반도체 발광다이오드(Light-emitting diode, LED)의 역사

DOI: 10.3938/PhiT.23.049

김 종 규

A Brief History of Light-emitting Diodes

Jong Kyu KIM

The 100-year history of light-emitting diodes (LEDs) from the first electroluminescence of silicon carbide in 1907 to the development of highly-efficient blue LED-based white-light sources and finally to the awarding of the 2014 Nobel Prize in Physics is chronicled. Highly-efficient LEDs emitting visible light were made possible by the advances in growth and device technologies for III-V compound semiconductors such as AlGaInP and GaInN. Especially, the development of white LEDs, which was enabled by GaInN LEDs emitting blue light, has contributed greatly to solve the energy and environment issues faced by the human race today. In the near future, the LED is predicted to rise above its role as a replacement form of illumination and to progress towards becoming a more multi-functional, smart light source.

1907년 탄화규소 물질에서 이루어진 전류 주입을 통한 최초의 발광 현상의 보고, 고효율 청색 LED에 기반한 조명용 백색광 LED의 개발, 그리고 뒤이은 2014년 노벨물리학상 수상에 이르기까지 LED의 100여 년 역사에 대해 기술하였다. III-V족 화합물반도체인 AlGaInP와 GaInN 성장 기술과 관련 소자 기술의 발전에 힘입어 고효율 가시광선 LED가 구현되었으며, 특히 청색 GaInN LED에 기반한 조명용 백색광 LED의 개발은 인류가 직면하고 있는 에너지 및 환경 문제의 해결에 큰 기여를 하고 있다. LED는 가까운 미래에 대체조명으로서의 기능을 넘어 융합 조명, 스마트 조명으로 발전될 것으로 예상된다.

저자약력

김종규 교수는 포항공대에서 박사학위를 취득하고(2002), 미국 Rensselaer Polytechnic Institute에서 연구교수를 거쳐, 2009년부터 현재까지 포스텍 신소재공학과 부교수로 재직 중이다. (kimjk@postech.ac.kr)

서론

2014년도 노벨물리학상은 GaN 기반 고효율 청색 반도체 발광다이오드(light-emitting diode, LED) 개발에 핵심적인 역할을 한 세 명의 일본 학자들, 즉 Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura에게 수여되었다. 본고에서는 100여 년 전 탄화규소(SiC) 다이오드로부터 전류발광현상이 우연히 발견된 이후부터 현재 조명혁명을 일으키고 있는 백색광 LED의 개발로 이어지는 역사를 되짚어 보고, 향후 전개될 융합-스마트 조명으로서의 발전 가능성에 대해 기술하고자 한다.

탄화규소(SiC) 기반 LED

고체 재료에서 전류의 흐름에 의해 빛이 방출되는 현상은 1907년 영국의 라디오 엔지니어인 Henry Joseph Round에 의해 발견되었다.^[2] 당시 Round는 비싼 진공관을 대체하기 위해 유망한 금속-반도체 탄화규소(SiC, Carborundum) 다이오드의 전기적 특성을 연구하는 과정에서 SiC에 고전압을 인가하면 노란색, 녹색, 오렌지색, 청색 빛이 방출되는 현상을 관찰하였으며, 이런 전류발광(electroluminescence) 현상을 두 문단으로 이루어진 짧은 논문으로 발표하였다.^[2] Electrical World에 발표된 이 논문은 LED 100여 년 역사를 여는 첫 번째 논문으로 평가되고 있다. [그림 1]

Round가 발표한 “Curious” 전류발광 현상은 현재 고체조명(solid-state lighting, SSL) 혁명의 시작을 알리는 중요한 사건이었음에도 불구하고 그 당시에는 별다른 주목을 받지 못하며 잊혀지다가, 1923년 20살의 러시아 과학자인 Oleg Vladimirovich Lossev에 의해서 재조명되었다. Lossev는 SiC 금속-반도체 다이오드에 순방향 바이어스(forward bias)뿐만 아니라 역방향 바이어스

REFERENCES

- [1] E. F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 2nd Edition (Cambridge University Press, 2006).
- [2] H. J. Round, *Electrical World* **49**, 309 (1907).

A Note on Carborundum.

To the Editors of *Electrical World*:

SMS:—During an investigation of the unsymmetrical passage of current through a contact of carborundum and other substances a curious phenomenon was noted. On applying a potential of 10 volts between two points on a crystal of carborundum, the crystal gave out a yellowish light. Only one or two specimens could be found which gave a bright glow on such a low voltage, but with 110 volts a large number could be found to glow. In some crystals only edges gave the light and others gave instead of a yellow light green, orange or blue. In all cases tested the glow appears to come from the negative pole. a bright blue-green spark appearing at the positive pole. In a single crystal, if contact is made near the center with the negative pole, and the positive pole is put in contact at any other place, only one section of the crystal will glow and that the same section wherever the positive pole is placed.

There seems to be some connection between the above effect and the e.m.f. produced by a junction of carborundum and another conductor when heated by a direct or alternating current; but the connection may be only secondary as an obvious explanation of the e.m.f. effect is the thermoelectric one. The writer would be glad of references to any published account of an investigation of this or any allied phenomena.

NEW YORK, N. Y.

H. J. ROUND.

Fig. 1. Photograph of Henry Joseph Round (1881-1966), SiC crystal (carborundum), and publication reporting the first observation of electroluminescence from a SiC LED. (Adapted from [1])

(reverse bias)를 가해주었을 때에도 전류발광 현상이 일어남을 관찰하였으며 최초로 전류발광 현상을 촬영하여 논문에 게재하였다.^[3-5] 현재의 LED가 반도체 p-n 접합을 기본 구조로 하며 순방향 바이어스에서만 발광하는 것과는 달리, Round와 Lossev가 보고한 SiC 금속-반도체 다이오드는 역방향 바이어스 조건에서도 발광 현상을 보였는데, 이는 순방향 바이어스에서의 소수 나르개 주입과 역방향 바이어스에서의 충격이온화 현상에 의한 발광 재결합 기구에 의한 것으로 현재 해석되고 있다. Lossev는 전류발광 현상에 대한 몇 가지 흥미로운 연구를 수행했다. 그는 발광하는 샘플의 표면에 벤젠을 떨어뜨린 후 증발 속도를 측정함으로써, 이러한 발광현상이 백열에 의한 고온 발광현상(heat glow, incandescence)이 아니라 저온 방전 현상(cold electronic discharge)과 매우 흡사한 과정에 의한다는 것을 설명하였다. 또한 그는 발광의 on/off 속도가 무척 빨라서 “light-relay”에 적합한 소자, 즉, 광통신에 사용할 수 있는 광소자로 응용이 가능하다는 것을 예견했다.

1950년대 초반 미국 New Jersey의 Signal Corps Engineering Laboratories에 있던 Kurt Lehovc와 그의 동료들은 SiC 결정에서 450 nm ~ 650 nm의 빛이 방출되고 외부양자효율(external quantum efficiency, EQE)이 약 0.000001%임을 발표하였다.^[6,7] 이들은 SiC 결정이 p-n 접합을 이루고 있다고 가정하고, 순방향(easy flow direction) 바이어스를 인가하면 소수 나르개가 p-n 접합의 경계를 지나 주입되고 다수 나르개와 재결합하면서 발광이 일어난다고 설명했다. SiC 결정 내에 p-n 접합이 실제로 이루어져 있었는지에 대해서는 논란의 여지가 있지만, 전류 발광 현상에 대해 최초의 현대적인 해석을 내놓았다는 점에서 중요한 업적을 이루었다고 생각된다. 1960년대 후반에 SiC p-n

Fig. 2. Oleg Vladimirovich Lossev (1903-1942) and detailed current-voltage characteristics of SiC metal-semiconductor junction diode published in 1928.^[5] Inset shows the first photograph of electroluminescence from SiC metal-semiconductor junction diode.^[4]

Fig. 3. Photograph of Kurt Lehovc who provided the first correct interpretation of light emission from p-n junctions in terms of minority carrier injection illustrated in a band diagram.^[1,6]

접합 청색 LED가 구현되었으나 효율이 0.005%로 매우 낮았으며,^[8] 이는 SiC가 간접천이형 에너지띠(indirect bandgap) 물질임에 기인한다. 1990년대 초반까지 상업적으로 생산되었던 SiC 기반 LED는 낮은 효율로 인해, 새롭게 등장한 III-V족 화합물반도체 기반 LED에 밀려 자취를 감추게 되었다.

III-V족 화합물반도체 LED의 발전

1950년대에 III-V족 화합물반도체 성장 기술이 발달하면서 GaAs, GaP 등의 반도체는 비효율적인 SiC를 대체하고 발광 효율이 우수한 물질로 부상하였다. 특히 GaAs 단결정의 구현은

REFERENCES

- [3] O. V. Lossev, *Telegrafia i Telefonía*, **18**, 61 (1923).
- [4] O. V. Lossev, *Wireless World and Radio Review* **271**, 93 (1924).
- [5] O. V. Lossev, *Philosophical Magazine* **6**, 1024 (1928).
- [6] K. Lehovc *et al.*, *Phys. Rev.* **83**, 603 (1951).
- [7] K. Lehovc *et al.*, *Phys. Rev.* **89**, 20 (1953).
- [8] R. M. Potter *et al.*, *J. Appl. Phys.* **40**, 2253 (1969).

Fig. 4. Photograph of Nick Holonyak Jr., pioneer of LEDs, and the figure showing red “visible” emission.^[12]

III-V족 화합물반도체 기반의 단결정 박막 성장을 위한 기판 (substrate) 기술에 획기적 발전이 되었으며,^[9] General Electric (GE), IBM, Lincoln Laboratories에 의해 주도된 GaAs LED와 반도체 레이저의 초기 개발에 결정적인 breakthrough 기술로서 활용되었다. GaAs 기판에 기상증착법(Vapor Phase Epitaxy) 또는 액상증착법(Liquid Phase Epitaxial)으로 형성한 GaAs p-n 접합 적외선(870~980 nm) LED는 1960년대 초반에 발표되었다. 이후 Si 도판트(dopant)가 GaAs LPE 성장 온도에 따라 주개(donor) 또는 받개(acceptor)로 작용한다는 점을 이용해서 고품질 GaAs p-n 접합을 형성하여 외부양자효율이 6%가 되는 적외선 LED가 만들어졌다.^[10] GaAs 기반 870 nm LED는 Texas Instruments사에 의해 최초로 상업화되었으며, 당시 LED 소자의 한 개의 가격은 130달러나 되었다고 한다.

GaAs 기반 적외선 LED가 만들어지면서 가시광선 LED 구현에 대한 사람들의 관심이 높아졌다. III-V족 화합물반도체 기반의 첫 번째 가시광선 영역의 발광소자는 오렌지색 GaP 금속-반도체 접합 다이오드로, 1955년 Signal Corps Engineering Laboratories의 Wolff와 그의 동료들에 의해 실현되었다.^[11] 그러나 금속-반도체 접합구조에서 충격이온화 현상에 기인한 발광 재결합 기구는 p-n 접합 발광 다이오드에 비해 효율이 극히 낮아서 상업화에는 적합하지 않았다. 1960년대와 70년대에는 적색, 노란색, 주황색, 녹색 등 다양한 파장의 발광을 하는 GaAsP, N-doped GaP, N-doped GaAsP, Zn- and O-doped GaP III-V족 화합물반도체의 개발을 통해 발광소자 성능이 크게 향상되었다. 특히, Nick Holonyak Jr.는 다수의 연구자들이 적외선 영역의 발광소자에 집중해서 연구할 때에 성분비 조절이 가능한 Ga(As_{1-x}P_x) 단결정을 성장하는 방법을 개발하고, 이를 통해 가시광선 영역의 발광소자를 실현하였으며 그 결과를 Applied Physics Letters 첫 번째 호에 게재하였다.^[12] 그의 적색 발광 다

Fig. 5. Examples of early usages of GaAsP, N-doped GaP visible LEDs: AT&T telephone with the dial illuminated by two green N-doped GaP LEDs, Pulsar calculator watch with LED display released in 1975 by Hamilton Corporation, and programmable pocket calculator of the Texas Instruments (1976). [Adapted from [1]]

이오드는 최초의 실용적인 가시광선 발광소자로 인정받고 있다. 초기 GaP, GaAsP 기반 가시광선 LED는 주로 시계, 계산기, 전화기의 다이얼 패드, 회로기판 등에 사용되었다. [그림 5]

1980년대에 접어들면서 Hewlett-Packard와 Toshiba를 중심으로 고효율 발광 소재로서 AlGaInP 화합물반도체에 대한 활발한 연구가 진행되었다. [그림 6]은 AlGaInP 화합물반도체의 밴드갭과 격자상수에 대한 도표이다. AlP와 GaP는 둘 다 간접천이형 밴드갭 물질이며, InP는 발광소자로 적합한 직접천이형 밴드갭 물질이다. GaAs 기판에 격자정합을 이루는 AlGaInP 물질은 2.33 eV에서 직접천이-간접천이 변환이 이루어지므로, 532 nm 파장보다 긴 장파장 영역, 즉 적색~황색 발광을 위한 LED로 사용되고 있다. 고품질 단결정 성장 기술, 다중양자우물(multiple quantum well) 구조의 발광층, 광추출효율 향상 기술, 투명 GaP 기판 기술 등의 개발로 AlGaInP 기반 장파장 가시광선 LED의 효율이 기존의 LED에 비해 월등히 높아졌으며, AlGaInP 반도체는 GaInN와 더불어 고효율 가시광선 LED를 위한 소재로서 현재까지 널리 사용되고 있다.

REFERENCES

- [9] H. Welker, Zeitschrift für Naturforschung **8a**, 248 (1953).
- [10] H. Rupprecht *et al.*, Appl. Phys. Lett. **9**, 221 (1966).
- [11] G. A. Wolff *et al.*, Phys. Rev. **100**, 1144 (1955).
- [12] N. Holonyak Jr. and S. F. Bevacqua, Appl. Phys. Lett. **1**, 82 (1962).

Fig. 6. Bandgap and wavelength as a function of lattice constant of AlGaInP (Adapted from [1]).

GaN 기반 청색 LED

가시광선의 단파장 영역, 즉 청색~자색 발광소자에 대한 연구는 1960년대 후반 미국 RCA에서 시작되었다. Paul Maruska는 최초로 단결정 GaN 박막을 실현하였으며, 이는 청색 발광소자의 연구 역사에 최초의 breakthrough로 인정되고 있다.^[13] 그러나 성장된 GaN 박막은 결정결함에 의해 자연적으로 n-형 특성을 나타내었으며, p-형으로 도핑하고자 하는 모든 시도는 실패하였다. 1971년 RCA의 Jacques Pankove와 동료들은 금속-절연체-반도체(metal-insulator-semiconductor, MIS) 다이오드를 제작하여 최초로 전류주입에 의한 녹색/청색 발광을 GaN로 실현하였으나^[14] 효율이 너무 낮았고, 그들의 프로젝트는 1970년대 초에 종료되었다. 그 후로 GaN의 p-형 도핑은 오랜 난제로 남아 있었으며, 많은 연구자들은 ZnSe 등의 II-VI족 화합물반도체로 눈을 돌려 연구하기 시작했으나, reliability에 치명적인 단점이 있어서 청색 발광소자로서의 ZnSe에 대한 연구는 결국 중단되었다. 1989년 일본 나고야 대학의 Isamu Akasaki 교수와 그의 학생 Hiroshi Amano는 Mg로 도핑된 GaN를 주사전자현미경으로 관찰한 후에 p-형 전도성이 생긴다는 사실을 우연히 발견하였으며, 이 방법을 low-energy electron-beam irradiation(LEEBI)로 명명하였다.^[15] 이 연구는 p-형 GaN를 실현할 수 있다는 것을 보여준 것으로 발광소자 역사상 가장 중요한 발견의 하나로 여겨진다. 이 팀은 3년 뒤에 1%의 효율을 나타내는 GaN p-n 접합 발광 다이오드를 최초로 발표하였으나,^[16] 곧이어 일본 니치아(Nichia)의 Shuji Nakamura가 열처리 과정을 통해 보다 손쉽게 Mg 도핑된 GaN에 p-형 전도성을 갖게 하는 방법을 개발하였으며, 이를 토대로 보다 효율적이고 양산 가능한 청색 발광 다이오드를 개발하였다.^[17] 현재 조명용 백색광 LED의 근간이 되는 GaN 기반 청색 LED는 Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, Shuji Nakamura, 세 연구자들의 breakthrough에 의해 현실화되었으며, 이들은 이 공

Fig. 7. Photos of winners of Nobel Prize in Physics 2014. Professors Isamu Akasaki, Hiroshi Amano, and Shuji Nakamura.

Fig. 8. Bandgap and wavelength as a function of lattice constant of AlGaInN material system (Adopted from [1]).

로 2014 노벨 물리학상을 수상하게 되었다.^[18]

[그림 8]은 AlN, GaN, InN 화합물반도체의 밴드갭과 격자상수이다. GaInN는 자색, 청색, 녹색 LED로 사용되고 있고, 최근에 들어 AlGaIn 자외선 LED에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

백색광 LED

반도체 발광 다이오드는 기본적으로 단색 광원이다. 가시광의 장파장 영역은 AlGaInP 계열, 단파장 영역은 GaInN 계열의 화합물 반도체를 발광원으로 사용함을 이미 언급한 바 있다. 단색 광원으로서의 LED는 주로 신호등, 전광판, 옥외 디스플레이 등 정보 전달용으로 많이 사용되어 왔다. 정보 전달을 넘어서 조명용 광원으로 사용하기 위해서는 백색광을 만들어야 하는데, 주로 청색 LED와 노란색 인광물질(phosphors)의 조합에 의한 백색광

REFERENCES

- [13] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, 327 (1969).
- [14] J. I. Pankove *et al.*, Journal of Luminescence **4**, 63 (1971).
- [15] H. Amano *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics **28**, L2112 (1989).
- [16] I. Akasaki *et al.*, Institute Physics Conference Series **129**, 851 (1992).
- [17] S. Nakamura *et al.*, Japanese Journal of Applied Physics **30**, L 1708 (1991).
- [18] Press Release - Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2014.

Fig. 9. Spectrum of a white LED based on a blue LED with yellow phosphor layer. Part of blue photons are transmitted through the phosphor layer, and part of them are absorbed and down-converted into yellow fluorescence. The combination of blue electroluminescence and yellow phosphorescence makes a white spectrum to human eyes. (Adapted from [1]).

LED가 Nichia에 의해 개발되었고, 현재까지 널리 사용되고 있다 [그림 9]. 한편 [그림 10]은 시대에 따른 인류 역사상 중요한 조명용 광원의 변화와 해당 광원들의 효율을 도식적으로 나타낸 것이다. 기존의 백열등이나 형광등은 효율이 높지 않고 환경적인 반면, 백색광 LED는 이론적으로 300 lm/W 이상의 효율을 낼 수 있으므로 궁극적인 조명용 광원으로 적합하다. 전 세계적으로 생산되는 전력의 상당량이 조명에 쓰이고 있음을 감안할 때, 기존의 저효율-환경적인 광원을 LED기반 조명으로 대체할 때, 인류가 처한 에너지-환경 위기에서 벗어날 수 있는 단초를 제공할 수 있다는 점에서 그 영향이 지대하다고 생각되며, 이런 사실이 노벨상 선정에 결정적인 요인으로 작용했다고 판단된다.

미래형 융합 광원으로서의 LED

반도체 발광 다이오드가 기존의 광원들(백열등, 형광등)의 낮은 효율과 환경적인 측면을 극복하는 대체광원으로서 눈부신 발전을 이루어왔다. 이러한 대체광원으로서의 활용 이외에도, 기존의 광원과는 근본적으로 구별되는 LED의 중요한 특징, 즉 발광 특성의 제어가 용이하다는 이점을 이용하면 미래의 복합-다기능성 스마트 광원으로서의 응용 범위가 매우 넓을 것으로 예상된다.^[20] 제어가 가능한 발광 특성으로는 스펙트럼, 편광, 색온도, on/off 변조, 그리고 공간적인 발광 패턴 등이 있다. [그림 11] 이러한 LED의 발광 특성 제어를 통해 기존의 광원이 갖는 조명 기능에 새로운 기능성을 추가하는 복합-다기능성 “smart lighting”에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 현재 연구가 진행되고 있는 smart lighting의 예로는 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)의 효율을 획기적으로 향상시킬 수 있는 백라이트링 소자로서 편광 제어 발광 다이오드, 백색광의 색온도 조절을 통한 well-being/감성 조명, 치료용 조명, on/off 모뮬레이션을 이

Fig. 10. LED lamps require less power to emit light than the older light sources. Efficiency is denoted in luminous flux (measured in lumen) per unit added power (measured in watt). As about one fourth of world electricity consumption is used for lighting purposes, the highly energy-efficient LED lamps contribute to saving the Earth's resources.^[19]

Fig. 11. Schematic flow showing the development of LED from a new lighting source replacing conventional ones to “smart” lighting enabled by LED’s controllability of its spectrum, polarization, color temperature, modulation, and spatial distribution.

용한 가시광선 통신 등이 있다. 이러한 예는 smart lighting 개념의 수많은 적용 예 중 일부에 불과하며, 이 개념을 이용하여 농업, 어업, 바이오, 통신, 디스플레이 등의 넓은 분야에 유용한 다기능성/지능형 광원으로서 계속 발전할 것으로 예상된다.

결론

본고에서는 1907년 SiC로부터 최초로 전류발광 현상을 발견한 이후로부터 2014년 노벨상 수상에 이르기까지 100여 년 LED의 역사에 대해 기술하였다. AlGaInP와 GaInN 기반 화합물 반도체 성장 기술과 광추출효율 향상 기술을 비롯한 소자 기술의 발전으로 가시광선 LED는 비약적인 발전을 해왔다. 특히 2014년 노벨 물리학상을 수상한 세 명의 과학자에 의해 개발된 청색 LED는 기존의 조명용 광원을 대체하는 일대 혁명을 이루어 내고 있으며, LED는 대체조명으로서의 기능을 넘어 가까운 미래에 복합-다기능 스마트 조명으로 발전할 것으로 예상된다.

REFERENCES

- [19] Press Release - Popular Background on the Nobel Prize in Physics 2014.
- [20] E. F. Schubert and Jong Kyu Kim, Science **308**, 1274 (2005).