

기술특집

FED용 형광체의 CL 효율과 수명

도영락 (국민대학교 자연과학대학 테크노과학부 yrdo@kookmin.ac.kr)

I. 서론

우리 나라의 전자 산업 분야는 지난 10년간 반도체, 디스플레이, 무선 통신 및 2차 전지 등의 사업 부문에 있어서 세계 정상에 올라 있거나 그에 근접해 있다. 특히 평판 디스플레이들의 출현으로 인해 가까운 장래에 디스플레이가 반도체 분야를 추월할 정도로 시장이 커질 것이다. 평판 디스플레이는 액정 디스플레이를 제외하고는 대부분이 형광체(phosphor)를 사용하는 자발광형 디스플레이(active emitting displays)들이다. 이와 같은 자발광 디스플레이들 중에서 차세대 벽걸이 TV로 진화할 수 있는 가장 유력한 후보 중 하나가 Field Emission Display(FED)이다. 최근에 FED는 Carbon Nanotube(CNT)^[1,2] 또는 PtO 전극의 Nano spacing을 전자 방출원인 음극으로 사용하여 시장 진입을 위한 기술 개발이 진행되고 있다. FED를 상용화하기 위해서는 CNT 또는 PtO와 같은 새로운 음극 재료를 사용하여 FED 구조 자체를 단순화하는 연구 개발이 필수적이다. 또한 FED를 상용화 하기 위해서는 효율이 높고 수명이 긴 특성을 갖는 중전압용(1-10 kV) 형광체를 확보하는 것이 중요한 요소인 것으로 알려져 있다. 따라서 FED용 형광체의 이해와 연구 개발은 FED의 상용화를 위해서 꼭 필요한 연구 분야이다. 현재 집중적으로 개발되고 있는 CNT-FED에 사용되는 형광체는 중전압(1-10 kV) 전자선에 자극을 받아서 빛을 내놓는 형광체인 전자선 발광 형광체(cathodoluminescent phosphor)를 사용한다. FED용 형광체 역시 다른 디스플레이와 마찬가지로 단위 색세포(pixel)를 형성하는데 필요한 빨강, 파랑, 초록의 삼색의 형광체를 사용하여 총천연색 디스플레이를 실현하고 있다. FED의 경우 디바이스 구조 및 특성에 좌우되어 RGB 형광체의 종류와 중점 연구 방향이 달라진다. 이는 FED 디바이스 종류나 구조에 따라서 양극에 가해지는 전압과 전류 밀도가 달라지고 또한 여러 가지 전기적, 광학적, 화학적 환경이 달라지므로 구동 조건에 따른 효율이나 수명이 최적화되는 형광체의 종류, 모양, 결정성 또는 표면특성이 달라지기 때문이다. 따라서 현재 진행되고 있는 FED용 형광체의

연구 개발의 방향은 FED의 특정한 구동 조건에서 효율이 우수하고 수명이 긴 형광체의 제조에 중점을 두고 있다. 본 논문은 FED용 CL 형광체의 효율을 향상시키고, 수명을 개선하기 위한 이론적 배경 및 여러 가지 시도들을 소개하고 FED를 상용화시키기 위한 형광체 연구의 개발 전략을 간단하게 소개하고자 한다.

II. FED용 CL형광체의 효율

FED용 형광체는 CL 형광체를 중전압 영역에서 사용하는 형광체로서 CL 형광체의 양자 효율은 다음식으로 잘 표현된다.^[3,4]

$$\eta_{CR} = (1 - \tau_b) \frac{E_p}{\beta_g E_g} \eta_{tran} \eta_{act} \eta_e \quad (1)$$

이 식에서, η_{CR} : 외부에서 측정된 양자 효율, τ_b : 일차전자의 배면산란, E_p : 발광 광자의 평균에너지, $\beta_g E_g$: 한쌍의 전자-정공쌍을 생성하는데 필요한 평균 에너지, η_{tran} : 전자-정공 쌍의 에너지가 activator로 전이되는 효율, η_{act} : activator에서 엑시톤이 빛으로 천이하는 효율, η_e : 광 손실 효율(형광체 스크린의 구조로부터 만들어지는 손실) 등으로 표현된다. 이 식에서 보듯이 CL 형광체의 효율은 몇 단계로 나눌 수 있다:^[5] (1) 전자 선이 형광체에 충돌하여 형광체 host에서 전자-정공쌍을 형성하는 단계, (2) 전자-정공쌍이 형광체 결정 내에서 이동하여 발광 중심으로 에너지가 전이되는 단계, (3) 들뜬 엑시톤이 재결합하면서 빛을 방출시키는 단계, (4) 방출된 빛의 일부 또는 전부를 형광체 스크린을 통해 통과시키는 단계. (1)~(3) 단계는 형광체 자체의 고유의 특성에 좌우되는 것이고 (4) 단계는 형광체를 디바이스에 적용하는 공정 및 형광체의 morphology에 좌우되는 것이다. 따라서 메커니즘에 따른 형광체의 물리적 거동을 살펴보면 형광체를 이루는 host와 activator가 형광체의 효율에 미치는 영향을 알 수 있다. 이는 고 효율의 형광체 개발에 척도가 될 수 있다.

종래의 CL 형광체에 관련된 연구에 따르면 고 효율 형광체는 작은 에너지를 갖는 전자선의 충격에도 전자-정공 쌍을 아주 용이하게 형성할 수 있는 형광체이다. 형광체를 이루는 물질 자체의 고유 특성인 밴드갭, 유전상수, 포논 주파수 등과 같은 물리적 상수들이 전자-정공 쌍 형성에 미치는 영향에 관한 여러 가지 연구를 통해서 이성분 황화물이 가장 효율이 우수한 것으로 알려져 있다. 대표적인 이성분계 형광체인 ZnS계 또는 CaS계 형광체의 경우 CL 효율은 약 20% 내외로 알려져 있다. 이 중에서 ZnS계 형광체는 CRT용 청색(ZnS:AgAl, ZnS:Ag,Ci) 및 녹색 형광체(ZnS:Cu, Al, ZnS:Cu,Au,Al)로 현재 상용화되어 있다. 효율 면에서 본다면 상용화 된 ZnS계 형광체를 FED에 바로 적용할 수 있을 것으로 여겨지나 실제로는 그렇지 않다. 그 이유는 FED의 구동 조건이⁶⁾ CRT와 상당히 다르기 때문이다. ZnS계 형광체를 기존 형태로 사용하는 것보다는 형광체의 여러 가지 특성을 개선해서 FED 구동 조건에 일치시켜 사용해야 한다. 특히 FED용 형광체는 고전압(20kV 이상)보다는 중전압(1-10kV) 영역에서 여기되어야 하므로 상용화에 필요한 일정한 수준의 휘도를 얻기 위해서는 형광체에 인가하는 전류 밀도를 높여야 한다. 따라서 중전압과 고전류 밀도 하에서 효율이 우수한 형광체를 구현하는 것이 실제 FED 디바이스로 적용가능한 형광체를 개발 가능하게 하는 것이다. 고 효율 형광체를 실현하기 위해서는 CL 형광체의 발광 메커니즘을 단계별로 분석하여, 전압과 전류 변화가 형광체 효율에 미치는 영향을 파악해야 한다. 메커니즘 연구를 통해 중 전압과 고 전류 밀도 구동 시 사용해야 할 FED용 형광체의 문제점 및 개선 방향을 파악할 수 있다. 즉 형광체가 전압과 전류 밀도 변화에 따라서 어떻게 거동하는지 광 특성의 변화를 이해하는 것이 중요하다.

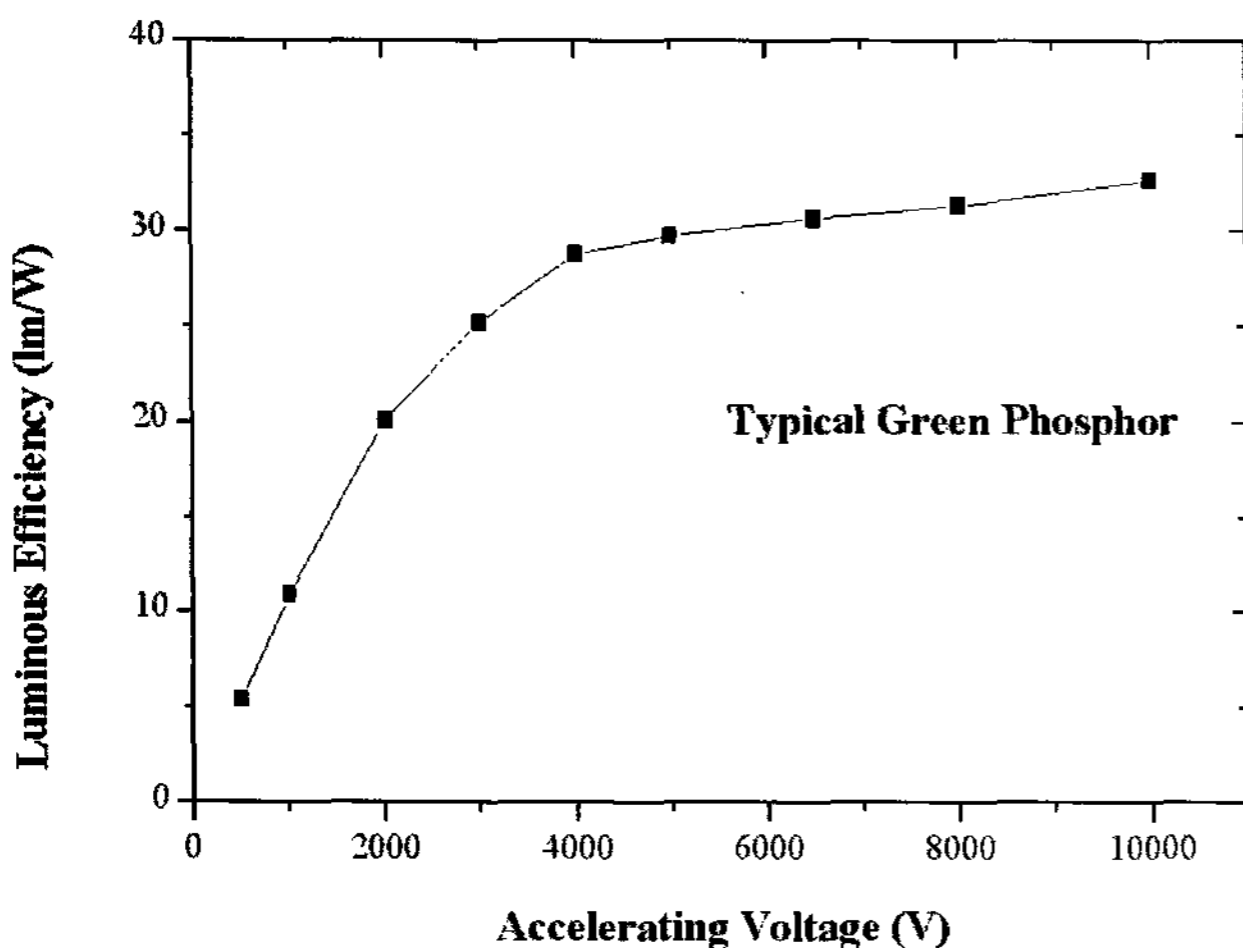
[그림 1]로부터 대표적인 황화물 형광체인 ZnS:CuAl 녹색 형광체의 전압 변화에 따른 CL 효율의 변화를 알 수 있다. CL 형광체의 효율은 가속되는 전압에 따라서 크게 차이가 나고 특히 5kV 이하에서는 발광 효율이 크게 감소하고 있음을 나타내는 것이다. FED용 형광체는 디바이스 구

조에 따라서 인가되는 양극의 전압이 달라진다. 그러므로 중 전압 영역인 5kV 이하의 전압을 사용할 경우 형광체 자체가 얻을 수 있는 최대 효율을 얻을 수 없다.

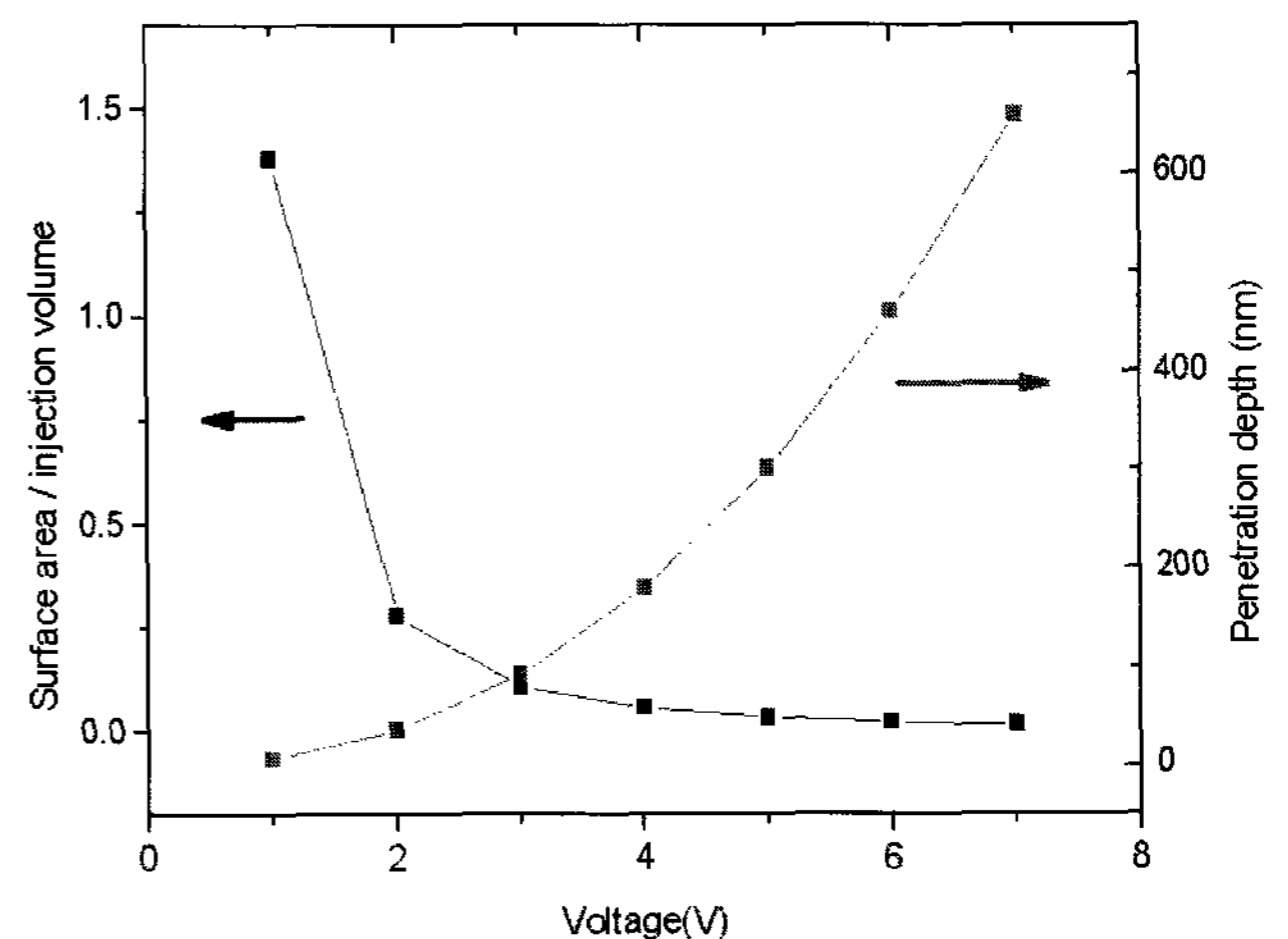
그러므로 중전압 영역에서 효율 저하 원인을 파악해야 형광체의 고 효율화를 추진할 수 있는 방법을 찾을 수 있다. CL 형광체에서 여기 전압이 감소함에 따라 효율이 감소하는 원인은 가속전압에 따라서 전자빔이 형광체를 뚫고 들어가는 침투 깊이(penetration depth)가 줄어들기 때문이다. 침투 깊이가 줄어들면 실제로 형광체에서 발광에 참여하는 발광 부피의 절대 값이 감소하고 발광의 대부분이 형광체 표면 근처에서 일어나게 된다. 5kV 이하 영역에서 가속 전압이 감소할수록 형광체 표면 상태가 형광체의 발광에 미치는 영향은 더욱 커지게 된다. 식 (2)는 외부 가속 전압이 변화할 때 전자선이 형광체에 침투하는 깊이(penetration depth)와의 관계식이다.¹⁷⁾

$$R_e = 25(A/\rho)(E_0/Z^{0.5})^n, \text{ with } n = 1.2/(1 - 0.29 \log_{10} Z) \quad (2)$$

이 식에서, E_0 : 가속 전자선의 전압, R_e : nm 영역의 전자선 침투 영역, A : 분자량, Z : 원자번호 또는 분자 당 전자수, ρ : 분체 밀도이다. [그림 2]의 우변으로부터 전압 변화에 따라서 전자선이 ZnS계 형광체의 침투 깊이가 변화를 알 수 있고, 좌변으로부터 ZnS계 형광체의 평균 사이즈를 $7\mu\text{m}$ 로 가정 했을 때 전압 변화에 따른 형광체 표면적과 전자선이 침투한 부피의 비 변화를 알 수 있다. [그림 2]에 도시된 바와 같이 5kV 이하에서는 전압이 낮아질수록 형광체 표면의 넓이가 발광에 참여하는 부피에 대한 비율이 점점 커진다. 따라서 5kV 이하에서는 CL 효율에 미치는 형광체의 표면 효과는 전압 감소에 따라서 증가하게 된다. 이 영역에서는 형광체의 표면의 결함(defect)에 의한 비발광 천이의 확률이 커지므로 형광체 자체의 CL 효율은 크게 감소한다. 따라서 중전압 이하의 영역에서는 형광체 표면의 결함을 최소화하는 방향으로 형광체가 개발되어야 한다. 전압의 감소에 따른 효율 감소라는 형광체의 문제점을 최소화하는



[그림 1] ZnS:CuAl 녹색 형광체의 전압 변화에 따른 CL 효율 변화

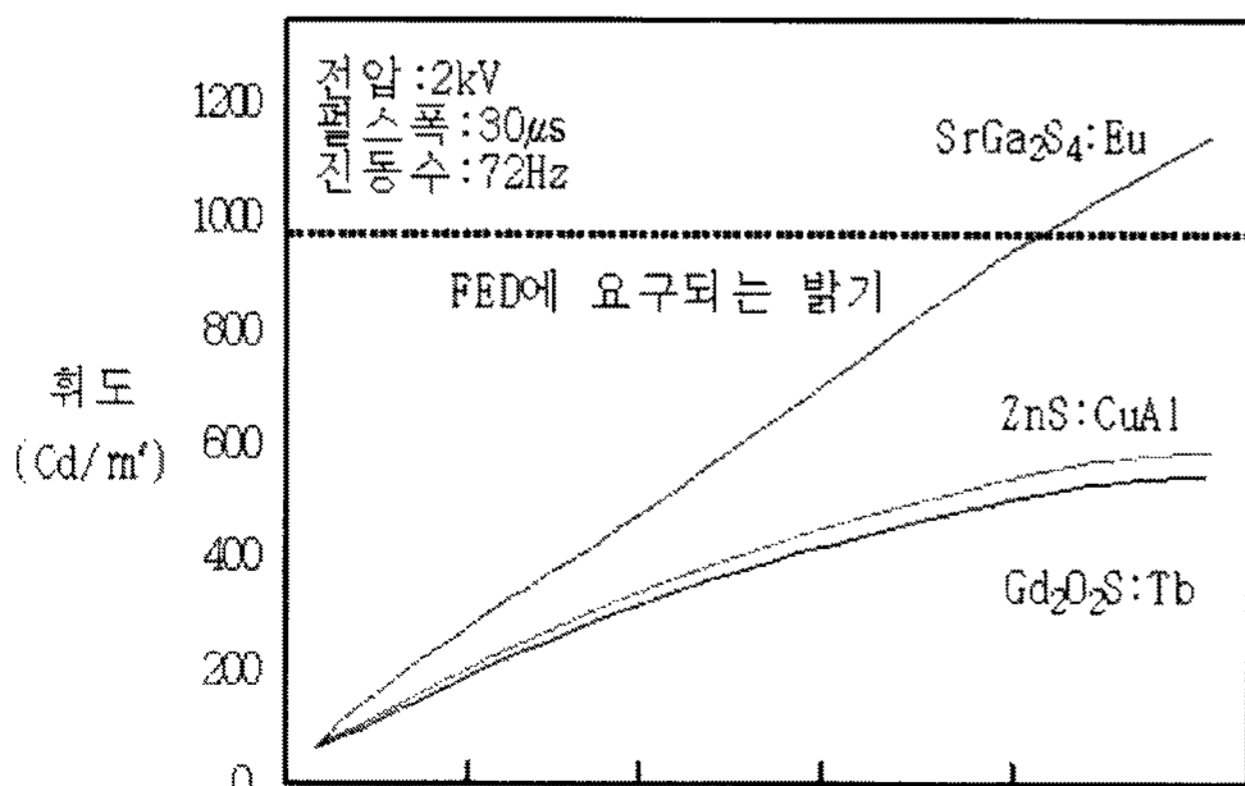


[그림 2] ZnS:CuAl 녹색 형광체의 전압 변화에 따른 침투 깊이가 변화와 표면이 발광에 참여하는 비율 변화

FED 디바이스를 개발하기 위해서는 5kV 이상의 전압을 인가할 수 있는 구조를 설계해야 한다. 고 전압 구동 FED의 개발은 표면 효과에 영향을 받지 않으면서 형광체의 효율을 극대화 할 수 있는 가장 손쉬운 방법임을 알 수 있다. [그림 2]는 고전압에서 CL 효율이 가장 우수한 것으로 알려진 ZnS계 형광체에 대한 그래프이고, 이는 전형적인 CL 형광체의 특성을 보여주고 있다. 식 (2)에 의하면 형광체의 host 종류가 달라지면 전압에 따른 전자선의 침투 깊이가 달라지므로 전압 변화에 따른 효율 변화 모습도 개개의 형광체마다 달라질 수 있다. 그러므로 FED용으로 활용 가능한 형광체 후보들은 전압-효율 변화 그래프를 측정하는 것이 FED용 형광체 개발에 있어서 시발점이 될 수 있다.

FED용 형광체의 고 효율화 연구를 수행하기 전에 선행해야 할 기본적인 일은 개발하려는 FED 디바이스의 구조를 결정하고, 그에 따라서 형광체에 가할 수 있는 최대 가속 전압을 결정하는 것이 중요하다. 이에 따라서 디바이스의 구조에서 허용하는 가속전압 영역에서 효율이 우수한 형광체 후보를 조사하고 선정해야 한다. 선정된 형광체 후보들은 그 가속 조건에서 형광체의 여러 가지 광학적 특성을 결정하는 형광체 합성에 대한 변수를 최적화하는 작업을 통해서 최고 효율의 형광체를 개발할 수 있다. 효율-전압 관계를 통해서, 중 전압 영역에서 알맞은 형광체를 찾는 것은 전자선의 침투 깊이가 큰 형광체를 찾거나 표면 발광을 극대화할 수 있도록 표면 결함이 적은 형광체를 합성하는 방법을 찾는 것임을 알 수 있다. 이와 같은 배경을 바탕으로 최근에 표면 효과를 줄이는 가장 쉬운 방법으로 ZnS계 형광체의 결정성을 향상시키거나, 형광체 표면의 결함을 화학적 또는 물리적으로 passivation 시키는 방법들이 주로 추진되고 있다.

FED 형광체의 효율을 결정하는 또 다른 중요한 변수는 형광체에 가속되는 전압이 일정할 때 형광체에 가해지는 전류 밀도의 크기이다. [그림 3]으로부터 대표적인 3가지 녹색 형광체들을 2kV에서 여기 할 때 전류 밀도 변화에 따른 형광체의 휘도 변화를 알 수 있다. [그림 3]에서 보듯이 중 전압 이하의 구동 전압에서 디스플레이에 적용하기 위해 요구되는 최소한의 휘도에 도달하기 위해서는 가속 되는 전자선의 전류 밀도를 일정 수준 이상으로 증가시켜야 한다. 하



[그림 3] 녹색 형광체들의 전류밀도 변화에 따른 CL 휘도 변화

지만 ZnS:Cu,Al 또는 Y₂O₂S:Tb 형광체는 전류 밀도가 증가함에 따라서 휘도의 증가가 선형적이지 않고 휘도가 일정 전류 밀도 이상에서 휘도 증가가 포화되는 모습을 보이고 있다. 이로부터 전류 밀도가 높아지면 중전압 형광체의 효율이 저전류 밀도 하에서의 효율보다 감소한다는 사실을 알 수 있다. 지금까지 알려진 바에 의하면 형광체의 포화 현상이 일어나는 이유는 형광체를 여기 시키는 시간에 비교하여 형광체의 발광을 위한 천이 과정의 속도가 상대적으로 길기 때문이다. 즉 발광 천이가 빠른 형광체의 경우 천이 시간이 느린(잔광 시간이 긴) 것에 비해 전자-정공 쌍의 소비가 빠르므로 형광체를 여기 시키기 위한 전류 밀도가 증가하더라도 효율 감소는 적다. 그렇지만 잔광 시간이 길면 길수록, 즉 발광 천이가 느리면 느릴수록 전류 밀도가 높은 영역에서 생성된 많은 수의 엑시톤은 소비되지 못하고 비발광 천이를 통해 열로 소비되므로 휘도 포화 현상이 일어난다.

Summers등에 의하면 형광체의 잔광 시간은 식 (1)의 양자 효율 중 형광체의 발광에 기여하는 천이 효율(η_{act})에 크게 영향을 미치므로 잔광 시간은 FED용 형광체의 효율 향상을 추진하기 위해서 꼭 알아야 할 중요한 요인이다.^[8] 일반적으로 형광체의 효율을 올리는 작업은 FED의 구동조건에서 디스플레이로 사용할 수 있도록 충분한 휘도를 확보하기 위한 과정이다. 대개 디스플레이에 요구되는 백색 휘도는 300cd/m²이다. 이 정도 수준의 백색 휘도를 얻기 위해 녹색 형광체가 도달해야 할 휘도는 약 1000cd/m²이다. [그림 3]에서 알 수 있듯이 포화가 쉽게 일어나는 형광체는 전류 밀도가 증가해도 디스플레이로 사용하기에 필요한 휘도에 도달할 수 없다. 2kV 정도의 전압에서는 잔광 시간이 짧은 형광체를 사용할 경우 전류 밀도를 증가시켜서 충분한 밝기를 얻으므로 이러한 문제를 해결할 수 있다. 잔광 시간이 긴 경우는 형광체에 가하는 전압을 증가시켜야만 요구 휘도에 도달할 수 있음을 유추할 수 있다. 일반적으로 CL 형광체에 가해지는 전압이 커질수록 요구되는 휘도를 얻기 위해 필요한 전류 밀도는 감소하게 된다. 따라서 고전압으로 구동할 때 형광체에 가속되는 전류 밀도는 낮아져도 되므로 형광체 자체의 전류 포화 현상이 FED용 형광체를 결정하는 요인으로서 비중은 감소하게 된다. 하지만 현재 추진되고 있는 CNT-FED의 경우는 중 전압 영역에서 구동하는 것을 기본으로 디바이스를 개발하고 있기 때문에 전류 포화 현상이 일어나는 것을 완전히 배제할 수는 없다. 그러므로 FED용 형광체의 경우 구동 전압과 전류 밀도 등의 조건에 따라서 전자-정공 쌍을 만드는 단계 또는 발광 천이에 의해서 소비하는 단계 중 어느쪽에 비중을 두고 연구 개발을 시도할 것 인가를 결정해야 한다.

III. FED용 CL 형광체의 수명

FED용 형광체를 발광시키기 위해서는 전자를 가속시켜서 형광체를 충돌하게 하는 것이 기본 원리이다. 이와 같이 고 에너지 전자선이 형광체에 충돌하게 되면 형광체의 표면

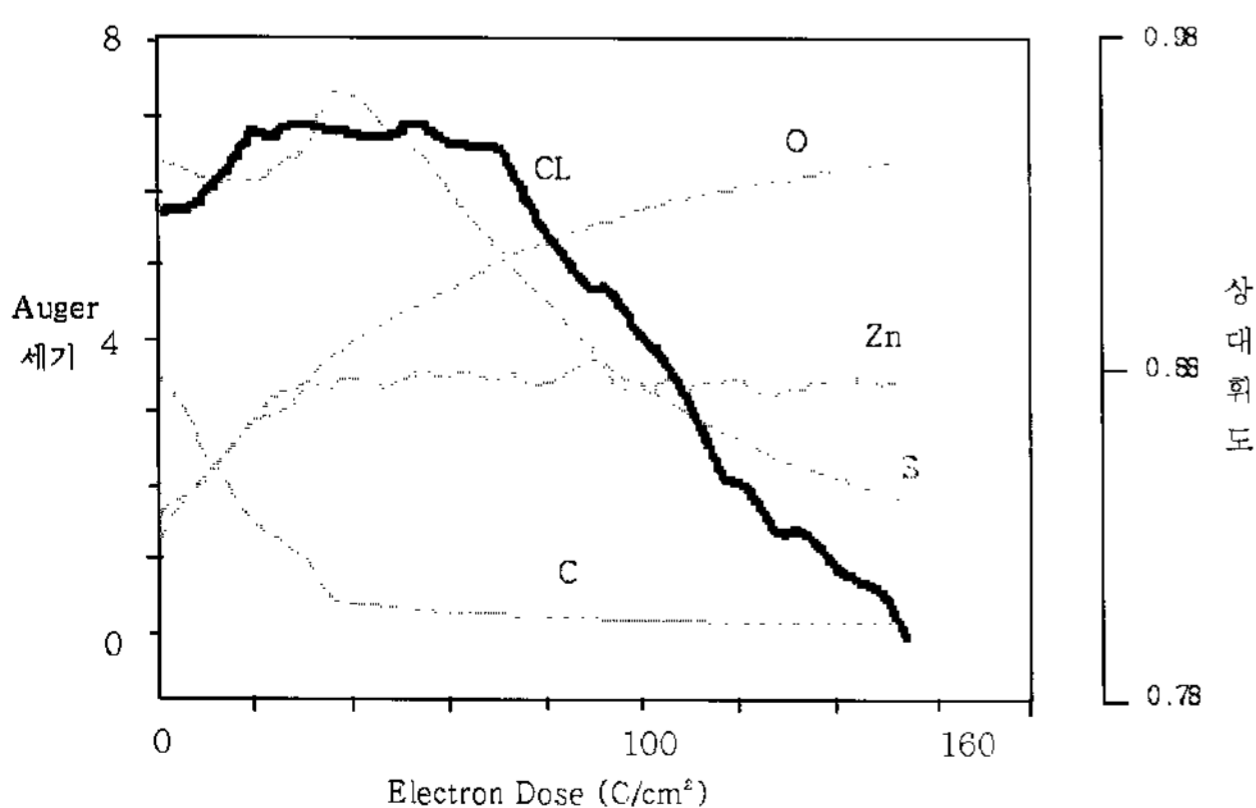
을 분해시키거나 전자선 유도 표면 화학 반응을 일으킨다. 특히 CRT용 CL 형광체로 상용화되어 있는 P22 계열의 ZnS와 Y₂O₂S계 형광체의 경우 전자선 유도에 의해서 표면 산화 반응이 쉽게 일어난다고 알려져 있다. 표면 산화 반응에 의해서 형광체의 발광 특성이 저하되고 효율이 감소하게 된다는 것이 Holloway등에 의해서 보고되었는데, 이를 electron-beam induced surface chemical reaction이라 부른다.^[9] 앞 절에서 설명한 바에 의하면 FED용 형광체는 중전압 영역에서 여기 되므로 형광체 표면과 표면 근처에서 발광을 하게 된다. 그러므로 전자빔 가속에 의해서 형광체 표면이 산화되어 특성이 저하되는 것은 FED용 형광체에 치명적일 수 있다. [그림 4]로부터 중전압 영역에서 ZnS계 형광체의 전자선의 주입양에 따른 휘도 변화와 표면의 화학적 성분의 변화를 알 수 있다. 그림에 도시된 바와 같이 ZnS계 형광체가 전자선에 노출되는 양이 많을수록 ZnS가 ZnO로 보다 많이 산화되고 발광 효율도 급속하게 감소하게 된다. CL 형광체에서 전자선은 형광체를 발광시키기 위한 에너지 원으로 사용되지만 부가적으로 형광체의 화학적 성질을 변화시켜서 효율을 감소시키는 원인이 될 수 있다. 이와 더불어 황화물계 형광체의 경우 산화되면서 발생한 황기체는 FED의 전자 방출 물질인 cathode 물질과 반응을 일으켜서 전자 방출 효율과 디바이스의 신뢰성도 크게 떨어뜨릴 수 있다. 이는 형광체의 수명이 형광체 자체의 신뢰성의 문제일 뿐만 아니라 FED 디바이스의 신뢰성에도 크게 영향을 미칠 수 있다는 것을 보여주고 있다. 따라서 고 효율 형광체를 개발한다는 것은 형광체에 가하는 전류밀도를 감소 시키고 또한 형광체의 수명을 향상시키는 장점을 갖게 되는 것이다. 따라서 기본적으로 중전압 영역에서 저 전류 밀도를 사용하는 고효율 형광체를 개발하는 것이 형광체 수명과 디바이스의 신뢰성에도 유리하다는 것을 알 수 있다. 그렇지만 현실적으로 보았을 때 FED용 형광체로 사용할 수 있는 완벽한 형광체는 아직 존재하고 있지 않으므로 전자선에 강한 내성을 갖는 형광체인 산화물 형광체를 개발하거나 또는 황화물 형광체의 표면 개질을 통해서 형광체의 수명을 연장하는 방안이 모색되고 있다. 현재까지 알려진 형광체 수명을 연장하는 대부분의 방법은 형광체 표면에 산화물을 코

팅하여 화학적 또는 물리적 보호막을 만드는 기술이 주류를 이루고 있다.

IV. FED용 형광체의 효율 향상 방법

FED용 형광체의 효율 향상을 위하여 지금까지 진행하였고, 향후 연구 개발이 집중될 수 있는 연구 분야를 정리하면 다음과 같다. 첫째, FED 구동 조건에 맞는 새로운 신조성 형광체를 찾기 위한 다양한 연구 방법. 둘째, 기존에 CRT용 형광체인 P22를 효율 특성을 개선하는 방법. 셋째, FED가 주로 중 전압 영역에서 구동이 되므로 형광체의 표면 결함을 줄이는 여러 가지 방법. FED용 고효율 형광체를 개발하려는 방향은 이렇게 세 가지 접근법으로 요약되고 각각 방향에 따라서 각 분야에 맞는 연구 개발이 이루어지고 있다. 구체적인 연구 개발 진행 현황을 알아보면 다음과 같다.

첫 번째 방법에서 가장 단순하게 생각할 수 있는 방법은 FED 구동 조건에서 발광 효율이 우수한 새로운 형광체를 찾아내는 작업이다. 따라서 새로운 host와 activator를 갖는 형광체를 찾기 위한 많은 종류의 신물질에 관한 연구 개발이 진행되어 왔다. 최근에 보고된 FED용 신조성 형광체는 Al₂O₃:Eu^[10], CaWO₄:Eu,Tb^[11], (Sr,Ca,Ba)TiO₃:Pr^[12], SrGa₂S₄:Ce/Eu^[13], (Ba,Mg,Ca,Sr)_xSi_yO_z:Eu^[14] 형광체들로서 다양한 산화물 또는 황화물 형광체의 개발이 진행되었다. 이러한 신조성 형광체를 선정하는 기준은 효율과 수명 그리고 FED에 적용하기 위한 공정성이다. 따라서 개발자의 연구 개발 관점에 따라서 효율 또는 수명이 강조되거나 아니면 형광체의 스크린 공정을 원활하게 하기 위해 공정성이 강조된 신규 형광체를 개발하였다. 여러 팀에서 제안된 FED용 형광체 중 주목해야 할 FED용 신 조성 형광체는 SrGa₂S₄:Ce/Eu 형광체이다. 이 형광체는 효율 면에서 보았을 때 FED의 구동 조건에 아주 잘 부합하는 형광체로 잔광 시간이 짧으므로 전류 포화가 작다는 장점과 더불어 황화물로서 전자-정공 쌍 형성에도 유리하다는 장점을 갖고 있다. 따라서 Thiogallate 형광체를 FED에 적용하기 위한 연구가 최근에 많이 진행되고 있다. 고효율 FED용 형광체의 신규 조성을 찾아내는 방법 중에서 가장 효율적인 방법 중에 하나는 조합화학을 활용하는 방법이다. 최근에는 컴퓨터의 도움으로 많은 정보를 제공하지 않더라도 유사 조합화학을 이용하여 형광체의 조성을 최적화하는 방법이 개발되었다.^[15] 최근에 (Gd,Al,Ca)₂O₃:Eu^[16] 형광체 역시 최적화된 조성이 유사 조합화학 방법에 의해서 보고되었다. 하지만 조합화학 방법 역시 기존에 사용되고 있는 형광체보다 효율이 우수한 신규 형광체를 제안하는 데는 한계가 있다. 이 방법은 먼저 고효율 형광체의 후보로 특정 조성을 선정한 후 그 형광체의 화학적 조성을 최적화 하는데에 주로 사용된다. 또 다른 연구 개발 방향은 새로운 합성법을 찾는 것이다. FED용으로 가능성은 알려져 있지만 현재 상용화되지 못한 형광체의 효율을 올리거나 과거에 실현이 불가능한 새로운 형광체를 찾아내는 방법으로 새로운 합성법 연구가 진행되고 있



[그림 4] 전자선 가속 양의 변화에 따른 ZnS계 형광체의 휘도 감소 및 형광체 표면 성분 변화

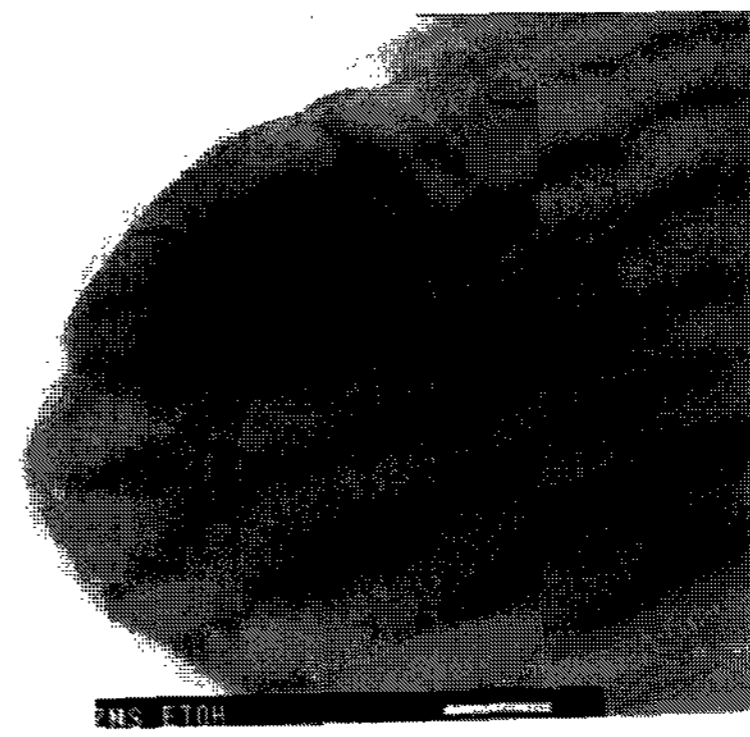
다. FED용 형광체를 합성하기 위해 시도되고 있는 새로운 합성법들은 수화 열분해법, 솔-젤법, 분무 열분해법 등의 기존에 알려진 여러 가지 파우더 합성법들이 제안되고 있다.

효율을 향상시키기 위한 두 번째 방법은 기존의 CRT용 형광체로 사용되고 있는 ZnS:Ag(청색), ZnS:Cu,Al(녹색) 그리고 $Y_2O_3S:Eu$ (적색) 형광체를 FED 디바이스 구동 조건에 알맞게 형광체를 개량하는 작업이다. Kajiwara 등은 합성법을 조절해서 ZnS:Ag,Al 청색 형광체의 결정성을 향상시켰을 뿐만 아니라 표면을 매끄럽게 하고 표면 결함을 줄이므로 형광체의 저 전압 영역에서 효율과 수명을 동시에 향상시켰다.^[17] Lo 등은 flux를 조절하므로 $Y_2O_3S:Eu$ 적색 형광체를 구형화하고 Eu 양을 조절하여 효율을 극대화하기 위한 최적화 실험을 수행하였다.^[18] 이와 같이 기존의 형광체를 FED 구동 조건에 맞게 조절하는 연구는 고체화학 반응의 여러 변수를 조절하므로 FED 구동 조건에 알맞은 형광체로 바꾸는 작업이다. FED 구동 조건에서 효율이 우수한 형광체를 합성하는 것은 전자선의 침투 깊이가 줄어들어 그만큼 그에 알맞은 형광체 사이즈를 찾아내고, 형광체의 표면 특성 및 표면 결정성을 높이는 연구로 압축할 수 있다.

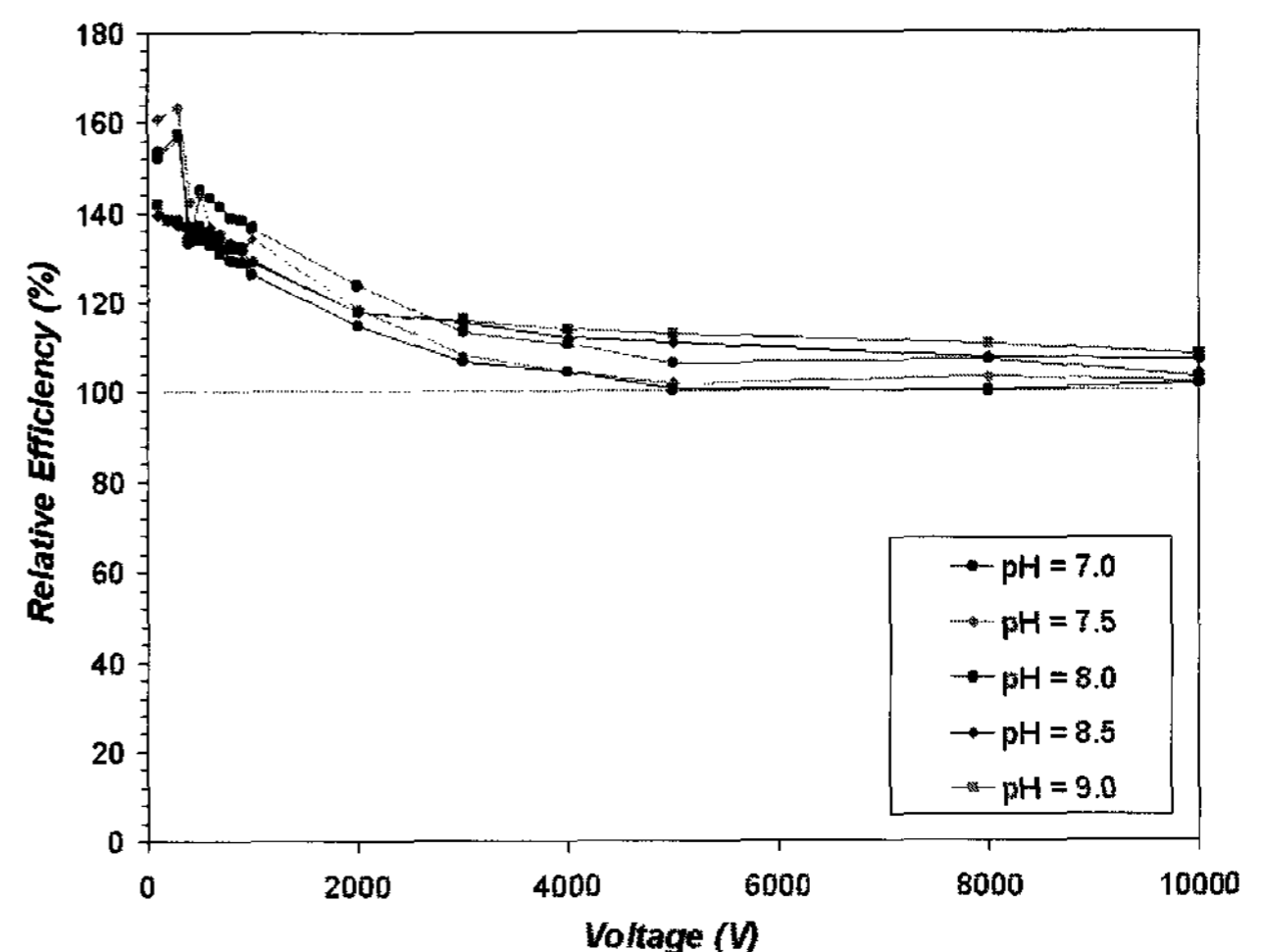
세 번째 방법은 앞 절에서도 언급한 방법으로 형광체의 표면에 보호막을 코팅하여 표면 결함을 줄여서 형광체의 효율과 수명을 동시에 높이는 방법이다. 수명 개선 부분은 다음 절에서 논의하고 이 절에서는 표면 코팅을 통한 형광체의 효율 향상에 관하여 논의하여 보자. CL 형광체에 표면 코팅을 통해서 효율을 향상시키기 위하여 그 동안 많은 연구 개발이 이루어져 왔으나 상용화할 수 있을 정도로 의미 있는 결과들은 극히 일부를 제외하고 보고된 바가 없다. 초기 타입의 Spindt-FED 구동 영역인 저 전압 영역(500 V 이하)에서의 형광체는 효율 향상이 표면 코팅을 통해 이루어질 수 있다는 것이 자주 보고 되었다. 저 전압 영역에서는 전자선이 침투한 후에 전자가 형광체 표면에 쌓여서 더 많은 전자가 침투되는 것을 막기 때문에 효율이 초기보다 더 감소하게 된다.^[19] 이와 같이 표면 전하가 생기는 현상은 500V 이하의 저전압 영역에서 흔히 볼 수 있다. 표면 전하를 줄이기 위해서는 전도성이 없는 형광체 표면에 ITO나 ZnO와 같은 전도성 물질을 코팅하여 표면 전하를 제거하므로 형광체의 효율을 크게 향상시켰다. 그렇지만 전도성 물질을 코팅할 경우 500 V 이하의 저전압 영역에서는 효율 향상의 효과를 보여주고 있으나 중전압 영역에서 오히려 전자선의 침투를 방해하는 요인이 커져서 형광체의 효율이 감소하게 된다.

코팅을 통해 효율 향상을 보여 주는 아주 좋은 예는 ZnS:Cu,Al 형광체에 SiO_2 를 나노 사이즈의 두께로 균일하게 코팅하는 방법이다.^[20] [그림 5]는 sol-gel법에 의하여 ZnS:Cu,Al 녹색 형광체에 SiO_2 연속 박막을 나노 두께로 코팅한 TEM 사진이다.

밴드 갭이 큰 SiO_2 가 형광체 표면에 코팅 되므로 전자선 여기에 의해 생성된 전자-정공 쌍이 형광체 표면의 결함(defects) 위치로 이동하는 것을 막아주므로 효율이 향상되는 것으로 보고되고 있다. [그림 6]은 1wt.% SiO_2 가 코팅



[그림 5] 1wt.%의 SiO_2 가 박막으로 코팅된 ZnS:Cu,Al 형광체의 TEM 사진^[23]



[그림 6] SiO_2 가 코팅된 ZnS:Cu,Al 형광체 전압에 따른 상대 휘도 변화

된 ZnS:CuAl 형광체의 코팅 시 pH를 변화시킬 때 형광체의 전압 변화에 따른 CL 상대 휘도 변화를 나타내는 그림이다. 코팅 전 형광체의 휘도를 100%로 표준화하여 코팅 후 형광체 휘도를 상대 비교하였다. 이 그림은 표면 발광이 큰 3kV 이하의 영역에서 표면 코팅에 의해 효율 향상이 극대화되고 있음을 보여주고 있다. 전압이 감소할수록 형광체의 표면 효과가 커지므로 전압이 감소에 따른 표면 코팅을 통해 얻을 수 있는 효율 증가 폭이 커지는 것은 표면 효과가 전압에 의존하는 것을 잘 보여주고 있는 좋은 예이다.

위의 보고에 의하면 코팅된 SiO_2 의 두께가 증가하면 코팅에 의한 효율 향상 효과가 SiO_2 두께에 의한 전자선 침투를 방해하는 효과에 의해서 상쇄되므로 효율 향상에 대한 최적 두께가 존재한다는 것을 알 수 있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 균일 코팅에 의한 효율 증가가 CL 형광체에 적용 가능할지라도 현재 5kV 정도의 중 전압을 사용하는 FED용 형광체의 효율 향상에 기여하기 어려울 수도 있다. 코팅을 통해서 중전압 형광체의 효율을 올리기 위해서는 중전압에서도 형광체의 표면 결함에 의한 효율 감소 효과가 큰 형광체일 경우에만 가능하다. 이러한 경우에는 균일 연속 박막을 나노 두께로 코팅하므로 효율을 향상시킬 수 있다는 것을

추론할 수 있다.

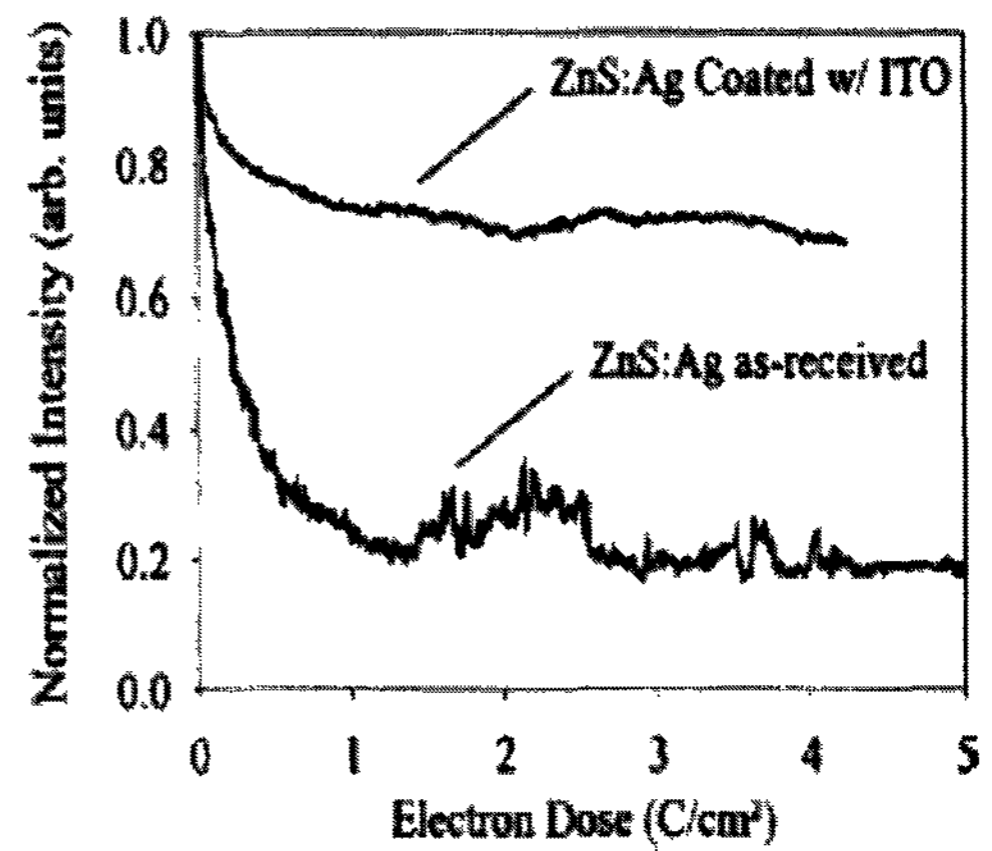
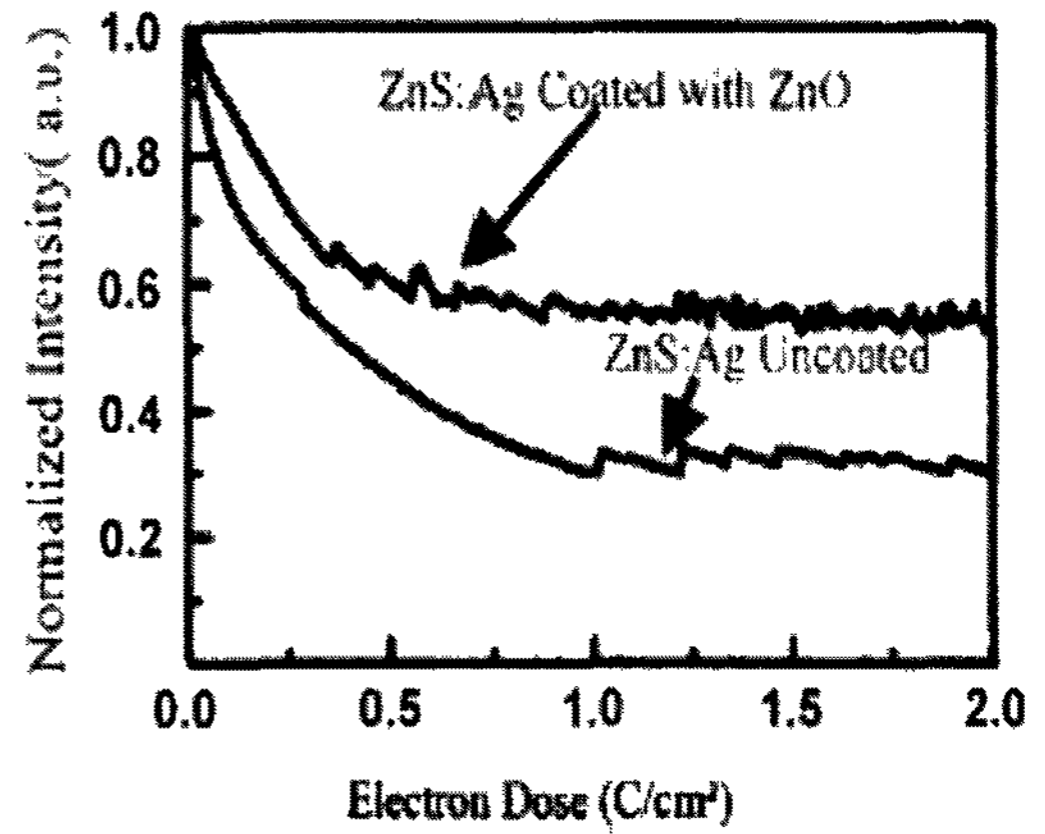
지금까지 FED용 형광체의 효율을 향상시키려는 대부분의 노력은 식 (1)의 형광체 효율을 지배하는 4단계 메커니즘 중에서 주로 한 두 가지 단계에 만 초점을 맞추어 진행하여 왔다. 따라서 실제 FED용 고 효율 형광체를 개발하기 위해서는 FED 구동 조건에 맞도록 식 (1)을 결정하는 전체 메커니즘의 모든 단계들을 반영할 수 있도록 개발하여야 한다.

V. FED용 형광체의 수명 향상 방법

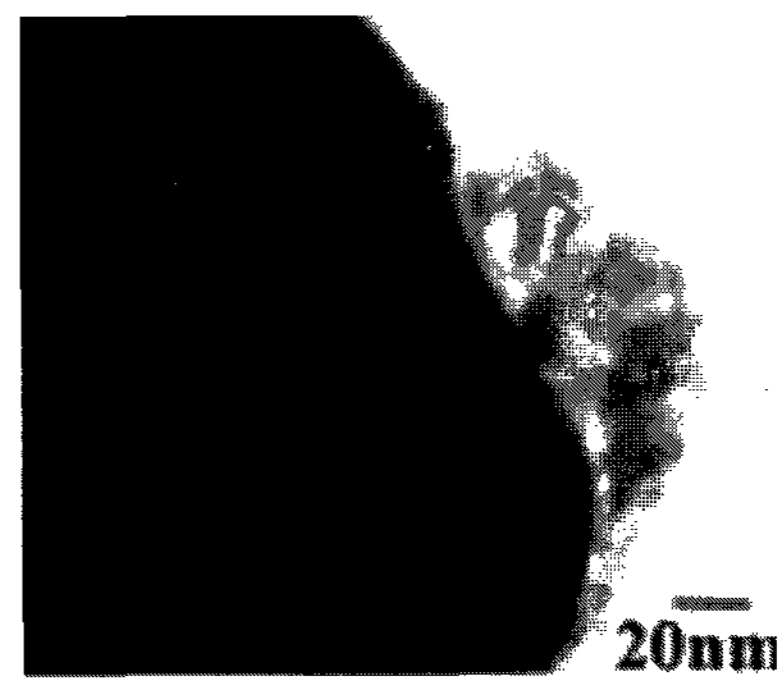
FED용 형광체에 가해지는 전류밀도가 작아지면 형광체 수명에 유리하다는 것은 이미 CL 형광체의 수명 분석을 통해 알 수 있었다. 앞에선 언급한 것처럼 전자선에 의해 유도되는 표면 화학반응은 전자선의 에너지와 전류 밀도 그리고 형광체의 표면 특성에 의존한다. 전자선 유도에 의한 표면 화학 반응을 막기 위해서는 형광체 표면에 화학적 또는 물리적 보호막을 코팅하는 것이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 하지만 이 방법의 단점은 전자선의 침투가 보호막에 의해 방해되므로 형광체 초기 효율이 크게 감소할 확률이 크다는 것이다. 형광체 수명을 개선하는 또 다른 방법으로 형광체의 표면 결함을 최소화하고 형광체의 표면 결정성을 향상시키는 것이다. 이 방법은 형광체의 수명과 효율 향상을 동시에 수행할 수 있는 아주 이상적인 방법으로 생각할 수 있지만 양산성을 갖는 합성법을 개발하는 것이 쉽지는 않다는 단점이 있다. 수명 향상을 위한 또 다른 방법은 형광체의 표면적을 줄이는 방법으로 형광체의 사이즈를 키우거나 박막 형광체를 적용하려는 노력이다. 하지만 수명 향상을 위해서 형광체의 사이즈를 키우거나 박막 형광체를 사용할 경우 형광체 자체의 효율이 감소된다는 부작용이 생긴다. 지금까지 알려진 FED용 형광체의 수명 향상 방법의 대부분은 형광체의 효율이 감소되는 부작용을 수반하므로 형광체의 수명 향상과 효율 감소라는 두 가지 상반된 경향을 적절하게 조정할 필요가 있다. 형광체의 수명 향상법을 실제로 적용하기 위해서는 개량된 형광체를 실제 디바이스에 적용하여 디바이스의 광특성 분석을 통해 적용 여부를 결정할 수 있다.

지금까지 형광체 표면에 화학적 또는 물리적 보호막으로 연구된 전형적인 물질은 ITO, ZnO, SiO₂, MgO, In₂O₃와 같은 산화물이다. 이러한 산화물은 전자선 여기에 의한 표면 산화 반응을 크게 줄일 수 있기 때문이다. [그림 7]은 ZnO 나 ITO를 ZnS:Ag 청색 형광체에 코팅했을 때 형광체 가속된 전자선의 양에 따른 휘도 변화를 보여주고 있다.^[21, 22] 두 그림 모두 코팅 되지 않은 형광체에 비해 ZnO나 ITO가 코팅된 형광체의 수명이 크게 (1.5-2배 이상) 향상됨을 보여주고 있다.

앞에서 설명한 바와 같이 대부분의 표면 보호막은 형광체의 초기 효율을 크게 감소 시킨다. 표면 보호막에 의해서 초기 효율이 감소되는 이유는 형광체에 침투되는 전자선의 양



[그림 7] ZnO와 ITO가 코팅된 ZnS:Ag 형광체의 전자선 노출 양에 따른 상대 휘도^[21, 22]



[그림 8] sol-gel 법으로 ZnO가 코팅된 ZnS:Ag 청색 형광체의 TEM 사진

을 감소 시키기 때문이다. 보호막이 전자선의 침투를 막는 이유는 [그림 8]에서처럼 코팅된 보호막 재료가 나노 사이즈의 입자들로서 형광체 표면에 입자성 코팅을 이루고, 코팅 두께가 10-20nm 정도에 이르기 때문이다. 이와 같이 나노 사이즈의 물질이 입자성으로 코팅될 경우 두께가 두꺼워지므로 전자선이 침투하는 것을 방해하는 효과가 커져서 초기 효율을 크게 떨어뜨린다. 지금까지 알려진 바에 의하면 코팅이 효율 저하를 일으키지 않는 조건은 [그림 5]에서 처럼 수 nm 정도의 두께로 형광체 표면에 연속 박막을 형성하는

경우이다.^[23] 연속 박막 물질의 종류와 두께에 따라서는 형광체의 수명 향상과 효율 향상을 동시에 이룰 수 있다. 하지만 이런 조건을 만족시킬 수 있는 수 nm 두께의 연속 박막 코팅에 대한 양산 기술의 확보에는 어려운 점이 있다.

보호막 코팅 이외에 수명을 향상시킬 수 있는 방법은 앞에서 설명한 것처럼 형광체의 결정성을 향상시키는 방법이다. Kajiwara 등에 의하면 ZnS:Ag,Al 형광체의 후처리 온도를 조절하므로 형광체의 표면 결함을 줄이므로 수명을 4 배 이상 증가시켰다.^[17] 형광체 자체의 결함을 줄이므로 FED를 상용화에 필요한 발광 특성에 도달할 수 있다는 가능성을 시사하고 있다. 따라서 형광체의 결정성 향상시키고 표면 결함을 최소화하는 연구는 비록 과정이 어렵고 많은 시간이 필요하더라도 꾸준히 진행해야 할 분야이다.

형광체 수명을 향상시키기 위해 형광체 표면적을 줄이는 방법 중 가장 단순한 방법은 박막 형광체로 파우더 형광체를 대체하는 것이다. 미국의 PTCOE(phosphor technology center of excellence)의 보고에 의하면 화학적 조성이 같을 경우 박막 형광체가 파우더 형광체에 비하여 수명이 2배 이상 우수하다고 알려져 있다. 그밖에도 박막 형광체는 파우더 형광체에 비하여 여러 가지 다양한 장점이 있다. 박막 형광체는 열적으로 안정하고, 물리적 또는 화학적으로 균일하고, 기판에로의 접착성이 강하고, 가스 발생이 적으며, 비표면적이 적다는 장점이 있다. 그러나 이러한 다양한 장점에도 불구하고 파우더형 형광체에 비해 효율이 낮기 때문에 실제 FED 디바이스에는 잘 활용되지 못하고 있다. 대부분의 박막 형광체는 광학적 굴절률(refractive index) 값이 높기 때문에 형광 박막 내부에서 발생한 빛의 대부분이 전반사(total internal reflection) 효과 또는 광 도파로 효과(light piping effect)에 의해서 박막 형광체 내부에 갇혀서 밖으로 빠져 나오지 못하게 된다. 따라서 박막 형광체의 경우 여러 가지 특성은 우수하나 실제적으로 활용하는 빛의 양은 아주 제한적이게 된다.^[24] 이러한 제한적인 양의 빛으로 인해 박막 형광체로 대체하는 것은 아주 어려운 과제로 알려졌다. 그렇지만 최근에 본 연구팀은 2차원 광 결정(photonic crystal)을 박막 형광체에 적용할 경우 발광 효율을 기존의 박막 형광체 대비 4-5배 이상 향상시킬 수 있다는 것을 보고하였다.^[25, 26] 이는 박막 형광체의 효율이 파우더형 형광체의 효율에 도달할 가능성을 보여준 예로서 차후 많은 연구 개발을 통해서 박막 형광체의 효율이 파우더형 형광체와 동등 수준에 도달한다면 수명면에서 우수한 박막 형광체가 파우더 형광체를 대체할 수 있다는 사실을 시사하고 있다. 이와 같은 노력에도 불구하고 지금까지는 박막 형광체가 파우더를 대체할만한 휘도 특성을 보여주지는 못하고 있는 실정이다.

IV. FED용 형광체의 스크린 공정

효율과 수명이 우수한 형광체를 개발하더라도 형광체는 스크린 공정을 통해서 FED에 적용해야 하므로 실제의 패터

닝 공정 후에는 효율과 수명이 감소할 수 있다. 따라서 고 효율 장수명 형광체를 개발한다는 것은 형광체 자체가 효율과 수명이 우수할 뿐만 아니라 형광막 패터닝 공정에 적합한 형광체를 개발하는 것이다. 따라서 형광막을 제작하는 방법에 따라서는 개발하려는 형광체의 morphology나 사이즈 및 표면 코팅 등의 조건이 달라질 수 있다. 그러므로 형광체를 개발하는 연구 개발자들은 형광막을 제작하고 패터닝하는데 어떤 공정을 사용할 것인가를 결정하고, 선정된 공정에 잘 맞는 형광체를 개발하여야 한다. 현재 FED에 적용 가능한 스크린 공정은 기존에 CRT에서 사용하고 있는 슬러리스핀코팅 및 photolithography법과 PDP에 사용하고 있는 스크린 프린팅 법 등이 있다. 두 가지 방법 모두가 대면적 디스플레이 형광막 제작 공정으로 이미 공정이 잘 확립되어 있고 재현성도 확보되어 있다. 현재로서는 어떤 공정이 FED에 적용할 수 있는 우수한 형광막 공정인지 알 수 있는 비교 데이터가 보고되어 있지 않다. 형광막의 연구 개발을 통해서 형광체의 효율과 수명 특성을 잘 유지하면서 값이 싸고 대면적화가 유리한 공정이 FED용 스크린 공정으로 사용될 예정이다. 형광체의 입장에서 볼 때 어떤 형태의 형광체가 스크린 공정에 적합한가도 FED용 형광체를 선정하는데 있어서 아주 중요한 요인이 된다. 스크린 공정에 통해서 만들어 진 형광막의 충전도가 결국은 FED디바이스의 휘도 및 광 특성에 크게 영향을 미친다. 일반적으로 어떤 공정을 사용하더라도 상관없이 충전 밀도가 높은 형광막을 만들기 위해서는 형광체의 입자가 일정하면서 입도 분포가 좁아야 한다고 알려져 있다. 이와 같은 이유로 최근에 화학 연구를 주축으로 분무 열분해법(spray pyrolysis)을 이용하여 형광체를 구형화하고 입도분포를 개선하는 연구 개발이 이루어지고 있다. 형광막 형성에 유리한 형광체를 개발하는 노력은 형광체의 효율을 결정하는 여러 단계 중 형광막의 광 손실 효율(η_e : 형광막 구조로부터 생성되는 광 손실)을 줄이기 위한 작업이다. 이러한 의미로 볼 때 구형 형광체를 디바이스에 적용하기 위해서는 식 (1)의 FED 형광체의 효율을 지배하는 메커니즘 중 (1)~(3) 단계에서 효율이 저하되지 않도록 형광체를 합성해야 하는 제약이 따른다. 따라서 구형 형광체를 상용화하기 위해서는 기존에 고체화학 반응을 통해서 합성한 형광체와 동등 수준의 CL 효율을 확보해야만 구형 형광체의 장점을 살릴 수 있다. FED용 고 효율, 장수명 형광체를 합성하는 것은 결국 고 효율, 장수명 형광막을 제작하기 위한 일이다. 따라서 형광체의 특성을 향상시키기 위해서는 디바이스의 구동 조건뿐만 아니라 형광막을 만들기 위한 공정 조건을 이해하고 그에 적합하도록 형광체를 개발하여야 한다.

VII. 결 론

효율이 우수하고 수명이 긴 FED용 형광체를 찾아내기 위해서는 다음과 같은 여러 가지 단계를 통해서 연구 개발을 수행하여야 한다. (1) 형광체를 적용하려고 하는 FED의 구

조와 구동조건을 결정 한다. (2) 청녹색의 형광막 제작 공정을 결정하고 그 공정에 적합한 형광체 형태, 사이즈 및 표면 조건을 결정한다. (3) 주어진 구동 전압 및 전류 밀도 조건에서 형광체의 효율을 극대화하기 위해 CL 효율에 미치는 형광체 조성, 합성법, 합성 조건, 및 첨가물의 영향과 그에 따른 거동을 분석한다. (4) 형광체 수명에 영향을 미치는 형광체 합성 조건 및 보호막 합성 조건에 대한 거동을 조사한다. (5) 형광체의 스크린 공정을 통해서 실제 디바이스에 적용하므로 스크린 공정에 따른 형광막의 효율 및 수명 거동을 조사한다. (6) 마지막으로 형광체를 적용한 디바이스의 광 특성 및 구동시의 수명 및 신뢰성을 측정한다. 이와 같은 여러 단계의 연구 개발을 유기적으로 연계해야만 특성이 우수한 형광체를 찾아내고 실용화할 수 있는 방안을 개발할 수 있다.

FED용 형광체의 연구 개발은 CL 효율과 수명에 영향을 미치는 메커니즘 분석에 기반을 둔 물리적 또는 화학적인 관점의 기초 연구와 실제 디바이스에 적용하기 위한 형광막 제작에 관한 공학적 연구 그리고 디바이스안에서 형광체의 거동을 파악하는 전기 광학적 연구가 복합적으로 이루어져야만 FED 소자에 적용할 수 있을 정도의 수준의 형광체를 개발할 수 있다. 효율이 높고, 수명이 긴 FED용 형광체의 개발은 화학, 물리의 기초 과학과 재료공학, 전자공학 그리고 광 공학 등의 여러 공학분야의 학제간 연구를 통해서 오랜 시간과 끊임 없는 노력을 경주해야만 성공할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Q. H. Whang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seeling, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2912 (1998).
- [2] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 75, 3129 (1999).
- [3] S. L. Jones, Ph. D. Dissertation, University of Florida, Gainesville, FL (1997).
- [4] J. M. Robertson and M. W. van Tol, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 471 (1980).
- [5] L. Ozawa, Application of Cathodoluminescence to Display Devices, Kodansha, Tokyo, (1994).
- [6] B. K. Wagner, J. Penczek, S. Yang, F.-L. Zhang, C. Stoffers, C. J. Summers, P. N. Yocom, D. Zaremba, Proceedings of the 1997 IDRC, SID, Santa Ana, 330 (1997).
- [7] C. Feldman, *Physical Review*, 117, 15 (1960).
- [8] J. Penczek, F. Zhang, S. Yang, C. Stoffers, B. K. Wagner, and C. J. Summers, Proceedings of the 4th International Display Workshop (1997).
- [9] P. H. Holloway, T. A. Trottier, B. Abrams, C. Kondoleon, S. L. Jones, J. S. Sebastian, W. J. Thomas, H. Swart, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 17, 758 (1999).
- [10] Ozuna et al., Proceedings in EL 2002, Ghent, 93 (2002).
- [11] Nozorov et al., Proceedings in EL 2002, Ghent, 113 (2002).
- [12] Kang et al., SID Digest 32, Ghent, 747 (2001).
- [13] C. Stoffers, S. Yang, F. Zhang, S. M. Jacobsen, B. K. Wagner, and C. J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1759 (1997).
- [14] Wagner et al., Proceedings of the 7th IDW, 833 (2000).
- [15] K.-S. Sohn, J. M. Lee, and N. Shin, *Adv. Mater.* 15, 2081 (2003).
- [16] Seo, K.-S. Sohn, H.-D. Park, and S. Lee, *J. Electrochem. Soc.* 149, H12 (2002).
- [17] K. Kajiwara, T. Hida and K. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 21, 515 (2003).
- [18] Lo et al., *J. Electrochem. Soc.* 149, H129 (2002).
- [19] H. Kominami, T. Nakamura, K. Sowa, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.* 113/114, 519 (1997).
- [20] W. Park, B. K. Wagner, G. Russell, K. Yasuda, C. J. Summers, Y. R. Do, and H. G. Yang, *J. Mater. Res.* 15, 2288 (2000).
- [21] H.-H. Choi, M. Ollinger, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2494 (2003).
- [22] M. Ollinger, V. Craciun, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 82, 1927 (2002).
- [23] Y. R. Do, D. H. Park, H. G. Yang, W. Park, B. K. Wagner, K. Yasuda, and C. J. Summers, *J. Electrochem. Soc.* 148, G548 (2001).
- [24] S. L. Jones, D. Kumar, R. K. Singh, and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.* 71, 404 (1997).
- [25] Y. R. Do, D.-H. Park, Y.-C. Kim, and Y.-D. Huh, *J. Electrochem. Soc.* 150, H260 (2003).
- [26] K.-S. Sohn, N. Shin, Y.-C. Kim, and Y. R. Do, *Appl. Phys. Lett.* 85, 55 (2004).