

CRT(Cathode Ray Tube)와 형광체 기술

권태현(LG화학기술연구)

I. 역사적 배경

1897년에 Braun에 의해 처음으로 CRT가 발명된 이후 1933년 Zworykin이 TV Image의 송수신 기술 개발에 따라 흑백 TV 방송이 NTSC 방식으로 미국에서 처음으로 시작되었고, 이어서 Color TV 방송이 12년 후인 1954년에 같은 NTSC 방식으로 시작되었다.

1. 흑백 TV 시대

본격적인 상업방송은 미국의 경우 1941년부터 525 주사선 방식으로 시작되었으며, 유럽은 1946~1948년에, 그리고 일본에서는 1953년부터 흑백 방송이 시작되었다. 이때 사용한 CRT는 Round Type의 Face Plate를 이어서 1954년에는 Rectangular Type의 Face Plate를 채용하였으며, 사용된 형광체는 청색으로서는 ZnS:Ag를 노랑색은 (Zn, Cd)S:Ag이었다. 1956년에는 RCA에서 현재에도 사용중인 형광막 위에 금속막을 채용하여 Screen 휘도를 2배정도 향상시켰으며, 흑백 TV 방송은 1969년까지 그 전성기를 누리다 1980년 초반부터는 거의 Color TV로 그 자리를 넘겨 주었다.

2. Color TV 시대

Color TV의 개념은 1938년 Flechsig에 의해 처음 제안되어 1950년 RCA가 3 전자총, 117,000 hole mask, 그리고 351,000개의 형광체 Dot를 갖는 Tube를 이용하여 TV를 첫 업화 하였다. 일본에서는 1960년부터 Color TV

방송이 NTSC 방식으로 시작되었으며, 1958년도에는 17" Color Picture Tube를 적색은 $Zn_3(PO_4)_2 : Mn^{2+}$ ($\lambda_{max} = 638 \text{ nm}$), 녹색은 $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ ($\lambda_{max} = 525 \text{ nm}$), 그리고 청색은 ZnS:Ag ($\lambda_{max} = 450 \text{ nm}$)를 이용하였으나 저휘도, 장잔광 그리고 적색 형광체의 화학적 불안정성 등의 문제가 있었다. 1962년에는 황화물계 형광체만 사용하는 시도가 있었으며, 적색은 $Cd_{0.825}Zn_{0.175} : Ag$ ($\lambda_{max} = 680 \text{ nm}$) 녹색은 $Cd_{0.35}Zn_{0.65} : Ag$ ($\lambda_{max} = 512 \text{ nm}$) 그리고 청색은 ZnS:Ag ($\lambda_{max} = 450 \text{ nm}$) 형광체를 사용하였으나 저휘도 및 적색 형광체의 진한 Body Color에 의해 Photoprinting의 문제가 있었다.

3. 희토류 형광체 시대

1960년도에 이르러 laser 기술의 등장으로 희토류 형광체의 연구가 집중적으로 착수되었으며, 1962년에는 Van Uitert가 YVO4의 형광스펙트럼을 발표하여, 1964년 RCA가 적색 형광체로 사용하여, 휘도 10% 향상 및 Photoprinting 문제 해결의 성과가 있었다. 1967년도에 이르러서는 현재에 사용 중인 $Y_2O_2S : Eu$ ($\lambda_{max} = 626 \text{ nm}$) 형광체를 개발 대체하여 White 휘도를 30% 증가시켰다. 한편, 1970년부터는 녹색형광체는 $Cd_{0.072}Zn_{0.928} : Cu, Al$ 에서 현재 사용중인 ZnS:Cu, Al ($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$)와 1977년에는 이보다 Yellowish한 ZnS:Cu, Al, Au ($\lambda_{max} = 535 \text{ nm}$)가 개발되어 White Color Temperature의 선호도에 따라 이들 중 하나를 선택하여

사용하고 있다. 한편, High Contrast Screen 구현을 위해 1978년에 무기안료를 형광체 입자에 Coating한 Pigmented Phosphor 혹은 형광체와 Face Plate사이에 무기안료를 도포한 일종의 Color Filter를 적용한 Tube가 개발 상업화에 이르렀다.

II. Cathode luminescence(CL)

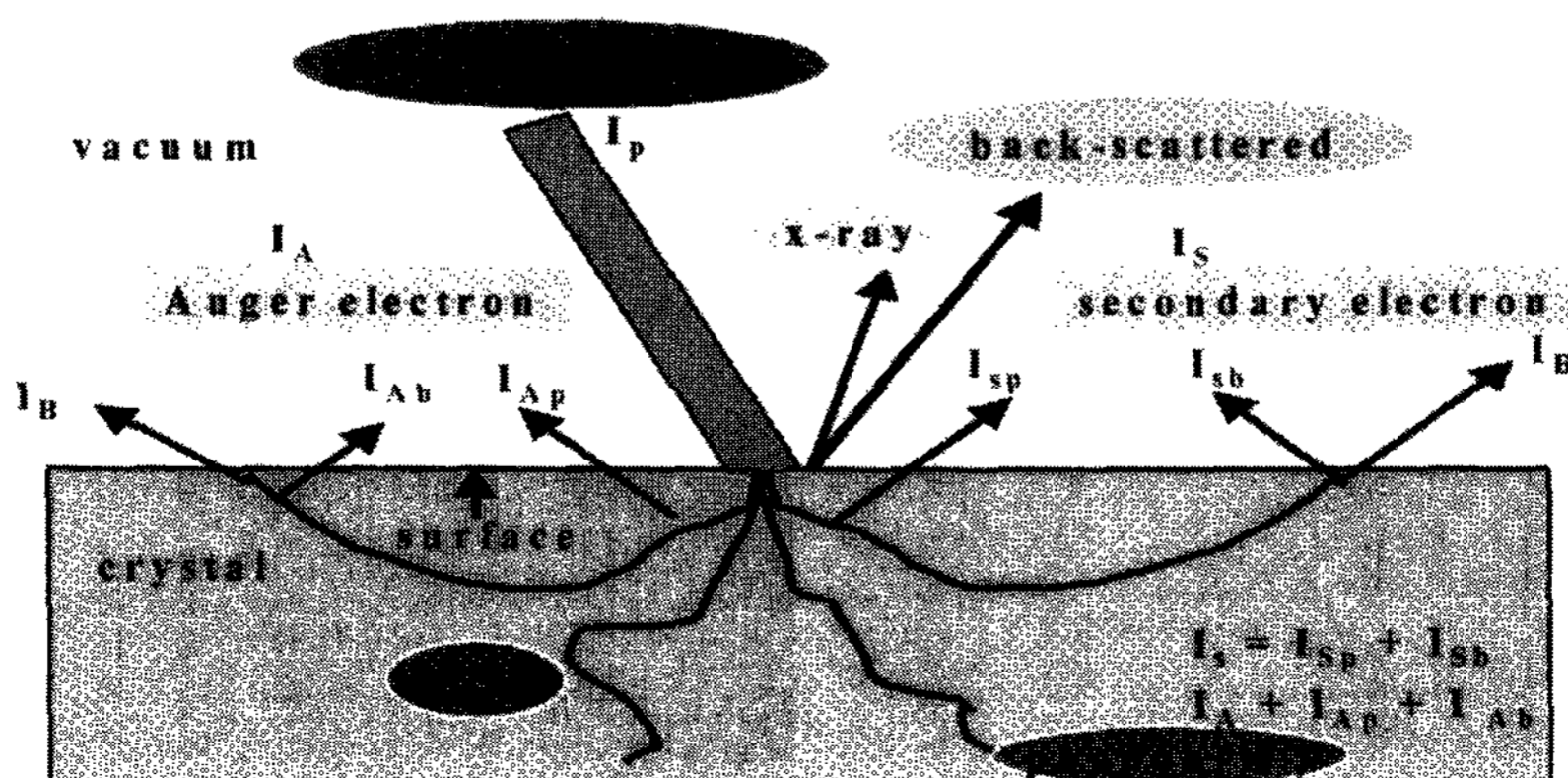
CRT는 기본적으로 전자총의 Cathode에서 열적으로 생성된 자유전자를 Cathode와 Anode 사이에 고전압을 걸어 주어 가속된 전자가 형광체와의 충돌을 통해 가시광이 나오는 물리적인 발광현상 즉, CL을 적용한 Display Device이다. 이때, 가속된 전자와 고체 물질인 형광체와의 상호작용 내지는 물리적으로 어떠한 현상이 일어나는지를 이해함은 CRT용 형광체를 이해하는데 도움이 된다. 가속전자 Beam과 고체 형광체와의 상호 작용은 <그림 1>에서와 같이 충돌 후 대부분은 형광체내로 침투해 들어 가며, 일부는 Back-scattered된다. 침투한 전자들은 형광체를 이루는 Ion들과 탄성 혹은 비탄성적인 비탄성 충돌로 그 에너지 손실이 일어나며, 이로 인해 X-ray, Auger Electron, Secondary Electron, Electron-Hole(EH) Pair형성, 그리고 열이 발생한다.

1. Charging 현상

입사된 초기 전자들에 의해 생성된 자유전자가 형광체 표면에 잡혀 있어 Negative Potential이 형성되어, 차후에 들어오는 전자를 배척하는 현상을 Charging 현상이라 하며, 초기에 형성된 Negative Potential을 Dead Voltage라 하며, 차후에 들어오는 전자가 형광체에 침투를 위해서는 이 배척력을 극복할 수 있는 보다 높은 전압이 필요하게 된다. Tube에서는 Al막을 이용하여 극복하고 있다.

2. Surface Dead Layer

<그림 1>에서 명시된 Electron-Hole Pair형성이 형광체의 발광 Mechanism에 직접 관여하며, 고체 무기물질인 형광체 표면은 근본적으로 Chemical Bond가 끊어진 경계이므로 항상 Defect가 존재하며, 이러한 Defect가 가속전자에 의해서 형성된 Electron-Hole Pair를 잡아 발광을 저지(Quenching)한다. 즉, 형광체 표면에서는 발광이 되지 않는 층이 나타나며, 이를 Surface Dead Layer라 칭한다. 따라서, 형광체로부터의 발광을 위해서는 가속전자의 에너지가 이러한 층을 통과할 수 있도록 높아야 하며, 이는 가속전압을 높여서 달성할 수 있다. 이때 발광을 위한 최소의 가속 전압을 Dead Voltage 혹은 Threshold Voltage라 한다.



<그림 1> 가속전자와 고체 형광체와의 상호 작용 : Secondary Electron, Auger Electron, 그리고 X-ray가 발생됨

3. CL Mechanism(Donor-Acceptor Recombination Mechanism)

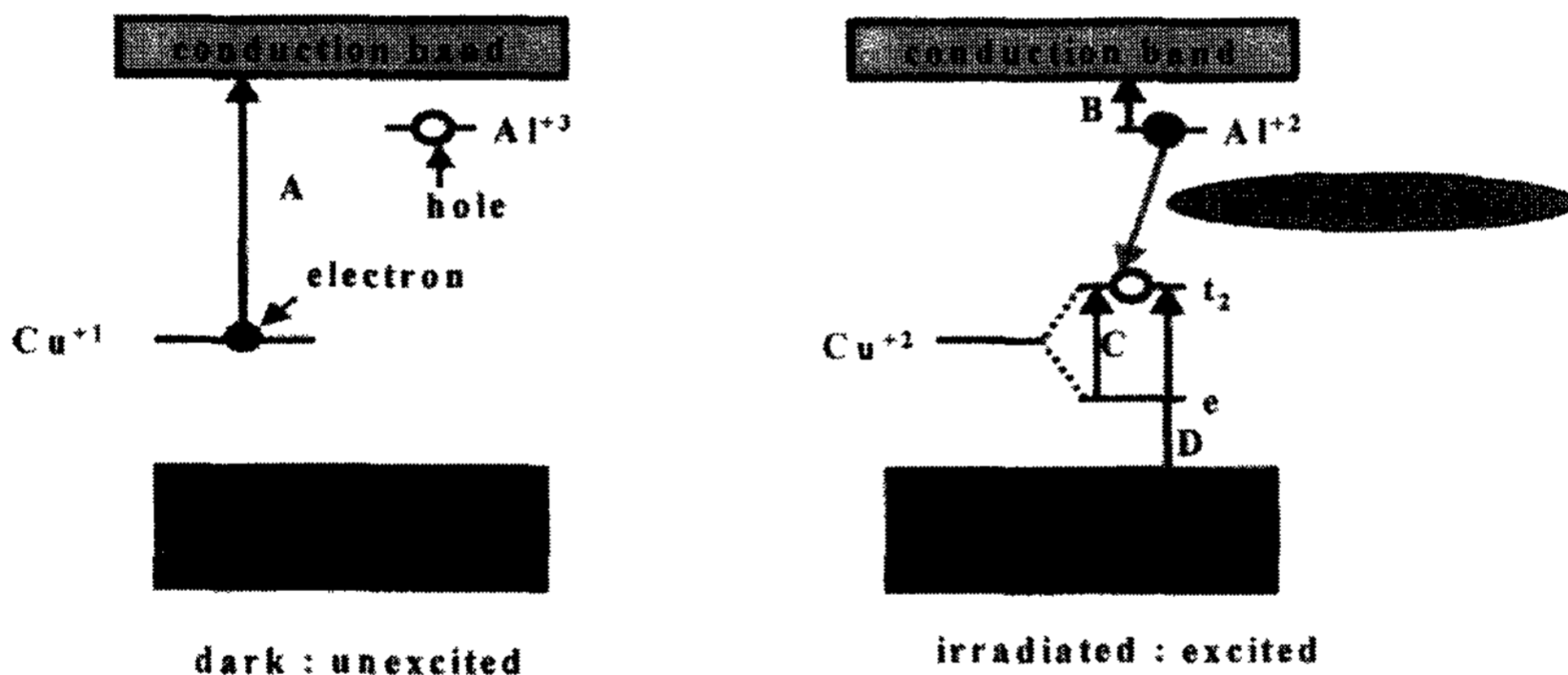
CL은 가속된 입사 전자들에 의해 형성된 EH이 형광체의 Dopants인 Coactivator(Electron Donor) 그리고 Activator(Elctron Acceptor)에서 재결합하면서 빛이 나오는 물리적인 현상으로서 <그림 2>와 같이 Donor-Acceptor Recombination Mechanism으로 이해될 수 있다. 즉, 가속된 전자 혹은 이에 의해 형성된 전자가 형광체를 이루고 있는 Activator(Cu¹⁺)의 전자를 Conduction Level로 여기시켜 Cu Site에 Hole이, 그리고 Coactivator인 Al³⁺에 Electron을 형성시켜, 중간 단계인 타 Ion으로 이동하다가 다시 Cu Site에서 EH가 재결합하면서 빛이 발생하게 된다. 이러한 발광 Mechanism은 여기원(Excitation Source)을

차단 후 시간이 지남에 따라 발광스펙트럼이 Red Shift하는 j-shift, 그리고, 여기세기(current density) 증가에 따라 발광스펙트럼이 Blue Shift하며, Decay time도 짧아지는 t-shift현상을 쉽게 설명할 수 있으며 식 (1)과 (2)는 이러한 발광 Mechanism으로부터 얻어진 Model 식이다.

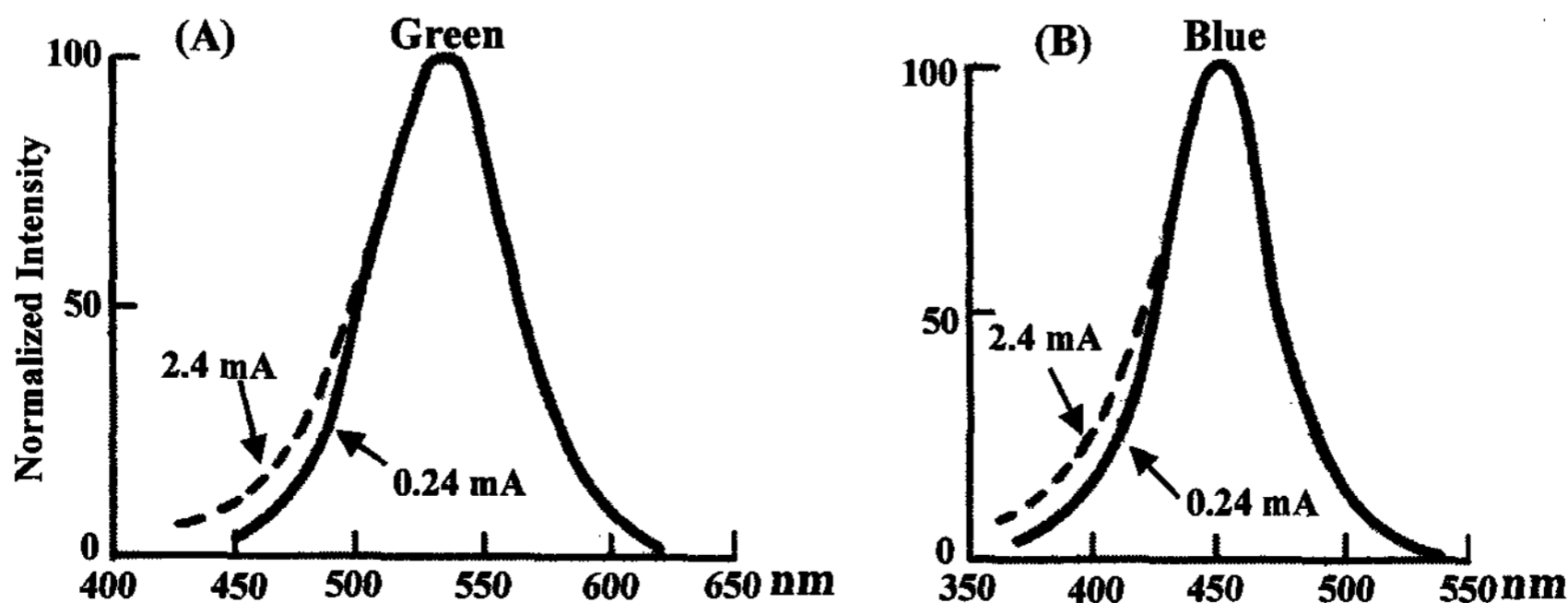
$$W(r) = W_0 \exp[-(2r/r_B)] \quad (1)$$

$$\lambda(r) = \lambda_\infty (1 + \gamma/r)^{-1} \quad (2)$$

여기서 W(r)은 donor-acceptor 거리가 r일 때 재결합 확률이며, r_B는 Bohr radius 그리고 λ(r)과 λ_∞은 발광에너지의 파장으로 donor-acceptor 거리가 r 그리고 무한대일 경우이다. 식(1)은 발광확률로서 이의 역은 Decay time과 비례하며, r이 증가함에 따라 발광확률이 적어지



<그림 2> Donor-Acceptor Luminescence Mechanism(ZnS : Cu, Al 형광체). A: Cu¹⁺의 전자가 Conduction Band로 여기되며 Cu에 hole 생성. 여기된 전자는 Al³⁺에 의해 잡혀 있다가 Cu에서 재결합하면서 빛이 나옴



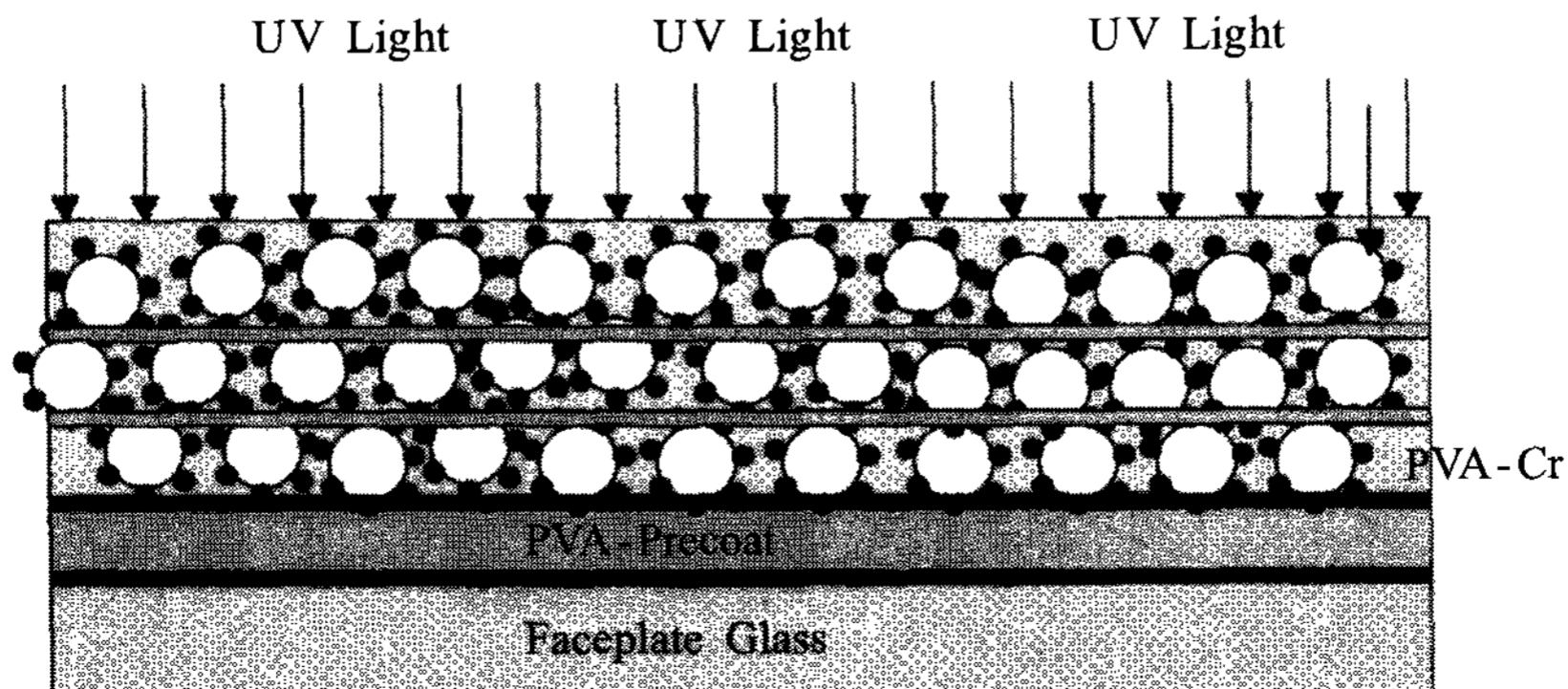
<그림 3> 전류밀도에 따른 발광스펙트럼의 변화. Green : ZnS : Cu, Al ; Blue : ZnS : Ag, Al. 전류밀도의 증가는 High Energy 쪽의 발광 세기 증가로 Blue Shift가 나타남

고, Decay time이 길어지며, 식(2)에 의하면 r 이 커지면 발광에너지 $\lambda(r)$ 은 증가하는 Red shift가 나타난다. 즉, 멀리 떨어져 있는 donor-acceptor 간의 재결합에 의해 발생하는 발광 파장은 길게 되며, 이와 동시에 식(1)에서 보듯이 발광확률이 적어져 거리가 가까운 donor-acceptor 간의 의한 발광이 지배적이 된다. 여기 세기를 증가시키면 역시 멀리 떨어진 donor-acceptor 간의 발광은 거의 포화상태에 이르고 짧은 거리에 있는 donor-acceptor 간의 재결합에 의한 발광이 지배적으로 되어 발광에너지가 Blue Shift하게 되며, 또한 Decay time도 짧아지게 된다. 이러한 현상의 예를 <그림 3>에서 볼 수 있다.

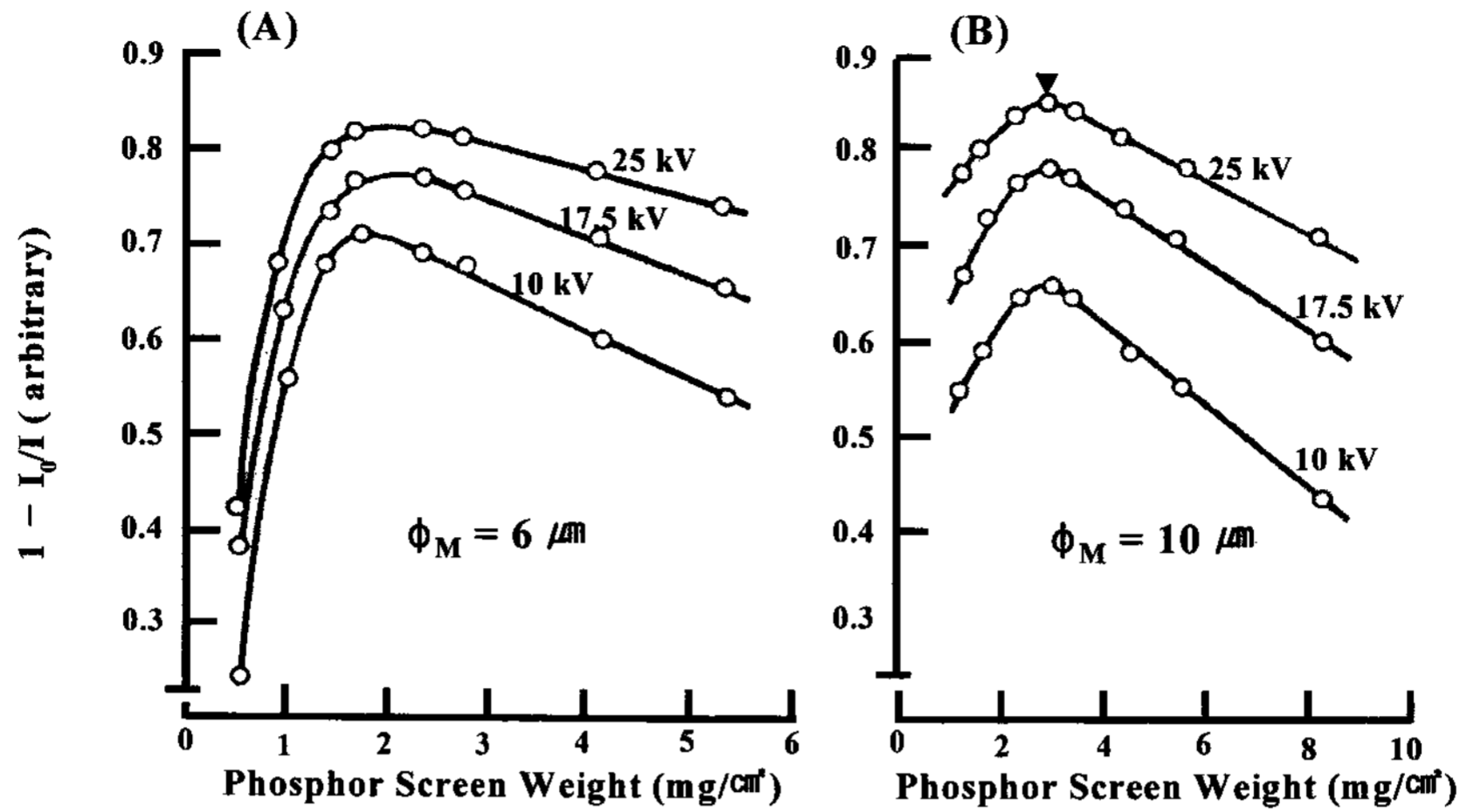
III. CRT의 형광체 도포

CRT Screen의 바람직한 특성은 고휘도, High Contrast, 균일성, 넓은 색구현의 High Resolution으로서 많은 경우가 형광체 및 이의 도포 특성에 의해 좌우된다. 현재 가장 많이 이용되고 있는 방법은 RCA에 의해 개발된 방법이며 Chromate를 광축매 점 현상이 가능토록 하는 일종의 Cross Linking Agent 그리고 PVA를 Binder로 사용하는 수용성 Photolithography 법이다. 도포특성에 영향을 미치는 인자들을 분류하면, 형광체 관련, 형광체 Slurry Formulation 관련, 그리고 노광 및 현상 관련으로 크게

나뉘어지며, 형광체 관련해서는 입도분포도, 표면 조건, 그리고 형상 등이며 형광체 Slurry 관련해서는 분산제, pH, Slurry 적용조건 그리고 PVA의 종류를 들 수 있으며, 노광 및 현상에 관련해서는 노광 Source의 세기 및 에너지 분포, 노광 시간, 건조된 형광막의 건조 상태, 그리고 현상 조건을 들 수 있으며, 이 이외에도 도포 시 형광체 막두께도 중요한 인자가 될 수 있다. 노광 시의 형광체 및 형광체가 도포되는 Face Plate를 <그림 4>에서 나타내었다. 형광체막과 Face Plate 사이에 예비 Coating층이 있으며, 노광 시 PVA-Cr 간의 Cross Linking 반응이 일어나 불용성이 되며, 예비 Coating막도 같은 반응이 일어나 형광체층과 Face Plate 간에 접착을 시켜주어 현상 후에도 형광막이 Face Plate에 붙어 남아 있도록 한다. 이러한 현상 과정에서도 그대로 충분한 접착력을 유지하기 위해서는 Cross Linking 반응이 충분히 일어나야 하며, 그렇지 못할 때에는 현상 시 형광체가 떨어져 나가 형광체가 있어야 할 자리가 비워지는 경우가 발생한다. 따라서 충분한 Photo Cross Linking 반응을 위해서, 즉 노광 시 자외선이 충분히 Face Plate까지 침투해야 하며, 여기에 미치는 인자는 형광체의 입도 분포도 및 형상, 형광체의 표면 조건, 형광체의 층 수, 그리고 노광원의 세기 및 에지 분포가 있으며, 형광체 관련한 인자들 중 형상의 경우는 자외선의 산란에 유리한 작은 입자, 구형상이 유리하며, 표면 조건의 경우도



<그림 4> 노광시 Face Plate에 도포된 형광체막의 모식도



〈그림 5〉 최적의 형광체 도포두께와 입자 크기, 그리고 가속전압과의 관계

또한 자외선의 산란을 돕도록 미세한 입자를 형광체 표면에 붙여서 그 효과를 낼 수 있다. 한편 도포된 형광체의 층 수 즉, 두께의 경우는 물론 두꺼울수록 불리하며, 너무 얇을 경우에는 형광체 입자가 Missing되는 문제가 발생 할 수 있다. 바람직한 형광체 층 수는 현재와 같이 Al 반사막을 사용하는 Tube의 경우 2.5가 바람직하며, 이 경우에도 사용하는 형광체의 크기 및 가속전압에 따라 변화하며, 미립자 형광체를 사용하면, 가속전압이 높을 경우는 가속전자가 형광체 층을 통과해 지나갈 수 있으므로 더 두껍게 도포되어야 하며, 대립자의 형광체를 사용하는 경우는 최적의 층 수 내지는 형광체의 Screen Weight는 가속전압에 무관하다. 왜냐하면, 가속전자가 형광체 막을 통과하는 경우가 발생되지 않기 때문이다. 〈그림 5〉는 이러한 현상을 잘 보여 주고 있다. 즉, 형광체의 평균입자 크기가 작은 $6\ \mu\text{m}$ 의 경우는 형광체의 최적의 Screen Weight는 가속전압이 10KV에서 17KV 그리고 25KV로 증가함에 따라 Tube의 휘도의 최고점을 갖는 최적의 Screen Weight가 증가됨을 알 수 있으며, 형광체의 입자크기가 $10\ \mu\text{m}$ 의 경우는 거의 변함이 없음을 알 수 있다.

1. Photo Cross-Linking 반응

광축매로 사용되는 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 는 물에 녹으면, 수

화 반응에 의해 CrO_7^{2-} , HCrO_4^{-1} , 그리고 CrO_4^{2-} 로 해리되어 존재하며, 용액의 pH에 따라서 HCrO_4^{-1} 과 CrO_4^{2-} 의 농도가 변화하며, 산성일 경우는 HCrO_4^{-1} 이 염기성인 경우는 CrO_4^{2-} 가 지배적으로 존재한다. 한편, 광반응에 참여하는 화학종은 HCrO_4^{-1} 로서 수용액이 산성인 경우에 Photo Cross Linking 반응이 잘 일어나게 되며, 실제의 경우에는 중성의 산도에서 실시된다. HCrO_4^{-1} 은 PVA의 $-\text{OH}$ 기와 반응하여 $-\text{OCrO}_3\text{H}$ 결합을 이루고 자외선에 의해 다른 형태로 분해하면서 강한 산화제인 HCr(V)O_4^{2-} 로 되고 다시 PVA와 반응하여 PVA는 분자 사슬이 끊어지는 경로 및 산화반응, 그리고 Cr Compound는 환원이 되고 최종적으로 산화 및 끊어진 PVA와 Cr(III)이 Cross Linking 반응으로 물에 불용성인 배위화합물을 형성하게 된다. 이 Photo Cross Linking 반응은 물이 소비되는 반응이며 Cr은 산화수가 +6가에서 +3가로 되어 환원된다. 물이 필요한 반응이므로 노광 전에 도포 건조된 형광체막의 수분함량이 중요하며, 너무 건조된 경우는 이러한 반응이 일어나지 않아 현상 후 형광체막이 떨어져 나가는 문제점이 있으며, 또한 너무 많은 경우에도 반응이 잘 일어나지 않아 같은 문제가 발생할 수 있어, 노광전 건조된 형광체막의 수분 함량이 적당히 유지 되어야 우수한 형광체 Patterning이 가능

하여 좋은 품질의 Tube를 제작할 수 있다.

IV. CRT용 형광체 기술의 향후 방향

CRT 산업의 화두는 Display 산업에서 경쟁적인 기술과의 차별화를 어떻게 유지하느냐라고 할 수 있으며 이는 크게 성능적인 측면과 가격적인 측면에서 접근할 수 있다. 형광체는 과연 이러한 두 측면에 어떠한 공헌을 할 수 있는지가 향후 기술 방향을 설정하는 데 지침이 될 수 있다. 따라서 성능적인 측면에서는 앞서 언급하였듯이

Tube의 고휘도, High Contrast, High Uniformity, 넓은 색구현 범위 및 High Resolution 구현을 위해서는 형광체 기술 분야는 고결정성, Aggregation Free, Round Shape, 그리고 작은 입자를 갖는 것이 바람직하다. 이를 충족시킬 수 있는 형광체는 한마디로 가능하면 작은 크기의 구 형태에 가까운 Polyhedral Type의 단결정성이라고 할 수 있다. 가격적인 측면의 경우는 Tube 제작 공정은 Tube의 고품질 고수율을 낼 수 있는 단순화공정이 향후 방향이 아닐까 필자는 판단한다.