백색 발광다이오드용 M-Si(Al)-O-N (M: Sr, Ca) 형광체의 합성 및 발광 특성

이승재 · 이준성 · 김영진[†]

경기대학교 신소재공학과

Synthesis and Optical Properties of M-Si(Al)-O-N (M: Sr, Ca) Phosphors for white Light Emitting Diodes

Seung Jae Lee, Jun Seong Lee and Young Jin Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 443-760, Korea

(2012년 6월 5일 접수: 2012년 6월 11일 수정: 2012년 6월 12일 게재확정)

초 록: 백색 LED용 산질화물계 녹색발광 형광체를 합성하고, 광특성을 분석하였다. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 의 조성을 갖는 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 경우 합성조건에 따라서 N/O비 (δ)가 변하고 있었다. 수소 분위기로 1700°C에서 합성된 시편이 Eu의 농도가 5 mol%일 때 Eu^{2+} 의 5d $\rightarrow$ 4f 전이에 의한 545 nm 근처에서의 가장 높은 녹색 발광강도를 얻을 수 있었다. $\text{Ca}_{0.5m-0.005}\text{Yb}_{0.005}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 의 조성을 갖는 $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{2+}$ 는 $m=3$ ($n=0.15$)에서 잘 발달된 결정성과 균일한 크기를 갖는 입자를 얻을 수 있었고, 이 것이 550 nm 근처에서 가장 높은 녹색 발광을 하고 있었다.

Abstract: Oxynitride green phosphors for white light emitting diodes (LEDs) were synthesized and their optical properties were evaluated. The N/O ratio (δ) of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ closely depended on the synthesizing conditions. The most excellent green emission (545 nm), which was assigned to the 5d $\rightarrow$ 4f transition of Eu^{2+} ions, was achieved at the conditions of 1700°C, 5 mol% Eu^{2+} , and H_2 atmosphere. The well-developed $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{2+}$ particles with homogeneous size were obtained at $m=3$ ($n=0.15$) for the compound of $\text{Ca}_{0.5m-0.005}\text{Yb}_{0.005}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, resulting in the strong green emission at around 550 nm.

Keywords: $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, Luminescence, Phosphors, Oxynitride

1. 서 론

백색 발광 다이오드(White light emitting diodes, WLEDs)는 반도체 조명으로서 현재 세계적인 관심 대상이 되고 있다. WLEDs는 고효율, 장수명 등의 장점을 갖고 있기 때문에 기존의 백열 전구나 형광등에 비하여 환경 친화적이다.¹⁾ 대표적인 WLEDs는 청색 LED와 황색 형광체로 구성되어 있다.¹⁻³⁾ 황색 형광체로는 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ (YAG:Ce^{3+})가 가장 널리 사용되고 있으며,¹⁾ 이와 함께 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}^{3+}$ (TAG:Ce^{3+})와⁴⁾ 알칼리 금속 실리케이트가 사용되고 있다.^{5,6)} 그러나 황색형광체만을 사용시에는 적색영역에서의 취약점 때문에 적색형광체를 일부 섞어서 사용하여 색 연성(Color rendering index, CRI)을 높이고 있다. 높은 CRI를 위한 다른 방법으로는 황색 형광체 대신에 녹색과 적색 형광체를 사용하는 것이 제시되고 있다. 더 나아가 고 휘도, 장수명 WLEDs를 실현하기 위하여 열적 특성이 우수한 (산)질화물계 형광체가 널리 보고 되고 있다.

대표적인 산질화물계 형광체로는 녹색발광의 Yb^{2+} 혹

은 Eu^{2+} 가 도핑된 SiAlON 과⁷⁻¹¹⁾ $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{:Eu}^{2+}$ 가 있으며,¹²⁻¹³⁾ 적색발광의 $\text{Sr}_2\text{Si}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_4\text{:Eu}^{2+}$ 가 있다.¹⁴⁾ 질화물로는 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\text{:Eu}^{2+}$,¹⁵⁻¹⁷⁾ $\text{CaAlSiN}_3\text{:Eu}^{2+}$ 등이¹⁸⁻²⁰⁾ 적색 형광체로 보고되고 있다. 이러한 (산)질화물 형광체는 질소이온으로 인한 강한 공유 결합으로 인하여 넓은 여기 스펙트럼을 갖고 있으며, 모재의 결정 구조에 따라서 도핑된 활성제 (Eu^{2+} , Yb^{2+} 등)가 다양한 발광 특성을 보이고 있다.

$\beta\text{-SiAlON}$ 의 결정구조는 육방정계를 가지며 Si-N결합이 Al-O에 치환되는데 이것을 z 값으로 나타낸다. Z 값으로 화학적 조성식을 나타내면 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 과 같다. $\beta\text{-SiAlON:Eu}^{2+}$ 는 303-470 nm까지 넓은 여기 파장을 가지며 530 nm 근처에서 강한 녹색 발광을 한다. 이러한 강한 녹색 발광은 화학적 조성에서의 z값(Si-N을 치환한 Al-O의 개수)과 Eu^{2+} 의 농도에 따라 결정된다고 보고 되고 있다.⁸⁻⁹⁾ $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON:Yb}^{2+}$ 는 Yb^{2+} 의 $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ 전이에 의해 약 550 nm의 녹색 발광을 하게 된다. $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ 의 발광은 낮은 에너지의 흡수에 의해서도 가능한데, 이

[†]Corresponding author

E-mail: yjkim@kyonggi.ac.kr

는 α -SiAlON안에서 Yb^{2+} 가 질소 배위로 인하여 생긴 강한 전자구름 효과(Nephelauxetic effect)와 큰 결정장 분리(Crystal field splitting) 때문이다.⁷⁾ 한편, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ 는 Eu^{2+} 의 $4f^7 \rightarrow 4f^65d$ 전이에 의한 540 nm 근처에서의 녹색 발광 특성을 갖고 있다.

적색 형광체인 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8\cdot\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)의 경우, $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 은 단사정 구조, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 와 $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 은 사방정계 구조를 가진다. 이러한 적색 형광체들은 알칼리토 금속(M)의 이온 크기에 따라서 황적색~적색 구간에서 발광하는 특징을 갖고 있다.¹⁷⁾ $\text{CaAlSiN}_3\cdot\text{Eu}^{2+}$ 는 사방정계 구조를 가지며, 450 nm의 여기 파장에 650 nm가 중심인 넓은 발광파장을 가지며, 위의 질화물과 마찬가지로 다른 금속의 Ca 치환과 Eu^{2+} 의 농도에 따라서 발광파장의 변화가 일어난다.¹⁸⁾

본 연구에서는 백색 발광다이오드에 적용 가능한 녹색 발광의 M-Si(Al)-O-N ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$)계 산질화물인 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 와 Ca- α -SiAlON계 형광체를 합성하고, 이들의 발광 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

산질화물 합성을 위한 원료물질로는 SrCO_3 (99.9%, Sigma-Aldrich), CaCO_3 (High Purity Chemical, 99.99%), AlN (Aldrich, 99.9%+), Si_3N_4 (E10, Ube, 99.9%), Eu_2O_3 (99.99%, Grand Chemical & Material Co., Ltd), Yb_2O_3 (Aldrich, 99.99%)를 사용하였다. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ 의 조성을 갖는 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ 는 Sr:Si 원자비가 1:2가 되도록 SrCO_3 와 Si_3N_4 원료물질들을 조합하였으며, Eu의 양은 0.5~15 mol%의 범위로 변화시켰다. 24시간 건식 불활 과정을 가진 후 1500-1700°C의 튜브로에서 고순도질소와 5% 수소 분위기에서 각각 열처리가 진행되었다.

Ca- α -SiAlON:Yb²⁺를 합성하기 위해서는 $\text{Ca}_{0.5m-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 의 식에 의해, $x = 0.005$ 로 고정하고, $m = 1 - 4$, $n = 0.5m$ 로 변화시켰다. 준비된 혼합물은 1600°C에

Fig. 1. XRD patterns of $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ powders prepared under (a) N_2 and (b) H_2 atmosphere. (●: nitrogen-rich peak, Δ: oxygen-rich peak)

서 5시간 동안 5% H_2 (95% N_2) 가스 분위기에서 합성되었다.

이러한 과정으로 얻어진 분말은 $\text{CuK}\alpha$ 복사선($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하는 X-선 회절 분석기(XRD, Rigaku Miniflex II)를 이용해 결정구조를 측정하였으며, 모든 데이터는 분당 5°의 속도로 20-70°의 범위에서 측정하였다. 발광(PL)과 여기 스펙트라(PLE)는 500 W의 제논 램프를 여기광원으로 사용하는 PL 장치(Photoluminescence system, PSI Darsa-5000)으로 측정되었다. 입자의 모양과 크기는 FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, JEOL JSM-6500F)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ 형광체

$\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2\cdot\text{Eu}^{2+}$ 분말의 열처리 분위기(N_2 와 H_2)에 따른 XRD결과를 Fig. 1 (a)와 (b)에 각각 나타내었다. 두 경우 모두 2가지의 보고된 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 상들이(JCPDS 49-0839, 49-0840) 혼재되어 있는 것으로 분석되었으나, 상대 강도와 위치에서 다소 차이를 보이고 있었다. 특히 질소 분위기에서 합성된 경우 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 상이 약하지만 분명히 나타나고 있었다. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 경우 SrO - SiO_2 - Si_3N_4 계에서 얻어질 수 있으나, 본 실험에서와 같이 SiO_2 없이 SrCO_3 와 Si_3N_4 만으로 조합된 시작원료에서도 산질화물이 합성될 수 있었다. 이는 고온에서 반응 중 Si_3N_4 가 전기로 안의 산소 가스와 반응하여 아래 식 (1)과 같이 능동산화(Active oxidation)가 일어났기 때문이다.²¹⁾

이와 같은 반응으로 Si_3N_4 는 산소와 반응하여 SiO_2 가 되기 때문에 출발 물질로 Si_3N_4 를 사용하더라도 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 와 같은 산질화물을 얻을 수 있다.

위에서 언급한 바와 같이 본 실험의 XRD 패턴들이 보고된 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 상들과 정확히는 일치하지는 않고 있었지만, Li 등에 의하여 보고된 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 XRD 패턴과 거의 일치하고 있었다.¹²⁾ 그들의 결과에 의하면 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\cdot\text{N}_{2+2/3\delta}$ 에서 N/O 비에 의하여 XRD의 주피크가 다르게 나타난다고 하고 있다. 질소가 많은 상($\delta \approx 1$)에서는 25.35° 근처에서 피크가 강하게 나타나고, 반면에 산소가 많은 상($\delta \approx 0$)에서는 31.69° 근처에서 강한 피크가 나타나는 것으로 보고하고 있다. 본 실험의 경우 Fig. 1에서와 같이 질소에서 합성된 시편의 경우 31.8° (Δ) 근처의 피크가 주도적으로 강하게 나타나고 있으며, 반면에 수소 분위기에서 합성된 것은 25.5° (●) 근처에서 피크가 매우 강하게 나타나고 있다. 본 결과와 Li의 결과를 비교해보면 결국 수소분위기에서 질소가 많은 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\cdot\text{N}_{2+2/3\delta}$ 이 합성되었음을 알 수 있었다.

이러한 합성된 상의 차이는 Fig. 2에서와 같이 이들의

Fig. 2. PLE (left) and PL (right) spectra of $\text{SrSi}_2\text{O}_{2.8}\text{N}_{2+2/38}:\text{Eu}^{2+}$ powders prepared under (a) N_2 and (b) H_2 atmosphere.

발광 특성에서도 나타나고 있었다. 수소 분위기에서 합성된 시편의 여기 스펙트럼을 보면 385 nm에서 가장 높은 강도를 가지며 비교적 넓은 밴드를 보이고 있다. 이에 대응하는 발광스펙트럼을 보면 Eu^{2+} 의 $5d \rightarrow 4f$ 전이에 의한 535 nm 근처에서 강한 녹색 발광을 하고 있다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 높은 N/O를 갖는 $\text{SrSi}_2\text{O}_{2.8}\text{N}_{2+2/38}$ 의 산화물이 합성되었다는 것을 의미한다. 반면에 질소에서 합성된 시편의 경우에는 자외선에서 가시광선 영역까지의 매우 넓은 여기 스펙트럼을 보이고 있다. 이것의 발광 스펙트럼도 수소의 경우와는 완전히 다르게 약한 강도로 녹색에서 적색 영역까지 넓게 나타나고 있다. 이러한 결과는 합성된 상이 낮은 N/O를 갖는 SrSi_2O_2 · $\delta\text{N}_{2+2/38}$ 과 소량의 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 상이 혼재하고 있기 때문이다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 상의 경우 매우 강한 적색 형광체이며,¹⁵⁾ 이것이 여기 스펙트럼을 가시광선 영역까지 확대시키는데 기여하였고, 또한 발광 스펙트럼에서도 적색영역의 발광에 기여하고 있는 것이다.

Fig. 3. XRD patterns of $\text{SrSi}_2\text{O}_{2.8}\text{N}_{2+2/38}:\text{Eu}^{2+}$ powders as a function of the Eu content. (a) 0.5 mol%, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%, and (d) 15 mol%

Fig. 3은 Eu의 농도변화에 따른 $\text{SrSi}_2\text{O}_{2.8}\text{N}_{2+2/38}$ 의 XRD 패턴이다. 0.5 mol%에서 10 mol%까지 증가함에 따라서 질소가 많은 상을 나타내는 31.8° 근처의 피크가 약간 줄어들었으며, 반면에 산소가 많은 상을 나타내는 25.5° 근처의 피크는 거의 변화가 없었다. 이로 보아 Eu 양의 증가에 따라서 결정상의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다. 그러나 15 mol%에서는 산화물이 아닌 SrSiO_3 의 산화물상이 주도적으로 나타나고 있었다. 이들의 발광 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 여기 스펙트럼의 최대값이 385 nm에서 나타나고 있으나, 청색 LED 칩을 사용하는 백색 LED로의 적합성을 보기 위하여 다른 피크 파장인 466 nm로 여기 시켜서 발광 스펙트럼을 관찰하였다. Eu 농도에 따른 여기 파장을 보면 0.5 mol%에 비하여 5와 10 mol%의 경우 400-460 nm의 영역이 높아지고 있었으며 5 mol%에서 가장 높은 강도를 갖고 있다. 한편 SrSiO_3 의 산화물상이 주도적으로 나타난 15 mol%의 경우는 발광 특성이 나타나지 않았다. 녹색영역의 발광 파장은 Eu의 농도가 증가함에 따라 Eu^{2+} 이온 간의 에너지 전이에 의하여 장파장으로 이동 (red-shift) 하고 있음이 관찰되었다. 온도에 따

Fig. 4. PLE (left) and PL (right) spectra of $\text{SrSi}_2\text{O}_{2.8}\text{N}_{2+2/38}:\text{Eu}^{2+}$ powders as a function of the Eu content. (a) 0.5 mol%, (b) 5 mol%, and (c) 10 mol%

Fig. 5. PLE (left) and PL (right) spectra of $\text{SrSi}_2\text{O}_{2.8}\text{N}_{2+2/38}:\text{Eu}^{2+}$ powders prepared at different temperatures.

Fig. 6. XRD patterns of $\text{Ca}_{0.5m-0.005}\text{Yb}_{0.005}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ with (a) $m = 1$, (b) $m = 2$, (c) $m = 3$, and (d) $m = 4$.

큰 영향을 보면 XRD 상에서 피크의 강도가 증가하는 것으로 보아 결정성이 증가하고 있음을 알 수 있었다. 이에 대응하는 발광 특성 역시 Fig. 5에서와 같이 1500에서 1700°C로 온도가 증가함에 따라서 발광 강도가 증가하였다. 그러나 발광 파장의 변화는 관찰되지 않았다.

3.2. Ca- α -SiAlON:Yb²⁺ 형광체

$\text{Ca}_{0.5m-x}\text{Yb}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 의 식에서 $x = 0.005$ 로 고정하고, $m = 1 - 4$, $n = 0.5m$ 로 변화시킨 혼합물을 1600°C에서 5시간 동안 5% H_2 (95% N_2) 가스 분위기에서 열처리 후의 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었다. m 값은 Al-N 결합, n 값은 Al-O을 의미한다. $m = 1$ 에서는 Ca- α -SiAlON 상이(JCPDS 33-0261) 주도적이며 미반응 Si_3N_4 상이(JCPDS 83-00700) 나타나고 있었다. $m = 2$ 에서부터는 Ca- α -SiAlON 상으로 (JCPDS 42-0252) 피크의 위치가 미약하게 변화였다. m 의 양이 3-4로 증가될수록 2차상인 poly-type AlN 상이 나타나고 있었고, XRD 피크 위치가 낮은 각도로 이동하고 있었다. m 값이 낮을수록 시편의 결정성은 낮아지고, 각각의 입자에 결합이 형성된다. 이러한 결합들은 여기된 빛을 산란시키거나 혹은 잡아두는

Fig. 7. PL spectra of $\text{Ca}_{0.5m-0.005}\text{Yb}_{0.005}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ with (a) $m = 1$, (b) $m = 2$, (c) $m = 3$, and (d) $m = 4$.

Fig. 8. SEM micrographs of $\text{Ca}_{0.5m-0.005}\text{Yb}_{0.005}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ with (a) $m = 1$, (b) $m = 2$, (c) $m = 3$, and (d) $m = 4$.

역할을 하게 되어 발광효율이 떨어뜨리게 한다.⁷⁾ 이 시편들의 발광 스펙트럼은 Fig. 7에 나타나고 있다. α -SiAlON은 일반적으로 침입형 자리의 크기가 0.1 nm로 알려져 있으며, 비교적 이온 크기가 큰 Yb^{2+} 가 단독으로 도핑 시에 이 침입형 자리들에 들어가기 어렵다. 따라서 Ca^{2+} 이온을 Yb^{2+} 와 함께 도핑하여 Ca^{2+} 이온이 Yb^{2+} 이온의 들어갈 자리를 만들어 주어야 한다. 550 nm 근처에서 비교적 넓은 밴드폭을 갖는 강한 녹색 발광을 하고 있으며, 이는 Yb^{2+} 의 $4f^{13}5d$ 여기레벨에서 $4f^{14}$ 의 최저 상태로의 전자전이에 기인한 것이다.⁷⁾ 또한 Yb^{2+} 의 여기/발광 특성은 큰 결정장 세기와 질소배위에 의하여 비교적 낮은 에너지에서도 가능한 것이 특징이다. m 의 증가에 따라서 $m = 3$ 까지 발광 강도가 계속 증가하다가, $m = 4$ 에서 다시 떨어지고 있다. $m = 2$ 에서는 비교적 순수한 상이 얻어졌지만, 2차상인 poly-type AlN 상이 약하게 나타난 $m = 3$ 인 시편에 비하여 $m = 2$ 의 시편이 오히려 발광 강도가 떨어지고 있었다. $m = 2$ 에서 나타나는 515 nm 근처의 약한 피크의 원인은 현재 정확하지 않다. 이러한 결과는 보고된 유사 실험과 다른 양상을 보이고 있었다.⁷⁾ Fig. 8은 m 값 변화에 따른 시편의 SEM 사진이다. m 값이 증가됨에 따라 미세하게 입자 크기가 증가 되는 것을 확인할 수 있었다. $m = 1-2$ 에서는 큰 입자와 작은 입자가 혼재되어 있으나, $m = 3$ 에서는 약 1 μm 전후의 균일한 입자로 구성되어 있다. $m = 4$ 로 증가하면서 일부 입자들이 비정상적으로 급격히 커진 것이 관찰되고 있다. 이러한 $m = 3$ 에서의 균일한 입자분포가 가장 좋은 녹색 발광을 얻을 수 있는 이유 중의 하나라고 판단된다.

4. 결 론

상압고온합성법을 이용하여 백색 LED용 녹색계열의 산질화물 형광체를 합성하고 발광 특성을 분석하였다. $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_{2+2/3\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 의 경우 청색 영역의 여기 파장으로 부터 545 nm 근처에서의 녹색 발광이 관찰되었다. 합성조건에 따라서 N/O비 (δ)가 변하고 있었으며, 수소 분위기의 1700°C에서 합성된 시편 중에서 Eu의 농도가 5 mol%일 때 가장 높은 발광강도를 얻을 수 있었다. $\text{Ca}_{0.5m-0.005}\text{Yb}_{0.005}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ 의 조성을 갖는 Ca- α -SiAlON:Yb²⁺에서는 m = 3에서 매우 균일한 크기의 입자를 얻을 수 있었으며, 이것이 550 nm에서 가장 높은 녹색 발광을 하고 있었다.

감사의 글

본 연구는 2010학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. S. Nakamura and G. Fasol, "The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers", 1st Ed., pp. 216-221 Springer, Berlin (1997).
2. H. G. Kang, J. K. Park, C. H. Kim and S. C. Choi, "Fabrication of Red LED with Mn activated CaAl_2O_9 phosphors on InGaN UV bare chip", J. Microelectron. Packag. Soc., 14(4), 87 (2007).
3. S. Chan and J. Jang, "Accelerated Degradation stress of high power phosphor converted LED package", in Korean, J. Microelectron. Packag. Soc., 17(4), 19 (2010).
4. C. C. Chiang, M. S. Tsai and M. H. Hon, "Synthesis and photoluminescent properties of Ce^{3+} doped terbium aluminum garnet phosphors", J. Alloy Compd., 431(1-2), 298 (2007).
5. J. H. Lee and Y. J. Kim, "Photoluminescent properties of $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphors prepared by solid-state reaction method", Mater. Sci. Eng. B, 146(1-3), 99 (2008).
6. S. W. Choi and S. H. Hong, "Characterization of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors Synthesized by Polymeric Precursor Process", J. Am. Ceram. Soc., 92(9), 2025 (2009).
7. R. -J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Uheda, T. Suehiro, X. Xu, Y. Yamamoto and T. Sekiguchi, "Strong Green Emission from α -SiAlON Activated by Divalent Ytterbium under Blue Light Irradiation", J. Phys. Chem. B, 109(19), 9490 (2005).
8. N. Hirosaki, R. -J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro and M. Mitomo, "Characterization and properties of green-emitting β -SiAlON:Eu²⁺ powder phosphors for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., 86, 211905 (2005).
9. R. -J. Xie, N. Hirosaki, H. -L. Li, Y. Q. Li and M. Mitomo, "Synthesis and photoluminescence properties of β -sialon:Eu²⁺ ($\text{Si}_{6z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8z}:\text{Eu}^{2+}$) A Promising Green Oxynitride Phosphor for White Light-Emitting Diodes", J. Electrochem. Soc., 154, J314 (2007).
10. R. -J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto and M. Mitomo, "Eu²⁺-doped Ca- α -SiAlON: A yellow phosphor for white light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., 84, 5404 (2004).
11. R. -J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, K. Takahashi and K. Sakuma, "Highly efficient white-light-emitting diodes fabricated with short-wavelength yellow oxynitride phosphors", Appl. Phys. Lett., 88, 101104 (2006).
12. Y. Q. Li, A. C. A. Delsing, G. de With and H. T. Hintzen, "Luminescence properties of Eu²⁺-activated alkaline-earth silicon-oxynitride $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_{2+2/3\delta}$ (M = Ca, Sr, Ba): A promising class of novel LED conversion phosphors", Chem. Mater., 17, 3242 (2005).
13. V. Bachmann, C. Ronda, O. Oeckler, W. Schnick and A. Meijerink, "Color point tuning for $(\text{Sr,Ca,Ba})\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ for white light LEDs", Chem. Mater., 21, 316 (2009).
14. S. J. Lee, S. H. Hong and Y. J. Kim, "Synthesis and luminescent properties of $(\text{Sr,M})_2\text{Si}(\text{O}_{1-x}\text{N}_x)_4:\text{Eu}^{2+}$ (M: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+})", J. Electrochem. Soc., 159(5), J163 (2012).
15. R. -J. Xie, N. Hirosaki, T. Suehiro, F. -F. Xu and M. Mitomo, "A simple, efficient synthetic route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based red phosphors for white light-emitting diodes", Chem. Mater., 18, 5578 (2006).
16. Y. Q. Li, G. De With and H. T. Hintzen, "The effect of replacement of Sr by Ca on the structural and luminescence properties of the red-emitting $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ LED conversion phosphor", J. Solid State Chem., 181, 515 (2008).
17. X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa and K. Machida, "Preparation of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8/\text{Eu}^{2+}$ solid solutions and their luminescence properties", J. Electrochem. Soc., 153, H232 (2006).
18. K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima and H. Yamamoto, "Luminescence properties of a red phosphor, $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$, for white light-Emitting diodes", Electrochem. Solid-State Lett., 9, H22 (2006).
19. K. Uheda, N. Hirosaki and H. Yamamoto, "Host lattice materials in the system $\text{Ca}_3\text{N}_2\text{-AlN-Si}_3\text{N}_4$ for white light emitting diode", Phys. Stat. Sol. (a), 203, 2712 (2006).
20. J. Li, T. Watanabe, H. Wada, T. Setoyama and M. Yoshimura, "Low-temperature crystallization of Eu-doped red-emitting CaAlSiN_3 from alloy-derived ammonometallates", Chem. Mater., 19, 3592 (2007).
21. T. Narushima, T. Goto, T. Hirai and Y. Iguchi, "High-temperature oxidation of silicon carbide and silicon nitride", Mater. Trans., 38, 821 (1997).