LED용 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 황색 형광체의 합성 및 발광특성

김재명 · 김경남 · 박승혁 · 박정규* · 김창해 · 장호겸[†]

한국화학연구원 화학소재연구부 형광물질연구팀

[†]고려대학교 화학과

(2005. 1. 31 접수)

Synthesis and Luminescent Characteristics of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ Yellow Phosphor for Light Emitting Diode

Jae Myung Kim, Kyung Nam Kim, Seung Hyok Park, Joung Kyu Park*,

Chang Hae Kim and Ho Gyeom Jang[†]

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

[†]Department of Chemistry and Center for Electro and Photo Responsive Molecules,

Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 31, 2005)

요 약. CRT나 EL용 발광소자로 이용되는 Thiogallate 형광체는 장파장 영역에서 높은 광발광(Photoluminescence) 특성을 지니고 있는 것으로 보고되었다. 이들 형광체 중에서 Eu^{2+} 가 도핑된 CaGa_2S_4 형광체를 독성의 H_2S 나 CS_2 기체를 사용하지 않고 5% H_2 /95% N_2 의 혼합기체를 이용해 단순한 공정으로 제조하였다. 이렇게 제조된 형광체는 기존의 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체와 비교하여 발광효율이 120%의 발광효율을 보였다. 따라서 본 형광체의 높은 효율을 이용하여 고휘도의 백색 LED (Light Emitting Diode) 램프에 적용될 수 있다.

주제어: $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, LED(Light Emitting Diode), 광발광, 형광체

ABSTRACT. The thiogallate phosphors which are well known for phosphors material for CRT or EL device were reported that have high luminescent properties at long-wavelength region. Among these phosphors, the samples with divalent europium doped CaGa_2S_4 were prepared by simple process under the reduction atmosphere (5% H_2 / 95% N_2) without toxic gas such as H_2S or CS_2 . The prepared phosphor shows a higher luminescent efficiency (about 120%) than that of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor. Consequently, this phosphor is possible to be applicable to white LED lamp because of the high luminescent efficiency.

Keywords: $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$, LED(Light Emitting Diode), Photoluminescence, Phosphors

서 론

21세기의 기적의 빛인 레이저에 이어 차세대 디스플레이용 발광소자로 부각되고 있는 것으로 LED(Light Emitting Diode)가 있다. LED는 기본적으로 반도체 P-N 집합 다이오드로서 주로 III-V족의 화합물 반도체를 이용하여 발광효율이 100%에 가까우며, 전자의 이동속도가 높고 고온으로도 동작이 가능하며, 고속 및

고전력 전자소자에 널리 사용된다. 이런 LED는 1993년 Nichia사의 InGaN, GaN칩의 개발에 따른 고효율의 청색 칩으로 인해 단순표시소자로만 이용되어왔던 것이 조명 및 디스플레이에 이용될 수 있게 되었다.¹ 특히 조명용으로 YAG계열의 황색 형광체와 청색 칩의 조합으로 백색 램프를 구현할 수 있게 되었고,^{2,3} 이것은 조명시장의 혁명이 되었다. 현재 LED는 이런 장점들로 인해 널리 이용되고 있으며 그 부가가

치는 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 여기될 수 있는 고효율 형광체의 개발이 절실하다.

$\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 는 고효율의 녹색 발광 형광체로서 CRI, FED 및 EL용 등으로 널리 사용되는 형광체이다.¹⁴ 이 형광체는 장파장 영역에서도 높은 휘도를 가지는 특성을 가지고 있어 LED용으로도 이용될 수 있다.¹⁵ 이런 특징을 가지는 형광체를 모체의 조성을 바꿔 스트론튬 위치에서 같은 족의 칼슘으로 치환하여 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하였다. 1972년 Peters와 Baglio는 CaCO_3 와 Ga_2O_3 그리고 Eu_2O_3 로부터 H_2S 기체를 사용하여 합성하였으나, 인체에 유해하고 다루기가 어려워 합성이 용이하지 않다. Aidaev는 H_2S 나 CS_2 그리고 NH_4CNS 를 사용해 낮은 온도에서 합성을 시도하였으나 복잡한 공정과 합성시간이 긴 단점을 갖고 있다.¹⁶ 따라서 본 연구에서는 황화물계 화합물을 사용하여 복잡하거나 유해한 가스를 사용하지 않고 1차 열처리만으로 고효율의 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 만들것자 시도하였다.

실험방법

일반적인 고상반응에 의하여 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 제조하였으며, 실험과정은 Fig. 1에 간단히 나타내었다. 출발원료로 $\text{CaS}(4\text{N})$, $\text{Ga}_2\text{S}_3(4\text{N})$, $\text{EuS}(3\text{N})$ 를 사

Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

용하여 마노유발(Mortar)에서 아세톤을 용매로 하여 혼합하고, 80 °C에서 1시간 동안 건조하였다. 이 혼합물을 600 °C~900 °C의 온도에서 5% 수소기체와 95% 질소기체의 환원 분위기하에서 3시간 동안 열처리 하여 합성하였다.

제조된 형광체의 결정성을 확인하기 위해 Cu K α 선을 이용한 Rikaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기(X-ray Diffractometer)를 이용하였으며, Xenon 램프를 내장한 광발광 분석기(Photoluminescence Spectroscopy) Perkin Elmer LS50B를 통해 300~700 nm의 영역까지의 광발광 특성을 측정하였다. 또한 분말의 형상과 크기를 관찰하기 위해 JEOL 사의 JSM-6360의 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 측정하였다.

결과 및 고찰

본 연구는 높은 발광 효율을 보이는 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 녹색 형광체를 기반으로 하여 Sr^{2+} 이온 대신 Ca^{2+} 이온을 사용하여 합성하였다. SrGa_2S_4 나 CaGa_2S_4 는 서로 같은 Orthorhombic 구조를 가지며, Pddd(70) 공간군을 가진다.¹⁴ 스트론튬 이온과 칼슘 이온의 8배위일 때 각각의 이온반경을 보면 Ca^{2+} 경우 1.12Å이며, Sr^{2+} 경우 1.26Å으로 더 많은 전자껍질을 가지는 Sr^{2+} 이온이 0.14Å 큼을 알 수 있다.¹⁴ 또한 격자를 형성함에 있어서 CaGa_2S_4 경우 a 20.087Å, b 20.087Å 그리고 c=12.112Å이나 SrGa_2S_4 는 a=20.84Å, b=20.495Å 그리고 c=12.212Å으로 커진 것을 볼 수 있다. Sr^{2+} 이온의 경우, 배위에 있어서 쌍극자-쌍극자 사이의 인력으로 인한 힘보다는 격자형성에 있어서 Size Effect가 큼을 알 수 있다.

Fig. 2에서와 같이 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 와 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 의 X-선 회절분석을 이용해 비교했다. $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 경우 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 와 비교했을 때 2-theta 값이 0.5°씩 오른쪽으로 이동되어졌다. 이 이동은 같은 구조와 리간드를 가지나 Ca^{2+} 이온과 Sr^{2+} 이온 사이의 이온반경 차이로 인해 역격자 값이 작아지게 됨으로 2-theta 값은 증가하여 오른쪽으로 이동된다. JCPDS 값과 비교했을 때 특히 (422)면과 (444)면은 크게 증대되었는데, SrGa_2S_4 상도 같은 특성을 나타내었다. 이것은 Ca^{2+} 이온이나 Sr^{2+} 이온 위치에 Eu^{2+} 이 치환되면서 8배위를 하는 황의 위치를 이동시켜 그 값을 변화시킨다. 즉 Eu^{2+} 이온의 보다 큰 쌍극자 상호작용

Fig. 2. XRD patterns of $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ powders.

Fig. 3. Typical PL excitation and emission spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor prepared by solid-state reaction.

이 증가되어 거리를 변화시켜 그 배향면을 증대시키는 결과를 가져올 수 있다.

일반적인 고상반응에 의해 합성된 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 발광 스펙트럼의 경우 백색 LED 램프 제작에 주로 사용되는 GaN와 InGaN 화합물 반도체를 사용하기 때문에 405 nm와 465 nm의 여기 파장 하에서 측정하였다. 우선 여기 스펙트럼을 살펴보면 380 nm~500 nm까지 높은 여기밴드를 보이며 다양한 여기원의 이용을 통해 발광될 수 있다. 발광 스펙트럼에서 405 nm와 465 nm 여기 파장의 값은 비슷한 편이나 465 nm 파장에서 약간 낮게 나타났다. 중심피크는 553 nm에서 나타나는데 이것은 Eu^{2+} 이온의 f-d 에너지 전이에 의한 것이다. Eu^{2+} 의 에너지 준위에 대한 설명을 Fig. 4에 도

Fig. 4. Energy levels of Eu^{2+} .

Fig. 5. (a) PL emission spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors as a function of firing temperature, (b) XRD patterns of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ synthesized at various temperatures.

시하였다. Eu^{2+} 이온의 바닥상태의 전자배열은 $4f^7$ 을 가지며, 항 기호(Term-symbol)로는 $^8S_{7/2}$ 로 표시된다. 이것은 에너지 전이에 의해 4f 궤도의 전자가 들떠 5d 궤도를 점유하지만, $4f^65d^1$ 의 전자배열에서 d 궤도가

r 레도만큼 전자를 잘 차폐하지 못해 Split 현상이 일어나며 결정장이 커질수록 10Dq 값은 증가한다. 이 중 낮은 준위인 t_{2g} 에서 바닥상태($4f^7$)로 내려올 때 빛으로 검출된다.

Fig. 5(a)에 다양한 소성온도에 따른 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 발광스펙트럼을 나타내었다. Eu^{2+} 의 농도는 0.07 mole로 고정하여 700 °C~900 °C의 온도범위에서 3시간 동안 열처리하여 합성하였다. 700 °C에서 서서히 상이 형성되기 시작해 온도가 증가함에 따라 점차 발광효율은 증대된다. 그림에서 알 수 있듯이 875 °C에서 제일 높은 발광세기를 보이며 그 이상의 온도가 되었을 때 형광체의 입자들이 서로 응집되어 휘도가 감소하는 온도 소광 현상(Temperature Quenching)을 살펴볼 수 있다. 그리고 925 °C 이상의 온도에서는 분말이 용융되어 유리화 하는 것이 관찰되었다.

Fig. 5(b)는 형광체 분말의 소성온도변화에 따른 X-선 회절분석 결과이다. 600 °C에서부터 용융되기 전의 온도인 900 °C까지 측정하였으며, 그 값을 CaGa_2S_4 (25-0134)의 패턴과 비교하였다. 600 °C에서는 상의 형성에 필요한 충분한 에너지를 얻지 못하여 출발물질인 CaS , Ga_2S_3 및 EuS 가 나타났으나, 700 °C에서 서서히 CaGa_2S_4 상이 형성되기 시작해 질정이 성장한다. 800 °C에서는 CaGa_2S_4 의 주된 상이 형성됨을 알 수 있으며, 반응하지 못한 미량의 출발물질만이 검출되었다. 그리고 875 °C의 경우, PL에서 예측한 바와 같이 가장 좋은 결정성과 CaGa_2S_4 의 단일상을 보이나, 900 °C에서는 전체적으로 결정성이 떨어지고 특히 (444)면 배향의 큰 감소가 관찰된다.

$\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 Eu^{2+} 농도에 따른 PL 특성을 비교해 본 결과(Fig. 6), 0.07 mole이 도핑 되었을 때 가장 높은 발광세기를 나타낸다. Eu^{2+} 의 농도가 0.07 mole 이상이 되면 발광세기가 점차 감소되는 농도 소광 현상(Concentration Quenching)을 보인다. 즉, 일정량 이상의 도펀트가 첨가될 경우 구조적인 불균일성(Structural Heterogeneity)과 화학적 복잡성(Chemical Complexity)이 증가하여 발광세기가 감소하게 된다.¹¹ 특히 Eu^{2+} 이온의 경우 발광 상태 및 에너지 전이에 대한 임계거리가 5 Å으로 농도가 증가할수록 황과의 결합길이가 짧아져 서로간의 쌍극자 상호작용의 증가를 유발하며 이것이 이온대를 형성하여 비발광 중심이나 킬러로 작용되어 휘도를 감소시킨다.¹²

황화물은 합성할 때 일반적으로 H_2S 나 CS_2 가스를

Fig. 6. PL emission intensities of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors with respect to Eu^{2+} contents. (λ_{ex} =465 nm).

Fig. 7. (a) PL emission intensities of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors as a function of flow rate of mixed gas. (λ_{ex} =465 nm).

사용한다. 하지만 이러한 기체들은 인체에 유해할 뿐만 아니라 환경을 오염시키며, 공정이 복잡해지고 다루기가 용이하지 않다. 따라서 본 연구는 이런 유해한 기체들을 사용하지 않으며 값이 저렴하고 구하기 쉬운 5% H_2 /95% N_2 의 기체를 사용해 고효율의 형광체를 대량 합성하는데 그 가치가 크다고 볼 수 있다. 가스 유량에 따른 PL 발광 스펙트럼의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 가스 유량은 100 cc/min로 하여 합성하였을 경우 가장 좋은 발광효율을 보였다. 가스 유량을 50 cc/min로 하여 합성했을 경우, 환원이 덜 돼 Eu^{2+} 이온이 Eu^{3+} 상태로 산화되어 휘도를 감소시키며, 200 cc/min 이상으로 합성했을 때에도 과환원으로 인해 오히려 PL의 감소세를 보인다.

Fig. 8. SEM photographs of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors in various conditions: (a) firing at 850 °C, (b) 875 °C, (c) 900 °C, (d) after sieving and (e) leaching process.

Fig. 8은 고상법으로 합성된 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 입자형상 및 크기를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 열처리 온도가 올라갈수록 입자들의 응집 현상이 일어났으며 평균 입자 크기는 증대되었다. LED용 형광체의 경우 입자 크기가 발광효율 및 LED 제조 공정상에 큰 영향을 미친다. 크기가 너무 크게 되면 칩 위에 도포될 때 균일하게 도포되기 어려우며 너무 작으면 형광체 자체의 발광효율이 떨어진다. 따라서 형광체가 LED 칩 위에 도포됨에 있어 적당한 크기는 10 μm 내외라 할 수 있다. (a)의 경우 평균 입자 크기는 5~10 μm 정도를 보이지만 일정부분 입자의 응집이 일어나기 시작해 15 μm 정도의 크기를 지닌다. 875 °C에서 소성한 (b)의 경우 (a)의 응집 입자들이 작은 입자들과의 재응집 현상을 살펴볼 수 있다. 비록 평균 입자 크기는 20~25 μm 내외지만 단순 응집이기 때문에 체거름(Sieve)과정으로 입자들을 제어할 수 있다. 하지만 (c)와 같이 물리적 결합력에 의한 단순응집이 아닌 열이력을 통한 물질 확산과 입자성장에 의하여 조대한 입자의 형태로서 분쇄 공정을 거치지 않고 단순 체거름

과정으로는 입자를 제어하기 힘들며 큰 사이즈로 인해 LED의 이용에 적합하지 않을 것으로 예상된다. (d)는 20 μm 의 체로 지르코늄 볼과 형광체의 체거름 과정을 통해 얻어진 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체이다. 지르코늄 볼과의 충돌과 체를 통해 물리적 결합력으로 응집되어 있는 입자들은 20 μm 이하의 크기로 미분화되었으며 0.5~20 μm 까지 다양한 크기와 모양이 보여진다. 또한 큰 입자들의 경우 표면의 충돌로 인해 입자 상태가 고르지 못함을 알 수 있다. 그림 (e)는 체거름 과정을 거친 형광체를 리칭(Leaching) 과정을 통하여 상 내의 불순물이나 충돌과정에서 발생된 미세 입자를 제거하여 표면을 고르게 만든 것이다. 리칭 과정은 2%의 질산 수용액에 넣어 10분간 초음파를 이용하여 형광체 표면에 붙어 있는 작은 입자의 이탈을 유도하고 이로써 에너지 전이 과정에서의 산란을 줄일 수 있다. 이것은 Fig. 9의 PL 스펙트럼으로도 설명될 수 있다. 형광체는 체거름 과정을 거치면서 큰 입자에서 작은 입자로 나뉘지고 또한 작은 형광체 입자들이 형성된다. 이것은 여기원으로부터 에너지를 흡수할 때 방해를 주며, 또한 에너지 전이에 의해 빛으로

Fig. 9. PL emission spectra of $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors before and after post-treatment process. ($\lambda_{\text{ex}}=465$ nm).

Fig. 10. Relative PL emission spectra of synthesized phosphor and $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor. ($\lambda_{\text{ex}}=465$ nm).

방출될 때에도 빛을 산란시켜 광광효율을 줄인다. 하지만 후처리 과정을 거쳐 입자를 고르고 비교적 균일하게 하여 발광효율을 증대시킬 수 있다.

마지막으로 Fig. 10에 상용 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체와 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광특성을 비교했다. 형광체가 LED 램프에 적용될 때 그 효율은 면적에 비례한다. 따라서 $[\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}]$ 의 발광효율은 120% 이상이며 발광강도 면에서는 200%정도의 효율을 지닌다. 하지만 아직 백색 LED 램프 구현에 있어서는 많은 보완이 필요하다. 색순도 면에서 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체에 비해 떨어지며 이를 위해서는 피크를 장파장으로 이동시키거나 장파장 영역을 보완할 대체 형광체의 연구가 필요하다.

결론

일반적인 황화물 합성에 사용되는 H_2S 나 CS_2 기체를 사용하지 않고 5% H_2 /95% N_2 기체를 이용하여 $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하였다. 출발물질은 황화물을 기본으로 한 CaS , Ga_2S_3 그리고 EuS 를 사용했으며, 875 °C에서 3시간 동안 열처리하고, 활성제의 농도는 0.07 mole에서 혼합가스를 100 cc/min으로 처리했을 때 가장 높은 발광세기를 나타내었다.

합성된 형광체는 20 μm 의 체거름 과정과 초음파를 이용한 산(Acid) 세정과정을 거쳐 후처리 했다. 이렇게 제조된 형광체는 상용 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 형광체에 비해 120% 이상의 발광효율을 나타냈으며, 553 nm부근에서 높은 발광강도를 보여 백색을 구현할 수 있는 형광체 중 황색 형광체로 응용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

인용문헌

1. S. Nakamura and G. Fasol. "The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers". Springer, Berlin, **1997**, 343.
2. Y. Narukawa et al. "Phosphor-conversion white light emitting diode using InGaN near-ultraviolet chip". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, 41, 371-373.
3. R. Mueller-Mach and G.O. Mueller. "White light emitting diodes for illumination". *Proc. SPIE.*, **2000**, 3938, 30-41.
4. T. E. Peters and J. A. Baglio. "Luminescence and structural properties of thiogallate phosphors Ce^{3+} and Eu^{2+} - activated phosphors. Part I". *J. Electrochem. Soc.*, **1972**, 119, 230-236.
5. S. Yang et al. "Green phosphor for low-voltage cathodoluminescent applications: $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ". *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, 72, 158-160.
6. P. Benalloul, C. Barthou and J. Benoit. "SrGa₂S₄:RE phosphors for full color electroluminescent displays". *J. Alloy and Comp.*, **1998**, 275-277, 709-715.
7. 김재명, 김정남, 박정규, 김창해, 장호건. "코상법을 이용한 LED용 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 녹색 형광체의 합성 및 발광특성". *대한화학학회지*, **2004**, 48, 371-378.
8. F. Sh. Aidaev. "Synthesis and luminescent properties of Eu-activated CaGa_2S_4 and SrGa_2S_4 ". *Inorg. Mater.*, **2003**, 39, 96-98.
9. C. Komatsu and T. Takizawa. "Phase diagram of the $\text{SrS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ system and its application to the single-crys-

- tal growth of SrGa_2S_4 ", *J. Crystal Growth.*, **2000**, 210, 677-682.
10. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.*, **1976**, A32, 751-756.
11. D. L. Dexter and J. H. Schulman, "Theory of concentration quenching in inorganic phosphors", *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 1063-1070.
12. H. W. Laverenz, "An introduction to luminescent of solids", *Dover, New York*, **1968**, 333-337.
-