

형광체 응용기술 소개

송영현¹, 최승희¹, 정호중¹, 김완호¹, 김재필¹, 유성환¹, 전시욱², 권석빈³, 윤대호³
(한국광기술원 조명소재부품연구센터¹, 나노광소자연구센터², 성균관대학교 신소재공학과³)

1. 서론

한국광기술원은 2001년 개원 이래 '산업기술혁신 촉진법'에 의한 광기술분야 전문 생산기술 연구소로, LED · LASER · SENSOR · LENS 등 빛의 원천을 연구하고 에너지, 환경, 자율주행차, ICT융합, 디스플레이 그리고 국방 분야까지 빛을 다양하게 활용하기 위한 연구개발 및 중소·중견기업에 대한 기술지원을 통해 광산업 시장과 기술을 선도하고 있다. 특히, 한국광기술원 조명소재부품연구센터는 미래 광산업 시장을 선도하기 위해 관련 분야를 활발하게 연구 중이다. 본 기술특집에서는 '형광체 응용기술 소개'라는 주제로 형광체를 이용한 다양한 응용분야 및 가까운 미래에는 형광체를 어디에, 어떻게 응용을 해야 하는지에 관한 주제로 관련 분야 연구자들에게 도움을 드리고자 한다.

형광체는 외부에서 에너지를 받아 그 에너지를 빛으로 바꾸는 발광물질을 말한다. 즉 형광체란 흡수한 빛을 다른 파장의 빛으로 바꾸어 방출하는 물질이라고 할 수 있다. 이를 청색 LED에 적용하면 청색 LED에서 나오는 청색광과 여기된 형광 물질이 방출하는 황색의 빛이 조합되어 백색광을 만들어 낼 수 있다. 따라서, 조명용 백색 LED 또는 디스플레이에 있어 적절한 형광체의 사용은 매우 중요하다 할 수 있다.

본 기술특집에서는 '형광체 응용 기술 소개'라는 주제

로 레이저 헤드램프용 형광체 응용기술, 탄소중립 실현을 위한 유리 재활용 기반 PiG 제조 기술 등에 대해 소개하고, 관련분야 연구자들에게 도움을 드리고자 한다.

2. 형광체 플레이트 기술

2.1. 형광체 세라믹 플레이트의 개요

자동차의 핵심 중 하나인 헤드램프는 운전자의 시야를 용이하게 하고 보행자에게 존재감을 주어 안전한 운전을 지원한다. 이로 인하여 헤드램프의 효율을 향상시키기 위해 오랜 기간 다양한 연구가 진행되어 왔다.^[1] 최근에는 자동차 조명에도 GaN 계열 반도체 청색 광원에 황색 형광체 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 를 사용해 백색광을 구현하는 wLED가 가장 많이 채택되고 있다.^[2] 또한, LED보다 더 먼 거리를 조사할 수 있는 Laser Diode 광원 기반의 레이저 헤드램프가 차세대 자동차 전방 조명으로써 주목받고 있다.^[3] 이처럼 자동차 헤드램프 기술은 더 강한 출력의 광원을 요구하고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 황색 광변환재료는 실리콘 및 유리복합체가 일반적이며 이는 고출력 LED 및 레이저 광원에 사용되기에 부적합하다. 고출력 광원을 위한 광변환재료로 형광체 세라믹 플레이트에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.^[4, 5] 다결정 구조를 갖는 형광체 세라믹 플레이트는 제조 과정에서 소결 공정이

매우 중요한 부분을 차지한다. Vacuum Sintering (VS), Gas Pressure Sintering (GPS), Spark Plasma Sintering 등의 다양한 방법이 있으며 이는 재료의 품질과 상업화에 큰 영향을 미친다. 이 중 가장 많이 사용되는 VS 및 GPS 소결법은 매우 높은 온도를 제어할 수 있어 치밀한 소결체를 제조할 수 있는 장점이 있으나 승온 속도에 제한이 있어 생산성이 낮다는 단점이 있다. SPS장비의 경우 제품의 품질 및 생산성은 매우 우수하지만 장비의 구성 부품이 매우 고가로 구성되어 있어 설비 구축에 어려움이 있다. 본 기술특집에서는 생산성이 우수한 High Frequency-wave Press Sintering (HFP) 소결 장비와 이를 이용하여 제조한 형광체 세라믹 플레이트 특성을 소개하고자 한다. HFP 소결은 대상물을 직접 가열하는 방식으로 열효율이 매우 우수하고 온도 상승이 빨라 단시간에 균일한 소결체 제조가 가능하다. HFP 소결법의 우수성을 검증하기 위하여 기존 GPS, SPS 공정들과 비교를 진행하였다.

2.2. HFP 기반 형광체 세라믹 제조 방법

2.2.1 나노 입자 YAG: Ce³⁺ 형광체 제조

구형의 황색 발광 YAG: Ce³⁺ 파우더는 Y(NO₃)₃ · 6H₂O, Al(NO₃)₃ · 9H₂O, Al(SO₄)₂ · 12H₂O 및 Urea 원료를 기반으로 한 공침법을 사용해 제조되었다.

2.2.2 형광체 세라믹 제조 방법

HFP 소결법 - 합성된 YAG: Ce³⁺ 파우더를 그림 1에 나타낸 바와 같이 몰드 및 BN 펠릿에 위치시킨 후 50 MPa, 1750 °C에서 소결하였다.

SPS 소결법 - 소결을 위한 펠릿 제조는 HFP와 동일한 방식으로 수행되었으며 40 MPa, 1400 °C에서 소결하였다.

GPS 소결법 - YAG: Ce³⁺ 파우더를 원통형 몰드에 넣은 뒤 일축 가압 프레스를 통해 1차 성형을 한 뒤 냉간 등방압 프레스를 이용해 300MPa에서 2차 성형을 하여 내부 기공을 최소화하였다. 이는 50 MPa, 1500 °C에서 소결하였다.

세 가지 방법으로 준비된 소결체 시료는 탄소를 제거하기 위해 공기분위기하에 1300 oC에서 10시간

동안 열처리되었다.

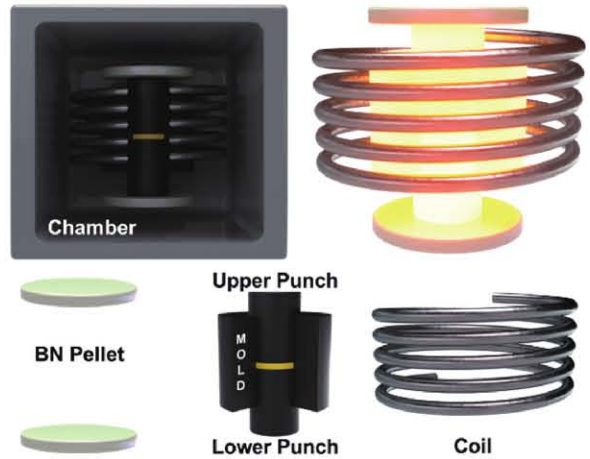


그림 1. HFP 소결 장비 구성도

2.3. 레이저 헤드램프용 형광체 세라믹 플레이트의 특성 결과

2.3.1. 형광체 세라믹 플레이트 소결법에 따른 광학 특성

제작된 모든 세라믹 플레이트는 445 nm의 blue laser 여기하에서 CIE좌표 및 광변환효율 특성을 분석하였다.

그림 2는 각 소결법에 따라서 제조된 형광체 세라믹 플레이트의 이미지와 비교 특성을 보여준다. GPS 소결법으로 제작된 소결체는 공정 과정 중에 침탄이 심하게 발생해 추가 어닐링을 진행했음에도 불구하고 내부가 변색되었고 이로 인하여 다른 비교군에 비하여 낮은 광속을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 GPS 소결

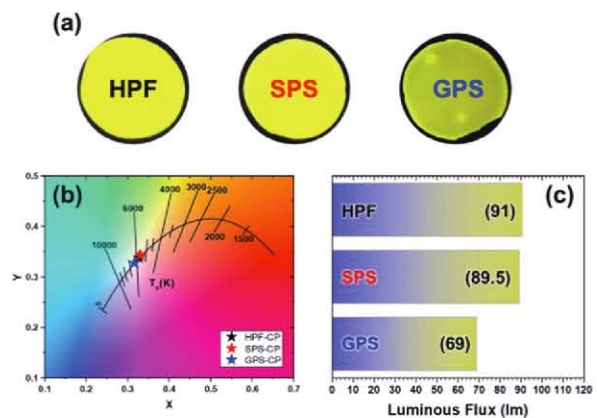


그림 2. 소결법에 따른 소결체 실물 이미지 및 광학 특성 결과

장비는 발열체 및 내부가 탄소를 주성분이며 낮은 가열율로 인해 매우 긴 소결 시간동안 탄화 분위기에 노출되어 있기 때문이다. 반면 HPF 및 SPS 소결법의 경우 승온 속도의 제어가 매우 우수하여 단 시간에 소결할 수 있고 이로 인해 탄화에 큰 영향을 받지 않은 소결체를 제조할 수 있었다. 두가지 소결법으로 제조한 소결체는 유사한 광속 분석 결과 비슷한 성능을 갖는 것으로 확인되었다.

2.3.1. HFP 소결 온도 최적화

HFP 소결법의 잠재력을 기타 소결법과 비교하여 검토한 후 성능에 영향을 줄 수 있는 요소를 최적화하기 위하여 소결 온도에 따른 특성 변화를 관찰한 결과를 그림 3에 나타내었다. 승온 속도를 150 °C로 고정된 조건에서 소결 온도를 각 1650, 1750 그리고 1850 °C로하여 형광체 세라믹 플레이트를 제조하였다. 1750 °C에서 소결한 샘플이 가장 우수한 광속 특성을 나타냈으며 1650 °C의 샘플의 경우에는 소결체를 치밀화 하는 것에 있어서 온도가 부족한 것으로 판단되었다. 1850 °C 샘플의 경우에는 소결 온도가 과하여 다결정질 내의 그레인의 조대화를 일으켜 표면 조도에 영향을 끼친 것으로 확인되었다.

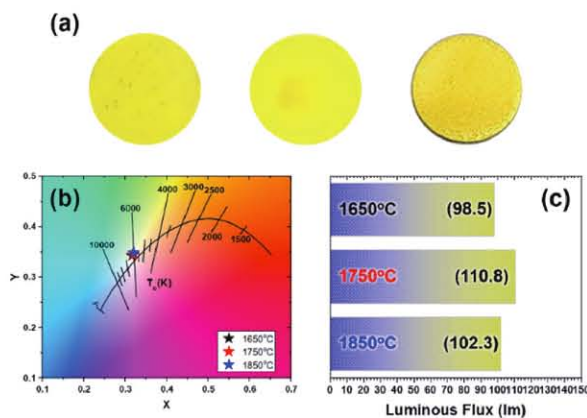


그림 3. HFP 소결법의 소결 온도에 따른 광학 특성 결과

3. 재활용 유리 기반 PiG 제조 기술

3.1. 재활용 유리 및 PiG 개요

넷제로 (Net-Zero) 시대에 세계 고출력 LED 시

장에서 백색발광다이오드 (WLED)가 큰 주목을 받았다.^[6-8] 일반적으로 패키징에 사용되는 분말형태의 형광체는 고출력 LED에 적합하지 않다. 분말형태의 형광체는 실리콘수지와 혼합되어 사용되는데, 열에 의해 쉽게 손상되거나 황변 현상이 일어나기 때문에 이를 대체하기 위한 PiG가 주목을 받고 있다. 특히 PiG는 PC나 SC 등 다른 유형보다 낮은 제조 비용 등으로 인하여 고출력 LED에 적용하기에 적합하다.^[9] 또한, 다른 유형에 비해 PiG 광의 방출을 쉽게 제어할 수 있는 장점이 있어 여러 PiG 구성 요소를 결합하여 PiG를 제조할 수 있다.

이때, PiG를 만드는데 있어 꼭 필요한 소재가 바로 유리이다. 유리는 우수한 광학적 특성, 화학적 안정성, 저비용 등의 장점으로 인해 일상생활에서 판유리, 병유리, LCD 유리, 형광등 유리 등 다양한 제품에 다양한 분야에서 사용되고 있다. 유리 재활용은 자원 절약, 에너지 절약 및 폐기물 처리 측면에서 매우 중요하다.^[10, 11] 유리 재활용은 자원 절약, 에너지 절약 및 폐기물 처리 측면에서 매우 중요하다. 일반적으로 폐유리는 용도에 따라 종류를 분류하여 재활용하고 있습니다. 그러나 대부분의 재활용 폐유리는 병 제조 및 건설용 골재를 제외하고는 사용 기록이 없다. 파손으로 인해 재활용이 어려운 폐유리를 다른 용도의 원료로 사용하기 위해서는 많은 에너지를 사용하는 고온 공정을 거쳐야 하는 기술 개발이 지속적으로 필요하다.^[12, 13]

이 연구에서는 파손 및 결합으로 인해 사용할 수 없는 폐유리를 사용하여 PiG를 제작한 것을 보고한다. 그런 다음 형광체와 혼합하여 PiG를 제조하였으며, 결과는 폐유리로 제조된 PiG가 상용 제품보다 우수한 품질을 달성할 수 있음을 보여주었다. 본 연구에서 수행한 폐유리를 이용하여 제조된 Yellow (YAG: Ce³⁺) 및 Amber (Ca- α SiAlON) PiG는 탄소저감 정책을 준수하고 자원 낭비를 줄이면서 헤드라이트 및 측면 방향 지시등에 적용할 수 있다.

3.2. 재활용 유리를 활용한 PiG 제조 방법

원통 모양의 폐유리를 작은 덩어리로 분쇄 후, 볼-밀링을 통하여 분말로 만든다. 얻어진 분말은 체로 여과하여 미세한 유리 프릿을 얻는다.

PiG를 제조하기 위해 폐유리를 활용하여 얻어진 유리 프리트와 황색 YAG: Ce 형광체, 주황색 Ca- α -SiAlON 형광체를 혼합하였다. 유리프리트, 형광체, 용제, 믹싱볼을 믹싱통에 넣고 파라필름으로 밀봉 후, 덮개를 닫고 밀링을 수행하였다. 이때, 황색 또는 주황색 형광체와 유리 프리트의 함량비는 1:5로 고정하였다. 혼합 후, 샘플을 정량화하여 3인치 크기의 펠렛을 제조하였다. 제조된 펠렛을 공기 분위기에서 650도, 3시간 동안 소결 하였다. 얻어진 소결체는 Blue LED에 적용하기위해 정사각형 모양으로 연마 및 다이싱 하였다.

자세한 제작방법의 공정도를 그림 4에 나타내었다.



그림 4. 재활용 PiG 제조 공정도

3.3. 재활용 유리를 활용한 PiG의 광학적 특성

그림 5는 제작된 재활용 기반의 YAG: Ce+와 Ca- α -SiAlON: Eu2+ PiG의 Photoluminescence (PLE/PL) 특성을 보여준다. 청색 영역인 450 nm의 파장으로 여기 된 두 PiG(여진 스펙트럼 왼쪽 곡선 참조)는 약 530 nm, 600 nm를 중심으로 한 방출 대역을 보여준다. 이러한 방출 스펙트럼은 각각 Ce³⁺의 5d¹-4f 전이 (그림 5a 오른쪽 곡선 참조)와 Eu²⁺의 4f⁶5d-4f⁷ 전이 (그림 5b 오른쪽 곡선)에 기인한다. 본 PLE/PL 특성을 통하여 고품질의 PiG를 제조한 것을 확인하였다.

그림 6 (a)는 도 8 (a)는 청색 LED를 기반으로 모듈화 할 때 적용될 수 있는 자동차 조명 애플리케이션의 개략도를 나타낸다. 그림 6 (b) 및 (c)는 1.375 mm² 크기로 제조된 YAG: Ce³⁺와 Ca- α -SiAlON: Eu²⁺ PiG를 청색 LED 칩으로 패키징하여 적분구에서 측정한 광학 특성 결과를 나타낸다. YAG: Ce³⁺

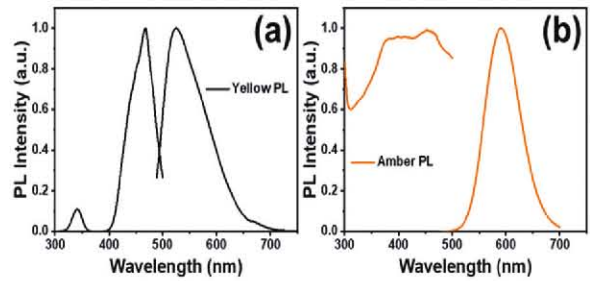


그림 5. 재활용 기반의 YAG: Ce+와 Ca- α -SiAlON: Eu2+ PiG의 PL 스펙트럼

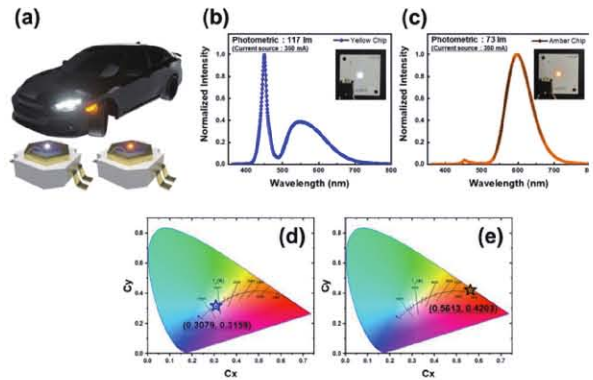


그림 6. 재활용 기반의 YAG: Ce+와 Ca- α -SiAlON: Eu2+ PiG의 광학적 특성 평가 결과

와 Ca- α -SiAlON: Eu2+ PiG는 구동 전류 350 mA에서 각각 117 lm와 73 lm의 광속 값을 나타내었다. 그림 8 (d) 및 (e)에서 보는 바와 같이, 청색 LED와 YAG: Ce³⁺를 이용한 LED 소자는 백색 LED 규격에 맞는 색 좌표를 구현하였고, 청색 LED와 Ca- α -SiAlON: Eu²⁺를 이용한 LED 소자는 턴 시그널 램프에 적용할 수 있는 색 좌표를 나타냈다.

본 기술은 일반적으로 사용하기 힘든 폐유리를 미세 분쇄를 통해 성공적으로 PiG를 제조하였고, 폐유리 활용의 탁월한 가치를 입증했다고 사료된다.

4. 맺음말

본 기술특집에서는 자동차 전장부품 요소 중 조명에 속하는 헤드라이트 및 턴 시그널 램프등에 적용될 수 있는 황색 및 주황색 광 변환 소재에 관하여 소개하였다. 특히, 탄소중립 및 이를 기반으로 한 기초 연구와 재활용을 통한 소재 응용 기술 적인 측면에서 미래

차 관련 색변환소재 연구·개발에 전념하여 세계에서 대한민국이 'First Mover'가 되도록 기술 경쟁력을 확보할 필요가 있을 것이라 사료된다.

5. 사사

본 연구는 2021년도 중소벤처기업부의 중소기업기술혁신개발사업의 일환으로 수행하였음 (S2837664, Blue LED 기반의 자동차 RCL용 고효율 적색 광원 개발), (S2842655, 자동차 LED 헤드램프 시장대응을 위한 고 굴절률(>1.70) PiG 개발), (S2958896, 차세대 레이저 빔프로젝터용 세라믹 발광 소재 개발)

참고문헌

[1] X. Long, J. He, J. Zhou, L. Fang, X. Zhou, and F. Ren, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 29 (2015)

[2] S. Li, L. Wang, N. Hirosaki, and R.J. Xie, *Laser & Photonics Reviews*, **12**(12) (2018)

[3] 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, *Ceramics International*, **44**, 1182 (2018)

[4] Y. Liu, S. Liu, P. Sun, Y. Du, S. Lin, R.J. Xie, R. Dong, J. Jiang, and H. Jiang, *ACS Appl Mater Interfaces*, **11**, 21697 (2019)

[5] Y.H. Song, E.K. Ji, B.W. Jeong, M.K. Jung, E.Y. Kim, and D.H. Yoon, *Scientific Reports*, **6**, 31206 (2016)

[6] W.J. Chung, Y.H. Nam, Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 9 (2019).

[7] P. Gaffuri, E. Stolyarova, D. Llerena, E. Appert, M. Consonni, S. Robin, V. Consonni, Potential substitutes for critical materials in white LEDs: Technological challenges and market opportunities, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 143 (2021).

[8] Q.Q. Hou, P.X. Zhang, M.F. Zhang, Z.W. Lu, X.Z. Ren, Development of the Research on High-Power WLEDs, *Adv Mat Res.*, 158 (2010) 42-51.

[9] D. Chen, W. Xiang, X. Liang, J. Zhong, H. Yu, M. Ding, H. Lu, Z. Ji, Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes—A review, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (2015)

859-869.

[10] T.-C. Ling, C.S. Poon, Spent fluorescent lamp glass as a substitute for fine aggregate in cement mortar, *J. Clean. Prod.*, 161 (2017) 646-654.

[11] C. Shi, K. Zheng, A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete, *Resour. Conserv. Recycl.*, 52 (2007) 234-247.

[12] T.-C. Ling, C.-S. Poon, H.-W. Wong, Management and recycling of waste glass in concrete products: Current situations in Hong Kong, *Resour. Conserv. Recycl.*, 70 (2013) 25-31.

[13] S. Yang, J.-X. Lu, C.S. Poon, Recycling of waste glass in cement mortars: Mechanical properties under high temperature loading, *Resour. Conserv. Recycl.*, 174 (2021).

저자약력

송영현



• 2018년 ~ 현재 한국광기술원 조명소재부품연구센터 선임연구원
 • 관심분야 : 신광원용 기능성 발광 소재, 나노/마이크로 형광체 개발 및 응용 기술, 기능성 세라믹 소재 및 응용 기술, 탄소중립을 위한 소재 재활용 및 응용기술, 기능성 형광체 (PC, PiC, PiG 등) 소재 기술 개발

최승희



• 2020년 ~ 현재 : 한국광기술원 조명소재부품연구센터 선임연구원
 • 관심분야 : 기능성 광 변환 나노 소재, 발광 소재 및 부품 응용 기술, 스마트 하이웨이 및 미래 모빌리티용 소재, 근적외선 흡수 및 발광소재, 표면개질 기술 등

정호중



- 2018년 ~ 현재 : 한국광기술원 조명소재 부품연구센터 선임연구원
- 관심분야 : 광 변환 소재 소자, 방열 소재 제작 및 응용, 자연광 스펙트럼 기술, 접합 소재 및 공정 기술 개발 등

전시욱



- 2012년 ~ 현재 : 한국광기술원 나노광소자 연구센터 책임연구원
- 관심분야 : 디스플레이용 광변환/흡수 소재 모델링 기술, 광원 정밀설계 기술, 특수목적 램프 광학설계 기술, 광소재 및 소자 특성 분석 등

김완호



- 2010년 ~ 현재 : 한국광기술원 조명소재 부품연구센터 책임연구원
- 관심분야 : 광변환 패키지 구조/공정, 광변환 소재 봉지 기술, 발광 소재 도포 기술 및 평가, 전파장 영역 LED 패키지 및 모듈 설계 기술 개발 등

권석빈



- 2022년 ~ 현재 : 성균관대학교 신소재공학부 박사후연구원
- 관심분야 : 기능성 세라믹, 세라믹 형광체, 방열 소재, 잉크젯 프린팅, 나노 발광 소재, 신뢰성 향상 기술, 공정 최적화 기술

김재필



- 2003년 ~ 현재 : 한국광기술원 조명소재 부품연구센터 센터장
- 관심분야 : 광흡수 소재 및 분석 기술 개발, 발광 소재 신뢰성 향상 기술 개발, 발광 융합 소재 기술 개발 등

윤대호



- 1989년 ~ 1991년 : 삼성종합기술원 선임연구원
- 1995년 ~ 1997년 : Iwate 대학 공학부 조교수
- 1997년 ~ 현재 : 성균관대학교 신소재공학부 교수
- 관심분야 : 디스플레이용 페로브스카이트 발광소재 및 소자, 조명용 형광체, 형광체 세라믹, 에너지 저장 및 변환 소재, 그래핀, 나노 소재

유성환



- 2014년 ~ 현재 : 한국광기술원 조명소재 부품연구센터 선임연구원
- 관심분야 : 복합재료 응용 구조 설계, 경량화 설계, 방열 설계, 내진동, 내충격 향상 설계, 유한요소 해석 등