

고온 안정성이 우수한 자동차 LED용 Red CaAlSiN₃:Eu²⁺ 형광체/Glass 세라믹 복합체 개발

윤창번^a

한국산업기술대학교 신소재공학과

Development of Red CaAlSiN₃:Eu²⁺ Phosphor in Glass Ceramic Composite for
 Automobile LED with High Temperature Stability

Chang-Bun Yoon^a

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 15073, Korea

(Received February 24, 2018; Revised March 19, 2018; Accepted March 27, 2018)

Abstract: Red phosphor in glasses (PiGs) for automotive light-emitting diode (LED) applications were fabricated with 620-nm CaAlSiN₃:Eu²⁺ phosphor and Pb-free silicate glass. PiGs were synthesized and mounted on high-power blue LED to make a monochromatic red LED. PiGs were simple mixtures of red phosphor and transparent glass powder. After being fabricated with uniaxial press and CIP at 300 MPa for 20 min, the green bodies were thermally treated at 550°C for 30 min to produce high dense PiGs. As the phosphor content increased, the density of the sintered body decreased and PiGs containing 30% phosphor had a full sintered density. Changes in photoluminescence spectra and color coordination were studied by varying the thickness of plates that were mounted after optical polishing. As a result of the optical spectrum and color coordinates, PiG plate with 210 μm thickness showed a color purity of 99.7%. In order to evaluate the thermal stability, the thermal quenching characteristics were measured at temperatures of 30~150°C. The results showed that the red PiG plates were 30% more thermally stable compared to the AlGaInP red chip.

Keywords: 620 nm CaAlSiN₃:Eu²⁺, Phosphor in glass (PiG), Automobile LED, Low temperature sintering, Red LED, Monochromatic LED, Pb-free silicate glass

1. 서론

고출력의 조명 및 전장 LED 색변환 소자로 sealing 소재인 glass 계열의 무기 봉지재가 활발히 연구되고 있다. 대부분의 백색 발광 다이오드(wLED)는 형광체를 실리콘 수지에 혼합하여 PKG에 도포하는 방식으로 사

용되고 있으나 열에 취약한 폴리머 수지를 사용하기 때문에 장기 신뢰성에서 열변색이 발생하고 과도한 열적 휘도 감소(thermal quenching) 특성을 보여 고출력 봉지재 소재로는 부적합하다 [1-3]. Glass로 대표되는 무기 봉지재는 고출력 백색 및 단색 LED의 온도 안정성 및 신뢰성을 향상시키는 장점이 있기 때문에 고출력 조명 및 전장에는 유기 실리콘 수지를 대체해 왔다. 특히, 가혹한 신뢰성 조건을 요구하는 전장용 head lamp (H/L) 및 day running light (DRL), turn signal amber LED는 PKG 소재로 무기질의 세라믹 형광체가 개발되어 왔다. 세라믹 형광체는 순수한 형광체 물질로

a. Corresponding author; cbyoon@kpu.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

구성된 phosphor ceramic (PC)과 glass와 형광체를 혼합하는 phosphor in glass (PiG)의 두 종류가 사용되고 있다. PC는 순수한 형광 물질인 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce³⁺) 및 $(Br,Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ 형광체 [4,5]로 이루어져 광변환 효율이 매우 우수하나 소결을 위해 높은 열처리 온도(>1,300°C)가 필요하기 때문에 제조단가가 높고 사용 가능한 형광체 조성이 제한되어 다양한 색의 구현이 어렵다. 반면 PiG 방식은 저온에서 소결 가능한 낮은 용점의 glass 소재를 사용하기 때문에 대량생산이 용이하고, 이종의 형광체를 사용할 수 있어 다양한 색깔의 구현이 가능한 장점이 있다 [6,7]. PiG는 유리 분말을 사용하여 PC보다 낮은 소결 온도(<750°C)에서 소결이 가능하기 때문에 YAG:Ce³⁺, Ca-SiAlON:Eu²⁺, CaAlSiN₃:Eu²⁺ (CASN:Eu²⁺) 형광체를 사용하여 다양한 연색 지수를 구현하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [8,9]. 자동차용 LED는 고출력이 요구되는 외부등에 주로 사용되며, 특히 자동차 전면의 head-lamp (H/L), day running light (DRL)과 옆면의 amber용 turn signal, 후면의 break용 red 등이 사용되고 있다. H/L, DRL, amber용 LED는 신뢰성이 우수한 blue 파장의 GaN chip과 세라믹 형광체 플레이트를 사용하여 우수한 신뢰성 특성을 보이거나, 후방의 red 브레이크등의 경우 열 특성이 취약한 AlInGaP계 chip을 사용하기 때문에 제한된 junction 온도에서만 사용 가능하다. YAG를 사용한 백색 PiG와 Ca- α -SiAlON을 사용한 Amber색 PiG는 약 700°C에서 소결 가능한 유리를 사용하여 제작되었다고 보고되나 [10], 아직 형광체를 사용한 고색 순도의 적색 LED는 CASN:Eu²⁺와 glass의 wetting성이 좋지 않고, CASN:Eu²⁺가 550°C 이상에서 휘도 저하가 발생하기 때문에 낮은 저온 소결 glass가 필요하여 full conversion red LED는 제작이 난해하다. CASN:Eu²⁺계 red 형광체는 높은 청색 여기 효율을 보이며, 우수한 열 안정성을 지니고 있어 차량용 단색 red LED에 적합 [11]하여 이를 이용하여 PiG 제작 시 신뢰성 및 열 특성이 매우 우수할 것으로 보인다. 따라서 본 연구에서는 소결 온도가 550°C 이하인 규산염 유리와 CASN:Eu²⁺ 형광체를 사용하여 고색 순도의 적색 LED용 고밀도의 PiG를 제작하였다. 전류 350 mA에서 작동하는 상업용 청색 LED 위에 두께 150~240 μ m PiG 플레이트를 장착하여 색 좌표, 색 순도, 중심파장 등의 광학 특성을 측정하였다. 제작된 PiG 플레이트와 기존의 red chip LED의 고온 휘도 유지율(thermal quenching)을 비교하기 위해 100°C

비 약 30% 향상되는 효과를 얻었다.

2. 실험 방법

SPZ 유리의 공칭 조성은 $5SiO_2-(80-x)P_2O_5-xZnO-15(B_2O_3+R_2O)$ (R=K 및 Na)으로 높은 순도(>99.9%)의 원료로 칭량하였고, 알루미늄 도가니를 사용하여 1,300°C에서 1시간 용융한 후 brass 몰드에서 급랭시켜 100 μ m 크기 이하의 입자로 분쇄하였다. 사용한 CASN:Eu²⁺ 형광체는 중심파장 620 nm 입도 D50 기준 13 μ m의 상용 파우더(MCC, BR102C)를 사용하였다. 형광체의 열적 한계온도를 측정하기 위해 형광체를 상온부터 600°C까지 온도를 승온하면서 발광(PL) 및 여기(PLE) 스펙트럼을 적분구가 장착된 분광계(DARSA PRO-5200, PSI, Korea)에서 측정하였다. 유리 분말과 형광체를 불밀에서 지르코니아불을 사용하여 약 1시간 동안 완전히 혼합하였고, 0.5 g의 혼합된 분말은 일축 프레스를 사용하여 10 mm 디스크 형태의 성형체로 제작 후에 300 MPa에서 20분 동안 등압축 성형(CIP)하였다. Glass와 CASN:Eu²⁺ 형광체의 비율(GtP)은 무게 비로 8:2로부터 6:4까지 변경하면서 BN plate에서 550°C에서 30분 동안 열처리하였고, 제작된 PiG를 주사 전자현미경(SEM, Nova Nano SEM230, FEI, US)을 사용하여 PiG 플레이트의 폴리싱 면을 관찰하였다. PiG 플레이트의 광 특성을 평가하기 위해 두께를 150~240 μ m로 변경하면서 시료를 제작하여 450 nm 청색 LED chip 위에 실장한 후 평가하였다. 가시 분광기(CAS-140CT, Instrument Systems, Germany)가 설치된 LED 측정기구로 PiG 장착형 LED의 광학 특성을 검사했다. Red LED의 열적 안정성을 평가하기 위하여 온

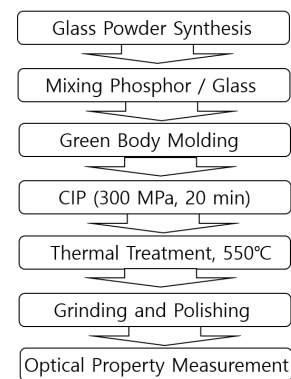


Fig. 1. Process flow for the experiments.

도를 상온에서 150°C까지 승온하면서 기존 red chip을 사용한 LED와 비교 평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Red 열적 안정성 및 glass 개발 결과

PiG를 제작하기 위해 먼저 상용의 CASN:Eu²⁺ red 형광체의 열적 안정성을 평가한 결과가 그림 2와 같다. 형광체를 450~600°C로 온도를 올리면서 30분 동안 열처리 후에 시료를 꺼내 450 nm의 여기(excitation) 파장을 조사한 상태에서 발광 강도를 측정하여 발광효율을 측정하였다. 사용한 CASN:Eu²⁺ 형광체는 약 620 nm의 peak 파장을 보이고 있으며, 측정된 색 좌표는 CIE 좌표계 기준으로 Cx, Cy는 각각 0.5502, 0.4471로 측정되며 내부 양자 효율은 약 95%로 평가되었다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 형광체는 550°C까지 최대 PL 강도를 유지한 후 열처리 온도가 상승함에 따라 PL 강도가

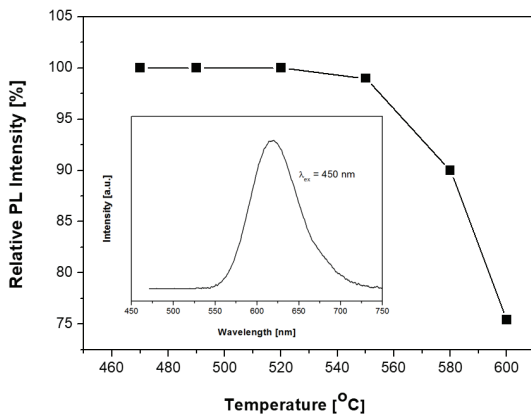


Fig. 2. PL intensity changes of the CASN:Eu²⁺ phosphor after heat-treatment for 30 min with variations in temperature. Insert shows the PL of CASN:Eu²⁺ phosphor.

Table 1. The thermal and particle size properties of the developed glass.

Classification	Unit	Value
Transition temp.	°C	411.5
Softening temp.	°C	526.3
Particle size (d50)	um	10.9
Particle size (dmax)	um	97.7

크게 감소했다. 환원분위기에서 안정한 형광체 내의 Eu²⁺ 활성화제가 산화분위기에서 Eu³⁺로 산화되어 고온에서의 형광 특성을 상실하는 것으로 보인다. CASN:Eu²⁺ 형광체의 열화는 580°C에서 심각한 휘도 저하를 보이는 반면에 550°C에서 안정적인 특성을 보여 550°C는 PiG 제조에 적절한 온도로 보인다 [9].

표 1은 저온 소결용(550°C) 이하 소결을 위해서는 사용한 저온 소결용 유리의 특성은 저온 소결을 위해 사용한 유리의 특성을 나타낸다.

입도분석기(particle size analyzer, PSA)를 이용하여 분말의 입도를 측정된 결과 d50이 10.9 um, dmax 97.7 um의 입도를 가진 균질한 파우더를 제작하였다. 유리의 입도는 형광체의 입도 13 um와 유사한 10.9 um로 제작되어 혼합에 균일성을 향상하였다. 형광체와 대비 유리의 입도가 지나치게 클 경우 유리가 용융되면서 충분히 형광체를 감쌀 수 없어 충분한 소결 밀도를 얻을 수 없고, 유리 입도가 미분일 때는 유리 간 결합력이 증가하여 유리를 분산시키기 어렵게 된다. 파우더 DTA 장비를 통해 유리의 전이점 및 연화점을 측정된 결과, 전이점은 411.5°C, 연화점은 526.3°C로 전이점보다 100°C 이상 높고 연화점 대비 30°C 높은 소결온도 550°C에서는 충분한 소결 구동력을 가진 적절한 glass로 판단된다.

3.2 Red PiGs 개발 결과

Glass/형광체 최적 조성비를 찾기 위해 혼합비를 GtP (glass to phosphor)를 각각 8:2, 7:3, 6:4로 조건을 나누어 550°C에서 30분 동안 소결한 SPL을 SEM 측정된 결과가 그림 3과 같다. 그림 3(a)의 형광체 함량이 20%가 포함된 시료의 단면의 SEM 결과 사진으로 glass가 용융되면서 형광체를 충분히 감싸서 높은 소결 밀도를 보이고 있다. 일부 갇힌 공극을 보이나 이는 CIP로 성형된 시료에 기포가 glass가 녹으면서 내부에 남게 된 것으로 이를 제거하기 위해서는 GPS와 같은 2차 열처리를 진행해야 가능할 것으로 보인다. 그림 3(b)는 형광체 함량을 30%까지 증가시킨 시료의 단면 사진으로 20%일 때보다는 다소 기포 양이 증가하나 유리가 형광체를 충분히 감싸기 때문에 닫힌 공극이 발생하는 것으로 소결성은 우수한 것으로 보인다. 그림 3(c)는 형광체 함량이 40%에 해당하는 시료로 glass 함량이 낮고 형광체 농도가 높기 때문에 glass가 충분히 형광체를 감싸지 못해서 열린 기공이 생성되고 충분한 밀도 확보가 어려운 것을 알 수 있

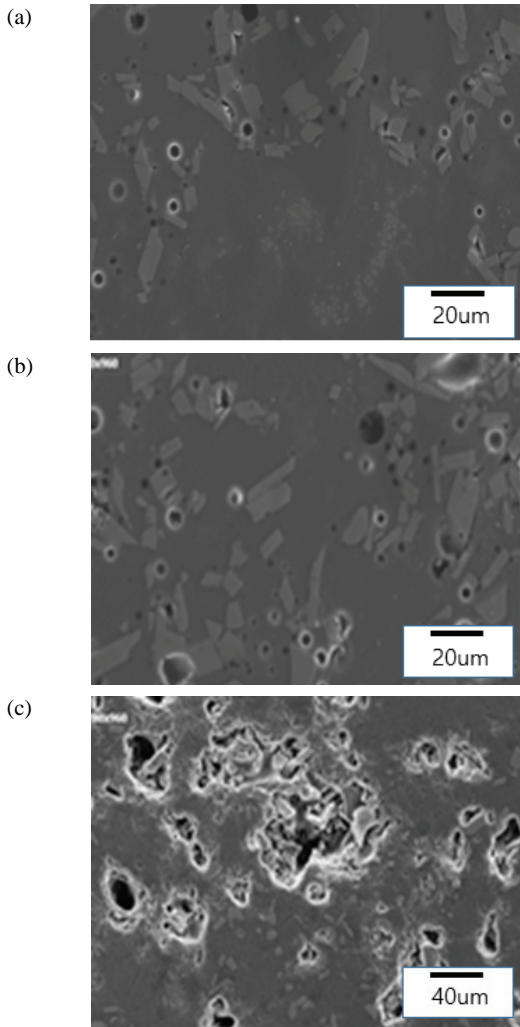


Fig. 3. SEM microstructure of the polished surface of PiGs with a varying GtP ratio from (a) 8:2, (b) 7:3, and (c) 6:4.

다. PiG의 glass의 굴절률(1.56)이 실리콘 수지 (1.4~1.5)보다 더 높기 때문에 우수한 광 추출 효율을 보이고 있지만, PiG에서의 갭혀 있는 공극은 광학적으로 빛을 산란시켜 투과율을 저하시키고, LED 실장하기 위해서이기 때문에 가능하면 파란색 LED 및 균열 발생원을 위한 추가 산란 중심이 될 수 있으므로 피해야 하기 때문에, 약 30%가 공극이 최소가 되면서 형광체 함량을 최대한 높일 수 있는 영역으로 보인다.

3.3 제작된 PiG의 광학 및 열적 특성 평가 결과

완전히 적색으로 변환되는 형광막 조건을 확인하고자 최적의 배합 비인 7:3에서 두께를 변경하면서 전장

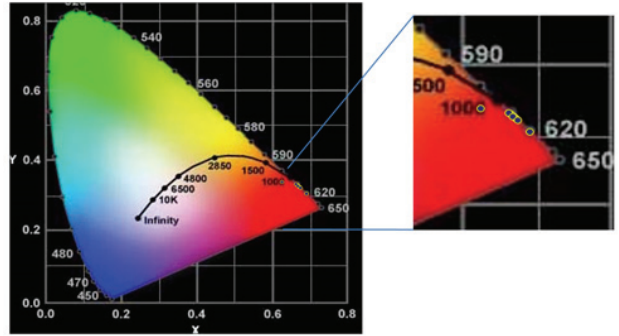


Fig. 4. CIE color coordinates of PiGs with a varying thickness ratio from 150~240 um. GtP ratio of PiGs was fixed with 7:3.

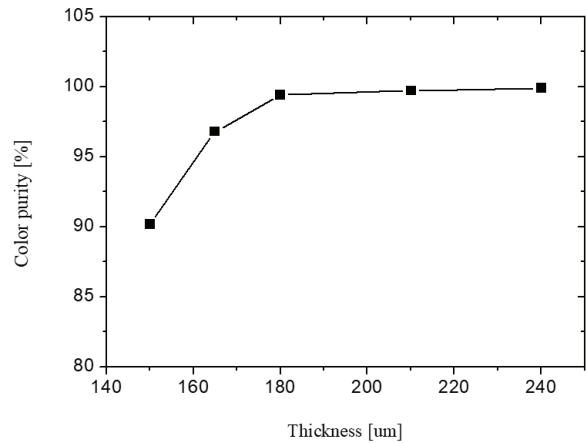


Fig. 5. The color purity of PiGs with a varying thickness ratio from 150~240 um. GtP ratio of PiGs was fixed with 7:3.

용 blue LED에 올려 광학 특성을 평가하였다. 그림 4는 제작된 시료의 광 변환 효율, 색 좌표 및 색 순도를 측정하기 위해 PiG red 소결체를 두께 150~240 um 까지 변경하면서 광 특성을 측정한 결과를 보여준다.

형광체와 유리의 조성비를 7:3으로 고정하고 PiG의 두께를 변경하면서 blue LED에 올려 광학 특성을 평가한 결과 플레이트의 두께가 증가됨에 따라 형광체와 유리 매트릭스의 경계 면에서 청색 빛의 red색으로 변경되어 스펙트럼이 CIE 좌표계에서 단색 적색으로 변화되는 것을 관찰하였다. 그림 5는 플레이트의 두께에 따른 색 순도 그래프를 나타낸다. Red 광 변환율이 증가되어 장파장 red로 변경되고 색 순도가 높아지는 특성을 보이고 있다. 약 두께 180 um에서 색 순도 99.4%의 고색 순도를 보이고 있다. 210 um 이상의 두께에서는 색 순도 99.7%의 특성을 보여 단색 red LED가 제작됨을 알 수 있었다.

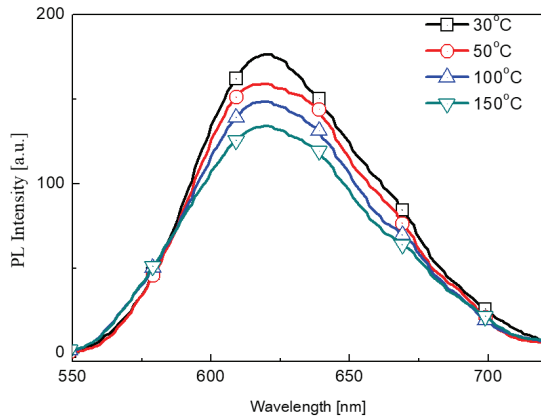


Fig. 6. Thermal quenching properties of PiGs.

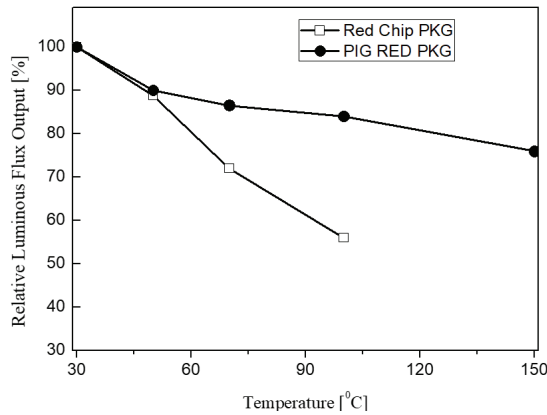


Fig. 7. Thermal quenching properties of PiGs (solid symbols) and red chip (open symbols) with changing temperature.

제작된 red PiG의 thermal quenching 특성을 확인하고자 350 mA LED 작동 전류 하에서, 두께별 광학 spectrum을 시료 210 μm 두께에서 150°C까지 온도를 변화시켜 휘도를 측정하였다. 그림 6은 상온부터 150°C까지 온도를 올리면서 형광체 PL 강도를 측정한 그래프이다. 온도가 높아짐에 따라 형광체 발광효율이 감소하여 휘도저하가 발생됨을 알 수 있다. $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 고온 안정성이 매우 우수한 물질로 이 형광체로 제작된 PiG 역시 150°C에서 약 78%의 효율을 보여 우수한 열적 특성을 가짐을 알 수 있다.

그림 7은 제작된 형광막을 blue chip에 실장한 PKG와 기존의 AlGaInP red LED chip 적용 PKG를 온도를 변경하면서 효율 변화를 관찰한 그래프다. PiG 플레이트가 있는 적색 LED의 열적 안정성을 기존 red chip과 비교하기 위해 상온에서 150°C까지 승온하면서

350 mA에서 휘도를 측정하였다. PKG 효율을 온도에 따라 측정한 결과 약 100°C에서 red chip으로 제작된 PKG는 54%의 휘도 유지율을 보이는 반면 PiG Red LED 시편은 약 86%의 휘도 유지율을 보여 주고 있다. 기존의 AlGaInP계 red chip을 사용한 PKG 대비 PiG를 적용한 PKG는 100°C에서 약 30% 가까이 열적 안정성이 크게 향상되었음을 확인하였다.

4. 결론

고온 열특성 및 신뢰성 특성이 우수한 630 nm $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 계 형광체를 glass 봉지재에 실링한 전장용 LED용 red full conversion 형광체 / glass 복합체 세라믹 플레이트를 제작하였다. 저온 소결용 고투과율 무연 실리케이트 glass 파우더 60~80 wt%와 상용 630 nm 파장의 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{2+}$ 형광체 20~40 wt%를 혼합하여 PiG를 제작하였다. 일반적인 파우더 프레스 방법을 압착된 파우더를 CIP를 통해 치밀화하였고, 550°C에서 열처리하여 PiG를 제작하였다. 제작된 형광막은 30% 형광체 / 70% 유리 조건에서 고밀도를 가진 소결체를 구현하였고, full conversion 되는 형광막 조건을 확보하고자 두께를 변경하면서 전장용 blue LED에 실장하여 광학 특성을 평가하였다. 광학 spectrum과 색좌표 거동을 측정한 결과 약 180 μm 에서 99% 이상의 색 순도를 가진 620 nm red LED가 제작된 것을 확인하였다. 열적 안정성을 평가하기 위해서 상온에서 150°C까지 승온하면서 thermal quenching 특성을 평가한 결과 기존의 AlGaInP계 red chip을 사용한 PKG 대비 약 30% 이상 우수한 온도 특성을 보이고 있다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 한국산업기술대학교 학술연구진흥사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] N. Narendran and Y. Gu, *J. Disp. Technol.*, **1**, 167 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1109/JDT.2005.852510>]
- [2] N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssonier, H. Yu, and L. Deng, *J. Cryst. Growth*, **268**, 449 (2004). [DOI: <https://doi.org/>]

- 10.1016/j.jcrysgro.2004.04.071]
- [3] M. H. Chang, D. Das, P. V. Varde, and M. Pecht, *Microelectron. Reliab.*, **52**, 762 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.063>]
- [4] S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, and Y. Fujimoto, *Opt. Mater.*, **33**, 688 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005>]
- [5] R. Mueller-Mach, G. O. Mueller, M. R. Krames, O. B. Shchekin, P. J. Schmidt, H. Bechtel, C. H. Chen, and O. Steigelmann, *Phys. Status Solidi RRL*, **3**, 215 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssr.200903188>]
- [6] S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, S. Yamamoto, and S. Tanabe, *Proc. Fifth International Conference on Solid State Lighting, Optics and Photonics 2005* (SPIE, San Diego, USA, 2005) p. 594111. [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.614668>]
- [7] S. Tanabe, S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, and S. Yamamoto, *Proc. Fifth International Conference on Solid State Lighting, Optics and Photonics 2005* (SPIE, San Diego, USA, 2005) p. 594112. [DOI: <https://doi.org/10.1117/12.614681>]
- [8] Y. K. Lee, J. S. Lee, J. Heo, W. B. Im, and W. J. Chung, *Opt. Lett.*, **37**, 3276 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.37.003276>]
- [9] Y. K. Lee, Y. H. Kim, J. Heo, W. B. Im, and W. J. Chung, *Opt. Lett.*, **39**, 4084 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.39.004084>]
- [10] C. B. Yoon, S. Kim, S. W. Choi, C. Yoon, S. H. Ahn, and W. J. Chung, *Opt. Lett.*, **41**, 1590 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OL.41.001590>]
- [11] R. J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 5404 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1767596>]