

Effect of Heat Treatment Temperature and Coating Thickness on Conversion Lens for White LED

Hyo-Sung Lee^{***}, Jong Hee Hwang^{*}, Tae-Young Lim^{*}, Jin-Ho Kim^{*}, Hyun-Suk Jung^{**}, and Mi Jai Lee^{*†}

^{*}Optic & Display Material Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}Department of Materials science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-760, Korea

(Received September 22, 2014; Revised November 6, 2014; Accepted November 14, 2014)

백색 LED용 색변환 렌즈의 열처리 온도 및 코팅 두께에 따른 영향

이효성^{***} · 황종희^{*} · 임태영^{*} · 김진호^{*} · 정현석^{**} · 이미재^{*†}

^{*}한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

^{**}성균관대학교 신소재공학과

(2014년 9월 22일 접수 ; 2014년 11월 6일 수정 ; 2014년 11월 14일 채택)

ABSTRACT

Today, silicon and epoxy resin are used as materials of conversion lenses for white LEDs on the basis of their good bonding and transparency in LED packages. But these materials give rise to long-term performance problems such as reaction with water, yellowing transition, and shrinkage by heat. These problems are major factors underlying performance deterioration of LEDs. In this study, in order to address these problems, we fabricated a conversion lenses using glass, which has good chemical durability and is stable to heat. The fabricated conversion lenses were applied to a remote phosphor type. In this experiment, the conversion lens for white LED was coated on a glass substrate by a screen printing method using paste. The thickness of the coated conversion lens was controlled during 2 or 3 iterations of coating. The conversion lens fabricated under high heat treatment temperature and with a thin coating showed higher luminance efficiency and CCT closer to white light than fabricated lenses under low heat treatment temperature or a thick coating. The conversion lens with 32 μm coating thickness showed the best optical properties: the measured values of the CCT, CRI, and luminance efficiency were 4468 K, 68, and 142.22 lm/w in 20 wt% glass frit, 80 wt% phosphor with sintering at 800°C.

Key words : Remote phosphor, White LED package, Color glass, Coating thickness, Conversion lens

1. 서 론

백색 LED는 높은 효율과 긴 수명, 낮은 전기 소비 및 무 수은의 장점을 가진 조명으로 차세대 고체 조명으로 서 각광받고 있다. LED는 현재 모바일 통신, 도시 조명, 자동차 및 열차의 라이트, LCD 백라이트, 실내와 실외의 등으로서 널리 사용되고 있다. 가장 일반적인 백색 LED 제조 방법은 청색 LED칩과 Yttrium Aluminum Garnet (YAG) 황색 형광체를 함께 패키징 하여 백색 발광시키는 방법이다.¹⁻⁴⁾ 백색 LED는 도포되어지는 형광체의 양과 두께에 따라 광 특성이 달라진다. 일정한 두께의 형광체는 균일한 광을 위해 매우 중요한 요소로 일정한 형광체 도포에 대한 연구가 진행되어 왔다. 이러한 요구에 의해 일정한

형광체 도포가 가능하고 광 효율이 높은 remote phosphor type의 LED 연구가 최근 활발히 진행 중이다. Remote phosphor type LED는 청색 LED칩과 황색 형광체와의 사이가 떨어져 있는 형태로 열의 발생과 빛의 손실을 최소화시키기 때문에 좋은 광 특성을 나타낸다고 알려져 있다.⁵⁾ 이 때 형광체와 함께 렌즈제조에 사용되는 물질로는 에폭시와 실리콘이 주를 이루고 있다. 그러나 이러한 폴리머(polymer)는 패키지 제조에 사용된 봉지재와 형광체의 열화현상으로 신뢰성 저하의 주요인으로 작용하고 있다.⁶⁻⁸⁾ 따라서 이러한 문제점을 해결하고자 온도 및 습도에 대한 신뢰성이 우수한 유리 세라믹을 적용한 색변환 렌즈에 대한 관심이 높아지고 있다. 유리 세라믹은 열적 및 화학적 내구성이 뛰어나고 성형하기가 쉬운 물질로 백색 LED에 사용되는 형광체와 함께 사용되어 remote phosphor 렌즈에 중요한 역할을 한다.⁹⁾ 특히 remote phosphor 렌즈는 유리와 형광체와의 함량에 따라 청색광의 흡수량과 황색광의 방출량이 달라져 광 특성에 주요

[†]Corresponding author : Mi Jai Lee

E-mail : im1004@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2442 Fax : +82-2-3282-7814

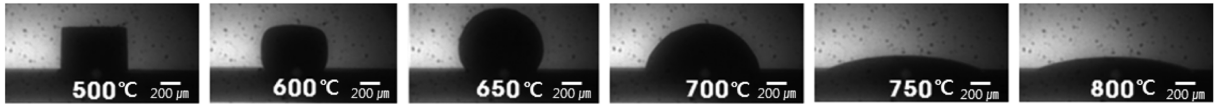


Fig. 1. Heating microscope images of glass frit.

한 영향을 미친다.¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 계 저 연화점 유리를 사용하여 비교적 제조공정이 쉽고 제조장비가 간단하며, 공정의 균일도가 높은 스크린 프린팅을 이용해 색변환 렌즈를 제조하였다.¹¹⁾ 이때 렌즈에 코팅되는 유리와 형광체 함량을 코팅 두께로 조절하여 원하는 렌즈를 제조하였다. 제조 조건으로는 열처리 온도, 코팅 횟수를 변화시켜 각 조건에 따른 광 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 저 연화점 glass frit으로 열팽창계수가 $8.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 전이점이 450°C , 연화점이 485°C 인 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 계를 사용하였고 황색 형광체는 $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ (Stone Nemoto Co., Ltd., 00902)를 사용하였으며, 유기 바인더 용액은 분해온도가 낮은 알파-터피놀(*a-terpineol*), *n*-부틸아세테이트(*n-butyl acetate*) 및 에틸셀룰로오스(*ethyl cellulose*)가 혼합된 용액을 선정하였다. 코팅기판으로는 가시광 영역에서 91.6%의 높은 투과율을 보이는 borosilicate계 유리 기판인 eagle2000을 선정하였다. 유리와 형광체 혼합분말은 glass frit 20 wt%, 형광체 80 wt%로 혼합 후 유기 바인더를 전체 무게 대비 30 wt% 첨가하여 혼합한 분말과 바인더를 고속혼합기를 이용해 1300 rpm으로 10분 동안 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 제조된 페이스트를 두께가 0.5 mm, 가로와 세로가 14 mm 인 정사각형 borosilicate 유리 기판 위에 유제 막 두께가 30 μm 인 스크린 프레임을 사용하였으며 총 2회, 3회 스크린 프린팅 하여 두께를 조절하고, 100°C 에서 30분 건조하였다. 건조 되어진 코팅막은 각각 600°C , 700°C , 800°C 에서 2시간 동안 열처리하여 색변환 유리 렌즈를 제조하였다. 열처리 한 유리 렌즈는 알파스텝(Alpha-step[®] 500, Tencor)을 이용해 코팅 막 두께를 측정하였고, 유리와 형광체가 표면을 어떻게 덮고 있는지 관찰하기 위해 Scanning electron microscope (SEM, JSM-6380, JEOL)을 이용하였다. 온도에 따라 반응이 일어나는지를 확인하기 위해 X-ray diffraction (XRD, D/max-2500/PC, Rigaku corporation)을 40 kV, 200 mA로 결정성분석 하였고, Uv-vis spectrophotometer (V-570, JASCO)로 가시광 영역의 투과율을 측정하였다. 또한 상관색온도 (CCT), 평균연색성지수 (CRI), 광 효율은 Integrating Sphere (0.5 m, PSI)와 Goniophotometer (C-type, PSI), Power analyzer를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

유리와 형광체의 열처리 온도를 선정하기 위하여 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 계 glass frit의 온도에 따른 형태변화를 고온현미경을 이용해 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 사진에서 보면 glass frit은 비교적 낮은 온도인 500°C 에서 연화가 시작되었고, 600°C 부터 용융된 것은 뚜렷하게 형태 변화로 나타났다. 700°C 에서는 돛형 상태를 유지하고 800°C 에서는 완전히 용융되어 퍼지는 현상을 볼 수 있었다. 이러한 glass frit의 연화 현상에 따라 열처리 조건을 600°C , 700°C , 800°C 로 선정하였다. 또한 코팅에 적용하기 위한 출발물질의 입자크기 및 형태를 관찰하기 위해 glass frit과 형광체의 미세구조를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. Glass frit의 입자크기는 5 μm 내외였고 형광체의 입자크기는 약 8~10 μm 로 두 물질의 크기가 비교적 유사한 다양한 형태의 입자임을 확인할 수 있었다.

유리 렌즈의 코팅막 두께를 측정하여 Fig. 3에 나타내

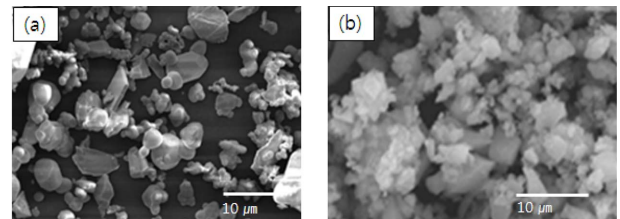


Fig. 2. Microstructure of the starting materials: (a) glass frit and (b) phosphor.

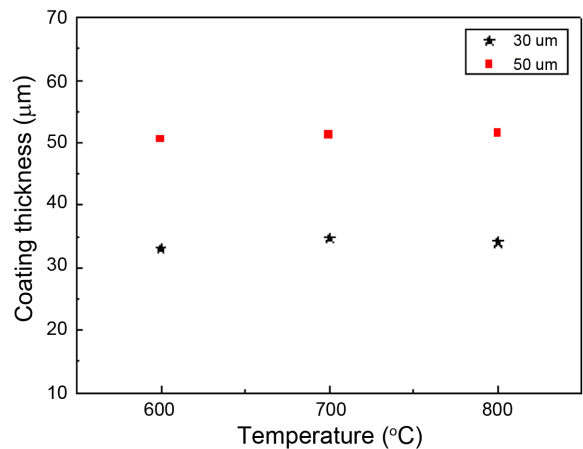


Fig. 3. Coating thickness of the conversion lens as coating times.

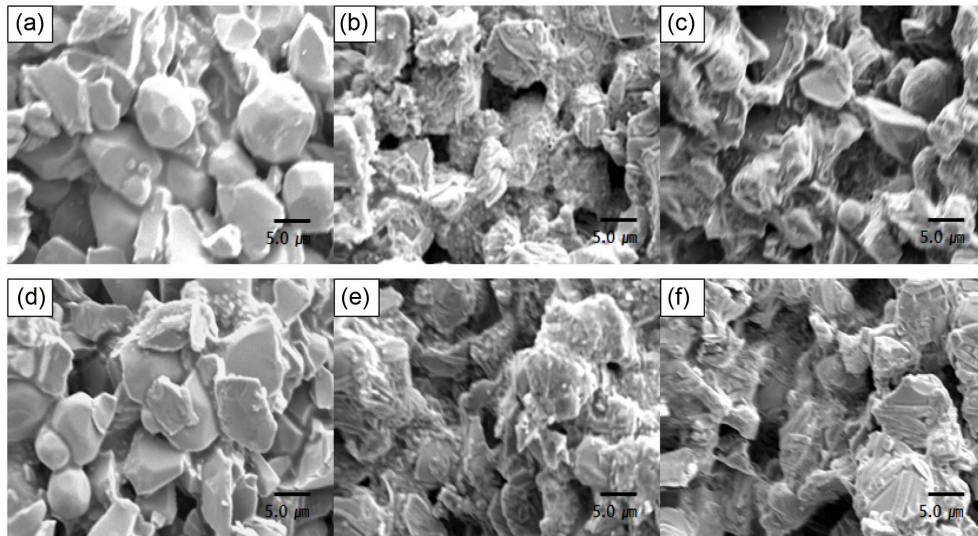


Fig. 4. Surface microstructure of the conversion lens as coating thickness and heat treatment temperature: (a) 600°C-32.0 μm, (b) 700°C-34.0 μm, (c) 800°C-33.2 μm, (d) 600°C-50.0 μm, (e) 700°C-51.0 μm, and (f) 800°C-50.6 μm.

었다. 열처리 온도에 따라서는 두께 변화가 없었고 스크린 프린팅 횟수에 따라서는 차이를 나타내었다. 2회 코팅했을 시 막 두께는 32~34 μm, 3회 코팅했을 시엔 50~51 μm를 보였다.

Fig. 4는 각 온도에서 2시간 열처리 한 색변환 렌즈의 표면 미세구조를 나타내었다. 표면 미세구조를 살펴보면 스크린 프린팅의 횟수, 즉 두께에 따라서는 차이를 나타내지 않았다. 그러나 열처리 온도가 증가함에 따라서는 차이를 나타내었는데 600°C에서는 형광체 입자와 입자사이에 유리가 연결되어 형광체 형태가 뚜렷하게 보였지만 700°C에서는 용융되어진 유리가 형광체 입자사이에 연결되고, 표면 위를 덮고 있는 것을 확인할 수 있었다. 더욱이 800°C에서 열처리한 경우에는 유리가 표면을 덮고 완전히 용융되어 형광체 입자사이의 빈 공간이 유리로 채워진 것을 알 수 있었다.

제조된 색변환 렌즈의 유리와 형광체 사이에서의 열처리 온도 및 코팅두께에 따른 반응을 확인하기 위해 측정된 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림을 보면 열처리 온도와 스크린 프린팅 횟수에 따라서 유리와 형광체 간 반응에 의한 이차상인 $YAlO_3$ 또는 $ZnAl_2O_4$ 의 결정상이 나타나지 않고, 형광체 결정상인 $Y_3Al_5O_{12}$ 피크만이 존재하여 유리와 형광체가 열처리 온도에 따라 이차 결정상 생성과 같은 반응이 일어나지 않은 것을 확인할 수 있었다.¹²⁾ 다만 XRD 피크의 강도(intensity)는 약간의 변화를 나타내고 있는데 스크린 프린팅 3회, 600°C에서 열처리한 유리 렌즈가 가장 높은 intensity를 나타내었다. 대체적으로 열처리 온도가 낮을수록, 스크린 프린팅 횟수가 많을수록 intensity가 높아짐을 알 수 있었다. 이는 스크린 프린팅 횟수가 증가하면 렌즈 위에 코팅되는 형광체의 함

량이 증가하고, 600°C에서 열처리한 경우 형광체 표면을 유리가 덮고 있지 않아 intensity가 높아지는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 색변환 렌즈의 적분투과율로 가시광 영역에서 측정한 결과를 나타내었다. 그림에서 살펴보면, 열처리 온도가 높아질수록 투과율은 증가하였고 스크린 프린팅 횟수가 증가하여 두께가 두꺼워질수록 감소하였다. 코팅두께에 따라서는 코팅두께가 50 μm일 때 25~28% 정도를 나타내었고 33 μm일 때는 35~38% 정도로 약 10% 정도의 차이를 나타내었다. 열처리 온도에 따라서는 열처리 온도가 높아질수록 적용된 glass frit의 용융이 더 잘 이루어져 비교적 높은 투과율을 나타내었다. 이러한 결과는 코팅층의 두께와 열처리 조건에 따른 유리의 용융이 직접적으로 투과율에 영향을 주기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 색변환 렌즈의 열처리 온도 및 코팅두께에 따른 광 스펙트럼을 나타내었다. $YAG:Ce$ 형광체의 Ce^{3+} 는 $5d \rightarrow 4f$ 로의 천이현상에 의해 약 530 nm의 파장대에서 황색광의 방출을 확인할 수 있었고, 열처리 온도가 낮을수록 유리의 용융이 덜 되어 유리가 형광체를 감싸거나 가라앉지 않아 $YAG:Ce$ 형광체의 자유로운 천이가 일어나고, 코팅두께가 두꺼울수록 형광체의 양이 더 많기 때문에 방출 스펙트럼의 intensity는 증가하였다.

Fig. 8은 (a)는 상관색온도 (CCT), (b)는 평균연색성지수 (CRI), (c)는 광 효율을 나타낸 것으로 열처리 온도와 코팅두께에 따른 색변환 렌즈의 광 특성을 나타내었다. (a)의 CCT와 (b)의 CRI에서 코팅두께가 50 μm의 경우, 많은 양의 형광체로 인해 매우 낮은 색 온도 값으로 측정이 되지 않았고 연색지수 또한 약 35 정도의 낮은 값을 나타내었다. 이에 반해 코팅두께가 33 μm의 경우 백색광

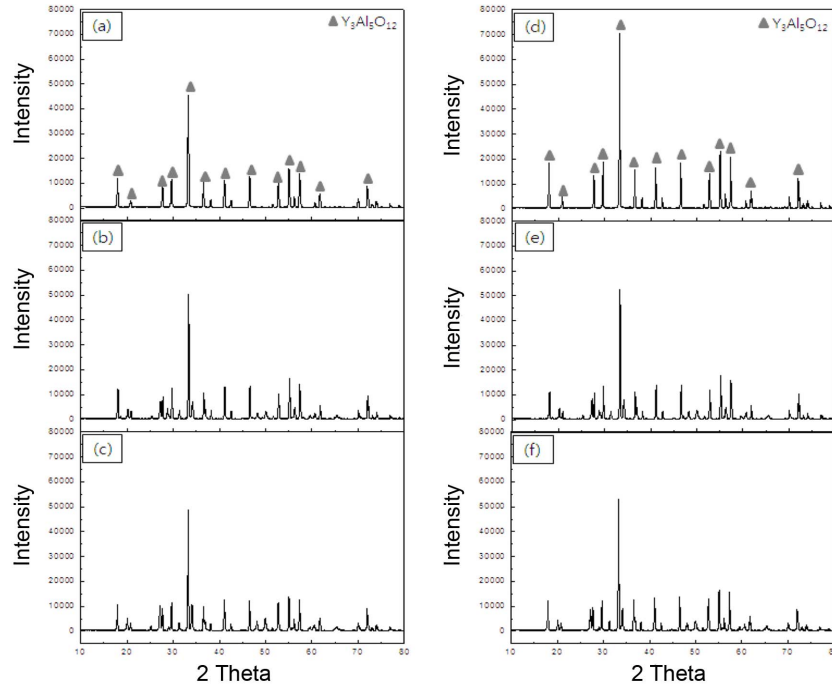


Fig. 5. X-ray patterns of the conversion lens as coating thickness and heat treatment temperature: (a) 600°C-32.0 μm, (b) 700°C-34.0 μm, (c) 800°C-33.2 μm, (d) 600°C-50.0 μm, (e) 700°C-51.0 μm, and (f) 800°C-50.6 μm.

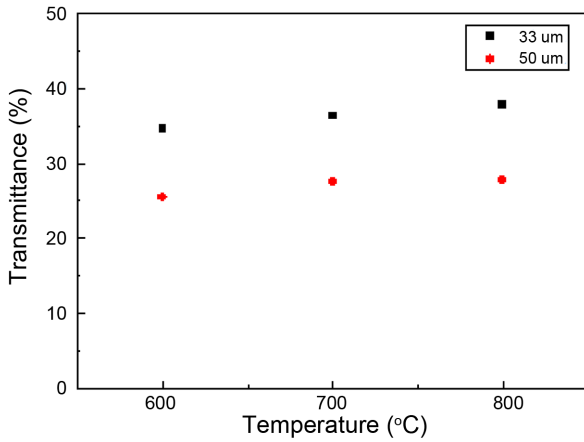


Fig. 6. Transmittance of the conversion lens as coating thickness and heat treatment temperature.

을 나타내었는데 CCT는 4400 ~ 4468 K, CRI는 66 ~ 68이었고, 열처리 온도 변화에 따라서는 큰 차이가 없었다. 특히, 광 효율은 600°C와 800°C에서 열처리 하였을 때 가장 높은 값을 나타내었고, 33 μm의 경우 700°C에서 광 효율이 감소하였다. 이러한 이유는 유리와 형광체간의 굴절률 차이에 의한 것으로 생각되어 지는데 유리와 형광체간 굴절률 차이는 형광체 입자 내에서 전반사 현상이 발생하여 내부에 갇히게 되므로 광 효율 저하의 요인이 된다. 그러므로 열처리 온도가 700°C일 때 유리가 형광체 사이에 전체적으로 용융되어 있어 코팅막 전체에 위에 갈

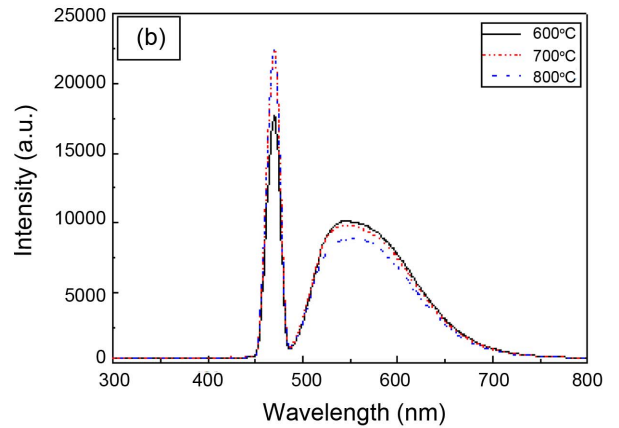
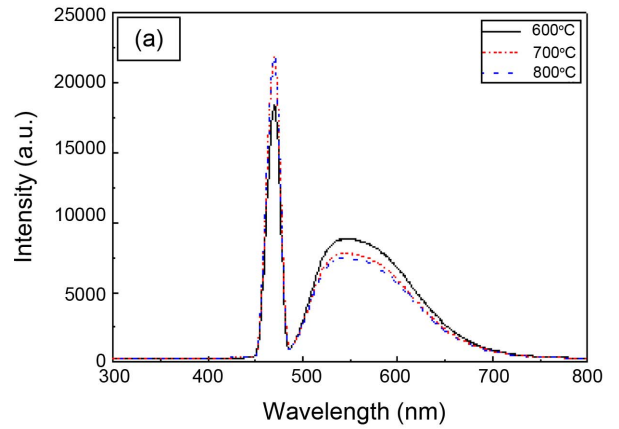


Fig. 7. The photoluminescence (PL) spectra of the conversion lens as coating thickness and heat treatment temperature: (a) 33 mm and (b) 50 mm.

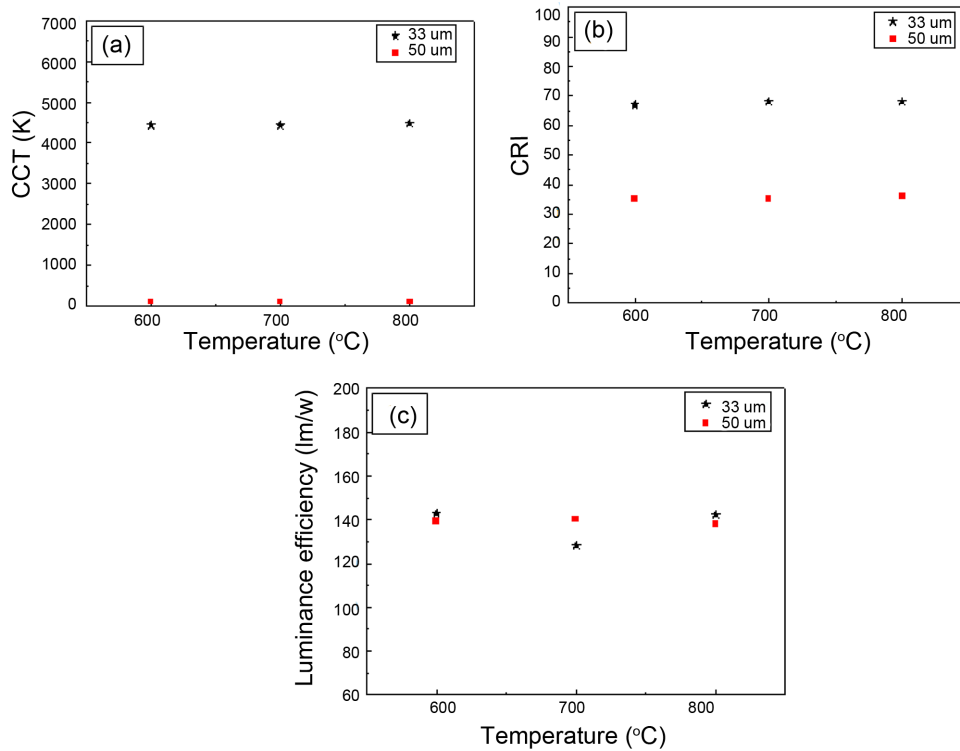


Fig. 8. Optical properties of the conversion lens as coating thickness and heat treatment temperature: (a) CCT (K), (b) CRI, and (c) luminance efficiency (lm/w).

은 영향을 미치므로 광 효율 감소가 발생한 것으로 판단된다. 이러한 결과를 통해 광 특성은 코팅되어진 막 두께에 영향을 많이 받는 것을 확인 할 수 있었고, Ce:YAG-유리의 경우 일반적으로 두께가 증가하면 유리로부터 청색광은 더욱 흡수되고 황색광은 더 방출되어 광 효율이 더욱 좋아진다고 알려져 있다.⁹⁾ 이에 근거하여 색변환 렌즈의 코팅두께가 30 μm 이하로 얇아질 경우, CCT는 증가, CRI는 감소, 광 효율은 감소할 것으로 판단된다. 그러나 본 결과에서 약 50 μm의 두꺼운 코팅두께의 경우 이러한 효과보다는 낮은 투과율로 인해 황색광이 많이 방출되지 않아 낮은 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 따라서 유리와 형광체가 혼합되어 있는 렌즈의 경우 일정한 투과율을 갖는 두께, 즉 본 연구에서는 색변환 렌즈 50 μm 미만의 경우 양호한 광 특성을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 최적의 공정조건은 스크린 프린팅 2회, 800°C에서 열처리 한 경우이며, 이 때 색변환 렌즈는 CCT, CRI, 광 효율이 각각 4468 K, 68, 142.22 lm/w를 나타내었다.

4. 결 론

Remote phosphor type 백색 LED용 색변환 렌즈제조에 있어 열처리 온도, 코팅두께에 따른 광 특성을 평가하였다. 2회 스크린 프린팅 했을 때 막 두께는 33 μm, 3회 스

크린 프린팅 했을 시 막 두께는 50 μm이었고 막 두께가 얇았을 때 투과율 및 상관색온도(CCT), 평균연색성지수(CRI), 광 효율 값이 모두 높았다. 코팅두께가 얇을수록 열처리 온도가 높을수록 높은 투과율과 우수한 광 특성을 나타내었다. 열처리 온도가 높아질수록 색변환 렌즈의 표면은 용융된 유리가 형광체 사이에 고르게 스며들며 형광체를 덮음을 알 수 있었다. 제조된 모든 색변환 렌즈는 Y₃Al₅O₁₂ 형광체 결정상만이 나타남을 확인함으로써 광 특성에 영향을 미치는 새로운 결정상이 생성되지 않았음을 확인 할 수 있었다. 3회 스크린 프린팅 하여 50 μm 내외의 코팅두께를 갖는 색변환 렌즈는 막 두께가 두꺼워짐에 따라 상관색온도(CCT)는 너무 낮아 측정불이 어려웠고, 평균연색성지수(CRI)는 약 36의 현저히 낮은 값을 나타내었다. 따라서 유리 함량 20 wt%, 형광체 함량 80 wt%인 페이스트를 이용하여 800°C에서 열처리 후 33 μm 두께의 코팅막을 형성한 색변환 렌즈의 상관색온도(CCT)와 평균연색성지수(CRI) 값은 4468 K와 68의 높은 값을 나타냈고, 광 효율 또한 높은 142.22 lm/w를 나타내었다.

REFERENCES

1. H. J. Yu, K. H. Park, W. K. Chung, Ji. H. Kim, and S. H. Kim, "White Light Emission from Blue InGaN LED Pre-coated with Conjugated Copolymer/Quantum Dots as

- Hybrid Phosphor,” *Synt. Met.*, **159** [23-24] 2474-77 (2009).
2. H. Zhou, J. Hou, M. Jia, H. Wang, Y. XU, and F. Wei, “Study on Synthesis and Spectral Properties of YAG:Ce³⁺,Pr³⁺, Phosphors,” *J. Synth. Cryst.*, **38** 629-32 (2009).
 3. N. Liang, Z. Li, S. Wu, and Y. Li, “Synthesis and Luminescence Properties of YAG:Ce³⁺ Ultrafine Phosphors,” *J. Shenyang Inst. Chem. Technol.*, **22** 226-30 (2008).
 4. C.-y Shen, K. Li, Q.-l Hou, H.-j. Feng, and X.-y. Dong, “White LED Based on YAG:Ce,Gd Phosphor and CdSe-ZnS Core/Shell Quantum Dots,” *IEEE Photon Technol. Lett.*, **22** [12] 8884-86 (2010).
 5. H.-T. Huang, C.-C. Tsai, Y.-P. Huang, J. Lin, and W.-C. Chang, “Remote Phosphor with Array of Blue Light-Emitting Diodes on Board Used in Liquid-Crystal Backlight Modul,” *IMID 2009 DIGEST*, **12** 79-82 (2009).
 6. R. Hu, X. Luo, H. Feng, and S. Liu, “Effect of Phosphor Setting on the Optical Performance of Phosphor Converted White Light-Emitting Diode,” *J. Lumin.*, **132** [5] 1252-56 (2012).
 7. C. Sommer, P. Hartmann, P. Pachler, M. Schweighart, S. Tasch, G. Leising, and F. P. Wenzl, “A Detailed Study on the Requirement for Angular Homogeneity of Phosphor Converted High Power White LED Light Sources,” *Opt. Mater.*, **31** [6] 837-48 (2009).
 8. Z. Y. Liu, S. Liu, K. Wang, and X. B. Luo, “Optical Analysis of Color Distribution in White LEDs with Various Packaging Methods,” *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **20** [24] 2027-29 (2008).
 9. D. Chen and Y. Chen, “Transparent Ce³⁺:Y₃Al₅O₁₂ Glass Ceramic for Organic-Resin-Free White-Light-Emitting Diodes,” *Ceram. Int.*, **40** [9] 15325-29 (2014).
 10. X. Yi, S. Zhou, C. Chen, H. Lin, Y. Feng, K. Wang, and Y. Ni, “Fabrication of Ce:YAG, Ce,Cr:YAG and Ce:YAG/Ce,Cr:YAG Dual-layered Composite Phosphor Ceramics for the Application of White LEDs,” *Ceram. Int.*, **40** [5] 7043-47 (2014).
 11. M. D. Lago, M. Meneghini, N. Trivellin, G. Mura, M. Vanzi, G. Meneghesso, and E. Zanoni, “Phosphor for LED-based Light Sources: Thermal Properties and Reliability Issues,” *J. Microelectron. Reliab.*, **52** [9-10] 2164-67 (2012).
 12. Y. J. Chae, M. J. Lee, J. H. Hwang, T. Y. Lim, J. H. Kim, H. S. Jeong, Y. S. Lee, and D. J. Kim, “Optical Properties as Process Condition of Color Conversion Lens Using Low-softening Point Glass for White LED(*in Korean*),” *J. Korean Ceram. Soc.*, **50** [6] 454-59 (2013).