

## Luminescence Characteristics of $Mg^{2+} \cdot Ba^{2+}$ Co-Doped $Sr_2SiO_4:Eu$ Yellow Phosphor for Light Emitting Diodes

Kyoung Jae Choi,<sup>†</sup> Soon Duk Jee,\* Chang Hae Kim, Sang Hyuk Lee,\* and Ho Kun Kim\*\*

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

\*Department of Technology Education, Korea National University of Education, Cheongwon 363-781, Korea

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

(Received April 10, 2006; Accepted March 5, 2007)

### LED용 $Mg^{2+} \cdot Ba^{2+}$ Co-Doped $Sr_2SiO_4:Eu$ 노란색 형광체의 발광특성

최경재<sup>†</sup> · 지순덕\* · 김창해 · 이상혁\* · 김호건\*\*

한국화학연구소 화학소재연구부

\*한국교원대학교 기술교육과

\*\*한양대학교 응용화학과

(2006년 4월 10일 접수; 2007년 3월 5일 승인)

#### ABSTRACT

An improvement for the efficiency of the  $Sr_2SiO_4:Eu$  yellow phosphor under the 450~470 nm excitation range have been achieved by adding the co-doping element ( $Mg^{2+}$  and  $Ba^{2+}$ ) in the host. White LEDs were fabricated through an integration of an blue (InGaN) chip ( $\lambda_{em}=450$  nm) and a blend of two phosphors ( $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  yellow phosphor+CaS:Eu red phosphor) in a single package. The InGaN-based two phosphor blends ( $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  yellow phosphor+CaS:Eu red phosphor) LEDs showed three bands at 450 nm, 550 nm and 640 nm, respectively. The 450 nm emission band was due to a radiative recombination from an InGaN active layer. This 450 nm emission was used as an optical transition of the  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  yellow phosphor and CaS:Eu red phosphor. As a consequence of a preparation of white LEDs using the  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  yellow phosphor and CaS:Eu red phosphor, the highest luminescence efficiency was obtained at the 0.03 mol  $Ba^{2+}$  concentration. At this time, the white LEDs showed the CCT (5300 K), CRI (89.9) and luminous efficacy (17.34 lm/W).

**Key words :** Phosphor, LED (Light Emitting Diode), PL, White 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 LED(lighting emitting diode)가 차세대 조명광원으로 급부상하고 있다. 일반적인 LED의 동작원리를 살펴보면 단자 간에 전압을 가하면 전류가 흘러 p-n접합 부근 혹은 활성층에서 전자와 홀의 결합에 의해 빛을 방출하는 소자를 말한다. 또한 질화물 반도체의 고휘도 청색 LED의 개발 성공이 1993년 말 일본 니치아 화학의 슈지 나카무라에 의해 이룩된 바 LED로 빛의 삼원색을 구현하게 되었고, 이어서 청색 LED에 YAG 형광체를 결합하여 만든 백색 LED 개발은 LED 조명을 현실적으로 가능하게 만든 획기적인 발명이라고 할 수 있

다. 이러한 LED를 이용한 반도체 조명이 새롭게 부각되고 있는 이유를 살펴보면 무엇보다도 기존의 조명 기기보다 저 전력, 10만 시간의 장수명, 그리고 뛰어난 내구성 및 견고성, 나아가서는 다양한 집적화 및 정교한 디자인이 가능하여 빛이 필요한 분야에서 LED 응용이 가능한 점이다. 현재 LED는 이런 장점들로 인해 널리 이용되고 있으며 그 부가가치는 무한하다. 하지만 대부분 기술을 가진 외국에 의해 시장이 잠식되고 있으며, 국내의 경우 일본에 기술료를 제공하거나 전량 수입하는 실정이다. 따라서 이를 대체하기 위해 독자적으로 청색 칩에 의해 여기 될 수 있는 고효율 형광체의 개발이 절실하다.<sup>1-3)</sup>

$Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$ 은 고효율 노란색 형광체로 장파장 영역에서도 높은 휘도를 가지고 있어 YAG 형광체를 대체 할 수 있는 LED용 형광체이다. 또한 백색 LED에서는 고 성능 지수(lm/W)이외에 또 다른 조건을 갖추어야 하는데 이는 색좌표와 상관 색온도(CCT: correlated color temperature), 그리고 색 연색성 계수(CRI: color rendering index)를 들 수가 있다. 따라서 본 연구에서는  $Mg^{2+}$ ,

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyoung Jae Choi

E-mail : choikj@kriect.re.kr

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

$Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  형광체와  $CaS:Eu^{2+}$  적색 형광체를 청색 LED에 도포하여 백색 LED를 구현하고, 여기에서 나오는 발광효율, 색좌표, CCT, CRI 값을 조사하였다.<sup>4,7)</sup>

## 2. 실험 방법

$Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  노란색 형광체를 얻기 위해 출발물질로 고순도(99.9%)  $SrCO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Eu_2O_3$  원료를 사용하여 일반적인 고상 반응에 의하여 합성하였다. 시료가 일정한 조성이 되도록 각각을 칭량한 다음, 마노유발에서 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 아세톤을 사용하여 습식으로 40분간 혼합하였다. 남아있는 수분이나 아세톤을 제거하기 위해서  $100^\circ C$ 에서 1시간동안 건조시켰다. 3가 상태의 Eu를 2가의 Eu으로 환원시키기 위해서 시료를 25%  $H_2/N_2$  분위기에서  $1100\sim 1400^\circ C$ 에서 각각 3시간동안 소결하여 원하는 조성의 형광체를 합성하였다. 이때 가스의 유량은  $200\text{ ml/min}$ 으로 유지하였다. 형광체의 발광특성은 빛 발광(PL) 및 여기 스펙트럼을 제는 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer LS 50 spectrometer를 사용하여 측정하였다.

백색 LED Lamp의 제조 방법은 리드 프레임의 Reflector 안에 에폭시와  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  노란색 형광체와  $CaS:Eu^{2+}$  적색 형광체를 (0.3 g:0.03 g) 무게 비율로 혼합하여 도포하였다. 측정장비는 Optronic Laboratories사의 OL 770-LED 로 모두 20 mA를 동작전류로 하여 측정하였다.<sup>8)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

$Sr_2SiO_4:Eu$  형광체의 여기 및 발광스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 여기 스펙트럼을 살펴보면  $300\sim 430\text{ nm}$ 까지

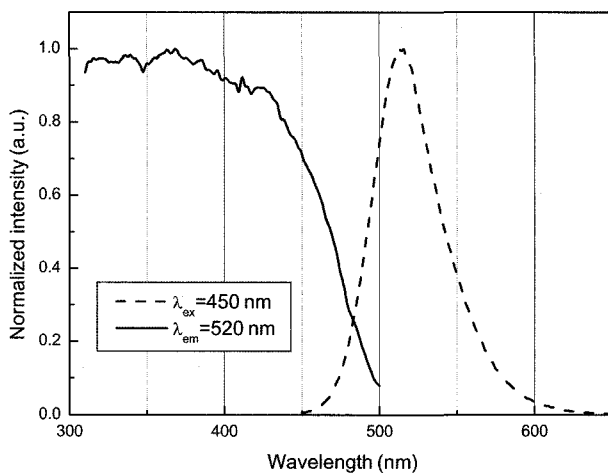


Fig. 1. Typical PL excitation and emission spectra of  $Sr_2SiO_4:Eu$  phosphor.

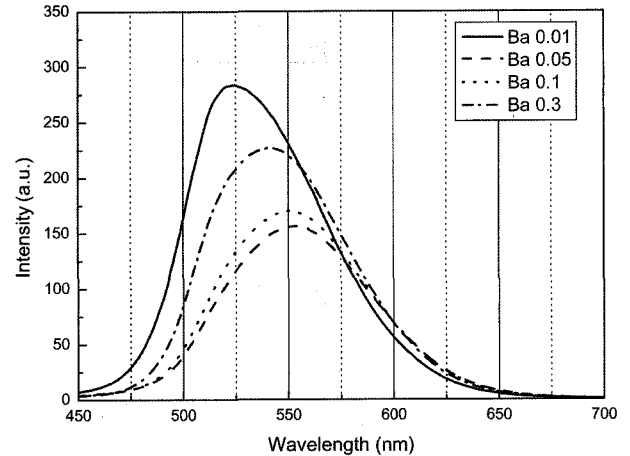


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of the  $Ba^{2+}$  co-doped effect on the emission bands of 0.03 mol  $Eu^{2+}$  concentration under the 455 nm excitation.

높은 여기 밴드를 가지고 있어 백색 LED 램프 제작에 주로 사용되는 InGaN(Blue LED)와 InGaN(UV LED) 화합물 반도체를 사용하여 백색 LED를 구현할 수 있다. 발광 스펙트럼은 중심파장이  $520\text{ nm}$ 로 밴드폭이 넓은 것을 알 수 있다.<sup>4)</sup> 하지만 적색 부분이 적어 백색 LED를 구현하는데 어려움이 있다. 그래서  $Sr_2SiO_4:Eu$  형광체에  $Sr^{2+}$  자리에  $Ba^{2+}$ 를 치환하여 나타나는 발광스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 위 그림에서 알 수 있듯이,  $Sr^{2+}$  자리에  $Ba^{2+}$ 를 치환하면 중심파장이  $550\text{ nm}$ 까지 이동을 하고, Ba 량이 증가할수록 파장은 단파장 쪽으로 이동을 하고 휘도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은  $Sr_2SiO_4$ 의 결정 구조로 설명할 수 있다.  $Ba^{2+}$ 의 농도가 0.01 mol일 때 정방정계 구조를 갖고,  $Ba^{2+}$ 의 농도가 0.05 mol로 증가하면 사방정계 구조로 바뀌게 된다.  $Sr_2SiO_4$ 의 사방정계에서 알카리 토금속 이온의 치환은 C-축을 따라 사슬을 형성한다. 이 사슬에 치환되는  $Eu^{2+}$  이온은 최외각 음이온의 이웃 원자들의 영향 때문에 양전하를 띄게 된다. 이 양전하들은 선택적으로 하나의 d-orbital을 따라 배열할 수 있다.<sup>9,10)</sup> 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 파장이 단파장 쪽으로 이동을 한다. 이와 같은 결과를 X-선 회절분석으로 확인할 수 있었으며 Fig. 3에 나타내었다.  $Ba^{2+}$ 의 농도가 0.01 mol일 때  $2\theta=26.72^\circ$ ,  $27.70^\circ$ 와  $32.35^\circ$  부근에 나타나는 회절 피크로  $Sr_2SiO_4$ 의 결정구조는 정방정계 구조임을 알 수 있다.

$Ba^{2+}$  이온이 치환된  $Sr_2SiO_4:Eu$  노란색 형광체에  $Mg^{2+}$  이온이 첨가 되었을 때 휘도가 증가되는 발광 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 위 그림에서  $Mg^{2+}$  이온이 첨가 되었을 때 휘도는 약 12% 증가한 것을 볼 수 있다. 참고

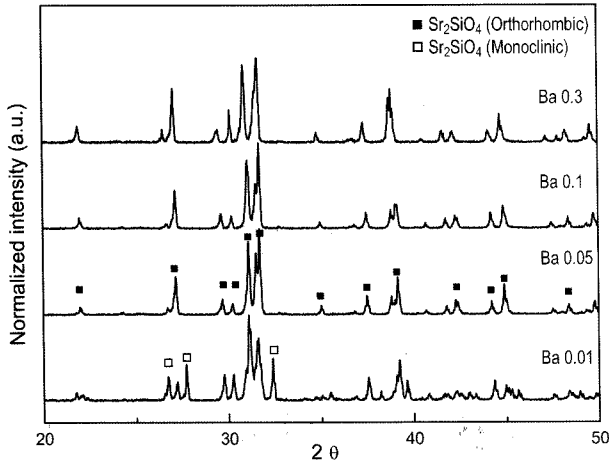


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $(Sr_{1.97-x}, Ba_x) SiO_4:Eu_{0.03}$  powders.

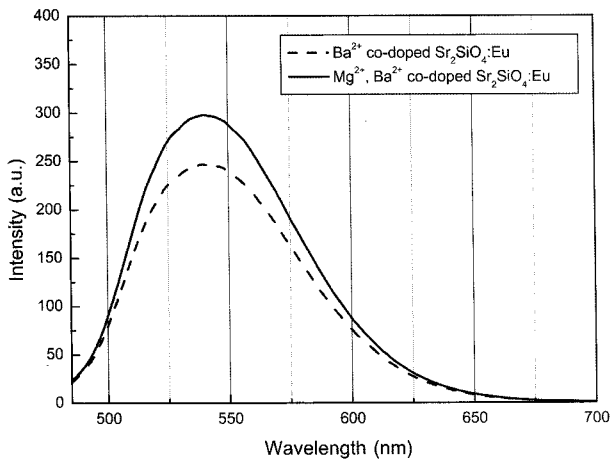


Fig. 4. Relative emission spectra of  $Ba^{2+}$  co-doped,  $Ba^{2+} \cdot Mg^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  under 455 nm excitation.

문헌 5에서  $Sr_2SiO_4:Eu$  노란색 형광체에  $Mg^{2+}$  이온을 첨가할수록  $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$  청색 형광체의 결정구조로 바뀌게 된다. 하지만, 여기에서는 중심파장이 540 nm로 변화가 없는 것을 보아  $Mg^{2+}$  이온은 결정구조에는 영향을 주지 못하고 소결제로 작용하여 휘도를 증가시키는 요인으로 작용하였다.<sup>6)</sup>

Fig. 5은 각각의 형광체를 455 nm, 465 nm에서 여기시켜 측정한 발광 스펙트럼이다. 이 때  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  형광체는 YAG:Ce 형광체보다 여기 파장이 짧을수록 높은 휘도를 나타내고 있다. 실리콘이트를 모체로 하는 형광체는 300~430 nm까지는 흡수 밴드가 높는데, 430 nm 이후에는 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 이에 반해 YAG 형광체는 400 nm부터 점차 증가하다가 460 nm 부근에서 가장 높고 그 이후에는 점차로 감소한다. 다시 말해, 포물선 형태를 띠고 있다. 백색 LED는 Blue LED를 에폭시와 노란색 형광체의 무게 비율로 혼합하여 리

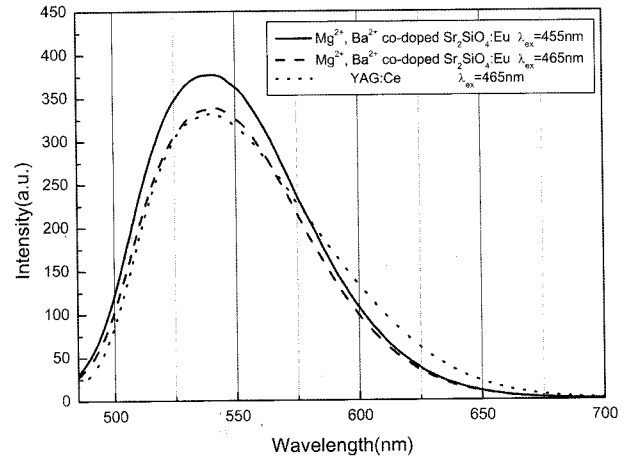


Fig. 5. Relative emission spectra of  $Ba^{2+}$  co-doped,  $Ba^{2+} \cdot Mg^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  and YAG:Ce under 455 nm and 465 nm excitation.

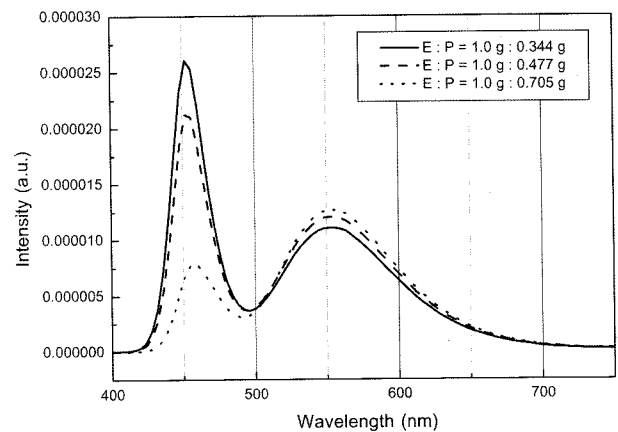


Fig. 6. Relative emission spectra of a white-emitting InGaN-based LED with different ratio of epoxy/ $Ba^{2+} \cdot Mg^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  phosphor under a 20 mA drive current.

드 프레임의 Reflector cup에 도포하였을 때 측정한 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 백색 LED 램프는 450 nm, 550 nm에서 두 개의 파장을 나타내고 있다. 450 nm의 파장은 InGaN의 활성영역으로부터의 radiative recombination 때문에 나타나는 피크이다. InGaN LED chip에서 나오는 450 nm의 발광은  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  co-doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  노란색 형광체의 여기원으로 사용된다. 노란색 형광체가 에폭시의 무게 비율로 도포되면서 450 nm 자체 스펙트럼은 줄어들고 있으며, 노란색 형광체의 영향으로 중심 파장인 550 nm 피크가 증가하는 모습을 보여 주고 있다.

노란색 형광체와 에폭시와의 무게비율에 따른 색좌표 변화를 Fig. 7에 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 450 nm의 여기 에너지는 감소

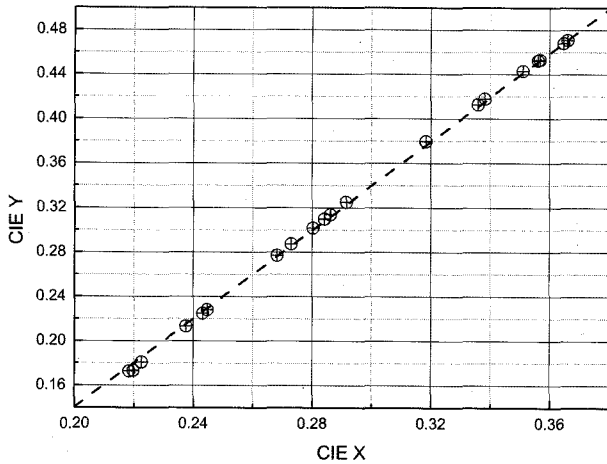


Fig. 7. CIE chromaticity points of InGaN-based Ba<sup>2+</sup>·Mg<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu LED.

Table 1. The Measured Parameter of a White-Emitting InGaN-Based LED with Different Ratio of Epoxy/Ba<sup>2+</sup>·Mg<sup>2+</sup> Co-Doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu Phosphor Under a 20 mA Drive Current

Epoxy:Phosphor	CIE X	CIE Y	CCT (K)	CRI	Efficacy (lm/W)
1.0 g:0.344 g	0.2752	0.2880	10600	69.47	19.94
1.0 g:0.477 g	0.2952	0.3264	7600	65.02	21.68
1.0 g:0.705 g	0.3549	0.4423	5000	55.75	22.67

하고, 도포된 형광체가 여기 에너지를 흡수하여 노란색을 발광하므로 550 nm는 증가한다. 결국 InGaN(450 nm) chip을 이용하여 노란색 형광체를 도포하였을 때 나타날 수 있는 색좌표는 점선으로 표시한 일직선 상에만 도사 할 수 있다.

Table 1은 백색 LED Lamp에 대한 색좌표, 상관 색온도 (CCT), 색 연색성 계수(CRI)와 발광 효율을 OL 770-LED를 이용하여 20 mA의 동작 전류에서 측정한 값을 정리한 것이다. 표에서 형광체의 양이 증가할수록 발광효율은 증가하지만 CRI 값은 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 노란색 형광체와 적색 형광체 CaS:Eu<sup>2+</sup>를 혼합하여 백색 LED를 제조하였다. Fig. 8에서 YAG 형광체와 두 가지 형광체를 혼합하여 제조한 백색 LED를 비교하여 나타낸 그래프이다. Table 2는 Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 노란색 형광체와 적색 형광체 CaS:Eu를 무게비율로 (0.3 g:0.03 g) 혼합하여 Blue (InGaN) LED chip에 도포하여 백색 LED를 제작한 결과, YAG 형광체와 비교하여 측정한 값으로 CRI(89.9), 발광효율은 17.34 lm/W로 우수한 발광특성을 나타내고 있다.

4. 결 론

고상 반응으로 Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 노란색

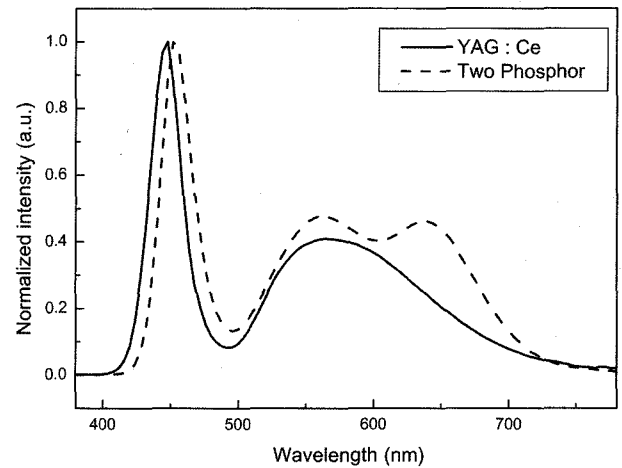


Fig. 8. Relative emission spectra of a white-emitting InGaN-based YAG:Ce LED and InGaN-based two phosphor blends (Ba<sup>2+</sup>·Mg<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu+CaS:Eu) LED under a 20 mA drive current.

Table 2. The Measured Parameter of a White-Emitting InGaN-Based YAG:Ce LED and InGaN-Based Two Phosphor Blends (Ba<sup>2+</sup>·Mg<sup>2+</sup> Co-Doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu+CaS:Eu) LED Under a 20 mA Drive Current

Phosphor	CIE X	CIE Y	CCT (K)	CRI	Efficacy (lm/W)
YAG:Ce	0.3265	0.3216	5800	84.58	16.08
Two Phosphor	0.3344	0.2970	5400	89.88	17.34

형광체를 합성한 결과, 중심파장이 550 nm이고 밴드폭이 넓은 발광 스펙트럼을 얻을 수 있었다. Ba<sup>2+</sup>의 농도가 0.3 mol 일 때, 발광효율이 좋은 Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 노란색 형광체를 이용하여 백색 LED Lamp를 제조한 결과 YAG 형광체를 대체할 수 있는 발광효율을 얻을 수 있었다. 하지만, 조명에 사용할 경우 색좌표, CCT, CRI 값을 고려해야 하기 때문에 부족한 적색 부분은 적색 형광체의 혼합으로 문제점을 해결할 수 있다. 이로써 Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> co-doped Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu 노란색 형광체와 CaS:Eu<sup>2+</sup> 적색 형광체를 Blue(InGaN) LED chip과 결합하여 백색 LED를 구현할 때, CCT(5400 K), CRI(89.9), 발광효율은 17.34 lm/W로 나타났다.

REFERENCES

1. S. Nakamura and G. Fasol, "The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers," pp. 191-221, Springer, Berlin, 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  $Sr_2SiO_4:Eu$  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  $Eu^{2+}$ -Activated  $Sr_2SiO_4$  Phosphor for Light-Emitting Diodes," *Electrochemical and Solid-State Lett.*, **7** H15-17 (2004).
6. J. K. Park, K. J. Choi, S. H. Park, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Application of  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  Co-Doped  $Sr_2SiO_4:Eu$  Yellow Phosphor for White-Light-Emitting Diodes," *J. Electrochem. Soc.*, **152** H121-23 (2005).
7. S. H. M. Poort and G. Blasse, "The Influence of the Host Lattice in the Luminescence of Divalent Europium," *J. Lumin.*, **72** 247-49 (1997).
8. K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence Characteristics of  $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$  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  $Eu^{2+}$ -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  $Eu^{2+}$  in Silicate Host Lattices with Alkaline Earth Ions in a Row," *J. Alloy Comp.*, **241** 75-81 (1996).