

## Ce:YAG remote phosphor coating for white LED with silica sol binder

Su Jin Gim, Ha Na Park\*, Jae Ho Choi\*\*,\*\*\*, Yoon Sung Jung\*\*,\*\*\* and Hyeong-Jun Kim\*\*\*,†

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Yongin 16890, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Dankook University, Yongin 16890, Korea

\*\*Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Korea

\*\*\*Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

(Received August 25, 2021)

(Revised September 28, 2021)

(Accepted September 29, 2021)

**Abstract** The applicability of the white LED from the blue LED of the coating film as a binder for surface and curved coatings were confirmed. The particle size of YAG is  $D_{50}$ : 9~10  $\mu\text{m}$ , and the crystal structure is garnet ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), cubic. The coating film had no cracks, at the same time, the silica sol was uniformly coated with YAG phosphor, and the YAG content and thickness in the coating film showed a tendency to increase up to 40  $\mu\text{m}$  in proportion to the increase in the amount added. Furthermore, as the YAG content increased, the PL emission intensity increased and the color coordinate shift toward the end of the chromatic locus curve was confirmed.

**Key words** Silica sol, YAG phosphor, Coating, PL, White LED

## Silica sol 바인더를 적용한 백색 LED용 Ce:YAG remote 형광체 코팅

김수진, 박하나\*, 최재호\*\*,\*\*\*, 정윤성\*\*,\*\*\*, 김형준\*\*\*,†

단국대학교 죽전캠퍼스 고분자공학과, 용인, 16890

\*단국대학교 죽전캠퍼스 화학공학과, 용인, 16890

\*\*한양대학교 신소재공학과, 서울, 04763

\*\*\*한국세라믹기술원, 이천, 17303

(2021년 8월 25일 접수)

(2021년 9월 28일 심사완료)

(2021년 9월 29일 게재확정)

**요약** Silica sol에 YAG 형광체를 첨가량별로 spin 코팅 후, 코팅막의 blue LED에서 백색광이 발현되는 정도와 표면 및 곡면 코팅용 binder로써, 적용가능성을 확인하였다. SEM, PSA를 통해 YAG의 입자 크기는  $D_{50}$ : 9~10  $\mu\text{m}$  내외이며, XRD를 통해 YAG의 결정구조가 garnet( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), cubic인 것을 확인하였다. 코팅막은 crack이 없고 동시에 silica sol이 YAG 형광체를 균질하게 도포된 형상을 보였으며, 첨가량 증가와 비례하게 코팅막 내에서 YAG 첨가량과 두께는 최대 40  $\mu\text{m}$ 까지 증가하는 추세를 보였다. 그리고 YAG 첨가량이 증가할수록 PL emission intensity 증가와 chromatic locus 곡선 끝 방향으로 색좌표 이동을 확인하였다. Soda-lime 유리기판 표면에 코팅 후, crack이 없으며 YAG 형광체가 균질하게 도포된 코팅성과 코팅막의 백색광 발현특성을 확인할 수 있었고 이는 직접적으로 LED에 다양한 형태의 형광 형상의 구현이 가능하다는 것을 의미한다.

### 1. 서론

LED(Light Emitting Diode)란 기본적으로 P-N 접합 다이오드 반도체이다. 기존 광원과 비교하였을 때, LED는 소비전력이 적고 크기가 작아 친환경적 제품에 적용

되는 기술 중 하나이다[1-3]. 또한 여러 디자인 요소를 적용하여 새로운 형태의 조명을 개발할 수 있다는 장점이 있다[4-6]. 현재 백색 LED는 주로 자동차 전조등, 실내 조명등 및 조명장치와 표시장치에서 폭넓게 활용되고 있다[7,8].

백색 LED는 일반적으로 청색 계열의 빛을 방출하는 InGaN 계 LED 칩 위에 파장변환 물질인 황색 형광체를 도포하는 형태로 백색광을 구현한다[8,9]. 형광체는

†Corresponding author

E-mail: goldbud@kicet.re.kr

백색 LED의 발광특성과 성능에 직접적으로 영향을 끼치며  $Ce^{3+}$ 이 활성제로 첨가된 YAG(Yttrium Aluminium Garnet)계가 백색 LED에 주로 적용되고 있다[10]. YAG 형광체는 우수한 내열화 특성과 열적 안정성 및 높은 휘도 특성을 갖는다[11]. 현재 사용되고 있는 형광체의 형태는 대표적으로 분말과 remote 형태로 나눌 수 있다. Remote 형태는 bulk, coating 방법 등이 있다. 하지만 bulk 형태 그대로 LED를 만드는 것은 직접적으로 LED에 원하는 형광 형태를 자유롭게 구현하는데 제한이 따른다. 그리고 기존의 고온 장시간 열처리 공정을 수반하는 고상 합성법을 통하여 형광체 입자의 형태나 크기를 제어하는 것은 비교적 어렵다[12].

반면 졸-겔법과 같은 액상 반응법은 투명 기판에 코팅막 형성이 용이하다[13-15]. 만일 silica sol을 바인더로써 YAG 형광체에 일정 수준 이상의 접합성을 보인다면, 형광체 분말과 sol을 이용한 coating remote 형광체를 200°C 이하의 낮은 온도에서 구현할 수 있기 때문에 형상 자유도뿐 아니라 생산성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

본 논문에서 silica sol에 YAG 형광체를 혼합하여 soda-lime 유리 기판의 표면에 코팅하는 방법의 적용가능성을 확인하기 위하여 YAG와 silica sol 혼합비에 따른 형광 특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

YAG 형광체(대주전자재료, Ce:YAG Phosphor, Korea)의 크기와 형상을 확인하기 위해 SEM(JSM-6701F, JEOL, Japan)과 PSA(LA-950V2, HORIBA, Japan)으로 관측하였다. 바인더는 silica sol(Ranco, Rasicoat-FC200, Korea)와 경화제(Ranco, Rasicoat-FC200, Korea)를 9:1 중량비로 혼합하여 상온에 4시간 동안 교반 후, 제조하였다. 이 바인더 용액에 YAG 형광체를 0~80 wt% 별로 첨가하여 총 9가지의 시료를 준비하였다. YAG 입자의 크기와 분산성을 고려하여 균질한 코팅막 형성을 위해 spin coating(ef-4op, E-flex, Korea)을 적용하였다. Spin coating의 조건은 800 rpm, 120 sec로 하였다. 20×25 mm 면적의 slide glass 기판에 코팅을 진행하였다. Spin coating 후, 건조오븐에 30°C, 1시간 동안 건조 시킨 후 산화분위기에서 1°C/min의 승온속도로 하여 130°C에서 1시간 동안 열처리하였다. Silica sol 용액에 YAG 형광체를 혼합하여 유리기판에 코팅시킨 기판은 3D 레이저 현미경(OLS40-SU, OLYMPUS, Japan)을 사용하여 코팅두께를 측정하였다.

Silica sol과 YAG 첨가에 따른 코팅 기판의 발광특성은 Photoluminescence(PRO-5200, DARSA, Korea)을 이용

하여 여기과장과 발광과장을 측정하였다. 광원으로는 Xe-lamp를 사용하였으며 과장범위는 240~1100 nm로 적용하였다. 안료 첨가량별로 코팅층의 휘도를 확인하고 blue LED를 켜는 때 효과적으로 백색광을 구현해내는 정도를 확인하기 위해 광량을 측정하여 색 좌표를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1에서 YAG의 입자 크기는 1~10 μm로 다양한 형상과 분포를 보이며 분석결과(Fig. 2)로써, 입자분포도에 따른 크기를 의미하는  $D_{10}$ 은 6.2 μm,  $D_{50}$ 은 9.8 μm,  $D_{90}$ 은 14.8 μm,  $D_{99}$ 은 20.1 μm임을 확인하였다. YAG 형광체의 결정 구조를 판단하기 위하여 XRD(D/MAX-5200, Rigaku, Japan)를 분석한 결과 값을 Fig. 3에 나타내었다. 이는 garnet( $Y_3Al_5O_{12}$ )이며, 결정구조는 cubic인 것을 확인하였다. Figure 4는 YAG 형광체를 코팅한

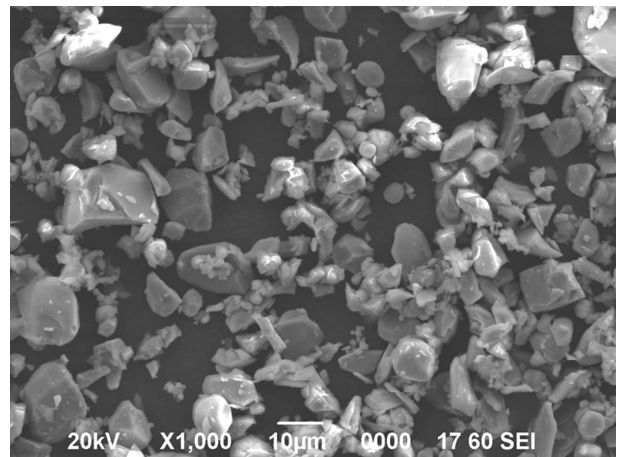


Fig. 1. Surface morphology of Ce:YAG phosphor powder: x1k.

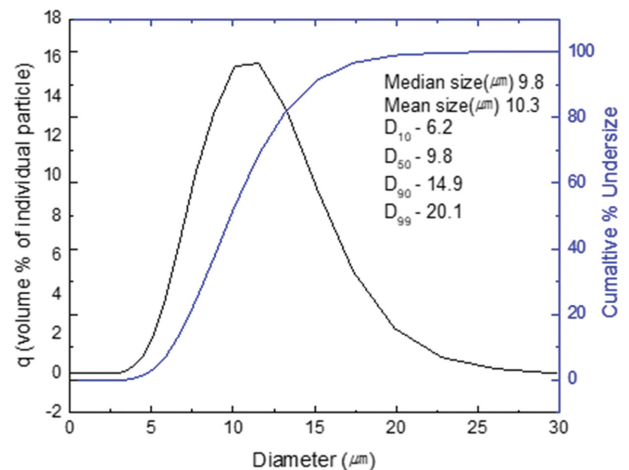


Fig. 2. Particle size analyze of Ce:YAG phosphor powder.

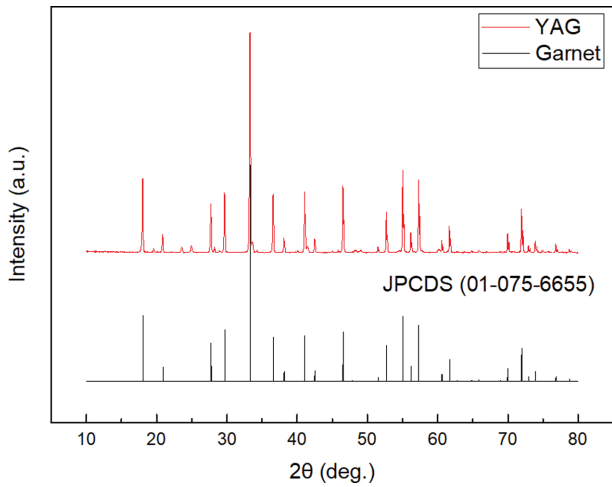


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Ce:YAG phosphor powder.

slide 유리 기판에 blue LED를 노출 후, 백색광을 발현하는 정도를 나타낸 실측 이미지이다. (e)부터 (f) 시편까지는 blue LED가 YAG 코팅막을 통과하면서 백색광으로 전환되는 것으로 확인 가능하다. Figure 5는 PL 발광특성으로서 주된 peak는 550 nm에서 YAG의 첨가량이 증가함에 따라 peak의 이동없이 세기만 증가하는 것을 측정되었다. YAG의 첨가량이 10 wt%에서 20 wt%로 변화되었을 때 가장 급격한 PL emission intensity의 증가를 보였으며 전반적으로 YAG의 첨가량과 세기는 비례관계를 나타내었다. Figure 6는 코팅한 기판의 색좌표이다. YAG 첨가량비가 증가함에 따라 chromatic locus 곡선의 끝방향으로 색좌표가 이동하였다. 즉, 이는 YAG 형광체 첨가량 증가에 따라 발광 세기가 증가하는 것을 의미한다.

Ce:YAG 첨가량에 따른 주된 550 nm 파장에서 주된 peak의 세기 증가와 CIE상에 yellowish 현상은 Zhang et al.의 고휘도 백색 LEDs 구현을 위한 PiG(Phosphor

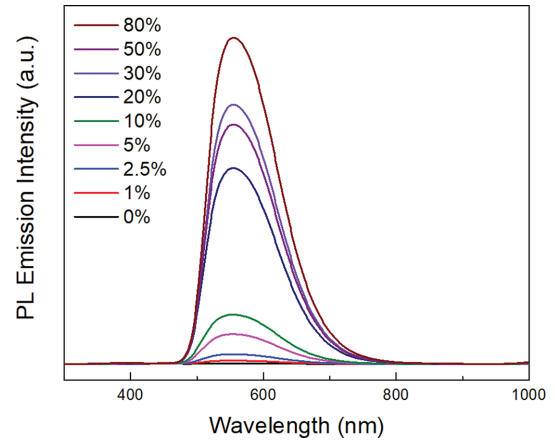


Fig. 5. Photoluminescence of silica-coated on glass substrate according to amount of YAG.

in glass)에 YAG( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ) 첨가효과에 대한 연구 결과와 일치한다[16]. 다만, 이전 발표된 연구에서는 YAG 첨가량이 최대 6 wt%으로 첨가량비가 본 연구에 비해 상대적으로 한정적이나 첨가량에 따른 yellowish 현상은 동일한 경향성을 나타내었다. 추가적으로 유사한 수준의 첨가량일지라도 PiG에서 YAG의 첨가량을 증가하는 것보다 YAG 분말을 silica sol로 표면 코팅한 것이 yellowish 현상을 강하게 나타나는 것을 CIE 상 x, y 값을 비교함으로써 확인 가능하다.

YAG 첨가량 증가와 비례하게 PL 증가와 CIE의 yellowish 현상이 발생하는 이유는 YAG 분말의 적층현상 때문인 것으로 생각된다. Figure 7은 silica sol 내의 YAG 첨가량에 따른 두께를 나타낸 것이다. 코팅층의 두께를 측정된 데이터로서 YAG 형광체의 첨가량이 증가함에 따라 두꺼워지는 경향성을 나타내었다. Figure 9에서 SEM으로 관측한 표면미세구조상 (e)에서 (f)를 기준으로 첨가량이 변화함에 따라 표면에 YAG 형광체가 균

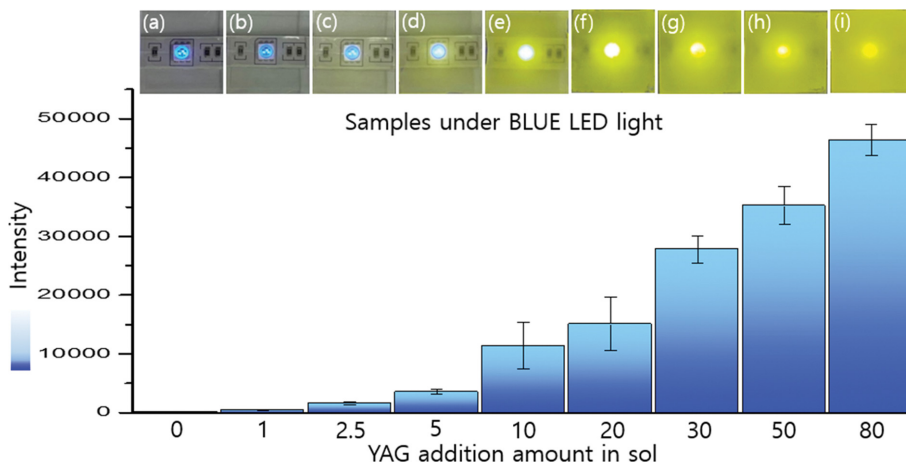


Fig. 4. Blue LED of silica coating on surface: YAG (wt%), (a) 0, (b) 1, (c) 2.5, (d) 5, (e) 10, (f) 20, (g) 30, (h) 50, (i) 80.

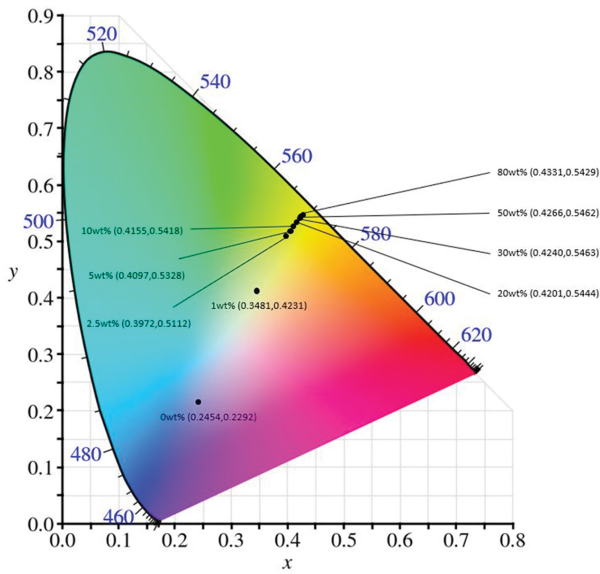


Fig. 6. CIE of silica-coated on glass substrate according to amount of YAG.

일하게 분포되기 보다는 형광체 분말간에 적층되는 현상들이 관측되었다.

Figure 8는 각 silica sol에 YAG 형광체를 0~80 wt%

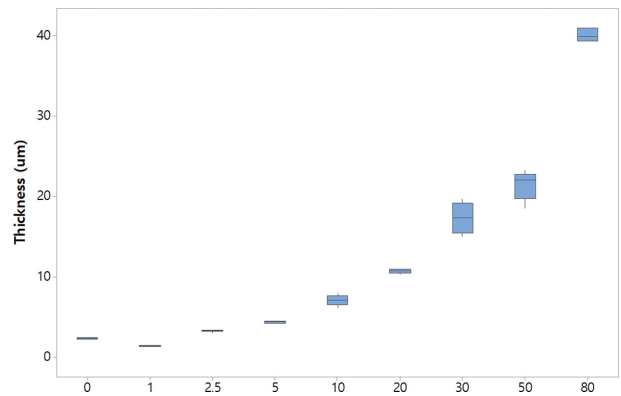


Fig. 7. Thickness of silica-coated on glass substrate according to amount of YAG.

별로 코팅한 기판을 SEM으로 표면미세구조를 관측한 이미지이다. 첨가량과 비례하게 형광체 분말의 첨가량 증가하는 것으로 보이며 Fig. 1과 비교해 봤을 때, 분말 표면에 silica sol이 코팅된 듯한 표면과 분말의 첨가량 비와 무관하게 코팅막의 균열은 존재하지 않았다. 이를 통해 silica sol이 YAG 형광체에 바인더와 같은 접합 역할을 함으로써 코팅막이 안정적으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면이나 곡면에 코팅하여 다양한 형상

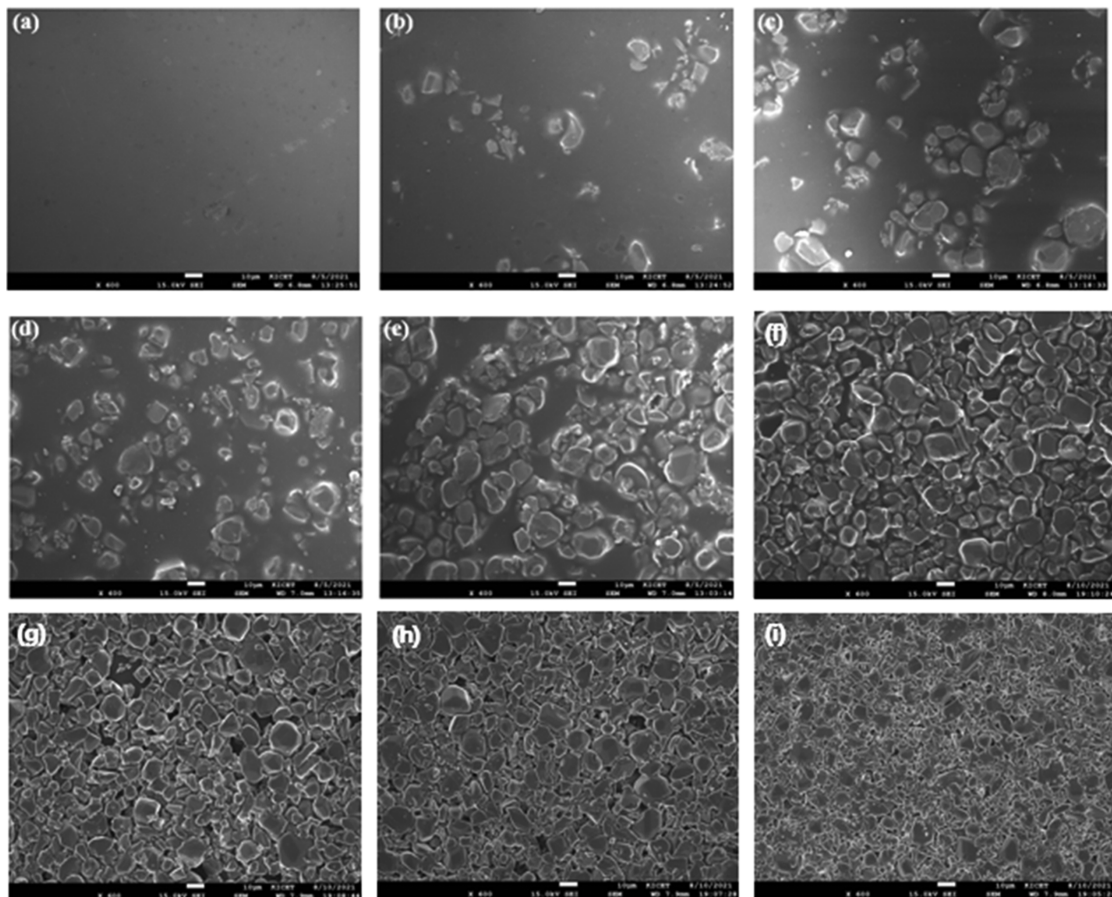


Fig. 8. Surface morphology with amount of YAG (wt%), x600: (a) 0, (b) 1, (c) 2.5, (d) 5, (e) 10, (f) 20, (g) 30, (h) 50, (i) 80.

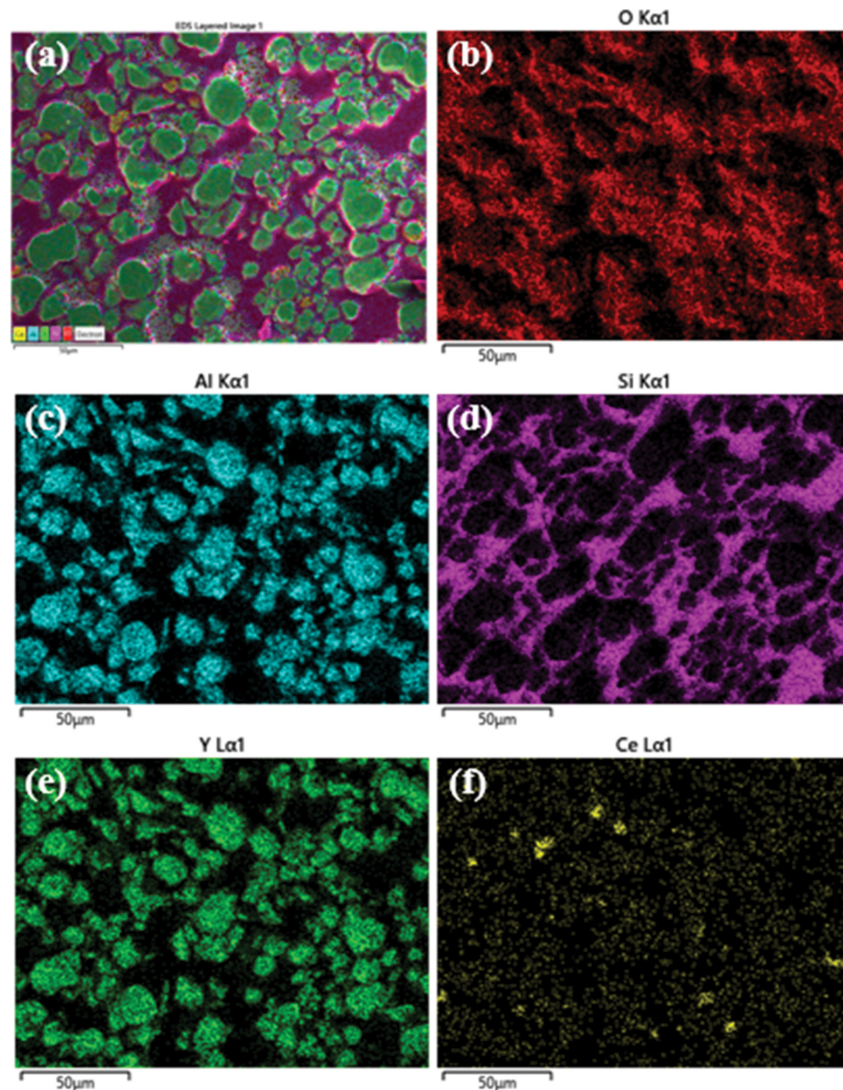


Fig. 9. Chemical composition of YAG with silica coating surface: EDS mapping of (a) layered images, (b) elements O, (c) elements Al, (d) elements Si, (e) elements Y, (f) elements Ce.

으로 응용 가능할 것으로 생각된다. Figure 9는 코팅한 기관의 원소분포 상태를 분석하기 위해 EDS mapping한 결과이다. 화학조성의 종류는 O, Al, Si, Y, Ce를 나타내었으며, 코팅막의 분말 부분은 YAG 주성분인 Y, Al, Ce 그리고 Si가 부분적으로 같이 나타났고 분말 외의 부분은 Si 성분으로 확인할 수 있었다. 표면미세구조 뿐만 아니고 EDS 성분분석을 통해서도 YAG 분말을 silica 성분이 안정적으로 접합을 한 상태로 존재하는 것으로 보여진다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 silica sol에 YAG 형광체를 0~80 wt% 첨가하여 코팅한 soda-lime 유리 기관을 blue LED에서

나오는 파장을 투과 시켜 백색광이 발현되는 정도를 확인하였다. 이때 YAG 분말의 기존 특성이 유지되면서 기관에 코팅막 안정성 및 두께와 구조특성을 분석하였다.

YAG의 입자 크기는  $D_{50}$ : 9~10  $\mu\text{m}$  내외이며 결정구조는 garnet( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), cubic이다. 코팅막의 YAG 형광체 첨가량이 증가함에 따라 PL 분석에서는 550 nm의 주된 peak 위치는 변동이 없이 intensity가 증가되며 동시에 CIE에서 yellowish 현상을 나타내었다. 이는 분말 적층 현상이 원인으로 판단되며, 코팅층의 두께는 YAG 형광체 첨가량에 비례하였으며, 80 wt%를 첨가 했을 때는 40  $\mu\text{m}$  두께로 코팅되었다.

본 연구로부터 soda-lime 유리기관에 silica sol이 YAG 형광체의 기존 powder 상태의 광특성을 유지하면서 동시에 crack이 없는 안정된 코팅을 가능하게 하는 바인더 역할을 잘 수행하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 백

색 LED용 Ce:YAG계 형광체 분말을 silica sol에 적용하여 표면이나 곡면에 코팅할 수 있는 형광 형상을 자유롭게 구현할 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 한국연구재단(NRF)[NRF-2020M3H4A3106001]으로 부터 지원을 받아 연구되었습니다.

## References

- [ 1 ] J.M. Kim, J.K. Park, K.N. Kim, S.J. Lee, C.H. Kim and H.G. Jang, "Synthesis and luminescent characteristics of  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$  yellow phosphor for LEDs", *J. Korean Chem. Soc.* 50 (2006) 238.
- [ 2 ] H.W. Choi and J.H. Ko, "Analysis of luminous characteristics of white LEDs depending on yellow phosphors", *Korean J. Opt. Photon.* 24 (2013) 64.
- [ 3 ] W.K. Chung, K.H. Park, H.J. Yu and S.H. Kim, "Fabrication of white light-emitting diodes from YAG:Ce blending with CdSe/ZnSe quantum dots as phosphor", *Korean J. Chem. Eng.* 15 (2009) 2140.
- [ 4 ] H.W. Choi and J.H. Ko, "Temperature effect on the optical properties of YAG and silicate phosphor-based white light emitting diodes", *Korean J. Opt. Photon.* 24 (2013) 135.
- [ 5 ] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano and T. Mukai, "White light emitting diodes with super-high luminous efficacy", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 354002.
- [ 6 ] J.M. Kim, J.K. Park, K.N. Kim, S.J. Lee, C.H. Kim and H.G. Jang, "Synthesis and luminescent characteristics of  $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5:\text{Eu}^{2+}$  yellow phosphor for LEDs", *J. Korean Chem. Soc.* 50 (2006) 238.
- [ 7 ] J.I. An, C.H. Han, J.K. Park and C.H. Kim, "Synthesis of phosphor for light-emitting diodes by sol-gel method", *Korean J. Mater. Res.* 14 (2004) 749.
- [ 8 ] S.H. Choi, S.B. Kwon, J.H. Yoo, J.P. Kim, W.H. Kim, H.J. Jeong, B.Y. Kim, D.H. Yoon and Y.H. Song, "Fabrication and analysis of luminous properties of phosphor ceramic for laser headlamp in automotive application", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 30 (2020) 74.
- [ 9 ] S.K. Lee and H.U. Choe, "Photoluminescence characteristics of YAG:Ce phosphor by combustion method", *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 20 (2007) 536.
- [10] W.T. Yoo, G.Y. Hong, I.W. Park, B.W. Jeoung and J.S. Yoo, "The effect of heat-treatment on YAG phosphors for LEDs applications", *Korean J. Chem. Eng.* 8 (2002) 5262.
- [11] S.M. Kim, S.H. Gee, J.I. Goo and T.O. Kim, "The luminescence properties of YAG:Tb<sup>3+</sup> phosphor prepared by hydrothermal synthesis", *J. Kor. Ceram. Soc.* 37 (2000) 746.
- [12] H.S. Yu, D.S. Gang and D.Y. Jeon, "Introduction to fluorescent metabolism for beginners", *Inf. Disp.* 11 (2010).
- [13] Shigeo Hamaguchi, "Coating technology by sol-gel method", *New Glass* 30 (2015) 4.
- [14] E.H. Park and B.S. Bae, "Sol-gel thin film coating process", *Ceram. Int.* 3 (2000) 22.
- [15] C.H. Won, "About the sol-gel method and its application", *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.* 28 (1991) 66.
- [16] X. Zhang, J. Yu, J. Wang, B. Lei, Y. Liu, Y. Cho, R.J. Xie, H.W. Zahng, Y. Li, Z. Tian, Y. Li and Q. Su, "All-inorganic light convertor based on phosphor-in-glass engineering for next-generation modular high-brightness white LEDs/LDs", *ACS Photonics* 4 (2017) 986.