

Fabrication and analysis of luminous properties of phosphor ceramic for laser headlamp in automotive application

Seung Hee Choi^{*}, Seok Bin Kwon^{*}, Jung Hyeon Yoo^{*}, Jae Pil Kim^{**}, Wan Ho Kim^{**},
Ho-Jung Jeong^{**}, Bo Young Kim^{**}, Dae Ho Yoon^{*,***,†} and Young Hyun Song^{**,†}

^{*}School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University (SKKU), Suwon 16419, Korea

^{**}Photoconversion Material Research Center, Korea Photonics Technology Institute (KOPII), Gwangju 61007, Korea

^{***}SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

(Received March 30, 2020)

(Revised April 6, 2020)

(Accepted April 13, 2020)

Abstract In this study, phosphor ceramics were fabricated, and optical properties were analyzed for application to next-generation automotive laser headlamps by using a spherical YAG : Ce phosphor with a garnet structure synthesized based on the spray drying method. The thickness of phosphor ceramic using spherical YAG : Ce phosphor was obtained with 100 μm , 150 μm , and 200 μm to investigate the effect of thickness on optical properties such as light conversion efficiency, heat dissipation, luminance and color temperature. The results of this study are expected to play a significant role in the manufacturing process for the fabrication of phosphor ceramic by solving issues such as the high cost and low yield in the conventional liquid method to manufacture YAG : Ce nano fluorescent materials.

Key words Laser headlamp, YAG : Ce, Phosphor ceramic, Spray drying method

자동차용 레이저 헤드램프를 위한 형광체 세라믹 제조 및 발광 특성 분석

최승희^{*}, 권석빈^{*}, 유정현^{*}, 김재필^{**}, 김완호^{**}, 정호중^{**}, 김보영^{**}, 윤대호^{*,***,†}, 송영현^{**,†}

^{*}성균관대학교 신소재공학과, 수원, 16419

^{**}한국광기술원 광변환소재연구센터, 광주, 61007

^{***}성균관대학교 성균나노과학기술원, 수원, 16419

(2020년 3월 30일 접수)

(2020년 4월 6일 심사완료)

(2020년 4월 13일 게재확정)

요약 본 연구에서는 차세대 자동차 레이저 헤드램프 적용을 위하여 분무건조법을 통하여 가넷 구조를 갖는 구형의 YAG : Ce 형광체를 합성하였으며 이를 기반으로 형광체 세라믹을 제조하고 광학적 특성을 분석하였다. 분무건조법 기반으로 합성된 구형의 YAG : Ce 형광체를 이용한 형광체 세라믹의 두께를 100 μm , 150 μm , 200 μm 로 조절하여 두께에 따른 광변환 효율, 열 소광, 휘도 및 색온도의 광학적 특성을 비교하였다. 연구 결과, 양자효율 및 광속 값은 두께가 150 μm 일 때, 가장 높게 나타났다. 본 연구 결과는 기존의 액상법을 기반으로 한 YAG : Ce 나노 형광체 제조의 고 비용, 저 수율 등의 문제점을 개선한 방법으로 향후, 형광체 세라믹 제조에 큰 역할을 할 수 있을 것이라 기대된다.

1. 서론

자동차에 있어서 헤드램프는 부피는 작지만 자동차의 기능과 디자인 부분에 차지하는 비중이 매우 큰 주요 부품이다. 헤드램프는 자동차의 눈이 되며, 운전자를 위한

시야 확보와 다른 차량이나 보행자에게 차량의 존재를 알리는 역할을 통하여 안전하게 운전을 할 수 있도록 도와주는 하나의 핵심 장치이다[1]. 최근 자동차 헤드램프 산업의 발전은 광원의 사용 수명 증가, 친환경, 에너지 절감 등을 요구함에 따라 제논 램프에서 발광 다이오드(LED; light emitting diode)를 채택하는 비율이 늘어났다[2-4]. 그리고, 차세대 헤드램프로는 레이저 다이오드(LD; laser diode)를 적용하는 쪽으로 기술의 흐름이 점

[†]Corresponding author

E-mail: dhyoon@skku.edu, yhsong83@kopti.re.kr

점 변하고 있다[2,3,5]. 일반적으로 헤드램프의 백색을 구현하기 위해 가장 보편적으로 사용하는 방법은 InGaN 청색 칩과 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce) 황색 발광 형광체를 조합하여 원하는 색온도의 백색을 구현한다[3,6,7]. 현재까지 백색광을 구현하기 위하여 취한 방식은 InGaN 청색 칩에 형광체와 에폭시 레진을 도포한 뒤 경화하는 방식(PiS; phosphor in silicone)을 사용하였다[5,8]. 하지만, 이 방식에서는 청색 LED 칩에서 방출되는 열에 의해 형광체가 열화되어 광 효율이 급격히 감소가 되는 현상이 발생하게 된다[2,5,9].

또한, LED는 주입전류가 증가함에 따라 광 출력 포화가 일어나 효율이 급격히 감소하는 효율 저하(Efficiency Droop) 현상이 발생한다[10]. 대안으로, Efficiency Droop 현상이 없고, 빠른 스위칭 속도, 좁은 발광 스펙트럼 및 높은 발광 효율을 제공하는 LD가 가장 유망한 고출력 광원으로 주목받고 있다[11,12]. 하지만, PiS 방식은 열화현상으로 인하여 LD에 적용이 적합하지 않다[6,9].

이러한 문제를 해결하기 위해 기존 PiS 유형의 사용을 배제한 글라스 형광체(PiG; phosphor in glass), 형광체 세라믹(PC; phosphor ceramic), 단결정 형광체(SC; single crystal) 등 디스크 유형의 방식이 제안되었다[2,5,6,9,11,13]. 하지만 PiG의 경우 PiS와 마찬가지로 LD 적용시 열화현상에 의하여 효율의 급격한 저하를 보이며, SC의 경우 긴 공정시간 및 고 비용의 문제점이 LD 적용의 걸림돌이 된다[12,14-16].

본 연구에서는 위에서 언급한 PiS, PiG, SC에서 벗어난 다결정 형광체 세라믹 기반의 LD 특성에 관하여 논의하고자 한다. 특히, 다결정 형광체 세라믹을 제조하기 위해 기존의 액상법을 이용한 YAG:Ce 형광체 합성에서 벗어난 저 비용 및 대량생산이 가능한 분무건조법을 이용하여 YAG:Ce 형광체를 합성하고, 이를 기반으로 형광체 세라믹을 두께별로 제조를 통하여 광속, 색온도, 연색지수 등 차세대 레이저 헤드램프용 형광체 세라믹 제조기술에 대한 정보를 제공하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. YAG:Ce 형광체 합성

나노미터 크기의 원재료 Y_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$, CeO_2 를 몰 비율에 맞게 무게를 측정 후, Ethanol에 분산시켜 ZrO_2 ball로 24시간 밀링을 통하여 $1000^\circ C$ 에서 하소 및 YAG:Ce 분말을 얻는다. 얻어진 YAG:Ce 분말은 TEOS 0.5 wt%와 함께 Ethanol에 분산시켜 ZrO_2 ball을 이용하여 24시간 2차 밀링을 한 후, 분무건조법을 통하여 구형의 분말을 얻는다.

2.2. 형광체 세라믹 제조

30Φ mold를 이용하여 25 MPa 하중에서 15분 유지하여 가압 성형한 후, 냉간 등방압 가압법으로 300 MPa 하중에서 30분 유지하여 형광체 세라믹을 제조한다.

2.3. 소결 공정

제조된 형광체 세라믹은 $800^\circ C$ 에서 3시간 유지(승온조건 $3^\circ C/min$, Air 분위기)하여 Calcination 한다. Calcination 과정을 거친 후, $1600^\circ C$ 에서 12시간 유지(승온조건 $3^\circ C/min$, air 분위기)하여 소결한다.

2.4. 연마 공정

제조된 형광체 세라믹은 100 μm , 150 μm , 200 μm 두께로 mirror-polishing 후, 5 mm \times 5 mm 크기로 절단한다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1는 분무건조법 기반으로 합성된 YAG:Ce 형광체의 SEM 관찰 결과이다. 용매로 DI-Water를 이용하여

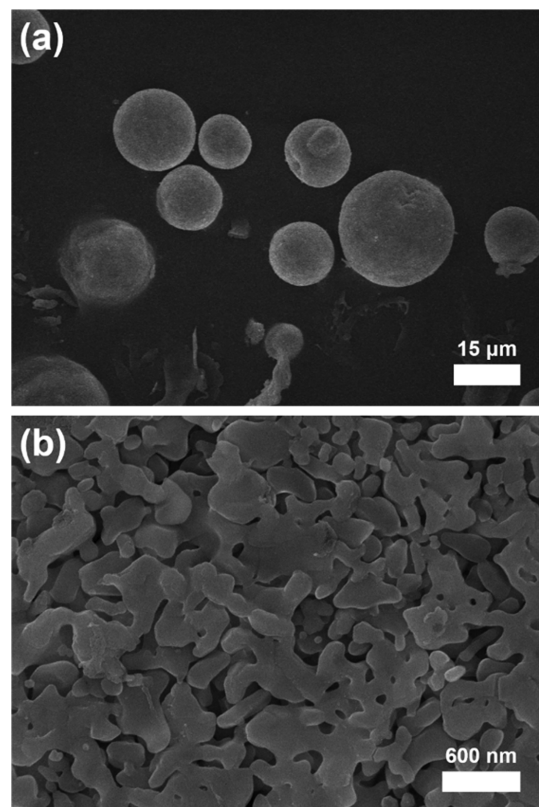


Fig. 1. SEM images of YAG:Ce phosphor synthesized using spray drying method (a) $\times 10,000$, and (b) $\times 30,000$.

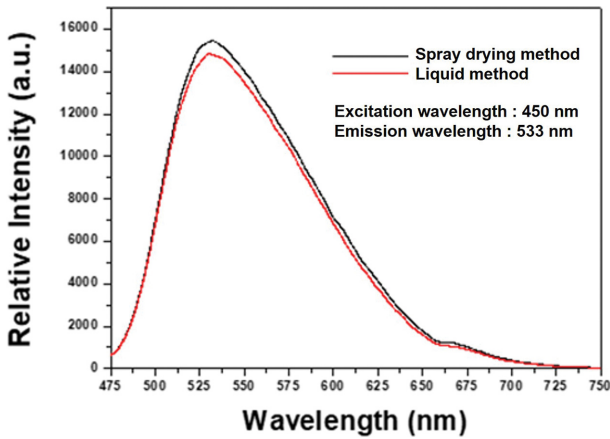


Fig. 2. PL properties of YAG:Ce phosphors synthesized by spray drying method and liquid phase method.

분산하였고, ZrO₂ 볼을 사용하여 ball milling을 진행하였다. 분산되어 있는 분말은 분무건조 및 소성을 통하여 1차 YAG:Ce 형광체 분말을 획득한 이미지이다. 분무건조법을 통하여 합성된 YAG:Ce 형광체 분말은 10~15 μm 크기의 구형의 단분산된 형태임을 확인하였으며, 각 분말의 내부에 나노 분말이 형성 되어있는 것을 확인하였다.

Figure 2는 분무건조법과 액상법 기반의 YAG:Ce 형광체의 합성 후 광발광(PL; photoluminescence) 특성 비교 결과이다. 두 방법 모두 여기, 발광 스펙트럼은 각각 Ce³⁺ 이온의 4f¹ → 5d¹(T_{2g}) 전이와 5d¹(T_{2g}) → 4f¹ 전이에 기인하는 스펙트럼을 보였다. 특히, 분무건조법으로 합성된 YAG:Ce 형광체 분말은 액상법으로 합성된 시료에 비하여 약 5% 정도 PL 발광 피크의 강도가 높았으며, 이 결과를 통하여 YAG:Ce 형광체 세라믹 제조를 위한 형광체 합성에 있어서 분무건조법이 더욱 효율적인 합성법임을 판단할 수 있었다.

Figure 3은 분무건조법을 기반으로 합성한 YAG:Ce 형

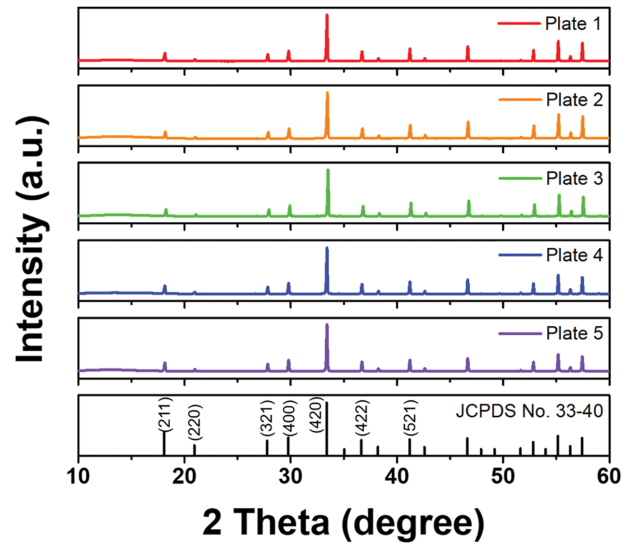


Fig. 3. XRD patterns of phosphor ceramics fabricated using YAG:Ce synthesized through spray drying method.

광체를 형광체 세라믹으로 제조한 시료의 X-선 회절(XRD; X-ray diffraction) 분석 결과이다. 제조 공정의 재현을 위하여 동일한 조건으로 제조된 5개의 형광체 세라믹 (Plate 1-5)에 대하여 평가하였다. 제조된 형광체 세라믹의 XRD 분석 결과 JCPDS card (No. 33-40)과 일치하였고 불순물 상은 검출되지 않았으며 따라서 순수한 YAG phase임을 확인하였다. 이는, 활성제인 Ce³⁺ 이온이 모체 Y³⁺ 이온 자리에 치환되었으며, YAG 구조에 변화를 일으키지 않은 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4(a)는 형광체 세라믹의 두께에 따른 광속 특성 결과이다. 1.5 W Blue LD를 기반으로 적분구 내에서 1 A의 전류 조건하에 측정을 실시하였다. 이때, 150 μm 두께를 갖는 형광체 세라믹의 광속이 135.6 lm으로 가장 높게 나타났다. 이는 Blue LD의 형광체 세라믹의 투과 및 광 변환 효율에 기인한 것이라 사료된다. Figure 4(b)

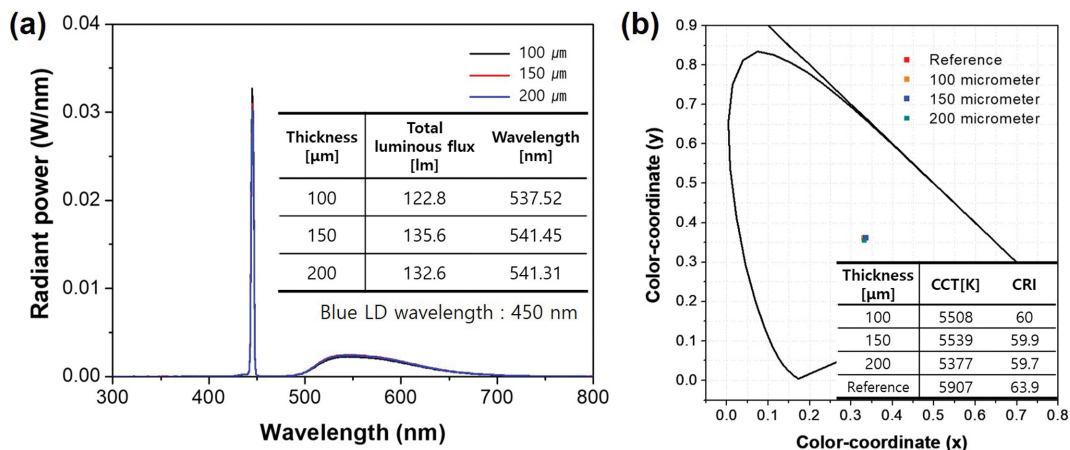


Fig. 4. Characteristics according to the thickness of the phosphor ceramic (a) Luminous flux, and (b) Color coordinates.

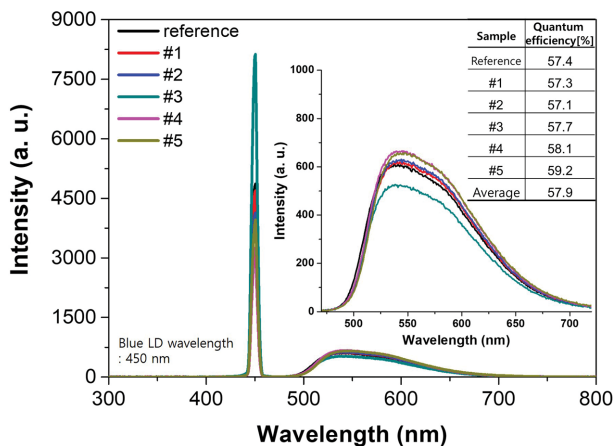


Fig. 5. Quantum efficiency of phosphor ceramics fabricated based on spray drying method.

는 CIE-Color Space를 나타낸다. 100~200 μm 의 두께를 갖는 형광체 세라믹의 색 온도 및 색 좌표가 Reference 대비 거의 일치하는 것이 확인되었으며, 이는 조명용부터 차량용까지 다양한 분야에 응용될 수 있는 특성을 나타냈다.

Figure 5는 분무건조법을 기반으로 합성된 YAG : Ce 형광체를 이용하여 동일한 조건 하에서 150 μm 두께로 5개의 형광체 세라믹을 제조한 후 이의 양자효율을 측정 한 결과이다. 양자효율 측정결과 Reference 시료 대비 약 1% 이상 양자효율이 높은 것을 확인하였다. 이 결과를 통하여 액상법을 기반으로 합성된 나노 형광체를 사용하는 것 보다 분무건조법을 이용하여 합성된 마이크로 크기의 형광체를 사용하는 것이 형광체 세라믹의 제조에 있어서 더 효율적인 방법임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 차세대 자동차 레이저 헤드램프용 고효율을 갖는 형광체 세라믹을 두께별로 제조하였다. 또한, 형광체 세라믹을 제조하기 위한 YAG : Ce 형광체 합성방법으로 액상법 대비 대량생산 및 저 비용 공정을 위한 방법으로 분무건조법을 도입하였다. 이를 기반으로 형광체 분말 크기, XRD, 광속, 색좌표 및 색온도 등을 상세히 분석하였다.

특히, 형광체 세라믹의 두께가 150 μm 일 때, 기존 Reference 대비 1 A의 전류조건하에서 광속이 135.6 lm 양자효율 또한 평균 57.9%로 높은 결과를 보여주었다. 본 연구의 결과로 독창적 핵심기술을 통해 개발된 형광체 세라믹의 차세대 자동차용 고 출력 레이저 헤드램프에 적용할 수 있는 가능성을 확인하였으며, 관련사업의 교두보를 마련하는 기술적 효과를 기대할 수 있을 것이라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(P0006080, Nano size phosphor가 적용된 고출력 LD/LED용 Poly-ceramic type Phosphor Plate 개발). 이 논문은 2020년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2017R1D1A1B03028781).

References

- [1] X. Long, J. He, J. Zhou, L. Fang, X. Zhou, F. Ren and T. Xu, "A review on light-emitting diode based automotive headlamps", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41 (2015) 29.
- [2] H. Jeon, L.-W. Tu, M.R. Krames, M. Strassburg, E.G. Villora, S. Arjoca, D. Inomata and K. Shimamura, "Single-crystal phosphors for high-brightness white LEDs/LDs", *Light-Emitting Diodes: Materials, Devices, and Applications for Solid State Lighting XX* 9768 (2016) 976805.
- [3] C. Basu, M. Meinhardt-Wollweber and B. Roth, "Lighting with laser diodes", *Advanced Optical Technologies* 2 (2013) 313.
- [4] K.P. Streubel, K. Eichhorn, H.W. Yao and E.F. Schubert, "LEDs in automotive lighting", *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications X*, 6134 (2006) 613405.
- [5] M.H. Kane, J. Jiao, N. Dietz, J.-J. Huang, A. Lenef, J. Kelso, M. Tchoul, O. Mehl, J. Sorg and Y. Zheng, "Laser-activated remote phosphor conversion with ceramic phosphors", *Thirteenth International Conference on Solid State Lighting* 9190 (2014) 91900C.
- [6] H. Chen, H. Lin, J. Xu, B. Wang, Z. Lin, J. Zhou and Y. Wang, "Chromaticity-tunable phosphor-in-glass for long-lifetime high-power warm w-LEDs", *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 8080.
- [7] Y. Ohno, "Spectral design considerations for white LED color rendering", *Optical Engineering* 44 (2005) 111302.
- [8] W.K. Jeung, S.Y. Hong, S.M. Choi, S. Yi, Y.B. Yoon, H.J. Kim, S.J. Lee and K.Y. Park, "Silicon-based, multi-chip LED package", *Proceedings 57th Electronic Components and Technology Conference* (2007) 722.
- [9] W.J. Chung and Y.H. Nam, "Review—a review on phosphor in glass as a high power LED color converter", *ECS J. Solid State Sc.* 9 (2019) 016010.
- [10] M. Auf der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues and A. Di Carlo, "Efficiency drop in green InGaN/GaN light emitting diodes: The role of random alloy fluctuations", *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 027401.
- [11] Y.H. Song, S.B. Kwon, M.K. Jung, W.K. Park, J.H. Yoo, C.W. Lee, B.K. Kang, W.S. Yang and D.H. Yoon, "Fabrication design for a high-quality laser diode-based ceramic converter for a laser headlamp application", *Ceramics International* 44 (2018) 1182.
- [12] S. Li, Q. Zhu, D. Tang, X. Liu, G. Ouyang, L. Cao, N. Hirotsaki, T. Nishimura, Z. Huang and R.-J. Xie, "Al₂O₃-

- YAG:Ce composite phosphor ceramic: a thermally robust and efficient color converter for solid state laser lighting”, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 8648.
- [13] I.T. Ferguson, S. Fujita, J.C. Carrano, S. Yoshihara, A. Sakamoto, T. Taguchi, I.E. Ashdown, S. Yamamoto and S. Tanabe, “YAG glass-ceramic phosphor for white LED (I): background and development”, *Fifth International Conference on Solid State Lighting* 5941 (2005) 594111.
- [14] Y. Peng, Y. Mou, Q. Sun, H. Cheng, M. Chen and X. Luo, “Facile fabrication of heat-conducting phosphor-in-glass with dual-sapphire plates for laser-driven white lighting”, *J. Alloys Compd.* 790 (2019) 744.
- [15] Y.H. Song, E.K. Ji, B.W. Jeong, M.K. Jung, E.Y. Kim and D.H. Yoon, “High power laser-driven ceramic phosphor plate for outstanding efficient white light conversion in application of automotive lighting”, *Scientific Reports* 6 (2016) 31206.
- [16] S.B. Kwon, B.Y. Kim, I.S. Jang, S.W. Jeon, W.H. Kim, J.P. Kim, M.K. Jung, B.W. Jeong, B.K. Kang, D.H. Yoon and Y.H. Song, “Fabrication and luminous properties of phosphor ceramic for application in automotive laser headlight”, *Current Applied Physics*, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.001>.