



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

녹색 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, 황색 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,
적색 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 제조,
광특성 및 LED 응용



2014년 8월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

이 성 훈

공학박사 학위논문

녹색 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, 황색 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$,
적색 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 제조,
광특성 및 LED 응용

지도교수 김 종 수

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.



2014년 8월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

이 성 훈

이성훈의 공학박사 학위논문을 인준함.

2014년 8월 22일

위원장 이학박사 김 중 태 (인)

위원 이학박사 김 중 수 (인)

위원 공학박사 박 영 조 (인)

위원 공학박사 정 용 석 (인)

위원 공학박사 김 용 현 (인)



<제 목 차 례>

ABSTRACT	vii
Chapter 1. Introduction	1
1.1 서 론	1
Chapter 2. THEORY	5
2.1 LED (Light Emitting Diode)	5
2.1.1 기술 개요	5
2.2 형광체 이론의 정의와 역사	11
2.3 Solid-State Lighting	13
2.3.1 CCT & CRI	16
2.4 LCD BLU (Liquid Crystal display Back Light Units)	19
2.4.1 고색재현 LED PKG Technologies	21
Chapter 3. 형광체의 에너지 전달 (Energy Transfer)	23
3.1 형광체의 발광 원리	23
3.2 에너지 전달 현상에 관한 이론	26
3.2.1 에너지 전달 현상의 미시적 해석	26
3.2.2 에너지 전달 현상의 통계적 해석	30
3.2.3 형광체의 농도 소광 (Concentration Quenching)	35
3.3 색좌표 (CIE 1931)	39
Chapter 4. MEASUREMENT	41
4.1 XRD (X - ray diffraction) 측정	41
4.2 Photoluminescence (Excitation) (PL(E)) 측정	45
4.3 TG, DTA에 의한 시료의 열분석	48
Chapter 5. EXPERIMENT	49

5.1 합성법	49
5.1.1. 고상반응법 (Solid State Reaction)	49
5.1.2. 탄소환원 질화법 (Carbothermal Reduction Nitridation)	51
5.2. YAG phosphors	53
Chapter 6. EXPERIMENTAL PROCEDURES	55
6.1. BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ PHOSPHORS	55
6.2. Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ PHOSPHORS	57
6.3. Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ PHOSPHORS	58
6.4. White LED의 특성 평가	60
6.5. 형광체 특성 평가	63
6.5.1 X-ray Diffraction (XRD) 측정 및 분석	63
6.5.2 Scanning Electron Microscopy (SEM) 측정	63
6.5.3 Photoluminescence (PL) 측정 및 분석	63
6.5.4 Thermogravimeter 측정 및 분석	64
6.6 광 시뮬레이션 (LightTools Ver. 6.3)	65
Chapter 7. RESULTS AND DISCUSSION	66
7.1. BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺	66
7.2. BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 의 상변이	68
7.3. BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 의 XRD Patterns	70
7.4. Additive BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 의 XRD Patterns	72
7.5. Additive BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 의 SEM images	75
7.6. BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 의 PL 스펙트럼	77
7.7. BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 의 Aging properties	80
7.8. High efficiency Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ Phosphors	82
7.9. Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ Phosphors Properties	82

7.10. LightTools Simulation	84
7.11. LED PKG Properties	87
7.12. LightTools를 통한 형광체 입자 크기에 따른 변수	89
7.13. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors	91
7.14. Eu 농도와 열처리 횟수에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ XRD Patterns	93
7.15. Carbon 농도에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Properties	95
7.16. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 발광 메커니즘	98
7.17. High CRI LED PKG for Solid State Lighting	103
7.18. High NTSC LED PKG for LCD BLU	105
Chapter 8. CONCLUSION	109
REFERENCES	111
영문 요약	114
감사의 글	116

<그림 차례>

[그림 1.] Improvement of LED Chips	4
[그림 2.] 백색 구현 사진	6
[그림 3.] LED 의 구조	10
[그림 4.] 백색광 구현 LED 개념도 및 광 스펙트럼	15
[그림 5.] 적색 형광 소재를 이용하여 연색지수와 색온도를 제어한 광소자의 광 스펙트럼	15
[그림 6.] 태양광 스펙트럼과 그에 따른 광원의 스펙트럼 비교 ..	18
[그림 7.] LCD 구조	20
[그림 8.] 형광체의 발광원리와 밴드 다이어그램	25

[그림 9.] 거리가 R 만큼 떨어진 donor와 acceptor 사이에 에너지 전달이 발생하기 위한 에너지 준위 및 복사, 흡수 전이 함수의 중첩	29
[그림 10.] Acceptor의 농도에 따른 multipolar 상호작용에 의한 D-A 에너지 전달의 donor 발광 소멸곡선	34
[그림 11.] a) 농도 소광 현상, b) 결정성 저하에 따른 효율 감소	36
[그림 12.] The CIE standard observer color matching functions.	39
[그림 13.] CIE 1931 color space chromaticity diagram	40
[그림 14.] XRD 측정 장치의 구조	44
[그림 15.] Photo-Luminescence 측정 장치 개략도	47
[그림 16.] BaSi ₂ O ₂ N ₂ :Eu ²⁺ 합성 공정 모식도	50
[그림 17.] Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ 탄화환원 질화법 합성 공정 모식도	52
[그림 18.] Commercial White LED structure	54
[그림 19.] a) LED PKG 설계도 및 실물 사진 b) LED module 실제 사진 c) 옛지 타입 BLU 측정 방법	61
[그림 20.] VESA 규격 측정 POINT	62
[그림 21.] MSi ₂ O ₂ N ₂ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체의 특성	67
[그림 22.] BaSi ₂ O ₂ N ₂ 의 고상반응 TG-DTA 그래프 a) BaCO ₃ Pyrolysis b) Formation of Ba ₂ SiO ₄ Phase area c) Nitridation Ba ₂ SiO ₄ phase area	69
[그림 23.] 온도에 따른 BaSi ₂ O ₂ N ₂ 의 XRD Patterns	71
[그림 24.] Additive에 따른 BaSi ₂ O ₂ N ₂ 의 XRD patterns	73
[그림 25.] Additive에 따른 BaSi ₂ O ₂ N ₂ 의 구조 변화의 모식도	74

[그림 26.] Additive에 따른 BaSi ₂ O ₂ N ₂ 의 SEM images	76
[그림 27.] a) 1차 소성 온도에 따른 PL spectrum	
b) 2차 소성 온도에 따른 PL spectrum	
c) Additive 첨가에 따른 PL spectrum	79
[그림 28.] a) 온도에 따른 PL Spectrum	
b) 시간에 따른 LED PKG의 휘도 변화	81
[그림 29.] NY432 powder properties (vs YAG432)	83
[그림 30.] LightTools 시뮬레이션 조건, LED PKG 설계도면	
그리고 시뮬레이션 캡처	86
[그림 31.] 동일한 색좌표에 대한 LED PKG 특성	88
[그림 32.] 대표적인 LED용 Red 형광체의 특성과 구조	92
[그림 33.] a) Eu농도에 따른 Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ 의 XRD Patterns	
b) Eu농도에 따른 2차 소성 Sr ₂ Si ₅ N ₈ 의 XRD Patterns	94
[그림 34.] a) Carbon 농도에 따른 PL spectra	
b) Carbon free sample XRD Patterns	96
[그림 35.] a) 중량비에 따른 Carbon 농도 PL spectra	
b) Carbon 6.5 wt% sample XRD Patterns	97
[그림 36.] Nephelauxetic Effect in Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ Lattice	98
[그림 37.] Sr ₂ Si ₅ N ₈ :Eu ²⁺ 의 각 Site의 이온간 거리와 발광 메커니즘	
모식도	100
[그림 38.] a) Sr ₂ Si ₅ N ₈ :0.1Eu ²⁺ 의 Gaussian fitted PL spectra	
b) Sr ₂ Si ₅ N ₈ :0.2Eu ²⁺ 의 Gaussian fitted PL spectra	
c) Eu 농도에 따른 PL Spectra	102
[그림 39.] 각 형광체의 광 특성과 Blue LED의 광 특성 PL	
spectra	104

[그림 40.] LED Module 측정 조건	106
[그림 41.] LED Module 측정 장비 및 방법 그리고 결과	107
[그림 42.] BLU 평가 조건과 LCD (46") BLU적용시 NTSC 수치	108

<표 차례>

[표. 1] LED 개발의 역사	3
[표. 2] 소형 형광 램프와 백색 LED 비교	4
[표 3.] CRI 연색 평가수	18
[표 4.] 온도에 따른 $BaSi_2O_2N_2$ 의 상변화	70
[표 5.] a) NY432 형광체의 Quantum yield 값 b) 색좌표에 따른 NY432 (vs YAG432) 배합비와 Mean Free Path	86
[표 6.] NY432의 LightTools 시뮬레이션 결과	90
[표 7.] 각 형광체의 혼합별 연색지수	104

ABSTRACT

본 연구에서는 Display와 조명용 백색 LED의 색재현율과 연색지수를 높이기 위해 청녹색의 형광체 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 와 황색의 형광체 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 와 적색의 형광체 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 을 합성하였다. 이를 Blue-LED를 여기 광원으로 사용하여 상기 형광체들의 색변환을 통하여 고연색 및 높은 색재현율을 가지는 백색 LED를 적용하는 방법이 연구하였다. 결론적으로 상기 각각 형광체의 파장 및 특성을 제어하여 높은 색재현율과 연색지수를 가지는 백색 LED를 구현함에 있다.

청녹색 형광체 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광 특성 변화와 첨가물에 따른 구조적 변화를 관찰 하였다. 고상반응법으로 1400~1500 °C에서 각 N_2 와 H_2 의 가스분위기에서 두 번의 열처리를 행하였다. $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 는 Eu^{2+} 의 f-d 천이에 기인하며, 첫 번째의 열처리보다 두번째 열처리지 높은 발광효율에 기인함을 확인하였다. 입자의 특성과 발광 효율을 고려하여 1450 °C에서 10시간 H_2 처리할 때 가장 최적이며, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlN , BN 그리고 MgO 를 첨가하였을 때 Orthorhombic 구조의 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 가 Monoclinic 구조로 변함을 확인하였다. 구조적인 변화를 통하여 신뢰성 평가를 온도의존 PL (Thermal Quenching Photo-Luminescence)을 통하여 열적 내구성을 확인하였으며, LED 5630 PKG를 90°C에서 평가하여 그 신뢰성을 확인하였다.

황색 형광체 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 는 Garnet형태의 결정 구조를 가지며, Near UV~Blue 빛을 흡수하여 활성제 Ce^{3+} 이온의 f-d 천이에 의해 황색 발광하는 형광체이다. YAG: Ce^{3+} 형광체는 Blue영역에서 흡수대가 가장 높으며, White LED에 적용시 최적의 조건을 갖추고 있는 형광체이다. 하지만 LED내에서 비

시감도를 고려하였을 때 휘도의 가장 큰 변수로 작용하는 YAG형광체는 기존의 마이크로 사이즈 (10~15 μm)를 가지는 형광체를 적용한다. 이는 White LED의 산란 및 반사에 의한 손실을 최소화한 입자 크기이지만, 근래에는 나노크기의 형광체에 대한 연구를 통하여 그 표면적을 증가시켜 광추출 효율을 극대화 시키는 연구가 활발히 이루어졌다. 따라서 황색 발광 형광체 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 를 작은 입자 크기의 형광체로 합성하여 LED PKG내에서의 발광을 시뮬레이션 하였다. 시뮬레이션 프로그램으로 LightTools (LightTools Ver. 6.3)를 사용하여 확인하였다. 이와 마찬가지로 형광체의 특성에 따라 5630 size LED를 실제로 PKG하여 시뮬레이션 결과와 함께 비교 분석 하였다. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 는 기본 원료로써 Y_2O_3 , Al_2O_3 그리고 CeO_2 를 사용하여 1400°C 6시간 H_2 분위기에서 합성하였으며, 이때 작은 입자의 형광체를 합성하기 위해 기본 원료의 입자크기를 수 nm ~ 3 μm 로 사용한다. 그 결과 550 nm에서 발광하는 황색 형광체를 합성하였으며, 그 입자 크기는 각각 2.5 μm 임을 확인 하였다. 합성된 형광체의 특성을 분석하여 LightTools의 조건에 대입 하였으며, 각 동일 백색 좌표에서 같은 양자효율을 지닌 형광체 일 때 입자 크기가 상대적으로 작은 NY432는 24 %의 광효율 증가를 확인하였다. 이는 형광체의 입자를 줄이는 것이 LED PKG내에서 큰 변수로 작용함을 확인하였다. 결론적으로 형광체의 입자 크기를 줄여 그 표면적을 늘려서 효율을 증가 시킬 수 있음을 확인하였다.

적색 형광체 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 는 고연색 백색 LED 구현을 위해 Blue 광을 흡수하여 적색 영역을 발광하는 대표적인 물질이다. 하지만 고온-고압 분위기에서 합성하기 때문에 합성 조건이 까다로우며, 질화물의 원료와 메탈분말을 이용하여 합성하기 때문에 혼합 시 주변 환경에 민감하며 비용이 많이 든다. 근래에는 탄소환원 질화법 (Carbothermal Reduction Nitridation)을 이용하여 합성하는 연구가 많이 되어 지고 있다. 따라서 탄소환원 질화법을 통하여 적색

형광체를 합성한다. Carbon의 함량비에 따라 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 에서 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 으로 상변이가 일어나며, 6.5 wt%일 때 단일상으로 가장 높은 PL Intensity가 나타났다. 또한 Eu 농도가 증가함에 따라 Peak Wavelength가 적색 편이하게 되는데 이는 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 격자 내에 Eu이 치환되어 들어가는 Site가 2개로 에너지가 낮은 쪽에서 높은 쪽으로 Energy Transfer 현상으로 일어남을 PL Spectra의 Gaussian fitting을 통하여 규명하였다.

따라서, Green ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $E_m=495$ nm), Yellow ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $E_m=550$ nm) 그리고 Red ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $E_m=620$ nm) 삼원색을 활용하여 White LED(sized 70*20)를 제작하여 연색지수를 측정하였다. 그 결과 90 Ra라는 높은 연색지수값을 확인하였다. 그리고 LED PKG를 활용하여 제작한 BLU를 LCD TV (Samsung Display Panel)에 적용하여 색재현율(NTSC)을 확인결과 88.4 %의 높은 색재현율을 확인하였다.



핵심되는 말 : 색재현율, NTSC, 연색지수, 산질화물, 질화물, 형광체

Chapter 1. Introduction

1.1 서론

인류의 조명 산업은 백열전구를 거쳐 형광램프에 이르면서 밝기나 전기적 효율성을 높여가고 있다. 그러나 백열전구나 형광램프의 경우 백색 발광 다이오드 (white LED)와 비교하면 수명과 전기적 효율성 및 전력 소모 측면에서 상당히 뒤떨어진다. 백열전구나 형광램프의 경우 수 천 시간대의 수명을 갖는데 반해서 LED의 경우 수 만 시간대의 수명을 갖는다. 또한 동일한 밝기의 빛을 얻기 위한 전력 소모가 LED를 사용하면 백열전구에 비하여 85 %이상이 줄어들게 된다. 즉, 긴 수명과 전력 소모가 적은 제품이라는 점에서 기존의 백열전구나 형광램프에 비하여 LED가 우수하다. 자동차의 전조등 및 후미등 같은 유지 보수가 용이치 못한 곳에는 수명이 긴 조명 장치가 요구되며, 광산과 같은 작업 환경이 열악한 경우에 있어서도 내구성이 뛰어난 조명기구가 필요함으로써 백색 LED의 실용화는 필수적이라 할 수 있다.[1]

이러한 추세에 편승하여, 국가적으로 미국과 일본은 에너지와 환경 문제 해결을 위한 과제로서 LED 조명 기술 개발을 추진하고 있는데, 일본이 가장 빠른 행보를 보이고 있다. 통산성을 중심으로 “21세기 빛 프로젝트”라는 명칭 아래 산. 학. 연이 연계되어 1988년 후반부터 시작되었다. 최종 목표는 LED의 조명 효율이 120 lm/W를 이루고, chip 하나당 가격이 5엔 정도로 하여 백색 LED를 일반 조명에 대체 사용함으로써 에너지의 효율적 이용을 기대할 수 있으며, CO₂ 배출량을 1990년 수준으로 낮추려는 노력을 하고 있다. 미국

에서는 최근 에너지부(DOE)를 중심으로 “비전 2020” 프로젝트를 기획하여 GaN 백색 LED 혹은 유기 LED를 사용하는 기술 로드맵을 가지고, 반도체 조명에 대한 연구가 시작된 실정이다. [2]

최근에는 세계적으로 대표적인 조명 업체들과 LED 제작사들이 연합하여 반도체 조명에 대한 연구에 박차를 가하고 있는데, 이러한 현상은 가능성의 타진의 단계를 넘어서 실현의 단계로 접어들고 있음을 볼 수가 있다. 독일의 지멘스와 오스람이 연합하여 Osram Opto Semiconductors를 설립하였고, 미국의 General Electric과 화합물 반도체 전문회사 EMCORE가 연합하여 GEKCORE를 만들었으며, 필립스와 Agilent(구 Hewlett-Packard) LED 부문이 협력하여 Lumileds를 탄생시켰다. 일본에서는 도요다고세이는 GaN 칩을 개발하고, 도시바는 형광체 개발을 하는 협동 구조로서 백색 LED를 개발하기로 하였다. [2-3]

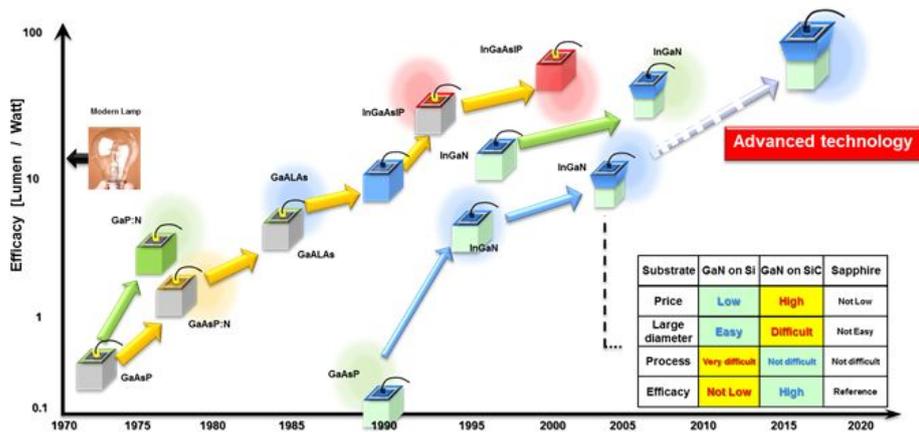
이제 우리는 백색 LED 조명 기술 개발은 단순히 전력 소모를 줄이고, 환경 친화적 기술 개발에 머무르는 것이 아니라, 정보혁명을 이끌어온 반도체 혁명이며, 앞으로 정보혁명의 주역인 광전자기술의 혁명임을 인지해야 한다. 실리콘 기술의 주역인 우리나라가 미래에도 반도체 및 정보 혁명의 주역으로 남아있으려면, 백색 LED 조명 기술의 근간이 되는 화합물 반도체 광전자 및 전자소자 기술의 확보는 필수 불가결하다 할 것이다.

LED는 이미 1960년대부터 연구가 시작되었는데, 표. 1에서 보듯이 1967년에 BaAs와 LaF₃YbEr을 결합하여 단일색 (적색)을 발하는 최초의 LED를 개발하였으며 2001년에 이르러 UV LED와 형광체를 도포하여 백색을 구현하게 되었다. 또한 그림. 1에서 보듯이 최근 들어 LED의 휘도가 매우 빠르게 개선되고 있어 이를 이용한 반도체 조명시대가 도래하고 있다. 현재 LED의 발광 성능지수가 15 lm/W를 넘어 백열전구를 대체할 수 있는 정도까지 개선되어서

마침내 고효율의 백색 LED 램프가 출현하게 되었다. 하지만 표. 2에서 보듯이 아직까지 LED 내/외부 양자 효율의 향상, 상용 전력원 (100 V 또는 220 V)에서 구동하는 회로의 개발, LED의 온도 의존성 향상, 발광 성능 향상과 제조 단가를 낮춰야 하는 과제를 안고 있다. [4]

Year	Development of LEDs
1967	1st LED (red light, GaAs+LaF ₃ YbEr)
1973	Yellow-green light LED
1975	Yellow light LED
1978	High brightness red light LED
1993	Blue light LED
1997	White light LED (blue LED + phosphor)
2001	White light LED (UV LED + phosphor)

[표. 1] LED 개발의 역사



[그림. 1] Improvement of LED Chips

Item	Compact FL	White light LED	
		In 2000	In 2010
lm/W	60	20	>50
Unit lumen	200-9000	1.3	>25
Usable lm	30%	60%	>70%
Life [hrs]	3000-9000	>100000	>100000
% lm At 10,000 hrs)	>70%	<50%	>70%
Cost/lm	<\$ 0.01	\$ 0.35	<\$ 0.01

[표. 2] 소형 형광 램프와 백색 LED 비교

Chapter 2. THEORY

2.1 LEDs (Light Emitting Diodes)

2.1.1 기술 개요

예전 오랜 기간 동안 과학자들은 실리콘 카바이드 (SiC)나 아연 셀렌 (ZnSe)가 파란색을 낼 수 있는 합성물 반도체라고 생각하였다. 각각의 반도체들은 모두 밴드갭이 넓고 (Wide Band-Gap), 잘 알려진 화합물로 결정막 성장에서의 문제들을 해결할 수 있었기 때문이다. 그러나 넓은 밴드갭 (Wide Band-Gap) 물질에서 흔히 관찰되는 도핑(doping)에서의 어려움으로 인해 휘도의 수준은 만족할 만한 것이 아니었다.

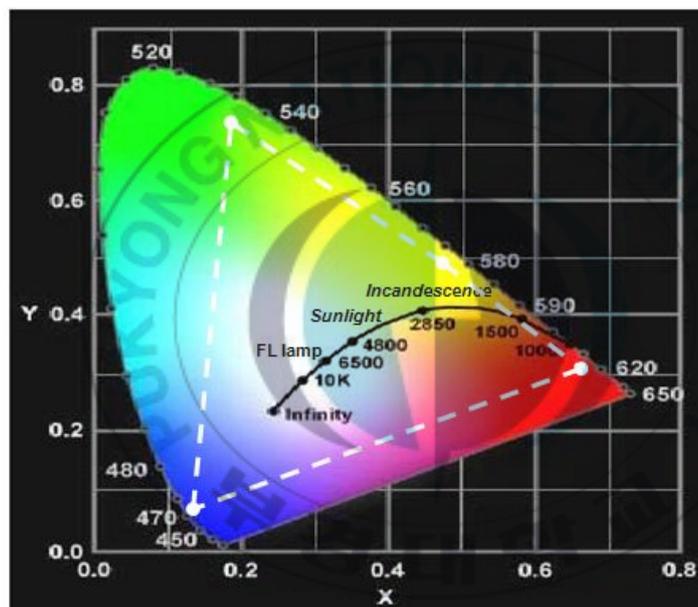
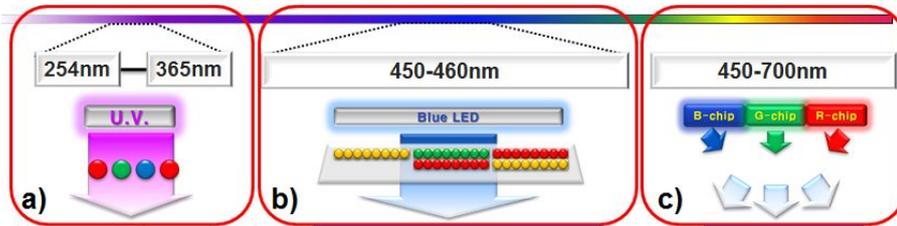
이에 일본 Nichia 사의 Shuji Nakamura 박사가 사파이어 기판위에 Gallium Nitride(GaN)를 성장시켜 실용적인 소자를 제작하였다. 이 기술은 LED 산업의 일대 혁신을 가져왔다. 이후로 수많은 회사들이 GaN 반도체 막을 성장시키는 다양한 방법을 사용하였지만 대부분 MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) 생산을 기본으로 사용하고 있다. [2-4]

광원으로 사용되는 LED 소자에 형광체를 도포하여 백색 광원을 얻게 되는데

이는 광량이 풍부하고 자체의 낮은 에너지 소비, 유지, 보수, 수명 측면에서 기존의 램프를 대체할 수 있으며, 고색 LCD를 구현함에 있어서 적합하다.

기술적인 측면으로 본다면 질화물이나 (Al, Ga, In)P 계열의 반도체를 이용한다면 380 ~ 670 nm의 가시광선 전범위에 걸쳐지는 파장대의 색을 구현하는

것이 가능하다. 그러나 현실적으로 적색, 녹색, 청색의 빛의 삼원색을 이용한 백색 LED 제작이 이상적이고, 이 경우 각각 적색, 녹색, 청색의 파장과 발광 세기를 조절하면 백색 LED를 제작하는 것이 가능하다. 반도체 LED를 사용하여 백색광원을 창출할 수 있는 방법으로는 아래의 3가지 방법이 있다. [5,6]



[그림 2.] 백색 구현 사진

첫째 방법으로는 적, 녹, 청색의 LED를 조합한 형태의 백색 LED 제조방법으로 GaN를 기반으로 한 질화물 반도체의 경우 파장이 400 ~ 500 nm (자색 ~ 녹색)의 범위에서 빛을 발하는 것이 가능하며, (Al, Ga, In)P를 축으로 하는 반도체는 590 ~ 670 (녹색 ~ 적색)의 파장을 갖는 빛을 구현할 수 있다. 결국 가시광선 내의 모든 파장을 반도체를 이용하여 구현할 수 있다. 반도체 LED를 통해 제작할 수 있는 빛의 경우는 가시광선 전 영역을 포함하는 것이고 또한 각 반도체 LED에서 나오는 주 스펙트럼도 수십 nm 정도의 반치폭을 갖기 때문에 각 영역에서 빛을 발하는 반도체를 조합하여 LED를 제작하면 준연속적인 스펙트럼을 갖는 태양광에 비슷한 백색 LED를 제작하는 것이 당연하다고 생각할 수 있다. 그러나 상기 방법의 경우 제작상의 복잡성 등의 문제점을 내포하고 있기 때문에 현실적으로 보다 가능한 구조는 적, 녹, 청색의 세가지 색을 갖는 반도체 LED를 조합하여 백색 LED를 제작하는 것이다. 반도체 LED를 사용한 경우도 460 nm (청색), 540 nm (녹색), 620 nm (적색)의 빛을 발하는 반도체 LED 세 개를 조합하여 백색 LED를 제작하는 것이 가능하다. [5-7]

둘째 방법으로는 청색 LED와 형광체 (Yellow emitting- Ganet계열, Silicate 계열)를 접목한 형태의 백색 구현 방법으로써 구동원리는 다음과 같다. 청색 LED에서 나오는 청색광이 형광체에 일부 흡수되어 형광체를 여기시키고, 여기된 형광체는 황색-오렌지색 계통의 넓은 파장대의 빛을 발하게 된다. 여기에 일부 형광체에 흡수되지 않은 청색광에 합해져 보색관계를 가짐으로써, 백색광을 구현하게 된다. 빛의 삼원색 중에서 적색과 녹색을 더했을 경우의 색이 황색이라는 것을 생각한다면 청색 LED와 보색인 황색을 결합하여 백색광을 얻을 수 있다는 것이 쉽게 이해할 수 있다. 이 방법으로 백색 LED의 발광 효율을 상승시키기 위해서는 청색 LED로서는 현재까지 반도체를 사용하여 개발된 청색 LED중 가장 높은 발광 효율을 갖는 질화물 반도체를 이용한 청색

LED가 사용되는 것이 일반적이며, 형광체로서는 YAG (Yttrium Aluminate Garnet)계열이 대부분 사용되고 있다. 그러나 YAG 형광체의 광효율이 아직 만족할 만한 수준이 되지 못하기 때문에 다른 물질인 Silicate 형광체 및 Oxynitride 형광체를 사용하여 광변환 효율 향상의 연구가 계속되고 있다. [8] 세 번째로는 ZnSe계 백색 LED의 방법으로써 구동원리는 ZnSe를 이용한 백색 LED의 구성으로 ZnSe 단결정 기판과 활성층인 ZnSe를 이용하는 것으로 형광체와 청색 LED를 접목하는 방법과 비슷한 원리이다.

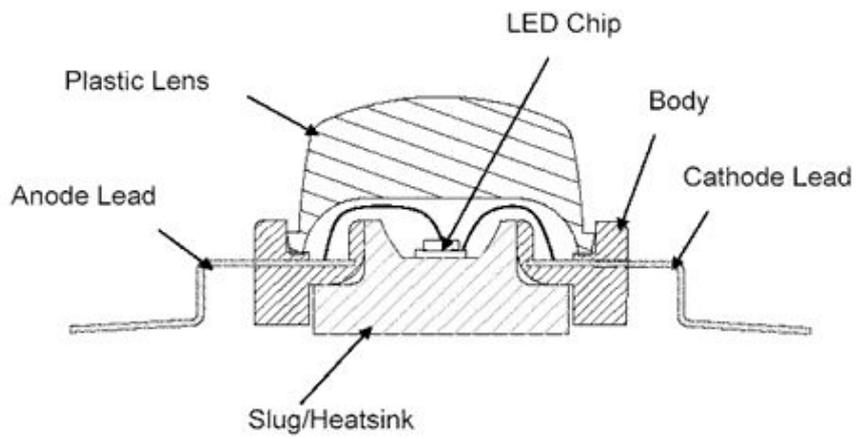
ZnSe계 단결정 기판의 경우 일반적으로 형광체보다 광변환 효율이 높은 것으로 알려져 있기 때문에 ZnSe계 청색 LED의 발광효율이 질화물 반도체를 이용한 청색 LED에 비하여 낮지만 ZnSe 단결정 기판과 결합하여 백색 LED를 제작할 경우 상당부분 발광효율을 기대할 수 있다. 또한 청색 LED를 이용하는 경우 Nichia사에서 보유하고 있는 특허권을 피하기 위한 많은 연구와 노력이 필요하지만, ZnSe를 이용하는 경우 이런 특허권 문제에서 다소나마 해방될 수 있다. 그러나 ZnSe를 이용한 방법은 질화물 반도체를 이용한 청색 LED와 황색 형광체를 접목한 형태의 백색 LED에 비하여 발광효율이 절반 정도밖에 되지 못하고 수명도 비교적 짧기 때문에 백색 LED의 가장 큰 장점 중에 하나인 긴 수명시간을 보장하지 못한다는 단점이 있다. [9]

이에 더불어 현재 각광받고 있는 또 하나의 방법은 자외선 LED와 적, 녹, 청색의 형광체를 접목시키는 방법이다. 자외선 LED에서 나오는 자외선을 모두 형광체가 흡수하여 가시광선 전 파장대의 빛을 발하여 백색광을 만드는 것을 원리로 하고 있다. 세 가지 색의 형광체를 사용함으로써 기존 황색 형광체 단독의 경우보다 색 구현 범위가 넓어져 최적의 백색을 구현할 수 있다는 장점이 있으나 형광체의 성능에 크게 좌우되고 1차광원을 사용하지 못한다는 불리함을 가지고 있다. 형광체 제조 기술의 발달과 특허권 분재에서 벗어나기

위한 노력으로 최근 활발히 이루어지고 있는 기술이다. [10]

고효율 백색 LED를 제작하기 위해서는 다음과 같은 구조로 이루어지는 것이 가장 이상적이다. 자외선 및 적외선 발광 다이오드를 램프의 하단에 위치시키고 형광체를 자외선 및 보라색 광을 90 % 이상 투과시키는 수지와 같이 혼합하여 다이오드 상단에 도포시킨다. 그리고 자외선 및 보라색 광을 90 % 이상 반사시킬 수 있는 에폭시나 수지를 불록한 형으로 제조하여 내부를 보호하고 백색광의 지향성을 갖는 램프를 제조한다. 수지와 에폭시를 쓰는 방법 이외에 색 차단막 역할을 할 수 있는 유리를 쓰는 방법도 고려될 수 있다. 이 경우 자외선 및 보라색을 98 % 이상 투과시키는 유리 위에 형광체를 얇은 막으로 도포 시킨 후 그 위에 자외선 및 보라색 광을 98 % 이상 반사시키는 유리를 덮어 내부보호와 함께 자외선 및 보라색 광의 방출의 차단된 반사된 빛의 여기에 의해 발광 효율을 극대화시킨다.





[그림 3.] LED 의 구조



2.2 형광체 이론의 정의와 역사

정보 전달의 가장 직접적인 매개체가 되고 있는 표시장치 (Display)는 발광형과 비발광형으로 구분된다. 비발광형의 대표적인 장치인 LCD와 달리 대부분의 발광형 표시장치는 전자나 광자에 의해 여기되는 발광 물질을 통해 정보를 형상화하기 때문에 보다 자연스러운 화상을 제공할 수 있다는 장점이 있다. 여기서 발광물질, 즉 형광체 (Phosphor)라고 하는 것은 외부에서의 에너지를 흡수하여 물질의 전기적 상태가 들뜨게 되어 그 들뜬 상태에서 안정화되면서 에너지를 방출하게 되는 이러한 에너지를 빛에너지로 방출하는 것을 말한다. 형광체의 역사는 17세기 이탈리아의 연금술사에 의해 화산아래에서 운이 나는 돌을 발견하게 되고 이것을 귀금속으로 만들기 위해 소성하였다. 이렇게 소성된 암석은 빛을 쬐고 난 후 어둠에서 붉은 빛으로 발광하게 되어 이 암석을 “태양석”이라고 불렀고, 훗날 이 물질은 BaS를 소성시켜 얻은 형광체 호스트 물질로 알려진 barite ($BaSO_4$)로 밝혀졌다. 이러한 발견 이후로 유럽 각국에서 비슷한 현상이 발견되고 이러한 빛을 내는 빛을 지닌 물질이란 뜻의 형광체 (Phosphor)로 명명하게 되었다. [11]

형광체는 일반적으로는 임자결정 (Host Lattice)과 그러한 임자결정 (host lattice)의 적절한 자리에 혼입되는 활성 이온(activators)으로 구성된다. 그리고 임자결정의 전하 균형을 위해 부활성제 (Co-Activator)를 첨가하기도 한다. 이들 형광체는 임자결정을 먼저 표기하고 콜론 뒤에 활성제를 기입하여 화학기호로 나타낸다. 형광체의 형상은 활성제가 혼입된 결정구조로 구성된 수 μm 크기의 분말 형태를 띠거나 박막형태를 취한다. 현재 형광체가 필요하지 않는 LCD를 제외하고 CRT (Cathode Ray-Tube), PDP (Plasma Display Panel)등과 같

은 대부분의 표시장치에 사용되고 있는 형광체는 분말형태이고 형광체의 양극단에 전계를 인가하는 ELD (ElectroLuminescence Display)에서 박막형태의 형광체를 사용한다. 박막형 형광체의 고정세 화소를 구성할 때 얻어 질 수 있는 공정상의 이점이나 형광체의 여기에너지에 대한 내성으로 FED (Field Emit-Display)에 차용가능성이 검토되고 있으나 광학적 특성이나 제조단가 면에서 분말형 형광체에 비해 불리한 것으로 알려져 있다. [11]



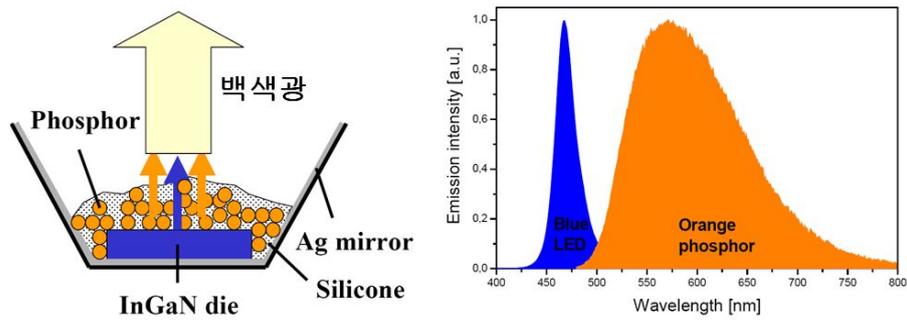
2.3 Solid State Lighting

자연광만을 의존하던 인간의 삶이 1897년 에디슨이 인공 광을 창조함으로써 많은 변화와 발전이 진행되었다. 광원은 시각적인 정보를 전달하는 수단으로 인간 활동에 필요한 핵심적인 요소이고 IT 및 ET 산업과 밀접하다. 이와 함께 산업 및 과학기술의 발달과 더불어 전기에너지 소비 증가율은 매해 증가하고 있고, 그 가운데 광원이 차지하는 비중이 매우 크다. 이런 인공조명을 위하여 에너지가 소모를 많이 하기 때문에 고효율 저에너지의 광원이 필요하게 되었다. 이러한 광원은 고 에너지 효율을 기반으로 함은 물론 환경 친화적이며, 긴 수명 특성을 갖추어야 한다. 현재 광원에 필요한 에너지의 대부분은 화석연료 소모로부터 나온다. 따라서 광원에서 소비되는 에너지의 증가는 CO₂ 배출량의 증가와 직결된다. 2006년 8월 1일부터 특정유해물질 사용제한에 대한 EU 협약이 발효됨에 따라 수은을 비롯한 6종의 해로운 물질 사용 규제하기 때문에 무수은 신광원의 필요하다. 에너지 소비율 저감을 통한 CO₂ 배출량 축소와 친환경 소재를 활용을 통한 환경보호라는 측면에서 고효율 광원의 개발이 국가적 차원에서 계획되어 진행되고 있다. 그러므로 우리나라도 조명에 사용되는 광원을 위하여 많은 에너지를 사용하고 있고, 자원이 절대적으로 부족한 상황이므로 차세대 고효율 저에너지의 새로운 광원이 반드시 필요하다.

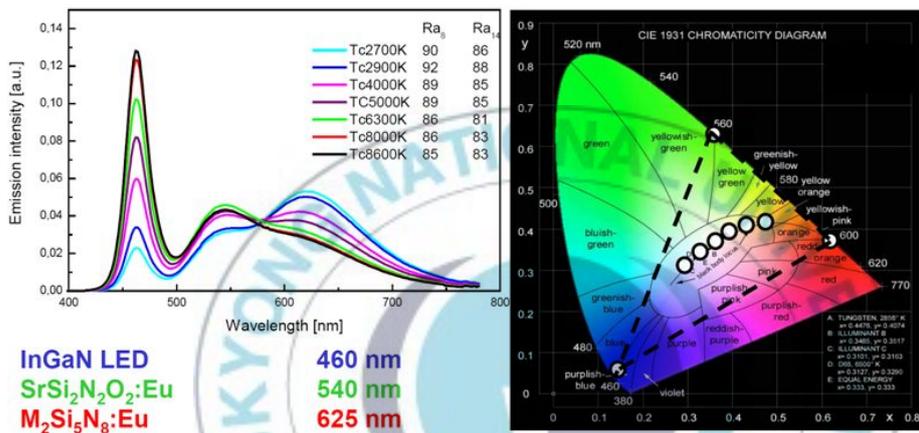
이러한 시대적 상황 속에서 21세기를 맞이하여 인류가 만들어낸 빛 레이저를 이용한 광통신에 이어 또 다른 빛의 혁신인 광반도체 기술이 시작되었다. LED를 이용한 반도체 조명은 소비전력이 매우 적고 수은과 같은 유해 중금속을 포함하지 않기 때문에 에너지 절약 및 환경 보호 측면에서 조명의 새로운 주역으로 급속히 등장하고 있다. 또한 반도체 광원을 이용한 조명기술이

선진국에서 이미 연구 및 개발되고 있는 상황에서 우리나라도 반도체 조명 실현을 위한 연구 개발이 절실히 필요하며, 새롭게 열리는 조명시장에 진입할 수 있도록 대처해야 한다.

백색 LED는 현재 청색 LED 칩 위에 황록색 형광체를 도포하여 소자를 제조함으로써 제조되고 있다. 이 방법은 1997년 일본의 니치아사가 GaN 박막으로 제조된 청색 LED 소자위에 YAG:Ce 형광체를 결합하여 개발하였다. 백색 LED 소자의 경우, 광반도체의 빛을 가시광으로 전환하는 형광체가 반드시 있어야 제조가 가능하다. 선진국 연구그룹은 발광 효율이 우수한 청색 및 고효율 형광 소재 개발에 혼신의 노력을 다하고 있다. 기술적인 면에서 LED의 핵심 요소 기술은 고효율·고출력 칩 및 패키징 기술이다. 칩 및 모듈 패키징 기술의 개발에 따라서 중저휘도 LED에서 고휘도 LED를 거쳐서 조명용 백색 LED로 변화되고 있다. 이러한 발전 상황에 따라서 패키징 기술에서 확보하여야 할 기술로서 저에너지 광원인 LED를 이용하여 고휘도 백색광을 구현하는데 있어서 효율이 우수한 LED의 칩 개발뿐만 아니라 절대적으로 필요한 것이 형광 소재이다. 형광 소재는 청색 칩에서 나오는 청색 빛 에너지를 받아서 우리가 직접 눈으로 보는 가시광선으로 전환하는 물질이므로 백색광의 구현에 없어서는 안 되는 핵심 소재이다. [12,13]



[그림 4.] 백색광 구현 LED 개념도 및 광 스펙트럼



[그림 5.] 적색 형광 소재를 이용하여 연색지수와 색온도를 제어한 광소자의 광 스펙트럼

2.3.1 CCT (Correlated Color Temperature) & CRI (Color Rendering Index)

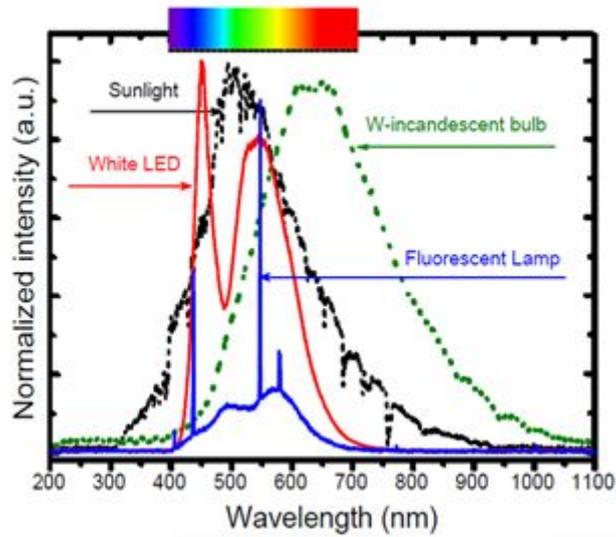
광원의 색온도는 광원의 하얀색, 노란색 또는 파란색의 수치가 어느 정도이며, 얼마나 따뜻하고 차가운 분위기의 조명을 제공하는 지표이다. 하지만 색온도는 주어진 물체의 색이 특정 광원에 의하여 비추어졌을 때, 자연스러운 상태를 보여주기에는 어렵다. 색상이 다른 두 광원의 색온도는 같을 수 있지만 그에 따른 연색성(color rendering)은 다를 수 있다.

따라서 연색지수란 색상이 각기 다른 광원 아래서 얼마만큼 색상이 차이가 나는지를 확인 할 수 있는 지표이다. CIE(Commission Internationale de l'Eclairage — the International Commission on Illumination)에서 선택한 8개의 특정 파스텔 색상의 위치를 옮기는 것이 동일한 색온도와 색상의 기준광원이 비춘 것과 다른 광원이 비춘 것을 비교하였을 때, 어떤 차이가 있는지 수학적으로 비교하여 나타낸다. 주어진 광원의 연색지수(CRI)의 값은 100이 기준이 되며, 2000K 에서 5000K 사이의 기준 광원은 흑체 라디에이터 (온도와 무관한 백열물체)이며, 5000K 이상일 경우에는 주광으로 여겨진다. [7, 11] [그림 6.]

백열램프는 연색지수(CRI)의 정의에 따르면 그 값은 100에 가깝다. 하지만 백열램프가 완벽한 연색성을 지닌 광원이라는 뜻은 아니며, 실제로도 그렇지 않다. 예를 들어, 백열 조명은 파란색의 수치가 매우 낮아, 백열조명 아래서는 네이비 블루(Navy Blue)와 로얄 블루(Royal Blue) 그리고 블랙을 구별하기 쉽지 않다. 반대로 7500K 아래의 야외 북쪽 하늘의 주광도 빨간색 수치가 낮으므로 완벽한 연색 광원이라고 말할 수 없으며, 북쪽 하늘의 주광도 연색지수(CRI) 100을 지닌다. [11]

연색지수(CRI)는 정해진 범위 내에서 사용 할 때에 특정한 색상을 지정하는데 사용된다. 원래 연색지수(CRI)는 그 값이 90 이상인 연속 스펙트럼 광원들을 비교하도록 만들어졌습니다. 이는 연색지수 값이 90 이하일 때 비록 각각의 광원이 색상을 표현하는 방법은 다르지만 같은 연색지수 값을 나타낼 수도 있다. 기술적인 측면에서 연색지수(CRI)는 서로 같은 색온도를 지닌 광원들 사이에서만 비교가 가능하다. 하지만, ‘높을수록 좋다’라는 일반적인 법칙과 같이 높은 연색지수(CRI) 80-100 값을 지닌 광원들은 낮은 연색지수를 지닌 광원들에 비해 눈으로 비춰진 사물은 더욱 선명하고 자연적으로 보인다. [표 3.]





[그림 6.] 태양광 스펙트럼과 그에 따른 광원의 스펙트럼 비교

평균연색평가수(8색)	특수연색평가수(7색)
6.5R 6/4	4.6R 4/13 - 빨강
5Y 6/4	5Y 8/10 - 노랑
5G 6/8	4.5G 5/18 - 녹색
2.5G 6/4	3PB 3/11 - 파랑
10BG 6/4	5YR 8/4 - 서양인의 피부색
5PB 6/8	5GY 4/4 - 나뭇잎의 색
2.5P 6/8	1YR - 한국인의 피부색
10P 6/8	

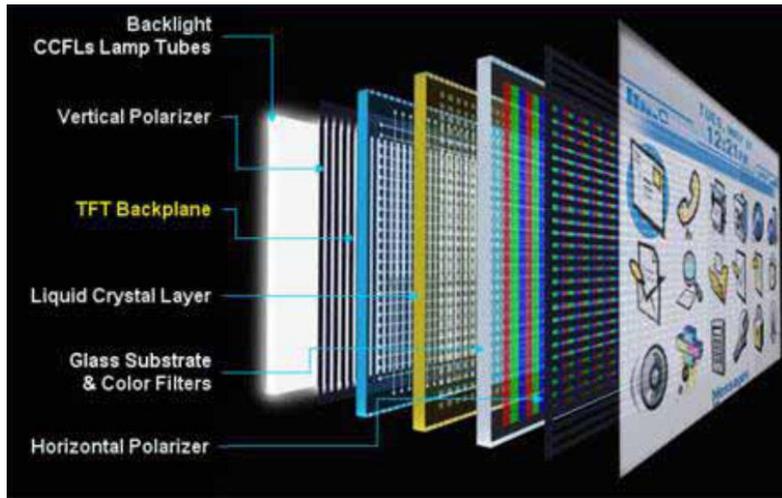
[표 3.] CRI 연색 평가수

2.4 LCD BLU (Liquid Crystal display Back Light Unit)

Display 중 액정 디스플레이 LCD는 비자발광이므로 광원 역할을 BLU (Back Light Units)를 필수로 화질을 결정하는 가장 중요한 변수이다.

신규 광원으로서의 LED Package 의 등장은 기존 광원 제품이 가지는 색 재현성의 한계점을 넘어 원색에 가까운 고색의 풍부한 색을 표현할 수 있는 제품이 가능하게 되었다. [14,15]

디스플레이로의 응용을 위해서는 우선 LED를 이용한 백색광을 얻어야 한다. 백색 LED를 구현하는 방법은 chapter 1.에서 서술하였다. 요컨대, display에서 백색 LED의 응용은 2가지로 한정된다. 첫째로 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 내는 3개의 LED를 조합하여 백색을 구현하는 방법이다. 이 방법은 하나의 백색광원을 만드는데 3개의 LED가 사용될 뿐만 아니라, 각각의 LED를 제어해야 하는 어려움이 따른다. 두번째 방법은 한 종류의 LED를 이용하여 백색을 얻는 방법으로, 청색이나 자외선을 방사하는 LED를 여기용 광원으로 이용하여 형광체를 여기하는 방식이 있다. 두 종류 이상의 LED를 이용하여 백색을 얻는 방법은 각 LED의 구동전압이나 발광 출력에 차이가 있고, 온도 특성이나 소자 수명에도 차이가 있으며, Cost를 낮추는데 한계가 있는 등 실용화를 위한 과제가 많으나, 한 종류의 LED와 형광체 조합을 이용하여 백색을 얻는 방법은 구동회로의 설계가 매우 용이해지며 Cost를 낮출 수 있는 장점이 있다. [5-8]



[그림 7.] LCD 구조

두번째 방법은 다시 세가지 방식으로 백색을 얻는데, 첫번째 방식은 색 LED로 황색 발광 형광체를 여기하는 방식으로, 황색 발광 형광체 중의 하나인 YAG (이트륨 알루미늄 가넷)계 형광체는 YAG:Ce³⁺ 이온에서 기인한 555nm의 황색 발광이 나오는데 100nm 이상의 넓은 발광대폭을 가지며 발광 여기대는 460nm 에 위치하고 있으며, 따라서, InGaN 질화물 반도체 LED에서 청색이 발광되면, 발광된 청색의 일부분이 YAG형광체에 흡수되어 555 nm대의 황색 발광이 나오고, LED 에서 나온 청색과 YAG계 형광체에서 나온 황색이 조화되어 백색을 만들게 된다.

두번째 방식은 청색 LED로 적색·녹색 형광체를 여기하는 방식으로 청색 LED에서 발광된 청색광과 발광된 청색광의 일부가 적색·녹색 형광체에 흡수되어 각각 발광 시키고 청색 LED에서 발광된 청색광과 형광체가 내는 빛을 합성하여 백색을 얻는다. 세번째 방식은 자외 LED로 적색·녹색·청색 형광체를 여기하는 방식으로 자외선 LED에서 발광된 자외광을 적색·녹색·청색 형광체

에 조사하여 각각 발광 시키고 각 형광체가 내는 빛을 합성하여 백색을 얻는다. 디스플레이 산업에서 LED 응용이 가능한 LCD의 경우 평판디스플레이 산업의 85 %를 차지하고 있으며 LCD에서 백색 LED가 차세대 광원으로 발전하기 위해서는 백색 LED의 효율과 출력을 높이는 것이 관건이다 LCD 품질 향상을 위한 기술개발 방향은 LCD 감성 화질을 구현하는 것으로, 동영상 화질, Natural Color, Dynamic C/R 등이 LCD 감성화질을 위한 핵심기술이며, 동영상 화질 개선은 Blinking BLU 구동 기술로 구현될 수 있고, 자연색 구현은 BLU의 색재현성을 향상시킴으로써 달성할 수 있는 등, BLU가 LCD 감성화질의 핵심기술이다. [5-8]

2.4.1 고색재현 LED PKG Technologies

고연색 백색광의 LED는 청색 칩과 안정된 산/질화물계 형광체를 봉지재와 균일하게 혼합 및 분산하여 blue-chip상에 패키징한 백색광원이다. 삼원색(blue chip+녹/적색) 및 삼파장으로 구성된 고색재현 LED는 차세대 디지털 디스플레이용의 고화질, 고선명, 고신뢰성, 고색재현 및 천연색 구현 등에 적합한 차세대 광원으로 자리 잡고 있다. 이러한 고연색 백색광 LED의 균일한 발광 분포 특성을 가지기 위해서는 사용되는 형광 소재와 봉지재간에 고분산성이 필요하며 균일하게 도포하는 블렌딩 기술 또한 사용되는 재료가 변경이 되면 필수적인 요소 기술이다. 또한 장시간 구동되어야 하는 BLU의 경우 LED chip과 형광체의 수명이 크게 작용한다. 따라서 형광체에 있어서는 합성법을 이용한 고용점 화합물 제조, 신규 결정구조를 정밀 해석할 수 있는 Rietveld Method를 이용한 기술을 이용하여 장수명 고신뢰성을 확보하여야 한

다.

한편, 다른 방법으로 LED BLU에 사용되는 LED 모듈은 광추출 효율개선을 통하여 LED의 효율을 높이며, LED BLU의 비용을 낮추며, 색재현율을 높일 수 있는 형광체가 연구되어지고 있다.



Chapter 3. 형광체의 에너지 전달(EnergyTransfer)

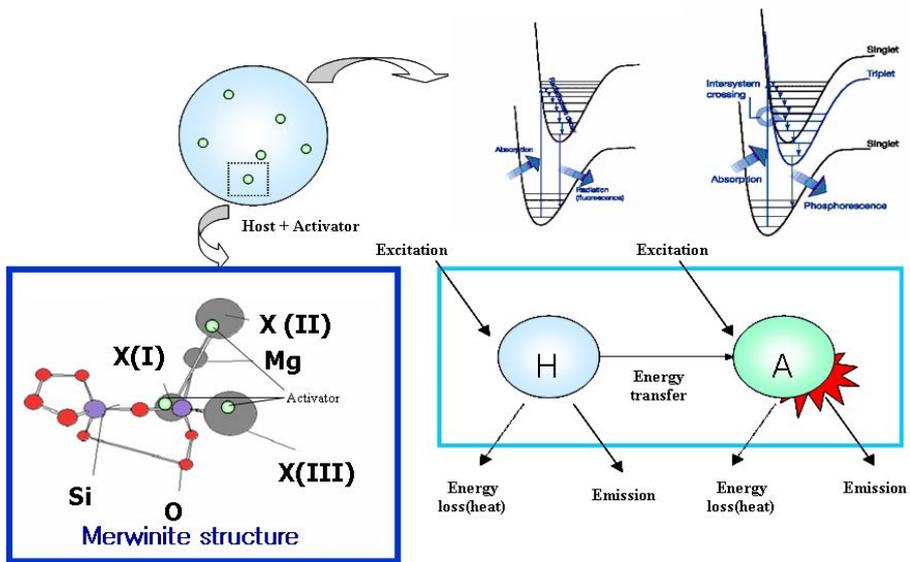
3.1 형광체의 발광 원리

형광체(phosphor)란 여러 형태의 에너지를 받아들여 빛을 방출하는 물질을 말하며, 특히 가시광선 영역에서 형광을 하는 물질을 일컫는다. 형광체의 어원은 인(phosphorus)이 공기 중에서 빛을 내는 현상에서 유래되었다고 하며, 이를 발광(luminescence)이라고 한다. 형광체의 발광은 형광체가 에너지를 받아들여 높은 준위로 여기된 후에 안정된 상태로 되돌아가면서 받아들여진 에너지가 가시광선 영역으로 방출되는 현상이다.

고체 내에 불순물이 첨가될 때, 이 고체를 모체 (host, H)라 하고, 불순물을 중심 (center)이라 하는데, 효율이 좋은 발광을 얻으려면 형광체 속에 발광의 원인이 되는 발광 중심 (luminescence center)을 인위적으로 만들 필요가 있다. 발광은 형광체마다 여러 가지 다른 경로를 거치게 되는데 일반적으로 전자나 광자에 의한 에너지를 형광체 모체(host material)가 흡수하고, 다음 단계로 형광 모체의 격자사이에 결합으로 들어가 소량의 활성제(activator)로 에너지 전달이 일어나게 되거나, 형광모체 내에서 에너지 전이가 일어나는 자체 활성화(self-activating)과정을 거치게 된다. 형광모체 내에서 에너지 전이가 일어나는 경우 발광의 원인이 되는 이온들이 에너지를 흡수하여 들뜨게 되고 들뜨은 이온이 평형상태로 돌아오면서 빛을 방출하게 된다. 이때, 이온들 사이의 전자 궤도의 전기적 상호작용이나 전자 궤도의 중첩, 그 외의 상호 작용에 의하여 한 이온이 받은 에너지를 다른 이온에게 넘겨주는 에너지 전달 (energy

transfer)이 일어난다. 에너지를 흡수하여 여기한 이온을 증감제 (sensitizer, S)라 하고 (또는 donor)증감제로부터 에너지를 전달받아서 빛을 방출하는 이온을 활성제 (activator, A)라 한다. 이러한 에너지 전달과정은 동종의 이온들뿐만 아니라 이종의 이온들 사이에서도 일어나며, 발광의 효율을 증가시키기도 하고, 반대로 감소시키는 원인이 되기도 한다. 이러한 활성제에 의한 발광원리를 [그림 8.]에 나타내었다. [3,11]

한 이온이 여기 상태 (excited state)에서 기저 상태 (ground state)로 전이 (transition)하면서 방출하는 빛을 이웃 이온이 흡수함으로써 여기 되는 현상을 복사에너지 전달 (radiative energy transfer)이라고 하며, 이온 S 와 이온 A 사이의 에너지 전달이 빛을 매개로 하지 않고, 두 이온의 전자들 사이의 상호 작용에 의하여 에너지가 전달되는 과정을 비복사 에너지 전달 (nonradiative energy transfer)이라고 한다. 비복사 에너지 전달 과정 중 A 와 이온 S 의 에너지 차이가 같은 상태의 에너지 전달을 공명에너지 전달(resonant energy transfer) 이라 하고, 에너지의 차이가 달라서 에너지 전달이 음향자 (phonon)의 기여에 의해서 일어나는 것을 음향자 기여에 의한 에너지 전달 (phonon - assisted energy transfer)이라고 한다.



[그림 8.] 형광체의 발광원리와 밴드 다이어그램



3.2 에너지 전달 현상에 관한 이론

3.2.1 에너지 전달 현상의 미시적 해석

광학적으로 활성인 발광 중심들이 외부로부터 에너지를 흡수하여 여기상태에 도달하면 여러 가지 경로를 통해 바닥상태로 되돌아간다. 대표적인 전이로는 광자를 방출하는 방사 전이 (radiative transition)와 주변의 포논 (phonon)과 상호작용을 통하여 비방사적으로 에너지를 방출하는 비방사 전이 (nonradiative transition)가 있다. 또한 발광중심의 농도가 증가하게 되면 발광중심들 사이의 거리가 가까워지게 되고 서로 간에 상호작용에 의한 에너지 전달이 발생하게 된다. Donor로부터 acceptor로의 비방사 에너지 전달 (nonradiative transition)이 발생할 때 이는 여기 상태인 donor가 소멸하는 또 다른 경로가 존재하는 것을 의미하며 따라서 acceptor가 없을 때에 비하여 여기상태에 머물 수 있는 donor의 수명시간은 짧아지게 된다. 이러한 현상은 에너지 전달이 발생할 때에 관찰되는 가장 대표적인 현상이다. 그러나 donor로부터 방사된 광자가 acceptor로 흡수되어 발생하는 방사 에너지 전달 (radiative energy transition)의 경우에는 acceptor의 농도에 따라 donor의 발광 수명시간이 거의 영향을 받지 않으며 donor와 acceptor가 동일한 이온일 경우에는 방출된 광자가 시료 내에 다시 갇히게 되고 (trapped) 결과적으로 수명시간이 증가되기도 한다.

두 개의 서로 다른 중심인 D (donor)와 A (acceptor)간의 상호작용에 의한 D에서 A로 에너지 전달이 발생하는 경우를 먼저 고려해 보기로 한다. 고체 내에서 donor와 acceptor사이에 에너지 전달이 발생하기 위해서는 먼저 donor와 acceptor의 기저상태와 여기상태 사이의 에너지 차가 같아야 하는데 이러한 에

너지 공명 조건은 donor의 발광 스펙트럼과 acceptor의 흡수 스펙트럼이 중첩되는지를 통해 조사할 수 있다. 에너지 전달이 발생하기 위한 또 하나의 조건은 두 계 사이에 적절한 상호작용이 존재하여야 한다. 여기서 상호작용이란 이온간 거리가 매우 가까워서 파동함수가 중첩될 때 발생하는 exchange 상호작용일 수도 있고 전기적, 자기적 상호작용일 수도 있다. [11]

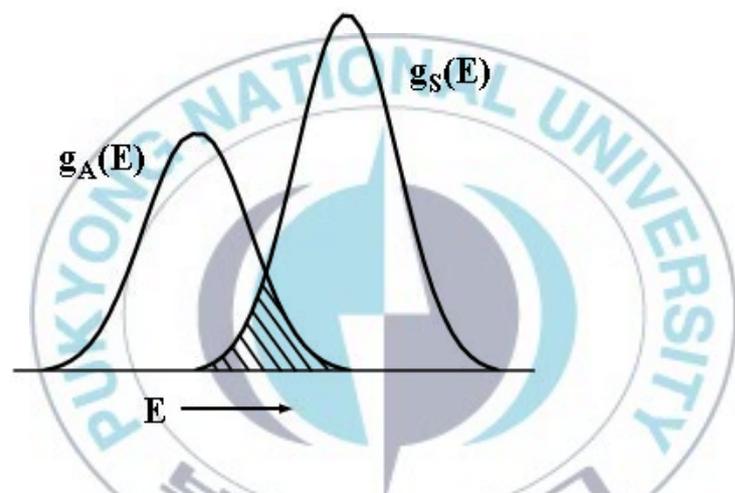
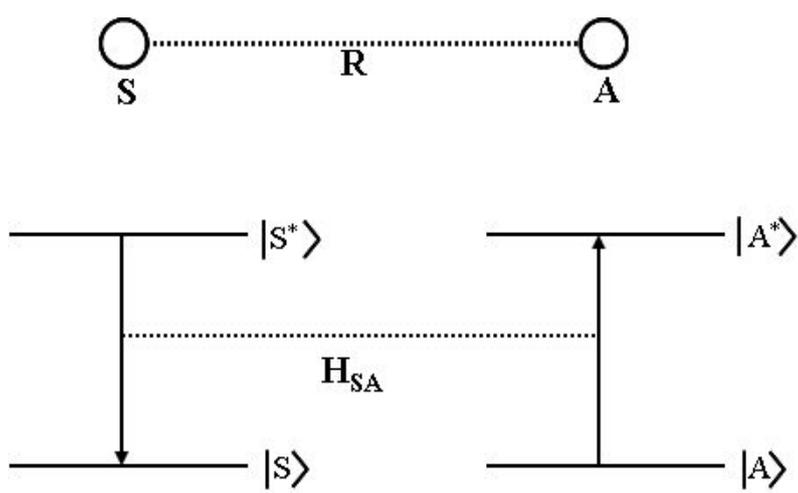
[그림 9.]는 거리가 R 만큼 떨어진 donor와 acceptor사이의 에너지 전달 현상을 설명하기 위하여 에너지 준위와 방사 및 흡수 전이를 나타낸 것이다. 여기서 *는 여기상태를 의미하며 $g_D(E)$ 와 $g_A(E)$ 는 각각 $D^* \rightarrow D$ 방사 전이와 $A^* \rightarrow A$ 흡수 전이의 규격화된 선형 함수(normalized lineshape function)를 나타내고, $|D^*, A\rangle$ 와 $|D, A^*\rangle$ 는 각각 초기상태와 에너지 전달 후의 상태를 나타낸다. 이 때 donor와 acceptor간의 상호작용을 H_{DA} 라 하면 에너지 전달 확률(energy transition probability) P_{DA} 는 다음과 같이 주어진다. [17]

$$P_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle D, A^* | H_{DA} | D^*, A \rangle|^2 \int g_D(E) g_A(E) dE \quad (1)$$

위의 식에서 우측의 적분항은 방사와 흡수 스펙트럼의 중첩을 의미하며 donor로부터 acceptor로의 에너지 전달 확률 P_{DA} 의 거리 의존성은 상호작용 메커니즘에 따라 달라지게 된다. 만약 상호작용 H_{DA} 가 exchange 상호작용에 의한 것이라면 donor와 acceptor사이의 거리 R이 증가함에 따라 지수적으로 감소하게 되고, multipolar 상호작용에 의한 것이라면 R^{-n} 에 비례하여 감소하게 된다. 여기서 n 값은 상호작용의 형태에 따라서 결정되는데 dipole-dipole (d-d) 상호작용의 경우에 $n=6$, dipole-quadrupole (d-q) 상호작용의 경우에 $n=8$, quadrupole-quadrupole (q-q) 상호작용의 경우에 $n=10$ 의 값을 갖는다.

에너지 전달 확률 P_{DA} 가 크다고 해서 반드시 에너지 전달이 일어난다는 의미는 아니다. donor의 여기상태는 에너지 전달 이외에 또 다른 방법으로 에너지를 방출하게 되는데 앞에서 언급한 광자를 통한 방사 에너지 방출과 phonon을 통해 열로 방출되는 비방사 에너지 방출이 이에 해당된다. 따라서 에너지 전달 확률 P_{DA} 가 방사 및 비방사 의한 전이 확률의 합인 ($P_{rad}+P_{nonrad}$)보다 클 때에 에너지 전달이 발생하게 된다. 여기서 $P_{DA}=P_{rad}+P_{nonrad}$ 일 때의 donor와 acceptor간의 거리를 임계거리(critical distance) R_c 라 한다.





[그림 9.] 거리가 R 만큼 떨어진 donor와 acceptor 사이에 에너지 전달이 발생하기 위한 에너지 준위 및 복사, 흡수 전이함수의 중첩

3.2.2 에너지 전달 현상의 통계적 해석

에너지 전달 현상을 실험적으로 연구하기 위해서는 한 이온에서 주변의 근접한 다른 이온으로의 미시적 관점의 에너지 전달 이외에 시료 내에 임의로 분포되어 있는 수많은 donor와 acceptor로부터의 발광을 확률적인 관계식으로 구하여야 한다. 이러한 확률적인 관계식은 실험적으로 측정되는 발광 소멸 곡선과 직접적으로 관계된다. 통계적인 관점에서 에너지 전달현상을 다루기 위해서 donor가 아주 짧은 시간 동안에 여기된 후 시간이 지남에 따라 여기상태에 남아있을 확률을 구하여 보기로 한다. 시료 내에서 n번째 donor이온이 여기된 후, 시간 t가 경과되어 여기상태에 남아있을 확률 $P_n(t)$ 의 시간적 변화는 다음과 같은 관계식으로 주어진다.

$$\frac{d}{dt}P_n(t) = -\left[\frac{1}{\tau_R} + X_n + \sum_{n'} W_{nn'}\right]P_n(t) + \sum_{n'} W_{n'n}P_{n'}(t) \quad (2)$$

여기에서 τ_R 은 여기된 donor가 주변과의 상호작용 없이 소멸되는 고유 수명시간(intrinsic lifetime)이며, $W_{nn'}$ 은 n번째 donor에서 n'번째 donor로 에너지가 전달될 donor-donor (d-d)간의 에너지 전달률 (transfer rate)이고, X_n 은 n번째 donor로부터 1번째 acceptor로의 에너지 전달률이며 $X_n = \sum X_{n1}$ 로서 주변의 모든 acceptor에 대한 합으로 나타낸다. $W_{n'n}$ 은 주변의 donor들로부터 에너지를 전달받을 전달률을 나타낸다.

여기상태에 있는 donor의 수는 donor의 총 수 N_D 와 모든 donor와 acceptor에 대한 $P_n(t)$ 의 평균값인 $\langle P_n(t) \rangle$ 를 곱하면 된다. 즉 $\langle P_n(t) \rangle$ 는 다음과 같이 나

타낼 수 있다.

$$\langle P_n(t) \rangle \geq \frac{1}{N_D} \sum_n P_n(t) \quad (3)$$

실험적으로 구한 donor의 발광 세기는 $N_D \langle P_n(t) \rangle$ 에 직접적으로 비례하게 되고 따라서 donor의 발광 소멸 곡선으로부터 $\langle P_n(t) \rangle$ 를 구하게 되면 에너지 전달 과정을 해석 할 수가 있다.

발광중심들 간의 에너지 전달 과정 중에 donor와 acceptor간에는 전달이 없고 donor로부터 acceptor로의 전달만이 존재하는 D-A전달의 경우를 먼저 고려하여 보기로 한다. 이러한 경우 (2)식에서 $W_m = W_n$ 이 되고 $\langle P_n(t) \rangle$ 에 대한 정확한 해는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\langle P(t) \rangle \geq \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \cdot \prod [1 - C_A + C_A \exp(-X_{0l} \cdot t)] \quad (4)$$

여기서 C_A 는 acceptor에 의해서 site가 채워질 확률이고 l 은 격자내의 모든 site를 의미한다. 만약 펄스의 폭이 짧은 여기 광원에 의해 많은 donor들이 여기된 경우에 발광 소멸 곡선은 $\langle P(t) \rangle$ 와 같은 형태를 갖게 된다. 따라서 발광 소멸 곡선은 지수적으로 감소하지 않게 되고 초기($t=0$)의 형광 소멸 감소율을 아래와 같은 변하게 된다.

$$\frac{d}{dt} \langle P(t) \rangle_{t=0} = - \left[\frac{1}{\tau_r} + C_A \sum_l X_{0l} \right] \quad (5)$$

위의 (4) 식에서 보는 바와 같이 donor와 acceptor간의 에너지 전달률을 알게 되면 D-A 에너지 전달에 의한 donor의 소멸곡선을 해석적으로 구할 수 있다. [그림 10.]는 acceptor가 존재하지 않을 때($n_A=0$)와 $n_A/n_0=1$, $n_A/n_0=3$ 일 때, multipolar 상호작용에 의한 D-A에너지 전달이 donor의 발광곡선에 미치는 영향을 (6)식을 이용하여 계산해 본 것이다.

$$\langle P(t) \rangle \geq \exp\left[-\frac{t}{\tau_R} - \frac{n_A}{n_0} \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right) \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{3/n}\right] \quad (6)$$

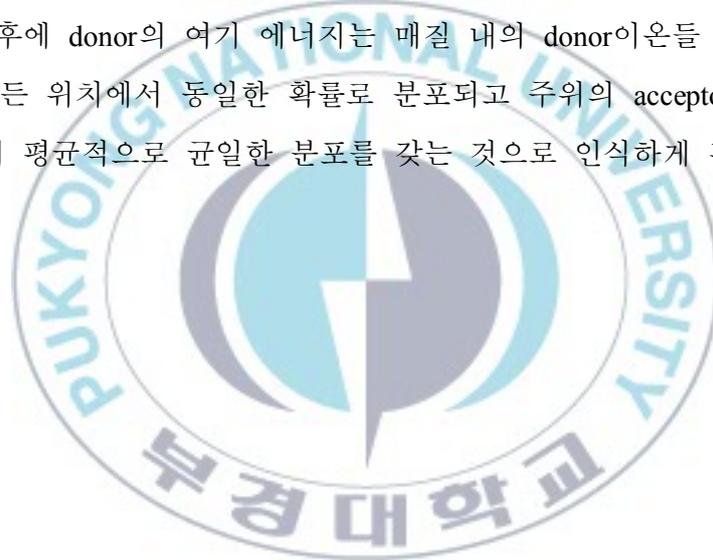
Acceptor가 없을 때에 즉 D-A에너지 전달이 발생하지 않는 경우에는 donor의 발광이 지수적으로 감소한다. 그러나 acceptor의 농도 n_A 가 증가하게 되면 초기 시간대의 소멸곡선은 비지수적으로 감소하게 되고 n_A/n_0 가 클수록 초기의 비지수적인 시간대가 길어지는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 acceptor의 농도가 증가할수록 donor와 acceptor사이의 거리가 가까워지게 되고 근접한 D-A 이온들 간의 에너지 전달로 인하여 초기에는 여기상태의 donor이온들이 D-A 전달을 통하여 빠르게 소멸하게 되고 이후에 거리가 먼 D-A만이 남아있게 되어 이 때부터는 여기상태의 donor이온들은 고유 감소율 $1/\tau_R$ 로 감소하게 된다.

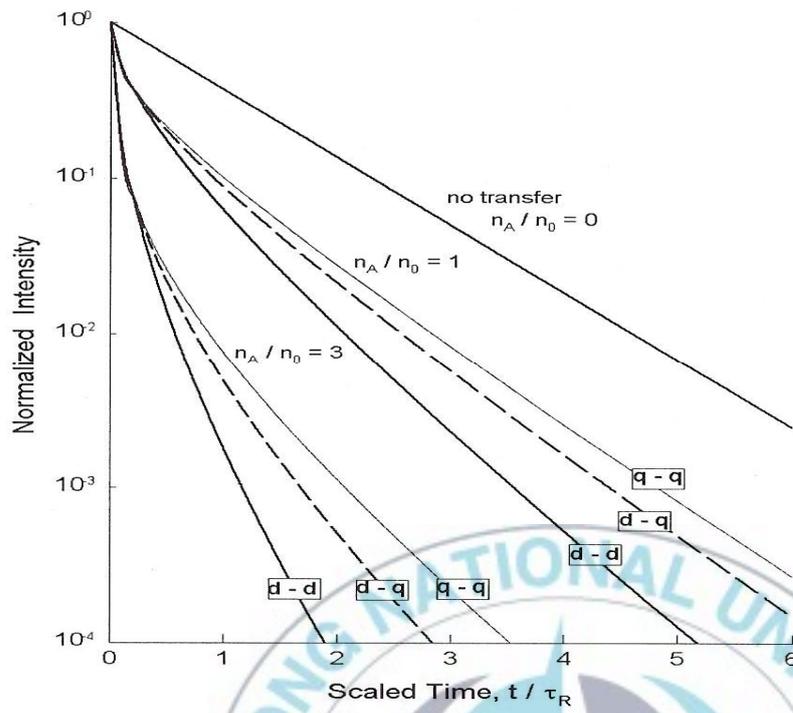
D-A 에너지 전달 이외에 D-D 에너지 전달이 포함되면 현상은 더욱 더 복잡해진다. D-D 전달이 존재하는 경우에 일반해를 구하는 일은 매우 복잡하며 해석적으로 정확한 해를 구하기는 어렵게 된다. 그러나 제한된 조건하에서는 $\langle P(t) \rangle$ 에 대한 정확한 해를 구할 수 있는데, 한 예가 D-A 전달률에 비하여 D-D 전달률이 상대적으로 매우 빠른 경우이다. 이 경우에 여기 에너지는 많은 donor이온들 간에 빠르게 이동(migration)하게 되고 이는 donor이온이 acceptor

이온 주위에 균일하게 분포하는 것과 같은 효과를 가진다. 이러한 현상을 donor의 소멸곡선에 대한 식으로 나타내면 (7)식과 같이 쓸 수 있다.

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau_R) \cdot \exp(-n_A W_{DA} \cdot t) \quad (7)$$

따라서 donor와 acceptor 간의 평균 D-A 전달률은 시료 내의 모든 site에 대한 합인 $\Sigma C_A X_{0i}$ 이되고 여기 상태 donor는 $(1/\tau_R + C_A \Sigma X_{0i})$ 의 일정한 소멸률을 가지고 지수적으로 감소하게 된다. 이 값은 앞에서 나타난 D-D 전달이 없을 때의 D-A 에너지 전달이 초기 기울기 값을 나타내는 (5)식과 정확히 일치한다. 이러한 상황을 물리적인 관점에서 해석하면 최초에 여기광원 펄스에 의한 donor가 여기 된 후에 donor의 여기 에너지는 매질 내의 donor이온들 간에 빠르게 이동하여 모든 위치에서 동일한 확률로 분포되고 주위의 acceptor이온들은 donor 이온들이 평균적으로 균일한 분포를 갖는 것으로 인식하게 된다. [3, 11,17]

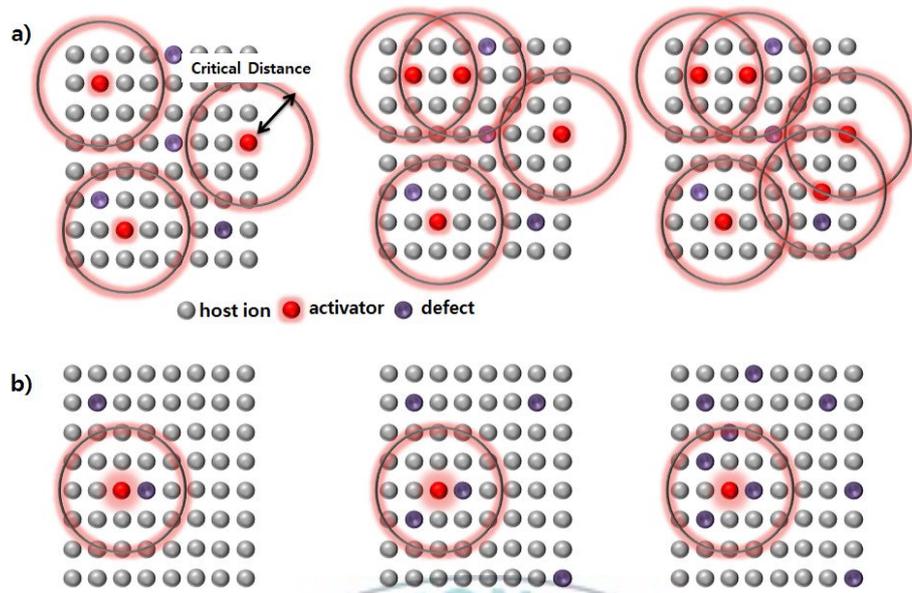




[그림 10.] Acceptor의 농도에 따른 multipolar 상호작용에 의한 D-A 에너지 전달의 donor 발광 소멸곡선

3.2.3 형광체의 농도 소광 (Concentration Quenching)

형광체의 에너지 전달에 있어서 흡수 및 발광 에너지 사이의 중첩이 있기 때문에 하나의 이온에서 여기된 에너지는 그 자리에서 발광되기도 하지만 몇 단계의 에너지 전달을 거쳐 동일한 종류의 다른 이온에서 발광이 일어나기도 한다. 에너지 확산의 빈도가 높아 질 경우, 전자 구조가 동일한 종류의 이온사이를 이동하다가 발광하는 것이기 때문에 측정되는 광 특성의 변화는 없으나, 문제는 에너지가 전달되는 과정에서 비발광 소멸 (non-radiative decay)을 일으키는 모체의 결함 (Host defect)을 만날 가능성이 커진다는 것이다. 이 경우 에너지 전달을 통하여 발광원에서 모체를 돌아다니던 에너지는 비발광 결함으로 전달되어 빛으로 변화하지 못하고 열로 소모되어진다. 이 같은 특성 때문에 형광체에 Color center인 활성제를 도핑 할 때는 에너지 전달로 인한 비발광 소멸이 전체 발광 효율을 떨어뜨리지 않는 수준의 농도를 찾게 된다. 이는 일반적인 경우에 모체에서 도핑되는 site의 수 퍼센트 안팎이 되며 이것보다 더 많은 농도가 도핑되면, 비발광 소멸이 발생할 확률이 높아져 형광체의 효율이 감소하게 되는데, 이를 농도 소광 (concentration quenching)이라 한다. [그림 11.]



[그림 11.] a) 농도 소광 현상, b) 결정성 저하에 따른 효율 감소



모체 결정 내에 비발광 결함의 양은 일정하다 하더라도 활성제의 농도가 높아짐에 따라 에너지 전달이 발생할 수 있는 영역 (임계거리 이하의 영역)이 넓어져서 비발광 결함으로 에너지가 전달될 확률이 커지게 된다.

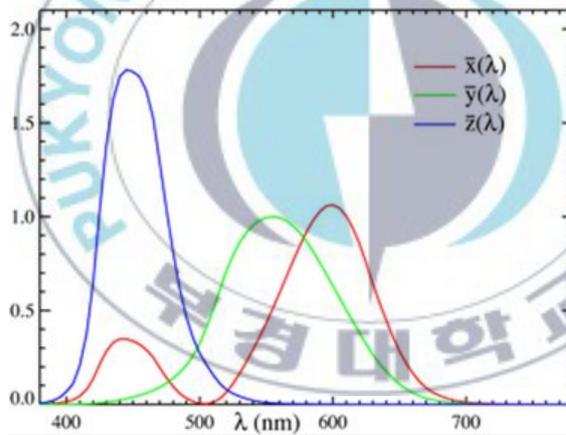
같은 원리로 발광원의 양이 일정하더라도 비발광 소멸을 일으키는 격자 결함의 농도가 높은 경우, 발광원에서 결함으로의 에너지 전달 확률이 높아져 효율이 감소하게 된다. [그림 11.] b)은 결정성의 저하로 동일한 농도의 발광원으로 부터 에너지 전달이 가능한 영역 내부에 비발광 결함의 양이 증가하는 것을 보여주고 있다. 따라서 높은 효율의 형광체를 얻기 위해서는 도핑 되는 발광원의 양을 최적화하는 것 외에도 모체 결정의 품질을 높이는 것도 매우 중요하게 된다. 고온 공정 중 질화물이 승화되는 것을 막아 질소 결함을 최소화하기 위해서 가압 합성을 하는 것이 바로 그와 같은 이유에서다. [18]

일반적으로 에너지 전달과 관련한 임계 거리 및 에너지 전달 확률 등은 모체 결정 내에 활성제가 등간격으로 고르게 분포되어 있다는 전제하에 계산된다. 따라서 형광체 시스템의 에너지 전달 특성은 활성제가 되는 이온의 종류 및 농도, 모체의 격자 상수 만으로 기술 될 수 있었다. [18,19] 하지만 최근의 연구 결과에 따르면 이와 같은 정보 외에 발광원이 도핑되는 위치의 대칭성 역시 에너지 전달 현상을 기술하는데 매우 중요한 영향을 미친다는 것에 밝혀졌다. 예를 들어 화학양론이 같으나 결정 구조가 다른 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 의 경우 Eu^{2+} 가 도핑되는 사이트의 대칭성이 각각 D2d (tetragonal), C1h (monoclinic), C2 (monoclinic)로 대칭성의 수준 (hierarchy)이 높은 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ 의 최적 도핑 농도가 다른 형광체의 농도 보다 작다. 이와 같은 현상은 격자의 대칭성에 대한 고려 없이는 설명되지 않는다. 같은 이유로 도핑 사이트의 대칭성이 C1 (triclinic)인 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 형광체에서는 Eu^{2+} 도핑에 따른 농도 소광이 거의 발생하지 않는다. [20]

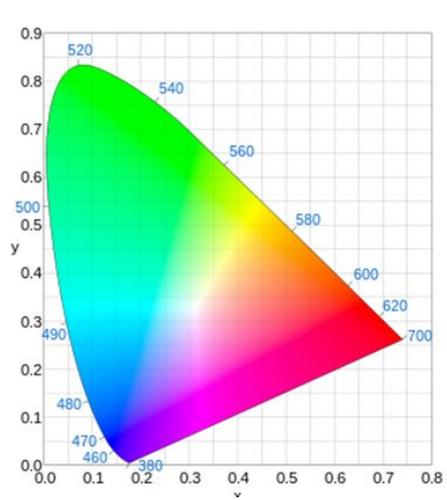
하나의 모체 격자 내에 화학 조성은 같으나 대칭성이 다른 복수의 사이트가 존재할 경우, 활성제 이온은 두 사이트에 모두 도핑되게 되는데, 이런 경우 동일 대칭을 가지는 이온 간의 에너지 전달과 더불어 다른 대칭을 가지는 이온 간에도 에너지 전달이 발생하게 된다. 대칭성의 차이로 각각의 이온에서는 다른 에너지의 빛이 나오며, 두 종류의 활성제 간에 에너지 전달이 얼마나 이루어지느냐에 따라 전체 형광체의 발광 색깔이 결정되게 된다. 예를 들어 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 는 2 종류의 Eu^{2+} 도핑 사이트를 갖는데, 동일 대칭을 갖는 Eu^{2+} 보다는 다른 대칭을 갖는 Eu^{2+} 이온 간의 에너지 전달이 활발하게 일어난다. [20,21] 따라서 Eu^{2+} 의 도핑 농도가 늘어날수록 높은 에너지를 갖는 Eu^{2+} 에서 상대적으로 낮은 에너지를 갖는 Eu^{2+} 로의 에너지 전달이 활발해져 전체적으로 발광이 적색 편이(Red shift)하는 현상이 나타난다. [19,20] 또한 모체 내의 비발광 소멸을 일으키는 결함은 동일 대칭의 Eu^{2+} 뿐만 아니라 이종 대칭의 이온 간의 에너지 전달에도 영향을 주어, 형광체의 전체 효율뿐만 아니라 발광 색깔에도 영향을 미치게 된다. 즉, 결함의 양이 많아질수록 두 사이트간의 에너지 전달 대신 비발광 결함으로의 에너지 전달이 주로 발생하여 발광은 전체적으로 청색 편이 (Blue shift)하게 된다.

3.3 색좌표 (CIE 1931)

인간의 시각적 특성을 관찰할 목적으로 Color Matching 실험을 주로 이용한다. Color Matching 실험은 좌우의 반원에 각각 다른 빛을 조사시키고 배경 휘도와 주변조도를 일정하게 한 표준 조건 하에서 표준 관찰자에 의해 양쪽 반원의 색이 시각적으로 정확히 일치 할 경우를 Matched Color로 하고 양쪽의 색이 Match 될 때까지 양쪽의 자극을 변화시키며 수행하는 실험이다. 다양한 시험 자극과 간색과에 대한 Color Matching 실험 결과를 바탕으로 CIE (국제 조명 위원회, International Commission on Illumination)는 CIEXYZ 3자극치를 추천하여 오늘날까지 가장 널리 사용되고 있다. [3,11]



[그림 12.] The CIE standard observer color matching functions.



[그림 13.] CIE 1931 color space chromaticity diagram



Chapter 4. MEASUREMENT

4.1 XRD (X - ray diffraction) 측정

실험을 통하여 얻어진 분말의 결정성을 조사하기 위해서 X선 회절(XRD : X-ray diffraction)을 측정하였다. 측정된 X선 회절 peak의 각도로부터 격자 상수(lattice constant)를 Bragg조건을 이용하여 구하였다.

$$(1) \quad 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

여기서 d 는 면과 면 사이의 거리이고 (hkl) 은 면 방위, θ 는 회절각, λ 는 X-선의 파장이다. 입방구조의 경우 면사이의 거리와 격자상수 사이에는

$$(2) \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

의 관계식이 성립하고 식 (1) 과 식 (2) 로부터 다음과 같은 격자상수를 구할 수 있다.

$$a = n\lambda \frac{(h^2 + k^2 + l^2)^{\frac{1}{2}}}{2\sin\theta_{hkl}}$$

X-선은 Cu의 K α 선 파장으로 1.54056 Å를 사용하였다. 분말 시료의 확인을 위해서 JCPDS 카드를 이용하여 회절 패턴을 비교·분석하였다.

입자의 크기를 알기 위하여 X-ray 패턴을 이용하였다. 회절 곡선의 폭 B는 결정의 두께 t가 얇아질수록 넓어진다. 두 각에 경로차를 나타내는 방정식을 Bragg식과 비슷하게 쓸 수 있다. 그러나 이것은 서로 인접한 면간 거리에 대한 것이 아니라, 결정의 전체 두께에 대한 것이다. (m+1), (m-1)개의 면에 대하여,

$$2t\sin\theta_1 = (m+1)\lambda$$

$$2t\sin\theta_2 = (m-1)\lambda$$

양변을 뺄셈하면,

$$t(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = \lambda$$

$$2t\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda$$

그러나, θ_1 과 θ_2 는 둘 다 θ_B 에 대단히 가까운 값이다.

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (\text{근사적})$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \quad (\text{근사적})$$

따라서,

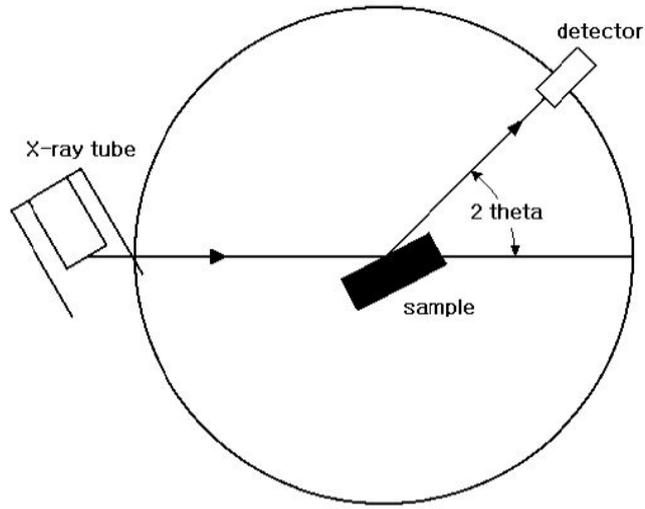
$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B = \lambda$$

$$t = \frac{\lambda}{B\cos\theta_B}$$

이 문제를 좀 더 정확하게 계산하면,

$$t = 0.9 \frac{\lambda}{B\cos\theta_B}$$

이것이 Scherrer 식이라고 한다. 이 식은 회절곡선의 폭을 측정하여, 대단히 미세한 입자의 크기(particle size)를 평가하는데 이용된다. [그림 14.]



[그림 14.] XRD 측정 장치의 구조



4.2 Photoluminescence (PL(E)) 측정

Luminescence란, 원자, 분자, 고분자 및 결정체 및 결정체에 외부 에너지를 가하여 줌으로서 그 물질내의 고유한 상태간의 전이(transition)에 의해 흡수된 에너지를 빛 형태로 방출하면서 원래의 평형상태로 되돌아가는 일련의 물리적 현상을 말한다. 즉, luminescence는 전자를 여기 시키는 외부 에너지의 종류에 따라 구분되는데, PL은 photon 에너지를 이용한 luminescence의 한 종류이다. PL에서 측정된 peak들은 측정 온도의 증가에 따라 밝기가 감소하면서 낮은 에너지방향으로 peak의 위치가 이동을 하게 된다. peak이 낮은 에너지 쪽으로 이동을 하는 이유는 열에너지와 관련된 반도체 격자내의 떨기와의 상호작용이 중요한 이유가 된다.

$$E_g = h\nu_{\text{발광}} + h\nu_{\text{떨개}} \quad (T \propto h\nu_{\text{떨개}})$$

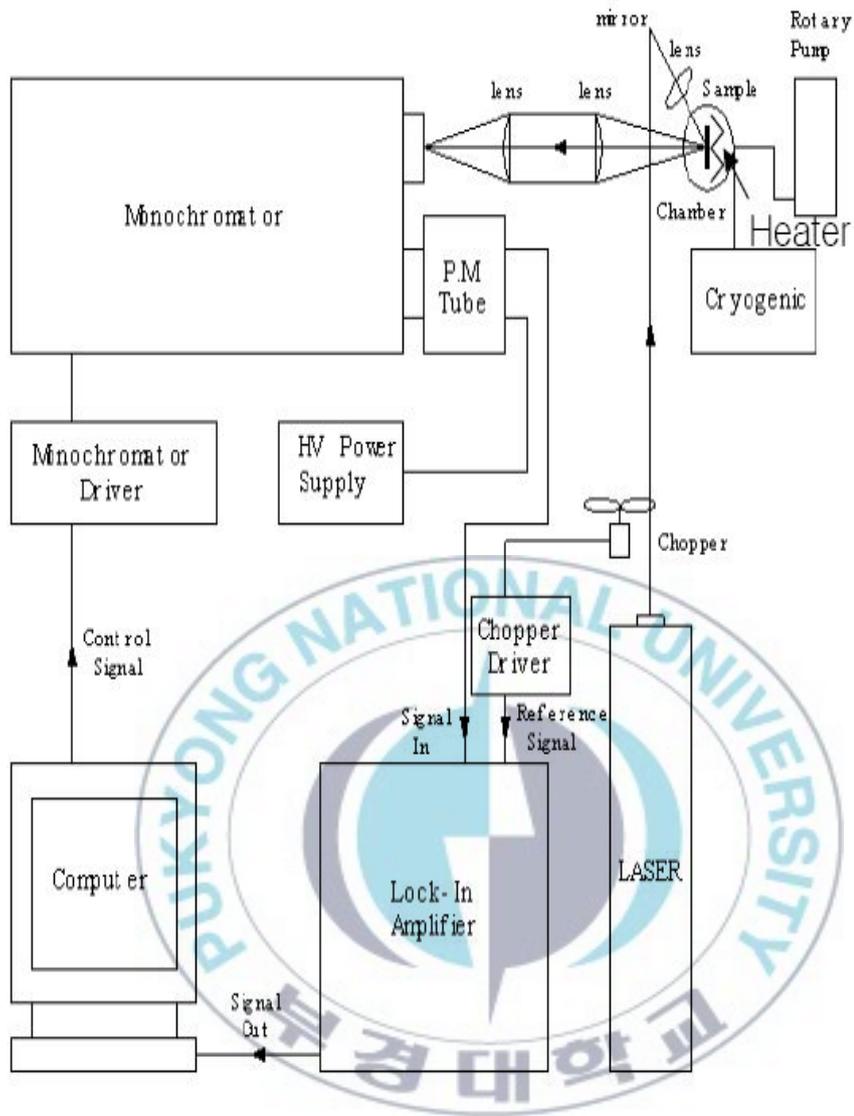
온도에 따른 PL의 세기(intensity)감소는 아래의 Arrhenius 방정식의 관계를 따른다.

$$I = \frac{I_0}{[1 + A \times \exp(E_A/k_B T)]}$$

I_0 : 0 K 에서 밝기, A : 발광전이 대 비발광전이의 비율,
 E_A : 온도에 따른 밝기의 감소와 관련된 활성화 에너지
 온도에 따른 PL 결과를 Arrhenius 방정식에 적용하기 위해서는 에너지 이

동(energy shift)과 무관한 밝기를 수치화 할 필요가 있고 이를 위해 일반적으로 peak을 적분한 면적 값(Integrated PL intensity)을 이용한다. 양자 점이나 양자 우물 속의 장벽이 높고 전자가 속박되는 차원이 많을수록 전자가 양자 역학적 구속을 극복하는데 많은 에너지를 필요로 하게 되고 이는 활성화 에너지와 직접적인 관계가 있게 된다. 이러한 관계를 이용하면 양자 역학적인 구속 효과를 수치화 하는 것이 가능해진다. [그림 15.]은 PL 측정 장치의 개략도이다.





[그림 15.] Photo-Luminescence 측정 장치 개략도

4.3 TG, DTA에 의한 시료의 열분석

열분석이란 물질의 물리변수를 온도의 함수로 나타내어 재료의 물리적, 화학적 특성을 분석함으로써 그 물질의 정성 정량 분석을 할 수 있는 분석 기법을 말한다. 즉 물체를 가열 또는 냉각시키면서 그 물체의 온도나 질량을 측정해 물질을 분석하는 방법이다. 일반적으로 온도의 시간적 변화는 일정한 곡선을 나타낸다. 그러나 물질이 전이점을 갖거나 분해하는 어떤 변화가 있을 때는 그 온도에서 이상변화를 보인다. 이 곡선에 의해 상변화나 반응의 생성 등 각종 변화를 알 수 있다. [22-23]

본 연구에서는 열중량분석 (Thermogravimetric analysis: TG 또는 TGA)과 시차열분석 (Differential thermal analysis : DTA) 두가지 방법을 사용하였다. 첫째, 열중량분석은 온도를 증가시켜 일어나는 시료의 무게 변화를 온도 또는 시간의 함수로 기록한다. 열분해곡선은 정해진 온도 범위에서 일어나는 물리적인 변화나 화학적인 반응의 결과에 따른 주어진 화합물이나 물질의 특성을 보여 준다. 물리적 또는 화학적인 결합들이 온도가 상승하면서 형성되거나 분해되기 때문에 시료는 휘발물을 방출하거나 반응물을 생성하게 되어 무게 변화가 일어난다. 둘째, 시차열분석은 기준물질과 시료를 동시에 하나의 가열로에 넣어 가열하면서 두 물질 사이에 생기는 온도차를 측정하여 시료의 열적 특성을 해석하는 방법이다. 시료의 열적 변화를 관심온도 영역에서 열적 변화를 일으키는 물질과 비교함으로써 시료의 온도는 시료의 절대 온도만이 측정될 때 보다 더욱 정확하게 측정할 수 있다.

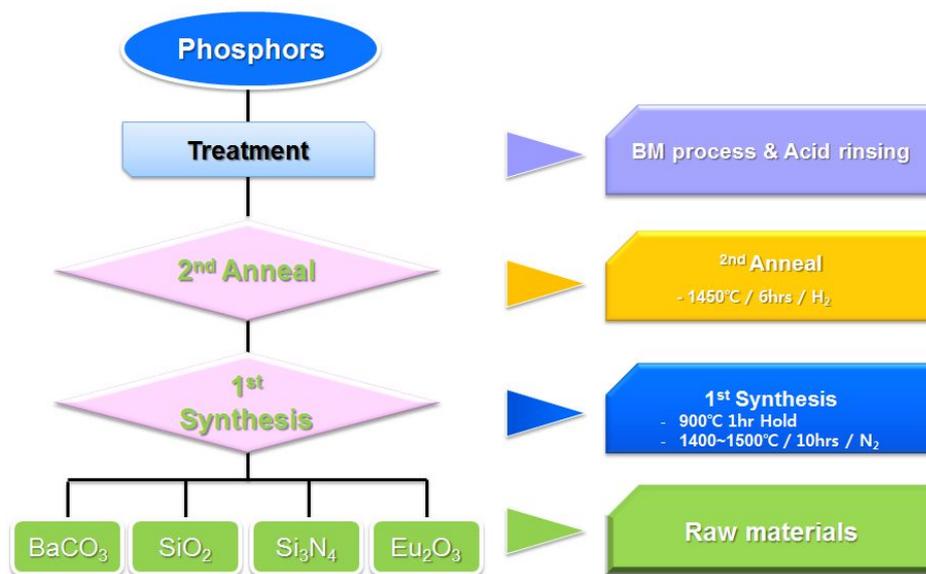
Chapter 5. EXPERIMENT

5.1 합성법

5.1.1. 고상반응법 (Solid State Reaction)

고상법은 옥사이드 (Oxide) 계통의 원료염을 소량의 dopant를 고상으로 첨가하여 혼합 및 분쇄하고 하소하여 얻는 방법으로 가장 널리 사용되는 있다. 그러나 출발물질의 입도 및 순도 등의 영향이 크고 극미량 첨가물의 혼합이 불충분하여 원료 분말의 제어가 곤란할 뿐 아니라 입도 분포 또한 좋지 못하다. 그리고 제조 방법에서 오는 Milling이나 Grinding 등의 분쇄과정으로 미세화가 가능하나 분쇄에 소비되는 시간이 길며 분쇄매체의 마모에 의한 불순물 유입 가능성이 존재한다. 이것은 형광체의 발광특성을 저하시키고 있으며 분쇄과정으로 분말의 형태를 구형화하기는 어렵다. 그러나 입자 모양의 문제는 최근 원료물질의 형태를 바꿔서 구형을 구현하는 방법이 발표된 바 있다.[24] 합성 및 소성온도의 상승, 소결체의 국부적 조성 및 미세구조의 불균일로 인한 물성의 저하, 재현성의 결여 등이 초래되기 쉽다.

본 논문에서는 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 청녹색 형광체를 고상법을 통하여 합성하였으며, 그 모식도를 [그림 16.]에 나타내었다. 황색 형광체 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 도 고상법을 사용하여 합성하였으나, 입자의 크기를 제어하기 위하여 기본 원료들은 수 나노미터의 원료를 사용하여 저온에서 합성하였다.



[그림 16.] BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ 합성 공정 모식도



5.1.2. 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation)

질화물 반응법은 금속질화물을 전구체로 하기 때문에 그 재료가 비싸다는 단점이 있다. 따라서 반응공정상 값싼 재료를 이용하고 상압에서 제조할 수 있는 탄소환원 질화법에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

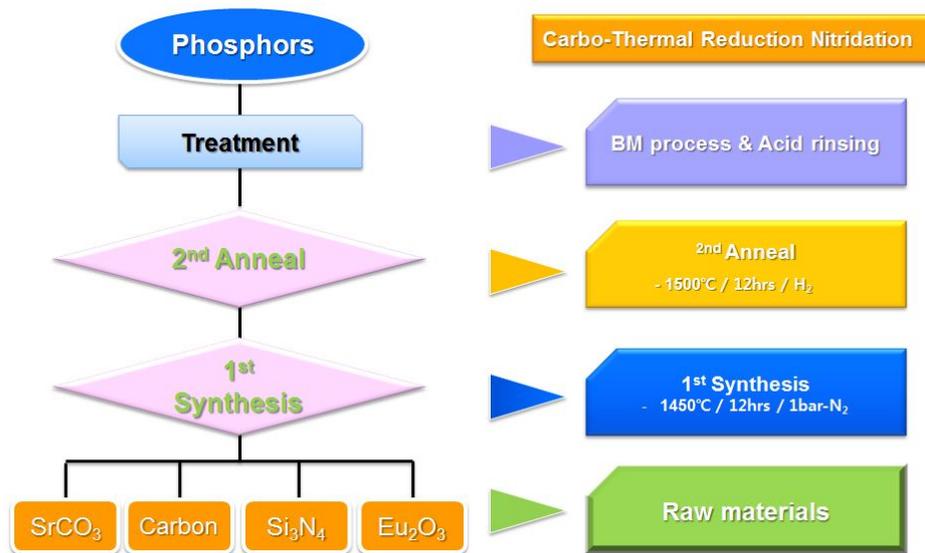
탄소와 함께 소성되는 전구체로써 알칼리토계 원료, 희토류계 원료, 알루미늄이트계 원료들을 MCO_3 ($M=Sr, Ba, Ca$), MO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , Eu_2O_3 가 전구체로 질화하기 위해 같이 사용된다.

탄소를 이용하여 산소를 제거하는 반응임으로 질화물 반응법과 달리 고압의 조건이 요구되지 않으며, 고상법을 이용해 반응 시키고 환원분위기에서 합성온도는 $1400-1800^{\circ}C$ 정도이다. 합성온도가 $1400^{\circ}C$ 이하일 경우는 반응에 이용되는 탄소가 잘 분해되지 않을 수도 있다. 또한 탄소를 완벽하게 제거하기 위한 반응단계가 추가적으로 필요하다. $700-1100^{\circ}C$ 에서 먼저 1차 소성 후 곧바로 원하는 온도에서 2차 소성하게 되는데 이과정은 상황에 따라 순서가 바뀔 수 있다. 반응에 사용되는 도가니는 일반적으로 Carbon, Boron Nitride 도가니를 사용한다. 알루미나 도가니를 사용하게 되면 Carbon으로 인해 도가니의 분해가 일어나게 되어 형광체에 영향을 미치게 된다.

탄소환원 질화법에서 가장 중요한 것은 반응에 이용되는 탄소를 어떻게 조절하고 제거하는 것이다. 합성 조건을 변화 시키거나 2차 열처리를 통하여 탄소를 완벽히 제거해야만 양질의 형광체를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 탄소환원 질화법으로 통하여 적색의 $Sr_2Si_3N_8:Eu^{2+}$ 를 합성하였으며, 합성법에 따른 열처리와 탄소의 함량비에 따른 특성을 확인하였다.

[그림 17.]



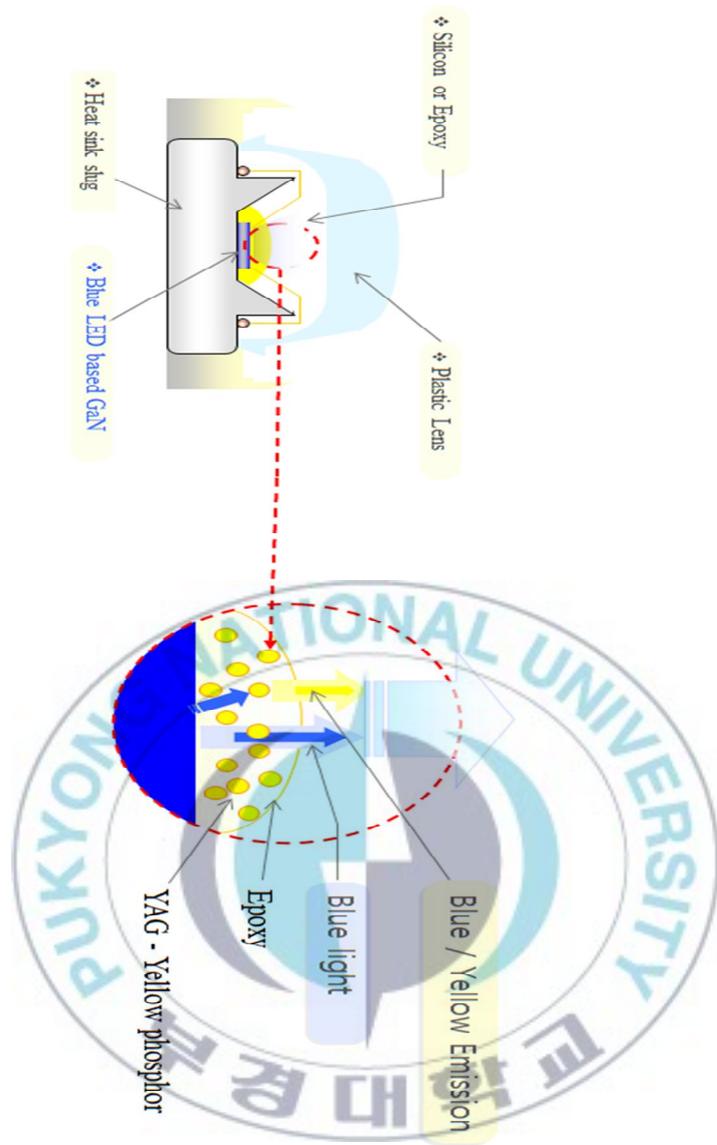
[그림 17.] $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 탄화환원 질화법 합성 공정 모식도



5.2. YAG phosphor

$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체는 garnet 형태의 결정구조를 가지기 때문에 Yttrium aluminum garnet의 약자로 통칭 YAG: Ce^{3+} 형광체라 부른다. 근자외선 영역 UV - 청색 빛을 흡수하여 활성제인 Ce 이온의 4f-5d 천이에 의해 황색 발광을 하는 형광체이다. 이 YAG 형광체는 흡수영역이 450 nm 부근에서 가장 높은 흡수율을 나타내며, 넓은 발광 스펙트럼과 함께 높은 열 안정성을 지니는 BLUE LED에 가장 적합한 형광체 중 하나이다. 또한 90 %에 가까운 높은 양자 효율을 가지고 있기 때문에 White LED 적용에 있어서 최적의 조건을 갖추고 있는 형광체이다. 현재 상용품으로써 가장 널리 사용되고 있으며, 합성법으로 고상 반응법으로 1400 °C 이상의 고온 합성으로 이루어지기 때문에 입자의 크기가 ~5 μm 로 이루어진다.





[그림 18.] Commercial White LED structure

Chapter 6. EXPERIMENTAL PROCEDURES

6.1. $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ PHOSPHORS

청녹색 형광체 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 은 산질화물계열 형광체 중 가장 짧은 스토크스 이동 (stoke's shift)를 가지고 있어서 높은 연색지수를 나타내는 특징을 가지는 형광체이다. 하지만 그 모체의 구조가 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 경우 orthorhombic 구조로써 내구성에 취약한 점이 큰 단점으로 LED PKG내에서 그 효율을 반감하는 점이 있다.

$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 를 고상반응법(Solid State Reaction)으로 합성하기 위해 BaCO_3 (High purity chemical, 99.9 %), SiO_2 (High purity chemical, 99.9 %), α - Si_3N_4 (Ube, SN E-10, 99.99 %), 그리고 Eu_2O_3 (shinetsu, 99.99 %)를 당량비에 맞게 전자저울 (OHAUS, AR2140)을 10^{-4} order까지 정확하게 측정하고, 건식 혼합을 실시한다. 혼합된 전구체를 1차적으로 1400 ~ 1500 °C에서 N_2 분위기를 조성하여 10 시간 동안 열처리를 한다. 단, 혼합 원료 중 BaCO_3 의 CO_2 를 제거하기 위해 900 °C에서 1시간 정도 유지하며 그 때까지는 진공 펌프로 전기로의 분위기를 진공상태로 유지하며 그 이후 구간에서 N_2 를 흘려보내 질소 분위기로 조성한다.

상기, 방법으로 1차 열처리가 끝난 전구체를 2차적으로 1450 °C에서 H_2/N_2 (4 % : 96 %) 가스를 flow 상태로 흘려보내며, 전기로의 분위기를 환원분위기로 조성하며 6 시간동안 유지하여 전구체의 환원시키는 공정을 진행하여 합성한다. [그림 16.]

1차 열처리를 통하여 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 를 약간의 구조적으로 결정을 합성한 다음 2차 열처리를 통하여 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 내에 dopant인 Eu 이온을 3가에서 2가로 환원시켜 합성하는 공정이다. 본 논문에서 연구된 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 는 1차와 2차로 구분된 공정으로 다른 질화물 반응법과는 달리 고압의 조건이 요구되지 않는다. 고상법을 이용해 반응시키고 환원시키는 2step공정으로 상변이가 일어나는 1차 열처리와 2차 열처리의 상관관계를 규명하고 최대 발광 효율을 가지는 형광체 조건을 찾았다. 또한 nitrate, oxide계 첨가물(Additive)을 활용하여 구조적 변화에 대하여 연구하였다.



6.2. $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ PHOSPHORS

백색 LED에 있어서 보색인 황색 형광체를 적용하여 백색 구현하는 방식으로 대표적인 형광체로 YAG를 쓰여진다. 이 방식의 백색광은 가장 간단한 방법으로 고휘도를 구현하는 장점이 있으며, 현재 YAG 형광체의 효율을 높일 수 있는 연구가 활발히 되고 있다. [5,6]

따라서 본 연구에서는 최종 형광체의 입자 크기를 줄이는 합성법인 수열 합성, 졸겔법 등의 방법으로는 결정의 결함을 줄이는 한계가 있어, 기본이 되는 원료들을 작은 분말들을 사용한 고상반응법을 활용하여 그 합성온도를 낮추며, 결정의 결함을 줄이고자 하였다. $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 를 고상반응법 (Solid State Reaction)으로 합성하기 위해 Y_2O_3 (High purity chemical, 0.4 μm , 99.9 %), Al_2O_3 (High purity chemical, 0.4 μm , 99.9 %) 그리고 CeO_2 (High purity chemical, 2 μm , 99.9 %)를 당량비에 맞게 전자저울 (OHAUS, AR2140)을 10^{-4} order까지 정확하게 측정하고, 건식 혼합을 실시한다. 혼합된 전구체를 1300 $^{\circ}C$ 에서 N_2 분위기를 조성하여 6 시간 동안 열처리를 한다.

상기 방법으로 입자 성장을 낮춘 형광체의 분말 특성을 기준으로 5630 PKG 내에서의 광추출 효율을 LightTools를 활용하여 시뮬레이션 하였으며, 실제 형광체의 광특성과 LED PKG에서의 특성을 분석하고, 비교 분석하였다.

6.3. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ PHOSPHORS

LCD BLU (Liquid Crystal Display Back Light Units)이나 고연색성, 고색재현율에 이용하는 백색 LED는 청색광 영역에서 발광효율이 우수한 적색 형광체가 필요하며, 상용으로 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 적색 형광체를 많이 사용하고 있는 추세이다. 이 형광체는 높은 열 안정성을 가지고 있고, 녹색과 노란색 형광체를 혼용하여 높은 색재현율을 구현하는데 사용되고 있다. 그러나 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{AlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 합성법이 매우 어려우며, 고가의 가격대를 형성하고 있어 저가격 합성법에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 그 대체 형광체로 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체가 가장 유력한 후보군이다. [25]

따라서 본 연구에서는 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 탄소환원 질화법 (Carbothermal Reduction Nitridation; CRN)을 통하여 합성하였다. 탄소환원 질화법은 상압에서 제조할 수 있으며, 공기 중 산소 및 수분과 반응성이 높은 질화물을 글러브 박스에서 공정을 진행하지 않아도 되는 산화물을 원료로 사용하여 손쉬운 공정이 큰 장점이다. 탄소와 함께 사용되는 전구체로서 SrCO_3 (Aldrich 99.99 %), $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Ube, SN E-10, 99.99 %), 그리고 Eu_2O_3 (shinetsu, 99.99 %)를 당량비에 맞게 전자저울 (OHAUS, AR2140)을 10^{-4} order까지 정확하게 측정하고, 건식 혼합을 실시한다. 혼합된 전구체를 1차적으로 $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ 에서 N_2 분위기를 조성하여 10 시간 동안 열처리를 한다. 단, 혼합 원료 중 SrCO_3 의 CO_2 의 Gas 형태로 열분해 되며, 남아있는 전구체의 질화를 돕기 위해 900°C 에서 1시간을 유지하며 그 때까지는 진공 펌프로 전기로의 분위기를 진공상태로 유지하며 그 이후 구간에서 N_2 를 흘려보내 질소분위기로 조성한다.

탄소환원 질화법을 통하여 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 을 합성한 뒤 탄소 함량에 따른 상변이와 휘도를 분석하였다.

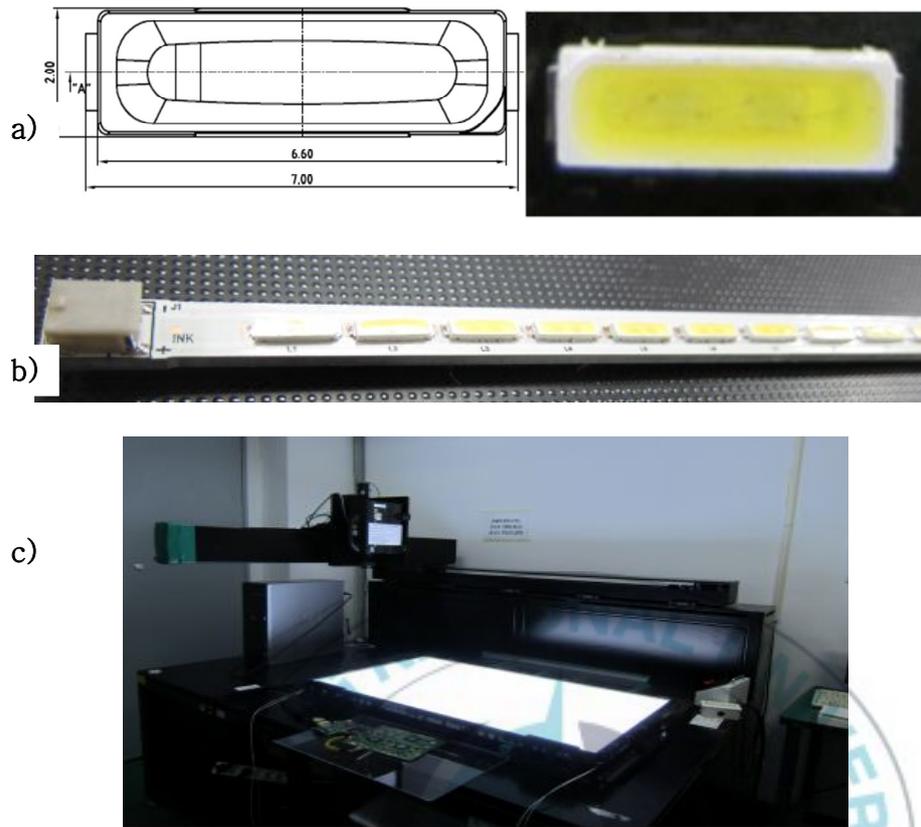


6.4. White LED의 특성 평가

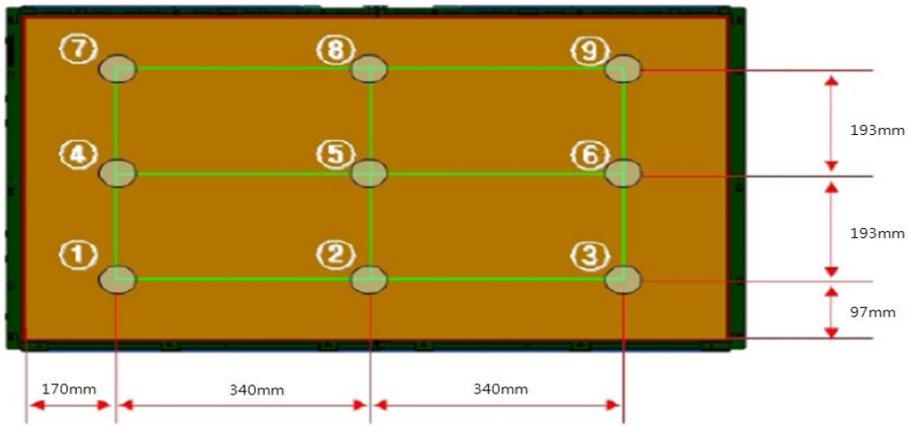
상기 방법으로 합성된 Green 형광체 ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$), Yellow 형광체 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 그리고 Red 형광체 ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$) 형광체를 혼합하여 LED PKG (@5630, 60 mA)를 진행하였으며, White LED의 광특성을 측정하여 연색지수 (CRI)를 확인하였다.

또한, 색재현율 (National Television System Committee ;NTSC)을 확인하기 위해 LED BLU를 제작하였다. 실장 평가함에 있어서 엣지형 (Edge type BLU) 46인치 LED BLU를 제작하였으며, 제작된 부품으로 7020 Size LED PKG (7.0 X 2.0 X 0.9, PKG 140ea Epistar), Pattering LGP (Light Guide Panel, 제일모직) 그리고 LED module (2ea)를 사용하였다. PCB는 MCPCB를 적용하였으며, PCB Size는 590 X 6.1 X 1.6로 제작되었으며 1개 PCB에는 7020 PKG가 70개 실장된다. [그림 19.]는 실물 측정 방법의 실제 사진이다. 평가 장치는 SR-3를 사용하였으며, 환경 조건은 암실, 무풍, 향온 향습 조건에서 측정을 진행하였다.

측정 포인트 기준은 [그림 20.]과 같이 VESA 규격 기준 9 POINT를 측정하였다.



[그림 19.] a) LED PKG 설계도 및 실물 사진, b) LED module 실제 사진, c) 엣지 타입 BLU 측정 방법



[그림 20.] VESA 규격 측정 POINT



6.5. 형광체 특성 평가

6.5.1 X-ray Diffraction (XRD) 측정 및 분석

형광체에 있어서 모체의 결정성은 형광체의 내구성 및 효율을 결정하는 주요 인자이다. 제조된 형광체 분말들의 결정상과 결정화도를 조사하기 위하여 Rigaku Model DMAX-33 X-선 회절분석기를 사용하였으며, Cu-K α , Ni 필터, 40 kV, 40 mA하여 $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 까지 스캔하였고 step Size = 0.02° , scanning speed = 10 deg/min 조건에서 X-선 회절 패턴을 분석하였다.

6.5.2 Scanning Electron Microscopy (SEM) 측정

형광체 특성 중 중요한 입자 특성으로 크기, 모양 및 분포를 관찰하기 위하여, 1 kV, 20 mA의 진공증착기로 금을 코팅하여 TESCAN사의 VEGA 주사 현미경으로 가속 전압 20 kV하에서 관찰 하였다.

6.5.3 Photoluminescence (PL) 측정 및 분석

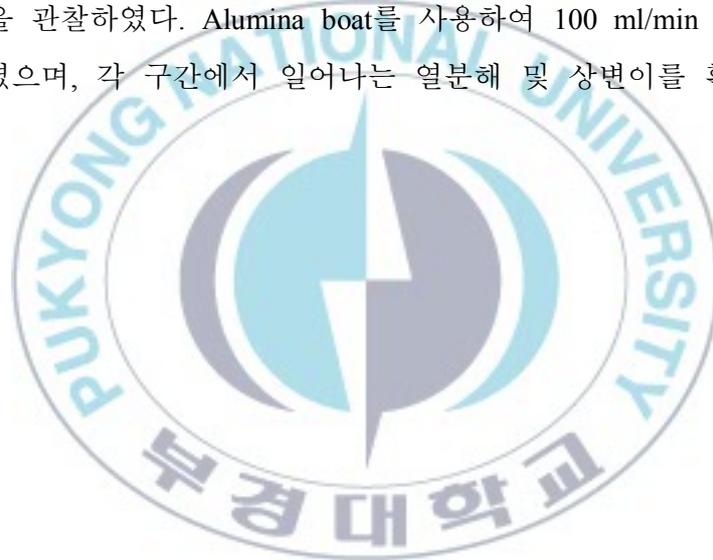
Photoluminescence (PL)이란 광 에너지를 흡수하여 가시광의 에너지를 방출하는 현상을 측정하는 것으로 형광체의 에너지원이 되는 영역, 즉 여기 (excitation) 파장 영역과 발광(Emission) 파장 영역의 크기와 유형을 분석할 수 있다. 본 연구에서 측정의 PSI사의 35W Xe lamp를 source로 하는 장치를 사용

하였으며, Blue LED용 형광체로써 여기파장은 450 nm로 발광 영역을 조사하였다.

6.5.4 Thermogravimeter - Differential Scanning Calorimeter (TG-DSC)

측정 및 분석

형광체의 상변이 온도를 조사하기 위해 TG-DSC를 측정하였다. (PERKIN-ELMER(U.S.A), DTA 7) 혼합된 전구체에 대하여 일정 고온에 이르기까지 가열하면서 시료내부에서 일어나는 결정구조의 변화, 상의 변화, 성분간의 반응 여부 등을 관찰하였다. Alumina boat를 사용하여 100 ml/min 로 N₂를 흘려주며 측정하였으며, 각 구간에서 일어나는 열분해 및 상변이를 확인하였다.



6.6 광 시뮬레이션 (LightTools Ver. 6.3)

본 연구에서는 YAG 형광체의 입자크기에 따라 그 표면적의 비례 발광 효율을 조사하고 ORA사의 LightTools Ver. 6.3을 활용하여 시뮬레이션 하였다. LightTools의 시뮬레이션을 통하여 LED내에서의 형광체 크기에 따라 광학적 특성을 분석하였다.

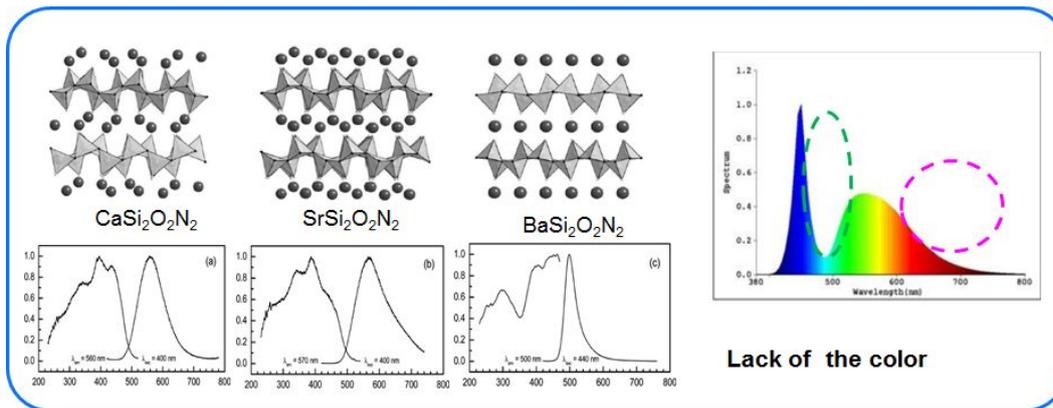


Chapter 7. RESULTS AND DISCUSSION

7.1. $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+}

[그림 21.]에서 보는 것과 같이 Blue LED 기반 백색 구현 조명에서는 적색 영역과 더불어 청색과 녹색 영역사이의 발광이 부족하다. 이에 따라 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 청녹색 형광체는 Blue ($\lambda_{\text{em}}=450 \text{ nm}$)에서 excitation되어 가장 짧은 Stokes's shift를 가진 형광체로써 495 nm에서 Eu^{2+} f-d 천이로 인하여 발광한다. 또한 구조로써 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 는 Orthorhombic 구조이며, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 그리고 $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 는 Monoclinic 구조이며 Space Group 각각 $P2_1/M$, $P2_1/C$ 로 서로 다르다. [26]





Formula	CaSi ₂ O ₂ N ₂	SrSi ₂ O ₂ N ₂	BaSi ₂ O ₂ N ₂
λ_{ex}	250-500 nm	250-500 nm	260-490 nm
λ_{em}	560 nm	540 nm	497 nm
Space Group	P2 ₁ /C	P2 ₁ /M	P2 ₁ /M
Crystal System	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic

[그림 21.] MSi₂O₂N₂ (M=Ca, Sr, Ba) 형광체의 특성

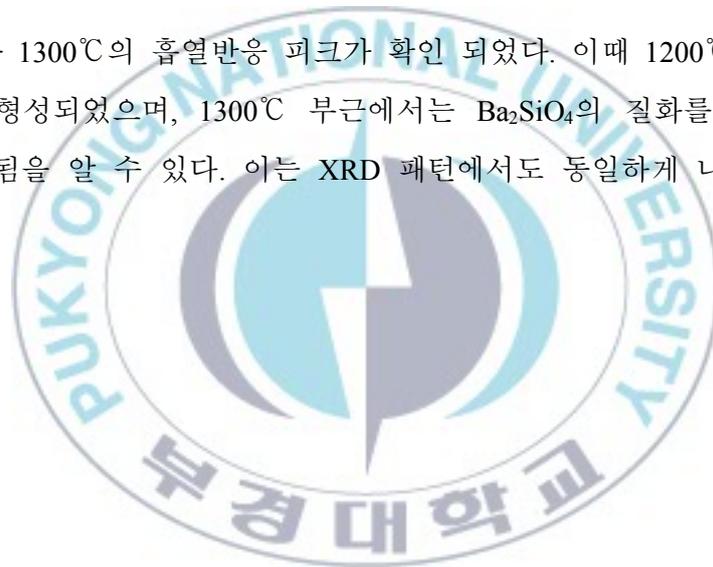


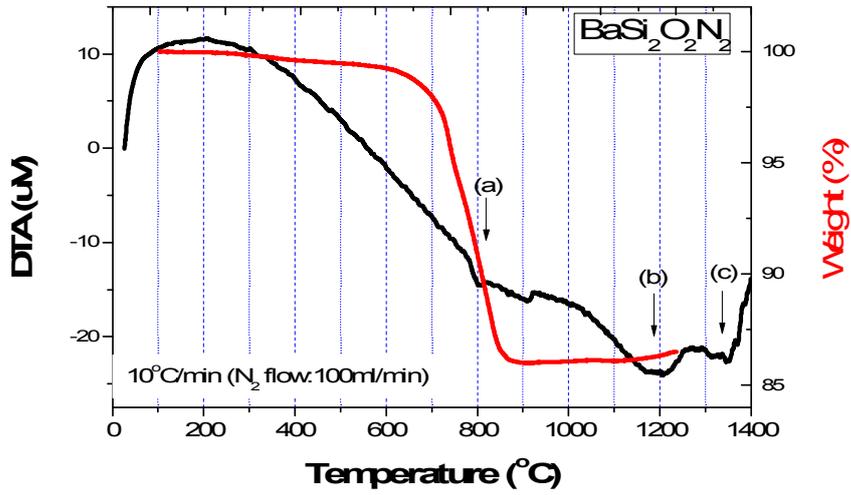
7.2. $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 의 상변이

$\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 는 고상반응법으로 합성 하였으며, 초기원료를 화학당량비대로 혼합한 샘플을 온도가 증가함에 따른 TG-DTA를 측정하여 [그림 22.]에 나타내었다.

온도가 증가함에 따라 weight percent가 900°C 에서 BaCO_3 의 열분해로 낮아지는 경향을 보인다. 이는 BaCO_3 가 BaO 와 CO_2 로 열분해가 일어나는 지점이다. 따라서 합성공정 중에 열분해를 도와 좀 더 수월하게 합성이 되도록 공정상에서 900°C 까지 진공상태를 유지 및 분해될 수 있도록 1시간을 유지하는 공정의 이유이다.

또한 1200°C 와 1300°C 의 흡열반응 피크가 확인 되었다. 이때 1200°C 에서는 Ba_2SiO_4 phase가 형성되었으며, 1300°C 부근에서는 Ba_2SiO_4 의 질화를 통하여 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 가 형성됨을 알 수 있다. 이는 XRD 패턴에서도 동일하게 나타났다. [27, 28]





[그림 22.] $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 고상반응 TG-DTA 그래프

a) BaCO_3 Pyrolysis, b) Formation of Ba_2SiO_4 Phase area, c) Nitridation Ba_2SiO_4



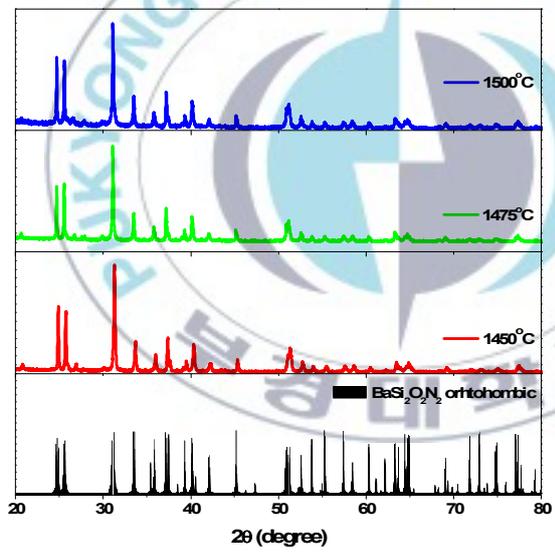
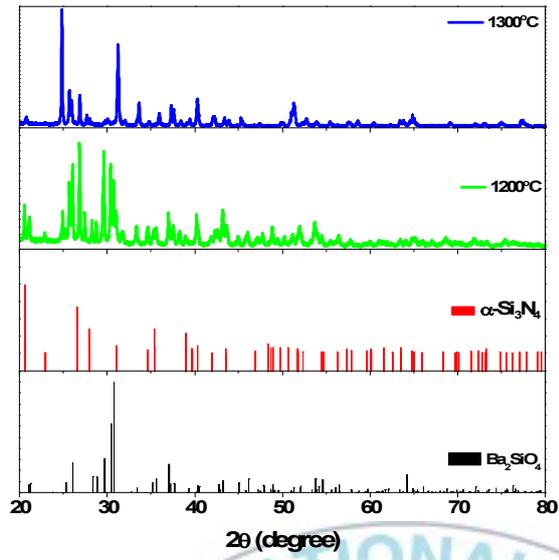
7.3. BaSi₂O₂N₂ : Eu²⁺의 XRD Patterns

온도에 따라 BaSi₂O₂N₂의 상변화에 대해 측정하였다. [그림 23.] 상술한바와 같이 1200℃에서 Ba₂SiO₄ phase가 확인되었으며, 기본 혼합 원료인 Si₃N₄가 존재하는 것으로 확인 되었다.

또한 1300℃에서는 Ba₂SiO₄가 서서히 질화가 되면서 Si₃N₄ phase가 사라지고, Ba₃Si₆O₉N₄ phase가 먼저 형성되고, BaSi₂O₂N₂ phase로 상변이 되어 이후 고온에서는 결정성장을 이룬다. 최종적으로 형성된 BaSi₂O₂N₂는 Space Group으로 Cmc₂m을 가지는 Orthorhombic 구조이다.

구분	1200 °C	1300 °C	1450 °C	1475 °C	1500 °C
상분석	Ba ₂ SiO ₄ + Si ₃ N ₄ + impurity	BaSi ₂ O ₂ N ₂ + Ba ₃ Si ₆ O ₉ N ₄	BaSi ₂ O ₂ N ₂ + impurity ICDS code Number : 98-017-3758		

[표 4.] 온도에 따른 BaSi₂O₂N₂의 상변화



[그림 23.] 온도에 따른 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 XRD Patterns

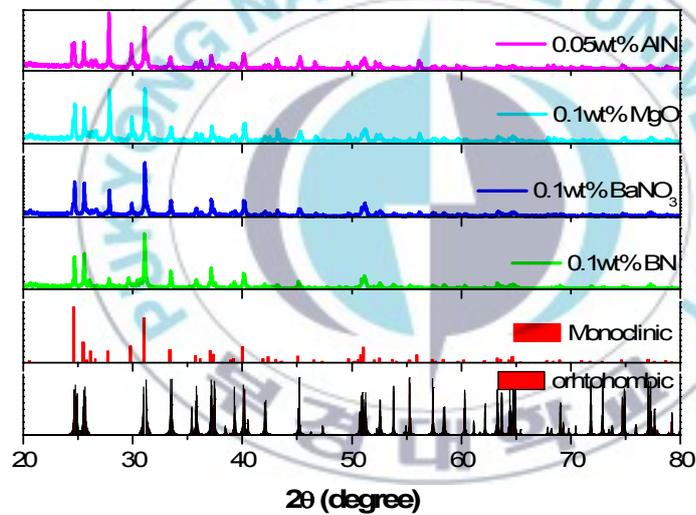
7.4. Additive-added BaSi₂O₂N₂ : Eu²⁺의 XRD Patterns

녹색 형광체 BaSi₂O₂N₂는 신뢰성이 취약한 단점이다. 그 이유로 Orthorhombic 구조로써 열적으로 불안정한 구조가 그 이유 중 하나이다. 따라서 구조적인 뒤틀림과 함께 신뢰성을 향상 하고자 Ba 보다 Atomic size가 작은 Additive (Sr, Al, B, Mg)를 선정하였다. 그 결과 [그림 24.]과 같이 XRD Patterns을 확인 할 수 있었다. Additive들이 첨가된 BaSi₂O₂N₂는 격자의 왜곡을 야기시켜 Orthorhombic 구조를 Monoclinic 구조로 변화 시켰다. Additive 원료로 AlN, MgO, Ba(NO₃)₂, BN을 첨가하였으며, 중량비 0.1 wt% (AlN, 0.05 wt%)씩 첨가 하였다. AlN의 경우 원래 구조인 Orthorhombic 구조와 매칭되었으며, AlN은 결정성이 떨어지고 BN의 경우 XRD Intensity가 높아짐에 따라 결정성이 높아진 것으로 확인 되었다. Monoclinic 구조의 변화는 MgO와 Ba(NO₃)₂를 첨가시 나타났다. 이는 Ba(NO₃)₂를 첨가 했을 때 Monoclinic 구조로 변이가 되었으며, MgO의 경우 혼재상 형태로 존재하게 됨을 알 수 있다. 그리고 격자 내의 원자간 거리는 크게 변화되지 않았으며, 그에 따라 결정장의 영향도 크게 받지 않을 것으로 사려 된다. 그 이유로는 BaSi₂O₂N₂의 구조상 특징인 layer to layer 형태의 구조는 결정장의 영향을 크게 받지 않는 구조로써 Eu 이온 주변의 결정장의 세기가 파장의 이동을 야기시키지 않는다. 결론적으로 Additive 재료가 첨가 되었을 때 광특성의 변화는 일어나지 않으며, 그 구조만 변화되어 신뢰성의 영향을 줄 것으로 사려된다. 이는 PL 스펙트럼에서도 확인 된다.

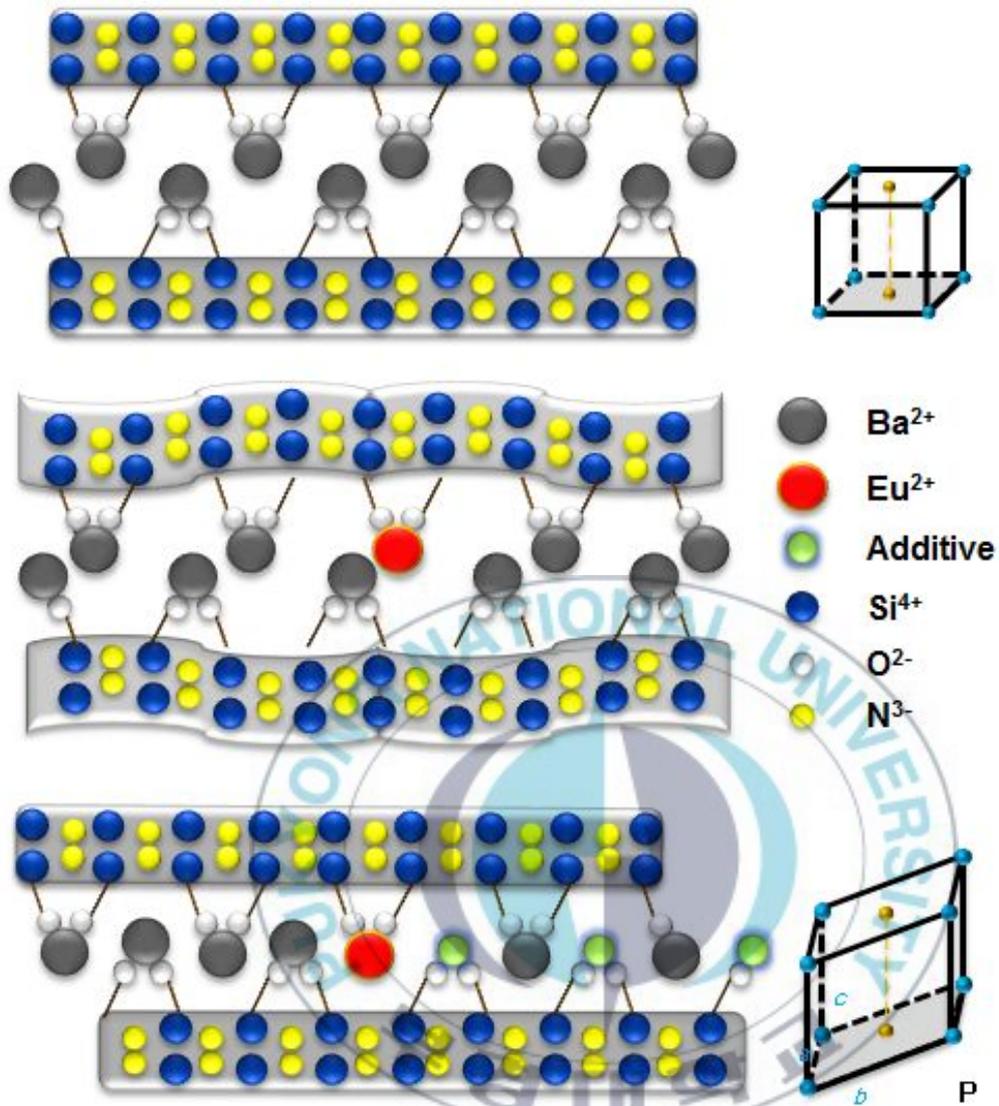
[그림 25.]처럼 구조의 변화는 Y. Gu et al. / Materials Letters 63 (2009) 1448-1450 “Enhanced emission from CaSi₂O₂N₂:Eu²⁺ phosphors by doping with

Y^{3+} ions”에서 연구되어진 것과 같이 Additive에 따라 상이 왜곡이 일어남을 알 수 있다.[29] 또 다른 상의 변화의 이유로 $BaSi_2O_2N_2$ 의 Oxygen과 Nitrogen의 비율에 따라 변화 할 수 있다. 대체적인 Oxynitride 계 구성 물질에서 O/N의 함량비는 중요 변수로 작용하기 때문이다.

$BaSi_2O_2N_2$	Monoclinic	<i>P2/m</i> (No. 10) $a=14.070 \text{ \AA}, b=7.276 \text{ \AA}, c=13.181 \text{ \AA}$
$BaSi_2O_2N_2$	Orthorhombic	<i>Cmcm</i> (No. 63) $a=14.3902 \text{ \AA}, b=5.3433 \text{ \AA}, c=4.8326 \text{ \AA}$



[그림 24.] Additive에 따른 $BaSi_2O_2N_2$ 의 XRD patterns



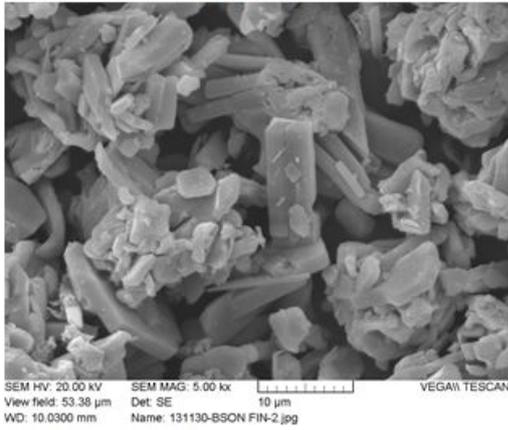
[그림 25.] Additive에 따른 $BaSi_2O_2N_2$ 의 구조 변화의 모식도

7.5. Additive-added $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$: Eu^{2+} 의 SEM images

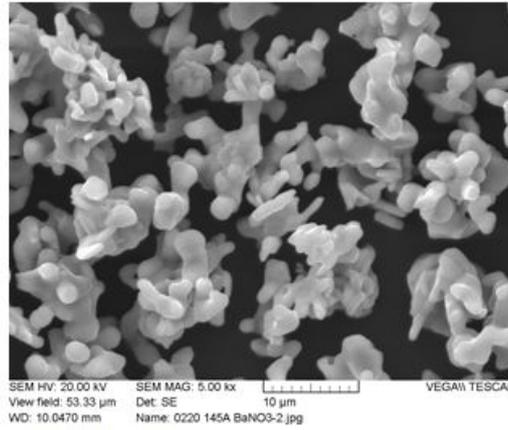
Additive (Flux) 첨가 재료의 경우 열적으로 아주 강한 재료와 초기 물질보다 녹는점이 낮은 Nitrate 계열 그리고 빠른 기화가 되는 물질을 선정하여 투입하였다. 이는 형광체의 결정성장을 위한 Flux의 역할도 하게 된다. [그림 26.]은 Additive 첨가에 따른 Morphology를 확인한 SEM 사진이다. SEM에서 보는바와 같이 Additive 재료들이 첨가되었을 때 넣지 않은 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ SEM 사진을 비교하면 넣지 않은 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 경우 rod type으로 표면이 거친 모양이고, Additive가 첨가된 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 경우 그보다 좀 더 구형의 형태를 갖추고 있으며, 응집된 형태이다. 이는 Additive 첨가가 Flux 효과로 작용한 것으로 확인된다. 따라서 구형의 Morphology인 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 는 광특성이 첨가하지 않은 형광체보다 높을 것으로 사려된다. 이는 PL 스펙트럼에서도 확인할 수 있다.



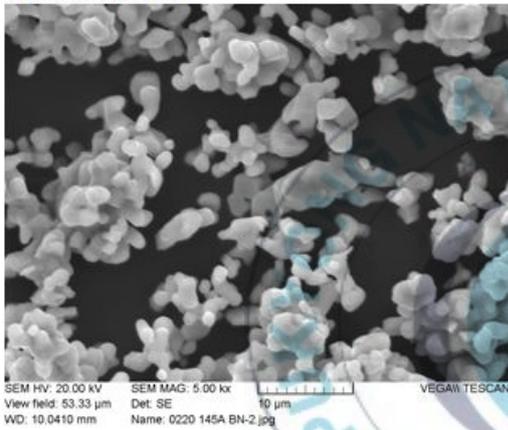
Normal BaSi₂O₂N₂



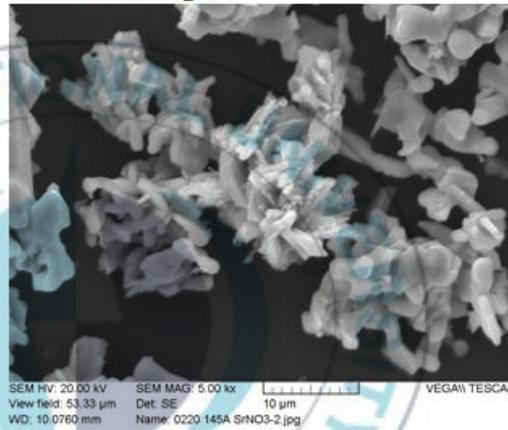
Additive BaNO₃



Additive BN



Additive MgO



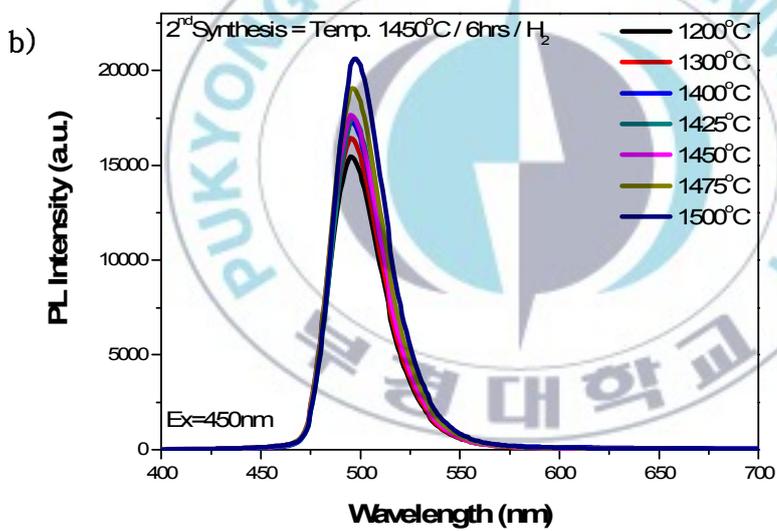
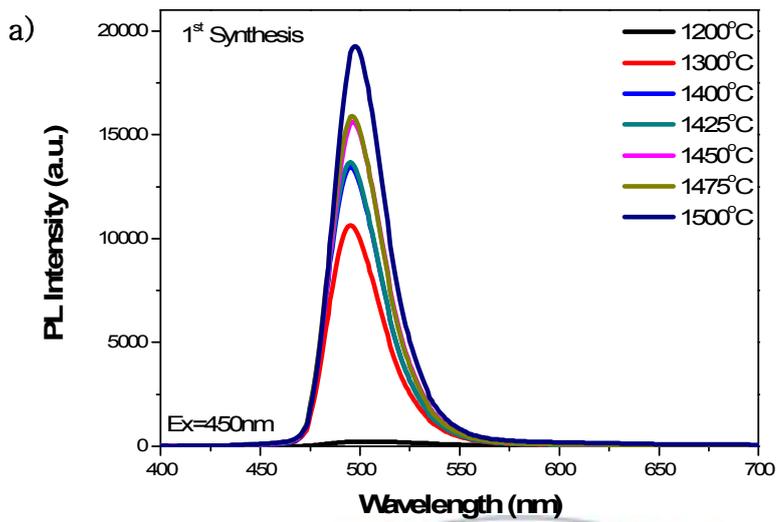
[그림 26.] Additive에 따른 BaSi₂O₂N₂의 SEM images

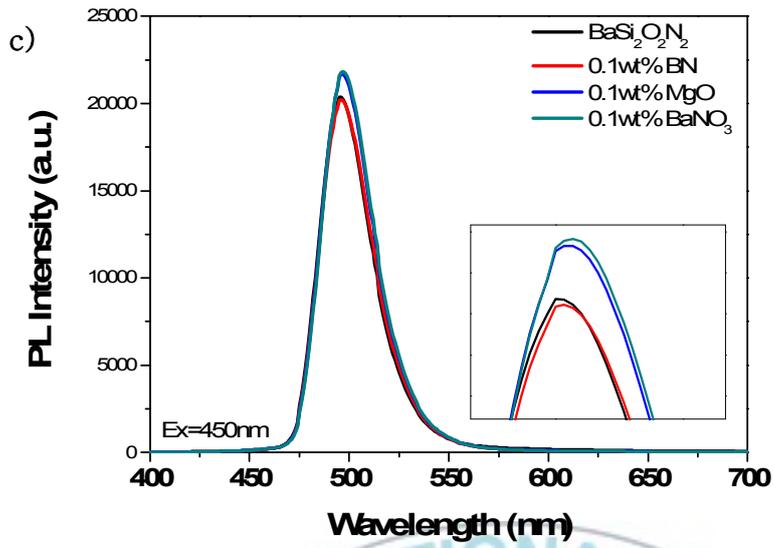
7.6. BaSi₂O₂N₂ : Eu²⁺의 PL 스펙트럼

본 실험에서 합성된 BaSi₂O₂N₂ 형광체는 450 nm로 여기하여 495 nm로 발광한다. 이는 BaSi₂O₂N₂ 형광체의 Eu²⁺의 f-d전이를 통해서 발광한다. BaSi₂O₂N₂의 공정으로 1차와 2차 소성으로 2step 공정으로 그 광특성은 1차와 2차 소성으로 크게 차이난다.

첫 번째로 XRD Pattern에서도 확인 되었듯이, 1200 °C 소성온도일때는 BaSi₂O₂N₂ phase가 형성되지 않았으며, 1300 ~ 1400 °C 정도에서 BaSi₂O₂N₂ phase가 형성되어 결정성장을 이룬다. 또한 공정상에서 첫 번째 소성으로 N₂ gas분위기로 BaSi₂O₂N₂ phase 형성, 두 번째로 H₂ Gas를 흘려 Reduction을 하는 공정으로 나뉜다. 따라서 Phase의 형성을 먼저 한 후, Eu의 3+에서 2+로 Reduction을 하기 때문에 PL intensity 많이 차이가 난다. [그림 27.] a), b)에서 보는 바와 같이 1차 소성에서 1500 °C에서 가장 높은 특성을 나타내고 있다. 또한 2차 소성으로 Reduction을 진행 하였을 때 BaSi₂O₂N₂가 단일상으로 확인 되어진 샘플 중 PL intensity의 증가 폭은 1475 °C에서 가장 높은 증가폭을 나타냈었다.

[그림 27.] c)는 Additive에 따른 BaSi₂O₂N₂의 PL 스펙트럼이다. Additive를 첨가 했을 때의 역할로 Flux 효과를 나타내어 첨가 하지 않았을 때와 비교했을 때 PL intensity는 증가하였다. Ba(NO₃)₂를 첨가 하였을 때 가장 높은 PL intensity를 확인하였다.



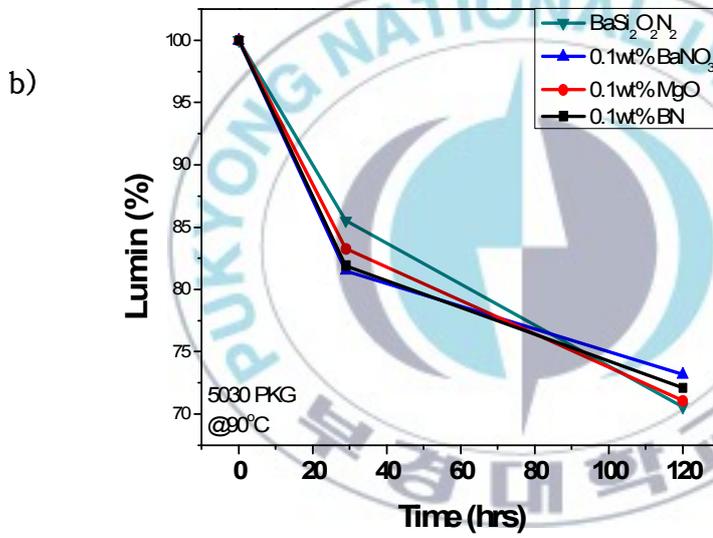
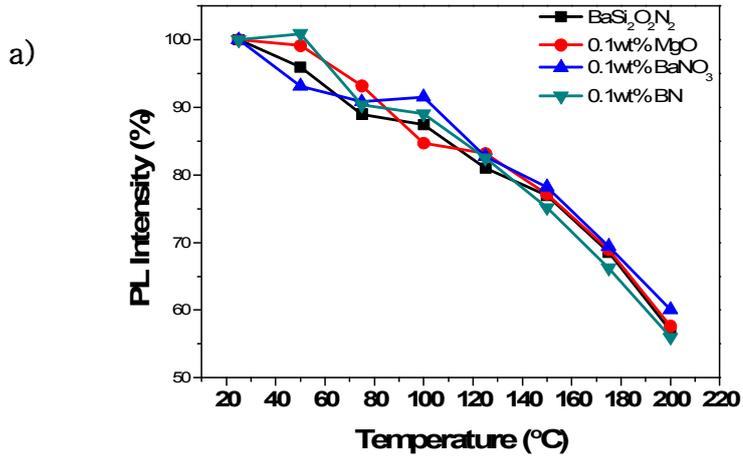


- [그림 27.] a) 1차 소성 온도에 따른 PL spectrum
 b) 2차 소성 온도에 따른 PL spectrum
 c) Additive 첨가에 따른 PL spectrum

7.7. $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 의 Aging properties

본 실험에서 합성된 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 온도에 따른 발광세기 감소를 측정하였다. 이는 열적으로 취약한 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 에 Additive가 첨가하여 구조적으로 Monoclinic으로 상변이가 일어난 효과를 확인 할 수 있다. [그림 28.] a) 곡선과 같이 온도가 증가함에 따라 Additive중 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 첨가된 샘플이 가장 높은 내열성을 나타냈다. 이는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 가 첨가된 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 는 Monoclinic 구조의 단일상으로 내열성이 향상된 것으로 확인된다. 이를 56*30 PKG에 실장하여 시간에 따른 휘도 변화를 확인하였다. [그림 28.] b)에서 보여주는 것과 같이 30시간 경과시 Orthorhombic 구조의 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 가 가장 높게 나타났지만 시간이 지남에 따라 휘도 저하 폭이 높아졌다. 최종 120시간 경과시 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 를 첨가한 Monoclinic 구조가 휘도 5 % 정도 높게 나타났다.

결론적으로 고신뢰성 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 형광체 개발을 위해서 Additive를 활용한 구조적 변화와 구형의 Morphology를 가짐으로써 신뢰성을 향상 시킬 수 있었다.



[그림 28.] a) 온도에 따른 PL Spectrum, b) 시간에 따른 LED PKG의 휘도 변화

7.8. High efficiency $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Phosphors

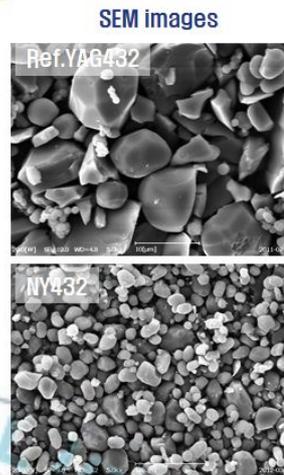
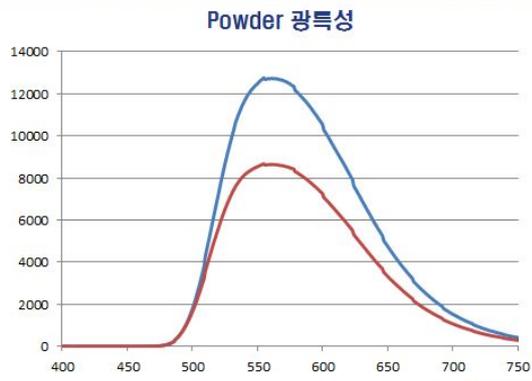
$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체의 고효율화를 위해 LED PKG내에서의 흡수율과 추출율을 높일 수 있도록 입자 크기를 줄여 그 표면적을 증가 시키는 효과를 확인하였다. 본 실험에서는 서로 각기 다른 입자크기의 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체를 LED PKG하였으며, 이에 대한 효과를 알아보하고자 LightTools을 이용하여 시뮬레이션하여 그 문제점을 확인하였다.

7.9. $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ Phosphors Properties

YAG는 Ce^{3+} 의 f-d전이로 여기상태에서 기저상태로 떨어지면서 발광하는 메커니즘을 가지고 있다. [8] $Y_3Al_5O_{12}$ 를 합성하기 위해 고상반응법을 활용하였으며, 입자크기를 줄이기 위해 초기 원료입자들을 제어하여 작은 원료를 활용하여 저온 합성을 하였다. 450 nm에서 여기되어 555 nm에 발광하는 NY432 (VS commercial YAG432 日, N社, $E_x=450$ nm, $E_m=555$ nm)를 합성하였다. [그림 29.]는 저온으로 합성된 $Y_3Al_5O_{12}$ 형광체의 전체적 특성표이다. 가장 중요한 변수로 작용하는 입자크기는 D_{50} 기준으로 NY432는 2.5 μm 이며, SEM으로 확인 결과 단분산된 입자로 확인되었다. 결론적으로 NY432 형광체는 비교군인 YAG 형광체 (Red. YAG432)보다 입자크기는 작은 것으로 나타났으며, 그에 따라 광특성도 낮은 것으로 나타났다. NY432경우 PL Intensity의 세기는 63.7%로 낮은 것으로 나타났다. 이는 입자크기에 비례하여 나타난 경향이며, 이론적으로 입자크기를 작게 합성 및 분쇄처리 하였을 때 표면 결함과 결정의 결

함으로 인해 광효율은 크게 떨어진다. [30]

YAG : Em= 565nm YAG properties



SAMPLE (P/D)	Y	CIE x	CIE y	상대휘도 (%)
Ref. YAG432	49.59	0.455	0.529	100.0
NY432	31.61	0.450	0.532	63.7

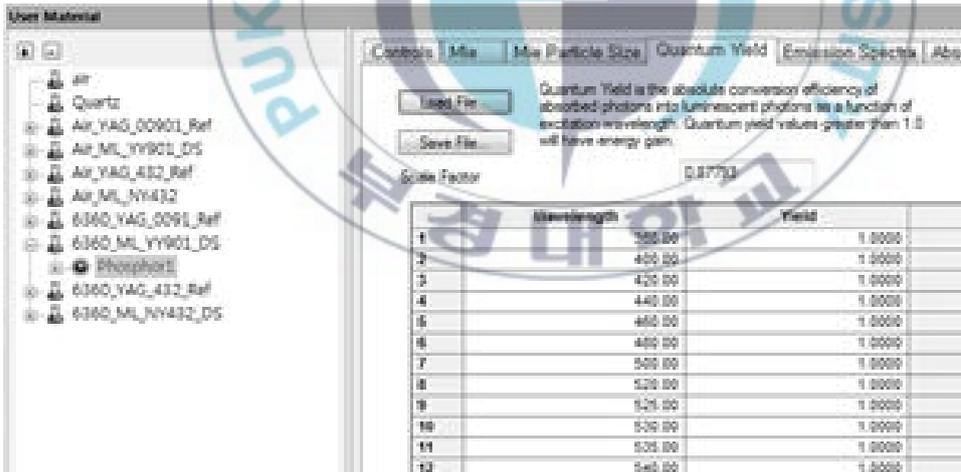
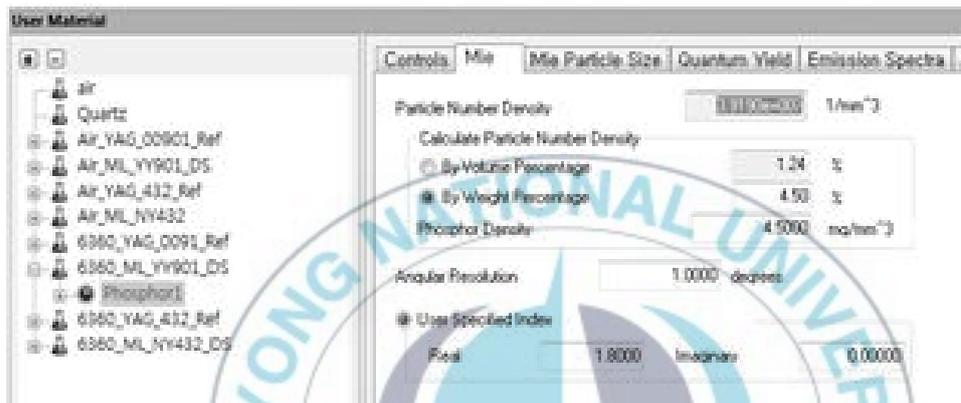
Volume	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
Ref.YAG432	3.3	7.7	14.1
NY432	1.3	2.5	15.9

- Powder Luminance **(64%)**
- Increased surface area By Size control **(7.7 μ m \rightarrow 2.5 μ m)**
- Decreased Intensity by decreased Size

[그림 29.] NY432 powder properties (vs YAG432)

7.10. LightTools Simulation

본 실험에서 진행된 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체 특성을 기반으로 LightTools 시뮬레이션을 진행하였다. 시뮬레이션의 조건을 입력하기 위해 각 형광체의 양자효율 값을 측정 하였다. [그림 30.]은 측정된 양자효율 값과 LightTools의 기본 조건을 입력한 그림이다. 또 실제 LED PKG와 비교분석을 위하여 사용될 PKG Size (56*30 size, Forepi model: FI200KDZ-BL)의 설계도면도 함께 추가 하였다. 본 실험의 핵심인자인 입자크기에 따라 MFP (Mean Free Path)값이 틀려진다. 입자의 크기가 작을수록 Ray Path는 형광체 입자를 만날 확률이 높아지고 MFP값은 낮아진다. MFP값이 입자의 크기가 작아질수록 Ray를 만나는 확률이 많아짐으로써, 그에 따른 효율의 변화를 예상 할 수 있다. 또한 형광체의 분산력에 따라서도 시뮬레이션 값이 틀려지는 주요 변수로 작용한다. [표 5.]는 형광체에 따른 백색 색좌표 각각 ($C_x=0.27$, $C_y=0.22$: NY432)에 색 보정한 시뮬레이션 표이다. 백색 좌표(0.27, 0.22)에 매칭하여 NY432 ($D_{50}=2.2 \mu m$)를 투입시 배합비는 Ref. YAG432 대비하여 4.8 wt%로 함량비가 높아졌다. 이는 형광체 특성에서 확인한 바와 같이 입자는 작은 상태이나 그에 따른 광특성이 현저히 떨어져 색좌표 매칭시 배합비가 늘어난 것으로 보여진다.





[그림 30.] LightTools 시뮬레이션 조건, LED PKG 설계도면 그리고 시뮬레이션 캡처

Quantum Yield 계측값	
Ref.YAG432	NY432
0.9323	0.6971
100 %	75 %

데이터유형 & 시뮬레이션	형광체명	배합비	Mean Free Path (mm)
		wt %	
Color 보정 배합비튜닝 Cx : 0.270 Cy : 0.220	YAG432 (QE93.2)	4.400	0.260
	NY432 (QE69.7)	4.700	0.081

[표 5.] a) NY432 형광체의 Quantum yield 값

b) 색좌표에 따른 NY432 (vs YAG432) 배합비와 Mean Free Path

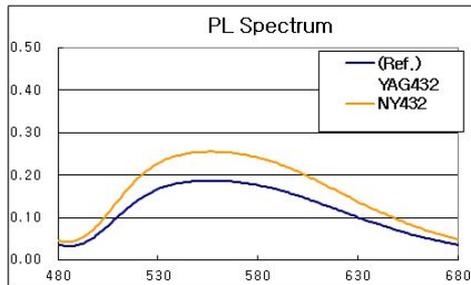
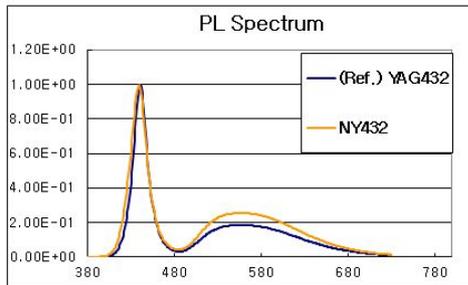
7.11. LED PKG Properties

본 실험에서 진행된 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 형광체를 Forepi 5630 PKG 모델에 실제로 PKG하여 광분석 하였다. [그림 31.]은 NY432를 LED PKG하여 60 mA에 구동 중 측정한 데이터이다. 색좌표 (0.27, 0.22)의 경우 Ref.YAG432의 광도 평균 4.687 cd이며, NY432의 경우 4.280 cd로 확인 되었다. 또한 동일 색좌표 매칭 시 배합비는 시뮬레이션한 결과와 비슷한 비로써 3.0:2.8로 혼합되었다. 이는 Weight percent의 차이는 있으나, 시뮬레이션 값과 동일한 경향을 띄고 있다. 하지만 광도에 있어서는 92.08 % (Ref. YAG432 100 % 대비)로써 형광체 분말과 비교했을 때와는 크게 차이가 나타났다. 따라서 형광체 입자 크기가 분말 상태에서의 특성과 LED PKG에서의 특성이 변수로써 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 또한 LED PKG 외관을 살펴보면 상대적으로 입자가 큰 Ref.YAG432는 다소 투명한 반면에 입자가 작은 NY432는 탁함을 알 수 있다. 이는 형광체입자가 Resin과 혼합시 일어나는 분산력을 알 수 있으며, 입자크기와 분산력에 따라 외관이 변함을 알 수 있다.

YAG : Real LED PKG data YAG432

구분		평균 색좌표		광도(cd)		
		Cx	Cy	Min	Avg	Max
5630	(Ref.) YAG432	0.2695	0.2213	4.485	4.687	4.824
	NY432	0.2655	0.2152	4.092	4.280	4.437

@60mA



Cx Fitting	(Ref.) YAG432	NY432	효율 비교
0.260	4.20	4.20	100.13%
0.265	4.46	4.27	95.87%
0.270	4.72	4.34	92.08%
0.275	4.97	4.41	88.68%
0.280	5.23	4.48	85.62%

구분	사진	외관	배합비 (wt%)
(Ref.) YAG432		(Ref.) 다소 투명함	2.8
NY432		Ref. 대비 탁함	3.0

[그림 31.] 동일한 색좌표에 대한 LED PKG 특성

7.12. LightTools를 통한 형광체 입자 크기에 따른 변수

LED PKG에서의 실제 광특성을 확인한 결과 Ref.대비 92.08 %의 광특성을 가지고 있다. [표 6.]는 NY432 형광체를 LightTools에서 적용하여 같은 조건에서의 값을 확인한 결과이다. 같은 배합비로 적용하여 LightTools 시뮬레이션을 실행한 결과 광도는 91.3 % (YAG432 대비)의 광도를 나타내었으며, 이는 실제 LED PKG를 적용한 결과 92.08 %와 비슷한 수준으로 LightTools 시뮬레이션 값이 어느 정도의 신뢰성을 갖고 있음을 알 수 있다. 입자를 작은 형태로 합성함으로써 NY432 형광체의 단점인 낮은 Quantum Yield 값이 8 μm 정도의 비교군 YAG(Ref.YAG432)와 같으면 그 효율의 증가를 시뮬레이션으로 확인하였다. 그 결과 상대 광도 123.5 %로 큰 폭으로 효율이 증가하였다.

따라서 본 실험에서의 중요한 변수인 입자의 크기는 형광체 합성시 다양한 공정을 거침으로써 발생하는 Defect를 줄여 Quantum Yield를 유지해야 하며, 형광체 분말 특성에 따라 효율을 극대화 시킬 수 있도록 입자의 크기를 줄여 표면적을 늘여야함을 알 수 있다.

데이터유형	형광체명	패키지	
		광도 (Cd)	상대광도 (%)
실험 (phosphor ratio 동일)	Ref.YAG432(QE93.2)	4.69	100.0%
	NY432(QE69.7)	4.28	91.3%
시뮬레이션	Ref.YAG432(QE93.2)	21.28	100.0%
QE-동일	NY432(QE93.2)	26.28	123.5%

[표 6.] NY432의 LightTools 시뮬레이션 결과

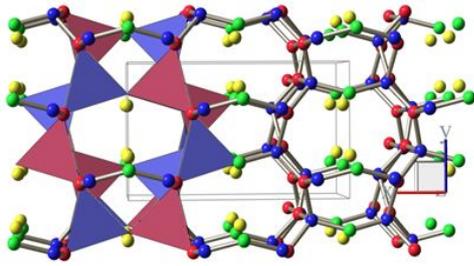


7.13. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors

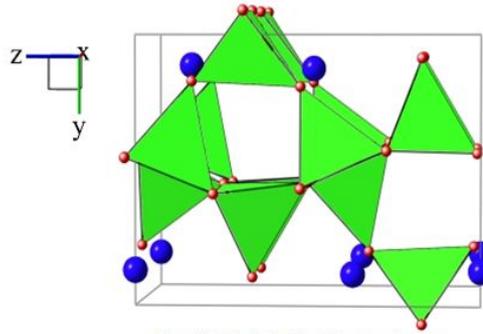
Blue LED를 광원으로 하는 Red Phosphors로써 대표적인 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 널리 알려져 있다. 하지만 합성 공정이 매우 어려워 공정상 비용이 높고, 기초 원료로 쓰여 지는 질화물 원료 Ca_3N_2 가 반응성이 뛰어나 글러브 박스 (Glove Box)내에서 작업해야 하는 불편함이 따른다. 또한 Color control을 위한 알카리토 이온자리의 다른 금속 이온 (ex. Sr, Ba etc.)를 치환하기가 어렵다. 따라서 본 실험에서는 이러한 문제점을 간략화하고 파장의 이동을 쉽게 할 수 있는 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 질화물 형광체를 탄소환원 질화법 (Carbothermal Reduction Nitridation; CRN)을 사용하여 일반 Tube 전기로나, 분위기 박스로를 사용하여 합성하였다. 탄소 환원법은 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 순수 질화물로 합성할 수 있으며 그 초기 원료가 산화물임으로 그 공정은 매우 간단하다. [31]

[그림 32.]





- $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors



- $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Phosphors

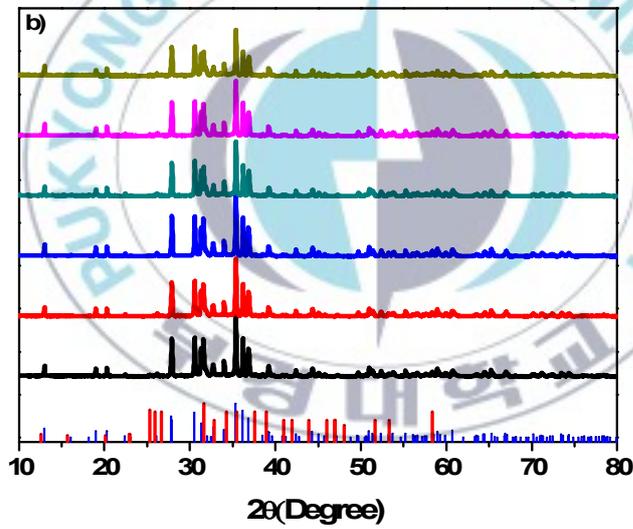
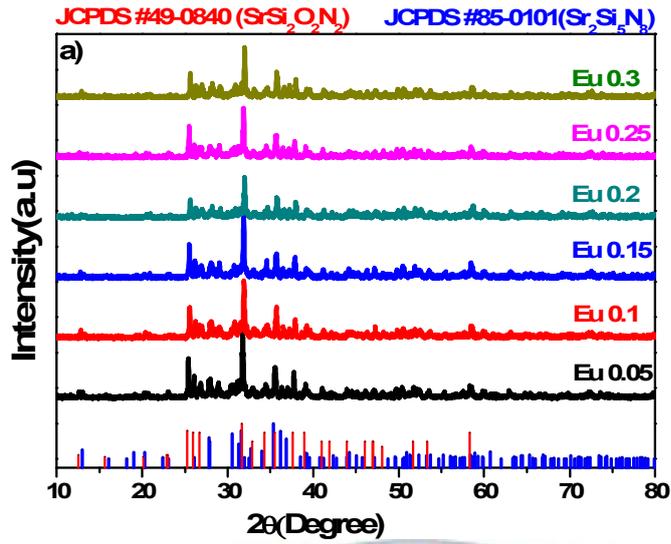
	$\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$
Synthesis Method	GPS (Gas Pressure Sintering Method)	CRN - Tube or Box (Carbothermal Reduction Nitridation Method)
Materials	Ca_3N_2	SrCO_3
Color control	Very difficult (Ca Site ← substitution of Sr Site)	Easy (concentration of Eu)
Resistance	Very good	Good

[그림 32.] 대표적인 LED용 Red 형광체의 특성과 구조



7.14. Eu 농도와 열처리 횟수에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ XRD Patterns

[그림 33.] a) 는 Eu 농도에 따른 XRD Patterns이다. Eu이 증가 할수록 Patterns의 변화는 크게 없으나, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ phase (JCPDS CARD No.49-0840)가 확인되었다. 이는 Eu의 농도에 따른 phase의 변이는 아닌 것으로 생각된다. 1차 소성으로 합성된 형광체로써 Carbon에 의한 질화가 완벽히 이뤄지지 않은 것으로 사려 된다. 이는 2차 열처리를 한 샘플의 XRD Patterns으로 확인되어진다. [그림 33.] b.)는 2차 열처리를 한 XRD Patterns이다. 그림과 같이 2번째 열처리를 진행한 샘플의 경우 단일상으로써 JCPDS CARD No.85-0101과 일치하다. 이는 1차 소성으로 형성된 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 상이 1차 소성시 투입한 탄소로 인하여 질화를 완벽히 시키지 못하였으며, 2차 소성으로 존재하고 있는 산소가 잔류 탄소에 의해 제거되고 질화가 다시 일어나면서 단일상으로 상변이됨을 알 수 있다. 따라서 탄소의 농도에 따라 상에 대하여 영향을 미친다고 할 수 있다.



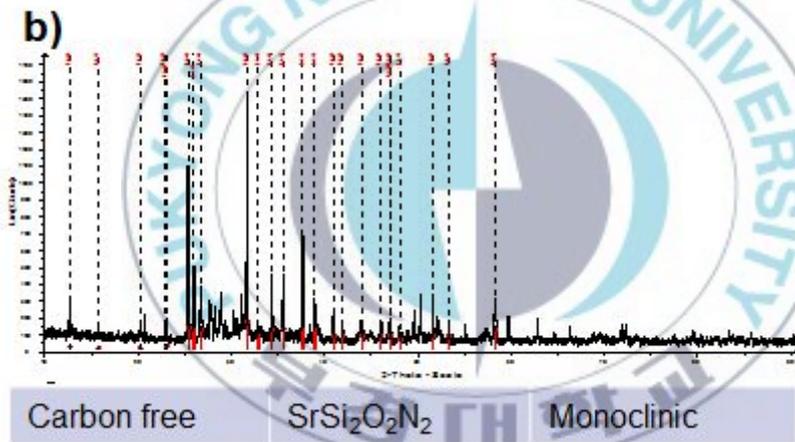
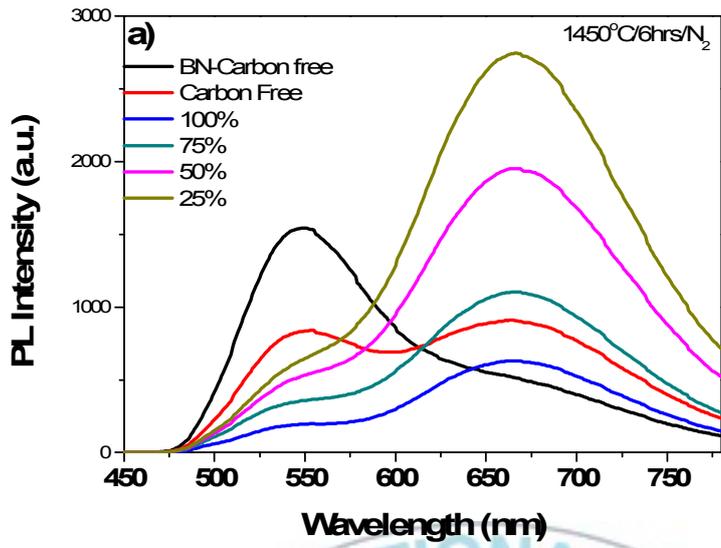
[그림 33.] a) Eu 농도에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 의 XRD Patterns

b) Eu 농도에 따른 2차 소성 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 XRD Patterns

7.15. Carbon 농도에 따른 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Properties

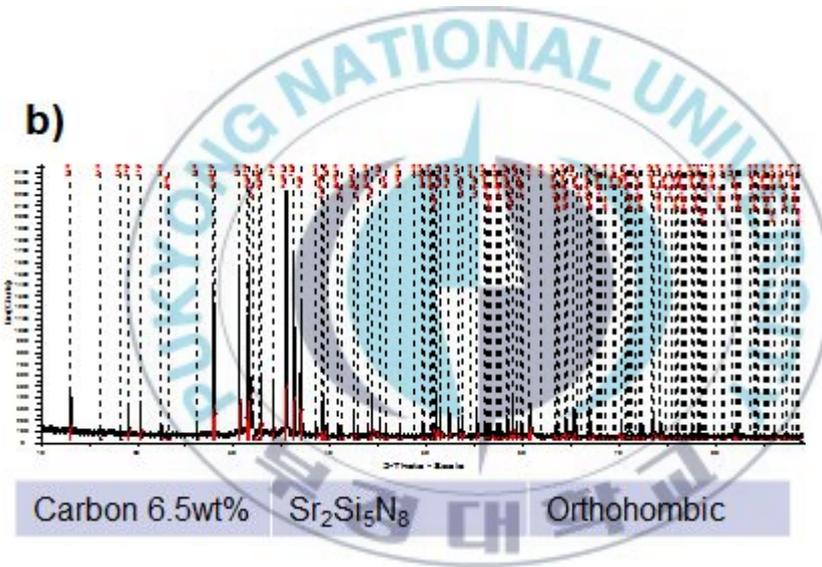
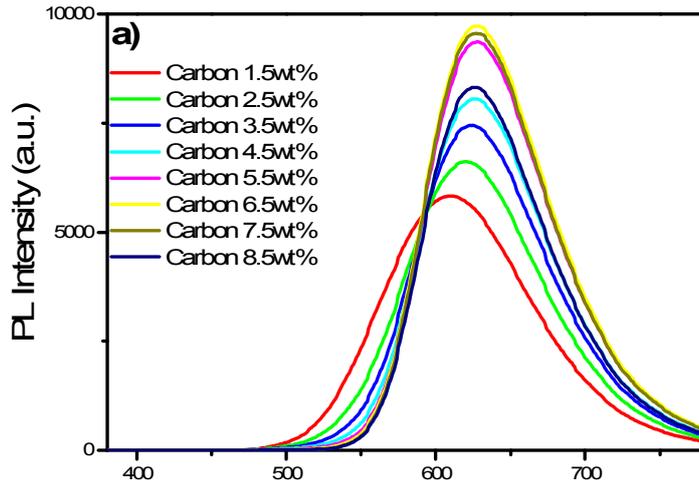
[그림 34.] a) 는 Carbon 농도에 따른 PL 스펙트럼이다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 을 합성하기 위해 쓰여지는 원료 중 산소를 포함한 원료 SrCO_3 와 Eu_2O_3 에 대한 산소 함량비를 계산하여 Oxygen 1mol당 Carbon 1 mol을 100%로 표시하였다. 또한 Carbon Free 샘플은 Carbon을 넣지 않은 샘플이다. 스펙트럼에서 확인되는 것과 같이 Carbon을 넣지 않았을 때 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 의 특성인 545 nm의 발광영역이 나타났다. 따라서 [그림 34.] b) 에서 보는 바와 같이 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 상이 혼재 되어 있음을 확인 하였다. [32]

본 연구에서 진행된 탄소환원질화법은 가장 중요한 변수로 작용하는 Carbon 양에 따른 질화율이다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 의 단일상을 형성하며, PL Intensity가 가장 높게 나타나는 최적화 실험이 필요하다. 이론적으로는 Oxygen의 함량비에 따른 Carbon 함량비가 CO_2 가 되어 질화되는 방식으로 그 이론적 함량비는 정해져 있으나, 앞서 진행된 실험과 같이 질화를 목적으로 하는 초기 원료 SrCO_3 의 열분해와 주변 환경에 따라 질화율이 변화하여 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 와 SrSi_5N_8 의 혼재상으로 확인되어졌다. 따라서 총 질량 중량비 1.5 wt% ~ 8.5 wt%로 1 wt%씩 변화하여 실험을 진행하였다. [그림 35.] a)와 같이 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.03\text{Eu}^{2+}$ 의 Carbon 중량비가 증가할수록 발광 파장이 Red shift함을 확인하였다. 그리고 발광 강도는 Carbon 중량비가 증가할수록 PL Intensity가 증가하였다. 이는 먼저 Carbon량에 따른 XRD Patterns을 확인 한바와 같이 Carbon 중량비가 적을수록 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 의 상이 형성되어 Yellow ($\text{Em}=545 \text{ nm}$) 발광이 중첩된 결과이며, 발광 강도를 확인하였을 때 6.5 wt%가 가장 높게 나타났다. 또한 6.5 wt%를 첨가한 샘플은 [그림 35.] b)와 같이 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 단일상으로 확인되어졌다.



[그림 34.] a) Carbon 농도에 따른 PL spectra

b) Carbon free sample XRD Patterns

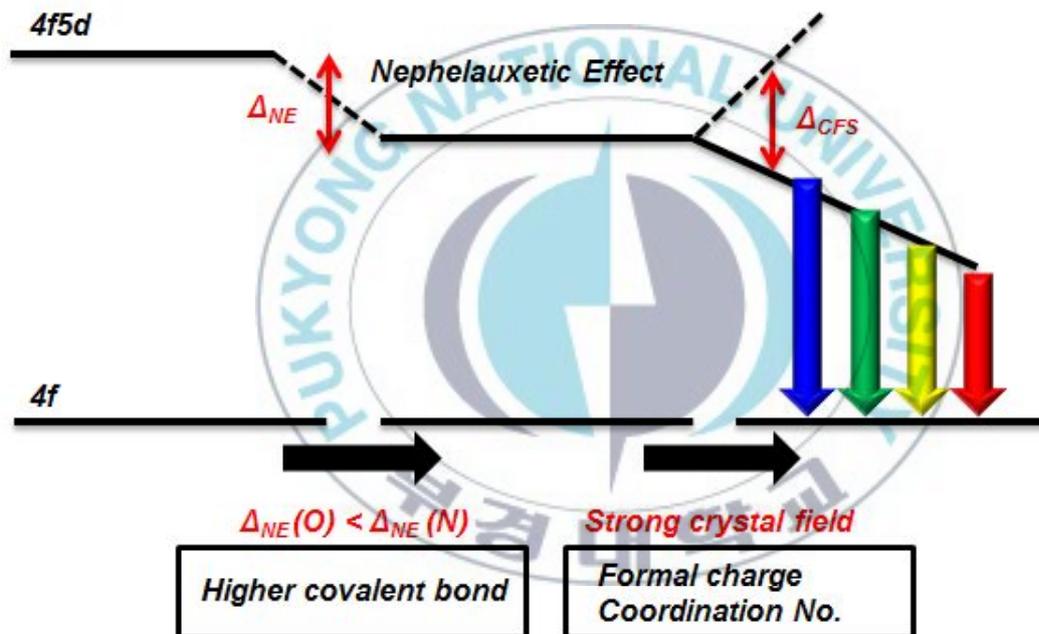


[그림 35.] a) 중량비에 따른 Carbon 농도 PL spectra

b) Carbon 6.5 wt% sample XRD Patterns

7.16. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 발광 메커니즘

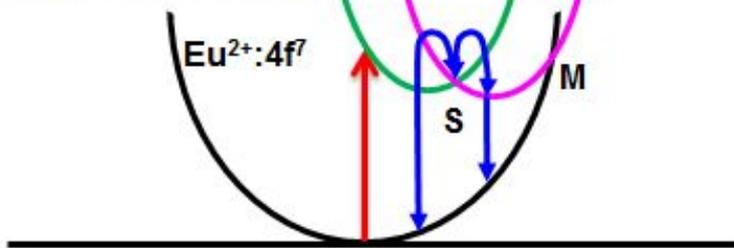
$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ Red 형광체는 Eu 농도가 증가할수록 적색 편이 (Red shift)한다. 일반적으로 형광체의 메커니즘으로 격자 내에서 Activator로 작용하는 Eu 이온이 주변 환경에 따른 결정장(Crystal field) 세기에 따라 f-d 궤도의 전이를 결정하여 발광 색을 정하게 된다. [그림 36.]에 나타낸 모식도와 같이 이를 전자구름 효과 (Nephelauxetic Effect)라고 한다. 하지만 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 형광체는 격자내에서 Energy Transfer로 인하여 파장의 이동이 일어난다. [3,11,33,34]



[그림 36.] Nephelauxetic Effect in $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ Lattice

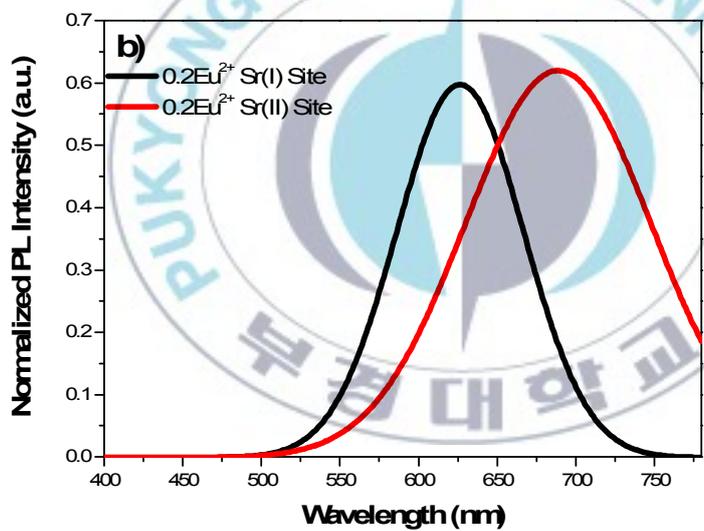
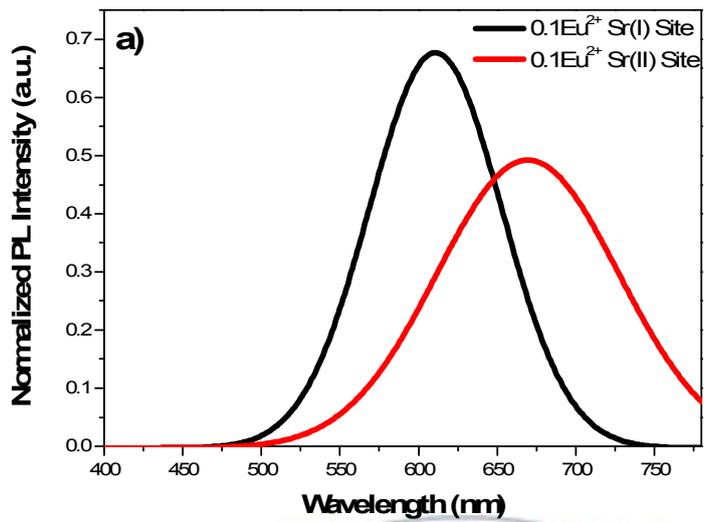
Host ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$, Orthorhombic structure) 격자 내에 화학 조성은 같으나 대칭성이 다른 복수의 사이트가 존재할 경우, 발광원 이온은 두 사이트에 모두 도핑되게 되는데, 이런 경우 동일 대칭을 가지는 이온간의 에너지 전달과 더불어 다른 대칭을 가지는 이온간에도 에너지 전달이 발생하게 된다. 대칭성의 차이로 각각의 이온에서는 다른 에너지의 빛이 나오며, 두 종류의 발광원 간에 에너지 전달이 얼마나 이루어지나에 따라 전체 형광체의 발광 색이 결정되게 된다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 은 2 종류의 Sr Site를 갖는다. [21] 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. [그림 37.]은 에너지 전달에 대한 모식도이다. [11] 결론적으로 전체적으로 발광 스펙트럼이 적색 편이 (Red shift)하는 현상이 나타난다. [그림 38.] a)는 0.1Eu^{2+} 농도 일 때 Gaussian fitted PL spectra이다. b)는 0.2Eu^{2+} 농도 일 때 Gaussian fitted PL spectra이다. PL 스펙트럼에서 확인한바와 같이 $[I(\text{Eu}_{\text{Sr}^{\text{I}} \text{ site}})/I(\text{Eu}_{\text{Sr}^{\text{II}} \text{ site}})]$ 는 농도가 증가할수록 확연히 Intensity가 감소되는 것을 확인하였다. 그러므로 높은 에너지의 Sr^{I} Site에서 낮은 에너지의 Sr^{II} Site로 Energy transfer가 일어나게 된다. 따라서 Eu 농도가 증가함에 따라 적색 편이 (Red shift)가 일어나게 된다. [그림 38. c]

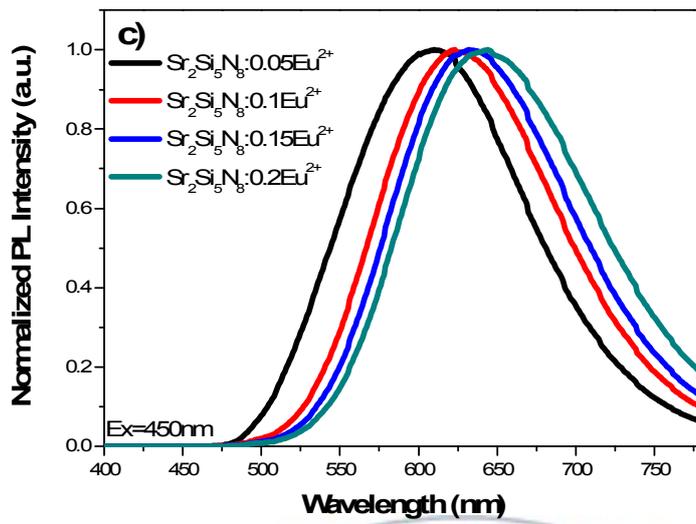
- Sr (I) Site 2.866 Å $\text{Eu}^{2+}:4f^65d^1$ $\text{Eu}(\text{SrI})\text{Eu}(\text{SrI})^{2+}$
- Sr (II) Site 2.929 Å



[그림 37.] $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 의 각 Site의 이온간 거리와 발광 메커니즘 모식도







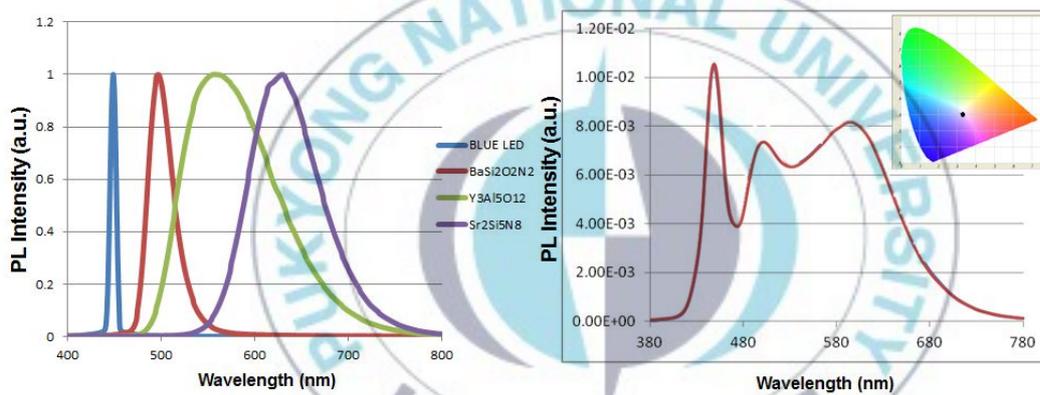
[그림 38.] a) $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.1\text{Eu}^{2+}$ 의 Gaussian fitted PL spectra
 b) $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:0.2\text{Eu}^{2+}$ 의 Gaussian fitted PL spectra
 c) Eu 농도에 따른 PL Spectra

7.17. High CRI LED PKG for Solid State Lighting

본 연구에서 최적화 된 형광체 Green ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Em}=495 \text{ nm}$), Yellow ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Em}=550 \text{ nm}$) 그리고 Red ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Em}=620 \text{ nm}$) 삼원색을 활용하여 높은 연색지수의 White LED를 제작하였다. [그림 39.]는 각각의 광특성을 측정한 PL Spectra이다. [표 7.]은 Blue LED에 발광하는 형광체를 서로 알맞은 함량비에 맞춰서 PKG하여 특성을 확인한 결과이다. 확인 된 것과 같이 Blue LED와 Yellow 형광체와 혼합한 백색 구현 LED는 연색지수가 80 Ra으로 측정 되었다. 하지만 높은 연색지수를 구현하기 위해서는 부족한 색영역, Green과 Red영역을 각각의 형광체로 보강해주어야 한다. [그림 39.]는 Green형광체, Yellow형광체 그리고 Red 형광체를 혼합한 PL Spectra이다. 3종류의 형광체를 혼합하여 백색 구현시 연색지수는 90Ra로 측정되었다. 따라서 Green ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Em}=495 \text{ nm}$), Yellow ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Em}=550 \text{ nm}$) 그리고 Red ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Em}=620 \text{ nm}$) 삼원색 형광체를 활용하여 높은 연색지수의 특성을 가지는 조명용 White LED를 확인하였다.

Mixed	Cx	Cy	CRI (Ra)
-	0.157	0.020	-
-	0.076	0.515	-
B+Y	0.419	0.540	80
B+G+Y+R	0.321	0.305	90

[표 7.] 각 형광체의 혼합별 연색지수



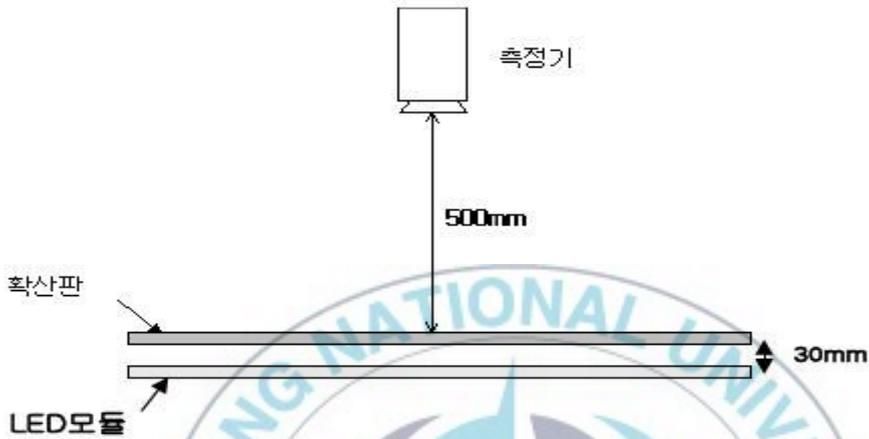
[그림 39.] 각 형광체의 광 특성과 Blue LED의 광 특성 PL spectra

7.18. High NTSC LED PKG for LCD BLU

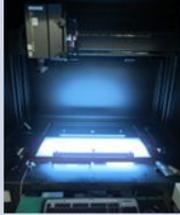
본 연구에서 최적화 된 형광체 Green ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $E_m=495$ nm), Yellow ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, $E_m=550$ nm) 그리고 Red ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$, $E_m=620$ nm) 삼원색을 활용하여 높은 연색지수의 White LED PKG (7020 PKG)를 제작하였다. 그리고 LED Module을 제작하기 위해 PCB에 70개씩 실장하였다. LED 모듈을 평가하기 위해 LED Module 검사기를 통하여 진행하였다. 옛지형 LED 모듈을 평가하기 위해 [그림 40.]과 같이 진행하였다. 그 결과 정격전류 100 mA일 때 AVG 40480 nit, Uniformity 98.5 % 수준으로 나타내었다. [그림 41.]



정격 전류	100 mA
정격 전압	6.2 V
환경	암실, 무풍, 항온항습
측정기	SR-3
측정장비	LED Module 검사기
측정 POINT	2 POINT (좌,우)



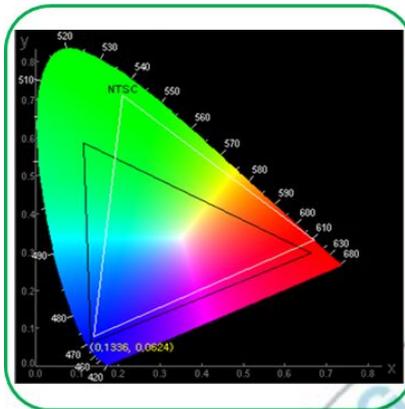
[그림 40.] LED Module 측정 조건

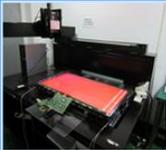
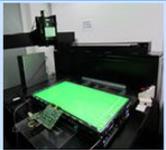
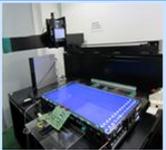
	측정 장비	측정 방법	LED Module	
실제 사진				
결과		좌	우	균일도 (%)
	측정 값 (cd)	41130	39830	98.5

[그림 41.] LED Module 측정 장비 및 방법 그리고 결과

상기 광특성의 LED Module을 활용하여 색재현성 평가를 위해 LED BLU를 적용하였으며 LCD Panel은 삼성디스플레이 Panel을 적용하여 색재현율을 평가 하였다. [그림 42.]와 같이 평가 조건과 측정값을 나타내었다. 그 결과 46인치급 옛지 LED BLU 적용시 색재현율 88.4 % 수준을 나타내었다. 기존 상용화된 LCD TV의 NTSC 대비 72 % 수준보다 16 %이상 향상된 색재현율을 확인하였다.[35]

- Size: 46" edge LED BLU 적용
- Measurement equipment: SR-3
- Condition: 황은, 황습, 무풍, 암실
(30min aging VESA 규격 9 point)
- Panel : 삼성디스플레이

$$NTSC = \left(\frac{\text{측정좌표 } S_{값}}{NTSC\text{좌표 } S_{값}} \right) * 100$$


Color	Red	Green	Blue
Image			
Wx	0.6634	0.1174	0.1336
Wy	0.2962	0.5834	0.0624
NTSC	88.4%		

[그림 42.] BLU 평가 조건과 LCD (46"inch) BLU적용시 NTSC 수치



Chapter 8. CONCLUSION

본 연구에서 Display와 조명용 White LED의 높은 색재현율과 연색지수를 위해 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 그리고 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 를 합성하였다. High CRI White LED를 구현하기 위해 Blue LED의 발광 영역과 형광체의 Yellow 발광 영역사이의 부족한 색영역을 보상하기 위해 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ 가 적합하다. 하지만 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 구조가 Orthorhombic 구조로써 신뢰성 저하가 크게 작용하여 크게 영향을 미치지 못하는 단점을 가지고 있다. 이에 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ 에 additive로 작용하는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, MgO, BN을 첨가하여 Host의 구조를 조밀하게 하며, 광특성을 높이고자 하였다. 그 결과 Orthorhombic 구조가 Monoclinic 구조로 상변이 되었으며, PL Intensity가 높아지는 특성을 보였다. 실제 LED PKG (5630PKG) 적용하여 구조의 조밀성이 높아지고 PL Intensity도 높아짐을 확인하였으며, 그 결과 LED PKG (5630PKG @90 °C, 120 hrs Test)내에서 약 7 %의 높은 신뢰성을 확인하였다.

고효율 White LED에서 가장 중요한 Yellow 형광체 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ 를 작은 원료를 활용하여 저온 합성하여 입경을 줄였다. 이는 미세입자를 통하여 Blue LED를 통하여 Yellow를 발광하는 면적을 넓혀 효율을 높이고자 하였다. 따라서 입자 크기에 따라 그 표면적의 변수를 확인하고자 LightTools를 활용하여 시뮬레이션 하였다. (NY432, $D_{50}=2.5 \mu\text{m}$, $\text{QE}=70 \%$; Ref. YAG432, $D_{50}=7.7 \mu\text{m}$) 시뮬레이션 결과 실제 LED PKG한 결과와 동일한 결과를 확인하였으며, 입자 크기가 작을수록 광도는 높아지는 것을 알 수 있었다. 하지만 실제로는 형광체의 입자를 줄일수록 표면 및 결정의 defect들이 많아져 형광체의 휘도 저하의 원인이 되며, 그에 따라 양자효율도 저하되는 문제가 발생한다. 결과적으로

입자는 작고 defect을 줄여 높은 양자효율을 갖는 형광체를 개발하게 된다면 현재 수십마이크로 크기의 형광체보다 광도 기준 20 % ~ 30 % 더 높은 효율을 LightTools 시뮬레이션을 통해 확인하였다. 고연색 White LED를 구현하기 위해 적색 형광체 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 탄소환원 질화법(Carbothermal Reduction Nitridation Method)를 통하여 합성하였다. 탄소환원 질화법은 고온 고압 분위기가 필요하지 않으며, Oxide의 원료를 사용하여 질화하는 방법임으로 반응성이 큰 질화물을 원료로 사용하지 않아도 되는 장점을 가지고 있다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 의 단일상을 확인하기 위해 Eu 농도, Carbon의 농도별 실험을 진행하였으며, Carbon의 질량에 따라 단일상을 확인하였다. (6.5 wt%) 또한 Carbon의 양이 적을 경우 질화가 제대로 일어나지 않아 $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{Em}=545 \text{ nm}$)의 상이 형성되어 넓은 발광파장을 가지게 된다. $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ 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.

상기 3종의 형광체를 활용하여 고연색지수 White LED PKG를 제작하였다. 그 결과 Blue LED (450 nm)를 광원으로 하여 Green (495 nm), Yellow (550 nm) 그리고 Red (620 nm) 영역에서 발광하여 연색지수 CRI = 90Ra 값을 갖는 고연색지수의 White LED를 구현하였다. 각 형광체의 조합에 따른 Display에서의 가장 중요한 색재현율(NTSC)를 측정하였다. 조합된 형광체를 LED PKG하여 LED Moldule 그리고 옛지형 BLU를 제작하였다. (46inch, Samsung Display Panel) 그 결과 NTSC 면적 대비 88.4 %의 면적을 가지는 높은 색재현율을 확인 하였다.

REFERENCES

- [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.*, 126 843-852, (2007)
- [8] R.- Xie. Y. Q. Li, N. Hirosaki and H. Yamamoto, *Nitride phosphors and solid-state lighting*, CRC Press, (2011)
- [9] S. Sjonoya and W. M. Yen, *Phosphor Handbook, Laser & optical Science & Technology Series CRC*, New York, (1998)
- [10] M. R. Krames, H. Amano, *IEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 8, 2 (2002) 185
- [11] G.Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, (1994).
- [12] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode: GaN Based Light*

Emitters and Lasers Berlin, Springer (1996)

- [13] Xie. Rong-jun. *Physcis Letters*. 84, (2004) 5404-5406
- [14] S. Woodcock and J. D. Leyland, *Displays*, 69 (1979).
- [15] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest *Nature*. 395 (1998) 151.
- [16] W.M.Yen, M.J.Weber, *Inorganic phosphors*, CRC press 2004.
- [17] B. Hender son and G. F. Imbusch, "Optical Spectroscopy of Inorganic Solids:", Clarendon, Oxford, (1989)
- [18] R. J. Xie, N. Hirotsaki, T. Suehiro, F. F. Xu, and M. Mitomo, *Chem. Mater.* 18, 5578 (2006)
- [19] G. Blasse, *Philips Res. Repts.* 24, 131 (1969)
- [20] C. Kulshreshtha, N. Shin, and K. S. Shon, *Electrochem. Sol. Stat. Lett.* 12, J55 (2009)
- [21] K. S. Shon, S. Lee, R. J. Xie, and N. Horisaki, *Appl. Phys. Lett* 95, 12903 (2009)
- [22] Y. Chen, S. Mori, W. P. Pan, *Thermochimica*. 275, 150 (1996)
- [23] D. Stoilova, V. Koleva, *Thermochimica*. 290, 89 (1996)
- [24] T. Isobe, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2 (2) R3012-R3017 (2013)
- [25] X. Piao, T. Horikawa, H. Hanzawa, and K. Machida, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 161908 (2006)
- [26] O. Oeckler, F. Stadler, T. Resenthal, W. Schnick, *Sol. Stat. Sci.*, 9 (2007) 205-212
- [27] M. Seibald, O. Oeckler, V. R. Celinski, P. J. Schmidt, A. Tucks, W.

- Schnick, *Sol. Stat. Sci.*, 12 (2011), 1769-1778
- [28] H. G. Kim, E. H. Kang, B. H. Kim, S. H. Hong, *Opi., Mater.*, 35 (2013) 1279-1282
- [29] Y. Gu, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, Rong-jun Xie, *Mater. Lett.*, 63 (2009) 1448-1450
- [30] C. W. Yeh, W. T. Chen, R. S. Liu, S. F. Hu, H. S. Sheu, J. M. Chen, H. T. Hintzen, *J. Am. Chem. Soc.* 134, (2012) 14108-14117
- [31] R. J. Xie, N. Hirosaki and T. Takeda, *J. Kor. Ceram. Soc.* 49, 4 (2012) 375-379
- [32] R. J. Xie, N. Hirosaki and T. Takeda, *Materials*, 3, (2010) 3777-3993
- [33] J. W. H. van Krevel, H. T. Hitzen, R. Meijerink, *J. Alloys and Compounds.* 268, (1998) 277-277.
- [34] Brian F. Aull' and Hans P. Jenssen, *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 10.
- [35] Components & Materials Technology Development program of Ministry of Knowledge Economy (Project-10036981)



Synthesis, optical properties, and LED applications of Green $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$,
Yellow $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ and Red $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ phosphors

Sung Hoon Lee

Department of Image Science Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

This thesis focuses on material synthesis, optical characteristics, and LED applications of three phosphors-(1) green phosphors ($\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$), (2) yellow phosphors ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) and (3) red phosphors ($\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$)-to achieve high color-rendering white LEDs and high color-gamut displays.

(1) Green phosphors $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$ were synthesized in $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ under a reducing atmosphere by a solid state reaction. The green showed the 500 nm emission peak with 40 nm half width due to the f-d transitions of Eu^{2+} ions. Some various fluxes, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlN, BN and MgO were added. The best luminous efficiency of the green phosphor was achieved at the optimal condition of 1450°C at 10 hours. The post-annealing process was done to improve a luminous efficiency. The temperature-dependent PL spectra were measured. The green phosphor was packaged with blue LED, and its reliability test was done (90°C , 56×30 LED PKG).

(2) Yellow phosphors ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$) with various particle sizes were synthesized. Then the real white LED with small-size YAG: Ce^{3+} phosphor was compared with the

simulated white LED by LightTools program (56*30 LED PKG at 60 mA). The smaller starting materials-Y₂O₃ (high purity chemical 0.4 μm), Al₂O₃ (high purity chemical 0.4 μm), CeO₂ (high purity chemical 0.4 μm)-were used for small-size YAG:Ce³⁺. The obtained small-size YAG:Ce³⁺ phosphor has the emission peak of 550 nm and the particles size of 2.5 μm (D₅₀). As a simulation result, the small-size phosphor showed 24 % higher luminous efficiency than the large-size commercial YAG:Ce³⁺ phosphor in the same color coordinates and the same quantum yield. This is the reason why the small-size phosphor has larger surface area than the large-size phosphor.

(3) Red phosphors Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺ were synthesized by a carbothermal reduction method. The single-phase and brightest phosphor was obtained at the carbon ratio of 6.5 wt%. The emission colors were tuned by Eu concentrations. The Eu ions occupy two different Sr sites: low-energy Eu(Sr^I) site and high-energy Eu(Sr^{II}) site. The energy transfer from Eu(Sr^I) site to high-energy Eu(Sr^{II}) was observed.

We fabricated white LED (56*30 LED PKG) with blue InGaN chip and a mixture of our three phosphors: Green (BaSi₂O₂N₂:Eu²⁺, Em=495 nm), Yellow (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺, Em=550 nm) and Red (Sr₂Si₅N₈:Eu²⁺, Em=620 nm). Its color rendering index is 90. The color gamut in LCD is 88.4 %.

Key Word : color gamut, NTSC, Color Rendering Index, Nitride, oxynitride, Phosphors

감사의 글

문을 열면 아빠하고 부르는 자식이 생겼습니다. 사회에 널부러져서 눈깜짝 하는 사이에 아이가 둘이나 생겼습니다. 시간은 점점 커가는데 저는 아직 정체가에서 사춘기마냥 낯놓은 사이에 말입니다. 그사이에 감사의 글이란걸 또 쓰게 되네요. 논문이 완성이 되어갑니다. 감사하단 말을 이딴 글로 전하기에는 너무 많은 사람들이 있네요. 인생의 선배로써, 연구자로써 많은 조언 아끼지 않으신 김종수 교수님. 언제라도 찾아뵈면 웃으면서 반겨주시는 이미지시스템 교수님들 김종태 교수님, 정연태 교수님, 임권택 교수님, 허훈 교수님, 정용석 교수님, 오정수 교수님 그리고 박영조 박사님 감사합니다. 그리고 언제나 동거동락하는 우리 팀, 우리 가족 영식이 형님, 용일 형님, 정곤이형, 몽권이형, 환섭이형, 상준이, 다현이, 수진이, 원배, 서영이. 쓰다보니 내가 한일이 별로 없어서 한없이 초라해집니다. 모두들 감사합니다. (refresh recharge에 대한 연구를 해봅시다. 잘할수 있어요!!). 우리들의 활력소들.. 천호형수, 용준(삼촌 이제 척박사다. 신바람아님!), 명준, 잠실 형수, 현웅, 선웅, 동탄 형수, 하준, 단우, 그냥형수ㅋ, 다온이 나열하니깐 많으네요. 우리식구들~! 우리 수누리 친구들 (세훈,원철,남영,경민,정선,진구,욱이,성호,서기,창민)/동기들(형석,찬기,대균,영환,순달,일두,인철,동욱,원신) 생각나는 사람이 남자뿐이라서 기분별로네..—; 우리 실험실식구들 후배님들..잠상 후배들 감사합니다. 석사 논문때랑 틀리게 아버지가 생겼네요. 감사합니다. 이런 논문이라도 보여드릴 수 있는 아버지가 계셔서 고맙습니다. 우리 어머니도 누구보다 기뻐하실 모습에 조금은 맘이 편합니다. 홀로계시는 우리 엄마는 감사라이라는 표현으로는 앓되겠네요. 외롭지 않게 헤드릴게요. 우리 동생 경진이 (시집이나 가시오) 그리고 우리 큰(?) 조력자 민정이 초등학교때부터 아직까지도 반장이지만, 당신은 내 인생의 로또라

오. (내 운빨을 돌려다오.) 우리 새끼 동현이, 지율이 눈에 넣어도 안아프다는 얘기가 이해가 됩니다. 동현아. 지율아. 아빠는 상식이 통하는 아이로 잘 자랐으면 한다!! 허얼~~ 가족이 늘어나서 사람이 너무 많다.ㅋ 우리 처남 용이, 우리 처제, 우리조카 우기, 임서방 모두들 우리 잘살아보자. 재미나게...!!

부끄럽습니다. 이렇게 저렇게 계획했던 일들은 모두 꼬이고 없어지고 하는 인생에서 이런걸 저처럼 던지다니요. 제가 아는 과학자는 사람을 이롭게하고 편리하게 하는 것들을 연구한다 들었습니다. 돈이 되는 연구가 아니구요. 사회에서 제가 경험한 것, 용쓰면서 했던 일들 모두가 제 욕심채우는 것들이었네요. 누구보다 잘하지는 못하지만 열심히 살았습니다. 근데 그게 욕심을 채우는 것들이란걸 알았네요. 밀빠진 독이네요. 이제부터라도 다시 정자세로 돌입해야겠습니다. 초심으로

연애소설에 주인공선배가 그렇습니다. 오늘만 놀고 내일부터 해야지. 하다가 하나도 못했다고, 인생의 마라톤에서 한발한발이 너무 지칠 때 난 이번 한발만 내딛고 그만두련다. 하고 살았습니다. 이번이 늘 마지막이니 내일부터 놀려고... 근데 그길 끝에 뭐가 있는지 모르고 갈려니 정말 이 한발이 점점 무거워지네요. 앞선 걱정따위 시간낭비라고 생각하던 나에게 생각이 많아졌네요. 그래도 이런 글이라도 쓰니 머리가 시원해집니다. 심플하게 마지막처럼!! 끝입니다. 다시 시작입니다. 다시하는 도전이 즐거워야합니다. 다시 시작하겠습니다.

P.S.) 지도교수 김종수께서, 이성훈 어머니 김귀순여사님께 진심으로 감사드리며, 이성훈 아내 권민정님께도 감사표합니다. 이성훈 박사께도 참 잘했어요.

2014.07.04.

연구실 한켠에서 도전자