

FED용 형광체 연구동향

박 희 동, 강 윤 찬(한국화학연구원)

형광이란 물질 내부에 있는 어떤 전자상태가 밖으로부터 에너지를 받아서 여기상태가 되고 에너지를 받는 동안 여기 에너지가 빛(가시광)을 내는 현상을 말하며, 이런 현상을 나타내는 물질을 형광체라고 한다. 이러한 형광체는 디스플레이에서 색을 나타내는 물질로 사용되어질 뿐만 아니라 램프 등에서 빛을 내는 근원으로 널리 사용되어지기 때문에 우리 실생활과 밀접한 관계를 가지고 있다.

전계방출 디스플레이(Field Emission Display, FED)는 진공 평판 음극선 튜브를 사용한 새로운 형태의 디스플레이이다. FED의 발광은 저전압 음극선 여기를 기본으로 하고 있으며, 이에 사용되는 저전압용 형광체는 FED 뿐만 아니라, VFD(형광표시관) 등의 핵심소자로서도 매우 주목을 받고 있는 물질이다.

FED에 적용하기 위한 저전압용 형광체로는 FED가 CRT와 같이 음극선을 에너지원으로 사용하기 때문에 CRT용 형광체가 우선적으로 연구되어졌다. CRT는 수십 kV 이상의 고전압에서 작동되어지기 때문에 기존에 개발되어진 황화물계 형광체들이 실용상의 요구를 거의 만족시키고 있다. 하지만 FED는 수 kV 이하의 낮은 전압 하에서 작동되어지기 때문에 기존의 CRT 형광체를 그대로 사용하기에는 많은 문제점들이 나타났다. 기존의 황화물계 형광체 분말들은 작동 전압이 낮아지면서 발광 효율이 낮아지고 또한 고진공 하에서 분말의 분해로 인해 발생되어지는 유해가스로 인해 미세탑을 손상시키는 문제점을

가지고 있다. 이러한 황화물계 형광체 분말들의 문제점을 해결하기 위해 보다 안정한 산화물계 형광체 분말들이 연구되어지고 있다. 하지만 지금까지 개발되어진 산화물계 형광체들은 황화물계에 비해 발광 효율이 많이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서 FED에 적용하기 위한 저전압용 형광체에 대한 연구는 기존의 황화물계를 안정화시켜 사용하려는 방향과 새로운 산화물계 형광체를 개발하는 두 가지 방향으로 나아가고 있다.

Bolchouchine 등은 논문에서 일반적으로 많이 알려진 황화물계 및 산화물계 RGB 형광체들의 조합을 통해 얻어지는 패널들의 특성들에 대해 자세히 보고하였다¹⁾. 요약하면 <표 1>과 같다. 이 논문에서는 또한 FED 패널에서의 청색 발광 형광체의 낮은 발광 효율의 문제점을 지적하였고 $Y_2SiO_5:Ce$ 청색 발광형광체에 대해 일부 해결 방안을 제시하였다.

FED 형광체의 발광 기구나 발광 특성과 같은 이론적인 배경이나 기존에 많이 연구되어진 형광체들에 대해서는 이전의 review 논문이나 매년 정기적으로 열리는 형광체 학회(International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors) 등에서 많이 다루어졌기 때문에 본 review 논문에서는 황화물계와 산화물계 형광체에 대한 최근의 연구 동향에 대해 간단히 알아보고 새로운 조성을 탐색하는 재료설계 및 조합화학 기법 소개와 저전압용 형광체 분말 제조 공정에 대해서 자세히 다루고자 한다.^{2,3)}

〈표 1〉 FED용 저전압 형광물질들의 RGB 조합 및 특성

Triad	Compositions	Characteristics
Sulfides	Red : $Y_2O_2S:Eu$ Green : $Gd_2O_2S:Tb, SrGa_2S_4:Eu,$ $ZnS:Cu, Cl$ Blue : $ZnS:Ag, Me$	1. High luminous efficiency 2. Non-linear current dependence 3. Low contrast 4. Cathode poisoning
Oxides 1	Red : $Gd_2O_3:Eu$ Green : $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ Blue : $Y_2SiO_5:Ce$	1. Low luminous efficiency 2. High current linearity 3. High contrast 4. Bad chromaticity of green
Oxides 2	Red : $Y_2O_3:Eu$ Green : $Y_2SiO_5:Tb$ Blue : $Y_2SiO_5:Ce$	1. Low luminous efficiency 2. High current linearity 3. High contrast 4. Good chromaticity of green

I. 저전압용 형광체

1. 황화물계 형광체

황화물계 형광체는 발광 효율이 좋기 때문에 표면 처리에 의한 안정화 기술을 이용하여 기존의 CRT 형광체를 이용하려는 연구와 $Y_2O_2S:Eu$, $Gd_2O_2S:Tb$ 및 $SrGa_2S_4:Eu$ 와 같이 보다 안정하면서 발광 효율이 좋은 형광체 물질을 찾는 데 주력하고 있다^[4,5]. $ZnS:Cu$, Al (녹색), $ZnS:Ag, Cl$ (청색) 및 $(ZnCd):Ag, Cl$ (적색) 등으로 대표되어지는 기존 CRT용 형광체의 표면처리에는 In_2O_3 나 SnO_2 와 같은 전도성이 좋은 물질을 코팅해 줌으로써 형광체 분말의 전도성을 높여주려는 연구가 진행되어졌다^[6-8]. 이러한 전도성 물질을 황화물계 분말 표면에 코팅하는 방법에는 여러 가지가 있지만 주로 졸-겔법과 같은 액상법이 많이 연구되어졌다. 그 대표적인 예로 Kominami 등이 $ZnS:Ag, Cl$ 등의 형광체에 솔-겔법으로 In_2O_3 를 코팅한 연구에서 형광체의 발광 효율 및 안정성이 증대되었다고 보고하였다^[7,8]. Park 등은 ZnS 형광체에 솔-겔법에 의해 균일한 Y_2O_3 물질을 코팅하면 형광체의 CL 발광 특성이 개선된다고 보고하였다^[9]. 또다른 표면처리 방법으로 황화물계 형광체를 SiO_2 등으로 표면 코팅하여 황화물계 형광체의 특성을 올리는 연구도 보고되어졌다. Villalobos 등은

$ZnS:Ag$ 형광체 분말에 TEOS 용액을 사용한 스프레이법에 의해 균일한 SiO_2 코팅 층을 얻고 이렇게 해서 얻어진 황화물계 형광체 분말들이 코팅처리 하지 않은 형광체보다 좋은 CL 발광 효율을 가지고 aging에도 강함을 보였다^[10].

2. 산화물계 형광체

저전압용으로 개발된 산화물계 형광체는 황화물계에 비해 고진공하의 음극선 하에서 보다 안정하여 많은 연구가 진행되어지고 있으나 발광 효율이 많이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 따라서 산화물계 형광체의 개발에 있어서는 고 발광 효율의 새로운 형광 물질 조성 탐색 및 기존 형광체의 특성 개선 등으로 개발이 이루어지고 있다. FED 적용에 많이 연구되어지는 산화물계 형광체로는 적색 발광으로 $Y_2O_3:Eu$, $Gd_2O_3:Eu$, $SrTiO_3:Pr(Al, Ga)$, $CaTiO_3:Pr(Al, Ga)$, 녹색 발광으로 $ZnGa_2O_4:Mn$, $Y_2SiO_5:Tb$, $YAG:Tb$ 그리고 청색 발광으로는 $ZnGa_2O_4$, $Y_2SiO_5:Ce$ 등이 있다. 적색 물질로서 $Y_2O_3:Eu$ 및 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체의 연구에서는 Li, Al, Zn 등의 소량 도핑에 의한 휘도 향상과 새로운 제조 방법의 개발에 의한 나노 크기 형광체 개발 및 구형 형광체의 개발에 연구 초점이 맞추어져 있다^[11-13]. $SrTiO_3:Pr$ 및 $CaTiO_3:Pr$ 적색 형광체의 연구에 있어서는 Al이나 Ga 등의 첨가에

의한 휘도 향상과 합성에서의 용제 사용이나 제조 조건 최적화에 의한 특성 향상에 주력하고 있다^[14]. 녹색 발광 형광체로서 $ZnGa_2O_4:Mn$ 및 $Y_2SiO_5:Tb$ 에 있어서도 발광 휘도의 증가를 위해 Al 및 Zn 등의 도핑 물질을 최적화하고 제조 방법을 개발하는데 많은 연구가 집중되어져 있다^[15,16]. 또한 새로운 조성의 형광체로서 $Mg_2SnO_4:Mn$ 등이 연구되어지고 있다^[17]. 모든 종류의 디스플레이에서와 마찬가지로 FED에서도 청색 발광 형광체가 가장 큰 문제점을 가지고 있다. FED에 적합한 산화물계 청색 형광체로 초창기에는 $ZnGa_2O_4$ 및 $Y_2SiO_5:Ce$ 이 많이 연구되어졌으나 발광 휘도 및 색좌표 등의 문제점으로 인해 새로운 조성의 형광체를 찾으려는 노력이 많이 이루어지고 있다. 이러한 노력의 일환으로 최근에는 램프용으로 널리 알려진 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 나 새로운 조성의 $(Zn_xCd_{1-x})Ga_2O_4$, $Zn(Ga_{2-x}In_x)O_4$, $Sr_3MgSi_2O_8:Eu$, $CaMgSi_2O_6:Eu$, $YNbO_4:Bi$ 등의 FED 사용 가능성도 연구되어졌다^[18-23].

II. 저전압용 형광체 개발 방법

상기에도 언급하였듯이 FED용으로 사용하기 위해서는 기존의 형광체에 많은 문제점들이 있다. 따라서 새로운 조성의 형광체의 개발이나 표면처리나 제조 공정의 변화에 의한 보다 안정화된 형광체의 제조 기술 개발이 필요하다. 새로운 조성의 형광체 개발에는 기존의 형광체 제조 공정을 통해서서는 많은 시간과 비용이 소요되기 때문에 어려운 점이 있다. 따라서 재료설계 기술과 조합화학 기술의 결합에 의한 새로운 조성 탐색 기술이 많이 이용되어지고 있다. 또한 기존 형광체의 특성을 FED에 적용이 가능하도록 특성을 향상시키는데는 주로 새로운 분말 및 박막 제조 공정들이 개발되어지고 있다.

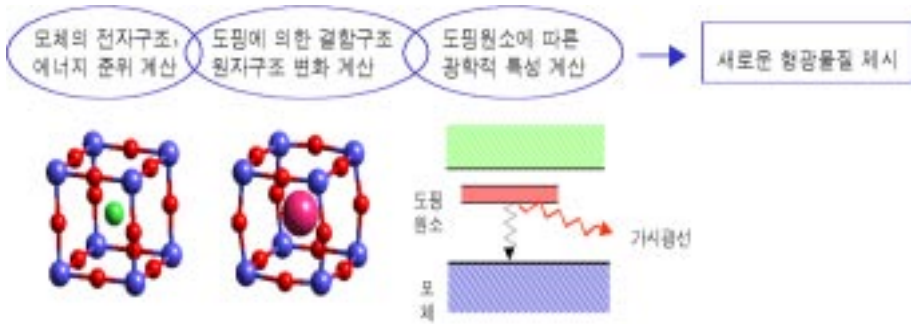
1. 재료설계

최근 20년간의 컴퓨터 계산능력의 급속한 발전은 많은 분야에 영향을 미치고 있으며, 특히

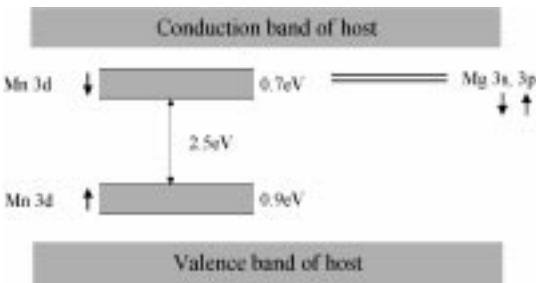
1990년대부터 소위 컴퓨터 실험이라고 하는 개념이 새로이 등장하여 여러 분야에서 종전의 연구에 대한 패러다임을 바꾸고 있다. 재료과학 및 공학에서도 이러한 연구분야가 새로이 창출되고 있는데, 이를 소위 계산재료학(computational materials science)이라 부르며 여기에는 computer-aided material design(CAMD)이 포함된다. 특히 소재 개발에 있어, “합성→물성 측정”의 기존방식이 아닌 “물성 예측→합성”의 방식으로 전환하기 위해서는 새로운 방법의 개발이 요구되는데, 이 새로운 방법으로 가장 주목을 받는 분야가, 컴퓨터를 이용한 CAMD이며, 이는 이제까지의 실험 연구에 비해 투자 효율이 월등히 높을 것으로 기대되고 있다. 한편 최근 컴퓨터의 급속한 발전으로 양자역학, 분자 동역학, 통계역학 등 기초 이론의 전산모사 방법이 간단한 모델에만 적용될 수 있었던 한계가 극복되고, 실제로 응용되는 복합 물질로의 적용 가능성이 높아지고 있다. CAMD에 의한 재료설계는 이제 재료공학에서의 새로운 분야로 자리를 잡아가고 있다.

재료공학에서의 전산모사 방법은 그 방법이 다루는 물질의 scale에 따라 quantum, atomistic 및 continuum modeling의 3가지로 나누어진다. (1) **Quantum modeling**은 양자역학적 전자의 운동에 대한 전산모사를 통해 화학적, 물리적 물성을 예측하는 방법이다. (2) **Atomistic modeling**은 원자의 운동과 위치에 관한 전산모사라 할 수 있다. (3) **Continuum modeling**은 phase diagram, finite element calculations, continuum mechanics, Navier-Stokes equation, Maxwell equation 계산을 포함한다.

Quantum Modeling(QM)과 Atomistic Modeling(AM)은 주로 물리와 화학분야를 중심으로 발전되어 왔고, Continuum Modeling(CM)은 재료공학 분야를 중심으로 발전되어 왔다. 각각의 모델링 방법은 다를 수 있는 물질의 dimension과 예측 가능한 물성에서 각각 고유의 영역을 갖고 있다. 재료설계를 통한 효과적인 신소재 개발을 위해서는 QM에서 얻을 수 있는 전



〈그림 1〉 형광물질 개발에 있어서의 재료설계



〈그림 2〉 Zn₂SiO₄:Mn, Mg 형광체의 에너지 준위

자구조에 의한 전기적, 광학적, 기계적 물성에 대한 예측이 필요하다. 그러나 앞서서도 언급하였듯이, QM에서 다룰 수 있는 scale은 매우 제한적으로, 실제 engineering material dimension에는 크게 못 미친다. 이러한 QM의 한계를 극복하고, engineering material에 대한 양자역학적 물성 예측을 위해서는 상기의 각 모듈을 유기적으로 연결하는 multiscale simulation이 필요하다^[24].

이제까지의 형광체의 개발은 모체와 도핑 물질 간의 여러 가지 조합에 의한 형광체 합성과 합성된 재료의 발광 특성을 측정하는 방법으로 이루어졌다. 하지만 이러한 전통적인 방법은 개발에 시간과 비용이 많이 소요되며 방대한 후보 물질의 탐색에 한계를 가지고 있다. 형광체의 빛은 그 물질의 에너지 준위, 즉 양자역학적인 전자구조에 따라 그 파장이 결정된다. 따라서 형광체의 전자구조를 이해한다면 좀 더 효율적으로 형광체를 개발할 수 있을 것이다. 따라서 양자역학적 원리를 이용하여 물질의 전자구조를 전산모사로서

계산하는 재료설계 기술이 형광체의 개발에 많이 응용되어지고 있다. 즉, 형광 물질 모체 및 도핑 원소에 따른 결정구조의 변화, 전자 배치 및 에너지 준위의 변화를 좀더 정확하고 빠르게 계산할 수 있는 시스템을 이용하여 새로운 형광물질의 개발에 가이드 라인을 제시할 수 있다.

〈그림 1〉은 재료설계 기술에 의한 새로운 형광 물질을 찾아내는 모식도를 나타낸 것이다. 재료 설계 기술을 형광체에 적용한 한 예로 Zn₂SiO₄:Mn 형광체에서 Mg를 소량 첨가했을 때 형광체의 decay time이 줄어들면서도 발광 휘도는 증가하는데 이러한 경우의 발광 구조를 이해하기 위해 두 개의 다른 Zn 자리를 Mn²⁺과 Mg²⁺이 각각 치환하는 클러스터 계산을 하였다. 이 클러스터는 Mn을 중심으로 가장 가까이 있는 Zn를 Mg로 치환하여, 40원자의 모델 클러스터에 대해 계산하였다. 이로부터 얻은 Mn과 Mg의 에너지 준위는 〈그림 2〉와 같다^[25].

2. 조합화학

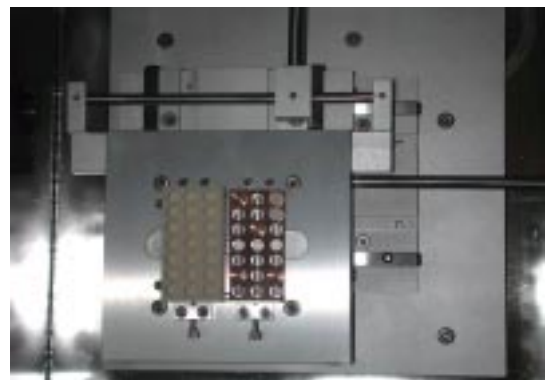
조합화학은 단시간에 수백 개의 조성을 검색할 수 있는 기술로 새로운 조성의 형광물질 탐색에 있어서 없어서는 안될 기술이다^[12,26,27]. 조합화학 기술을 이용한 형광물질 개발에 있어서 중요한 것은 다성분계 물질의 조성 탐색에 있어서 구성 물질간의 상 분리 없이 균일한 조성을 얻는 기술과 형광물질의 빠른 발광 특성 분석 기술이다. 다 성분계 형광물질의 탐색에 있어 전구체 물질들간의 상 분리가 일어나면 소량 들어가는 도핑 물질

등의 정교한 탐색에 있어서 원하는 결과를 얻지 못할 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 조합화학 기법에 액상 분말 제조 기술인 착체중합법이 적용되어졌다^[26]. 즉, 조합화학용 셀에 사용되어지는 전구체 용액에 착체중합법에서 널리 사용되어지는 일반적인 착화제들을 첨가하여 사용함으로써 용액의 건조 단계에서 일어날 수 있는 상 분리를 최소화 시켰으며 이를 통하여 조합화학에 의한 형광물질 탐색에 있어서의 정교성을 높였다. <그림 3>은 착체중합법을 이용한 조합화학 기법에 의해 형광물질의 라이브러리를 얻는 모식도를 나타낸다.

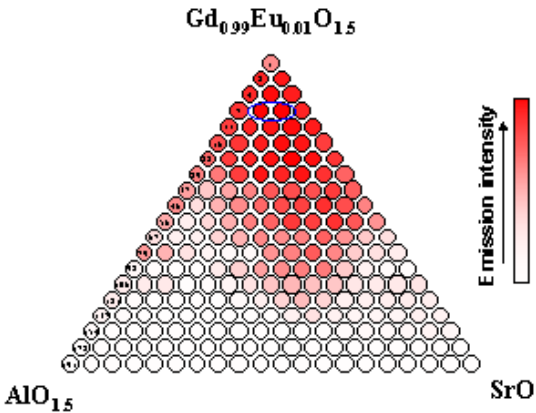
Composition Table
Preparation of Solution
Pipetting
Addition of CA and EG Sol'n
Drying and Polymerization
Polymeric Precursor
Burning-out
Post-heat Treatment
Library

<그림 3> 조합화학법에 의한 형광물질 제조 모식도

조합화학 기법에 있어서의 발광 특성 분석 기술은 단시간에 많은 형광물질들의 발광 특성을 정교하게 분석할 수 있는 기술이다. FED를 비롯한 디스플레이에서는 일반적으로 고 진공 하에서 형광체가 사용되어지기 때문에 형광물질의 특성 분석에서도 고 진공 하에서 이루어져야 한다. 따라서 개발되어지는 형광물질들의 발광 특성을 분석하기 위해서는 고진공을 얻는데 많은 시간이 소요되기 때문에 샘플들을 하나씩 분석하는 것은 조합화학 기법에서는 불가능하다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 한 chamber 내부에서 동시에 수십 개의 샘플들을 검색할 수 있는 장비의 개발이 필요하다. 이러한 조합화학용 발광 특성 검색 장비는 분석 시간을 줄여주는 기능을 할 뿐만 아니라 비교 대상의 샘플들을 같은 조건하에서 발광 특성을 측정하기 때문에 그 측정 데이터의 신뢰성을 높일 수 있는 장점이 있다. <그림 4>는 FED용 형광체 개발에 사용하기 위해 개발되어진 조합화학용 CL 특성 분석 장비이다. 이 측정 장비는 고진공 유지가 가능하고 지름이 9 mm인 샘플 셀을 동시에 42개 장착이 가능하여 같은 측정 조건 하에서 CL 스펙트럼의 분석이 가능하다. 한국화학연구원 형광물질 연구그룹에서는 PDP 등 다른 디스플레이용 형광물질의 개발에도 적용하기 위해 VUV 및 UV 조건 하에서도 동시에 수십 개의 샘플들을 검색할 수 있는 조합화학용 분석 시스템들을 갖추고 있다.



<그림 4> 조합화학용 CL 분석 장치의 외부 및 내부 모습(한국화학연구원)



〈그림 5〉 Eu이 도핑된 SrO-Gd₂O₃-Al₂O₃ 시스템의 라 이브러리

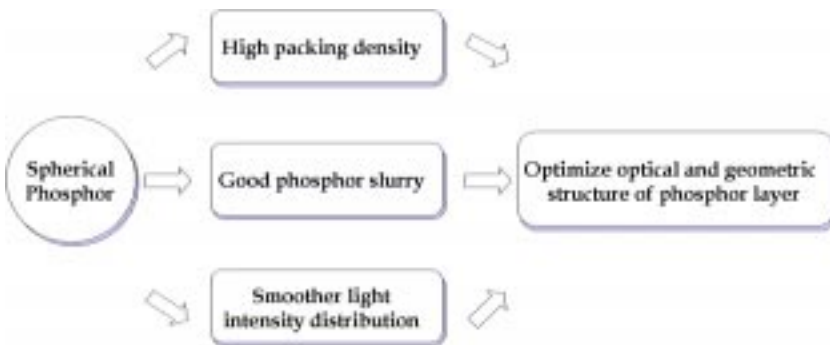
〈그림 5〉는 조합화학에 의한 조성탐색의 예를 보여주는 탐색표이다. 본 시스템은 Eu이 도핑된 Gd₂O₃-Al₂O₃-Sr₂O₃ 계에서 최적의 발광 특성을 찾기 위한 조성 탐색표이다. 〈그림 5〉에서 어두운 부분일수록 발광 휘도가 높음을 나타낸다. 본 시스템에서도 착체중합법을 조합화학 기법에 도입했으며 같은 조건 하에서 동시에 열처리가 행해지고 발광 특성 분석이 행해지기 때문에 정밀한 조성 탐색이 가능하다.

3. 저전압용 형광체 제조 공정

FED는 저전압 하에서 작동되어지기 때문에 형광체를 여기 시키기 위한 저속 전자빔의 에너지가 낮아 형광체로의 침투 깊이가 매우 얇다. 따라서 FED용으로 사용되어지는 형광체는 그 표

면 특성이나 입자의 크기 및 크기 분포, 형태 등의 형광체의 특성이 매우 중요하게 작용한다. 형광체의 입자 크기를 작게하면 발광 광자의 산란이나 형광체로의 흡수가 증가하여 발광효율이 떨어지는 것이 일반적이지만, 1차 입사 전자의 에너지가 작을 때에는 형광체로의 침투 깊이가 얇고 2차 전자의 생성이 약해져서 형광체의 투과성이 중요해진다. 이런 투과성은 형광체의 입자 크기가 전자빔의 크기보다 작을 때 가장 잘 확보될 수 있다. 또한 입자 에너지가 작을수록 표면에서의 발광 현상이 우세해지므로 형광체 표면에서의 비발광 재결합을 최소한으로 억제할 수 있다면 단위 부피당 표면적이 넓을 때 즉, 형광체의 입자 크기가 작을 때 최대 발광효율을 유지할 수 있다. 이와 같은 상반된 현상으로부터 최대 발광효율을 나타낼 수 있는 입자크기가 존재하게 된다. 형태 측면에서는 형광체 분말이 구형의 균일한 형상을 가져야 치밀한 형광막 등의 특성을 얻을 수 있어 디스플레이에 적용되어졌을 때 좋은 특성을 나타낸다. 〈그림 6〉은 구형 형광체의 장점을 도식적으로 나타낸 것이다.

즉, 형광체의 제조 공정에 따라 얻어지는 형광체의 형태나 크기와 같은 특성이 많이 변하기 때문에 FED용 형광체의 연구에 있어 다양한 분말 제조 공정들이 많이 연구되어지고 있다. 일반적으로 형광체는 고상법에 의해 분말 형태로 합성되는데, 이 방법은 최종 열처리 과정에 고온이 적용되기 때문에 형광체 입자들의 응집을 초래하게



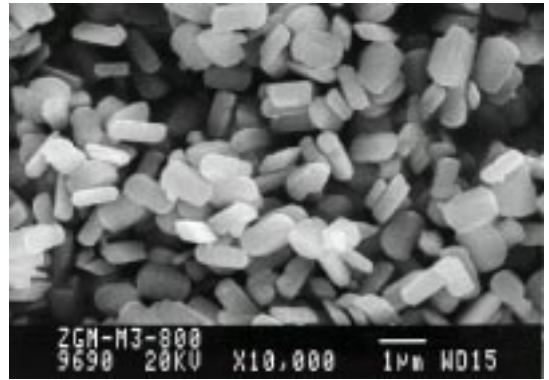
〈그림 6〉 FED 패널에서의 구형 형광체 분말의 장점

된다. 따라서 고상법에서 반드시 포함되는 분쇄 공정 중에 형광체의 표면에 손상을 입히게 되고 불순물이 혼입되어 결과적으로 발광특성에 손실을 가져오게 된다. 이러한 이유로 고상법을 대체할 수 있는 다른 합성법들이 FED용 형광체 개발에 적용되어지고 있다. 따라서 본 논문에서는 기존에 잘 알려진 고상법에 대해서는 제외하고 FED용 형광체를 중심으로 액상법 및 기상법에 의한 형광체 분말 제조에 대해 소개하고자 한다.

1) 액상법

액상법은 원료 물질을 고상법보다 균일하게 혼합이 가능하기 때문에 보다 낮은 온도에서 원하는 결정의 형광체 분말의 제조가 가능하며, 또한 도핑 물질의 균일한 분산이 가능하고 순수한 결정을 가지는 분말의 제조가 가능하기 때문에 발광 효율이 우수한 형광체의 제조가 가능한 장점을 가지고 있다^[28-38]. 하지만 액상법은 일부 형광체의 경우를 제외하곤 분말의 크기 및 형태 조절이 어려운 단점을 가지고 있다.

액상 분말 제조 방법에는 공침법, 다단 침전법, 마이크로 에멀전법, 착체중합법, 솔-겔법, 수열합성법 등이 연구되어지고 있다. Jung 등은 다단침전법에 의해 녹색 발광인 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체를 제조하고 일반적인 고상법에 의해 제조되어진 형광체 분말들과 특성을 비교하였다^[28]. 다단침전법에 의해 제조되어진 분말은 <그림 7>에 나타내어진 것과 같이 균일한 형태 및 크기 분포를 가지고 있다. 또한 CL 스펙트럼 분석 결과에서는 고상법에 의해 제조되어진 같은 조성의 분말들보다 발광 휘도가 월등히 증가하였다. Jiang 등은 유레아를 이용하는 공침법에 의해 서로 크기가 다른 구형의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 분말들을 제조하고 분말의 평균 크기에 따른 발광 특성을 조사하였다^[29,30]. 하지만 유레아를 이용하는 공침법에 의한 형광체 분말의 제조에는 일반적으로 구형의 형상을 유지하기 위해서는 금속 이온의 농도가 0.02M 이하의 저농도 조건하에서 이루어지기 때문에 연속 침전 공정 등이 개발되어지기도 했지만 대량 생산 공정에는 무리가 따른다. Chen



<그림 7> 다단침전법에 의해 제조되어진 $ZnGa_2O_4:Mn$ 형광체

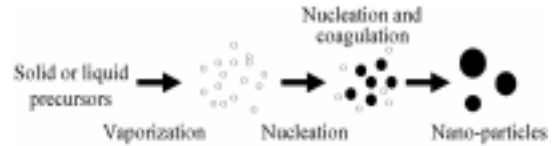
등은 옥살산을 이용한 공침법에 의해 고상법보다 낮은 온도인 $1000^{\circ}C$ 에서 나노미터 크기를 가지면서 균일한 결정자 크기를 가지는 YAG:Tb 형광체 분말들을 제조하였고, 나노형광체 분말의 발광 특성을 분석하였다^[31]. Ravichandran 등은 알콕사이드들을 이용하는 솔-겔법에 의해 YAG계 형광체 분말들을 제조하고 그 특성들을 보고하였다^[32]. 솔-겔법에 의해 제조되어지는 YAG계 형광체 분말들은 낮은 온도에서 결정화가 이루어지지만 분말의 형태는 좋지 않았다.

이상에서 소개된 것처럼 고상법보다 저온 하에서 다성분계의 형광체 분말의 제조가 가능하고 미세한 분말의 제조가 가능하다는 이점 때문에 액상법이 많이 연구되어지고 있지만 분말의 형태 조절에는 어려움이 따른다. 일부 보고에서 알려진 것처럼 고농도의 제조 조건으로 상업적인 생산에 적합한 액상 공정에 의해 구형 형상을 가지는 균일한 형상의 형광체 분말의 제조가 가능하다고 알려져 있으나 현재는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 같은 일부 형광체의 경우로 한정되어져 있다^[37]. 따라서 액상법은 현재 고상법에서 원료의 균일한 혼합이 얻어지지 않는 경우에 제조하기 힘든 형광체의 제조 시 고상법과 결합하여 사용되어지고 있다. 또한 저온 합성의 장점을 활용하여 나노미터 크기의 형광체 분말의 제조 등에 액상법이 많이 연구되어지고 있다. 반복되는 밀링 공정을 수반하는 고상법에 의해서도 수백 나노미

터 크기의 형광체 분말의 제조가 가능하나 밀링 공정에서 표면 결함들이 많이 발생하고 불순물들의 혼입으로 인해 나노 형광체의 발광 효율이 많이 감소하게 된다. 반면에 액상법에서는 고상법에서는 불가능한 저온 합성으로 수 내지 수십 나노미터 사이의 나노 형광체 분말의 제조가 가능하기 때문에 나노 형광체 분야에서는 액상법이 고상법에 비해 우수한 제조 특성을 가지고 있다. 따라서 향후의 나노 형광체 연구에 있어서 액상법은 중요한 공정으로 다루어질 것이다. 그 예로서 Lee 등은 비이온성 역 마이크로 에멀전을 이용한 액상법에 의해 나노 크기의 $Y_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 제조를 시도하였고, 이 방법에 의해 제조되어진 분말들은 구형의 형상을 가지면서 치밀한 구조를 가져 좋은 발광 특성을 가진다고 보고하였다^[38].

2) 기상법

기상법은 구형 형상의 산화물계, 황화물계 및 질화물계 형광체 분말의 제조가 가능하기 때문에 최근에 평판디스플레이용 형광체 분말의 제조에 많이 연구되어지고 있다. 기상법에는 크게 반응원료의 기화와 응축 공정에 의해 분말을 제조하는 기상 응축법과 용액을 미세한 액적으로 분무시켜 하나의 액적으로부터 하나의 분말을 제조하는 분무열분해법 2가지가 있다. 기상 응축법에는 원료를 기화시키는 에너지원 등에 따라 gas condensation, laser abration, CVD, sputtering 등의 다양한 방법이 존재한다. <그림 8>은 기상응축법에 의해 나노크기 분말이 제조되어지는 공정도를 나타낸다. 이러한 기상응축법에 의해 제조되어지는 분말들은 주로 100 나노미터 이하의 미세한 크기를 가지고 또한 크기 분포도 좋기 때문에 나노 형광체 분말의 제조 및 연구에 용이하다^[39]. 하지만 기상응축 공정에서는 각각의 원료분말들의 기화 특성이나 응축 특성이 서로 다르기 때문에 다성분계 분말의 제조에 적합하지 않다. 따라서 디스플레이에 적용되어지는 형광체 분말들은 대부분이 2성분계 이상의 다성분계를 가지기 때문에 기상응축법에 의해서는 균일한 조성



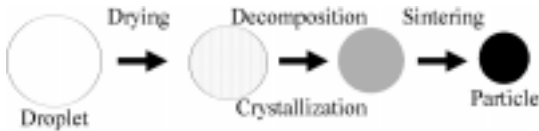
<그림 8> 기상응축법에 의한 나노 형광체 분말 제조 기구

의 형광체 분말의 제조가 어렵다는 단점이 있으며 대량 생산에 있어서도 문제점을 가지고 있다.

최근에는 고상법과 기상법을 결합한 새로운 공정도 일본의 도시바사에 의해 소개되어졌다^[40,41]. 이 공정에서는 먼저 고상법에 의해 제조되어진 상용품의 황화물계 및 산화물계 형광체 분말들을 기상으로 분산시키고 이를 고온의 플라즈마 내부로 통과시켜 용융시키는 방법으로 구형 형상의 형광체 분말을 제조하는 방법이다. 이 플라즈마 용융법에 의해 제조되어진 구형 형광물질들은 치밀한 형광막을 형성하는데 좋은 특성을 발휘했으며 형광막의 발광 휘도도 30% 정도 좋아졌다고 보고되어 졌다. 이 공정은 불규칙한 형상의 형광체 분말을 구형의 형광체로 전환이 가능하다는 발상 때문에 일본의 형광체 연구학회로부터 1996년에 “phosphor prize”를 받았으며 한때 많은 관심의 대상이었다. 하지만 고온의 플라즈마를 이용하기 때문에 공정의 scale-up 및 안정성 문제와 복잡한 두 공정을 거치는데 따른 제조 비용 상승으로 인해 최근에는 소개되어지지 않고 있다.

(1) 분무열분해법

분무열분해법은 제조하고자하는 형광물질을 구성하는 원료물질들을 증류수나 알코올과 같은 용매에 녹여 분무용액을 제조하고 이를 액적 발생장치를 이용하여 미세한 액적으로 분무시켜 고온의 전기로 내부에서 건조, 열분해, 결정화 과정을 거쳐 하나의 액적으로부터 하나의 형광체 분말을 제조하는 기상 공정이다. <그림 9>는 분무열분해법에서 형광체 분말이 제조되어지는 모식도를 나타낸다. 분무열분해법에서는 용액 상태에서 제조하고자 하는 구성물질들을 분자 수준으로 혼합이 가능하기 때문에 다성분계 형광체 분말의 제조가 용이하다. 즉, 분자 수준으로 혼합되어 있는 분무



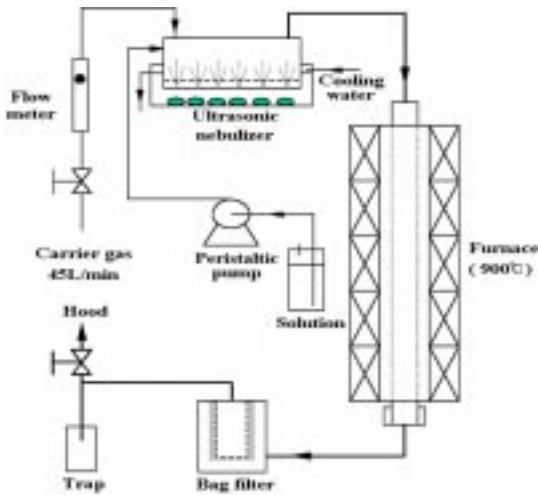
〈그림 9〉 분무열분해법에 의한 구형 형광체 분말 제조 기구

용액을 미세한 액적으로 분무시키면 고온에서 액적의 건조가 일어나는데 이때 각각 구성 물질들의 용해도 차이에 의해 서로 다른 속도로 석출이 일어나게 된다. 이때 액적의 크기는 보통 수 마이크로미터로 작고 건조 과정에서 또한 1 마이크로미터 크기의 내외로 줄어들기 때문에 각각의 구성 물질들의 용해도 차이가 많이 나더라도 각각의 물질들이 수 나노미터로 분산이 잘 이루어지게 된다. 따라서 제조 온도를 낮추기 위해 고상법에서 일반적으로 사용되어지는 용제의 첨가 없이도 보다 낮은 온도에서 원하는 조성의 다성분계 형광체 분말이 얻어지게 된다. 한 예로 고상법에서 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 형광체의 제조에는 용제의 첨가 없이 1500°C 이상의 고온이 필요하지만 분무열분해법에서는 1200°C 의 낮은 온도에서 합성이 가능하다. 즉, 분무열분해법에서는 액상법과 같이 미세하게 전구체 물질들의 혼합이 가능하기 때문에 낮은 합성 온도에서 다성분계 형광체 분말들의 제조가 가능하다.

본 논문에서 자세히 다루는 일반적인 분무열분해법의 변형된 공정으로는 액적의 발생시에 초음파와 같은 액적 발생 장치를 사용하지 않고 초입계를 이용하는 공정과 액적 발생 장치를 사용하면서 액적의 건조와 열분해를 위한 전기로를 사용하지 않고 액적을 동결 및 건조시켜 분말을 제조하는 분무 동결건조법 등이 있다^[42]. 액적의 발생에 초입계를 사용하는 공정은 연속 공정이 가능하지만 고압을 요하고 scale-up 상에 문제점이 있는 단점이 있다. 반면에 커피 분말 등의 제조에 많이 사용되어지는 분무 동결건조법은 얻어지는 형광체 분말들의 형태적인 특성이 불규칙한 단점을 가지고 있다. 따라서 본 논문에서는 일반적인 분무열분해법과 그 변형인 화염분무열분해법에 대해서만 소개하겠다.

(2) 초음파 분무열분해법

분무열분해법에 의해 제조되어지는 형광체 분말들의 특성은 액적을 발생시키기 위해 사용되어지는 액적 발생 장치에 따라 많은 영향을 받는다. 즉 하나의 액적으로부터 하나의 분말이 제조되어지기 때문에 분말들의 크기 및 크기 분포가 액적의 크기 및 크기 분포에 영향을 받는다. 즉 미세하고 균일한 크기 분포의 형광체 분말들을 제조하기 위해서는 수 마이크로미터 크기의 균일한 액적들을 발생시키는 액적 발생 장치가 필요하다. 액적 분무에 일반적으로 많이 사용되어지는 공기 노즐은 액적을 대량으로 발생시킬 수 있어 형광체 분말의 대량 생산이 가능하나 액적의 크기가 보통 수십 마이크로미터를 가지고 크기 분포도 나쁘기 때문에 1 마이크로미터 내외의 균일한 형광체 분말의 제조에는 적합하지 않다. 따라서 형광체 분말 제조에 가장 널리 사용되어지는 액적 발생 장치가 초음파이다. 초음파는 5 마이크로미터 내외의 미세한 액적을 대량으로 발생이 가능하기 때문에 1 마이크로미터 내외의 미세한 형광체 분말의 제조가 가능하다. 〈그림 10〉은 대표적인 초음파 분무열분해 장치의 모식도 및 실제 설치 사진을 나타낸다. 이 초음파 분무열분해 장치는 형광체 분말의 대량 생산을 위한 기초 자료를 얻기 위해 제작되어진 pilot 규모의 장치이다. 장치는 크게 액적 발생부, 액적의 건조와 열분해를 위한 전기로, 입자 회수장치인 필터로 구성되어져 있다. 분무열분해법에서 형광체의 생산량은 액적의 발생량과 비례하기 때문에 이 장치에는 30개의 진동자가 설치되었다. 이 초음파 액적 발생 장치의 용액 분무량은 시간당 최대 15리터로 일반적인 공기 노즐 보다 크며 형광체 분말 생산 기준으로는 하루 5kg 수준이다. 초음파 액적 발생 장치에서 발생되어지는 액적의 평균 크기는 5 마이크로미터 이내이기 때문에 분무 용액의 농도 조절에 의해 제조되어지는 형광체 분말의 평균 크기를 0.5에서 3 마이크로미터 내외로 조절이 가능하다. 하지만 같은 제조 장치에서 형광체 분말을 대량으로 제조하기 위해서는 분무 용액의 농도가 높을수록 좋기 때문에 용액의 농도를 낮



〈그림 10〉 파일럿 규모의 초음파 분무열분해 장치 모식도 및 설치 사진(한국화학연구원)

추어 분말의 크기를 줄이는데는 한계가 있다.

초음파 분무열분해법은 다양한 디스플레이용 형광체 분말의 제조에 적용되어졌지만 FED용 형광체로는 $Y_2O_3:Eu$, $Gd_2O_3:Eu$, $(YGd)_2O_3:Eu$, $Y_2SiO_5:Tb$, $Y_2SiO_5:Ce$, $YAG:Tb$, $ZnGa_2O_4:Mn$, $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 등이 연구되어졌다^[43-50]. 또한 초음파 분무열분해법은 미국의 Superior Micro Powders(SMP)사에 의해 이미 상용화되어졌다. 하지만 SMP사에서 나오는 형광체에 있어서는 분말의 발광 휘도 및 형태 측면에서 아직 많은 개선의 필요가 있다.

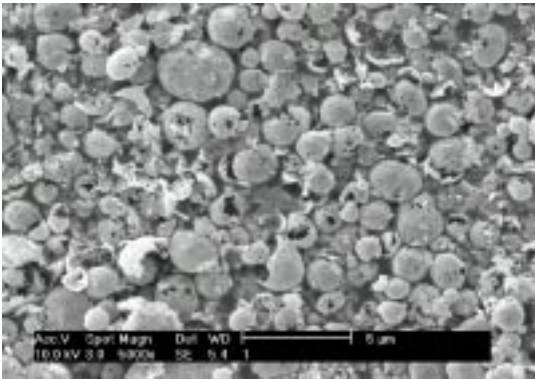
(3) 형광체의 형태 및 발광 특성 조절 기술

지금까지 분무열분해법에 의한 형광체 분말의 제조에 대한 논문들이 많이 발표되었지만 대부분이 실험실 규모의 장치들에서 이루어진 결과물들이다. 즉, 실험실 규모의 초음파 분무열분해 장치에 의해 제조되어지는 형광체 분말들은 일반적으로 구형의 형상을 유지하고 있다. 하지만 초음파 분무열분해법을 scale-up 하는데 있어서는 반응기의 크기가 증가하고 운반기체의 유속이 증가하게 된다. 이러한 제조 조건 하에서는 액적의 건조 속도가 빠르기 때문에 일반적으로 매우 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 이러한 속이 빈 형태의 분말들은 열적으로 불안정하기 때문에 분말의

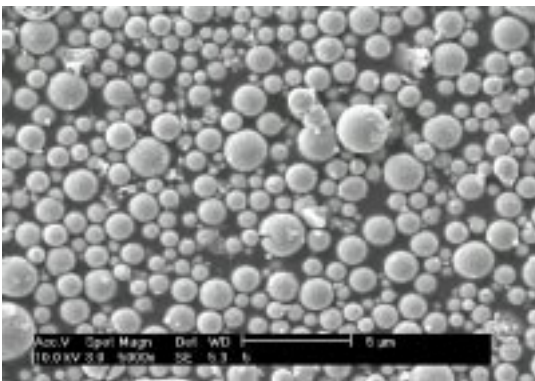


결정화도를 증가시키고 활성제의 도핑을 위해 행해지는 고온의 후 열처리 공정에서 구형의 형상이 깨어지고 불규칙한 형상을 가지는 문제점을 가진다. 따라서 분무열분해법의 scale-up을 위해서는 제조되어지는 형광체 분말의 형태를 제어하는 기술 개발이 필수적이기 때문에 이를 위해 다양한 기술들이 개발되어졌다. 분무열분해법에서 형광체 분말의 형태를 제어하기 위한 방법으로 제조 조건을 최적화 하는 방법과 용액 제조 기술의 두 가지가 있다. 제조 조건을 최적화 하는 방법으로는 반응기 온도, 운반기체의 유속, 반응기 온도 구배, 용액의 농도 등의 방법이 있지만 모두 상용 공정 하에서의 형광체 분말의 형태 조절에는 한계를 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 다양한 분무 용액 제조 기술이 개발되어졌다. 즉, 용액의 특성을 변화시킴으로써 액적의 건조 및 열분해 특성을 변화시켜 대규모의 분무열분해 공정 하에서도 속이 찬 형태의 형광체 분말이 얻어지도록 하는 것이다^[51,52]. 그 대표적인 예들을 여기에 소개하겠다.

〈그림 11〉은 상기의 pilot 규모의 초음파 분무열분해 장치로부터 1M 농도의 가돌리늄 및 유로피움 질산염 용액으로부터 제조되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 전자현미경 사진이다. 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가지면서 구형의 형상

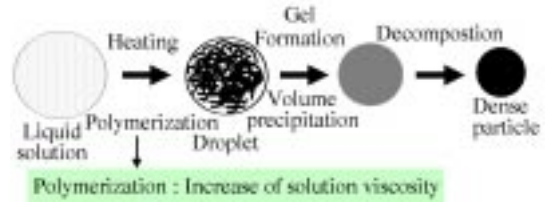


〈그림 11〉 질산염 수용액으로부터 제조되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말

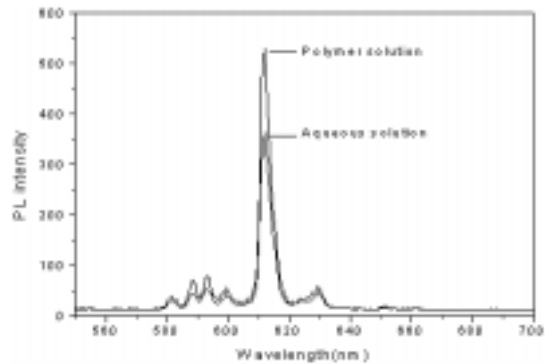


〈그림 12〉 고분자 용액으로부터 제조되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말

이 깨어져 있다. 반면에 고분자 용액을 분무 용액으로 이용하여 〈그림 11〉과 같은 제조 조건 하에서 제조되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 〈그림 12〉의 전자현미경 사진에서 보여주듯이 완벽한 구형의 형상을 가지면서 속이 찬 특성을 가지고 있다. 고분자 용액을 분무 용액으로 사용하는 분무열분해법에서 속이 찬 형태의 분말들이 얻어지는 제조기구를 〈그림 13〉에 나타내었다. 먼저 고온에서 반응에 의해 고분자 물질을 생성시키는 첨가물들이 용해되어있는 액적은 고온의 반응기 내부에서 1초 이하의 짧은 체류시간 이지만 반응에 의해 분자량이 크고 길이가 긴 유기 고분자 물질을 생성시키게 된다. 이처럼 길이가 긴 고분자 물질들은 액적의 점도를 점차 증가시켜 액적이 겔로 변화하도록 한다. 이처럼 액적의 겔화는



〈그림 13〉 고분자 용액을 이용한 분무열분해 공정에서의 치밀한 분말 제조 기구



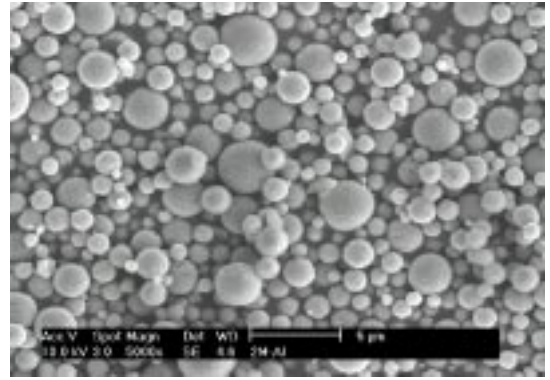
〈그림 14〉 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 발광 특성

형광체를 구성하는 금속 전구체 물질들의 석출 속도를 늦춰주고 또한 액적의 내부 전체적으로 동시에 전구체 물질들의 석출이 일어나도록 함으로써 속이 찬 형태의 형광체 분말들이 제조되어 지도록 한다. 따라서 고분자 용액으로부터 제조되어지는 분말들은 고온의 후 열처리 공정에서도 안정하여 구형의 형상을 유지하면서 분말들간의 응집도 발생하지 않는다. 반면에 일반적인 금속 전구체 물질들의 수용액으로부터 제조되어지는 분말들은 액적의 빠른 건조로 인해 액적의 표면에서 먼저 금속 전구체 물질들의 석출이 일어나기 때문에 매우 속이 빈 형태의 분말들이 얻어진다. 〈그림 14〉는 일반적인 질산염 용액과 고분자 용액으로부터 제조되어진 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들의 발광 특성을 나타낸다. 고분자 용액으로부터 제조되어진 형광체 분말들이 치밀한 구조를 가져 표면 결함이 감소하기 때문에 속이 빈 형태의 분말들보다 좋은 발광 특성을 가지고 있다. 이러한 유기 고분자 용액을 이용하는 분무열분해법의 공정 기술은 상기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말

이외에도 YAG:Tb(Ce, Eu), $Y_2O_3:Eu$, Zn $Ga_2O_4:Mn$ 등의 다양한 FED용 형광체들에서도 같은 효과를 나타내었다.

상기의 유기 고분자 물질을 이용하는 방법 이외에도 무기 고분자 용액을 이용하는 기술도 개발되어졌다^[53]. 무기 고분자 물질을 분무 용액으로 사용하는 경우에 있어서도 액적의 건조와 열분해 단계를 조절해 주어 제조되어지는 형광체 분말들의 형태를 획기적으로 개선이 가능하였다. <그림 15> 및 <그림 16>은 각각 일반적인 알루미늄 질산염과 무기 고분자인 알루미늄 폴리머 용액으로부터 제조되어진 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 형광체 분말들의 전자현미경 사진들이다. 금속 전구체 물질들의 질산염 용액으로부터 제조되어진 형광체 분말들은 상기의 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체와 마찬가지로 속이 빈 구형의 형상이 일부 깨어진 형태를 가지는 반면에 알루미늄 고분자 용액으로부터 제조되어진 형광체 분말은 1400°C의 열처리 온도에서도 완벽한 구형의 형상을 가지면서 치밀한 구조를 가지고 있다. 따라서 알루미늄 고분자 용액으로 제조되어진 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 형광체 분말들이 좋은 발광 특성을 가졌으며 일본 상용 제품과 비교하여 15% 이상의 발광 세기를 가졌다. 이처럼 알루미늄 고분자를 이용하는 용액 제조 기술은 FED 및 CRT로 많이 사용되어지는 YAG 형광체에도 똑같이 적용되어졌다.

분무 용액으로 콜로이드 용액을 이용하는 용액

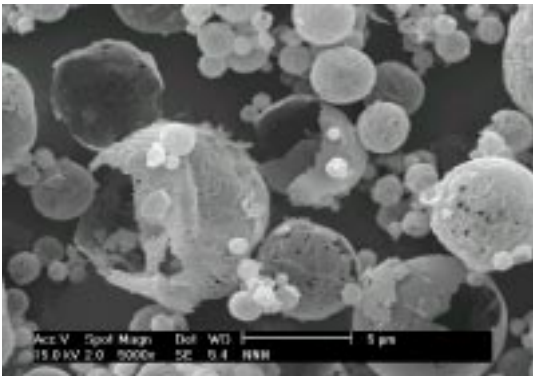


<그림 16> 알루미늄 고분자 용액으로부터 제조되어진 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 형광체 분말

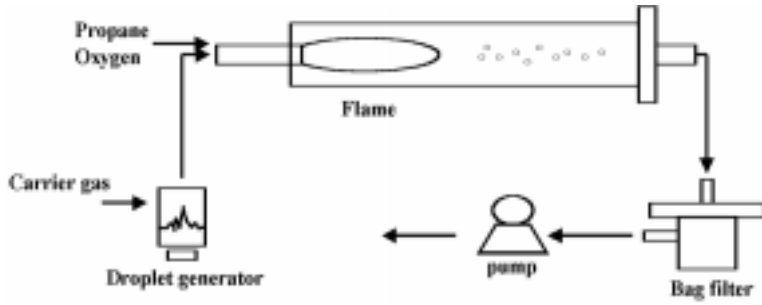
제조 기술도 개발되어졌다^[43,54,55]. 수십 내지 수백 나노미터 크기를 가지는 안정한 콜로이드 용액을 분무용액으로 사용할 경우에 제조되어지는 $Y_2O_3:Eu$ 및 $Gd_2O_3:Eu$ 형광체 분말들은 속이 찬 형태를 가지면서 구형의 형상을 가졌다. 반면에 수용액으로부터 제조되어진 분말들은 실험실 규모의 장치에서도 매우 속이 빈 형태를 나타냈다. 분무용액으로 콜로이드 용액을 사용하면 액적의 건조 과정에서 액적 내부에 골고루 분산되어져있는 콜로이드 위로 금속 전구체 물질들이 동시에 석출이 일어나기 때문에 속이 찬 형태의 형광체 분말들이 얻어진다. 이러한 콜로이드 분무열분해법도 저전압용 형광체를 포함한 다양한 형광체들에서 성공적으로 적용되어졌다.

3) 화염분무열분해법

화염분무열분해법은 일반적인 분무열분해 공정에 전기로에서는 얻을 수 없는 고온을 낼 수 있는 화염반응기를 결합한 공정이다. 전기로를 이용하여 반응기 온도 1000°C 이하의 온도에서 제조되어지는 형광체 분말들은 후 열처리 공정을 거치더라도 일반적으로는 다공성의 형태를 가지고 있다. 이러한 다공성의 형광체 분말들은 많은 표면 결함들을 가지고 있기 때문에 발광 휘도의 저하가 발생하게 된다. 이러한 분무열분해법의 문제점을 해결하기 위해 화염분무열분해법이 개발되어졌다^[56-59]. <그림 17> 및 <그림 18>은 화



<그림 15> 알루미늄 질산염 수용액으로부터 제조되어진 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 형광체 분말



〈그림 17〉 화염분무열분해 공정의 장치도 (한국화학연구원)

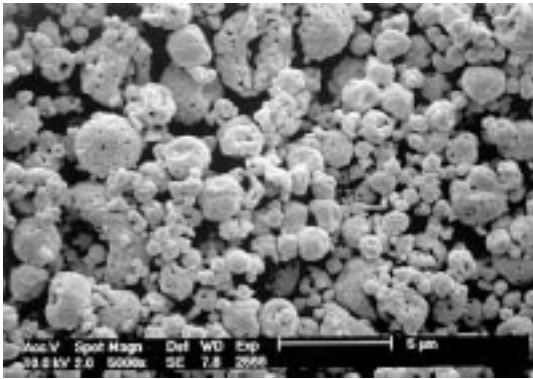


〈그림 18〉 화염분무열분해 공정의 노즐 구성도

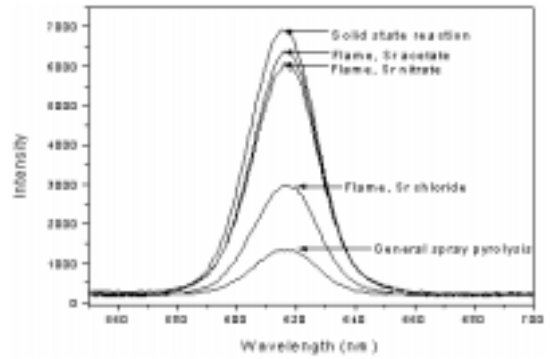
염분무열분해 공정의 장치도 및 노즐의 모식도이다. 화염이 발생되어지는 노즐은 5중관으로 되어 있으며 중심관으로 초음파에서 발생되어진 액적들이 산소에 의해 화염 내부로 공급되어진다. 2번째 및 4번째 원심관으로는 프로판이 공급되어지고 3번째 및 5번째 원심관으로는 산소가 공급되어져 고온의 화염을 발생시킨다. 화염분무열분해법에서는 액적 발생 장치에서 나온 액적을 2000℃ 이상의 고온인 화염 내부로 보내주어 건조와 열분해 과정 뿐만 아니라 분말의 용융 및 결정화에 의해 구조가 치밀하면서 완벽한 구형의 형상을 가지는 형광체 분말의 제조가 가능하다. 즉 형광체 분말의 녹는점 이상의 화염 내부에서 분말들을 용융시켜 치밀한 구조의 형광체 분말을 얻는 것이 일반적인 분무열분해법과 다르다. 이러한 화염분무열분해법은 분말을 용융시켜 치밀한 구조의 형광체 분말을 제조한다는 개념은 상기에 소개되어진 도시바의 플라즈마 용융법과 유사하지만 화염분무열분해법에서는 전구체 물질들

의 액적을 원료로 사용하는 반면에 상기의 플라즈마 용융법에서는 상용 형광체 분말을 원료로 사용하는 큰 차이점이 있다.

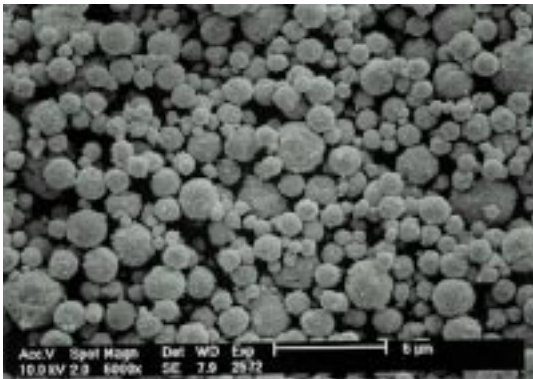
〈그림 19〉 및 〈그림 20〉은 각각 전기로를 사용하는 일반적인 분무열분해법과 화염분무열분해법에 의해 제조되어진 SrTiO₃:Pr, Al 형광체 분말들의 전자현미경 사진을 나타낸다. 일반적인 분무열분해법에 의해 제조되어진 〈그림 19〉의 분말들은 제조 온도가 900℃로 낮고 체류시간이 2초로 매우 짧기 때문에 결정화가 이루어지지 않아 1200℃에서 3시간 후열처리 과정을 거친 분말들이다. 반면에 〈그림 20〉에 나타내어진 화염분무열분해법에 의해 제조되어진 SrTiO₃:Pr, Al 분말들은 후열처리 과정을 거치지 않았다. 화염분무열분해법에서는 화염의 온도가 3000℃ 이상으로 높기 때문에 분말의 화염 내부에서의 체류시간이 밀리 초 이하로 매우 짧지만 완벽한 SrTiO₃ 결정성을 가졌다. 따라서 후열처리 공정이 필요하지 않았다. 이처럼 치밀한 구조를 가지



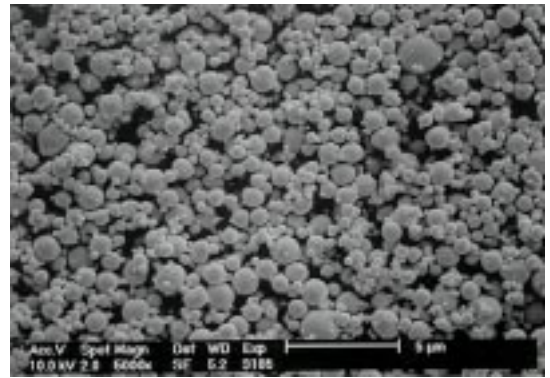
〈그림 19〉 분무열분해법에 의해 제조되어진 SrTiO₃:Pr, Al 형광체 분말



〈그림 21〉 SrTiO₃:Pr, Al 형광체의 발광 특성



〈그림 20〉 화염분무열분해법에 의해 제조되어진 SrTiO₃:Pr, Al 형광체 분말



〈그림 22〉 화염분무열분해법에 의해 제조되어진 (Y,Gd)₂O₃:Eu 형광체 분말

는 SrTiO₃:Pr, Al 형광체 분말들은 〈그림 21〉에 나타내어진 것처럼 좋은 발광 특성을 가졌다. 일반적인 분무열분해법에 의해 제조되어진 티타나이트계 형광체 분말들은 많은 표면 결함을 가지기 때문에 고상법에 의해 제조되어진 형광체 분말들보다 매우 낮은 발광 강도를 가졌다. 반면에 화염분무열분해법에 의해 제조되어진 SrTiO₃:Pr, Al 분말들은 최적화 되지 않은 제조 조건하 및 후열처리 과정이 없이도 고상법에서 최적화 되어진 분말들과 비슷한 CL 및 PL 발광 세기를 가졌으며 후열처리 과정을 거친 일반적인 분무열분해법에 의해 제조된 분말들과 비교했을 때 470%의 발광 세기를 가졌다^[56,57]. 다른 한 예로 〈그림 22〉는 화염분무열분해법에 의해 제조되어진 (Y,Gd)₂O₃:Eu 형광체 분말의 전자현미경 사

진이다^[51,52]. 분말들은 일반적인 분무열분해법에 의해 제조되어진 〈그림 11〉의 Gd₂O₃:Eu 형광체 분말과는 달리 매우 치밀한 형태를 가지고 있다. 이러한 화염분무열분해법은 FED용 형광체로서 SrTiO₃:Pr, Al 및 Y₂O₃:Eu 이외에도 Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu, Y₂SiO₅:Tb, YAG:Tb 형광체 등에 적용되어졌다. 이러한 화염분무열분해 공정은 프로판과 산소에 의해 발생되어지는 화염을 사용하기 때문에 전기로나 플라즈마 공정에 비해 scale-up이 용이하고 에너지 절약형인 공정으로 앞으로 많은 연구가 필요하다.

III. 맺음말

지금까지 살펴본 바와 같이 FED용 저전압용 형광체에 대해서는 새로운 조성의 형광체 개발이

나 기존에 개발되어진 형광체의 특성을 향상시키는 쪽으로 아직 많은 연구를 필요로 하고 있다. CRT와 같이 형광체의 개발이 거의 이루어진 분야와는 달리 FED 분야는 PDP와 마찬가지로 새로운 조성의 형광체 탐색이 필수적이다. 이러한 FED용으로 적합한 새로운 저전압용 형광체를 단시간에 보다 많이 탐색하기 위해서는 재료설계나 조합화학 기법을 보다 활성화시켜 적용하는 것이 필요하다. 또한 기존에 개발되어진 형광체들도 특성을 향상시켜 FED에 적용하기 위해서는 형광체의 안정성을 높이기 위한 표면처리 기술 개발이나 액상법 및 기상법과 같이 형광체의 형태, 크기 및 발광 특성 등의 제어가 가능한 새로운 분말 제조 공정의 개발이 필요하다. 이러한 형광체의 연구는 FED 디스플레이의 상품화 뿐만 아니라 향후의 신제품 개발에 있어서도 절대적으로 필요하다. 또한 개발되어지는 형광체 기술들은 PDP와 같은 다른 디스플레이도 과급효과가 크기 때문에 국내 디스플레이 산업을 뒷받침하는 기반 기술로 적극 육성해야 한다.

참 고 문 헌

- [1] I. V. A. Bolchouchine, E. T. Goldburt, B. N. Levonovitch, V. N. Litchmanova, N. P. Sochtine, *J. Luminescence*, Vol. 87-89, pp.1277, 2000.
- [2] 유재수, 이종덕, *전자공학회지*, Vol. 22, pp. 338, 1995.
- [3] 모선일, *화학세계*, Vol. 32, pp.600, 1992.
- [4] F. L. Zhang, J. Pencz다, S. Yang, C. Stoeffers, B. K. Wagner, C. J. Summers, P. N. Yocom, and D. Zareemba, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.129, 1997.
- [5] Y. D. Jiang, H. G. paris, Z. L. Wang, and C. J. Summers, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.309, 1999.
- [6] Y. R. Do, J. B. Lee, M. R. Song, C. W. Park, and H. K. Yang, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.229, 1997.
- [7] Y. Nakanishi, H. Kominami, and Y. Hatanaka, The 1st International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.149, 1995.
- [8] H. Kominami, K. Horikawa, A. Miyake, T. Aoki, T. Nakamura, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.311, 1997
- [9] W. Park, K. Yasuda, B. K. Wagner, C. J. Summers, Y. R. Do, and H. G. Yang, *Mater. Sci. Eng. B*, Vol 76, pp.122, 2000.
- [10] G. R. Villalobos, J. S. Sanghera, S. S. Bayya, and I. D. Aggarwal, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.341, 1999.
- [11] X. D. Sun and X. D. Xiang, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.29, 1997.
- [12] S. Y. SeO, S. H. Lee, K. S. Sohn, H. D. Park, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.161, 2000.
- [13] M. Kottaisamy, H. Kominami, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display

- Phosphors, pp.203, 2000.
- [14] S. H. Park, J. H. Gwak, Y. W. Jin, S. J. Lee, J. E. Jang, N. H. Kwon, N. S. Lee, J. H. You, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.215, 2000.
- [15] Y. W. Jin, J. P. Hong, J. E. Jung, J. E. Jang, S. S. Hong, H. W. Lee, and J. M. Kim, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.237, 1997.
- [16] S. H. Park, J. H. Gwak, Y. W. Jin, S. J. Lee, J. E. Jang, N. S. Lee, J. E. Jung, J. M. Kim, V. A. Vorobyov, and E. G. Morozov, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.313, 1999.
- [17] K. N. Kim, H. K. Jung, H. D. Park, and D. J. Kim, The 1st International Meeting of Information Display, (2001)
- [18] T. M. Chen and Y. W. Chen, *J. Solid State Chem.*, Vol. 150, pp.204, 2000.
- [19] G. C. Kim, J. S. Kim, E. S. Oh, J. C. Choi, K. Jeong, S. K. Chang, H. L. Park, T. W. 19. Kim, and C. D. Kim, *Mater. Res. Bull.*, Vol. 35, pp.2409, 2000.
- [20] L. Li, G. Xiong, F. Zhang, C. J. Summers, B. Xie, C. Liang, S. Zhou, and Q. Zhou, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.183, 2000.
- [21] F. L. Zhang, P. A. Manigault, B. K. Wagner, and C. J. Summers, K. Y. Yasuda, P. N. Yocom, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.187, 2000.
- [22] B. K. Wagner, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.317, 1999.
- [23] 한정화, 김현정, 박희동, *한국요업학회지*, Vol. 35, pp.245, 1998.
- [24] 장현주, *세라미스트*, Vol. 3, pp.11 2000.
- [25] 조봉현, 황택성, 손기선, 박희동, 장현주, *한국요업학회지*, Vol. 35, pp.1101, 1998.
- [26] 박상미, 김창해, 박정규, 박희동, 장호겸, *대 한화학회지*, In print (2001)
- [27] A. G. Chakhovskoi, C. E. Hunt, X. D. Sun, and X. D. Xiang, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.125, 1997.
- [28] H. K. Jung, D. S. Park, and H. D. Park, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.239, 1999.
- [29] Y. D. Jiang, Z. L. Wang, F. Zhang, H. P. Paris, and C. J. Summers, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.261, 1997.
- [30] T. M. Chen, S. C. Chen, and C. J. Yu, *J. Solid State Chem.*, Vol. 144, pp.437, 1999.
- [31] G. Villalobos, Y. D. Jiang, H. paris, Z. L. Wang, and O. Leclerq, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.253, 1997.
- [32] D. Ravichandran, D. C. Morton, S. Blomquist, J. Y. Choe, M. Ervin, and K. Kirchner, The 5th International Conference on the Science and Tech-

- nology of Display Phosphors, pp.191, 1999.
- [33] R. P. Rao, The 1st International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.255, 1995.
- [34] C. Yoon and S Kang, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.259, 1999.
- [35] 류호진, 박정규, 박희동, *한국요업학회지*, Vol. 35, pp.801, 1998.
- [36] 박정규, 류호진, 박희동, 최승철, *한국요업학회지*, Vol. 36, pp.478, 1999.
- [37] 성부용, 정하균, 박희동, 김대수, *한국요업학회지*, Vol. 37, pp.774, 2000.
- [38] M. H. Lee, S. G. Oh, and S. C. Yi, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 226, pp.65, 2000.
- [39] B. M. Tissue and H. Eilers, The 1st International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.153, 1995.
- [40] N. Matsuda, M. Tamatani, M. Okumura, A. K. Albessard, Y. Inoue, and K. Kawasaki, The 2nd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.307, 1996.
- [41] M. Okumura, M. Tamatani, A. K. Albessard, n. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36, pp.6411, 1997.
- [42] R. E. Sievers, P. D. Milewski, C. Y. Xu, and B. A. Watkins, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.303, 1997.
- [43] Y. C. Kang, H. S. Roh, and S. B. Park, *Adv. Mater.*, Vol. 12, pp.451, 2000.
- [44] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, pp.2611, 1999.
- [45] Y. C. Kang, Y. S. Chung, and S. B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 2056, 1999.
- [46] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, and S. B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp.1227, 1999.
- [47] Y. C. Kang, I. W. Lenggoro, S. B. Park, and K. Okuyama, *J. Solid State Chem.*, Vol. 146, pp.168, 1999.
- [48] S. H. Cho, J. S. Yoo, J. D. Lee, J. S. Choi, and S. B. Park, The 3rd International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.307, 1997.
- [49] G. Y. Hong, S. H. Kwon, J. S. Yoo, C. J. Summers, The 5th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.187, 1999.
- [50] I. W. Park, C. K. Choi, and J. S. Yoo, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.175, 2000.
- [51] 강운찬, 박희동, 한국 특허, *출원번호 2001-0015232*, 2001.
- [52] 강운찬, 이동렬, 박희동, 한국 특허, *출원번호 2001-0023819*, 2001.
- [53] 강운찬, 정하균, 이동렬, 박희동, 한국 특허, *출원번호 2001-0009341*, 2001.
- [54] Y. C. Kang, H. S. Roh, and S. B. Park, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 147, pp.1601, 2000.
- [55] H. S. Roh, Y. C. Kang, and S. B. Park, *J. Colloid Inter. Sci.*, Vol. 228, pp.195, 2000.
- [56] Y. C. Kang, D. J. Seo, S. B. Park, and H. D. Park, *Mater. Res. Bull.*, In Print, 2001.

- [57] 강윤찬, 박희동, 박승빈, 서대중, 한국 특허, 출원번호 2001-0024034, 2001.
- [58] Y. C. Kang, H. D. Park, D. J. Seo, and S. B. Park, The 6th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors, pp.157, 2000.
- [59] Y. C. Kang, D. J. Seo, S. B. Park, and H. D. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, pp.1, 2001.