

기술 특 집

FED용 형광체의 기술 개발 동향

도영락(국민대학교 자연과학대학 생명나노화학과)

I. 서 론

전자 산업 분야에서 반도체, 디스플레이, 무선 통신 및 2차 전지 등의 사업 부분은 우리나라가 지난 10년간 각고의 노력을 통해서 세계 정상에 올라가 있거나 그에 근접해 있는 분야이다. 특히 디스플레이 분야는 평판 디스플레이의 출현으로 인해 가까운 장래에 시장 규모가 반도체와 비슷하거나 그 이상으로 커질 것이고 또한 이 분야에서 우리나라의 전자 회사들의 시장 지배력은 반도체 분야와 마찬가지로 점점 커질 것이다. 액정 디스플레이를 제외한 대부분의 평판 디스플레이는 형광체(phosphor)를 사용하여 칼라를 구현하는 자발광형 디스플레이(active emitting displays)들이다. 여러 가지 자발광형 디스플레이 중에서 차세대 벽걸이 TV로 진화할 수 있는 가장 유력한 후보 중 하나가 중전압 Field Emission Display(FED)이다. 최근까지 Carbon Nanotube(CNT)^[1,2] 또는 금속산화물 전극의 nano-spacing을 전자 방출원인 음극으로 사용하여 중전압 FED를 대면적 TV 시장 진입을 위한 기술 및 공정 개발에 박차를 가하고 있지만 아직까지는 상용화되어 있지는 않다. 따라서 FED를 상용화하기 위해서는 CNT 또는 금속산화물과 같은 새로운 음극 재료를 사용하여 FED 구조 자체를 단순화하고 디바이스의 광효율과 수명을 향상시키는 연구 개발이 필수적으로 수행되어야 할 것이다. FED를 상용화 하기 위해서는 음극 재료의 개발과 더불어 효율이 높고 수명이 긴 특성을 갖는 중전압용(4-10kV)^[3] 형광체를 확보하고, 이를 이용하여 FED 양극을 제작하기 위하여 값싸고 효율적인 형광막 제조 공정의 개발하는 것이 꼭 필요한 연구 분야이다. 현재 집중적으로 개발되고 있는 CNT-FED에 사용되는 형광체는 중전압(4-10kV) 전자선에 자극을 받아서 고효율의 빛을 내놓는 형광체인 전자선 발광 형광체(cathodoluminescent phosphor, CL)를 사용한다. FED용 형광체 역시 다른 디스플레이와 마찬가지로 단위 색세포(pixel)를 형성하는데 필요한 빨강, 초록, 파랑(RGB)의 삼색의 형광체를 사용하여 형광막을 제조하므로 총천연색 디스플레이를 실현할 수 있다. 중전압 FED의 경우도 다른 자발광 디스플레이

와 마찬가지로 디바이스의 구조 및 구동 특성에 따라서 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 각 FED의 구동 조건에 따른 효율이나 수명이 최적화되는 형광체의 종류, 모양, 결정성 또는 표면특성이 달라지기 때문이다. 따라서 형광체 개발의 기술 동향은 크게 형광체 재료 자체의 효율 및 수명 특성 향상을 위한 소재 연구 개발 부분과 형광체를 디바이스에 적용하기 위한 형광체 제조, 형광막 제조 및 pixel 패터닝 공정 개발과 같은 공정 기술 개발로 나뉘어 진다. 본 논문은 형광체의 기술 개발 동향과 형광막 제조에 관한 기술 개발 동향으로 나누어서 간단하게 소개하고자 한다.

II. 형광체의 기술 개발 동향

1. 형광체 효율 향상 기술

고효율 형광체를 실현하기 위한 FED용 형광체의 기술 개발 동향을 크게 세가지 영역으로 나눌 수 있다: ① 고 효율 달성을 위한 전자선 여기 및 발광 메커니즘 이해와 이를 이용한 형광체 고 효율화 기술 개발, ② 중전압 CL 특성에 알맞은 신 조성 및 새로운 모양을 갖는 형광체 개발, ③ 고효율 디바이스를 달성하기 위한 형광체 표면 개질 및 사이즈 조절을 통한 디바이스 적합형 형광체 개발. 현재 첫번째와 두번째 연구 부분은 주로 학계에서 그리고 세번째 연구 부분은 주로 산업체에서 진행되고 있다.

FED용 형광체는 중 전압(4-10kV) 전자선에 영역에서 여기 되어 발광이 우수한 형광체로서, cathodoluminescence(CL) 형광체로 불려지고, 이 형광체의 양자 효율은 다음 식으로 잘 알려져 있다.^[4-6]

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

이 식에서, η_{CR} : 외부에서 측정된 양자 효율, τ_b : 일차전자의 배면산란, E_p : 발광 광자의 평균에너지, $\beta_g E_g$: 한쌍

의 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. 식 (1)에서 보듯이 CL 형광체의 효율은 몇 단계로 나누어서 이해할 수 있다.^{16, 17} 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 형광체의 효율 향상 기술의 개발하는 것은 형광체에 침투된 전자의 대부분이 형광체의 발광에 참여할 수 있도록 발광 메커니즘을 이해하고 또한 발광 효율을 지배하는 형광체의 물리적, 화학적, 공정적인 요인들을 조절하므로 발광 효율을 향상시키는 방향으로 연구 개발이 진행되고 있다.

CL형광체에서 여기 전압에 따라서 발광 효율이 달라지는 원인은 전자빔의 가속전압이 감소 함에 따라서 형광체를 뚫고 들어가는 전자선의 침투 깊이(penetration depth)가 줄어들기 때문이다. 침투 깊이가 줄어들면 실제로 형광체에서 발광에 참여하는 발광 부피의 절대 량이 감소하고 또한 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)를 구하는 관계식이다.¹⁸

$$R_e = 25(A/\rho)(E_0/Z^{0.5})^n, \quad (2)$$

with $n = 1.2/(1 - 0.29 \log_{10} Z)$

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. 전압의 감소에 따른 효율 감소라는 CL 형광체의 문제점을 최소화하는 FED 디바이스를 개발하기 위해서는 4 또는 5kV 이상의 전압을 인가 할 수 있는 구조를 설계해야 한다. 중 전압 이상으로 FED를 구동할 경우 FED 형광체 개발은 표면 효과에 영향을 받지 않는 상태로 형광체를 개발하는 것으로 즉 효율을 극대화 할 수 있는 조건 하에서 개발하는 것으로, 형광체 연구 개발의 관점으로 볼 때 중전압 이상의 여기는 가장 손쉬운 방법임을 알 수 있다. 식 (2)에 의하면 전자선 여기 형광체의 경우에는 중전압 CNT-FED를 구동할 때 가속전압을 5kV 내외로 가정할 경우, 전자선 침투 깊이가 형광체의 구성에 따라서 수십에서 수백 nm 정도에 이르고 또한 전자선에 의해서 만들어진 전자-정공쌍의 확산 거리가 수백 나노 미터에 이르게 된다. 따라서 중전압 FED용 형광체의 CL 효율을 극대화하기 위해서는 형광체의 사이즈를 기존의 십 마이크로 수준에서 수백 나노미터에서 수 마이크로 미터 수준으로 줄이는 기술

을 개발하는 것과 사이즈가 줄어들어도 형광체의 효율을 저하하는 표면 비발광 효과를 줄이는 기술과 표면 비발광 자리를 passivation하는 기술을 총체적으로 개발하는 것이 필수적이다. 이와 같이 전자선 여기에 의해서 전자-정공쌍의 생성 효율의 향상과 전자-정공쌍 에너지 이전 효율의 향상에 관련된 기술은 중전압 여기에 알맞은 형광체의 조성, 사이즈 그리고 표면 상태를 결정하는 연구가 핵심이 될 것이다.

CL 형광체의 효율을 극대화하기 위해서는 CL 메커니즘 상에서 activator에서 엑시톤이 빛으로 천이하는 효율에 관련된 연구 또한 중요한 항목이다. 이 효율은 형광체에서 activator의 농도와 분포 그리고 잔광시간과 밀접한 관계가 있다. 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.¹⁹ 부활제의 잔광 시간 ($1/\gamma$)이 짧고 여기시간(Δt)이 긴 경우는 광 생성 효율 ($\eta_{lg} = \eta_{act} \eta_{tran}$)식을 다음 식 (3)과 같이 간단히 나타낼 수 있다.

$$\eta_{lg} = \eta_{act} \eta_{tran} = \eta_{act} \eta_0 \left\{ 1 + \frac{g}{g_{0.5}} \right\}^{-1} \quad (3)$$

$\Delta t \gg 1/\gamma$ 일 경우, 여기서 g 는 여기 밀도에 비례하는 생성속도, $g_{0.5}$ 는 광 생성 효율이 초기 값의 반일 때 생성 속도로 정의되고 부활제 감쇄속도 γ 의 함수이다. 따라서 천이 효율 η_{tran} 항은 바닥 상태(ground state)에서 전자의 고갈이 발광의 포화 현상에 영향을 끼치고 있음을 보여주고 있다. 이와 같은 효과는 발광할 수 있는 부활제의 수가 상대적으로 적을 때 명백해 진다. 여기 밀도, g 가 증가하면 부활제의 상당수가 들뜨게 되고 바닥상태의 부활제가 고갈된다. 그러므로 형광체의 발광은 전류밀도가 증가함에 따라 η_{tran} 가 감소하므로 포화되기 시작한다. 이 개념을 이용하여 형광체의 전류 포화를 막고 효율을 향상시킬 수 있는 기술을 실제 FED에 적용할 수 있다. FED를 구동하기 위해서 한 pixel에서 형광체를 여기시키는 시간은 Frame sequential addressing을 사용할 경우 여기 펄스의 폭에 비례한다. 따라서 addressing 시간을 $30\mu s$ 가정할 경우 이 펄스 폭보다 짧은 잔광시간을 갖는 단 잔광 형광체를 개발하는 것이 효율의 포화를 없애는데 유리하다.¹⁰

중 전압 영역에서 CL 효율은 전형적인 CL 효율을 나타내는 분체 내부 영역에서의 효율과 비록 저 전압 형광체보다는 중요도가 떨어지지만 표면 발광에 의한 표면과 계면의 특성에 따른 효율로 구성되어 있다. 그러므로 중 전압 CL 효율을 결정하는 여러 가지 물리적 요인의 영향을 이해하여야 한다. 분체 자체의 효율과 표면특성을 고려할 때 중전압 형광체의 효율 향상을 위한 정성적 경계 조건은 정리하면 다음과 같다.

- ① 적은 전자-정공쌍 생성 에너지를 갖는 host: 최적값이 기존의 CL 형광체와 다르므로 조성 및 사이즈, morphology에 관한 연구 수행.
- ② 빠른 발광 천이 속도 또는 잔광 시간을 갖는 activator 또는 morphology: Eu^{2+} 또는 Ce^{3+} 와 같은 잔광

[표 1] FED용 형광체의 연구 개발 분야

연구 방향		연구 내용	비 고
중전압용 형광체 연구 개발	신조성 형광체	- Al ₂ O ₃ :Eu ^[11] - CaWO ₄ :Eu, Tb ^[12] - (Sr,Ca,Ba) TiO ₃ :Pr ^[13] - SrGa ₂ S ₄ :Ce/Eu ^[14] - (Ba,Mg,Ca,Sr) _x Si _y O _z :Eu ^[15] - (Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu ^[16]	Oxides, Sulfides (Efficiency)
	새로운 합성법	- Flux fusion ^[17] - Sol-gel ^[18] - Spray Pyrolysis ^[19]	Crystallinity, Size, Morphology
	박막 형광체	- Y ₂ O ₃ :Eu/Gd ₂ O ₃ :Eu 박막 ^[20] - SrGa ₂ S ₄ :Ce/Eu 박막 ^[21] - Nanorod aided Thin film ^[22]	Process, Morphology
	나노형광체	- Nanophosphors ^[23]	Decay time, Morphology
P22 형광체 개량 (ZnS:Ag (B), ZnS:Cu, Al (G) Y ₂ O ₂ S:Eu (R) 형광체의 개량)		- ZnS:Ag,Al (청) 결정성을 향상 ^[24] - Y ₂ O ₂ S:Eu 적색 형광체를 구형화 ^[25]	Crystallinity Morphology
표면 결함 제어		- 구형화 ^[19] - 표면 crystallinity 향상 ^[24] - Nano-coating ^[26]	Defect

시간이 짧은 activator를 포함하는 형광체 또는 나노 형광체.

- ③ 고농도의 부활제 포함하는 형광체 : donor-acceptor 와 localized activator 중에서 후자가 유리함.
- ④ 표면 재결합 속도가 늦은 표면상태 : 형광체의 표면 결함 및 전하를 최소화한 형광체 즉 결정성 향상 및 표면 전하를 제거하는 코팅 물질 부착.
- ⑤ 전자선의 침투 깊이가 긴 모체 : 원자 번호가 작은 화합물.
- ⑥ 전자-정공쌍의 확산 거리가 긴 형광체 : 황화물이 산화물에 비교하여 우수.

이와 같은 여러 가지 정성적 경계 조건을 모두 다 만족하는 형광체는 존재하지 않는다. 그러므로 각각의 경계 조건에 맞는 형광체 들을 조사한 후 최상의 합성법으로 결정성이 우수하고 사이즈가 적합한 형광체를 제조한 후 중전압 FED 여기 조건에서 CL 특성을 평가한다. 이런 과정을 통해서 얻어진 몇몇 후보 형광체들의 특성을 비교하므로 최상의 형광체를 선정하고 다시 경계 조건에 맞도록 특성을 더욱 향상 시키므로 고 효율화하는 것이 일반적인 방법이다.

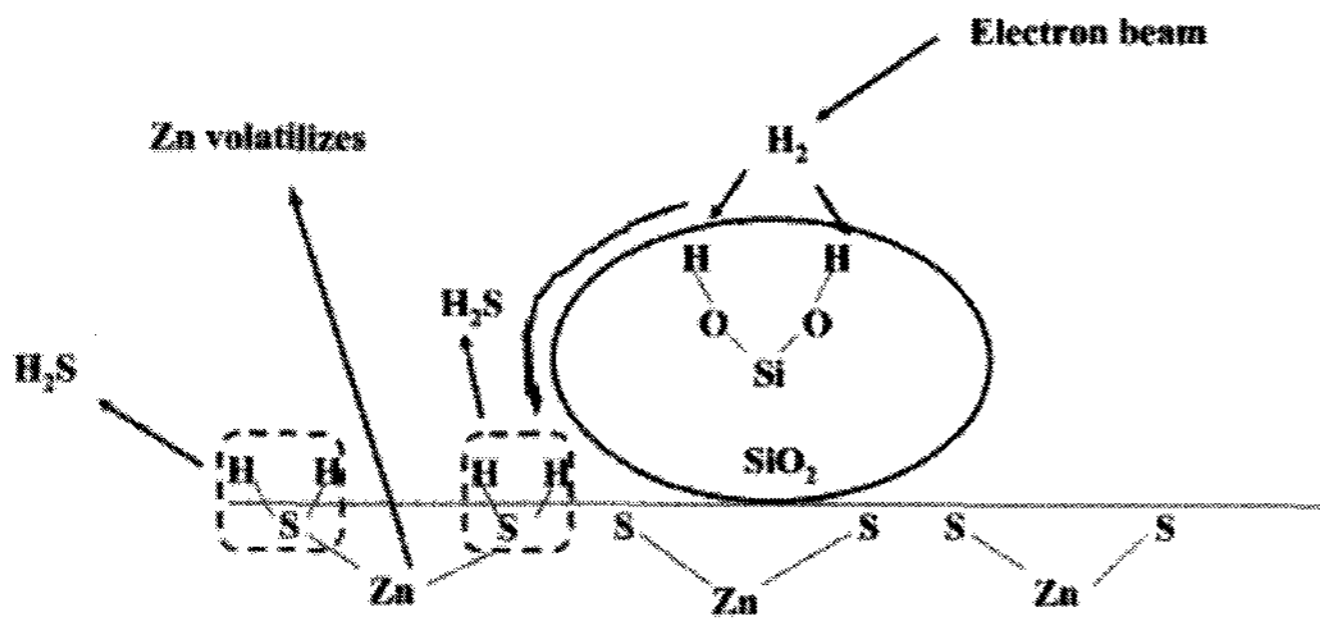
현재에는 고효율 FED용 형광체 기술 개발이 주로 학계와 연구소를 중심으로 이루어지고 있다. 그 이유는 중전압 (4-10kV) FED 디바이스 기술이 완성되어 있지 않으므로 현재까지는 FED용 형광체가 상용화되어 있지 않고 이로 인하여 산업체에서 형광체 고효율화를 위한 활발한 연구 개발이 이루어지고 있지 않다. 비록 FED용 형광체를 대량으로 생산해서 판매하는 회사가 현재에는 존재하지 않지만 FED가 상용화 된다면 생산할 수 있는 잠재적인 형광체 업체는

한국, 일본, 중국, 유럽을 중심으로 십여 개 업체가 존재하고 있고 각 업체에서는 잘 알려지지 않은 물밑 연구가 수행되고 있다. 다른 한편으로, FED가 고전압 영역에서 실현된다면 즉 가속 전압이 10kV가 넘어설 경우에는 새로운 조성의 FED용 형광체를 개발하는 것보다는 기존의 브라운관용 형광체를 개선하는 것이 바람직 할 수 있다. 따라서 FED용 형광체의 고효율화 기술을 논의할 때는 반드시 FED 디바이스의 완성도에 따른 구동 조건 및 FED 구조를 제시해야만 고효율화를 진행하기 위한 형광체 경계조건을 정의하고 그에 따라서 형광체를 개발할 수 있다. 결과적으로 현재 진행되고 있는 FED용 형광체 연구는 주로 중전압(4-10kV) 여기 영역에 적합한 형광체를 개발하는 연구에 집중되어 있다.

[표 1]은 FED용 형광체의 효율 향상을 위해 현재 진행되고 있는 구체적인 연구 개발 분야이다. 첫째, FED 구동 조건에 맞는 새로운 신조성 형광체, 새로운 합성법 또는 새로운 morphology를 찾기 위한 다양한 연구 방법. 둘째, 기존에 CRT용 형광체인 P22 형광체의 효율 특성을 개선하는 방법. 셋째, FED가 주로 중 전압 영역에서 구동이 되므로 형광체의 표면 결함을 줄이려는 여러 가지 방법 등이다. 따라서 중전압 FED용 고효율 형광체를 개발하려는 방향은 이렇게 크게 세가지 접근법으로 요약되고 각각 방향에 따라서 각 분야에 맞는 연구 개발이 이루어지고 있다.

2. 형광체 수명 향상 기술

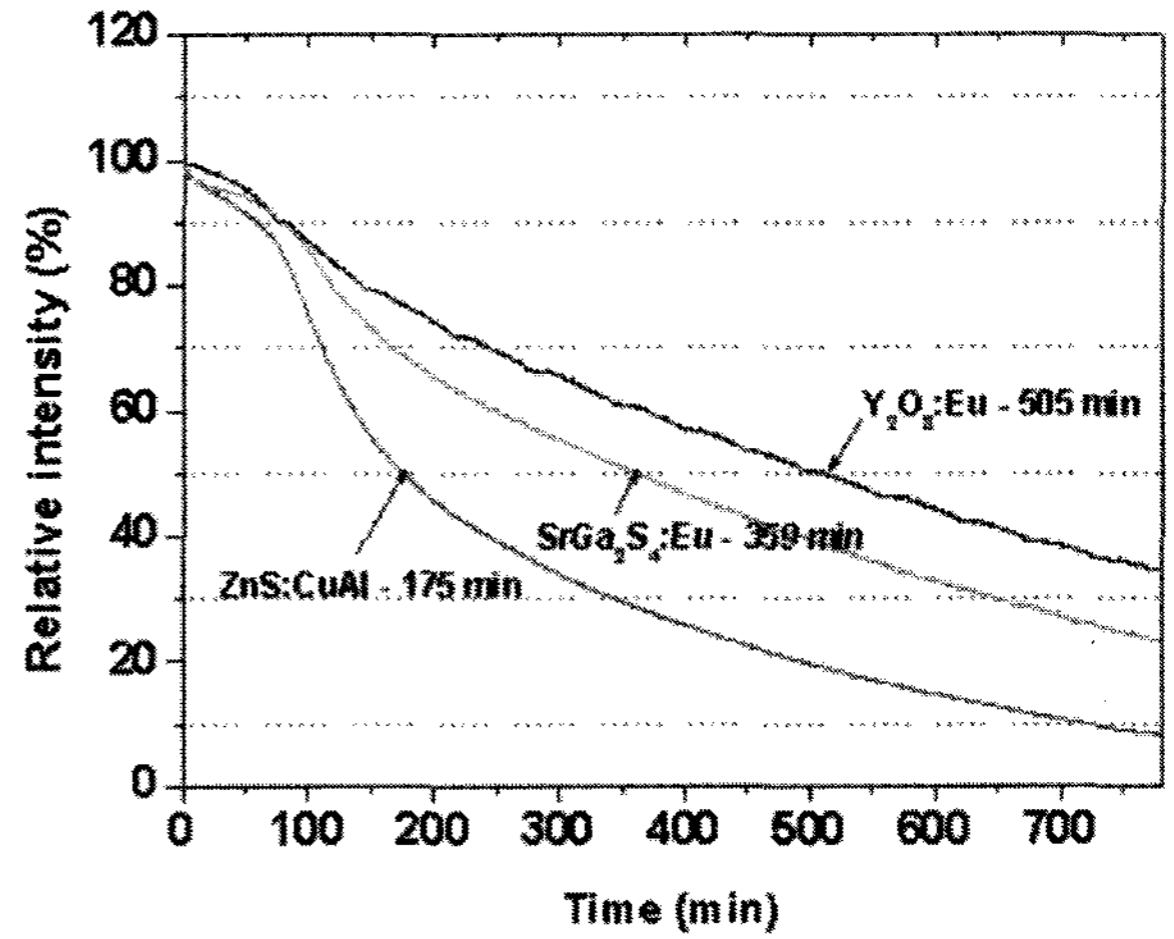
FED용 형광체에 가해지는 전자선의 전류밀도가 작아지면 형광체 수명에 유리해 진다는 사실은 이미 CL 형광체의 수



[그림 1] SiO₂ 촉매의 도움에 의한 ZnS계 형광체의 표면 화학 반응.^[28]

명 분석을 통해 잘 알려져 있다. FED용 형광체의 경우 전자선에 의해 유도되는 표면 화학반응(electron-beam induced surface chemical reaction)을 통해서 형광체가 분해되므로 전자선의 에너지와 전류 밀도 그리고 형광체의 표면 특성에 따라서 형광체 수명이 결정된다.^[27] [그림 1]은 전자선에 의해 유도되는 표면 화학반응을 나타내는 모식도이다. 그림에서 알 수 있듯이 SiO₂와 같은 작은 이물질이 촉매로 작용하여 전자선이 침투될 때 ZnS와 같은 형광체의 표면 화학반응을 일으킬 수 있다.^[28] 따라서 이러한 메커니즘에 의해서 황화물 형광체의 고밀도의 전자선이 CL 수명을 크게 줄일 수 있다.

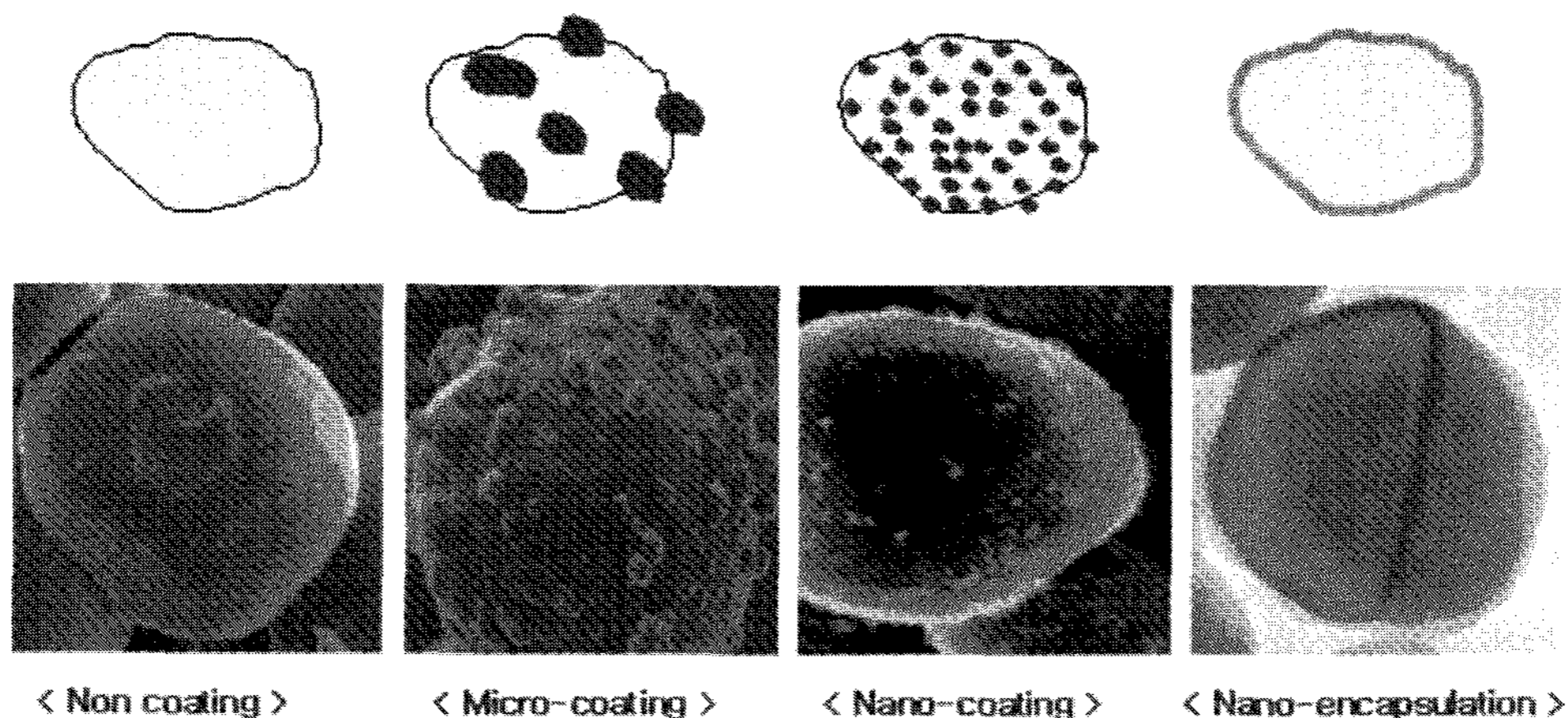
전자선 유도에 의한 표면 화학 반응을 줄이기 위해서는 형광체 표면에 화학적 또는 물리적 보호막을 코팅하는 것이 가장 효과적인 방법으로 알려져 있다. 하지만 이 방법의 단점은 전자선의 침투가 보호막에 의해 방해되므로 형광체 초기 효율이 크게 감소할 확률이 크다는 것이다. 형광체 수명을 개선하는 근본적인 방법으로 형광체의 표면 결함을 최소화하고 형광체의 표면 결정성을 향상시키고 또한 형광체 표면을 깨끗이 하는 것이다.^[24, 28] 이 방법은 형광체의 수명과 효율 향상을 동시에 수행할 수 있는 아주 이상적인 방법으로 생각할 수 있지만 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



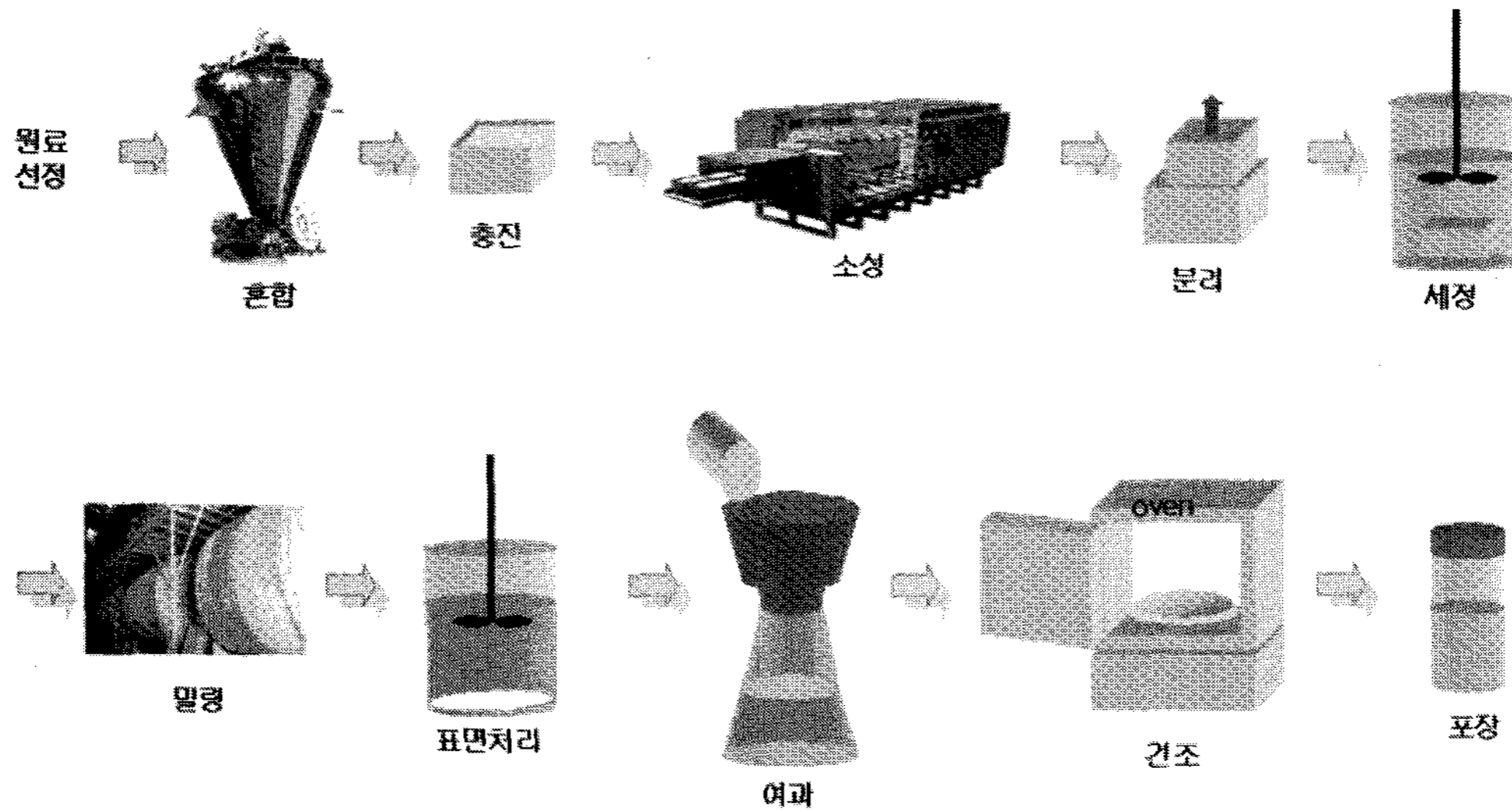
[그림 2] ZnS:Cu, Al 녹색, SrGa₂S₄:Eu 녹색, Y₂O₃:Eu 적색 형광체의 여기시간에 따른 상대 휘도 변화.(5kV 여기, 국민대 내부 데이터)

수명 향상을 위해서 형광체의 사이즈를 키우거나 박막 형광체를 사용할 경우 형광체 자체의 효율을 감소시키는 부작용이 생긴다. 지금까지 알려진 FED용 형광체의 수명 향상의 방법들은 형광체의 효율이 감소되는 부작용을 수반하므로 형광체의 수명 향상과 효율 감소라는 두 가지 상반된 경향을 적절하게 조정할 필요가 있다. 이와 같이 몇 가지 기술적인 노력을 통해서 FED용 형광체의 수명을 향상시킬 수 있지만 이러한 방법들을 시도하기 이전에 가장 좋은 방법은 효율이 약간 떨어지더라도 상대적으로 수명이 긴 형광체를 채용하는 것이다. 즉 전자선에 의해 유도되는 표면 화학반응이 최소화된 형광체를 채용한 후 위에서 언급한 여러 가지 방법의 수명 향상 기술을 더불어 사용할 수 있다. [그림 2]는 5kV의 전자선 여기 시 시간에 따른 형광체의 휘도 감소를 나타내는 그래프이다. SrGa₂S₄:Eu 녹색 형광체의 경우 ZnS:CuAl 녹색 형광체보다 수명이 두 배 이상 길다. ZnS:CuAl 대신 SrGa₂S₄:Eu 형광체를 중전압 FED에 채용할 경우 수명 면에서는 훨씬 유리해질 수 있다는 사실을 이러한 간단한 가속 수명측정 방법을 통해서 알 수 있다.

위에서 언급한 바와 같이 수명을 향상시키기 위한 효과적



[그림 3] 형광체의 여러가지 코팅 기술의 분류.



[그림 4] 고체합성법을 이용한 형광체 양산 공정의 흐름도.

인 방법으로 FED용 형광체 표면에 화학적 또는 물리적 보호막을 코팅하였고, 지금까지 연구된 전형적인 코팅물질은 ITO, ZnO, SiO₂, MgO, In₂O₃와 같은 산화물이다.^[29-32] 이러한 산화물은 전자선 여기에 의한 표면 산화 반응을 크게 줄일 수 있는 보호막의 역할을 하기 때문이다. 하지만 대부분의 표면 보호막은 형광체의 초기 효율을 크게 감소시키는 단점이 있고, 이는 형광체에 침투되는 전자선의 양을 보호막이 감소시키기 때문이다. 최근의 연구 경향은 이와 같은 보호막의 두께나 또는 형태를 제어하여 전자선의 침투 감소를 최소화하는 쪽으로 기술 개발이 진행되고 있다. [그림 3]은 형광체의 표면 코팅의 모양을 제어하는 모식도와 SEM 사진이다. 보호막이 여기 되는 전자선의 양을 감소시키는 것을 최소화 할 수 있도록 하고 더불어 보호막으로서 역할을 최대로 수행할 수 있도록 표면 코팅물질과 morphology를 조절하고 있다. 따라서 수명 향상을 위한 많은 연구팀이 진행하는 연구 분야는 FED 여기 조건에서 화학적 물리적으로 강한 형광체를 개발하거나 또는 특성이 우수한 표면 보호막을 개발하는 것이다.

3. 형광체 양산제조 기술

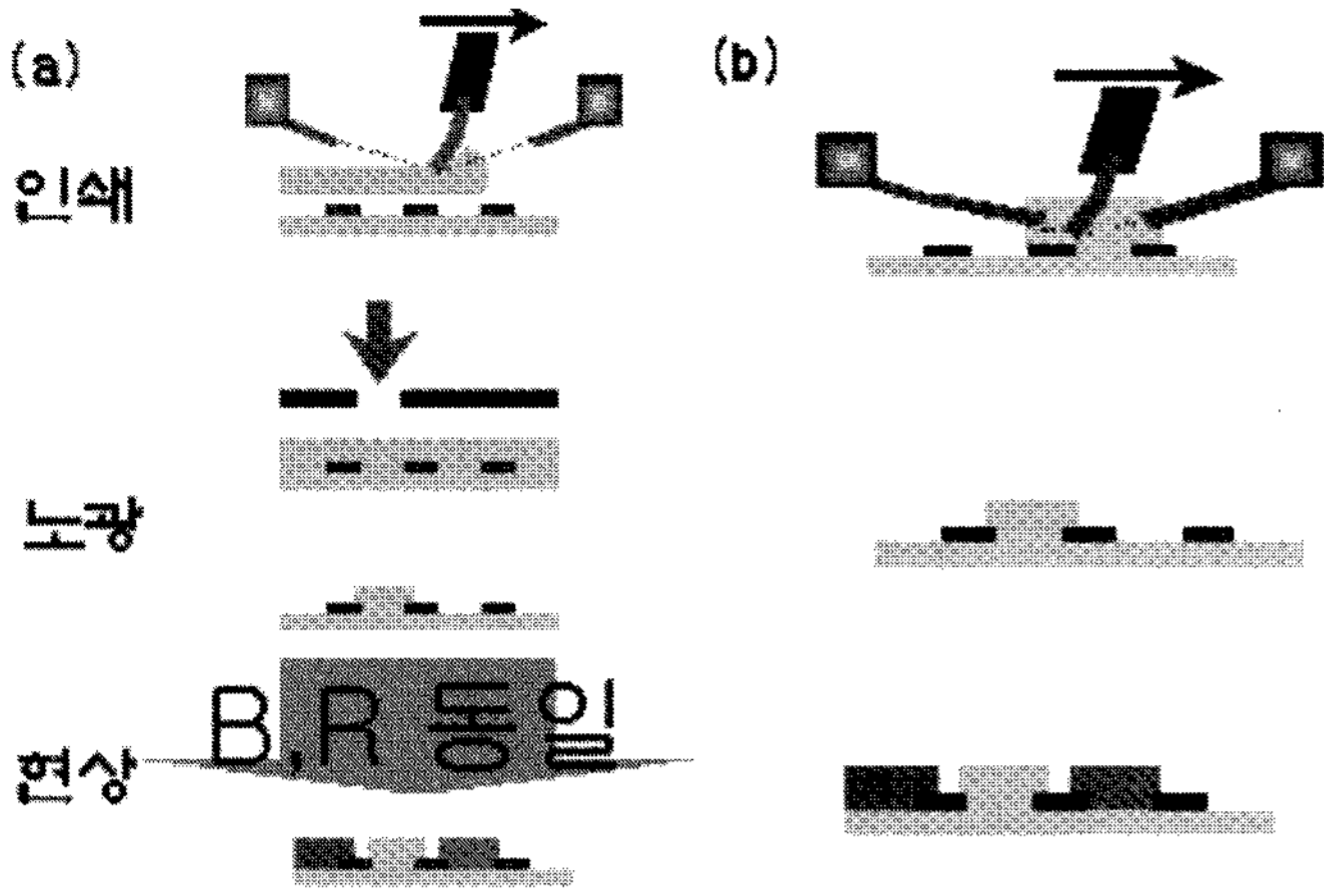
효율, 수명 등과 같은 특성이 최적화 된 형광체를 제조하기 위하여 형광체의 조성, 결정구조, 결정성, 사이즈, morphology 등과 같은 구조적 요구 사항이 결정되면, 형광체를 대량 합성하기 위한 공법 및 제조 공정 조건 그리고 공정 설비를 결정하기 위한 연구개발을 수행해야 한다. FED용 형광체의 대량 생산에 대한 공정기술 및 운전 조건들을 양산 라인의 건설을 통해서 직접적으로 확보하기에는 자원 및 공간의 제약이 따르므로 대량 생산 공정으로 전환 가능한 모델 공정을 확보해야 한다. 형광체 제조 업체들은 이와 같은 모델 라인 또는 pilot 라인을 통한 연구 개발을 실시하여 대량 생산에 필요한 기술 확보에 매진하고 있다. 현재까지 알려진 값싸고 편리한 형광체 대량 생산 공정은 연속식

전기로를 이용한 고체화학 고온 합성법이다. 이 방법은 현재 CRT, PDP 및 LAMP용 형광체의 대량 생산을 위한 표준화된 방법으로 특성이 우수한 파우더 형태의 형광체를 합성하는 경제적이고 수율이 높은 방법이다. [그림 4]는 고체화학 합성법을 이용한 형광체 합성 공정에 대한 일반적인 흐름도를 나타내고 있다. [그림 4]의 공정은 산화물 또는 일부 안정한 황화물 형광체를 대량 합성하는데 사용하는 전형적인 방법이다. 형광체 연구를 통해서 특성이 우수한 FED용 형광체를 개발하더라도 이를 대량생산하기 위해서 수행해야 할 첫 번째 연구 과제는 형광체의 양산 제조공정의 확정하는 것이고, 두 번째 연구 과제는 양산 공정을 단계별로 분리하여 각 공정 단계의 최적화된 공정 조건을 확보하는 것이다. 마지막으로 산업화하기에 용이하고 가격이 저렴할 뿐만 아니라, 제작이 쉬운 생산 설비를 결정하는 작업이다. 형광체 대량 생산 공정은 앞에서 설명한 형광체 자체의 효율 및 수명 향상 연구 개발에 기초하여 확정된 공정과 형광체의 후처리 및 코팅 공정까지 포함하는 모든 일련의 공정을 포함하고 있다. 따라서 FED용 형광체의 양산 공정 기술 역시 기존의 형광체 양산 기술과 유사한 방향으로 개발되고 있다.

III. 형광막의 제조기술 개발 동향

1. 형광막 제조 기술

FED용 형광막의 제조기술은 앞에서 언급한 바와 마찬가지로 중전압 FED 소자가 상용화되어 있지 않으므로 아직 확정된 공정기술은 존재하지않고 있다. 특히 형광막 제조 기술은 디스플레이 제조 업체마다 고유의 형광막 제조 공정을 갖고 있고, 기존의 공정 기술을 활용하려는 측면이 강하므로 본 논문에서는 향후 FED용 형광막 제조 기술로 활용될 수 있는 여러 가지 기술을 간단하게 소개하고 그 중 한가지 방법을 선정해서 형광막 고정을 완성하기 위하여 추진되고 있

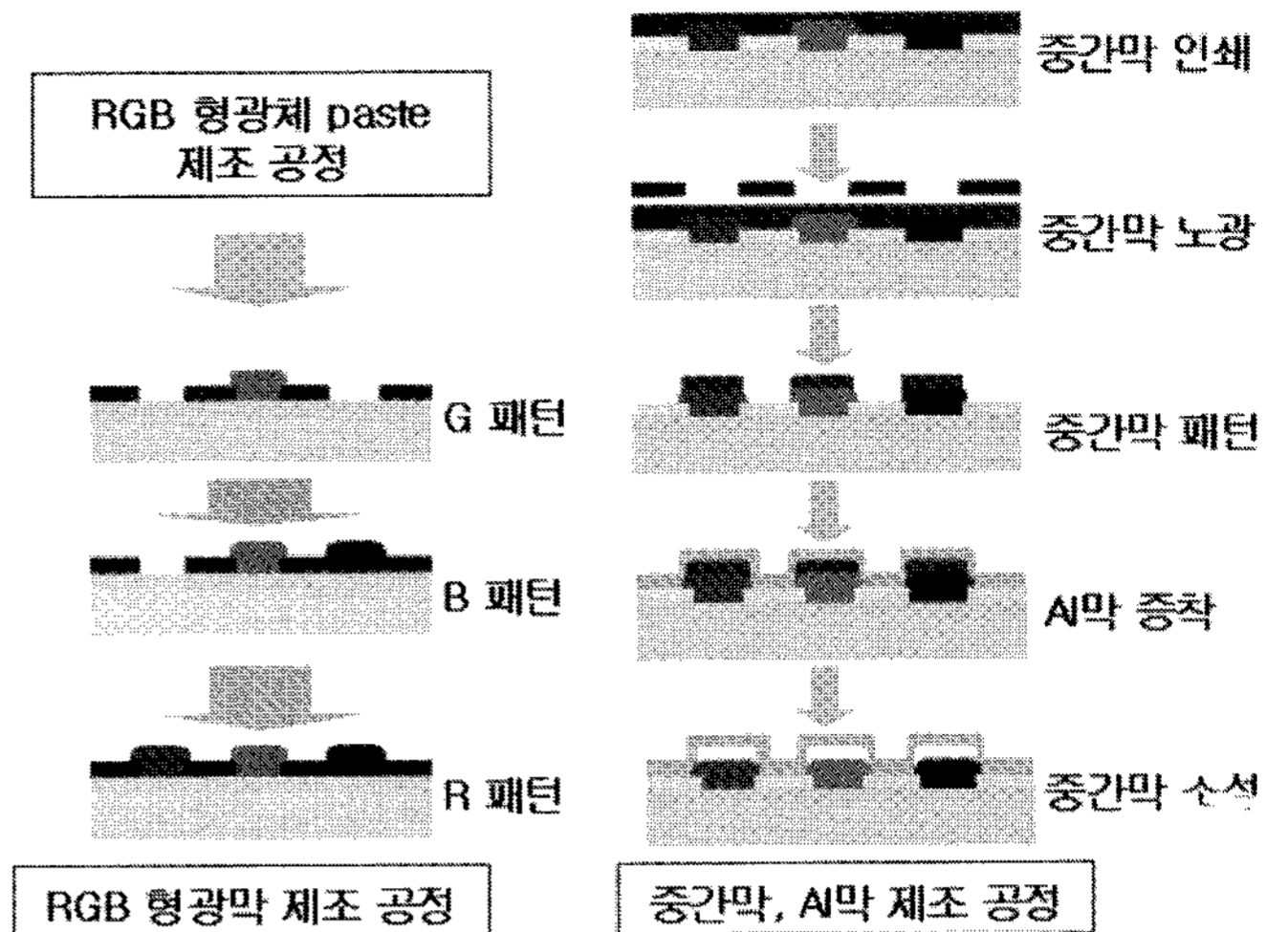


[그림 5] 형광막 제조 공정: (a) 인쇄 노광법, (b) 패턴마스크 인쇄법.

는 세부적인 기술개발 분야를 소개하겠다. 지금까지 알려진 바에 의하면 FED 디스플레이용 형광체 스크린 공정에는 다음과 같은 여러 가지 형광막 제조공정을 적용할 수 있다: CRT의 형광막 제조 공정인 스프인도포법,^[7] PDP의 형광막 제조공정인 패턴스크린 인쇄법,^[33, 34] 인쇄 노광법, 전기 영동법,^[35] ink-jet법 그리고 Dispenser법 등이다. 이와 같이 다양한 제조 공정 중에서 어떤 방법을 선정할 것인가는 첫째 사용되는 형광체의 종류에 따른 화학적, 물리적 적용성, 둘째, 대면적 형광막 공정에 대한 용이성과 양산성, 셋째 대량 생산 시 생산 원가 등의 변수에 의존해서 결정할 수 있다. [그림 5]는 여러 가지 형광막 패터닝 제조 공정 중에서 업계에서 관심이 집중되고 있는 인쇄 노광법과 패턴마스크 인쇄법의 간단한 개략도이다. 이 두 방법 모두 인쇄공정을 사용하므로 기존에 알려진 PDP의 형광막 제조 공정과 유사하므로 공정 기술이 이미 많이 알려져 있다는 장점이 있으므로 FED용 형광막 제조 공정에도 사용하기가 용이하다. 두 방법 중에서 어떤 방법을 선정하여 실제 디바이스 제조공정에 적용할 것인가 하는 질문에 대한 답은 위에서 언급한 공정에 대한 요구 조건과 생산하려고 하는 FED 소자의 분해능(resolution)에 달려 있다. 즉 고해상도의 FED를 생산하기 위해서는 형광막의 pixel 사이즈가 작아야 하므로 인쇄 노광법이 더 적합하지만 저해상도 FED를 제조할 경우에는 생산비용이 적은 패턴 스크린 인쇄법이 적당하다. 따라서 FED용 형광막 제조 기술 동향은 형광막과 pixel 제조 공정을 결정하는 여러 가지 요인을 분석하여 각 사마다 가지고 있는 FED 생산 공정에 적합한 공정을 찾아내는 일이 주를 이루고 있다.

2. 형광막 제조 기술: 단위 공정 기술 개발

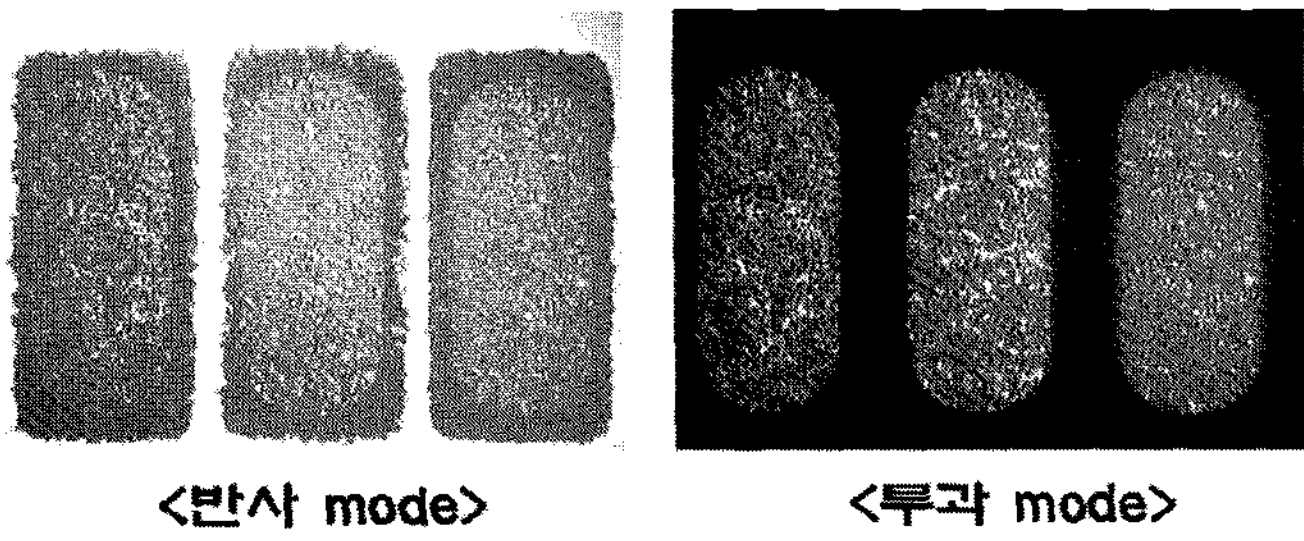
형광막 제조 기술은 앞 절에서 언급한 여러 가지 공정 중 어떤 공정을 사용하던 간에 RGB 형광막을 패터닝하는 공정과 충전압 FED에 적합한 Al 반사 막 및 중간막 제조공정 등을 포함하여 양극 기판을 제조하는 공정들을 모두 포함한다. [그림 6]은 인쇄 노광법을 사용할 때 형광막 제조



[그림 6] 인쇄노광법을 이용한 양극(형광막) 제조 공정 흐름도.

공정에 대한 흐름도이다. [그림 6]에서 보듯이 형광막을 제조하는 것은 FED의 여기 조건과 이에 따라서 설계된 FED 디바이스의 구조에 적합한 양극 기판을 제조하는 공정이 대부분을 차지하고 있다. 따라서 형광막 기술의 개발 동향은 각 단계별 공정에 적합한 형광체 paste 제조공정과 형광막을 패터닝하는 인쇄 노광 공정 그리고 형광막이 충전압(4-10kV) 영역에서 최고의 효율을 낼 수 있도록 광 손실을 최소화하는 Al막 증착 공정으로 나눌 수 있다.

형광막 제조 공법이 결정되면 각 FED사의 형광막 제조에 관한 기술 개발 방향은 각 단위 공정에 알맞은 소재를 선정하여 공정에 적용하므로 공정 변수를 최적화하는 영역에 집중된다. 첫째, 형광막 제조에 있어서 가장 출발점이 되는 공정은 각사에서 개발된 형광체를 사용하여 형광체 paste 제조하는 공정이다. 형광체 paste 제조 공정은 형광막 제조 공정 방법에 따라서 달라진다. 인쇄 노광법으로 형광막을 제조하는 경우에 이 공정에 적합한 형광체 paste의 제조 기술을 개발하기 위해서는 감광성 base resin, 기능성 monomer, 용매, 형광체, 첨가제(소포제, 분산제 등)와 광개시제 등과 같은 여러 가지 물질의 종류와 조성을 결정하는 화학적 물리적 연구를 수행하는 것이다. 둘째, 형광막 패터닝 공정에서는 패터닝 공정을 결정하고 공정 기술을 개발한다. 패터닝 공정으로 인쇄 노광법을 사용할 경우 인쇄기의 선정과 형광막의 프린팅 조건에 관한 연구를 주로 수행하고, 형광막 패터닝을 위해서 형광막 건조, 형광막 노광, 현상 조건에 대한 연구를 수행한다. 셋째, 발광되는 빛의 반사효율의 증대와 형광체에서 가스 발생을 줄이기 위해서 Al막을 증착하는 공정에 대한 기술 개발이 진행되고 있다. 이 경우 Al 막을 사용하는데 Al막은 평탄하게 해주는 중간막을 제조하는 공정에 관한 연구와 최종적으로 Al막을 증착하는 연구분야로 나뉘어서 연구개발이 수행되고 있다. Al막의 경우에는 5kV 이상의 여기 조건에서 여기되는 전자선이 투과될 수 있으므로 5kV 이상의 충전압 영역에서만 사용이 가능하다. Al막 증착 방법은 대면적 기판을 사용할 때 상용화가 용이한 thermal evaporation 방법과 sputtering 방법을 비교하므로 개발하고 있다. [그림 7]은 인쇄 노광법을 사용하여

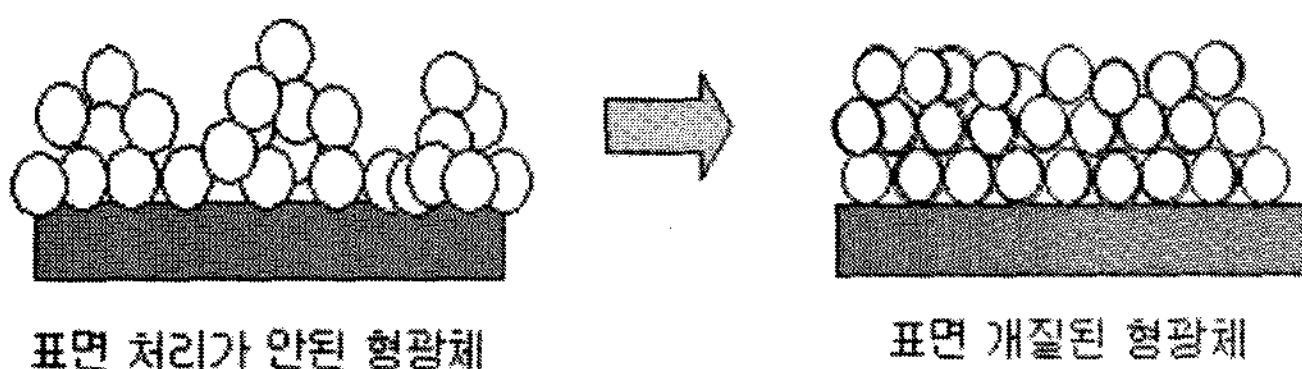


[그림 7] RGB 형광체의 pixel 패턴링 사진.

RGB 형광막 pixel을 제조한 후 광학 현미경으로 측정한 사진이다. 일련의 형광막 제조 공정을 통해서 RGB 형광막 pixel을 제조하는데 있어서 많은 pinhole이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 형광체 슬러리의 조성 최적화하는 과정과 형광막 제조하는 공정의 변수를 최적화 과정을 통해서 해결할 수 있다. 이외에 다른 방법으로는 형광막 제조 공정에 적합한 형광체를 제조하는 제조기술의 개발을 통해서 해결하려는 노력이 진행되고 있다.

3. 형광막 제조에 적합한 형광체 제조 기술

형광막을 제조하는데 있어서 형광체의 고효율화 및 장수명 기술뿐만 아니라 형광체의 morphology와 표면 상태가 형광막 제조에 중요한 변수가 될 수 있다. 따라서 형광체의 입장에서 볼 때 어떤 형태의 형광체가 형광막 제조 공정에 적합한가도 FED용 형광체를 선정하는데 있어서 아주 중요한 요인이 된다. 형광막 제조 공정을 통해서 만들어진 형광막의 충전도 또는 pinhole의 밀도는 결국은 FED디바이스의 휘도 및 광 특성에 크게 영향을 미친다. 그러므로 어떤 공정을 사용하더라도 관계없이 충전 밀도가 높은 형광막을 만들기 위해서는 형광체의 입자가 일정하면서 입도(입자 사이즈) 분포가 좁아야 하고 뿐만 아니라 응집이 없어야 하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 요구 조건을 만족하기 위해서 진행되는 연구 분야는 형광체를 제조할 때 형광체의 모양과 입도를 조절하는 방법과 형광체를 제조한 후 응집을 제거하고 표면 특성을 조절하는 분야로 나뉘어져 있다. 전자의 연구 개발 방법 중 대표적인 방법으로 분무 열분해법(spray pyrolysis)을 이용하여 형광체를 구형화하고 입도분포를 개선하는 연구 개발이 이루어지고 있다.^[19] 그렇지만 이 방법을 통해서 얻어진 구형형광체는 내부의 결정성 저하에 의한 효율 감소의 문제를 안고 있으므로, 이를 해결하려는 노력이 병행되고 있다. 후자의 방법으로는 제조한 형광체의 표면 특성을 개선 하는 방법으로, 수명 개선을 위하여



[그림 8] 표면 개질된 형광체의 막특성 향상 모식도.

[그림 3]에서 보여주었던 여러 가지 표면코팅 방법으로 형광체의 표면을 개질 하고 분산성을 향상 시킬 수 있다. [그림 8]은 표면 개질을 통해서 형광체의 응집이 줄어들고 분산성이 향상되어 형광막을 제조할 경우 충전도가 향상된 모식도이다. 따라서 형광체 자체의 morphology 조절과 후처리 과정을 통해서 형광막 제조 시 특성이 FED 양극 구조에 적합한 형광체를 개발할 수 있다.

IV. 결 론

중전압 FED용 형광체의 기술 개발 동향은 크게 형광체 자체의 특성 향상 기술과 형광막 제조를 위한 공정 기술 개발의 두 가지 분야로 나눌 수 있다. 이와 같은 분류는 형광체를 개발하는데 있어서 기술 개발의 접근성에 대한 편의성을 제공하기는 하지만 실제적으로 중전압 FED용 형광체를 개발할 때는 두분야 모두 함께 고려하여 개발이 추진되고 있다. 실제로 형광체를 개발하는 모든 주체들은 형광체 자체의 기술 개발할 때 항상 형광막 제조공정을 고려하여 형광체 연구를 진행하고 있다. 따라서 중전압 FED용 형광체를 개발하는 기술 동향은 FED용 형광체를 전자선으로 여기시키고 디바이스를 구동시키는 조건(여기 전압, 전류 밀도, 구동시간 등)에 맞는 형광체를 개발하는 것이다. 그러므로 많은 형광체 업체에서 진행하고 있는 형광체 기술 개발 동향은 다음과 같은 항목으로 분류하여 집중적으로 이루어지고 있다: ① 형광체 효율 향상 기술 개발, ② 형광체 수명 향상 기술 개발, ③ 형광체 대량 생산 공정 기술 개발, ④ 분산성 향상을 위한 형광체 후처리 기술 개발, ⑤ 형광체 슬러리 제조 기술 개발, ⑥ 형광막 제조 공정 기술 개발, ⑦ 형광체 패턴링 공정 기술 및 반사 막 제조 기술 개발. 이와 같이 여러 가지 항목의 기술 개발이 함께 병행되어야만 실제로 중전압 FED에 적용할 수 있는, 즉 양산성을 확보한 형광체로서의 개발을 완료할 수 있는 것이다. 따라서 지금 진행되고 있는 기술개발 동향은 형광체 자체의 효율과 수명 등과 같은 특성 제어를 위한 요인을 파악하는 것뿐만 아니라 FED 디바이스의 특성을 제어를 위한 형광체 및 형광막의 화학적 물리적 특성에 미치는 여러 가지 제조 공정적인 요인을 파악하여 FED 디바이스의 특성을 극대화하는 방향으로 진행되고 있다.

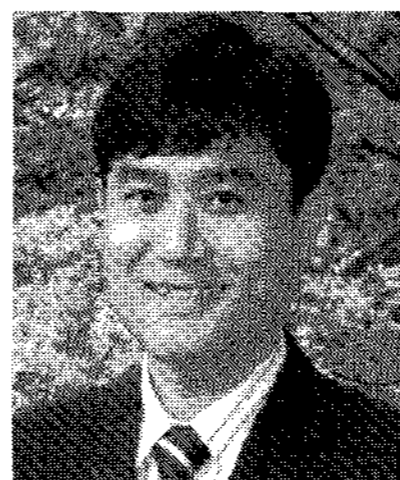
본 논문은 산자부의 부품소재기술개발 사업(0401-DD2-0162)과 과기부의 나노원천기술개발 사업(2005-02522)의 지원을 받아서 수행하였다.

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] Y. R. Do, *한국정보디스플레이학회지*, 6, 26 (2004).
- [4] J. M. Robertson and M. W. van Tol, *Appl. Phys. Lett.*, 37, 471 (1980)
- [5] D. J. Robbins, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2694 (1980).
- [6] C. Stoffers, R. Y. Lee, J. Penczek, B. K. Wagner and C. J. Summers, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 949 (2000).
- [7] L. Ozawa et al., *Chem Rev.*, 103, 3835 (2003); L. Ozawa, *Application of Cathodoluminescence to Display Devices*, Kodansha, Tokyo, (1994).
- [8] C. Feldman, *Physical Review*, 117, 15 (1960).
- [9] J. Penczek, F. Zhang, S. Yang, C. Stoffers, B. K. Wagner, and C. J. Summers, *Proceedings of the 4th International Display Workshop* (1997).
- [10] C. Stoffers et al., *Appl. Phys. Lett.*, 71, 1759 (1997).
- [11] Ozuna et al., *Proceedings in EL 2002, Ghent*, 93 (2002).
- [12] Nozorov et al., *Proceedings in EL 2002, Ghent*, 113 (2002).
- [13] Kang et al., *SID Digest 32, Ghent*, 747 (2001).
- [14] C. Stoffers, S. Yang, F. Zhang, S. M. Jacobsen, B. K. Wagner, and C. J. Summers, *Appl. Phys. Lett.* 71, 1759 (1997).
- [15] Wagner et al., *Proceedings of the 7th IDW*, 833 (2000).
- [16] S.-H. Byeon, M.-G. Ko, J.-C. Park, and D.-K. Kim, *Chem. Mater.*, 14, 603 (2002).
- [17] C.-L. Lo, J.-G. Duh, B.-S. Chiou, C.-C. Peng, and L. Ozawa, *Mater. Chem. Phys.*, 71, 179 (2001).
- [18] J. H. Kang, J. Y. Kim, and D. Y. Jeon, *J. Electrochem. Soc.*, 152, H33 (2005).
- [19] M. García-Hipólito et al., *phys. stat. sol. (a)*, 201, 1 (2004); B. W. Jeoung, G. Y. Hong, W. T. Yoo, and J. S. Yoo, *J. Electrochem. Soc.*, 151, H213 (2004).
- [20] S. L. Jones, D. Kumar, R. K. Singh, and P. H. Holloway, *Appl. Phys. Lett.*, 71, 404 (1997); Seo, K.-S. Sohn, H.-D. Park, and S. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 149, H12 (2002).
- [21] C. Chartier et al., *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 35, 363 (2002); Y. Arai et al., *Appl. Surf. Sci.*, 244, 473 (2005).
- [22] Y. R. Do, D.-H. Park, Y.-C. Kim, and Y.-D. Huh, *J. Electrochem. Soc.*, 150, H260 (2003); K.-S. Sohn, N. Shin, Y.-C. Kim, and Y. R. Do, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 55 (2004).
- [23] H. Chander, *Materials Sci. Eng. R*, 49 113 (2005).
- [24] K. Kajiwara, T. Hida and K. Tanaka, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 515 (2003).
- [25] Lo et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149, H129 (2002).
- [26] 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).
- [27] P. H. Holloway, T. A. Trottier, B. Abrams, C. Kondoleon, S. L. Jones, J. S. Sebastian, W. J. Thomas, and H. Swart, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, 17, 758 (1999); B. L. Abrams, and P. H. Holloway, *Chem Rev.*, 104, 5783 (2004).
- [28] B. L. Abrams, W. Roos, P. H. Holloway, and H. C. Swart, *Surf. Sci.*, 451, 174 (2000).
- [29] H. Kominami, T. Nakamura, K. Sowa, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, and G. Shimaoka, *Appl. Surf. Sci.*, 113/114, 519 (1997).
- [30] H.-H. Choi, M. Ollinger, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2494 (2003).
- [31] M. Ollinger, V. Craciun, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1927 (2002).
- [32] 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).
- [33] 佐野康, *月刊 LCD Intelligence*, 6月, 95 (1996).
- [34] J. Silver et al., *SID 2006 International Symposium, San Francisco*, 1300 (2006).
- [35] J. Mizuguchi, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1819 (1983).

저 자 소개



도영락

현재 : 국민대학교 생명나노화학부, 부교수, 고려대학교, 화학과 학사, 고려대학교, 화학과 이학석사, Brown University, 화학과 이학박사, 1993~2004 : 삼성 SDI(주) 중앙연구소, 책임/수석연구원