

백색 UV-LED를 위한 Eu^{2+} -활성화 칼슘 알루미늄 실리케이트 형광체 연구

황정하, 장보윤, 박주석

한국에너지기술연구원

The Study of Eu^{2+} -activated Calcium Aluminium Silicate Phosphors for White UV-LED

Jung-Ha Hwang, Bo-Yun Jang and Joo-Seok Park

Korea Institute of Energy Research

Abstract

For the white UV-LED applications, Eu^{2+} -activated calcium aluminium silicate phosphors were synthesized for the first time and the structures and luminescence characteristics of these phosphors were investigated. The phosphors in this study emitted blue, green or blue-green light depending on the starting materials for synthesis. In addition, the structure was also changed when the different starting materials were used. When CaO and CaCO_3 was used as a starting material, tetragonal $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ was formed and blue-green and pure green light was emitted, respectively. However, in the case of CaSiO_3 , triclinic $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ was formed and only pure blue emission was detected. The maximum emission intensity was obtained from $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors, which intensity was about 1.4 times higher than that of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor used for blue LED.

key Words : UV-LED, Eu^{2+} -activated phosphor, calcium aluminium silicate, structure, luminescence

1. 서론

최근, 기존의 백열등 및 형광등을 대체할 조명용 백색 LED(Light Emitting Diode)를 이용한 조명기구가 활발히 연구 중이다. 이러한 백색 LED는 효율면에서 백열등의 수 배, 형광등과 비슷한 수준이며, 수명의 경우 형광등의 10 배, 백열등의 20 배 이상이다. 무엇보다도, 현재 개발되고 있는 LED조명기구는 기존 조명기구에 비해 80%이상의 에너지 절감효과가 있어, 차세대 조명기구로 그 입지를 확고히 하고 있다.^[1,2] 또한, 현재 상용화된 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체를 사용한 청색-LED조명보다 높은 효율과 우수한 색순도를 갖는 UV-LED의 연구가 활발히 진행 중이다.^[1]

UV-LED의 경우, 380~420nm의 장파장 자외선(ultra violet)을 흡수하여 청색, 녹색, 적색의 빛을 방출하는 고 휘도의 형광체 개발이 필수적이다.

1968년, Blasse et. al은 형광체의 모체로 안정적인 구조와 물리적, 화학적으로 안정성을 갖는 alkaline earth silicate를 제안하였으며,^[3,4] 그 이후, Eu^{2+} 을 활성제로 이용한 M_2SiO_4 , $\text{M}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, 그리고 M_3MgSiO_6 과 같은 silicate형광체는 자외선영역에서 적색영역까지 다양한 색

의 빛을 발광하는 것으로 알려져, 이에 대한 많은 연구 결과가 발표되었다.^[5-12]

또한, 고 휘도 형광체 개발을 위해, 희토류 활성제와 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet(YAG)와 같은 garnet 모체를 이용한 형광체의 연구가 활발히 진행 중이다.^[13-15] 이러한 garnet은 대부분 cubic($\text{Ia}\bar{3}\text{d}$)구조로^[13], 많은 연구를 통해 구조적으로 잘 정의되어져 있고, 열적으로 안정된 격자를 가진 것으로 알려져 있어 형광체의 모체로 사용되고 있다.^[14,15]

따라서, 본 연구에서는 Eu^{2+} 를 활성제로 사용하고, 안정적인 garnet구조를 갖는 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 의 orthosilicates 모체를 선택하여, 새로운 형광체 제조를 시도하였다. 형광체 시편 제조를 위한 Ca^{2+} 화합물의 출발 물질을 CaO, CaCO_3 , 그리고 CaSiO_3 로 바꾸어가며 형광체를 제조 한 후, 각 형광체의 구조 및 광학 특성을 연구하였다.

2. 실험

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하기 위해 출발 물질로 고순도 SiO_2 , Al_2O_3 , Eu_2O_3 를 사용하였으며, Ca^{2+} 화합

물의 경우, 고순도 CaO, CaCO₃, CaSiO₃의 세 종류를 사용하여 일반적인 고상 반응법으로 시편을 제조하였다. 일정 조성이 되도록 각 출발 물질을 칭량한 후, iso-propanol속에서 ball milling을 이용하여 2시간 동안 분쇄, 혼합하였다. 혼합된 시료는 90℃에서 1시간동안 건조시켰다. 건조된 시편은 Eu³⁺ 이온을 Eu²⁺로 환원시키기 위해 10%H₂/N₂ 가스를 200sccm의 유량으로 흘려주며, 1300℃에서 2시간 동안 열처리 하였다. 단, CaCO₃를 출발 물질로 사용한 경우, CO₂의 충분한 휘발을 위해, 800℃에서 2시간 유지한 후 1300℃로 승온하였다. 승온 속도는 5℃/min이었다. 합성된 형광체의 구조 분석을 위해 X-ray 회절 분석을 수행하였으며, DMAX 2000(Rigaku사)의 Cu-Kα radiation (λ=1.5418Å)을 사용하여 20~60°의 회절각(2θ) 범위에서 수행하였다. 발광특성은 제논 방전램프(xenon flash lamp)를 내장한 Perkin Elmer 사의 Luminescence spectrometer LS50B를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 1mol%의 Eu²⁺를 첨가하고 Ca²⁺의 출발 물질을 (a)CaO, (b)CaCO₃, 그리고 (c)CaSiO₃로 달리 하여 시료를 배합한 후, 1300℃에서 2시간 열처리한 시편들의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 그림이다. 모든 시료에서 Eu²⁺의 첨가로 인한 패턴의 변화는 관찰되지 않아 Eu²⁺의 첨가에 의한 구조적 영향은 없는 것으로 판명되었다. 하지만, 칭량한 조성이 cubic구조의 Ca₃Al₂Si₃O₁₂임에도 불구하고, CaO를 출발 물질로 합성한 시편은 tetragonal 구조의 Ca₂Al₂SiO₇이었다. 또한, 2θ= 35.16°, 43.38°, 57.5°에서 회절 피크를 갖는 Al₂O₃가 2차상으로 형성된 것을 알 수 있었으며, 열 처리시 시편의 반응이 완전히 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. 이와 같은 구조는 열처리 온도를 높여도 변하지 않았다. 따라서, 시편의 반응성을 높이기 위해, 출발 물질을 CaCO₃를 사용하여 시편을 제작하였다. 이 시편의 구조 분석 결과, (b)에서 보이는 것과 같이, CaCO₃를 사용하여도, 시편의 구조 변화는 일어나지 않았으며, 회절 피크의 intensity가 약간 증가한 것을 알 수 있었다. 하지만, CaSiO₃를 출발 물질로 하여 제조한 시편의 경우(c), 같은 공정 조건에서 제조한 시편에도 불구하고, triclinic구조를 갖는 CaAl₂Si₂O₈가 합성되었다. 구조 분석 결과로부터, 동일한 공정 조건과 Eu²⁺ 첨가량에도 불구하고, Ca²⁺의 출발 물질이 달라짐에 따라 서로 다른 구조의 모체가 형성되는 것을 알 수 있었다. 다음은 이와 같은 서로 다른 구조에 대한 각각의 광학 특성 분석을 수행하였다.

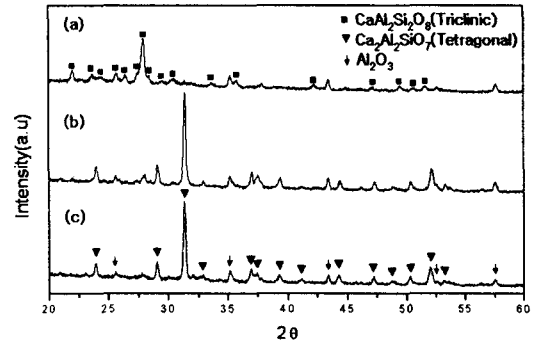


Figure 1. X-ray diffraction patterns of Eu²⁺-activated phosphors synthesized using (a) CaO, (b) CaCO₃, and (c)CaSiO₃ as a starting material.

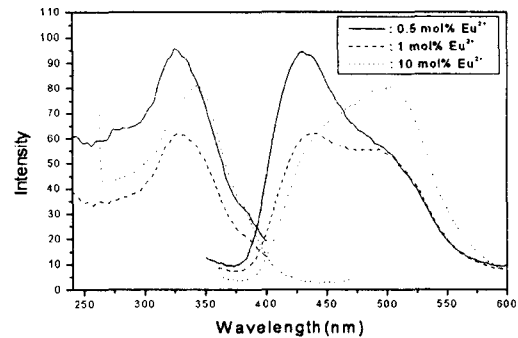


Figure 2. Excitation and Emission spectra of (a) 0.5mol%, (b)1mol%, and (c)10mol% Eu²⁺-activated phosphors synthesized using CaO as a starting material.

그림 2는 CaO를 출발 물질로 사용하여 Eu²⁺의 농도를 0.5 ~ 10 mol%까지 변화시키면서 합성한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 발광 스펙트럼의 경우, 청색(430nm) 및 녹색(500nm) 빛을 동시에 발광하는 두 개의 넓은 밴드를 나타내었으며, 이는 모두 Eu²⁺의 4f-5d 전이에 의한 것이다. 일반적으로 Eu²⁺의 4f 전자는 최외각전자 껍질의 차폐효과에 의해 주위의 crystal field에 덜 민감한 것으로 알려져 있으나, 5d 전자들은 외부의 환경변화에 따라 쉽게 split되어 결국 넓은 밴드 형태의 발광 스펙트럼을 형성한다. 기존 연구에 의하면, BaCaMgSi₂O₈:Eu²⁺ 형광체 역시 결정 구조에 따라 청색과 녹색, 또는 청색-녹색을 동시에 발광하는 것으로 발표되었으며,^[11] 본 연구 결과와 유사한 것을 알 수 있다. 하지만, Eu²⁺의 양이 증가함에 따라, 청색 발광 세기는 감소하였으며, Eu²⁺의 양이 10mol%일때는 녹색발광의 세기가 약간 증가하는 것을 알

수 있다. 여기 스펙트럼의 경우, 325nm에서 최대 세기를 갖는 밴드가 관찰되었으나, 그 이상의 파장에서 급격히 세기가 감소하였으며, 380nm에 약한 피크가 관찰되었다. Eu^{2+} 농도가 10mol%인 경우, 최대 여기 세기가 343nm로 약 20nm 장파장쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다.

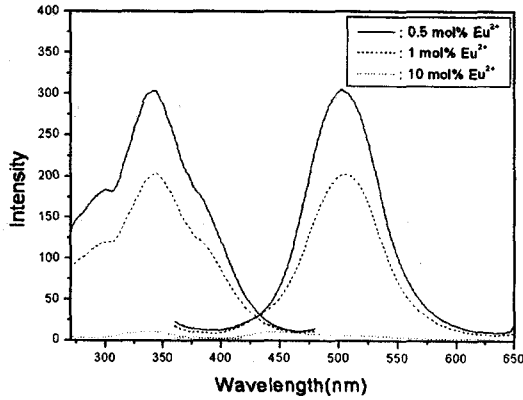


Figure 3. Excitation and Emission spectra of (a) 0.5mol%, (b) 1mol%, and (c) 10mol% Eu^{2+} -activated phosphors synthesized using CaCO_3 as a starting material.

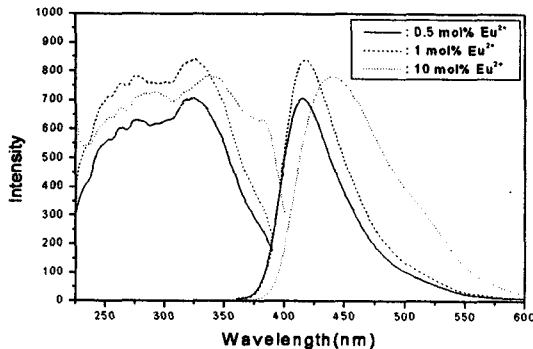


Figure 4. Excitation and Emission spectra of (a) 0.5mol%, (b) 1mol%, and (c) 10mol% Eu^{2+} -activated phosphors synthesized using CaSiO_3 as a starting material.

그림 3은 CaCO_3 를 출발 물질로 하여 Eu^{2+} 의 농도를 0.5~10mol%까지 변화시키면서 제조한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이, 같은 공정 조건에서 제조했음에도 불구하고, CaCO_3 를 출발 물질로 사용했을 경우, 순수한 녹색 발광을 하는 것을 알 수 있으며, 중심 파장은 500nm 이었다. 이와 함께, 녹색 발광 세기도 CaO 를 사용하여 제조한 형광체의 발광세기에 비해 약 3배 정도 증가하였다. 하지만, Eu^{2+} 의 농도가 10mol%

인 경우, 급격한 휘도의 감소가 나타났으며, 이와 같은 현상은 일반적으로 알려진 농도 켈칭현상으로 해석될 수 있을 것이다.^[10] 여기 스펙트럼의 경우, 343nm를 중심으로 하고 250~450nm 범위를 갖는 여기 밴드를 나타내었다. CaO 를 출발 물질로 사용하여 제조한 시편에서는 Eu^{2+} 농도가 10mol%일때 이동되었던 여기 피크가 CaCO_3 를 사용한 시편에서는 적은 농도의 Eu^{2+} 를 첨가한 시편에서도 나타나는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 개발된 형광체는 순수한 녹색 형광체로 사용이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

이와 같은 결과와 반대로 CaSiO_3 를 출발 물질로 사용하여 제조한 형광체는 순수한 청색 발광을 하였다.(그림 4) 하지만, CaO 를 사용하여 제조한 시편과는 달리 415nm를 중심으로 하는 청색 발광 밴드를 나타내었으며, 그 발광세기는 CaO 경우에 비해 약 8배 이상 급격히 증가하였다. 이 시편의 경우, 10mol%의 Eu^{2+} 를 첨가했을 경우, 발광 피크가 440nm로 약 25nm 정도 이동하는 것을 알 수 있었다. 또한, CaO 의 경우와 마찬가지로 여기 파장이 Eu^{2+} 의 농도에 따라 325nm에서 343nm로 이동하는 것을 관찰 할 수 있다. 하지만, 이전의 시편들과는 달리 250~300nm범위를 갖는 매우 높은 세기를 갖는 여기 밴드가 관찰되었으며, 10mol% Eu^{2+} 를 첨가했을 경우 380nm의 여기 밴드 세기가 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 실험 결과로부터, Eu^{2+} 는 모체의 구조에 따라 청색 또는 녹색 발광을 하는 것을 알 수 있었으며, 이는 Eu^{2+} 이온내의 흡수 또는 발광에 관여하는 에너지 전이가 이 이온을 둘러싼 원자들에 의한 공유결합도, 배위수, symmetry와 같은 crystal field에 의해 좌우되기 때문이다.^[9]

본 연구에서 개발된 10mol% Eu^{2+} 가 첨가된 청색 형광체는 200~420nm의 광범위한 여기 밴드를 가지며, 440nm를 중심으로 매우 높은 세기를 갖는 청색 발광을 하므로, 백색 LED용 청색 형광체로 적합하다 할 수 있겠다.

Table 1. Structure, color, and quantum efficiency of Eu^{2+} -activated calcium aluminium silicate phosphors.

Starting Material	Structure	Color	Quantum Efficiency (*compared with YAG: Ce)
CaO	Tetragonal	Blue-green	16 %
CaCO_3	Tetragonal	green	51 %
CaSiO_3	Triclinic	blue	140 %

표 1은 출발 물질에 따른 모체의 구조와 형광체의 발광 색, 그리고 그 효율을 요약한 것이다. 발광 효율은 기존에 상용화된 YAG:Ce^{3+} 형광체의 최대 발광 휘도를 기

준으로 하여 계산하였다. 표에서 보이는 것과 같이, 본 연구에서 개발된 청색 형광체는 기존 YAG:Ce³⁺ 형광체의 발광 세기의 약 1.4배 향상된 우수한 특성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

백색 LED용 형광체 개발을 위해, Eu²⁺를 활성제로 첨가한 garnet구조의 calcium aluminium orthosilicate 형광체 제조를 최초로 시도하였다. 결과적으로, garnet 구조를 갖는 모체를 얻을 수 없었으나, 시편 제조를 위한 출발 물질에 따라 다양한 구조와 광학 특성을 나타내는 silicate 형광체를 얻을 수 있었다. CaO와 CaCO₃를 출발 물질로 하여 제조한 시편은 모두 tetragonal구조의 Ca₂Al₂SiO₇ 형광체로 판명되었으며, 각각 청-녹색과 순수 녹색 발광을 하였다. 이에 비해 CaSiO₃를 출발물질로 합성한 시편은 triclinic CaAl₂Si₂O₈ 형광체로 판명되었으며, 순수한 청색 발광을 하였다.

따라서, 본 연구에서 개발된 Eu²⁺를 활성제로 첨가한 calcium aluminium silicate 형광체는 UV-LED적용을 위한 청색 및 녹색 형광체로 적합하며, 청색 형광체의 경우, 기존 상용화된 YAG:Ce³⁺ 형광체보다 높은 휘도를 가지고 있어, 그 상용화 가능성이 매우 높을 것으로 예상된다.

참고 문헌

- [1] T. Tamura, T. Setomoto, and T. Taguchi, "Illumination characteristics of lighting array using 10 candela-class white LEDs under AC 100V operation", *J. Lumin.*, Vol. 87, P. 1180, 2000.
- [2] S. M. Kim, S. H. Gee, J. I. Goo, and T. O. Kim, "The Luminescence properties of YAG:Tb³⁺ Phosphor Prepared by hydrothermal Synthesis", *J. Kor. Cer. Soc.*, Vol. 37, No. 8, P. 740, 2000.
- [3] Blass. G, and Warnmaker. W. L, "Fluorescence of Eu²⁺-activated silicates", *Philips. Res. Repts.*, Vol. 23, P. 189, 1968.
- [4] Yamazaki. K, Nakabayashi. H, Kotera. Y, and Ueno. A, "Fluorescence of Eu²⁺-activated binary alkaline earth silicates", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 133, P. 657, 1986.
- [5] S. H. M. Poort, H. M. Reijnhoudt, H. O. T. Kuip, and G. Blasse, "Luminescence of Eu²⁺ in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row", *J. Alloy. Comp.*, Vol. 241, P. 75, 1996.
- [6] S. H. M. Poort, and G. Blasse, "The influence of the host lattice on the luminescence of divalent europium", *J. Lumin.*, Vol. 247, P. 72, 1997.
- [7] Y. H. Lin, Z. Z. Z. Tang, X. Wang, J. Zhang, and Z. Zheng, "Luminescent properties of a new long afterglow Eu²⁺ and Dy³⁺ activated Ca₃MgSi₂O₈ phosphor", *J. Eu. Cer. Soc.*, Vol. 21, P. 683, 2001.
- [8] Y. H. Lin, Z. L. Tang, Z. L. Zhang, and C. W. Nan, "Luminescence of Eu²⁺ and Dy³⁺ Activated R₃MgSi₂O₈ - based (R=Ca, Sr, Ba) Phosphors", *J. Alloy. Comp.*, Vol. 348, P. 76, 2003.
- [9] Y. H. Lin, C. W. Nan, X. S. Zhou, J. B. Wu, H. F. Wang, D. P. Chen, and S. M. Xu, "Preparation and Characterization of Long Afterglow M₂MgSi₂O₇-Based (M:Ca, Sr, Ba) Photoluminescent Phosphors", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 82, P. 860, 2003.
- [10] L. Jiang, C. K. Chang, D. Mao, and C. Feng, "Concentration quenching of Eu²⁺ in Ca₂MgSi₂O₇:Eu²⁺ phosphor", *Mater. Science. Engineering*, Vol. B103, P. 271, 2003.
- [11] J. S. Kim, J. Z. Piao, J. H. Choi, C. I. Cheon, and J. S. Park, "Green Light-Emitting Phosphor, Ba_{2-x}CaMgSi₂O₈:Eu_x", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 42, No. 3, P. 145, 2005.
- [12] K. J. Choi, J. K. Park, K. N. Kim, C. H. Kim, and H. K. Kim, "Luminescence Characteristics of Ba²⁺Co-Doped Sr₂SiO₄:Eu Yellow Phosphor for Light Emitting Diodes", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 43, No. 3, P. 169, 2006.
- [13] D. J. Robbins, B. Cockayne, J. L. Glasper, and B. Lent, "The Temperature Dependence of Rare-Earth Activated Garnet Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, No. 7, P. 1221, 1979.
- [14] D. J. Robbins, B. Cockayne, J. L. Glasper, and B. Lent, "The Relationship Between Concentration and Efficiency in Rare-Earth Activated Garnet Phosphors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, No. 9, P. 1556, 1979.
- [15] T. M. Chen, S. C. Chen, and C. J. Yu, "Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation", *J. Solid State Chem.*, Vol. 144, P. 437, 1999.