유리조성에 따른 백색 LED용 색변환 유리의 광특성

허철민^{*,***} · 황종희^{*†} · 임태영^{*} · 김진호^{*} · 이미재^{*} · 유종성^{**} · 박태호^{**} · 문주호^{***}

*한국세라믹기술원 광·디스플레이소재팀, **㈜ 파타클로지, ***연세대학교 대학원 신소재 공학부

Effect of Glass Composition on the Optical Properties of Color Conversion Glasses for White LED

Cheolmin Huh^{*,***}, Jonghee Hwang^{*†}, Tae-Young Lim^{*}, Jin-Ho Kim^{*}, MiJai Lee^{*},
Jong-Sung Yoo^{**}, Tae-Ho Park^{**} and Jooho Moon^{***}

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), 77, 10-gil, Digital-ro,
Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

**Particlogy Co., Limited, Asan 336-873, Korea

***Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro,
Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(2012년 10월 29일 접수 : 2012년 12월 2일 최종수정 : 2012년 12월 3일 채택)

Abstract Yellow phosphor dispersed color conversion glasses are promising phosphor materials for white LED applications because of their good thermal durability, chemical stability, and anti-ultraviolet property. Six color conversion glasses were prepared with high Tg and low Tg specimens of glass. Luminous efficacy, luminance, CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) chromaticity, CCT (Correlated Color Temperature), and CRI (Color Rendering Index) of the color conversion glasses were analyzed according to the PL spectrum. Color conversion glasses with high Tg glass frit, sintered at higher temperature, showed better luminous properties than did color conversion glasses with low Tg glass frit. The characteristics of the color conversion glass depended on the glass composition rather than on the sintering temperature. The XRD peaks of the YAG phosphor disappeared in the color conversion glass with major components of B_2O_3 -ZnO-SiO₂-CaO and, in the XRD results, new crystalline peaks of BaSi₂O₅ appeared in the color conversion glass with major components of Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃-MgO. The characteristics of CIE chromaticity, CCT, and the CRI of low Tg color conversion glasses showed worse color properties than those of high Tg color conversion glasses. However, these color characteristics of low Tg glasses were improved by thickness variation. So color conversion glasses with good characteristics of both luminous and color properties were attained.

Key words color conversion glass, white LED, glass frit, YAG phosphor.

1. 서 론

최근 유력한 차세대 광원으로 떠오르고 있는 발광 다이오드(LED, Light Emitting Diode)는 낮은 전기 소비, 높은 밝기, 긴 수명 및 환경 친화적인 소자로서 기존의 조명 장치에 대한 잠재적인 대체 광원으로 간주되고 있다.¹⁻³⁾ 백색 LED는 일본의 S. Nakamura가 개발하였다. 먼저 청색 LED 칩이 개발되어 가시광선 영역 전체의 빛

을 LED로 구현할 수 있게 되었으며, 황색 형광을 나타내는 형광체와 청색 LED를 조합하여 백색의 빛이 만들어진다.⁴⁾ 이 방식이 최초로 개발되어 현재 가장 일반적으로 사용되는 백색 LED이며, 그 밖에도 적, 녹, 청색의 LED를 조합하거나 2종류 이상의 형광체를 조합하는 방식도 있다.⁵⁻⁶⁾ 형광체 도포를 위한 LED 봉지재는 주로 에폭시를 사용하여 왔으나 최근에는 고굴절율, 고경도, 공정효율성을 가지는 실리콘 봉지재의 개발이 많이

[†]Corresponding author

E-Mail : jhhwang@kicet.re.kr (J. Hwang, KICET)

© Materials Research Society of Korea, 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.

이루어지고 있다.⁷⁾ 그러나 실리콘소재도 유기물로 내열성, 내자외선성에 한계를 가지고 있어 최근에는 세라믹 plate 형광체가 대안으로 떠오르고 있다. 세라믹 plate 형광체에는 세라믹 소결 type,⁸⁾ 결정화유리 type,⁹⁻¹⁰⁾ 그리고 유리분말 소결 type¹¹⁾ 등이 개발되고 있다. 그 중에서 유리분말 소결 type은 형광체 함량을 자유롭게 조절할 수 있고, 색좌표, 연색지수 등 조절을 위해 이중의 형광체를 자유자재로 혼합하여 사용할 수 있어 가장 유망한 기술로 볼 수 있다. 본 연구에서는 6가지 조성의 glass frit에 YAG 형광체를 적용하여 유리분말 소결 type의 색변환 유리를 제작한 후 각 조성의 색변환 유리 특성을 평가함으로 색변환 유리의 특성에 미치는 공정 및 glass 조성의 영향에 대하여 검토 하였다.

2. 실험 방법

Table 1에는 6가지의 색변환 유리를 구성하는 상용화된 glass의 조성 및 물성과 색변환 유리에 대한 형광체 함량과 소성온도를 나타내었다. 색변환 유리 제작은 다음 과정에 의해 이루어진다. 각각의 glass frit에 YAG 형광체(대주전자재료, $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, d_{50} 7 μm)를 5 wt%로 혼합한 후 2.5 g을 25 Φ 몰드에 넣고 프레스에 3~4 ton으로 1분간 유지하여 색변환 유리 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체는 각 glass의 Tg 보다 100 °C 정도 높은 온도를 적정 소성온도로 설정하고 이 온도에서 30 min간 유지하여 소결체로 만들었다. 제조된 각 색변환 유리는 특성평가를 위해 1 mm 두께로 균일하게 연마하여 제조하였다. Glass의 물성평가로서 전이점(Tg, DTG-60H, Shimadzu, Japan), 연화점(Ts, SP-3A, Orton, USA) 측정을 하였고, 색변환 유리의 광 특성분석은 Photo-luminescence(PL, PS-PLU-X12XY, PSI, Korea)를 측정하여 발광효율(Luminous efficacy), 휘도(Luminance), CIE 색좌표(Chromaticity coordinates), 색온도(CCT), 연색지수(CRI) 등을 평가 하였다. 발광효율은 입력전력(W)을 광량(luminous

flux, lm)으로 변환시키는 과정이며, luminous efficacy of radiation이라고 하여 $K(lm/w)$ 로 표시한다. 각 파장의 스펙트럼 분포함수를 $S(\lambda)$ 라고 하면 각 파장의 발광효율은 다음 식으로 주어진다.¹²⁾

$$K(lm/W) = \frac{Km \int S(\lambda) V(\lambda) d\lambda}{\int S(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

여기서 $Km = 683 lm/W(555 nm)$ 에서의 최대값, $V(\lambda)$ 는 각 파장의 발광효율이다. 소결공정에 따른 색변환 유리 내 형광체의 변화여부를 판단하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray Diffractometer, Rigaku, Japan)을 통해 YAG 형광체의 피크 변화를 관찰하였고, 색변환 유리 소결시 반응여부를 확인하기 위해 DSC 열 분석(Q10, TA, USA)을 실시 하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에 보인 바와 같이 색변환 유리에 적용된 glass 6가지는 연화점 540 °C 이상의 고 Tg glass 3종과 연화점 490 °C 미만의 저 Tg glass 3종을 선정하였다. 고 Tg glass 3종은 LED-001, LED-002, LED-003으로 Tg값이 478~485 °C를 보이며, 저 Tg glass 3종의 Tg값은 LED-005이 가장 낮은 376 °C로 측정되었고, LED-004가 414 °C, LED-006가 441 °C로 측정되었다. Fig. 1에 소성된 색변환 유리들의 표면 형상을 나타내었다. 대부분의 색변환 유리는 형광체가 고르게 분산되어 있는 것으로 보이며 YAG 형광체 함유로 노란색을 보였으며, 소성에 의해 glassy한 표면을 나타내지만 PIG-005는 표면이 glassy하지 않으며 색상도 탁한 색을 보이며 흰색반점이 나타났다. 이러한 현상은 PIG-005에서만 재현성 있게 나타나는 것으로 보아 혼합이 불균질해서 생기는 현상으로 보기보다는 LED-005 glass와 YAG 형광체가 소성 시 반응을 나타내기 때문으로 추정된다. PIG-006도 색상이 탁한 노란색을 보이거나 반점 같은 것은 나타나지 않았다.

Table 1. The properties and working conditions of color conversion glass samples prepared.

Code	Unit	PIG-001	PIG-002	PIG-003	PIG-004	PIG-005	PIG-006
Glasses	-	LED-001	LED-002	LED-003	LED-004	LED-005	LED-006
Major compositions	-	B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -K ₂ O	B ₂ O ₃ -ZnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -BaO	B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -TeO ₂	B ₂ O ₃ -ZnO-SiO ₂ -CaO	Bi ₂ O ₃ -ZnO-B ₂ O ₃ -MgO
Alkali content	mol%	12.1	12.5	14.7	17.6	24.5	5.0
Tg	°C	485	478	480	414	376	441
Ts	°C	541	550	550	479	454	486
Sintering temp.	°C	580	580	580	530	480	550

Fig. 1. Photographs of color conversion glasses after sintering : (a) PIG-001, (b) PIG-002, (c) PIG-003, (d) PIG-004, (e) PIG-005 and (f) PIG-006.

Fig. 2. PL spectra of color conversion glasses under the 465 nm excitation: (a) PIG-001, (b) PIG-002, (c) PIG-003, (d) PIG-004, (e) PIG-005 and (f) PIG-006.

이는 Bi를 함유한 LED-006 glass 자체가 노란색을 보이기 때문에¹³⁾ 나타나는 현상으로 판단된다. Fig. 2에는 465 nm의 빛으로 여기한 색변환 유리들의 PL 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼 중 480 nm에서 780 nm까지의 발광 스펙트럼은 여기광이 YAG 형광체를 함유한 색변환 유리들을 통과하면서 나온 발광 피크로 glass 조성에 따른 PL 세기 변화를 확인할 수 있었다. PIG-003이 PL intensity가 가장 높았고, 다음으로는 PIG-002와 PIG-001이 높은 PL intensity를 보였다. 낮은 PL intensity를 보이는 색변환 유리는 PIG-004, PIG-006, PIG-005였으며 그

중 소결체 표면에 반점이 나타난 PIG-005가 가장 낮은 PL intensity를 보였다. 결과적으로 540 °C 이상의 비교적 높은 연화점을 갖는 glass 조성을 적용한 PIG-001, PIG-002, PIG-003의 PL intensity가 높은 값을 보였으며, 490 °C 이하의 낮은 연화점을 갖는 glass를 적용한 PIG-004, PIG-005, PIG-006이 낮은 PL intensity를 보였다. 이러한 결과는 본 실험조건 내에서는 색변환 유리의 발광특성은 소성온도 상승에 따른 형광체의 glass내 열화가능성보다는 glass의 구성성분과 형광체간의 화학적인 반응여부(새로운 상 생성, YAG 결정상 존재여부)가 더 큰 영향을 미치기 것으로 판단된다. PL intensity가 가장 낮은 PIG-005에 적용한 LED-005의 경우 다른 glass와 주 조성은 유사하므로 제4 성분인 CaO의 영향 또는 알칼리 함량이 24.5 mol%로 가장 높아, 알칼리 함량이 높은 것이 원인이 아닌가 추정된다. 그 다음으로 PL intensity가 낮은 PIG-006의 경우 LED-006 glass가 유일하게 Bi를 주성분으로 함유하고 있어 Bi 성분의 영향으로 추정된다. 상세한 성분별 영향에 대해서는 다음 단계의 연구로 진행할 예정이다. Fig. 3에는 glass 조성에 따른 색변환 유리의 발광효율과 휘도를 나타내었다. PL intensity값이 가장 높았고, 높은 연화점을 갖는 PIG-003이 가장 높은 발광효율과 휘도를 나타내었으며, PL intensity값이 가장 낮았고, 낮은 연화점을 갖는 PIG-005가 가장 낮은 발광효율과 휘도를 나타내었다. 색변환 유리의 발광특성인 PL intensity, 발광효율, 휘도는 모두 높은 연화점을 갖는 glass를 적용한 색변환 유리(PIG-001, PIG-002, PIG-

Fig. 3. Light-emitting characteristics of color conversion glasses: (a) luminous efficacy and (b) luminance.

003)가 높은 값을 보였으며, 490 °C 이하의 낮은 연화점을 갖는 glass를 적용한 PIG-004, PIG-005와 PIG-006이 낮은 값을 보여 색변환 유리에서 광특성은 소성온도의 높고 낮음보다는 glass 조성에 더 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4에는 색변환 유리의 발광피크에 대한 CIE 색좌표를 나타내었다. 발광효율이 가장 높았던 PIG-003이 가장 노란색 영역에서 발광하였고 발광효율이 가장 낮은 PIG-005가 가장 푸른색 영역에서 발광하였다. 이러한 현상은 550 nm대의 발광피크 크기 감소에 따라 노란색에서 여기광 색상인 파란색 쪽으로 발광피크가 이동하는 자연스런 현상으로 보인다. 한편 PIG-006의 경우 가장 백색광 근처에서 발광하였는데 이는 550 nm대 발광피크가 작아 파란색을 보여야 하지만, Bi의 흡수에 의해 여기광의 일부가 흡수되어 감소되고 형광체에 의한 550 nm대 yellow 형광이 적절히 조합되어 백색광이 구현된 것으로 판단된다. 그러나 두 번째로 PL intensity가 높은 PIG-002가 푸른색 영역에서 발광하고, PL intensity가 더 낮은 PIG-004가 PIG-001보다 노란색을

Fig. 5. Light-emitting characteristics of color conversion glasses: (a) CRI and (b) CCT.

나타나는 이유에 대해서는 추가적인 현상파악이 요구된다. Fig. 5에는 색변환 유리의 색온도와 연색지수를 나타내었다. 일반적으로 백색광을 내는 색온도 값은 5500 K~6500 K로 알려져 있다.¹⁴⁾ 색좌표 결과에서 보인 바와 같이 PIG-006이 6000 K로 백색광의 색온도를 나타내었고, PIG-001, PIG-004, PIG-003은 5000 K이하의 노란색 계열의 색온도를 보였으며, PIG-002, PIG-005은 7500 K 이상의 푸른색 계열의 색온도를 보였다. 색온도는 Fig. 4에서 보인 색좌표와 같은 경향을 보였다. 연색지수는 인공 광원이 얼마나 기준광과 비슷하게 물체의 색을 보여주는가를 나타내는 지수이며, 연색지수가 100에 가까울수록 색이 자연스럽게 보여 진다.¹¹⁾ 발광효율이 낮았던 PIG-006이 76으로 가장 높은 연색지수를 나타내었으며, 발광효율이 가장 높았던 PIG-003이 70으로 가장 낮은 연색지수를 보였다. Fig. 2에서 Fig. 5까지의 결과로 볼 때 발광효율, 휘도 등 발광특성과 색좌표, 색온도, 연색지수 등 색상특성은 오히려 반대되는 경향을 보였다. 고 특성의 백색광 LED 용 색변환 유리를 제작하기 위해서는 높은 발광특성뿐 아니라 백색광의 색좌표, 색온도와 높

Fig. 4. CIE chromaticity coordinates of color conversion glasses : (a) PIG-001, (b) PIG-002, (c) PIG-003, (d) PIG-004, (e) PIG-005 and (f) PIG-006.

Fig. 6. The effect of thickness on the properties of color conversion glasses : (a) CIE chromaticity coordinates and (b) CRI.

Fig. 7. XRD patterns of color conversion glasses.

은 연색지수를 보이는 색변환 유리가 요구된다. 따라서 가장 높은 발광효율을 보인 PIG-003에 대해 백색광의 CIE 색좌표, 색온도와 높은 연색지수를 얻을 수 있는 방법으로 색변환 유리의 두께를 조절하여 보았다. Fig. 6에는 발광특성이 우수한 PIG-003 색변환 유리의 두께를 변화에 따른 CIE 색좌표와 연색지수를 나타내었다. 두께가 1.0 mm일 때 CIE x 좌표는 0.370, CIE y 좌표는 0.404였으며, 두께가 0.4 mm일 때 CIE x 좌표는 0.341, CIE y 좌표는 0.363을 나타내어 색변환 유리의 두께가 얇아질수록 CIE 색좌표는 백색광(CIE x 0.333, CIE y 0.333)⁸⁾ 근처로 이동되었다. 이는 색변환 유리의 두께가 얇아짐에 따라서 형광체 함량감소의 효과를 나타내므로 550 nm대 발광 피크의 intensity가 줄어들어 점차 노란색 영역에서 백색광 영역으로 이동한 것으로 판단된다. 한편 연색지수도 두께가 1.0 mm일 때 70이었으나 두께가

Fig. 8. DSC thermogram of color conversion glasses: (a) PIG-003, (b) PIG-005 and (c) PIG-006.

0.4 mm일 때 74로 높아져, 두께가 감소할수록 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5에서 보인 바와 같이 CIE 색좌표가 백색광 영역으로 이동하면서 PIG-006처럼 연색지수도 높아진 것으로 판단된다. 한편 발광효율은 두께 1 mm일 때 77.9 lm/W 였으며 두께 0.4 mm일 때 66.9 lm/W로 감소하였다. 그러나 두께 0.4 mm에서의 발광효율도 두께 1 mm의 색변환 유리로 발광효율 측정 시 두 번째로 높은 값을 보였던 PIG-002의 68.5 lm/W와 큰 차이를 보이지 않으므로 PIG-003의 두께 조절을 통해 높은 발광특성뿐 아니라 백색광의 CIE 색좌표, 색온도와 높은 연색지수를 보이는 색변환 유리 제작이 가능하였다. Fig. 7에는 glass 조성에 따른 색변환 유리의 XRD 결과를 보였다. 발광특성이 좋았던 PIG-001, PIG-002, PIG-003과 PIG-004의 YAG 형광체의 피크는 소성 후에도 그대로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 발

광효율이 낮았던 PIG-005, PIG-006의 XRD 결과는 다른 현상을 보였다. 발광효율이 가장 낮고 소결체 표면에 얼룩이 보였던 PIG-005는 YAG 피크가 사라지면서 다른 결정상인 BaSi_2O_5 피크가 확인되었고, PIG-006은 YAG 형광체 피크가 사라지고 비정질상의 XRD 패턴을 보였다. 이는 YAG 형광체가 glass frit과 혼합되어 소성 시 화학적으로 반응하여 새로운 결정상으로 전환되었거나 glass matrix내로 녹아 들어갔기 때문으로 판단된다. Fig. 8에는 XRD 분석결과를 확인하기 위한 glass frit과 형광체 혼합물의 DSC 열분석 결과를 보였다. XRD 분석결과에서 YAG 형광체 피크의 변화를 보인 PIG-005, PIG-006과 YAG 피크가 그대로 존재하는 PIG-003을 DSC 분석을 한 결과, PIG-005에서는 530 °C에서 발열피크가 관찰되었고 나머지 색변환 유리에서는 Tg점 외 새로운 피크가 발견되지 않았다. DSC 결과에서 나타난 발열피크는 PIG-005의 XRD 결과에서 새롭게 보이는 BaSi_2O_5 결정상이 생성되면서 나타난 발열피크로 판단된다.

4. 결 론

고 Tg glass 3종과 저 Tg glass 3종을 적용하여 제작한 색변환 유리의 광특성을 평가해본 결과 소성온도가 높은 고 Tg glass를 적용한 색변환 유리가 발광효율 및 휘도 등 발광특성에서 좋은 특성을 보였다. 이는 색변환 유리의 발광특성은 소성온도 상승에 따른 형광체의 glass내 열화 가능성보다는 glass의 구성성분과 형광체간의 화학적인 반응여부 더 큰 영향을 미치기 때문으로 보인다. 반면, CIE 색좌표, 연색지수, 색온도 등 color 특성에서는 오히려 발광특성이 좋은 고 Tg glass들을 적용한 색변환 유리가 더 나쁜 특성을 보였다. 이러한 상반된 결과는 발광효율이 높은 색변환 유리의 경우 550 nm대의 발광피크가 커서 CIE 색좌표가 노란색 방향으로 이동하기 때문인데, 연색지수, 색온도 등의 color 특성은 색변환 유리의 두께를 1.0 mm에서 0.4 mm로 조절함으로써 형광체 함량 감소효과가 생겨서 발광효율의 큰 손실 없이 백색광 영역으로 조절이 가능하였다. 결론적으로 발광효율 및 color 특성이 모두 우수한 색변환 유리를 제작할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업기술개발지원 사업인 중소기업기술 혁신개발사업(S1072815)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, Appl. Phys. Lett., **64**, 1687 (1994).
2. E. F. Schubert and J. K. Kim, Science, **308**, 1274 (2005).
3. M. P. Saradhi and U. V. Varadaraju, Chem. Mater., **18**, 5267 (2006).
4. T. Nishida, T. Ban and N. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., **82**, 3817 (2003).
5. D. A. Steigerwald, J. C. Bhat, D. Collins, R. M. Fletcher, M. O. Holcomb, M. J. Ludowise, P. S. Martin and S. L. Rudaz, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron., **8**, 310 (2002).
6. J. K. Sheu, S. J. Chang, C. H. Kuo, Y. K. Su, L. W. Wu, Y. C. Lin, W. C. Lai, J. M. Tsai, G. C. Chi and R. K. Wu, IEEE Photon. Tech. Lett., **15**, 18 (2003).
7. R. Hu, X. Luo, H. Feng and S. Liu, J. Lumin., **132**, 1252 (2012).
8. S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka and Y. Fujimoto, Opt. Mater., **33**, 688 (2011).
9. S. Fujita and S. Tanabe, Opt. Mater., **32**, 886 (2010).
10. S. Fujita, Y. Umayahara and S. Tanabe, J. Ceram. Soc. Jpn., **118**(2), 128 (2010).
11. H. Segawa, S. Ogata, N. Hiroaki, S. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho, S. Ohki and K. Deguchi, Opt. Mater., **33**, 170 (2010).
12. Y. Ohno, Proc. of SPIE, **5530**, 88 (2004). doi:10.1117/12.565757.
13. M. B. Volf, Chemical Approach to Glass, p. 467, Elsevier, NY, USA (1984).
14. T. L. Chiu and J. H. LEE, Opt. Commun., **283**, 373 (2010).