

Luminescence Characteristics of Ba²⁺ Co-Doped Sr₂SiO₄:Eu Yellow Phosphor for Light Emitting Diodes

Kyoung Jae Choi,[†] Joung Kyu Park, Kyung Nam Kim, Chang Hae Kim, and Ho Kun Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of Applied Chemistry, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(Received January 2, 2006; Accepted March 21, 2006)

LED용 Ba²⁺ Co-Doped Sr₂SiO₄:Eu 황색 형광체의 발광특성

최경재[†] · 박정규 · 김경남 · 김창해 · 김호건*

한국화학연구소 화학소재연구부

*한양대학교 응용화학과

(2006년 1월 2일 접수; 2006년 3월 21일 승인)

ABSTRACT

We have synthesized a Eu²⁺-activated (Sr,Ba)₂SiO₄ yellow phosphor and investigated the development of blue LEDs by combining the phosphor with a InGaN blue LED chip ($\lambda_{em}=405$ nm). The InGaN-based (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu LED lamp shows two bands at 405 nm and 550 nm. The 405 nm emission band is due to a radiative recombination from a InGaN active layer. This 405 nm emission was used as an optical transition of the (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu phosphor. The 550 nm emission band is ascribed to a radiative recombination of Eu²⁺ impurity ions in the (Sr,Ba)₂SiO₄ host matrix. In the preparation of UV Yellow LED Lamp with (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu yellow phosphor, the highest luminescence efficiency was obtained at the epoxy-to-yellow phosphor ratio of 1:0.45. At this ratio, the CIE chromaticity was $x=0.4097$ and $y=0.5488$.

Key words : Phosphor, LED(Light Emitting Diode), PL, UV yellow LED lamp

1. 서 론

오늘날 반도체 기술의 획기적인 발전에 의해서 마침내 에디슨의 탄소 필라멘트 백열전구를 대체할 수 있는 “반도체 필라멘트”라 불리는 고효율 백색 발광다이오드(LED: Light Emitting Diode)가 차세대 조명광원으로 급부상하고 있다. LED는 기본적으로 p형과 n형이 접합된 반도체 양쪽에 전극 단자를 만들고 단자간에 전압을 가하면 전류가 흘러 p-n접합 부근에서 빛을 방출하는 소자를 말한다.

이 LED는 반도체로 이루어져 있기 때문에 고체소자의 형상을 하고 있다. 따라서 전구 등의 다른 열변환 발광소자에 비해 안정적이고 신뢰성이 있으며, 그 수명도 연속 통전 상태에서 10만 시간 이상으로 길다. 또한 전력소비가 기존 전구의 약 1/12에 불과하고, 수명은 전구의 100배 이상인 반면, 신호 반응속도는 기존전구보다 1000배 이상 빠른 게 특징이다. 보통의 반도체소자와 마찬가지로 LED소자 그 자체는 칩(chip)이라 불리고, 그 크기는 보통

수백 μm 로 매우 작다. LED의 발광색은 백열전구 등으로부터 발광하는 백색광 등 폭 넓은 빛과는 달리 단색에 가깝다. 바꿔 말하면, 발광스펙트럼이 좁은 특징을 가지고 있다. 어떤 반도체 재료를 선택하느냐에 따라 적색, 오렌지색, 녹색, 청색 등 다양한 파장의 빛을 내는 다이오드가 생산된다.¹⁾

1990년대 후반에 들어서, 고휘도 청색 LED의 상용화가 이루어짐에 따라 청색 LED를 여기 광원으로 사용하고 황색 빛을 내는 YAG:Ce 형광물질을 접목시킨 백색 LED가 개발되었다. 그러나, 가시광 영역에서 우수한 발광 특성을 내는 YAG:Ce을 제외하면 일반적으로 알려진 형광체는 380 nm 이상의 장파장 자외선 하에서 낮은 휘도를 나타낸다. 또한 청색 발광을 하는 GaN에 YAG:Ce을 도포하는 경우, 색순도 면에서 순수한 백색이 아닌 청색빛이 강한 백색 발광을 하게 된다. 따라서 장파장 자외선을 여기원으로 하는 장파장 자외선 UV Chip 위에 적색, 녹색, 청색 발광을 하는 형광체를 도포하는 방법으로 저비용, 고효율, 우수한 색순도를 가진 백색 LED를 제조하는 것이 가능하다. 이러한 점에서 LED와 형광체를 결합시켜 새로운 형태의 LED를 개발하기 위해서는 고효율 발광의 자외선 LED 개발과 더불어 이에 도포하기에 적절하고 발

[†]Corresponding author : Kyoung Jae Choi

E-mail : choikj@kriect.re.kr

Tel : +82-42-860-7375 Fax : +82-42-861-4245

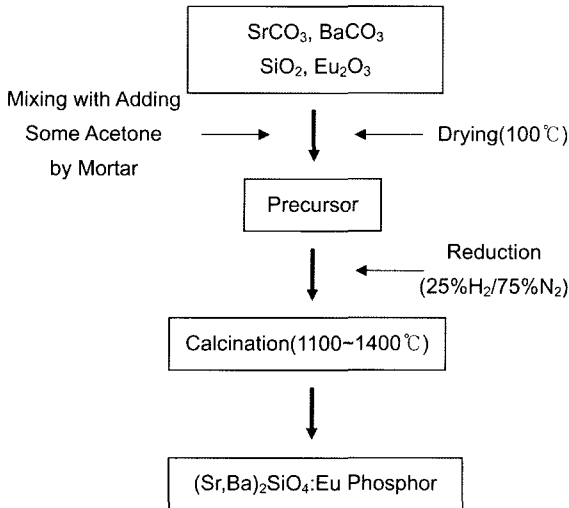


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

광강도가 우수한 형광체의 개발이 매우 중요하다.^{2,3)}

따라서 본 연구에서는 백색 LED 구현을 위해 장파장 UV에서 높은 발광특성을 가지는 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 황색 형광체를 개발하였고, 장파장 UV영역(405 nm)에 대해 높은 발광 강도와 반치폭이 넓어 청색 형광체와 혼합하여 사용하면 백색 LED 구현 시 가장 좋은 색순도를 가질 수 있다.^{4,7)} 이를 이용하여 InGaN계의 LED에서 나오는 장파장 UV 자외선을 여기원으로 하여 UV 황색 LED 램프를 구현하였다.

2. 실험 방법

일반적인 고상반응에 의하여 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 황색 형광체를 제조하였으며, 실험과정은 Fig. 1에 간단히 나타내었다. 출발물질로 고순도 SrCO_3 , BaCO_3 , SiO_2 , Eu_2O_3 원료를 사용하여 시료가 일정한 조성이 되도록 각각을 칭량한 다음, 마노유발에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 아세톤을 사용하여 습식으로 40분간 혼합하였다. 남아있는 수분이나 아세톤을 제거하기 위해서 100°C 에서 1시간 동안 건조시켰다. 3가 상태의 Eu를 2가의 Eu로 환원시키기 위해서 시료를 25% H_2 -75% N_2 분위기에서 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 각각 3시간동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였다. 이때 가스의 유량은 200 ml/min 으로 유지하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rikaku사의 DMAX-33 X-선 회절 분석기로 측정하였으며, 형광체의 발광특성은 빛 발광(PL) 및 여기 스펙트럼을 제는 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다. 또한, UV 황색 LED의 제조 방법은 리드 프레임의 reflector안에 에폭 시와 황색 형광체를 무게 비율로 혼합하여 도포하였다.⁸⁾

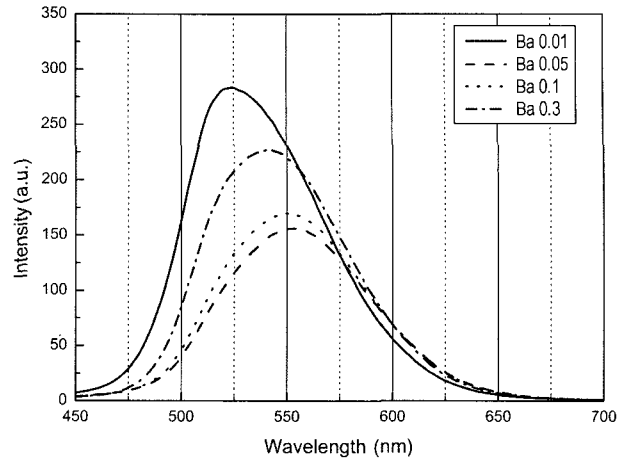


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of the Ba^{2+} doped effect on the emission bands of 0.03 mol Eu^{2+} concentration under the 405 nm excitation wavelength.

측정장비는 Photo Research사의 PR-650 Spectra Scan Colorimeter로 모두 20 mA 를 동작전류로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 고상 반응으로 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 황색 형광체를 합성하여 Eu^{2+} 이온의 농도를 0.03 mol 로 고정하고 Ba^{2+} 의 농도를 변화시켜 측정한 발광 스펙트럼을 나타내었다. Ba^{2+} 의 농도가 0.01 mol 일 때 Sr_2SiO_4 의 결정구조는 정방정계 구조를 갖고, Ba^{2+} 의 농도가 0.05 mol 로 증가하면 Sr_2SiO_4 의 결정구조는 사방정계 구조로 바뀌게 된다. 또한 Ba^{2+} 의 농도가 증가하게 되면 중심과장이 짧은 과장으로 이동하면서 휘도는 증가하는 경향을 보이고 있다. Sr_2SiO_4 의 사방정계에서 알카리 토금속 이온의 치환은 C-축을 따라 사슬을 형성한다. 이 사슬에 치환되는 Eu^{2+} 이온은 최외각 음이온의 이웃의 음전하와 사슬방향에 따라 존재하는 양이온의 이웃원자들의 영향 때문에 양전하를 띄게 된다. 이 양전하들은 선택적으로 하나의 d-orbital를 따라 배열할 수 있다.^{9,10)} 바꾸어 말하면, Sr^{2+} 이온이 Ba^{2+} 이온에 의해 부분적으로 치환됨에 따라 C-축의 길이가 증가하고 사슬 방향에 따른 d-orbital의 우선적 배향의 효과가 감소하게 되어 발광 과장이 단과장 쪽으로 이동을 한다. 이와 같은 결과를 X-선 회절분석으로 확인 할 수 있었으며 Fig. 3에 나타내었다. Ba^{2+} 의 농도가 0.01 mol 일 때 $2\theta=26.72^\circ$, 27.70° 와 32.35° 부근에 나타나는 회절 피크로 Sr_2SiO_4 의 결정구조는 정방정계 구조임을 알 수 있다. Fig. 4은 Ba^{2+} 의 함량을 고정하고, Eu^{2+} 의 함유량에 따른 발광 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 이 그림으로부터 알 수 있는 것은, 발광 스펙트럼의 폭이 넓은 밴드를 나타내는 것이 특징이고, 이 발광 밴드의 넓음은 Eu^{2+} 이온

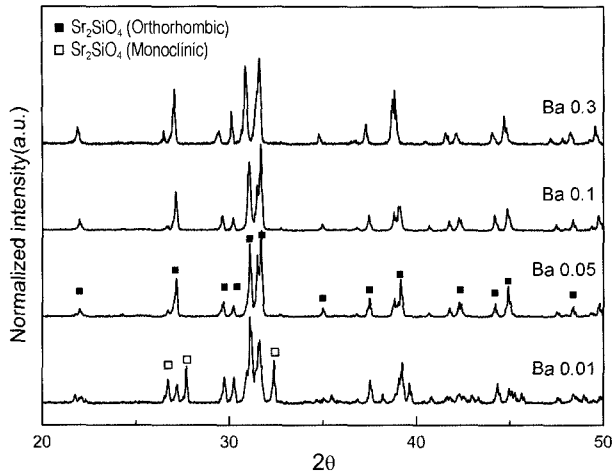


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $(\text{Sr}_{1.97-x}, \text{Ba}_x)\text{SiO}_4:\text{Eu}_{0.03}$ powders.

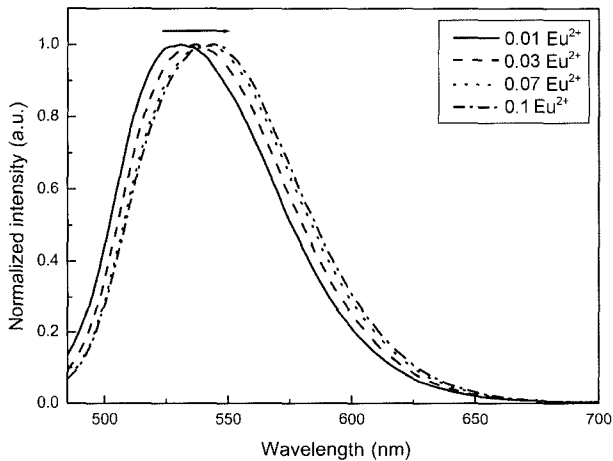


Fig. 4. Photoluminescence emission spectra of the Eu^{2+} in the $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4$ system by varying the Eu^{2+} concentration under the 405 nm excitation wavelength.

의 외부 shell에서 들뜬 전자의 영향에 따른 모체와 활성제 사이의 상호작용으로 나타난다. 발광 밴드는 520 nm에 대하여 Eu^{2+} 농도의 증가에 의하여 장파장으로 이동한다. 즉, Eu^{2+} 농도를 증가시키면 Eu^{2+} 이온의 주위에 결정장이 약간 변화되기 때문이다.^{11,12)} 비록 Eu^{2+} 의 4f 전자들이 최외각 껍질에서 전자들의 차폐효과 때문에 격자 주위 환경에 덜 민감하더라도, Eu^{2+} 4f→5d 여기에 의해 발광하며, 또한 5d 전자들은 결정장에 의해 split이 가능하게 되고, 이것이 Eu^{2+} 이온의 발광 피크를 이동시키게 된다.

하나의 Eu^{2+} 이온에서 다른 Eu^{2+} 이온으로 전달되는 비복사 에너지 전이는 교환상호작용, 복사 흡수 또는 다중극자-다중극자 상호 작용의 결과로서 일어난다. 교환상호작용의 경우 금지 전이대의 에너지 전이에 관여되고, 그림계 거리도 5 Å인 점으로 미루어 보아 4f⁷→4f⁶5d¹의 허용된 전이가 발생하는 Eu^{2+} 이온의 전이에는 관여되지 않

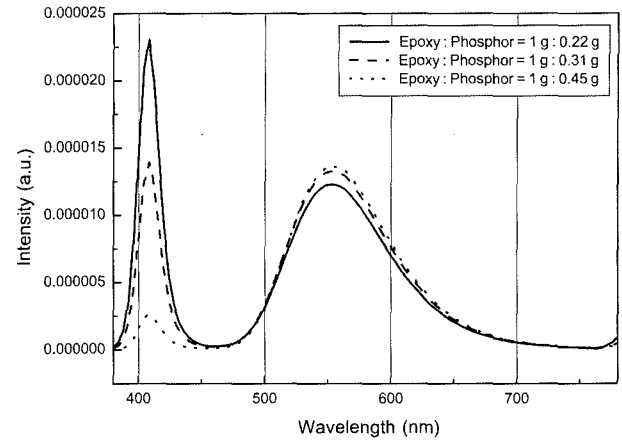


Fig. 5. The emission spectra of a yellow emitting InGaN-based LED with different ratio of epoxy/ $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ phosphor under a 20 mA drive current.

는다고 볼 수 있다.¹³⁾ Eu^{2+} 이온의 4f→5d 전이가 허용되기 때문에, 에너지 이동은 오직 이런 경우에 전기적인 다극 상호작용의 결과로서 일어난다. Eu^{2+} 이온의 바닥상태의 전자배열은 4f⁷을 가지며, 항 기호(Term-symbol)로는 $8S_{7/2}$ 로 표시된다. 이것은 에너지 전이에 의해 4f 궤도의 전자가 들떠 5d 궤도를 점유하지만, 4f⁶→5d¹의 전자배열에서 d궤도가 f궤도만큼 전자를 잘 차폐하지 못해 split 현상이 일어나며 결정장이 커질수록 10Dq 값은 증가한다.

InGaN(405 nm) LED를 에폭시와 황색 형광체의 무게 비율로 혼합하여 리드 프레임의 Reflector cup에 도포하였을 때 측정된 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 황색 형광체가 포함되지 않은 InGaN LED 칩의 경우 발광피크는 405 nm에서 관찰된다. 이것은 InGaN의 활성영역으로부터의 radiative recombination 때문에 나타나는 피크이다. InGaN LED 칩에서 나오는 405 nm의 발광은 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 황색 형광체의 여기원으로 사용된다. 황색 형광체가 에폭시의 무게 비율로 도포되면서 405 nm 자체 스펙트럼은 줄어들고 있으며, 황색 형광체의 영향으로 중심 파장인 550 nm 피크가 증가하는 모습을 보여 주고 있다. 여기에서 550 nm에서 발광 파장은 $(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 의 모체 내에 Eu^{2+} 활성제 이온의 radiative transition 때문에 나타나는 피크이다.

황색 형광체와 에폭시와의 무게비율에 따른 색좌표 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 형광체의 양이 증가할수록 CIE X, CIE Y 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 처음에는 두 개의 파장이 나타나지만 형광체의 양이 증가 할수록 405 nm의 여기 에너지는 감소하고, 도포된 형광체가 여기 에너지를 흡수하여 황색을 발광하므로 증가한다. 결국 405 nm 칩을 이용하여 황색 형광체를 도포하였을 때 나타날 수 있는 색좌표는 점선으로 표시한 일직선 상에만 도시 할 수 있다.

Table 1은 UV 황색 LED Lamp에 대한 색좌표, 광도, 복

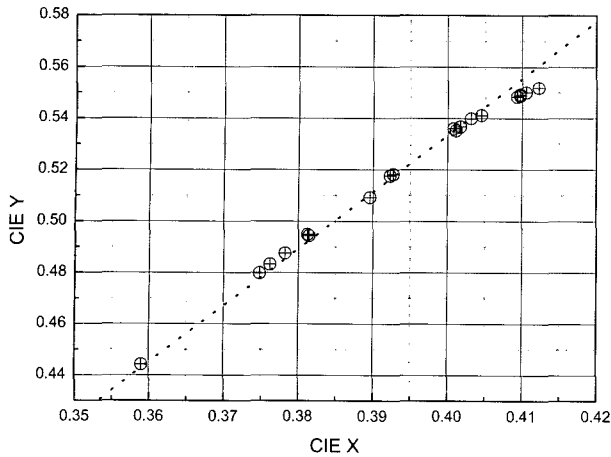


Fig. 6. CIE chromaticity points of InGaN-based (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu yellow LED.

Table 1. The Measured Parameter of a Yellow Emitting InGaN-Based LED with Different Ratio of Epoxy/(Sr,Ba)₂SiO₄:Eu Phosphor Under a 20 mA Drive Current

	CIE x	CIE y	Luminous (lumen)	Radiant flux (watts)
405 nm Chip	0.173	0.0144	0.01473	0.004676
Epoxy:Phosphor (1 g:0.22 g)	0.3812	0.4948	0.6173	0.001800
Epoxy:Phosphor (1 g:0.31 g)	0.3927	0.5182	0.6655	0.001690
Epoxy:Phosphor (1 g:0.45 g)	0.4097	0.5488	0.6832	0.001470

사랑을 PR-650 SpectraScan Colorimeter를 이용하여 20 mA의 동작 전류에서 측정된 값을 정리한 것이다. 405 nm UV LED 램프의 lumen 값은 0.01473이다. 그러나 황색 형광체가 첨가되면서 점차 증가하는 것을 보여 주고 있다. 이것은 lumen 값은 시감도 곡선으로 나타내는 값으로 405 nm에서 나오는 자색광은 높은 값을 가질 수 없기 때문이다. Fig. 5에서 에폭시와 황색 형광체의 무게 비율에서 1:0.45보다 더 높은 경우에는 405 nm의 자체 피크는 없을 것이다. 하지만 표에서 나타내는 값으로 알 수 있듯이 황색 형광체의 양이 증가되는 비율과 UV 황색 LED의 광도를 비교할 때 무게 비율이 1:0.45가 최적이고, 그 이후의 황색 형광체 첨가는 405 nm의 여기 에너지의 한계로 여기 에너지의 잠식원(Luminescent Killer)으로 작용하게 되어 광도를 떨어뜨린다. 따라서, UV LED 칩의 광도에 따라 에폭시와 형광체의 비율은 달라 질 수 있다.

4. 결 론

고상 반응으로 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu 황색 형광체를 합성한 결

과, 중심파장이 550 nm을 갖는 넓은 발광 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 발광효율이 제일 좋은 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu 황색 형광체를 이용하여 UV 황색 LED Lamp를 제조한 결과, 에폭시와 황색 형광체의 무게 비율이 1:0.45에서 가장 좋은 광도값을 얻을 수 있었다. 이 때 색좌표는 CIE x=0.4097, CIE y=0.5488이었다. 이로써 (Sr,Ba)₂SiO₄:Eu 황색 형광체는 UV LED 칩에 청색 형광체와 함께 도포하여 백색을 구현할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. S. Nakamura and G. Fasol, "The Blue Laser Diode : GaN Based Light Emitters and Lasers," Springer, Berlin, 343 (1997).
2. Y. Narukawa, I. Niki, K. Izuno, M. Yamada, Y. Murazaki, and T. Mukai, "Phosphor-Conversion White Light Emitting Diode Using InGaN Near-Ultraviolet Chip," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** 371-73 (2002).
3. R. Mueller-Mach and G. O. Mueller, "White Light Emitting Diodes for Illumination," *Proc. SPIE.*, **3938** 30-41 (2000).
4. J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, and H. D. Park, "White Light-Emitting Diodes of GaN-Based Sr₂SiO₄:Eu and the Luminescent Properties," *Appl. Phys. Lett.*, **82** 683-85 (2003).
5. J. K. Park, K. J. Choi, C. H. Kim, H. D. Park, and S. Y. Choi, "Optical Properties of Eu²⁺-Activated Sr₂SiO₄ Phosphor for Light-Emitting Diodes," *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **7** H15-H17 (2004).
6. S. H. M. Poort, W. P. Blokpoel, and G. Blasse, "Luminescence of Eu²⁺ in Barium and Strontium Aluminate and Gallate," *Chem. Mater.*, **7** 1547-51 (1995).
7. T. L. Barry, "Fluorescence of Eu²⁺-Activated Phases in Binary Alkaline Earth Orthosilicate Systems," *J. Electrochem. Soc.*, **115** 1181-84 (1968).
8. K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence Characteristics of Sr₃MgSi₂O₈:Eu Blue Phosphor for Light Emitting Diodes(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** 573-77 (2004).
9. S. H. M. Poort, W. Janssen, and G. Blasse, "Optical Properties of Eu²⁺-Activated Orthosilicates and Orthophosphates," *J. Alloy Comp.*, **260** 93-7 (1997).
10. S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. van Kuip, and G. Blasse, "Luminescence of Eu²⁺ in Silicate Host Lattices with Alkaline Earth Ions in a Row," *J. Alloy Comp.*, **241** 75-81 (1996).
11. F. C. Palilla, A. K. Levine, and M. R. Tomkus, "Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MA₂O₄ Activated by Divalent Europium," *J. Electrochem. Soc.*, **115** 642-44 (1968).
12. J. Qiu, K. Miura, N. Sugimoto, and K. Hirao, "Preparation and Fluorescence Properties of Fluoroaluminate Glasses Containing Eu²⁺ Ions," *J. Non-Cryst. Solids.*, **213-214** 266-70 (1997).
13. D. L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids," *J. Chem. Phys.*, **21** 836-50 (1953).