



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

UV 기반의 백색 LED 구현 및 특성 분석에 관한 연구



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

정 형 식

공 학 석 사 학 위 논 문

UV 기반의 백색 LED 구현 및 특성 분석에 관한 연구

지도교수 김 종 수

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

정 형 식

정형식의 공학석사 학위논문을 인준함.

2014년 2월



주	심	이학박사	김 종 태	인
위	원	공학박사	정 용 석	인
위	원	이학박사	김 종 수	인

<제 목 차 례>

국문 요약.....	vi
ABSTRACT.....	vii
제 I 장 서 론.....	1
제 II 장 이 론.....	4
제 1절 형광체(Phosphor).....	4
1.1 발광 원리.....	4
1.2 농도 소광 현상(Concentration Quenching).....	7
1.3 온도 소광 현상(Thermal Quenching).....	8
제 2절 Activator의 에너지 준위.....	10
2.1 Eu^{2+} 이온의 에너지 준위.....	10
제 3절 Light Emitting Diode.....	12
3.1 LED 구조 및 발광 원리.....	12
3.2 White LED의 구현 방법.....	14
3.3 White LED용 형광체.....	16
제 4절 LED 빛의 특성.....	17
4.1 색온도.....	17
4.2 연색성.....	20
4.3 색좌표.....	23
제 III 장 실 험.....	26
제 1절 형광체의 시료 합성.....	26
1.1 고상반응법에 의한 형광체의 합성.....	27
1.2 형광체의 특성 평가.....	30
제 2절 White-LED 제작.....	32
2.1 형광체를 이용한 백색 LED 제작 및 광 특성 평가.....	33

제 IV장 결과 및 고찰	35
제 1절 형광체의 구조적 특성	35
1.1 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 XRD 분석	35
1.2 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 SEM 분석	36
제 2절 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 광학적 특성	38
2.1 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 발광/여기 스펙트럼 분석	38
2.2 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 온도 의존 발광 스펙트럼 분석	40
제 3절 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체를 이용한 White-LED의 특성	43
3.1 UV LED를 이용한 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 특성	43
3.2 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 와 혼합 형광체를 이용한 White-LED의 특성	44
3.3 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 와 혼합 형광체를 이용한 White-LED의 주변 온도 변화에 따른 광 특성	47
3.4 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 와 혼합 형광체를 이용한 White-LED의 수명 시험	51
제 V 장 결 론	53
제 VI 장 참고 문헌	54

<표 차례>

[표 1] 대표적인 광원의 색온도.....	19
[표 2] 광원의 연색성과 사용처.....	21
[표 3] 광원별 연색평가지수 Ra 비교.....	22
[표 4] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 주요 광특성.....	48

<그림 차례>

[그림 1] 형광체의 발광원리와 밴드 다이어그램.....	6
[그림 2] 온도 증가에 따른 configurational coordinate diagram	8
[그림 3] Eu ²⁺ 에너지 준위의 diagram.....	11
[그림 4] 질화물계 LED의 계략적인 구조.....	13
[그림 5] AlGaIn / GaN / GaInN multi quantum well 구조의 밴드 다이어그램.....	13
[그림 6] CIE 좌표계와 White LED 구현 방법.....	15
[그림 7] CIE 1931 Chromaticity Diagram.....	18
[그림 8] Eight selected Munsell test colors.....	21
[그림 9] 연색지수 평가용 15색.....	22
[그림 10] tristimulus response of the human eye.....	24
[그림 11] CIE x,y 색도도.....	25
[그림 12] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체 고상반응법의 단계별 제조공정.....	29
[그림 13] Photoluminescence 측정 장치 개략도.....	31
[그림 14] White-LED 제작 공정 개략도.....	34

[그림 15] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 X선 회절 무늬.....	35
[그림 16] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 SEM image와 EDX 스펙트럼.....	37
[그림 17] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 여기 스펙트럼.....	38
[그림 18] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 Eu ²⁺ 이온의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼.....	39
[그림 19] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 온도 증가에 따른 발광 스펙트럼.....	40
[그림 20] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 온도 증가에 따른 발광 intensity 변화.....	42
[그림 21] (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 형광체의 발광 스펙트럼.....	43
[그림 22] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구 현한 백색 LED의 발광 스펙트럼.....	45
[그림 23] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구 현한 백색 LED의 색좌표.....	46
[그림 24] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구 현한 백색 LED의 Luminous Flux vs Ambient Temperature.....	48
[그림 25] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구 현한 백색 LED의 Color Temperature vs Ambient Temperature.....	49
[그림 26] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구 현한 백색 LED의 Color Coordinates (Ambient Temperature).....	50
[그림 27] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si ₂ O ₆ :Eu ²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON) ₃ :Eu 적색 형광체를 혼합하여 구 현한 백색 LED의 수명 시험 (operated at 85 deg C, 350mA).....	52

국문요약

UV 기반의 백색 LED 구현 및 특성 분석에 관한 연구

정 형 식

부 경 대 학 교 대 학 원 이미지시스템공학과

요 약

본 연구에서는 UV용 청색 형광체 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 를 환원 분위기 속에서 고상반응법(Solid-state reaction)으로 합성하였다. 합성된 형광체의 결정성을 확인하기 위해 XRD(X-ray diffraction) pattern을 측정하여 C2/c(15) 공간군을 가지는 Monoclinic (단사정계) 구조를 확인하였다.

광 여기 및 발광 스펙트럼을 통하여 350nm 부근에서 최대 흡수치가 나타나며, 450 nm 부근의 청색 발광이 보이며, 이는 Eu^{2+} 의 $4f^7-4f^65d$ 의 천이에 기인한다.

온도에 따른 형광체의 발광 스펙트럼을 확인한 결과 100℃ 부근에서 50%의 휘도 유지율을 보이며, 온도 상승에 따른 발광 스펙트럼의 파장 변화와 반치폭의 변화는 각각 5 nm와 20 nm 이하로 안정적인 발광색을 유지하였다. 상기 합성된 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 와 400 nm의 Ultra Violet 발광 다이오드를 이용하여 Green, Red 형광체와 혼합하여 백색 LED를 구현 하였다. 상기의 백색 LED는 구동 전류 350mA, 전압 3.45V에서 색좌표 $x=0.3936$, $y=0.3605$, 색온도(CCT) 3500K, 연색성(CRI) 87.7, 전광선속 18.83 lm의 결과 값으로 확인 하였다.

따라서 본 연구를 통한 청색 형광체는 UV LED를 이용한 white 조명으로서의 가치가 있는 형광체가 될 수 있다.

Implementation of UV-based White LED and
Study on the Analysis of Characteristics.

Hyung Sik Jung

Department of Division of Image information Engineering,
The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ of silicate phosphor was synthesized through solid-state reaction and natural cooling method. The XRD pattern agree with JCPDS # 75-1092, indicating that the obtained samples are Monoclinic structure with a space group of $\text{C2/c}(15)$.

All spectra consist of the blue emission bands. Eu^{2+} -doped $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ phosphor show emission bands peaking at 450nm(blue) from the allowed $4f^7-4f^65d$ transition of Eu^{2+} ion.

The temperature dependence of emission spectra of $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ was investigated. The emission intensity decreases to 50% of that at room temperature, is about 100 °C. White LED were fabricated using UV LED(400 nm) with our phosphor. It show $x=0.3936$, $y=0.3605$ of color coordinate, correlated color temperature 3500 K, color rendering index 87.7 and total luminous flux 18.83 lm.

Our blue phosphor can be used in the application of White LED based on UV LED chip.

keyword: $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$, white UV LED

제 I 장 서 론

LED는 기존 조명에서는 접근할 수 없는 새로운 영역들을 포함하여 그 응용 범위와 관련 시장을 더욱 확대하고 있다. 우리나라에서도 소위 “2060”이란 LED 보급 정책을 2011년 발표하여 2020년까지 모든 조명의 60%를 LED로 대체한다는 목표를 설정하고 국가적인 보급 사업을 전개해 나가고 있는 실정이다. 1990년대 중반부터 미래 백색광원의 가능성으로서 출발되었던 청색 LED는 이제 미래가 아닌 현실이 되어가고 있다. 전 세계적으로 발표된 몇 가지의 기술적 이정표 들이 이러한 LED의 확산에 일등 공신이 되었음은 두말할 나위가 없다. 일본의 대표적 LED 기업인 Nichia 에서는 2010년 초반 이미 350mA 구동 청색 LED 다이로부터 184 lm/W의 Efficacy를 구현 했으며, 이는 15 lm/W의 백열전구나 100 lm/W의 형광등 보다 월등한 에너지 효율을 나타내는 값이다. 물론 지금도 전 세계적으로 이러한 성능지수의 향상은 경쟁적으로 계속되고 있으며 이론적으로 예측되는 최고 260 lm/W의 수치에 상당한 접근을 한 것으로 보고되고 있다.

대표적인 백색광으로 태양광선을 들 수 있는데, 태양광선의 파장에 따른 스펙트럼을 보면 가시광선 영역에서 연속적인 형태를 보인다. 백열전구가 가장 비슷한 형태를 취하고 있으며 형광등의 스펙트럼에서는 청색, 녹색, 적색 쪽의 형광체가 여기 된다. 조명용으로 사용되기 위한 백색 LED의 스펙트럼은 형광램프 또는 백열전구처럼 되어야한다. 백열전구는 오래 켜 놓았을 경우 만질 수 없이 뜨거워진다. 이는 열선, 즉 눈에 보이지 않아 조명에 기여하지 못하는 적외선이 나올 뿐 아니라 전력이 낭비되어 조명효율이 나쁘다는 것을 뜻한다. 실제로 입력 전력에 대해 가시광선 에너지의 변환율은 약 10%이고 적외선 방사는 약 70%를 보이고 있다. 백색 발광 다이오드의 효율은 가정용 조명기구로 널리 쓰이고 있는 백열전구에 비해 현재

2배 정도 높고 형광등보다는 3배정도 낮다. 따라서 백색 LED가 조명용으로 사용되기 위해서는 많은 특성의 개선이 필요하다.

조명용으로 백색 LED를 사용하기 위해서는 LED 백색광 질의 개선이 이루어져야 하는데, 광질을 평가하는 데 있어 우선 상관 색온도(CCT)와 연색성 평가지수(CRI)가 있다. 여기서 CCT는 조명 빛의 색이 고온의 고체에서 나오는 빛과 비교될 때 그 반도체 칩에서 나오는 빛의 속도를 상관시켜 표시한 것을 말한다. 이 온도가 높을수록 눈이 부시고 푸른색을 띄는 백색이 된다. 백열전구처럼 따뜻한 느낌의 백색인 경우 CCT가 그 이상으로 높다. CRI는 태양광을 물체에 비출 때를 기준($CRI = 100$)으로 인공 조명기구의 빛을 물체에 비출 때 15개 기준 색상을 인지하는 정도를 나타낸 평가지수를 말한다. 현재 백열전구의 CRI는 80 이상이고 형광램프는 75 이상인데, 상용화된 백색 LED의 CRI는 대략 65 ~ 75 정도를 나타낸다. 최근에는 청색 여기광원의 파장을 미세하게 조절해 CRI 값이 80 정도까지 개선된 실정이다.

만일 LED를 오래 동작시키거나 동작 온도가 높아지면 출력의 감소가 이루어지는데, 백색광을 이루고 있는 각 색깔의 LED 출력이 서로 다른 비율로 줄어들면 색 좌표가 달라져서 색 안정성에 문제가 생긴다. 따라서 CRI를 높이고, 색의 안정성을 확보하는 방법이 강구되어야 할 것이다. 청색 LED에 노란색 형광물질을 쓰는 것보다 적색을 첨가하여 사용하면 스펙트럼이 더 넓게 분토되고 CRI를 더 높일 수 있다고 한다. UV LED와 RGB 형광물질을 사용하는 것이 광질을 조절하기 위한 변수가 많기 때문에 반도체 조명을 이루기 위한 유리한 방법으로 각광받고 있다.

백색 LED 조명에서 조명효율의 이론적 한계 값은 LED의 외부양자효율을 100%로 가정했을 때 CCT에 따라 다르지만 대략 300~400 lm/W 정도이다. 앞에서 언급한 바와 같이, 일부 주황색 AlGaInP LED에서의 에너지

지변환효율이 이미 50% 이상을 구현한 것과 같이 백색 LED에서의 에너지 변환효율을 50%대로 올린다면 조명효율이 200 lm/W대의 꿈의 조명기구를 만들 수 있을 것이다.^[1]

이러한 시대적 흐름에 편승하여, 본 연구에서는 White LED가 차세대 광원으로 이용될 수 있도록 UV LED를 기반으로 R,G,B 형광물질을 혼합하여 백색 LED를 구현하는데 초점을 두고 있다.

환원 분위기속의 전통적인 고상반응법을 통해 청색영역의 발광 특성을 가지는 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 합성하였고, 합성된 형광체의 구조적, 광학적 특성을 연구하였다. 또한, 합성된 형광체와 적색, 녹색 형광체를 혼합하여 UV LED를 기반으로 한 White-LED를 제작하고 광 특성을 측정, 분석 하였다. 그 결과 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 구조적, 광학적 특성을 바탕으로 백색 발광 소자로 응용의 가능성을 확인 하였다.

제 II 장 이 론

제 1절 형광체(Phosphor)

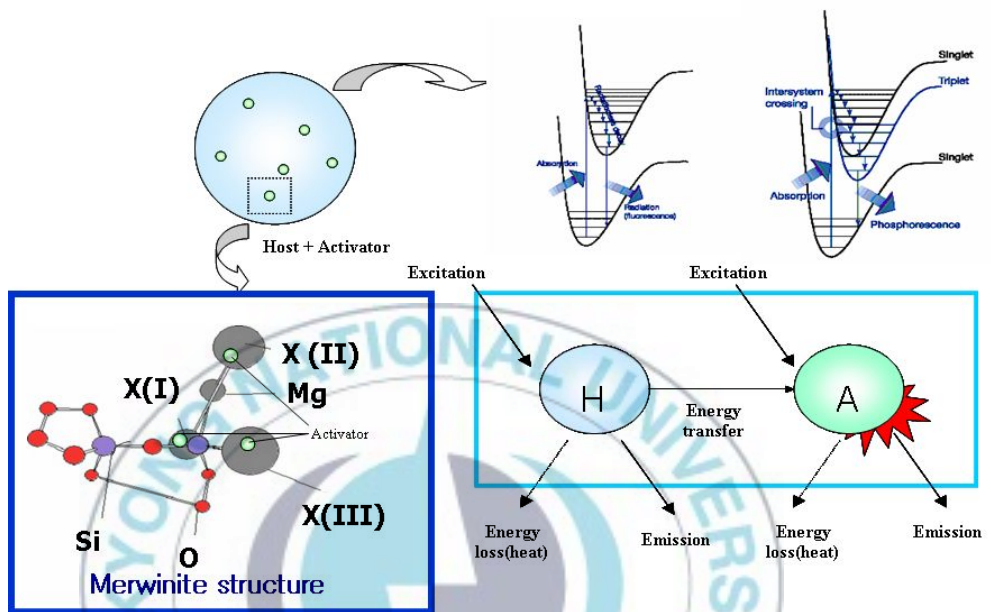
1.1 발광 원리

형광체(phosphor)란 여러 형태의 에너지를 받아들여 빛을 방출하는 물질을 말하며, 특히 가시광선 영역에서 형광을 하는 물질을 일컫는다. 형광체의 어원은 인(phosphorus)이 공기 중에서 빛을 내는 현상에서 유래되었다고 하며, 이를 발광(luminescence)이라고 한다. 형광체의 발광은 형광체가 에너지를 받아들여 높은 준위로 여기된 후에 안정된 상태로 되돌아가면서 받아들여진 에너지가 가시광선 영역으로 방출되는 현상이다.

고체 내에 불순물이 첨가될 때, 이 고체를 모체 (host, H)라 하고, 불순물을 중심 (center)이라 하는데, 효율이 좋은 발광을 얻으려면 형광체 속에 발광의 원인이 되는 발광 중심 (luminescence center)을 인위적으로 만들 필요가 있다. 발광은 형광체마다 여러 가지 다른 경로를 거치게 되는데 일반적으로 전자나 광자에 의한 에너지를 형광체 모체(host material)가 흡수하고, 다음 단계로 형광 모체의 격자사이에 결함으로 들어가 소량의 활성화제 (activator)로 에너지 전달이 일어나게 되거나, 형광모체 내에서 에너지 전이가 일어나는 자체 활성화(self-activating)과정을 거치게 된다. 형광모체 내에서 에너지 전이가 일어나는 경우 발광의 원인이 되는 이온들이 에너지를 흡수하여 들뜨게 되고 들뜬 이온이 평형상태로 돌아오면서 빛을 방출하게 된다. 이때, 이온들 사이의 전자 궤도의 전기적 상호작용이나 전자 궤도의 중첩, 그 외의 상호 작용에 의하여 한 이온이 받은 에너지를 다른 이온에게 넘

겨주는 에너지 전달 (energy transfer)이 일어난다. 에너지를 흡수하여 여기한 이온을 증감제 (sensitizer, S)라 하고 (또는 donor)증감제로부터 에너지를 전달받아서 빛을 방출하는 이온을 활성화제 (activator, A)라 한다. 이러한 에너지 전달과정은 동종의 이온들뿐만 아니라 이종의 이온들 사이에서도 일어나며, 발광의 효율을 증가시키기도 하고, 반대로 감소시키는 원인이 되기도 한다. 이러한 활성화제에 의한 발광원리를 [그림 1]에 나타내었다.^[2]

한 이온이 여기 상태 (excited state)에서 기저 상태 (ground state)로 전이 (transition)하면서 방출하는 빛을 이웃 이온이 흡수함으로써 여기 되는 현상을 복사에너지 전달 (radiative energy transfer)이라고 하며, 이온 S 와 이온 A 사이의 에너지 전달이 빛을 매개로 하지 않고, 두 이온의 전자들 사이의 상호 작용에 의하여 에너지가 전달되는 과정을 비복사 에너지 전달 (nonradiative energy transfer)이라고 한다. 비복사 에너지 전달 과정 중 A 와 이온 S 의 에너지 차이가 같은 상태의 에너지 전달을 공명에너지 전달 (resonant energy transfer) 이라 하고, 에너지의 차이가 달라서 에너지 전달이 음향자 (phonon)의 기여에 의해서 일어나는 것을 음향자 기여에 의한 에너지 전달 (phonon - assisted energy transfer)이라고 한다.



[그림 1] 형광체의 발광원리와 밴드 다이어그램

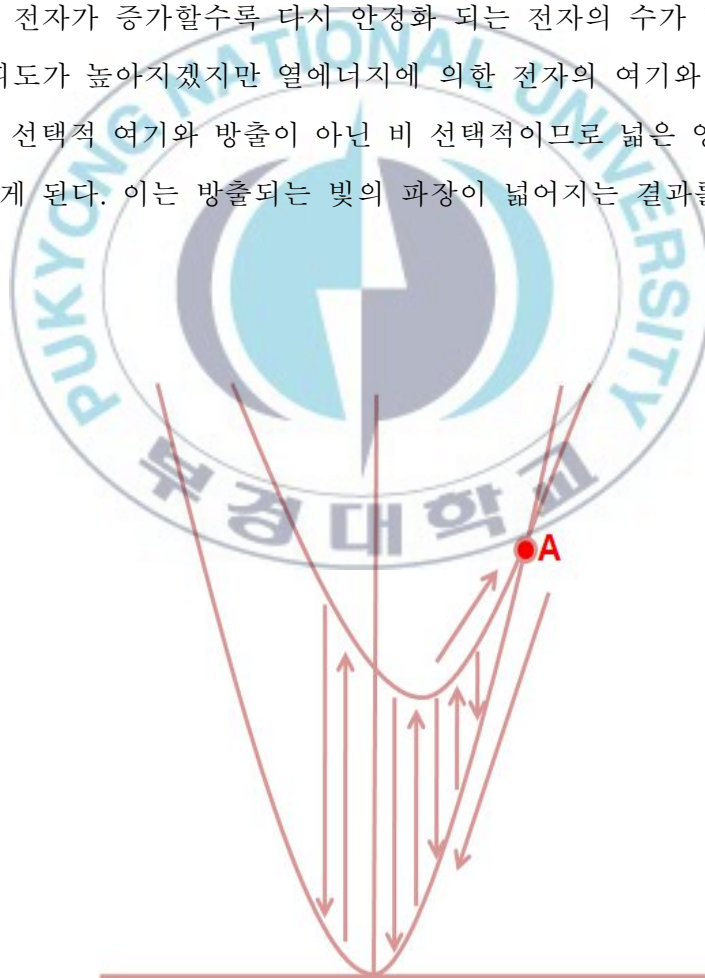
1.2 농도 소광 현상(Concentration Quenching)

모체에 도핑 되는 활성제의 농도에 의한 소광현상이다. 활성제는 모체에 미량 도핑 되어 발광 센터 역할을 하는데 이때, 도핑 되는 활성제의 농도는 형광체의 발광 특성에 많은 영향을 미친다. 활성제의 농도가 너무 낮으면 외부에서 공급되는 에너지가 충분하고 에너지 전이가 활발히 일어나더라도 실질적으로 빛을 낼 수 있는 발광중심인 활성제가 부족하므로 휘도가 떨어질 수밖에 없다.

반면 활성제의 농도가 너무 높을 경우에도 형광체의 휘도는 떨어지게 된다. 형광체의 발광 중심이 되는 활성제는 외부에서 에너지를 받아 전자를 여기 시키고 그들이 가지고 있는 원자궤도 사이의 에너지 갭에 해당하는 에너지를 빛으로 방출시킨다. 이때 활성제의 농도가 너무 높을 경우 활성제 사이에서 공명 에너지 전이 (Resonant Energy Transfer)가 일어나게 된다. 즉, 활성제가 외부로부터 에너지를 받아 방출하는 빛의 파장이 흡수하는 파장과 같기 때문에 인근에 있는 다른 활성제가 그 빛을 재흡수하게 된다. 이 때문에 활성제의 농도가 높은 형광체는 내부에서 에너지의 흡수와 방출이 반복되므로 결과적으로 밖으로 빠져나오는 빛이 줄어드는 것이다. 이를 농도 소광현상이라 한다.

1.3 온도 소광 현상(Thermal Quenching)

형광체의 온도가 올라감에 따라 형광체의 휘도가 떨어지고 발광 파장이 넓어지는 현상을 말한다. 형광체의 온도가 올라 갈수록 열에너지를 얻은 전자들의 움직임이 활발해지고 여기 되는 전자가 많아진다. 일반적으로 여기 되는 전자가 증가할수록 다시 안정화 되는 전자의 수가 많아지므로 형광체의 휘도가 높아지겠지만 열에너지에 의한 전자의 여기와 방출은 특정한 범위의 선택적 여기와 방출이 아닌 비 선택적이므로 넓은 영역에서 방출이 일어나게 된다. 이는 방출되는 빛의 파장이 넓어지는 결과를 가져온다.



[그림 2] 온도 증가에 따른 configurational coordinate diagram

[그림 2]처럼 열에너지를 받은 전자는 가장 안정한 준위에서만 여기가 일어나는 것이 아니라 좀 더 높은 진동 준위에서도 여기가 일어나고 여기된 전자의 안정화 역시 넓은 영역에 걸쳐 안정화 된다. 넓은 영역에 걸쳐 전자의 안정화가 일어난다는 것은 여기된 전자가 안정화 될 때 방출하는 에너지의 편차가 커진다는 것을 의미한다. 즉, 방출되는 빛의 파장이 넓은 영역에 걸쳐 분포하게 되고 외부로 방출되는 빛의 파장이 넓어지게 된다.

온도가 형광체에 미치는 영향은 이것뿐만이 아니다. 온도가 올라감에 따라 열에너지를 받은 전자들은 기저 준위와 여기 준위의 점점([그림 2]에서 점 A)에 다다르게 된다. 점점에 다다른 전자들은 바로 빛 방출 없이 기저 준위로 떨어지게 된다. 결국 이는 형광체의 발광 특성을 저하시키는 원인이 된다.

결과적으로 형광체의 온도가 상승함에 따라 방출되는 빛의 파장은 넓어지고 휘도는 떨어지게 된다.

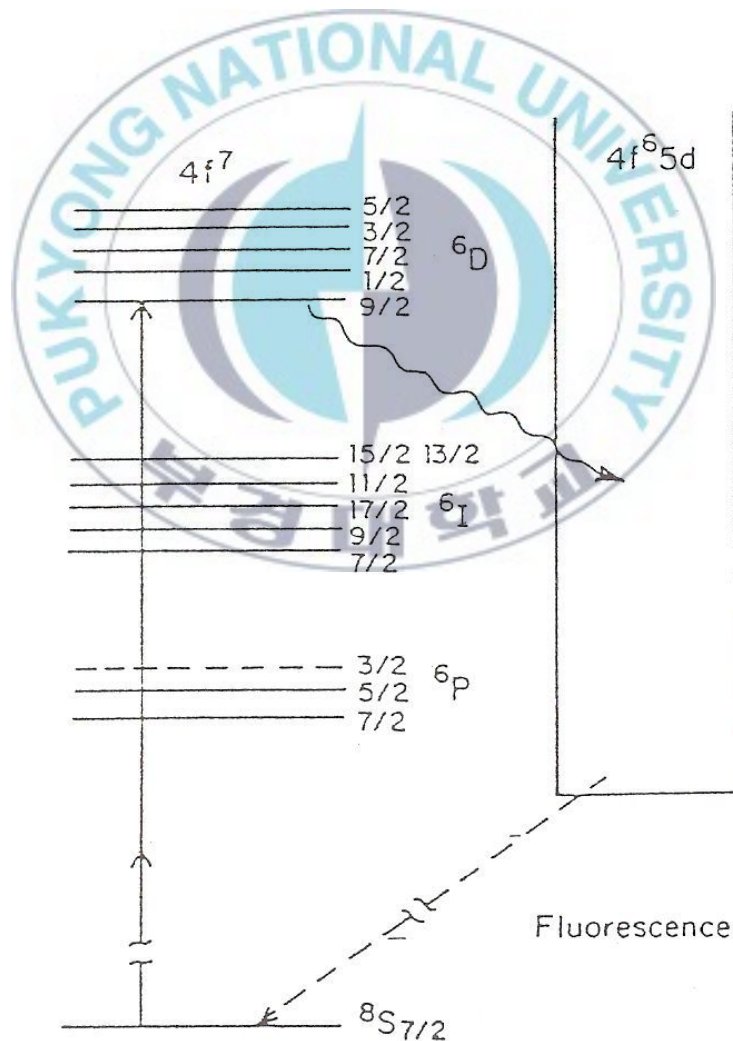
제 2절 Activator의 에너지 준위

2.1 Eu^{2+} 이온의 에너지 준위

Eu 원자의 전자 배열은 $[\text{Xe}]6s^24f^7$ 이고 Eu^{2+} 이온의 전자 배열은 $[\text{Xe}]4f^7$ 이다. Eu^{2+} 이온이 활성제 역할을 하는 형광체에서 발광 현상은 Eu^{2+} 이온의 $4f^7$ 전자궤도의 전자들의 에너지 전이에 기인한다. 이 $4f^7$ 전자 궤도의 에너지 준위는 이 궤도내의 전자들의 상호작용 (inter electron interaction)에 의해 [그림 3]에서 보는 것과 같이 $^8S_{7/2}$, 6P_J , 6I_J , 6D_J 등으로 분리된다. 일반적으로 이 에너지 준위 중 가장 낮은 상태는 $^8S_{7/2}$ 준위이고 그 다음은 6P_J 준위이다. 그리고 $4f^7$ 궤도의 7개 전자 중 하나의 전자가 5d 궤도로 여기 되어 $4f^65d$ 전자 배열을 이룰 때는 에너지 준위가 6P_J 준위보다 더 높은 상태에 있다. 여기서 $^8S_{7/2}$ 와 6P_J 사이의 에너지 차이는 UV에 해당하는 에너지이며 f 궤도에서 f 궤도로의 전이이므로 허용되지 않은 양극자 전이 (not allowed electric dipole transition) 가 되어 전이 확률이 매우 낮다. 그러나 Eu^{2+} 이온이 고체 물질 (host) 내로 들어가면 외부 물질을 이루는 원자들의 전기장에 의한 결정장 (crystal field) 의 영향을 받게 된다. 이때 $4f^7$ 궤도의 전자는 이 궤도 외부에 5s 궤도가 있기 때문에 외부 결정장이 차단되어 결정장의 영향을 크게 받지 않는 반면, $4f^65d$ 궤도의 전자는 5d 궤도의 외부에 다른 궤도가 없으므로 외부 결정장의 영향을 크게 받는다. 즉, $4f^65d$ 궤도의 전자들은 결정장에 의해 그 에너지 준위가 크게 분리 (splitting) 되어 폭이 넓은 띠를 이룬다. 그리고 이 $4f^65d$ 전자 배치의 에너지 준위는 많은 경우 6P_J 준위보다 낮아져서 두 번째로 낮은 에너지 준위를 갖게 되고, 결정장의 세기에 따라 UV에서 적색에 해당하는 에너지 전

이 (energy transfer)를 보인다.[그림 3]^[3-5]

또한 $4f^65d$ 의 준위와 $^8S_{7/2}$ 준위사이의 에너지 전이는 f-d 전이이므로 전기 쌍극자 허용 전이 (electric dipole allowed transition)여서 전이 확률도 매우 높다. 이러한 이유로 Eu^{2+} 이 활성제로 첨가된 형광체는 에너지 효율이 높은 형광특성을 보이게 된다.



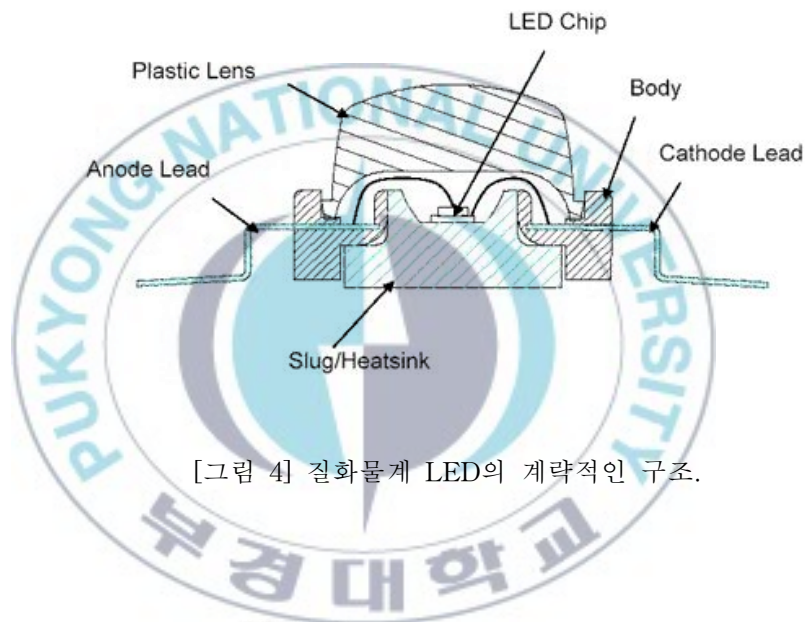
[그림 3] Eu^{2+} 에너지 준위의 다이어그램.

제 3절 Light Emitting Diode

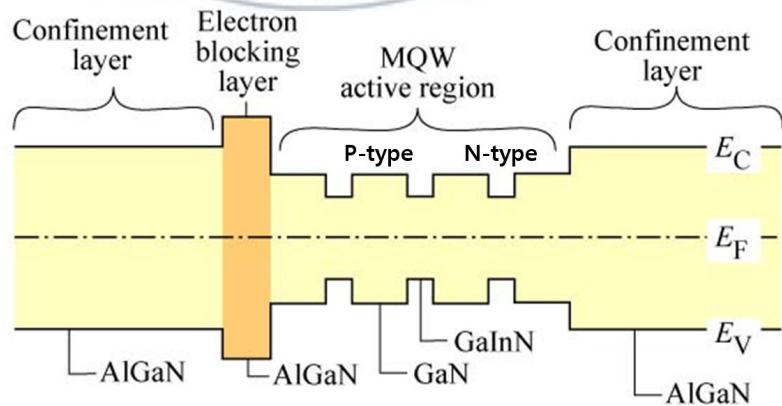
3.1 LED 구조 및 발광원리

LED는 Light Emitting Diode의 약자로서 direct band gap compound semiconductor (화합물반도체)의 p-n 접합을 이용한 고체 발광 소자이다.^[6] 본 연구에서는 형광체를 이용하여 W-LED를 만드는데 사용되는 질화물계 청색 LED의 구조를 살펴보고자 하겠다. [그림 4]는 SMD 타입의 질화물계 LED의 개략적인 구조를 나타내었다. 단결정 질화물의 경우 다른 III-V족 반도체화합물과는 달리 고품질의 동종 기판이 존재하지 않아 α - Al_2O_3 , Si, SiC, ZnO, MgO, GaAs와 이종 기판 위에 성장시킨다. 이때 SiC가 GaN과 결정구조, 격자 상수, 열팽창 계수의 측면에서 가장 유사하지만 고가이기 때문에 α - Al_2O_3 가 널리 사용되고 있는 실정이다.^[7] 이렇게 형성된 p-n 접합에서는 [그림 5]와 같이 에너지 밴드가 구부러지게 된다. 이러한 밴드 구조에 순방향 바이어스를 걸어줄 때 minority charge carrier가 주입되면서 depletion layer에서 hole과 electron이 만나 radiative recombination을 하면 LED가 동작되고 빛이 발생한다.^[8] 순방향 바이어스를 걸면 p-side에서 majority carrier인 hole이 접합부분을 통과하여 n-side로 간다. 이때 n-side에서 hole은 minority carrier가 된다. 따라서 순방향 바이어스가 걸리면 접합의 양쪽 영역에 minority carrier가 주입되게 되고 양쪽에 잉여 minority carrier가 존재하게 된다. 이 잉여 minority carrier들은 접합 쪽으로 이동하는 majority carrier와 재결합하여 band gap 에너지에 해당하는 에너지를 방출하게 된다. 반도체가 direct band gap인 경우 electron과 hole이 운동량의 변화 없이 직접 결합하고 hv

= E_g 의 에너지를 가지는 photon을 방출한다. 이때 E_g 가 1.8 eV ~ 3.1 eV 이면 가시광의 빛을 방출하게 되는 것이다.



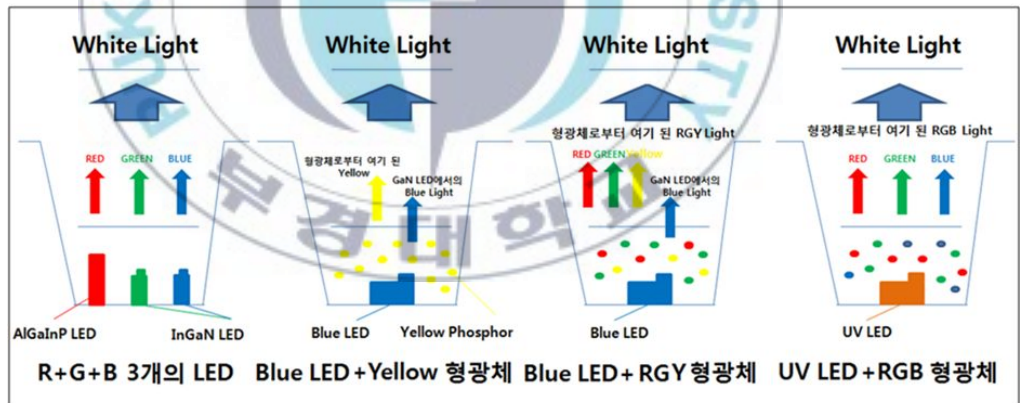
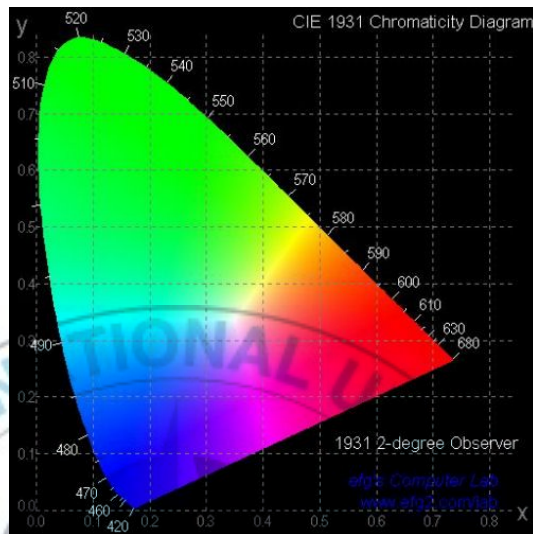
[그림 4] 질화물계 LED의 계략적인 구조.



[그림 5] AlGaInN / GaN / GaInN multi quantum well 구조의 밴드 다이어그램.

3.2 White LED의 구현 방법

현재까지 개발된 LED를 이용한 백색의 구현 방법은 크게 [그림 6]과 같이 각각의 적색, 녹색, 청색 LED를 조합하는 방법과, 근자외선 LED와 자외선을 흡수하여 적색, 녹색, 청색을 발광하는 형광체를 혼합하여 결합하는 방법, 그리고 청색 LED와 황색 형광체를 조합하는 방법이 대표적이다.^[9-12] 각각의 적색, 녹색, 청색 LED를 조합하는 방법은 3개의 LED가 필요하기 때문에 제조단가가 비싸고, 지향각이 좁은 LED의 특성으로 인하여 각각의 적색, 녹색, 청색 잘 혼합되지 못하여 따로 보이는 색 분리 현상이 나타나기 때문에 이를 제거하기 위해서는 별도의 광학렌즈가 추가로 필요하게 되는 단점을 가지고 있다. 근자외선 LED를 이용하여 백색을 구현하는 방법은 현재까지 고휘도의 근자외선 LED가 개발되지 않아서 고휘도의 백색을 구현하는데 어려움이 있으며, 근자외선 LED의 제조단가가 비싸다. 또한 각각의 혼합되는 형광체의 온도특성이 다르기 때문에 많은 열이 발생하는 LED에서는 장시간 안정적인 백색을 구현하지 못한다. 청색 LED와 황색 형광체를 결합한 W-LED는 고휘도의 청색 LED가 개발됨에 따라 높은 출력과 간단한 제조공정, 비교적 저렴한 제조단가 등의 장점들로 인하여 현재 상용화된 W-LED들의 대부분이 이 구조를 취하고 있다. 하지만 이 구조는 녹색 영역과 적색 영역의 발광이 부족하여 연색성이 낮으며, 장시간 구동 시 열에 의해 저하되는 청색LED의 특성으로 안정적인 백색을 구현하지 못하기 때문에 조명 및 LCD의 BLU로 이용되기에는 적합하지 않다.



White type	R+G+B LED	Blue LED + Yellow	Blue LED + R+G+Y	UV LED + R+G+B
Applications	LCD TV	Small LCD BLU (<2")	LCD BLU	General lighting
		Key pad	General lighting	
CRI	Low CRI	CRI (<80)	Middle (~90)	High (>90)

[그림 6] CIE 좌표계와 White LED 구현 방법

3.3 White LED용 형광체

형광체를 도포한 white LED 즉, phosphor converted white LED에 사용되는 형광체에는 다음의 조건이 요구된다. (1) LED chip에서 발생하는 파장 영역에서 강한 흡수를 나타내어야 하며, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ transition과 같이 스핀과 parity 모두 허용된 전이를 나타내어야 한다. (2) 양자효율이 90 % 이상이어야 한다. (3) O_2 , CO_2 , H_2O 에 대해 안정해야 하며, high photoexcitation density 환경 하에서 안정해야 한다. (4) 제조 공정이나 램프 생산과정에서 특성 저하가 나타나지 않아야 한다. (5) 높은 추출 효율(extraction efficiency)을 위해서 LED chip의 굴절률과 비슷한 굴절률을 가져야 한다. (6) 환경 친화적인 재료여야 한다.^[13,14] 현재 상용화된 W-LED에 사용되고 있는 W-LED용 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 와 $(Ba, Sr, Ca)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 형광체는 위 조건을 잘 만족하며 특히 청색 LED의 발광 파장 대인 450 nm 근처에서 강한 흡수밴드를 가지고 있다. 하지만 청색 LED에 황색 발광 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 및 $(Ba, Ca, Sr)_2SiO_4:Eu^{2+}$ 형광체를 도포하여 백색 LED를 만드는 경우, halo effect나 연색 특성 등의 문제가 있어 UV LED에 적색, 청색, 녹색 형광체를 도포하여 백색 LED를 만들려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나 아직 UV LED용 형광체는 개발 단계에 있는 실정이다.

제 4절 LED 빛의 특성

LED에 특정 전류를 흘려주었을 때 빛이 발생하게 되는데 이때 발생하는 빛의 스펙트럼을 측정하여 그 특성을 확인 할 수 있다. 즉, 스펙트럼을 통해 색온도, 연색성, 색좌표 등이 결정된다.

4.1 색온도

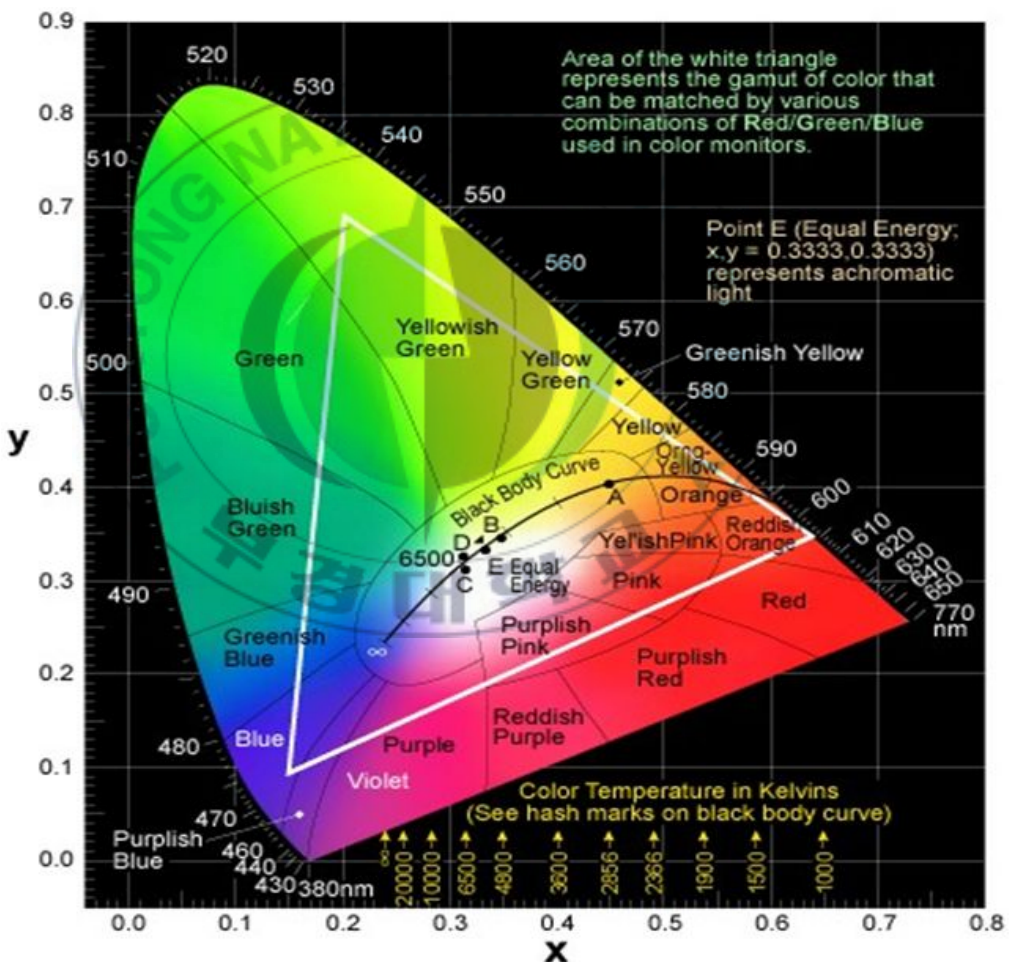
빛의 성질과 관련된 색채지각 관점에서 태양을 비롯한 여러 가지 광원을 통해 인간의 시각은 단지 약간의 색만을 느낄 수가 있다. 이 소량의 광원 색을 정확하게 측정하기 위해 사용하는 것이 색온도이다.

백열전구나 태양광과 같이 실제 온도측정이 곤란한 광원들은 색온도를 사용 한다. 백열전구는 장파장이 상대적으로 강한 빛인데 비해 태양광은 모든 파장이 유사한 강도를 갖는 빛이기 때문에 백색광이라고도 한다.

색온도는 인간의 눈에 지각되는 색은 한정되어 있으나 모든 빛은 색을 가진다는 가정 하에 빛의 색을 표시하기 위해서 고안된 것으로 색자극을 가진 완전 방사체의 온도와 같거나 유사한 온도이다. 그것은 절대온도 -273°C 와 완전 방사체의 섭씨온도를 합친 것이며, 실제온도보다 높게 표시된다. 단위는 절대 온도의 개념을 정립한 영국의 물리학자 William Kelvin Thomson의 이름을 따서 K(Kelvin)를 사용한다. 빛을 내는 발광체가 온도에 따라 빛의 밝기와 색이 다르다는 점에서 착안된 절대온도이다.

흑체라고 하는 이상적인 방사체를 고온으로 가열하면 발산하는 빛의 광색은 적색, 황색, 청록색을 거쳐 백열상태로 변한다. 흑체의 어느 온도에서의 광색과 어떤 광원의 색이 동일할 때는 그 흑체의 온도를 가지고 그 광

원의 광색을 나타내는데, 이를 색온도라고 하고 절대온도로 표시하고 있으며 $^{\circ}\text{C} + 273^{\circ}$ 이 된다. 그 온도에 따른 색변화를 연결한 곡선을 그것을 연구한 물리학자 Max Planck의 이름을 따서 'Planckian Locus' 혹은 'Black body curve' 라고 한다.



[그림 7] CIE 1931 Chromaticity Diagram

일반적으로 색온도가 낮으면 붉은 빛의 따뜻함을 느끼는 빛이 되고, 색온도가 높아짐에 따라 태양광과 같은 백색의 빛을 느끼게 되며, 더욱 높아지게 되면 푸른빛을 띤 시원한 빛으로 된다. 이 색온도는 조도와 밀접한

관계가 있어 조도가 높고 색온도가 높으면 쾌적한 느낌을 주지만 조도가 낮고 색온도가 높으면 서늘한 느낌, 조도가 높고 색온도가 낮으면 덥고 따분한 느낌을 준다. 예를 들어 실내의 경우 전구 빛은 2,800K, 형광등 빛은 4,500 ~ 6,500K 정도이며, 실외의 경우 흐린 날의 하늘빛은 6,500 ~ 7,000K, 맑은 날의 푸른 하늘빛은 12,000 ~ 18,000K 정도의 색온도를 나타내게 된다.

광원의 종류	색온도. K	광원의 종류	색온도. K
태양이 뜬 후 30분	2,400~2,650	백열 전구	2,850
정오의 태양	5,000~6,500	할로겐 전구	3,060
푸른 하늘	12,000	형광램프 백색	4,500
달(Moon)	4,100	형광램프 주광색	6,500
양초	1,930	400W 고압수은램프	5,800
청공(9시~15시)	11,000~20,000	고압 나트륨	2,100

[표 1] 대표적인 광원의 색온도

해가 뜨기 전인 이른 새벽은 색온도가 높기 때문에 푸른색이 나타나지만, 해가 뜨자마자 빛은 파란 색조가 공기에 의해 여과되기 때문에 더욱 붉거나 오렌지의 색조를 띠게 된다. 태양이 하늘 높이 올라갈수록 점차 정확한 색이 나타나게 되며 정오 무렵에는 거의 정확한 색이 나타난다. 태양이 지면 빛은 다시 따뜻하게 됨에 따라 붉거나 오렌지 색조를 띠게 되며 태양이 지면 일몰의 색조에 물든 하늘에 미묘하고 아름다운 핑크나 녹색이 도는 보라색이 나타난다.

이러한 색온도의 변화를 응용하면 시간대에 따라 독특한 색이나 분위기를 만들 수 있다.

4.2 연색성

연색성이란 광원에 의하여 비추어질 때, 그 물체의 색의 보임을 정하는 광원의 성질을 말하며 조명용 광원에 있어서 아주 중요한 특성의 하나이다. 태양광선 아래에서 본 것보다 생의 보임이 떨어질수록 연색성은 떨어지며, 연색성이 나쁜 광원으로 조명하며 물체의 색은 다르게 보인다. 특히 형광램프의 경우 형광물질의 조합에 따라 여러 가지 광색이 나타나지며 또 일정한 광색을 실현하는 데도 여러 가지 분광분포에 따를 수가 있어 연색성도 다양한 것이 된다.

이 연색성의 수치로 표시한 것이 연색 평가 수 (color rendering index : CRI)이며, 평균 연색 평가 수 (Ra)는 많은 물체의 대표 색으로서 8종류 또는 14종류의 시험 색을 사용하여 그의 평균값으로부터 구한 것이다. 평균연색 평가 수가 100이라는 것은 그 광원의 연색성이 기준광과 동일하다는 것을 의미한다.

특수 연색 평가 수는 개개의 시험 색을 기준광원으로 조명하였을 때와 시료 광원으로 조명하였을 때와의 명도변화를 포함한 색 차이 양에서 구하는 연색 평가 수로서 그 수치는 시험 색($i = 1 \sim 8$)에 대한 특수 연색 평가 수의 평균치가 평균 연색 평가 수에 합치되도록 정하여져 있다. 이와 같이 광원의 연색성 평가는 원칙적으로 평균 연색 평가 수(Ra) 및 특수 연색 평가 수 (R9 ~ R15)에 의해 평가된다. (예, 빨강 R9, 노랑 R10, 녹색 R11, 파랑 R12 등)

연색성 그룹	연색평가수의 범위	광원색의 느낌	사용장소
1	$Ra \geq 85$	서늘함	직물, 도장, 인쇄공장
		중간	점포, 병원
		따뜻함	주택, 호텔, 레스토랑
2	$70 \leq Ra \leq 85$	서늘함	따뜻한 기후의 학교, 백화점, 사무실
		중간	학교, 백화점, 사무실
		따뜻함	추운 기후의 학교, 백화점, 사무실
3	$Ra < 70$		연색성이 중요하지 않은 장소
특별	특별한 연색성		특수 용도

[표 2] 광원의 연색성과 사용처

1965년에 CIE는 8가지 테스트 칼라를 토대로 칼라 렌더링 능력의 양적 평가 방법을 개발하였다. 먼저, 테스트 받는 광원의 관련 칼라 온도가 평가된다. 그 후, 각각의 테스트 칼라에 대해 광원 아래의 색 외관은 동일한 색 온도의 흑 방사체의 그것의 백분율로서 계산된다.

8가지 샘플에 대한 평균 결과는 칼라 렌더링 지수 (Ra)로 지칭된다. 이것은 저압 나트륨 등과 같은 단색 광원에 대한 무(無) 칼라 렌더링과 진(眞) 흑 방사체에 대한 100가지 사이에서 변화할 수 있는 숫자이다.



[그림 8] Eight selected Munsell test colors

연색성 지수 (절대 연색-태양광에 대한 Ra)는 많이 사용되는 램프형태의 선택을 위해 다음과 같이 주어진다.

광원의 종류	Ra
Incandescent	100
Fluorescent	65
Fluorescent (3파장)	85
High pressure sodium (SON)	26
High pressure mercury (HPL-N)	45
Blended light (ML)	60
Metal Halide (HPI)	70

[표 3] 광원별 연색평가지수 Ra 비교



[그림 9] 연색지수 평가용 15색

4.3 색좌표

CIE에서는 색채를 X,Y,Z 세 가지 자극치의 값으로 나타내어 입체적인 색채공간을 형성하였으며 Y값은 녹색의 자극치로 명도값을 나타내고, X는 빨간색의 자극치에, Z는 파란색의 자극치에 대체로 일치하며, 세 가지 기본 자극치를 각기 X,Y,Z 라고 하는 3색을 삼각좌표위에 나타내는 표색계를 만들었다. 때문에 CIE XYZ 표색계라고도 한다.

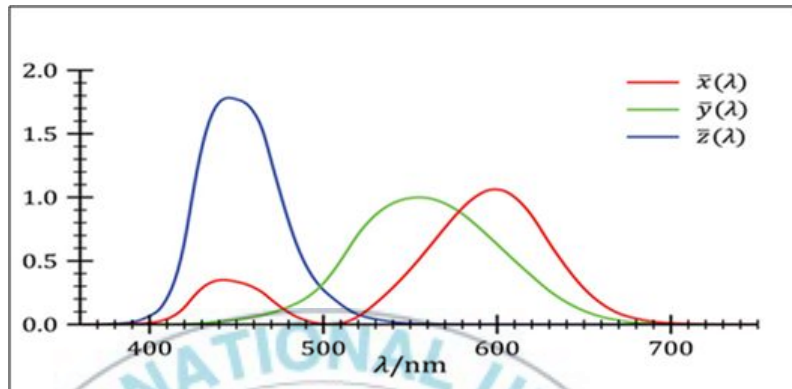
인간의 눈이 감지할 수 있는 가시광선 영역은 파장 범위가 380~780 이며 밝은 환경에서 555nm, 어두운 환경에서는 510nm에서 각각 가장 맑게 느껴진다.

CIE 색좌표계는 빛의 삼원색인 적색, 녹색, 청색을 각각 700nm, 546.1nm, 435.8nm로 이용하여 인간의 눈 자극을 수학적 전환을 거쳐 XYZ좌표계로 표현한 것이다.

[그림 10]은 인간의 삼자극 반응을 나타내며, 적색의 경우 620nm, 녹색의 경우 520nm, 청색의 경우 440nm에서 최대 반응을 나타낸다.

이러한 삼자극 반응에 임의의 분광곡선의 세기를 파장에 대해 적분한 값이 삼자극치이며, 다음과 같이 표현된다.

$$X = \int x(\lambda)I(\lambda)d\lambda, \quad Y = \int Y(\lambda)I(\lambda)d\lambda, \quad Z = \int Z(\lambda)I(\lambda)d\lambda,$$

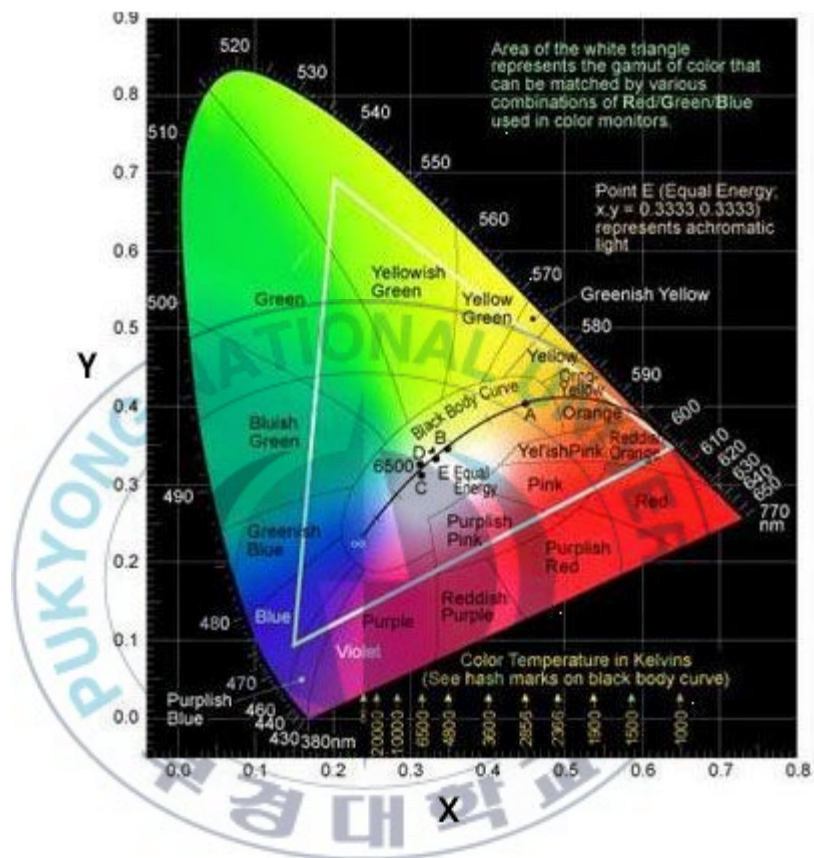


[그림 10] tristimulus response of the human eye

아래 [그림 11]은 CIE 색도계 값의 X,Y를 이차원의 평면 위에 나타내었다. 그림에 나타난 말굽형의 부분은 모든 조합 가능한 스펙트럼의 분포에 대응된 것이다.

가장자리의 푸른색으로 표현된 부분은 단색광에 대응되고, 태양의 스펙트럼 분포는 중앙부분의 흰색의 영역이 된다. 오른쪽 꼭지점은 약 700nm의 단색광이고 파장이 짧아짐에 따라 윗 방향으로의 가장자리 곡선을 따라가서 400nm의 단색광이 되면 X축과 붙어 있는 꼭지점에 이른다. 한편 이러한 단색광이 합성된 복합광은 두 지점을 가중평균한 지점이 되어 두 지점을 이어준 선상에 놓이게 된다.

그림에서 말발굽 아래 부분의 직선부분은 700nm의 붉은 빛과 400nm의 보라색이 섞여서 만들게 되는 자주색의 영역으로서 이는 단색광에 대응되는 파장이 존재하지 않는 특이한 색이다.^[15]



[그림 11] CIE x, y 색도도

제 III장 실험

제 1절 형광체의 시료 합성

고체 시료가 적당한 구조를 가지도록 만들어 주는 것을 합성이라고 한다. 전통적으로 사용된 분말 합성법으로는 Husson 등이 제시한 고상 반응법(solid state reaction)을 이용한 고온 합성법이 주로 사용되어 왔으나,^[16] 1990년대 중반이후 나노 형광체 연구가 이목이 집중되면서 졸-겔법(sol-gel method), 공침법(combustion method), 수열법(hydrothermal method), 열분해법(pyrolysis method), 저온 침전법(Low-temp. precipitation method) 등의 다양한 합성법을 통해 나노 형광체를 연구하고 있다.

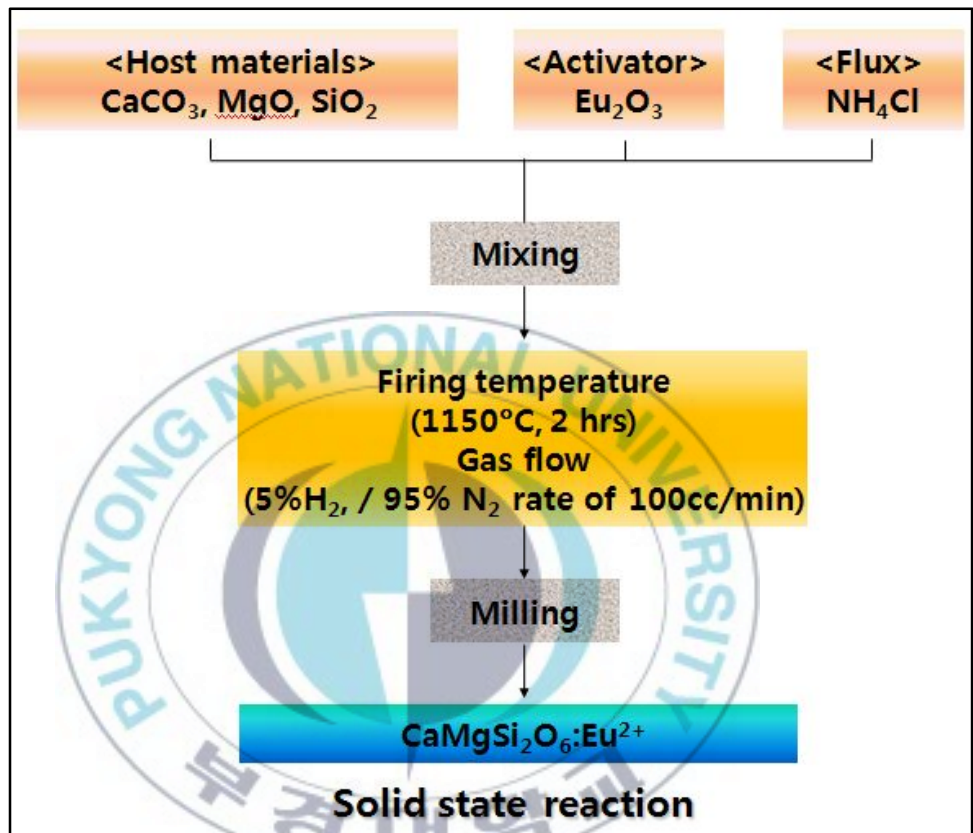
본 연구에서는 일반적인 고상반응법을 통하여 실험 하였다. 고상반응법은 분말 상태의 서로 다른 물질을 화학 당량비(molar ratio)에 의해서 섞은 후 1000 °C ~ 1500 °C 의 고온으로 온도를 높여 물질을 합성시키는 방법이다. 온도를 올리면 열에너지에 의해 물질을 이루는 원자의 운동 에너지가 증가한다. 이 원자가 이웃한 물질로 침투하여 새로운 화합물을 합성하게 된다. 이 때 물질의 합성은 두 물질의 경계면에서 일어나므로 반응 물질의 입자 크기가 반응 속도를 좌우하는 요소가 된다.

1.1 고상반응법에 의한 형광체 합성

본 연구의 형광체는 모체에 활성제로서 2가의 Eu이 포함된 화학식 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 로 표기된다. 원료 물질로는 CaCO_3 , MgO , SiO_2 와 활성제로서 Eu_2O_3 를 전자천징(OHAUS, AR2140)을 사용하여 10^{-4} order 까지 화학당량비로 정확하게 측량 한다. 활성제로 첨가 된 Eu가 Ca 자리에 치환될 때 양자 효과(quenching efficiency)를 증가시키기 위해서는 모체 원소의 원자와 치환될 활성제가 동일하여야 한다. 정확한 측량 후 볼 밀링 또는 막자사발과 같은 혼합기를 이용하여 균일한 조성이 되도록 충분히 혼합하고 분쇄한다. 여기에 상기 원료물질과 부활제 이외에 CaCl_2 , CaF_2 , NH_4Cl 등과 같은 1종 이상의 플럭스(Flux)를 첨가 하였다. 이런 경우 Flux 물질은 녹는점이 낮기 때문에 다른 원료물질 보다 빨리 용융되어 전체 혼합물의 유동성을 향상시킴으로써 합성 농도와 합성 시간을 단축시킬 수 있고, 실험을 통하여 획득한 형광체에서 부활제를 균일하게 하는 효과를 야기한다.^[17] 또한 Flux는 다른 원료 물질보다 빨리 용융되기 때문에 음이온이 환원 분위기 속에서 발생하는 산소 결함을 보충하는 효과로 인하여 최종화합물의 화학 당량비 조절을 보다 용이하게 한다. 이렇게 혼합된 시료를 알루미나 보트(Al_2O_3 -boat)에 담아 tube 형태의 전기 화로(Tube furnace)에 넣은 뒤, 열처리를 하였다. 열처리 온도는 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 이며 상승 온도를 분당 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 로 조절하여 2시간 동안 온도를 증가시켰으며 2시간 동안 열처리를 하였다. 이는 또한 형광체 분말 입자의 균일도 향상과 최적의 발광 효율을 가지는 크기조절로 형광체 분말의 휘도를 향상시키기 위함이다. 이 때 열처리 온도가 너무 높을 경우, $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 의 결정이 단일상(single phase)으로 완전히 형성되지 못할 수 있으며, 발광 휘도 및 발광 스펙트럼의 제어가 어려워진다. 이때 충분히 낮은 온도까지 식히지 않으면 주위의 산소 흡착으로 인하여 다시 산화되

기 때문에 주의가 필요하다. 기존의 형광체 제조 공정에서는 상온 25 ℃까지 자연 냉각으로 충분히 식히는 공정을 거친다. Furnace에서 회수한 형광체를 충분히 분쇄하여 수 μm 직경의 분말로 만든다. 이 때 형광체 입자의 크기는 발광효율과 밀접한 상관관계가 있는데, 바람직한 입자의 크기는 대략 1 μm 정도이다.^[18] 즉, 입자의 크기가 너무 작으면 여기광과 발광이 과도하게 산란되어 전체적인 형광체 입자의 효율이 낮아지는 반면, 입자의 크기가 너무 크면 여기광과 발광이 투과하지 못하게 되어 발광 효율이 저하된다. [그림 12]는 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 고상반응법을 통한 제조 공정의 개략도를 나타내었다.





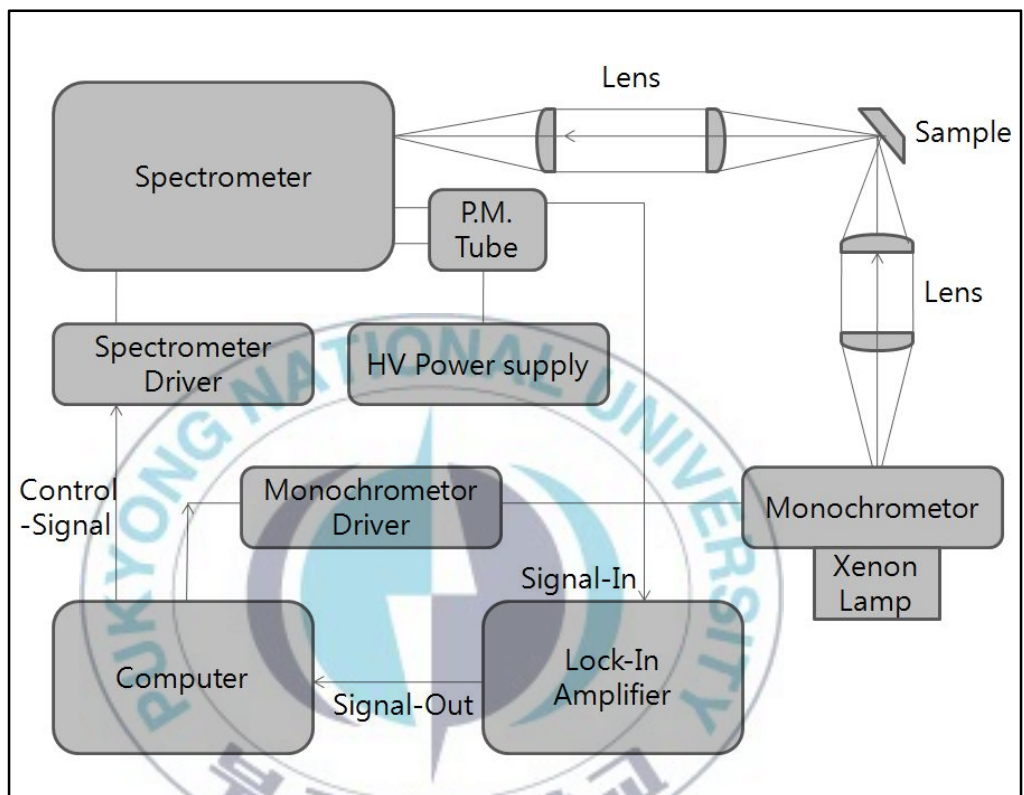
[그림 12] (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체 고상반응법의 단계별 제조공정

1.2 형광체의 특성 평가

본 연구에서는 고상반응법으로 합성된 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체분말의 결정 구조를 분석하기 위해 X-ray diffractometer (Rigaku(Japan), D/MAX 2500)를 이용 하였다. 측정 조건은 20 kV, 30 mA에서 $10^\circ \sim 80^\circ(0.02^\circ \text{ step})$ 의 회절각(2θ) 범위로 X-ray diffraction을 측정하였고, 분말 시료의 확인을 위해서 JCPDS card를 이용하여 회절 패턴을 비교, 분석 하였다.

입자 사이즈 및 형태를 관찰하기 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM, TESCAN(Czech), VEGAⅢLSU) 측정을 하였다. SEM에 부착 된 Energy Dispersive X-Ray Spectrometer(EDX, HORIBA(Japan))를 통해 입자 표면의 구성원소를 분석 하였다.

합성된 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 광학적 특성을 연구하기 위해서 PSI (Darsa Pro 5200 SYSTEM)를 이용하여 Photoluminescence(PL), Photoluminescence excitation(PLE), 온도의존 Photoluminescence(PL) 측정하였다. [그림 13]은 Photoluminescence 측정 장치의 개략도이다.



[그림 13] Photoluminescence 측정 장치 개략도

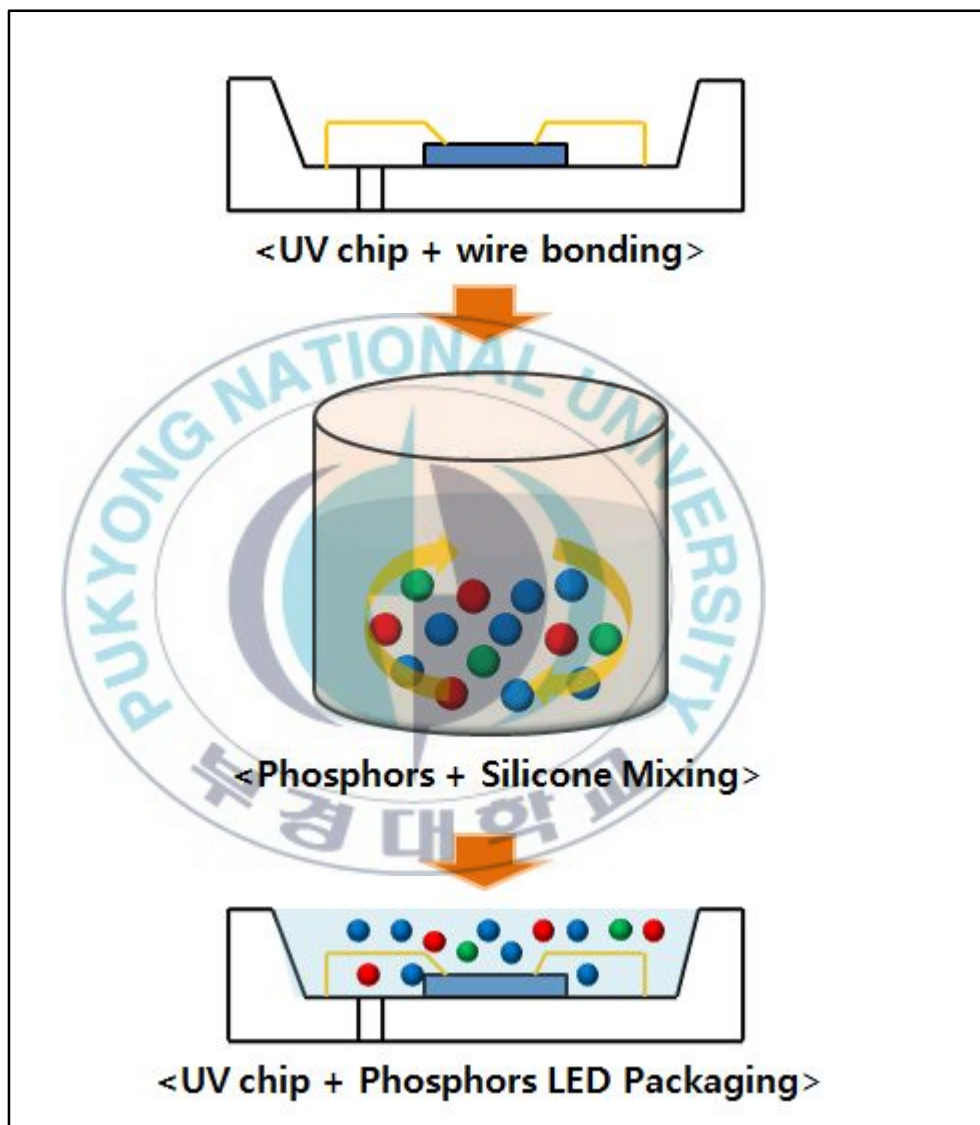
제 2절 White-LED 제작

형광체의 발광 강도와 색 좌표 특성이 개선되었으나, 실제로 UV LED chip 위에 도포 하였을 경우 자외선 발광 LED의 발광 강도에 대한 상대적인 형광체의 발광 강도가 중요하다. 이는 곧, White-LED의 광 특성에 영향을 미친다. 먼저, UV LED chip과의 packaging 후 발광 특성을 확인하고 White-LED 제작을 위해 UV LED chip 위에 형광체를 도포한다. 따라서 합성된 형광체를 White-LED에 적용한 경우의 광 특성 변화를 관찰하기 위해, 형광체의 발광 특성 뿐 아니라, White-LED의 발광 특성 평가 또한 필요하다.^[19,20]

2.1 형광체를 이용한 White-LED 제작 및 특성 평가

상기 합성된 황색 형광체 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 를 광 투과성이 우수한 합성 수지와 혼합하여, 400 nm UV LED chip 위에 도포하였다. 이때 혼합 과정에서 발생한 혼합물속의 기포(bubble)는 광 특성의 영향을 줄 수 있으므로 로터리 펌프를 이용하여 제거하였다. 그 후 Drying oven을 통하여 175 °C에서 3시간 동안 경화 하여 White-LED를 제작 하였다. [그림 14]는 White-LED 제작 공정의 개략도이다.

합성된 청색 형광체 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 를 UV LED chip 위에 녹색, 적색 형광체와 혼합 후 도포하여 (UV chip+ Blue+ Green+ Red) 제작 된 White-LED의 광 특성을 분석하기 위해 적분구(Ocean optics(USA), USB-4000) 장비를 사용하여 연색성(CRI), 색온도(CCT), 색 좌표 등을 측정하였다.



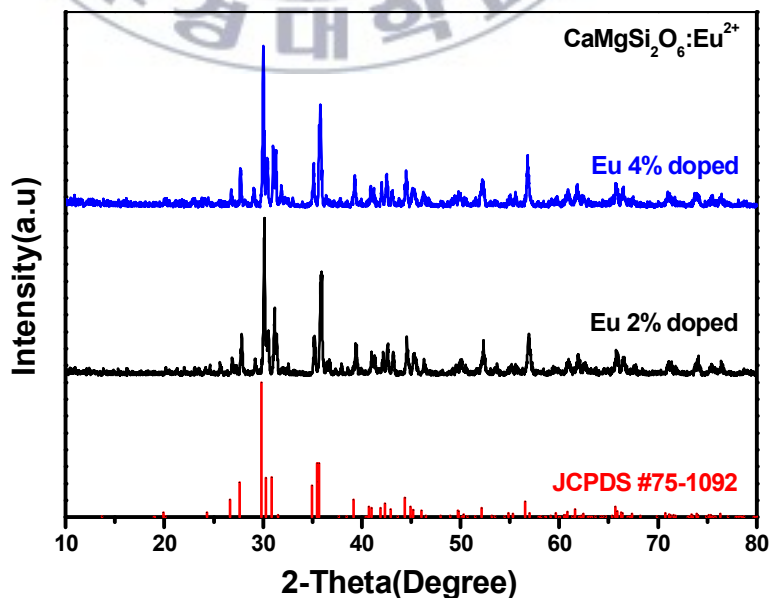
[그림 14] White-LED 제작 공정 개략도

제 IV장 결과 및 고찰

제 1절 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 구조적 특성

1.1 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 XRD 분석

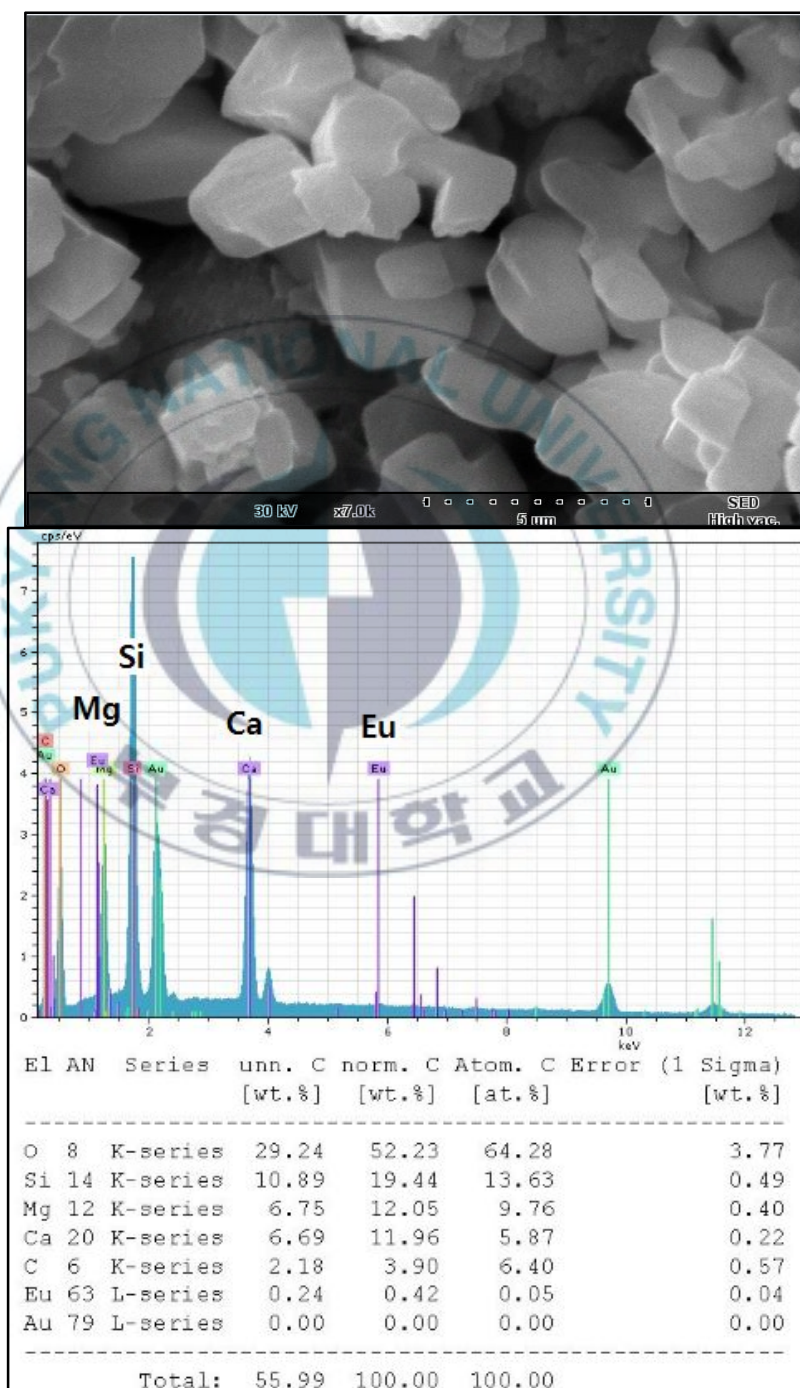
[그림 15]는 고상반응법과 급속 냉각을 통해 합성한 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 XRD 회절 무늬이다. 이 회절 무늬는 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card의 #75-1092로 비교, 분석한 결과 상기 형광체의 결정 구조는 C2/c(15)의 공간속에서 Monoclinic (단사정계) 형태를 가지는 격자구조를 가진다.^[21]



[그림 15] (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 X선 회절 무늬

1.2 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 SEM 분석

[그림 16]은 상기 합성된 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 SEM 이미지와 EDX 스펙트럼을 보여주고 있다. EDX 스펙트럼을 통해 구성원소가 Ca, Mg, Si 임이 확인되었다. 자연 냉각 방식을 통해 제작하였으며 형광체 입자 크기가 약 5 μm 내외로 그 크기가 작음을 SEM 이미지로 확인할 수 있다. 입자가 전체적으로 균일하지 못한 형태이다. 형광체 분말은 디스플레이 및 조명 제조 시 기초가 되는 소재로 입자 크기는 15 μm 내외로 작을수록, 모양은 구형에 가까울수록 좋은 특성을 나타낸다. 상기 합성한 형광체의 경우는 Flux를 1% 첨가한 상태에서 일반적인 고상법으로 합성을 시켰고, 볼밀과 같은 입자 크기 조절 과정을 거치지 않은 상태이다. 형광체 합성 공정 전에 적정 비율의 Flux 첨가를 통한 입자 제어 및 후처리 공정 시 볼밀 혹은 산 처리를 통한 입자 모양 및 크기 제어를 거친다면 상기 형광체에 대한 효율성을 높일 수 있을 것으로 예상된다.^[22]

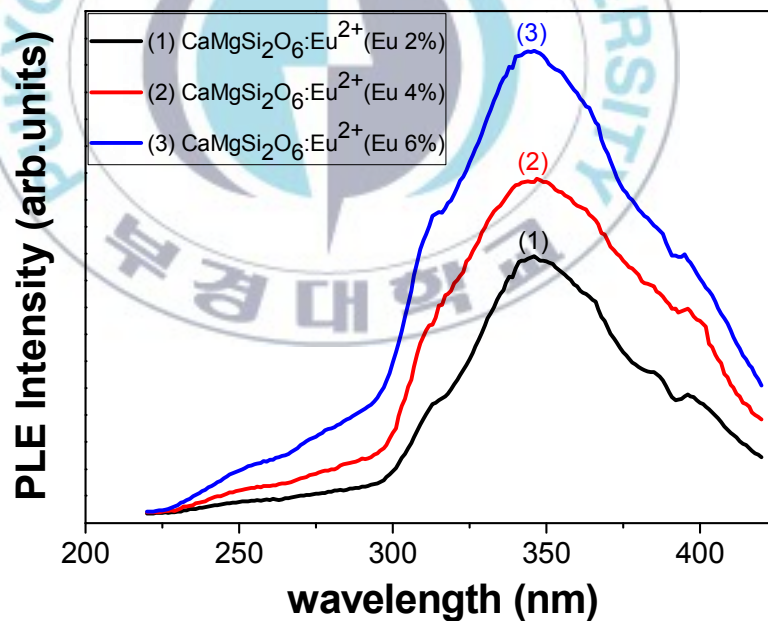


[그림 16] $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 SEM image와 EDX 스펙트럼

제 2절 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 광학적 특성

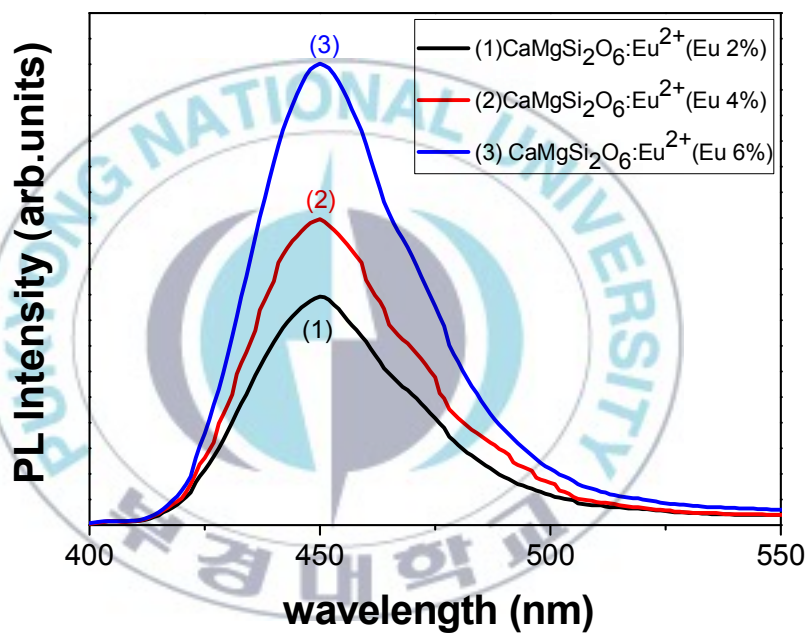
2.1 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 발광/여기 스펙트럼 분석

[그림 17]은 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 여기 스펙트럼을 측정한 결과이다. 상기 형광체는 흡수 스펙트럼을 통해 350 nm 근방에서 최대 흡수가 일어난다. 여기서 청색은 Eu²⁺의 4f⁷-4f⁶5d 전이에 기인한다.



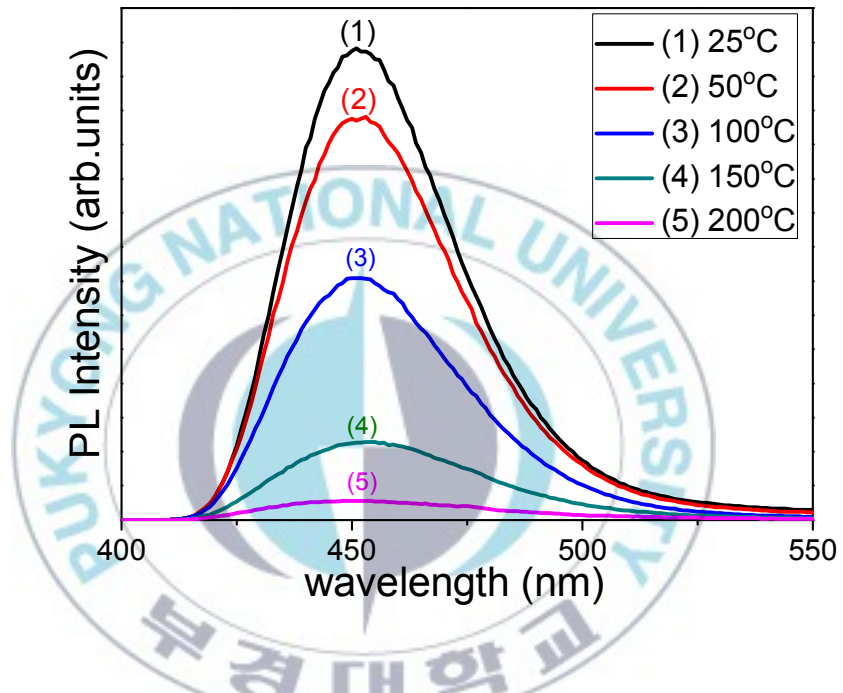
[그림 17] (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 여기 스펙트럼

[그림 18]은 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 400 nm로 여기 된 발광 스펙트럼이며 Eu^{2+} 에 의해 450 nm 근방에서 청색 발광을 보이며 45 nm의 반치폭 (full width at half maximum)을 가진다.



[그림 18] $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 Eu^{2+} 이온의 농도 변화에 따른 발광 스펙트럼

2.2 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 온도 의존 PL 분석



[그림 19] (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 온도 증가에 따른 발광 스펙트럼

[그림 19]는 400 nm로 여기 시킨 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체의 25 °C부터 200 °C(50 °C 간격)까지의 온도에 따른 발광 스펙트럼을 나타내고 있다. 온도의 증가에 따라 반치폭(full width at half maximum)과 휘도(Intensity) 변화를 확인하였다.

반치폭을 이론적으로 설명하자면,

$$W(T) = W_0 \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar w}{2kT}\right)}$$

로 나타낼 수 있다. 여기서 W_0 은 0 K 에서의 반치폭(full width at half maximum)

m)을 말하는 것이고 $\hbar\omega$ 는 lattice vibration 의 에너지를 뜻한다. 그러므로 온도가 상승 할수록 반치폭(full width at half maximum)은 넓어지게 된다.^[23]

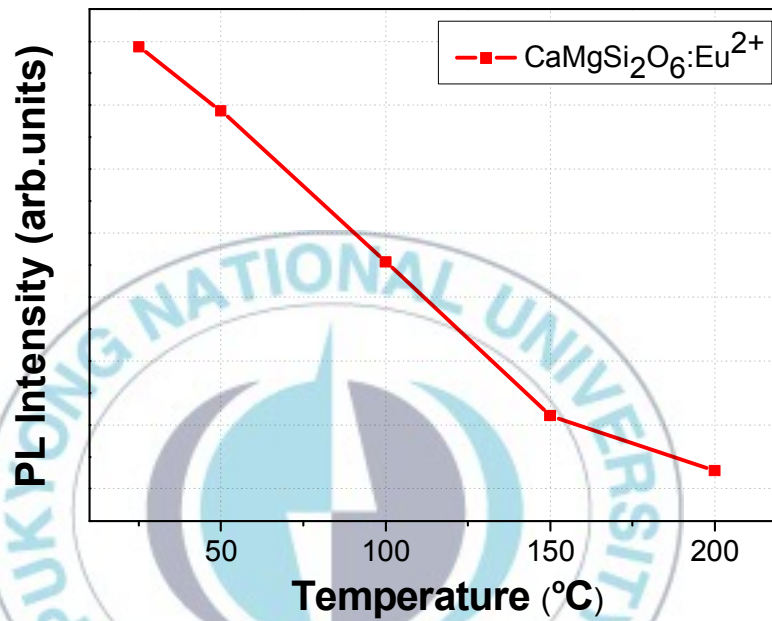
휘도(Intensity)의 경우는 Nonradiative transition probability에 의해서

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + A \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}$$

와 같이 나타낸다. 이를 통해서 온도 상승에 따라 휘도(Intensity) 감소를 예상 할 수 있다.^[24]

[그림 19]를 통해 온도에 따른 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PL 스펙트럼 에서 반치폭(full width at half maximum)의 변화를 살펴보면, 25℃에서 50 nm 인 것이, 200 ℃에서는 70 nm 로 넓어져가는 것을 확인 하였다. 휘도(Intensity)의 변화를 살펴보면, 온도가 증가하면서 휘도(Intensity)가 감소는 것을 볼 수 있다. 앞서 언급한 이론과 부합되는 결과이다. 휘도 변화를 [그림 20]를 확인해 보면 25 ℃의 상온을 100 %로 보았을 때 100 ℃에서 50 %의 휘도 유지율을 보였다.

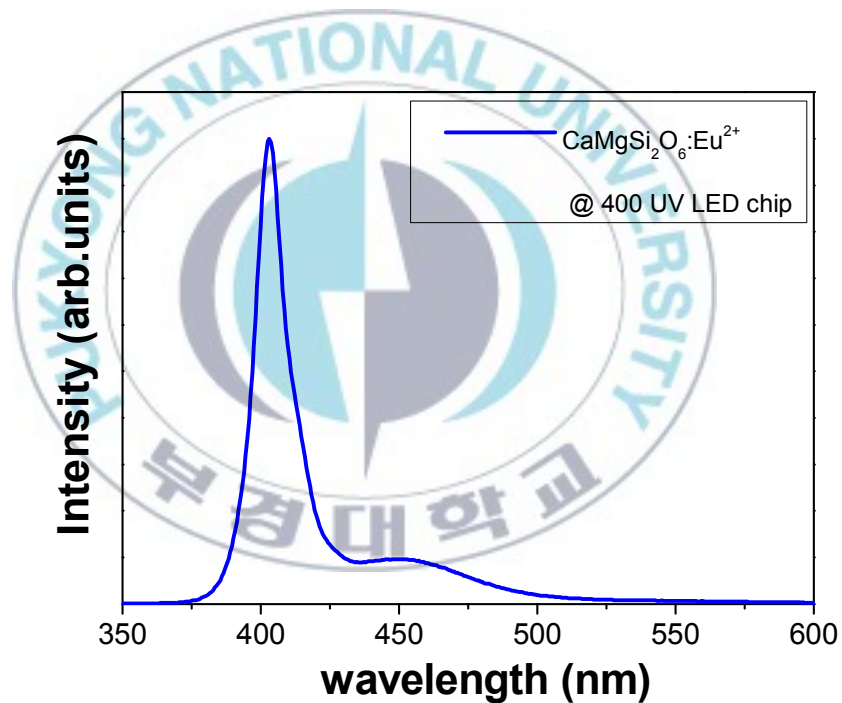
이 같은 결과를 토대로, 고출력 백색발광소자의 장시간 구동 시 발광 소자 에서 발생하는 열에 대해 전체적인 발광 색의 안정성과 안정적인 발광 강도의 유지 가능함을 확인하였다.



[그림 20] $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 온도 증가에 따른 발광 intensity 변화

제 3절 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 이용한 White-LED의 특성

3.1 UV LED를 이용한 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 특성



[그림 21] $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 발광 스펙트럼

[그림 21]은 UV LED(400nm) 와 청색 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 패키징(packaging) 한 후, 광 특성을 측정한 것이다. 색 좌표가 인가전류 350mA에서 $x = 0.1650$ $y = 0.0667$, peak wavelength 400nm, dominant wavelength 460nm로 측정 되었다. $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체의 PLE 측정 결과를 반영했을 때 350nm영역의 UV LED를 여기광으로 사용한다면 상

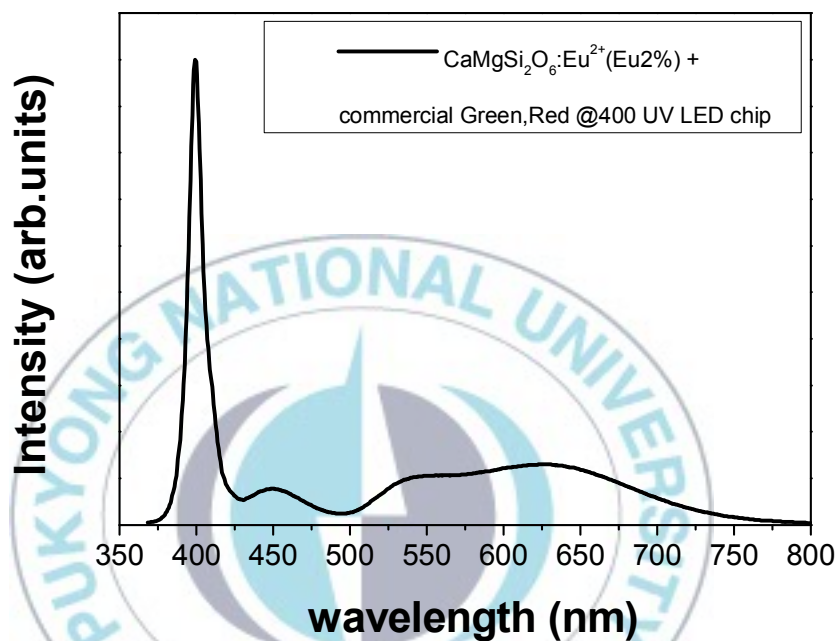
대적으로 높은 PL Intensity 값과 넓은 스펙트럼을 가질 것으로 예상된다.

3.2 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺와 혼합 형광체를 이용한 White-LED의 특성

본 연구에서는 UV LED에 응용이 가능한 청색 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체를 이용하여, 연색성(CRI) 87.7, 색온도(CCT) 3500K를 목표로 White-LED를 제작을 하였다.

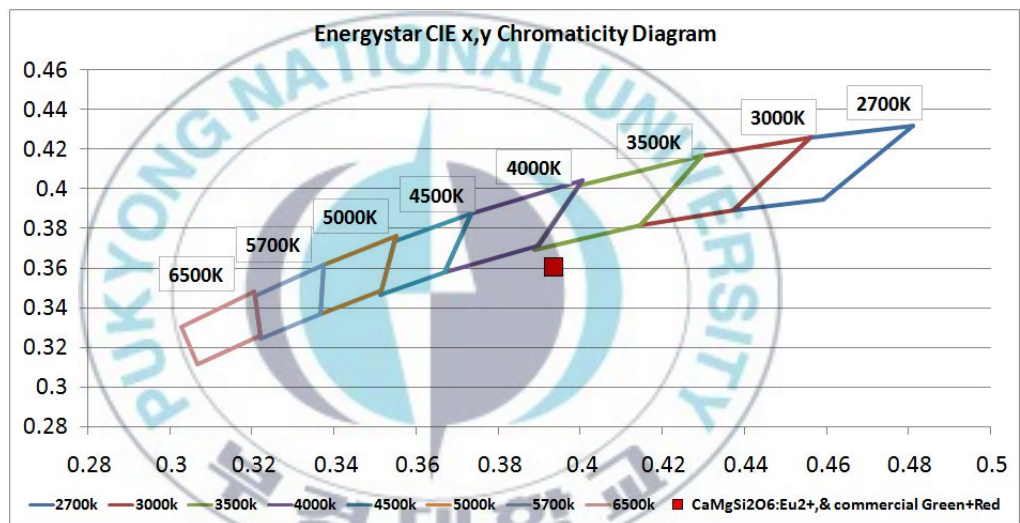
400nm 발광 파장을 가진 UV LED에 상기 합성된 청색 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 형광체와 녹색 SiAlON:Eu 형광체, 적색 CaAlSi(ON)₃:Eu 형광체를 혼합하여 도포하였다. 기존의 청색 LED와 황색 형광체를 이용한 White-LED의 연색성 부족을 개선하기 위해서 청색 형광체와 녹색 형광체와 적색 형광체를 사용함으로써 높은 연색성을 가지는 White-LED를 구현하였다.

[그림 22]는 Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체를 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체와 혼합한 뒤 UV LED에 패키징 하여 측정 한 발광 스펙트럼이다. 청색 450 nm, 녹색 545 nm, 적색 640 nm 의 peak 파장과 어우러져 전체적인 스펙트럼의 형태가 백색을 구현하고 있다.



[그림 22] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 발광 스펙트럼

[그림 23]은 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 색좌표 이다. Energy star CIE x,y 좌표계에서 3500K에 인접한 색좌표를 $x=0.3936$, $y=0.3605$ 확인 하였다.



[그림 23] 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 색좌표

Current / mA	Voltage / V	x- Color Coordi nates	y- Color Coordi nates	PeakWave Length / nm	Dominant Wavelength / nm	Photo metric / lm	CCT / K	CRI
350	3.45	0.3936	0.3605	399.36	593.02	18.83	3448	87.7

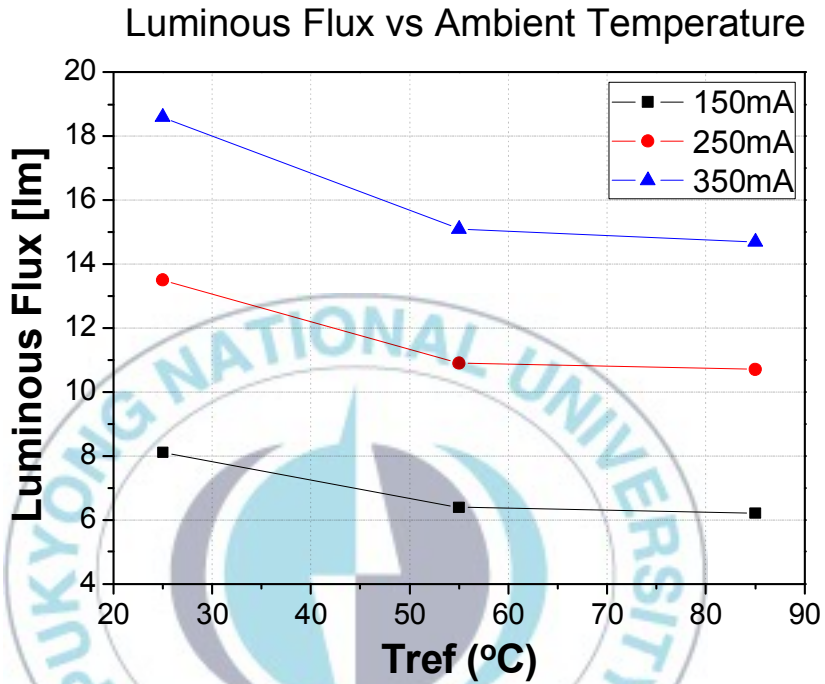
[표 4] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 주요 광특성

[표 4]는 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체와 혼합하여 구현한 백색 LED의 주요 광 특성의 결과를 표로 나타내었다. 구동 전류 350mA, 전압 3.45V에서 색좌표 x=0.3936, y=0.3605, 색온도(CCT) 3500K, 연색성(CRI) 87.7, 전광선속 18.83 lm의 결과 값이 확인 되었다.

3.2 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺와 혼합 형광체를 이용한 White-LED의 주변 온도 변화에 따른 광 특성

백색 조명용 광원의 특성은 LED 광원의 구동 조건에 따라 영향을 받는다. 본 연구에서는 같은 PKG 소자에서 구동 전류별, 주변 온도 변화에 따른 광 특성을 검토 하였다.

[그림 24]는 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 주변 환경온도에 의한 Luminous Flux 값의 변화를 측정 한 값이다.

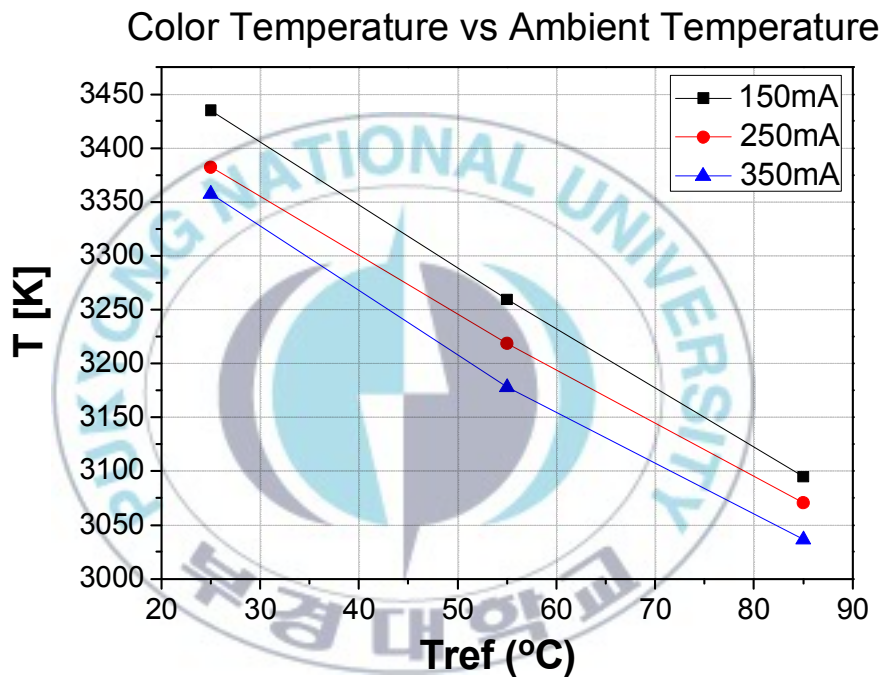


[그림 24] 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 Luminous Flux vs Ambient Temperature

측정 결과 구동 전류 150mA에서는 $-57.450 \text{ mlm}/^\circ\text{C}$, 150mA에서는 $-90.126 \text{ mlm}/^\circ\text{C}$, 350mA에서는 $-121.572 \text{ mlm}/^\circ\text{C}$ 의 Luminous Flux(lm) 하락률을 보였다.

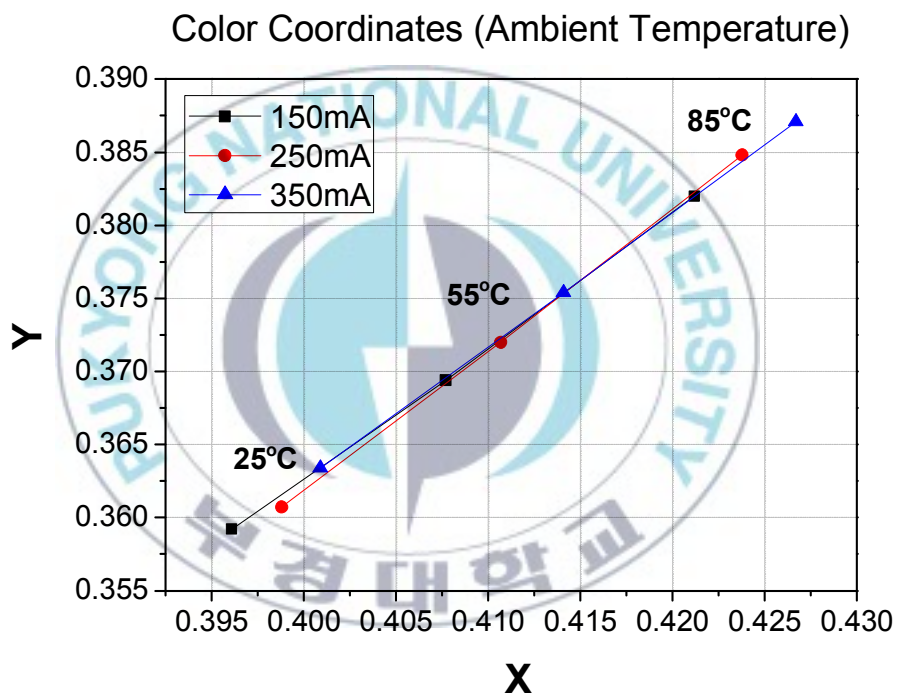
[그림 25]는 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 주변 환경온도에 의한 Color Temperature 값의 변화를 측정한 값이다. 주변 환경온도가 25°C 에서 55°C , 85°C 로 상승 할수록 각각

의 구동 전류별 색온도는 warm-white 쪽으로 이동하는 경향성을 보였으며, 백색 LED의 주변 환경온도에 의한 Color Temperature 값의 변화 특성을 확인할 수 있었다.



[그림 25] 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 Color Temperature vs Ambient Temperature

[그림 26]은 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 주변 환경온도에 의한 Color Coordinates (Ambient Temperature) 값의 변화를 측정한 값이다.

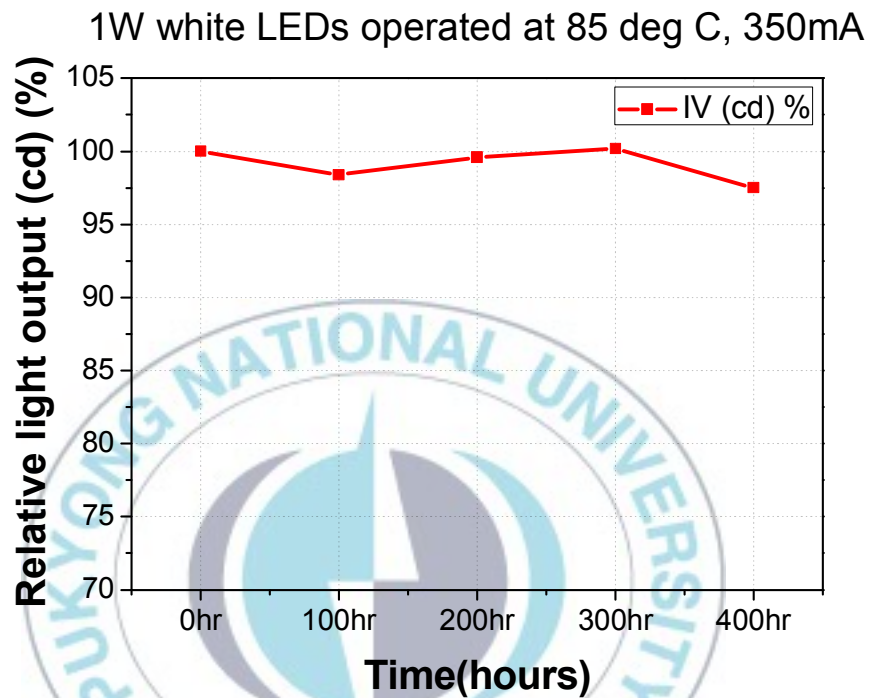


[그림 26] 400nm UV chip을 여기광으로 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 청색 형광체와 $\text{SiAlON}:\text{Eu}$ 녹색 형광체, $\text{CaAlSi}(\text{ON})_3:\text{Eu}$ 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 Color Coordinates (Ambient Temperature)

3.3 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺와 혼합 형광체를 이용한 White-LED의 수명 시험

LED의 신뢰성은 광출력을 기준으로 수명시간을 산출하는 것을 나타내고 있다. 기존의 광소자 중심의 신뢰성 기준은 초기 광출력의 50% 저하가 이루어지는 시간을 기준으로 수명시간을 정의하고 있으나, 조명용 광원에 대한 신뢰성 기준은 표준화되어 있는 것은 없기 때문에 20, 30% 또는 50% 저하가 되는 시간을 수명 시간으로 L80, L70, L50으로 정의하기도 한다. L80은 최근 들어서 강화되고 있는 일부 일반조명용 LED 램프의 수명 기간으로 예전에는 주로 L70을 사용하였다. 본 연구에서의 시험 조건은 85℃에서 350mA 정격전류를 구동하면서 측정한 결과를 확인하였다.

[그림 27]는 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED를 350mA의 정격전류로 구동하면서 85℃ 항온 챔버에 넣은 뒤 100hr 단위로 변화되는 광도(cd)값을 측정하였다. 400hr 기준으로 초기대비 97.5%의 광도 유지율을 보였으며, 더불어 CRI와 CCT 또한 400hr 기준으로 초기대비 100%의 연색성, 색온도 유지율을 확인하였다.



[그림 27] 400nm UV chip을 여기광으로 (Ca,Mg)Si₂O₆:Eu²⁺ 청색 형광체와 SiAlON:Eu 녹색 형광체, CaAlSi(ON)₃:Eu 적색 형광체를 혼합하여 구현한 백색 LED의 수명 시험 (operated at 85 deg C, 350mA)

제 V 장 결 론

본 연구의 내용은 백색 LED용 청색 발광 형광체 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 의 자외선 영역 (400 nm) 에서의 발광 특성 및 백색 LED로 패키징 하여 그 특성에 대한 것을 분석하였다. 연구에서는 일반 고상 반응법으로 합성을 하였고, 자연 냉각을 통해 자외선 영역에서 청색 발광이 가능한 형광체를 합성하였다.

상기 형광체는 XRD 회절 무늬 분석을 통해 JCPDS # 75-1092과 일치함을 확인하였다. 그리고 단사정계(Monoclinic) 구조의 C2/c(15) 공간속에서 격자구조를 가지는 것을 확인하였다.

Eu^{2+} 이온 첨가에 따른 발광/여기 스펙트럼 분석 결과, 흡수 스펙트럼은 250 ~ 450 nm의 흡수 밴드를 가지며, 발광 스펙트럼은 450 nm에서 청색 발광을 확인하였다. 이는 Eu^{2+} 이온의 $4f^7-4f^65d$ 천이에 기인함을 알 수 있었다. 상기 형광체의 온도에 따른 열적 특성을 확인한 결과 100 °C 부근에서 50 %의 휘도 유지율을 보이며, 온도 상승에 따른 발광 스펙트럼과 반치폭의 변화는 각각 5 nm, 20 nm 내외로 안정적인 발광색을 유지하였다.

본 연구를 통해 합성한 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체를 400 nm UV 발광 다이오드를 이용하여 백색광을 구현하였으며, 상기의 백색 발광 소자는 구동 전류 350mA, 전압 3.45V에서 색좌표 $x=0.3936$, $y=0.3605$, 색온도(CCT) 3500K, 연색성(CRI) 87.7, 전광선속 18.83 lm의 결과 값을 확인 되었다.

따라서 본 연구의 청색 발광 $(\text{Ca,Mg})\text{Si}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$ 형광체는 UV LED chip 을 바탕으로 한 백색 발광소자의 구현에 있어 안정적인 발광강도와 CRI 90이상의 고연색성을 가지는 신뢰성이 뛰어난 백색 발광 소자에 응용이 가능한 것으로 생각되어진다.

제 VI 장 참고 문헌

- [1] 신무환, 김재필 (2013) “고급 LED 패키징 기술”, 북스힐.
- [2] G. Blasse, B. C. Grabmaier, "Lminescent Materials", (Springer-Verlag, Verlin-Heidelberg, (1994).
- [3] M. C. Downer, C. D. Cordero-Montalvo, H.Crosswhite, Phys. Rev. B. 28, (1983) 4931.
- [4] A. Meijerrink, G. Balsse, J. Lumin. 43, (1983) 283.
- [5] A. Meijerrink, G. Balsse, J. Lumin. 47, (1990) 1.
- [6] Shouichi matsumoto, et al. (2005), "electronic display", 성안당 Publis hers.
- [7] E. Fred Schubert. "Light-emitting Diodes", renselar polyteckic Instit ute.
- [8] Arturas Zukauskas, Michael S. Shur, Remis Caska, (2002), " Introdu ction to solid-state Light", A wiley-interciennce publication.
- [9] C. H. Liu, Y. K. Su, L. W. Wu, S. J. Chang, and R. W. Chuang, Se micond. Sci. Technol. vol. 18, pp. 545
- [10] E. F. Schubert, J. K. Kim, H. Luo, and J. Q. Xi, (2006), Rep. Prog. phys., 69, 3069.
- [11] Y. Narukawa, J. Narita, T. Sakamoto, K. Deguchi, T. Yamada, and T. Mukai, (2006), Jpn. J. Appl. Phys., 45, L1084.
- [12] T. Taguchi, Y. Uchida, and K. Kobashi, (2004), Phys. Status Solidi A, 201, 2730.
- [13] Y. Tian, Sarnoff corporation, (2003), Phosphor Global Summit.
- [14] Thomas Jüstel, PFL-Aachen, March 21st, (2003) Phosphor Global S

unit.

[15] 김창환 (2011) “백색LED 조명의 밝기와 연색성 평가”

[16] R. C. Ropp, (1991), "Luminescence and the Solid State", Elsevier, New York, USA .

[17] 박윤형, 김종수, (2007), Journal of Korea Society for Imaging Science & Technology, Vol. 13. pp. 14-18.

[18] 박홍이, 김종수, (2004), “혼합형광체와 이를 이용한 백색 발광 장치”, 10-0425749.

[19] M.Yamada, T.Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, and T. Mukai, (2003), Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, 42, L20.

[20] K. Sakuma, K. Omichi, N. Kumura, M. Ohashi, D. Tanaka, N. Hirotsuki, Y. Yamamoto, R.-J. Xie, and T. Suehiro, (2004), Opt. Lett., 29, 2001.

[21] S. R. Lukic, D. M. Pertovic, M. D. Dramicanin, M. Mitric, and Lj. Dacanin, (2008), Scripta Materialia, 58, 655-658.

[22] 박윤형, 김종수, (2007), Journal of Korea Society for Imaging Science & Technology, Vol. 13. pp. 14-18.

[23] B. Henderson and G. F. Imbusch, (1989), Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Clarendon Press, Oxford.

[24] C. W. Struck and W. H. Fonger, (1991), Understanding Luminescence Spectra and Efficiency using Wp and Related Functions, Springer, New York.

감사의 글

세상에서 가장 든든한 버팀목으로 우리 가족을 이끌어주신 사랑하는 아버지, 항상 뒤에서 챙겨 주시며 물심양면 지원을 아끼지 않는 사랑하는 어머니, 이렇게 공부할 수 있는 환경을 만들어주신 부모님께 너무 감사하다는 말씀을 전하고 싶습니다. 그리고 매일 새벽에 출근해서 밤늦은 시간 까지 현장에서 일하면서 신입사원으로서 책무를 다하고 있는 사랑하는 동생까지, 우리 가족이 있기에 저도 존재 하는 것 같습니다.

대학원 과정의 시작에서부터 마무리까지 아낌없는 지도 편달을 해주신 정용석 교수님, 김종수 교수님 그리고 이미지 시스템 공학과를 위해 교육과 연구에 임하시는 임권택, 김종태, 정연태, 허훈, 김지홍, 오정수, 조병권 모든 교수님과 조교 선생님들께 감사의 말씀을 드립니다. 부족한 저를 채찍질 해준 발광 연구실 선배님들 그리고 지훈이, 성우, 충현이에게 특별히 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 발광 연구실에서 받은 은혜와 가르침을 잊지 않겠습니다.

이번 경험을 바탕으로 일을 진행함에 있어 목적과 목표를 정하고 그것을 달성하기 위한 일련의 과정을 바탕으로 결과를 도출하고, 1차적으로 일을 마무리 짓는 과정과 그 결과에 대한 부족한 부분을 보완해 나갈 수 있는 차선책을 생각하는 것, step by step으로 성장할 수 있는 기틀을 마련하는 법을 배웠습니다. 2년간의 과정을 바탕으로 더욱 성장 할 수 있는 인재가 되고, 배울 수 있는 사람이 되겠습니다.

다시 한번 감사의 말을 전하며 마무리를 짓습니다.

2014년 1월 20일 대학원 과정을 마치며..