

3차원 플라즈마 디스플레이 패널용 신조성 형광체

송재혁, 최익규, 박도형, 유용찬, 김윤창 (삼성SDI 중앙연구소)

I. 서 론

3차원 입체영상 산업이 비약적으로 성장함에 따라, 가정에서 3차원 입체영상을 즐기고자 하는 수요 또한 크게 증가하고 있다. 이와 같은 소비자의 수요를 충족시키고자, 평판디스플레이 제조사들은 3차원 입체영상 구현이 가능한 제품을 상용화 시키고 있으며, 시야각, 해상도, 입체감 등의 측면에서 더 우수한 입체영상 구현하기 위해 다양한 연구가 진행 중에 있다.

기술적으로, 디스플레이의 입체영상 구현은 물체의 좌측과 우측에서 촬영한 영상을 독립적으로 좌우측 눈에 제시하여, 양안시차에 의해 물체의 거리감이 인지되는 원리를 이용한다. 현재 상용화된 3차원 입체영상 텔레비전의 경우, 스크린이 좌우 영상을 제시하면, 특수 안경을 이용해 각각의 영상을 선별하는 방식을 이용한다. 가장 먼저 상용화되었고, 일반 극장에서도 이용중인 색필터 방식의 경우, 디스플레이의 색재현성을 제한하므로 새로운 기술들이 개발 및 적용되고 있다. 특히, PDP(plasma display panel)와 LCD(liquid crystal display)는 디스플레이 구동 원리에 따라 차별적인 방식들이 시도되고 있다. 기술적으로 플라즈마 디스플레이 패널의 입체영상 구현방식이 우위에 있는데, 이와 같은 방식을 이용해 3차원 입체영상을 구현하기 위해서는 신조성 PDP 형광체 개발이 필수적이다.

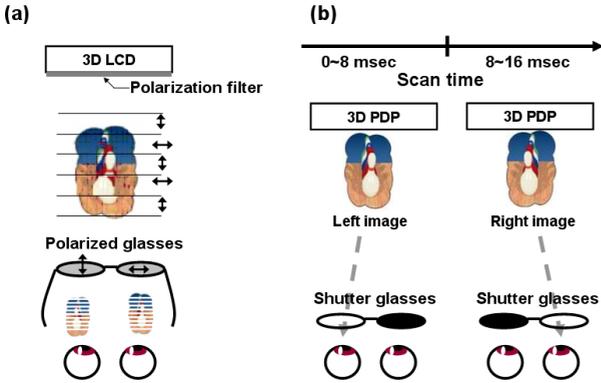
본 고에서는, 3차원 PDP의 구동원리 및 이를 위해 새롭게 개발된 형광체의 광특성에 대해 알아본다. 개발된

신규 형광체를 채용한 3차원 PDP는 우수한 화질의 입체영상을 구현하였으며, 일반 PDP와 유사한 성능을 나타내었다. 이와 같은 연구 결과, 삼성은 08년 2월 세계 최초로 3차원 입체영상 모드와 일반 2차원 모드를 모두 지원하는 PDP를 상용화 하였다.

II. 본 론

1. 플라즈마 디스플레이 패널의 3차원 입체영상 구현 방식

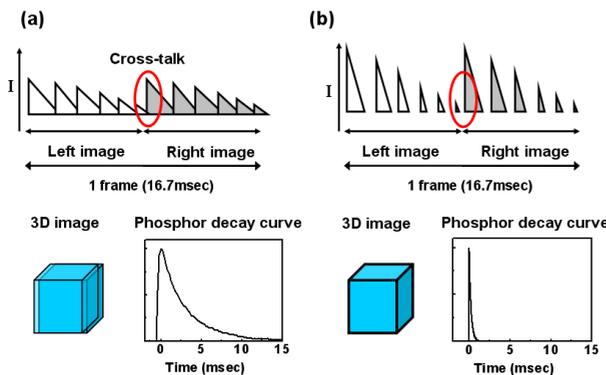
LCD 입체영상 구현의 경우, 스크린에 정교하게 인쇄된 편광필터를 부착하여 좌우 영상의 편광방향을 각각 수직과 수평으로 제어하고, 편광안경을 이용하여 좌우영상을 선별하는 방식을 이용한다 [그림 1]. 그러나 이와 같은 편광 방식은 수직 해상도가 절반으로 감소하며, 편광필터 사용에 따른 생산단가 상승을 피할 수 없다. 더욱이 편광필터 사용으로 인해 일반 2차원 영상 시청 시에도, 디스플레이의 휘도가 감소하는 단점이 있다. 한편, 좌우 영상을 시간에 따라 구분하는 시분할 방식을 이용하면 이 같은 문제점들을 해결 할 수 있다. 시분할 방식의 입체영상 구현 시, [그림 1]과 같이 스크린은 좌측과 우측 영상을 순차적으로 제시하고, 시청자는 좌우 영상이 조사되는 시간간격과 연동된 셔터안경을 이용하여 좌우 영상을 선별하게 된다. 이때, 좌우 영상은 16.7msec라는 짧은 시간격 안에서 제시되므로, 시청자는 시간차를 느끼지 못하고 영상을 입체적으로 인지하게 된다. 그러나 디스플레이의 응



[그림 1] 평판디스플레이의 3차원 영상구현 방식
(a) LCD, (b) PDP

답속도가 느리면, 우안영상이 조사되는 시간에 좌안영상의 잔광이 남아 영상의 중첩현상이 일어나기 때문에 영상의 입체감이 크게 감소하게 된다.

PDP는 자발광 방식을 이용하는 응답속도가 빠른 디스플레이로써, 원칙적으로 시분할 방식 3D 입체영상 방식을 적용할 수 있으나, 그 응답속도가 좌우영상의 중첩현상을 완전히 제거할 수준에는 미치지 못한다. 이러한 문제는 패널에 사용된 형광체의 광특성에 기인한다. [그림 2]의 형광체 발광 감쇄 곡선(phosphor decay curve)에 나타난 바와 같이, 플라즈마 방전에 의해 여기된 형광체가 비교적 장시간 동안 빛을 발현하면 좌안과 우안의 영상이 중첩되어 선명한 입체영상을 얻을 수 없게 되는 것이다. 선행실험 결과, 형광체의 잔광시간이 4msec 이하, 다시 말해 형광체의 광량이 4msec 이내에 초기광량의 1/10 수



[그림 2] 형광체 잔광특성에 따른 영상 중첩현상
(a) 기존 형광체, (b) 신조성 단잔광 형광체

준으로 감소하면, 이와 같은 영상 중첩 현상을 피할 수 있는 것으로 나타났다.

PDP에 대해 좀더 자세히 살펴보면, 적색형광체로 (Y, Gd)BO₃: Eu³⁺ 과 Y(V,P)O₄: Eu³⁺, 녹색 형광체로 Zn₂SiO₄: Mn²⁺과 YBO₃: Tb³⁺, 청색형광체로 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺을 사용하여 적색, 녹색, 청색 빛을 만들어 낸다. 여기서, 청색 형광체의 잔광시간은 <1.0 msec 이하로 매우 짧아 영상중첩에 영향을 주지 않지만, 녹색과 적색 형광체의 잔광시간은 6~16msec 수준으로 길거나 휘도가 낮기 때문에, 기존의 PDP 형광체를 이용하면, 영상중첩을 피할 수 없게 된다. 따라서, 3차원 PDP 개발을 위해서는 잔광시간이 짧은 녹색과 적색 신조성 PDP 형광체의 개발이 필요하다.

2. 신조성 PDP 형광체의 잔광시간 조절 원리

PDP 구동 시, 형광체는 플라즈마 방전에 의해 고에너지 상태로 여기되고, 형광체 내부에 함유되어 있는 Eu³⁺, Tb³⁺, Mn²⁺과 같은 활성이온들이 에너지를 전달받아 빛을 발현한다. 즉, 고에너지 상태의 활성이온이 저에너지 상태로 천이하면서 가시광을 발생시키는 것이다. 따라서, 형광체의 잔광시간은 아래의 수식에서 나타내었듯이 활성이온의 에너지 준위간 천이확률에 크게 의존한다.

$$\frac{1}{\tau_m} = (A_{ed} + A_{md} + W_{nr}) \quad (1)$$

$$\frac{1}{\tau_{10}} = \frac{0.434}{\tau_m} \quad (2)$$

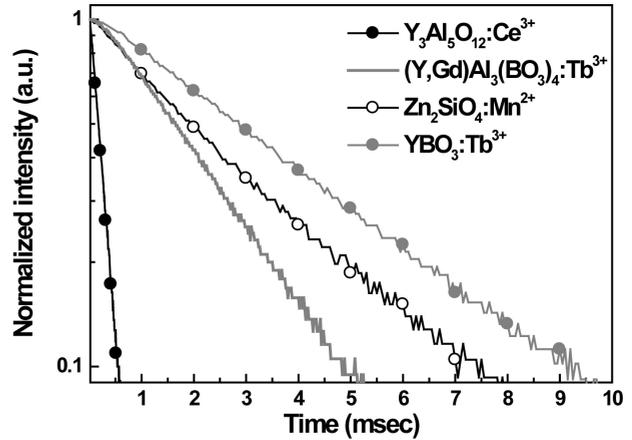
여기서, τ_{10} 은 잔광시간(1/10)을 나타내며, A_{ed} , A_{md} , W_{nr} 는 각각 전기쌍극자 천이확률, 자기쌍극자 천이확률, 비복사 천이확률을 나타낸다.

수식에서 알 수 있듯이, 천이확률과 잔광시간은 반비례하는 경향을 가지게 된다. 일반 플라즈마 디스플레이에 사용되어 온 녹색 및 적색 형광체들은 양자역학적으로 천이가 금지되어 있어 전기쌍극자 천이확률(A_{ed})이 매우 낮으며, 이에 따라 형광체의 잔광시간이 길어지게 된다. 즉, 형광체는 느린 천이에 의해 활성이온이 에너지를 모두 잃어버릴 때까지 오

랜 시간동안 빛을 발현하는 것이다. 따라서, 잔광시간이 짧은 PDP 형광체 개발을 위해서는 활성이온의 천이확률을 증가시켜 주어야 하는데 크게 두 가지 방식으로 실현이 가능하다. 먼저, 양자역학적으로 허용된 천이에 의해 가시광을 발현하는 활성이온을 이용하는 것이다. PDP용 형광체는 주로 희토류 이온을 활성이온으로 이용하는데, 이중 Ce^{3+} 은 다른 희토류 이온과 달리 양자역학적으로 허용된 d-f 천이에 의해 가시광을 발현하므로 Ce^{3+} 을 활성이온으로 활용하여 단잔광 형광체를 개발 할 수 있다. 다른 방법으로, 활성이온 주변의 비대칭 결정장에 의해 양자역학적 금지규칙을 깨는 방법이 있다. 기존의 잔광시간이 긴 PDP용 녹색 및 적색 형광체들은 대칭 결정장의 영향으로 양자역학적 금지 규칙이 유지된다. 그러나 비대칭 결정장 구조를 가지는 형광체에 활성이온을 첨가하면 잔광시간을 효과적으로 감소시킬 수 있다.

3. 3D PDP용 신규 녹색 형광체의 광학 특성

[그림 3]에 3D PDP용으로 개발된 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 와 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 형광체의 형광 감쇄곡선을 도시하였다. 기존 녹색 형광체의 감쇄곡선에 참고를 위해 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 와 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 은 기존 녹색 형광체에 비해 짧은 시간 안에 빛이 모두 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 전술한 바와 같은 원리로 형광체의 잔광시간을 조절하였기 때문이다. 먼저, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 은 양자역학적으로 허용된 d-f 천이에 의해 황녹색 형광을 발현하므로, 전기쌍극자 천이확률(A_{ed})이 매우 크고 잔광시간이 1msec 이하로 매우 짧다. $(Y,Gd)Al_3$



[그림 3] 녹색 형광체의 발광 감쇄 곡선

$(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 형광체에서 Tb^{3+} 는 비대칭 결정장에 둘러싸여 있기 때문에, 금지규칙이 부분적으로 무효화되어 잔광시간이 약 6msec 수준으로 짧다.

한편, PDP에 적용하기 위해서는 기본적으로 형광체의 높은 휘도와 색재현에 적합한 색좌표값이 전제 되어야 한다. [표 1]에 정리된 PDP용 녹색 형광체들의 광특성을 살펴보면, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 과 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 의 상대휘도는 기존 $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ (100%)에 비해 높은 값을 나타내고 있다. 이처럼 3D PDP용 단잔광 형광체들의 휘도가 높은 것은 신조성 녹색 형광체가 우수한 휘도포화 특성을 가지고 있기 때문이다. 강한 여기원이 조사될 경우, 기저준위의 활성이온은 대부분 고에너지 상태로 여기되어 더 이상 여기원을 받아들이지 못해 형광체의 효율은 감소하게 된다. 그러나 단잔광 형광체는 여기된 활성이온이 짧은 시간 안에 기저 준위로

[표 1] PDP 용 형광체의 광특성

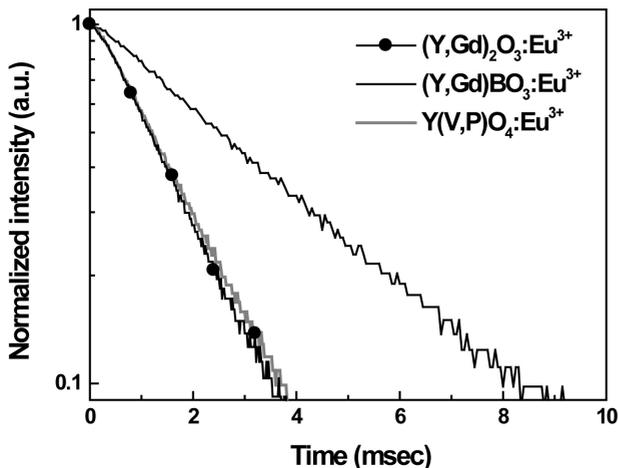
	색	시편명	CIE x	CIE y	상대휘도	잔광시간
기존	녹색	$Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$	0.24	0.72	100 % (Green ref.)	8.0msec
		* $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$	0.25	0.72	85 %	5.0msec
		$YBO_3: Tb^{3+}$	0.34	0.61	100 %	9.5msec
	적색	$(Y,Gd)BO_3: Eu^{3+}$	0.67	0.33	100 % (Red ref.)	8.5msec
		$Y(V,P)O_4: Eu^{3+}$	0.68	0.32	85 %	4.0msec
신규	녹색	$Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$	0.41	0.56	110 %	< 1.0msec
		$(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$	0.33	0.57	110 %	6.0msec
	적색	$(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$	0.67	0.33	90 %	4.0msec

돌아오기 때문에 강한 플라즈마 방전하에서도 보다 높은 효율을 나타낼 수 있는 것이다. 이와 같은 우수한 휘도특성에 반해, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 과 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 의 색좌표 값들은 기존 PDP용 녹색 형광체 보다 저하되었다. 디스플레이에서 선명한 녹색을 재현하기 위해서는 형광체의 CIE x와 y 색좌표값은 각각 0.30 이하, 0.60 이상이 되는 것이 좋다. 그러나, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 와 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 의 CIE(x,y) 값들은 각각 (0.41, 0.56)과 (0.33, 0.57)로써 녹색을 재현하기에는 부적절한 수치를 보이고 있다.

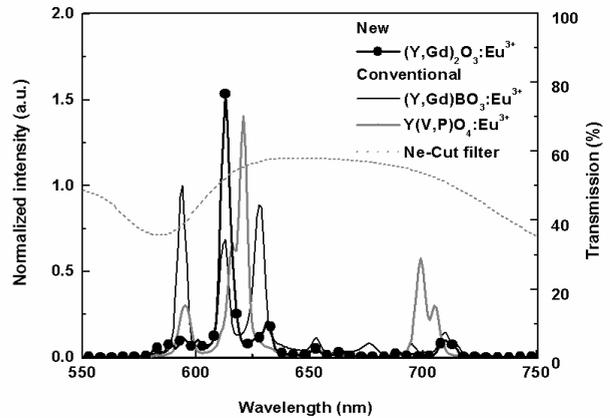
4. 3D PDP용 신규 적색 형광체의 광학 특성

[그림 4]에 3D PDP용 $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 형광체의 발광 감쇄곡선을 기존 적색형광체의 곡선과 함께 도시하였다. $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 와 $Y(V,P)O_4: Eu^{3+}$ 형광체는 시분할 방식을 적용할 수 있는 4msec 이하의 잔광시간을 나타내고 있다. 이는 $(Y,Gd)_2O_3$ 와 $Y(V,P)O_4$ 의 결정구조에서 Eu^{3+} 이온은 비대칭 결정장에 의한 간섭에 의해 금지규칙이 깨지기 때문이다. 한편, 전술한 바와 같이 PDP 적용을 위해서는 형광체의 휘도 및 색좌표 특성 역시 고려되어야 한다.

[표 1]의 PDP용 적색 형광체의 광특성을 살펴보면, 새롭게 개발된 $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 는 기존 적색형광체와 유사한 색좌표 값을 발현하고 있으므로 적색 형광체로서 이용이 가능함을 알 수 있다. 한편, $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 와 $Y(V,P)O_4: Eu^{3+}$ 형광체 파우더 자체 휘도는 $(Y,Gd)BO_3: Eu^{3+}$ 에 비해 약 75% 이하 수준이다. 그러나 PDP에는 플라즈마 방전



[그림 4] 적색 형광체의 발광 감쇄 곡선



[그림 5] 적색 형광체의 형광스펙트럼

시 발생하는 약 590 nm 파장의 빛을 흡수하기 위한 필터를 이용하는 점을 고려해야 한다. [그림 5]에 도시된 PDP용 적색형광체의 형광스펙트럼과 필터의 투과율 그래프를 살펴보면, 모든 적색 형광체가 590 nm에서 형광피크를 가지고 있기 때문에 필터 적용에 따라 휘도저하를 피할 수 없음을 알 수 있다. 그러나 $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 는 590 nm 부근의 광량이 $(Y,Gd)BO_3: Eu^{3+}$ 와 $Y(V,P)O_4: Eu^{3+}$ 에 비해 상대적으로 매우 적어 휘도저하가 상대적으로 작게 된다. 이에 따라, 실제 필터가 적용된 PDP에서 $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 의 휘도는 가장 높은 휘도를 발현하는 $(Y,Gd)BO_3: Eu^{3+}$ 의 휘도에 90% 수준으로 근접하게 된다[표 1].

5. 3D PDP용 최종 형광체 조성 및 광학적 특성

3D PDP에 사용될 형광체는 4msec 이하의 잔광시간, 색재현에 적합한 색좌표, 높은 휘도라는 세가지 요소를 모두 충족 시켜야 한다. $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 의 경우, 3D PDP에 적합한 광학적 특성을 나타내고 있으나, 녹색 형광체로서 개발된 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 과 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4: Tb^{3+}$ 은 색좌표 특성을 만족하지 못한다. 이와 같은 문제는 형광체들은 혼합하여 사용함으로써 해결 할 수 있다. 형광체를 혼합하여 PDP에 적용하면, 시청자는 혼합된 형광체들의 평균화된 광특성을 인지하게 되므로, 다른 형광체를 혼합함으로써 단잔광 형광체의 색좌표 특성을 개선할 수 있는 것이다.

[표 1]에서 나타낸 바와 같이, PDP용 녹색 형광체 중 가장 우수한 색좌표 특성을 나타내는 것은 $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 이다. 그러나, 일반적인 $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 을 혼합하면 녹색

[표 2] 3D PDP와 일반 PDP의 광특성

	색	시편명	CIE x	CIE y	상대휘도	잔광시간
일반	녹색	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}+YBO_3:Tb^{3+}$	0.28	0.65	100 % (Green ref.)	9.0msec
	적색	$(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}+Y(V,P)O_4:Eu^{3+}$	0.67	0.32	85 % (Red ref.)	6.5msec
	청색	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	0.15	0.05	100 % (Blue ref.)	<1.0msec
3D	녹색	$Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}+*Zn_2SiO_4:Mn^{2+}+(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$	0.31	0.64	95%	4.0msec
	적색	$(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$	0.67	0.33	90%	4.0msec
	청색	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	0.15	0.05	100 %	<1.0msec

형광체 혼합물의 평균 잔광시간 증가에 의해, 영상중첩이 일어나게 되므로 $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 의 잔광시간을 감소시킬 필요가 있다. 일반적으로 Mn^{2+} 의 첨가량이 최적첨가량 이상으로 증가하면, 형광체의 휘도는 감소하지만 비복사 천이에 의해 잔광시간 역시 감소하게 된다. 이와 같은 원리를 이용하면 [표 1]과 같이 휘도는 낮지만 잔광특성이 개선된 $*Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 을 제조할 수 있다.

혼합 형광체에서, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 과 $(Y,Gd)Al_3 (BO_3)_4: Tb^{3+}$ 은 휘도를 높이는 역할을 하며, $*Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ 은 색재현 특성을 개선하는 기능을 한다. 특히 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 은 혼합 형광체의 잔광시간을 감소시키는 기능을 하게 된다. 연구결과, $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+} (25wt\%)+(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+} (25wt\%)+*Zn_2SiO_4: Mn^{2+} (50wt\%)$ 의 조성을 이용하면, 잔광시간을 4.0msec 이하로 유지하면서, 일반 PDP와 유사한 색좌표 값과 약 95% 수준의 휘도를 구현 할 수 있었다. [표 2]에 나타난 바와 같이, 상기 조성의 녹색 혼합 형광체와 적색 $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 형광체를 적용함으로써, 일반적인 PDP와 유사한 성능을 유지하면서도 영상의 중첩없이 선명한 3차원 입체영상을 구현할 수 있는 3D PDP를 구현할 수 있게 되었다.

III. 결 론

본 고에서는 3D PDP용으로 개발된 잔광시간이 획기적으로 개선된 녹색 및 적색 형광체에 대해 살펴 보았다. 녹색 형광체로써 개발된 $Y_3Al_5O_{12}: Ce^{3+}$ 과 $(Y,Gd)Al_3 (BO_3)_4: Tb^{3+}$ 은 PDP에 적용 시, 짧은 잔광시간 뿐 아니라

높은 휘도 특성을 나타내었으며, 형광체의 색좌표 특성은 $*Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 을 혼합하여 개선 할 수 있었다. 적색 형광체로써 개발된 $(Y,Gd)_2O_3: Eu^{3+}$ 은 우수한 잔광 특성을 나타내었으며, 필터 부착 이후에는 기존 고휘도 적색 형광체와 유사한 휘도를 나타내었다. 이와 같은 3D PDP용 신조성 형광체에 개발을 통해 PDP의 응답속도를 개선하여, 좌우 영상의 중첩이 없는 우수한 입체감의 3D PDP가 상용화 될 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] T. Kawai, *Displays*, **23**, 49 (2002).
- [2] K.A. Grebenyuk, V.V. Petrov, *J. of Opt. Techn.*, **74**, 330 (2007).
- [3] D. S. Zang, J. H.Song, D. H. Park, Y. C. Kim, Y. D. Yoon, *J Lumin.*, **129**, 1088 (2009).
- [4] G. Blasse and B.C. Grabmaiera, "Luminescent materials" *Springer-Verlag*, New York, (1994).
- [5] K. A. Gschneidner Jr and L. Eyring (eds.), "Handbook on the physics and chemistry of rare earths", **25**, *Elsevier*, Amsterdam, (1998).
- [6] S. Nakamura, *Proceedings of SPIE*, 3002 26 (1997).
- [7] D. J. Robbins, *J. of electrochem. society*, **126**, 1550 (1979).
- [8] N. Yokosawa, K. Suzuki, and E. Nakazawa, Japan, *J. of appl. phys.*, **42**, 5656 (2003).

저 자 약 력

송 재 혁



- 1996년~2000년 : 연세대학교 금속공학과 학사
- 2000년~2002년 : 포항공과대학교 신소재공학과 석사
- 2002년~2006년 : 포항공과대학교 신소재공학과 박사
- 2006년~현재 : 삼성SDI 책임연구원
- 관심분야 : 형광체, Li이차전지 재료

최 익 규



- 1992년~1996년 : 고려대학교 재료공학과 학사
- 1996년~1998년 : 고려대학교 재료공학과 석사
- 1998년~2003년 : 고려대학교 재료공학과 박사
- 2003년~현재 : 삼성SDI 책임연구원
- 관심분야 : 형광체, Li이차전지 재료

박 도 형



- 1990년~1994년 : 부산대학교 재료공학과 학사
- 1994년~1996년 : 포항공과대학교 신소재공학과 석사
- 2002년~2006년 : 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 1996년~현재 : 삼성SDI 책임연구원
- 관심분야 : 형광체, Li이차전지 재료

유 용 찬



- 1987년~1991년 : 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 2000년~2002년 : 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1992년~현재 : 삼성SDI 책임연구원
- 관심분야 : 형광체, Li이차전지 재료

김 윤 창



- 1987년~1991년 : 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1991년~1993년 : 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1993년~1997년 : 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 1997년~현재 : 삼성SDI 수석연구원
- 관심분야 : 형광체, Li이차전지 재료