

형광체를 이용한 LED기술동향

박승현 대표이사 ((주)포스포)

1. 서론

21세기 빛의 혁명으로 불리는 반도체 고체 광원에 대한 연구 개발이 진행되고 있다. 반도체 광원의 경우 유리전구, 필라멘트, 수은등을 사용하지 않아 친환경적인 광원이다. 뿐만 아니라 견고하고 수명이 길어 차세대 광원으로 손색이 없다. 반도체 기술의 획기적인 발달로 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색뿐만 아니라, 적외선, 자외선 영역의 빛과 또한 이를 이용하여 백색의 빛을 마음대로 만들 수 있는 시대가 도래했기 때문이다. 현재 우리나라에서 조명이 차지하고 있는 전력소모량은 약 18 %인데 만일 반도체 LED가 조명기구로 20 % 정도를 교체 보급된다고 해도 100만 KWh급 발전소를 1개를 줄일 수가 있다는 계산이 나오며, 이것을 비용적으로 산출하여 보면 원자력 발전소건설을 기준으로 약 15조원의 절감효과를 가져오게 되는 것이다. 또한 이산화탄소 배출량은 약 100만 ton/년 이상 줄일 수가 있다고 한다. 미국의 경우에는 교통신호기만 LED 신호기로 바꾸어도 약 25억 KWh/년의 전력을 절약 할 수가 있다고 하니 에너지 절약과 환경 개선 문제가 세계적으로 문제시되는 이 시점에 에너지와 환경적인 문제 해결을 위해 LED조명이 앞장서고 있다.

주요 국가들의 반도체 조명 프로그램을 살펴보면 일본의 경우 "21세기 광 Project"를 실시하고 있다. 이 프로그램은 백색 LED를 이용하여 반도체 조명계획을 수립하였다.(최종 목표 : 120 lm/W) 2010년까

지 조명에너지의 20 %를 감소할 계획이며 CO₂ 방출을 1990년 수준으로 억제하는 것을 목표로 하고 있다. 미국은 "Next Generation Lighting Initiative"(Vision 2020)로 2020년까지 200 lm/W 수준의 조명을 개발하여 조명시장의 50 % 점유를 목표로 하고 있다. 대만 역시 "Next Generation Illumination Light Source Project"를 수립하였다. 국내의 경우 차세대 10대 성장 동력산업의 디스플레이 분과에 선정되어 연구가 진행되고 있다.

반도체 광원은 다음과 같은 기술을 필요로 하고 있다. 결정성장기술, 에피성장기술, 칩 공정기술, 칩 패키징 기술, 모듈 패키징 기술 등이 필요하다. 모든 기술들이 중요하지만 제품의 종류와 성능을 좌우하는 신뢰성이야말로 제품으로써의 완성도를 갖게 하는 중요 기술이다. 신뢰성은 어느 한 부분에 한정된 것이 아니라 모든 공정 모든 기술에 포함되어 있으며 최종적으로 제품을 성능을 제어하게 된다.

반도체 광원이 개발되어 현재까지 많은 부분의 광원을 대체하고 있다. 간접조명 및 소형 LCD BLU로 적용되어 그 분야의 시장에서 독보적이다. 그러나 반도체 광원의 성능이 개선되면서 점차 직접조명 및 고휘도 시장으로의 진입을 시도하고 있다. 새로운 시장의 진입을 결정하는 인자로 역시 신뢰성이 확보되어야 한다. 직접 조명으로 사용하기 위해서는 보다 강한 내구성을 필요로 하고 있기 때문이다.

반도체 소자는 p-n접합된 반도체 칩에 전압을 인가하여 전기에너지를 광에너지로 전환하여 빛을 방출하는 반도체 발광소자이다. 특히 백색 구현 반도체

체 소자의 경우 위와 같은 반도체 칩이 방출하는 빛과 칩위에 도포된 형광체의 발광된 빛의 혼합을 이용하여 백색을 구현하고 있다. 이 중에서 형광체는 무기화합물로 주변 환경에 대해 민감하여 패키징된 반도체 소자의 신뢰성을 결정하게 된다. 반도체 소자의 내구성을 강화하기 위해서는 패키징 환경에 대한 신뢰성이 낮은 형광체의 신뢰성 확보가 중요하다.

반도체를 사용하는 시장은 연평균 16.5%로 빠르게 성장하고 있다. 특히 전광판, 자동차 및 백라이트 시장이 미래 시장을 주도할 것으로 예상되며 조명시장의 경우 2010년 이후 폭발적 성장이 예상된다.

2. 본론

2.1 LED개요

(1) LED개요

LED (Light Emitting Diode)란 발광다이오드의 영어명을 줄인 것으로 빛을 발하는 반도체소자를 말하며, 각종 전자제품류와 자동차 계기판 등의 전자 표시판에 활용된다. LED는 반도체에 첨가하는 원소와 불순물 종류에 따라 서로 다른 파장의 빛을 방출하기 때문에 기본적으로 단색광 밖에는 나타낼 수 없고 따라서 백색을 표시하기 위해 적, 녹, 청, 삼원색의 조합이 필요하며, 따라서 청색 LED의 등장인 백색 LED 상용화의 주요 발단이 되었다.

LED는 저전압에서 구동할 수 있는 발광소자로서 다른 발광체에 비하여 수명이 길며, 소비전력이 낮고, 응답속도가 빠르며, 내 충격성이 우수한 장점을 지니고 있다. 또한 소형 경량화가 가능하다는 장점이 있어 표시용도를 중심으로 응용이 확대되고 있으며, LED의 고휘도화에 따라서 실내에서 옥외 표시기로 이용이 증가하고 있는 추세에 있다.

LED는 적외선 영역의 IRED (Infrared Emitting Diode)와 가시광 영역의 VLED (Visible Light Emitting Diode)로 나뉜다. 백색 LED의 경우, 청색 LED Chip에 황색 형광체를 사용하는 방법을 주로 채용되는데, 이때 청색을 내는 반도체 재료로 GaN를 사용하여 사파이어 (Al₂O₃)나 SiC 기판 상에

N형 반도체 (N-GaN)와 활성층 (InGaN), P형 반도체 (P-GaN)를 MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, 유기금속화학 기상 증착법) 방법으로 차례대로 증착을 한다. 증착된 LED 윗면에는 (+)전극을 형성하고, (-) 전극은 절연체인 기판 상에 형성할 수 없으므로 Dry 에칭 방식으로 N-GaN까지 식각한 후, (-) 전극(Ti/Al)을 형성하여 완성된다.

이러한 LED는 재료(반도체) 종류와 구성 물질에 따라 다른 파장의 빛을 조절할 수 있어, 각기 다른 파장의 빛에 따라 신규시장을 창출할 수 있는 기회가 존재한다.

과거에는 주로 녹색, 황색, 적색의 LED를 중심으로 개발 및 제작되었으며, 생산기술의 발달로 소자의 구조를 개선함으로써 밝기가 향상되어 자동차, 메시지 사인, 교통표시기 등에 본격적으로 사용되기 시작하였다. 그러나 빛의 삼원색이라 할 수 있는 녹색 (Green), 적색 (Red), 청색 (Blue) 중 청색 LED의 개발은 기술적 한계로 인해 미진하였고, 이러한 청색 LED의 부족은 제조상의 어려움으로 이어져 현재와 같은 총천연색 (Full Color)의 구성이 불가능하였다.

그런데 1990년대 중반 일본의 니치아 화학회사가 고휘도의 청색 LED를 개발, 생산함으로써 자연스러운 총천연색의 표시가 가능하게 되었다 즉 청색 LED가 적색 및 녹색 LED와 결합하면 모든 색상을 표시할 수 있어, 긴 수명, 고휘도 및 고시각의 특성을 지니는 디스플레이, 교통신호, 전광판 등의 부품으로 이용함으로써 각광을 받고 있다.

현재 LED의 용도로는 ① 표시장치분야 (LED Full Color Diaplay), ② 신호등/자동차 부속품 분야 ③ 핸드폰 Back Light, 데이터 저장장치, 정보통신분야 등이 있다. 표시장치분야는 전광판용으로 활용되고 있으며, 신호등/자동차용은 장수명과 저 소비 전력을 활용하는 분야로 활용, 정보통신분야는 대부분 휴대폰용에 채용되고 있다.

Key Pad용 LED의 경우, Package 방식에 따라 SMD (Surface Mount Device) Type과 Lamp Type으로 나뉘며, Key Pad에는 두께가 얇은 SMD Type이 6~12개 사용된다. LCD Back Light의 경우는 측면에 위치한 LED로부터 빛을 받아 Light Pipe를 통해 빛

표 1. LED 응용제품 종류.

	Display-용	Traffic Sign-용	전장용	광원용	통신용
Set	육내외 전광판	도로/철도교통 신호등 도로상태정보등 도로상태안내등 도로지명표시등		산업용 특수조명	
Module	육내 전광판 문자전광판 육외 전광판	도로교통 신호용 모듈 철도교통 신호용 모듈	Stop Lamp 방향지시등 브레이크등 Dash Board	정밀과학기기 특수조명 의료용장비	IrDA IrDA-Array
Unit	가전제품 산업기기용 표시창 전광판 Pixel 완구류			전구형 Unit 형광등형 Unit Back light (LCD, 단말기, 디지털카메라)	핸드폰 발광안테나

을 균일하게 분포시킨 뒤, 역정을 향해 빛을 올려 보내기 때문에, Back Light용 LED는 측면으로 빛을 손실 없이 전달할 수 있는 Package 형태를 띠고 있게 되며, 보통 500 mCd 이상의 고휘도를 요구된다. 카메라폰용 Flash LED는 카메라폰의 Flash 기능을 LED로 구현한 것으로 2cd 이상의 고휘도를 필요로 하므로, 3~4개의 LED Chip을 하나의 Package로 제작하여 사용하거나, Large Size (1,000 × 1,000 mm) LED Chip 1개를 사용한다.

빛의 삼원색이라고 할 수 있는 적색, 녹색, 청색의 광원을 조합하면 백색 (White)의 광원을 만들 수 있으며, 이러한 광원들의 조합에 따라 색을 다양하게 변화시킬 수 있어 새로운 조명장치로의 응용까지 넓어지고 있다. 더욱이 고휘도의 청색 LED를 단독으로 이용한 백색LED 제조의 성공은 고휘도 LED를 조명등에 사용할 수 있게 하는 가능성을 높여주었다.

향후 고휘도 LED가 기술발전을 통해 일반조명등까지 그 영역이 확대되어 사용되면, 과거에 진공관이나 CRT TV를 각각 트랜지스터나 LCD, PDP T'로 대체하는 것과 같은 정도의 혁신적인 기술로 평가될 전망이다. 이와 같이 고휘도의 LED가 기존의 전구나 형광등을 대체한다면, 전력소모 감소, 긴 수명을 통한 교체비용감소, 오염물질 감소 등과 같이 환경보호는 물론 비용까지 절감할 수 있을 것으로 예상된다.

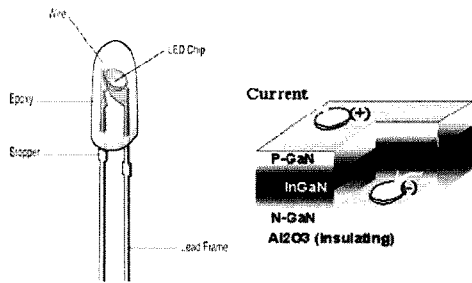


그림 1. LED의 기본구조.

(2) LED광원

인류의 탄생과 함께 조명기술은 태양 빛을 근간으로 햇불과 같은 불빛으로 부터 백열전구와 형광등으로 대표되는 방전등까지 발전되어 왔다.

20세기 말 반도체기술의 급진전으로 지금까지의 빛의 개념에서 벗어나 마법의 돌에서 빛이 발생하는 기술을 발명하였으며, 최근 조명용으로 충분히 밝은 반도체 발광다이오드 (LED : Light Emitting Diode)가 개발되면서부터 이를 응용한 조명 기술을 고체형태의 반도체광원 조명이라는 뜻의 반도체조명 (SSL : Solid State Lighting)이라 하여 미래의 신 조명기술

로 부각되고 있다.

현재 LED광원의 독특한 발광특성을 응용하여 기존의 지시용 조명기기 분야에 빠른 속도로 침투하고 있으며, 2020년에는 일반 형광등조명기기에도 폭넓게 사용되리라 예측하고 있다. 그림 2는 조명용 광원의 진화과정을 보인 것이다.

표 1은 기존광원과 LED 광원의 전형적인 조명특성을 비교한 것으로 LED광원의 주요 조명특성을 요약하면 다음과 같다.

- ① 구조적으로 기존의 광원과는 달리 단단한 고체 형태의 작은 점광원으로써 유리전극, 필라멘트 및 수은 (Hg)을 사용하지 않아 매우 견고하고, 수명이 길며, 환경 친화적이다. 이에 따라 LED를 사용하는 조명기술을 기존 조명 기술과 다

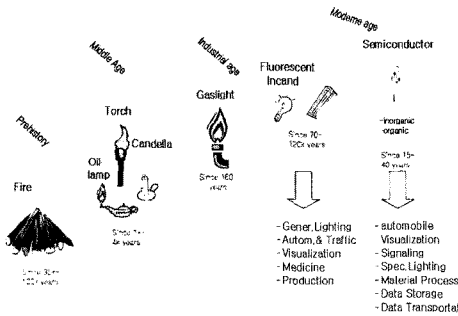


그림 2. 조명용 광원의 진화과정.

표 2. 기존 광원과 LED광원의 조명특성 비교.

Type		Rated Power [W]	Total Flux [lm]	Lamp eff. [lm/W]	Ballast eff. [%]	Color Temp. [K]	CRI [Ra]	Life Time [h]	Power Range [W]
Incandescent	Standard	60	810	14	100	2,850	100	1,000	10-100
	Tungsten	100	1,600	16	100	2,900	100	1,500	60-500
Fluorescent	Standard	37	3,100	84	78.6	4,200	61	12,000	4-40
	CFL	36	2,900	81	77.8	5,000	84	7,500	4-96
High Intensity Discharge	Mercury	400	22,000	55	94.5	3,900	40	12,000	40-2000
	Metal Halide	400	32,000	80	95.0	4,300	70	9,000	100-1000
	High P. Sodium	360	36,000	100	92.0	2,150	60	12,000	220-660
LED		1	20	20	85.0	-	-	20,000	<5

르게 고체형태의 단단한 구조의 광원을 사용하는 반도체조명기술이라 부른다.

- ② 광학적으로 선명한 단색광을 발광하여 연색성이 나쁜 반면 특정색(또는 특정파장)을 필요로 하는 조명기구에 적용 시 빛 손실이 매우 작고 시인성이 향상되며, 지향성 광원으로써 등기구 손실을 크게 줄일 수 있다. 또한 현존 하는 어느 광원보다도 조광제어 능력이 우수하여 다양한 색의 연출이 용이 하다
- ③ 전기적으로 직류 구동광원으로 (다이오드 특성상 교류도 가능) 특정전압 이 상에서 점등을 시작하고 점등 후에는 작은 전압변화에도 민감하게 전류와 광도가 변화한다. 또한 주위온도에 따라 정격전압이 변화하므로 정전압으로 구동 시 환경 적응특성이 매우 열악하게 되어 원칙적으로 정전류원으로 구동하여야 한다. 이에 따라 LED 조명기기를 안전하게 점등시키기 위해서는 LED램프 특성에 맞는 전용 전원공급장치 (Ballast)가 요구된다.
- ④ 환경적으로 온도상승 시 허용 전류와 광 출력이 감소하고 많은 열이 발생 하는 등 주위온도 및 동작온도 변화에 대해 매우 민감하게 동특성이 변화 한다. 만약 허용치 이상의 전류가 흐를 경우 수명이 대폭 감소하고 성능이 크게 저하되므로 전용 전원공급장치 외에 적절한 열처리 기술이 필요하다.

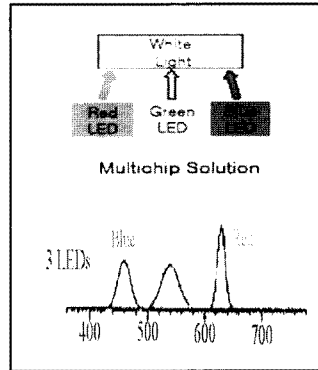
(3) LED의 제조 방법

백색 LED를 구현하는 방법으로는 빛의 원색 조합을 이용해 적, 녹, 청색 LED를 하나의 패키지로 제작하는 방법과 GaN계 청색 LED와 황색 형광체를 조합하는 방법, 그리고 UV LED와 적, 녹, 청색 형광체를 조합하는 방법이 있다.

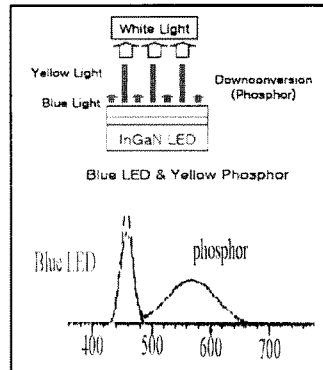
그림 3(a)는 적, 녹, 청색 LED Chip을 하나의 Package로 제작하는 방법은 발광효율 우수하고, Full Color 표현이 가능하나, 3개의 Chip을 사용하므로 다른 방식에 비해 고가이고, 전원 회로가 복잡해지는 단점이 있다.

그림 3(b)는 GaN 계 청색 LED Chip과 황색 형광체를 조합하는 방식은 청색 LED Chip에서 나온 청색 빛의 일부를 황색 형광체에서 흡수하여 황색 빛으로 방출되고, 나머지는 형광체에 흡수되지 않은 채 청색 광 그대로 방출되고, 이렇게 방출된 청색과 황색 빛이 서로 합성되어 백색 구현하는 것으로, 현재 대부분의 White LED는 이 방식을 따르고 있으며, 하나의 칩을 사용하므로 가격이 저렴하고 전원회로의 구성이 간단한 반면, 발광효율이 떨어지며, 적색의 표현이 부자연스러운 단점이 있다.

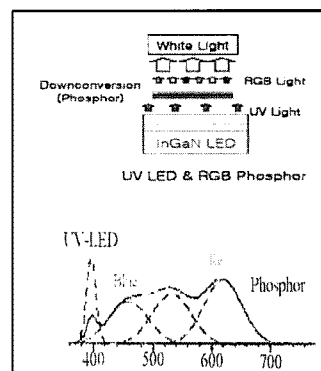
그림 3(c)는 UV LED와 적, 녹, 청색 형광체를 조합하는 방법은 UV (Ultra Violet) LED에서 방출된 자외선이 적색, 녹색, 청색 형광체에 흡수되어 적, 녹, 청색의 빛을 방출하면서 각 빛의 합성되어 백색 구현하는 것으로, 발광 효율이 높고, 색의 표현이 뛰어난 장점이 있는 반면, 현재의 UV LED가 청색 LED에 비해 아직은 발광효율이 낮은 편이며 3개의 형광체를 사용하면서 발생하는 Package상의 어려움이 있을 뿐 아니라 적당한 형광체가 미개발된 상태이다.



(a) Red LED + Green LED + Blue LED



(b) Blue LED + Yellow Phosphor



(c) UV LED + RGB Phosphor

그림 3. 백색 LED 구현 방법.

2.2 형광체 개요

(1) 형광체 개요

현재 백색 LED를 만들 때 사용되는 형광체는 YAG:Ce 형광체가 대부분을 이루고 있다. 이 형광체는 $Y_3Al_5O_{12}$ 모체에 Ce^{3+} 을 활성제로 사용하여 제조되어진다. 이 형광체는 청색을 흡수하여 강하고 넓은 녹색 빛을 내는데 청색과 녹색의 빛의 혼합으로 백색을 구현한다. 이 YAG:Ce 형광체는 휘

도가 높고 안정성이 뛰어나 현재 백색 LED중에서 가장 뛰어난 형광체 기술을 가지고 있다. 그러나 이 형광체를 이용한 LED는 일본 Nichia社가 특허를 가지고 있어 사용하기 어려움이 있다.

형광체는 주로 디스플레이나 조명 업체에서 사용되어지고 있기 때문에 관련 업체인 삼성 SDI, LG화학 등에서 주로 생산되어지거나 대부분 수입에 의존해 사용되어지고 있다. 국내의 LED업체들인 LG이노텍, 삼성전기, 서울반도체 등에서는 대부분 LED PKG을 생산하는데 주력하고 있으며, 백색 발광 LED에 사용되어지는 형광체는 현재 대부분 수입에 의존하고 있다. 백색 발광 LED용 형광체는 백색 발광에 사용하기 위해 YAG:Ce계 형광체가 많이 연구되어졌으며 국내에서도 개발되어져 자체 생산 및 적용을 준비 중에 있다.

형광물질들은 그 구성이 매우 다양하여 각 물질마다 독특한 제조 방법이 뒤따라야 최적의 특성을 가지는 형광물질의 제조가 가능하다. 따라서 새로운 조성의 형광물질을 탐색하고 이를 실제 LED에 적용하여 그 특성을 분석하기 위해서는 각각의 물질마다 다양한 제조 방법이 개발되어져야 하며 최적화 시키는데 많은 시간과 비용이 들어간다. 따라서 다양한 조성의 형광물질들을 균일한 특성을 가지도록 할 수 있는 쉽고 간단한 분말 제조 기술 개발이 필요하다.

우수한 특성을 가지는 형광물질이라도 실제 시스템에 적용되어지기 위해서는 분말의 특성 제어가 매우 중요하다. 형광체 분말의 특성은 LED의 특성으로 이어지게 된다. LED의 광도, 수명, 신뢰성 등을 결정하는 주요 인자가 바로 형광체이기 때문이다. 그러기 때문에 형광체 자체의 특성에 매우 중요하다. 특히 본 과제를 통해 개발하려는 목표가 자동차용 LED이므로 일반적인 디스플레이에 사용되는 LED에 비해 보다 향상된 신뢰성을 요구한다. 자동차의 경우 고온, 저온, 고습, 건조와 같은 극한 조건이 요구되는바 기존 형광체보다 향상된 신뢰성 조건을 만족해야 한다.

이러한 특허 이슈를 벗어나기 위해 많은 개발들이 이루어졌다. 이러한 노력은 Silicate계 형광체의 개발로 이루어졌다. Silicate계 형광체는 여러 가지 특성으로 YAG:Ce 형광체 다음으로 많이 쓰이는 형

광체가 되었다. Silicate계 형광체는 광도와 신뢰성이 YAG:Ce 형광체에 비해 낮은 반면 간단한 조성의 변화로 방출스펙트럼의 조절이 가능하여 다양한 색의 구현이 가능하다. YAG:Ce 형광체에 비해 낮은 신뢰성을 확보하기 위해 국내외적으로 연구가 진행이 되고 있다. 새로운 조성의 형광체 개발에 많은 시간과 개발비가 들기 때문에 기존 형광체에 코팅을 하는 연구 위주로 진행되고 있다.

(2) 형광체 개요 및 발광원리

정보전달의 가장 직접적인 매개체가 되고 있는 표시장치(Display)는 발광형과 비 발광형으로 구분된다. 현재 가장 많이 보급되어 있는 평판표시장치인 LCD가 비 발광형 표시장치의 대표적인 예라면 Cathod Ray Tube (CRT) 표시장치나, 플라즈마 표시장치 (PDP), 전계발광형 표시장치 (FED) 등은 발광형에 속한다. 이들 발광형 표시장치는 전자나 광자에 의해 여기 되는 발광물질(형광체)을 통해 정보를 형상화하기 때문에 가장 자연스러운 화상을 제공할 수 있다는 이점을 가지고 있다. 여기서 발광물질, 즉 형광체(Phosphor)라고 하는 것은 외부에너지를 흡수하여 가시광을 방출하는 물질을 통틀어 지칭하며, 가시광을 방출하는 현상을 발광(Luminescence)이라고 한다. 이때 형광체에 흡수되는 외부에너지의 형태를 접두어로 사용하여 발광현상을 빛발광(Photoluminescence : Light), 전 계 발 광 (Electroluminescence : Electric Field), 음극선 발광 (Cathodoluminescence : Cathode Rays) 등으로 분류

Energy source	Excitation energy	Application
Cathodoluminescence	Cathode Ray	Color CRT
	5-35KV	Mono CRT
	20V-1KV	FED
Photoluminescence	Ultraviolet	CT
	147nm	PDP
	254nm	Fluorescence Lamp
	250-400nm	General Light
	380nm <	Phosphor for LED
Electroluminescence	Visible Ray	Fluorescence Pigment
	Electric Field	EL Display

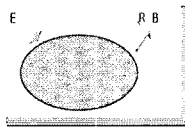


그림 4. 형광체의 여기원과 응용.

된다.

형광체는 일반적으로 모체결정(Host Lattice)과 적절한 위치에 불순물이 혼입된 활성이온(Activators)으로 구성되는데, 이들 활성이온들의 농도는 수 ppm에서 수 퍼센트에 이른다. 이들 활성이온들의 역할은 발광과정에 관여하는 에너지준위를 결정함으로써 발광색을 결정하며 발광효율에 지대한 영향을 미친다. 때로는 발광효율을 증가시키기 위하여 부활성제(Co-activator)가 첨가되기도 한다.

형광체의 형상은 이들 활성제가 혼입된 결정구조로 구성된 수 μm 크기의 분말형태를 띄거나 박막(Thin Film)형태를 취한다. 현재 CRT, PDP 등의 표시장치에 사용되고 있는 대부분의 형광체는 분말(Powder)형태이다. 그러나 ELD에 사용되고 있는 형광체는 양극단에 전계를 인가하여야 하기 때문에 박막으로 구성된다. 박막형 형광체는 공정상의 이점이나 형광체의 여기에너지에 대한 내성으로 FED에의 차용가능성이 검토되고 있으나 아직은 광학적 특성이나 제조단가 면에서는 분말형 형광체에 비해 불리한 것으로 알려져 있다.

LED에 주로 사용되는 형광체는 YAG:Ce과 TAG:Ce 형광체가 있으며 LED Chip에서 발산되는 380 nm 이상의 여기원으로 하는 Photoluminescence의 한 형태이다

형광체는 일반적으로 매우 순수한 모결정과 ppm 단위 혹은 %단위의 활성제(Activator)라 부르는 불순물을 그 결정 속에 혼입하여 만든다. 종종 혼입된 불순물은 격자 속에서 전하 보상제 혹은 전하 주개로 작용하여 발광과정에 관여하는 에너지 준위를 결정한다. 실제적인 응용의 측면에서 모결정은 화학적으로 안정해야 하며, 전이금속(Fe, Co, Ni)의 불순물은 형광체의 발광강도를 낮추기 때문에 이들 불순물이 수 ppm단위 이하로 유지되어야 한다. 약 6 keV의 에너지로 가속된 전자가 형광체에 입사되면 수백 개의 자유전자와 홀이 입사된 전자 경로에 따라 생성된다. 만약 그 물질이 불순물이나 격자 결합 없이 완벽한 결정이라면 전도대와 가전자대로 나누어진 자유전자와 홀이 그림 5(a)에 나타낸 바와 같이 직접 결합하여 발광할 것이다. 그때의 광 에너지는 전도대와 가전자대와의 띠 간격과 같을 것이다 물질의 고

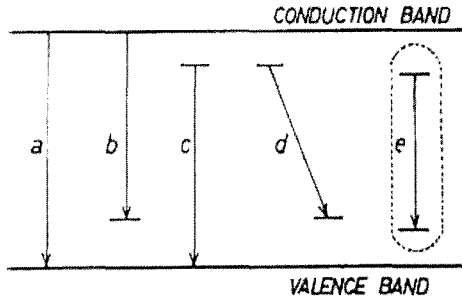


그림 5. 형광체 발광원리.

유한 "Band-to-band"에 해당하는 이러한 발광은 일반적인 형광체에서는 드문 경우이다.

대부분의 형광체는 격자결합뿐만 아니라 활성제인 불순물을 포함하고 있으므로 그림 5의 (b), (c) 혹은 (d)의 전이과정을 가진다. (b)는 자유전자의 받게 준위로 떨어지는 전이를 나타내며, (c)는 주개전자가 자유 홀과 결합하는 전이를 나타낸다. 또 (d)는 받게와 주개 준위사이에서 일어나는 전이를 나타내는데 방사하는 양자 에너지는 전체 띠 간격에서 주개와 받게 준위에너지의 차이에 해당한다. 그림 5(e)는 원자 혹은 분자 내에서 일어나는 전자 전이를 나타내는데, Eu, Ce, Mn 등과 같은 전이금속이나 희토류 금속과 같이 잘 국재화된 발광센터 혹은 원자나 분자착물에서 일어나는 전자 전이에서 볼 수 있다. 이것은 전이 전후 전자가 동일한 센터 내에 한정되어 있다. 따라서 활성제의 선택에 따라 서로 다른 전자전이 과정을 얻을 수 있으므로 동일한 모결정을 사용하여도 다양한 색깔의 발광이 일어날 수 있다. 그런데 여기서 첨가된 활성제와 모결정간의 상호작용이 약한 경우와 강한 경우의 두 부류로 크게 나눌 수 있다 상호작용이 약한 경우는 활성이온이 대부분 3가의 란타넘계열의 이온들이며, 이들은 최외각 전자들에 의해 잘 차폐된 내부의 4f 전자궤도에서 전이가 일어나 발광되는 경우이다. 모결정은 거의 이온결합으로 이루어진 절연체이므로 좁은 폭의 발광 스펙트럼을 가지며 모결정의 특성과 거의 무관하다. 모결정과 활성제간의 상호작용이 강한 경우는 활성제가 전이금속

들이며, 혼입된 전이금속이 모결정 음이온과의 배위, 전하보상등 모결정의 특성에 따라 d-d, d-s 궤도 간의 전이와 모결정 자체의 전이, 전하이동에 따른 전이등이 복합적으로 일어날 수 있으므로 넓은 띠의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

(3) 형광체의 특성

정보표시장치의 성공적인 개발여부는 궁극적으로 인간의 직관에 의존하며, 정보표시장치에서 요구되는 특성인 색좌표, 발광효율 (휘도), Contrast, Flicker, 해상도 등 표시장치성능의 대부분이 형광체의 물리적 특성에 직접적으로 의존하고 있다. 즉, 정보표시장치의 성능은 형광체에 좌우된다고 해도 과언이 아니며 이러한 특성의 관찰을 위하여 형광체의 발광색, 발광휘도, 잔광시간 등이 측정된다.

① 발광색

현재 상용화되고 있는 발광형 표시장치의 대부분이 3개의 기본색을 사용하여 자연색을 재현하고 있다. 따라서 3개의 기본색을 발광하는 적색, 청색, 녹색 형광체의 색좌표 (그림 8)는 색도표 상에서 기준 백색에 해당하는 중심으로부터 멀리 있어 색재현 영역을 넓게 할 수 있어야 하며 발광스펙트럼의 폭이 넓지 않아야 한다.

형광체는 흡수된 에너지를 열에너지 또는 전자기적 에너지로 변환시키는 고체이다. 예를 들면 4.95 eV의 에너지를 갖는 광자가 형광체에 흡수되어 2.48 eV 가시광 (녹색광)을 방출하게 되는데 이를 스토크 전이(Stoke's Process)라고 하며 일반적으로 형광체에서 발견되는 현상이다. 그러나 Er^{3+} 에 의해 활성화되는 YOF:Er 형광체의 경우 Infra-red 영역에서 광자를 흡수하여 가시광 영역에서 방출하는 Anti-Stokes's Law에 따르는 형광체도 상당수 존재한다. 어느 경우이든, 형광체내에서 에너지 전이과정은 형광물질에 따라 다른 양상을 띠는데 일반적인 과정을 그림 9에 도시하였다.

여기원으로부터 에너지는 활성이온에서 흡수되기도 하지만 입자결정에서 흡수되는 것이 보통이며 흡수된 에너지는 격자 떨림(Lattice Vibration)을 통해 활성이온으로 이동된다. 즉, 외부에너지는 궁극

적으로 활성중심부에서 흡수되어 그 에너지 준위를 기저상태에서 여기상태로 변화시키는 것이며 이들 에너지 준위차가 발광 스펙트럼을 결정하게 되는 것이다.

발광스펙트럼을 결정하는 활성이온은 크게 2가지로 분류된다. 활성이온의 전자상태가 입자결정에 영향을 작게 받는 그룹과 그렇지 않은 그룹으로 나눌 수 있다. 첫 번째 그룹에 속하는 활성이온은 3가의 희토류이온이 여기에 속하는데 발광전이가 최외각전자에 둘러싸인 내부 4f 전자 궤도함수에서 일어나며, 모체결정들은 주로 이온 결합성 절연체이기 때문에 발광스펙트럼의 위치가 모체결정에 의해 영향을 적게 받으며 발광스펙트럼의 폭이 대단히 좁은 것이 특징이다. 모체결정에 의해 영향을 많이 받는 이온들은 여러 종류가 있다. 먼저 발광전이가 d-d, d-s 상태로 일어나는 전이 금속 등이 이에 속한다. 또한 IVB, VB, V, B 족에 속한 대부분의 이온들(예를 들면 Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+})이 이에 속하는데 이들은 발광시 전하이동(Charge Transfer)을 겪게 된다. 이런 경우 d와 s전자 궤도가 최외각 껍질로써 모체결정의 특성이나 이웃한 음이온에 의해 크게 영향을 받으므로 넓은 띠의 발광 스펙트럼을 나타낸다.

원하는 발광색을 얻기 위해서는 적절한 활성이온을 결정해야 한다. 단순히 발광색을 놓고 보았을 때 발광스펙트럼의 중심은 결정구조 내에서 활성이온이 갖는 기저상태와 여기상태의 에너지차(Energy Gap)에 의해 결정된다. 물론 활성이온들은 광학적으로 활성화(쉽게 여기 되는 조건: 예를 들면 Half-

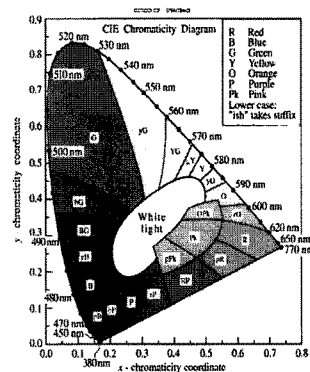


그림 6. CIE Chromaticity Diagram.

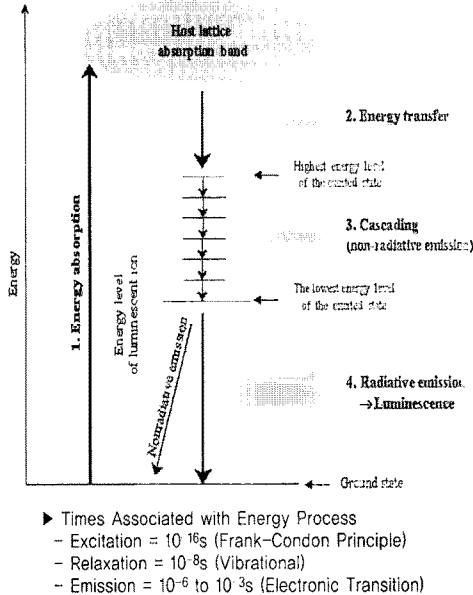


그림 7. Energy Transition Process of Phosphor.

filled Electron Shell을 가질 것)를 가지고 있어야 하며 모체결정내에서 적절한 원자가 상태를 유지하며 안정하게 존재할 수 있어야 한다. 이렇게 결정된 활성이온을 갖는 형광체가 갖는 발광중심색은 궁극적으로 활성이온들의 전자 상태 즉, 에너지 준위에 의해 결정된다. 예를 들면 Tb^{3+} 이온의 경우 적절한 모체결정내에서 $5D \rightarrow 7F$ ($J = 6, 5, 4, \dots$) 전이가 가장 용이하여 녹색 발광현상이 관찰되는 것이다.

② 발광휘도

평판표시장치에서 밝은 정도를 느끼게 할 수 있는 것은 형광체로부터의 휘도이다. 형광체의 휘도는 여기에너지, 구동조건에 따라 변화시킬 수 있으며 형광체가 도포된 형광막 구조, 스크린 기술 등에도 매우 민감하다. 궁극적으로 이들 형광체의 휘도를 결정하는 것은 형광체만의 특성으로 판단할 때 효율(Efficiency)이 된다.

형광체의 효율은 그 형광체를 여기 시키는데 소요된 총에너지 중에서 방사되는 가시영역에의 에너지의 비율을 가리킨다. 그림 10은 형광체내에서 에너지 전달과정을 나타내고 있다. 여기서 S는 여기원

으로부터의 에너지의 흡수하는 증감제를 일컫는데 많은 경우 모체결정 자신이 이 역할을 한다. 형광체의 효율은 이들 에너지 전달 단계에서의 효율을 고려한 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\eta_{UV:CR} = \eta_{UV}^{\max} \eta_l \eta_{act} \eta_e$$

여기에서,

η_{UV}^{\max} = 흡수된 광자 에너지와 발광하는 광자 에너지의 비(E_{ep}/E_p),

η_{CR}^{\max} = 전자 · 정공쌍을 만드는데 필요한 에너지(E_p)와 발광하는 광자에너지(E_{ep})의 비,

η_l = 전자 · 정공쌍을 만드는데 필요한 에너지와 발광될 때의 최대효율,

η_{act} = 활성이온의 양자효율,

η_e = 내부적으로 생성된 광자가 외부적으로 방출되는 비.

전자 · 정공쌍을 만드는데 필요한 에너지(E_p)는 개략적으로 모체결정에너지갭의 2.7~5배에 달한다. 주어진 활성체와 모체결정을 갖는 형광체에서 최대 효율은 $\eta_l \eta_{act} \eta_e$ 가 모두 1일 때 $\eta_{UV:CR}^{\max}$ 로 나타낼 수 있어 형광체만의 광특성 효율을 표시하는 양자효율은 $\eta_q = \eta_l \eta_{act} \eta_e$ 로 표시되기도 한다.

효율을 최대로 하기 위해서 모체결정과 활성체가 적절하게 선택되어 각 에너지전달 단계에서의 효율이 극대화되어야 한다. 예를 들어 특정 발광색을 방출할 수 있는 활성체가 선택되면 활성체가 적절한 효율을 유지하기 위해서 모체결정내에서 적절한 원자가 상태를 안정되게 존재할 수 있어야 격자 불일치에 의한 변형을 방지할 수 있어 에너지손실을 최소화 할 수 있다. 또한 활성체의 농도를 조절하거나 전하보상 (Charge Compensation)등을 위해 첨가되는 부활성제의 양을 조절하여야 한다.

에너지 전달을 알 수 있는 방법은 입사광선의 파장을 바꾸어주면서 A로부터의 방출복사의 양자수율을 측정하여 얻을 수 있는데 이 때 얻어진 들뜨기 스펙트럼 피는 바로 흡수 피에 해당한다. 만일 어느

형광물질에서 A방출복사의 들뜨기 스펙트럼이 A의 들뜨기 스펙트럼과 S의 들뜨기 스펙트럼이 모두 나타나면 이는 들뜨기 에너지가 S에 흡수되고 A에 의하여 방출 복사되었으므로 S에서 A로 에너지가 전달되었음을 의미한다. 여기서 전하운반체의 이동이나 복에 의한 것이 아니고 비고사전이에 의한 에너지 전달을 Dexter의 이론에 따라 간단히 살펴본다.

그림 8에서 Dexter의 이론에 따라 에너지 전달을 살펴보면, 들뜬 상태의 S에서 A로 에너지가 전달되기 위하여서는 A의 에너지 준위가 들뜬 상태의 S의 에너지 준위와 비슷한 크기를 가져야 되고 (공명조건) 그 외에 S와 A 사이에 쿨롱작용 또는 상호교환작용 (Exchange Interaction)이 있어야 한다. 쿨롱작용은 전자들이 S나 A의 이온에 분기되어 있어, 전자운의 중첩이 안 된 상태에서 전자 상호간의 작용이며 상호교환작용은 전자들이 S와 A사이에서 서로 교환되는 작용이다.

쿨롱 작용에 의한 에너지 전달은 전자의 쌍극자-쌍극자간의 상호작용과 다중극자간의 고차원의 상호작용을 생각할 수 있으나 다중극자간의 상호작용은 매우 작으므로 무시할 수 있다. 에너지 전달의 공명조건은 실험적으로 S의 방출스펙트럼과 A의 흡수스펙트럼을 비교하여 판단할 수 있는데 두 스펙트럼의 중첩부분이 많을수록 공명조건이 잘 만족됨을 의미한다. A의 에너지 준위의 전이가 허용된 쌍극자-쌍극자 전이에 의한 것이면 A흡수의 총량이 커지므로 에너지 전달 확률이 매우 커진다. 그러나 반대로

전자의 쌍극자-쌍극자 전이가 금지되어 있으면 A로 흡수되는 양은 없지만 전자쌍극자-4중극자의 상호작용 때문에 쌍극자-쌍극자 전이의 확률보다 훨씬 적은 확률로 에너지 전달이 일어난다.

교환상호작용에 의한 에너지 전달은 결정격자속에서 두 양이온의 전자운의 중첩이 3 Å ~ 4 Å 사이에 있는 최단 인접이온에서만 가능하고 거리에 따라서 지수 함수적으로 감소한다. 그러므로 교환상호작용은 격자내의 인접 양이온사이에만 국한되어 전자운의 중첩을 제외하고는 S와 A의 광학적 성질은 내포하고 있지 않다.

2.3 세계 LED 시장

세계 LED시장은 향후 고속 성장하여 DRAM, 낸드플래시 등에 버금가는 규모가 될 것으로 전망된다. 2006년 63억 달러인 세계 LED시장은 매년 15%씩 성장하여 2010년 110억 달러에 이를 전망이고 2010년 LED 시장은 현재 낸드플래시 시장의 약 90%, DRAM의 40%에 상당하는 규모이다. LED시장이 15%의 성장률을 지속한다면 2017년 경 현재의 DRAM시장규모에 육박한다. 최근 LED시장의 성장세는 DRAM 등 기타 반도체 시장이 양과 음의 성장률을 반복하며 성장이 둔화되고 있는 추세와는 대조적이다. 그림 10에 타 산업과의 LED 세계 시장 비교 전망을 나타낸다.

백색 LED는 휘도가 향상되면서 2008년에 조명시장 진입이 예상되며, 2010년에는 약 75-120억 \$의 조

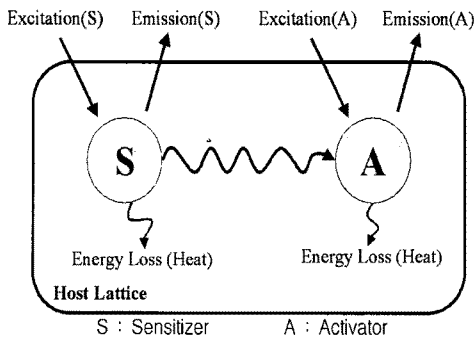
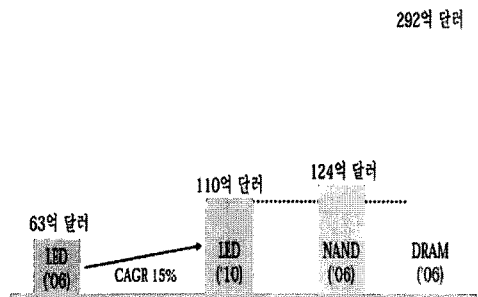


그림 8. Energy Flow in Phosphors for Luminance.



자료 : Deutsche Bank, 2007.2

그림 9. 타 산업과의 LED 세계 시장 비교 전망.

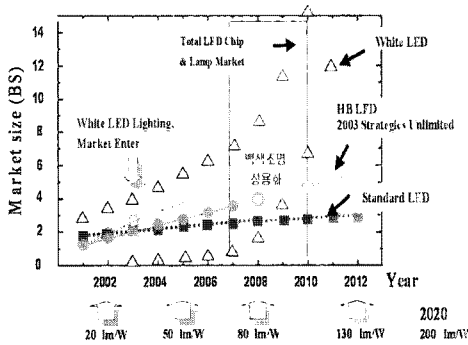


그림 10. LED 세계시장 전망.

명시장이 창출될 것으로 예측되고 있다. 형광등, 백열등 등 전통적인 조명시장은 2002년 120억 \$, 2010년에는 약 600억 \$ 시장이 형성될 것으로 전망되고, 이 중 2010년 20%의 LED의 조명시장 침투율을 가정할 경우 120억 \$의 시장형성이 가능할 것으로 전망되며, 지난 8년간 47%의 성장률을 지속해 왔기 때문에 고속성장이 지속될 것으로 전망되고 있다(그림 12, 표 1).

우리나라는 2001년까지 LED 수입이 10억 \$ 이상이었으며, 국내 생산이나 수출은 미미하였다. 그러나 핸드폰 시장에서 Key Pad에 LED를 채용하면서 국내 생산('03년 10,500억 원)이 수입('03년 8,255억 원)을 추월하기 시작하였고, 수출 또한 크게 증가됨. 그러나 2003년 까지도 수출(2,269억 원)보다는 수입이 많은 상태이다.

표 3. LED 광소자 및 모듈/시스템의 국내외 시장.

년도	세계시장(억\$/년)			국내시장(백억 원/년)		
	광소자	모듈, 시스템	합계	광소자	모듈, 시스템	합계
2001	31	84	115	5	7	12
2002	38	104	142	63	10	73
2003	44	122	166	90	15	105
2004	41	144	195	105	22	127
2005	58	166	224	120	30	150
2006	66	188	254	160	50	210
2007	75	216	291	200	100	300
2008	89	257	346	240	150	390
2009	111	325	436	280	210	490
2010	130	382	512	320	290	610
2011	157	463	620	400	390	790
2012	184	544	728	500	500	1000
2013	212	626	838	600	600	1200

▶ 산출근거 : Strategy Unlimited社 시장예측(2003) / 한국광기술원, 반도체조명기술연구회 및 넓은시간격연구회 국내생산 예측(2003).

국내 LED Epi Wafer, Chip 제조사는 모두 6개 업체로 국내생산 부족으로 LED 웨이퍼, 칩 수요의 50-80%를 수입에 의존하고 있으며, 국내 중소 패키지 업체들은 대부분 대만 또는 일본제 LED를 수입하여 LED Lamp를 제조하고 있다.

2003년 현재 우리나라 LED시장은 휴대전화 시장을 중심으로 형성되어 있다. 2002년 휴대전화용 Key Pad, LCD BLU로 세계시장 45% (세계 HB LED 시장의 18%, 약 5억 \$)를 점유한 바 있다. 우리나라는 2007년 세계시장 75% 석권을 추진 중이나 LED산업의 이면에는 Killer Application을 다양하게 가지고 있는 성장산업도 알아야 할 것이다. 예를 들어 2007년에는 LCD TV BLU용 CCFL대체 LED가 성장을 하고 있으며, 2008년에는 자동차용 LED 및 백열등 대체 LED 조명기기로, 2008년 이후로는 형광등 대체 LED 조명기기가 성장할 것으로 예상된다.

3. 결론

LED는 기존 조명에 비해 많은 장점을 갖고 있다. 우선 백열전구 수명이 5000시간인 반면에 LED는 백

열전구의 20배 이상이다. 백열전구를 1년에 한 번씩 갈아줘야 한다면 LED는 10년에 한 번만 교체하면 되는 셈이다. 또 LED의 전력소비량은 백열전구의 5분의 1 수준에 불과하다. 이러한 낮은 전력소모는 최근 들어 더욱 장점으로 부각된다. 미국의 캘리포니아, 호주 등에서 백열등 사용을 중지하는 법안을 제출했기 때문이다. 유한한 에너지 사용을 최대한 억제해 미래를 담보하고 에너지 사용으로 발생하는 환경오염을 막는 것은 전 세계적인 과제다. 이런 측면에서 낮은 전력을 소비하는 LED는 앞으로 더욱 사용이 확대될 것이며 또한 이러한 LED의 기술 개발을 가능하게 하는 형광체 기술의 지속적인 발전이 필요하다.

저자약력



성명 : 박승혁

◆ 학력

- 2002년 단국대 화학과 화학사
- 2004년 단국대 대학원 화학과 이학석사
- 2006년 고려대 대학원 화학과 박사수로

◆ 경력

- 2004년 - 현재 (주)포스포 대표이사

참고 문헌

- [1] 전자부품연구원, "대형 LED 전광판 제어 및 조명제조 기술", 2004.
- [2] 특허청, "2004년 PM보고서 LED", 2004.
- [3] 산업연구원, "신성장동력으로 급부상하는 반도체 조명", 2004.
- [4] 한국과학기술정보연구원, "LED 조명기술 동향", 2004.
- [5] Wanfeng Mou and Donald S. McClure, "Photoionization and trapping of electrons in the system BaF₂:Eu:Sm", PHYSICAL REVIEW B, 1993.
- [6] J. K. Park, M. A. Lim, C. H. Kim, H. D. Park, J. T. Park and S. Y. Choi, Appl. Phys. Lett., 82, 683, 2003.
- [7] H. S. Kang, S. K. Hong, Y. C. Kang, K. Y. Jung, Y. G. Shul and S. B. Park, Journal of Alloys and Compounds., 402 (1-2), 246, 2005.
- [8] J. K. Park, K. J. Choi, J. H. Yeon, S. J. Lee and C. H. Kim, Appl. Phys. Lett., 88, 43511, 2006.

