

PDP형광체 연구동향

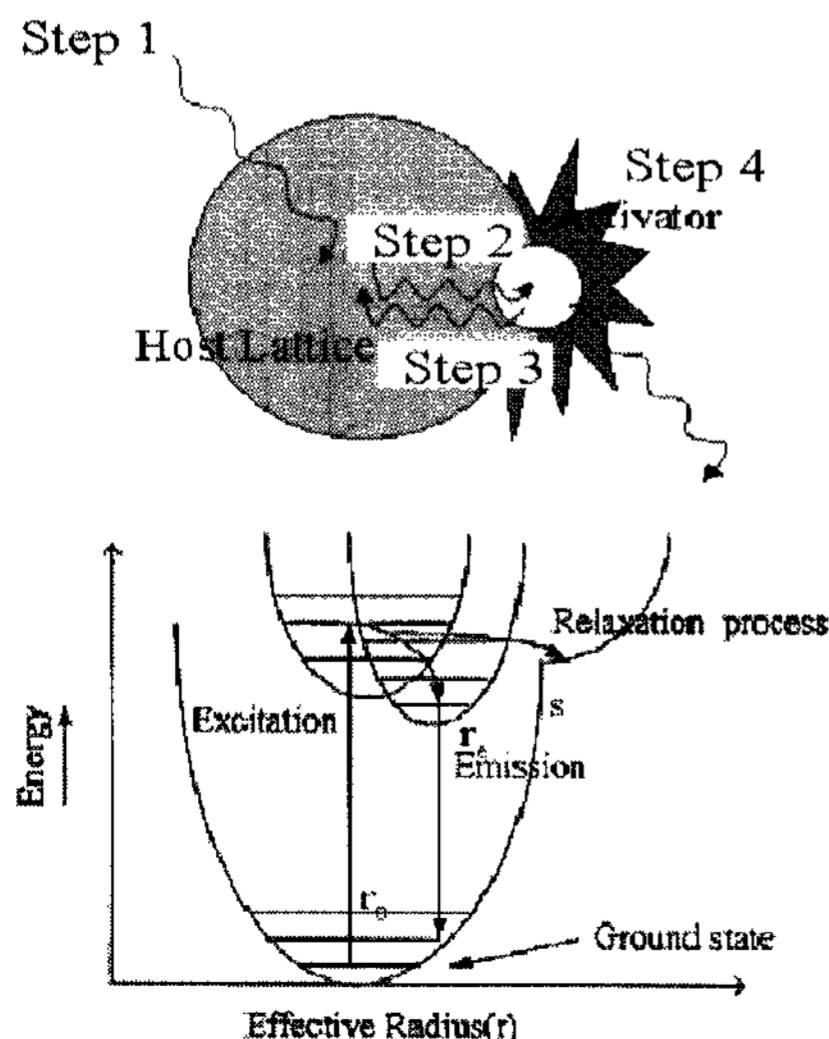
박희동, 강윤찬(한국화학연구원)

I. 서론

플라즈마 디스플레이는 기체 방전을 이용한 표시소자로 구동원리는 두 개의 좁은 평판 유리관 사이에 네온이나 제논 등의 불활성 가스를 봉입하고 유리면에 부착된 투명 전극을 이용하여 고전압을 인가하면 플라즈마 상태에서 방출되는 147nm와 173nm의 진공 자외선이 유리면에 코팅된 적색, 녹색 및 청색 형광체를 여기시켜 발광이 이루어지도록 한 것이다. 형광체는 full color 플라즈마 디스플레이 제작을 위하여 필수적인 중요기술이고 또한 향후 기대되는 플라즈마 디스플레이 시장을 고려해 볼 때, 우수한 패널 제작을 위해 고효율, 고색순도, 고휘도 및 긴 수명을 갖

는 형광체의 개발이 필수적이다.

형광체란 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 자체 물질이 가지는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선의 에너지로 전환시키는 물질로서 유기물 및 무기물 형광체가 있다. <그림 1>은 형광물질의 발광 기구를 보여준다. 플라즈마 디스플레이용 형광체는 무기물 형광체로서 그 구성은 간단히 모체와 활성제로 이루어져 있다. 활성제는 첨가된 양이온의 전이금속으로 이루어져 있으며, 실제로 발광하는 발광센터 역할을 하며 모체에 미량 첨가된다. PDP용 형광체는 플라즈마 상태에서 방출되는 진공자외선을 이용하여 형광체를 여기 발광시키므로 주변 조건인 가스의 종류와 구동전압의 조건에 따라 발광효율이 달라진다.



STEP 1 : Absorption

Absorption of energy from radiative source

STEP 2 : Excitation

Exciting radiation is absorbed by the activator

STEP 3 : Relaxation

Relaxation of exciting radiation

STEP 4 : Emission

Radiative return to the ground state

<그림 1> 형광물질의 발광 원리

일반적으로 PDP용 형광체는 Ne과 Xe의 페닝 가스 방전시 발생하는 147nm와 173nm 파장을 효율적으로 흡수하여 각각의 고유한 가시광선을 방출시키기 때문에 이 진공자외선 영역에서 강한 흡수가 일어나는 형광체를 선택하는 것이 중요하다. 이러한 진공자외선 흡수 특성은 모체에 따른 성질로 모체의 흡수 특성에 의해 좌우된다. 또한 패널 작동시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 대한 강한 내성을 갖는 것이 요구되어진다. 이러한 특성 역시 모체의 특성에 좌우되므로 고효율의 흡수 특성과 열적 안정성을 가지는 모체를 선택하는 것이 매우 중요하다. 뿐만 아니라 고른 입도 분포와 구형에 가까운 형상을 가질수록 좋은 효율을 가지며, 진공자외선이 형광체 내부로 침입할 수 있는 깊이는 수십에서 수백 나노미터에 불과하기 때문에 형광체의 표면 특성이 매우 중요한 것으로 알려져 있다. 현재, 1~5 μm 사이의 입도를 가지는 형광체가 패널상의 도포공정에 가장 적절한 것으로 밝혀졌다. 따라서 구형의 고른 입도를 가진 형광체를 제조하기 위하여 여러 가지 제조 방법이 이용되고 있다.

PDP용 형광체에서 또 하나 고려해야 할 사항은 잔광시간이다. 일반적으로 PDP용 형광체의 잔광시간은 화면상 인간의 눈이 인지하는데 무리가 없는 1~5msec가 가장 적당하며, 만일 0.1msec 이하로 너무 짧으면 화면상의 점멸 효과가 생기며 반대로 10msec 이상으로 너무 길면 잔상이 남는다. 현재 PDP용 형광체는 적색으로 (Y, Gd)BO₃:Eu³⁺, 녹색으로 Zn₂SiO₄:Mn²⁺, 청색으로 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺이 사용되고 있다. 이들 형광체들은 대부분의 PDP에 주된 형광물질로서 적용되어지고 있지만 PDP에서 요구되어지는 물성을 완전히 만족시키지 못하고 있다. 기존에 잘 알려진 상기의 형광물질들에 대한 특성에 대해서는 기존의 논문들에서 잘 다루어져 있기 때문에 본 리뷰 논문에서는 각각의 형광물질들이 가지고 있는 문제점과 해결방안, 그리고 합성방법에 대해 주로 다루고자 한다.¹¹⁻⁴¹

III. 본 론

1. 청색 형광물질

PDP용 형광물질에서 가장 문제가 되는 것은 청색 형광물질로서 PDP의 성공적인 개발 여부를 결정지을 수도 있는 중요한 변수로서 인식되어지고 있다. 청색 형광물질은 조성이 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺로 휘도 개선과 열화 및 수명 특성 개선이 필요하다. 청색 형광물질은 발광 중심으로 중요하게 작용하는 율로피움이 +2가로 존재하기 때문에 환원 분위기 하에서 합성되어진다. 즉, 일반적으로 율로피움은 +3가로 존재하기 때문에 합성 시에 환원 분위기를 조성해 줌으로서 율로피움을 +2가로 환원시켜 준다. 따라서 PDP의 제조 과정에서 고온의 열이 가해지는 공정 후에 청색 형광물질의 열화에 의한 휘도 감소가 큰 문제점으로 작용하고 있다. PDP 제조 공정 상에서 청색 형광물질의 열화에 가장 큰 영향을 미치는 공정으로는 스크린 인쇄법에 의해 격벽 내부에 형광체 층을 형성하고 유기 바인더를 날려보내는 열처리 공정, 전면판과 배면판을 조립하여 기밀성을 유지하게 하는 공정인 봉착 공정, 패널 내부 구조물에 흡착되어 있는 불순 가스를 제거하는 목적인 고온 진공 배기 공정 및 상하판 유리를 합착한 후 패널의 방전 특성을 안정화 시켜 저전압 구동 및 오염물질 제거를 위해 실시하는 aging 공정이다. 열화 문제와 더불어 청색 형광물질에는 수명 문제도 존재한다. 장시간 동안 진공자외선 하에 노출되면 청색 발광 형광체 표면이 손상되어 발광 세기가 줄어드는 것으로 보고되어져 있다. 청색 형광물질의 열화 문제를 해결하기 위해서는 형광체 자체 특성을 개선하려는 노력과 제조 공정을 변화시키려는 두 가지 방향으로 이루어지고 있다.

제조 공정 변화를 통한 형광체 문제 해결 방법으로는 보다 낮은 온도에서 분해되는 바인더 조성의 개발과 바인더 분해시의 분위기 조절, 저온 패널 봉착 공정의 개발, 잉크젯과 같은 새로운 형광체 도포 공정의 개발 등이 있다. 특히 잉크젯 방식에 의한 형광체 도포 공정 개발은 기존의 고

온에서 분해되는 바인더 대신 보다 낮은 온도에서 분해가 이루어지는 바인더의 사용이 가능하기 때문에 형광물질의 열화 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 차세대 고휘질 PDP 개발에 있어서도 대응이 가능한 기술로 인식되어 최근에 많이 연구 개발되어지고 있다. 하지만 이러한 잉크젯 방식에 의한 형광체 도포 공정 개발에 있어서는 구형의 형상과 보다 미세한 형광체 분말이 요구되어지기 때문에 기존에 개발되어진 형광물질의 적용이 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 최근에 기상법이나 액상법과 같이 형광체 분말의 형태와 크기를 제어할 수 있는 제조 공정들이 많이 연구되어지고 있으며, 이를 통한 대량생산 공정 개발 연구가 국내외적으로 활발하다.

청색 형광물질 자체 특성 변화에 의한 열화문제 해결 방안으로는 보다 열적으로 안정한 새로운 형광물질 탐색과 기존 청색 형광물질의 특성을 개선하는 두 가지 방법으로 이루어지고 있으나 아직 명확한 해법은 나오지 않고 있다. 청색 형광물질의 열화 원인에 대한 연구도 활발하며^[5-7], 그 원인으로는 유로피움의 +2가에서 +3가로의 산화, BAM 결정 구조의 변화, 수분의 침투 등으로 다양하다. 그 해결 방안으로는 BAM 조성의 최적화 및 결정성의 향상으로 요약되어진다. BAM 조성의 최적화에 의한 열화 개선 방법으로는 Ba/Al 비의 변화, 유로피움 농도의 변화, Ba 및 Mg의 일부를 Sr 및 Mn 등으로의 치환 방법 등이 많이 보고되어졌다.^[7,8] 또한 열화 문제는 근본적으로 해결이 불가능하기 때문에 새로운 제조 방법의 개발 등에 의해 청색 형광물질의 발광 세기를 획기적으로 높이고자 하는 노력도 활발하다.

청색 형광물질 합성에 있어서는 일반적인 고상법에서도 많은 연구가 이루어지고 있고 최근에도 꾸준히 새로운 결과들이 발표되어지고 있다. 고상법에 의한 BAM 형광물질 합성에 있어서는 모체를 구성하는 바륨, 마그네슘 및 알루미늄과 활성제인 유로피움의 산화물들을 볼밀링에 의해 잘 혼합하고 환원 분위기 하에서 열처리 공정을 거쳐 최종 형광체를 얻는다. 이때 순수한 BAM

결정을 얻기 위해서는 1600°C 이상의 고온이 필요하기 때문에 소성 온도를 1400°C 정도로 낮추기 위해 AlF_3 와 같은 용제가 필수적으로 사용되어진다. 이러한 고상법에 의한 제조법에 의해서는 BAM 형광물질의 결정 성장 특성 때문에 판상 형태의 분말들이 얻어진다. 따라서 이러한 판상 결정 성장을 제어하고 보다 균일한 형태의 청색 형광체를 합성하고자 하는 노력이 활발하다. 그 대표적인 예가 모체의 대부분을 구성하는 알루미늄의 출발 원료물질로서 구형의 알루미늄을 활용하는 것이다.^[9] 청색 형광물질 구성 성분 중 알루미늄의 휘발성이 제일 낮아 알루미늄을 중심으로 반응이 진행되기 때문이다. 따라서 구형의 알루미늄을 출발물질로 사용하면 얻어지는 BAM:Eu 형광물질도 구형의 형상을 가지게 된다. 이때 구형 알루미늄의 크기를 조절함으로써 제조되어지는 BAM:Eu 형광물질의 크기도 제어가 가능하며, 합성 온도를 낮추기 위해 AlF_3 를 소량 사용하더라도 구형의 형상을 그대로 유지할 수 있음이 보고되어졌다.

기상법에 의한 BAM:Eu 형광물질 합성도 활발하다. 미세한 액적을 활용하는 분무열분해법은 구형의 형광물질 합성에 많은 장점을 가지고 있다.^[10-15] 액적의 건조시에 각각의 구성 성분들을 나노미터 수준으로 혼합이 가능하기 때문에 고상법에서 필수적으로 사용되어지는 용제의 사용 없이도 1300°C 이상에서 결정성이 좋은 청색 형광체의 제조가 가능하다. 분무열분해 공정에서 가장 중요한 것은 분말의 형태와 크기를 제어하는 기술이다. 분무열분해 공정에서 형광체 분말의 크기를 제어하는 방법으로는 액적의 크기를 조절하는 방법과 용액의 농도를 변화시키는 방법이 있다. 수 마이크론 크기의 분말을 합성하기 위해서는 액적의 크기가 10 마이크론 이하로 작아야 하기 때문에 이 정도 크기의 액적을 다량으로 발생시킬 수 있는 초음파 액적 발생 장치가 많이 사용되어진다. 같은 액적 크기에서는 용액의 농도가 높을수록 보다 큰 분말들이 얻어지지만 용액의 농도가 낮아지면 분말의 생산성에 문제가 있기 때문에 용액의 농도는 1M 이상이 적당하

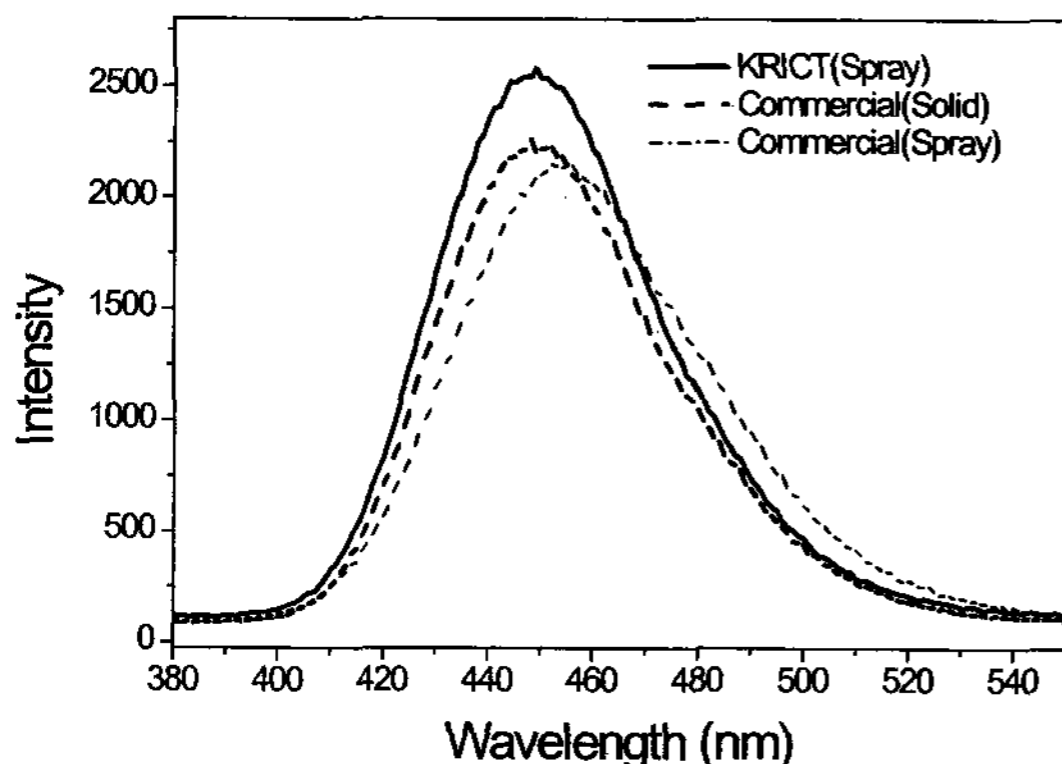
며 이때 제조되어지는 분말들의 평균 크기는 용액의 농도에 따라 1~3 마이크론까지 조절이 가능하다. BAM:Eu 형광물질의 판상 결정 성장 특성을 억제하고 구형의 형태를 유지하는 것도 어려운 문제이다. 일반적인 분무열분해 공정에서 제조되어지는 분말들은 매우 속이 비고 다공성인 특성을 가지기 때문에 고온의 소성 공정에서 판상으로 결정 성장하여 구형의 형태가 깨어지는 문제가 발생한다. 특히 분무열분해 공정을 통해 형광체 분말들을 대량으로 합성하기 위해서는 장치의 크기 증가, 운반기체 유속의 증가, 체류시간의 감소 등으로 제조 조건이 보다 열악해지기 때문에 더욱더 형광체 분말의 형태 제어가 어렵다. 따라서 고온의 소성 후에도 구형의 형태를 유지하기 위해서는 분무열분해 공정에서 매우 치밀한 구조의 분말 합성이 필요하며, 치밀한 구조를 가지는 형광체 분말이 보다 좋은 발광 특성을 가지기 때문에 형태 제어 기술이 분무열분해 공정에 있어서 제일 중요하다 할 수 있다. BAM:Eu 형광물질 합성에 있어서는 일반적으로 구성 성분들의 질산염들이 원료로서 사용되어진다. 이때 제조되어지는 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가져 고온의 소성 공정에서 구형의 형상이 깨어진다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 모체를 구성하는 알루미늄의 질산염 대신 알루미늄 무기 고분자 용액을 사용하는 기술이 개발되어졌다.^[16] 알루미늄 무기 고분자 용액을 사용하여 제조되어진 분말들은 매우 치밀한 구조를 가지기 때문에

최적의 발광 특성을 나타내는 1400°C의 소성 온도에서도 완벽한 구형의 형상을 가졌다.^[17] <그림 2>는 합성되어진 구형의 청색 형광물질과 고상법에 의해 합성되어진 상용의 제품과 비교한 진공자외선 하에서의 발광 특성을 나타낸다. 합성되어진 구형의 BAM:Eu 형광체 분말은 고상법에 의해 합성되어진 형광체보다 발광 세기가 10% 이상 증가하였다.

2. 녹색 형광물질

녹색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질로는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 으로 진공자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면에 잔광시간이 길고 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다. 이러한 기존 형광물질의 문제점을 어느 정도 해결하기 위해 $YBO_3:Tb$, $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 등이 일부 첨가되어 사용되어지기도 한다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 있어서 잔광시간을 줄이기 위한 방법으로는 활성화제인 망간의 도핑량을 증가시키거나 제2의 도핑 물질을 소량 첨가하는 두 가지 방법이 있다. 활성화제인 망간의 도핑량을 증가시켜 잔광시간을 줄이는 데 있어서는 진공자외선 하에서의 발광 강도 저하가 수반되는 문제점이 있다. 따라서 망간의 농도는 8~12 mol% 범위내에서 많이 제조되어지며, 이때 녹색 형광물질의 잔광시간은 7~9 msec 정도이다. 제2의 도핑 물질 첨가에 의한 녹색 형광물질의 잔광시간을 감소시키는 데 있어서는 발광 휘도 감소가 문제점으로 작용한다. 문헌에는 Ba^{2+} , Gd^{2+} 및 Al^{3+}/Li^{1+} 등의 소량 첨가에 의해 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광물질의 잔광시간이 1~3 msec 정도 줄어드나, 발광 휘도는 10~20% 감소하는 것으로 보고되어져 있다.^[18,19]

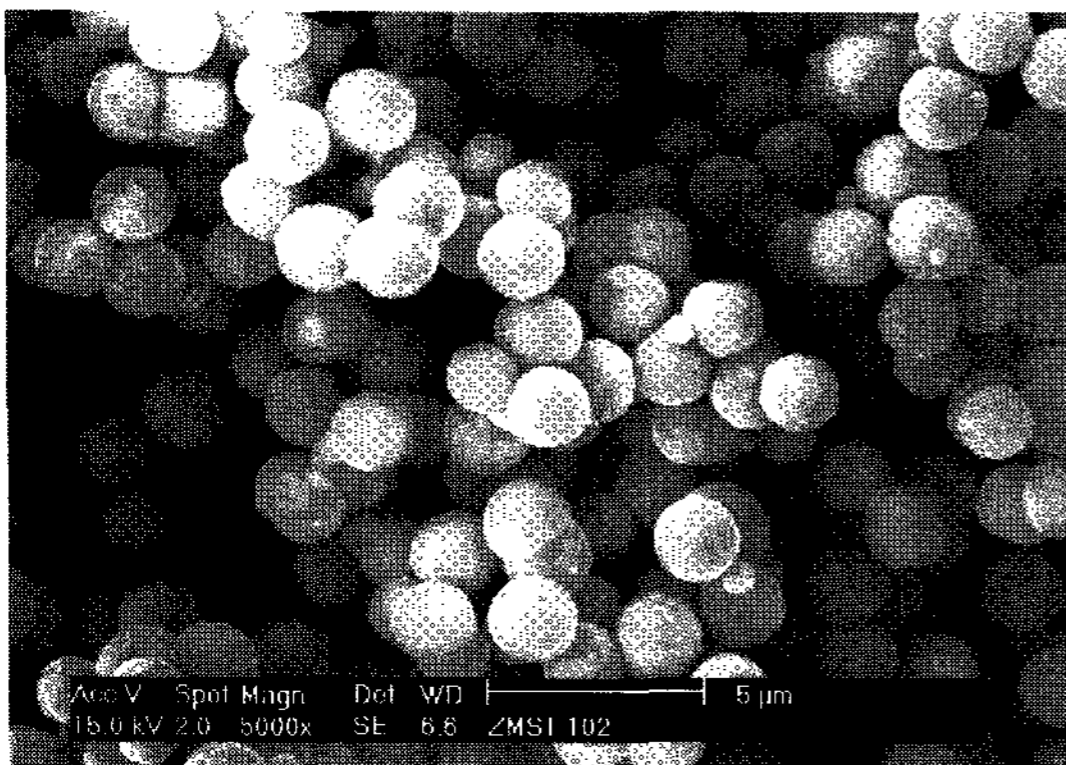
$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광물질의 제조에는 고상법, 액상법 및 기상법 모두가 다양하게 적용되어지고 있다. 고상법에 의한 제조 시에는 ZnO , SiO_2 및 $MnCO_3$ 분말이 기본 원료로 많이 사용되어지며 NH_4Cl , NH_4F 등이 용제로서 사용되어지기도 한다. 불밀에 의해 원료들을 균일하게 혼합하고 공기 분위기 하의 1300°C에서 수 시간 동안 소



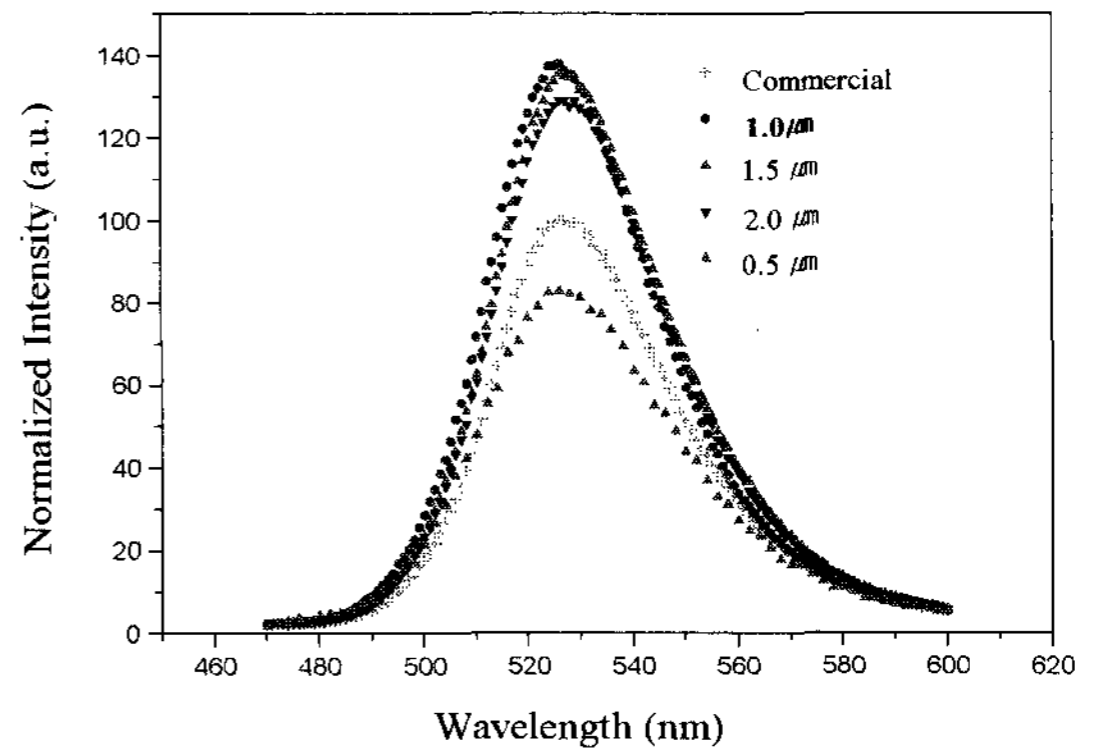
<그림 2> 청색 형광물질의 발광 특성

성 공정을 거쳐 결정성이 좋은 분말을 합성하고, 수소/질소 혼합가스를 이용한 환원분위기 하에서 875°C에서 2시간 동안 망간 성분을 +2가로 환원시켜 최종적으로 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광물질을 얻게 된다. 이러한 고상법에 의한 녹색 형광물질 제조에는 원료 분말의 순도와 입도 특성, 소성 및 환원 온도와 시간, 환원 분위기 등이 중요한 변수로서 작용하게 된다.

액상법은 액상의 상태에서 원료를 균일하게 혼합하므로 고순도의 미립 분말 제조가 가능하다. 액상법에 의한 녹색 형광물질의 제조에는 균일침전법과 졸-겔법이 많이 적용되어진다.^[20] 균일침전법에 의한 제조 공정을 보면 먼저 실리콘의 원료로서 알콕사이드인 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 에탄올과 증류수 혼합액에 용해시켜 용액을 제조하고 80°C로 가온하여 2시간 동안 가수분해 시킨다. 이 단계에서 Si 성분이 1차적으로 침전되며, 이 침전물을 여과하여 일정량의 망간이 함유되어 있는 아연 질산염 용액과 혼합시킨다. 이때 아연 및 망간 성분을 침전시키기 위해서 침전제인 옥살산을 첨가하여 2차 침전물을 얻는다. 이 침전물을 여과 및 에탄올에 세정하여 건조시키고 소성 및 환원 공정을 거쳐 최종 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광체를 얻게 된다. 액상법에서는 최적의 소성온도가 1050°C로 고상법의 1300°C보다 낮기 때문에 형광물질의 입도 및 형태 제어에 장점을 가진다. <그림 3>은 균일침전법에 의해 제조되어진 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광체의 전자현미경



<그림 3> 균일침전법에 의해 합성된 녹색 형광물질



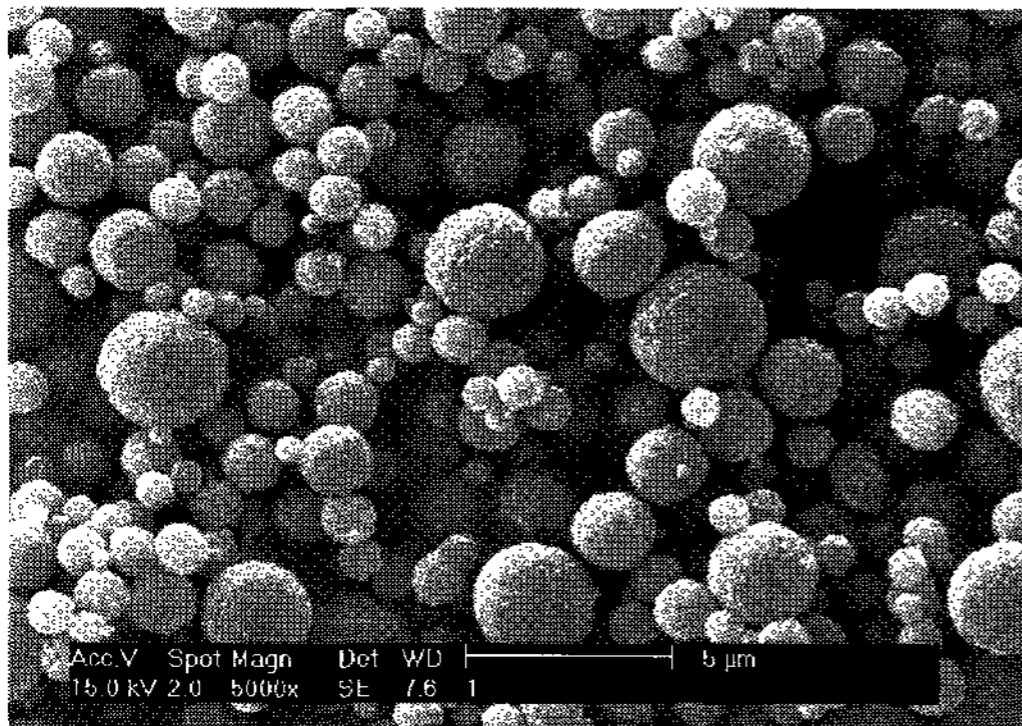
<그림 4> 균일침전법에 의해 합성된 녹색 형광물질의 발광 특성

사진을 나타낸다. 사진은 형광체 분말이 완벽한 구형의 형상을 가지고 있고 입도 분포가 매우 좁음을 보여준다. 이러한 균일침전법에 있어서는 Si 성분의 1차 침전 단계에서 실리카의 크기를 조절함으로써 최종적으로 얻어지는 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광물질의 크기를 서브마이크론에서 3마이크론까지 크기 조절이 가능하기 때문에 용도에 맞게 분말 크기를 조절하여 사용할 수 있다. 이러한 구형의 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광물질은 표면 결함을 발생시키는 밀링 공정을 거치지 않아 깨끗한 표면을 가지며, 분말 내부에 활성제인 망간이 골고루 분산되어져 있기 때문에 고상법에 의해 제조되어진 분말들보다 높은 발광 휘도를 가진다. <그림 4>는 균일침전법에 의해 입도가 제어된 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광물질의 진공자외선 하에서의 발광 세기를 고상법에 의해 합성되어진 상용 제품과 비교 한 것이다. 구형 형광물질의 평균 크기에 따라 발광 특성이 많이 변하고 있으며 상용품보다 우수한 발광 세기를 가지고 있다. 이러한 분말 크기에 따른 발광 특성은 균일침전법에서 제조되어진 녹색 형광물질의 특성이고 다른 제조 공정하에서는 분말 평균크기에 따른 발광 휘도 변화가 <그림 4>와는 다르게 나타날 수 있다.

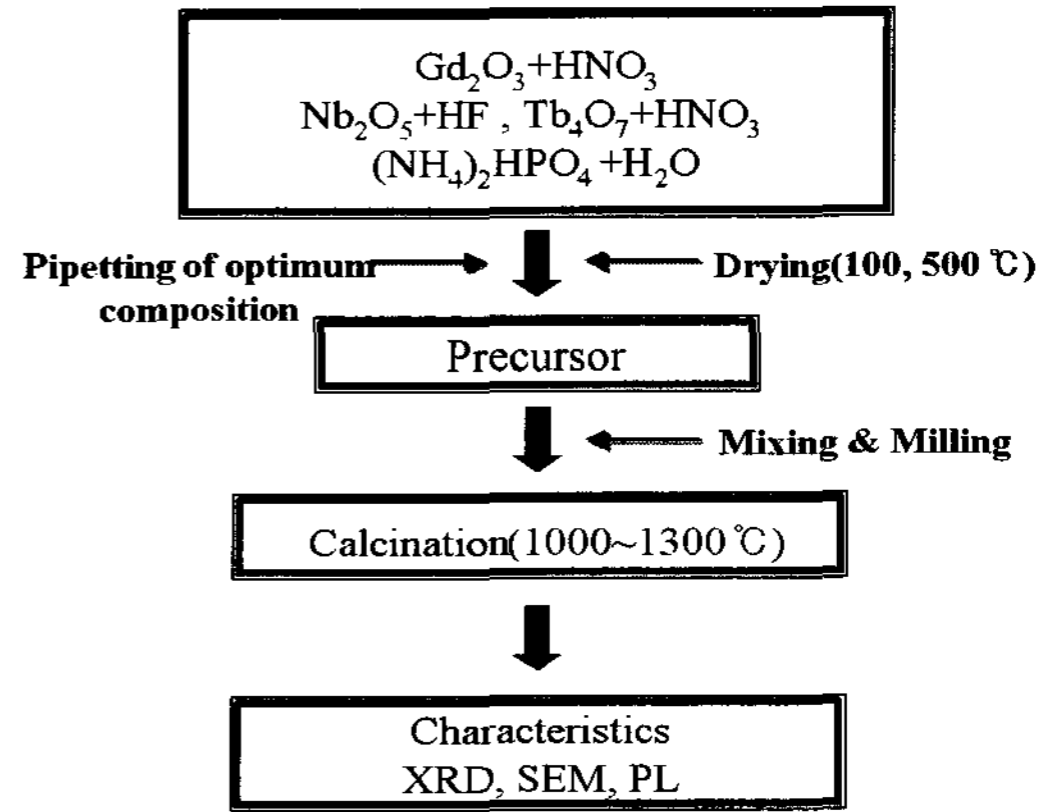
분무열분해법에 의한 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광체 분말의 합성에 있어서는 실리콘의 원료로서 TEOS와 fumed silica가 사용되어지며, 아연 및 망간의 원료로는 질산염, 초산염 및 황산염 등이 사용

되어진다. 분무열분해법에서도 원료들의 균일한 혼합이 가능하기 때문에 최적의 소성 및 환원 온도와 시간 등은 상기의 균일침전법의 제조 조건과 비슷하다. 분말의 형태는 모체를 구성하는 아연과 실리콘의 원료에 따라 많은 영향을 받는다. 실리콘의 원료로서 TEOS를 사용한 경우에 제조되어지는 분말은 대량 생산을 위한 제조 공정 조건하에서 구형의 형상이 일부 깨어지고 많이 패인 형태의 분말들이 합성되어진다. 반면에 fumed silica를 사용한 경우에 있어서는 완벽한 구형 형상의 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 분말들이 합성되어진다. <그림 5>는 fumed silica를 원료로하여 극한 제조 조건하에서 분무열분해법에 의해 합성되어진 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광체 분말들의 전자현미경 사진이다. 분말들은 완벽한 구형의 형상을 가지고 있으며 서로 간의 응집이 전혀 발생하지 않았다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 제조되어진 분말들은 밀링 공정을 전혀 거치지 않더라도 직접 패널 제조에 적용이 가능하다. 분말의 잔광시간을 7 msec로 줄이기 위해 망간의 도핑량을 10 mol%로 높게 했을 때 진공자외선 하에서의 발광 세기는 고상법에 의해 제조되어진 상용제품과 비교하여 10% 이상 높았다.

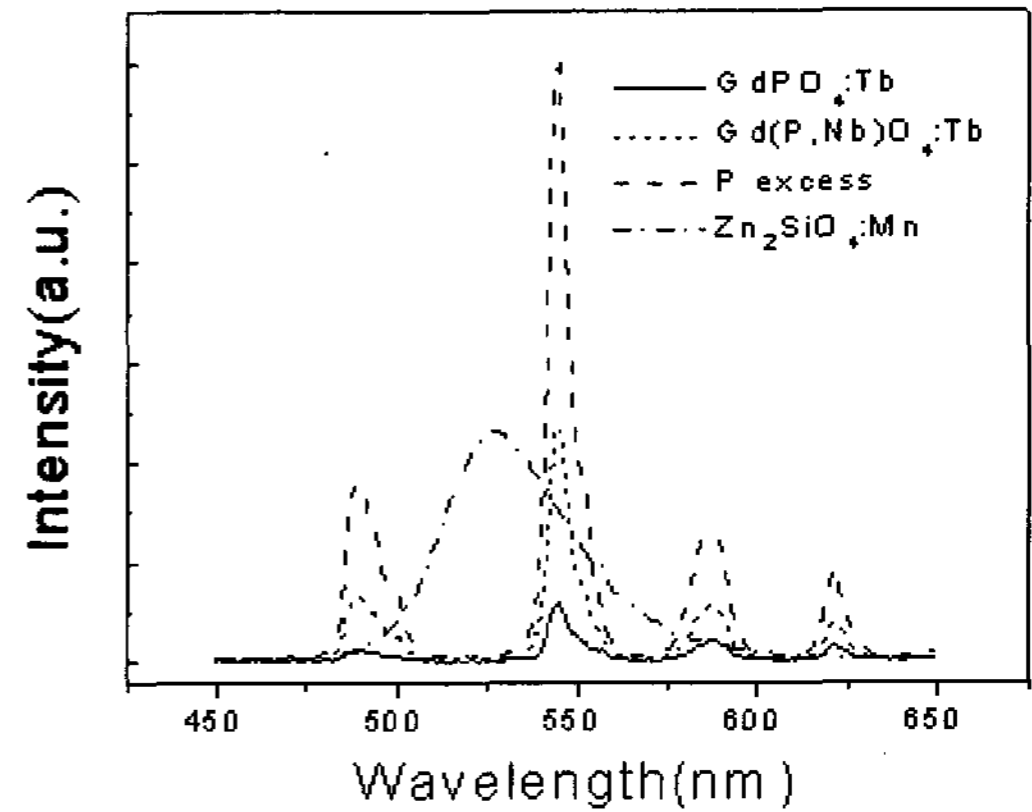
녹색 형광물질에 있어서는 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광물질의 최대 단점인 잔광시간을 보완하기 위해 조합화학 기법 등을 통한 새로운 후보 형광물질 탐색도 활발하다.^[21] 그 예로서 조합화학 기법에 의한 테르븀이 도핑된 포스페이트 계통의 형광물



<그림 5> 분무열분해법에 의해 합성된 녹색 형광물질

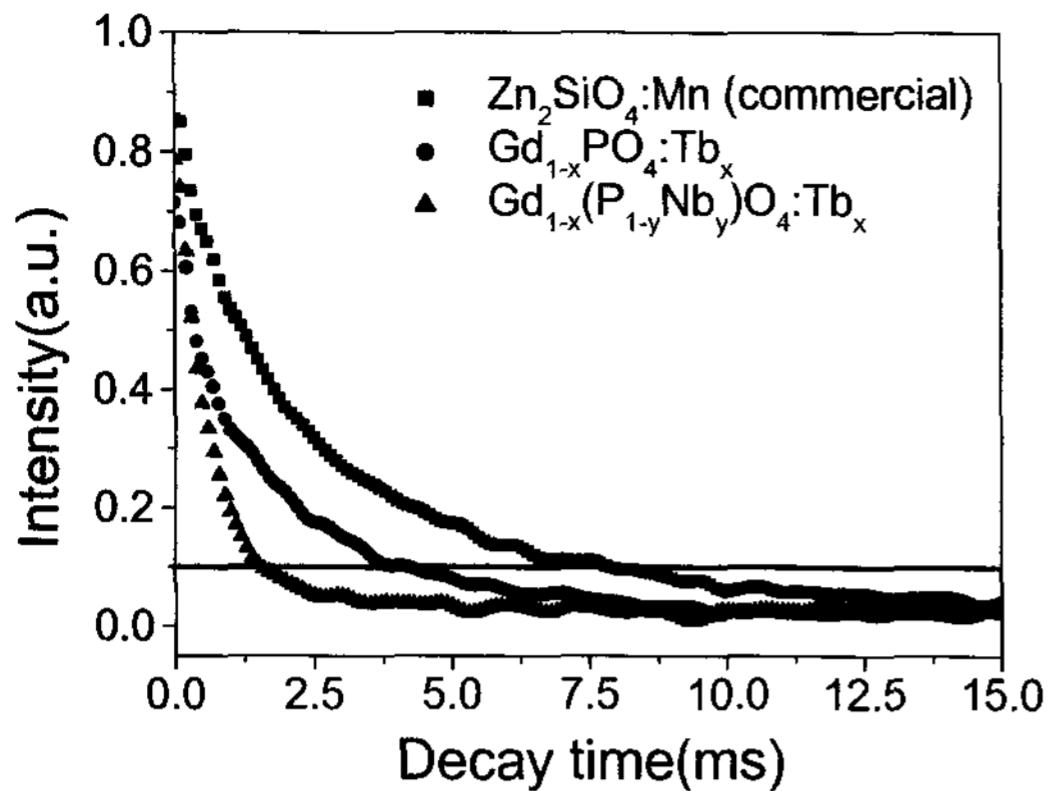


<그림 6> 조합화학 기법에 의한 형광물질 합성 개략도



<그림 7> 조합화학 기법에 의해 탐색된 녹색 형광물질의 발광 특성

질 탐색에 대해 소개하겠다. <그림 6>은 조합화학 기법에 의한 형광물질 제조 및 특성 분석에 대한 개략도를 나타낸다. 먼저 전구체를 만들기 위해 금속 분말을 적당한 용매를 택해 0.5M 및 1.0M로 각각의 용액을 제조한 뒤에 마이크로 피펫을 이용하여 조성표에 따라 분취한다. 그 뒤에 건조기내에서 약 100°C로 1차 건조하고, 전기로에서 500°C로 1시간 열처리하여 전구체를 완성한다. 전구체를 분쇄 및 혼합과정을 거친 다음 정해진 온도에서 원하는 형광체를 합성한다. 이러한 조합화학 기법에 의해 진공자외선 하에서 기존 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 형광물질과 대등한 정도의 발광 휘도를 가지는 가돌리늄 포스페이트계 조성을 탐색하였다. <그림 7>은 탐색되어진 형광물질



〈그림 8〉 조합화학 기법에 의해 탐색된 녹색 형광물질의 잔광 특성

의 발광 특성을 나타낸다. 이렇게 탐색 되어진 조성을 이용하여 일반적인 고상법에 의해 합성했을 때 기존 형광물질과 비교해 90%의 발광세기를 나타내 발광 휘도 면에서도 충분한 가능성을 보여주었다. 특히 제조되어진 가돌리늄 포스페이트계 형광물질은 기존 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광물질과 비교해 짧은 5msec 정도의 잔광시간을 가짐을 보였으며, 니오븀을 소량 도핑시켜 형광물질의 잔광시간을 2msec 이하로 줄일 수 있음을 또한 보였다. 〈그림 8〉은 제조되어진 형광물질들의 잔광특성을 보여준다.

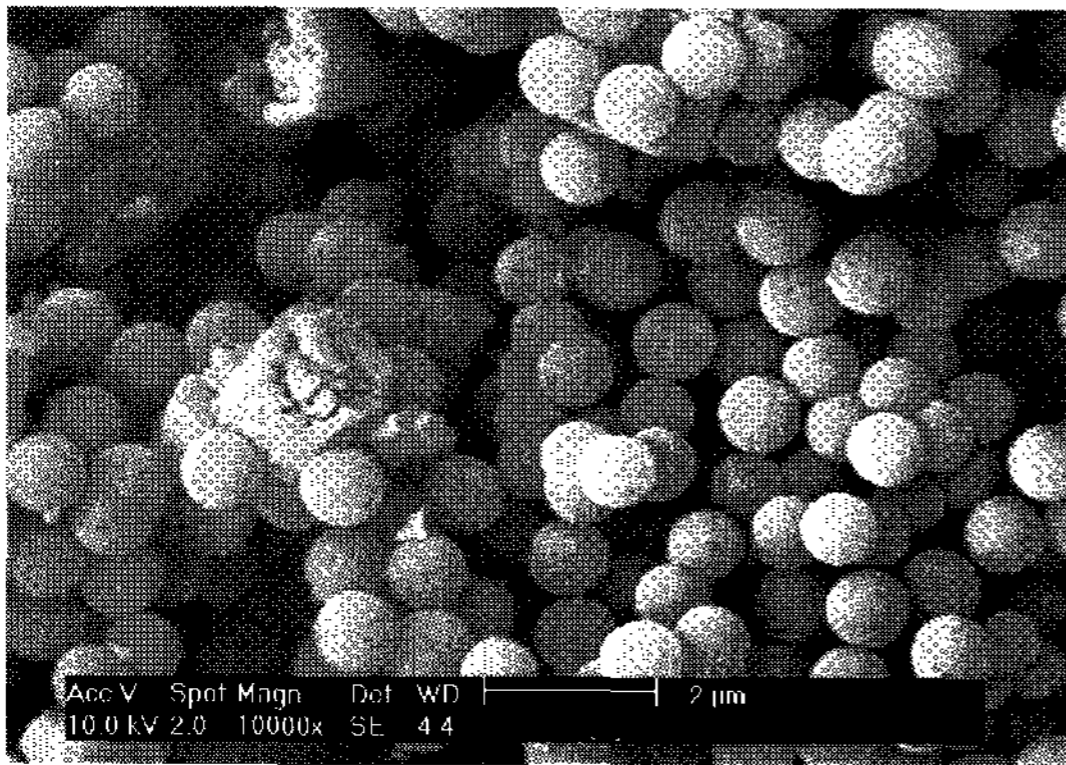
3. 적색 형광물질

적색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질로는 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 로 진공자외선 하에서 발광 휘도가 우수한 특성을 가지는 반면에 색좌표에 문제점을 가지고 있다. 이러한 색좌표 문제점을 어느 정도 해결하기 위해 $Y_2O_3:Eu$ 등이 일부 첨가되어 사용되어지기도 한다. 보레이트계 적색 형광물질의 합성에 있어서는 모체를 구성하는 보론 성분 때문에 형태나 크기 제어 등에 많은 문제점을 가진다. 보론 성분의 출발 물질로 사용되어지는 B_2O_3 나 H_3BO_3 와 같은 물질은 일반적인 형광물질 합성에 있어서 반응을 촉진시키기 위한 용제로서 많이 사용되어진다. 따라서 액상법이나 기상법에 의해 구형의 형태를 가지는 전구체 분말을 합성하더라도 분말의 결정성을 높이

고 도핑 물질의 활성화를 위한 고온의 열처리 과정에서 보론 성분 때문에 구형의 형태가 깨어지고 불규칙한 형태의 분말들이 얻어지며 서로간의 응집도 많이 일어난다. 이런 이유로 인해 지금까지 구형의 보레이트계 형광물질 합성에 대한 보고는 전무한 편이다.

고상법에 의한 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 형광체 합성에 있어서는 이트륨, 가돌리늄 및 유로피움의 원료로서 각각의 산화물이, 보론 성분으로서 B_2O_3 가 많이 사용되어진다. 불밀링에 의해 원료물질들을 균일하게 혼합시켜준 후 공기분위기 하의 $1000\sim 1200^\circ C$ 의 온도 범위에서 소성하여 제조하게 된다. 액상법에서는 각각의 질산염과 보론 성분으로서 용해도가 큰 H_3BO_3 가 사용되어지며, 암모니아를 이용하여 공침시켜 얻어지는 분말들을 고상법보다 낮은 온도에서 소성하여 형광물질을 얻게 된다. 이러한 제조 공정상에서 보론 성분의 휘발성이 강하기 때문에 양론비보다 5~10% 정도 많은 보론 성분을 첨가하여 제조하게 되며, 소성시에도 보론 성분의 휘발을 막기 위해 $500^\circ C$ 부근에서 1차 소성 공정을 거쳐 먼저 보론 성분과 다른 성분들과의 반응을 일으키고 높은 온도에서 다시 소성 과정을 거치게 된다. 따라서 최종적으로 얻어진 분말에 보론이 과량으로 잔존할 수 있기 때문에 소성 공정을 통해 얻어진 분말들을 끓는 물을 이용한 수세 공정을 거치게 된다. 이런 수세 공정을 거치지 않은 형광체 분말들은 페이스트화하고 열처리 과정에서 분말의 색깔이 백색에서 적색으로 변색이 일어나고 발광 휘도가 급격히 저하되는 문제점이 있다.

최근의 특허에 의하면 구형의 seed 물질을 활용하여 구형의 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 형광체를 제조할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.^[22] Seed 물질로는 TEOS를 수화시켜 제조한 구형 실리카를 사용하였으며, 이 seed 물질을 먼저 물에 분산시키고 이트륨, 가돌리늄 및 유로피움 질산염과 붕산을 녹인 용액을 첨가한 후 요소 용액을 첨가한다. 이 콜로이드 용액을 일정 온도로 가열하면 유레아의 분해와 함께 가수분해 반응이 일어나고 전구체 분말들이 얻어진다. 이렇게 하여 얻어진



〈그림 9〉 액상법에 의해 합성되어진 적색 형광물질

전구체 분말들을 공기분위기 하에서 열처리하여 (Y, Gd)BO₃:Eu 적색 형광체를 얻었다. 〈그림 9〉는 침전법에 의해 제조되어진 적색 형광물질의 전자현미경 사진이다. 최적의 발광 특성을 가지는 1000°C의 온도에서도 구형의 형상을 유지함을 알 수 있다. 이러한 구형의 형상이 얻어지는 이유는 구형의 실리카 표면에 전구체 물질들의 석출이 일어나고 열처리 과정에서 결정화가 일어나기 때문이다. 즉, 제조되어진 구형의 적색 형광체의 내부는 실리카이고 외부는 (Y, Gd)BO₃:Eu로 구성되어져 있다. 이렇게 제조되어진 층상 구조의 새로운 적색 형광물질은 상용의 형광물질과 진공자외선 하에서의 발광 특성을 서로 비교했을 때 90% 정도의 발광 휘도를 가졌다. 일반적으로 구형의 형광물질은 패널상에서 보다 좋은 특성을 가지기 때문에 층상 구조의 형광물질의 발광 휘도를 좀더 증가시킨다면 패널 상에서 좋은 특성을 나타낼 것이다.

III. 맺음말

형광물질은 PDP의 화질 및 수명 등에 영향을 미치는 중요한 기초 재료로서 많은 개선이 필요한 분야이다. 청색 형광물질은 낮은 휘도 및 열화 문제, 녹색 형광물질은 긴 잔광시간 및 높은 방전 전압, 적색 형광물질은 색좌표 등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 PDP용 형광물질들의 문제점들을 어느 정도 해결하기 위해 PDP 제조 공정

을 개선하는 방향과 형광물질 자체 특성을 개선하려는 두 가지 방향으로 연구가 진행되어지고 있다. PDP 제조 공정 개발에 있어서는 잉크젯 방식과 같은 새로운 형광물질 도포 기술 개발이 진행되어지고 있다. 이러한 새로운 PDP 제조 공정이 실제 적용되어지기 위해서는 여기에 적합하도록 형광물질의 형태나 크기 등의 특성을 제어할 수 있는 기술 개발이 필수적이다. 현재 국내의 형광물질 제조 업계에서는 주로 전통적인 방법에 의해 PDP용 형광물질의 상용화를 서두르고 있으며 일부는 패널에 실제 적용되어지고 있다. 따라서 이러한 형광물질 제조 업체의 상용화 연구와 더불어 출연연 및 학계에서는 차세대 PDP 개발에 적용이 가능한 보다 우수한 특성의 PDP용 형광물질 개발에 대한 연구에 집중해야 한다.

참고 문헌

- [1] T. Justel, J. Krupa, and D. U. Wiechert, *J. Lumin.*, Vol. 93, pp.179, 2001.
- [2] 김창홍, 배현숙, 변중홍, 홍광연, *J. Kor. Chem. Soc.*, Vol. 42[5], pp.588, 1998.
- [3] C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu, C. H. Pyun, G. Y. Hong, *J. Alloys and Comb.*, Vol. 311, pp.33, 2000.
- [4] T. Justel and H. Nikol, *Adv. Mater.*, Vol. 12[7], pp.527, 2000.
- [5] S. Oshio, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145[11], pp.3903, 1998.
- [6] T. H. kwon, M. S. Kang, J. P. Kim, and G. J. Kim, *IDW'01*, pp.1051, 2001.
- [7] K. Yokota, S. X. Zhang, K. Kimura, and A. Sakamoto, *J. Lumin.*, Vol. 92, pp.223, 2001.
- [8] D. Ravichandran, S. T. Johnson, S. Erdei, R. Roy, W. B. White,

- Displays*, Vol. 19, pp.197, 1999.
- [9] S. Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp.392, 1999.
- [10] Y. C. Kang, H. S. Roh, and S. B. Park, *Adv. Mater.*, Vol. 12, pp.451, 2000.
- [11] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, pp.2611, 1999.
- [12] Y. C. Kang, H. S. Roh, and S. B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, pp.1601, 2000.
- [13] Y. C. Kang, D. J. Seo, S. B. Park, and H. D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40 [6A], pp.4083, 2001.
- [14] J. H. Lee, Y. C. Kang, S. B. Park, and H. D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40 [5A], pp.3222, 2001.
- [15] Y. C. Kang, H. D. Park, and S. B. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, pp.L 1305, 2000.
- [16] 강윤찬, 정하균, 이동렬, 박희동, 한국 특허, 출원번호 2001-0009341, 2001.
- [17] 박희동, 강윤찬, 한국정보디스플레이학회지, Vol. 2[3], pp.45, 2001.
- [18] E. Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. Eijk, H. Bechtel, T. Justel, H. Nikol, C. R. Ronda, D. U. Wiechert, *J. Lumin.*, Vol. 87-89, pp.1246, 2000.
- [19] K. S. Sohn, B. Cho, H. Chang, H. D. Park, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp. 2353, 1999.
- [20] H. K. Jung, K.-S. Sohn, B. Y. Sung, and H. D. Park, *J. Inform. Display*, Vol. 1, pp.35, 2000.
- [21] 박희동, 김창해, 전일운, 박정규, 손기선, 한국 특허, 출원중, 2001.
- [22] 박희동, 정하균, 김창해, 김경남, 한국 특허, 출원중, 2001.