

PDP용 녹색 형광체의 광 특성 개선에 관한 연구

한보용 · 유재수[†]

중앙대학교 화학신소재공학부
156-756 서울시 동작구 흑석동 221번지
(2009년 2월 10일 접수, 2009년 3월 2일 채택)

Study on the Optical Characteristics of the Green Phosphor for PDP Application

Bo Yong Han and Jae Soo Yoo[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 HeukSeok-Dong, DongJak-gu, Seoul 156-756, Korea
(Received 10 February 2009; accepted 2 March 2009)

요 약

플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel; PDP)이 Liquid Crystal Display(LCD) 등 다른 대형 평면 디스플레이 분야와 경쟁하기 위해선 제품의 다양성과 발광 효율의 향상, 저가격화, 고화질화 등의 기술 발전이 요구된다. 본 논문에서는 우선 기존 PDP용 녹색 형광체의 특성과 문제점, 이를 해결하기 위한 방법에 대해 개괄적으로 논의한다. 또한, 제품의 다양성을 위해 개발 진행 중인 3D-PDP의 원리와 이의 실현을 위한 형광체의 요구 특성에 대해 기술한다. 대표적인 PDP용 녹색 형광체인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 가진 문제점은 표면의 높은 음전하와 상대적으로 긴 잔광 시간으로 요약된다. 표면의 높은 음전하와 플라즈마의 가혹한 환경에 노출로 인한 열화 현상은 금속 산화물의 코팅을 통해 해결할 수 있음을 알 수 있었으며, 특히 Al_2O_3 가 코팅되었을 때 가장 큰 효과를 볼 수 있음을 알 수 있었다. 상대적으로 긴 잔광 시간은 Mn 농도를 늘린 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 사용함으로 개선할 수 있고, 부족한 휘도는 $YBO_3:Tb$ 형광체를 혼합하여 사용함으로써 개선할 수 있었다. 아울러 본 연구에서는 $YBO_3:Tb$ 형광체 대신으로 115%의 휘도를 가지는 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체의 사용이 가능함을 제안하였으며, 3D-PDP에 적용하기에 적합한 1 ms 내외의 잔광 시간을 가지는 $(Mg, Zn)Al_2O_4:Mn$ 형광체를 제안하였다.

Abstract – Plasma Display Panels(PDPs) require to have improved luminous efficiency, low manufacturing cost, and high image quality to compete with other flat display devices such as Liquid Crystal Displays(LCDs) and organic light-emitting diodes(OLEDs). In addition, the diversity of product line-up may be needed for high market share. In this paper, the optical characteristics of typical green phosphor for PDP application are reviewed and the problem-based solution will be proposed. We also shortly describe the principle of 3D-PDPs which are promising. Then, the requirement of green phosphor for 3D-PDP application is summarized and research achievement, as of now, is described. The typical problems of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor, which is the most well-known, are the negatively charged surface property and the long decay time, which leads to unstable discharge in green cell and afterimage. These problems were solved by coating the phosphor surface with metallic oxide. It was found that Al_2O_3 would be the best material for $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor. It gives longevity as well as low operating voltage due to the charging effect in green cells. Also, new phosphors, $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ and $(Mg, Zn)Al_2O_4:Mn$ phosphor are proposed for increasing the luminance and reducing the decay time, which are capable to apply for 3D-PDP application.

Key words: PDP, Phosphor, Coating, Decay Time, Longevity

1. 서 론

최근 디지털 지상파 방송의 본격화 및 방송권역의 확대, 케이블 TV의 디지털화 등의 디지털 영상 매체의 발달과 대면적에 대한 소

비자들의 요구에 의한 대형 평면 디스플레이 분야의 시장 경쟁이 가속화되고 있다. 또한 전 세계적인 경제 위기로 인한 소비 시장의 위축과 이로 인한 제조 원가 절감과 동시에 제품의 고급화 및 다양화의 필요성이 대두되고 있다. PDP는 빠른 응답 속도, 넓은 시야각, 뛰어난 색재현력, 낮은 제조 원가 등을 고려할 때, 대형 평면 디스플레이 기기 중에서 가장 경쟁력 있는 디스플레이 기기로 성장해왔다. 그러나, 최근 LCD의 대형 화면 크기 영역에서의 경쟁력 강화로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jsyoo@cau.ac.kr

[‡]이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

PDP와 LCD 진영간의 경쟁이 치열한 상황이며 LCD 기술은 대형 투자에 기인한 대량 생산의 잇점을 극대화하고 있다. 이 같은 이유에서 PDP는 LCD나 유기발광다이오드를 포함하는 대형 평면 디스플레이 기기 분야에서 경쟁적 우위를 잡하기 위해서는 발광 효율의 향상, 저가격화, 고화질화 등의 기술 발전이 요구된다. 평균적으로 PDP는 다른 디스플레이에 비해 비교적 높은 전력을 소모하며 낮은 휘도 특성을 나타내는데 현재 PDP TV에서의 낮은 가시광 발광 효율을 CRT(Cathode Ray Tube) TV 수준인 5 lm/W 이상으로 증가시키는 것이 급선무이다. 아울러 Full-HD 또는 Quadro Full HD PDP급 디스플레이를 구현하기 위한 저가격화 기술 개발이 필요하다. 또한 PDP는 LCD와의 경쟁에 있어 제품의 다양성이 많이 부족한 상황이며 이를 해결하기 위한 하나의 방안으로 3D-PDP의 개발 필요성이 대두되고 있는 실정이다. 3D-PDP 개발에 있어서 형광체의 역할은 아주 중요하며 특히 단잔광의 녹색 형광체를 연구자 하는 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.

PDP의 발광 메커니즘은 가스 방전으로 생성된 플라즈마 내에서 여기되는 원자나 분자에 의해 방출되는 자외선이 형광체에 흡수되었을 때 나오는 가시광을 이용하는 원리로서, 방전에 의한 VUV 생성 효율 및 가시광 발광 효율의 증가는 방전 가스의 종류 및 혼합비, 구동 파형 및 방전 셀 구조의 최적화, 그리고 음극 재료나 형광체와 같은 재료 개선을 통해 얻을 수 있다. 이러한 다수의 변수들은 서로 밀접하게 관련되어 있으므로 자발광 디스플레이인 PDP 특성상 효율 개선을 위해선 무엇보다 형광체의 기본적인 특성을 이해하고 여러 변수들에 대한 분석을 병행할 때 가능해진다.

본 논문에서는 기존의 PDP 제품에 사용되는 녹색 형광체의 제반 특성 및 문제점을 살펴보고 어떠한 방법으로 이러한 문제점들을 해결하였으며 이를 토대로, 앞으로의 기술 개발 방향에 논하고자 한다. 또한 제품의 다양성을 부여하기 위한 방법의 하나로 개발진행 중인 3D-PDP에서 단 잔광 녹색 형광체 후보 군의 특성을 소개하고자 하며, 본 연구에서는 단 잔광 녹색 형광체의 하나인(Mg, Zn) Al₂O₄:Mn 형광체를 합성하고 그 광학적 특성을 알아 봄으로써 상용화 가능성을 확인하고자 한다.

2. 본 론

2-1. 기존 녹색 형광체의 문제점과 해결방법

현재 PDP 상용 녹색 형광체로 Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 사용되고 있다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 147 nm, 172 nm에서의 진공 자외선의 흡수가 좋고 높은 색순도를 가지고 있어 PDP용 녹색 형광체로서 가장 적합한 물질로 알려져 있다. 그러나 표면이 높은 음전하로 이루어져 있어 PDP 구동에서 벽전압을 감소시켜 방전 특성을 좋지 않게 한다는 점과[1] 휘도 포화가 문제점으로 지적되고 있다. 플라즈마 노출로 인한 형광체 표면의 열화, 잔광 시간이 길어 고화질 구현 시 잔상이 남는 등의 문제가 역시 지적되고 있다. 이러한 문제를 동시에 해결하기 위한 핵심적인 기술이 형광체 표면의 금속 산화물 코팅이다. 다른 해결 방법으로 다른 녹색 형광체와의 혼합을 통한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 장점 부각 및 단점 개선 방법이 있다. 각각의 문제점들을 해결하기 위한 개선 방법에 대하여 살펴보기로 하자.

2-1-1. Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 방전안정성 개선을 위한 MgO 코팅

Zn₂SiO₄:Mn 형광체에서 녹색 발광의 근본적인 원인으로 직접 빛을 발하게 되는 발광 중심(emitting center)은 미량 함유된 Mn이 O

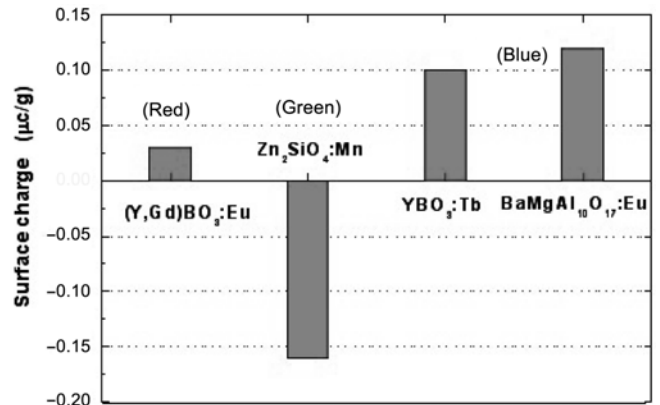


Fig. 1. Surface charge of PDP phosphors.

와 4배위를 이룬 결정장(crystalline field)에서 ⁴T₁→⁶A₁의 전이에 의한 것으로 알려져 있다. PDP는 penning gas 방전에 의해 발생하는 147 nm, 172 nm의 진공 자외선(vacuum ultra violet, VUV)으로 형광체를 여기시켜 가시광을 방출하는 발광형 표시 소자로서 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 이 영역에서의 자외선 흡수가 좋고 발광 효율이 좋아 PDP용 녹색 형광체로서 가장 적합한 형광체로 알려져 있다. 그러나 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 다른 종류의 PDP용 형광체보다 좋은 광특성을 갖고 있으나 형광체 표면이 높은 음전하를 띄고 있어 PDP 구동에서 벽전압을 감소시켜 방전 특성을 좋지 않게 하는 단점을 갖고 있다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 표면에 높은 음전하를 띄게 되는 원인은 형광체를 제조하는데 있어 Zn의 휘발성이 다른 구성 물질보다 강하여 고온 열처리 후 당량비가 맞지 않아 발생하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1은 PDP용 녹색 형광체인 Zn₂SiO₄:Mn 형광체와 적색, 청색 형광체의 표면 전하를 비교해 놓은 그림이다. 그림에서처럼 적색과 청색 형광체는 표면이 양전하로 이루어져 있는 반면에 녹색 형광체의 표면은 음전하로 이루어져 있음을 알 수 있다[2]. 형광체에 따른 표면 전하의 차이는 방전 전압과 구동 전압 영역을 녹색과 적색, 청색 형광체 별로 다르게 하는 요인이 되고 이는 방전 전압의 증가와 함께 PDP가 적절히 동작할 수 있는 공통된 전압 범위를 좁혀 구동하는데 어려움이 따르게 한다[3]. 이런 문제점들을 해결하기 위해 녹색 형광체의 전압 영역을 적색과 청색의 전압 영역과 같은 수준으로 떨어뜨리기 위한 연구를 진행하였고 표면 전위의 차이로 인한 방전 안정성의 감소를 금속 산화물 코팅을 통한 표면 전위의 음전하 정도 개선을 통해 해결할 수 있었다[4-7].

Fig. 2는 표면의 MgO 코팅을 통해 방전 안정성이 향상되었음을 나타내고 있다. MgO는 PDP 상판의 유전체 보호막으로 사용되는 물질로써 낮은 스퍼터링율, 낮은 일함수(3.1~4.4 eV), 큰 밴드갭(band gap) 에너지(7.3 eV)를 가지고 있다. 낮은 스퍼터링율로 인해서 MgO는 우수한 erosion 특성을 가지고, 낮은 일함수는 높은 이차 전자 방출 계수를 가지게 한다. 이런 MgO 보호막이 plasma 방전에 의한 유전체의 손상을 막아주는 역할을 할 뿐만 아니라 이차 전자 방출을 일으켜 저 전압 구동을 가능하게 하는 기능을 갖게 한다. 또한 MgO는 위에서 열거한 PDP 구동에 있어서의 장점뿐만 아니라 표면이 높은 양전하로 이루어져 있어 방전 안정성에 도움을 준다. 금속 산화물들은 그 물질의 전자 친화도에 따라 표면에 양과 음의 전하를 띄게 되는데 여러 가지 금속 산화물들 중 가장 강한 양전하를 띄고 있는 물질이 바로 MgO이다. 이러한 특성을 가지는 MgO를 표

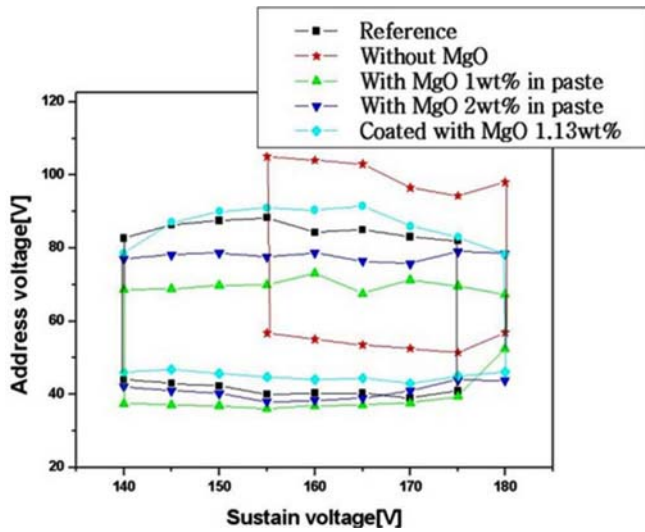


Fig. 2. The dynamic addressing and sustaining margin improvement of each panel after phosphor coating.

면에 강한 음전하를 가진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 표면에 코팅함으로써 형광체 표면의 전기적 특성을 바꿀 수 있고 MgO의 높은 이차 전자 방출 계수를 이용하여 방전 효율을 높이는 부수적인 효과 또한 얻을 수 있다. 그림에서 알 수 있듯이 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 단독으로 사용한 부분보다 코팅된 형광체를 사용한 부분의 address voltage가 10~20 V 정도 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 또한 동작 가능한 sustain voltage 영역도 좀 더 낮은 영역까지 늘어나서 전체적인 동작 전압 영역이 낮아지고 넓어졌다는 것을 알 수 있었다. 동작 전압 영역의 하강은 전력 소모를 줄이고 넓어진 동작 전압 영역은 PDP 구동을 제어하는데 있어 그 폭을 넓혀줌으로써 여러 가지 유리한 점을 가지고 있다.

2-1-2. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 열화 특성 개선을 위한 금속 산화물 코팅

Fig. 3에 방전 공간 감소에 따른 방전 전류 밀도의 감소와 이로 인한 상대 발광 효율의 감소를 나타내었다[8]. Full HD 및 Quadro Full HD PDP급 디스플레이를 구현하기 위해선 화소 수의 증가는 필연적인데 이를 위해서는 화소의 크기가 작아질 수 밖에 없다. 화

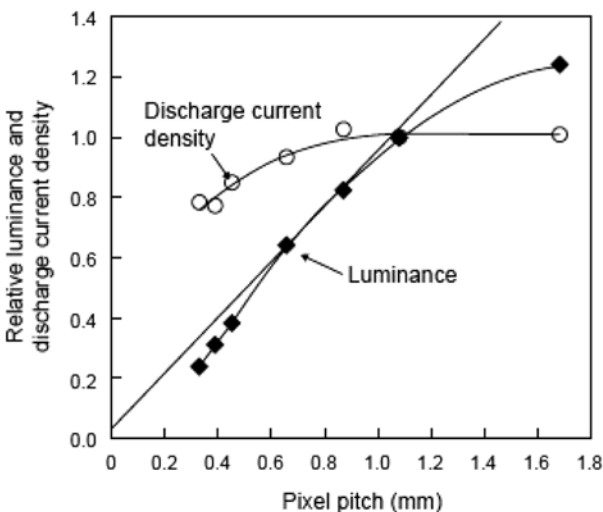


Fig. 3. Luminance and discharge current density vs. pixel pitch.

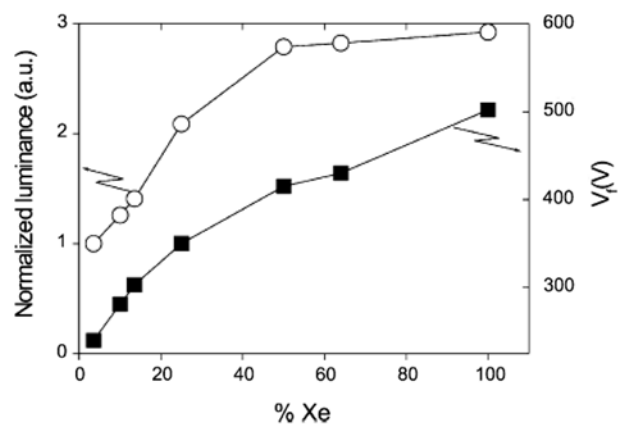


Fig. 4. Dependence of the normalized luminance and the firing voltage on the Xe concentration for continuous excitation at 50 kHz, 320 V; the filling pressure is 600 hPa.

소 크기의 감소는 방전 공간이 감소되고 발광 효율의 감소로 이어져 전체 휘도의 감소로 나타나게 된다. 이를 해결하기 위해 방전 가스의 일부인 Xe을 기존의 PDP보다 더 높은 농도로 주입하여 더 많은 VUV Flux를 발생시키고 많은 양의 VUV Flux가 형광체를 자극시켜 형광체의 효율을 높임으로써 패널 전체의 효율을 높일 수 있다. Fig. 4에 600 hPa의 압력으로 Xe의 농도를 달리하여 채운 후 50 kHz, 320 V로 구동시켰을 때 Xe 농도에 따른 휘도와 방전 개시 전압의 변화를 보여주고 있다. Xe 농도 증가에 따른 방전 개시 전압의 증가가 나타나지만 VUV Flux 노출에 의한 휘도의 상당한 증가가 이루어졌음을 알 수 있다[9].

화소 크기의 감소로 인한 방전 전류 밀도의 감소, 이를 보완하기 위한 Xe 농도의 증가, 즉, VUV Flux 노출의 증가는 문제점도 동시에 야기한다. 형광체가 기존보다 더 많은 양의 VUV Flux에 노출되기 때문에 형광체가 입는 손상은 더욱 더 커지게 된다. PDP cell 내에서의 플라즈마, 특히 이온과 전자의 노출에 의한 형광체 표면의 변화를 살펴본 바를 Fig. 5에 나타내었다. 전자와 이온에 의한 형광체의 열화 현상을 관찰할 수 있었고, 특히 에너지가 큰 이온에 노출된 경우 심각한 열화 현상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 기존의 MgO 코팅의 경우 MgO가 수분에 취약하다는 단점을 가지고 있다. 이에 MgO를 대신하는 코팅 물질을 찾았고 Y_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 등의 여러 금속 산화물들을 형광체의 표면에 코팅하여 그 효과를 확인할 수 있었다. 특히, Al_2O_3 를 코팅함으로써 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다[7]. 그 결과를 Fig. 6에 나타내고 있다. Al_2O_3 는 표면이 높은 양전하로 대전되어 있고 고진공 고압 등의 가혹한 환경 아래에서도 낮은 유전 손실률을 가진다는 특징이 있다. 이러한 특징을 가진 Al_2O_3 를 코팅함으로써 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 표면의 부분 양전하로 인한 전체 형광체의 음전하 정도 개선을 통해 방전 안정성의 향상을 이끌어 낼 수 있음과 동시에 플라즈마의 가혹한 환경에 노출될 지라도 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 표면의 부분 절연으로 인한 열화 현상의 감소 또한 이끌어 낼 수 있었다.

2-1-3. $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 혼합 형광체의 개발

Fig. 7은 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 활성제인 Mn의 농도를 늘림으로써 잔광 시간이 짧아진다는 것을 보여주고 있다. 흡수나 여기와 잔광 시간 사이의 고려 사항이 있는데 다른 준위 간 전자 천이는 금지된다는 것과 동일 parity 준위 간 전자 천이는 금지된다는 것이다.

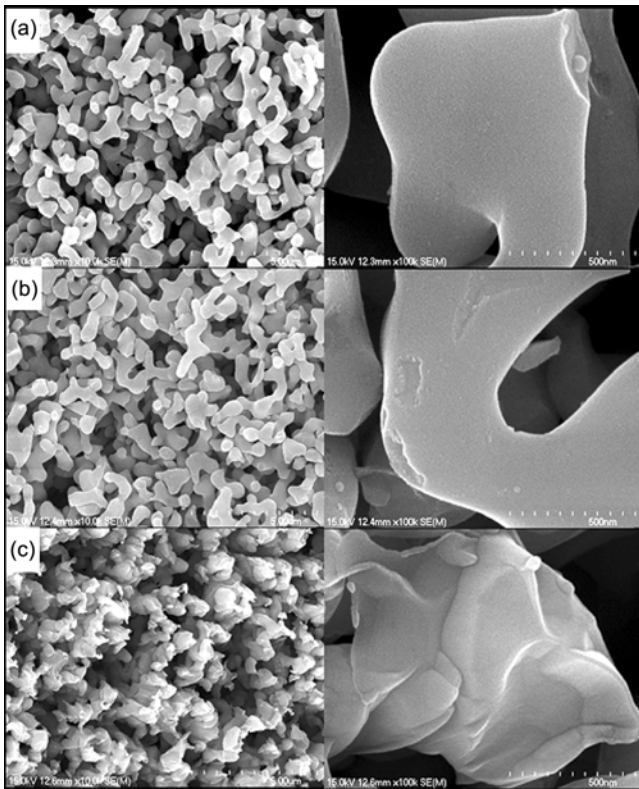


Fig. 5. SEM image of phosphors after exposure to (a) electron bombardment (5.5×10^{-5} torr, 400 V, and 12.5 μ A for 1 hour), (b) pristine $Zn_2SiO_4:Mn$, and (c) ion bombardment (2.4×10^{-4} torr, accelerator voltage 600 V, and beam voltage 600 V for 1 hour).

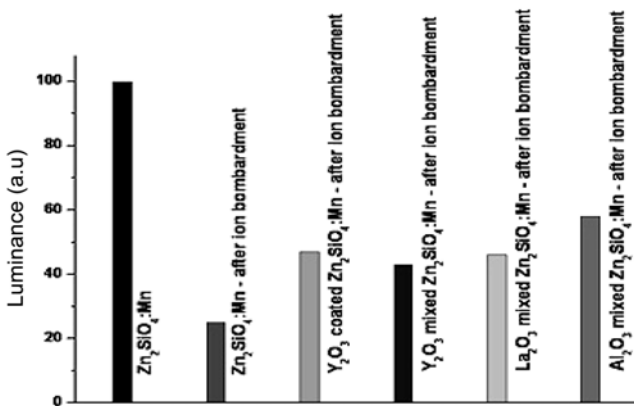


Fig. 6. The luminance variation of green phosphors after exposure to an ion beam (2.4×10^{-4} torr, accelerator voltage 600 V, and beam voltage 600 V for 1 hour).

Mn activator의 경우 Mn^{2+} 이 에너지를 받아 자유 전자를 내놓고 자유 전자가 모체의 conduction band까지 전이한 후 Mn^{3+} 과 재결합하여 Mn^{2+} 를 생성하는 메커니즘을 가지고 있다. ${}^4T_1(4G) \rightarrow {}^6A_1(6S)$ 의 금지 천이를 가지고 d 궤도 함수의 d^5 전자가 전자 천이 시 스핀의 방향이 반대가 되는 금지 천이를 가짐으로써 잔광 시간을 길어지게 한다. 이를 해결하기 위해 Mn activator의 농도를 증가시키는데 이는 MnO_4 의 구조가 완전한 정사면체를 이루지 못한 상태에서 odd parity 격자 진동과 약하게 상호 작용하는 Mn의 양을 늘려 parity selection rule에 의한 천이가 가능하게 함으로써 잔광 시간을 짧아지게 한다.

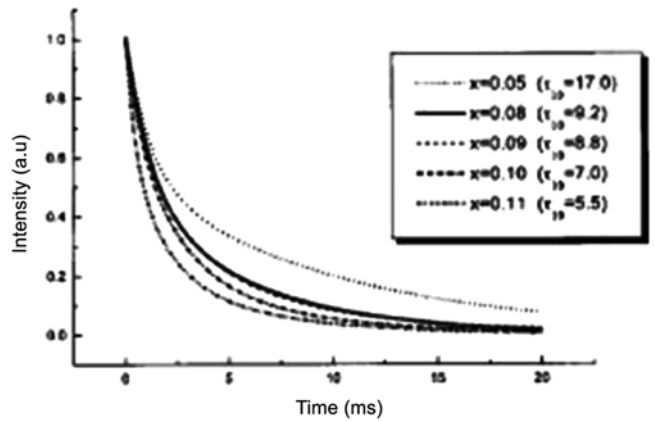


Fig. 7. Normalized decay time of 524 nm emission in $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ for various Mn concentration.

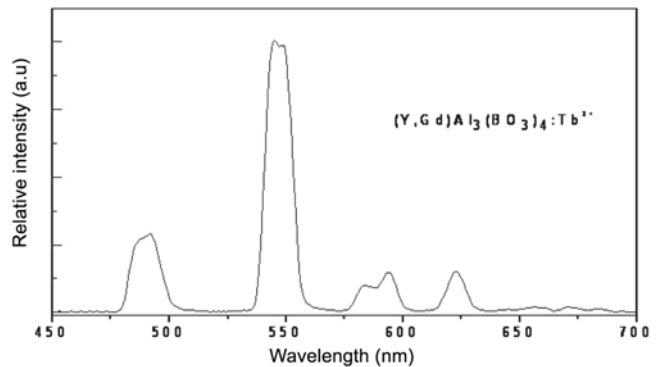


Fig. 8. Emission spectrum of the $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ phosphor.

즉, Mn activator의 양을 늘려주면 concentration quenching 현상에 의해 휘도는 줄어들지만 허락 천이로 변화된 Mn-Mn 짝이온의 양이 많아지므로 잔광 시간이 줄어들게 된다. 잔광 시간을 줄이기 위하여 Mn activator의 농도를 늘린 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 사용하기 때문에 부족한 휘도를 보완하기 위한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 이외의 $YBO_3:Tb$ 와 같은 다른 조성을 가지는 녹색 형광체를 혼합하여 사용하고 있다[10]. $YBO_3:Tb$ 형광체와 동일한 역할을 하되 더 높은 휘도를 가지는 물질의 개발이 요구되었고 본 연구팀에서 $YBO_3:Tb$ 의 대체 물질로 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체를 제안하였다[11, 12]. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 적은 양의 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체를 혼합하여 좋은 색순도와 높은 휘도 등의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 가진 장점을 극대화 하고자 하였다. Fig. 8은 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체의 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. $YBO_3:Tb$ 형광체와 비교하여 동일한 발광 중심을 가지고 휘도는 더 좋은 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체를 얻을 수 있었다. 본 연구팀에서 개발할 당시 상용 $YBO_3:Tb$ 형광체와 비교하여 106%의 휘도를 가지고 있었으며 현재 시판되는 제품에 사용되어지는 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체의 휘도는 $YBO_3:Tb$ 형광체와 비교하여 115% 수준이다. 또한 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체는 휘도 포화 부분에서도 유리함을 확인할 수 있었다. Fig. 9는 상용 $Zn_2SiO_4:Mn$, $BaMgAl_{12}O_{19}:Mn$ 형광체와 비교한 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체의 휘도 포화율을 나타낸 그림이다. 이상적인 휘도 포화율을 100%로 했을 때 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체는 72%, $BaMgAl_{12}O_{19}:Mn$ 형광체는 82%였으나 $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 형광체는 92%의 휘도 포화

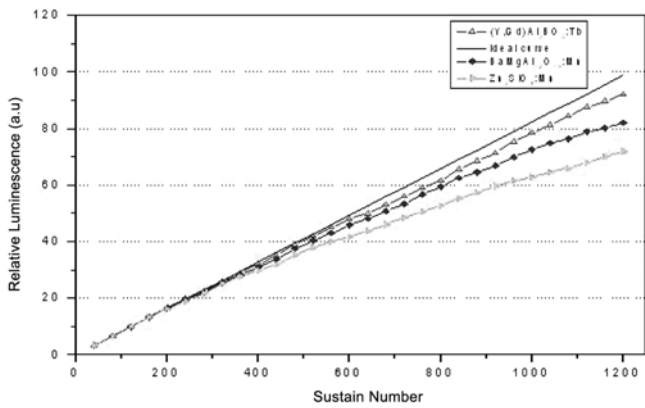


Fig. 9. Luminescence saturation of $(Y, Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ compared with commercial phosphors.

을 가지고 있어 휘도 포화에 좀 더 유리한 형광체임을 알 수 있었다[11, 12].

2-2. 3D-PDP의 구현 방법 및 형광체 요구 특성

기존의 PDP는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 문제점을 해결하기 위한 금속 산화물의 코팅 및 혼합 형광체의 개발을 통해 기존의 PDP가 가지고 있는 문제점을 해결할 수 있었다. 그러나 LCD와의 경쟁에 있어 제품의 다양성을 주기 위해 개발되고 있는 3D-PDP에서는 형광체의 또 다른 광학적 특성을 요구하고 있다. 현재까지 알려져 있는 3D 입체 영상 기술은 3D 영상을 만드는 방법에 따라 Stereoscopic 기술, 체적형 디스플레이 기술, 홀로그래피 디스플레이 기술의 세가지 분류로 나눌 수 있다. 본 논문에서는 3D-PDP가 요구하는 형광체의 특성을 살펴보기에 앞서 다시점 양안 시차 입체 디스플레이 기술의 Lenticular 방식에 대해 설명하고 3D-PDP의 구동 원리에 대하여 간단히 기술하겠다.

2-2-1. Lenticular 방식을 이용한 3D 입체 영상의 구현

Lenticular 방식은 양안 시차를 이용한 무안경식 3D 입체 영상 기술의 대표 주자이다. 인간은 2개의 눈을 가지고 있으며 눈과 눈 사이는 약 6.3 cm의 거리를 두고 떨어져 있다. 그러므로 어느 물체나 풍경을 보게 되든지 좌우 양 눈은 같은 물체의 다른 각도에서의 모습을 보게 된다. 뇌에서는 이러한 다른 각도의 상을 하나로 결합하여 깊이가 있는 상으로 인식하게 되기 때문에 입체감이나 원근감 등을 느낄 수 있게 된다. 이러한 원리를 이용한 것이 Lenticular 방식이다. Lenticular 방식의 3D 입체 영상은 Lenticular lens라는 특수 렌즈가 각각 다른 각도에서 피사체를 받아들여 두 개 이상의 각도에서 나온 사물의 이미지를 조합하여 Glass에 투영하게 된다. 기본적인 Lenticular 방식의 원리는 Fig. 10과 같이 전면에 배치된 반원 블록형의 Lenticular lens를 이용하여 디스플레이 소자들의 화소들을 좌안과 우안의 시차에 의해 일정한 깊이를 가지고 있는 입체로 인식하게 하는 것이다[13].

2-2-2. 3D-PDP 구현을 위한 형광체 요구 특성

Fig. 11에 3D-PDP의 구현 방법을 나타내었다. 3D-PDP를 구현하기 위해선 120 Hz의 고속 구동 기술의 실현, 3D 영상의 디코딩 및 스케일링 기술의 적용, 형광체 휘도 및 잔광 시간 등의 형광체 광특성 제어의 3 요소가 필요하다. 위의 3 요소가 함께 어우러질 때 완벽한 3D 영상을 구현할 수 있게 된다. Table 1에 상용 형광체의 잔

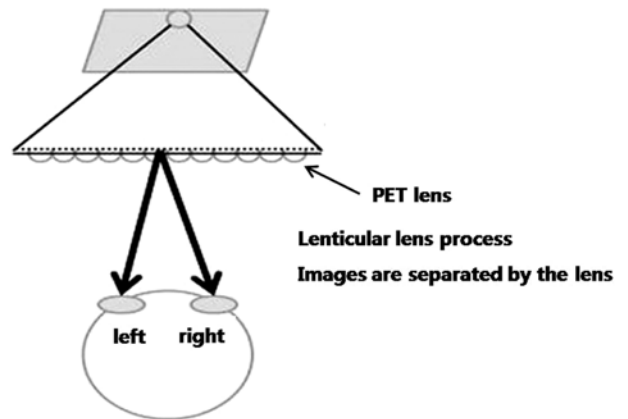


Fig. 10. The implementation of 3D-images.

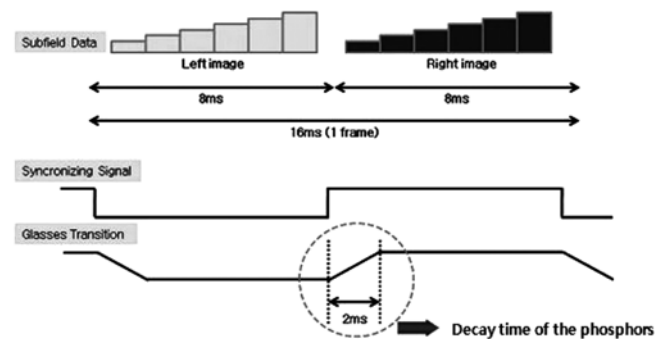


Fig. 11. The implementation of 3D-PDP.

Table 1. Decay time of commercial PDP phosphors

	Phosphor	Decay time
Green	$Zn_2SiO_4:Mn$	9 ms
	$YBO_3:Tb$	11 ms
	$Zn_2SiO_4:Mn + YBO_3:Tb$	10 ms
Red	$YBO_3:Eu$	10 ms
	$Y(P,V)O_4:Eu$	5 ms
	$(Y,Gd)BO_3:Eu + Y(P,V)O_4:Eu$	6.5 ms
Blue	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$	<0.1 ms

광 특성을 나타내었다. 청색 형광체를 제외한 녹색과 적색 형광체의 경우 10 ms 내외의 비교적 긴 잔광 시간을 가지고 있다. 특히 녹색 형광체의 경우 긴 잔광 시간은 기존의 2D-PDP에서도 문제가 되었던 부분이며 고해상도 고화질의 구현에 장애가 되는 부분으로 3D-PDP의 구현을 위해선 반드시 해결되어야 한다. 1초에 60개의 frame을 가지는 한 화면을 나타내기 위해서는 적어도 한 frame 당 16.67 ms의 시간이 필요한데 기존의 2D-PDP에서는 한 frame 전체를 구동 및 발광에 전부 다 사용하기 때문에 형광체 발광에 있어 비교적 넉넉한 시간을 가졌다. 그러나 3D-PDP에서는 한 TV frame 16.67 ms를 좌안과 우안의 영상을 따로따로 내보내기 때문에 16.67 ms의 절반인 8 ms씩을 좌안과 우안의 영상을 위한 구동에 각각 사용하게 되며 결론적으로 형광체에는 2~4 ms의 굉장히 짧은 시간만이 주어지게 된다. 그러므로 5~11 ms의 잔광을 가지는 기존의 형광체로는 우리가 구현하고자 하는 3D-PDP 구현을 위한 형광체의 요구 조건을 만족할 수 없다. 이에 기존의 형광체와 동일하거나 더 나은 휘도와

색정보를 가지며 2~4 ms의 단잔광을 가지는 형광체의 요구가 필연적이다.

2-3. 단잔광 녹색 형광체 후보군의 탐색

형광체 합성에 있어 가장 중요한 것은 활성제의 선정이며 더불어 모체와의 공합 또한 중요하다. 단순히 activator의 에너지 준위 차이로 인한 에너지의 분포를 이용한 형광체의 발광 스펙트럼 형상은 이론적으로 예측은 가능하나 실제 형광체의 광학적 특성을 결정하는 색좌표, 잔광, 효율 등은 실험에 의존하여야 한다. 특히 형광체는 수학적 증명이 어렵고 그 분석적 해를 얻기가 사실상 불가능하여 경험과 직관에 의존할 수 밖에 없다. 이에 본 연구진은 단잔광 녹색 형광체를 얻기 위한 노력으로 잔광 시간이 짧을 것으로 예상되는 Eu^{2+} 이온을 활성제로 한 가능한 phase를 만들어 봄으로써 그 결과를 얻고자 하였다. 활성제 별 특성을 살펴보면, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체에 사용되는 Mn^{2+} 의 경우 d^5 전자의 여기 상태 이동 시 전자의 스핀 방향이 반대로 되는 스핀 금지 규칙을 가지고 있으며 odd parity 격자 진동과 약하게 상호 작용하여 천이가 허용되어 잔광시간이 10 ms 이상으로 길어지게 된다. 그러나 Eu^{2+} 의 경우 $4F \rightarrow 5D$ 의 전자 천이 메커니즘으로 전자의 천이 속도가 빠르므로 1 ms 내외의 짧은 잔광 시간을 갖게 된다. 이러한 이론을 바탕으로 Eu^{2+} 을 활성제로 하는 모체를 합성하고자 하였다. 또한 모체의 VUV 흡수 특성 또한 중요하며 Fig. 12에 각 계열 별 모체 흡수 특성을 나타내었다. 형광체를 평가함에 있어서 고려하여야 할 사항은 휘도, 발광 중심 파장, 잔광 시간, 색좌표 및 색순도, 입자 크기 등이며 위의 항목은 형광체의 가져야 할 모든 조건을 다 포함하고 있다. 본 연구팀에 의해 진행된 잠재적 단잔광 녹색 형광체 후보군은 위의 특성 평가가 이루어졌다. 이를 Table 2에 나타내었다. 색순도 및 발광 중심, 입자 크기 등의 특성은 형광체로써 갖추어야 할 조건을 만족시켰으며 1 ms 내외의 잔광 시간을 가지고 있었으나 휘도 부분에서 상용과 비교하여 40~70%의 수준으로 많이 부족함을 확인할 수 있었다. Eu^{2+} 이온을 활성제로 하는 만족할 만한 형광체 조합을 이끌어 낼 수 없었다.

2-4. (Mg,Zn)Al₂O₄:Mn 형광체의 합성과 광학적 특성

ZnS와 SrS를 비교하면 parity 금지 규칙의 효과는 명백하지만 3D를 4S 그리고 4P와 혼합하는 섭동을 도입하므로 잔광 시간을 줄일 수 있다. 예를 들어 Mn 도핑된 ZnS에서 Mn은 다른 결정면에 혼입되므로 낮은 온도에서 잔광시간이 67 μs 가 된다. 또한 ZnS:Mn 나

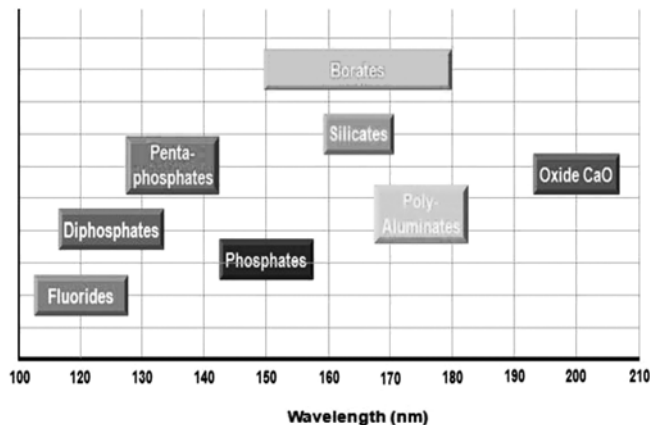


Fig. 12. VUV absorption characteristics of host lattice of phosphor.

Table 2. Potential candidates of green phosphors

Composite	Body color	Relative luminance efficiency (compare with $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}(\%)$)	Main peak (nm)
$\text{Ba}_7\text{Si}_2\text{O}_7\text{Cl}_3:\text{Eu}$	White	50	505
$\text{Ca}_4\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$	White	60	510
$\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}$	White	60	510
$\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4:\text{Eu}$	White	60	490
$\text{Sr}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_8:\text{Eu}$	White	60	490
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}$	White	40	535
$\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}$	Blueish	50	510
$\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$	Greenish	70	500
$\text{BaAl}_9\text{O}_{14.9}:\text{Eu}$	White	50	500
$\text{BaAl}_{13.2}\text{O}_{20.8}:\text{Eu}$	White	60	500

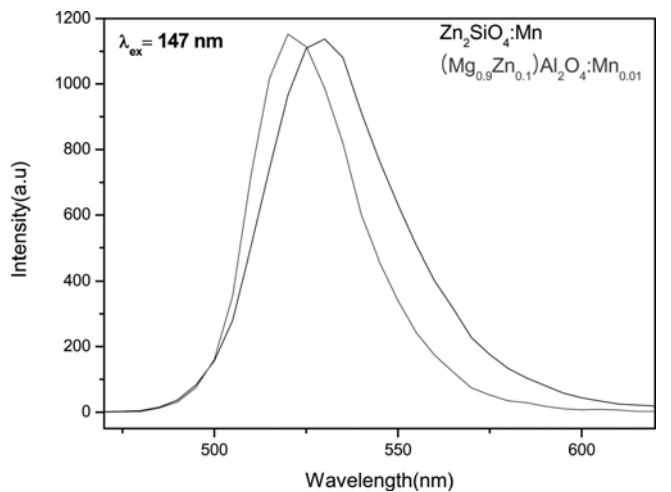


Fig. 13. Emission spectrum of the (Mg, Zn)Al₂O₄:Mn phosphor.

노 결정은 잔광 시간이 나노 초 단위를 나타낸다. 많은 플라즈마 형광체들은 대칭 정도가 낮은 결정장을 갖는 복잡한 구조를 나타내지만 이중 도핑하거나 합금과 같은 방법으로 섭동을 주므로 잔광 시간을 줄일 수 있다. 결정 내에서 가장 가까운 이웃 자리의 양이온을 치환하는 것이 바람직한데 이는 이러한 치환에 의한 섭동은 에너지 준위를 변화시키기에는 충분하지 않지만 잔광 시간을 변화시키기에는 충분하기 때문이다. 이러한 이론에 근거하여 Mn을 활성제로 하는 (Mg,Zn)Al₂O₄:Mn의 형광체 조합을 이끌어 내었다. 1 ms 내외의 잔광 시간을 갖는 (Mg,Zn)Al₂O₄:Mn 형광체의 발광 스펙트럼 특성을 Fig. 13에 나타내었다. 상용되고 있는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체와 비교하여 발광중심은 510~525 nm 사이에 있고 에너지 분포는 35 nm 내외의 반치폭을 가지고 있어 42 nm 내외의 반치폭을 가지는 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 형광체보다 색좌표 상 deep green을 가지며 색순도가 더 좋을 수 있다. 또한 제조된 형광체의 입자크기는 1 μm 내외로 입자 크기의 조절을 통해 더 높은 휘도를 얻을 수 있을 것이라 사료된다.

3. 결 론

PDP가 대형 평면 디스플레이 시장 경쟁에서 타 디스플레이와 비교하여 우위에 서기 위해서는 고효율의 기술 개발과 제품의 다양화가 요구된다. 이에 이 논문에서는 발광 효율에 영향을 미치는 주요 인자들 중 녹색 형광체에 대한 정보를 개괄적으로 논의하였다. PDP

용 녹색 형광체에 대한 연구는 초기의 기본적인 재료에 대한 기초적인 형광체 정보에서 출발하여 기존 형광체의 단점 극복 및 3D-PDP로의 응용에 관한 다양한 형광체 연구를 통해 분석되고 있으며 개선되고 있다. 이 논문에서 다룬 세부 내용은 다음과 같다.

기존 형광체인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 방전안정성 감소, 취약한 휘도 포화화 열화 특성에 대하여 살펴보고 이를 해결하기 위한 금속 산화물의 코팅을 제안하였다. 또한, 긴 잔광 시간을 극복하기 위해 Mn 농도를 증가시킨 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 사용하는데, 이로 인해 생기는 휘도 감소를 보완하기 위한 $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 혼합 형광체를 제안하였다. 그리고, 제품의 다양화를 위해 개발 중인 3D-PDP의 대략적인 설명과 동시에 3D-PDP가 요구하는 형광체 특성을 살펴보았으며 $(Mg,Zn)Al_2O_4:Mn$ 형광체를 제안하였다. 3D 입체 디스플레이 기술은 차세대 멀티미디어 정보통신 서비스의 총아로 사회 선진화와 더불어 그 수요 및 기술 개발 경쟁이 치열한 첨단 기술의 고도화 기술이다. 3D 입체 영상의 구현에 핵심적인 기술의 하나인 단장 광 녹색 형광체의 다양한 연구 개발을 통해 3D 입체 디스플레이 시장에서 PDP가 선도적인 역할을 할 수 있기를 기대한다.

감 사

이 논문은 서울대학교 최창균 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. 존경하는 최창균 교수님의 명예로운 정년 퇴임을 진심으로 축하드립니다.

참고문헌

1. Tachibani, H., Mastsuda, A., Haruk, S., Kosugi, N., Wani, K. and Weber, L. F., Proceedings of the 10th International Display Workshops [IDW'00] 651, Kobe, Japan, Nov. 29-Dec. 1(2000).
2. Tamatani, M., "Contact Electrification Phenomena on Phosphor Particle Surfaces," *J. Lumin.*, **100**(1-4), 317(2002).
3. Yoon, S. J., Jung, Y. K., Seo, J. W., Lee, B. H., Kim, Y. H. and Kang, B. K., "Selective Charge-inversion Addressing Method for Driving AC Plasma Display Panel," *Displays*, **23**, 183(2002).
4. Hong, G. Y., Jeoung, B. W., Jeon, B. S., Ha, C. H., Whang, K. W. and Yoo, J. S., "Improvement of Discharge Characteristics of the $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor Layer in Plasma Display Panels," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(10), H205-H209(2004).
5. Jeoung, B. W., Hong, G. Y., Han, B. Y. and Yoo, J. S., "Discharging Characteristics of Green Cell Using MgO-Coated $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor in Plasma Display Panel," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, **43**(12) 7997-8001(2004).
6. Han, B. Y. and Yoo, J. S., "Aging Characteristics of the Green Phosphor for PDP Application," Proceedings of the 5th International meeting on information display [IMID '05], P-106, 1262-1265, Daegu, Korea, Jul. 19-23(2005).
7. Han, B. Y., Yoo, J. S., Kim, Y. K., Heo, E. G., Choi, C. K. and Kim, J. K., "Stability of Coated-Green Phosphor for Enhancing Discharge Efficiency in a Plasma Display Panel Cell," *Electrochem. Solid St.*, **11**(12) J89-J91(2008).
8. Betsui, K., Namiki, F., Kanazawa, Y. and Inoue, H., "High-resolution Plasma Display Panel(PDP)," *Fujitsu Sci. Tech. J.* **35**(2), 229-239(1999).
9. Oversluizen, G., Zwart, S., Gillies, M. F., Dekker, T. and Vink, T. J., "The route Towards a High Efficacy PDP; Influence of Xe Partial Pressure, Protective Layer, and Phosphor Saturation," *Microelectron. J.* (35), 319-324(2004).
10. Siegeo, H., Utaro, M. and Sigeuki, O., Matsushita Electric Ind., Co. Ltd., "Plasma Display Device," Korean Patent No. 10-2001-0062387(2001).
11. Han, B. Y., Shin, H. H., Yoo, J. S. and Kim, C. K., "Synthesis and Optical Characteristics of Green Emitting $(Y,Gd)Al_3(BO_3)_4:Tb$ Phosphor for PDP Application," Proceedings of the 7th International meeting on information display [IMID '07], P2-26, 1352-1355, Daegu, Korea, Aug. 27-31(2007).
12. Han, B. Y., Hong, G. Y., Yoo, J. S., Heo, E. G. and Kim, Y. K., "Synthesis and Optical Characteristics of Green-Emitting $(Y,Gd)-Al_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ Phosphor for Plasma Display Panel Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(11) J331-J334(2008).
13. Lee, B. H., "Principles and Status of 3D Display Technologies," proceedings of the SEMICON Korea 2007 FPD Workshop-Post LCD Technology, 75-104, Seoul, Korea, Feb.(2007).