

**Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> 황색형광체의 합성과 백색 LED의 제작**

정현철, 정원근, 이창훈, 김성현\*

고려대학교 화공생명공학과

(kimsh@korea.ac.kr\*)

**Synthesis of Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> yellow phosphor and fabrication of white LEDs**

Hyunchul Jung, Wonkeun Chung, Chang Hun Lee, Sung Hyun Kim\*

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

(kimsh@korea.ac.kr\*)

**서론**

백색광을 구현하지 못해 응용범위가 제한적이었던 LED는 1990년대 들어 고효도의 청색광을 방출하는 GaN LED가 개발<sup>1)</sup>되면서 백색광의 구현이 가능하게 되며 대형 디스플레이 등에 응용되기 시작했다. 기본적으로 크기가 작고, 전력 소비가 적으며, 장수명인 장점<sup>2)</sup>을 가지고 있는 LED는 점차 효율이 개선됨에 따라 최근에는 디스플레이의 BLU에 사용되고 있으며 또한, 조명소스로 응용영역을 확대하여 기존에 조명소스로 사용되던 백열전구를 가까운 미래에 대체할 것으로 보인다. LED로 태양광과 같은 백색을 구현하기 위해서는 태양광의 스펙트럼과 같이 가시광선 영역의 빛을 모두 합성해야 하지만 현실적으로 모든 가시광선 영역의 파장대를 커버하기는 어렵기 때문에 빛의 삼원색 또는 빛의 보색 관계를 갖는 빛을 합성하여 백색광을 구현한다. 따라서 백색 LED는 삼원색의 LED들을 조합하거나 LED에 형광체를 조합하여 구현이 가능하다. 현재 상용화되어있는 백색 LED의 경우는 주로 Yttrium Aluminum Garnet : Cerium (YAG:Ce)((Y<sub>1-a</sub>Gd<sub>a</sub>)(Al<sub>1-b</sub>Ga<sub>b</sub>)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce) 황색형광체와 청색 InGaN 460nm LED를 조합하여 제작된다<sup>3)</sup>. YAG:Ce형광체는 초기에 개발되었으나 효율이 뛰어나 가장 널리 쓰이고 있다. 그러나 YAG:Ce는 일본의 Nichia사에 의해 관련 특허가 선점되어있으며 원료로 이용되는 이트륨의 경우 희토류 금속에 속하기 때문에 수급이 불안정해질 경우 생산이 어려워질 수도 있는 문제점이 있기 때문에 대체 물질을 찾는 연구가 활발히 진행되어왔다. Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>는 YAG:Ce를 대체할 수 있는 황색형광체로서 발광 특성이 우수하다고 알려져 있다.

본 연구에서는 Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> 형광체를 고상법을 통하여 합성하였고 합성된 형광체의 구조적 특성을 분석하였다. 또한 Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> 형광체 여기-발광 스펙트럼 등의 광적 특성을 분석하여 청색 LED와 NUV LED에 적용될 수 있음을 확인하였다. 그리고 410 nm 청색 LED와 결합하여 백색광을 방출하는 LED를 제작하여 색좌표, 연색지수 등의 소자 특성을 확인하였다.

**실험****(1) 무기형광체 Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> 합성**

Ca<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup>는 일반적으로 형광체를 합성할 때 많이 쓰이는 고상법으로 합성하였다. 전구체는 CaCO<sub>3</sub>(99.995+% metals basis, Aldrich,)와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>(99.99% metals basis, Aldrich), CaCl<sub>2</sub>(99.99% metals basis, Aldrich), Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.99%, Aldrich)를 사용했다.

모체를 이루는 CaCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>의 합성 비율은 7:5:3의 몰수비<sup>4)</sup>로 하였다. CaCO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 7:5:3:0.015의 몰비로 혼합하여 아세톤에 녹여 약 2시간동안 볼밀링했다. 그 다음 heating mantle에서 교반하면서 120 °C로 유지하여 약 2시간동안 건조

시켰다. 건조시킨 분말을 고온솥을 이용하여 석영관에 고정한 후에 이를 가열로에 넣고  $H_2/N_2(5:95)$  환원가스 분위기로 가열하였다. 가열 온도는  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 유지한 후에  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 로 2시간동안 가열했다.<sup>5)</sup>

#### (2) PL 스펙트럼 측정

황색무기형광체와 여기/발광 과장대를 알아보기 위해서 PL(Photoluminescence)과 PLE(Photoluminescence excitation) 스펙트럼을 측정하였다. 측정 장비는 제논 램프를 장착한 Perkin Elmer사의 Fluorescence Spectrometer를 이용하였다.

#### (3) X-ray diffraction pattern 측정

위 방법대로 제조된 황색무기형광체의 결정성을 확인하기 위해서 XRD 패턴을 확인해보았다. 먼저 무기형광체 분말을 홀더의 오목한 부분에 채웠다. 시료를 채운 홀더를 XRD 패턴 측정 장치에 장착한 후에 컴퓨터 제어 프로그램을 이용하여 측정 조건을 설정한 후에 측정을 시작하였다. 장비의 모델명은 XRD pattern Rigaku Model D/MAX-2500V/PC이고 Cu target이 장착되었으며, 발산 슬릿은  $1^\circ$ , 수광 슬릿은  $0.15\text{ mm}$ , fixed monochromator를 사용하였다. 가속전압은  $40\text{ kV}$ , 튜브 전류는  $100\text{ mA}$ 로 하여  $10\sim 80^\circ$  ( $2\theta$ ) 범위로 측정하였고 주사 방법은 연속적 주사, scan step size는  $0.02^\circ$  으로 하였다 또한 측정된 데이터의 결정성 여부를 규명하기 위하여 Joint Committee Power Diffraction Standard (JCPDS)를 참고 하였다.

#### (4) 백색 LED 제작

백색 LED 는 청색 발광의 InGaN LED 에  $Ca_2BO_3Cl:Eu^{2+}$  황색무기형광체를 결합하여 제작하였다.  $Ca_2BO_3Cl:Eu^{2+}$  형광체를 투명한 Silicone Gel 에 혼합 후, LED 칩 위에 코팅을 하고, 온도를  $130\text{ }^\circ\text{C}$  까지 서서히 올리면서 경화시켰다.

#### (5) EL 스펙트럼 측정

황색무기형광체를 적용한 LED의 색좌표, 효율, 연색지수 등을 측정하기 위하여 Labsphere사의 적분구를 사용하고 CDS 1100을 이용하였다. 합성된  $Ca_2BO_3Cl:Eu^{2+}$  황색무기형광체를 마노 유발에서 곱게 간 다음, 이를 고분자 물질에 고르게 분산시켜서  $410\text{ nm}$  또는  $460\text{ nm}$  InGaN 청색 LED 칩 위에 떨어뜨린 후 경화시켰다. 이를 측정 장비에 장착하여 발하는 빛의 색깔을 눈으로 확인하고 적분구에 장착하여 EL을 측정하였다.

### 결과 및 토론

#### (1) $Ca_2BO_3Cl:Eu^{2+}$ 의 PL 스펙트럼 측정결과

Figure 1은  $Ca_2BO_3Cl:Eu^{2+}$  황색 무기형광체의 PL과 PLE 특성을 나타낸다. 여기 파장이  $460\text{ nm}$ 인 경우, 발광 peak는  $563\text{ nm}$ 이었다. 이는 Ca 위치를 치환한  $Eu^{2+}$ 이온의 d-f 전이의 결과로부터 나오는 결과와 일치한다.  $Eu^{2+}$ 이온의 5d 에너지 준위는 4f 혼성궤도의 에너지준위보다 높다. 따라서 전자가 5d 궤도로 여기될 수 있다. 그런데 5d궤도의 에너지 준위는 결정장에 많은 영향을 받으므로 결정장의 종류에 따라서 5d 궤도가 달라질 수 있다. 이로 인해  $Eu^{2+}$ 가 모체가 달라짐에 따라 서로 다른 발광 스펙트럼을 갖는다.

#### (2) X-ray diffraction pattern 측정 결과

$Ca_2BO_3Cl:Eu^{2+}$  형광체의 XRD 패턴을 Figure 2와 같이 얻었다. 합성된 형광체로부터의 회절 peak들의 위치와 크기가 JCPDS 카드(29-0302,  $a=17.42$ ;  $b=8.077$ ;  $c=8.665$ , monoclinic, primitive)의 것과는 차이가 있지만 주요한 peak( $30.78$ ,  $31.82$ )가 존재하

로  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}$ 상이 주요한 것으로 보인다. 실험으로부터 얻은 peak가 JCPDS와 다른 이유는 합성된 물질 중에  $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 과 같은 제 2의 상이 형성되어 단일상을 형성하지 못했거나 Eu이외의 불순물이 혼입되었기 때문이다.

(3) Electroluminescence 스펙트럼 측정

동작 전류가 10 mA부터 70 mA까지 변할 때 황색  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  형광체를 적용한 410 nm LED의 EL 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 410 nm의 청색영역과 575 nm 주위의 황색

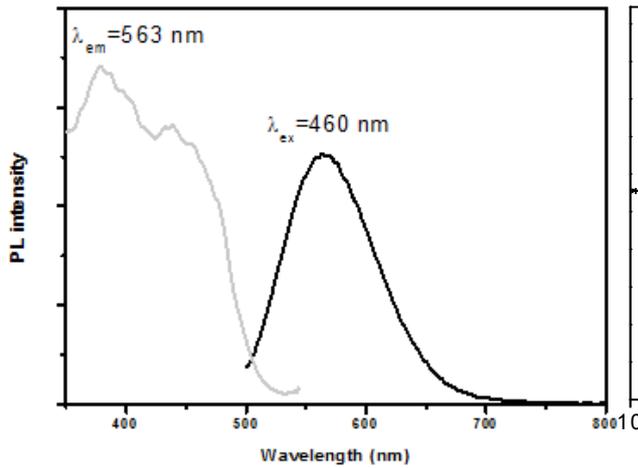


Figure 1.  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 의 PL 스펙트럼

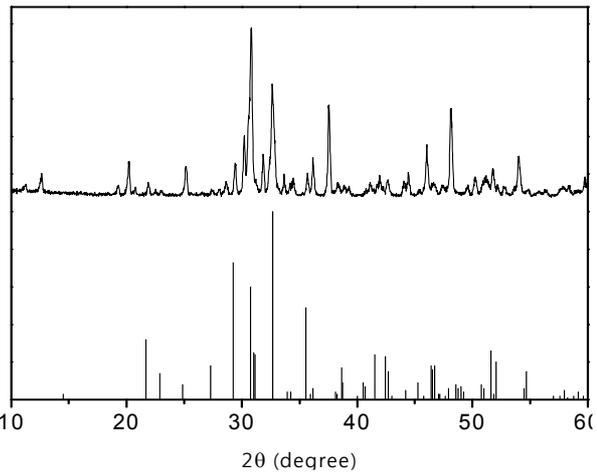


Figure 2.  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 의 XRD pattern

영역에서 peak가 나타나는 것을 알 수 있는데 이를 통해 백색에 가까운 LED가 구현되는 것을 확인할 수 있었다. 연색지수는 50~70으로 낮게 나오는 것을 확인했는데 이는 적색 형광체를 도포할 경우에 더욱 개선될 것으로 보인다. 색온도는 5317.2 K, 발광효율은 12.6 lm/W이며, 색좌표는 Figure 4에 나타난 것과 같이 (0.34,0.26)이었다.

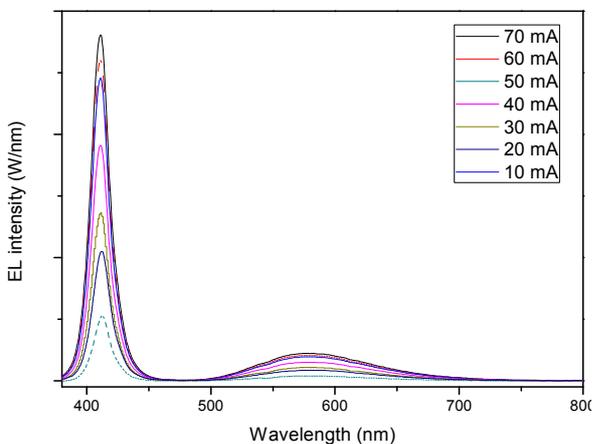


Figure 3.  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 를 적용한 LED의 EL 스펙트럼

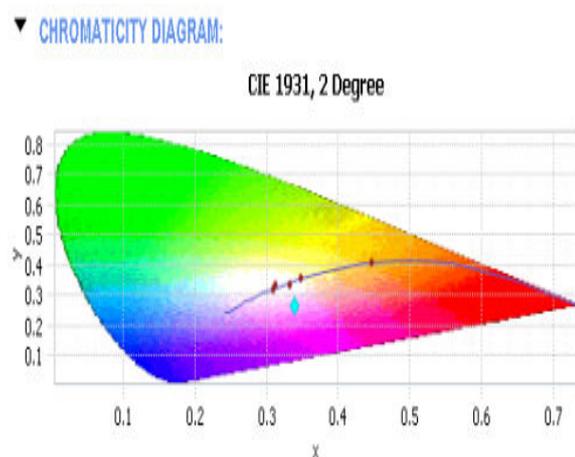


Figure 4.  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 를 적용한 white LED의 CIE 색좌표도

## 결론

이번 연구에서는  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  무기형광체를 고상법으로 합성하여 그 구조적 특성을 확인하였다. 광적 특성을 분석한 결과,  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 는 350 nm부터 500 nm의 여기 파장대를 가지며 563 nm에서 발광 peak를 보였기 때문에 근자외선 또는 청색 LED에 적용할 수 있을 것으로 보인다. 그리고 410 nm LED에  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$  무기형광체를 조합하여 눈으로 백색광이 방출됨을 확인하였다. White LED의 소자특성은 CRI(연색지수)가 50~70의 분포를 보였고 색온도는 5317.2 K, 소자효율은 12.6 lm/W 였으며 CIE 색좌표는 (0.34, 0.26)으로 확인하였다. 연색지수가 다소 낮은 것은 적색 영역의 발광이 부족하기 때문인데 이는 적색 형광체를 추가적으로 도포함으로써 보완할 수 있다.

## 참고문헌

- 1)] S. Nakamura, and G. Fasol, "The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Lasers", Springer, Berlin, xvi, 343, 1997.
- 2)] Y.D. Huh, J.H. Shim, and Y.R. Do, "Optical Properties of Three-Band White Light Emitting Diodes", J. Electrochem. Soc., Volume 150, Issue 2, pp. H57-H60, 2003.
- 3)] P. Schlotter, J. Baur, C. Hielscher, M. Kunzer, H. Obloh, R. Schmidt, and J. Schneider, "Fabrication and characterization of GaN/InGaN/AlGaN double heterostructure LEDs and their application in luminescence conversion LEDs", Mater. Sci. Eng. B, 59, 390, 1999.
- 4)] Q. Zhang, J. Wang, G. Zhang, and Q. Su, "UV photon harvesting and enhanced near-infrared emission in novel quantum cutting  $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  phosphor", J. of Mater. Chem., 19, 7088-7092, 2009.
- 5)] F. Xiao, Y.N. Xue and Q.Y. Zhang, " $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ : A potential tunable yellow-white-blue-emitting phosphors for white light-emitting diodes", Physica B, 404, 3743-3747, 2009.