

Characteristics of Opal Glass by Calcium Phosphate Opacifier for a LED Light Diffuser

Hyun-Woo Ku^{***}, Tae-Young Lim^{*†}, Jonghee Hwang^{*}, Jin-Ho Kim^{*}, Mi-Jai Lee^{*}, and Dong Wook Shin^{**}

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

^{**}Department of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received November 6, 2012; Revised December 13, 2012; Accepted December 17, 2012)

Calcium Phosphate 유백제 투입량에 따른 LED Diffuser용 유백유리의 특성

구현우^{***} · 임태영^{*†} · 황종희^{*} · 김진호^{*} · 이미재^{*} · 신동욱^{**}

^{*}한국세라믹기술원 광디스플레이소재팀

^{**}한양대학교 신소재공학과

(2012년 11월 6일 접수 ; 2012년 12월 13일 수정 ; 2012년 12월 17일 채택)

ABSTRACT

We fabricated translucent opal glass to replace the polycarbonate diffuser in LED lighting systems in order to solve the durability problem. Batch materials of opal glass with a composition of calcium phosphate were created and melted at 1550°C, and the effect of opaqueness was identified by an addition of 1 ~ 7% calcium phosphate as an opacifier raw material. As a result, translucent opal glass was obtained by the melting of the mixed batch materials with a composition of more than 5% calcium phosphate glass at 1550°C for 2 hrs, which had excellent optical properties for the diffuser of a LED lighting system with no dazzling from direct light by a high haze value exceeding 90% and a low parallel transmittance value of about 5%. For the thermal properties, the thermal expansion coefficient was found to be $5.6 \sim 5.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ and the softening point was 874 ~ 884°C. In addition, good thermal properties such as good thermal shock resistance and feasibility for use with a general manufacturing process during the forming of glass tubes and bulbs were noted. Therefore, it is concluded that this translucent opal glass can be used as a glass diffuser material for LED lighting due to its high heat resistance and high durability as a replacement for a polycarbonate diffuser.

Key words : Calcium phosphate, Opal glass, Opacifier, Diffuser, LED

1. 서 론

LED 조명은 기존의 백열전구 및 형광등에 비해 전력 소모가 적으면서도 빛의 밝기가 세고 백열등의 100배, 형광등의 10배 이상의 긴 수명을 가지고 있어서 장기적인 경제성에 비추어 볼 때 차세대 조명으로 각광을 받으면서 기존의 조명제품을 대체하고 있다.¹⁻⁴⁾ 현재 LED 튜브 램프의 일반적인 구조는 형광등과 유사하게 튜브 형태로 되어있으며, 튜브의 반쪽은 폴리카보네이트(polycarbonate) 재질로 되어있고, 나머지 반쪽은 알루미늄 금속재질로 되어 있다. LED 소자 뒷면은 방열을 쉽게 하기 위하여 알루미늄으로 되어 있으며 빛이 나아가는 방향의 반쪽 면은 유백색 플라스틱으로 되어있어 광을 확산시키는 역할을 하며, 육안으로 LED 광원을 직접 보았을 때 눈부심을

방지하는 효과가 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 플라스틱 재질의 확산판(diffuser)은 장시간 사용하면 자외선의 영향을 받아서 황변현상이 발생하여 투과율이 저하되거나 열에 의해 변형되는 단점을 가지고 있어 실외 또는 고온 분위기의 산업현장에서는 사용 수명이 더욱 단축된다. 또한 현재 사용되고 있는 폴리카보네이트 재질의 튜브 램프는 저온(-35°C 이하)에서는 사용 환경 조건에 따라 파손되는 단점이 있어 냉동 창고와 같은 저온용으로는 사용하기가 적합하지 않다. 따라서 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 LED 튜브 램프 또는 LED 전구의 확산판(diffuser)소재를 유백색 유리 또는 유백색 코팅유리로 대체하면 열 또는 자외선에 의한 변형이 없기 때문에 내구성을 증가시킬 수 있으며, 방열을 위해 사용하고 있는 알루미늄소재가 불필요하므로 제조 원가가 절감되어 LED 램프 시장이 보다 급속히 확장될 것으로 생각된다. 또한 수입품에 비하여 가격경쟁력이 생겨서 LED 튜브 램프 및 LED 전구의 수출이 증가할 것으로 기대된다. 또한 유리의 물리적 특성조절에 따라 투과율 및 반사율 제어

[†]Corresponding author : Tae-Young Lim

E-mail : tyylim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2426 Fax : +82-2-3282-7814

를 통한 광학적 변화에 의해 다양한 감성조명의 실현이 가능하리라 판단된다.⁵⁾ 본 연구에서는 LED 조명에 사용되는 기존의 PC(polycarbonate) 재질의 광 확산판(light diffuser) 소재를 내열성이 좋고 화학적 내구성이 우수한 유리 재질로 대체하기 위하여 인산칼슘계 유백유리의 조성개발 및 이에 따른 특성을 측정하였다.

이를 위하여 광확산커버로 사용하기에 적합한 유리조성을 선정하기 위하여 인산칼슘 유백계 함량별로 유리원료를 혼합한 후 용융유리를 제조하고, 연화점과 열팽창계수와 같은 기본적인 물성을 평가하였으며, 제조된 유리샘플의 가시광선 투과율, 탁도(haze) 및 색차 등을 측정하여 분석함으로써 LED 조명램프의 광확산판으로의 적용가능성을 파악하였다.

2. 실험 방법

일반적인 유리는 투명성을 유지해야 하지만, 본 연구에서 개발코자하는 유리는 광원에서 나오는 직사광선에 의한 눈부심을 방지하고 적정하게 투과율을 조절하는 역할을 해야하므로 반투명의 유백유리를 제조해야 하며, 따라서 조성별로 다양한 종류의 광특성에 대한 투과율 제어가 중요하며, 또한 화학 조성에 따라 유리의 열적, 물리적, 화학적 특성이 변화하므로 향후 제조조건 및 사용조건에 맞도록 조성을 설계하는 것이 중요하다.

본 연구에서 적용한 반투명 유백유리조성의 배합비를 Table 1에 나타내었다. 유리조성은 인산칼슘계유리(calcium phosphate glass)를 선택하였으며, 유백제로는 칼슘포스페이트(calcium phosphate)를 사용하였다. Fig. 1에 도식된 실험 방법에 의해 배합비에 따라 원료를 조합한 후 혼합하여 알루미나 도가니에 넣고 1550°C에서 약 2시간 용융하였다. 용융된 유리를 도가니 상태 그대로 전기로 내에서 고온의 용융온도에서부터 서서히 상온까지 로냉시켜 유리 샘플을 제조하였다.

제조된 유리의 기본적인 열적특성을 알아보기 위하여 TMA(thermomechanical analyzer: Q400, TA, USA)를 이용하여 열팽창계수를 측정하였고, TG_DTA(DTG-60H, SHIMADZU, JAPAN)를 이용하여 온도상승에 따른 열적

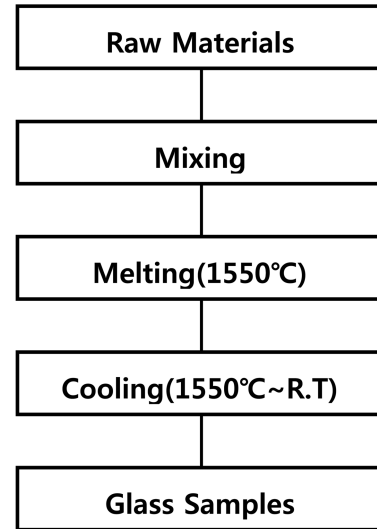


Fig. 1. Experimental procedure for preparing glass samples.

변화 및 질량변화를 파악해 보았으며, 연화점 측정기(SP-3A, ORTON, USA)를 이용하여 연화점을 측정하였다.

또한 조명소재로서 가장 중요한 광학적 특성을 알아보기 위하여 유리시편을 두께별로 일정하게 경면연마한 후 UV/VIS/IR spectrometer(V570, JASCO, JAPAN)를 이용하여 전파장 영역에서의 광투과율과 컬러좌표인 색도(chromaticity)를 측정하였고, haze meter(NDH 5000, NIPPON DENSHOKU, JAPAN)를 이용하여 탁도(haze)를 비롯한 확산투과율(diffuse transmittance), 평행광투과율(parallel transmittance), 총투과율(total transmittance) 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성별 유백특성

유리 중에 굴절률을 달리하는 이물질의 미립자가 무수하게 존재하여 있으면, 유리를 통과하는 빛은 그 미립자에 의해 산란되어 그 결과 불투명 백색을 띠게 되며, 이와 같은 미립자를 형성하기 위해 넣는 것이 유탁제(opacifier)이다. 유리 중에 들어 있는 미립자의 크기와 수에 따라 빛의 산란도가 다르기 때문에 같은 유백유리(opal

Table 1. Batch Composition of Glass

Main Components	Batch Composition (wt %)						
	CPG-1	CPG-2	CPG-3	CPG-4	CPG-5	CPG-6	CPG-7
SiO ₂	74.1	73.4	72.5	71.8	71.1	70.3	69.7
Al ₂ O ₃	3.5	3.5	3.5	3.4	3.4	3.4	3.3
CaCO ₃	4.8	4.7	4.7	4.6	4.6	4.5	4.5
Na ₂ SO ₄	2.1	2.1	2.1	2.1	2	2	2
K ₂ CO ₃	14.5	14.3	14.2	14.1	13.9	13.8	13.5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1	2	3	4	5	6	7

glass)라 하여도 유백도에는 차이가 있다. 입자가 작고 수도 많은, 따라서 유백도가 큰 것을 opal, 입자가 크고 수가 적은 것을 alabaster라고 한다.⁶⁾ 투명성을 갖는 일반적인 유리가 아닌, 불투명, 혹은 반투명 상태의 유리를 인위적으로 만드는 방법에는 두가지가 있다. 하나는 비정질의 유리 조직 내에 미세한 결정을 생성시키고 이러한 결정입자가 성장되면서 빛의 투과를 막아서 투명성을 떨어뜨리는 결정성장(crystal growth) 방법이며, 다른 하나는 유리원료로서 유탁제(opacifier)를 넣어 유리 내에 서로 잘 섞이지 않는 입자를 생성시킨 후 이런 입자가 분리되어 성장하면서 빛의 투과를 조절하는 상분리(phase separation) 방법에 의한 것이다. 결정생성을 통한 유백유리의 경우에는 조핵제를 첨가한 유리를 용융하고 성형한 후 이것을 결정화가 일어나기 쉬운 온도에서 열처리하여 결정화유리를 제조하는 방법이나 1차적으로 모유리를 용융하고 이를 분말상으로 분쇄한 후, 2차적으로 결정이 성장할 수 있는 온도영역에서 재열처리를 하여 결정을 성장시키는 방법이 사용된다. 반면 유탁제에 의한 유백유리는 비정질의 유리 상태 내부에 존재하는 미립자에 의해 유백화를 하는 것으로, 본 연구에서 채택한 반투명 유백유리는 결정화에 의한 방법이 아닌 유탁제에 의한 유백화방법을 선택하였으며, 제조된 유백유리에 대해서 XRD를 이용한 결정상의 분석을 해 본 결과에서도 결정질 피크가 전혀 나타나지 않는 비정질상의 분석결과를 확인할 수 있었다. 본 연구에서 적용한 목표조성 및 배합비는 Table.1과 같다. 종전에 식기유리 등에서 활용하던 유백유리 조성은 인산칼슘계와 불화물계로 나누어진다.^{7,8)} 최근 불소성분의 환경적인 문제로 인해 본 연구에서는 인산칼슘계를 택하여 유백유리 조성을 선정하였고, 그 원료로서 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 사용하였다. 인산염계 유백유리의 경우, 인산칼슘($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)을 넣어 규산염 유리를 용해하면 충분히 잘 섞이지 않기 때문에 인산염 유리의 미세한 입자가 유리 중에 분산된 형태로 유백화 한다. 실제로 대부분의 유리들은 망목 구조설에서 말하는 것처럼 내부 조직이 매우 균질한 상태가 아니며 불균질한 조직이 많이 나타난다고 알려져 있다.⁹⁾ 유리의 내부 조직 내에서 SiO_2 성분의 양이 많아질수록 액적이 성장하고, 이러한 조직이 불균일하게 분리되는 현상을 상분리 또는 불혼화라고 하는데, 이러한 현상은 액적의 성질이 주변과 달라 분리되는 경향이 있기 때문이며, 조성의 변화나 열처리 조건에 따라 액적은 수십~수백 배로 성장하여 빛을 산란시키고 유리를 유백색으로 만든다. 1차 연구를 통해 배치를 용융한 후 전기로에서 꺼내어 흑연몰드에서 성형하고 600°C의 저온 서냉로에서 서냉시킨 유리의 경우에는 유백효과가 나타나지 않고 거의 투명한 유리 상태를 나타내었다. 그러나 반면에 유리용융 후 전기로 내에서 도가니체 그대로 고온의 용융온도에서부터 상온까지 냉각시킨 유리에 있어

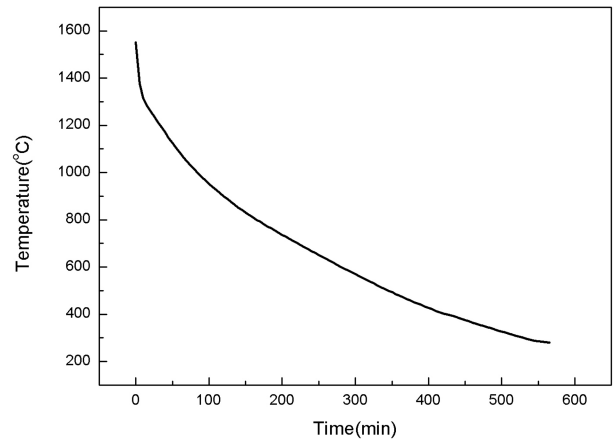


Fig. 2. Cooling temperature curves of CPG(Calcium Phosphate Glass) samples.

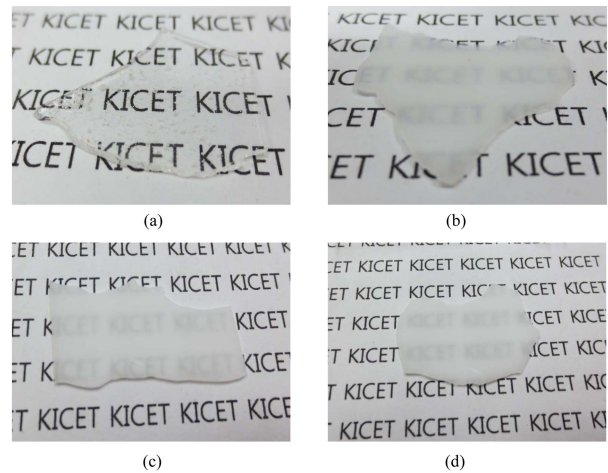


Fig. 3. Photographs of CPG(Calcium Phosphate Glass) samples: (a) CPG-1, (b) CPG-3, (c) CPG-5, and (d) CPG-7.

서는 유백색의 유리샘플을 얻을 수 있었으므로 모든 조성의 유리에 대해서 고온에서 용융 후 도가니체로 상온까지 서서히 냉각시키는 로냉처리를 실시하여 시편을 제조하였다.

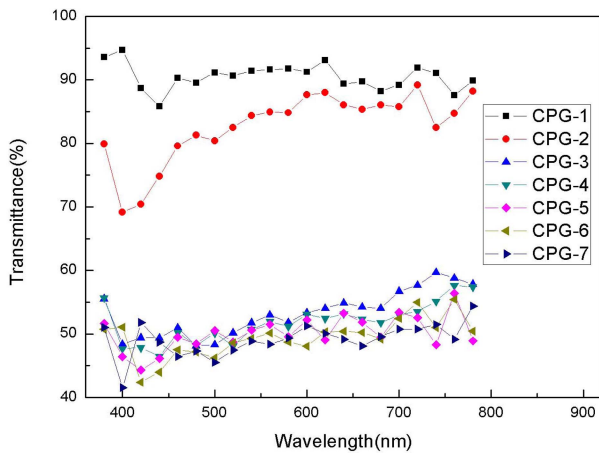
이는 Fig. 2의 냉각곡선 그래프에서 보는 바와 같이 용융유리가 1550°C의 고온에서부터 충분한 시간을 가지고 상온까지 서서히 냉각이 이루어지면서 인산칼슘결정입자가 균일하게 성장할 수 있는 1,200~800°C의 온도범위에서 2시간이상의 충분한 시간이 유지되어 유리내의 상분리 및 입자성장을 통한 유백화가 이루어질 수 있었기 때문인 것으로 판단된다.

유백제로 사용한 인산칼슘의 투입량에 따른 유백특성을 보면, Fig. 3에서 보는 바와 같이 인산칼슘을 1% 투입한 CPG-1 시편에 있어서는 육안상으로 거의 투명한 맑은 유리상태를 나타내어 유백효과가 거의 발현되지 않았으며, 이는 2%가 투입된 CPG-2 시편에 있어서도 유사한 특성을 나타내었다. 그러나 유백제 함량이 3%

Table 2. Light Transmittance of Glass Samples

Sample name	Visible Light Transmittance (%)
CPG-1	91.2
CPG-2	84.3
CPG-3	51.8
CPG-4	50.9
CPG-5	50.6
CPG-6	49.1
CPG-7	48.6

*CPG(Calcium Phosphate Glass)-0.7mm thickness

**Fig. 4.** Light transmittance of CPG(Calcium Phosphate Glass) samples.

인 CPG-3 시편에서부터는 유백효과에 의한 광투과 감소를 관찰할 수 있었으며, 5% 이상 투입한 CPG-5 시편들부터는 모두 확실한 유백특성을 나타내었다. 다만 5% 이상의 시편에서는 투입량 증가에 따른 뚜렷한 유백특성의 증가를 구별하기는 어려웠고 거의 동일한 투과율이 유지됨을 관찰할 수 있었으며, 이는 광투과율에 대한 Table 2와 Fig. 4의 그래프를 통해 확인할 수 있었다.

3.2. 유백유리의 광투과율 특성

본 연구에서는 인산칼슘의 함유량에 따른 조성별로 각각의 시편을 0.7 mm 두께로 경면연마한 후 spectrophotometer를 사용하여 가시광선영역에서의 광투과율을 측정하였으며, 시편의 표면특성을 감안하여 적분구투과율 모드를 채택하여 측정하였다. Table 2와 Fig. 4의 그래프에서 보는 바와 같이 인산칼슘투입량의 증가에 따라 조성별로 가시광선투과율이 48.6~91.2%를 나타내었으며, 인산칼슘의 투입량이 1~2%인 CPG-1과 CPG-2 시편에서는 가시광선 투과율이 84% 이상을 나타내어 거의 투명한 맑은 유리의 투과율 값을 나타내었으며, 투입량이 3%까지 증가함에 따라 광투과율이 급격히 감소하여 50% 수준까지 떨어지는 경향을 나타내어 유백유리로서의 특성을 나타

내기 시작하였다. 그 후 투입량이 3% 이상 증가함에 따라 투과율의 변화는 크게 변화하지는 않고 서서히 감소하는 경향을 나타내었으며, 6% 이상에서는 50% 이하의 가시광투과율 특성을 나타내었다. 또한 인산칼슘의 함량이 7%인 CPG-7 시편을 두께별로 0.3 mm, 0.5 mm, 0.7 mm, 0.9 mm로 가공하여 광투과율을 측정한 결과 투과율 값이 두께의 증가에 따라 65.4%, 55.2%, 48.9%, 45.1%로 거의 직선적으로 일정하게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 유백화가 발생하는 과정에서 유백입자가 시편내부에서 매우 균일하게 성장함에 따라 광학적인 특성 역시 균일한 경향성을 갖고 변화함을 나타내주고 있으므로 향후 유백제의 투입량 조절 뿐만 아니라 유백유리의 두께 조절을 통해 조명용 확산판으로서 필요한 광투과율 값을 손쉽게 설계할 수 있다는 면에서 매우 바람직한 광특성을 나타내고 있는 소재가 얻어졌다고 판단되었다.

3.3. 유백유리의 탁도(haze) 특성

조명용 LED의 광확산커버(lighting diffuser cover)로 사용되기 위해서는 광원으로 부터 발생하는 직사광이 직접 전달되지 않아야 하고, 따라서 눈부심이 없어야 한다. 즉, 충분한 조도가 발휘될 수 있도록 확산판(diffuser) 소재가 일정 값 이상의 광투과율을 나타내되 직사광이 아닌 확산광이 투과될 수 있도록 높은 탁도(haze) 값을 나타내게 하는 것이 필요하다. 본 실험에서는 유백제 투입량에 따른 인산칼슘계 유백유리샘플을 탁도측정기(haze meter)를 사용하여 탁도 값을 비롯하여 총투과율(total transmittance), 확산투과율(diffuse transmittance) 및 평행광투과율(parallel transmittance)을 측정하였고, Table 3과 같은 광특성 값을 얻을 수 있었다. 측정에 사용한 탁도측정기는 JIS K 7136(ISO 14782) 및 JIS K 7361(ISO 13468)에 의한 탁도(haze) 및 투과율 측정방법을 적용한 장비로서 'NIPPON DENSOHKU'사의 NDH 5000 장비를 사용하여 측정하였고, 여기에서는 가시광선 영역 중 555 nm의 파장 값을 이용하여 투과율을 측정하였다. 탁도 값은 확산투과율(diffuse transmittance)을 총투과율(total transmittance)로 나누어 백분율로 표시한 값으로 나타나며, 값이 높을수록 직사광에 의한 투과가 없이 확산판에 의한 산란광이 많다는 의미를 나타낸다. 따라서 탁도 값이 100% 라는 것은 모든 투과광이 확산광에 의해 이루어진다는 것으로 조명용 확산소재로는 매우 바람직하다는 것을 나타낸다. 반면에 평행광투과율(parallel transmittance)은 총투과율에서 확산투과율을 뺀 값으로 나타나며, 직사광에 의한 투과율을 의미하므로 이 값이 높을수록 직사광에 의한 눈부심이 높아 지므로 조명용소재로는 적합하지 않다는 것을 의미한다. Table 3에서 보는 바와 같이, 유백제 투입량이 1~2%인 CPG-1과 CPG-2 유백유리에 있어서는 탁도 값이 3.4~18.51%, 평행광투과율 값이 68.66~86.28%로 나타났으며,

Table 3. Haze and Light Diffusing Characteristics of Glass Samples

Sample name	Haze (%)	Total Transmittance (%)	Diffuse Transmittance (%)	Parallel Transmittance (%)
CPG-1	3.41	89.33	3.05	86.28
CPG-2	18.51	84.26	15.6	68.66
CPG-3	86.26	57.84	49.89	7.95
CPG-4	89.96	57.58	51.80	5.78
CPG-5	90.13	56.65	51.06	5.59
CPG-6	90.14	55.78	50.28	5.50
CPG-7	90.15	54.90	49.49	5.41

*CPG(Calcium Phosphate Glass)-0.7mm thickness

이는 일반적인 맑은 유리의 특성으로는 양호한 값이지만 조명용 확산판 소재로서는 매우 부적합한 특성치를 나타내었다. 그러나 유백제 투입량의 증가에 따라 탁도의 증가 및 평행광투과율의 감소가 나타났으며, 유백제 투입량이 5% 이상인 유백유리의 경우는 탁도 값이 90.13~90.15%, 평행광투과율 값이 5.41~5.59%를 나타내어 조명용 확산판으로서 매우 양호한 광특성치를 나타내었다. 특히 앞서 광투과율 시험에서와 마찬가지로 인산칼슘의 함량이 7%인 CPG-7 시편을 두께별로 0.3 mm, 0.5 mm, 0.7 mm, 0.9 mm로 가공하여 탁도와 평행광투과율을 측정 한 결과, 두께에 따라 탁도 값이 각각 90.0%, 90.11%, 90.15%, 90.15%로서 90% 이상의 높은 값을 유지하면서도 총투과율값이 각각 69.8%, 60.3%, 54.9%, 50.4%로 두께 증가에 따라 거의 일정하게 직선적으로 감소하는 것은 두께증가에 따라 확산투과율도 일정하게 감소하기 때문이며 이는 시편 내 유백입자의 균질한 분포를 나타내는 것으로, 따라서 유리의 두께 조절을 통해 조명용 확산판으로서 필요한 광특성을 손쉽게 설계할 수 있다는 면에서 매우 바람직한 광특성을 나타내고 있다고 판단되었다.

3.4. 유백유리의 색도(Chromaticity) 특성

일반적으로 착색유리(color glass)에서는 유리의 초기 컬러 선정 및 일정하게 재현성있는 컬러의 관리를 위해 색좌표(chromaticity diagram)에 의한 정확한 컬러 측정이 이루어지고 있다. 본 연구에서도 유백유리가 조명용 확산판으로서 일정한 조명색을 발현하는 광소재로서의 특성을 파악하기 위해서 실험을 통해 제조된 시편들이 나타내는 컬러특성을 spectrophotometer를 이용하여 색좌표를 측정하였고, 이를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 조성의 유리시편들이 색좌표의 거의 중앙인 순백색을 나타내는 '0(제로)'에 가까운 좌표값을 나타내었으며, 이들의 좌표를 확대해서 분석해 본 결과 유백제의 투입량변화에 관계없이 a* 값은 거의 동일한 수준을 나타내었으며, b* 값에서는 일직선 상에서 약간의 분포를 나타내고 있었다. 그러나 유백유리로서 불안정한 광특성을 나타내는 CPG-1과 CPG-2가 큰 좌표 값의 차이를 나

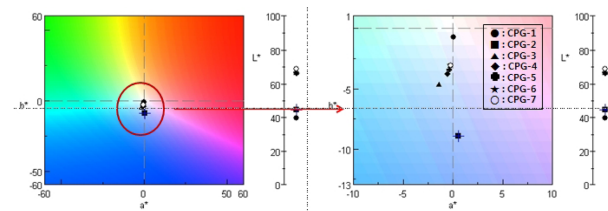


Fig. 5. Chromaticity of CPG(Calcium Phosphate Glass) samples.

타낸 데 비해, 확실하고 안정된 유백유리 특성을 나타내는 CPG4~CPG7의 시편들은 상대적으로 거의 동일한 지점의 컬러좌표 값을 나타내고 있었다. 따라서 이들은 향후 균일한 백색광 컬러의 조명색을 나타낼 수 있는 조명용 광 확산판(diffuser) 소재로서의 특성을 갖추고 있다고 판단되었으며, 현재 사용되고 있는 LED 조명에서 LED 소자가 나타내는 색온도 특성에 따라 다양한 컬러의 조명색을 발현시킬 수 있으리라 판단되었다.

3.5. 유리의 열적특성

유리의 열적특성은 유리의 화학조성에 의해 직접적으로 좌우되는 특성으로서 소재의 물리적 특성평가 뿐만 아니라 향후 제조공정조건을 결정하는 매우 중요한 데이터라고 볼 수 있다. 특히 본 연구의 목적이 LED 조명용 PC(polycarbonate) 확산판 소재가 갖고 있는 내열성의 문제를 해결하기 위한 대체소재로서 열적으로 안정된 유리소재의 개발 및 이를 토대로 개발된 유백유리의 향후 양산 가능여부에 대한 제조조건 검토도 필요하다고 판단되어, 본 실험을 통해 제조된 유백유리의 열팽창계수(thermal expansion coefficient), TG-DTA 및 연화점(softening point)과 같은 열적특성을 측정하였다.

유백유리 시편에 대한 TG-DTA 특성을 대표적인 CPG-2와 CPG-7 조성의 샘플에 대해서 측정해 본 결과, 온도상승에 따른 감량변화에 있어서 두가지 조성의 유리 모두가 1,000°C까지 거의 변화없이 매우 안정한 상태를 나타내었다. 현재 LED 조명에 확산판(diffuser)으로 사용 중인 PC(polycarbonate) 소재의 경우, 자체 실험에 의하면 80°C 온도에서 72시간 유지한 경우에도 휨 변형이 발생하고 있

Table 4. Optical Properties of CPG-7 Samples with Glass Thickness

Sample name	Thickness (mm)	Visible light Transmittance (%)	Haze (%)	Total Transmittance (%)	Parallel Transmittance (%)
CPG-7_0.3	0.3	65.4	90.00	69.8	6.98
CPG-7_0.5	0.5	55.2	90.11	60.3	5.96
CPG-7_0.7	0.7	48.9	90.15	54.9	5.41
CPG-7_0.9	0.9	45.1	90.15	50.4	4.96

Table 5. Thermal Properties of CPG(Calcium Phosphate Glass) Samples

Sample name	Thermal Expansion coefficient ($^{\circ}\text{C}$)	Softening Point ($^{\circ}\text{C}$)
CPG-1	5.711×10^{-6}	853
CPG-2	5.219×10^{-6}	854
CPG-3	5.552×10^{-6}	866
CPG-4	5.633×10^{-6}	866
CPG-5	5.946×10^{-6}	874
CPG-6	5.786×10^{-6}	878
CPG-7	5.606×10^{-6}	884

었으며, 따라서 이에 비해 본 유백유리는 훨씬 더 고온에서도 열적으로 매우 안정된 소재임을 알 수 있었다. 유리에서 변형온도를 나타내는 변형점(strain point)은 유리의 점도가 $10^{14.5}$ poise를 나타내는 온도로서 나타내는데 일반적인 유백유리의 변형점(strain point)은 600°C 정도의 값을 나타내며, 연화점과는 조성에 따라 $250 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 의 차이를 나타내고 있다. 따라서 뒤에서 설명할 본 조성 시편의 연화점 측정 결과가 870°C 이상의 값을 나타내었으므로, 예측되는 변형점을 감안할 때 최소 500°C 까지는 휨 변형에 의한 문제가 발생하지 않을 것으로 판단할 수 있었다. 그리고 조성별 유백유리샘플의 열팽창계수를 TMA(thermomechanical analyzer)를 이용하여 측정해 본 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 볼 수 있듯이 조성별 유백유리의 열팽창계수는 $5.219 \sim 5.946 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 인산칼슘의 투입량 변화와 크게 관계없이 모든 시편이 거의 유사한 값을 나타내었다. 유리에서는 일반적으로 열팽창계수가 작을수록 열적변화에 대한 내열충격성이 크며, 내열충격성은 유리가 깨지는 온도차(ΔT)로 표시되고, 아래 식에서와 같이 표현된다.¹⁰⁾

$$\Delta T = \sigma(1 - \nu)/(E \cdot \alpha) \cdot S$$

(σ : 파괴응력(인장강도), ν : 푸아송비(Poisson's ratio),

E : 영률(Young's modulus), α : 선팽창계수, S : 시편편의 모양에 따라 달라지는 값)

또한 이러한 내열충격성을 열확산율(thermal diffusivity)를 이용해서 다시 표현한 식은 아래와 같이 나타나고 있다.¹¹⁾

$$\Delta T = R'(P/\alpha \cdot E(K/SC))^{1/2}$$

(σ : 파괴응력(인장강도), ν : 푸아송비(Poisson's ratio), E : 영률(Young's modulus), α : 선팽창계수, S : 시편편의 모양에 따라 달라지는 값, R' : 시료의 형상, 치수에 의해 정하여지는 상수, K/SC : thermal diffusivity)

즉 유리의 내열도는 시편편의 형상, 치수가 같다면 유리의 인장강도 및 열확산율의 평방근에 비례하며, 탄성률 및 팽창계수에 반비례한다. 그러나 팽창계수 ' α ' 이외의 물리량은 팽창계수와 비교하면 유리조성에 의한 변화의 폭이 훨씬 작기 때문에 내열성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 팽창계수라는 것을 알 수 있다. 따라서 내열성의 유리를 얻기 위해서는 먼저 저팽창성의 조성을 선택하는 것이 중요하고 다른 물리적 성질은 그 위에 더욱 내열성이 우수한 것을 검토하면 된다.¹¹⁾

본 실험에서 제조된 유백유리시편에 대한 정확한 열충격온도의 측정 및 계산은 어려우나, 문헌에 의하면 일반 판 유리 및 병유리에 적용되는 소다라임(soda-lime)계 유리의 경우 열팽창계수 및 내열충격온도가 각각 $9 \sim 10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 ΔT 60°C , 규산알루미늄유리(alumino-silicate)계 유리의 경우 $5 \sim 6 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 ΔT 135°C , 파이렉스(pyrex)라고 불리는 붕규산(boro-silicate)계 내열유리의 경우 $3 \sim 4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 와 ΔT 180°C 의 값을 나타낸다.¹²⁾ 따라서 본 실험에서 제조된 유백유리의 열충격온도의 경우 열팽창계수가 규산알루미늄계유리와 유사한 값을 나타내고 있으므로 이와 비슷한 정도의 내열충격성을 가질 것으로 예상되어지며, 따라서 LED 조명등의 확산판(diffuser)으로서는 충분한 내열성을 나타낼 것으로 판단되었다.

유백유리 시편의 연화점(softening point)을 측정한 결과 인산칼슘의 투입량에 따라 조성별로 $853 \sim 884^{\circ}\text{C}$ 의 값을 나타내었으며, 인산칼슘의 투입량이 증가함에 따라 약간씩 연화점이 높아지는 것으로 나타났다. 유리에서의 연화점은 유리의 점도값이 $10^{7.6}$ poise인 온도를 나타내는 값으로서 유리의 작업점(working point)과 함께 유리의 특성 및 제조공정을 결정하는 데 중요한 값으로 여겨진다.¹³⁾ 일반적으로 유리의 성형이 시작되는 점도를 10^{3-4} poise, 성형이 완료되는 점도를 10^7 poise로 보고 있으므로 최소한 연화점 이상에서 성형이나 열가공이 완료되도록 공정

조건을 맞추어야 한다. 타유리 조성과의 연화점을 비교해 볼 때 일반소다라임 유리의 725~735°C에 비해서는 약 150°C 정도 높은 값을 나타냈으며, 일반적으로 저팽창 내열성유리에 적용되는 알루미늄실리케이트유리의 연화점인 900°C와 비교해보면 약 30°C 정도 낮은 값을 나타내고 있다. 따라서 본 1차 연구를 통해 유백입자의 충분한 성장을 위해 얻어진 800~1200°C 범위의 유백화 온도조건이 향후 양산공정을 감안하여 응용된 유백유리가 튜브(tube) 및 벌브(bulb) 형태로 성형된 후 냉각과정에서 충분한 유백화가 이루어질 수 있도록 향후 화학조성에 대한 미세 컨트롤 및 성형온도와 유백처리온도에 대한 최적화실험이 보완된다면 유백유리의 양산 제조면에서도 별 문제는 되지 않을 것으로 판단되었다.

4. 결 론

조명용 LED의 광확산커버(Lighting diffuser cover)로 사용하기 위한 인산칼슘계 반투명 유백유리의 조성개발 및 특성측정에 대한 연구를 진행하였다. 유백제로서 인산칼슘을 원료로 하여 1~7%까지 투입량에 따른 배치를 조합하고 1,550°C에서 2시간 용융한 유리를 로냉하여 유백유리를 제조한 결과, 인산칼슘의 투입량에 따라 유백효과가 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 인산칼슘 투입량이 5% 이상인 유백유리에 있어서는 유리 내에 칼슘 포스페이트입자가 균일하게 성장하여 양호한 유백효과를 나타내었으며, 90% 이상의 높은 탁도(haze) 값과 5% 정도의 낮은 평행광투과율 값을 나타냄으로써 직사광투과에 의한 눈부심이 없이 조명용 LED 광확산커버에 적용 가능한 유백유리로서의 매우 적합한 광특성을 나타내었으며, 특히 균일한 유백 컬러 특성과 함께 두께차에 따라 일정한 경향성을 갖는 광투과율 특성을 나타냄으로써, 조명소재로서 필요한 광특성에 따라 적절하게 소재를 설계할 수 있는 우수한 특성의 유리확산판(glass diffuser) 소재가 얻어졌다. 또한 유리의 열적특성을 측정 한 결과 $5.6 \sim 5.9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 의 열팽창계수와 874~884°C의 연화점을 나타내어 상업적인 알루미늄실리케이트 내열유리와 유사한 열적특성을 나타냄으로써 LED 조명용 확산판으로서 충분한 열충격특성을 가짐과 동시에 glass tube나 bulb를 성형하는 데 있어 기존의 제조공법을 적용하는데 큰 어려움이 없으리라 예측되어 향후 양산 제조를 하는데도 별 문제가 없을 것으로 판단되었다.

또한 향후 열처리 조건 및 유리의 두께에 따른 유백 특

성 최적화 실험을 통해 기존의 polycarbonate 확산판을 대체할 수 있는 고내열, 고내구성을 갖는 최적의 유리 확산판을 상업적으로 개발하는데 있어서 충분히 활용이 가능할 것으로 판단되었다.

Acknowledgment

이 논문은 2012년도 지식경제부 글로벌 전문기술개발사업(정보통신)의 연구비 지원을 받아 수행된 것으로, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. M. Jung and H. K. Jung, "Present Condition and Prospect of LED Lighting Technology(in Korean)," *Proceeding of the KIIEE(Korea Institute of Illuminating and Electrical Installation Engineers)*, **20** [1] 31-7 (2006).
2. H. W. Jang, "Trend in Development of Lighting Source of High Power LED(in Korean)," *Bull. KIEEME*, **25** [5] 3-10 (2012).
3. Y. M. Yu, "Materials and Components of LED Lighting for Technical Innovations(in Korean)," p. 14, *Kor. Inst. Adv. Tech.* 2010.
4. Electronics Infomation Center, "Technology and Patent of LED(in Korean)," p. 12, *Kor. Electro. Tecno. Inst.*, 2012.
5. Y. M. Yu, J. H. Beck, N. Hwang, S. B. Song, and Y. I. Cho, "The Basics and Applications of LED(in Korean)," *Optical Sci. Tech.*, **11** 21-38 (2007).
6. B. H. Kim, "Glass Technology," p. 29, Chungmoon Gak, Seoul, Korea, 2009.
7. T. Suzuki, "Data Book of Glass Composition," p. 48, The Glass Manufacturers'association in Japan, 1991.
8. Sumio Sakka, "Glass Handbook," Asakura Publishing Co., Ltd., **295**, 1975.
9. H. J. Jung, "Fusion Ceramic Materials(Text book for High School)(in Korean)," p. 42, *Ministry of Education Science and Technology*, 2003.
10. H. J. Jung, "Fusion Ceramic Materials(Text book for High School)(in Korean)," p. 193, *Ministry of Education Science and Technology*, 2003.
11. B. H. Kim, "Glass Technology(in Korean)," p. 391, Chungmoon Gak, Seoul, Korea, 2009.
12. H. J. Jung, "Fusion Ceramic Materials(Text book for High School)(in Korean)," p. 139, *Ministry of Education Science and Technology*, Seoul, Korea, 2003.
13. B. H. Kim, "Glass Technology", p. 380, Chungmoon Gak, Seoul, Korea, 2009.