

박막형 형광체의 합성기술과 발광특성

정승묵, 김영진*
 경기대학교 신소재공학전공
 yjkim@kyonggi.ac.kr

1. 서 론

나날이 증가되는 정보의 전달수단으로 전자 디스플레이가 많이 이용되고 있으며, 이에 부응하기 위하여 FPD (Flat Panel Display)가 속속 개발되어 사용되고 있다. FPD의 종류로는 수광형의 대표적인 것으로 LCD (Liquid Crystal Display)가 있으며, 발광형인 PDP (Plasma Display Panel), FED (Field Emission Display), ELD (Electroluminescence Display), VFD (Vacuum Fluorescent Display) 등이 있다. 발광형 FPD인 경우 구조와 발광 에너지원에 따라서 여러 형태로 구분 되지만 공통점은 거의 다 형광체를 사용한다는 것이다.

형광체에 대한 연구는 이미 오래전부터 CRT용 등 때문에 진행되어 왔으나 얼마 전까지도 크게 주목 받지 못하고 있었다. 그러나 최근 FPD 기술의 급격한 발전과 시장의 폭발적인 확대에 인하여 관련 기술에 대한 관심과 투자가 집중되면서, 형광체에 대한 연구 개발이 국내외적으로 활발히 진행되어 오고 있다. 형광체는 적용되는 소자와 그 구조에 따라서 요구되는 특성이 다양하기 때문에 연구대상 재료의 범위가 매우 넓다. 형광체는 제조 방법에 따라서 크게 분말과 박막 형태로 나눌 수 있으며, 동시에 재료에 따라서 유기계/ 무기계로도 구분된다.

본 논문에서는 박막 형광체가 효율적으로 사용될 수 있는 FED를 중심으로 연구동향과 기술 추이에 대하여 기술하고자 한다.

2. FED와 형광체

FED는 emitter 팁에서 방출된 전자에 의하여 형광체

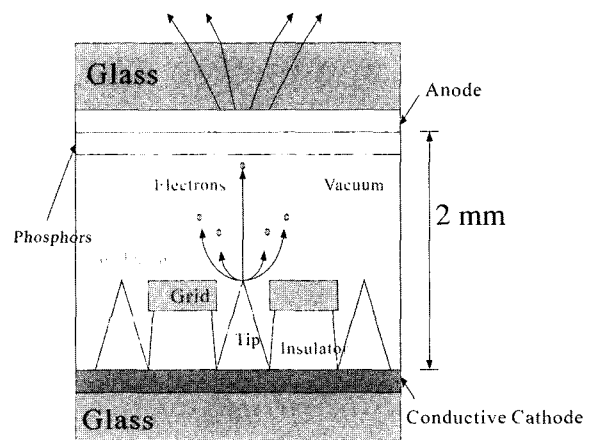


Fig. 1. Structure of Field Emission Display.

가 발광하는 CL(cathodoluminescent) 특성을 갖고 있으며,¹⁾ Fig. 1은 여러 형태의 구조 중 microtip 방식을 보여 주고 있다.²⁾

FED는 화질, 가격, 무게에서 뛰어난 장점을 갖고 있기 때문에 개발 초기에는 PDP와 함께 FPD 분야에서 주목을 받았었다. 하지만 emitter의 신뢰성, 고진공기술, 저전압형 형광체 개발이라는 난제로 인하여 최근 잠시 주춤하였지만, 탄소나노튜브기술을 emitter에 효율적으로 이용할 수 있는 것이 밝혀지면서 일본을 비롯한 국내외에서 다시 급부상하고 있다. 일본의 소니, 켄데선트 그리고 도시바와 캐논의 합작법인은 이미 프로토타입을 개발하였고, 1-2년 내에 상용화 제품을 내놓을 차비를 하고 있다. 국내에서도 LG와 삼성전자가 1-2년에 20 - 30 인치급 고휘도 저가격의 FED를 시장에 선보이기 위하여 준비하고 있다.

FED용 형광체에 대한 핵심적인 요구조건은 수백 볼트의 낮은 가속전압에서도 높은 효율로 발광이 되어야



Table 1. Some Typical Results of the Low-Voltage Phosphors³⁾

Phosphors	Color	Peak wavelength (nm)	Color coordinates	
			x	y
ZnO:Zn	Blue-green	505	0.227	0.443
(Zn,Mg)O:Zn	Blue	476	0.171	0.2843
ZnGa ₂ O ₄ :Mn ²⁺	Green	505	0.109	0.757
CaTiO ₃ :Pr ³⁺	Red	610	0.680	0.311

하며, 높은 전류밀도에서도 오랜 시간 버틸 수 있는 신뢰성을 가져야 한다는 것이다.³⁾ 이처럼 상당히 낮은 전자 에너지로 인해 형광체 표면에 광학적 반사기와 전자 축적 방지 역할을 하는 전도성 알루미늄 막을 입히는 것이 불가능하다.^{4,5)} 왜냐하면 FED에서는 표면의 알루미늄 막을 통과하여 형광체의 특성을 나타낼 수 있는 충분한 에너지의 전자가 발생되지 않기 때문이다. 이러한 문제로 형광체 자체가 전도성을 가지는 것이 요구된다. 뿐만 아니라 FED는 고 진공에서 동작하므로 전자선으로부터 화학적으로 안정한 형광체가 요구되며, 전자방출 팁을 손상시킬 수 있는 유해가스나 물질의 방출이 없어야 한다.

FED에 적합한 형광체로는 산화물계가 유력하다. 왜냐하면 기존의 황화물계는 형광체 자체 만으로 발광 특성은 좋지만 황화물 가스의 방출이라는 결정적인 단점을 갖고 있다. 다음의 Table 1은 전형적인 저전압형 산화물 형광체를 정리한 것이다.³⁾ 이와 같은 분말 형광체들은 electrophoretic, dusting, slurry 방식⁶⁾ 등으로 유리판 위에 형성된다. 가장 보편적인 방법은 slurry 법으로, 감광성 화학물질과 혼합한 후 전형적인 사진 식각 방법으로 패턴을 만들어 내는 것이다.

그러나 분말 형광체의 경우 발광특성이 우수함에도 불구하고, 입자크기로 인하여 디스플레이 해상도의 한계성의 원인이 된다. 그밖에도 패턴 제조법에서 오는 공정의 문제점이나 신뢰도에서 취약점을 갖고 있다. 이에

Table 2. Comparison of the Attributes of Thin Film Versus Powder Phosphors⁷⁾

Property	Thin film phosphor	Phosphor powder
Efficiency	Poor	Excellent
Resolution	< 1 μm	5~10 μm
Screen contrast	Excellent	Good
Lifetime(at high μA/cm ²)	Good	Poor
Mechanical stability	Excellent	Good
Thermal stability	Excellent	Good

대응하여 박막 형광체의 합성기술이 등장하게 되었으며, 분말에 대비한 장·단점은 다음의 Table 2와 같다.⁷⁾ 표에서 볼 수 있듯이 효율이라는 관점을 제외하고는 박막이 분말에 비하여 거의 모든 부분에서 뛰어난 장점을 갖고 있다. 특히 해상도는 비교할 수 없을 정도이다.

3. 박막형광체

박막형광체는 스퍼터링,⁸⁾ PLD (Pulsed Laser Deposition),⁹⁾ e-beam,¹⁰⁾ sol-gel,¹¹⁾ CVD (Chemical Vapor Deposition)¹²⁾ 등의 방법으로 합성할 수 있다.

발광효율에 영향을 주는 요인으로는 박막 내에서의 원소의 정량비, 첨가제의 최적화, 결정성, 표면 상태, 성장방향 등이 있다. 원소의 정량비와 첨가제의 최적화는 박막의 합성과 후 열처리 과정에서 제어해야 한다. 이 두 가지 경우 박막에서 제어되는 기구는 분명히 분말과는 다르지만 양적인 결과로는 분말의 경우에도 똑같이 적용되므로, 최적화가 되었다는 가정 하에서는 박막만이 갖고 있는 특징인 결정성, 박막의 표면상태, 그리고 성장방향이 결정적인 변수가 될 것이다. 따라서 이것들이 형광체박막의 발광특성에 미치는 영향을 보고, 어떻게 하면 발광 효율을 향상시킬 수 있는지를 알아내는 것이 중요하다.

CL에서 형광체 저 효율의 근본적인 원인 중의 하나로 80 - 90%에 달하는 내부 반사에 의한 손실로 보고 있다. 전자빔 충돌에 의한 형광체 발광의 양자 효율식은

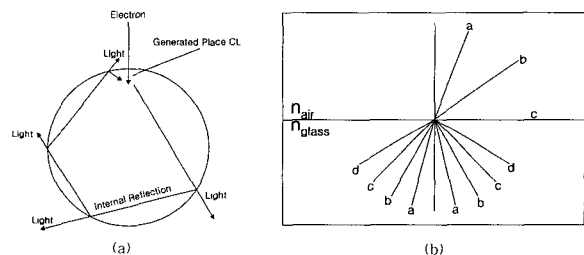


Fig. 2. Illustration of light intensity reflected in (a) a powder particle versus (b) a smooth thin film. Light escapes the powder, perhaps after multiple scattering events. Light only escapes the thin film when it strikes the surface with an angle lesser than θ_c . thus rays a and b in (b) are refracted at the surface, while rays c and d are intensity reflected.

Robertson에 의하여 다음 식 (1)과 같이 제안되었다.¹³⁾

$$\eta_{eff} = \frac{\eta_i \eta_a \eta_{esc} \{ (1 - r_b) h\nu_{em} \}}{\{ \beta E_g \}} \quad (1)$$

여기서, r_b 는 역산란된 전자의 분율, $h\nu_{em}$ 는 방출된 광자의 평균에너지, 그리고 $\eta_i, \eta_a, \eta_{esc}$ 는 각각 발광센터로 전이된 전자-홀 쌍의 효율, 발광센터에서의 효율 혹은 방사성 재결합, 시편 밖으로 방출된 빛의 분율을 의미한다. 한편 β 는 상수이고, E_g 는 밴드갭을 나타낸다. 분말의 경우는 발광 센터가 모두 활성화되어 있으며, 분말 내에서 한번 생성된 빛은 내부 흡수가 거의 없이 모두 밖으로 방출될 수 있다. 결국 η_a, η_{esc} 는 1의 값을 갖게 된다.

그러나 결정성이 분말보다 떨어지는 박막의 경우에는 생성된 전자-홀쌍의 발광센터로의 전달이 효과적이지 못하고, 게다가 발광센터에서의 방사성 재결합확률도 낮기 때문에 이 식의 적용이 어렵다. 더구나 전반적인 효율도 내부 반사 때문에 더 떨어진다. 양질의 박막의 경우라도 내부 반사가 저 효율의 결정적인 주 요인이 된다고 보고 있다. S. L. Jones 등은¹⁴⁾ 분말의 경우 수차례의 내부 반사 후 결국은 빛이 분말 밖으로 방출되기 때

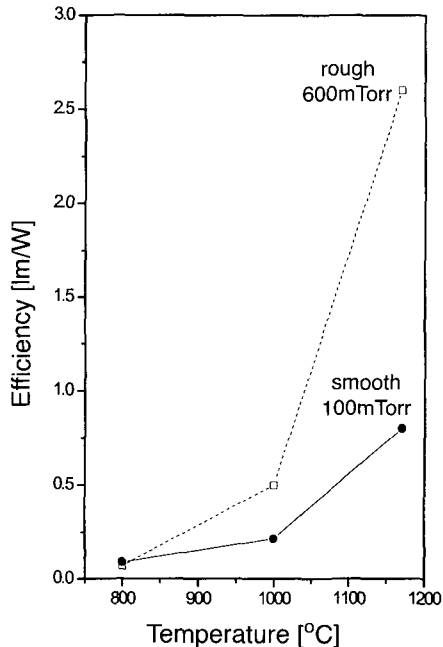


Fig. 3. CL efficiency versus post deposition annealing temperature (1 h in air) of films deposited on Si at 450 °C, with either 100 mTorr or 600 mTorr O₂ pressure.

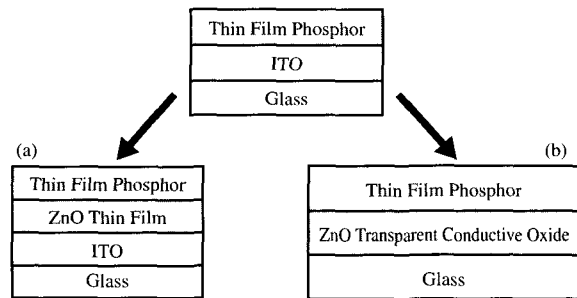


Fig. 4. (a) Insertion of a ZnO buffer layer between a thin film phosphor and ITO film and (b) Substituting doped ZnO transparent conductive film for ITO film.

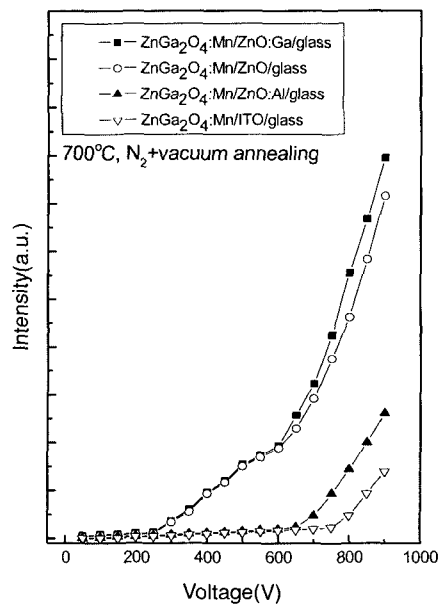


Fig. 5. CL intensity of ZnGa₂O₄:Mn thin films on various substrates.

문에 내부반사가 발광 효율의 감소에 크게 기여하지 못하지만, 박막의 경우는 내부의 반사 및 흡수가 보다 큰 손실을 야기 시켜서 발광특성이 감소하게 된다고 보고하고 있다. 이들은 Snell의 법칙¹⁵⁾을 이용하여 Fig. 2에서와 같이 박막 내에서 발광된 빛의 내부반사에 대하여 설명하고 있다. 이들의 논리에 의하면 평탄한 박막의 경우 임계각(θ_c) 이하로 표면에 입사된 빛만이 밖으로 나갈 수 있기 때문에 내부에서 발광된 빛의 수 %만이 밖으로 나올 수 있다고 주장하고 있다. 따라서 박막의 표면 거칠기를 제어함으로써 광학적 산란을 유도하여 CL 특성을 향상시킬 수 있다고 하였다. 그 예로서 PLD

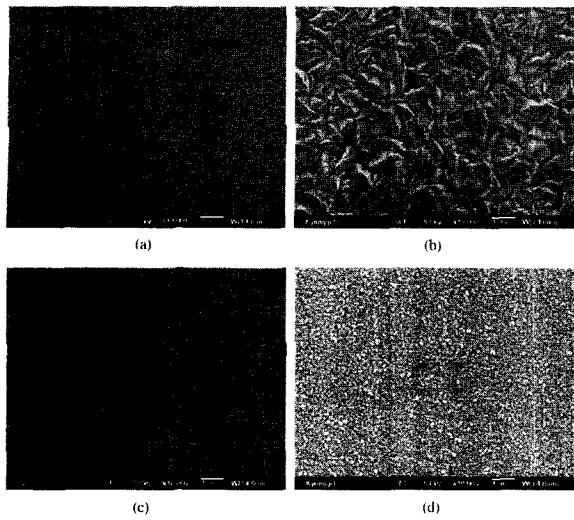


Fig. 6. SEM microphotographs of ITO/glass and ZnO films. (a) ITO/glass, (b) ZnO:Al/glass, (c) ZnO/ITO/glass, and (d) ZnO:Ga/glass.

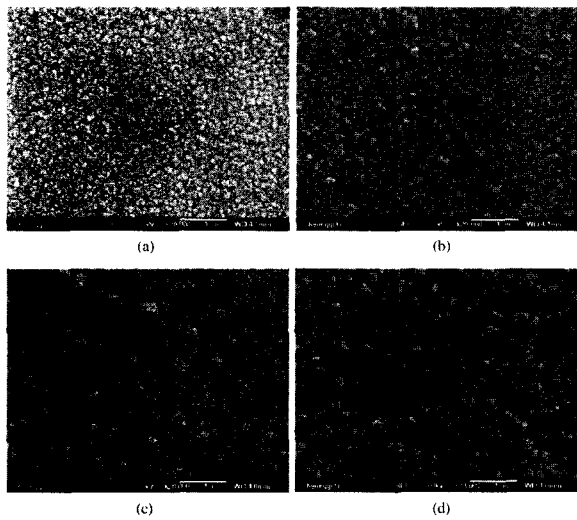


Fig. 7. SEM microphotographs of (a) ZnGa₂O₄:Mn/ITO/glass, (b) ZnGa₂O₄:Mn/ZnO:Al/glass, (c) ZnGa₂O₄:Mn/ZnO/ITO/glass, and (d) ZnGa₂O₄:Mn/ZnO:Ga/glass.

를 이용한 Y₂O₃:Eu 박막에 대하여 거친 표면을 갖는 박막이 발광특성이 향상되었음을 여러 가지 경우에 대하여 보여주고 있으며, 결과 중의 하나를 Fig. 3에 나타내었다.

한편 S. M. Chung 등은 ZnGa₂O₄:Mn 녹색발광 형광체박막을 이용하여 결정성 향상과 이로 인한 표면의 거칠기 증가가 PL 및 CL 특성을 향상시킬 수 있다고 보고

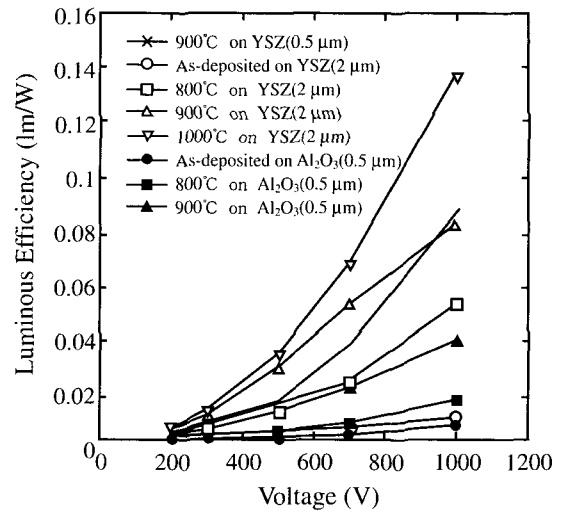


Fig. 8. Variation of CL efficiency for Sr₂CeO₄ films grown on various single crystal substrates, and subsequently postannealed. Anode current density is 22 mA/cm². Lines are guides for the eye.

하고 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾ Fig. 4 (a)에서와 같이 ITO와 형광체 박막 사이에 ZnO 완충층을 삽입하거나, (b)에서와 같이 비정질에 가까운 ITO(Indium tin oxide) 투명전도막을 결정질의 ZnO:Ga(혹은 Al)로 대체함으로써 ITO 위에서 성장된 형광체 박막보다 놀랄 정도로 향상된 발광 특성을 얻을 수 있었다. Fig. 5에는 기판의 결정성에 따른 CL 특성을 나타내었다. 비정질의 ITO/glass 기판과 결정성이 (100) 방향으로 성장한 Al이 첨가된 기판은 c-축으로 성장한 ZnO/ITO/glass나 ZnO:Ga/glass 기판에 비하여 확연히 발광특성이 상대적으로 떨어지는 것을 관찰할 수가 있으며 이러한 특성은 기판의 결정성이 발광특성에 미친다는 것을 확인할 수 있고, 동시에 박막의 표면 거칠기가 이에 기인한다는 것을 나타낸다. c-축으로 성장한 ZnO와 ZnO:Ga 박막 위에서 성장된 것은 낮은 전압인 250~300 V에서 발광특성이 급격하게 증가하지만 비정질의 ITO나 (100) 방향으로 성장한 ZnO:Al 박막 상에서 성장된 경우는 750~800 V에서 이루어지는 것으로 나타났다. Figs. 6과 7은 각각 기판과 그 위에 증착된 형광체박막 표면의 SEM 사진이다. 비정질의 ITO 기판과 ZnO:Al 기판보다는 ZnO:Ga와 ZnO 박막 상에서 성장된 ZnGa₂O₄:Mn 형광체 박막이 보다 더 잘 발달된 결정립으로 구성된 거친 표면 형상을 갖고 있음이 관찰되고 있

다.

또한 Y. E. Lee 등은^{20,21)} 박막의 결정성과 성장방향에 대한 발광특성과의 관계를 규명하였다. 기판으로서 유리나 MgO, sapphire, YSZ, SrTiO₃ 등의 단결정을 사용하였고, 그 위에 ZnGa₂O₄:Mn와 SrCeO₄ 형광체막 (Fig. 8)을 성장시켰다. 그 결과 에피성장한 형광체 박막에서 더 좋은 CL, PL 특성을 얻었으며, 그 이유로서 결정성이 향상되었고 결함이 감소되었기 때문이라고 보고하고 있다.

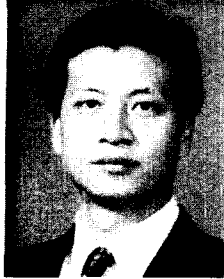
4. 결 론

이상과 같이 형광체박막의 발광효율을 향상시키기 위한 몇 가지의 대표적인 예를 알아보았다. 발광효율을 증가시키기 위해서는 결국 성장방향과 결정성제어가 관건이 된다. 전술한 것 이외에도 여러 가지 발표된 결과에 의하면 궁극적으로 1000°C 이상의 고온에서 열처리할 경우 분말에 가까운 결정성과 이로 인한 거친 표면형상을 얻을 수 있기 때문에 높은 발광 효율을 가질 수 있는 박막을 얻을 수 있다. 그러나 실제 FPD에서 유리판이 사용되며 이 경우 600-700°C 이상의 고온 공정이 불가능하므로 고온 열처리는 할 수가 없다. 결론적으로 이 정도 온도에서도 좋은 결정질 박막을 얻을 수 있는 공정이 개발되어야 하며 동시에 재료 자체가 높은 발광효율을 갖는 새로운 형광체 개발이 병행되어야 하는 것이다.

실험실이나 시제품에서의 박막합성 및 적용에는 성공하였으나 이를 상업적 FED 제품에는 적용하지 못하고 있는 것이 현실이다. 이는 앞에서도 언급하였지만 박막의 발광효율이 파우더에 비하여 떨어진다는 우려 감속에 적용이 되지 않고 있다. 그러나 박막만이 갖는 다른 훌륭한 장점이 너무나도 많으며, 더욱이 FED의 시장이 성장된다면 이에 대한 연구도 더욱 활발하게 진행될 것은 당연하고 결국은 좋은 결과가 얻어지리라 생각된다.

참고문헌

1. C. A. Spindt, C. E. Holland, I. Brodie, R. Kubena, and F. Stratton, 7th Int. Vacuum Microelectronics Conf., 57 (1994).
2. R. Meyer, Technical Digest of IVMC 91, K2, 6-9 (1991).
3. Phosphor Research Society, Phosphor Handbook, CRC Press, 573 - 580 (1999).
4. H. Bechtel, W. Czarnojan, M. Haase, W. Mayr, H. Nikol, Philips Journal of Research 50 433 (1996).
5. H. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solids, Dover Publication Inc, New York (1968).
6. T. Hase, T. Kano, E. Nakazawa, and E. Yamamota, Advances in Electronics and Electron Physics 79 (1990).
7. C. M. Feldman, Journal of the Optical Society of America, 790 (1957).
8. T. Monami, H. Sato, and H. Nanto, Jap. J. Appl. Phys., 24, L781 (1985).
9. K. G. Cho, D. Kumar, S. L. Jones, P. H. Holloway, and R. K. Singh, Appl. Phys. Lett., 71, 3335 (1997).
10. U. Kleineberg, Th. Westerwalbesloh, W. Hachmann, U. Heinzmann, J. Tummeler, F. Scholze, G. Ulm, and S. Mullender, Thin Solid Films, 433, 230-236 (2003).
11. D. Boyer, G. Bertrand and R. Mahiou, J. Luminescence, 104 (4), 229 (2003).
12. Frans C. M. Van de pol, Ceramic Bulletin, 69 (12) (1990).
13. J. M. Robertson, M. W. van Tol, Applied Physics Letters, 37 47 (1980).
14. S. L. Jones, D. Kummar, K-G. Cho, R. Singh, and P. H. Holloway, Displays 19, 151 (1999).
15. F. J. Studer, D. A. Cusano, and A. H. Young, J. of the Optical Society of America 41 559 (1951).
16. Y. J. Kim, S. M. Chung, Y. H. Jeong, and Y. E. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A, 19 (4) 1095 (2001).
17. Korea Patent 0330780.
18. Korea Patent 0380887.
19. S. M. Chung and Y. J. Kim, J. Vac. Sci. Technol. A (will be published).
20. Y. E. Lee, D. P. Norton, C. Park, and C. M. Rouleau, J. Appl. Phys., 89(3), 1653 (2001).
21. Y. E. Lee, D. P. Norton, J. D. Budai, P. D. Rack, and M. D. Potter, Applied Physics Letters, 77(5), 678 (2000).



김 영 진

- 1980년 서울대 무기재료공학과 졸업 (학사)
- 1982년 서울대 대학원무기재료공학과 (석사)
- 1991년 서울대 대학원무기재료공학과 (박사)
- 1984년 삼성전자 종합연구소
- 1988년 전자부품종합기술원
- 1992년 전자부품종합기술원
- 1993년 경기대학교 신소재전공 부교수 ~현재
- 2000년 Princeton University Plasma Physics Lab
- 2001년 Princeton University Plasma Physics Lab



정 승 목

- 1998년 경기대학교 재료공학과(학사)
- 2000년 경기대학교 대학원 재료공학과 (석사)
- 2003년 경기대학교 대학원 재료공학과 (박사)
- 2001년 경기대학교 산업종합연구소 상임연구원