

기술 특 집

디스플레이용 형광체의 연구 동향

신상훈, 장동식(삼성SDI 중앙연구소)

I. 서 론

정보의 바다를 사는 이 시대에 디스플레이 디바이스(display devices)의 중요성은 날로 더 커지고 있다. 조명 기구(lighting devices)를 포함한 넓은 의미에서의 디스플레이 디바이스는 크게 나누어 여기원(excitation source), 형광체(phosphor) 및 그에 관한 패키지(package) 기술이라 할 수 있다. 여기에선 재료 및 소재 산업의 관점에서 각종 디스플레이 디바이스와 관련된 형광체의 연구 및 개발 동향에 관하여 서술하고자 한다.

최근까지는 디스플레이 업계의 최강자로 군림하던 Cathode ray tube(CRT)의 여러 단점들을 보완 및 대체하고자 하는 목표가 각종 평판 디스플레이(Flat panel displays : FPD)의 개발 원동력이었다고 할 수 있으나, 현재 Liquid crystal displays(LCD) 및 Plasma display panels(PDP)의 상용화 및 대중화는 CRT의 입지를 약화시키고 있다. 그럼에도 불구하고 현재 CRT의 시장 점유율은 아직 여타의 디스플레이 디바이스 보다 높으며, 조명 기구용 형광체와 더불어

어 형광체 산업의 양대 축을 이끈다 할 수 있다.^{1),2)}

형광체는 일반적으로 여기원에 반응하여 빛 에너지(light energy)를 방출하는 물질이라 할 수 있다. 현재 개발 또는 상용화된 디스플레이 디바이스 중 Organic lighting emitting devices(OLED)을 제외한 거의 모든 디스플레이 디바이스가 무기물 형광체(inorganic phosphor)의 발광을 이용한다. 이러한 무기물 형광체는 여기 방식에 따라 광 발광(photoluminescence : PL), 음극선 발광(cathodoluminescence : CL), 전계 발광(electroluminescence : EL) 등으로 구분된다. 한편, 형광체의 여기원에 따라 디스플레이 디바이스를 구분하면 [Table 1]과 같다. 다음의 각 장에서 각종 디스플레이 디바이스와 형광체에 대해 보다 상세히 다루고자 한다.

II. CRT용 형광체

100년 이상의 역사를 자랑하는 CRT는 TV용으로 사용되는 Color picture tube(CPT)와 monitor용인 Color display tube(CDT)로 개발이 진행되었다. CPT의 경우, high vision, 대형화 및 glass panel의 평면화를 위주로 기술이 개발되어 왔으며, CDT의 경우, 고 해상도(high resolution)와 고 콘트라스트(high contrast) 위주로 개발돼 왔다. 오늘날 멀티미디어(multimedia) 시대를 맞이한 두 디스플레이는 일체화가 추진 중이다. 즉, High definition(HD)급 방송 프로와 게임(game)을 동시에 즐길 수 있는 디스플레이로의 전환이 진행 중이다. 이에 따라 고 해상도와 고 콘트라스트의 형광체 및 형광막(phosphor screen) 제조 기술이 필요하다.³⁾

1. CRT용 형광체

CRT를 크기로 분류하면 대략 40 inch를 기준으로, 40 inch 이하에는 직시형(direct view type)이 사용되며, 40 inch 이상에서는 투사형(projection type)이 사용된다. 직

[Table 1] 여기원(excitation source)에 따른 디스플레이 디바이스

Excitation source		Display devices
Cathode ray	<1 kV	VFD(Vacuum Fluorescent Display) FED(Field Emission Display)
	5~10 kV	FED(Field Emission Display)
	5~35 kV	CRT(Cathode Ray Tube) CPT(Color Picture Tube) CDT(Color Display Tube) PRT(Projection Tube)
UV	147 nm	PDP(Plasma Display Panel)
	254 nm	Lamp
Electric field		EL (Electroluminescence)
X-ray		Imaging plate DR (digital radiography)

[Table 2] CRT용 형광체

Direct view	Projection
ZnS : Ag,Cl (blue)	ZnS : Ag,Al (blue)
ZnS : Ag,Al (blue)	Y ₂ Al ₅ O ₁₂ : Tb (green)
ZnS : Cu,Al (green)	Zn ₂ SiO ₄ : Mn (green)
ZnS : Cu,Au,Al (green)	Y ₂ SiO ₅ : Tb (green)
Y ₂ O ₂ S : Eu (red)	Y ₂ O ₃ : Eu (red)

시형 및 투사형 형광체는 [Table 2]와 같으며, 특히 투사형은 고 부하(high coulomb loading)에서의 열화(degradation)와 고온에서의 휘도 저하(brightness decrease), 고 전류 밀도(high-current density)에서 휘도 포화(brightness saturation) 등이 우수한 형광체를 요구한다.

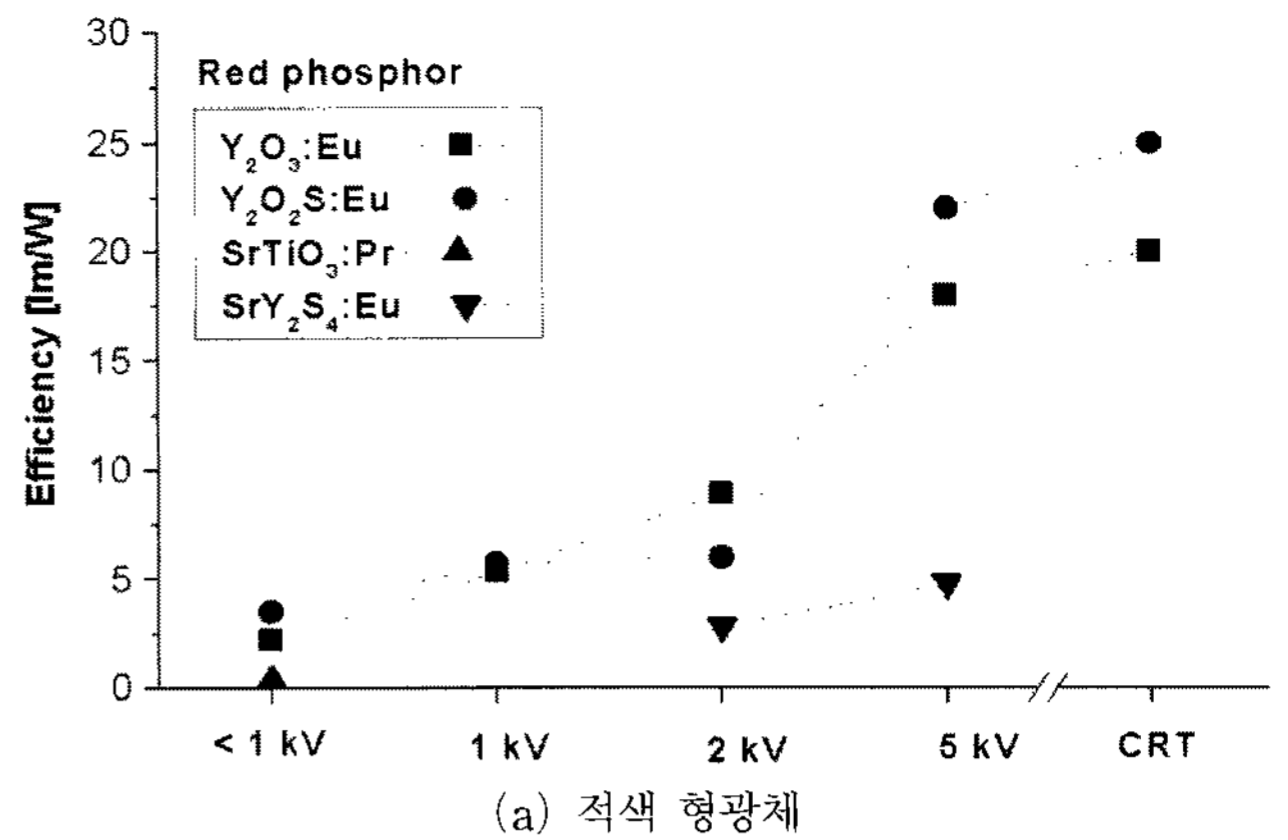
2. CRT용 형광체의 개발 전망

지금 소개하는 CRT 뿐만 아니라 모든 디스플레이 디바이스용 형광체의 가장 중요한 특성은 발광 휘도(brightness) 및 발광 색(emission color) 등 광학적 특성(optical properties)이다. 개선을 요하는 형광체의 광학적 특성으로는 ZnS계 형광체의 경우 전류에 의한 휘도 포화 특성 개선 및 색 순도(color purity), Y₂O₂S : Eu에서는 온도 특성 개선 등이라 할 수 있다.

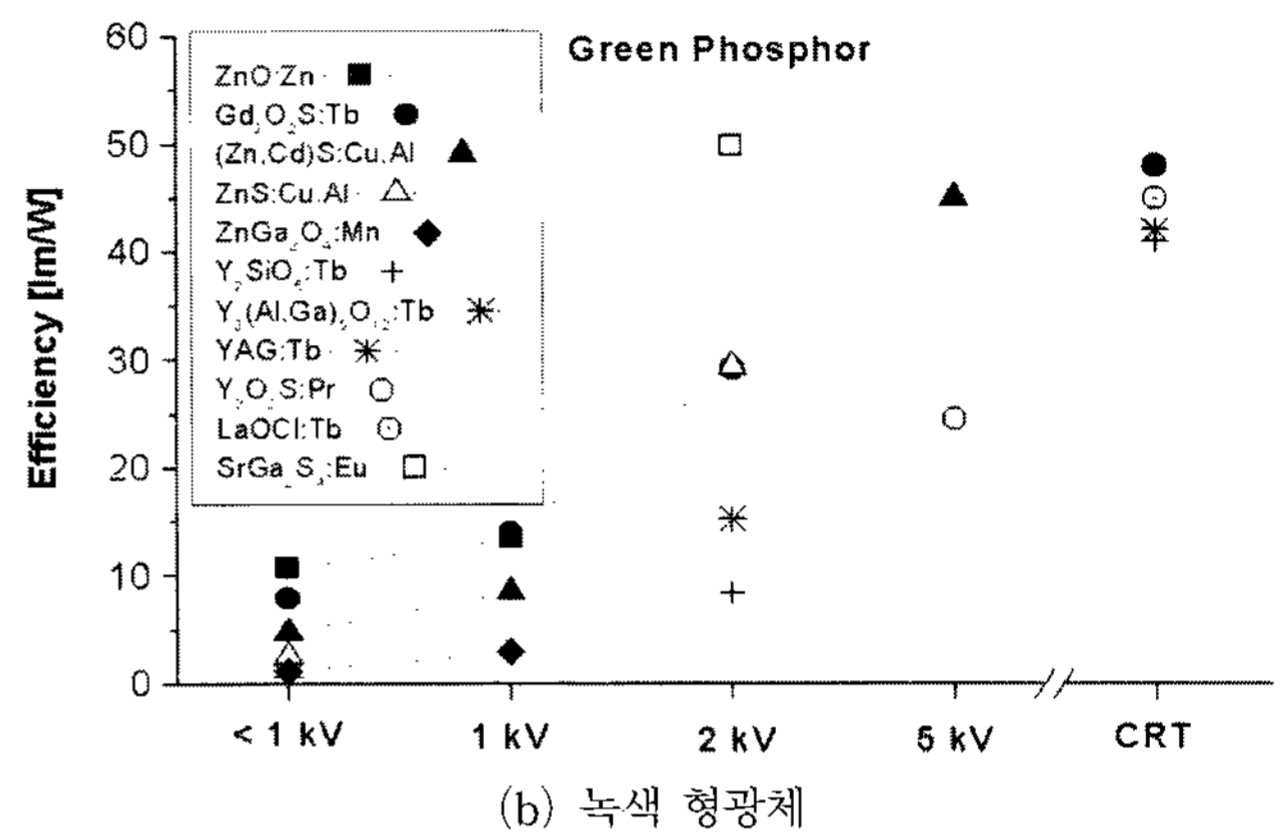
현재 사용되는 디스플레이 디바이스 중에서 Thin film electroluminescence(TFEL)를 제외한 거의 모든 디스플레이 디바이스의 형광막은 분말 형광체(powder phosphor)로 구성된 형광막을 채택하고 있다. 따라서 형광체의 광학적 특성과 함께 형광체 분말 특성의 개량도 실질적인 측면에서 매우 중요하다. 이러한 형광체의 분말 또는 분체 특성은 고 해상도, 고 콘트라스트, 도포막 휘도 향상 및 CRT의 생산성과 관련된 사항으로 각 요구에 알맞은 형광체 분말의 개발을 필요로 한다.

III. FED용 형광체

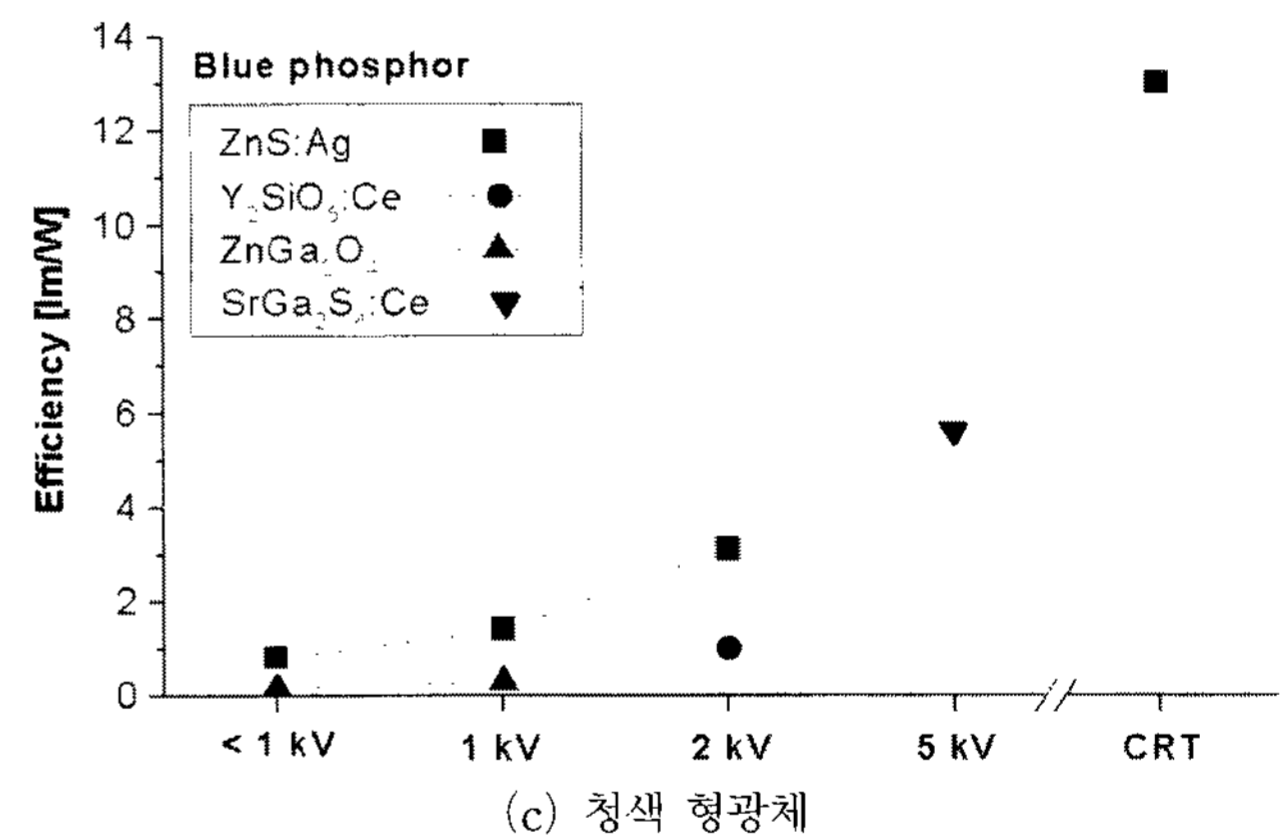
CRT와 동작 특성면에서 가장 유사한 평판 디스플레이로서 Field emission display(FED)는 동작 전압을 수 kV에 목표를 두고 개발 중이다. 가속 전압에 따른 전자의 침투깊이에 관한 식으로 알려진 Feldman 방정식 등을 살펴보면, 가속 전압이 CRT와 달리 수 kV일 경우, 특히 형광체 표면의 발광이 중요하게 된다.^[4] 또한, 황화물계 형광체의 경우, 전자선에 지속적인 노출은 황(S)의 분리를 가속화하여 전자 방출원(Electron emission source)을 오염시킨다는 보고가 있다.^[5] [Fig. 1]은 FED용 중전압(3~5 kV) 형광체로 잠재적 능력을 가진 형광체 후보를 나타낸 그림이다.^[6-9] 한편, 국내의 학교 및 연구 기관으로는 한국과학기술원(KAIST)을 비롯한 중앙대, 단국대, 고려대 등이 있으며, 한국화학연구원(KRICT), 한국전자부품연구원(KETI) 등에서도 연구 중이다.



(a) 적색 형광체



(b) 녹색 형광체



(c) 청색 형광체

[Fig 1] 유망한 FED용 형광체 후보.

1. FED용 형광체 개발 동향

현재 FED용 형광체의 개발 방법으로는 전통적인 고상법(solid state reaction) 이외에 제조법상론 액상법(liquid phase methods), 기상법(vaporization methods), 분무 열분해법(spray pyrolysis) 등이 연구되고 있으며, 재료 설계의 관점에서 computational materials modeling, combinatorial method 등이 이용된다.^[10-13] 또한 Nano-technology(NT)의 응용으로 나노 크기 형광체가 연구 개발 중이나, 아직까지 뚜렷한 FED용 형광체 후보는 없다.

[Table 3] 대표적인 형광 디스플레이 디바이스

	Electron device	Voltage (kV)	Current (mA)	Current density* ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Power (W/cm^2)	Remark
1	CRT	26	1.5	1	0.03	25" (4:3)
2	PRT	32-36	2 (<7)	17	0.54	6" (4:3)
3	VFD	0.03	-	1000	0.03	-
4	FED	4-6	4-16	<3.7	0.03	38"

* 실제 디바이스 전류(current)를 유효 active area로 나누어 계산한 값임.

2. FED용 형광체의 연구 과제

[Table 3]은 각종 형광 디스플레이(Fluorescent display devices)에 사용되는 형광막 표면에서의 단위 면적당 소비 전력을 나타낸다. [Table 3]에서 보듯이 Projection tube(PRT)를 제외한 디스플레이 디바이스에서의 형광막 표면의 단위 면적당 소비전력은 거의 일정함을 알 수 있다. 그러므로, CRT와 비교하여 감소된 가속 전압 및 증가된 전류 밀도에서 우수한 발광 특성을 나타내야 함이 해결의 제일 과제라 할 수 있다. 이에 대한 대안으로써 전도성 및 산화물 모체를 키워드로 하면, 다음의 개발 지침을 생각할 수도 있다.

- 형광체 표면의 전도성 산화물 박막 코팅
- 전도성 산화물 형광체 합성
- 도핑을 이용한 형광체 전도성 향상

IV. PDP용 형광체

현재 70 inch 이상의 대형 디스플레이로서 각광 받는 PDP는 He(90%) + Xe(10%)의 방전에서 생기는 Xe⁺의 147 nm와 Xe²⁺의 173 nm를 이용한 디스플레이 디바이스다. 그러므로 PDP용 형광체로서 필요한 특성은 다음과 같다.^[14, 15]

- 200 nm 이하의 진공 자외선(Vacuum ultra-violet : VUV)에서 여기 효율이 높은 형광체
- 적색 (R), 녹색 (G), 청색 (B) 각 형광체의 색 순도가 우수한 형광체
- 잔광 시간이 짧은 형광체
- 이온 충격(ion bombardment)과 VUV 열화에 우수한 형광체
- 온도 특성이 우수한 형광체
- 제작 과정(도포 특성 등)이 용이한 형광체

1. 대표적인 PDP 형광체

CRT용을 비롯한 황화물계 형광체는 일반적으로 발광 효율은 우수하지만 VUV에서의 안정성 및 여기 효율이 낮아 PDP를 비롯한 램프용 형광체로서는 산화물계 형광체가 사용된다. [Table 4]는 현재 개발된 PDP용 형광체를 나타낸

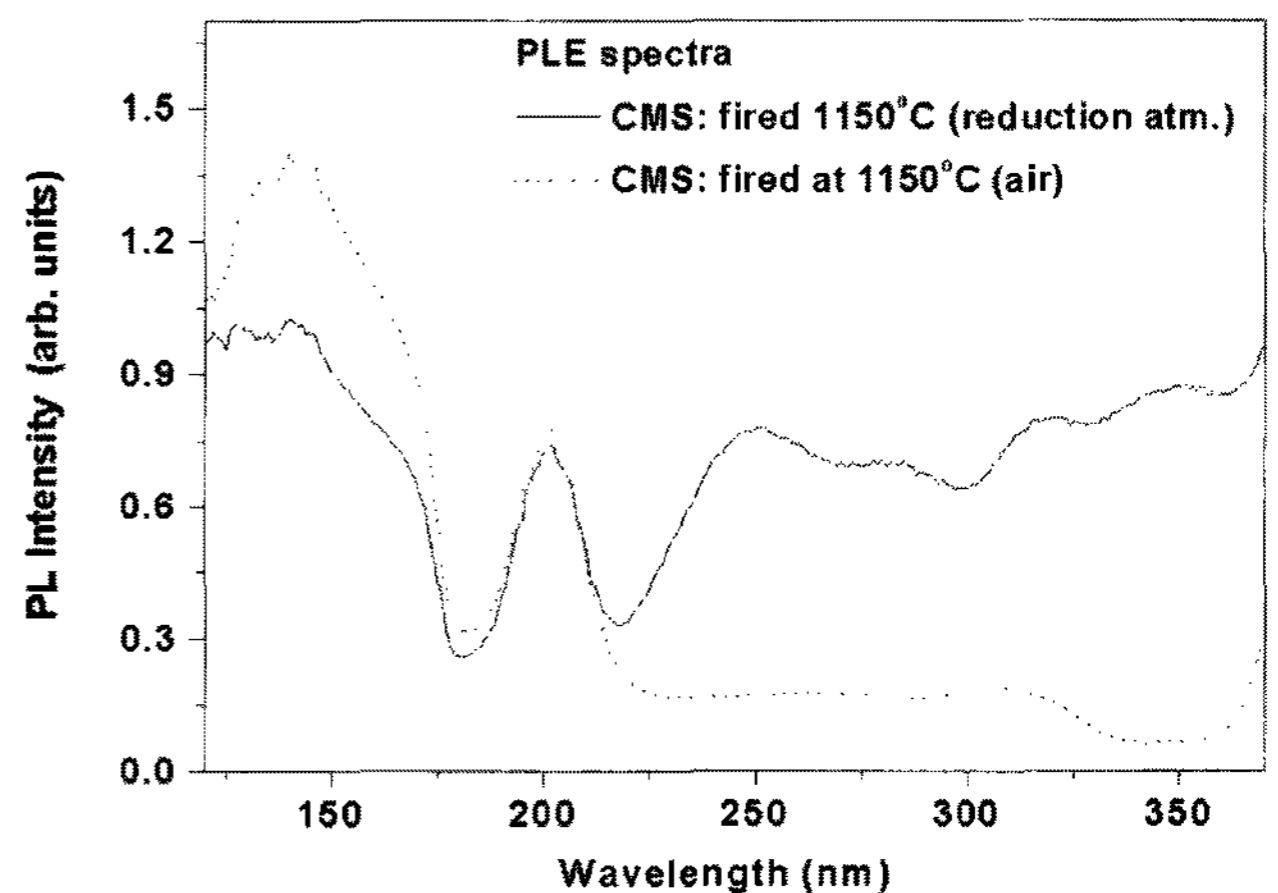
[Table 4] PDP용 형광체

Red	(Y,Gd)BO ₃ :Eu, Y ₂ O ₃ :Eu, Gd ₂ O ₃ :Eu
Green	Zn ₂ SiO ₄ :Mn, BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn, YBO ₃ :Tb
Blue	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu

다. 그러나 각 형광체의 공통적 문제점은 아직 휘도가 충분하지 않으며, 적색 형광체의 경우 강한 오렌지 색(orange color)이 포함되어 색 순도가 낮다. 또한 녹색 형광체의 경우 잔광 시간(decay time)이 10 ms 이상으로 길며, 청색의 경우 이온 충격 및 VUV 열화에 약하다.

2. PDP 형광체의 연구과제

이상에서 제시한 R, G, B 형광체 모두 개선을 요하며, 특히 청색 형광체의 경우 CaMgSi₂O₈:Eu(CMS:Eu)는 147 nm 및 173 nm에서의 여기 효율이 높아 새로운 PDP용 청색형광체로 연구되고 있다. [Fig. 2]는 CMS:Eu 형광체의 여기 스펙트럼을 나타낸다.^[16]



[Fig 2] CaMgSi₂O₈:Eu 형광체의 여기 스펙트럼. (한국과학기술원 재료공학과 디스플레이 재료연구실 제공)

V. Lamp용 형광체

전통적으로 조명산업에 기반을 둔 램프용 형광체는 최근에 Cold cathode fluorescent lamps(C CFL)와 발광 다이

[Table 5] 백색 LED의 형성 방법

Method	LED source	Luminescent materials
1 LED chip	Blue LED	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{YAG} : \text{Ce}$
	UV LED	$\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{R, G, B phosphors}$
2 LED chips	Blue LED (or Blue-green LED) Yellow LED (or Amber LED)	InGaN, GaP, AlInGaP
3 LED chips	Blue LED, green LED, red LED	InGaN, AlInGaP

오드(Lighting emitting diode: LED)의 조명 및 백라이트(back light)로서의 개발에 힘입어 각광 받고 있다. 일반적으로 램프 형광체는 수은 방전에 의한 254 nm를 이용하며, 1940년대에 개발된 백색 발광 형광체인 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F, Cl})_2 : \text{Sb, Mn}$ 를 기본으로 한다. 한편 1970년대에는 삼색 형광체를 사용한 삼파장 램프가 개발되어 $(\text{Sr, Ca, Ba, Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ (청색: 흔히 약어로 SCA), PDP용 청색 형광체로도 사용되는 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ (BAM)과 녹색으로는 $\text{LaPO}_4 : \text{Ce, Tb}$ 및 적색으로는 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 형광체가 사용된다. 청색 형광체의 경우 SCA는 휘도 특성, BAM은 PDP에서와 마찬가지로 열화 특성 개선을 필요로 한다. 또한 녹색의 경우 고온에서의 휘도 개선을 요한다.^[3, 17]

1. 램프 형광체의 연구 과제

최근 LCD의 대형화는 CCFL용으로 적합한 휘도와 색 재현성을 갖는 형광체의 개발을 필요로 한다. 또한 유럽 연합(EU)을 비롯한 각국의 환경 규제에 의한 수은 가스 사용이 제한됨에 따라 무수은(Hg-free) 램프용 형광체 개발에도 노력을 기울여야 할 것이다.

2. 조명용 LED

미국, 일본 등 선진국의 경우 전기 에너지의 효율적인 사용 및 환경 보호를 위해 LED와 태양 전지를 연결하는 국가 과제를 준비 중이며, 이에 구현 방안으로 화합물 반도체와 형광체의 조합으로 조명용 LED를 제안한다.^[18] 이러한 조명용 백색 LED는 구현 방식에 따라 1-LED chip, 2-LED chips, 3-LED chips 등으로 나눌 수 있다. 흔히 1-LED chip의 경우 blue LED와 YAG:Ce로 대표되는 yellow phosphor의 조합으로 구현된다. [Table 5]는 백색 구현이 가능한 LED 및 형광체의 조합을 나타낸다.

VI. 정리 및 요약

지금까지 CL 및 PL을 이용한 디스플레이용 형광체에 대해 살펴보았다. 디스플레이는 우리와 함께 호흡하는 공기와

도 같이 삶에 일부로 존재하며, 또한 끊임없는 발전과 변화를 꾀하고 있다. 현재 연구 혹은 개발이 진행 중인 디스플레이 디바이스는 CL 및 PL 방식이외에도 다양한 방식과 매력적인 모습으로 우리를 기다리고 있다.

참고 문헌

- [1] Y. Nakanishi, Display, 5, p.1 (2001).
- [2] 中西洋一郎, 色材, 76(8), p.19 (2003).
- [3] 安達隆二, 機能材料, 7, p.5 (1999).
- [4] S. Shionoya, et. al., Phosphor Handbook, p.116, CRC Press (1999).
- [5] S. Itoh, et. al., J. Electrochem. Soc., 136, p.1819 (1989).
- [6] Y. R. Do, J. Electrochem. Soc., 147(4), p.1597 (2000).
- [7] B. K. Wagner, et. al., Proc. Int'l Display Res. Conf., p.330 (1997).
- [8] S. M. Jacobsen, J. SID, 4(4), p.331 (1996).
- [9] B. V. Seleznev, J. SID, 6(3), p.171 (1998).
- [10] 박희동, 강운찬, 한국정보디스플레이학회지, 2(3), p.45 (2001).
- [11] Q. H. Li, et. al., Ext. Abstr. The 3rd Int'l Conf. on the Display Phosphors, p.21 (1997).
- [12] S. H. Cho, et. al., J. Electrochem. Soc., 145, p.1017 (1998).
- [13] X. D. Sun et. al., Appl. Phys. Lett., 70(25), p.3353 (1997).
- [14] T. Juestel, et. al., Adv. Mater., 12(7), p.527 (2000).
- [15] 장명수, 류병길, 한국정보디스플레이학회지, 2(4), p.19 (2001).
- [16] 임원빈 외, 한국세라믹학회 추계학술대회, p.232 (2003).
- [17] G. Blasse, et. al., Luminescent Materials, p.108, Springer-Verlag (1994).
- [18] J. Simmons, Proc. Phosphor Global Summit (2003).