

# 박막형 형광체의 기술 개발 동향과 향후 전망

도영락 (국민대학교 자연과학대학 생명나노화학과)

## I. 서론

20세기 초 브라운관 TV용 발광소재 분야의 연구개발이 시작된 이래로 발광소재 분야의 가장 큰 도약은 칼라 브라운관용 형광체 개발과 평판 디스플레이용 형광체의 개발이다. 이러한 두 가지 기술적 변곡점을 계기로 발광소재의 기술적 도약과 다양한 디스플레이를 실현하는 기술 발전을 이룩하였다.

형광체는 형태에 따라서 파우더 형광체와 박막 형광체로 나눌 수 있다. 형광체를 사용하는 기존의 디스플레이와 램프의 경우에는 대부분 파우더 형광체를 사용하고 있다. 그 이유는 박막 형광체의 낮은 효율 때문이다. 그러나 최근 FED와 PDP와 같은 평판 디스플레이(FPDs, Flat Panel Displays)에서 박막형광체의 사용에 관심이 증가하고 있다. 그 이유는 낮은 효율의 단점에도 불구하고 파우더 형광체에 비해 많은 장점들을 가지고 있기 때문이다. 예를 들어, 해상도(resolution) 향상, 스크린 대비(screen contrast) 향상, 수명(life time) 향상, 기계적 안정성(mechanical stability), 열적 안정성(thermal stability), 탈가스(out gassing)의 감소, 그리고 우수한 기판과의 접착성(adhesion) 등이 있다. 또한 투명 디스플레이와 같은 미래형 디스플레이의 개발과 LED 및 OLED의 발전과 solar cell 등 녹색 에너지 성장 정책과 더불어 이에 응용될 수 있는 박막형 발광 소재의 개발 또한 큰 관심을 받고 있는 추세이다.

그러나 박막 형광체가 기존의 파우더 형광체를 대체하

려면 파우더 형광체보다 효율이 우수하거나 훨씬 저가의 제조 공정이 요구된다. 따라서 본 논문은 이러한 박막 형광체의 효율을 높여줄 수 있는 방법에 대한 연구와 향후 박막 형광체의 발전 방향에 대하여 살펴보았다.

## II. 박막형광체의 최근 연구 동향

최근에 기존의 형광체를 다양한 합성법으로 박막화 하려는 연구개발이 중국, 미국 등을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 박막 형광체는 기존의 디스플레이 응용 이외에도 투명 디스플레이, LED 응용, Solar cell 응용 등 새로운 분야의 응용을 위한 기반 연구가 진행 중이다. 박막 형광체의 연구 분야도 크게 세 가지로 진행되고 있다.

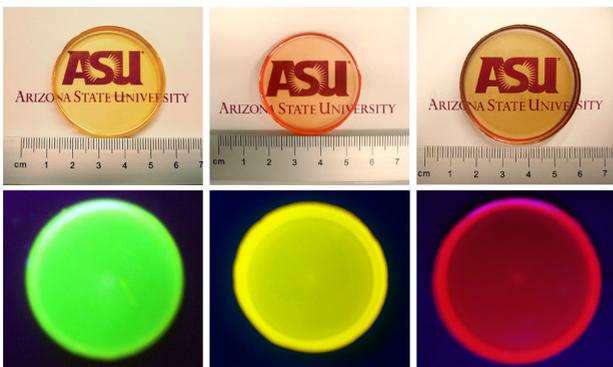
### 1. 기존 파우더 형광체의 박막화 기술 개발

박막 형광체의 연구 개발은 기존의 형광체를 박막화하여 응용하기 위한 방향으로 연구가 진행되고 있다. 따라서 laser ablation, sputtering, chemical vapor deposition, sol-gel coating 등 여러 가지 박막 공정에 대한 다양한 연구가 추진되고 있다. 형광체를 박막화하는 공정연구는 기존의 파우더 형광체가 박막화 할 때 조성과 발광 특성이 잘 유지되고 있는 것에 대한 기초 연구가 대부분이다. 대부분의 증착법은 진공 증착장치를 수행하고 있기 때문에 고가의 장비를 필요로 하고 있으므로 최근에 증착기가 필요 없는 화학적 증착법인 sol-gel에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있으며 특히 공기 중에 안정한 metal nitrate를

전구체로 사용하는 Pechini type sol-gel 공정에 대한 연구가 진행되고 있다.

### 2. Quantum dot 또는 나노형광체의 박막형광체 제조

Quantum dot 또는 나노형광체를 사용하기 위해서는 표면을 안정화하여 나노입자들이 응집되어서 나노특성이 저해되는 것을 줄일 수 있는 방향으로 연구개발이 진행되고 있다. 따라서 나노형광체의 표면을 조절하는 capping 재료의 개발과 투명 matrix에 분산시켜서 박막화하는 기술 등이 개발되고 있다. 이와 같은 방법은 궁극적으로 나노형광체의 효율을 유지하면서 디바이스에 활용할 수 있는 형태로 나노형광체를 바꾸어 줄 수 있는 방향으로 알려져 있다. 이와 더불어 matrix로 사용하는 물질의 대부분이 SiO<sub>2</sub> 계열의 투명 유전체와 polymer 물질로 이루어져 있으므로 박막화 하는데 진공장치가 필요 없고 sol-gel 공정과 마찬가지로 저온에서 박막화 할 수 있는 장점을 갖고 있다. [그림 1]은 Quantum dot 형광체를 SiO<sub>2</sub> 계열의 투명 matrix에 분산시킨 후 박막화한 나노형광체/투명 matrix 박막형광체의 제조 후 모습을 보여주고 있다. 위의 사진은 여기광을 조사하기 전으로 투명한 모습을 보이고 있고, 여기광을 조사할 때 강하게 발광하는 모습을 보여주고 있다.



[그림 1] CdSe QD를 silicate matrix에 분산한 박막형광체

### 3. 나노구조 박막형광체

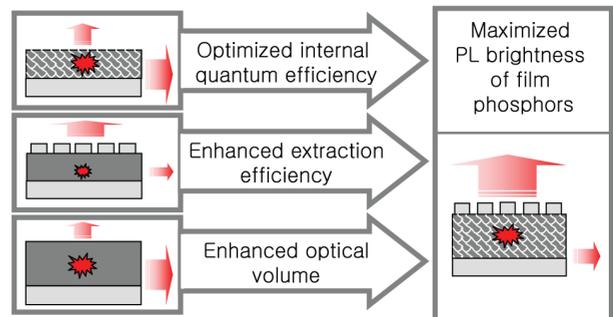
지금까지의 박막형광체의 연구는 형광체를 박막화 하는데 집중되어 왔다. 그렇지만 박막형광체는 파우더와 비교할 때 내부 양자 효율 뿐만 아니라 광 추출효율이

wave-guide effect에 의해서 매우 저하되어있다. 최근의 박막형광체의 연구 개발 방향은 나노구조를 도입하여 박막형광체의 광 추출효율을 극대화하는 것이다. 나노구조는 2차원 photonic crystal 과 scattering layer 로 규칙성이 없는 나노구조를 LED와 같은 소자의 발광체 표면에 처리하여 줌으로 광 추출 효율을 향상시킬 수 있다는 것이 보고되었다. 최근에는 2차원 나노구조를 Quantum dot 박막형광체에 도입하는 연구 개발이 진행되고 있다. 따라서 광 추출 효율 향상을 위한 나노구조의 연구 개발은 박막형광체를 소자에 응용할 수 있는 수준으로 효율을 향상시킬 수 있는 가장 효과적인 기술이다.

### III. 박막형광체의 효율 향상 연구

박막형광체의 낮은 효율은 낮은 내부 양자 효율(internal quantum efficiency), 낮은 외부 추출 효율(extraction efficiency), 그리고 제한된 부피 등의 종합적인 효과 때문이다. 박막형광체의 외부 효율(external efficiency)을 쉽게 이해하기 위해서는 세 가지로 나누어 생각할 수 있다. 여기서 박막형광체의 효율은 [그림 2]와 같이 표현할 수 있다.

[그림 2]에서 볼 수 있듯이 외부 효율(external efficiency)은 내부 양자 효율(internal quantum efficiency)과 외부 추출 효율(extraction efficiency) 그리고 박막의 두께 (optical volume) 세 가지 요소로 표현할 수 있다. 박막형광체의 내부 효율은 몇 가지 요인과 관련이 있다. 이 요인으로는 여기 광자(excitation phonon)들에 의한 전자-정공 쌍 (electron-hole pair)의 생성에 관한 효율, 활성제(activator)



[그림 2] 최적화된 박막형광체를 만들기 위한 요인들<sup>[12]</sup>

이온의 에너지 전달 효율, 그리고 발광 중심에서의 효율 또는 방사성 결합(radiative recombination)이 있다. 그리고 외부 추출 효율은 박막 형광체에서 빛이 빠져나오는 효율을 말한다. 또한 박막의 두께의 변화에 의한 박막 형광체의 최적화된 부피에 의한 효율 향상 등 세 가지 요소들의 상호 보완적으로 외부 추출효율을 올릴 수 있도록 조합하여 파우더 형광체 막과 효율 비교를 하고자 한다. 다음은 이러한 요소에 대한 증가 시키는 방법에 대하여 살펴보았다.

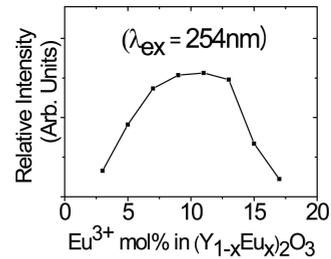
### 1. 내부 양자 효율(internal quantum efficiency)의 증가

형광체에서 내부 양자 효율을 높이는 방법에 대해서는 이미 파우더 형태의 형광체의 연구에 의해서 결정성, 입자크기, 그리고 활성제의 농도의 조절 등 여러 가지 내부 양자 효율을 높이는 인자들에 대하여 이미 오래전부터 많이 알려져 왔다. 본 논문에서는 이러한 인자들이 박막 형광체에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 가장 간단 하면서 쉽게 박막 형광체를 제조할 수 있는 sol-gel spin coating 방법으로  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 의 적색 박막 형광체를 제조하여 Activator의 농도 조절, post-annealing 온도의 조절, flux의 영향 등에 대하여 연구하였다.

#### (1) Activator의 농도에 따른 휘도 향상

host에 대하여 0.1wt%~10.0wt%정도의 미량이 첨가되는 activator는 발광 빛의 스펙트럼을 결정한다. activator는 결정격자 내에서의 모체의 원소와 치환되어 존재하기 때문에 전하의 균형이 있어야 하고 모체 결정의 원소와 잘 치환 될 수 있는 적절한 원자의 크기를 가져야 한다. 그리고 비 방사 전이(non-radiative transition)를 일으키는 격자 결함을 최소화하기 위하여 높은 결정성을 가져야 한다. 이러한 activator의 농도는 형광체의 휘도를 결정하는 중요한 요인 중의 하나이다. 다음 [그림 3]은  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체에서 activator역할을 하는  $Eu^{3+}$ 의 농도에 따른 변화에 대하여 보여 주고 있다.

[그림 3]에서 보는 것과 같이  $Eu^{3+}$ 의 농도가 11 mol% 이상이 되는 부분에서 농도 소광(concentration quenching) 현상으로 인하여 휘도가 오히려 감소가 되는 것을 볼 수



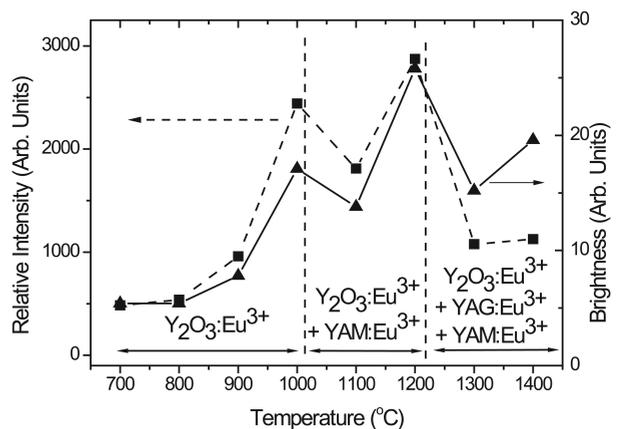
[그림 3]  $Eu^{3+}$ 의 농도에 따른 형광체의 휘도 변화<sup>[10]</sup>

가 있다.

#### (2) post-annealing 온도의 조절

내부 양자 효율을 높이기 위한 방법 중에 가장 널리 알려진 방법 중의 하나로 post-annealing 온도의 조절로 인하여 결정성을 향상시켜 주는 방법이 있다. 그러나 박막 형광체의 경우 기판이 견딜 수 있는 온도 이상의 온도를 가해주게 되면 기판과 박막 사이의 계면에서 반응이 일어나게 되면서 휘도가 오히려 감소하는 현상이 발생하게 된다. 다음 [그림 4]는 sapphire 기판 위에 제조된  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막 형광체의 post-annealing 조건에 따른 intensity의 변화에 관한 그림이다.

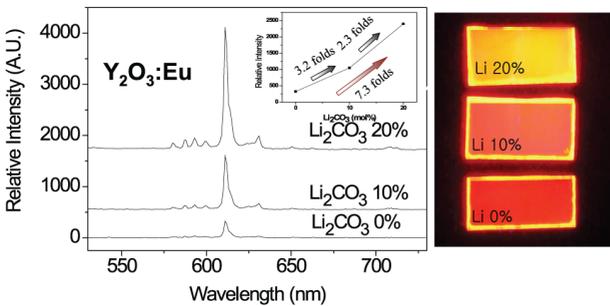
[그림 4]에서 보듯이 post-annealing temp의 증가에 따라 1000°C까지는 형광체의 결정성의 향상으로 인하여 휘도가 증가하지만 1100°C에서는 sapphire( $Al_2O_3$ )기판과의 계면에서 반응이 일어나 다른 안정한 구조가 만들어 지면서 휘도가 오히려 감소되는 것을 볼 수 있다.



[그림 4] post-annealing에 따른 박막 형광체의 휘도 변화<sup>[10]</sup>

(3) Flux의 영향

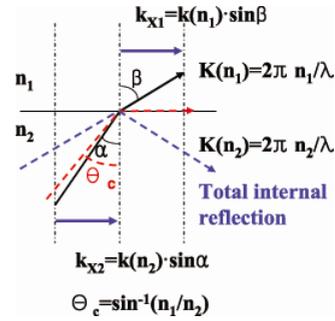
앞서 설명하였듯이 내부 양자 효율을 증가시키기 위해 activator의 농도 변화나 post-annealing 온도를 조절하는 방법 이외에 Flux를 첨가하여 결정성을 향상시켜 내부 효율을 증가시키는 방법도 많이 보고가 되어 있다.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 와  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 와 같은 형광체의 경우  $Li^+$  이온을 첨가시키면 형광체 입자의 형상뿐 아니라 발광효율을 증가시켜 줄 수 있다는 연구 결과가 많이 발표되었는데 결정격자에  $Li^+$ 이온이 치환되게 되면 내부결정성의 향상뿐만 아니라 외부결정의 크기도 증가하게 된다. 따라서 박막 형광체의 경우 박막의 표면이 거칠어져 전반사 현상이 줄어들기 때문에 발광효율이 증가한다. [그림 5]는 실제  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막 형광체에 flux의 농도에 따른 변화를 설명한 그림이다.



[그림 5] Flux의 농도에 따른 내부 양자 효율의 증가<sup>[11]</sup>

2. 외부 추출 효율(extraction efficiency)의 증가

박막 형광체의 낮은 효율은 주로 박막 형광체의 낮은 추출 효율에 기인한다. 일반적으로 박막 형광체 내에서 생성된 광자들 중에서 일부만 사용 할 수 있는데, 이것은 total internal reflection(TIR)과 고굴절 층에 의한 도파 효과(waveguiding effect) 때문이다. 만약, 박막 형광체를 사업화 하여 사용하는 것을 현실화하려면 낮은 추출 효율 문제를 해결해야만 한다. 형광체 내에서 생성된 빛은 박막 형광체와 굴절률이 다른 주위 환경 사이의 계면에서 반사 또는 굴절 된다. 이것은 높은 내부 양자 효율을 가지고 있는 박막 형광체의 주된 효율 저하 요인이 된다. 굴절률이 다른 두 매질의 계면에서의 빛의 전파 원리에 관해 기술해 보면, 빛은 [그림 6]에서 보는바와 같이 항상



[그림 6] 굴절률이 다른 두 매질사이에서의 빛의 진행

계면에서 접선 방향의 운동량(momentum) 성분을 보존시키는 방향으로 진행하게 되는데, 다른 굴절률의 두 매질에 존재하는 빛의 파 벡터 (wave vector ( $k$ ))는 두 매질의 굴절률에 의존하는 다른 크기의 파 벡터를 가진다.

[그림 6]에서 보는 바와 같이 입사된 빛의 각도가 임계각( $\theta_c$ )보다 작을 경우 빛은 계면으로부터 빠져나올 수 있지만 임계각( $\theta_c$ )보다 클 경우 계면에서 굴절되어 빛은 빠져 나오지 못하게 된다.  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  형광체의 경우 611에서 1.93의 굴절률을 가지고,  $31^\circ$ 의 임계각을 가지고 있다. 형광체 내의  $Eu^{3+}$  activator로부터 빛이 방출 될 때 표면에 부딪히는 각도가  $31^\circ$  이상인 경우 형광체 박막으로 다시 반사된다는 것을 의미한다. 여기서 임계각으로부터 빛의 방출 콘(cone)을 정의 할 수 있다. 이 콘을 통해 빠져 나오는 빛의 양( $f$ )은 다음과 같다. (식 1)

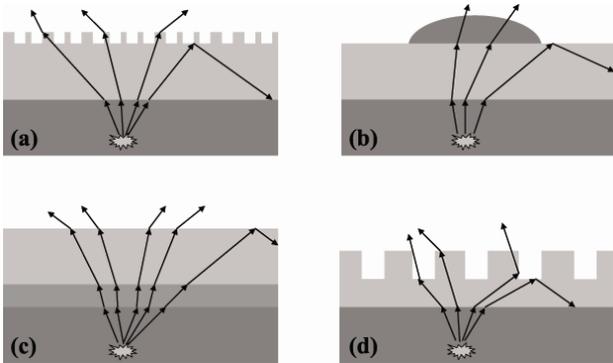
$$f = \frac{(1 - \cos \theta_c)}{2} = (4n_{phosphor}^2)^{-1} \approx 7.2\% \quad (\text{식 1})$$

$f$  : fraction of light

$n$  : index of refraction

만약 빛의 방출이 한 쪽 면으로부터 측정되고 기관으로부터 반사되지 않는다고 가정 할 경우 이상적으로 평탄한  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  박막 형광체의 콘에서 나오는 빛의 단지 7.2%정도일 것이다.

최근 이러한 박막 형광체의 광 추출 효율을 증가시키기 위하여 많은 노력들이 행해지고 있다. [그림 7]은 광 추출 효율을 증가시키기 위해 제안된 방법들을 예시한 것이다. 이런 방법들은 주로 도파 모드(waveguide mode)를



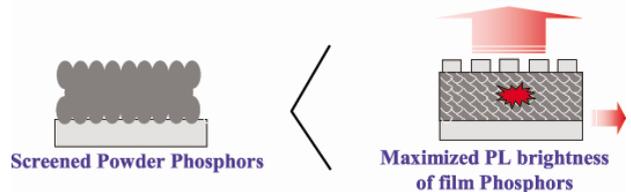
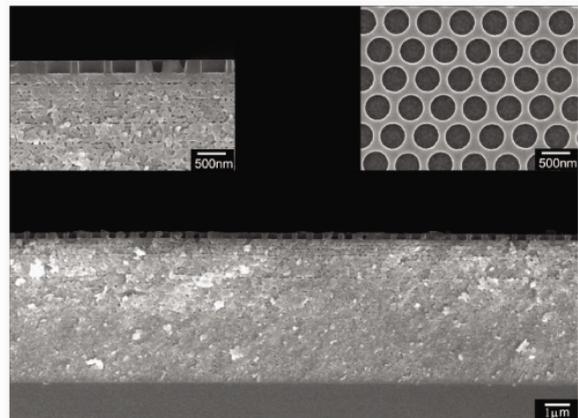
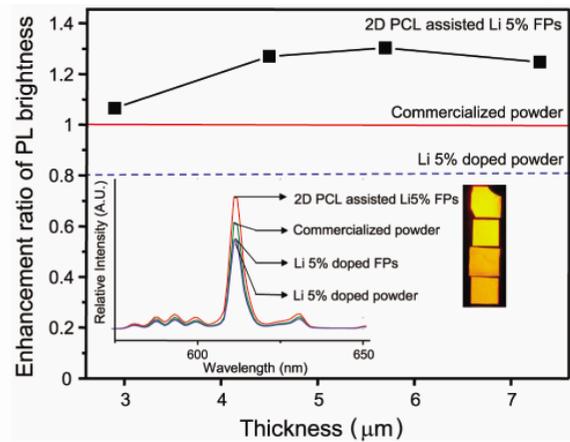
[그림 7] 외부 추출 효율을 향상시키기 위한 여러 가지 방법  
(a) random texture, (b) micro-lens, (c) aerogel  
( $n \approx 1.01$ ), (d) 2D PCLs

외부로 향하는 추출 모드로 바꾸어 광 추출 효율을 증가시키거나 Bragg scattering or(and) leaky mode에 의해 광 추출 효율을 증가시키기 위한 방법으로 제시되었다.

[그림 7-(a)]는 기판 표면을 거칠게 하여 (random texture 형성) 기판에 유도된 빛을 추출하는 방법으로서 사용되었고, [그림 7-(b)]는 기판 표면에 마이크로 렌즈를 주기적으로 배열하여 임계각을 늘리므로 외부 추출 효율을 증가시키는 방법으로 2배 정도 효율 향상을 가져왔다. [그림 7-(c)]는 기판과 박막 형광체 사이에 굴절률이 낮은 aerogel ( $n \approx 1.01$ )층을 삽입하여 glass guide 모드를 없애고 out-coupling 모드로 흘러가게 함으로써 외부 추출 효율의 ~80% 향상을 가져왔다. 그리고 [그림 7-(d)]는 기판과 박막 형광체 사이에 주기적인 2차원 SiO<sub>2</sub> 광 결정층 (PCLs, photonic crystal layers)을 삽입하여 외부 추출 효율을 수배 증가시키는 효과를 가져왔다.

### 3. 박막 형광체의 두께(optical volume)의 증가

박막형광체의 휘도를 저하 시키는 원인은 위에서 언급한 낮은 내부 양자 효율과 외부 추출 효율의 이외에 박막의 낮은 두께가 박막 형광체를 통상적으로 사용하는 데 저해 요소가 된다. 이것들은 대면적과 1 $\mu$ m 이상의 두께를 가진 고품질의 형광체 막 제조 공정을 조절하기 위한 정보나 경험이 제한되어 있기 때문이다. 그러므로 박막 형광체가 기존의 파우더 형광체를 대체하여 사용되기 위해서는 전체 면적에서 1 $\mu$ m 이상의 균일한 두께를 제조할 수 있는 박막 형광체의 제조공정의 개발이 필요하다. [그림



[그림 8] 최적화된 박막 형광체와 상용화된 screen powder와의 비교<sup>[12]</sup>

8]은 sol-gel 방법으로 내부 양자 효율 및 박막의 두께를 최적화 한 박막 형광체의 외부 추출 효율을 증가 시켜 상용화된 screen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 파우더 형광체와 비교를 한 그림이다. 이와 같이 최적화된 박막 형광체와 상용화된 screen powder의 비교로 박막형광체가 powder형광체보다 130% 가량 더 높은 휘도를 가질 수 있다는 것을 볼 수 있다.

## IV. 향후 박막 형광체의 발전 방향

박막 형광체의 응용성 연구는 LED 또는 OLED와 같이 박막 형광체의 단점에도 불구하고 발광 소재로 전기적

on-off가 가능한 분야에서 제한적으로 사용되었다. 이와 같이 기존의 파우더 형광체 같이 고효율은 아니지만 박막 형광체의 장점을 살릴 수 있는 투명 디스플레이나 또는 투명한 형광체가 요구되는 분야의 새로운 응용분야가 최근에 박막 형광체의 응용분야로 연구 개발이 추진되고 있다. 특히 pixel 패터닝이 필요 없는 LED 분야의 박막 형광체의 적용 연구와 더불어 투명한 형광체가 요구되는 solar cell 분야에서는 박막 형광체의 응용성 연구가 개시되었다. Solar cell 분야의 경우는 down-conversion 또는 up-conversion 형광체 모두 사용될 수 있지만 형광체가 Solar cell이 흡수하는 기존의 태양광을 흡수하지 않아야 하므로 박막 형광체가 필수적이다. 이와 같이 박막 형광체는 기존의 램프와 디스플레이 이외에도 새로운 영역의 분야에 필수적인 연구 분야로 발전해가고 있다.

[12] J. R. Oh, H. K. Park, and Y. R. Do, *Electrochem. Solid State Lett.*, **12**, J58 (2009).  
 [13] J. R. Oh Y. K. Lee, H. K. Park, and Y. R. Do, *J. Appl. Phys.*, **105**, 043103 (2009).

### 저 자 약 력

#### 도 영 락



- 1982년~1986년 : 고려대학교 화학과 학사
- 1986년~1988년 : 고려대학교 물리화학과 석사
- 1989년~1994년 : 브라운대학교 재료화학과 박사
- 1993년~1999년 : 삼성 SDI. 책임연구원
- 2000년~2004년 : 삼성 SDI. 수석연구원
- 2004년~현재 : 국민대학교 생명나노화학과

부교수

- 관심분야 : Display, LED, OLED, DSSC

#### 참 고 문 헌

[1] S. L. Jones, D. Kumar, K.-G. Cho, R. Singh, and P. H. Holloway, *Displays*, **19**, 151 (1999).  
 [2] S. L. Jones, D. Kumar, R. K. Singh, and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 404 (1997).  
 [3] K. G. Cho, D. Kumar, D. G. Lee, S. L. Jones, P. H. Holloway, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 3335 (1997).  
 [4] R. K. Singh, Z. Chen, D. Kumar, K. Cho, and M. Ollinger, *Appl. Surf. Sci.*, **197-198**, 321 (2002).  
 [5] J. S. Bae, J. H. Jeong, S.-S. Yi, and J.-C. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3629 (2003).  
 [6] K.-S. Sohn, N. Shin, Y.-C. Kim, and Y. R. Do, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 55 (2004).  
 [7] K.-Y. Ko, Y. K. Lee, Y. R. Do, and Y.-D. Huh, *J. Appl. Phys.*, **102**, 013509 (2007).  
 [8] Y. K. Lee, J. Y. Cho, C. R. Park, Y.-D. Huh, Y.-C. Kim, and Y. R. Do, *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, H82 (2007).  
 [9] Y. K. Lee, J. R. Oh, Y. R. Do, and Y.-D. Huh, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 231908 (2007).  
 [10] J. Y. Cho, K.-Y. Ko, and Y. R. Do, *Thin Solid Films*, **515**, 3379 (2007).  
 [11] J. Y. Cho, Y.-D. Huh, and Y. R. Do, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 131915 (2006).