Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 47, No. 6, pp. 503~508, 2010.

DOI:10.4191/KCERS.2010.47.6.503

The High Density Sintering of Green-emitting β-SiAlON:Eu Ceramic Plate Phosphor

Young-Jo Park†, Sung-Hoon Lee, Wook-Kyung Jang, Chang-Bun Yoon*, and Chulsoo Yoon*

Engineering Ceramics Research Group, Korea Institute of Materials Science, Changwon, 641-831, Korea
*Electro Materials and Device Center, Samsung LED, Suwon 443-743, Korea

(Received September 27, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 26, 2010)

녹색발광 β-SiAlON:Eu 세라믹 플레이트 형광체의 치밀화 소결

박영조† · 이성훈 · 장욱경 · 윤창번* · 윤철수*

한국기계연구원부설 재료연구소 (KIMS)
*삼성엘이디 주식회사

(2010년 9월 27일 접수 ; 2010년 10월 18일 수정 ; 2010년 10월 26일 승인)

ABSTRACT

Eu^{2+}-doped β-SiAlONs ($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu_y$) are recognized as promising phosphor materials to build an white LED for lighting application due to its excellent absorption/emission efficiency in the long wave length region. In this research, the fabrication of β-SiAlON:Eu plate phosphor by sintering was investigated with fixed Eu content(y) and varied composition of the host lattice(z). The addition of the activator Eu_2O_3 lead to enhanced densification by forming the transient liquid phase. The refinement of a composition by the calculated lattice parameter indicated that the measured composition of the fabricated specimens is nearly same to that of designed one. The single phase β-SiAlON:Eu plate with relative density of 96.4% was achieved by addition of 2 wt% CaO, which implies the possibility of full densification by adjusting the processing variables.

Key words **: *Phorphor, LED, SiAlON, Sintering, Plate***

1. 서 언

백색 LED의 가장 대표적인 구성은 “LED칩+형광체”로, 일반적으로 분말 형태의 형광체는 수지와의 혼합에 의한 페이스트 상으로 LED칩 위에 도포된다.[1)] 상기 페이스트의 문제점으로 불균일 혼합, 낮은 열전도성, 수지 열화에 따른 광투과성의 저하 등 광특성 변화 및 높은 패키징 불량률 등이 알려져 있으며, 이의 개선을 위한 패키징 연구가 활발히 진행되고 있다. 이에 반해 플레이트 형태의 세라믹 형광체는 수지와의 혼합에 의해 유발되는 상기의 문제점을 해결함과 동시에 우수한 열적·기계적 특성에 의해 패키징의 간단화 및 고출력 LED 제조에 유리할 것으로 기대 되고 있다. 그러나 현재까지는 플레이트 형광체의 개념과 프로토타입 시제품만이 공개되어 있고 플레이트 형광체의 소결 및 소결체의 물성 등에 관한 자세한 보고는 전무한 실정이다.[2)] 플레이트 형광체에 의한 패키징을 구현하기 위한 필요조건으로서 소결체의 광투과성(translucence), 광발광성(photoluminescence) 및 기계적물성(mechanical properties)의 확보가 요구되는데 이와 같은 특성 값에 공통적으로 관계되어 있는 것은 소결체의 고밀도화이다. 주지하고 있는 바와 같이 백색 LED의 일반 조명 시장 진입을 앞두고 조명의 고효율화와 더불어 녹색/황색/적색 형광체를 적절하게 혼합하여 사용함으로써 고연색과 색온도 제어가 가능한 고품격의 감성 조명 개발에 집중하고 있다. 그 중에서도 현재 보편적으로 산업화되어 있는 산화물 소재에 있어서 산소 원자의 전부 또는 일부가 질소 원자로 대체된 (산)질화물 형광체는 강한 공유결합성과 낮은 전자친화도에 기인하여 ‘장파장 여기/장파장 발광’ 및 ‘온도/습도 안정성’이 우수하기 때문에 전 세계적으로 이에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다.[3-13)] 이것은 장기적으로는 조명의 내구성 향상을 위해 종래의 산화물 또는 황화물 형광체를 (산)질화물 형광체로 대체하고자 하기 때문이다. 특히, 대표적인 산질화물인 사이알론(SiAlON) 형광체는 조성 범위가 넓고, 조성의 제어에 의해 녹색에서 적색까지의 넓은 발광파장을 나타내는 소재로서 최근 각광받고 있는 소재이다.[3-7,10-13)] 본고에서는 유로피움(Eu)이 도핑 되어 녹색을 발광하는 베타 사이알론의 소결 시 치밀화를 위한 조성 및 공정 변수의 영향

†Corresponding author : Young-Jo Park
E-mail : yjpark87@kims.re.kr
Tel : +82-55-280-3356 Fax : +82-55-280-3392

Table 1. Nomenclature and Composition of Specimens

	z	Si_3N_4(g)	AlN(g)	Al_2O_3(g)	$CaCO_3$(g)	Eu_2O_3(g)
β1	0.2	94.12	0.95	2.36	-	2.57
β2	1.0	80.94	4.73	11.77	-	2.57
β3	2.0	64.55	9.43	23.46	-	2.56
β1Ex1	0.2	92.47	0.93	2.32	1.75	2.53
β1Ex2	0.2	90.88	0.92	2.28	3.45	2.48

에 대해 기술하고자 한다.

2. 실험방법

조성식 $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$:Eu_y로 표시한 베타 사이알론 형광체의 소결을 위해 사용한 출발원료는 Si_3N_4(SN-E10, Ube industries, Ltd., d_{50}=0.3 μm), AlN(grade B, H. C. Starck, d_{50}=2~4.5 μm), Al_2O_3(AKP-30, Sumitomo Chemical, d_{50}= 0.1~0.3 μm), $CaCO_3$(99.9%, Kento Industries, Ltd.) 및 Eu_2O_3(99.99%, Aldrich, nm급) 이었다. 활성제 Eu의 첨가량은 y 값 0.04로 고정하였는데, 조성식의 각 원소별로 계산한 농도는 0.3 mol%에 해당한다. 모체 결정의 조성변수인 z 값은 0.2, 1.0 및 2.0이었으며 이하에서 각각의 시편을 β1, β2, β3으로 칭한다. 그리고 β1 조성에 대해 CaO를 1 wt%와 2 wt% 첨가한 분말도 준비하였는데 이하에서 각각 β1Ex1, β1Ex2로 구별하였다(Table 1). 혼합을 위한 밀링 시, 무수 알코올 용매와 질화규소 볼을 사용하였으며, 유성밀링의 경우는 나일론 용기에 의한 150 rpm 조건이었으며, 볼밀링의 경우는 폴리에틸렌 용기에 의한 200 rpm 조건으로 회전시켰다. 혼합분말의 건조 후 #100 시브에 의한 체가름을 실시하고, 건조 중에 생성되는 약한 응집체의 제거를 위해 유발분쇄를 10분간 추가하였다. 직경 15 mm의 금속몰드에 약 1.2 그램의 혼합분말을 칭량하여 성형 후 200 MPa의 압력으로 5분간 유지하는 냉간정수압성형에 의해 직경과 높이가 각각 약 14 mm와 4.5 mm 정도인 성형체를 제조하였다. 성형체를 흑연도가니를 채우는 분위기분말(BN:Si_3N_4=1:1)에 묻어 흑연발열체의 가스압소결로에서 소결하였다. CaO의 소스로 사용된 $CaCO_3$의 분해가스 CO_2를 원활하게 배출하기 위해 900°C에 도달하여 1시간 유지하는 동안은 진공 하에서 승온하였으며, 900°C 유지단계의 종료 직후에 0.1 MPa의 압력으로 질소가스를 투입하여 승온한 후 소결온도에서는 0.9 MPa의 압력으로 유지하는 LtoH1800, LtoH1900, LtoH2000 실험과 5.0 MPa의 압력으로 유지하는 5MPa2000 실험을 수행하였다. 상기에서 실험명 뒷부분의 숫자는 소결온도를 나타내며 유지시간은 4시간으로 통일하였다. 혼합분말의 입도분포는 Beckman coulter사의 LS-13320에 의해 측정하였으며, 혼합분말의 산소함량 측정은 LECO사의 Oxygen/Nitrogen analyzer model 631-800-100 장치를 사용하였다. 소결체의 상 관계는 Rigaku사의 D/Max 2200에 의해 분석하였으며, 소결체의 밀도는 상대밀도가 90% 이하인 경우는 '질량-부피'를 측정하여 계산하였고, 90% 이상인 경우는 아르키메데스법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유성밀링 혼합분말에 의한 치밀화

유성밀링 혼합분말의 소결조건별 상대밀도(%TD)와 무게감량의 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. 소결온도 1900°C 이하에서는 β2(z=1.0) 시편의 치밀화 정도가 가장 우수한 반면, 소결온도 2000°C에서는 β1(z=0.2) 시편이 가장 우수하며 최대 상대밀도는 약 97.5%로 측정되었다. 2000°C 소결인 LtoH2000과 5 MPa2000에서 β1의 밀도는

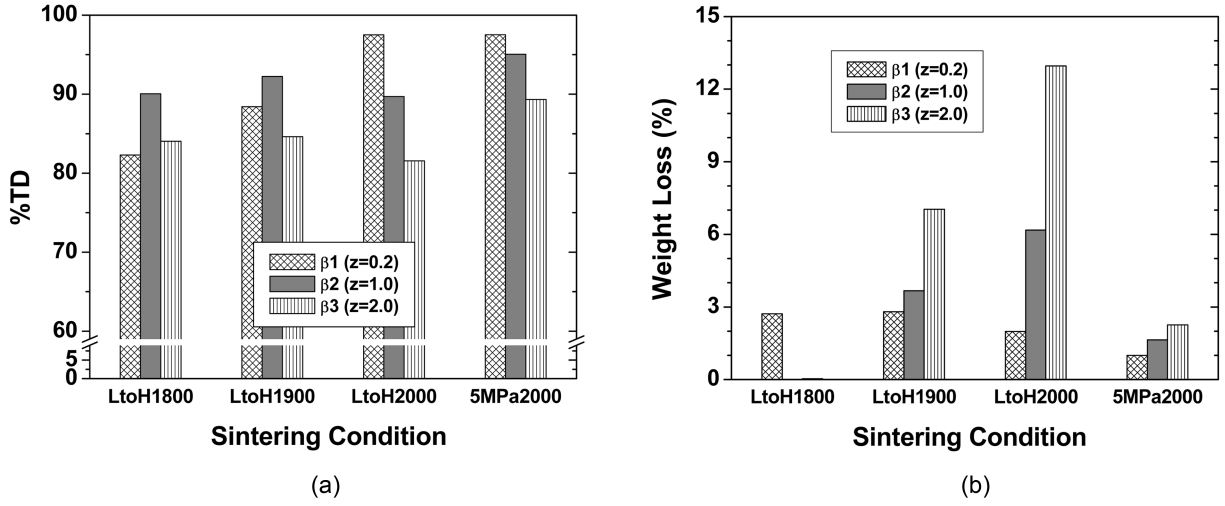

Fig. 1. Measurement of (a) relative density and (b) weight loss of specimens sintered by various conditions.

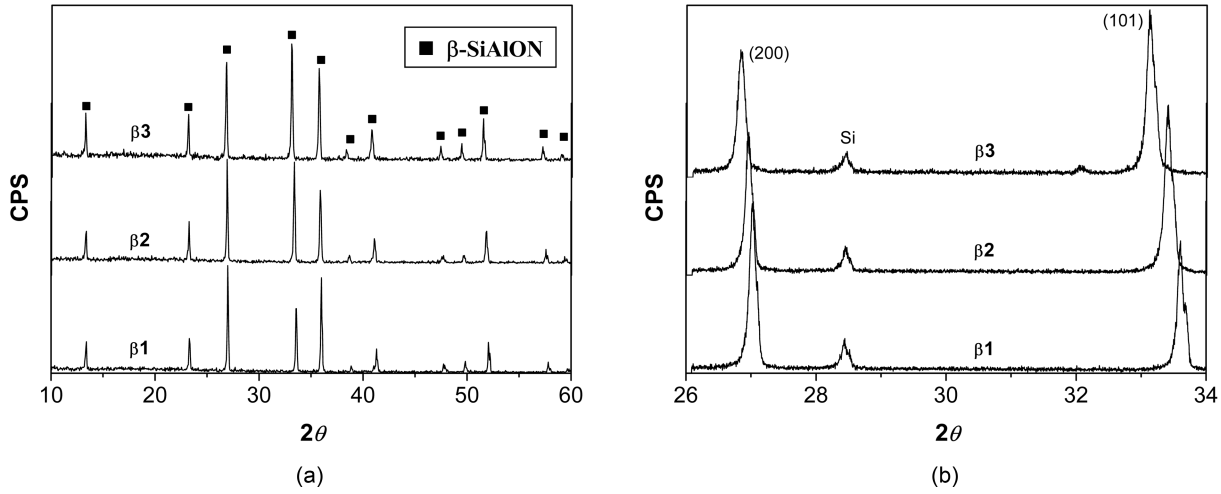

Fig. 2. XRD patterns of (a) normal scan and (b) slow scan with Si as a standard material. Specimens were sintered by LtoH2000 condition.

질소 압력에 관계없이 유사하지만, β2와 β3의 밀도는 0.9 MPa인 경우와 비교하여 5.0 MPa인 경우 높게 나타났다. 이와 같이 분위기 가스의 압력에 따른 상대밀도의 차이는 Fig. 1(b)에 플롯한 무게감소의 차이에 직접적으로 영향을 받는다. 즉, 출발조성에서 전이액상의 원료로 작용하는 소결조제 성분이 가장 적은 β1 시편은 분위기 압력에 무관한 무게감소를 나타내며 유사한 밀도가 얻어지지만, 소결조제 성분이 상대적으로 많은 β2 및 β3 시편은 낮은 분위기 압력(0.9 MPa)에서는 무게감소가 크기 때문에 밀도가 작고 높은 분위기 압력(5.0 MPa)에서는 무게감소가 급격히 줄어들어 밀도는 상대적으로 높아진다. 일반적으로 베타 사이알론은 난소결성 세라믹스로 알려져 있으며 Pettersson 등은 SPS(통전활성가압소결), HIP(고온등가스압소결) 및 HP(열간가압소결) 등의 특수한 소결법에 의해서만 치밀화가 가능한 것으로 보고하고 있다.[14] 소결성을 향상시키기 위해 Ekstrom 등은 화학당론적 베타 사이알론 조성에 1 wt% Y_2O_3를 첨가하여 베타 단일상을 유지하면서 상대적으로 저온인 1800°C 소결에서도 상대밀도 약 93%를 달성하였다고 보고하였다.[15] 본 연구에서는 발광에 기여하는 활성제로 Eu_2O_3를 약 2.6 wt% 첨가하였는데, 사이알론의 전이액상 소결과정 중 Y_2O_3와 동일한 역할을 수행할 경우 상기와 유사한 치밀화를 기대하였다. 그러나 Fig. 1(a)의 1800°C 소결체의 상대밀도는 β2 시편의 경우에도 최대 90% 정도로 상기에 의한 예상에 미치지 못하고 있다.

XRD에 의한 상분석 결과 상기의 3조성은 소결온도에 관계없이 베타 사이알론 단일상을 형성하는 것이 확인되었는데, Fig. 2에는 LtoH2000 소결체의 조성에 따른 XRD 패턴을 수록하였다. Fig. 2(a)에서 z 값이 증가하면 사이알론 결정의 격자정수가 커지기 때문에 조성의 피크 위치가

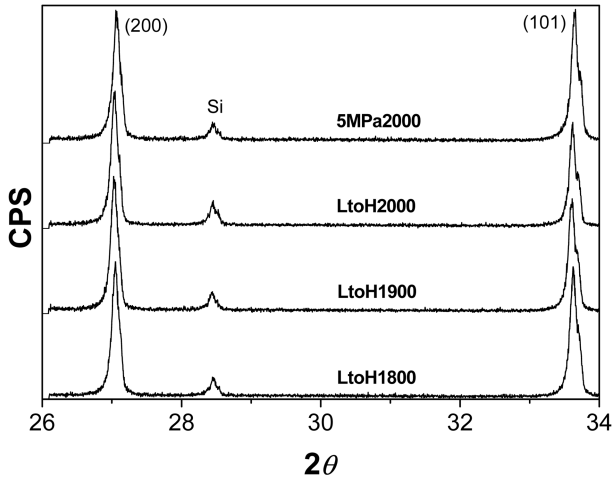

Fig. 3. XRD patterns of β1 specimens collected by (a) normal scan and (b) slow scan with Si as a standard material.

저각 방향으로 쉬프트 하는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)에 나타낸 바와 같이 시편 표면에 표준물질로서 실리콘 분말을 코팅하여 보정한 피크 위치와 Bragg's Law에 의해 격자정수를 계산하여 Ekstrom 등이 제안한 아래의 식에 의해 소결체 시편의 조성변수 z 값을 계산하였다.[15]

$$a(Å) = 7.603 + 0.0297z_a$$

$$c(Å) = 2.907 + 0.0255z_c$$

a축 방향의 격자정수로써 구한 z_a 값과 c축 방향의 격자정수로써 구한 z_c 값의 평균을 취한 z 값은 β1, β2, β3 시편에 있어서 각각 0.23, 0.94, 2.12로 설계 조성과 유사한 소결체가 제조되었음을 알 수 있다.

동일한 조성의 시편의 경우 소결온도 및 분위기 압력

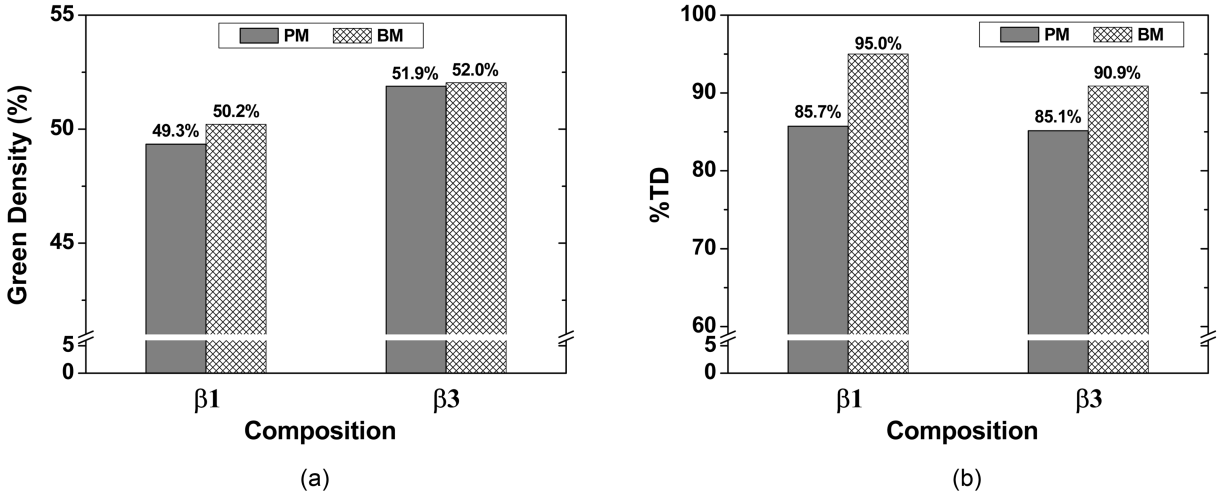

Fig. 4. Measurement of (a) green density and (b) sintered density of specimens prepared by planetary milling(PM) and ball milling(BM). Specimens were sintered by LtoH1800 condition.

에 의존하지 않는 베타 사이알론 결정이 형성됨을 Fig. 3의 XRD 패턴에서 확인할 수 있다. Fig. 3은 z 값을 0.2로 설계한 β1 시편의 결과로 β2 및 β3 시편도 동일한 경향을 나타내었다. 즉, 소결온도 및 분위기압력에 관계없이 XRD 패턴의 피크 위치가 일치함으로써 동일한 조성 z값을 나타내고 있으므로, 가장 낮은 온도에서 소결한 LtoH1800 실험에서도 이미 평형상에 도달한 베타 사이알론 결정에 의한 소결체가 제조된 것으로 판단된다. 그러나 피크 위치가 일치하지만 결정 내의 활성제 Eu의 고용량은 다를 수 있기 때문에 TEM 분석 등 정밀한 성분 분석이 요구된다.

3.2. 볼밀링 혼합분말에 의한 치밀화

전이액상이 가장 적은 β1과 가장 많은 β3 시편을 볼밀링에 의해 제조한 혼합분말을 사용하여 LtoH1800 조건으로 소결하였다. 유성밀링 분말과 볼밀링 분말의 CIP 성형체 및 소결체의 상대밀도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 볼밀링 분말을 사용한 경우에 성형체의 밀도는 약간 증가하고 소결체의 밀도는 β1 시편은 약 9%, β3 시편은 약 6% 정도로 대폭 증가하였다. 특히, β1 시편은 Ekstrom 등[15]에 의해 보고된 93%를 초과하는 95%의 상대밀도가 측정되어 활성제로 첨가된 Eu_2O_3가 소결과정 중에는 소결조제로서의 역할을 수행하는 것으로 판단된다. 유성밀링 분말과 볼밀링 분말의 상이한 소결거동은 밀링 후의 입도 분포와 원료분말의 산화량의 차이에 기인하는 것으로 분석되었다. 첫째, 유성밀링 분말(PM)에 비해 볼밀링 분말(BM)의 입경이 작고 입도분포도 좁기 때문에 성형체의 밀도가 증가하고 소결성도 향상된 것으로 판단된다 (Fig. 5). 둘째, β1 조성에 대해 혼합분말의 산소분석을 수행한 경우, 분말 표면의 산화층에 의한 산소량을 무시한

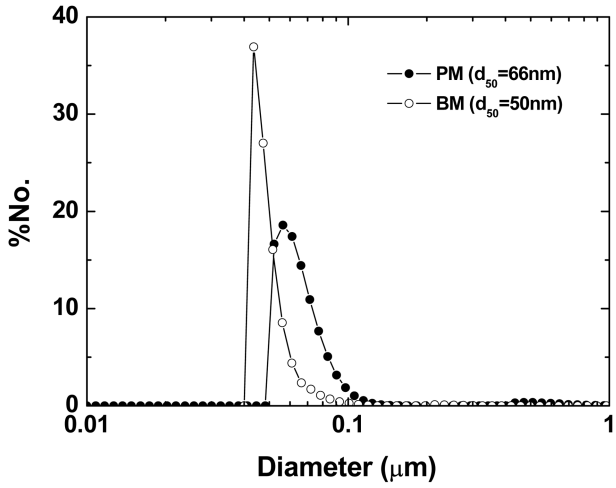

Fig. 5. Particle size distribution of mixed powders prepared by planetary milling(PM) and ball milling(BM).

경우 계산에 의한 산소 함유량은 1.5% 이다. 그런데 유성밀링과 볼밀링 후의 산소 측정량은 각각 3.2%와 3.9%로써, 단시간의 유성밀링에 비해 장시간의 볼밀링에 의해 출발원료인 Si_3N_4와 AlN의 산화가 증가되어 산화층인 SiO_2와 Al_2O_3가 소결조제로 작용하여 높은 소결밀도가 달성되었다.

3.3. CaO 첨가의 치밀화에 미치는 영향

2000°C 소결 실험에서 가장 높은 치밀화를 보이고 광특성도 우수하게 측정되는 β1 조성에 대해 CaO를 소량 첨가하여 치밀화에 미치는 영향을 조사하였다. Hewett 등의 보고에 의하면 Ca-α-SiAlON의 소결 시 화학당량의 CaO에 비해 과량의 CaO를 첨가한 경우 잉여 액상의 생

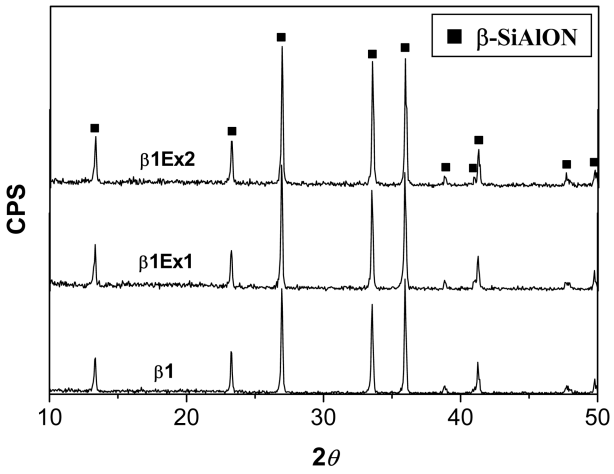

Fig. 6. XRD patterns of β1 specimens with- and without-CaO addition sintered by LtoH1800 condition.

성에 의해 소결밀도가 향상되었다.[16] 본 연구의 β-SiAlON:Eu 세라믹 플레이트 형광체의 화학당량 조성은 CaO를 포함하지 않으며, 만약 일정량 이상의 CaO가 첨가될 경우 β-SiAlON 이외에 α-SiAlON도 형성할 수 있기 때문에 첨가량은 1 wt%와 2 wt%로 제한하였으며 각각을 β1Ex1, β1Ex2로 표기하였다 (Table 1). 상기의 CaO 첨가 조성 시편을 LtoH1800 조건에서 소결하여 측정한 상대밀도는 β1Ex1과 β1Ex2 시편에서 각각 96.2%와 96.4%로 앞 절에서 이미 밝힌 CaO 무첨가 조성인 β1 시편의 95.0%에서 소폭 향상되었다. 동 시편의 상분석 결과 (Fig. 6), 알파 사이알론 및 제2상의 형성 없이 단일상의 베타 사이알론이 합성되었기 때문에, CaO의 소량 첨가는 발광특성에 영향을 거의 미치지 않고 소결밀도를 향상시키는 소결조제임이 증명되었다.

4. 결 론

분말상 형광체를 사용하는 백색 LED의 패키징 시 "형광체 분말+수지"에 의한 페이스트의 문제점을 극복한 신개념의 백색 LED를 구현하기 위한 일환으로 플레이트 형상의 세라믹 형광체를 제조하는 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 유로피움 도핑 베타 사이알론 형광체(β-SiAlON:Eu)의 고밀도 치밀화 기술에 집중하여 다음과 같은 결론에 이르렀다. 첫째, 상이한 밀링 공정은 입자 크기, 입도 분포 및 원료분말의 산화량의 차이를 유발하여 성형체 밀도 및 소결성에 직접적으로 영향을 미치는데, 본 실험에서는 4시간의 유성밀링에 비해 24시간의 볼밀링에 의해 높은 소결밀도가 얻어졌다. 둘째, 활성제로 첨가된 Eu_2O_3는 소결과정 중 전이액상을 형성하여 소결성을 향상시킴으로써 1800°C 소결 시 상대밀도 95%의 치밀화를 나타내었다. 셋째, 격자정수로부터 계산되는 조성의 정량화를 통해 설계조성과 유사한 조성의 소결체가 제조 가능한 것으로 밝혀졌다. 넷째, 소량의 CaO 첨가에 의해 소결밀도가 증가된 단일상의 베타 사이알론 소결체가 제조 가능하였으며, 1800°C의 저온소결에서도 96.4%의 상대밀도가 달성되어 소결공정변수의 제어에 의해 완전치밀화가 가능할 것으로 예상된다.

Acknowledgment

본 연구는 2009년 삼성LED 소재 개발 연구비로 이루어진 것으로써 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. J. Choi, S. D. Jee, C. H. Kim, S. H. Lee, and H. K. Kim, "Luminescence Characteristics of Mg^{2+}·Ba^{2+} Co-doped Sr_2SiO_4:Eu Yellow Phosphor for Light Emitting Diodes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [3] 147-51 (2007).
2. H. Gerard, B. Serge, and P. Mark, "White LED for Backlight with Phosphor Plates," *US patent 20070215890*, Philips lumileds lighting Company, LLC (2007).
3. J. W. H. van Krevel, J. W. T. van Rutten, H. Mandal, H. T. Hintzen, and R. Metselaar, "Luminescence Properties of Terbium-, Cerium, or Europium-Doped α-Sialon Materials," *J. Solid State Chem.*, **165** 19-24 (2002).
4. R. -J. Xie, M. Mitomo, K. Uheda, F. F. Xu, and Y. Akimune, "Preparation and Luminescence Spectra of Calcium- and Rare-Earth (R=Eu, Tb, and Pr)-Codoped α-SiAlON Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [5] 1229-34 (2002).
5. R. -J. Xie, N. Hirosaki, K. Sakuma, Y. Yamamoto, and M. Mitomo, "Eu^{2+}-doped Ca-α-SiAlON: A Yellow Phosphor for White Light-emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **84** 26-8, 5404-06 (2004).
6. R. -J. Xie, N. Hirosaki, M. Mitomo, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and K. Sakuma, "Optical Properties of Eu^{2+} in α-SiAlON," *J. Phys. Chem. B*, **108** 12027-31 (2004).
7. N. Hirosaki, R. -J. Xie, K. Kimoto, T. Sekiguchi, Y. Yamamoto, T. Suehiro, and M. Mitomo, "Characterization and Properties of Green-emitting β-SiAlON:Eu^{2+} Powder Phosphors for White Light-emitting Diodes," *Appl. Phys. Lett.*, **86** 211905 (2005).
8. Y. Q. Li, J. E. J. van Steen, J. W. H. van Krevel, G. Botty, A. C. A. Delsing, F. J. DiSalvo, G. de With, and H. T. Hintzen, "Luminescence Properties of Red-emitting $M_2Si_5N_8$:Eu^{2+} (M=Ca, Sr, Ba) LED Conversion Phosphors," *J. Alloy Comp.*, **417** 273-79 (2006).
9. K. Uheda, N. Hirosaki, Y. Yamamoto, A. Naito, T. Nakajima, and H. Yamamoto, "Luminescence Properties of a Red Phosphor, $CaAlSiN_3$:Eu^{2+}, for White Light-emitting Diodes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9** [4] H22-H25 (2006).
10. R. -J. Xie and N. Hirosaki, "Silicon-based Oxynitride and Nitride Phosphors for White LEDs - A Review," *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **8**, 588-600 (2007).

11. K. Sakuma, N. Hirosaki, R. -J. Xie, Y. Yamamoto, and T. Suehiro, "Luminescence Properties of (Ca,Y)-α-SiAlON:Eu Phosphors," *Mater. Lett*., **61** 547-50 (2007).
12. R. -J. Xie, N. Hirosaki, H. -L. Li, Y. Q. Li, and M. Mitomo, "Synthesis and Photoluminescence Properties of β-sialon:Eu^{2+}($Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$:Eu^{2+})," *J. Electrochem. Soc.*, **154** [10] J314-J319 (2007).
13. J. H. Ryu, Y. G. Park, H. S. Won, S. H. Kim, H. Suzuki, and C. Yoon, "Luminescence Properties of Eu^{2+}-doped β-$Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ Microcrystals Fabricated by Gas Pressured Reaction," *J. Crys. Growth*, **311** 878-82 (2009).
14. P. Pettersson, Z. Shen, M. Johnsson, and M. Nygren, "Thermal Shock Properties of β-sialon Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 1357-65 (2002).
15. T. Ekstrom, P. O. Kall, M. Nygren, and P. O. Olsson, "Dense Single-phase β-sialon Ceramics by Glass-encapsulated Hot Isostatic Pressing," *J. Mater. Sci.*, **24** 1853-61 (1989).
16. C. L. Hewett, Y. B. Cheng, B. C. Muddle, and M. B. Trigg, "Phase Relationships and Related Microstructural Observations in the Ca-Si-Al-O-N System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [7] 1781-88 (1998).