

고연색 LED용 적색 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 합성 및 발광특성 연구

이성훈* · 김종수**,** · 강태욱*** · 류종호** · 이상남****†
* (주)효성, **부경대학교 융합디스플레이공학과,
부경대학교 LED협동과정, *†부경대학교 인쇄공학과

Synthesis and Luminescence of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Red Phosphor for High Color-Rendering White LED

Sung Hoon Lee*, Jong Su Kim**,**, Tae Wook Kang***,
Jong Ho Ryu** and Sang Nam Lee****†

*R&D Business Lab, Hyosung Corporation

**Department of Display Engineering, Pukyong National University

***Interdisciplinary Program of LED and Solid State Lighting Engineering, Pukyong National University

****†Department of Graphic arts and Information Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

Red phosphors, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, were synthesized as a single-phase crystal structure by optimizing carbon and Eu^{2+} contents in a carbothermal reduction nitridation method. With increasing Eu^{2+} contents, the photoluminescence spectra were red-shifted from 600 nm peak for 1 mol% for to 700 nm for 7 mol%. It was suggested that this red shift is attributed to the energy transfer from one low-energy sited Eu^{2+} (1) to other high-energy sited Eu^{2+} (2). Finally, the best red sample (620 nm emission peak and 80 nm half width for 3 mole% of Eu^{2+}) was packaged on a Blue LED together with two additional green and yellow phosphors, the fabricated White LED showed a high color-rendering index of 90 and white color coordinates of $x=0.321$ and $y=0.305$.

Key Words : Red Phosphor, White LED, Color Rendering, Nitride, Carbothermal Reduction Nitridation

1. 서 론

최근 히토류 이온을 활성제로 사용한 산화물 형광체가 고체조명(Solid State Lighting)인 WLED(White light-emitting diodes)에서 주목을 받고 있다[1-2]. 고체조명으로 각광받고 있는 발광다이오드(Light emitting diode, LED)는 작은 크기, 환경친화성, 에너지 절약, 높은 휘도, 긴 수명 등으로 형광등이나 백열등을 능가할 수 있는 조명이다. 모든 WLED

장치 중에서 pc-WLEDs(phosphor-converted white LEDs)가 색 온도 조절성, 적당한 연색지수, 높은 안전성 등의 장점 때문에 가장 주목받고 있다[3]. White LED는 현재 Blue LED 칩 위에 황록색 형광체를 도포하여 소자를 제조함으로써 제조되고 있다. 이 방법은 1997년 일본의 니치아사가 GaN 박막으로 제조된 Blue LED 소자위에 YAG:Ce 형광체를 결합하여 개발하였다[3]. White LED 소자의 경우, 광반도체의 빛을 가시광으로 전환하는 형광체가 있어야 제조가 가능하다[4-7]. 특히, 고연색성, 고색율에 이용하는 White LED는 청색광 영역에서 발광효율이 우수한 적색 형광체가 필요

†E-mail: sangnam@pknu.ac.kr

하며, 상용으로 (Ca,Sr)AlSiN₅:Eu²⁺ 적색 형광체를 많이 사용하고 있는 상황이다. 이 형광체는 높은 열 안정성을 가지고 있고, 녹색과 노란색 형광체를 혼용하여 색재현율을 높이는데 사용되고 있다. 그러나 (Ca,Sr)AlSiN₅:Eu²⁺ 형광체는 합성 공정이 매우 어려워 생산비용이 높고, 기초 원료로 쓰여지는 질화물 원료가 반응성이 뛰어나 글러브 박스(glove box)내에서 작업해야 하는 불편함이 따르고, 고가이다. 또한 color control을 위한 알칼리토 이온자리에 다른 금속 이온(ex. Sr, Ba etc.)을 치환하기가 어렵다. 따라서 본 실험에서는 이러한 문제점을 간략화하고 파장의 이동을 쉽게 할 수 있는 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ 질화물 형광체를 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation; CRN)을 사용하여 일반 Tube 전기로와 분위기 박스로를 사용하여 합성하였다. 따라서 본 연구에서는 적색 형광체인 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ 형광체의 Eu²⁺ 이온의 농도를 각각 0.5 ~ 2%로 도핑하여 적색 편이 현상(Red-Shift)을 관찰하였고, 적절한 탄소 농도를 통해 탄소환원 질화법에 의한 상변이와 광특성을 분석하였다.

2. 실험 과정

2.1 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation method)

Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ 형광체를 얻기 위해 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation; CRN)을 사용하였다. 출발 물질 SrCO₃ (Aldrich, 99.99 %), Si₃N₄ (Ube SN-E10, 95%), Eu₂O₃ (Shintsu, 99.99 %) 그리고 carbon (고순도화학, 99.99%)를 사용하였다. 먼저 900 °C까지 진공상태를 유지하며, 900 °C 이후부터 N₂ 가스 분위기를 만들어 주며 1450 °C까지 온도를 증가시켜 6시간 동안 유지하여 질화 반응을 진행한다.

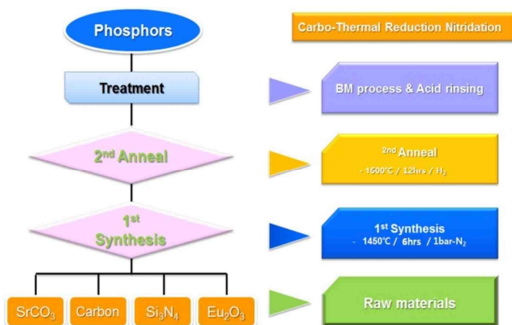
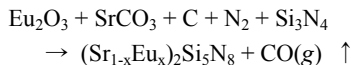


Fig. 1. Synthesis process of Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ Carbothermal reduction nitridation process.

2차 열처리시 강한 환원 반응을 통하여 Eu의 과정 및 잔류 carbon을 제거하여 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation; CRN)을 진행하였다. 본 실험의 탄소환원 질화법 공정은 Fig 1과 같다. 탄소환원 질화법을 통하여 반응 메커니즘은 탄소를 통한 질화반응이 주반응이며, 질화반응으로 인한 원료간의 반응성을 통하여 합성되어진다.

2.2 측정 및 분석

탄소 환원 질화법을 통하여 합성된 Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ 형광체의 결정구조의 분석을 위해 X-ray diffraction (XRD)(Rigaku, UltimaV)을 이용하였다. 측정조건은 Cu-Kα방사, 10°~ 80°의 회절각(2θ) 범위로 측정하였고, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)의 diffraction file을 이용하여 회절 패턴을 비교 분석하였다. 광학적 특성을 분석하기 위해 형광분광 광도계(DALSA PRO-5200, Xe lamp)를 이용하여 photoluminescence (PL)을 측정하고 분석하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 Carbon 농도에 따른 형광체의 구조적, 광학적 특성

Fig 2(a)는 carbon의 농도에 따른 PL 스펙트럼이다. Sr₂Si₅N₈을 합성하기 위해 쓰여지는 원료 중 oxygen를 포함한 원료 SrCO₃와 Eu₂O₃에 대한 산소 함량비를 계산하여 oxygen 1mol당 carbon 1 mol을 100%로 표시하였다. PL 스펙트럼에서 확인되는 것과 같이 carbon의 농도가 25%일 경우 545 nm의 발광특성이 확인되어지며, 이는 SrSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 형광체의 특성으로 생각된다. Fig 2(b)에서 보는 바와 같이 SrSi₂O₂N₂의 상이 혼재되어 있음을 확인하였다[8].

탄소환원 질화법의 가장 중요한 변수로 작용하는것은 carbon 양에 따른 질화 반응이다. Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺의 단일상을 형성하며, PL Intensity가 가장 높게 나타나는 최적화 실험이 필요하다. 이론적으로는 Oxygen의 함량비에 따른 carbon 함량비가 CO₂가 되어 질화되는 메커니즘으로 그 이론적 함량비는 정해져 있으나, 앞서 진행된 실험과 같이 질화를 목적으로 하는 초기원료 SrCO₃의 열분해와 주변 환경에 따라 질화 반응이 변화하여 SrSi₂O₂N₂와 Sr₂Si₅N₈의 혼재상으로 되었음을 Fig 2(b)에서 확인된다.

앞서 실험 결과 탄소환원 질화법에서 있어서 이론적 함량비 보다 총 질량에 따라 carbon량이 주요한 변수로 확인된다. 따라서, 총 질량중량비 1.5 ~ 8.5 wt%로 1 wt%씩 변화하여 실험을 진행하였다. Fig 3(a)와 같이 Sr₂Si₅N₈:0.03Eu²⁺의 carbon 중량비가 증가할수록 발광 파장이 적색편이 현상이 있어남을 확인하였다. 그리고 발광 강도는 carbon 중량비가 증가할수록 PL Intensity가 증가하였다. 이는 먼저

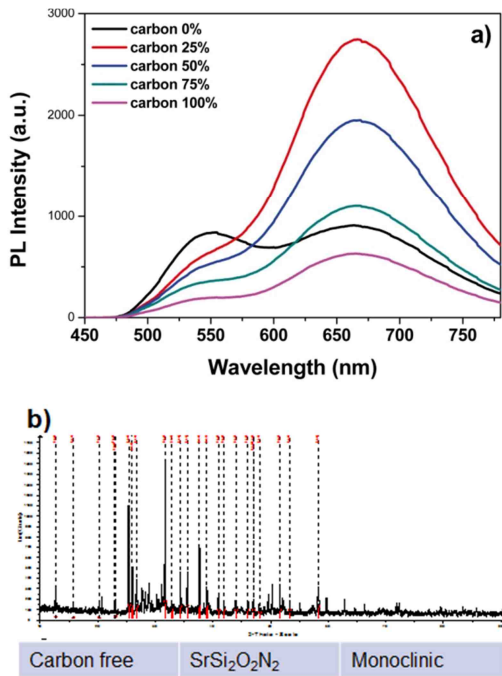


Fig. 2. (a) PL spectra according to carbon concentration, (b) Carbon 0% sample XRD Patterns.

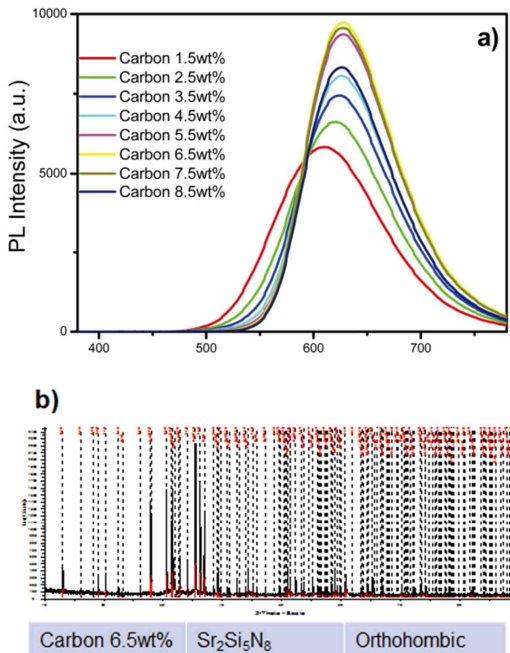


Fig. 3. (a) Carbon concentration by weight ratio PL spectra, (b) Carbon 6.5 wt% sample XRD Patterns.

carbon량에 따른 XRD Pattern들을 확인한 바와 같이 carbon 중량비가 적을수록 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 상이 형성되어 Yellow ($\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$) 발광이 증침된 결과이며, 발광 강도를 확인하였을 때 6.5 wt%가 가장 높게 나타났다. 또한 6.5 wt%를 첨가한 샘플은 Fig 3(b)와 같이 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 단일상으로 확인되었다.

3.2 Eu 농도에 따른 형광체의 광학적 특성

Fig. 4(a)는 Eu 농도에 따른 XRD Pattern들이다. Eu가 증가 할수록 pattern들의 변화는 크게 없으나, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ phase (JCPDS CARD No.49-0840)가 확인되었다. 이는 Eu의 농도에 따른 상변이는 아닌 것으로 생각된다. 1차 소성으로 합성된 형광체로써 carbon에 의한 질화 반응이 완벽히 이뤄지지 않은 것으로 확인된다. 이는 2차 열처리를 한 샘플의 XRD Patterns에서 확인하였다. Fig 4(b)는 2차 열처리를 진행 시 모든 샘플은 단일상으로써 JCPDS CARD No.85-0101과 일치한다. 이는 1차 소성으로 형성된 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 와 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 상이 1차 소성시 투입한 탄소로 인하여 질화 반응이 완벽하지 못하여, 2차 소성으로 존재하고 있는 산소가 잔류 탄소

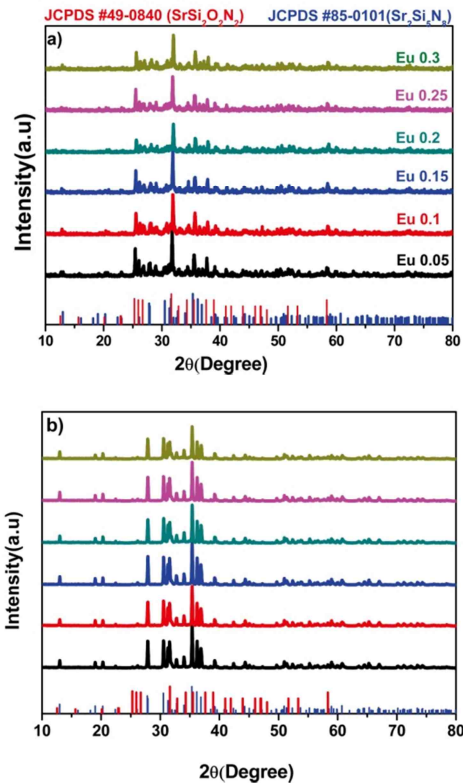


Fig. 4. (a) XRD Patterns of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ by Eu concentration, (b) XRD patterns of secondary sintering $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ according to Eu concentration.

에 의해 제거되어 질화 반응이 다시 일어나면서 단일상으로 상변이 됨을 알 수 있다. 따라서 탄소의 농도에 따라 형광체의 상에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ Red 형광체는 Eu 농도가 증가할수록 적색 편이 (Red shift)한다. 일반적으로 형광체의 메커니즘으로 격자 내에서 Activator로 작용하는 Eu 이온이 주변 환경에 따른 결정장(crystal field) 세기에 따라 f-d 궤도의 전이를 결정하여 발광 색을 정하게 된다. Fig. 5에 나타난 모식도와 같이 이온 전자 구름 효과(Nephelauxetic Effect)라고 한다. 하지만 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 형광체는 격자 내에서 energy transfer로 인하여 파장의 이동이 일어난다[3,9,10,11].

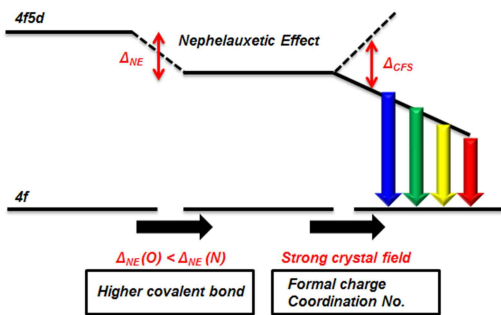


Fig. 5. Nephelauxetic Effect in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ lattice.

Host ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, Orthorhombic structure) 격자 내에 화학 조성은 같으나 대칭성이 다른 복수의 사이트가 존재할 경우, 발광원 이온은 두 사이트에 모두 도핑되게 되는데, 이런 경우 동일 대칭을 가지는 이온간의 에너지 전달과 더불어 다른 대칭을 가지는 이온간에도 에너지 전달이 발생하게 된다. 대칭성의 차이로 각각의 이온에서는 다른 에너지의 빛이 나오며, 두 종류의 발광원 사이에 에너지 전달양에 따라 전체 형광체의 발광 색이 결정되게 된다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 은 2 종류의 Sr site를 갖는다[12]. 서로간의 대칭성을 비교하면 site에 도핑되는 이온 즉, Eu는 서로 다른 대칭을 갖게 되는데 이는 Eu 이온간의 에너지 전달이 활발히 일어남을 알 수 있다. 따라서 Eu 이온이 도핑 농도가 증가할수록 높은 에너지를 갖는 Sr I Site에서 상대적으로 낮은 에너지를 갖는 Sr II Site로 에너지 전달이 일어난다.

Fig. 6은 에너지 전달에 대한 모식도이다[9]. 결론적으로 전체적으로 발광 스펙트럼이 적색 편이 (Red shift)하는 현상이 나타난다.

Fig. 7(a)는 0.1 Eu^{2+} 농도일 때 Gaussian fitted PL spectra이다. (b)는 0.2 Eu^{2+} 농도일 때 Gaussian fitted PL spectra이다. PL 스펙트럼에서 확인한 바와 같이 [(EuSr I site)/(EuSr II site)]는 농도가 증가할수록 확연히 intensity가 감소되는 것을 확인하였다. 그러므로 높은 에너지의 Sr I Site에서 낮은 에너지의 Sr II Site

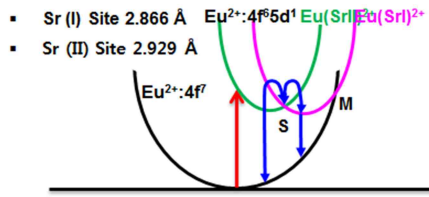


Fig. 6. The distance between ions and the mechanism of luminescence mechanism of each site of $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$.

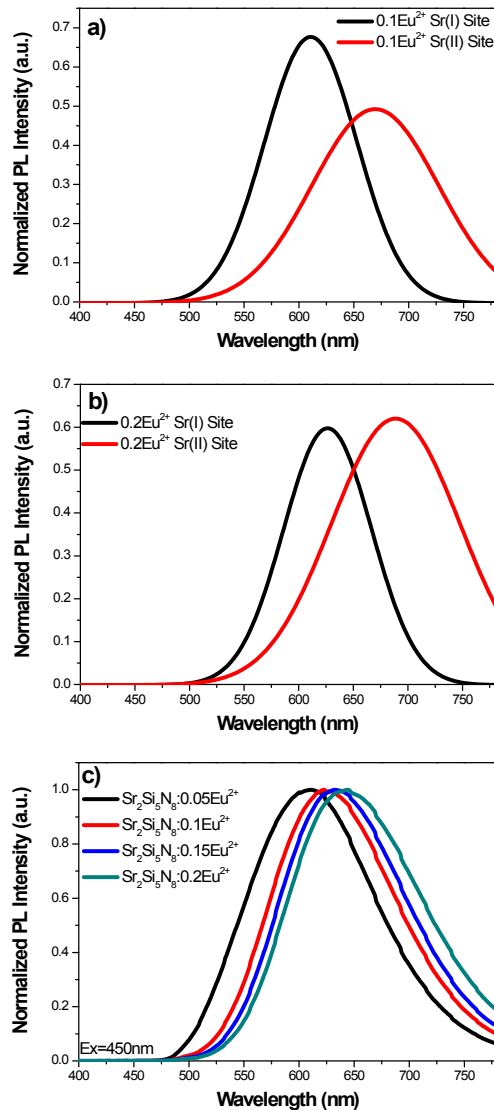


Fig. 7. (a) $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.1\text{Eu}^{2+}$ Gaussian fitted PL spectra, (b) $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.2\text{Eu}^{2+}$ Gaussian fitted PL spectra, (c) PL spectra according to Eu concentration.

로 energy transfer가 일어나게 된다. 따라서 Eu 농도가 증가함에 따라 적색 편이(Red shift)가 Fig 7(c)와 같이 일어나게 된다.

3.3 고연색 White LED PKG 의 적용

White LED PKG의 특성을 확인하기 위해 형광체 Green (BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺, λ_{Em}=495 nm), Yellow (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, λ_{Em}=550 nm) 그리고 Red (Sr₂Si₃N₈:Eu²⁺, λ_{Em}=620 nm) 삼원색을 활용하여 높은 연색지수의 White LED를 제작하였다.

Table 1은 Blue LED에 발광하는 형광체를 서로 알맞은 함량비에 맞춰서 PKG하여 특성을 확인한 결과이다. 확인된 것과 같이 Blue LED와 yellow 형광체와 혼합한 White 구현 LED는 연색지수가 80으로 측정되었다. 하지만 높은 연색지수를 구현하기 위해서는 부족한 색영역, Green과 Red영역을 각각의 형광체로 보강해주어야 한다.

Fig. 8은 Green형광체, Yellow형광체 그리고 Red 형광체를 혼합한 PL Spectra이다. 3종류의 형광체를 혼합하여 White 구현시 연색지수는 90Ra로 측정되었다. 따라서 Green (BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺, λ_{Em}=495 nm), Yellow (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, λ_{Em}=550 nm) 그리고 Red (Sr₂Si₃N₈:Eu²⁺, λ_{Em}=620 nm) 삼원색 형광체를 활용하여 높은 연색지수의 특성을 가지는 조명용 White LED를 확인하였다.

Table 1. The color rendering index for each phosphor

Color	Cx	Cy	CRI (Ra)
B+Y	0.419	0.540	80
B+G+Y+R	0.321	0.305	90

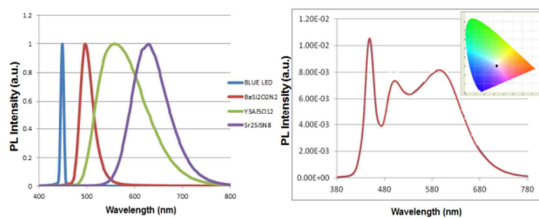


Fig. 8. Optical properties of each phosphor and optical properties of Blue LEDs PL spectra.

4. 결 론

본 연구에서 고연색 White LED를 구현하기 위해 적색 형광체 Sr₂Si₃N₈:Eu²⁺ 형광체를 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation Method)를 통하여 합성하였다.

Sr₂Si₃N₈의 단일상을 확인하기 위해 carbon의 농도, Eu 농도별 실험을 진행하였으며, carbon의 질량에 따라 단일상을 확인하였다(6.5 wt%). 또한 carbon의 양이 적을 경우 질

화가 제대로 일어나지 않아 SrSi₂O₂N₂ (λ_{Em}=545 nm)의 상이 형성되어 넓은 발광파장을 가지게 된다.

Sr₂Si₃N₈ 형광체는 Eu의 농도에 따라 적색 편이가 일어난다. 이는 각각의 Sr I Site와 Sr II Site에 Eu이 doping되면서 energy Transfer가 일어나 낮은 에너지의 Sr II Site가 높아진다. 결과적으로 energy transfer에 의한 적색 편이(Red shift)가 일어나게 된다. 적색 Sr₂Si₃N₈:Eu²⁺ 형광체를 활용하여 고연색 지수 White LED PKG를 제작하였다. 그 결과 Blue LED (Blue Chip, 450 nm)를 광원으로 하여 green (BaSi₂O₂N₂:Eu, 495 nm), yellow (Y₃Al₅O₁₂:Ce, 550 nm) 그리고 Red (Sr₂Si₃N₈:Eu, 620 nm) 영역에서 발광하고 연색지수 CRI = 90Ra 값을 갖는 고연색 지수의 White LED를 구현하였다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. U. Zehnder, A. Weimar, U. Strauss, M. Fehrer, B. Hahn, H. J. Lugauer and V. Harle, J. Cryst. Growth, 230, 497, (2001).
2. E. F. Schubert and J. K Kim, Science, 308, 1274, (2005).
3. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, (2007).
4. S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. Denbaars and S. Nakamura, Nat. Photonics, 3, 179, (2009).
5. Philippe F. Smet, Antjony B. Parmentier and D. Poelman, J. Electrochem. Soc., 158(6), R37, (2011).
6. K. Sakuma, N. Hirosaki, N. Kimura, M. Ohashi, R.-J. Xie, Y. Yamamoto, T. Suehiro, K. Asano and Tanaka, IEICE Trans. Electron., E88-C, 2057, (2005).
7. K. Sakuma, N. Hirosaki, R.-J. Xie J. Lumin., 126, 843, (2007).
8. R. J. Xie, N. Hirosaki and T. Takeda, Materials, 3, 3777, (2010).
9. G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, (1994).
10. J. W. H. van Kreveld, H. T. Hitzen, R. Meijerink, J. Alloys and Compounds. 268, 277, (1998).
11. Brian F. Aull³ and Hans P. Jenssen, Phys. Rev. B. 34, 10, (1986).
12. K. S. Shon, S. Lee, R. J. Xie, and N. Hirosaki, Appl. Phys. Lett 95, 12903, (2009).

접수일: 2017년 10월 30일, 심사일: 2017년 12월 19일, 게재확정일: 2017년 12월 21일