Silicate 형광체 증가에 대한 발광 특성 및 신뢰성 분석

윤양기* · 장중순**

한국기계전기전자시험연구원*·아주대학교 산업정보시스템공학부**

Analysis for luminescence property about an increase quantity of silicate phosphor and reliability

Yanggi Yoon* · Joongsoon Jang**

Reliability Assessment Team, Korea Testing Certification* • Department of Industrial Engineering, Ajou University**

Abstract

This paper presents a changes of luminescence property for converted white LEDs with the commercially available silicate phosphor. If silicate phosphor's quantity increase step by step. luminescence property will be changing. we analyze luminescence property for these change and carry out the high temperature aging test for 7,000 hours, the high temperature and humidity aging test for 7,000 hours for reliability. LED degradation not only results in reduced light output but also in color changes. so we monitor correlated color temperature (CCT), chromaticity coordinates(x, y) and spectrum intensity. Those results suggest that humidity factor more bad effect in color changes than temperature factor and Lighting quality is related with quantity of phosphor.

Keywords : LED, silicate, color temperature, chromaticity coordinates

1. 서 론

백색 LED가 조명 분야에 활용되고 있는 이유는 기존의 광원보다 사람이 인지하는 편안한 광원이다. 또한 고 화질이며, 백열전구나 형광 램프의 경우 보다 장 수명을 가지고, 동일한 밝기의 빛을 얻기 위한 전력 소모가 기존의 광원 보다 비교가 안 되게 적게 소모하기 때문 에 에너지 절약 차원에서 많은 각광을 받고 있다 (천성일 외 (2010)). 백색 LED가 획기적인 발전을 하기 된 기술적인 진보는 1990년대 후반에 청색 LED를 여기 광원으로 사용하고, 여 기 광을 내는 YAG(yttrium aluminum garnet)의 노랑색(560 nm)을 내는 형광물질을 접목 시킨 형태의 백색 LED가 등장하면서 획기적인 발전을 이루었다. 기존 백열전구 광 스펙트 럼과 같이 아주 넓은 파장 스펙트럼을 갖고, 우수한 색 안정성을 확보할 수 있으며, 색온도 (CCT)와 연색평가지수(Ra)를 높일 수 있는 여러 방법들이 연구되어져 왔다 (김창해(2008)). 기존 연구는 칩의 내구성, 효율성에 대한 연구와 형광 재료인 YAG에 대한 온도에 따른 광 특성, 광 특성을 향상시키기 위한 활성 이온 첨가, 형광체 모양 및 결정 구조에 따른 광 특 성 연구 등 다양한 접근을 하였다 (Calleja et al.(2007), Hsu et al.(2008), Ishizaki et al.(2007) and Liu et al.(2009)). 하지만 특허와 고가의 YAG 형광체를 사용하면, 제조 단가 가 올라가는 이유 때문에 대체 형광체 개발이 시급한 현실이다. 그래서 최근에 많은 주목을 받고 있는 화학적, 온도적 안정성이 뛰어나고, 다양한 방출 파장, 높은 광속, 저가의 다양한 매력을 가지고 있으며, 결정체간의 강한 전계 강도로 인한 적색 발광으로 되기 쉬운 단점 또 한 가지고 있는 Silicate 형광체가 많은 주목을 받고 있다. Silicate는 광물합성에 따른 MO-SiO2 (M=Ca, Sr, Ba)와 MO-M'O-SiO2 (M=Ca, Sr, Ba, M'=Li, Mg, Al, Zn, etc)로 나누어 질수 있다 (Xie et al.(2011)). 또한 YAG 형광체의 모체 활성제로서 2가의 Eu가 Silicate 계열 형광체에도 적용이 되어 개발되어 졌으며, 많이 이용 되고 있다 (김창해 (2008)). 본 연구에서는 상용화되고 시중에서 적용 가능한 Silicate 계열의 형광체를 대상으 로 한다. Silicate 계열의 형광체 증가에 따른 광 특성 변화와 조명용에서 요구되어지는 광 품질과 연관되어지는 색 좌표, 연색성 평가지수, 색 온도 등 다양한 광 특성 변화에 중점을 두고 변화 추이를 분석하였다. 그리고 온도-습도, 즉 환경 내구성 관점에서 접근을 하여 광 품질 변화에 대한 연구를 하고자 한다.

2. Silicate 계열 백색 LED 시료 제작

LED 패키지 공정에서 와이어 본딩을 한 다음에 epoxy나 silicone을 몰딩 하는 과정에 형광체를 혼합하여 LED 패키지를 완성 시킨다. <그림 1>은 LED 패키지 단면도이다 (천성일 외(2010)). 이 단면도에서 optical epoxy mold를 우리는 Optical silicon mold로 변경을 하였으며, Silicate 계열 형광체는 이 optical silicon mold에 혼합을 해서 형광체와 몰드의 비율을 세 가지로 나누 어서 10% : 90%, 15% : 85%, 20% : 80% 으로 시료를 제작을 하였다. 과거 논문에서는 형광체 의 특정 위치와 두께 등 많은 연구를 하였다 (Xie et al.(2011)). 본 논문에서는 형광체와 실리콘 몰드의 혼합에서 LED 패키지의 광 출력 저하에 영향을 주는 요인으로 실리콘 몰드에서 생기 는 기포가 없게 하거나, 형광체 입자가 뭉치지 않게 제작하였다[3]. 그리고 패키지 틀에 고 형화 하기 때문에, 형광체가 놓이는 위치나 두께 등의 변수들에 대해서는 고려하지 않았다.



<그림 1> LED 패키지 단면도

3. Silicate 계열 형광체 특성 및 시료 샘플들의 초기 광 특성

형광체의 품질을 판정하는 가장 중요한 것은 광 발광 스펙드럼 즉, 발광되고 흡수되는 스펙 트럼으로 판정되어진다. 또 다른 하나는 광 특성들(흡수, 온도와 상관된 광량, 양자 효율, 소 멸 시간 등)이 중요한 사항들이다 (Xie et al.(2011)). <그립 2>에서는 기존 문헌에서 상용화 된 Sr3SiO5:Eu2+ 형광체 재료의 흡수 및 외부 양자 효율과 스펙트럼을 보여 주고 있다 (신 무환과 김재필(2009)). 또한 다양한 파장을 가지고 있으며, 다른 첨가제를 통한 피크 파장이 570 nm ~ 600 nm 에서 나타나는 것을 볼 수가 있다 (Xie et al.(2011)). 본 연구에 사용 되 어진 시중 판매중인 Silicate 형광체에 대해서는 회사 보안이므로, 성분 정보를 제공해 주지 않는다. 따라서 형광체에 대한 어떤 합성을 가지고 있는지에 대한 성분 분석을 하였다. 이를 위해서 주사전자 현미경인 CX-200TM-LV에 Bruker 제품의 EDS 분석 장비를 통하여 <그 림 3>에서 성분 분석을 하였다. 이 분석을 통해서 알 수 있는 것은 MO-SiO2 (M=Ca, Sr, Ba)와 MO-M'O-SiO2 (M=Ca, Sr, Ba, M'=Li, Mg, Al, Zn, etc)중의 하나인 것을 알 수 있 으며, 모체 활성제로서 2가의 Eu가 사용되어진 Silicate 형광물질인 것으로 나타났다.



<그림 2> Quantum efficiency and absorption of a commerical Sr3SiO5:Eu2+ Phosphor, Excitation and emission spectra of Sr3SiO5:Eu2+

278 / Silicate 형광체 증가에 대한 발광 특성 및 신뢰성 분석



<그림 3> 시중 판매 중인 Silicate 형광체의 성분 분석

Silicate 성분을 확인한 후, 시험을 위해서 제작된 몰딩제와 형광체의 비율이 90% : 10%, 85% : 15%, 80% : 20%에 대해서 제작된 시료들에 대해서 초기 광 특성과 형광체의 비율이 증가하면서 나타나는 광 특성(색 좌표, 색온도, 연색성평가지수 등)들에 대해서 분석하였다. KS A 3325 "형광 램프의 광 원색 및 연색성에 따른 구분"에서 광원색의 종류를 4개 종류 로 분류를 하고, 색 온도와 색 좌표에 대한 범위를 제공한다. <표 1> 에서 보여 지는 것과 같이 형광체의 비율이 증가함에 따라서, 색온도는 9,414에서 점진적으로 낮아진다. 또한 형 광체의 비율이 15%를 넘어서는 20%에서는 3,000이상의 차이를 내면서 변화가 주목된다. 이 는 KS 규격에서 구분되어 지는 주광색(색온도 5,700 ~ 7,100, x 0.298 ~ 0.3282, v 0.3091 ~ 0.3673)에 해당된다. 그러므로 형광체 비율이 20% 정도는 되어야 조명용으로 사용될 수 있 다. KS C 7653 "매립형 및 고정형 LED 등기구의 안전 및 성능 요구사항"에서 광 특성 항 목에서 100시간 에이징 후 측정하는 항목들은 광속(Lumen), 연색성(Ra), 색 온도(CCT), 광 효율을 보고 있다. 여기서 조명 등기구로서 연색성은 70이상으로 본 연구에서는 몰딩제와 형광체의 비율이 90% : 10% 상태에서 연색성 70에 근접한 것으로 나타났으며, silicate 형광 체 비율이 증가 할수록 연색성 평가지수는 감소하는 경향이 있다. 눈의 밝기 감각으로 평가 한 양을 나타내는 광속과 방출 피크 파장인 557nm에서 나타내지는 광세기는 형광체 비율이 증가함에 따라서 증가됨을 <그림 5>에서 볼 수 있다. 하지만 피크 파장은 형광체 비율이 증가함에도 변화가 없는 것으로 나타났다.

Rate percentage of phosphors	Color Temp.(K)	Color coordinate	Ra	Emission peaks (nm)
10 %	9414	(0.29, 0.29)	65.259	557, 558
15 %	8166	(0.30, 0.30)	64.262	557, 558
20 %	5772	(0.33, 0.36)	61.398	557, 558

<표1> 형광체 성분 증가에 따른 광 출력 특성



<그림 4> PL emission spectra of 10%, 15%, 20% rate percentage of silicate phosphors



<그림 5> 형광체 비율 증가에 따른 광속, 광 출력, 색 좌표의 변화

4. 실험

백색 LED 패키지에 대해서 그동안 많은 연구를 해 왔으며, 패키지에 대한 수명 시험 및 가 속 수명 시험에 대한 많은 문헌들이 있다. 전류와 온도를 가속 인자를 사용했으며(Calleja et al.(2007)), 온도조건을 가속한 고온 저장시험과 전류/온도 가속수명시험을 비교 평가(Hsu et al.(2008)), 고온(150℃) 저장시험을 500 시간 진행, 시험 후 광학특성의 열화 측정을 위해 광속의 손실 (lumen loss)과 색도표(chromaticity diagram)의 이동 등을 측정하였다 (Ishizaki et al.(2007)). 또한 습도 영향에 대한 가속 시험도 실시하였다 (Liu et al.(2009)). 따라서 백색 LED 패키지에 대한 시험 조건을 온도와 습도에 중점을 두고 형광체 비율별 고온/습도 시험을 아래 <표 2>로 설계하였다. 온도(60 ℃)와 습도 시험 들은 7,000 시간 정 도의 시험 시간을 수행을 했으며, 추가 보충된 고온 (85 ℃, 110 ℃)는 1,000시간을 조금 넘 은 상태이다. 그래서 본 연구에서는 1,000시간이 경과된 지점 에서 각 형광체 비율별 환경 인자(온도, 습도)의 시험을 통해서, 시험 후 광 특성 측정값들의 변화를 비교 하였다.

Rate percentage of phosphors	Temperature Testing	Humidity Testing	Sample		
	60°C	60°C/90%	10 ea		
10%	85℃	85°C/85%	5 ea/10 ea		
	110°C		5 ea		
	60°C	60°C/90%	10 ea		
15%	85℃	85°C/85%	5 ea/10 ea		
	110°C		5 ea		
	60°C	60°C/90%	10 ea		
20%	85℃	85°C/85%	5 ea/10 ea		
	110℃		5 ea		

<표 2> 온도 및 습도에 대한 실험

4.1. 광속(Lumen) 비교

각 silicate 형광체 비율별 고온 시험과 습도 시험을 수행한 후 1,000시간과 7,000시간의 경 과가 된 상태에서 광속에 대한 저하를 비교를 하였다. <표 3>에서는 시료에 대한 평균값으 로 해서, 초기 광속 값에서 1,000시간과 7,000시간에서 광속 값들을 뺀 차이 값을 보았다. 이 는 KS C 7653 "매립형 및 고정형 LED 등기구의 안전 및 성능 요구사항"에서 초기 광속 항목과 광속 유지율 항목에서 "초기 광속 측정값의 90% 이상"이라는 성능 기준에서도 초기 대비 변화량을 비교 분석하는 것이므로, 본 연구에서도 초기 대비 변화량을 확인을 하였다. <그림 6>에서는 형광체 비율이 10%에서 고온(60 ℃) 경향과 15%에서 고온(60 ℃) 경향을 봐서는 크게 차이가 나지 않아 보인다. 이를 정략적인 수치로 변화량을 확인 해보면, 더욱 더 명확하게 차이가 크지 않다는 것을 알 수가 있다. 하지만 110 ℃에서는 차이는 크게 벌 어진다. 이는 YAG:Ce 형광체에서 일어나는 Thermal Quenching[6]과 비슷하게 일어났다. 고온에서는 형광체 비율이 증가할수록, 광속의 차이가 줄어드는 경향이 있으나. 습도 시험에 서는 반대로 광속의 차이가 늘어나는 경향을 띈다. 이 현상은 7,000시간이 지나도 같은 형태 로 나타나는 것을 <표 3>에서 잘 볼 수 있다. 110 ℃를 제외하고 비교하면, 습도가 같은 온 도 조건보다 광속저하가 크다.



<그림 6> 습도(60℃/90%RH, 85℃/85%RH) vs 고온(60℃, 85℃, 110℃), 광속 곡선(평균)

온-습도/함량	광속	;(Lumen) - 1000	간 광속(Lumen) -			040시간	
	10%	15%	20%	10%	15%	20%	
60 °C	1.306	1.31	1.5	3.26	2.77	3.17	
<mark>85 ℃</mark>	-0.04	-0.89	-3.84				
110 ℃	9.39	8.93	7.8				
60 °C/90%	2.88	2.84	2.93	8.54	9.15	10.54	
85 ℃/85%	4.87	5.4	6.22	10.54	11.43	12.62	

<표 3> 초기 값 대비 1000시간, 7,000시간 후 차이 값(평균값 차이)

4.2 강도(Intensity) 비교

동일한 피크 발광 파장을 가지고 있으므로, 각 silicate 형광체 비율별 고온 시험과 습도 시 험을 수행한 후 1,000시간과 7,000시간의 경과가 된 상태에서 피크 파장에서의 강도 비교를 하였다. <그림 7>은 <그림 6>과 비교 했을 때, 습도에 대한 영향이 다른 점이라 할 수 있 다. 고온 시험에서는 110℃, 85 ℃/85 % RH 에서만 광 출력 하향 기울기가 있었다. 하지만 형광체 피크 발광 파장에서 광 강도에서는 60℃/85% RH에서도 광 출력 하향 기울기를 가 지는 것과 형광체 비율을 증가됨에 따라 하향 기울기가 증가하는 것으로 봐서, 형광체에 온 도보다는 습도가 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. <표 4>에서 보는 봐와 같이, 초기 대비 시험 시간 후의 차이 값을 보면, 습도 시험 후, 형광체 비율의 증가된 상황에서 많은 영향을 받아 값이 커지는 것을 볼 수 있다.



<그림 7> 습도(60℃/90%RH, 85℃/85%RH) vs 고온(60℃, 85℃, 110℃), 강도 곡선(평균)

	557 n	m Intensity - 100	0 시간	557 nm Intensity - 7040시간			
온-습도/함량	10%	15%	20%	10%	15%	20%	
60	2.50E-05	2.50E-05	2.80E-05	5.40E-05	5.60E-05	6.40E-05	
85	-3.7E-06	-9.50E-06	-5.58E-06				
110	1.83E-04	1.77E-04	1.72E-04				
60/90%	4.30E-05	4.40E-05	4.60E-05	1.66E-04	1.80E-04	2.13E-04	
85/85%	8.70E-05	9.50E-05	1.06E-04	2.07E-04	2.23E-04	2.48E-04	

<표 4> 초기 값 대비 1000시간, 7,000시간 후 차이 값(평균값 차이)

4.3 색온도(CCT)와 색좌표(x,y) 비교

앞에서 KS A 3325 "형광 램프의 광 원색 및 연색성에 따른 구분"에서 광원색의 종류를 4 개 종류로 분류를 하고, 색 온도와 색 좌표에 대한 범위를 제공한다고 하였다. 조명 광원으 로 사용되는 광원에 대해서 분류하는 특성으로 중요한 광 특성 중의 하나이다. <그림 7>에 서 색 온도가 가장 영향을 많이 받는 부분은 110℃이며, <표 5>에서 형광체 비율이 증가함 에 따라서 초기대비 차이 값은 큰 폭으로 감소와 변화 폭이 큰 것으로 나타났다.



<그림 7> 습도(60℃/90%RH, 85℃/85%RH) vs 고온(60℃, 85℃, 110℃), 색온도 곡선(평균)

<표 5> 초기 값 대비 1000시간, 7,000시간 후 차이 값(평균값 차이)

		CCT - 1000시킨	F.	CCT - 7040시간			
온-습도/함량	10%	15%	20%	10%	15%	20%	
60	540	341	118	10546	8928	6016	
85	616	537	151				
110	30965	12584	818				
60/90%	744	753	179	5940	7789	1455	
85/85%	2152	1962	471	11145	8292	1531	

색온도(CCT)에 비해서, 색 좌표(x,y)가 장시간 고온과 습도에 노출되었을 때 <표 6>에서 변화 폭이 미약하게 변하고, <그림 8, 9>에서 습도 인자보다는 온도에서 특히 110℃에서 많 은 변화가 있지만, 상대적으로 그 크기는 크지가 않다. 수치적으로 <표 6>에서도 습도와 온 도 항목 중에서 110℃에서 많은 변화를 보였고, 그다음은 장시간 습도에 노출되면서 변화가 커지는 것을 알 수 있다.



<그림 8> 습도(60℃/90%RH, 85℃/85%RH) vs 고온(60℃, 85℃, 110℃), 색온도 x (평균)



<그림 9> 습도(60℃/90%RH, 85℃/85%RH) vs 고온(60℃, 85℃, 110℃), 색온도 y (평균)

<표	6>	초기	값	대비	1000시간,	7,000시간	후	차이	값(평균값	차이)
----	----	----	---	----	---------	---------	---	----	-------	-----

			색 좌표 -	1000시간		색 좌표 - 7040시간							
색 좌표	x			У				x			у		
온-슬도/함량	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%	10%	15%	20%	
60	0	0	0.01	0.01	0	0	0.01	0	0.01	0.01	0.01	0.01	
85	0	0	0	0	0.01	0							
110	0.26	0.02	0.01	0.23	0.04	0.03							
60/90%	0	0	0.01	Ð	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.04	
85/85%	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	

5. 결론

silicate 형광체 비율의 증가에 따른 초기 광 특성들의 경향을 분석을 하였다. 형광체 비율이 증가할수록 광속(Lumen), 피크 발광 파장 강도(Intensitv), 색 좌표(x,v)는 증가하고, 색온도 (CCT)는 감소함을 알 수 있다. 형광체 비율이 일정 비율 이상일 때, LED 패키지 광 특성들 에 큰 변화를 주는 것도 확인하였다. 기존 문헌들(Ishizaki et al.(2007), Liu et al.(2009)), Xie et al.(2011), Tan et al.(2009), Trevisanello et al.(2008) and Tsai et al.(2009))에서 LED 패 키지에 대한 수명과 가속 시험을 수행한 환경 인자를 확인하고, 고온과 습도 시험으로 장시 간 시험 후 형광체 비율별 샘플들의 광 특성들에 대한 분석을 하였다. 1,000 시간대에서는 큰 변화를 관찰하기 힘들었지만, 광 특성 값들의 초기 대비 변화 값을 확인 해 본 결과 증 가나 감소하는 경향은 장시간 7,200시간의 초기 대비 변화 값의 경향과 동일한 것으로 나타 났다. 이는 1,000시간대에서 나타나는 경향으로 장시간 시험 후의 특성 변화들을 추정할 수 있는 근거가 될 수 있다고 본다. 그리고 환경 인자에 가장 민감한 광 특성은 광속(Lumen) 과 색 온도(CCT) 항목이 가장 큰 폭으로 변화를 보였으며, 온도 인자에서 특정 온도(110℃) 이상일 때, Thermal Quenching 현상이 크게 나타나는 것을 확인하였다. 또한 장시간 습도 에 노출되었을 때 LED 패키지의 광 출력 특성들이 크게 영향을 받는 것을 확인 하였으며, 특히 형광체 피크 발광 파장에서 강도가 온도보다는 습도에 큰 변화를 보인 것을 확인하였 다. 결론적으로 LED 패키지에서 조명용으로 응용이 되기 위해서는 형광체의 발광 특성들이 환경인자들에 강한 특성을 확보하고 있어야, 전반적인 수명이 연장될 것으로 본다.

참고문헌

- [1] 김창해(2008), 백색 LED용 형광 소재의 연구 개발 동향, 물리학과 첨단 기술, pp.22-25.
- [2] 박윤형(2005), Silicate 계열의 LED용 백생 발광 소자에 대한 광학적 특성 연구.
- [3] 신무환-김재필(2009), LED 패키징기술 입문, pp.227.
- [4] 천성일 외 (2010), 고출력 형광체 변환 백색 LED 패키지의 가속 시험, 신뢰성응용연구, 제10권, 제2호, pp.137-148.
- [5] Alliance for Solid-State Illumination System and Technologies of Lighting Research Center(2006), "LED Life for General Lighting", Lighting Research Center, New York.
- [6] Calleja, A.J., Tones, A., Garcia, J., Secades, M.R., Ribas, J., Martinez, J.A.(2007), "Evaluation of Power LEDs Drivers with Supercapacitors and Digital Control", 42nd IEEE Industry Applications Conference, pp.1129–1134.
- [7] Hsu, Y. C., Lin, Y. K, Chen, M. M., Tsai, C. C., Kuang, J. H., Husng S. S., Hu, H. L., Su, Y. I., Cheng, W. H.(2008), "Failure Mechanism Associated With Lens Shape of High Power LED Modules in Aging Test", IEEE T. Electron Dev. 55(2), pp.689–694.
- [8] Ishizaki, S., Kimura, H., Sugimoto, M.(2007), "Lifetime Estimation of High Power White LEDs", Journal of Light and Visual Environment. Vol. 31.
- [9] Liu, Z., Liu, S., Wang, K., Luo, X.(2009), "Optical Analysis of Phosphor's Location for High-Power Light-Emitting Diodes", IEEE T. Device Mat. Re., 9(1), pp.65-73.
- [10] Rong-Jun Xie, Yuan Qiang Li, Naoto Hirosaki, Hajime Yamamoto(2011), "Nitride Phosphors and sloid-State Lighting", CRC Press, 87.
- [11] Tan, C.M., Eric Chen, B.K., Xu, G., Liu, Y.(2009), "Analysis of Humidity Effects on the Degradation of High-Power White LEDs", Microelectronics Reliability Vol. 49, pp.1226–1230.
- [12] Trevisanello, L., Meneghini, M., Mura, G., Vanzi, M., Pavesi, M., Meneghesso, G. and Zanoni, E.(2008), "Accelerated Life Test of High Brightness Light Emitting Diodes", IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, Vol. 8, No. 2. pp.304 - 311.
- [13] Tsai, C. C., Wang, J., Chen, M. H., Hsu, Y. C., Lin, Y. J., Lee, C. W., Huang, S. B., Hu, H. L., Cheng, W. H.(2009), "Investigation of Ce:YAG Doping Effect on Thermal Aging for High Power Concerted White Light Emitting Diodes", IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, Vol. 9, No. 3, pp.367–371.
- [14] Volker Bachmann, Cees Ronda, Andries Meijerink(2009), "Temperature Quenching of Yellow Ce3+ Luminescence in YAG:Ce", Chem. Mater. 21, pp.2077–2084.