

## The effect of thickness on luminous properties of ceramic phosphor plate for high-power LD

Eun Kyung Ji\*, Chul Woo Lee\*\*, Young Hyun Song\*\*, Byung Woo Jeong\*\*\*, Mong Kwon Jung\*\*\*\* and Dae-Ho Yoon\*<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

\*SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

\*\*School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

\*\*\*LG Electronics, Material & Device Advanced Research Institute Advanced Optics Team, Seoul 06763, Korea

\*\*\*\*Hyosung Corporation, R&D Business Labs, Anyang 14080, Korea

(Received April 8, 2016)

(Revised April 18, 2016)

(Accepted April 20, 2016)

**Abstract** In the present paper, garnet structured  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$  (YAG : Ce) ceramic phosphor plate (CPP) for high power laser diode (LD) was prepared and optical properties were analyzed. We synthesized monodispersed spherical nano-sized YAG : Ce particles by liquid phase method, fabricated phosphor ceramic plate with the addition of  $Al_2O_3$ . 75  $\mu m$  and 100  $\mu m$  thick YAG : Ce CPPs were compared in terms of the factors of conversion efficacy, thermal quenching, luminance and correlated color temperature (CCT). In conclusion, conversion efficacy decreased by 25 % in both samples and 100  $\mu m$  thick sample provides better optical properties of thermal quenching, maximum light conversion efficacy and maximum luminance value.

**Key words** Laser diode, Ceramic phosphor plate,  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ , Luminous properties, Correlated color temperature

## 고출력 LD 용 형광체 세라믹 플레이트의 두께에 따른 광학 특성

지은경\*, 이철우\*\*, 송영현\*\*, 정병우\*\*\*, 정몽권\*\*\*\*, 윤대호\*<sup>\*,\*\*,\*†</sup>

\*성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

\*\*성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

\*\*\*LG전자 소재기술원, 서울, 06763

\*\*\*\*효성기술원, 안양, 14080

(2016년 4월 8일 접수)

(2016년 4월 18일 심사완료)

(2016년 4월 20일 게재확정)

**요약** 본 연구에서는 고출력 자동차 헤드램프용 LD에 적용 가능한 garnet 구조의 YAG : Ce 형광체 세라믹 플레이트를 제작하고 광학 특성을 분석하였다. 액상법을 이용하여 단분산된 구형 나노 YAG : Ce 입자를 합성하고 이를  $Al_2O_3$ 와 혼합하여 형광체 세라믹 플레이트를 제작하였다. 형광체 세라믹 플레이트의 두께를 75  $\mu m$ , 100  $\mu m$ 로 조절하여 두께에 따른 광 변환 효율, 열 소광(Thermal quenching), 휘도 및 색온도의 광학 특성을 비교하였다. 실험 결과, 광 변환 효율의 감소 폭은 모두 25 % 감소하였고, 열 소광, 최대 광 변환 효율 값, 최대 휘도 값은 100  $\mu m$  일 때 더 높게 나타났다.

### 1. 서론

LED는 p-n 접합에 순바이어스를 가했을 때 정공과 전자가 재결합하여 빛을 방출하는 다이오드이다. LED는 저소비전력, 고효율, 긴 수명의 장점을 기반으로 일반조

명 뿐 아니라 LCD-TV 백라이트, 차량용 헤드램프 등에 적용되고 있다. 현재 백색 LED를 구현하기 위해 가장 보편적으로 사용되는 방법은 청색 InGaN LED chip과  $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ (YAG : Ce) 황색 형광체를 함께 이용하여 청색광과 파장변환된 황색광이 백색광을 구현하는 방법이다[1-3]. YAG : Ce 형광체는 란타넘 원소인 Ce +3가 이온의 5d-4f 전자전이 때문에 4f-4f 전자전이를 하는 희토류 이온보다 넓은 범위에 걸쳐 550 nm 중심의 파장

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: dhyoon@skku.edu

스펙트럼이 500~700 nm 영역에서 나타나며,  $Ce^{3+}$  이온은 5d-4f 전자 전이가 비교적 잘 되기 때문에 높은 발광 효율을 나타낸다[4]. YAG:Ce은 에폭시 수지와 혼합하여 InGaN LED chip 위에 도포되거나, 형광체 플레이트 형태로 제작하여 InGaN LED chip로부터 이격된 원격 형광체로 이용한다. 형광체-에폭시 수지 혼합물은 청색 LED chip 바로 위에 도포되기 때문에 LED chip에서 나온 빛이 열의 형태로 흡수되고 형광체가 열화되어 광 효율이 감소하게 된다[5]. 또한, LED는 주입전류가 증가하면 광출력 포화가 일어나 효율이 급격히 감소하는 드롭(drop) 현상이 발생한다. 따라서, 드롭(Efficiency droop) 현상이 없고 스위칭 속도가 빠른 고출력 LD에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이를 위해 에폭시 수지의 사용을 배제한 형광체 세라믹 플레이트가 제안되었다. 형광체 플레이트로는 phosphor in glass(PiG), 단결정 형광체 플레이트, 다결정 형광체 세라믹 플레이트가 있다 [6, 7]. 기존의 형광체-에폭시 수지를 도포하는 방식과 비교하였을 때, PiG가 비교적 열적 안정성과 광 효율이 더 높게 나타나지만 고출력 LD에 적용하기는 어렵다. 따라서, 저비용, 단순 공정으로도 열적 안정성이 뛰어나고 기계적 특성이 우수한 고출력 LD용 다결정 형광체 세라믹 플레이트에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

다결정 형광체 세라믹 플레이트의 특성은 광 흡수원이 되는 불순물과 산란원이 되는 미세구조적 결함 제어에 의해 영향을 받는다. 이를 결정하는 주요 변수로는 원료 형광체 분말의 순도, 모양, 크기와 형광체 세라믹 플레이트의 소결 공정 조건이 있다. 미 산란(Mie scattering)에 의하면 형광체 분말의 크기가 50 nm 이하인 경우에는 가시광 영역 빛의 산란 손실이 없으며, 소결 시 입자 성장 속도의 국부적인 차이는 기공의 생성을 일으키기 때문에 형광체 세라믹 플레이트 제조 시 나노 크기의 단분산된 구형 입자가 요구된다[8].

본 연구에서는, 단분산된 구형의 나노 YAG:Ce 형광체를 합성하고, 이를 이용하여 형광체 세라믹 플레이트를 제작하였다. 또한, 형광체 세라믹 플레이트의 두께 변수가 광학 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  두께의 세라믹 플레이트를 제작하여 광학 특성을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

Yttrium nitrate(Sigma-Aldrich, 99.9%), Cerium nitrate(Sigma-Aldrich, 99% pure)를 증류수에 용해시켜 0.1 M 혼합 수용액 A를 만든다. Aluminum nitrate nonahydrate(Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$  pure), Ammonium aluminum sulfate dodecahydrate(Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$  pure)를 증

류수에 용해시켜 0.1 M 혼합 수용액 B를 만든다.  $Y^{3+}$ 과  $Al^{3+}$ 의 화학양론적 비율이 3:5가 되도록 두 수용액 A, B를 혼합하고 Urea(Sigma-Aldrich, 99.5% pure)와 증류수를 혼합한다. 90°C에서 1시간 stirring, 2시간 30분 aging한 후 증류수와 무수에탄올로 washing한다. 100°C에서 18시간 건조 후, 1100°C에서 5시간 하소하여 구형의 단분산된 나노 YAG:Ce 입자를 얻는다.

합성한  $Y_{2.85}Al_5O_{12}:Ce_{0.15}$ 와 Aluminum oxide(Sigma-Aldrich, < 50 nm), 10% PVA 수용액을 혼합하여 ZrO<sub>2</sub> ball로 24시간 milling한 후, 건조시킨다. 혼합 분말을 직경 9 mm의 mold로 25 MPa 하중에서 2분 유지하여 가압 성형한 후, 냉간 등방압 가압법으로 300 MPa 하중에서 30분 유지하여 pellet을 제작한다. 가압 성형한 pellet은 1600°C에서 12시간 유지(승온조건 5°C/min, air atmosphere)하여 소결한다. 제작한 형광체 세라믹 플레이트는 75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  두께로 mirror-polishing하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 합성한 YAG:Ce 형광체 분말의 SEM image이다. 구형의 단분산된 입자들이 합성된 것을 확인할 수 있으며, 입자 크기는 약 400 nm 정도이다. Fig. 1(b)는 합성된 분말로 제작한 형광체 세라믹 플레이트를 경면폴리싱 한 후 표면을 관찰한 SEM 결과이다. 어둡게 나타나는 상과 밝게 나타나는 상이 관찰되었다. EDX 측

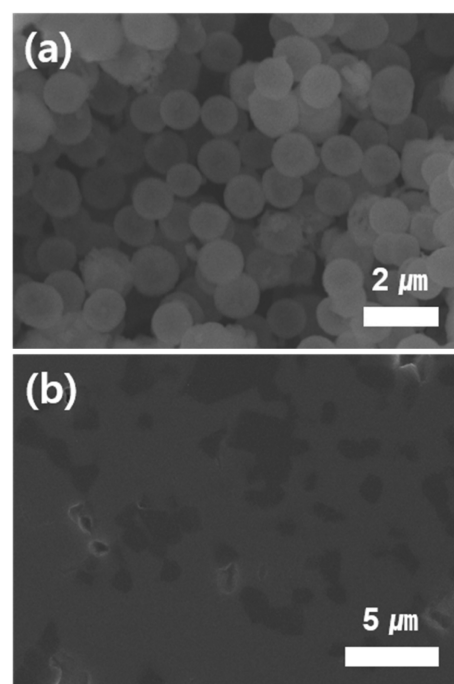


Fig. 1. SEM images of (a) YAG:Ce powder and (b) surface of YAG:Ce CPP.

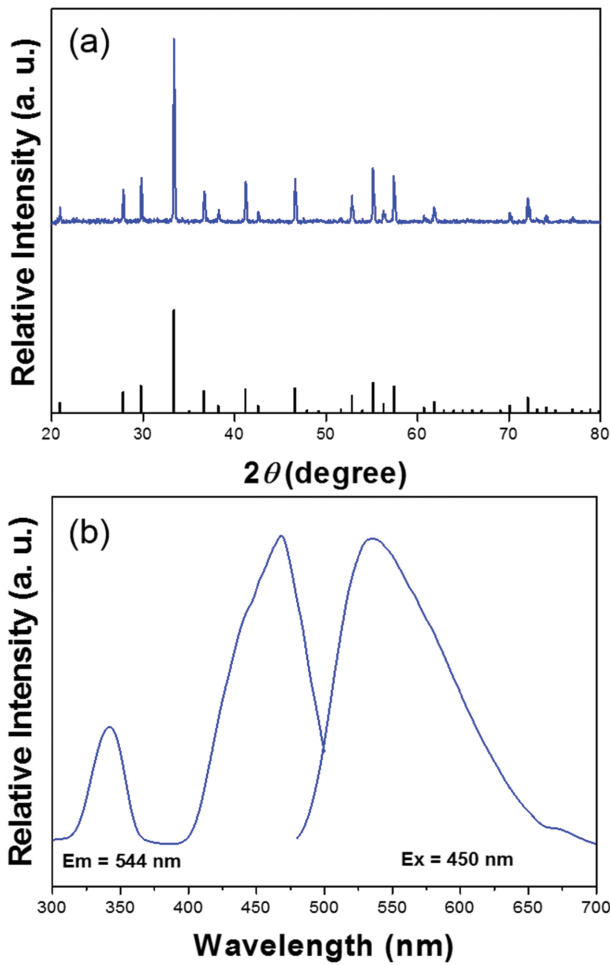


Fig. 2. (a) PL spectra and (b) X-ray diffraction patterns of synthesized YAG:Ce.

정 결과 어둡게 보이는 부분은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 밝게 보이는 부분은 YAG:Ce 상으로 나타났다. 따라서, YAG:Ce을 기지로 하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  상이 고르게 분포되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 2(a)는 합성한 YAG:Ce 형광체의 PL spectrum이다. YAG:Ce은 450 nm 중심의 여기 스펙트럼과 560 nm 중심의 발광 스펙트럼을 나타낸다. 여기, 발광 스펙트럼은 각각  $\text{Ce}^{3+}$  이온의  $4f^1 \rightarrow 5d^1(T_{2g})$  전이와  $5d^1(T_{2g}) \rightarrow 4f^1$  전이에 기인한다[9]. Fig. 2(b)는 합성한 YAG:Ce 형광체의 XRD 분석 결과이다. 합성한 파우더는 JCPDS card No. 33-0040과 일치하는 pure YAG phase임을 확인하였으며, 불순물 상은 검출되지 않았다. 따라서, 란탄족 이온인 Ce +3가 이온은 희토류 이온인 Y +3가 이온 자리에 치환되었으며, YAG 구조에 변화를 일으키지 않고 doping 된 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 복사속에 따른 광변환 효율을 나타낸 그래프이다. 초기 광 변환 효율 값은 두께 75  $\mu\text{m}$  일 때 172.3 lm/W, 두께 100  $\mu\text{m}$  일 때 188.1 lm/W로 나타났다. 이는 두께가 두꺼울수록 LD에서 나온 청색광이 YAG:Ce에

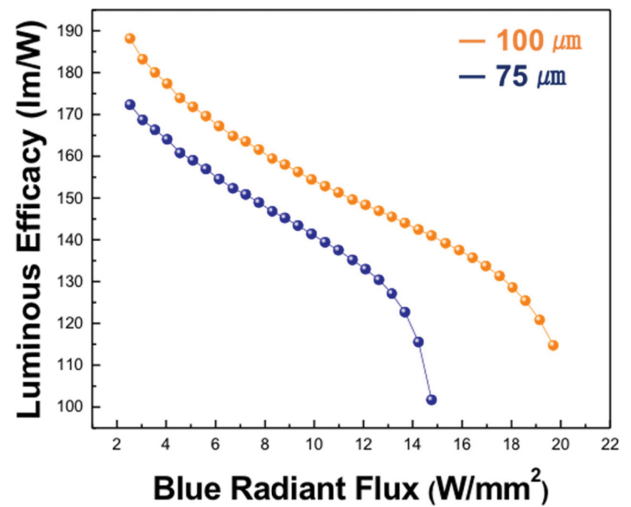


Fig. 3. Luminous Efficacy as a function of blue radiant flux.

의해 파장변환이 더 많이 일어난 것으로 사료된다. 초기 광변환 효율과 비교하여 thermal quenching이 일어날 때 광변환 효율은 두께 75  $\mu\text{m}$  샘플은 41% 감소, 두께 100  $\mu\text{m}$  샘플은 39% 감소한 것으로 보아 감소폭에는 큰 차이가 없었다. 즉, 광변환 효율 감소에 관여하는 주요 인자는 형광체 세라믹 플레이트의 두께보다는 Ce 농도인 것으로 사료된다. Thermal quenching은 여기상태인 5d 준위에서 바닥상태인 4f 준위로의 비방사 전이에서 나타나는 활성화 에너지 차이에 의해 발생한다. 온도가 높아지면서 들뜬 상태의 평형위치가 바닥 상태 에너지를 벗어나 곡선의 밖에 위치하는 경우에는, 여기되어 들뜬 상태인 전자가 바닥상태 에너지 준위와 들뜬 상태 에너지를 나타내는 그래프의 교점에 도달한 후 비발광 천이로 바닥 상태로 되돌아간다[10]. 형광체 세라믹 플레이트의 두께가 100  $\mu\text{m}$ 에서 75  $\mu\text{m}$ 으로 25% 감

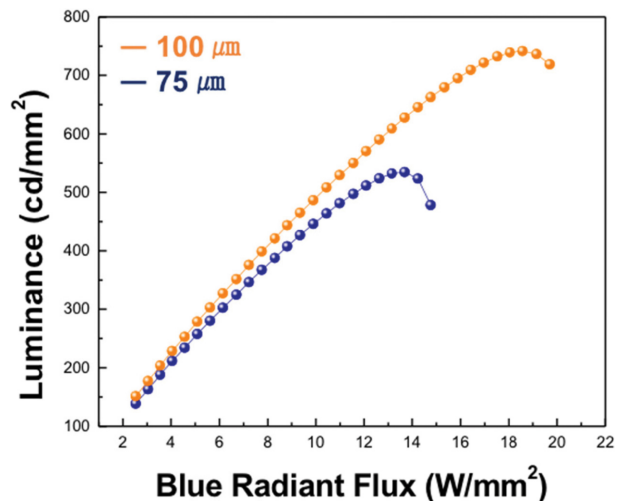


Fig. 4. Luminance as a function of blue radiant flux.

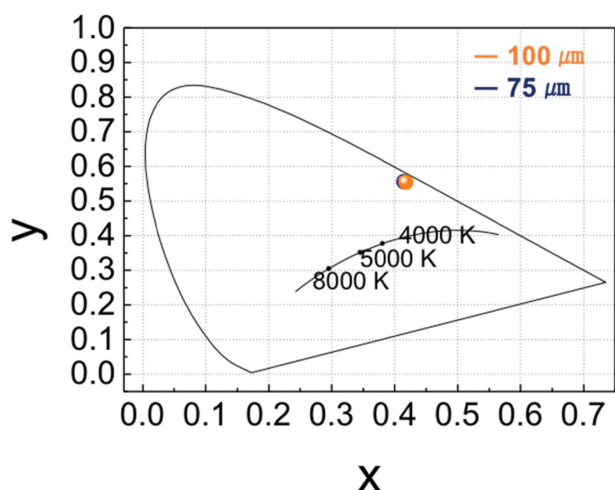


Fig. 5. CIE chromaticity diagram of YAG:Ce CPPs with different thickness.

소할 때, thermal quenching이 일어나는 복사속의 값이 25 % 감소했다. 따라서 두께가 얇을수록 열에 의한 영향을 더 쉽게 받는 것으로 나타났다.

Fig. 4는 전압인가에 따른 휘도를 나타낸 그래프이다. 두께 75  $\mu\text{m}$  일 때 최대 휘도 값은  $14.77 \text{ W/mm}^2$ 에서  $534.7 \text{ cd/mm}^2$ , 두께 100  $\mu\text{m}$  일 때 최대 휘도 값은  $19.70 \text{ W/mm}^2$ 에서  $741.5 \text{ cd/mm}^2$ 로 나타났다. 두께가 100  $\mu\text{m}$  일 때, 두께 75  $\mu\text{m}$  일 때보다  $206.8 \text{ cd/mm}^2$  높게 나타났다. 두께가 두꺼울 때 더 높은 복사속에서 더 높은 휘도를 나타내는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  두께의 YAG:Ce 형광체 플레이트의 CIE 색좌표를 나타낸 그림이다. 상관 색온도(Correlated Color Temperature)는 75  $\mu\text{m}$  두께인 샘플은 평균 상관 색온도 4154 K, 100  $\mu\text{m}$  두께 샘플은 평균 상관 색온도 4110 K을 나타냈다. 두께 75  $\mu\text{m}$  샘플이 100  $\mu\text{m}$  두께 샘플보다 색온도가 40 K 높게 측정되었으나, 상관 색온도 차이가 미미하여 형광체 세라믹 플레이트의 두께가 상관 색온도에는 크게 영향을 주지 않았음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 단분산된 구형의 나노 YAG:Ce을 합성하고, 이를 이용하여 고출력 LD에 적용 가능한 형광체 세라믹 플레이트를 제작하였다. 두께에 따른 형광체 세라믹 플레이트의 광학 특성을 비교하기 위해 75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  두께로 폴리싱하여 광 변환 효율, 휘도, 색좌표를 측정하여 광학 특성을 비교 분석하였다. 광 소광이 일어나는 복사속 값은 두께 100  $\mu\text{m}$  일 때  $19.70 \text{ W/mm}^2$ ,

75  $\mu\text{m}$  일 때 25 % 감소한  $14.77 \text{ W/mm}^2$ 로 나타났다. 광 변환 효율의 총 감소폭은 두께가 75  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  일 때 각각 41 %, 39 %로 나타나 두께에 영향을 크게 받지 않는 것으로 사료된다. 본 연구를 통해 두께가 형광체 세라믹 플레이트의 두께가 색온도에 크게 영향을 주지 않지만, 두께가 두꺼울수록 열에 의한 영향을 적게 받아 thermal quenching 특성이 개선되며, 이에 따라 휘도와 광 변환 효율 또한 높게 나타남을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20153030012560).

#### 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. Tech. 23 (2013) 213.
- [2] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting", Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 1687.
- [3] S. Nakamura and G. Fasol, "The Blue Laser Diode", Springer, Berlin (1997) 216.
- [4] H.J. Sung, Y.R. Do and Y.D. Huh, "Synthesis and optical properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S}:\text{Ce}$  phosphors", J. Korean Chem. Soc. 50 (2006) 471.
- [5] Y. Narukawa, "White-light LEDs", Opt. Photon. News 15 (2004) 24.
- [6] R. Zhang, H. Lin, Y. Yu, D. Chen, J. Xu and Y. Wang, "A new-generation color converter for high-power white LED: transparent  $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$  phosphor-in-glass", Laser Photonics Rev. 8 (2014) 158.
- [7] S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, S. Yamamoto and S. Tanabe, "YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development", Proc. of SPIE 5941 (2005) 594111-1.
- [8] S. Fujita, Y. Umayahara and S. Tanabe, "Influence of light scattering on luminous efficacy in  $\text{Ce}:\text{YAG}$  glass-ceramic phosphor", J. Ceram. Soc. Jpn. 118 (2010) 128.
- [9] C.D. Marshall, J.A. Speth, S.A. Payne and W.F. Krupke, "Ultraviolet laser emission properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{LiSrAlF}_6$  and  $\text{LiCaAlF}_6$ ", J. Opt. Soc. Am. B 11 (1994) 2054.
- [10] X. Zhang, H. He, Z. Li, T. Yu and Z. Zou, "Photoluminescence studies on  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Ce}^{3+}$ -doped  $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ ", J. Lumin. 128 (2008) 1876.