

고출력 백색 LED 색변환용 유리 소재

정운진(공주대학교 신소재공학부)

1. 서 론

기존의 백열전등 대비 낮은 소비 전력과 긴 수명 및 친환경 소재의 적용으로 인해 LED 광원은 최근 들어 폭발적으로 그 수요가 증가하고 있다. 특히, 실내외 조명, 디스플레이 및 휴대전자기기의 back light unit (BLU)와 자동차 조명 등에서 백색 LED의 응용과 수요가 크게 증가하고 있다. 백색 LED의 구현은 일반적으로 청색 LED 다이오드위에 황색 또는 녹색과 적색의 형광체를 유기 바인더에 섞어 도포한 형태가 널리 사용되고 있다(그림 1). 유기 바인더로는 주로 epoxy나 silicone 계열이 사용되고 있다. 이러한 방식은 형광체를 유기바인더와 혼합하여 청색 LED chip위에 도포하기 용이하여 양산성이 높고 생산단가가 비교적 저렴하여 기존의 백색 LED 제조에 널리 사용되어 왔다. 그러나, 최근 백색 LED의 응용이 확대되면서 실내외 조명 및 전장용 등 고출력 백색 LED가 요구됨에 따라 유기 바인더가 가지는 내재적 한계로 인해 이를 대체할 수 있는 기술이 각광받고 있다. 유기 바인더는 UV나 150°C 이상에 장시간 노출될 경우 바인더가 황색 또는 갈색으로 변하는 현상(coloring)이 발생하여 LED의 실질적인 사용 수명을 제한하게 된다^[1-4]. 또한, 유기 바인더의 점도로 인해 내부의 형광체가 이동하여 LED의 색이 위치별로 다르게 나타나는 blurring 현상이 존재하며, 균질하게 혼합되지 않을 경우 LED chip마다 색좌표가 달라지는 binning 현상이 발생하게 되어 생산 효율을 저하시키

는 원인이 된다. 이러한 원인을 근본적으로 해결하기 위해 유기 바인더를 사용하지 않고 100% 세라믹 소재로 구성된 무기물 색변환 소재가 제시되었다. 무기물 색변환 소재는 열적·화학적 내구성이 우수하여 변색의 우려가 없으며, 균질성이 우수하여 blurring 및 binning 문제가 발생하지 않는 장점이 있다.

고출력 무기물 색변환 소재는 크게 표 1에서와 같이 네 가지로 분류될 수 있다. 첫 번째로, 황색 형광체인 YAG:Ce³⁺을 고온·고압에서 소성하여 매우 얇은 투명

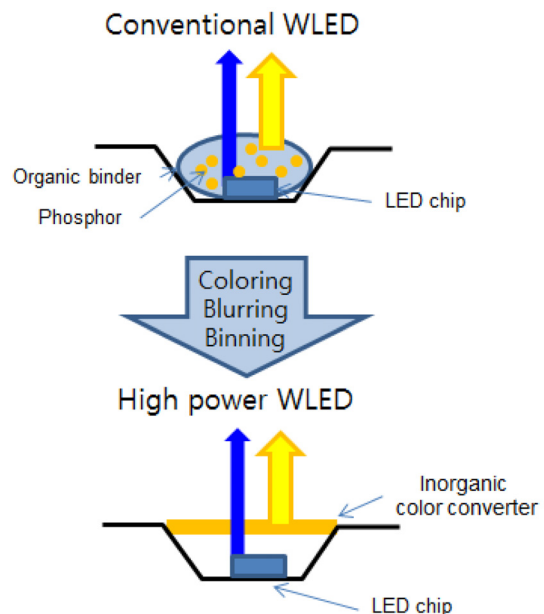


그림 1. 기존 백색LED와 무기색변환소재가 적용된 백색 LED의 구조

세라믹으로 제조한 뒤, 이를 청색 LED위에 사용한 phosphor ceramic(PC) 형태이다. 두 번째로, 형광체를 형성하는 조성을 용융하여 유리를 제조한 뒤, 이를 열처리를 통해 YAG:Ce³⁺와 같은 형광체상을 유리 내에 형성시키는 phosphor glass ceramic(PGC) 형태이다. 세 번째로, 형광체를 유리 분말과 섞어 일정한 온도에서 소성하여 색변환 소재를 제조한 phosphor in glass(PiG) 형태이다. 네 번째로, 형광체와 같이 광변환이 가능한 활성 이온 또는 나노 결정 등을 유리 소재 내에 담지시킨 bulk glass phosphor(BGP) 형태이다.

무기물 색변환 소재중 PC는 형광체의 높은 광변환 효율과 균질성을 담보할 수 있는 반면, 형광체 분말을 고온·고압의 소결공정을 통해 제조한 것으로서, 제조 단가가 높고, 소결 가능한 형광체가 제한적이며, 투과도 및 색변환 효율이 소결공정에 크게 의존하는 단점이 있다. Phillips사에서는 2008년 PC 구조를 이용한 Lumiramic™ 기술을 발표하였으며 이를 자동차 전조등과 같은 고출력 백색 LED에 확대 적용하고 있어 무기물 색변환 소재 중 상용화가 가장 빨리 진행되었다. PC를 제외한 나머지 형태는 모두 유리 소재를 활용한 것으로, 무기 소재의 장점과 동시에 유리 소재가 가지는 공정의 자유도와 경제성을 가지고 있어 기존의 유기 바인더 및 PC를 대체할 수 있는 기술로 주목받고 있다.

본 기고에서는 무기물 색변환 소재중 유리 소재에 기반한 PGC, PiG 및 BGP에 대해 각각의 기술적 특징과 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

2. Phosphor glass ceramic(PGC)

2.1. 기술적 특징

기존의 형광체는 형광체 원료를 flux와 함께 고온에서 고상반응을 통해 제조한 뒤 분쇄하여 일정 입도의 분말 형태로 제조되며, 결정 구조 및 조성에 따라 우수한 광변환 효율을 나타내고 있다. 그러나, 분말형태로 인해 유기물 바인더의 도움 없이 백색 LED에 적용하기 위해서는 phosphor ceramic 구조와 같이 2차적인 소결공정을 통해 판상 또는 렌즈상의 가공을 거쳐야 한다. Phosphor glass ceramic은 이러한 2차 소결 공정을 거치지 않고 직접 판상 또는 렌즈 등의 형태 가공이 가능한 것으로, 형광체 분말을 별도로 사용하지 않는 특징이 있다. 즉, 형광체를 구성하는 원료물질과 유리상을 형성할 수 있는 원료를 일부 혼합하여 고온에서 용융한 뒤 급냉하여 원하는 형태의 유리를 제조하고 이를 열처리를 통해 유리 내부에 원하는 형광체 결정상을 석출시킨 형태이다. 그림 2는 대표적인 형광체인 YAG:Ce³⁺ PGC를 나타낸 것으로, 유리로 제조됐을 경우에는 투명도를 유지하나 열처리를 통해 YAG:Ce³⁺ 형광체 결정상이 석출되며 고유의 황색을 띠는 것을 알 수 있다. 석

표 1. 무기물 색변환 소재

소재명	특징
Phosphor Ceramics (PC)	<ul style="list-style-type: none"> Thinned sintered phosphor ceramics High efficiency Challenge: process control, available phosphors
Phosphor Glass Ceramics (PGC)	<ul style="list-style-type: none"> YAG:Ce or Silicates phase within glass matrix Phase separation or crystallization Challenge: phase control, thickness, low efficiency
Phosphor in Glass (PiG)	<ul style="list-style-type: none"> Mixture of phosphor and glass frit Easy to use high quality phosphor Challenge: Proper glass frit
Bulk Glass Phosphors (BGP)	<ul style="list-style-type: none"> Bulk glasses with active elements Rare earth ions, quantum dots, nano-crystals Challenge: low efficiency

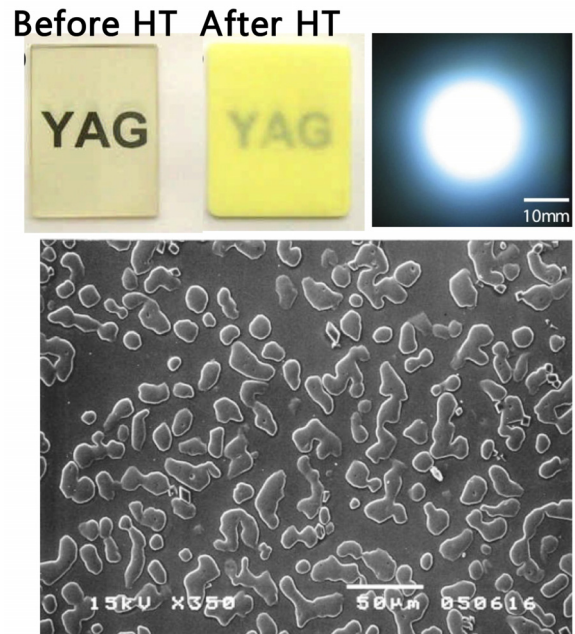


그림 2. YAG:Ce³⁺ Phosphor glass ceramic의 열처리 효과, 백색 LED 구현 모습 및 SEM 이미지^[5]

출된 결정상은 유리 matrix내에 고루 분산되어 있으며, 결정화도 및 결정크기는 열처리 공정을 통해 조절이 가능하다.

PGC는 PC 구조에 비해 별도의 형광체가 필요없으며, 다양한 형태로 성형하기가 용이하고 제조단가의 저하가 가능하다는 장점이 있다. 그러나, 유리 내 생성되는 형광체 결정상의 결정도 및 양의 조절이 어렵고, 결정상내 활성이온의 위치에 따라 효율이 좌우되는 형광체의 특성상 광변환 효율의 제어가 곤란한 동시에 비교적 낮은 효율을 보이고 있다. 또한, PGC의 구현을 위해서는 유리제조가 필수적인데, 이를 위한 액상의 구현이 용이한 형광체 조성 시스템이 매우 제한적이며, 두께 및 결정상에 따라 청색 LED의 산란 제어가 필요하다는 단점이 있다.

2.2. 제조 방법

현재까지 제시된 PGC는 크게 YAG계 및 silicate계가 대표적이다. YAG:Ce³⁺ 또는 GdYAG:Ce³⁺ PGC의 제조를 위해서는 SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃ 또는 SiO₂-Al₂O₃-Y₂O₃-Gd₂O₃ 원료를 잘 섞어 백금 도가니에 넣고 1500~1650°C에서 약 5시간동안 용융한 뒤 급냉하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 1300~1500°C에서 일정한 시간동안의 열처리를 통해 형광체 결정을 생성시켰다^[5]. Silicate계 중 Ca₂SiO₄:Eu²⁺(녹색) 또는 Ca₃Si₂O₇:Eu²⁺(적색)의 경우, CaCO₃-SiO₂-Eu₂O₃ 원료를 CaO:SiO₂=60:40 비율로 혼합하여 1300°C에서 6시간동안 가소결한 뒤 분석하였다. 이를 NH₄Cl flux와 함께 환원분위기내에서 1300°C 3시간동안 환원시킨 뒤에 다시 1550°C에서 1시간동안 환원분위기에서 용융시킨 뒤 급냉하여 glass를 제조하고, 이를 950~1200°C에서 1시간동안 열처리하여 형광체 결정상을 조절하였다^[6].

2.3. 연구개발 동향

PGC는 일본 교토대학의 Tanabe 교수 그룹에서 주도하고 있으며, 현재 YAG 및 Gd-doped YAG계와 일부 silicate계가 보고되고 있다. YAG PGC는 2005년 처음 보고되었으며^[8,9], PGC의 제조를 위해 SiO₂를 일부 혼합하여 유리형성을 도모하였다. 제조된 PGC를 청

색 LED 위에 실장하여 성공적인 기존 YAG 형광체와 유사한 색변환 특성을 확인하였다.(그림 2) PGC의 양자효율은 결정성장 온도에 따라 최대 40%까지 발현될 수 있으며, 두께가 약 400μm 이상일 경우 일정한 것으로 나타났다^[5,8]. 또한, Gd 첨가량이 증가할수록 격자상수의 변화로 인한 발광 peak의 적색편이가 발생하여 이를 이용한 색좌표의 조절도 가능함을 제시하였다. 일반적으로 PGC내 결정상이 클수록 발광효율은 증가하나 산란계수는 감소하는 경향을 나타내며, 이를 통해 최적의 발광효율을 위한 결정크기의 예측도 가능하다^[9].

Silicate계 중에서 CaO-SiO₂ 이성분계는 상평형 상태 도상에서 형광체상인 Ca₂SiO₄와 Ca₃Si₂O₇의 생성이 가능한 동시에 1500°C 수준의 온도에서 액상형성이 가능한 장점이 있어 실제 상용화에 가장 근접한 시스템이다. 유리 제조시에는 β-Ca₂SiO₄의 형성에 의해 Eu²⁺가 주로 생성되어 378nm의 LED 여기시 녹색 형광을 나타내지만, 적절한 열처리를 진행할 경우 Ca₃Si₂O₇:Eu³⁺ 결정이 유리내에 생성되어 적색형광이 발현된다. 이에 따라 LED 적용시 그림 3과 같이 색좌표가 녹색에서 적색까지 제어가 가능함을 확인하였다^[6]. Gao 등^[10]은 Eu이 첨가된 BaAl₂Si₂O₈/LaBO₃ 나노결정 glass ceramic을 통해 mixed valence의 조절이 가능함을 보고한 바 있으며, Cui 등^[11,12]은 MSiO₃:Eu²⁺(M=Ca,Sr,Ba) PGC를 제조하고 광특성을 보고한 바 있으나, LED 실장 결과 없이 photo-luminescence(PL) 결과만이 보고되고 있는 수준이다.

PGC의 경우 광변환 효율이 상용 형광체에 크게 못

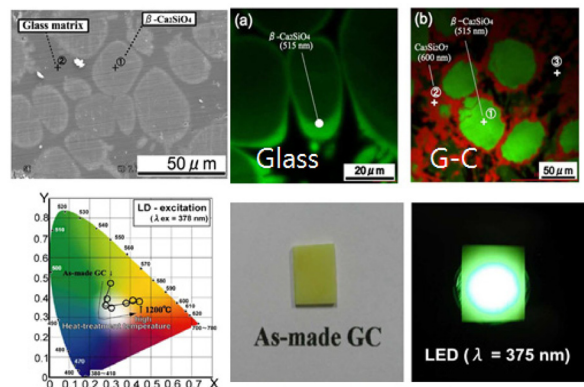


그림 3. CaO-SiO₂계 phosphor glass ceramic과 열처리에 따른 색좌표^[6]

미치는 수준이며 대부분의 연구가 PL 결과에 그치고 있다. YAG:Ce³⁺ PGC도 낮은 효율로 인해 상업화되지 못한 실정으로, 보다 정밀한 유리내 형광체 결정 제어를 통한 광변환 효율의 획기적인 개선이 필요한 것으로 판단된다. PGC 관련 국내연구는 비교적 저조한 실정이며, 포항공대와 공주대에서 일부 연구가 진행되고 있다.

3. Phosphor-in-glass(PiG)

3.1. 기술적 특징

PiG는 기존의 형광체 분말을 사용하며 유기바인더를 무기물 바인더인 glass frit(유리 분말)으로 대체한 형태이다. 유리 분말은 일정온도가 되면 점성유동을 일으키게 되며, 이를 이용하여 형광체가 담지된 소성체를 구현하는 방법이다. 기존의 PC 및 PGC 법의 구현을 위해서는 반드시 최소 1200°C 이상의 고온·고압 열처리 공정이 필요한 반면, PiG는 형광체의 열화가 발생하지 않는 800°C 이하의 온도에서 형광체 및 glass frit 소재에 따라 상압 및 대기 소성이 가능하고 비교적 타 형태 대비 간단한 공정으로 제조가 가능하여 양산성 및 경제성을 확보할 수 있는 장점이 있다. 특히, PC와 PGC는 소결 공정이 나 용융공정이 가능한 형광체 시스템이 한정되어 있는 데 반해, PiG는 다양한 고효율의 형광체를 자유롭게 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한, 자유로운 형상의 제어가 가능하여 다양한 형태로 제조가 가능하며, 두께 및 혼합 비율의 조절을 통한 색좌표 제어가 용이하다는 장점이 있다. 그러나, PiG의 경우 glass frit 소재 의존성이 매우 높은 단점이 있다. 특히, 열화 특성이 비교적 낮은 질화물계나 silicate계 형광체의 경우 약 550°C 이상의 온도 소성시 발광효율이 크게 감소되는 특징이 있어 이를 위해서는 저온에서 소성 가능한 동시에 투과도가 높은 glass frit 소재가 필수적이다. 또한, glass frit 소재는 형광체와의 반응이 없어야 하며, 소성시 결정화가 발생되어서는 안된다. 초기 glass frit 소재로는 기존의 PbO-SiO₂계 유리가 매우 우수한 유리 안정성과 450°C 수준의 낮은 소성 온도로 주목을 받았으나 유해 성분의 함유로 인해 이를 대체할 수 있는 소재에 대한 요구가 매우 높다고 할 수 있다.

3.2. 제조 방법

PiG는 앞서 설명한 바와 같이 비교적 단순한 성형 및 소결 공정을 가진다. 형광체 분말을 유리 분말과 혼합하여 섞은 뒤 가압하여 압분체를 만들고, 이를 형광체가 열화되지 않는 일정 온도에서 소성하여 제조한다. 이때 소성 온도는 glass frit에 따라 좌우되며, 소성에 따라 450 ~ 750°C에서 이루어지며, 소성시 형광체에 따라 환원분위기를 제어하기도 한다.

3.3. 연구개발 동향

PiG는 대부분 glass frit 소재에 의존되어 이에 대한 연구를 중심으로 다양한 조성 및 구도에 대한 연구가 최근 들어 활발히 이루어지고 있으며, 주로 일본 및 한국에서 주도하고 있다. PiG 구도 및 관련 glass frit에 대한 연구는 일본의 Nippon Electric Glass(NEG)사와 독일의 Schott사에서 선도적으로 시작되었으며, 특히 NEG사에서는 2008년 PiG 구도 및 PiG용 유리소재에 대한 특허를 제시하였다^[13,14]. PiG용 유리소재로 제시된 조성 중 SnO-P₂O₅계의 경우 소성 온도는 450°C 수준으로 낮출 수 있으나 유리 안정성이 매우 낮고 제조가 어려워 실용화 가능성이 적은 조성계로 알려져 있다. Allen 등은 PbO-SiO₂계 유리를 활용하여 색변환이 가능함을 제시한 바 있으나, 비교적 우수한 효율을 달성하지 못했으나^[15], 2011년 Schott사에서는 PbO-SiO₂계 유리 조성을 활용하여 다양한 형광체의 이용이 가능한 동시에 wafer 수준의 가공이 가능함을 공개한 바 있다^[16]. 특히, 시간에 따른 색좌표의 변화가 없고 온도의 존성이 매우 낮은 우수한 안정성을 확인한 바 있다. 환경규제로 인한 PbO 함유 유리소재의 제한에 따라 lead-free 유리소재가 제안되었다. Lee 등^[17]은 750°C에서 소성이 가능한 SiO₂-B₂O₃-RO(R=Ba,Zn)계 유리 조성을 개발하고, 여기에 YAG:Ce³⁺를 혼합하여 PiG를 제조한 뒤, 이를 LED 위에 실장하여 효율적인 색변환이 가능함을 보였다. 특히, 그림 4와 같이 두께와 혼합비에 따라 색좌표의 제어가 용이하며, 기존 고출력 LED용 silicone 소재 대비 우수한 온도 안정성을 보임을 확인하였다. Lee 등^[18]은 열 및 수분에 취약한 SrGa₂S₄ 형광체가 PiG를 통해 우수한 열적 안정성과 색순도를 보이는 것을 확인함으로써 다양한 형광체에 적용 가능한

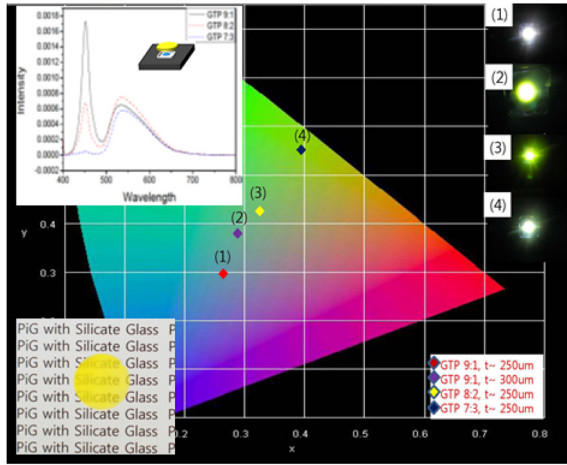
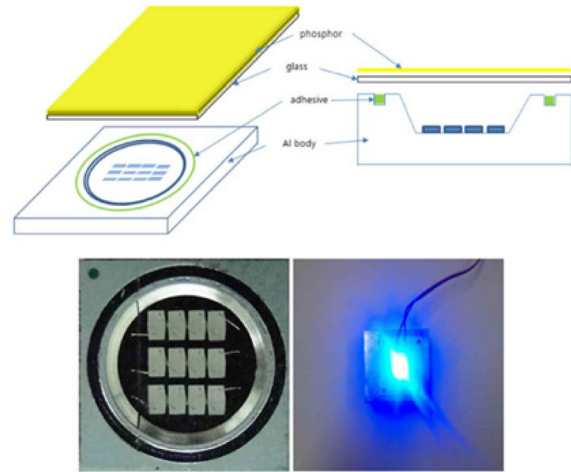


그림 4. YAG:Ce³⁺ phosphor in glass의 glass to phosphor (GTP) ratio 및 두께에 따른 스펙트럼, 색좌표와 LED 이미지^[17]

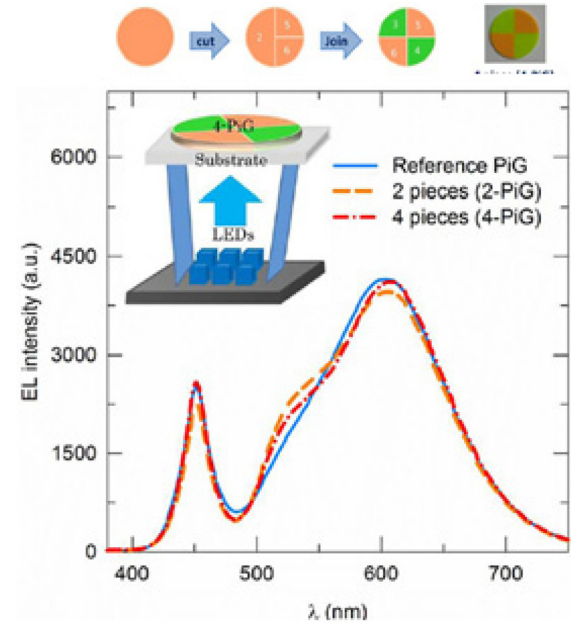
PiG의 장점을 확인시켜준 바 있다. 최근 Chen 등^[19]은 YAG:Ce³⁺과 silicate glass matrix의 interface에 대한 HR-TEM 분석을 통해 소성온도가 낮을수록 inter-diffusion이 적어 형광체의 효율이 높아짐을 보인 바 있다.

PiG는 분말 공정에 따른 공정 편의성으로 인해 다양한 구도의 시도가 가능하다. Chae 등^[20]은 600°C에서 소성가능한 SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-ZnO계 유리와 YAG:Ce³⁺를 혼합한 형광체 페이스트를 제조하고 이를 유리 기판위에 도포하여 후막을 형성시키는 구조를 제시한 바 있다.(그림 5.(a)) 또한, Lee 등^[21]은 적색형광체와 녹색형광체가 각각 혼합된 PiG 압분체를 제조하고 이들을 각각 재조립 및 소성을 함으로써, spectral overlap을 방지하면서 색순도를 확보할 수 있는 PiG 구도를 제안하기도 하였다.(그림 5.(b)) 한편, 연색 지수 및 색좌표 제어의 편의성을 높이기 위해 Eu³⁺와 Mn²⁺를 첨가한 유리를 제조하고 이를 YAG:Ce³⁺와 혼합한 연구도 제시되고 있다^[22].

PiG는 분말혼합을 통해 압분체 및 페이스트 등의 공정이 가능하여 다양한 구도의 설계가 가능하고, glass frit 소재의 저온화를 통해 다양한 형광체의 혼합이 가능하여 이들에 대한 연구가 활발히 전개되고 있다. 저온 glass frit 소재는 Bi₂O₃계, P₂O₅-SiO₂계, B₂O₃-SiO₂계 등이 폭넓게 연구되고 있으며, 최근 550°C 이하의 온



(a)



(b)

그림 5. (a) 후막형 PiG^[20]와 (b) 조립형 PiG^[21]

도에서 소성이 가능한 다양한 유리소재가 제시되고 있다^[23]. NEG사와 Schott사에서는 관련 제품의 상용화를 추진하고 있으며, 국내에서는 삼성전자 LED 사업부를 통해 일부 제품이 상용화 되어 PC 구조와 경쟁구도를 형성하고 있으나 아직 그 적용범위는 제한적이다. PiG 관련 국내 연구는 기존 LED 관련 대기업과 형광체 제조업체 및 glass frit 업체 등에서 최근 많은 관심을 가지고 진행하고 있으며, 공주대, 인하대, 전남대, 포항

공대, 한국세라믹기술원, 한국재료연구소 등에서 활발히 연구되고 있다.

4. Bulk Glass Phosphor(BGP)

4.1. 기술적 특징

PC, PGC 및 PiG는 모두 기존의 YAG, silicate, nitride, fluoride, sulfide 등의 전형적인 형광체 결정과 활성이온을 이용하는 반면, BGP는 형광체 결정이 아닌 유리 소재 내에 발광이 가능한 활성 이온 또는 발광체를 함유시켜 광변환을 도모하는 형태로서, 분말이 아닌 유리 자체가 형광체 역할을 하게 되며, 폭넓은 범위로 glass phosphor로 통칭되기도 한다. 활성이온으로는 Eu^{2+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} 외에 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} 등의 희토류 이온과, Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} 등의 전이금속 등이 주로 첨가되며, 이온외의 발광체로는 양자점(quantum dot: QD)이 대표적이다. 유리소재는 silicate, phosphate, tellurite, oxyfluoride 등 매우 다양한 유리가 사용되고 있다. BGP는 별도의 형광체가 필요 없이 제조된 유리소재를 통해 직접 색변환이 가능하므로, 제조 공정이 가장 간단하고 경제적이며, 유리소재의 특성으로 인해 자유로운 성형이 가능한 장점이 있다. 그러나, 일반적인 결정상 형광체 대비 활성이온의 변환효율을 극대화할 수 있는 국부 구조의 제공이 제한적인 동시에 결정장 분포가 불균질하여 광변환 효율이 매우 낮은 단점이 있고, 유리 내에서 발광 효율이 우수한 이온의 경우 여기 광원이 대부분 UV 영역으로서, 고출력 LED 적용이 가능한 400 및 450 nm 부근에서의 여기가 가능한 시스템이 제한적이라는 단점이 있다.

4.2. 제조 방법

BGP는 가장 일반적인 유리 제조 공정을 통해 제조된다. 원료 분말을 혼합하여 용융한 뒤 급냉하여 유리를 형성하며, 급냉시 열스트레스의 완화를 위해 유리전이 온도 부근에서 annealing하여 제조한다. 용융온도는 유리 조성에 따라 1,000~1,500℃ 사이이며, 일부 광변환 효율의 향상이나 나노결정의 유도를 위해 연화점 온도 이내에서 2차적인 열처리를 진행하기도 한다.

4.3. 연구개발 동향

BGP에 대한 연구는 활성이온과 유리 매질의 조성에 따라 매우 다양한 조합이 가능하며, 이에 따라 광기능성 유리 소재를 연구하는 전세계의 많은 연구자들에 의해 다양한 연구가 보고되어 왔다. 그러나, 대부분의 연구는 유리 내 첨가된 희토류 이온의 가시광선 대역의 PL 특성 및 관련 에너지 전달기구 해석에 대한 연구로 그쳤으며, 여기 광원도 LED 응용에 제한된 UV 파장을 사용하거나 고출력의 laser를 사용한 연구가 대부분이었다. 최근 Rocha 등^[24]은 Eu^{2+} , Eu^{3+} 및 Ce^{3+} 가 첨가된 alumino-silicate 유리 내에서 405nm의 laser 여기광에 의해 백색, 녹색 및 황색의 색조절이 가능함을 보고하여, LED 색변환 소재로서의 가능성을 확인한 바 있다.(그림 6)

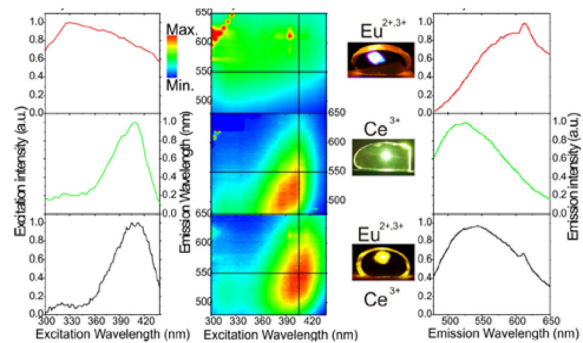


그림 6. Alumino-silicate BGP의 PLE 및 PL^[24]

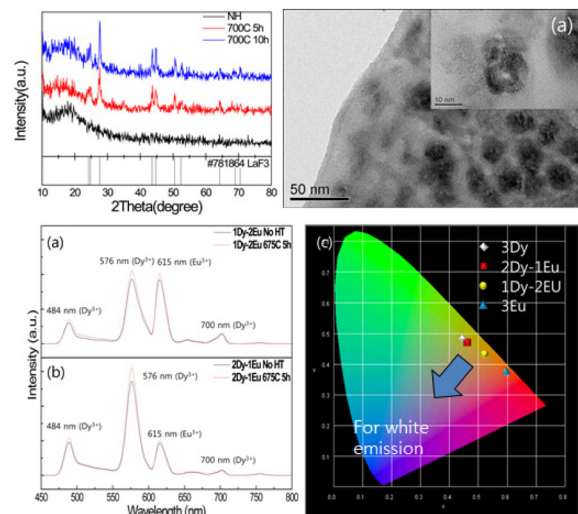


그림 7. $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 복합첨가된 LaF_3 나노결정함유 oxyfluoride BGP^[28]

일반적으로, 유리 내 활성이온의 양자효율은 phonon 에너지가 낮을수록 높아지나, phonon 에너지가 낮은 유리일수록 화학적, 기계적 내구성이 취약한 문제점이 있다. 즉, 가장 일반적인 silicate계열 유리 소재의 경우 화학적, 기계적, 열적 내구성은 우수하나 높은 phonon 에너지로 인해 활성이온의 양자효율은 매우 제한적일 수 밖에 없다. 이를 극복하기 위한 것이 oxyfluoride 유리 소재이다. 이것은 산화물 기반의 유리 매질 내에 불화물 나노결정을 석출시켜 활성 이온 주변에 phonon 에너지가 낮은 불화물 환경을 제공하여 양자효율의 증대를 도모한 것으로, 이를 이용한 BGP에 대한 연구가 최근 주류를 형성하고 있다. Babu 등^[25]은 Dy³⁺이 함유된 유리 내에 PbF₂ 나노결정을 형성하고, 451nm 레이저 여기시 조성 및 결정화도 조절을 통해 백색의 조절이 가능함을 보인 바 있다. 그러나, PbF₂의 실제 사용이 제한적이므로, 이를 대체하기 위한 BaF₂ 또는 LaF₃ 등에 대한 연구도 활발히 진행되었다^[26-28]. 그중, Luo 등^[27]은 Dy³⁺와 Ce³⁺가 복합첨가된 oxyfluoride 유리내 LaF₃를 석출시킴으로써 백색 조절이 가능함을 보였으나 여기 광원이 320nm이 단점이 있었다. 최근 Bae 등^[28]은 고출력 LED가 가능한 365nm 여기 광원에서 Dy³⁺와 Eu³⁺가 복합첨가된 oxyfluoride 유리내 LaF₃ 나노결정이 생성됨에 따라 형광이 증대됨을 확인하였으며, 조성 제어 및 나노결정 제어를 통해 백색 구현이 가능할 것으로 판단되고 있다.(그림 7) 그러나, oxyfluoride BGP 연구중 LED에 실장한 결과는 아직 보고된 바 없으며, 이것은 fluoride 나노결정 구현을 통해서도 광변환 효율이 충분치 못한 동시에, 유리 소재의 광투과도가 매우 높기 때문으로 해석되고 있다. 따라서, 향후 450nm LED로 여기서 실질적인 광변환을 통한 백색 구현이 가능한 BGP에 대한 연구가 필요하다고 할 수 있다.

발광체로서 양자점이 함유된 유리소재에 대한 연구도 일부 진행되고 있다. CdSe 및 Cd-free계 양자점을 형광체로 이용한 보고는 특히 합성법에 의해 제조된 양자점을 중심으로 다양하게 이루어졌으나 유리 소재 내에 양자점을 형성시켜 이를 LED 색변환 소재로 활용한 예는 아직 매우 제한적이다. 유리내의 양자점은 일반적으로 유리 제조 후 열처리를 통해 유리내에 나노결정을 석출시키는 방법으로 제조되며 CdSe, CdS, CdSSe, PbSe, PbS 등 다양한 QD가 보고되었으나^[29,30], 실질적인 응용은 주로 PbS

를 기반으로 한 광통신 대역의 용도로 연구가 진행되어 왔다^[31]. Selvan 등^[32]은 CdSe/ZnS QD를 sol-gel 법을 이용하여 유리를 제조하였으나 통상적인 수준의 유리를 제공하지는 못했다. QD를 sol-gel 공정을 이용하여 silica와 혼합 후 monolith 형태로 제조하여 백색 LED를 구현한 보고도 있으나^[33], sol-gel glass의 특성상 장기 내구성 및 신뢰성에 대한 문제를 해결하기에는 다소 부족한 것으로 판단된다. Lee 등^[34]은 유리 내 석출된 CdSe 양자점 형성기구를 최근 보고한 바 있으며, 이를 기반으로 실질적인 색변환이 가능한 무기 공정 기반의 양자점 함유 유리소재의 도출이 가능함을 확인하였다^[35].

BGP는 PGC와 같이 대부분 실험실 수준의 보고에 그치고 있으며, 상업화까지는 다소 시간이 걸릴 것으로 판단된다. 국내에서는 공주대와 포항공대에서 주로 무기공정 기반의 BGP 연구가 수행되고 있으며, 부경대에서도 일부 연구가 진행된 바 있다.

5. 결 론

무기물 색변환 소재는 고출력 LED의 신뢰성을 좌우하는 핵심소재로 LED의 확대와 함께 점차 그 중요도가 높아질 것으로 예상되며, 기존의 epoxy 또는 silicone계 바인더는 LED의 폭넓은 응용을 고려할 때 저출력·저가형 LED에 꾸준히 사용될 것으로 예상된다. 특히, 무기물 색변환 소재의 대부분이 유리기반 소재로서, LED에 있어 유리 소재의 비중이 점차 확대될 것으로 판단된다. 무기물 색변환 소재중 PC는 Philips 및 Osram 사를 중심으로 상용화 폭을 넓히고 있으나 제조 단가의 인하가 시장 확대의 관건으로 판단된다. 유리기반 소재 중 상용화가 진행 중인 PiG의 경우, glass frit 소재 및 제조 공정의 최적화에 대한 기술 개발을 통한 수율 및 광변환 효율 확보가 시장 확대의 최대 관건으로 판단된다. PGC 및 BGP는 현재까지 실험실 수준에 머무르고 있으며, 광변환 효율 확보가 가장 시급한 문제로 판단된다.

참고문헌

- [1] N. Narendran, and Y. Gu, J. Display Tech., **1**, 167 (2005).

- [2] N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssonier, H. Yu, and L. Deng, *J. Cryst. Growth*, **268**, 449 (2004).
- [3] M.-H. Chang, D. Das, P.V. Varde, and M. Pecht, *Mircoelectron. Reliab.* **52**, 762 (2012).
- [4] G.A. Luoma, and R.D. Rowland, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5777 (1986).
- [5] S. Fujita, A. Sakamoto, and S. Tanabe, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, **14**, 1387 (2008).
- [6] T. Nakanishi, and S. Tanabe, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.*, **15**, 1171 (2009).
- [7] S. Tanabe, S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, and S. Yamamoto, *Proc. SPIE*, **5941**, 594111 (2005).
- [8] S. Fujita, S. Yoshihara, A. Sakamoto, S. Yamamoto, and S. Tanabe, *Proc. SPIE* 5941, 594112 (2005).
- [9] S. Fujita, Y. Umayahara, and S. Tanabe, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 128 (2010).
- [10] G. Gao, N. Da, S. Reibstein, and L. Wondraczek, *Opt. Exp.*, **18**, A575 (2010).
- [11] Z. Ciu, R. Ye, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, G. Jia, C. Li, and S. Xu, *J. Alloy. Compd.*, **509**, 3553 (2011).
- [12] Z. Ciu, G. Jia, D. Deng, Y. Hua, S. Zhao, L. Huang, H. Wang, H. Ma, and S. Xu, *J. Lumin.*, **132**, 153 (2012).
- [13] 일본공개특허 2008-19421 (2008).
- [14] 일본공개특허 2008-136278 (2008).
- [15] S.C. Allen, and A. J. Steckl, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143309 (2008).
- [16] P. Nass, B. Hoppe, M. Letz, R. Liebald, Y. Menke, E. Pawlowski, and M. Rindt, *Phosphor Global Summit, San Diego* (2010).
- [17] Y.K. Lee, J.S. Lee, J. Heo, W. B. Im, and W.J. Chung, *Opt. Lett.*, **37**, 3276 (2012).
- [18] J.S. Lee, S. Unithrattil, S. Kim, I.J. Lee, H. Lee, and W.B. Im., *Opt. Lett.*, **38**, 3298 (2013).
- [19] L.-Y. Chen, W-C. Cheng, C-C. Tsai, Y-C. Huang, Y-S. Lin, and W-H. Cheng, *Opt. Mater. Exp.*, **4**, 121 (2014).
- [20] 채유진, 이미재, 황중희, 임태영, 김진호, 정희석, 이영식, 김득중, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **50**, 454 (2013).
- [21] J.S. Lee, P. Arunkumar, S. Kim, I. J. Lee, H. Lee, and W.B. Im, *Opt. Lett.*, accepted, Doc. ID 199574 (2013).
- [22] S.Yi, W.J. Chung, and J. Heo, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press (DOI: 10.1111/jace.12739) (2014).
- [23] Y.K. Lee, W.B. Im, J. Heo and W.J. Chung, *Opt. Lett.*, in preparation (2014).
- [24] A.C.P. Rocha, L.H.C. Andrede, S.M. Lima, A.M. Farias, A.C. Bento, M.L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon, *Opt. Exp.*, **20**, 10034 (2012).
- [25] P. Babu, K.H. Jang, E.S. Kim, L. Shi, H.J. Seo, F. Rivera-Lopez, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, and L.R. Moorthy, *J. Appl. Phys.*, **195**, 013516 (2009).
- [26] Q. Luo, X. Fan, X. Qiao, H. Yang, M. Yang, and X. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 942 (2009).
- [27] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, H. Yang, X. Zhang, S. Cui, L. Wang, and G. Wang, *J. Appl. Phys.*, **105**, 043506 (2009).
- [28] S.-R. Bae, Y.G. Choi, W.B. Im, K.S. Lee, and W.J. Chung, *Opt. Mater.*, **35**, 2034 (2013).
- [29] A. Ekimov, *J. Lumin.*, **70**, 1 (1996).
- [30] A.F.G. Monte, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 1033 (2008).
- [31] C. Liu, Y.K. Kwon, and J. Heo, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 021103 (2009).
- [32] S.T. Selvan, C. Bullen, M. Ashokkumar, and P. Mulvaney, *Adv. Mater.*, **13**, 985 (2001).
- [33] S. Jun, J. Lee, and E. Jang, *ACS Nano*, **7**, 1472 (2013).
- [34] Y.K. Lee, Y.G. Choi, J. Heo, and W.J. Chung, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 3868 (2013).
- [35] K. Han, Y.K. Lee, W.B. Im, J. Heo, and W.J. Chung, in preparation (2014).

저 자 약 력

정 운 진



- 1995년: 포항공대 신소재공학과 학사
 - 1997년: 포항공대 신소재공학과 석사
 - 2001년: 포항공대 신소재공학과 박사
 - 2002년: University of Leeds, Research staff
 - 2003년-2006년: 한국전자통신연구원 선임연구원
 - 2006년-현재: 공주대학교 신소재공학부 교수
- 관심분야 LED 및 광기능성 유리 소재, 디스플레이 및 에너지용 glass frit 소재, 광섬유 소재