

## Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 청색 형광체의 표면 코팅에 따른 음극선 발광특성

### The Cathodoluminance Properties of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce Blue Phosphor with Surface Coatings

음현중, 김성우, 이임렬  
(Hyun-Joong Yeum, Sung-Woo Kim and Rhim-Youl Lee)

#### Abstract

Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce was considered as blue phosphor for field emission display because it had an excellent resistance against brightness saturation. But unfortunately It hadn't a sufficient brightness to be applied to FED. In this experiment In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and SiO<sub>2</sub> were coated onto Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor in order to improve the cathodoluminance(CL) properties.

The coating structures were identified to be the crystalline phases of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO respectively. They had fine particle-like shape and were distributed on the surface of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor. It was found that the CL efficiency of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphors were decreased after coatings with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO in voltage range from 500 V to 5 kV. But the brightness of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor was increased after coating of SiO<sub>2</sub>. And also the aging test showed that SiO<sub>2</sub> coating improved the life time of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor.

**Key word(중요용어)** : FED(전계 방출 디스플레이), Phosphor(형광체), Coating(코팅), Cathodoluminance(음극선 발광), Efficiency(효율), Brightness(휘도), Chromaticity(색도), Emission spectrum(발광 스펙트럼), Aging(에이징), Charge dose(전하량)

#### 1. 서론

CRT(cathode ray tube)와 동일한 구동원리로 정보와 영상을 표시할 수 있는 전계 방출 디스플레이(field emission display, FED)는 차세대 평판 디스플레이(flat panel display) 기술의 하나로 이에 대한 연구와 개발이 활발히 진행중이다. FED 특성을 향상 위해 형광체의 개발은 필수적 과제이다. FED 형광체는 전자선 충돌에 의해 발광하며 형광체의 효율은 입사전자선의 에너지에 비례한다. 그러나 FED는 CRT에 비하여 현저히 낮은 가속전압에서(<10 kV) 작동되고 있어 CRT와 동일한 발광강도를 나타내기 위해서 FED는 높은 전류밀도 하에서 작동된다. 따라서 FED 개발에 있어 낮은 가속전압과 고전류밀도 하에서 고효율, 고휘도를 나타내며 전자선에 안정된 물성을 갖는 형광체 개발이 요구되고 있다.<sup>[1]</sup>

현재 ZnS:Ag, SrGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce, Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Ce, Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 등의 형광체들이 FED용 형광체로 주목

받고 있지만 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce를 제외한 형광체는 산화물계가 아닌 sulfide 또는 phosphate계로 전자선 입사에 대한 안정된 물성이 확보되지 않고 있다. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 경우 산화물계 화합물로서 전자선 입사에 대해 안정된 물성을 가지며, 고전류밀도 하에서의 휘도포화에 대한 내저항성이 높고, 전자선 여기에 의해 빠른 응답속도를 나타내는 특성을 보이고 있으나<sup>[2]</sup> 아직도 동 형광체의 휘도는 FED의 요구조건을 만족하고 있지 못하여 그 휘도를 향상시킬 필요가 있다. 현재 sulfide계 형광체의 표면을 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, MgO, SiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> 등의 물질로 코팅하여 형광체의 발광특성과 내구성 향상을 기하려는 연구들이 진행되고 있으나 산화물계 형광체에 대한 특성개선 작업은 거의 실행되지 않고 있다. 따라서 본 실험에서는 산화물계 형광체인 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 표면을 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>로 코팅하여 그 발광 및 내구성에 대한 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 청색의  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체는 상용품(Osram Sylvania)을 사용하였다.  $In_2O_3$  및  $MgO$  코팅을 위해서는 전구체(precursor)로 indium acetate hydrate( $(CH_3COO)_3In \cdot xH_2O$ , 99.99 %, aldrich)와 Magnesium ethoxide( $(C_2H_5O)_2Mg$ , 98 %, aldrich)를 2-methoxy ethanol에 각각 용해하여 코팅을 위한 전구체 용액을 제조하였으며,  $SiO_2$  코팅의 경우 Hexamethyldisiloxane( $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ , 99.5 %, aldrich)를 ethanol에 용해하여 전구체 용액을 제조하였다. 이후  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체 분말을 전구체 용액 속에 침적한 후 건조 및  $320 \sim 420$  °C에서 4 시간 열처리하여 형광체 표면에 코팅 층을 형성시켰으며 코팅량 증가를 위해서 위의 과정을 반복적으로 수행하였다. 코팅한 시편의 morphology는 SEM(scanning electron microscopy, JSM-5200, Jeol)으로 관찰하였으며 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 화학성분을 분석하였다. 또한  $In_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  코팅의 구조분석을 위하여는 XRD(X-ray diffractometer, XD-D1, Shimadzu)를 사용하여 그 구조분석을 수행하였다. CL 측정은 고진공 chamber( $<10^{-8}$  torr) 내에서 DC electron gun을 사용하여  $10 \mu A/cm^2$ 의 일정한 저전류밀도 하에서  $0.5 \sim 5$  kV의 가속전압 변화에 따른 형광체의 발광휘도, 효율, 스펙트럼, 색좌표 등을 photometer(Photo Research, PR880, Photo Research, PR 750)로 측정하였다. Aging 평가에 사용된 시편은 ITO(Indium Tin Oxide)가 증착된 glass 기판 위에  $SiO_2$ 로 코팅한  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체를 통상적인 침전법(settlement)으로  $3 mg/cm^2$ 의 screen weight으로 제조하였다. 동 시편을 고진공 chamber에서 2 kV의 가속전압과  $30 mA/cm^2$ 의 고전류 밀도 하에서 장시간 전자선에 노출시켜 형광체에 가해진 누적된 전하량에 따른 형광체의 발광휘도 변화를 연속적으로 photometer로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. $In_2O_3$ 코팅

그림 1은  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체에  $In_2O_3$ 을 코팅시킨 시편의 SEM 사진으로 구형의 모양인 매우 작은 크기의 coating 입자들이 형광체 표면에 형성되었음을 보여주고 있다. 그림 2는 EDS로 코팅 층에 대한 화학분석을 수행한 결과이며 여기서 Y, Si, O의 형광체 주성분들에 대한 피크가 관찰되었으며 또한 코팅 물질인 Indium의 피크가 관찰되었다. 또한 탄소(C) 피크가 관찰되는 것은 EDS 분석을 위해 형

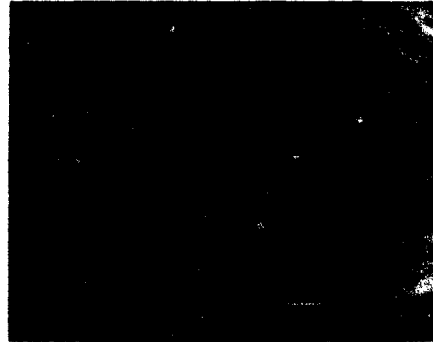


그림 1.  $In_2O_3$  코팅한  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체의 SEM 사진

Fig. 1. SEM photograph of  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor coated with  $In_2O_3$ .

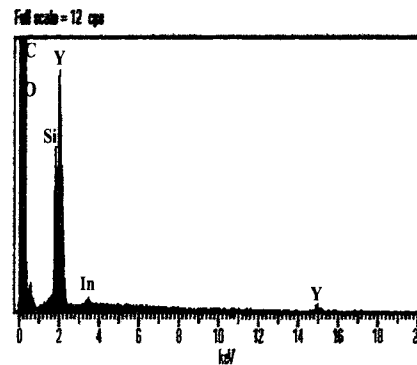


그림 2.  $In_2O_3$  코팅한  $Y_2SiO_5:Ce$  형광체의 EDS 성분분석.

Fig. 2. Chemical analysis by EDS for  $In_2O_3$  coated  $Y_2SiO_5:Ce$  phosphor.

광체를 탄소로 코팅했기 때문이다. 그림 3은 코팅 층에 대한 구조분석을 명확히 하기 위하여 코팅 조건과 동일 조건에서 제조한 코팅 물질 자체만에 대한 X선 회절도이다. 분석결과 코팅물질은 결정질의  $In_2O_3$ 에 임을 알 수 있었다.

그림 4는  $Y_2SiO_5:Ce$  청색 형광체에  $In_2O_3$ 을 코팅시킨 시편의 전압에 따른 음극선 발광효율 변화이다.  $In_2O_3$  코팅된 시편의 청색 발광 효율은 가속전압 전 영역  $In_2O_3$  코팅과 코팅 횟수 증가에 따라 감소하였다.  $In_2O_3$  코팅 시편의 발광 스펙트럼에서도  $In_2O_3$  코팅에 의해 그 발광강도가 점차 감소됨을 볼 수 있었다.

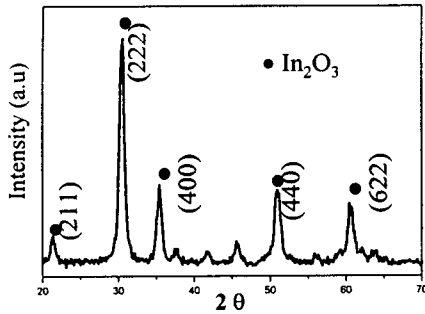


그림 3. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅 분말의 X선 회절 패턴.  
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating powder.

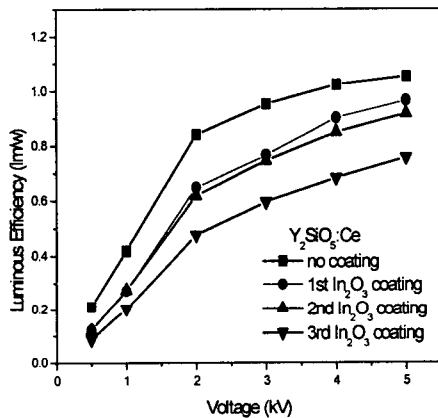


그림 4. 가속전압에 따른 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광효율 변화.  
Fig. 4. The change in luminous efficiency with accelerating voltages for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coated Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor.

### 3. 2. MgO 코팅

MgO를 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 청색 형광체에 코팅한 시편의 경우 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 경우와 유사한 미세한 분말상의 MgO 층이 형광체 표면에 형성되었으며 이에 대한 EDS 및 MgO 코팅 물질 그 자체만을 코팅 형성 조건과 동일한 방법으로 제조한 후의 XRD 분석에 의해 코팅 물질은 결정질의 MgO임을 알 수 있었다. MgO 코팅에 의한 가속전압에 따른 발광효율은

1, 2회 MgO 코팅 후에는 다소 증가하였으나 3회 MgO 코팅 후에는 그 발광효율이 감소하였다. 한 예로 2 kV의 가속전압에서 코팅 전 형광체의 발광효율은 0.84 lm/w이었으며 1회 코팅 후에 0.92 lm/w, 2회 코팅에 의해 0.85 lm/w, 3회 코팅 후에 0.84 lm/w로 변화하였다.

### 3.3. SiO<sub>2</sub> 코팅

그림 5는 SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 가속전압에 따른 발광 효율을 나타내고 있다. 보는 바와 같이 SiO<sub>2</sub>가 코팅된 시편의 청색 발광 효율은 사용전압 0.5~5 kV 전 영역에서 코팅하지 않은 시편에 비하여 크게 증가하고 있다. 한 예로 전압 5 kV 하에서 SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 효율은 2.21 lm/w이었는데 이는 코팅하지 않은 시편의 효율 1.05 lm/w에 비하여 2 배의 발광 효율이 증가되었다. 그림 6은 SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광

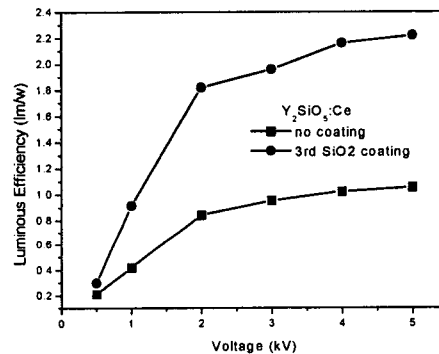


그림 5. 가속전압에 따른 SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광효율 변화.  
Fig. 5. The change in luminous efficiency with accelerating voltages for SiO<sub>2</sub> coated Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce.

스펙트럼이다. SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광효율 증가는 발광 스펙트럼에서 나타난 420 nm 부근의 주발광 피크의 발광강도 증가와 주발광 피크 꼬리부분의 500 nm 부근에서의 발광강도 증가에 의한 것으로 생각된다. 이와 같은 발광 스펙트럼의 변화는 SiO<sub>2</sub> 코팅된 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 CIE 색도표에도 영향을 미치고 있어 5 kV에서의 색좌표가 SiO<sub>2</sub> 코팅 이후에 x=0.166→0.168, y=0.074→0.11로 변화하였다.

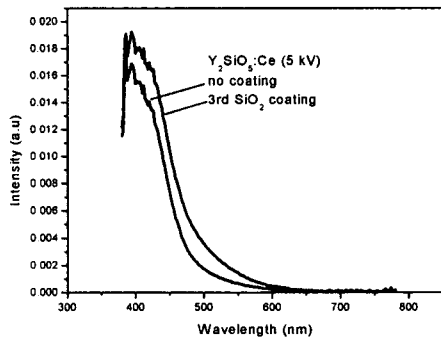


그림 6. SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광 스펙트럼.(5 kV)

Fig. 6 The emission spectra of SiO<sub>2</sub> coated Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor.(5 kV)

SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 aging 특성을 2 kV의 가속전압과 30 mA/cm<sup>2</sup>의 고전류 밀도 하에서 장시간 동안 형광체를 전자선에 노출시켜 누적된 전하량에 따른 형광체의 휘도 변화를 측정하였다. 그림 7은 SiO<sub>2</sub> 코팅한 시편과 코팅하지 않은 시편의 누적된 전하량에 따른 휘도 변화 즉 aging 특성이다. 보는 바와 같이 SiO<sub>2</sub> 코팅에 의해 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 aging 특성이 대단히 증가함을 보여주고 있다.

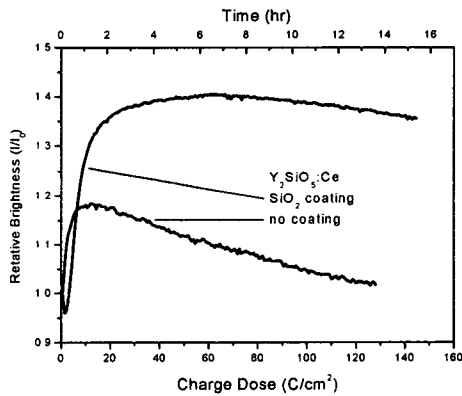


그림 7. SiO<sub>2</sub> 코팅한 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 aging 특성.

Fig. 7. The aging characteristic for SiO<sub>2</sub> coated Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce phosphor.

#### 4. 결론

Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 청색 형광체의 발광특성을 개선키 위

하여 동 형광체에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 및 SiO<sub>2</sub>을 화학적 방법으로 코팅하였으며 SEM, EDS, XRD로 구조분석을 수행한 후 음극선 발광 및 aging 시험을 통하여 코팅에 따른 발광특성을 분석하여 다음과 같은 내용을 알 수 있었다. 코팅 처리에 의해 결정질의 미세한 분말모양의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO가 형광체 표면에 형성되었으며, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅에 의해서 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광 특성을 향상시킬 수 없었다. MgO 코팅의 경우 1회 코팅에 의해서 Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce 형광체의 발광효율이 다소 증가하였으나 코팅 횟수가 증가함에 따라 그 발광효율은 감소하였다. SiO<sub>2</sub> 코팅에 의해 발광효율이 크게 증가하였으며, 이는 발광 스펙트럼에서 주발광 피크의 발광강도 증가와 주발광 피크의 꼬리 부분에서의 발광강도 증가에 기인되는 것으로 생각되어진다. 또한 SiO<sub>2</sub> 코팅에 의해 aging 특성의 향상을 기할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 정보통신부의 대학기초연구 지원사업의 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Stuart M. Jacobsen, "Phosphors for full-color low-voltage field-emission displays", Journal of the SID, Vol. 4/4, p. 331, 1996.
- [2] B. k. Wagner, J. Penczek and F. L. Zhang, "Recent Developments in Low Voltage FED Phosphors" Soc. Information Display, sep 15-19, p. 331, 1997.
- [3] Hiroko. Kominam, Takato Nakamura and Yoichiro Nakanishi, "Improvement of Low Voltage Cathodoluminescent Properties of Zinc Sulfide Phosphors by Sol-Gel Method", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, pp. 1600-1602, 1996.
- [4] A. O. Dmitrienko, B. I. Gorfinkel and V. V. Mikhailova, "RGB Phosphors for FED: Surface Properties and Low-Energy Cathodoluminescence", Technical Digest of IVMC'97 Kyongju, Korea, pp. 281-285, 1997.
- [5] S. A. Bukesow, N. V. Nikishin and A. O. Dmitrienko, "T도 Influence of Chemical Modification of the Surface of RGB Phosphors on Their Low-Voltage CL Properties", 1998 SID, P-34. 1998.