

Luminescence properties of novel Sr-Y-Si-Oxynitride yellow phosphor for LED applications

Ok Geun Jeong, Jong Cheon Park, Jeong Ho Ryu* and Hyun Cho**†

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea*

***Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea*

(Received August 2, 2013)

(Revised August 12, 2013)

(Accepted August 13, 2013)

Abstract Novel Sr-Y-Si-Oxynitride yellow phosphors were synthesized and the effect of calcination temperature, reduction temperature and Eu^{2+} concentration on their luminescence properties were studied. Optimal temperature conditions were found to be 1400°C and 1300°C for solid-state reaction and reduction, respectively. The synthesized $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors showed a single intense broadband emission in the range of 571~587 nm for 450 nm excitation light source. The highest luminescence intensity was obtained with Eu concentration of 3 mol% and concentration quenching was observed beyond 5 mol%. FE-SEM and PSA showed that the synthesized phosphors consists of particles with an average size of ~8.2 μm .

Key words Sr-Y-Si-oxynitride phosphor, Solid-state reaction, Photoluminescence, Yellow phosphor, Concentration quenching

LED용 Sr-Y-Si-계 산질화물 황색 형광체의 발광 특성

정옥근, 박종천, 류정호*, 조현**†

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 627-706

*한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 380-702

**부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

(2013년 8월 2일 접수)

(2013년 8월 12일 심사완료)

(2013년 8월 13일 게재확정)

요약 고상반응법으로 Ba-Y-Si-계 산질화물 황색 형광체를 합성하였고, 형광체의 발광특성에 미치는 고상반응온도, 환원 열처리 온도 및 Eu^{2+} 활성제 농도의 영향에 대하여 조사하였다. 고상반응온도 1400°C, 환원 열처리 온도 1300°C가 최적화된 온도조건으로 조사되었다. 450 nm 파장의 여기 광원에 대하여 합성된 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 571~585 nm 영역의 중심파장을 갖는 단일 발광밴드 특성을 나타내었다. 활성제 Eu^{2+} 농도가 3 mol%일 때 가장 강한 발광강도가 얻어졌으며, 5 mol% 이상의 농도에서는 농도소광현상이 관찰되었다. FE-SEM 및 PSA 분석 결과 합성된 형광체는 약 8.2 μm 의 평균 입경을 갖는 것으로 확인되었다.

1. 서론

발광다이오드(LED)를 이용한 조명산업은 미래 산업경계를 이끌어 갈 유망한 산업분야 중 하나이다. 백열전구와 형광등은 점차 LED 조명으로 대체되고 있으며, 전자

산업과 자동차 산업을 비롯하여 농어업 등, 조명이 필요한 거의 모든 분야에 LED를 사용하게 될 것으로 전망되고 있다. LED는 기존 백열등과 형광등에 비해 효율이 매우 높고, 전력 소비가 매우 적은 동시에 사용 수명이 훨씬 길어서 경제적으로 매우 유리한 장점을 가진다. 또한, 어떤 반도체 재료를 사용하느냐에 따라 적색, 오렌지색, 황색, 녹색, 청색 등 다양한 파장의 빛을 낼 수 있는 특징을 가진다[1, 2]. 특히, 일반 조명용 여기 광원으로 이용하기 위하여 LED칩 및 패키징 효율을 향상시키기

†Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5289

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

위한 집중적인 연구개발이 진행되어오고 있으며, 많은 기술적 성과들이 달성되었다[3].

일반적으로 조명용 백색 LED의 제조방법은 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 첫 번째, 청색, 녹색 및 적색 LED 칩을 조합하는 방법이 있고, 두 번째로는 고연색성을 구현할 수 있는 방법으로서 근자외선(UV) LED를 여기 광원으로 사용하고 청색, 녹색, 황색 혹은 적색 형광체를 조합하여 제작하는 방법이 있으며, 세 번째로는 청색 LED 여기 광원에 녹색과 적색 형광체 또는 황색 형광체를 도포하여 제작하는 방법이 있다. 현재 백색 LED를 제작하는데 가장 널리 활용되는 방법은 세 번째 방법인 청색 LED 여기 광원에 형광체를 조합 및 도포하여 제작하는 것이다[4, 5].

LED에 사용되는 형광체는 근자외선(360~410 nm) 혹은 청색(420~480 nm) 영역의 빛을 여기 에너지원으로 사용하기 때문에 근자외선 또는 청색 영역에서 높은 광 흡수 특성을 가져야 하고, 열적 및 화학적 안정성이 우수해야 하며, 패키징시 색산포 특성 향상을 위해 5~20 μm 영역의 균일한 입도 분포를 가지는 것이 유리하다[4]. 현재 LED에 활용되고 있는 형광체로는 백색 LED에 가장 널리 활용되는 YAG:Ce³⁺로 대표되는 알루미늄염계(aluminates-based)[6] 외에 규산염계(orthosilicates-based)[7, 8], 황화물계(sulfide-based)[9], 산화물계(oxide-based)[4] 등의 형광체들이 있다.

산화물 계열의 형광체들은 가시광선 영역에서 낮은 광 흡수 특성을 가져 청색 LED를 여기 광원으로 사용할 때 흡광 강도가 다소 낮고 온도소광특성(thermal quenching property)이 미흡한 문제점을 안고 있고, 황화물 계열의 형광체들은 열적으로 불안정하며, 공기중의 수분과 반응하여 LED 패키지의 수명 저하를 가져오는 치명적인 단점이 있다[4]. 현재까지 이러한 문제점들을 해결하고 우수한 특성을 가지는 형광체를 개발하기 위해 전 세계적으로 새로운 형광체 모체(hosts) 개발에 대한 활발한 연구가 진행되어 왔다.

Eu²⁺ 이온을 활성제로 사용하는 알칼리토류 실리콘계 산질화물(alkaline earth silicon-based oxynitride)들은 다양한 결정구조와 우수한 구조적 안정성을 가지는 동시에 우수한 발광 특성 및 에너지변환 효율, 그리고 넓은 발광영역을 가져 LED 분야에서 최근 높은 관심을 받아오고 있으며, 특히, 강한 공유결합성에 기인한 청색영역에서의 우수한 여기특성을 가지는 것으로 보고되었다[4, 10-14].

본 연구에서는 고상반응법을 이용하여 황색 영역의 발광특성을 나타내는 알칼리토류 실리콘계 산질화물 LED용 형광체인 Ba_xY_{2+y}Si₆O_{24-3y}N_{3y}:Eu²⁺ 형광체를 합성하였고 하소 및 환원 열처리 온도, 활성제의 농도가 형광체의 발광특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

또한, SEM 및 PSA 분석을 통하여 형광체의 형상, 평균 입경 및 입도 분포를 관찰하였다.

2. 실험과정

Sr-Y-Si-계 산질화물 형광체를 합성하기 위하여 모체와 활성제로 각각 고순도의 SrCO₃(Alfa Aesar, 99%), Y₂O₃(Alfa Aesar, 99.99%), SiO₂(Alfa Aesar, 99.8%)와 Eu₂O₃(Alfa Aesar, 99.99%)를 출발 원료로 사용하였다. 계산된 목표 조성비에 일치하는 적정 농도의 SrCO₃, Y₂O₃ 및 SiO₂ 원료 분말을 칭량하였고, 활성제인 Eu₂O₃의 농도는 SrO를 기준으로 각각 2, 3, 5, 7, 10 mol%로 변화시키면서 첨가하였다.

칭량된 분말들은 습식 볼밀 과정을 통해 균일하게 혼합하였고, 건조 후 미분쇄한 혼합물을 1200~1500°C, 산화분위기에서 12시간 동안 하소하여 고상반응시켰다. 합성된 분말을 재분쇄한 후 수소와 질소 혼합가스(H₂ 5%/N₂ 95%) 분위기하에서 각각 1150, 1200, 1250, 1300°C의 온도에서 24시간 동안 환원 열처리하였다.

합성된 형광체의 결정구조 및 결정성은 X-선 회절분석기(Empyrean Series 2)를 이용하여 확인하였다. 형광체의 흡광 및 발광특성은 형광분광계(Fluorescence spectrometer, FS-2)를 이용하여 분석하였고, 특히 발광특성은 청색 LED의 여기파장대인 450 nm 파장을 여기 광원으로 사용하여 460~700 nm 파장 범위에 대하여 조사하였다. 또한, 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 형광체의 형상을 관찰하였으며, 입자크기분석기(Particle Size Analyzer, ELS-Z1)로 합성된 형광체의 평균입경 및 입도분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 서로 다른 하소온도에서 고상반응을 통해 합성된 Sr₉Y₂Si₆O₂₄ 모체의 X-선 회절패턴을 보여주고 있다. 1200~1500°C 온도구간에서 합성된 모체는 하소온도에 대한 큰 의존성 없이 전반적으로 거의 동일한 결정상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 2 θ ≈ 17° 근방에서 관찰된 회절피크는 하소온도가 1200°C에서 1300°C로 증가함에 따라 그 강도가 감소하다가 1400°C 이상의 온도에서는 관찰되지 않은 것으로 보아 미반응상인 것으로 판단된다. 또한, 2 θ ≈ 25° 근방에서 관찰된 회절피크는 하소온도가 증가함에 따라 강도가 점차적으로 감소하지만 하소온도 1500°C에서 합성된 모체에서도 관찰되고 있어 미반응상은 아닌 것으로 생각된다. JC-PDS card 데이터베이스와 대조한 결과, 본 연구에서 합성된 Sr₉Y₂Si₆O₂₄

모체의 결정상과 일치하는 데이터가 확인되지 않아 정확한 결정구조해석을 위해서는 Rietveld 분석 등을 이용한

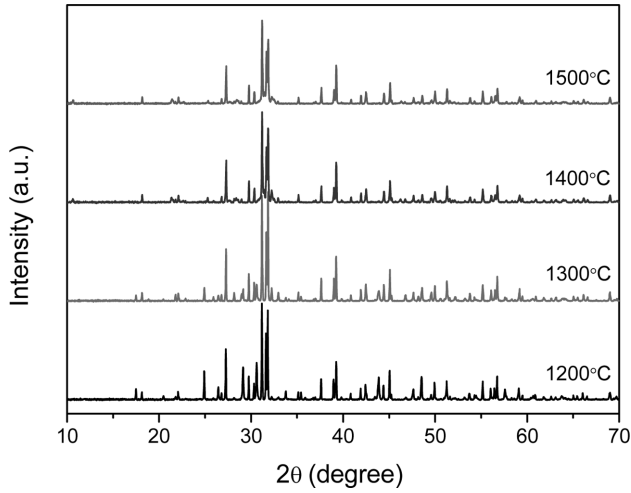


Fig. 1. XRD patterns of synthesized $Sr_9Y_2Si_6O_{24}$ host materials with different calcination temperatures.

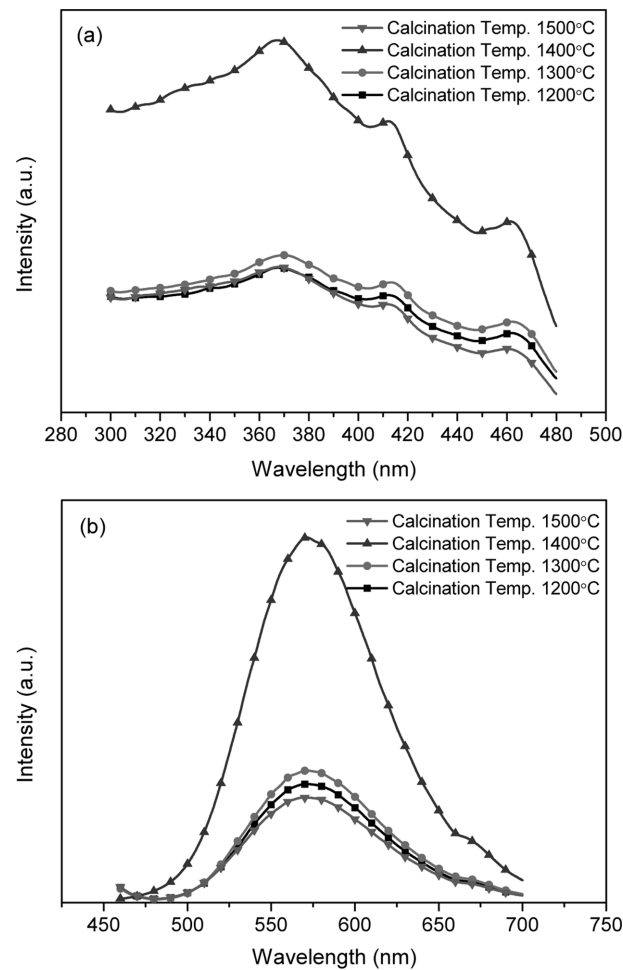


Fig. 2. The effect of calcination temperature on (a) excitation and (b) emission spectra of the synthesized $Ba_9Y_{2+y}Si_6O_{24-3y}N_{3y}:Eu^{2+}$ phosphors.

추가적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 2는 1200~1500°C 온도구간에서 고상반응을 시킨 후 1300°C, 수소와 질소 혼합가스(H_2 5 %/ N_2 95 %) 분위기하에서 24시간 동안 환원 열처리한 Sr-Y-Si-계 산질 화물 형광체의 고상반응 온도에 따른 (a) 흡광특성 및 (b) 발광특성 스펙트럼을 나타내고 있다. 이때 활성제 Eu^{2+} 이온의 농도는 3 mol%로 고정하였다. 하소온도가 1200°C로부터 증가함에 따라 합성된 형광체의 광에너지 흡수율 및 발광효율이 증가하다가 1400°C에서 가장 높은 흡광 및 발광 특성을 나타낸 이후 1500°C에서는 오히려 1200°C보다 낮은 광흡수 특성을 나타냄을 알 수 있다. 1200~1400°C 구간에서는 하소온도가 증가함에 따라 모체의 결정구조가 안정화되고 격자 내 활성제 이온의 치환이 향상됨에 따라 형광체의 특성이 향상되기 때문인 것으로 해석되며, 1400°C가 가장 적절한 하소온도를 알 수 있다. 하소온도 1500°C의 경우에는 과잉으로 공급된 열에너지에 의해 고상반응이 완료된 이후 형

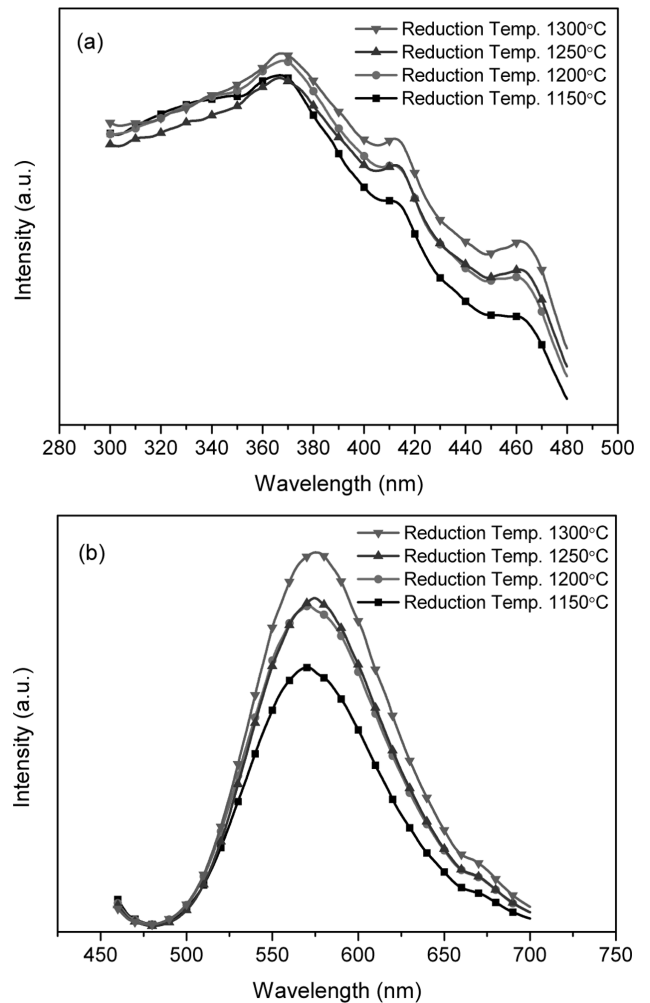


Fig. 3. The effect of reduction temperature on (a) excitation and (b) emission spectra of the synthesized $Ba_9Y_{2+y}Si_6O_{24-3y}N_{3y}:Eu^{2+}$ phosphors.

광체 분말의 입자성장이 진행됨으로 인한 입자 조대화 때문에 형광체의 흡광 및 발광 효율이 감소한 것으로 판단된다.

환원온도에 따른 Sr-Y-Si-계 산질화물 형광체의 (a) 흡광 특성 및 (b) 발광특성 스펙트럼을 Fig. 3에 제시하였다. 이때 고상반응온도는 1400°C, 활성제 Eu^{2+} 이온의 농도는 3 mol%로 고정하였으며 환원 열처리는 수소와 질소 혼합가스(H_2 5 %/ N_2 95 %) 분위기하에서 24시간 동안 진행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 1150°C로부터 온도가 증가함에 따라 광에너지 흡수율이 증가하고 1300°C에서 가장 높은 흡광효율을 나타냄을 알 수 있다. 발광효율 또한 흡광효율과 동일한 경향성을 나타내고 1300°C에서 가장 높은 발광강도를 나타내었다. 이러한 결과는 환원 온도가 증가함에 따라 모체 격자 내에 존재하는 활성제 이온의 원자가 전자가 Eu^{3+} 에서 Eu^{2+} 상태로 환원되는 효율이 증가하기 때문에 형광체의 흡광 및 발광 효율이 증가한 것으로 사료된다. 따라서 Fig. 1에서 제시한 결과와 함께 고려한다면, 1400°C 하소 및 1300°C 환원열

처리가 Sr-Y-Si-계 산질화물 형광체로부터 가장 우수한 흡광 및 발광 효율을 확보할 수 있는 최적의 온도 조건임을 알 수 있다.

Fig. 4는 고상반응을 위한 하소온도와 후속적으로 진행한 환원 열처리 온도를 각각 1400°C와 1300°C로 고정하고 활성제 Eu^{2+} 이온의 농도를 각각 2, 3, 5, 7, 10 mol%로 변화시키면서 합성한 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 (a) 흡광특성 및 (b) 발광특성 스펙트럼을 보여 주고 있다. 활성제 Eu^{2+} 이온 농도 변화에 따른 상대 발광강도, 피크 파장 및 반폭직 결과는 Fig. 5에 제시하였다. 흡광특성 스펙트럼으로부터 활성제 Eu^{2+} 이온 농도 3 mol% 조건에서 합성된 형광체가 가장 높은 흡광효율을 나타내었고, 이후 활성제 이온 농도가 증가함에 따라 흡광효율은 계속적으로 감소하는 경향성을 나타내었다. 특히, 합성된 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 300~470 nm 영역에 걸친 넓은 흡광밴드 특성을 나타내어 여기 광원으로 근자외선 LED 및 청색 LED 두 가지 모두 사용 가능한 것으로 확인되었다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 571~585 nm 황색 영역의 단일 발광밴드 특성을 나타내고, 활성제 Eu^{2+} 이온 농도 3 mol%에서 피크 파장 575 nm의 가장

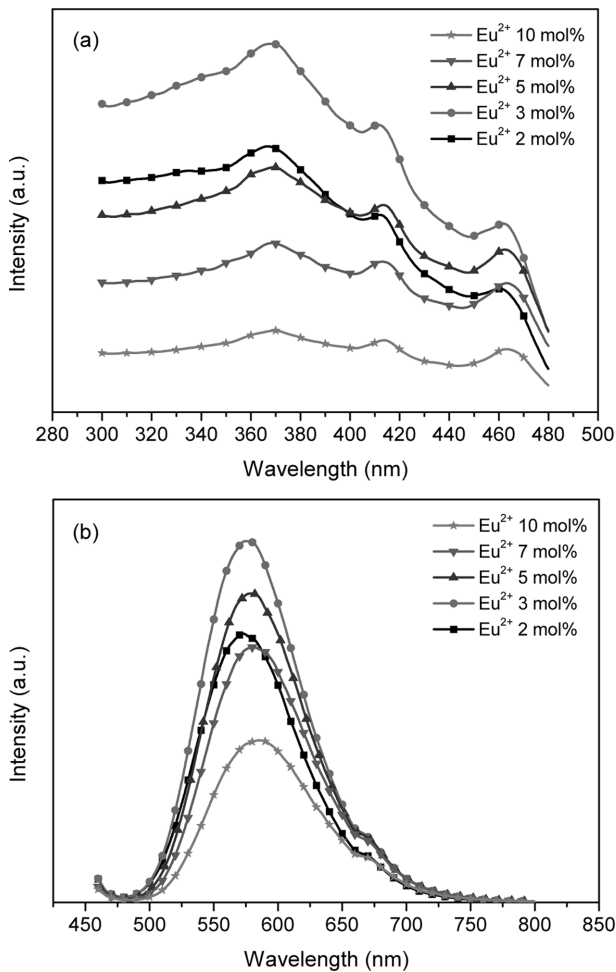


Fig. 4. The effect of Eu^{2+} concentration on (a) excitation and (b) emission spectra of the synthesized $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ phosphors.

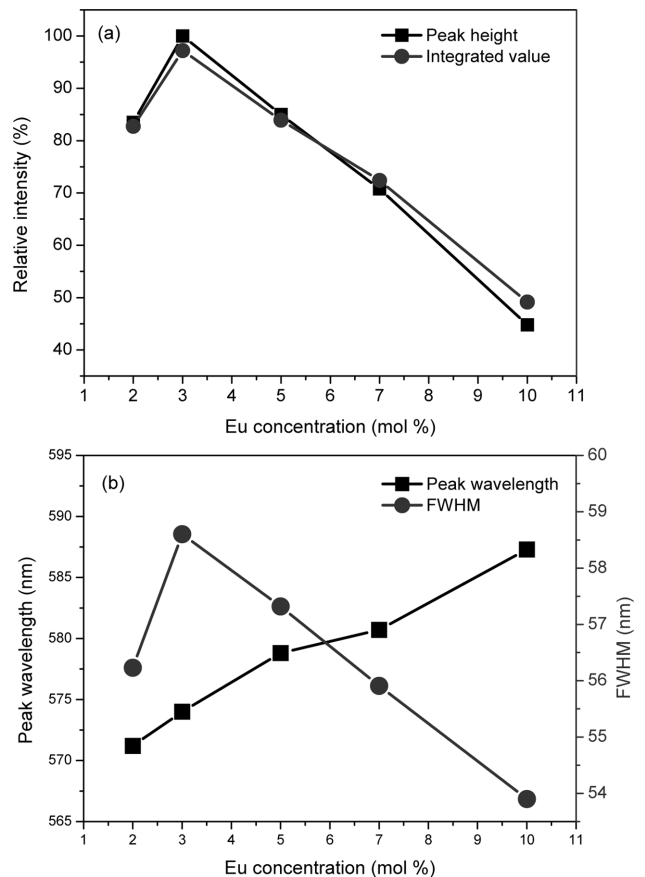


Fig. 5. (a) Normalized PL intensity and (b) dependence of emission peak position and FWHM on Eu^{2+} concentration.

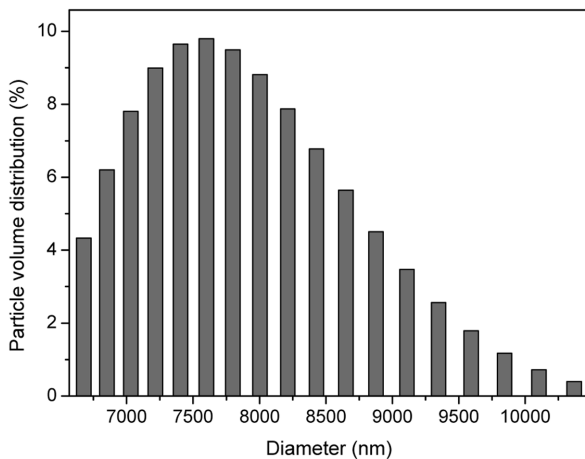
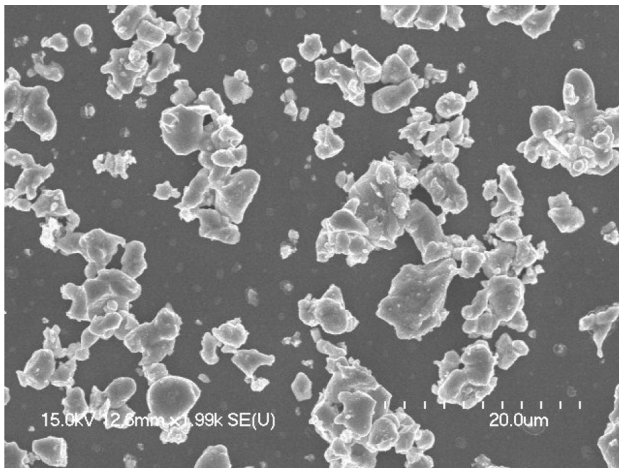


Fig. 6. FE-SEM microscopic morphology (left) and particle size analysis spectra (right) of the synthesized $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 3 mol% phosphors.

높은 발광 강도를 나타내었다. 활성화제 Eu^{2+} 이온 농도를 5, 7, 10 mol%로 증가시켰을 때 발광강도가 계속적으로 감소하는 농도 소광(concentration quenching) 효과와 함께 피크 파장도 장파장 영역으로 이동하는 red-shift 현상이 관찰되었고, 반폭치(FWHM)도 발광강도와 동일한 경향성을 나타냄을 확인하였다. 활성화제 Eu^{2+} 이온 농도가 5 mol% 이상일 경우, 모체 격자 내 Ba^{2+} 이온과 치환된 Eu^{2+} 이온 간의 거리가 상대적으로 감소하게 됨에 따라 형광체에 흡수된 광에너지 중에서 Eu^{2+} 이온 간 에너지 전파로 인한 비발광 소멸이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6은 가장 우수한 흡광 및 발광 효율을 나타낸 하소 온도 1400°C, 환원 열처리 온도 1300°C 조건에서 활성화제 Eu^{2+} 이온 농도 3 mol%로 합성된 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 분말을 FE-SEM으로 관찰한 이미지와 입도 분석 스펙트럼을 보여주고 있다. 합성된 형광체는 둥근 모서리를 가지는 구형에 가까운 형상을 가지는 것으로 확인되었고, linear intersection법으로 약 8 μm 정도의

평균 입자크기가 얻어졌다. 형광체 입자들 간의 과도한 응집현상은 관찰되지 않으며 다소 균일한 입도 분포를 나타내었다. PSA(particle size analysis) 스펙트럼도 6.5~9 μm 영역의 크기를 갖는 형광체 입자들이 거의 대부분의 비중을 차지하고 있으며, FE-SEM 이미지 관찰과 거의 동일한 ~8.2 μm 의 평균 입자크기를 가짐을 나타내고 있다.

4. 결 론

고상반응법으로 Ba-Y-Si-계 산질화물 황색 형광체를 합성하였고, 하소온도, 환원 열처리 온도, 활성화제 Eu^{2+} 이온의 농도가 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다. 하소온도 1400°C에서 고상반응을 진행하고 1300°C에서 환원 열처리한 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체로부터 가장 높은 흡광 및 발광 효율을 얻을 수 있었다. 합성된 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 300~470 nm 영역에 걸친 넓은 흡광밴드 특성과 571~585 nm 영역의 단일 발광밴드 특성을 나타내었다. 여기 광원 450 nm, 활성화제 Eu^{2+} 이온 농도가 3 mol%일 때 피크 파장 575 nm의 가장 높은 발광 강도가 얻어졌으며, 활성화제 Eu^{2+} 이온 농도가 5 mol% 이상일 때 발광 강도가 급격히 감소하는 농도소광 효과와 함께 피크 파장도 장파장 영역으로 이동하는 red-shift 현상이 관찰되었다. 합성된 형광체 분말은 비교적 균일한 입도분포를 가지며 약 8.2 μm 정도의 평균 입자크기를 가짐을 확인하였다. 본 연구에서 합성한 $\text{Ba}_9\text{Y}_{2+y}\text{Si}_6\text{O}_{24-3y}\text{N}_{3y}:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 청색 영역 뿐만 아니라 근자외선 영역의 빛을 여기 광원으로 사용하는 LED용 형광체로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] S. Nakamura and G. Fasol, "The blue laser diode: GaN based light emitting and lasers", (Springer, Berlin, 1987) p. 343.
- [2] S.D. Jee, K.S. Choi, K.J. Choi and C.H. Kim, "Synthesis and application of bluish green $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ phosphor for white LEDs", Kor. J. Mater. Res. 21 (2011) 5.
- [3] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687.
- [4] R.J. Xie and N. Hirosaki, "Silicon-based oxynitride and nitride phosphors for white LEDs-A review", Sci. Technol. Adv. Mater. 8 (2007) 588.
- [5] U. Kaufmann, M. Kunzer, K. Kohler, H. Obloh, W. Pletschen, P. Schlotter, J. Wagner, A. Ellens, W. Rosner and M. Kobusch, "Single chip white LEDs", Appl.

- Mater. Sci. 192 (2002) 246.
- [6] D. Jia and D.N. Hunter, "Long persistent light emitting diode", J. Appl. Phys. 100 (2006) 113125.
- [7] J.K. Park, C.H. Kim, S.H. Park, H.D. Park and S.Y. Choi, "Application of strontium silicate yellow phosphor for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1647.
- [8] J.K. Park, K.J. Choi, J.H. Yeon, S.J. Lee and C.H. Kim, "Embodiment of the warm white-light-emitting diodes by using a Ba^{2+} codoped $Sr_3SiO_5 : Eu$ phosphor", Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 043511.
- [9] Y.R. Do, K.Y. Ko, S.H. Na and Y.D. Huh, "Luminescence properties of potential $Sr_{1-x}Ca_xGa_2S_4 : Eu$ green and greenish-yellow-emitting phosphors for white LED", J. Electrochem. Soc. 153 (2006) 142.
- [10] N. Hirosaki, R.J. Xie and K. Sakuma, "Wavelength-tunable and thermally stable Li-a-SiAlON : Eu^{2+} oxynitride phosphors for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 241103.
- [11] N. Hirosaki, R.J. Xie and K. Sakuma, "Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON : Eu^{2+} powder phosphors for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 211905.
- [12] Y.Q. Li and H.T. Hintzen, "Luminescence properties of Ce^{3+} -activated alkaline earth silicon nitride $M_2Si_5N_8$ (M=Ca,Sr,Ba) materials", J. Lumines. 116 (2006) 107.
- [13] R.J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, W.M. Yen, S. Shionoya and H. Yamamoto, "Phosphor Handbook" (CRC press, Boca Raton, 2007) p. 331.
- [14] T. Nakano, Y. Kawakami, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda and M. Sato, "Novel Ba-Sc-Si-oxide and oxynitride phosphors for white LED", J. Lumines. 129 (2009) 1654.