

## BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에서 TiO<sub>2</sub>의 첨가가 색변환 유리의 광특성에 미치는 영향

정현진<sup>1,3</sup> · 임태영<sup>1</sup> · 김진호<sup>1</sup> · 이미재<sup>1</sup> · 황종희<sup>1†</sup> · 황평하<sup>2</sup> · 박태호<sup>2</sup> · 신동욱<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>한국세라믹기술원 광·디스플레이소재팀, <sup>2</sup>(주) 베이스, <sup>3</sup>한양대학교 대학원 신소재공학과

### Effect of Titanium Dioxide in BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses on the Optical Properties of Color Conversion Glass

HyeonJin Jeong<sup>1,3</sup>, Tae-Young Lim<sup>1</sup>, Jin-Ho Kim<sup>1</sup>, MiJai Lee<sup>1</sup>,  
Jonghee Hwang<sup>1†</sup>, Pyeong Ha Hwang<sup>2</sup>, Tae-Ho Park<sup>2</sup> and Dongwook Shin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology(KICET),  
77, 10-gil, Digital-ro, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup>Bass Co., Limited, 103-9, Sinhang-ri, Dunpo-myeon, Asan-si, Chungnam 336-873, Korea

<sup>3</sup>Hanyang Uni., 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(2014년 10월 30일 접수 : 2014년 12월 2일 최종수정 : 2014년 12월 2일 채택)

**Abstract** The effect of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) on the properties of color conversion glasses was examined for glasses based on BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. One glass sample, containing 25 mol% of each component, was used as a reference; the other three glass samples contained 1, 3, and 5 mol% TiO<sub>2</sub>, respectively. The four color conversion glass samples were prepared by sintering a mixture of glass frits and a YAG:Ce<sup>+</sup> phosphor. The characteristics of the color conversion glass samples, such as luminous efficacy, luminance, CIE (Commission International de l'Eclairage) chromaticity, CCT (Correlated Color Temperature), and CRI (Color Rendering Index) were analyzed according to the PL spectrum. The refractive index of the glass samples was found to increase with the titanium dioxide content. In conclusion, luminous efficacy of color conversion glasses increased as the content of TiO<sub>2</sub> was raised in the glass matrix.

**Key words** color conversion glass, glass composition, YAG phosphor, refractive index.

## 1. 서 론

최근 차세대 광원으로 주목 받고 있는 백색 LED(white light-emitting diode)는 고효율, 장수명, 저소비 전력 및 친환경적인 소자로서 현재 디스플레이용 백라이트, 조명용 광원, 자동차 헤드램프, 휴대전화 및 디지털 카메라의 액정 등으로 응용 범위가 넓어지고 있다.<sup>1-3)</sup> LED를 통해 백색을 구현하는 방법 중 현재 상용화되어 보편적으로 쓰이는 방법은 청색 LED에 황색 형광체를 도포하는 방법이다. 단일 형광체를 사용하기 때문에 제조가 용이하고 황색 형광체의 광 변환 효율이 매우 높기 때문

에 광 손실이 적다는 장점이 있기 때문에 현재 보편적으로 널리 이용되고 있다.<sup>4)</sup> 기존에는 투명 에폭시 또는 실리콘 바인더를 이용하여 형광체를 LED 칩 위에 도포하는 방식을 사용하였는데, 이러한 방식은 고출력화에 따라 LED 칩 내의 급격한 온도 상승으로 LED 내의 투명 에폭시 또는 실리콘 바인더의 열화를 일으키게 된다. 그 결과 에폭시의 투과도 저하 및 색의 변성을 일으켜 백색 LED로서 발광효율을 감소, 발광 컬러의 변화, 수명 단축 등의 문제를 일으키게 된다.<sup>5,6)</sup> 이러한 단점을 보완하기 위해 최근에는 형광체를 LED칩 위에 일정한 간격을 두고 막 형태로 제작하는 리모트 방식이 적용되기

<sup>†</sup>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.

시작하였으며, 이 방식은 기존의 방식보다 높은 광효율과 발광 분포를 얻을 수 있다.<sup>7,8)</sup> 또한, 유리로 봉합된 형광체 형태의 색변환 유리(color conversion glass)를 적용하면 열적, 화학적 안정성을 확보할 수 있다. 하지만 형광체와의 굴절률 차이가 에폭시와 비슷하게 커서 산란 특성은 비슷하다. 따라서 형광체와의 굴절률 차이로 인한 산란 손실을 줄이기 위해 고굴절 유리의 조성 개발이 필요하다.<sup>3)</sup> 기존의 연구에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>-TeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>-CaO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO, BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 6가지 유리 조성에 YAG를 첨가하여 제조한 색변환 유리의 발광특성을 분석한 결과, Ba계 유리에서 가장 우수한 발광특성을 보였다.<sup>9)</sup> 따라서 본 연구에서는 이러한 결과를 바탕으로 BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리의 조성에서 TiO<sub>2</sub>의 첨가가 색변환 유리의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에 고굴절 성분인 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 glass frit과 황색 형광체로 cerium이 도핑된 YAG를 이용하여 색변환 유리를 제작하였다. TiO<sub>2</sub>의 첨가량에 변화를 줌으로써 유리와 형광체 계면 사이의 index matching을 통한 색변환 유리의 광특성 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

Table 1에는 실험에 사용한 4가지 유리의 물 성분비를 나타내었다. BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에 TiO<sub>2</sub> 첨가가 색변환 유리의 발광특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 TiO<sub>2</sub>의 첨가량을 달리하여 색변환 유리를 제조하였다. KFP-001은 기준 샘플로서 BaO, ZnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>를 각각 25 mol%로 제조하였으며, KFP-037은 기준 샘플에 TiO<sub>2</sub>의 함량을 1 mol%, KFP-039는 3 mol%, KFP-040은 5 mol%를 각각 첨가하여 제조하였다. 유리 용융시, 기포를 제거하기 위한 청징제로는 BaSO<sub>4</sub>을 사용하였으며, 각 유리의 batch에 0.3 wt% 씩 첨가하였다.

각각의 조성 함량 별로 불밀에서 12시간 혼합 후 1400 °C에서 2시간 용융하였다. 용융된 유리는 굴절률 측정 시편 및 glass frit 제작을 위해 각각 580 °C에서 예열한 흑연 몰드에 부어 어닐링하고, roller-quenching하여 ribbon cullet을 제조하였다. Ribbon cullet은 불밀에서 60 RPM

으로 2시간 분쇄 후 270 mesh sieve에 통과시켜 4가지 glass frit을 얻었다. 각각의 glass frit에 D<sub>50</sub>이 15 µm 크기를 갖는 cerium이 도핑된 YAG 형광체(Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce, DLP-Y60-15, 대주전자, Korea)를 5 wt%를 혼합하였다. 혼합된 glass frit 3 g을 30φ 스텐 몰드에 넣고 프레스에 2~3 ton으로 1분간 유지한 후 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체는 각 glass frit의 Tg보다 100 °C 높은 온도를 소성온도로 설정, 소성온도에서 30분간 유지하여 소결체를 얻었다. 얻어진 소결체를 두께 1 mm로 가공하여 최종 색변환 유리를 얻었다.

유리의 물성평가로서 전이점(Tg, DTG-60H, Shimadzu, Japan)과 589.3 nm 파장에서 굴절률(Abbe Refractometer, Shimadzu, Japan)을 측정하였다. 색변환 유리의 광 특성은 반사컵 위에 색변환 유리를 얹어 청색 LED빛으로 여기하는 방식의 적분구 광도계(LMS-400IPT, J&C, Korea)를 이용하여 발광효율(Luminous efficacy), CIE 색좌표(Chromaticity coordinates), 색온도(CCT), 연색지수(CRI) 등을 평가하였다.

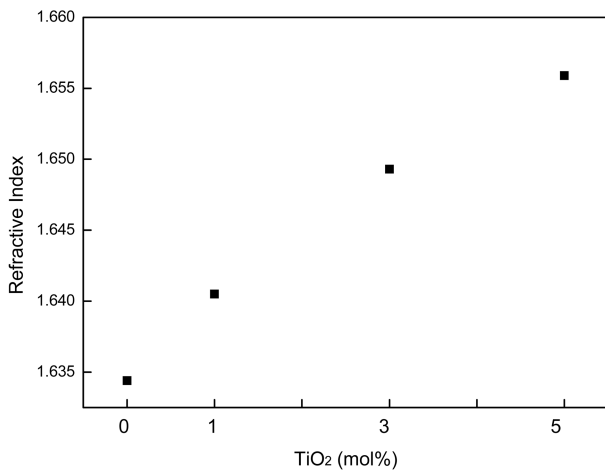
## 3. 결과 및 고찰

Table 1에는 색변환 유리 제조에 사용될 유리의 물성을 나타내었다. Tg 측정결과, TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 전이점이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 기준 샘플 KFP-001이 586 °C로 가장 높은 값을 보였으며, TiO<sub>2</sub>를 5 mol% 첨가한 KFP-040이 558 °C로 가장 낮은 값을 보였다. 이를 바탕으로 색변환 유리의 소결 온도를 결정하였다. TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 굴절률 향상에 의한 광효율 증가를 목표로 하는 것이지만 색변환 유리의 소결온도 저하에 따른 형광체와 유리의 반응가능성도 작아져 색변환 유리의 화학적 안정성도 증가될 수 있는 부가적인 효과를 볼 수도 있을 것으로 판단된다.

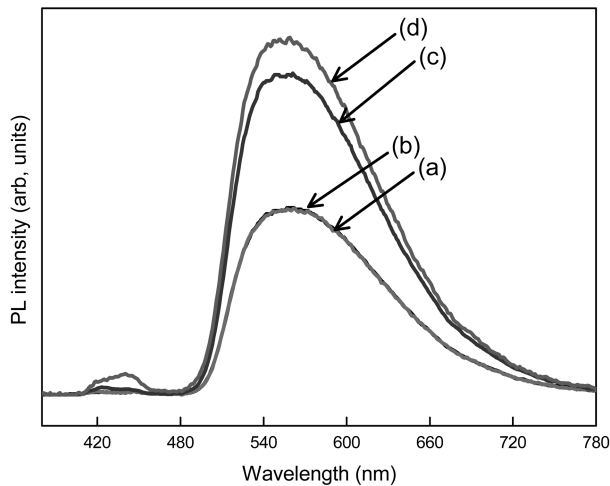
Fig. 1에는 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 유리의 굴절률 측정 결과를 나타낸 것이다. 유리의 굴절률은 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가함에 따라 유리의 굴절률이 높게 측정되었다. 즉, 유리의 굴절률 측정 결과 KFP-001은 1.6344, KFP-037은 1.6405, KFP-039는 1.6493, KFP-040은 1.6559의 값으로 나타나 TiO<sub>2</sub>를 5 mol% 함유한 KFP-040 유리가 가

**Table 1.** The composition and transition temperature of glasses in BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system.

Code	Glass Code	Base composition (mol%)	TiO <sub>2</sub> (mol%)	Tg (°C)
KPG-001	KFP-001	25BaO-25ZnO-25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25SiO <sub>2</sub>	0	586
KPG-136	KFP-037		1	562
KPG-138	KFP-039		3	560
KPG-139	KFP-040		5	558



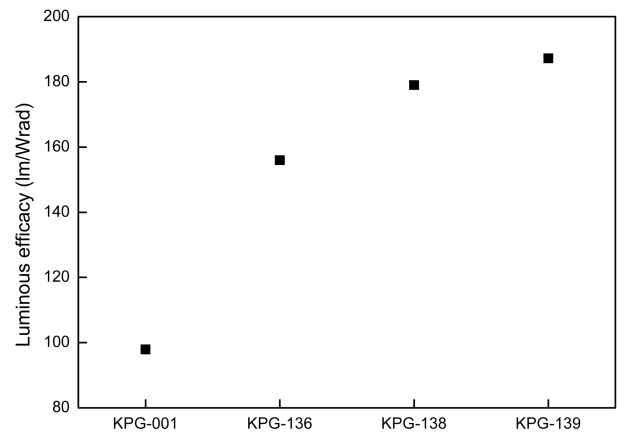
**Fig. 1.** The refractive index of glasses according to TiO<sub>2</sub> content in BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system.



**Fig. 2.** PL spectra of color conversion glasses under the 448 nm excitation.

장 높은 값을 보이고, TiO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 KFP-001 유리가 가장 낮은 값을 보였다. 이로써 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 유리의 굴절률을 향상시켜 색변환 유리의 형광체 담체로 쓰이기 적합한 고굴절 유리를 제작할 수 있었다.

Fig. 2에는 448 nm의 청색 LED 빛으로 여기 한 색변환 유리들의 PL 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼 중 480 nm에서 780 nm까지는 발광 스펙트럼으로 448 nm의 여기광이 YAG:Ce 형광체를 함유한 색변환 유리들을 통과하면서 나온 발광 피크이다. TiO<sub>2</sub>를 1 mol% 첨가한 색변환 유리 KPG-136의 경우, TiO<sub>2</sub> 첨가 효과가 매우 적어 발광 피크의 intensity가 TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 기준 샘플 KPG-001과 유사한 것을 확인할 수 있었다. 하지만 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 3 mol%로 증가함에 따라 발광 피크의 intensity가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, TiO<sub>2</sub>를 5 mol% 첨가한 색변환 유리 KPG-139의



**Fig. 3.** Luminous efficacy of color conversion glasses.

경우 TiO<sub>2</sub>를 3 mol% 첨가한 색변환 유리보다 약간 높은 발광 피크의 intensity를 확인할 수 있었다. 즉, TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 색변환 유리의 발광 피크의 세기가 증가하였으나 함량증가에 따른 증가폭은 점차 작아지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 색변환 유리의 발광 효율을 나타내었다. Fig. 2에 나온 PL intensity 결과로 보아 TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 기준 샘플인 KPG-001과 TiO<sub>2</sub>를 1 mol% 첨가한 색변환 유리 KPG-136의 발광 효율 차이가 적을 것으로 예상한 것과 달리, 발광효율이 많이 높아진 것을 확인할 수 있었다. LED의 광효율인 광발광 양자 효율(photoluminescence quantum efficiency)은 여기 광원의 흡수된 광자 당 방출된 광자의 수로 정의된다.<sup>10)</sup> TiO<sub>2</sub>를 1 mol% 첨가한 색변환 유리가 TiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 기준 샘플보다 흡수한 빛이 더 적었기 때문에 비록 PL intensity는 유사하지만 발광효율은 더 우수한 결과가 나온 것으로 판단된다. TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 색변환 유리의 발광효율은 우수했다. 즉, TiO<sub>2</sub>를 5 mol% 함유한 KPG-139 색변환 유리의 발광효율이 가장 높게 나타났으며, PL intensity 값이 가장 낮고 TiO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 KPG-001 색변환 유리의 발광효율이 가장 낮게 나타났다. 이를 통해 TiO<sub>2</sub> 첨가가 색변환 유리의 발광특성을 우수하게 하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에는 색변환 유리의 발광 피크에 대한 CIE 색좌표를 나타내었다. CIE 색좌표는 448 nm 청색 LED의 빛으로 색변환 유리에 여기 시켰을 때 발광되는 빛의 색을 나타내는 것이다. 본 연구에서 제작한 TiO<sub>2</sub> 첨가 색변환 유리는 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 상관없이 모두 노란색 영역에서 발광하는 것으로 나타났다. 따라서 조명으로 쓰이기 위해 적합한 백색광 영역으로의 색좌표 이동을 위해 적색 형광체를 적용하여 조절해 줄 필요가 있다.

Fig. 5에는 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 색변환 유리의 색온도

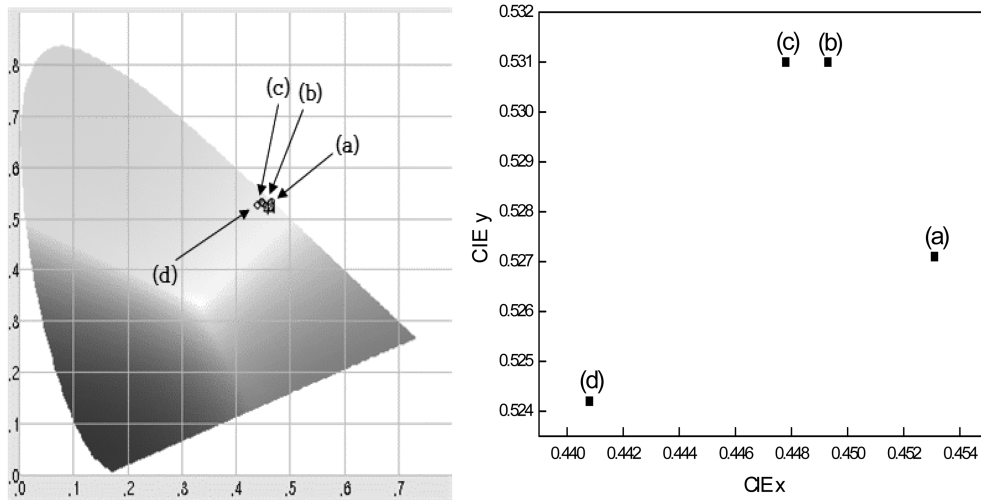


Fig. 4. CIE chromaticity coordinates of color conversion glasses: (a) KPG-001, (b) KPG-136, (c) KPG-138 and (d) KPG-139.

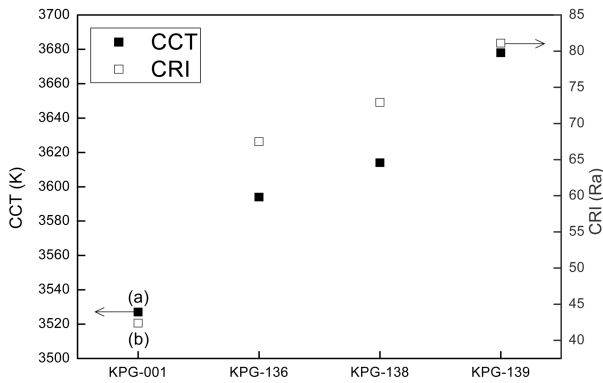


Fig. 5. Optic properties of color conversion glasses: (a) CRI and (b) CCT.

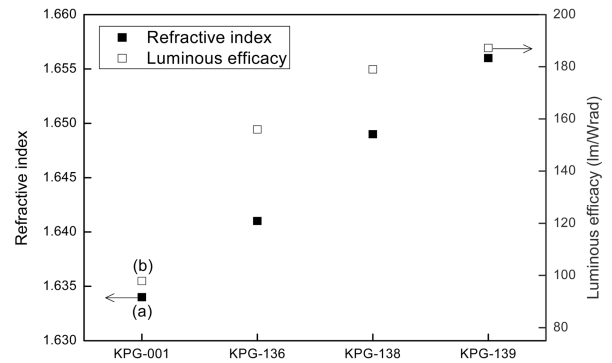


Fig. 6. Luminous efficacy of color conversion glasses and refractive index of their glass matrix.

와 연색지수를 나타내었다. 색온도란 빛의 색상을 수치적으로 나타내는 지표이며, 같은 백색광이라도 색온도에 따라 따뜻하고 차가움을 느낄 수 있다. 즉, 어떤 색의 색온도가 낮다는 것은 그 색이 좀 더 따뜻하게 느껴진다는 것을 의미하고, 색온도가 높다는 것은 차게 느껴지는 색을 의미한다.<sup>11)</sup> BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에서 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 제작한 색변환 유리는 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 색온도가 점점 증가하였다. TiO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 기준 샘플 KPG-001 색변환 유리의 색온도는 3527 K으로 가장 낮은 값을 나타냈으며, TiO<sub>2</sub>를 5 mol%로 가장 많이 함유한 KPG-139 색변환 유리의 색온도는 3678 K으로 가장 높은 값을 나타내었다. 본 연구에 쓰인 색변환 유리들은 모두 3500~3700 K 사이의 값을 가지며, 따뜻한 색온도 값을 나타내었다.

연색지수는 인공 광원이 얼마나 기준광과 비슷하게 물체의 색을 보여 주는가를 나타내는 지수이며, 연색지수가 100에 가까울수록 색이 자연스럽게 보여진다.<sup>1)</sup> 본 실

험에서 TiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 색변환 유리의 연색지수가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 조명용으로 쓰이기 위해 요구되는 조건 중 하나인 고연색성의 색변환 유리를 제작할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 TiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 유리의 굴절률과 색변환 유리의 발광효율을 비교하였다. 굴절률과 발광효율의 경향이 일치하였으며, 색변환 유리의 발광효율은 사용된 유리의 굴절률에 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 LED의 광추출 효율이 유기물 봉지재의 굴절률에 비례한다는 결과와 일치하였으며,<sup>12)</sup> 색변환 유리에서도 유리 성분에 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 굴절률을 높여 광추출 효율을 증가시키고 더불어 발광효율도 증가시킬 수 있었다.

#### 4. 결 론

색변환 유리의 발광특성 향상을 위하여 BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-

SiO<sub>2</sub>계 유리의 굴절률 향상을 통한 광추출 향상 가능성에 대해 연구를 진행하였다. 이를 위해 유리성분에 TiO<sub>2</sub>를 1, 3, 5 mol%로 첨가량을 증가시킨 결과 유리의 굴절률은 TiO<sub>2</sub> 함량에 비례하여 굴절률이 증가하였다. 한편 색변환 유리의 발광특성을 평가해 본 결과, 유리에 TiO<sub>2</sub>의 함량이 증가할수록 색변환 유리의 발광특성이 우수하게 나타났다. 즉, TiO<sub>2</sub>를 함유하지 않은 굴절률이 가장 낮은 유리를 이용하여 제작한 색변환 유리의 발광특성이 가장 낮게 나타났으며, TiO<sub>2</sub>를 5 mol% 함유하여 굴절률이 가장 높은 유리를 이용하여 제작한 색변환 유리의 발광특성이 가장 높게 나타났다. 또한 TiO<sub>2</sub>를 5 mol% 첨가한 색변환 유리의 경우에는 연색성도 향상시킬 수 있었다. 이로써 색변환 유리에 있어서 유리의 굴절률 증가가 발광효율을 증가시키는 것을 확인하였으며 BaO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에 있어서 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 유리의 굴절률이 향상되고 따라서 색변환 유리의 발광효율 및 연색성이 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 2014년도 산업기술혁신사업, 전략적핵심소재 기술개발사업(10047778)인 ‘고출력 LED 패키지용 고내열성 색변환 세라믹 복합소재 기술 개발’의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사 드립니다.

## References

1. H. Segawa, S. Ogata, N. Hirotsaki, S. Inoue, T. Shimizu, M. Tansho, S. Ohki and K. Deguchi, *Opt. Mater.*, **33**(2), 170 (2010).
2. S. Fujita and S. Tanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**(12), 120210 (2009).
3. Nakamura S., Mukai T. and Senoh M., *Appl. Phys. Lett.*, **64**(13), 1687 (1994).
4. N. Wei, T. Lu, F. Li, W. Zhang, B. Ma and Z. W. Lu, *Appl. Phys. Lett.*, **88**(6), 061901 (2006).
5. S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka and Y. Fujimoto, *Opt. Mater.*, **33**(2), 688 (2011).
6. N. Wei, T. Lu, F. Li, W. Zhang, B. Ma, Z. W. Lu and J. Qi, *Appl. Phys. Lett.*, **101**(6), 06190 (2012).
7. N. Narendran, Y. Gu, J. P. Freyssinier, H. Yu, *J. Appl. Res.*, **202**(6), R60 (2005).
8. J. K. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**(2), L649 (2005).
9. C. Huh, J. Hwang, T. Y. Lim, J. H. Kim, M. Lee, J. S. Yoo, T. H. Park and J. Moon, *Korean J. Mater. Res.*, **22**(12), 669 (2012).
10. G. S. Samal, A. K. Biswas, Swapnil Singh and Y. N. Mohapatra, *Synth. Met.*, **155**(2), 344 (2005).
11. M. Garcia, S. Picaud and D. Attia, *Prog. Retin. Eye Res.*, **30**(4), 239 (2011).
12. M. Ma, F. Mont, X. Yan, J. Cho, E. Schubert, G. Kim, C. Sone, *Opt. Express*, **19**(105), A1135 (2011).