

디지털전계방출 디스플레이의 형광체 최적조건에 관한 연구

김 수 용*

A study on the of Phosphors most suitable a condition of digital FED

Soo-Yong Kim*

요 약

FED는 잠재적인 평판패널기술에 따라 현재 탐구를 하였다. 특정하게, 최적화는 $Y_2O_3-Nb_2O_5$ 와 영향으로 효과적인 청색방출 형광체에 따라 형광체의 입자의 크기에 의해 발광이 모이는 정통한 것이었다. 여기는 254 nm 이하이며, Bi는 $YNbO_4$ 형광체가 강하게 보였고, 청색 방출대는 비교적 폭이 좁았으며, 약 420 - 450 nm에 효과가 정점에 달하였다.

특정하게, 0.4 wt% Bi는 이트륨 형광체로서 도핑이었으며 최대 방출강도를 보였고, $Y_2SiO_5:Ce$ 형광체가 훨씬 많음에 따라 거의 3배였다. 마지막으로 Ce는 Y_2SiO_5 형광체로서 도핑이었으며 광대한 청색방출대와 강하게 나타내었다. 0.02 - 0.03 mol농도로서 최대방출강도와 390 - 420 nm이며 중심이었다.

ABSTRACT

Field emission displays (FED) are currently being explored as a potential flat panel display technology. Specifically, the optimization of efficient blue emitting phosphors in the $Y_2O_3-Nb_2O_5$ system and influence of particle size of phosphors on the luminescent properties was studied.

Under 254 nm excitation, Bi activated $YNbO_4$ phosphors showed a strong and relatively narrow blue emission band, peaking at about 420 - 450 nm. Especially 0.4 wt% Bi doped yttrium phosphors showed the maximum emission intensity which is almost three times as much as that of $Y_2SiO_5:Ce$ phosphors. Finally, Ce doped Y_2SiO_5 phosphors exhibited strong and broad blue emission band, centered at 390 - 420 nm and maximum emission intensity at the doping concentration of 0.02 - 0.03 mol.

키워드

phosphors, luminescent, brightness, FED, $Y_2O_3-Nb_2O_5$, $YNbO_4$, $Y_2SiO_5:Ce$

I. 서 론

현대는 정보화 사회라고 불리지는 만큼 정보의 효율적인 교환을 가능케 하는 정보처리 시스템의 발전과 보급에 따라 이에 사용되는 정보 교환 매체로써 디스플레이의 중요성이 크게 대두되고 있으며, 종류도 매우 다양

해 HDTV, multimedia PC, portable PC, picture phone, game, camcorder, medical display, automotive 및 avionics 등등 개인용 컴퓨터에서부터 우주항공기의 표시소자에 이르기까지 전 분야에 걸쳐 활용되고 있다. 현재까지 가장 많이 사용 되고 있는 정보표시용 디스플레이인은 CRT(Cathode Ray Tube)가 주종을 이루고 있지만, 큰 부

피와 무게 그리고 높은 구동전압으로 인한 불리한 점이 많이 평판 디스플레이의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이 중에서 특히 FED(Field Emission Display, 전계방출 디스플레이)는 전공 평판 음극선 튜브를 사용한 새로운 형태의 디스플레이로서, 1kV 이하의 저전압 구동이며 부피 및 무게를 줄일 수 있는 이점 때문에, 종래의 CRT를 대체할 수 있는 차세대 평판 디스플레이의 후보 표시소자로 각광받고 있다.

FED의 발광은 저전압 음극선 여기를 기본으로 하고 있으며, 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED뿐만 아니라 기존의 CRT나 표시소자에 많이 사용되어 온 형광재료는 황화물계 화합물이 대부분을 차지하고 있고, 또한 발광을 나타나게 여기 시키는 방법이 고속 전자선에 의존해왔다. 그러나 황화물계는 사용 과정에서 유화물 가스가 비산하여 음극의 발광 특성을 열화 시켜 수명을 급격히 감소시키므로 FED용 형광체로 적합하지 않다. 따라서 FED의 실용화를 위하여 저속전자관에서 발광효율이 뛰어나며 고 전공에서도 안정한 물성을 갖는 새로운 형광체의 개발이 절실히 요구되고 있다.

II. 형광체 합성 및 물성실험

2.1 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 계 형광체 합성

형광체 제조는 모체결정의 형성과 여기에 도핑할 이온을 어떻게 첨가할 것인가에 따라 합성방법이 결정된다. FED에 적합한 새로운 청색 형광체를 합성하기 위해 본 연구에서는, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 계에서 지금까지 발광특성에 관한 연구결과가 전혀 알려지지 않았던 Y_3NbO_7 뿐만 아니라, 약 409 nm에서 자체 발광하는 것으로 밝혀진 YNbO_4 를 모체로 하여 dopant로 bismuth를 첨가하는 실험을 시도하였다.

지금까지의 연구 조사 결과에 의하면, YNbO_4 계 형광체를 합성하기에 적합한 방법으로는 다음의 네 가지 합성 방법을 들 수 있다.

Solid state sintering, Calcining the citate complexes of yttrium and niobium, Simultaneous hydrolyses of yttrium and niobium alkoxides, Flux technique with $\text{PbO/B}_2\text{O}_3$ 이 중에서 우선 가장 보편적으로 사용되는 고상 반응(solid state sintering)을 이용하여 yttrium niobate계 형광체를 합성하는 최적의 조건을 확정하고, 이 결과를 토대로 유기

용제 및 용융제(flux)를 이용한 합성방법을 도입하여 형광 효율 및 휘도 개선을 시도하고자 한다.

보트에 넣고 이를 다시 고순도 알루미나 crucible에 넣은 후, 뚜껑을 덮은 상태로 전기로를 사용하여 공기 중의 1250 - 1400°C에서 4 - 16시간 동안 고상 반응을 시켰다.

2.2 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 형광체 합성

YNbO_4 계 형성체 외에 본 연구에서는 기존의 CRT용 청색 형광체로 알려진 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계의 P47 (Y_2SiO_5)을 FED에 적합한 저전압용 청색 형광체로 개발하고자 새로이 합성하고, 이 때 가열 온도 및 dopant로 쓰이는 Ce의 첨가량을 변화시켜 청색 발광 효율의 개선을 추구하였다.

YNbO_4 계 형광체 합성과 마찬가지로 고상 반응에 의한 Y_2SiO_5 합성을 위해 출발원료로는 일본의 고순도 화학연구소의 Y_2O_3 (99.99%)분말, SiO_2 (99.99%) 분말과 CeO_2 (99.99%) 분말을 사용하였다. Y_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 를 각각 소정비가 되도록 평량한 전체 3 g의 원료를 마노 유발을 사용하여 아세톤 중에서 혼합하였다. 혼합한 시료를 고 순도 알루미나 보트에 넣고 보트 뚜껑을 덮은 상태로, 전기로를 사용하여 공기 중의 1400 - 1650°C에서 3시간 동안 고상 반응을 시켰다[2].

III. 실험결과 및 고찰

3.1 YNbO_4 계 형광체 합성

Fig. 1은 Y_2O_3 와 Nb_2O_5 를 3 : 1의 비율로 혼합한 시료를 각각 1250°C와 1400°C에서 4시간 동안 고상 반응시켜 얻은 생성물($\text{Y}_3\text{NbO}_7 = 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$)에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 이 그림에 의하면 소결 온도가 1250°C인 경우보다 1400°C에서 일그러진 fluorite 결정구조를 갖는 Y_3NbO_7 의 상이 완전히 형성된 것을 알 수 있다. 이 결과를 토대로 앞으로 bismuth 도핑이 Y_3NbO_7 모체의 결정구조에 미치는 영향과 그에 따른 발광특성의 변화를 비교 분석할 예정이다.

한편, Fig. 4는 Y_2O_3 와 Nb_2O_5 를 1 : 1의 비율로 혼합한 시료를 1250°C에서 각각 4시간과 16시간 동안 고상 반응시켜 얻은 생성물(YNbO_4)에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 그림이다.

YNbO_4 에는 저온상인 monoclinic form(M-phase)과 고

운상의 tetragonal form (T-phase)이 존재하며, 약 900°C에서 상 전이가 이루어진다고 되어 있으나 지금까지의 측정 결과로는 아직 확실하지 않다. 이 그림에 의하면 같은 온도 조건하에서 반응시간이 길수록 단일한 YNbO₄의 상이 형성되었다. 이 그림에는 나타내지 않았지만, 동일한 반응시간동안 온도가 높아질수록 단일한 YNbO₄의 상이 형성되나, 그와 동시에 dopant로 쓰이는 Bi₂O₃가 다량 증발하여 오히려 발광특성을 저하시키는 현상을 볼 수 있었다.

지금까지 알려진 Bi₂O₃의 휘발온도는 약 960 - 1010°C 정도이므로 현재와 같은 고온의 합성 조건하에서는 Bi₂O₃의 휘발성이 매우 강하고, 각 실험 조건에 따라 휘발 정도가 불규칙하여 정확한 도평 양을 파악하기 어렵다. 이런 결점을 보완하기 위해 미리 실험조건을 정하고, 예비 실험을 통해 각 실험조건에 따른 Bi₂O₃의 휘발양을 측정하여 이 결과를 토대로 본 실험을 수행하였다.

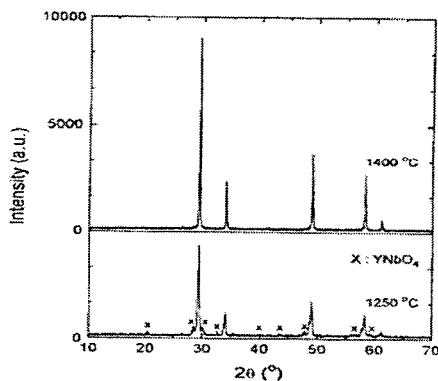


그림 1. 온도차에 Y₃NbO₇ 분말 소결로서 X-ray 회절 패턴
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the Y₃NbO₇ powders sintered at different temperature.

표 1. 가열 온도 및 시간에 따른 Bi₂O₃의 휘발 양
Table 1. wt% of Bi₂O₃ as heat temperature and time

가열시간 (hour)	휘발된 양 (wt%)	
	1250°C	1400°C
2	2.95	14.83
4	3.20	22.55
8	4.21	-
16	4.98	38.91
24	7.30	-

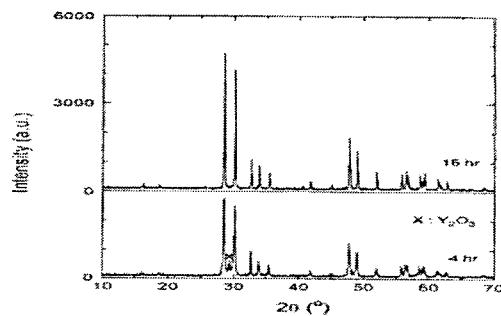


그림 2. 1250°C YNbO₄ 분말을 소결한 X-ray 회절 패턴
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of YNbO₄ powders sintered at 1250°C

Tab. 1 및 Fig. 3는 가열 온도 및 시간에 따른 Bi₂O₃의 휘발 양을 측정한 결과이다. 그 결과, 아래의 표에서 보는 바와 같이 Bi₂O₃의 휘발 양은 대체로 가열 온도 및 시간에 비례하여 증가하나, 각각의 실험 조건에, 예를 들면 crucible의 크기나 모양 및 cover 유무, 그리고 초기 bismuth의 양 등에 따라, 매우 큰 편차를 보인다.

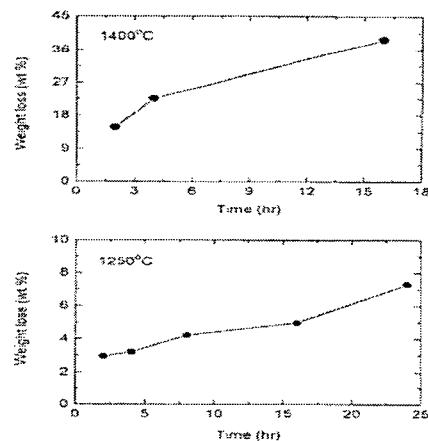


그림 3. 온도차에 Bi₂O₃ 무게 손실
Fig. 3. Weight loss of Bi₂O₃ at different temperature

3.2 YNbO₄계 형광체의 PL 특성

Tab. 2와 3은 고상 반응을 이용하여 YNbO₄계 형광체의 각 합성 조건에 따른 발광특성(PL)을 측정한 결과이다. Bismuth를 도핑한 YNbO₄에 대하여 제논 램프로부터 나온 254 nm radiation을 가지고 여기 시킴에 따라, 모든

경우에 청색 발광 영역인 약 420 - 450nm에서 비교적 높은 피크를 갖는 발광 스펙트럼을 모였다. Tab. 2에서 볼 수 있듯이, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 비율을 1:1로 고정하여 가열 온도, 시간 및 Bi 도핑 양을 변화시킨 결과, 가열 온도가 낮고 시간이 짧을수록 발광 강도 및 color purity가 좋아진다. 이는 XRD 측정 결과와 비교해 볼 때, 고온에서 장시간 가열할수록 결정성은 향상되지만 dopant인 bismuth의 회발이 촉진되어 발광특성을 저하시키는 결과로 파악할 수 있다. 1250°C에서 4시간 가열하고 고온에서 서서히(50°C/h) 식힌 경우에는 Bi 도핑 양이 0.4 wt%일 때 발광 강도가 가장 큰 반면에, 급속 냉각 시(quench)에는 4 wt% Bi의 경우 발광 강도가 가장 크게 나타났다.

Fig. 4은 1250°C에서 4시간 가열했을 때 Bi 도핑 양의 변화(0.4 - 8.0 wt%)에 따른 시료의 발광 스펙트럼을 나타내었다.

표 2. Bi 도핑 양 및 가열 온도에 따른 발광 특성
(YNbO_4 :Bi)

Table 2. luminescence quality(YNbO_4 :Bi) as Bi doping and heat temperature

Bi_2O_3 wt%	1250°C			1400°C	
	4 h	4 h, quench	16 h, quench	4 h	
0.4	1352 (418 nm)	1058 (442 nm)	1129 (420 nm)	1070 (425 nm)	
1	1200 (434 nm)	1052 (433 nm)	1113 (435 nm)	1068 (438 nm)	
2	1137 (442 nm)	1129 (442 nm)	1132 (443 nm)	1000 (445 nm)	
4	1150 (446 nm)	1174 (444 nm)	1145 (446 nm)	864 (449 nm)	
6	1120 (447 nm)	1084 (446 nm)	1116 (447 nm)	889 (450 nm)	
8	1132 (448 nm)	1061 (448 nm)	1036 (449 nm)	687 (454 nm)	

표 3. $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 비율에 따른 발광 특성 (YNbO_4 :Bi)

Table 3. luminescence quality(YNbO_4 :Bi) as ratio of
 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$

$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ wt%	1250°C, 4 h			1250°C, 4 h, quench		
	0.48:0.52	0.49:0.51	0.495:0.505	0.48:0.52	0.49:0.51	0.495:0.505
0.4	1162 (420 nm)	1234 (417 nm)	1107 (417 nm)	1235 (420 nm)	1202 (419 nm)	1139 (417 nm)
1	1090 (430 nm)	1157 (432 nm)	1026 (429 nm)	1018 (426 nm)	1027 (428 nm)	1049 (429 nm)
2	1165 (441 nm)	1171 (442 nm)	1150 (443 nm)	1085 (440 nm)	1209 (443 nm)	1112 (443 nm)
4	1174 (445 nm)	1145 (443 nm)	1118 (443 nm)	1195 (445 nm)	1025 (443 nm)	1122 (442 nm)

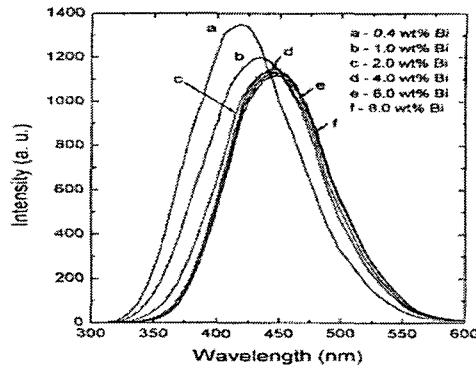


그림4. Bi YNbO₄ 도핑의 방출 스펙트럼

Fig. 4. Emission spectra of YNbO_4 doped with Bi.

표 4. Bi 도핑 양 및 가열 온도에 따른 발광특성 및 입자크기

Table 4. luminescence quality and particle size as Bi doping and heat temperature

가열 온도 및 시간	Bi_2O_3 wt%	발광 강도	평균입자크기
1250°C	4 h	0.4	1352
	4 h, quench	4	1174
	16 h, quench	4	1145
1400°C	4 h	0.4	1070
	4 h	1	1068

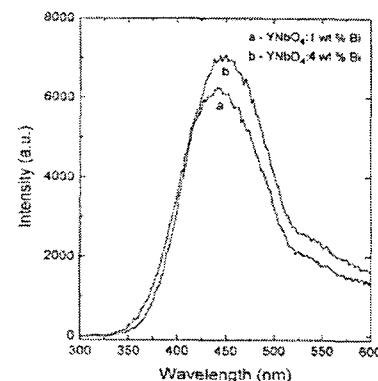


그림5. Bi YNbO₄ 도핑의 CL방출 스펙트럼

Fig. 5. CL emission spectra of YNbO_4 doped with Bi

Tab. 4는 Bi 도핑 양 및 가열 온도에 따른 발광특성 및 입도 분석의 결과이다. 각 조건에서 발광 특성이 좋은 시료를 선정하여 PSD 측정한 결과, 대부분 입자의 크기가 크고 (평균 3 μm 이상) 분포가 매우 불규칙한 편인 것을 알 수 있었다. 1400°C 이상의 고온에서 소결하거나 급속 냉각(quench) 시, 입자의 크기가 비교적 크고 발광 강도는 떨어지는 편이다.

각 실험 조건에 따른 입자크기와 이것이 발광특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 아래와 같은 조건으로 고상 반응에 의해 합성한 후, 입자크기에 따라 2 - 3 단계로 분리하였다. Tab. 5는 이렇게 분리한 시료를 각각 PSD 및 PL을 이용하여 측정한 결과이다. $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ 의 비율이 0.49 : 0.51인 경우에는 Bi 도핑 양에 관계없이 입자크기가 작은 시료들이 비교적 높은 발광 강도를 보였다.

표 5. 입자크기에 따른 발광특성(1250°C, 4 h)
Table 5. luminescence quality(1250°C, 4 h) as a particle size

$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$	Bi_2O_3 , wt%	평균 입자 크기		
		large ($\geq 6 \mu\text{m}$)	medium (2 - 5 μm)	small ($\leq 1 \mu\text{m}$)
0.49 : 0.51	0.4	1142	1347	1335
		1073	1248	-
	1	1043	1147	1068

Citrate complex의 열분해로 합성된 시료의 PSD 및 발광특성을 측정한 결과, 지금까지는 고상 반응에 의해 합성된 형광체보다 입자고 매우 크고 발광강도도 훨씬 낮은 편이다. 이는 무수물 상태의 출발시료들을 정량하고 알콜에 녹이는 과정에서 쉽게 오염되거나 수화물을 만들어 순도 및 수득율을 떨어뜨리는데 기인한 것으로 생각된다.

3.3 Y_2SiO_5 계 형광체 합성

다음은 원료혼합분말을 각각 1100°C에서 1650°C까지 3 시간 동안 고상 반응시켜 얻은 생성물에 대한 X-선 회절 분석 결과이다. 그림에는 나타내지 않았지만, 반응 온도가 1100°C보다 낮은 경우에는 새로운 상이 거의 형성되지 않고 출발물질들과 동일한 상을 가지고 있었다.

그러나 반응 온도가 1200°C 이상으로 올라갈수록 monoclinic form 의 Y_2SiO_5 가 형성되었다. 또한 1500°C에서는 아직 미 반응물인 Y_2O_3 및 SiO_2 가 미량 잔류하지만, 1600°C 이상에서는 출발물질이 거의 남아있지 않은 고순도의 Y_2SiO_5 가 형성되었다. 또한 1500°C에서 6시간 이상 가열한 경우에도 대부분 순수한 Y_2SiO_5 의 결정구조를 갖는 상이 형성되었다. 이 결과로부터 1500°C 이상에서 고상 반응시킨 시료가 그 이하의 온도에서 반응시킨 시료보다 결정성이 좋은 Y_2SiO_5 가 얻어짐을 알 수 있었다.

3.4 Y_2SiO_5 계 형광체의 PL 특성

Fig. 6은 cerium을 도핑한 Y_2SiO_5 와 자체 청색 발광형인 ZnGa_2O_4 의 발광스펙트럼의 결과를 나타낸다. Ce을 도핑한 Y_2SiO_5 에 대하여 제논 램프로부터 나온 306 nm radiation을 가지고 여기 시킴에 따라, 청색 발광 영역인 약 390 - 420 nm에서 피크를 갖는 새로운 발광밴드가 나타났다. 그림에서 알 수 있듯이, 약 400 nm에서 비교적 넓은 밴드의 발광스펙트럼을 보이는 ZnGa_2O_4 와 비교해서 Y_2SiO_5 에 cerium을 도핑한 경우에는 391 nm에서 매우 높은 발광 강도를 나타낸다.

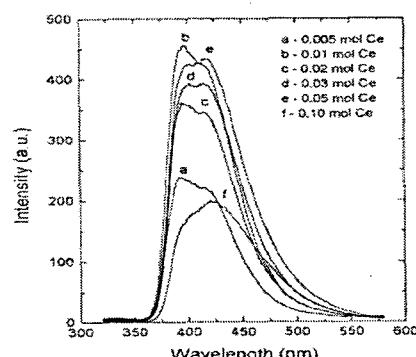


그림 6. Ce Y_2SiO_5 도핑하여 방출스펙트럼
Fig. 7. Emission spectra of Y_2SiO_5 doped with Ce

IV. 결 론

FED에 적합한 저전압용 청색 형광체를 얻고자, 먼저 고상 반응을 이용하여 YNbO_4 계 형광체를 합성하는 최적의 조건을 확정하였다. 이 결과를 토대로 유기 용제 및

용융제를 이용한 합성 방법을 도입하여 형광효율 및 휘도 개선을 시도하였다. 이와 병행하여 YNbO_4 계 형광체 외에 기존의 CRT용 청색 형광체로 알려진 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계의 P47 (Y_2SiO_5)을 고상 반응을 이용하여 새로이 합성하였다. 이 때 가열 온도 및 dopant로 쓰이는 Ce의 첨가량을 변화시켜 청색 발광 효율의 개선을 추구하였다. 합성된 시료에 대하여는 빛발광 분석, X-선 회절 분석, 입도 분석 등을 통해 특성을 평가하였고 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

자체 발광형인 YNbO_4 에 Bi를 도핑하여 새로운 청색 (420~450 nm) 발광 스펙트럼을 나타내는 형광체를 얻을 수 있고, YNbO_4 계 형광체의 경우, 최대 발광 강도는 1250°C에서 4 시간 가열하고 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nb}_2\text{O}_5$ 비율이 1 : 1 또는 0.49 : 0.51이며 Bi의 도핑 양이 0.4 wt%인 경우에 얻어졌다.

Y_2SiO_5 에 Ce를 도핑하여 청색 발광 효율을 증가시킬 수 있었으며, 특히 0.02 - 0.03 mol 도핑 시 최대 발광강도가 얻어졌다.

각 실험 조건에 따른 입자크기와 이것이 발광특성에 미치는 영향을 파악할 수 있었으며, 향후에는 보다 지속적이고 체계적인 연구를 통해 정확한 상관관계의 확립이 요구된다.

참고문헌

- [1] B. Eliasson, U. Kogelschatz, "UV Eximer Radiation from Dielectric Barrier Discharges", *Appl. Phys. B* 46, 1988.
- [2] M. Limer, R. Lecheler, H. Schweizer, and M. Seibold, "Hg-free Flat Panel Light Source PLANON a Promising Candidate for Future LCD Backlights", SID, DIGEST, pp. 931-933, 2000.
- [3] J. Brain, "Electro-Optical Characteristics of a Multi-Channel Flat Fluorescent Lamp", SID 92 DIGEST, pp. 433-436, 1992.
- [4] K. Hashimoto, Y. Ikeda, T. Shina, K. Igarashi, S. Mikoshiba, S. Takaku, S. Nishiyama, and Y. Namura, "High Luminance and High Efficiency Electric Field Coupled Discharge Lamp for LCD Backlighting", SID '99 DIGEST, pp. 761-763, 1999.
- [5] Urakabe T, Harada S, Saikatu T, and Karino M, "A Flat

Fluorescent Lamp with Xe Dielectric Barrier Discharges", Proc. LS7, 44, pp. 159-160, 1995.

- [6] H. Toki, F. Kataoka, Y. Satoh, Y. Kagawa and S. Itoh, Proceed, 2nd Int. Display Workshops, Hamamatsu, Japan (1995) 81.
- [7] H. Yamamoto, 1st Int. Conf. Sci. Technol. Display Phosphors, San Diego, U.S.A. (1995) 15.

저자소개



김 수 용(Soo-Yong Kim)

1996년 부경대학교 전기공학(학사)
2001년 서울대학교 행정대학원
사이버행정(수료)
2003년 경기대학교 전기전자통신(석사)
2007년 군산대학교 대학원 전자정보공학부
(공학박사수료)
※ 관심분야: 반도체 및 디스플레이, 신호처리, 멀티미디어통신, 설비