

## FED용 형광체의 개발동향

柳 在 秀

中央大學校 化學工學科

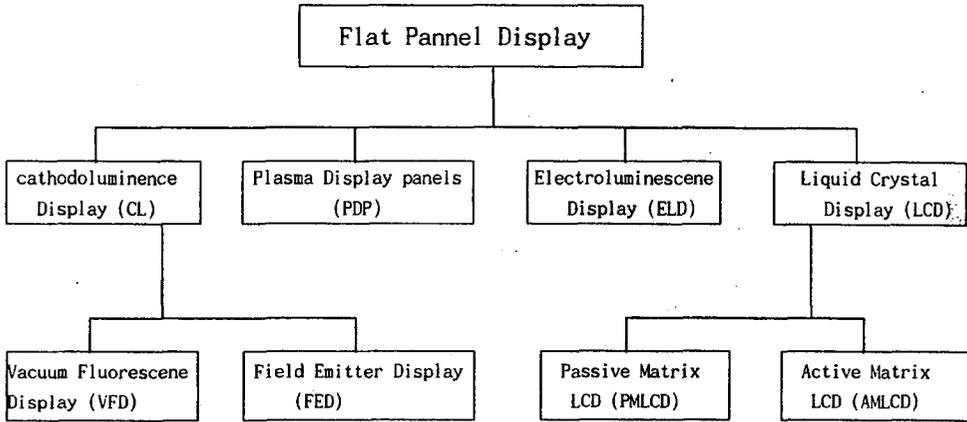
李 鍾 德

서울大學校 電子工學科

### I. 머리말

고속 정보 통신망의 구축은 더욱 많은 정보의 효율적인 교환을 가능하게 하였으며 이때 사용되는 정보교환의 매체로써 디스플레이는 가장 직접적이며 효율적인 정보전달의 수단이 되고 있다. 현재까지 가장 많이 사용되었으며, 사용되고 있는 디스플레이가 Cathode-Ray Tube(CRT)이다. 우리가 가정에서 혹은 사무실의 책상위에서 늘 접하고 있는 CRT는 자연의 색을 그대로 재현할 수 있는 광원(cathodoluminescence)을 내재하고 있으며 시각(viewing angle)이 넓어 어느 방향에서나 보기가 편하고 제조공정이 비교적 간단할 뿐만 아니라 완전하리만큼 성숙되어 있다는 잇점을 지니고 있다. 그러나 이같은 우수성에도 불구하고 CRT의 응용가능성을 제한하는 가장 커다란 문제점이 되고 있는 것이 그 부피(volume)와 무게(weight)이다. 한 예로 시중에 판매되고 있는 29" 컬러 TV의 경우, 제조업체나 모델에 따라 약간씩 차이를 보이긴 하나 개략적으로 최소 깊이가 500mm 이상이며 무게는 45kg중 이상이다. 이같은 부피와 무게는 화면이 커질수록 더욱 심화되어 좁은 공간에서의 사용에 제한을 받을 뿐 아니라, 기동성을 요구하는 현대사회에서 이같은 부피와 무게의 문제는 대단히 심각하게 받아들여 지고 있다. 그렇다면 부피와 무게를 대폭적으로 줄이면서 CRT가 가지고 있는 색감을 유지할 수 있는 디스플레이는 없는가? 이에 대한 해답이 평판 디스플레이이다. 지금까지 발표되어 개발이 진행중인 평판 디스플레이를 요약하면 그림 1에서 보는 바와 같다. 각 평판 디스플레이가 가지고 있는 특성의 장·단점과 상용화 가능성 및 제조단가에 대한 상대적 비교는 이 종덕교수 의해 이미 요약된 바 있다.<sup>[1]</sup> 본 고에서는 음극선 발광에 기초한 평판 디스플레이(전계방출 디스플레이: FED)의 제조에 문제가 되고 있는 저전압 형광체의 개발동향을 알아본다.

최근에 국내외에서 새로운 평판 디스플레이로써 각광을 받고 있으며 급속히 개발히 진행되고 있는 FED는 전자총으로써 100Å 미만의 금속(Mo)이



(그림 1) Flat Panel Displays.

나 실리콘(혹은 Diamond)바늘을 만들어 전자를 방출시키는 장치로 두 가지 기술에 바탕을 두고 있다. 즉, 현재 가장 널리 사용되고 있으며 광특성이 뛰어난 CRT의 특징을 이용하면서 고도로 발전된 반도체 제조 공정 기술을 이용하는 것이다. VFD나 FED는 공히 구조가 간단하여 제조 경비가 저렴하며 LCD와는 달리 온도나 압력과 같은 주변 환경에 구애받지 않으며 화소를 개별적으로 작동시킬 수 있고 Transistor없이 x-y위치를 지정할 수 있으며, 즉 CRT가 가지고 있는 장점을 유지하면서 대단히 얇은 평판 디스플레이를 제조할 수 있다는 장점을 보유하고 있다. 실제 프랑스의 국립 연구소인 Leti에서는 prototype FED를 제조하여 선보인 바 있다.<sup>[2]</sup> 그러나, 아직은 FED 제조기술은 개발단계로 위에서 언급된 여타 평판 디스플레이를 대체하기 위해서는 해결하여야 할 몇몇 문제점을 가지고 있다. 그 중의 하나가 형광체이다. FED의 기본적인 구조는 음극에서 방출된 전자를 게이트전극에 의해 조절하며 양극전위에 의해 가속시켜 형광체를 여기하도록 되어 있다. 기존의 CRT용 형광체를 그대로 사용하기 위해서는 양극전위(anode potential)를 수만 볼트(V)까지 올려야 하는데 이는 음극과 스크린간의 거리가 확실하게 1mm 미만으로 유지되는 FED 구조에서는 거의 불가능한 것으로 알려졌다.<sup>[3]</sup> 이런 이유 때문에

성공적인 FED의 상용화를 위해서는 저속(저전압 음극선여기)전자관에서 발광효율이 뛰어나며 안정된 물성을 지닌 형광체의 개발이 요구되고 있다. 그러면, 먼저 저전압(일반적으로 400V 미만) 음극선여기에 대한 기존 형광체의 발광특성과 제반 문제점을 살펴본다.

## II. 저전압 형광체의 발광특성

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 고유의 가시광선을 내는 물질을 통틀어 지칭한다. 앞에서 언급된 정보표시용 디스플레이의 광원은 외부로부터 주어지는 에너지가 무엇인가에 따라 음극선 발광(cathodoluminescence), 전기발광(electroluminescence), 열발광(thermoluminescence), 빛발광(photoluminescence) 등으로 분류된다.<sup>[4]</sup> 이들중 50년대 이후 급속히 발전해 온 디스플레이는 음극선 발광을 이용한 것으로 CRT, HDTV 및 고화질 영상 TV(PTV)가 있다. 이들 디스플레이에 사용되는 형광체의 효율 및 광학적 특성은 오랜시간에 걸쳐 향상되었으며 색깔로 그 화학식과 발광과장, 색좌표 및 응용범위는 표 1에 요약된 바와 같다.

## (丑 1) Commercial Phosphors.

Composition	Emission(nm)			Persistence	Applications	JEDC Number
	Color	Peak	Half width			
CaWO <sub>4</sub> : W	Blue	433	114	25 sec	OscilloScope	P-5
CaWO <sub>4</sub> : Pb	Blue	425	—	—	—	—
ZnS : Ag	Blue	—	—	34 sec	OscilloScope	P-11
ZnS : Ag <sup>+</sup>	Blue	—	—	200 sec	Color TV	P-12
CaMg(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ti	Blue	415	—	10μ~1msec	Color TV	—
ZnS : AgCl	Blue	450	—	1~10msec	Color TV	—
ZnS : AgAl+ZnS : Ag,Ga	Blue	—	—	1~100μmsec	Display	—
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Sn	Blue	460	105	—	Lamp	—
Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu	Blue	420	28	—	의료,복사기용	—
Ca <sub>3</sub> F(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Sb	Blue	476	136	—	Lamp	—
MgWO <sub>4</sub> : W	Blue	473	136	—	Lamp	—
Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Eu	Blue	408	35	—	복사기용	—
SrMgP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : Eu	Blue	394	25	—	복사기용	—
BaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> Eu	Blue	452	51	—	Lamp	—
3Sr(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaC <sub>12</sub> : Eu	Blue	452	42	—	—	—
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn	Green	522	-40	25msec	Oscilloscope	P-1
ZnCdS <sub>2</sub> : Ag	Green	535	—	200μsec	Color TV,Lamp	—
ZnCdS <sub>2</sub> : Cu,Al	Green	538	—	10μ-1msec	Color TV	P-22
CaS : Ce	Green	—	—	1.5μsec	FlyingSpot Scanner	P-24
ZnCdS <sub>2</sub> : Cu	Green	—	—	40μsec	Highbrightness	P-31
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn : As	Green	—	—	37msec	Radar	P-39
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : Tb	Green	—	—	25msec	Displays	P-43
Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : Tb	Green	—	—	25msec	Displays	P-44
ZnS : Cu,Au,Al	Green	535	—	10μ-1msec	Color TV	—
Y <sub>3</sub> (Al,Ga) <sub>5</sub> O <sub>12</sub> : Tb	Green	—	—	1-100msec	Color PTV	P-53
InBO <sub>3</sub> : Tb <sup>3</sup>	Green	—	—	1-100msec	Display,PTV	—
ZnCdS <sub>2</sub> : Cu	Green	—	—	100-1000msec	Radar.PTV	—
MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Mn	Green	504	30	—	Lamp	—
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>4</sub> : Tb	Green	545	—	—	Lamp	—
(Ce,Tb)MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub>	Green	543	6	—	Lamp	—
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> : Ce,Tb	Green	543	12	—	Lamp	—
LaPO <sub>4</sub> : Ce,Tb	Green	543	6	—	Lamp	—
MgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> (Ge/Tb)	Green	—	—	—	Lamp	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu	Red	611	3	200μsec	Color TV, Lamp	P-22
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Mn	Red	635	—	27msec	Color TV	—
ZnCdS <sub>2</sub> : Ag	Red	670	—	—	Color TV	P-27
YVO <sub>4</sub> : Eu	Red	620	4	1-100msec	Color TV, Display,Lamp	—
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : Eu	Red	626	—	1-100msec	Color TV	—
Y <sub>2</sub> W <sub>3</sub> O : Eu	Red	—	—	—	—	—
Cd <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Mn	Red	618	—	—	Lamp	—
CaSiO <sub>3</sub> : Pb,Mn	Red	615	94	—	Lamp	—
Cd <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Mn	Red	620	79	—	Lamp	—
Y(P,V)O <sub>4</sub> : Eu	Red	619	5	—	Lamp	—
(Ce,Gd)MgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub>	Red	620	—	—	Lamp	—
6MgO As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : Mn	Red	655	15	—	Lamp	—
(Sr,Ca) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> : Sn	Red	—	—	—	Lamp	—

\* Joint Electron Device Engineering council

여기서 주목하여야 할 것은 각 형광체의 개발은 응용에 따라 매우 다른 성격을 띠는 것이다. 조명용 형광체의 경우 자연색을 얼마나 재현해낼 수 있는가를 표시하는 색온도(color temperature)나 연색지수(color rendering index)에 근거한 발광 스펙트럼의 특성연구가 주를 이루는 반면 음극선 발광의 경우는 발광효율, 색좌표, 잔광시간, 안정성 등의 적정화에 초점이 맞추어져 개발이 진행되고 있다. 또한 같은 음극선 발광이라도 형광체에 주사되는 전자밀도에 따라 형광체의 특성은 변형되어야 한다. 그러면 먼저 위에서 언급된 CRT용 P22 R,G,B 형광체가 FED나 VFD에 사용될 수 없는 이유를 간단히 살펴보자!

형광체에 입사된 전자는 형광체의 가전자를 여기시키면서 에너지를 잃게 되는데 침투 깊이에 따른 에너지 손실은 Thomson-Whiddington식에 따른다.

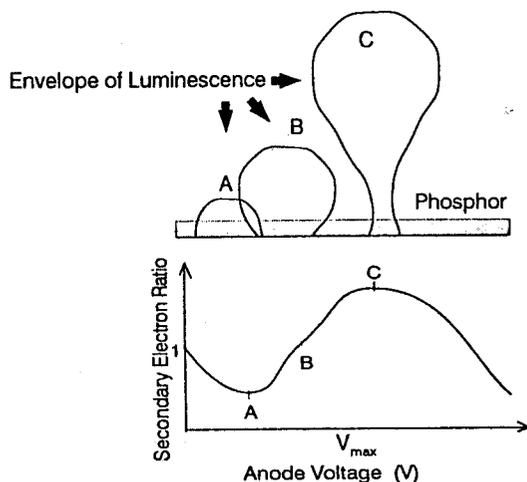
$$E = E_0(1 - x/R)^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $E_0$ 은 처음 입사된 전자의 에너지이며  $x$ 는 침투깊이,  $R$ 는 양극전위 (V)에 대해서 다음과 같은 간단한 식으로 표시된다.

$$R(A) = bV^n \quad (2)$$

$b$ 와  $n$ 은 형광체의 분자량, 밀도 등에 의해 결정되는 물질 상수이다. 한 예로  $ZnS : Ag, Al$ 에 대해서  $b=63, n=2.4$ 로 주어진다.<sup>[5]</sup> 이 때  $V$ 는 kV로 표시하면  $R$ 은 Å으로 표시된다. 따라서 Anode 전압을 400 V로 택할 때 형광체에 침투되는 깊이  $R$ 은 약 7Å으로 저속전자에 의해 여기된 형광체의 경우  $R$ 은 개략적으로 10Å 미만으로 1차 입사 전자가 침투할 수 있는 깊이는 거의 형광체의 표면에 한정된다. 게다가 입사전자에 의한 2차 전자의 생성비율은 입사전자의 에너지에 좌우된다.

그림 2는 2차 전자의 생성비율이 입사에너지에 따라 어떻게 변하는가를 보여주는 개괄도인데 1차 입사전자의 에너지가 작을 때 2차 전자의 생성비율은 1보다 작게 되고 발광도 표면에 한정된다. 형



(그림 2) The schematic diagram showing the secondary electron generation and corresponding envelopes of electron-excited luminescence as a function of the anode voltage.

광체가 절연체일 경우 저속전자에 의한 형광체 여기는 형광체의 표면부하만 가중할 뿐 아니라 이로 인해 정전기장벽(Electrostatic Barrier)만 높여 발광효율을 더욱 떨어뜨리는 결과를 초래한다. 즉, 다음과 같이 주어지는 휘도식에서

$$L \propto (v - v_0)^4 \quad (3)$$

종래에 사용되던 CRT용 형광체는 무응답 전압  $V_0$ 가 너무 높아 저속전자관에서는 사용할 수가 없다. 그렇다면 여기서  $V_0$ 의 값에 영향을 주는 요소를 살펴보자. 먼저 앞에서 언급되었듯이 저속 전자관의 경우 1차 입사 전자는 형광체의 표면에서 그 에너지를 모두 잃기 때문에 표면에서의 발광효율이 대단히 중요하다. 발광체 표면의 결함이든가, 불순물의 함유, 음이온 대전 등은 매우 심각한 것이 된다. 분석법에 의해 얻어진 형광체 ( $ZnCdS : Cu, Al$ 과  $ZnS : Ag, Al$ )의 표면상태와 발광효율간의 상관관계를 조사하는 과정에서 Kubonawa 등은 그들이 제조한 형광체의 경우, 표면이  $0.1\mu m$

정도의 불감층(Dead Layer)으로 덮여있음을 보고한 바 있다.<sup>[6]</sup> 이들 불감층은 결정표면에서의 격자 혼돈 때문에 형성된 땀글링결합(dangling bond)에 불순물이 화학흡착하여 만들어 지는 것으로 일단 만들어지면 제거하기가 매우 어렵다. 어쨌든 이같이 두꺼운 불감층을 갖는 형광체는 저속전자관용에서 1차 입사전자의 침투깊이가 수 Å임을 감안할 때 저전압용으로 사용할 수 없음이 쉽게 예측된다. 더욱이, CRT에서 음이온 대전을 방지하고 phosphor를 보호하기 위해 사용하고 있는 Alumina 막은  $V_0$ 을 증가시키고 고속에너지를 얻을 수 없는 평판 디스플레이의 구조적 결함 때문에 FED에서는 사용할 수가 없다. 궁극적으로 저전압용 형광체(막)은 표면오염에 대한 저항이 크며, 막 자체가 전도성을 띄어 대전을 방지할 수 있어야 하고 형광막을 제조할 때라든가 후공정에서 Film 오염을 최소화시켜야 한다. 또한 저속 전자관에서는 전자들의 침투깊이가 얇고 에너지가 작기 때문에 효율적인 2차 전자의 생성이나 적절한 휘도를 위해 형광체의 크기를 최적화하면서 1차 전자나 발광 파장보다 낮게하여 “투과성(透過性)”을 유지할 필요가 있겠다. 이는 또한 발광 빛의 난반사에 기인한 얼룩을 방지할 수 있어 높은 해상도에도 도움을 준다.

저전압 형광체의 개발에 있어서 문제가 되는 또 다른 요소중의 하나가 형광체의 “안정성”이다. 현재 사용되고 있는 CRT용 phosphor는 P22계로 sulfur에 기초한 화합물들이다. 그러나 이 같은 sulfide계의 형광체를 저속전자관인 FED에 사용할 경우 진공중에서 electron에 의해 분해된 sulfur가 Microtip에 흡착되어 Tip의 전자 방출 효율을 급격히 감소시키고 궁극적으로는 전체 디스플레이의 수명을 단축시킬 우려가 있다. 이 같은 현상은 sulfur가 반도체 물질 뿐만 아니라 금속에 대한 친화도가 매우 높기 때문에 spindt 계열의 Tip에서 매우 심하게 나타나고 있다.

궁극적으로 저전압용 형광체와 기존의 형광체와의 가장 큰 차이점은 1차 입사 전자 에너지가 작기 때문에 형광체로의 침투깊이가 낮고 2차 생성 전자 비율이 1보다 작아 휘도가 대단히 낮다는 것

이다. 이를 보상하기 위한 수단으로 높은 전류 밀도에서 형광체를 여기하는데 이로 인한 형광체의 절연성은 표면을 음으로 대전시켜 발광효율을 더욱 악화시키는 경향을 가지고 있다. 이같은 표면발광의 유효성은 형광막의 보호를 위한 보호막형성을 어렵게 하기도 한다. 다음절에서는 이같은 요건을 만족시키는 저전압용 형광체의 개발현황 및 연구방향을 살펴본다.

### III. 저전압용 형광체의 개발현황 및 연구방향

저전압용 형광체의 개발현황은 최근에 SID 학회에 발표된 H.Gray의 다음과 같은 문구에서 가장 극명하게 나타나 있다.<sup>[7]</sup>

“In fact, there are virtually no papers in the literature, which have adequately addressed reliability, failure mechanisms, and lifetime(of low-voltage phosphor).”

현재 저전압용 형광체로 상용화되어 성공적으로 쓰이고 있는 유일한 물질이 P15로 명명된 ZnO : Zn이다. ZnO : Zn는 발광효율이 좋으며 전도성이 뛰어나고( $\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 안정성도 좋아 Vacuum Fluorescence Display(VFD)에 널리 사용되고 있으며 프랑스의 Leti 연구소에서 처음으로 발표된 FED에서도 채택된 바 있다. 그러나, ZnO : Zn의 발광영역은 매우 넓어( $\geq 100\text{meV}$ ) 천연색 디스플레이의 형광체로는 적합하지가 않다. 그밖에 문헌에 보고된 저전압용 형광체를 요약하면 표 2와 같다.

표에서도 쉽게 알 수 있듯이 개발초기 단계에서는 단순히 기존의 CRT용 형광체에 전도성을 높이려는 쪽으로 연구가 진행되었다. 예를 들면  $\text{In}_2\text{O}_3$ 나  $\text{SnO}_2$ 를 10~30wt%씩 첨가하여 형광막의 전도성을 증대한다거나, 절연성 형광체를 열처리한다거나 혹은, doping 농도를 조절함으로써 전도성 처리를 행하는 방법이 시도된 바 있다.<sup>[8]</sup> 더 나아가 형광체의 모체를  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ,

〈표 2〉 Principal Phosphors for Low-voltage Operation.

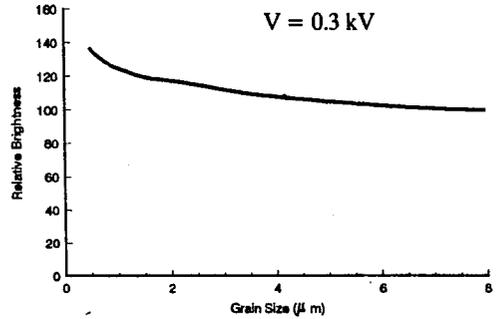
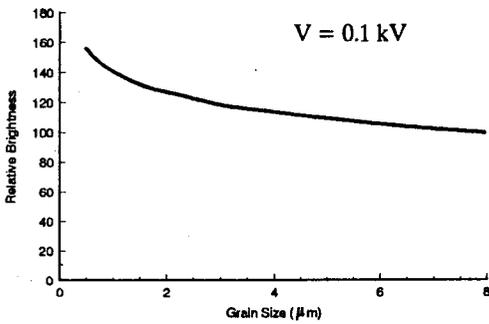
Composition	Emission			Persistence	Thershold Voltage(V)	JEDC Number
	Color	Peak	Half width			
ZnO : Zn	Blue-Green	505		—	2.2	P-15
ZnS : Ag,Cl+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Blue	452	—	—	12	
ZnS : Ag,Al,Zn	Blue	445	—	—	10	
(Zn,Cd)S : Ag,Al+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Blue	460	—	—	10	
(Zn,Mg)O : Zn	Blue	—	—	—	—	
ZnS : Cu,Al+ In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Green	530	—	—	9	
ZnS : Cu,Al,Zn	Green	525	—	—	15	
ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Mn	Green	505	30	—	—	
(Zn,Cd)S : AgCl+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Red	665	—	—	5	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S : Eu + In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Red	626	—	—	15	
(Zn,Cd)S : Ag,Al	Red	685	—	—	5	
(Zn,Cd)S : Ag,Al+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Red	685	—	—	5	
CaTiO <sub>3</sub> : Pr	Red	610	20	—	—	

등 전도성이 좋은 물질을 택하여 활성화하는 방법이 연구되기도 한다.<sup>[9, 10]</sup> 이처럼 절연성 형광체에 전도성을 띄게함으로써 표면발광효율을 높이려는 노력외에 기존의 형광체를 적절히 표면처리함으로써(예를 들면 fluidized bed를 이용한 gas 처리, 산화제/환원제를 이용한 표면 식각) 불감층을 제거하여 저전압에서의 발광 효율을 높이려는 방법 등이 진행되고 있다.<sup>[11]</sup>

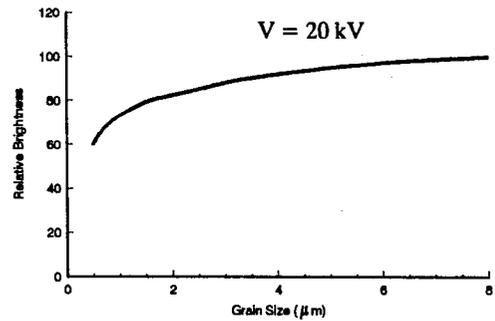
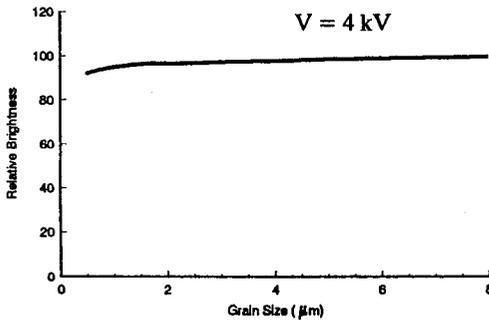
저전압 형광체의 제조에 있어서 표면발광 효율과 관련하여 고려하여야 할 중요한 설계변수 중의 하나가 형광체의 입자크기(grain size)이다. 형광체의 입자크기를 작게하면 발광광자의 산란이나 형광체로의 흡수가 증대하여 발광효율이 떨어지는 것이 일반적이다. 그러나, 1차 입사전자의 에너지가 작을 때는 형광체로의 침투깊이가 얇고 2차 전자의 생성이 미약하기 때문에 형광체의 투과성이 매우 중요해진다. 이들 투과성은 형광체의 입자크기가 전자빔의 크기보다 작을 때 가장 잘 확보될 수 있다. 또한, 입사에너지가 작아질수록 그림 2에서 보듯이 표면에서의 발광현상이 우세해지기 때문에 형광체 표면에서의 비발광성 재결합(Nonradiative Recombination)을 최소한으로 억제할 수만 있다면 단위 부피당 표면적이 넓을 때 즉, 형광체의 입자크기가 작을 때 최대 발광 효율을 유지할 수 있음을 예측할 수 있다. 이같은 상반

된 현상으로부터 최대 발광 효율을 위한 적정 입자크기가 존재함을 알 수 있다. 이같은 주장을 입증할 만한 실험적 결과가 그림 3인데 이는 田中の 실험결과<sup>[12]</sup>를 근거로 가속전압과 형광체의 입자크기를 변수로 휘발광도를 표시한 것이다.

저속전자관(저전압)에서의 형광체의 발광 특성은 고속전자관(고전압)에서의 발광특성과 판이함을 보여주고 있는데 이는 형광체 표면에서의 발광 효율과 직접적인 관계를 가지고 있는 것으로 입자크기나, 전자침투깊이, 형광체의 표면상태에 따른 발광효율에 관한 이론적연구가 곧 발표될 것이다.<sup>[13]</sup> 형광체의 제조관점에서 이는 저전압에서 최대발광효율을 유지하기 위해 형광체의 표면상태를 안정되게 유지하는 문제일 뿐 아니라 막제조공정시 발생할 수 있는 반응-오염 방지 등 매우 세심한 공정조건을 요구하고 있다. 이들 작은 입자는 높은 해상도를 얻는 데에도 많은 도움이 되고 있다. 적어도 1 $\mu$ m 정도의 입도를 가져야 하는 것으로 알려졌다.<sup>[14]</sup> 그러나, 재래의 소성법에 의한 형광체의 제조는 분쇄법에 의존하고 있으며 이때 전형적으로 얻어지는 입도는  $\sim 3\mu$ m 정도이다. 이렇게 얻어지는 형광체의 입도를 줄이기 위해서는 오랜 분쇄시간을 요하는데 이는 불순물의 혼입이나, 입자표면의 결함을 야기하여 발광효율의 저하를 결과한다.<sup>[6]</sup> 따라서 위에서 언급된 결정성, 전도성외에



(a) Low-voltage Characteristics



(b) High-voltage Characteristics

〈그림 3〉 Luminescence characteristics of phosphors as a function of anode voltage in ZnS : Ag,Al.

입도를 조정하기 위한 새로운 방법의 형광체 합성 방법이 제안되고 있다. 이들은 초미립자 분체의 제조 방법으로 널리 알려진 열수결정성장법(Hydrothermal methods), 균일용액 침전법(Homogeneous Precipitation), 유기전구체분해법(Decomposition of Organic Precursors), 졸-겔법(sol-gel methods) 등으로 아직은 연구개발단계에 머무르고 있다.

형광체의 개발에 있어서 반드시 고려하여야 할 것 중의 하나가 형광체 자체의 안정성 뿐만 아니라 사용되는 디스플레이의 신뢰성에 대한 영향이다. 즉 형광체가 시간이 지남에 따라 퇴화되거나 혹은 더 악화된 상황으로 형광체로부터의 화합물이 디스플레이를 오염시켜 제기능을 못하게 하는 일이 생기면 그 형광체는 사용할 수가 없다. 표 2의 저전압용 형광체는 쉽게 산화물계와 황화물계로 구분된다. 황화물(S based-phosphor)계는 비황화물계에 비해 효율은 대단히 높으나 입사된 전자에 의

해 분해된 sulfur가 Microtip에 오염되어 전자방출을 현저히 떨어뜨릴 수 있어 사용가능성에 대한 신빙성이 적다고 본다.<sup>[15]</sup> 이같은 형광체의 분해현상은 막제조법이나 microtip의 제조 방법에 의해 극복될 수 있다고 하나 그 방법은 아직 모호하다. 이같은 관점에서 Vecht 등에 의한 형광체의 개발 방향은 주목할 만하다.<sup>[14]</sup>

궁극적으로 이같은 형광체를 성공적으로 실제 FED에 사용할 수 있는지의 여부는 그 효율(efficiency), 색포화도(Color Saturation), 해상도(Resolution), 사용전압(operating current), 안정성(Stability) 관점에서 평가되어야 할 것이기 때문에 현재까지 가장 성공적이었던 CRT 형광체나, 색포화도 면에서 우수한 Lamp용 형광체를 근간으로 한 저전압용 형광체를 개발하려는 움직임은 당연한 것이라고 보여진다.

앞에서 언급된 기본적인 Host Material과

Activator, Sensitizer가 결정되면 이들은 궁극적으로 공정관점에서 불순물이 배제된 전도성 미립자를 제조하여 투과성이 보장되며 표면에서의 발광 효율이 뛰어난 “형광막”을 제조하는 것이다. 따라서 저전압용 형광체의 개발은 결정성이 뛰어난 전도성의 초미립자 제조와 막제조 공정으로 나누어 생각해 볼 수 있다. 현재 FED에 활용하기 위해 사용되는 막제조법에는 인쇄법(Screen Printing Method), 사진식각법(Photolithography), 전해사진식각법(electrophotolithography), 증발법(evaporation), 스퍼터링법, 열분무법(Spray Pyrolysis), 화학증착법(Chemical Vapor Deposition), 분자살 방법(Molecular Beam Epitaxy), 원자적층성장법(Atomic Layer Epitaxy) 등 매우 다양하다. 그러나, 현재 사용되고 있는 방법은 인쇄법과 사진식각법에 국한되어 있으며 그외의 방법들은 아직 연구 단계에 머무르고 있다. 이같은 새로운 막성장법이 새삼스럽게 거론되고 있는 이유는 표면발광 효율과 투과성이 중요해짐에 따라 표면의 오염제거, 막제조공정시 청정도 유지, 막도포량의 조정, 막두께의 조정 등이 기존의 CRT에 사용되는 형광막 제조에서와는 달리 매우 중요해지기 때문에 반도체 IC 제조공정에 활용되는 기술들이 필연적으로 채택될 것이라 믿어진다.

#### IV. 맺음말

지금까지 살펴본 바와 같이 저전압 형광체의 개발은 제조공정 뿐만 아니라 재료 그 자체의 개발을 수반하기 때문에 많은 기초자료의 축적을 요구한다. 그러나, 형광체의 원재료는 일방적으로 수입에 의존하고 있었기 때문에 새로운 소재의 개발을 위한 국내의 기술축적은 매우 미약한 편이며 재료개발이 갖는 특유의 폐쇄성으로 원활한 정보교환이 이루어지지 않아 개발에 어려움을 갖는 것이 현실이다. 이런 점에서 최근에 미국의 Georgia Institute of Technology가 중심이 되어 산·학·연이 참가하고 있는 PTCOE(Phosphor Technology Cen-

ter of Excellence)의 설립은 시사하는 바가 크다고 본다. 다행히 우리나라에서도 형광체 연구회가 94년 11월에 발족되어 정기적인 정보교류의 장을 마련하고 있을 뿐 아니라, 저전압 형광체의 자체개발에 대한 요구도 대단히 높아 연구분위기는 만들어져 나가고 있다고 보여진다. 이같은 기술개발의 요구가 많은 관련 전문인들의 참여를 유도할 수 있기를 기대한다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 이 종덕, “FED(Field Emission Display)” 전자공학회지, vol. 22, No.3 (1995)
- [2] R. Meyer, “Recent development on microtips display at Leti,” 4th Int. Conf. on Vacuum Microelectronics(Nagahama, Japan, 1991).
- [3] A. G. Chakhovski, W. Dawson Kesiing, Johann T. Trujiuo, and C.E. Hunt, “Phosphor selection constraints in application of gated field-emission microcathodes to flat panel displays,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, 12 (2), 785(1994).
- [4] 모 선일, “발광과 형광체”, 화학세계 32권 6호 600(1992)
- [5] 鹽谷繁雄外, “光物性” 朝倉書店, 508 (1984).
- [6] S. Kuboniwa, T. Heshina, T. Narahara, and M. Kanamaru, “Effects of comminution on the luminescence of phosphors”, *J. Electrochem. Soc.*, vol.120.,no. 12, 1734 (1973).
- [7] H.F. Gray, “Electron source technology behind field emitter displays,” SID '94 IDRC, Oct. 10-13, Monterey, California, 440(1994).
- [8] A. Kagami, T. Hase, United States Patent 4 831 269, 16-05-89.

- [9] H.Kukimoto, S. Oda and T. Nakayama, J. Lumines., 18/19, 365(1979).
- [10] A. Vecht, D.W. Smith, S.S. Chadha and C. S. Gibbars, "New Electron Excited Light Emitting Materials", *J.Vac. Sci. Technol.*, B. 12(2), 781(1994).
- [11] Personal communication with G. Sorce in Phosphor Technology Ltd.
- [12] 田中寛治 外, 일본특허 平5-251023.
- [13] J.S. Yoo and J.D. Lee, "Surface Recombination and Diffusion Processes in the Phosphor under Low Voltage Operation", Submitted to J. Appl. Phys. for publication.
- [14] A. Vecht, "Advances in Phosphor Materials for Display Application", SID 94IDRC, Digest, 86(1994).
- [15] S. Itoh, T. Kimijuka, and T. Tonegawa, "Degradation Mechanism for low voltage cathodoluminescence of sulfide phosphor", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 6, 1819 (1989).

저 자 소 개



柳 在 秀

1982년 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)  
 1984년 코리아 엔지니어링 (엔지니어)  
 1987년 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학석사)  
 1991년 미국 University of Florida (박사)

1992년~1994년 삼성종합기술원 (연구원)  
 1994년~현재 중앙대학교 공과대학 화학공학과 (조교수)



李 鍾 德

1966년 서울대학교 문리대 물리학과 (이학사)  
 1968년~1970년 서울대학교 공과대학 응용물리학과 (조교)  
 1970년~1975년 미국 University of North Carolina at Chapel Hill (조교, 연구원)

1975년 미국 University of North Carolina at Chapel Hill 물리학과 (이학박사)  
 1975년~1978년 경북대학교 공과대학 전자공학과 (조교수)  
 1978년~1983년 한국전자기술연구소 (책임연구원, 연구부장)  
 1985년~1989년 서울대학교 반도체공동연구소 (연구부장, 소장)  
 1983년~현재 서울대학교 공과대학 전자공학과 (부교수, 교수)