

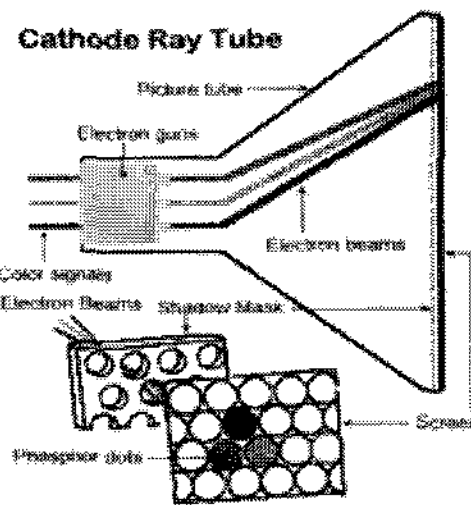
기술 특 집

# 디스플레이용 형광체 재료의 기술 동향

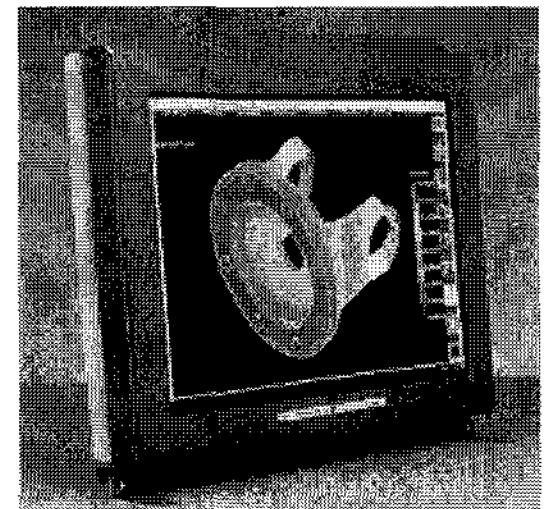
정 하 균 (한국화학연구원 화학소재연구단)

## I. 서 론

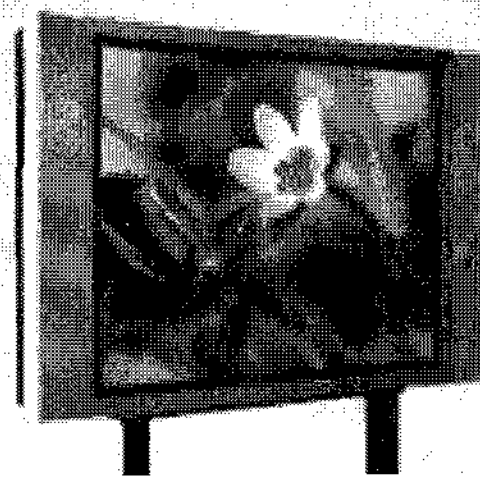
CRT, PDP, FED 및 EL과 같은 정보디스플레이 장치에서 실제로 빛을 발광함으로써 화상을 표현하는 성분이고 램프, LED와 같은 광원 장치에서 빛을 발산하는 성분이 형광체이다. 형광체는 다양한 형태의 에너지를 흡수하여 그 물질이 갖는 고유한 에너지 차이에 의해 가시광선으로 전환시켜 주는 한마디로 에너지 변환 물질이라고 할 수 있으며, 통상 유기물보다는 무기물로 이루어져 있는 것이 많다. [그림 1]에 외부 에너지의 흡수, 여기 에너지 전달, 여기상태에서의 에너지 이완 및 발광과정으로 구성되는 형광체의 발광 메커니즘을 제시하였다. 정보디스플레이나 조명에 사용되는 대부분의 형광체는 근원적으로 가시광을 발산하는 것이 주 역할이기 때문에 형광체를 여기시키는 에너지원의 형태에 따라서 형광체의 종류 및 [그림 2]와 같은 그 응용 분야가 정해진다. 정보디스플레이 기술에는 외부 에너지 여기원으로 형광체를 발광시켜 화상을 표현하는 발광형(Emissive type) 방식과 후면 광원으로부터 발산되는 백색광을 필터하여 색을 나타내는 비발광형(Non-emissive type) 방식이 있다. 최근 기술적, 산업적으로 비약적인 발전을 이루어 평판디스플레이 분야에서 가장 큰 시장을 형성하고 있는 PDP와



CRT



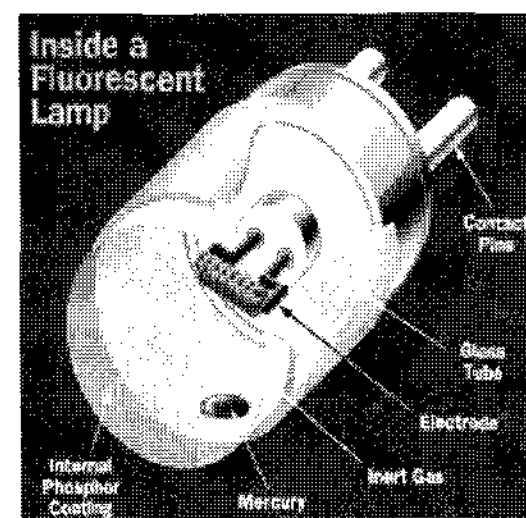
FED



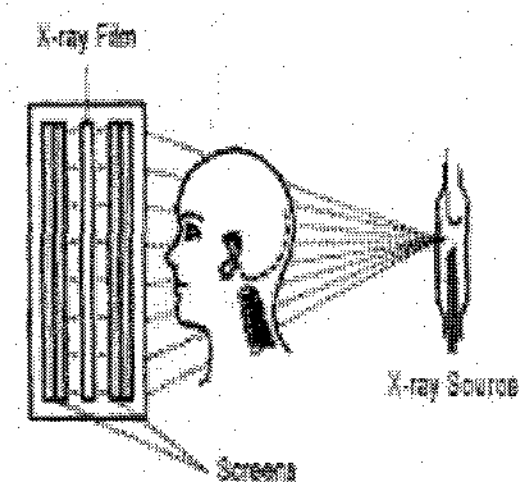
PDP



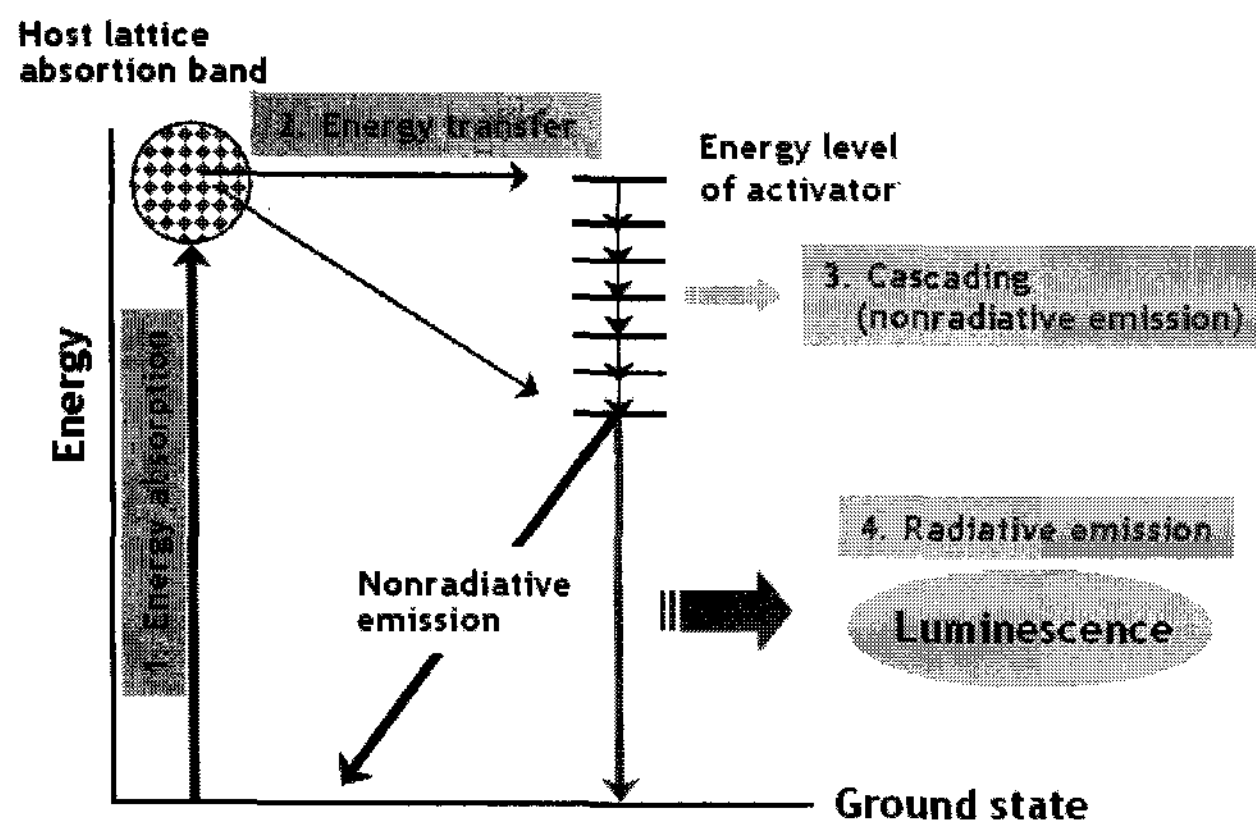
LED



Lamp



X-Ray screen



[그림 1] 형광체의 발광 메커니즘

[그림 2] 형광체의 활용 분야

LCD가 각기 발광형과 비발광형 방식을 대표하는 디스플레이 장치이다. 주지하고 있는 바와 같이 디스플레이의 방식이 발광형이든 비발광형이든 형광체가 핵심적인 소재로 사용되며, 형광체의 발광특성이 디스플레이의 성능을 좌우하는 직접적인 요소로 작용하기 때문에 우수한 특성을 지닌 형광체를 개발하기 위한 시도가 끊임없이 이어져 왔다. 이미 실용화된 형광체들은 각 디스플레이에 적합하도록 개발되어 왔

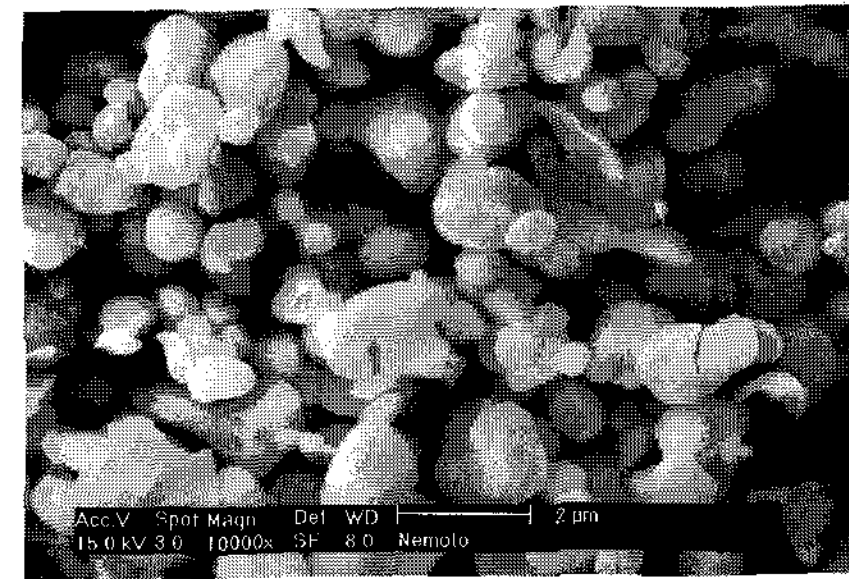
지만 아직도 실제의 구동 환경에서는 발광특성이 만족할만한 수준에 이르지 못하여 형광체의 성능 개선이 요구되고 있다.

본고에서는 대표적인 발광형 디스플레이인 PDP와 비발광형 디스플레이인 LCD의 차세대 후면광원으로 적용이 유력한 LED용 형광체의 최근 기술 동향에 대하여 알아보고자 한다.

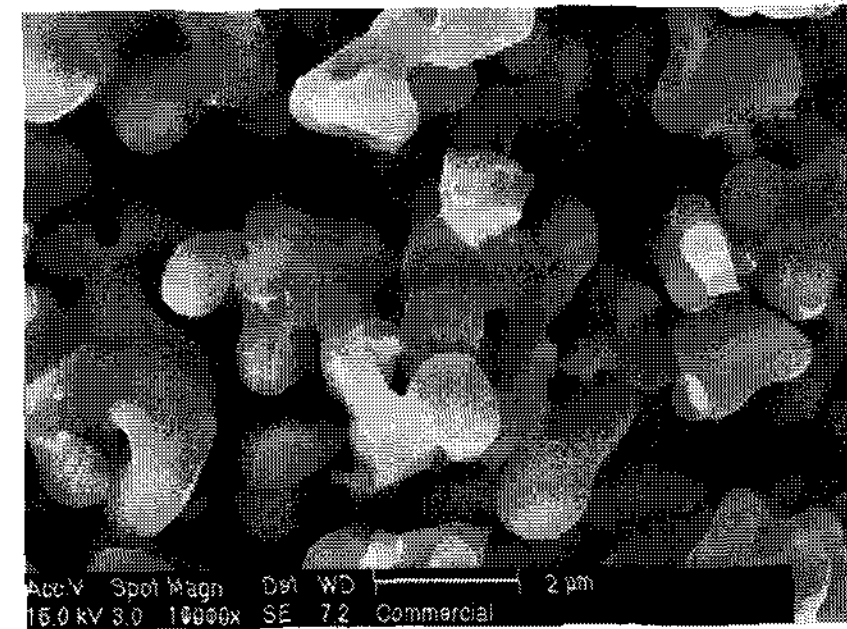
## II. PDP 형광체 재료의 기술 현황

대면적 평판디스플레이로서 가장 경쟁력 갖추고 있는 디스플레이 중 하나가 PDP이다. 지난 수 십 년 동안의 연구 개발로 휘도, 발광효율, 해상도, 수명 및 명암비와 같은 PDP의 성능이 획기적으로 개선됨에 따라 현재 40인치급 이상의 대면적 벽걸이형 TV로 양산화되고 있다. 그렇지만 PDP가 더욱 널리 보급되기 위해서는 저 전력소비를 위한 고효율화와 보다 긴 수명을 위한 신뢰성과 같은 성능 개선에 대한 필요성이 여전히 존재한다. 일반적으로 PDP의 효율은 진공자외선 방출 효율, 진공자외선에서 형광체로의 전이 효율 및 가시선의 출력 효율 등에 크게 의존하게 되며 이러한 요소들은 패널 구조, 방전기체의 조성, 형광체, MgO 보호막과 구동 도식(Driving scheme)에 의해 영향 받는다.<sup>[1]</sup> 또한 형광체와 MgO 보호막은 PDP의 수명에 대해서도 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 궁극적으로 PDP 형광체는 가시광을 만들어내기 위하여 Xe-Ne의 기체 방전으로 147nm 파장의 Xe 공명선과 172nm 주변의 Xe<sub>2</sub> 분자 밴드의 방출에 의해 초래되는 진공자외선에 의해 여기된다. 형광체들은 하판 방전셀 내에 20~40 μm 두께의 형광막으로 입혀져서 진공자외선을 가시광으로 전환시킬 뿐만 아니라 방출되는 가시광을 셀 바깥쪽으로 반사시키는 역할을 한다. 따라서 PDP 형광체는 기본적으로 147nm와 172nm 파장을 효율적으로 흡수하여야 하고 입자크기 및 형상이 제어되어야 하며, 패널 제작 및 작동에 따른 안정성과 적은 온도 의존성 그리고 가시광에 대한 높은 반사율을 나타내야 한다. [그림 3]은 상용의 PDP용 RGB 형광체들에 대하여 주사전자현미경으로 관찰한 입자형상을 보여준다. 형광체 생산업체로는 카세이(KASEI), 니치아(NICHIA), 오스람(OSRAM SYLVANIA)사가 PDP용 형광체 세계시장의 3분의 2 정도를 점유하고 있으며 국내업체로 LG화학과 삼성SDI에서 일부를 제조하고 있다.<sup>[2]</sup>

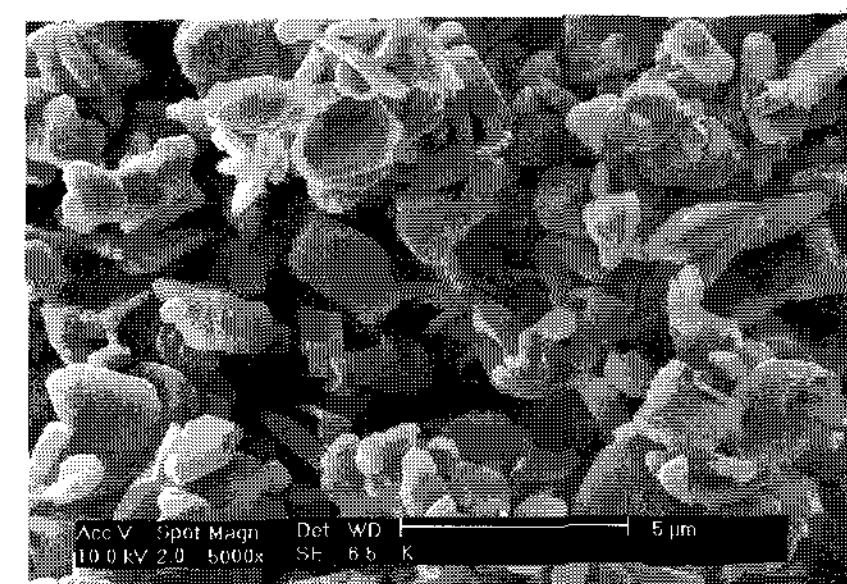
현재 PDP에서는 청색 발광용으로 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM), 녹색 발광을 위해 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> (ZSM), 적색 발광으로 (Y, Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (YGB)와 같은 화학적 조성을 갖는 형광체들이 사용된다. [그림 4]에 대표적인 적색, 녹색 및 청색 형광체들의 발광스펙트럼을 나타내었다. 이 형광체들은 보통 진공자외선 여기 하에 높은 발광효율을 나타내지만 실제 적용 면에서 여전히 극복해야 할 문제들이 남아 있다. 가장 심각한 문제는 패널 제조 및 패널의 작동에 따른 효율 손실과 색순도의 저하를 초래하는 BAM 형광체의 열



(Red)



(Green)

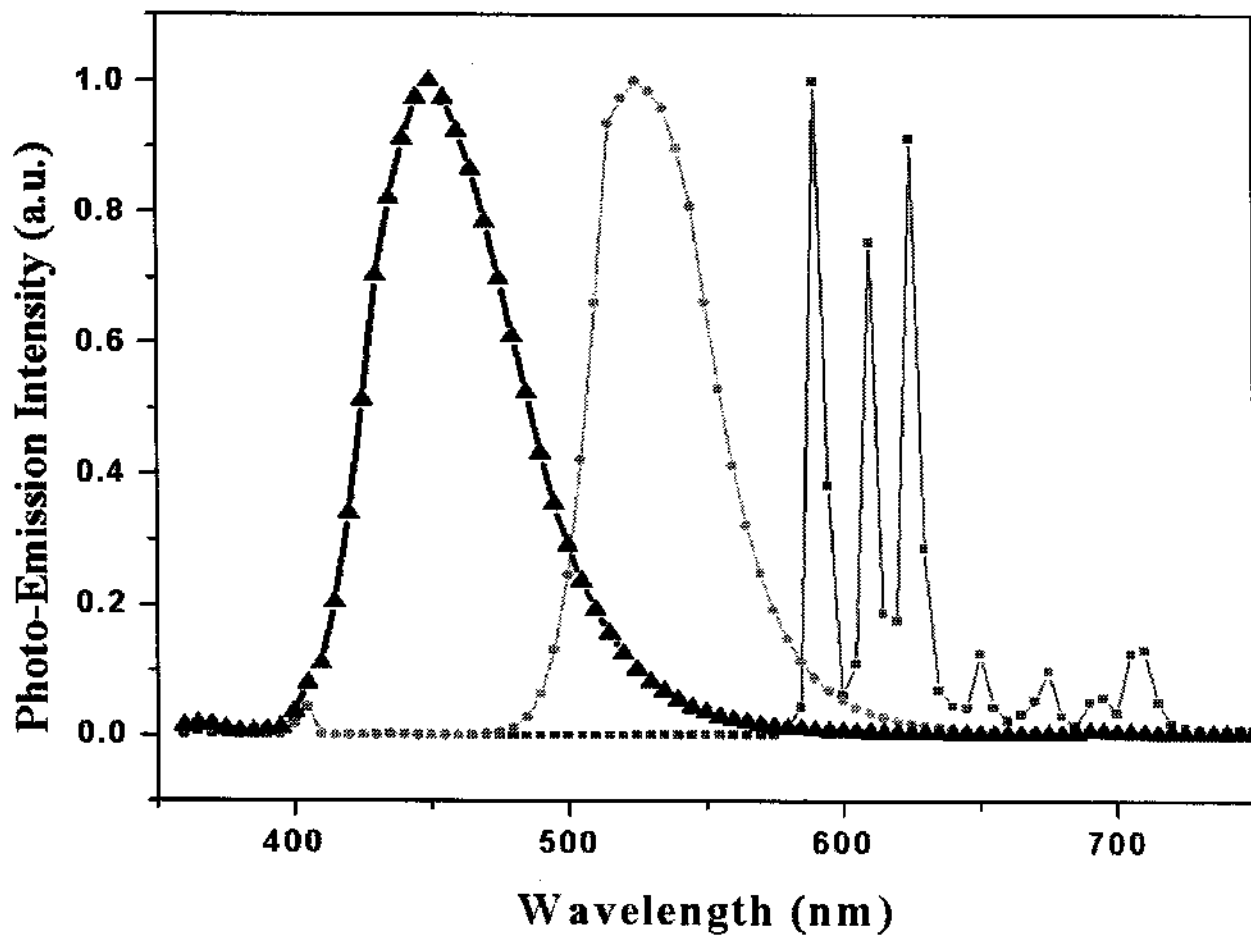


(Blue)

[그림 3] PDP용 RGB 형광체들의 입자 형상

화이다. 얼마 전까지 PDP 형광체 부문에서는 실제 응용에 있어 상대적으로 문제가 적은 적색 형광체보다는 시스템 구동에 따른 열화와 수명에 문제가 있는 청색 및 녹색 형광체에 대한 연구개발 보고가 대세를 이루고 있었다. 그리고 형광체의 합성방법, 표면처리 방법 등을 개량하여 PDP 발광효율을 개선시키기 위한 개발이 많이 시도되었으나 발광효율이 향상될 수 있는 여지가 적으므로 형광체 표면 전위의 전압특성을 조절하는 것으로 PDP의 저 소비전력화에 개발이 집중되었다. 재료 자체적으로 청색 형광체의 초기열화와 수명, 녹색 형광체의 긴 잔광시간, 적색 형광체의 색순도 등이 극복되어야 할 문제였으나, 최근에는 청색의 휘도가 많이 개선됐고 수명도 5~6만 시간까지 향상됨으로써 상대적으로 녹색 형광체의 수명과 적색 형광체의 잔광시간 및 수명이 문제로 부각되었다. 한편으로는 상용화되어 있는 PDP용 형광체들의 근본적 문제점들을 개선시키려는 연구는 활발히 진행되고 있으나 휘도 증대나 진공자외선 여기 하에서의 발광특성 개선에 한계가 있기 때문에 이에 따라 기존의 한계





[그림 4] PDP용 RGB 형광체들의 발광스펙트럼

를 극복할 수 있는 새로운 조성의 형광체를 개발하려는 움직임도 있어 왔으나 아직 뚜렷한 성과는 보고되지 않았다.

### 1. 적색형광체

PDP에 주로 사용되고 있는 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색형광체는 147nm와 172nm의 여기파장에 대한 양자효율이 각기 84%와 82%로 이제까지 제안된 여러 적색형광체들 중에서 발광효율이 가장 높다. 뿐만 아니라 열처리 공정 및 진공자외선 조사 조건 하에서도 비교적 뛰어난 안정성을 가지고 있다.<sup>[3]</sup> 하지만 YGB는 발광스펙트럼에서 주황색 영역에 위치하는 591nm에 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub> 전이로 인한 강한 발광피크를 갖기 때문에 PDP에서 좋지 않은 색순도를 초래한다. 이러한 문제를 극복하기 위해, 주황색 발광을 차단하려고 칼라 필터가 사용되는데, 이는 결과적으로 적색 이미지의 휘도 감소를 유발하게 된다. 실제 PDP 제조 시 많이 사용되는 다른 방법으로는 600~625nm 사이에서 강한 적색 발광을 나타내는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu 및 YPO<sub>4</sub>:Eu 등의 형광체를 YGB 형광체와 혼합하여 사용하는 것이 있지만 이 경우에도 적색의 휘도 감소를 수반하는 것으로 알려져 있다.

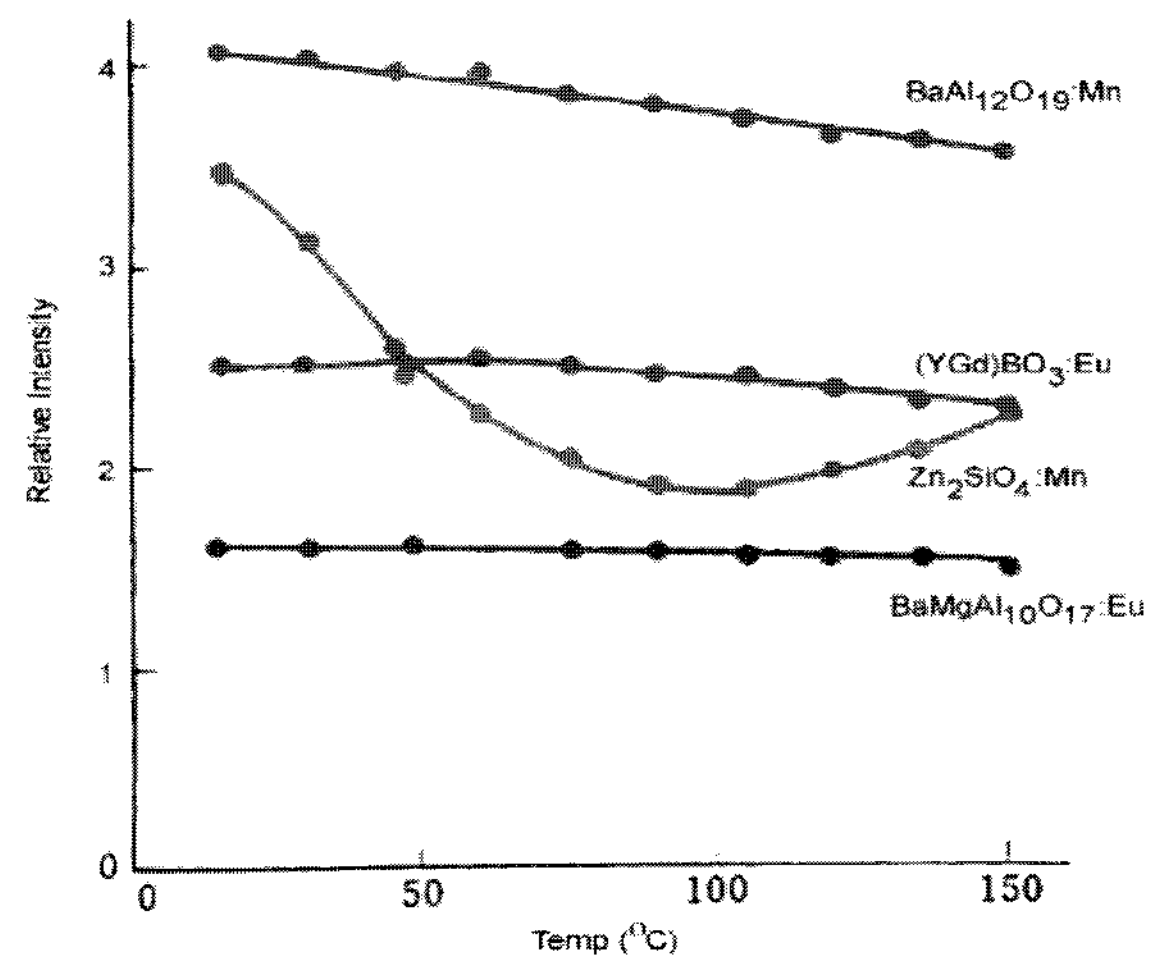
최근의 문헌들에 보고되는 적색 형광체에 관한 개발동향에 따르면, 보다 높은 발광효율을 나타내고 더욱 순수한 색순도를 갖는 적색 형광체를 얻기 위한 많은 도전들이 이루어졌다.<sup>[4-6]</sup> YGB에 Bi<sup>3+</sup> 이온을 일부 혼입시키면 Bi<sup>3+</sup>가 진공자외선 영역에서의 흡수를 증가시키는 보조 활성화제의 역할을 함으로써 더 높은 발광효율이 유도되었다. 상용의 적색 형광체에 Lu 성분이 추가로 첨가된 (Y,Gd,Lu)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>는 YGB에 비교하여 휘도를 약 20% 증가시키고 YGB 적색 형광체 입자를 나노결정으로 만들면 발광효율과 색순도의 개선이 얻어질 수 있었다. 한편, (Y,Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 조성의 적색 형광체는 상용의 적색보다 색순도가 개선된 결과를 보여주었다. 이 형광체는 Eu<sup>3+</sup>의 <sup>5</sup>D<sub>0</sub>로부터 <sup>7</sup>F<sub>2</sub>로의 전이에 따른 611nm 파장에 강한 발광피크를 나타냄으로서 YGB보다 우수한 색순도 그리고 필터를 사용한 YGB보다 더 높은 휘도를 초래하지만 진공자외선 조사에 대한 안정성이 그다

지 좋지 않은 것으로 분석되었다. 색좌표의 개선 측면에서 Eu<sup>3+</sup> 이온이 도핑된 BaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 및 (Y,Ln)VO<sub>4</sub> (Ln=Gd,La) 등이 진공자외선 여기 하에서 좋은 발광특성을 나타내며 색좌표도 우수한 것으로 보고되었으나, 이 형광체들은 기존의 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 적색 형광체에 비해 휘도가 낮아 (Y,Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>를 대체하여 실용화되기는 어려울 것으로 보인다. 그 밖에 최근에 Y<sub>0.9</sub>(P<sub>0.92</sub>V<sub>0.03</sub>Nb<sub>0.05</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, NaLnGeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, BaZr(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 및 SrAl<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>3+</sup>, GdSr(B<sub>x</sub>P<sub>2-x</sub>)O<sub>5.5-7.5</sub>:Eu<sub>0.1</sub> 그리고 Sr<sub>3</sub>Gd(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup>와 같은 몇몇 신조성의 적색 형광체들이 합성되어 진공자외선 여기 하에서의 발광특성이 조사되었다. Y<sub>0.9</sub>(P<sub>0.92</sub>V<sub>0.03</sub>Nb<sub>0.05</sub>)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>는 발광효율과 색순도가 상용의 적색 형광체 YGB에 필적할 만하고, NaLnGeO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>나 GdSr(B<sub>x</sub>P<sub>2-x</sub>)O<sub>5.5-7.5</sub>:Eu<sub>0.1</sub>의 발광효율이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> 보다 좋은 것으로 보고되기도 하였다.<sup>[7-9]</sup> PDP에 실제 사용이 가능한 새로운 적색형광체가 되기 위해서는 YGB 형광체보다는 상대적으로 높은 효율, 좋은 색순도 그리고 짧은 잔광시간을 나타내고 PDP 시스템 내에서 뛰어난 안정성을 가져야 하는데 이 조건들을 모두 충족하기가 결코 쉽지 않다.

Eu<sup>3+</sup> 이온을 활성화제로 이용하는 경우에 적색 형광체는 선발광(Line spectrum)을 나타내게 된다. 형광체의 휘도는 발광스펙트럼 상의 피크 면적이 넓을수록 유리하다는 점을 감안하면 이상적인 적색 발광으로는 600~650nm 사이에서 띠발광(Band spectrum)을 하는 것이 좋지만 아직까지 진공자외선 여기 하에서 띠발광을 나타내면서 우수한 발광특성을 보이는 형광체에 관한 보고는 거의 없는 상태이다.

### 2. 녹색형광체

녹색 형광체로 가장 많이 사용되는 ZSM은 147nm와 172nm의 여기파장에 대한 양자효율이 각기 77%와 82%로 진공자외선 여기 하에 높은 휘도를 나타내고 열화 및 진공자외선 조사에 대한 내성이 강해 수명이 길다는 장점이 있어 주로 사용되고 있으나, 적색이나 청색 형광체에 비하여 상대



[그림 5] PDP용 형광체 휘도의 온도 의존성

적으로 더 많은 문제점을 가지고 있다. 진공자외선 여기 하에  $Mn^{2+}$  이온의  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  전이가 잔광시간이 길다는 것과 [그림 5]에서처럼 발광 휘도의 켄칭 온도가 낮다는 것 그리고 BAM보다는 심하지 않지만 패널에서 구동하는 동안 발생하는 열화이다. 당초 ZSM 형광체에서 가장 문제가 되는 것은 긴 잔광시간을 나타내는 것이었다. 이 형광체의 발광강도 및 잔광시간은 Mn의 농도에 크게 의존하는데, 진공자외선 여기 하에서 최대 발광강도를 나타내는 Mn의 농도는 2~4mol% 사이에서 관찰된다. 하지만 이러한 농도 범위에서는 잔광시간이 17ms 이상으로 매우 길기 때문에 현재는 Mn의 농도를 8~12mol% 정도로 하여 잔광시간은 5ms 정도로 줄이고 합성기술의 진보로 휘도를 올린 녹색 조성이 PDP에 채용되고 있다.

ZSM 형광체는 제조과정 중에 ZnO가  $SiO_2$  보다 증기압이 커서 휘발되는 문제로 인하여 형광체 결정의 표면이 과잉의  $SiO_2$ 로 덮여있게 되어 입자표면이 음전하로 대전됨으로써 결과적으로 방전 개시 전압이 높아지고 구동시 저해조 상태로 방전이 일어나지 않는 문제가 발생한다. 그래서 ZSM 형광층으로 이루어진 녹색 셀은 적색이나 청색 셀과 비교하여 높은 방전전압을 요구한다. 이러한 방전 문제는 분명히 실리케이트 모체의 표면 특성에 의존하는 것으로 전하 문제는 녹색뿐만 아니라 적색 및 청색 형광체를 개발하는데 있어서도 중요하다. 이에 따라 잔광시간과 방전전압에서 문제가 없는  $YBO_3:Tb$ ,  $YPO_3:Tb$  및  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$  형광체 등을 단독이나 혼용하여 활용하려는 움직임이 있으나 색좌표가 나쁘거나 잔광시간이 길다는 문제점이 있어, 최근에는 ZMS 형광체의 표면에 양의 전하를 부여하여 방전특성을 개선시키려는 노력들이 주로 이루어져 왔다. 한 방법으로 코팅에 의해 이를 극복하려는 시도가 있어 왔으나 표면 상태를 완전히 양의 값으로 만들기가 어렵고 또한 코팅 처리는 그 자체로 형광체의 휘도를 저하시키게 된다. 방전 특성을 개선시키기 위해 ZMS 형광체 분말의 표면을 2차 전자방출 계수가 크고 양전하 표면을 갖는  $MgO$ 를 코팅하였는데, 결과적으로  $MgO$  코팅에 따른 형광체의 휘도는 약간 떨어지지만 패널 상에서 휘도나 효율이 증가하는 것으로 조사되었다. 이외에도 표면전하를 양의 값으로 부여하기 위해 ZMS 형광체 입자에 코팅 가능한 물질로  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  등이 제시되기도 하였다.  $YBO_3:Tb$  녹색 조성은 ZSM과 비교하여 발광 휘도, 색좌표 및 잔광특성에서 그다지 우수하지 않지만 표면전하가 양의 값을 가지므로 방전특성이 우수하고 진공자외선 조사와 이온 충격에도 내성을 가져 수명 특성도 뛰어나다. 한편, 최근에 PDP의 효율을 향상시키기 위한 다른 방법으로 방전가스 중의 Xe 함량을 증가시키는 경향이 있는데, 이에 대해 ZSM은 Xe의 함량이 증가함에 따라 휘도가 단시간에 포화돼 버린다는 문제가 있지만  $YBO_3:Tb$ 은 147nm 여기시보다 172nm 여기 시에 발광 휘도가 더 우수하므로 Xe이 고농도로 존재하는 상태에서 우수한 발광특성을 나타낼 수 있다.  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 의 경우는 ZSM이나  $YBO_3:Tb$ 과 비교하여 대부분의 특성이 양호하지 않으나 색좌표 특성만은 우수하여 녹색 형광체의 색좌표 보정에 많이 사용되고 있다. 하지만 잔광이 상대

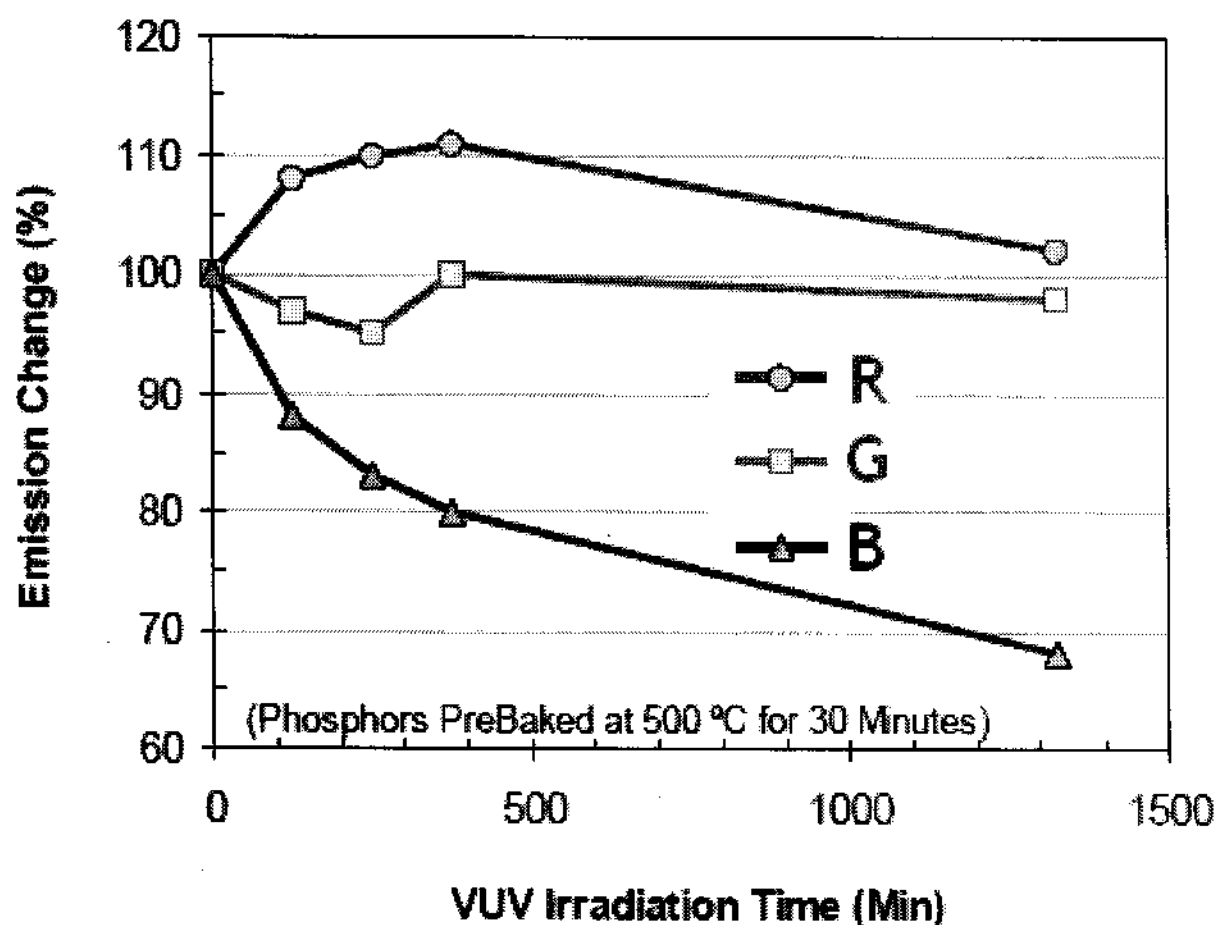
적으로 길고 특히 진공자외선에 대한 수명특성이 나쁘다는 문제를 가지고 있다. 따라서 녹색 형광체로서 PDP의 요구 특성을 모두 만족시키는 단일 조성은 아직 개발되어 있지 않기에 각각의 문제점을 가지고 단일 조성의 형광체를 사용하거나 또는 각종의 형광체들을 혼합함으로써 문제점들을 해결하려고 하나 여러 종류의 형광체를 혼합할 때 반드시 바람직한 특성만이 나타나는 것이 아니기 때문에 여전히 문제점이 남게 된다.

신조성 녹색 후보물질로 최근의 문헌에 다루어진 조성으로는 130nm와 225nm의 진공자외선 영역에서 흡수율이 좋은  $BaZr(BO_3)_2:Tb$  조성과 ZSM에 비하여 높은 여기 흡수율과 진공자외선 조사에 의한 열화에 대한 우수한 내성을 가지고 515nm 파장에서 높은 발광강도를 나타내는  $La_2Al_{22}O_{36}:Mn, Li$  조성이 제시되었으며, 장기간의 진공자외선의 조사에 의해서도 휘도 저하가 매우 적은  $CaGdGaO_4:Tb$ 과 휘도가 개선된  $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$  조성 등이 보고되었다.<sup>[4], [10-11]</sup> 그러나 이러한 신조성 녹색형광체들도 색순도, 안정성 등에 관한 문제를 가지고 있어 아직까지는 실제로 적용되지 못하고 있다.

### 3. 청색형광체

$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$  형광체는 진공자외선 여기 하에서 우수한 발광휘도를 나타내고 좋은 색좌표를 가져 현재 PDP용 청색으로 이용되고 있으나 패널 제작과정 중에 가해지는 열처리 공정과 패널 구동에 따라 진공자외선 조사에 의한 열화가 적색과 녹색 형광체에 비해 상대적으로 심하게 일어난다. 따라서 청색 형광체의 이러한 문제를 극복하기 위한 연구개발이 많이 수행되어 왔다. BAM 형광체의 열화 특성을 개선시키려는 노력 중 하나는 외부 산소가 활성제가 있는 층으로의 침투를 막는 것이다.  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $AlPO_4$  등을 코팅하거나 Ti, Zr, Hf, Si, Ge, Sn 및 Ce를 이용하여 Al이나 Mg 자리를 치환하면 열화를 줄일 수 있으나, 결과적으로 코팅 처리는 여기원인 진공자외선이 흡수되어 활성 이온으로 에너지 전이가 일어나 발광효율을 저하시킬 수 있다. 또한 코팅 층이 두껍거나 코팅하는 물질이 진공자외선을 통과시키지 못하여 효율을 저하시키거나, 밴드갭 흡수에 의해 140~170nm 사이의 자외선을 흡수하여 최종적으로 BAM 형광체에 도달하는 진공자외선을 크게 감소시켜 형광체 효율을 저하시키게 된다. BAM의 휘도열화를 개선시키는 다른 방법으로 BAM과  $YAl_3(BO_3)_4:Gd^{3+}$  자외선 발광 형광체를 혼용하는 것이 제시되었다.<sup>[12]</sup> 이 혼합 형광체에서는  $YAl_3(BO_3)_4:Gd^{3+}$ 에 의해 흡수된 진공자외선 에너지가 효과적으로 BAM의 청색 발광으로 전이되는 것으로 알려져 있다. 한편, 172nm 파장에서의 여기 효율이 좋은  $LaPO_4:Tm$  (348nm, 452nm 발광)을 BAM과 혼용하여 어느 정도 열화를 개선시킬 수 있음이 보고되기도 하였다.<sup>[13]</sup>

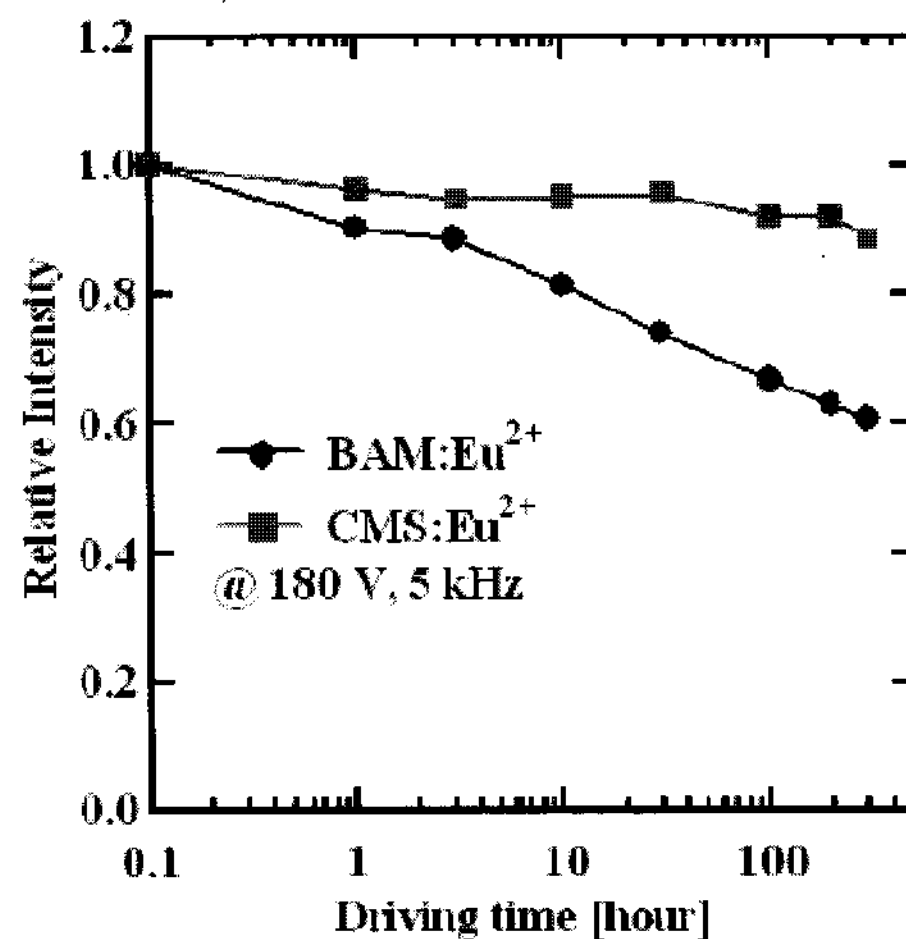
BAM에서 발광효율의 열화는 결정학적 구조에 의존하기 때문에 제조 단계에서 결함이 없도록 잘 결정화된 BAM을 얻는 것이 중요하다. 알려진 바와 같이 형광체의 일반적인



[그림 6] 진공자외선 조사에 따른 형광체들의 휘도 변화

제조과정에서는 BAM 결정 표면에 결함을 초래할 수 있는 분쇄공정이 사용된다. 한편, BAM 속에 불순물이 침투하는 것은 내재적 격자 결함을 유도할 수도 있으므로 분쇄법의 개선이나 원자의 치환이 어느 정도 BAM의 안정성을 개선시킬 수 있지만 그 개선 정도는 매우 제한된다. 현재까지 PDP용 청색 형광체에서 열에 의한 열화는 적기는 하지만 그 정도가 줄어들어 왔으나 [그림 6]과 같이 진공자외선 조사에 의한 열화는 여전히 심각한 문제로 남아있기 때문에 이를 극복하는 것이 요구되고 있다. 한편, 진공자외선 조사에 의한 열화가 대부분 BAM 모체의 변화에 의해 발생하기 때문에 열화 정도는 여기 파장에 의존하게 된다. 그래서 방전가스에 더 높은 Xe 함유는 가스 방전 시 147nm 보다는 에너지가 상대적으로 적은 172nm에서 더 강한 발광을 형성하기 때문에 결과적으로 BAM 형광체의 수명을 연장시킬 수 있다.

열화문제를 해결할 수 있는 또 다른 방식은 PDP에 활용할 수 있는 새로운 조성의 청색 형광체를 개발하는 것이다. 새로운 조성의 형광체로서 BAM을 교체시키기 위한 이상적인 청색 형광체는 높은 발광효율, 우수한 색순도, 짧은 잔광시간 그리고 패널 제조 시와 패널 작동하는 동안 뛰어난 안정성을 가져야 한다. BAM 대체용 청색 후보물질로서  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{2+}$  (CMS)는 [그림 7]에 제시한 것처럼 BAM에 비하여 분명히 더 긴 수명을 나타낸다. 하지만 실온의 147nm 여기 하에서 CMS의 발광효율은 여전히 BAM보다 상대적으로 낮고 또한, BAM이 높은 효율을 나타내는 172nm 근방의 여기에 CMS는 아무런 발광을 나타내지 않는다. 이것은 172nm의 여기 밴드가 147nm 발광보다 더 강해지는 높은 Xe 함량의 PDP 패널에는 CMS 청색 형광체가 적합하지 않음을 시사한다. 또한, CMS의 켄칭 온도는 103°C인 반면 BAM은 492°C이기 때문에 CMS의 경우에 발광강도는 온도 증가와 함께 극적으로 감소한다. 온도가 실온으로부터 100°C로 증가하면, BAM이 실온에서의 휘도와 비교하여 여전히 98%를 유지하는 반면 CMS의 발광강도는 약 55%로 감소한다. 그러므로 CMS를 실용화하기 위해서는 진공자외선 여기 하의 발광효율을 증대시키는 것



[그림 7] 진공자외선 조사에 따른 청색형광체들의 휘도 비교

과 열 켄칭 특성을 개선시키는 것이 필요하다. 상대적으로 낮은 효율을 높이기 위해 CMS에 La, Ba, Sr, Zn, Y, Ce, In, Bi 등을 첨가하는 것이 제시되었으나 여전히 BAM의 휘도에 미치지 못하는 못한다. 최근 문헌에 새로운 청색 후보물질로 다루어진 조성으로는 476nm의 발광파장을 갖는  $\text{Sr}_6\text{BPO}_5\text{O}_{20}:\text{Eu}^{2+}$ 이 BAM의 2.2배가 넘는 발광강도를 나타내고,  $\text{SrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 이 BAM 보다 열화특성이 우수하며 Tm을 활성제로 하는  $(\text{Y}, \text{Gd})\text{P}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$ 와  $(\text{Ba}, \text{Eu})\text{Ca}_2\text{Mg}_{1+\alpha}\text{Si}_{2+\beta}\text{O}_{8+\delta}:\text{Eu}^{2+}$ 가 높은 발광효율과 구동조건 하의 안정성이 개선된 새로운 청색 형광체로 제안되기도 하였지만 실용화되기까지는 극복해야 할 문제가 남아있다.<sup>[14-16]</sup>

### III. LED용 형광체 재료의 기술 현황

LCD나 휴대폰을 구성하는 핵심부품 중의 하나가 BLU (Back Light Unit)로 그 자체가 독자적인 제품으로 간주되고 있다. BLU는 자체발광을 할 수 없는 디스플레이의 광원으로 제품의 질과 가격을 결정하는데 큰 비중을 차지한다. 기존 BLU 광원으로는 CCFL (Cold Cathode Fluorescent Lamp, 냉음극관)을 이용한 1차원적인 선 광원을 널리 이용하였다. CCFL은 발광에 수은 기체 방전을 이용하기 때문에 수은을 함유하고 있어 심각한 환경 문제를 유발시킬 수 있고 수명이 짧다. 또한, LCD가 점차 대형화됨으로써 BLU를 만들 때 CCFL의 수가 증가하게 되어 비용과 소비전력이 증가하는 문제가 있다. 이러한 측면에서 LED BLU는 장수명, 선명한 색상, 높은 신뢰성, 고에너지 효율, 친환경성 및 경량의 장점을 가지고 있어 차세대 백라이트로 주목받고 있다. 이 뿐만 아니라 CCFL 광원에 비해 LED 광원은 그 구조가 아주 간단하여 모듈 제조 원가를 절감할 수 있고, 대형화에 유리하다는 장점을 가지고 있다.

#### 1. LED에 의한 백색발광

현재 GaN 또는 InGaN을 이용하는 백색의 구현 방법은



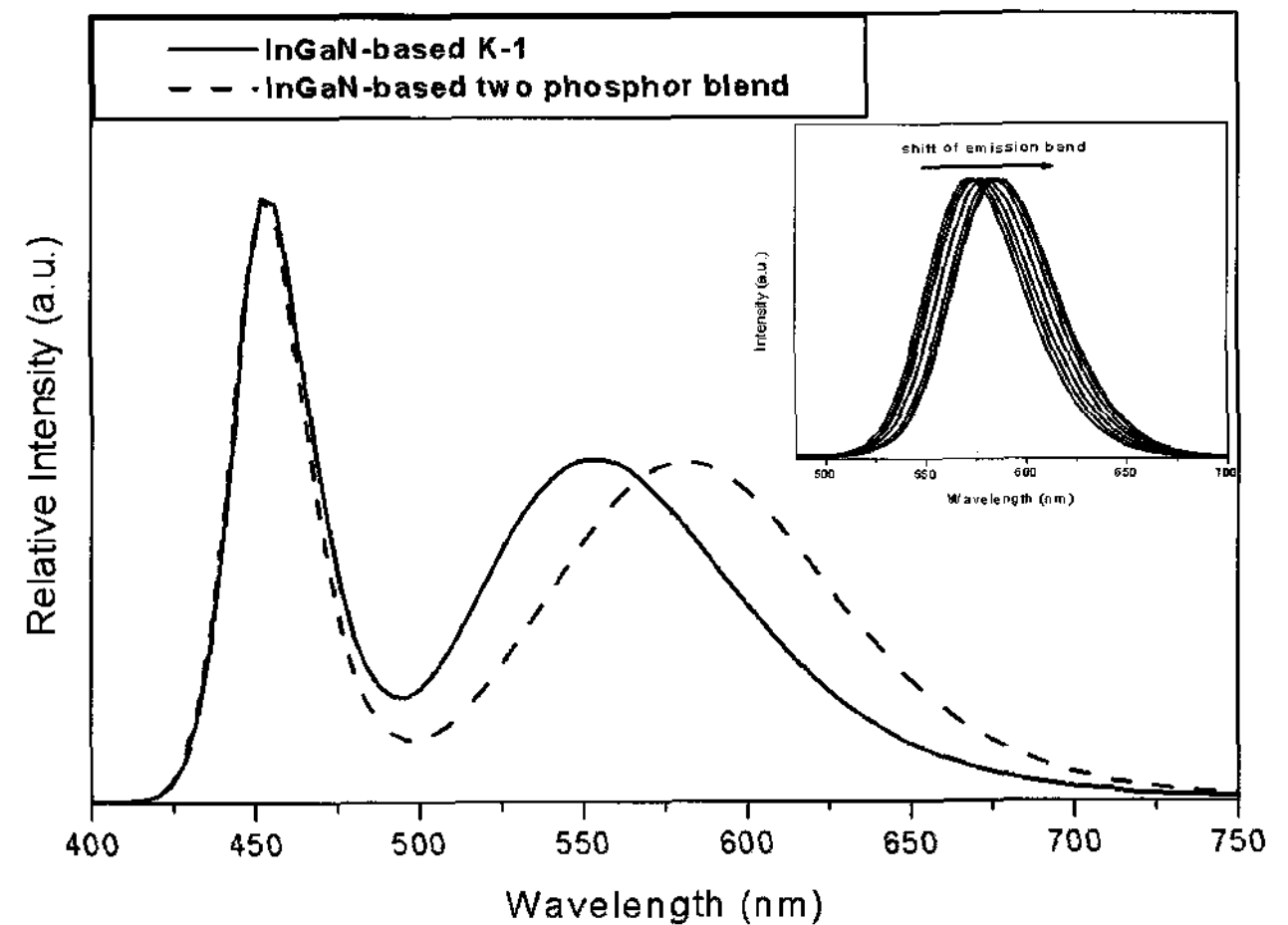
네 가지 방식으로 분류할 수 있다. 단일 칩을 사용하는 방법으로 청색 LED 칩이나 혹은 UV LED 칩 위에 형광체를 도포하여 백색을 얻는 두 가지 방법과 멀티 칩을 사용하는 형태로 두 개나 혹은 세 개의 각기 다른 색의 빛을 내는 LED 칩들을 조합하여 백색을 얻는 두 가지 방법으로 나눌 수 있다. 현재 LED BLU에서는 형광체를 사용하지 않고 RGB 멀티 칩을 사용해서 백색을 구현하는 것이 일반적이지만 LED 칩이 비싸고 발광효율이 낮아 발열문제가 심각하다는 문제가 있다. 최근 UV LED 칩을 여기 광원으로 사용할 수 있게 됨에 따라 단일 칩 방법으로 백색 LED를 구현하는데 있어서 새로운 전기를 맞이하게 되었다. UV LED 칩 위에 청, 녹, 적색의 다층 형광물질을 도포하는 방법은 백색광이 아주 넓은 파장 스펙트럼을 갖게 됨으로서 우수한 색 안정성을 확보할 수 있고 색 온도와 연색성 평가지수를 어느 정도 조절할 수 있기 때문에 차세대 LED 광원 구현을 위한 가장 우수한 방법인 것으로 여겨지고 있다.

LED의 당면과제에서 보면 형광체는 고휘도화 및 우수한 연색지수를 확보하는데 직접적인 영향을 미치는 핵심소재이다. 현재 LED용 형광체로는 무기 산화물계, 황화물계, 포스페이트계, 셀레나이드계, 질화물계 등이 있다. 최근에 이루어지고 있는 백색 LED용 형광체의 개발은 청색 LED 칩과의 조합에 사용될 수 있는 황색이나 녹색 형광체와 적색 형광체를 개발하는 것과 UV LED 칩과의 조합에 사용할 수 있는 청, 녹, 적색의 형광체 개발에 초점이 맞추어지고 있다.

## 2. 청색 LED용 형광체

장파장의 여기원을 이용하여 효율적인 발광을 하기 위해서는 형광체가 장파장 영역에서 강한 흡수밴드가 있어야 하는데, 이러한 형광체의 경우 활성제로는 주로  $Ce^{3+}$  이온이나  $Eu^{2+}$  이온이 사용된다. 이들 이온들의 전자 전이는 f 궤도 내에서만 일어나지 않고 d 궤도가 관여됨으로써 결정을 이루는 주위에 배워된 음이온에 의하여 큰 영향을 받게 된다. 금속이온과 음이온 사이의 공유결합성(Covalency)과  $5d^1$  배열의 결정장(Crystal field) 효과가 커지게 되면  $5d-4f$  전이 에너지를 더욱 작게 하여 결과적으로 흡수, 발광을 장파장 쪽으로 이동시킬 수 있다. 즉, 형광체의 모체를 구성하는 음이온을 산소에서 공유결합성이 높아지는 황으로 치환하게 되면  $5d-4f$  전이가 작아진다. 그래서 최근에는 모체로서 질화물이나 산질화물을 채용하는 형광체에 대한 개발 결과들이 보고되고 있다.

대표적인 예가  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  황색형광체로서, 1993년 일본 니치아(Nichia)사가 GaN 박막을 이용한 청색 LED를 최초로 개발하였고, 1997년에는 청색 LED와 이 칩에서 방출하는 일부의 청색 빛을 여기원으로 하여 황색을 발광하는 YAG:Ce 형광체를 조합하여 백색을 구현한 백색 LED가 개발되어 상용화되었다. YAG 형광체의 경우 Al을 Ga으로 부분 치환하면 발광파장을 단파장 쪽으로, Y를 Gd으로 부분 치환하면 장파장 쪽으로 발광중심 파장을 이동시키는 것이 가능하여 백색 LED의 색좌표를 어느 정도 제어할 수 있



[그림 8] InGaN LED와 결합된 KRICT-1과 KRICT-1+KRICT-3 형광체의 발광스펙트럼(삽입그림: 원소 첨가량에 따른 KRICT-3 형광체의 장파장 이동)

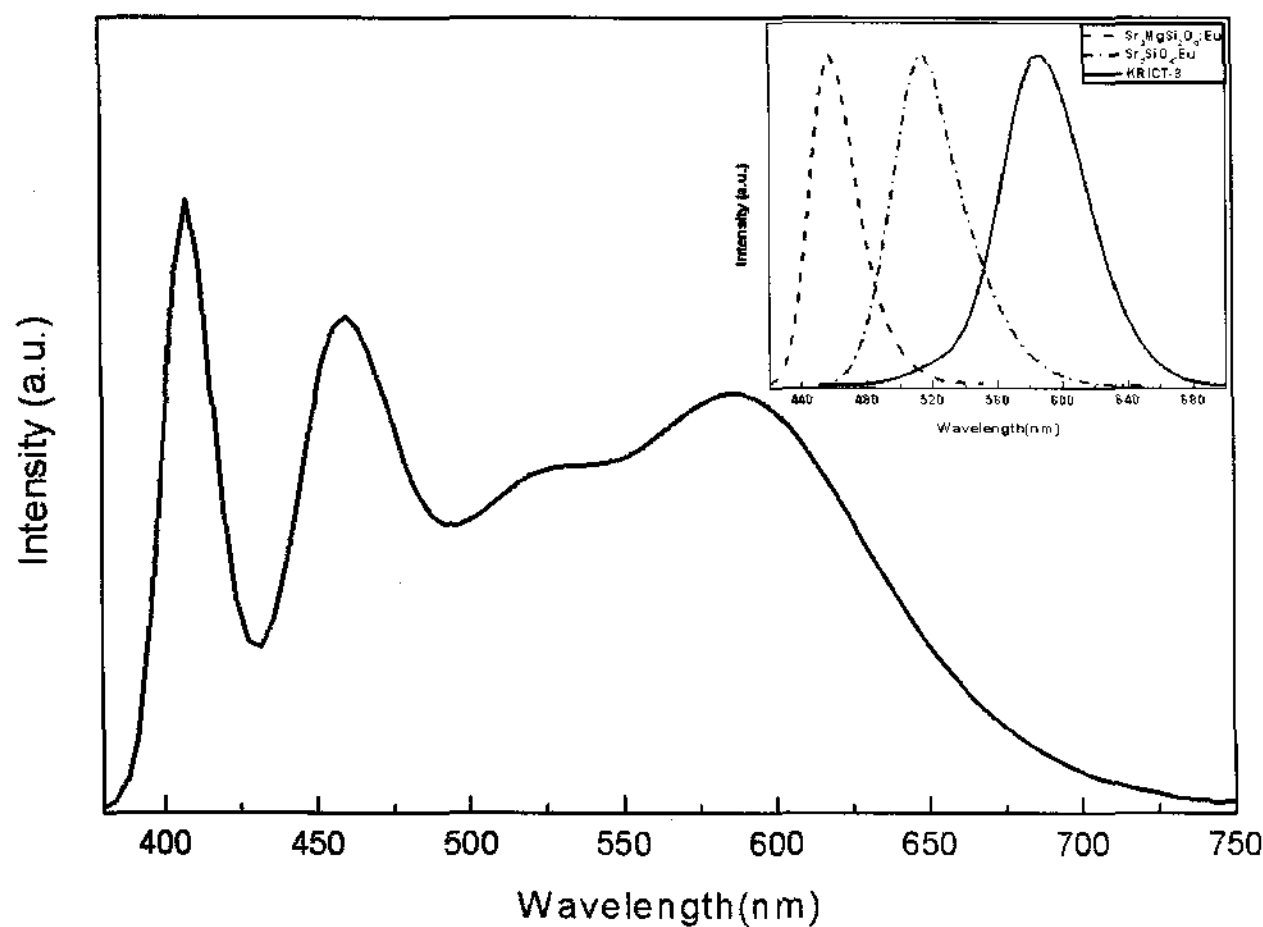
다. 루미레즈(LumiLeds)사의 경우 YAG:Ce 형광체에 적색형광체인 질화물계( $M_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ , M=알카리 토금속)나 황화물계( $MS:Eu^{2+}$ , M=알카리 토금속) 형광체를 혼합하여 연색지수를 높이려는 시도를 하고 있으며, 사노프(Sarnoff)사는 녹색형광체인  $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ 에 적색형광체인  $MS:Eu^{2+}$ 를 혼합하여 백색을 구현하기도 하였다. 포스퍼텍(Phosphor-Tech)사의 경우 셀레나이드계와 황화물계의 비율을 조절함에 따라 다양한 색의 조절을 통하여 백색을 구현하였다. 한편, 국내에서도 YAG:Ce 형광체를 대체할 수 있는 황색형광체 및 오렌지-적색 형광체의 개발이 적극적으로 진행되고 있다. 대표적으로 한국화학연구원에서는 청색 여기원에 효율적인 발광을 하는 YAG:Ce 형광체와 동등 수준의 실리콘계열의 황색형광체를 개발하였다. [그림 8]은 InGaN 청색 LED 칩에 도포된 실리콘계열의 황색형광체(KRICT-1, KRICT-2)와 오렌지-적색 형광체(KRICT-3)를 혼합한 발광다이오드의 스펙트럼을 보여준다.

## 3. 자외선 LED용 형광체

UV LED 칩을 여기 광원으로 사용하는 백색 LED를 개발하기 위해서는 고효율로 발광되는 UV LED의 개발과 더불어 이에 도포하기에 적절하고 발광강도가 우수한 청색, 녹색, 적색의 형광체 개발이 매우 중요하다. UV LED용 형광체의 요구 조건은 350~410nm의 여기 에너지에 대해 강한 흡수가 일어나야 하고 청색, 녹색, 적색 별로 각각의 적절한 발광밴드와 넓이를 가져야 한다. 또한 높은 에너지 변환 효율과 더불어 산소, 이산화탄소, 수분 등과 디바이스 제조공정 및 구동조건 등에 대하여 높은 안정성이 요구된다.

UV LED에 사용되기 위한 형광체에서 활성제는 주로  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  등의 금속이온들이 사용된다. UV LED용 청색형광체로는 주로  $Eu^{2+}$  이온을 활성제로 적용하는  $Sr_5(PO_4)_3Cl$ ,  $Sr_3MgSi_2O_8$ ,  $Ba_3MgSi_2O_8$ ,  $BaMgAl_{10}O_{19}$ ,  $Sr_2P_2O_7$  및  $SrSiAl_2O_3N_2$  등이 알려져 있고,

녹색형광체로는 역시  $\text{Eu}^{2+}$  이온이 활성제로 사용되는  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ ,  $\text{SrGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SrSi}_2\text{AlO}_2\text{N}_3$  및  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 과  $\text{Tb}^{3+}$  이온을 활성제로 사용하는  $\text{YSiO}_2\text{N}$ ,  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Gd}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$  등이 활발하게 연구되고 있다. 한편, 적색형광체로는 황화물로서  $\text{SrS}:\text{Eu}^{2+}$ 와  $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$ , 질화물로  $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{CaAlSiN}_3$ ,  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{LaSi}_3\text{N}_5:\text{Eu}^{2+}$  및  $\text{Sr-}\alpha\text{-SiAlON}$  등이 보고되어 있다.<sup>[17]</sup> 특히, 적색형광체의 경우에는 자외선을 여기원으로 사용할 때, 자외선으로부터 적색까지의 에너지 차이가 청색이나 녹색의 경우보다 더 크기 때문에 높은 효율의 형광체를 얻기가 매우 어렵다. 따라서 청색형광체나 녹색형광체 보다 자외선을 여기원으로 사용하여 높은 효율의 발광을 하는 적색형광체를 개발하는 것이 매우 어렵다. [그림 9]에 한국화학연구원에서 개발한 UV LED용 청색, 녹색, 적색 형광체를 이용하여 UV LED와의 조합으로 4000~5000K의 색온도와 90 이상의 연색지수를 갖는 백색을 구현한 결과를 나타내었다. 삽입된 그림은 청색, 녹색, 적색 형광체 각각의 발광 스펙트럼을 나타낸다.



[그림 9] UV LED와 결합된 청색, 녹색, 적색형광체의 백색 발광스펙트럼 (삽입그림 : 405nm에서 여기된 청색, 녹색, 적색형광체의 발광스펙트럼)

#### IV. 맺음 말

형광체는 디스플레이의 화질과 수명 등에 큰 영향을 미치는 핵심재료 중의 하나로 아직도 많은 개선이 이루어져야 할 분야이다. 본고에서 최근에 이루어지고 있는 PDP용 형광체와 백색 LED용 형광체 재료의 기술 동향에 대해서 기술하였다. 현재 PDP 형광체 분야에서는 RGB 형광체들이 가지고 있는 열화, 높은 방전전압 및 좋지 않은 색좌표 등 고유의 문제점들을 개선시키거나 기존의 한계를 극복할 수 있는 새로운 조성의 형광체를 개발하려는 방향으로 연구들이 수행되고 있다. 백색 LED 형광체에 있어서는 고휘도화와 함께 연색성을 개선시키기 위한 신조성의 형광체 개발에 많은 노력이 경주되고 있으며, 특히 청색 LED와 UV LED

에 의해 여기되어 발광하는 고효율의 적색형광체 개발이 주를 이루고 있다. 다른 한편에서는 형광체를 나노미터 크기로 만듦으로써 빛의 산란을 줄이고 비표면적을 증가시켜 발광 효율을 향상시킬 목적으로, 형광체를 나노화하여 활용하려는 시도도 꾸준히 보고되고 있다. 여기에서 다루어진 PDP와 백색 LED에서 뿐만 아니라 FED, EL 등 대부분의 디스플레이에 중요한 소재로 사용되는 형광체는 앞으로도 디스플레이의 성능 개선 요구에 부합하기 위해서 지속적으로 개발이 이루어져야 하는 중요한 소재이다.

#### 참고 문헌

- [1] J. P. Boeuf, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, 36, R53-R79, 2003.
- [2] 이상범, “평판디스플레이용 부품·소재 동향” 전자정보센터 ([www.eic.re.kr](http://www.eic.re.kr)), 2006.
- [3] A. M. Srivastava et al., *Electrochem. Soc. Interface*, 48-51, Summer, 2003.
- [4] S. Zhang, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 34, 294-304, 2006.
- [5] S. K. Gupta et al., *J. Electrochem. Soc.*, 151, H239-H242, 2004.
- [6] Z. Yu et al., *J. Alloys Comp.*, 390, 220-222, 2005.
- [7] K.-S. Sohn et al., *Chem. Mater.*, 14, 2140-2148, 2002.
- [8] K. Toda et al., *Chem. Lett.*, 32, 346-347, 2003.
- [9] X. N. Liu et al., *Appl. Surf. Sci.*, 223, 144-147, 2004.
- [10] F. Shen et al., *J. Lumin.*, 122-123, 973-975, 2007.
- [11] X. Xia et al., *Mater. Chem. Phys.*, 101, 191-194, 2007.
- [12] N. Yokosawa et al., *J. Electrochem. Soc.*, 150, H197-H200, 2003.
- [13] R. P. Rao, *J. Lumin.* 113, 271-278, 2005.
- [14] K. Toda, *J. Alloy. Comp.* 408-412, 665-668, 2006.
- [15] D.-S. Xing et al., *Solid State Comm.* 134, 809-813, 2005.
- [16] H. Lai et al., *J. Alloy. Comp.* 395, 181-184, 2005.
- [17] L. S. Rohwer., *Electrochem. Soc. Interface*, 36-39, Summer, 2003.

#### 저자 소개



정 하 균 (鄭河均)

1986 성균관대학교 화학과 학사, 1995 성균관대학교 화학과 석사, 1998 성균관대학교 화학과 박사, 1986~현재 : 한국화학연구원 책임연구원, 2001~2002 : 미국 Northwestern University