

Fabrication and analysis of luminous properties of ceramic phosphor plate for high-power LED

Eun-Kyung Ji*, Ye-Lim Song**, Min-Ji Lee**, Young-Hyun Song** and Dae-Ho Yoon***†

*SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received January 29, 2015)

(Revised February 4, 2015)

(Accepted February 6, 2015)

Abstract LEDs are considered to be an alternative for enhancement of energy efficiency, applied for numerous areas such as display, automotive headlight not only lights. Yellow phosphor is generally utilized with blue LEDs to generate WLED, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ is typically used as the yellow phosphor. The phosphor, mixed with epoxy resin, has been used by being spread and hardened on the blue LED chip. This paste-based packaging gives rise to problems of degradation of phosphor by heat and decrease of luminous efficiency. Although phosphor plate is used instead of the epoxy-phosphor mixture to solve these problems, loss of luminous efficacy by total internal reflection inside the plate also should be solved. In this study, we coated the side of the plate with silver as one of the solution.

Key words LED, Phosphor, Luminous Flux, CCT, CRI

High-power LED용 ceramic 형광체 plate 제조 및 발광 특성 분석

지은경*, 송예림**, 이민지**, 송영현**, 윤대호***†

*성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 440-746

**성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

(2015년 1월 29일 접수)

(2015년 2월 4일 심사완료)

(2015년 2월 6일 게재확정)

요약 LED는 소비전력 절감, 사용수명 증가, 발광 파장 변화를 통한 다변적 적용이 가능하여 에너지 효율 증대의 대안으로 각광받고 있으며, 조명뿐만 아니라 디스플레이 백라이트, 차량용 헤드라이트 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 현재 백색 LED를 구현하는 데에는 청색 LED와 황색 형광체를 혼합하는 방식이 주로 활용되며, 황색 형광체로는 $YAG:Ce^{3+}$ 가 많이 이용된다. 기존에는 형광체를 epoxy resin과 혼합하여 LED chip 위에 도포하여 경화시키는 패키징 방식을 주로 사용하였다. 하지만 페이스트 기반 패키징 방식은 열에 의한 형광체의 특성 저하와 효율 감소 문제를 일으킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해 형광체 플레이트를 이용한 remote 방식이 이용되고 있지만, 플레이트 내부 전반사로 인한 광 효율 손실 또한 해결해야 할 문제이다. 본 연구에서는 플레이트 측면을 Ag로 코팅함으로써 플레이트 내부의 전반사에 의한 광 효율 손실을 해결하고자 하였다.

1. 서론

LED는 고효율, 사용 수명 증가, 친환경, 사용 전력 감소 등의 특징을 갖는 차세대 광원으로서 생활 조명, 산업 조명뿐만 아니라 디스플레이 BLU, 자동차의 헤드라

이트 등 점점 더 많은 범위에 적용되고 있다. 현재 백색 LED는 고온에서 구조적으로 안정하고 고출력 전자소자에의 응용이 가능한 GaN과 같은 III-V족 질화물 반도체를 주로 활용한다[1]. 청록색에서 자외선 파장영역에서 발광하는 GaN을 이용해 백색 LED를 구현하기 위해 GaN blue LED chip + Yellow 형광체를 혼합하는 방식이 주로 사용된다[2, 3]. 두 개나 세 개의 칩을 조합하는 멀티 칩 방식보다 형광체를 이용한 방식이 공정의 단순화, 광 효율 개선, 광 특성 제어에 용이하기 때문이다. 기존에는

†Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: dhyoon@skku.edu

blue LED chip 위에 epoxy resin나 silicon binder를 혼합한 형광체를 도포한 뒤 경화시키는 방식을 사용하여 왔다. 하지만 이 방식에서는 blue LED chip과 epoxy-형광체 혼합물이 바로 맞닿아있어 blue LED chip에서 방출된 빛이 열로 손실되며, 열에 의한 형광체의 특성 저하 문제가 발생한다. 이러한 광 손실 문제와 형광체의 열화 문제를 줄이기 위해 형광체를 플레이트 형태로 제작하여 반사컵 위에 올리는 Remote 방식의 패키징이 이용되고 있다. 형광체 플레이트는 형광체 파우더와 Glass를 혼합시켜 plate 형태로 만든 Phosphor-in-Glass와 형광체 파우더와 소량의 binder를 혼합하여 플레이트로 제작하는 Ceramic plate 형태가 있다. 이 중 산업 조명과 자동차 헤드라이트와 같이 고효율이 요구되는 분야에서는 내열 특성이 더 뛰어난 Ceramic plate가 적용되어야 한다[4, 5]. 그러나 형광체 플레이트를 LED에 적용하는 경우, 내부의 형광체에서 발광한 황색광은 임계각보다 낮은 각도에서만 제한적으로 방출되고, 임계각보다 큰 각도로 방출된 광은 전반사로 인해 plate 내에 갇히거나 plate의 edge 쪽으로 방출되어 광 효율 저하의 원인이 된다[6, 7]. 본 실험에서는 형광체 파우더의 산란 손실을 줄이기 위해 ZrO_2 ball로 ball milling하여 형광체의 입자 크기를 감소시키고, 플레이트 내 전반사로 인한 광 효율 손실을 줄이기 위해 플레이트 측면을 Ag로 코팅하였다. SEM 관찰을 통해 형광체의 입자 크기를 측정하고, 코팅 여부에 따른 광속(Luminous Flux), 색온도(CCT, Color Converted Temperature), 연색지수(CRI, Color Rendering Index)를 측정하였다. 본 연구결과는 플레이트 측면 Ag 코팅의 영향을 확인하여 고효율 LED용 형광체 플레이트 제작을 위한 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

Aluminum nitrate nonahydrate(Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$ pure), aluminum sulfate octadecahydrate(Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$ pure), urea(Sigma-Aldrich, 99.5%)를 증류수에 용해시킨 후, 98°C 에서 4시간 aging한다. 용액을 원심분리 후 침전시켜 $Al(OH)_3$ 를 얻는다. Yttrium nitrate(Sigma-Aldrich, 99.8%), cerium nitrate(Sigma-Aldrich, 99%), urea(Sigma-Aldrich, 99.5%)를 증류수에 용해시켜 합성한 $Al(OH)_3$ 가 균일하게 분산되도록 한다. 이 용액을 98°C 에서 3시간 stirring하여 원심분리와 동결건조를 거쳐 1200°C , $5\%H_2/95\%N_2$ 환원 분위기에서 4시간 어닐링한다.

$YAG:Ce^{3+}$ 8.5 g, PVA 0.5 g(5 wt%), TEOS 1 g(10 wt%)을 혼합한 후 ZrO_2 ball로 24시간 milling한 후, 건조시켜 입자 크기를 감소시킨 nano-sized $YAG:Ce^{3+}$ 형광체

분말을 제조한다. 제조한 $YAG:Ce^{3+}$ 분말을 30Φ mm mold로 9000 kgf 하중에서 2 min 유지하여 가압 성형하여 disk를 제작한다. 가압 성형한 pellet을 800°C 에서 3시간 유지(승온조건 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, Air 분위기)하여 calcination한다. Calcination 과정을 거친 후, 1600°C 에서 24시간 유지(승온조건 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, $5\%H_2/95\%N_2$ 환원 분위기)하여 Sintering한다. 제작한 Plate는 0.8 mm 두께로 polishing 후, $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 크기로 cutting한다. Polishing, Cutting한 plate의 상하면을 kapton tape로 붙여서 plate 측면만 Ag로 코팅한다. 코팅은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)으로 코팅하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조한 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다. XRD 분석 결과, JCPDS card(No. 33-0040)과 일치하는 pure YAG상이 나타났으며 그 이외의 불순물 상은 검출되지 않았다. Ce^{3+} 이온은 activator로써, YAG 구조에 변화를 일으키지 않고 YAG 구조 내에 doping된다.

Fig. 2는 milling 전, milling 후, 1600°C 24시간 조건에서 disk를 소결 후 YAG 형광체 플레이트의 SEM 관찰 결과이다. ZrO_2 를 이용한 ball milling 후 형광체 분말 입자크기는 milling 전 평균 $5\ \mu\text{m}$ (Fig. 2(a))보다 작은 평균 600 nm (Fig. 2(b))로 측정되었다. 형광체 분말 입자크기의 감소는 산란 손실을 감소시킨다. Milling을 통해 입자크기가 감소한 $YAG:Ce^{3+}$ 형광체 분말은 plate로 제작된 후 소결 과정을 거치면서 $YAG:Ce^{3+}$ 로 결정

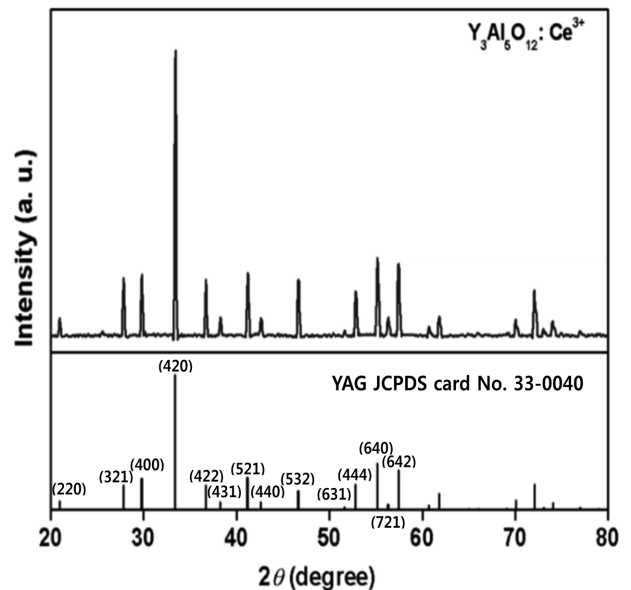


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the synthesized $YAG:Ce^{3+}$.

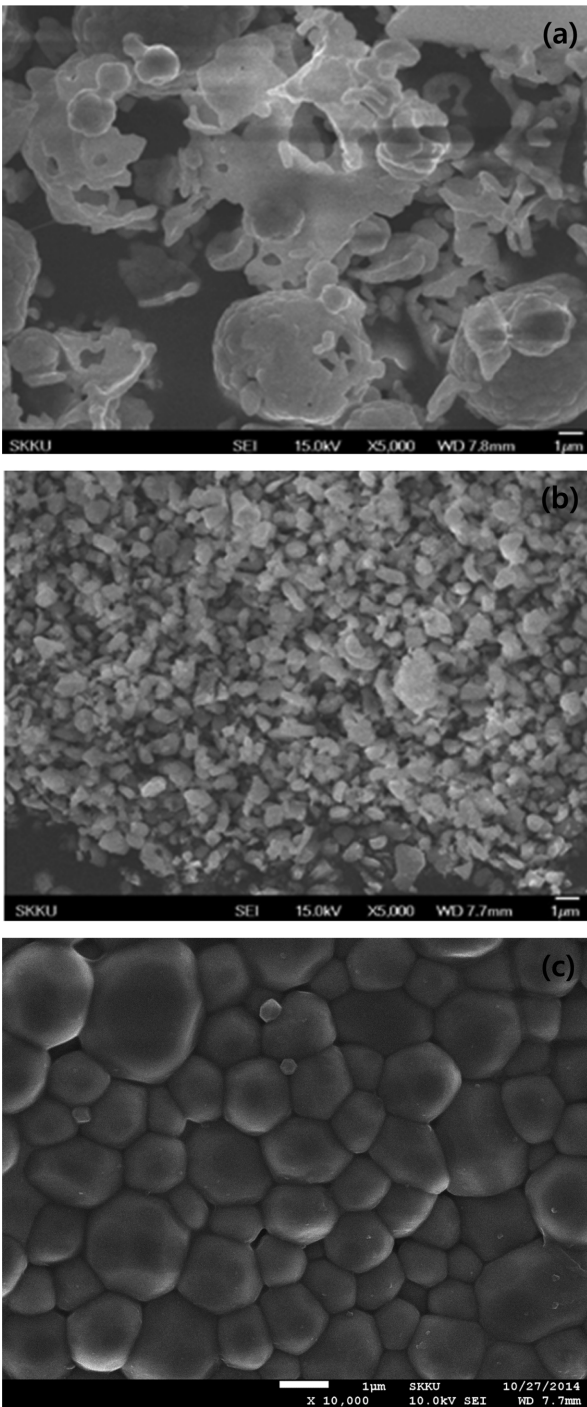


Fig. 2. SEM images of (a) YAG : Ce³⁺ powder before ball-milling, (b) YAG : Ce³⁺ powder after ball-milling and (c) plate after sintering at 1600°C for 24 hours.

화된다는 것을 확인할 수 있었으며, milling하지 않은 분말로 제조한 plate와 비교할 때 plate로 제작 후 pore의 형성이 감소하는 것을 확인하였다.

Fig. 3는 YAG : Ce³⁺의 PLE, PL 특성을 나타낸 그래프이다. YAG : Ce³⁺는 460 nm 중심의 여기 스펙트럼과,

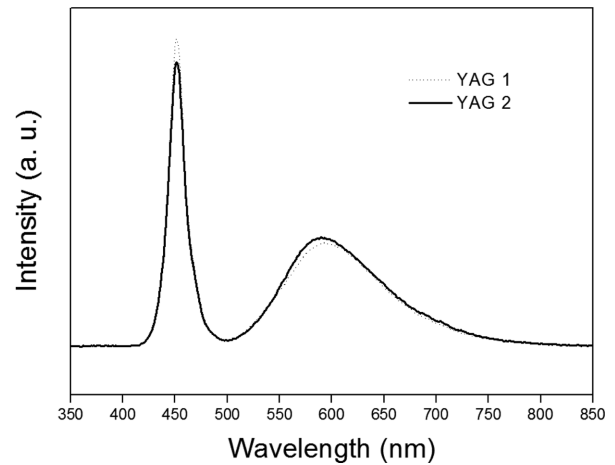


Fig. 3. PL properties of silver-coated and uncoated YAG : Ce³⁺ plates.

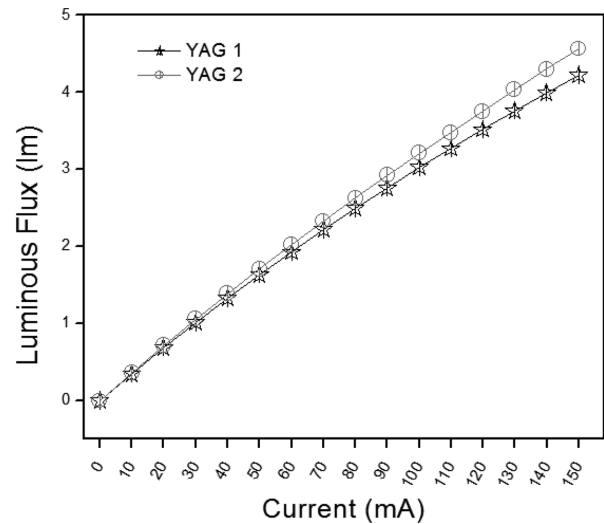


Fig. 4. The luminous flux of silver-coated and uncoated YAG : Ce³⁺ plates.

Ce³⁺ 이온의 에너지 준위 전이에 의한 590 nm 중심의 발광 스펙트럼을 나타냈다. Fig. 3의 YAG1은 측면 Ag 코팅을 하지 않은 YAG : Ce³⁺ plate, YAG2는 측면 Ag 코팅을 한 YAG : Ce³⁺ plate이다. PL 분석 결과, 측면 Ag 코팅 후 청색 영역의 PLE intensity는 감소하고, 황색 영역의 PL intensity는 증가하였다. 이 결과를 통해, 측면 Ag 코팅 후 LED chip에서 나온 blue 빛이 plate 내의 형광체와 더 많이 반응하여 yellow로 convert 된 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 EL(Electroluminescence) 분석을 통해 측정된 I-L 그래프이다. 측면 Ag 코팅 한 YAG2의 Luminous flux가 측면 코팅하지 않은 YAG1보다 약 9.4% 높게 측정되었다(Fig. 4). 이는 측면의 Ag가 플레이트 측면으로 빛이 새나가는 것을 막아주는 역할을 하기 때문이다. 즉, 플레이트 내의 전반사로 인한 light leakage를 줄여

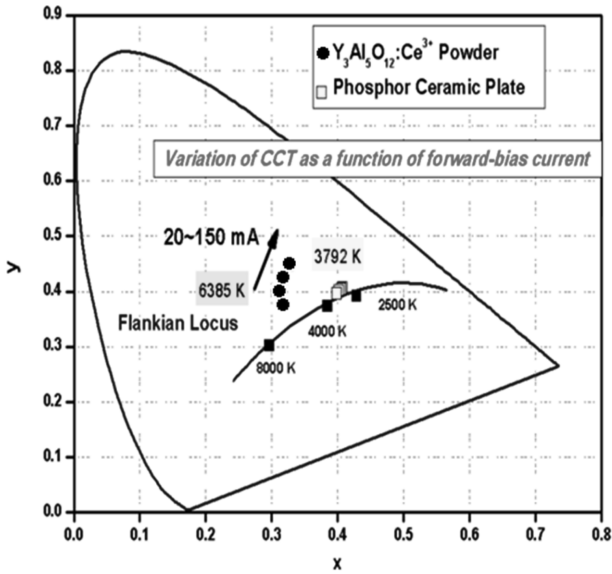


Fig. 5. CIE chromaticity diagram of YAG:Ce³⁺ powder and plate.

광 효율을 증가시킨 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 YAG:Ce³⁺ powder와 YAG:Ce³⁺ plate의 CIE 색좌표이다. YAG:Ce³⁺ powder는 열에 약하기 때문에 일정시간 전류를 가해주었을 때 형광체의 색온도 변화가 크다. 형광체 플레이트를 사용할 경우에는 열 안정성이 높아져 전류를 가해주었을 때에도 색온도가 3792 K 부근에서 크게 벗어나지 않는 것으로 나타났다.

Table 1은 인가전류에 따른 YAG1, YAG2의 색온도 변화와 연색지수 변화를 나타낸 표이다. 측면 Ag 코팅한 YAG2에서 색온도가 더 낮게 나왔지만, 색온도 변화 폭은 더 크게 측정되었다. 플레이트 측면을 Ag 코팅했을 때, light leakage를 줄여 광 손실을 줄일 수 있었지

Table 1
Luminous properties of silver-coated YAG:Ce³⁺ compared with uncoated one

IF (mA)	YAG1	YAG2	CRI	YAG1	YAG2
10	4523	3792	1	78.3	74.4
20	4534	3779	2	78.7	75.1
30	4570	3788	3	79.5	75.1
40	4572	3790	4	79.7	75.1
50	4579	3824	5	79.8	75.2
60	4618	3858	6	80	76.3
70	4618	3868	7	80.2	76.4
80	4669	3904	8	80.4	76.3
90	4663	3934	9	80.5	76.2
100	4710	3945	10	80.5	76.2
110	4712	4013	11	80.6	77.0
120	4716	4055	12	80.6	77.8
130	4760	4067	13	80.9	77.7
140	4761	4139	14	80.9	77.6
150	4766	4190	15	80.9	78.4

만, 열의 발생이 증가하여 CCT의 변화폭이 더 크게 나타난 것으로 사료된다.

연색지수(CRI, Color Rendering Index)는 YAG1과 YAG2의 두 경우에서 차이가 크지 않았지만, 측면 Ag 코팅 후인 YAG2의 연색지수가 소폭 감소한 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 고출력용 LED에서도 형광체가 열화되지 않고 안정적으로 구동할 수 있는 YAG:Ce³⁺ 형광체 플레이트를 제작하였다. 또한 광 산란으로 인한 손실을 줄여 광 효율을 높이기 위해 형광체 분말 크기 감소와 형광체 플레이트 측면을 Ag coating하고 광속, 색온도 등을 측정하였다.

본 연구의 결과로 형광체 분말 크기 감소를 통해 형광체 플레이트 내의 pore를 감소시키고, 형광체 플레이트 측면 Ag 코팅을 통해 광속이 증가한 것을 확인하였다. 또한, 플레이트 측면 Ag coating을 통해 색온도가 감소한 결과를 통해 warm-white 구현을 위한 방안이 될 수 있는 가능성도 볼 수 있었다. 다만, 연색지수 향상을 위한 방안은 향후 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

References

- [1] J.Y. Kim, G.S. Lee, M.A. Park, M.J. Shin, S.N. Yi, M. Yang, H.S. Ahn, Y.M. Yu, S.W. Kim, H.S. Kang, H.S. Jeon and N. Sawaki, "The growth of GaN on the metallic compound graphite substrate by HVPE", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 23 (2013), 213.
- [2] T. Nishida, T. Ban and N. Kobayashi, "High-color-rendering light sources consisting of a 350-nm ultraviolet light-emitting diode and three-basal-color phosphors", Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 3817.
- [3] D.A. Steigerwald, J.C. Bhat, D. Collins, R.M. Fletcher, M.O. Holcomb, M.J. Ludowise, P.S. Martin and S.L. Rudaz, "Illumination with solid state lighting technology", IEEE J. Sel. Top. Quant. 8 (2002) 310.
- [4] S.C. Allen and A.J. Stecki, "A nearly ideal phosphor-converted white light-emitting diode", Appl. Phys. Lett. 92 (2009) 143309.
- [5] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu and Y. Wang, "A new-generation color converter for high-power white LED: transparent Ce³⁺:YAG phosphor-in-glass", Laser Photonics Rev. 8 (2014) 158.
- [6] S.L. Jones, D. Kumar, R.K. Singh and P.H. Holloway, "Luminescence of pulsed laser deposited Eu doped yttrium oxide films", Appl. Phys. Lett. 71 (1991) 404.
- [7] J.Y. Cho, Y.R. Do and Y.-D. Huh, "Analysis of the factors governing the enhanced photoluminescence brightness of Li-doped Y₂O₃:Eu thin-film phosphors", Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 131915.