것이다. 이 경우도 각각 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 코팅됨에 따라서 535 nm와 615 nm에서 새로운 봉우리가 생기고, 형광체의 양이 증가함에 따라서 405 nm의 봉우리의 크기는 감소됨과 동시에 각각 535 nm와 615 nm에서의 봉우리의 크기는 증가함을 확인하였다. Fig. 5(D)는 보라색 발광 다이오드의 렌즈 표면에 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체 양을 각각 적절히 조절하여 만든 필름을 코팅하여 얻은 백색 발광 스펙트럼이다. Fig. 5(D)에서 확인 할 수 있듯이 405 nm, 455 nm, 535 nm, 그리고 615 nm의 4개의 봉우리가 있다. 이것은 각각 보라색 발광 다이오드의 발광 파장과 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체의 각각의 발광 스펙트럼에 해당된다. 따라서 이들의 봉우리의 세기를 조절하면 가시광선의 모든 색상을 얻을 수 있게 된다. 또한, 4개의 봉우리의 세기를 적절히 조절하면 Fig. 5(D)와 같이 백색광을 얻을 수 있음을 알 수 있다. Fig. 5(E)는 청색 발광 다이오드에 YAG:Ce 형광체를 도핑하여 얻은 Nichia사의 백색 발광 다이오드의 스펙트럼이다. 따라서 청색과 노란색 영역의 두 개의 봉우리가 있음을 알 수 있다. 청색과 노란색은 서로 보색 관계이다. 따라서 Fig. 5(E)와 같이 청색 발광과 노란색 발광의 세기가 적절하게 조합되면 백색광원이 나오게 된다.

Fig. 6은 Fig. 5의 발광 스펙트럼을 색 좌표로 나타내었다. 형광체를 사용하지 않은 원래의 보라색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼의 색 좌표는 $x=0.17$, $y=0.01$ 이다. Fig. 6(A)에서 코팅된 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체 양이 증가할수록 색 좌표는 $x=0.14$, $y=0.08$ 으로 이동됨을 알 수 있다. 따라서 색 좌표가 보라색 영역에서 청색 영역에 해당되는 위치로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 발광 다이오드에서 나오는 보라색을 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체가 흡수한 후 청색을 발광하기 때문이다. 즉, $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체 양이 증가 할수록 보라색 영역에서의 흡수되는 정

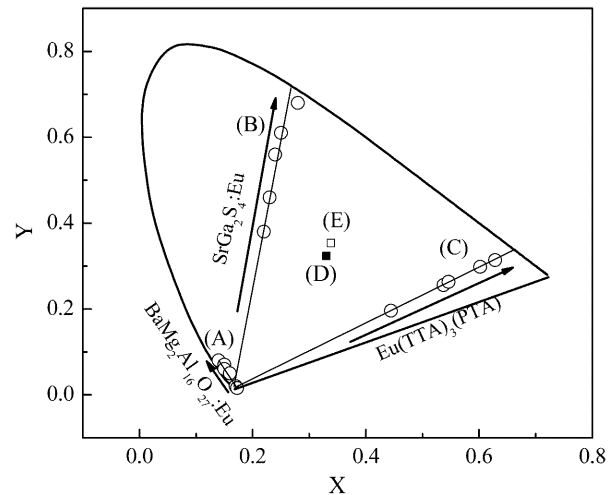


Fig. 6. The CIE chromaticity coordinates of (A) violet and blue emitting LEDs, (B) violet and green emitting LEDs, (C) violet and red emitting LEDs, (D) white LED obtained by a violet LED and mixture of blue, green, and red phosphors, and (E) Nichia's white LED obtained by a blue LED and YAG:Ce phosphor.

도가 증가 할 것이다. 동시에 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체 양이 증가 할수록 청색 영역의 발광 세기가 증가할 것이다. 따라서 보라색 발광 다이오드의 표면에 코팅된 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체의 양이 증가 할수록 색 좌표는 순수한 보라색 발광 다이오드의 색 좌표인 $x=0.17$, $y=0.01$ 에서 순수한 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 형광체의 발광 스펙트럼의 색 좌표인 $x=0.14$, $y=0.08$ 으로 이동하게 된다. Fig. 6(B)은 보라색 발광 다이오드에 녹색 발광 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체의 코팅된 양을 증가시키면서 얻은 Fig. 5(B) 스펙트럼의 색 좌표이다. 코팅된 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체 양이 증가 할수록 색 좌표는 원래의 보라색 발광 다이오드의 발광 스펙트럼의 색 좌표인 $x=0.17$, $y=0.01$ 에서 순수한 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체의 색 좌표인 $x=0.28$, $y=0.68$ 으로 이동함을 알 수 있다. 즉, 보라색 발광 다이오드에 녹색 발광 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체의 코팅하여 얻은 스펙트럼들의 색 좌표는 $x=0.17$, $y=0.01$ 에서 $x=0.28$, $y=0.68$ 을 연결한 직선상에 있게 된다. 즉, 지레의 비 원리 (lever rule)에 의해서 보라색 발광 다이오드의 보라색 광의 세기와 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 형광체의 녹색 광의 세기에 따라서 색 좌표가 변하게 된다. 마찬가지로, Fig. 6(C)에서는 코팅된 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체 양이 증가할수록 색 좌표는 $x=0.63$, $y=0.31$ 위치로 이동된다. Fig. 6(D)은 Fig. 5(D)의 발광 스펙트럼의 색 좌표이다. 이때 색 좌표는 $x=0.33$, $y=0.32$ 이므로 백색에 해당되며, 색 온도는 5,620 K이다. Fig. 6(E)은 청색 발광 다이오드에 YAG:Ce 형광체를 도핑하여 얻은 Fig. 5(E)의 발광 스펙트럼의 색 좌표이다. 이때 색 좌표는 $x=0.34$, $y=0.35$ 이고, 색 온도는 5,260 K

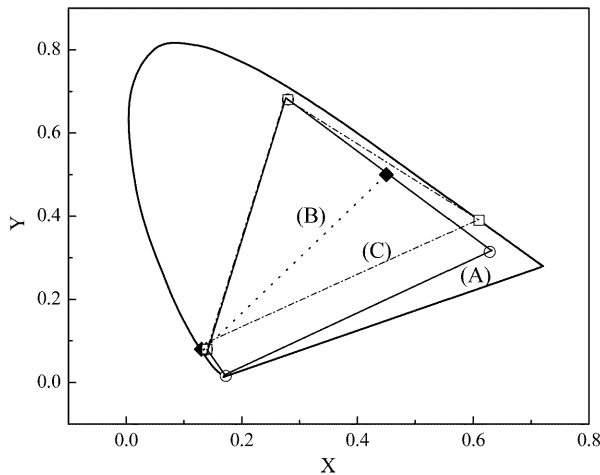


Fig. 7. The CIE chromaticity diagram of (A) violet LED with $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, and $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ phosphors, (B) blue LED with $\text{YAG}:\text{Ce}$ phosphor, and (C) blue LED with $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ and $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ phosphors.

이다.

Fig. 7(A)은 보라색 발광 다이오드에 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 도핑 하여 얻은 삼파장 발광 다이오드의 보라색, 청색, 녹색, 적색에 해당되는 색 좌표를 이어서 사각형을 만들었다. 삼파장 발광 다이오드의 색 순도를 확인하기 위해서 청색 발광 다이오드에 $\text{YAG}:\text{Ce}$ 형광체를 도핑하여 백색광원을 얻는 기존의 Nichia사의 백색 발광 다이오드와 청색 발광 다이오드에 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 형광체를 도핑하여 얻은 삼파장 백색 발광 다이오드의 색 좌표에서 얻어지는 영역을 Fig. 7(B)과 7(C)에 나타내었다. $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 와 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체의 색 좌표는 각각 $x=0.61$, $y=0.39$ 와 $x=0.63$, $y=0.31$ 이다. 따라서 $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 보다 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 이 적색 형광체로 더 좋음을 확인하였다. 색 좌표 그림에서 보라색 발광 다이오드에 청색, 녹색, 적색 형광체를 사용하여 만든 삼파장 발광 다이오드에서 생기는 사각형의 면적은 청색 발광 다이오드에 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 와 $\text{ZnCdS}:\text{Ag,Cl}$ 형광체를 도핑하여 만든 삼파장의 발광 다이오드에서 생기는 삼각형보다 더 넓은 면적을 가진다. 따라서 삼파장 발광 다이오드가 삼파장 발광 다이오드보다 더 좋은 백색 광원으로 사용될 수 있다. 따라서 PDA와 같은 소형 디스플레이의 다양한 색상을 요구하는 백라이트 광원으로 본 실험의 삼파장 발광 다이오드가 효과적으로 적용될 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

보라색 발광 다이오드에 의해서 여기 되어 청색, 녹색, 적색을 발광하는 형광체로 각각 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$, $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$, $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 선택하였다. 형광체에 의해서 완전히 흡수 되지 않은 보라색 발광과 형광체에서 나오는 청색, 녹색, 적색 발광을 합쳐서 광 특성이 좋은 삼파장의 백색광을 얻었다. 이와 같이 만든 삼파장 백색 발광 다이오드는 TFT-LCD의 칼라 필터를 사용한 칼라 휴대폰과 같은 소형 디스플레이의 백색 백라이트 광원으로 적절함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구의 수행을 위해서 $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PTA})$ 형광체를 합성해 주신 (주)폴리크롬에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Nakamura, M. Senob, N. Iwasa, S. Nagahama, T. Yamada and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1332 (1995).
2. S. Nakamura, M. Senob, N. Iwasa and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1868 (1995).
3. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senob, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1687 (1994).
4. Y. Shimizu, K. Sakano, Y. Noguchi and T. Moriguchi, *U.S. Pat.*, 5998925 (1997).
5. T. Tamura, T. Setomo and T. Taguchi, *J. Lumin.*, **87**, 1180 (2000).
6. J. H. Yum, S. Y. Seo, S. Lee and Y. E. Sung, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, H47 (2003).
7. Y. D. Huh, Y. S. Cho and Y. R. Do, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 1435 (2002).
8. C. Chartier, C. Barthou, P. Benalloul and J. M. Frigerio, *J. Lumin.*, **111**, 147 (2005).
9. Y. D. Huh, J. H. Shim, Y. Kim and Y. R. Do, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, H57 (2003).
10. S. Kamiya and H. Mizuno, *Phosphor Handbook*; S. Shionoya and W. M. Yen, Eds.; CRC Press, Ch. 5 (1998).
11. K. Yokota, S. X. Zhang, K. Kimura and A. Sakamoto, *J. Lumin.*, **92**, 223 (2001).
12. Y. D. Huh, J. H. Shim and Y. R. Do, *J. Kor. Chem. Soc.*, **46**, 164 (2002).
13. T. Kano, *Phosphor Handbook*; S. Shionoya and W. M. Yen, Eds.; CRC Press, Ch. 3 (1998).
14. T. Kojima, *Phosphor Handbook*; S. Shionoya and W. M. Yen, Eds.; CRC Press, Ch. 11 (1998).