

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건
 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 <u>이용허락규약(Legal Code)</u>을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🗖





석 사 학 위 논 문

PDP용 형광체의 전기적 특성에 관한 연구
Electrical Characteristics of Phosphors
for PDP

정 아 름

한양대학교 대학원

2011 년 12 월

석 사 학 위 논 문

PDP용 형광체의 전기적 특성에 관한 연구

Electrical Characteristics of Phosphors for PDP

지도교수 최 성철

이 논문을 공학 석사 학위 논문으로 제출합니다.

2011 년 12 월

한양대학교 대학원

신소재 공학과

정 아름

이 논문을 정아름의 석사 학위 논문으로 인준함.

2011 년 12 월

심사위원장 전형탁(印) 심사위원 최성철(印) 심사위원 김형준(印)

한양대학교 대학원

한양대학교 대학원

국문요지
I. 서 론1
Ⅱ. 이론적 배경
II-1. PDP3
Ⅱ-1-1. PDP의 정의 및 특성3
Ⅱ-1-2. PDP 방전이론7
Ⅱ-2. 형광체의 정의 및 원리10
Ⅱ-3. 유전율
Ⅱ-4. 액상소결
Ⅲ. Theme 1. PDP용 형광체의 유전적 특성 ···································
Ⅲ-1. 실험방법 16
Ⅲ-2. 결과 및 고찰20
IV. Theme 2. PDP용 형광체의 소결에 대한 Frit의 첨가 26
IV-1. 실험방법 ······ 26
IV-2. 결과 및 고찰 ······ 28
V. 결 론 39
References 40
List of Tables
List of Figures —————————————————————44

국문요지

PDP용 형광체는 소성 후 입자간 결합부족으로 인해 탈락현상 및 셀 결함 불량과 Red, Green, Blue 간 유전율 불일치로 인한 방전불량 현상 등의 문제점을 안고 있다.

본 연구에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 첫 번째 연구로 PDP용 형광체에 대한 전기적 특성에 대해 조사하였다. 적색 (Y,Gd)BO₃:Eu³⁺(YGB),녹색 Zn₂SiO₄:Mn²⁺(ZSM),청색 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺(BAM). PDP 셀에서는 완전히 충전되지 않기 때문에 전기적 특성은 대략 60%의 밀도를 사용해 측정 되었다. 형광체의 유전율은 미세한 차이점이 나타났으나, 녹색 형광체가 청색이나 적색 형광체 보다 유전 손실이 매우 컸다. 파우더의 체적 저항은 형광체의 방출 파장에 따라 점점 더 낮은 값이 나타났다.

두 번째 연구로는 PDP용 형광체의 소성 후 입자간의 결합력을 증진시키기 위하여 frit을 조제로 첨가하였고, 이에 따른 기계적, 전기적, 광학적 특성의 변화를 조사하였다. 사용된 frit은 자체 소결시 무색의 투명하고 ZnO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃계 비정질 세라믹 재료이며, 연화점은 499.78℃이다. 형광체 중량의 3~20wt% 범위에서 frit의 첨가량 변화에 따른 영향을 조사하였다. Frit의 첨가량이 증가할수록 경도가 증진 되었고, 5wt% 미만 함유될 경우 Red, Green, Blue 형광체 모두 유전율 조절 효과가 미약하였다. Red 형광체는 frit함량이 3wt% 이상 함유되면 휘도가 90% 미만으로 감소하였고, Green과 Blue는 frit 함량이 10wt%이상 함유되면 확연하게 휘도가 감소하였다

abstract

Because the plasma display panel has used red, green and blue(RGB) phosphors, it has suffer from two intrinsic problems; 1) the cell defect due to the lack of binding force between phosphor particles and 2) mis-discharge because of difference of electrical characteristics among RGB phosphors.

In first study, The electric properties of porous phosphor layers for plasma display panels were studied, which generated typical RGB colors from vacuum ultraviolet light; red is (Y,Gd)BO3:Eu3+ (YGB), green is Zn2SiO4:Mn2+ (ZSM), and blue is BaMgAl1OO17:Eu2+ (BAM). Because the phosphors were not fully packed in cells of a plasma display panel (PDP), their electrical properties were measured using an appearance density of approximately 60%. There was only a slight difference in the dielectric constants of the RGB phosphors; however, the dielectric loss of the green phosphor was much larger than that of either the blue or volumetric resistivity of red phosphors. The the powders increasingly lower values according to the emission wavelengths of the phosphors.

In second study, in order to control the mechanical and electrical properties of RGB phosphors, frit with ZnOB2O3-SiO2-Al2O3 system was added to RGB phosphor as sintering additive. The mechanical properties

were increased by the amount of frit. The amount of frit under 5 wt% rarely affected dielectric constant. However, there was the limit of amount because of decreasing optical properties seriously; over 3 wt% in red, over 10 wt% in green and blue.

I. 서 론

차세대 display 소자로 기대되고 있는 Plasma Display Panel (PDP)는 플라즈마 방전에 의한 발광 현상을 이용하여 영상이나 정보를 표시하는 평면 디스플레이 장치로, 현재 제안된 평판 표시소자에 비하여 대형화의 구현이 용이하여 차세대 벽걸이형 고선명 TV로 각광 받고 있다¹⁾.

PDP의 발광 메커니즘은 가스 방전으로 생성된 플라즈마 내에서 여기 되는 원자나 분자에 의해 방출되는 자외선이 형광체에 흡수되었을 때 나오는 가시 광을 이용하는 원리로서, 각 재료마다의 유전 특성에 의해 표면 전하가 쌓였다가 break down voltage 이상에서 방전이 되는 현상을 이용 한다²⁾.

일반적으로 이러한 이상 방전현상에 대해 MgO를 중심으로 한 연구가 이루어져 왔고 대부분 MgO의 결정구조에 따른 2차전자 방출계수와 Doping물질들의문제로 해석하는 경우가 많았다³⁾. PDP에서 저온 또는 고온에서 구동한다거나, 저계조 또는 고계조 등의 Sustain 주파수의 변화가 발생하는 방전 상태에 있어서는 간혹 정상적이지 못한 방전 현상을 나타낸다. 이러한 이상방전 문제는 실제 red, green, blue 동시에 문제가 발생하지 않고, 한 개나 두 개의 특정한 색에서 문제가 시작된다. 일반적으로 이러한 현상은 PDP의 셀 디자인, 재료의 유전적 특성, 패널의 구동조건 3가지의 Balance가 틀어져 있기 때문이다. 패널에서 구동조건과 셀의 모양은 고정된다. 셀간의 Balance 문제에 있어서 가장 크게 차이를 나타낼 수 있는 것은 재료 부분이다. 각 방전 셀마다 치수와 재료는 동일하지만, 색을 표현하는 적색, 녹색, 청색, 각각의 형광체(이하 RGB로 표기)는 서로 다른 조성을 가지며, 유전적 특성도 다르기 때문이다. 또한 형광체는 형성시키는 방법에 있어서도 셀 간에 형광체의 옆 두께

와 밑 두께의 산포가 발생할 수 있다. 그러나 지금까지의 형광체의 경우는 방전문제 보다는 PDP 패널의 신뢰성에 관련된 연구를 주로 해왔으며, 대부분 청형광체의 열화 현상이 주된 주제로 한 BAM (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺)을 대체할 시약에 대한 연구와 표면개질을 통한 열화 방지 연구들이었다⁴⁾. PDP용 형광체 관련연구는 Zhang에 의해 잘 정리 발표되었다^{5,6)}.

PDP에 사용되는 photoluminescence형 형광체는 격벽으로 이루어진 방전 셀내에 현탁액 또는 페이스트 상태로 충전된 후, 열처리를 하여 용매와 유기 결합재를 하소하여 제거 한다⁷⁾. 따라서 최종 공정 후 형광체는 방전 셀 내에서 아무런 결합재를 함유하지 못하고 단순히 입자 간에 단순 충전된 상태로 인해입자간 결합강도를 갖지 못한다. 이와 같은 상태로 존재하는 형광체는 외부충격 등에 의해 방전 셀로부터 떨어져 나올 수 있으며, 이로 인해 PDP 방전에필요한 방전 공간을 채움으로써 방전 현상을 방해하게 된다. 이러한 방해 현상은 PDP에서 점 결함으로 발생하게 된다.

PDP에 관한 많은 연구가 있었음에도 불구하고, 형광체의 전기적 특성에 관한 연구는 찾기 힘들다.

본 연구에서는 첫 번째로 형광체가 형성되는 공정적인 면과 광학적 면은 배제하고 재료적 관점에서 형광체의 전기적 특성 중 유전특성과 전기전도성에 대한 것을 비교하고 방전에 있어서의 차이의 원인이 될 수 있는 RGB 각 재료간의 전기적 특성에 대해 확인해 보고자 하였다.

두 번째로 PDP에 사용되는 형광체는 RGB 형광체에 유전율과 유리 연화점을 알고 있는 저온 소성 형 무기결합제인 frit 소재를 일정량 혼합 소성하여, 형광체의 전기적 특성 및 기계적 특성 변화를 확인하고 형광특성에 미치는 영향을 조사하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

Ⅱ-1. PDP (Plasma Display Panel)

Ⅱ-1-1. PDP의 정의 및 특성

대형의 박형 평판형 컬러 표시장치로서 플라즈마 디스플레이 패널 (Plasma Display Panel; PDP)은 플라즈마 방전에 의한 발광 현상을 이용하여 영상이나 정보를 표시하는 평면 디스플레이 장치로 2000년 상용화되어 조금씩 그 기술이 개선되고 있다.

플라즈마 디스플레이는 기체 방전이 발생할 때 생기는 플라즈마로부터 나오는 빛을 이용하여 문자 또는 그래픽을 표시하는 소자로 격벽으로 분리된 방전셀 내부에 플라즈마 방전을 발생시키고, 이때 각 방전 셀 내에 주입되어 있는 He, Xe 등의 가스의 방전에 의해 발생하는 자외선이 형광체를 여기 시켜 기저상태로 돌아갈 때의 에너지 차에 의해 발생하는 가시광선의 발광 현상을 이용한다. 상기 방전 셀 내의 전극 사이에 방전을 일으켜 방전 가스를 여기하고, 그때 발생하는 자외선에 의해 형광체를 발광시켜 화소를 형성시킨다. PDP는 전극에 인가되는 직류 또는 교류 전압에 의하여 전극 사이의 가스에서 방전이발생하고, 여기에서 수반되는 자외선의 방사에 의하여 형광체를 여기 시켜 발광하게 된다.

PDP는 전면 유리기판과 후면 유리 기판이 대향하여 형성되어 있고, 이들 기판 사이의 공간에는 가스 방전부를 구획하기 위한 다수의 격벽이 형성되어 있

다. 이와 같은 PDP는 2장의 유리 기판 사이에 격벽 (배리어 리브(barrier rib))으로 구분된 다수의 방전 공간 (방전 셀)을 형성하여 각 방전 셀 내 표면에 형광체를 배치하고, 이 방전 셀 중에 방전 가스를 충전한 구조로 되어 있다.

PDP의 특성을 살펴보면 다음과 같은 장단점을 가지고 있다^{8,9)}.

1) 강한 비선형성

가스 방전은 전극간의 전압이 인가되어도 방전 개시전압 이하의 인가전압에 대해서는 방전이 일어나지 않는 강한 비선형성을 갖는다. 따라서 한 선당 1000개의 이상의 화소를 갖는 대형 패널의 구동에 있어서도 행구동방식을 쓰면서 선택적인 방전을 할 수 있어 1000×1000 방전 셀을 갖는 패널의 구동에도 100만개의 선이 필요하지 않고 2000개의 구동회로만으로 가능한 것이다.

2) 기억기능

PDP는 이전 상태의 조건에 의해 다음 상태가 결정되는 기억기능(memory function)이 존재한다. 이러한 기억기능은 평판 디스플레이에 있어서 없어서는 안 될 중요한 기능으로 AC형의 경우 기입 방전 후 유전체 위에 형성되는 벽 전하에 의한 벽 전압에 의해서 방전개시 전압보다 더 낮은 전압에서 구동할 수 있는 메모리 구동이 가능하다.

기억기능은 대형 디스플레이 구동에 필수적인 기능이며, 이러한 메모리 방식에 의해 구동하는 경우에는 초대형의 패널에 대해서도 휘도의 저하 없이 고화질의 화상을 표현하는 것이 가능하다.

3) 장수명

AC형의 경우는 투명유전체층 위에 내 스퍼터링 특성이 좋은 MgO 와 같은 보호막을 이용하여 수명을 연장시키며, 현재 상품화된 제품은 약 2 만 시간 이상의 수명을 약속 하고 있으며, 원리적으로는 10만 시간 이상이 가능하다.

4) 고휘도 및 고발광 효율

PDP는 현재 1000cd/㎡의 휘도와 41m/W정도의 효율을 가지는 AC PDP가 개발되어 있으나, 효율적인 전극구조와 구동회로 채용에 의한 plasma 생성 및 이로부터의 자외선 방사효율 개선, 형광체의 가시광 변환 효율 개선 등을 통해더욱 개선될 필요가 있다.

5) 광시야각

PDP는 자기 발광형(self-emissive diplay)표시소자로서 시야각(상하좌우 160°이상, CRT 와 동일 수준)이 극히 넓다. 넓은 시야각 특성으로 인해 PDP가 CRT를 대신해서 HDTV 를 실현시킬 평판 디스플레이로 주목 받게 되는 이유이다.

6) Full color화의 용이성

PDP의 칼라 구현은 방전에서 형성되는 자외선이 형광막을 자극하여 가시광을 발 광시키는 photoluminescence 메카니즘을 이용하여, CRT수준의 색 재현이 가능하다.

7) 내열, 내한 특성

PDP는 각 픽셀에서 생성되는 플라즈마가 격벽이나 전국의 온도가 -10 0℃~100℃ 정도의 범위에서는 거의 영향을 받지 않는 특성을 갖고 있다. 따라서 PDP의 작동 온도 범위는 구동회로에 이용되는 반도체 소자에 의해 결정된다고 할 수 있다.

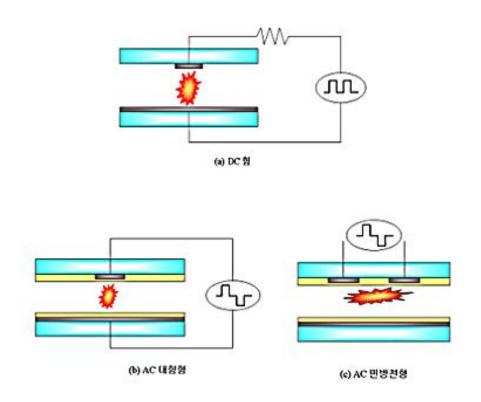


Fig. 1. direct current type and alternating current type of PDP

Ⅱ-1-2. PDP 방전 이론

PDP는 방전에 의한 플라즈마 생성을 통하여 빛을 얻는다. 일종의 미세한 칼라 형광등의 조합이라고 말할 수 있다. AC PDP의 발광원리는 다음과 같다. 먼저 X전극과 Y전극에 펼스형태의 전위차가 형성되어 방전이 일어나고, 방전과정에서 생성된 진공자외선에 의하여 R·G·B의 형광체가 각각 여기 되며, 우리는 그 광의 조합을 보게 된다. 플라즈마 디스플레이 패널을 구성하는 단위 셀의 방전 물리 현상에서는 셀 구조, 전극간격 및 폭, 구동 파형, 가스종류, 방전 압력, 전극 및 유전체 재료 등이 주요 인자라고 말할 수 있다. 이러한 인자 중에서 방전 개시전압 및 유지전압은 Paschen 법칙을 통해 전극 간격, 방전가스 종류 및 압력, 전극물질의 2차 전자 방출계수 등에 의해 결정된다. 그리고 방전가스의 선택에 따라 플라즈마로부터 나오는 빛의 파장이 결정되며, 플라즈마 디스플레이 패널의 수명에도 큰 영향을 미친다.

DC PDP의 경우는 이온이 노출된 전극에 충돌하여 전극을 스퍼터링하며, AC PDP의 경우는 전극 위에 입혀진 유전체 재료를 스퍼터링 하여 PDP의 수명에 큰 영향을 미치고 있다. 또한 사용 가스의 혼합비에 따라 방전 개시 전압 및 방전 유지 전압이 달라지며, 기체 분자의 충돌 및 여기, 전리 현상 등에 의한 자외선 등의 발광 효율을 지배하고 있다. 플라즈마 디스플레이 패널의 전기적인 물성을 제어하는 구동방식은 자외선의 발광 효율 및 휘도의 향상을 꾀할수 있는 또 하나의 중요한 변수이다. 또한, DC PDP의 경우 전극, 특히 음극물질과 AC PDP의 경우 유전막을 보호하고 있는 MgO 막의 이차전자 방출계수인 g 계수도 매우 중요한 역할을 하고 있다.

이와 같이 PDP의 단위 셀에서 형성되는 플라즈마는 셀의 구조 및 이에 사용된 재료, 가스의 종류와 압력, 구동방법 등이 복잡하게 서로 상호작용

을 하여 만들어지기 때문에 좋은 패널을 만들기 위해서는 단위 셀 내에서 일어나는 플라즈마 내의 물리, 화학 반응에 대한 이해가 우선 필요하다.

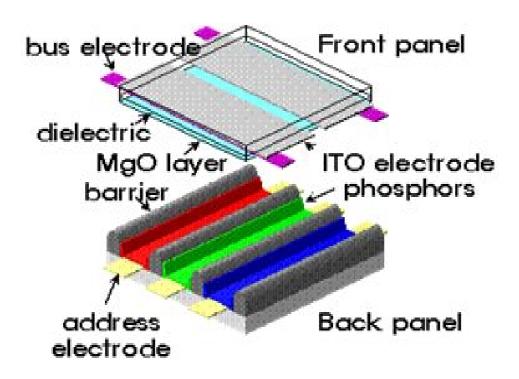


Fig. 2. PDP structure

Ⅱ-2. 형광체의 정의 및 원리

형광체(phosphor)란 외부로부터 에너지를 흡수하여 고유의 가시광선을 내는 물질을 말한다. 형광체의 구성요소로는 모체(host crystal)와 적절한 위치에 불순물이 혼입된 활성이온(activator)은 실제로 빛을 내는 이온을 말한다. 이 이온의 기저 준위와 여기준위 사이의 전이에 의하여 에너지를 흡수 또는 방출 한다. 이 때 방출하는 에너지의 형태는 전가기 형태의 방출 (radiative transition)과 열 형태의 방출 (nonradiative transition) 로 나누어진다. 모 체는 활성이온을 잡아주는 역할을 하며, 형광체에 미치는 영향이 매우 크다. PDP용 형광체로 적생형광체는 (Y,Gd)BO3;Eu³⁺및 Y₂O3:Eu 재료, 녹색 형광체는 Zn₂SiO₄:Mn 재료, 청색 형광체는 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺재료가 주로 사용되고 있다. 이들 형광체는 격벽의 측면 및 배면판 유전체 표면에 코팅되어 PDP의 색체를 구현하는데, 이들의 전환 효율, 잔광 시간, 열화 문제가 PDP의 성능에 중요한 영향을 미친다. 형광체의 진공자외선에서 가시광선 전환 효율은 PDP의 발광 효율에 직접적으로 영향을 미치는데, 이에 따라 형광 물질의 결정구조, 도핑 원소 및 함량 등의 최적화를 통하여 점진적인 개선이 이루어 지고 있다. 형광 체의 잔광 시간의 문제는 녹색 형광체에서 주로 발생하였는데, 조성 변경 및 혼합 형광 물질의 사용으로 적정 수준으로 감소되었다.

형광체의 열화는 PDP의 발광 효율 및 휘도를 감소시키기 때문에, PDP의 수명을 결정하는 가장 중요한 인자이다. 이러한 열화는 고 에너지의 진공 자외선이 형광체 표면을 조사함에 따라, 형광체 표면의 결정 구조가 파괴되어 비정질층이 생성되기 때문에 발생하는 것으로 알려져 있다. 최근 PDP의 방전 효율을 향상시키기 위하여 방전 GAS내에 Xe의 함량을 증가시키는 것이 일반적인동향인데, 이러한 Xe 함량의 증가는 형광체의 열화 속도를 감소 시키는 것으

로 보고되고 있다.

Ⅱ-3. 유전율

유전율이란 어떤 물질에 외부 전기장을 가했을 때 쌍극자가 얼마나 잘 유도되느냐를 나타내는 척도이다. 유전체의 유전율은 각 구성원소가 가지고 있는 분극 값과 구조에 의해 결정되는데 분극 값을 구성하는 기구 (mechanism)는 크게 공간전하 (space charge), 쌍극자 (dipole), 이온 (ion), 전자(electro)분극의 네가지로 구분한다. 이러한 네가지 유전율 기구들은 작동하는 주파수 영역이 다르다.

유전율 기구들이 외부 전기장에 반응하는 속도가 다르기 때문이다. 즉 전자 분극은 전자구름이 외부 전기장에 반응하는 것이고, 전자의 속도가 매우 빠르기 때문에 매우 높은 주파수에서도 발현된다. 그러나 영구 쌍극자나 공간전하는 그 위치를 바꾸는데 상당한 시간이 소요되기 때문에 낮은 주파수에서만 유전율에 기여할 수 있다. 마이크로파 대역에서 유전율에 기여할 수 있는 기구는 기본적으로 이온분극과 전자분극이다. 마이크로파영역에서 산화물들의 유전율은 어떻게 결정되는지 나타내는 이론으로 대표적인 것이 Clausius-Mosotti relation으로 다음과 같은 식이다.

$$\varepsilon_r = \frac{3V_m + 8\pi\alpha}{3V_m + 4\pi\alpha}$$

위 식에서 εr은 상대유전율 (relative permittivity), Vm은 해당원소의 몰

부피 (molar volume), α 는 분극율 (polarization)이다. 이 식은 어떤 원소의 유전율이 그 원소의 분극율과 몰 부피에 의해 결정된다는 것을 보여준다. 다시 말해 원소가 정해지면 그 원소의 분극율은 일시적으로 결정 되지만, 결정 구조가 달라서 몰부피가 다른 경우 서로 다른 유전율을 가진다는 의미이다. 실제 위 식을 자세히 보면 몰부피가 클수록 유전율은 증가함을 알 수 있는데, 이는 같은 +/- 전하라도 전하간의 거리가 클수록 주위에 미치는 영향이 크기 때문이다¹⁰⁾.

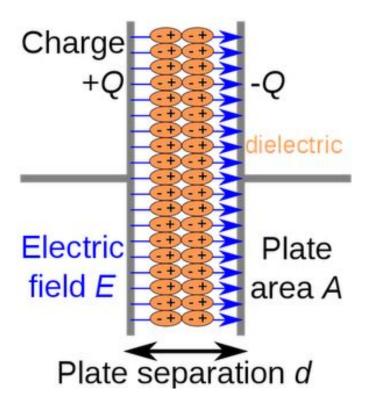


Fig. 3. Capacitor structure

Ⅱ-4. 액상 소결

소결이란 금속이나 세라믹 등의 분말 입자들이 열적 활성화 과정을 거쳐 하나의 덩어리로 되는 공정을 말하며, 치밀화와 입자 성장을 수반하는 미세 조직상의 변화는 소결의 기본 현상이다. 소결은 크게 고상소결과 액상 소결로 구분된다. 고상소결이란 소결온도에서 성형체내의 입자들이 고상상태에서 치밀화 되는 것이며 액상소결이란 소결 온도에서 액상이 존재하는 것으로 액상을 통한 물질 이동이 빠름으로 미세조직의 변화가 빠르다. 액상소결 초기의 치밀화는 액상 유동에 의한 것으로 설명되고 있다. 성형체 내에서 액상이 생성된 직후에는 생성된 액상이 모세관력에 의해 미세한 고상 입자 사이로 빨려 나가고 이때 고상입자들이 재배열 할 수 있는데 이 단계를 입자 재배열 단계라 하며 액상의 양이 적을 때는 약간의 치밀화만이 가능하다. 액상으로 된 입자들이 있던 자리는 모세관력에 의한 액상유동으로 대부분 기공으로 남게 되며, 남아있는 기공의 소멸이 전체 액상소결 속도를 결정한다.

액상이 생성되는 액상소결 초기에는 액상이 모세관력에 의하여 유동하여 거시적으로는 액상이 시편 중심부에 몰려있는 비교적 치밀한 지역과 덜 치밀한 지역이 생기며, 그 후 소결이 진행됨에 따라 액상이 재분배되어 시편 전체에 잔류 기공이 균일하게 분포하게 되고, 남아 있는 고립 기공들이 액상으로 채워지면서 완전 치밀화 된다^{11,12)}.

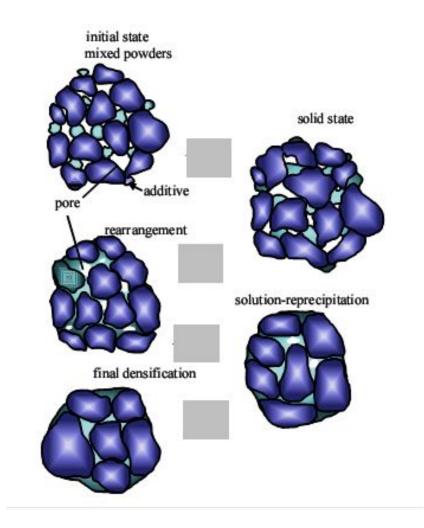


fig. 4. Schematic diagram of the classic liquid phase sintering stages

Ⅲ. Theme 1. PDP용 형광체의 유전적 특성

Ⅲ-1. 실험 방법

본 실험에서 사용된 형광체들의 기본적인 특징을 표 1에 요약하였다. 3가지 파우더는 모두 잘 알려진 Maker에서 제조 되었으며, 전부 약 1~2µm수준의 값을 나타냈었다.

Fig. 5는 PDP 셀에서 형광체 층의 미세 구조이다. PDP 셀에서의 형광체는 porous하기 때문에 중진율의 측정이 어려워 파우더의 중진 범위를 30~60%로 추측 하였다¹³⁾. 500kgf/cm2 (49MPa)의 조건으로 냉간 등방압 성형기 (CIP)를 사용하여 원형의 시편을 성형 한 후 다양한 온도에서 소결 하여 유전율을 측정 하였다. 시편의 질량과 부피를 측정 한 결과 중진률이 대략 60%임을 확인하였다.

녹색과 청색형광체는 열처리를 하는 동안 초기의 원형이 유지되었다. 적색형광체는 vaterite [(Y,Gd)BO₃]의 상전이 때문에 약 900℃에서 이상팽창이일어나 소결이 불가능하다. 이러한 이유로 적색 형광체는 소결첨가제로 frit을 사용하였다. frit의 함량은 형광체의 3%의 비율로 첨가하였다.

사용된 frit의 유전율은 1MHz에서 8.15, 밀도는 2.75g/cm³이고, 연화점은 500℃ 이다. frit이 함유된 적색 형광체는 형광체 내의 바인더를 태우기 위해 480℃에서 열처리 후 유전적 특성을 측정하였다.

을 평가하였다.

소성체의 유전특성을 조사하기 위하여 Precision LCR Meter(model Agilent

E4980A)를 사용하였고, 측정 주파수는 1KHz-1MHz 대역에서 측정하여 유전상수를 산출하였다. 한편 분체의 체적저항은 4Point probe 방식의 측정 장비를 이용하였다 (Mitsubishi Chemical Co., MCP-PD51). 형상은 유전율 측정 방식과 거의 비슷하나, 한쪽 면만 4 point probe가 있다. 측정 시 압력은 분체충진밀도 60%값을 기준으로 설정하였다.

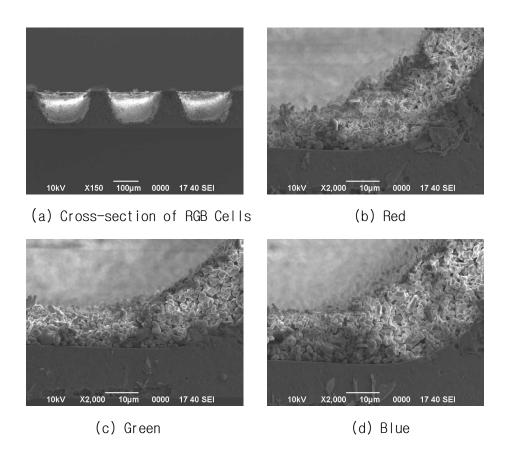


Fig. 5. Cross-section view of the packing shape of the RGB phosphors in PDP cells.

Table 1. The basic specifications of the Red, Green and Blue $$\operatorname{\textsc{phosphors}}$$

	Materials	D50	Specific gravity	Maker
Red	(Y,Gd)BO ₃ :Eu ³⁺	2.6 μm	5.1 g/cm^3	Kasei
Green	Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺	3.2 μm	4.3 g/cm ³	Nichia
Blue	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	$2.1~\mu\mathrm{m}$	3.8 g/cm ³	Samsung SDI

Ⅲ-2. 결과 및 고찰

RGB 형광체의 유전적 특성은 Table 2와 Fig.6에 표시하였다. 형광체에서 유전상수에 대한 주파수 의존성은 황화물 형광체에서 나타난 것과 비슷한 결과를 확인할 수 있었다¹⁴⁾.

RGB형광체의 유전율 측정 결과 녹색과 청색 형광체보다 적색 형광체가 유전율이 약간 더 높은 결과가 나타났다. Rao의 연구 결과를 보면 ZSM이 적색이나 청색 형광체보다는 유전율이 높다고 명시되어 있지만, 데이터가 명확히 표기되어있지 않았다¹⁵⁾. 형광체의 유전적 특성을 연구함에 앞서 많은 어려움이 봉착되었지만 host물질의 유전적 특성에 대한 몇몇의 논문을 찾아내었다. Takada 등은 저온 동시 소성 세라믹 (LTCC)의 합성과 xRe₂O₃-yB₂O₃ (Re,Lanthanide)의 유전체의 마이크로파에 대해 연구하였다. 기공율이 15-30%인 YBO3의 유전율은 6.5에 근접했다¹⁶⁾. 본 연구에서, 적색 형광체는 거의 60%에 가까운 밀도로 Takada의 연구 결과보다 낮은 유전율이 나타났는데 이는 기공율 때문으로 추측된다.

Guo 등의 연구에서 93%의 밀도를 갖는 willemite (ZnSiO₃)의 유전상수가 약 6.0을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 녹색 형광체의 유전율은 3.67이다. 적색 형광체에서와 같은 방식으로 녹색 형광체의 유전율 또한 기공율의 영향도가 크다고 추측한다.

hexaaluminate 형의 BAM에 관련된 beta-alumina를 찾기 힘들었지만, Venkateshwaran등은 hexaaluminate 형과는 다르지만 비슷한 magnetoplumbite 의 유전적 특성에 대해 연구하였다¹⁷⁾. 이 연구결과에 따르면 LaMaAl₁₁O₁₉ 의 유전율은 10.5를 나타내었다. PDP 셀에서 청색 형광체는 미세구조 때문에 본

연구에서 매우 낮은 유전율을 갖을 것이라 추측하였다.

낮은 유전율의 host물질과 높은 기공율 (40%이상)을 갖는 RGB형광체로 인해 RGB 형광체의 유전율이 다른 결과를 나타내었다.

녹색 형광체에서 관찰되는 손실은 적색과 청색 형광체에서 손실보다 더 크다. 세 가지의 형광체는 porous한 미세구조와 같은 외적으로 기여해 유사점을 갖으며, 손실에서 나타나는 차이점은 이온점령(ion occupation) 과 격자진동과 같은 본질적으로 기여도가 차이나기 때문에 이런 현상이 나타난다. Rao 등은 알칼리토 황화물 형광체 유전율의 손실이 불순물의 결함 때문이라고 본다¹⁴⁾. 그러나 ZSM 형광체가 불순물의 결함이 함유돼있다고 보기 힘들다. ZMS의 손실은 약간 뒤틀린 tetrahedral 배열에서 Zn2+이온이 차지하는 두 개의 이질적인 위치와 네 개의 근접산소이온의 존재와 연관이 있다^{18,19)}.

대조적으로 ZSM 형광체는 감쇠시간(약 9msen)을 갖고 이것은 ${}^4T_{1g} - {}^6A_{1g}$ 의 전이와 Mn^{2+} 이온에서 d-오비탈 전자의 전환 때문에 TV적용에 낮은 이점을 갖는다 18). ZSM은 또한 마이너스 표면전하를 갖아 벽전하와 녹색 셀의 가장자리가 감소한다 15). 따라서 표면전하와 유전적 손실이 일어나는 녹색 형광체에서의 벽전하의 문제의 재평가가 필요하다 판단하였다.

Fig 7.은 RGB 형광체의 체척저항이다. 파우더의 체적저항은 형광체의 방출된 파장에 따른 값이 갈수록 낮아진다. 적색 형광체는 5.65 x 10^{11} cm, 녹색형광체는 2.18 x 10^{11} cm, 그리고 청색 형광체는 2.24 x 10^{10} cm. BAM은 반도체에서 보여 지는 값에 도달했다. 안정된 Mg Ba-beta-alumina 입자는 화학적 센서와 90%보다 좋은 밀도와 고체 전해질로 사용되었다²⁰⁾. 청색 형광체의 높은 전도성이 다른 형광체보다 빠르게 사라지기 위해 벽 전하를 유도한다고 추측된다. 형광체를 코팅하거나, Al_2O_3 같은 금속 또는 금속 산화물과 형광체를 혼합해 RGB 형광체의 체적 저항을 조정해 시험되어야 한다. 본 연구의 적색과청색 형광체는 코팅이 되어있지 않았다. PDP 판넬에서, 어드레스와 y전자 사

이 의 출력 전압인 방전 개시 전압 Vf은 지연시간과 벽 전하 손실, 유전손실 및 체적저항이 측정돼 상관 될 필요가 있을 것이다.

Table 2. Summary of the dielectric properties of RGB phosphors with an appearance density of approximately 60%.

Colon	Dielectric constant (ϵ_r)		Dielectric loss (Tanδ)	
Color	400 kHz	1 MHz	400 kHz	1 MHz
Red	5.14	5.12	0.0091	0.0072
Green	3.90	3.69	0.5192	0.2396
Blue	3.20	3.15	0.0973	0.0472

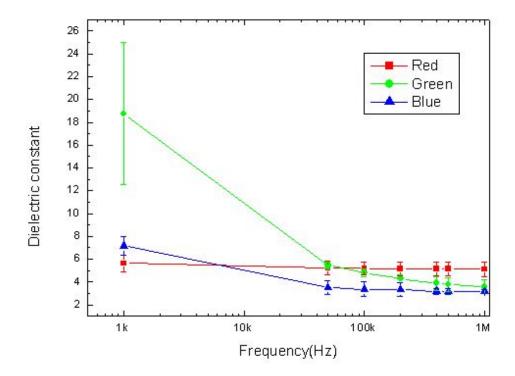


Fig. 6. Frequency-dependent variations in the dielectric constant of RGB phosphors with an appearance density of approximately 60%.

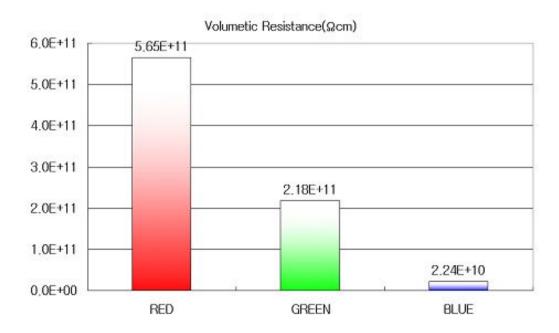


Fig. 7. Volumetric resistance of RGB phosphors with an appearance density of approximately 60%.

IV. Theme 2. PDP용 형광체의 소결에 대한 Frit의 첨가

IV-1. 실험 방법

본 실험에서 형광체는 플라즈마 디스플레이 패널용 형광체로 시약급의 (Y,Gd)BO₃:Eu³+(Red),Zn₂OSiO₄:Mn²+(Green),BaMgAl₁₀O₁¬:Eu²+(Blue)파우더를 각각 원료로 사용하였고, 형광체의 결합재로는 ZnO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃계 무색 투명의 비정질 frit (NBW-174 Frit , Dion사-Korea) 을 첨가하였다. 사용된 frit의 유전율은 8.15, 입도(D₅₀)는 3.2μm이고, 연화점은 499.78℃ 이다. Fig. 8에본 연구에서 수행한 실험 순서를 모식도로 나타내었다. RGB와 Frit을 3~20 wt%의 비율로 교반기를 이용해 알코올을 첨가해 균일하게 혼합하여 press후 2000bar에서 60초간 CIP처리를 하였다. 또한 소성 후 형광체 내부에 바인더성분이 잔존하게 되면 형광체 휘도 및 수명이 감소한다²0,21). 이에 형광체 페이스트 탈바인딩을 위해 열처리 과정을 수행하였다. 청색 형광체는 고온 공정시 열화 현상으로 인해 휘도가 감소함으로 낮은 온도인 480℃에서 10분 간 소성 하였다²2).

소결된 형광체는 LCR meter (Agilant-E4980A)을 사용해 유전율을 측정하였고, PL spectrometer(PSI with vacuum system)을 이용하여 발광특성을 평가하였다. Micro Vickers Hardness (Shimadzu - HMV 2T-E) 를 이용하여 소결체의 경도를 평가하였으며, SEM (JEOL JSM-6390)을 이용하여 미세구조를 분석하였다.

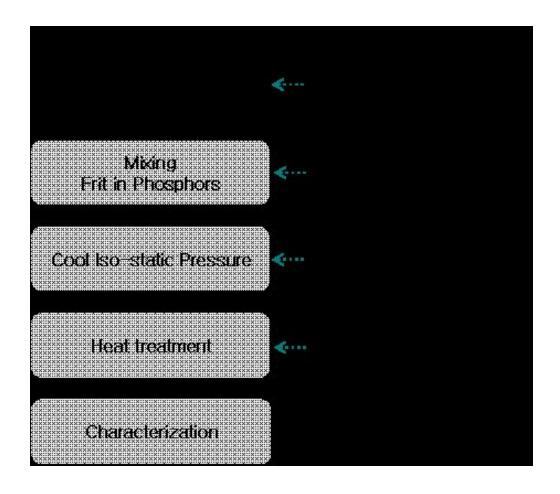


Fig. 8. Experimental procedure

Ⅳ-2. 결과 및 고찰

Fig. 9에서 적색, 녹색, 및 청색 형광체에 frit를 첨가할수록 유전율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 유전율이 상대적으로 높은 frit를 혼합하였기 때문에 혼합효과에 의해 frit의 함량 증가와 함께 유전율의 상승도 이해할 수 있다. Frit을 함유하지 않는 시료의 경우, 소성 후 그 형상을 유지는 하였으나 유전율을 측정하기 위한 소지의 강도가 약하여 측정이 곤란하였다. 3wt% 첨가한 경우에는 유전율이 1.5수준으로 낮은 값을 나타내었는데, 이는 형광체를 구성하는 매우 높은 기공율 때문으로 판단한다. 이에 대해서는 SEM분석 결과(Fig. 13~15)에서 설명하였다.

유전율이 급격히 상승하는 경우(Fig. 9), PDP내 벽 전하의 충진은 높아질 수 있으나 무효 전력의 상승의 원인이 되기 때문에 유전율 만의 관점에서는 5wt% 이내에서 첨가 까지가 첨가의 한계로 생각된다.

각 형광체에 대해 frit를 혼합 후 소성한 시료들의 경도를 측정한 결과를 Fig 10 에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 무기 결합재인 Frit를 형광체와 혼합해 소성하게 되면, 입자간 결합의 세기를 반영 수 있는 경도 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 무기 결합재 인 frit가 유리상을 형성함에 의해 형광체 입자간의 결합을 향상시키는 것으로 생각한다. 본 실험과 유사한 Vitrified bond 다이아몬드 또는 cBN 연마석의 경우 결합의 세기를 경도값을 표시하며 결합세기가 강할수록 입자간 결합이 증가한 것으로 표현 한다으로 생각할 수 있었다.

따라서 Fig 9, 10에서 frit의 함량이 증가함에 따라 입자간 결합력이 높아지고 유전율도 높아지는 특성을 확인할 수 있었다. 특히 결합력에 있어서 frit의 첨가와 더불어 그 효과가 바로 얻어지기 때문에 frit의 첨가는 셀 결

함과 같은 문제의 해결에 도움이 될 것으로 기대할 수 있었다.

Fig 11는 frit첨가에 의한 각 형광체의 진공자외선에 의한 형광특성에 대한 것이다. PDP는 Ne과 Xe의 패닝 가스 방전 시 발생하는 147nm와 172 nm 파장의 진공 자외선을 여기원으로사용하므로이진공자외선에의한형광휘도를측정하였다. 무기 결합재를 혼합하지 않은 적색 형광체, 녹색 형광체 청색 형광체의 휘도를 100%로 하고, 무기결합재의 함량에 따른 휘도를 백분율로 나타내었다.

적색 형광체의 경우, 무기결합재의 함량이 3 wt%를 초과하게 되면 무기 결합재를 함유하지 않는 적색 형광체에 비하여 휘도가 90% 미만(여기 파장이 172nm인 경우)으로 급격히 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 녹색 형광체 및 청색 형광체에 무기결합재의 함량이 10 wt%를 초과하게 되면 무기 결합재를 함유하지 않는 경우에 대하여 발광 휘도가 90% 미만으로 감소한다는 것을 확인할 수 있다.

frit이 0~20wt% 첨가된 형광체에 자외선 램프(235nm)를 비추어 발광 시킨 시편의 사진을 Fig 5에 나타내었다. 이 그림은 Fig. 11의 이해를 돕기 위해 삽입한 것으로, 그림에서 확인할 수 있듯이 frit의 함량이 높아질수록 휘도가 낮아지는 것을 볼 수 있다.

Fig. 13~15은 red, green, blue 각각의 형광체에 무기 결합재의 첨가량에 따른 미세구조이다. RGB 형광체에 frit을 첨가하게 되면 형광체의 입자 주변에 frit가 편석되어 관찰된다. 이는 단면뿐 아니라 표면에서도 동일하게 관찰되었으며, 형광체 발광영역을 줄이는 효과를 보일 것으로 예상된다. 이러한 미세구조는 형광체 발광능력을 낮추며, 이는 Fig. 11.12 에서 얻어진 결과와일치하였다. 또한, 형광체에 무기 결합재가 함유되면 액상 소결로 인해 necking 현상이 발생해 형광체 간 결합이 증가되었을 것으로 예상하였지만 SEM으로 관찰 결과 frit의 형상이 크게 변하지 못하였다. 다만 Fig. 9 에frit의 함량이 10wt% 에서 red 형광체와 무기 결합재간의 necking 현상을 뚜렷하

게 관측할 수 있는 경우가 관찰되기도 하였다.(Fig. 9) 이는 frit가 형광체 강도 증진에 효과가 있음을 나타내는 미세구조이며, Fig. 10에서 나타난다.

Fig. 13~15를 보면 RGB형광체 모두 고압의 CIP를 이용하여 성형 하였음에도 불구하고 미세구조에서 낮은 충진 밀도를 보였다. 이는 실제 PDP 형광체의 열처리 온도인 500℃ 이하와 10분 내외의 소성시간으로는 세라믹 입자와 입자사이의 고상 확산에 의한 necking 현상을 기대하기는 매우 어렵다는 것을 의미한다. 즉 세라믹의 소성온도를 설정함에 있어서 용융온도의 1/2~2/3의 온도를 설정하는 것은 일반적이므로, 형광체의 열처리 온도 500℃로 형광체 입자간 결합을 기대하기에는 매우 낮은 온도로 생각된다²⁴⁾.; 참고로 YBO₃의 용융온도는1650℃ ²⁵⁾, Zn₂OSiO₄는 1512℃ ²⁶⁾, BaMgAI₁₀O₁₇는 920℃ 이다²⁷⁾. 따라서형광체 열처리 조건 하에서 입자간의 결합은 기대하기 어렵기 때문에, 미량의소결 조제가 존재하는 것이 입자간 결합에 유리 할 것으로 판단한다. 만일 frit의 연화점이 보다 낮다면, 미량 첨가로도 입자간의 결합에 의한 강도 증진과 휘도 감쇄를 최소화 할 수 있을 것으로 예상된다.

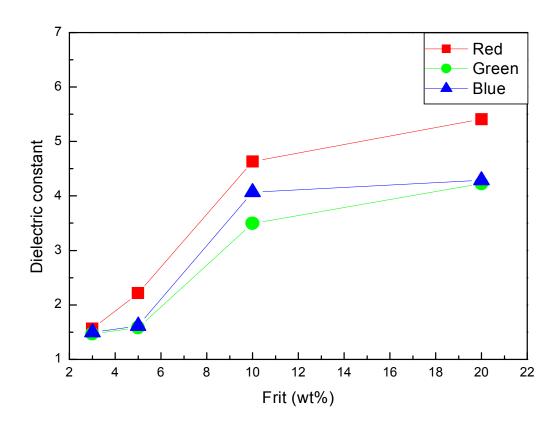


Fig. 9. The change of dielectric constant of RGB phosphors according to amounts of frit contents

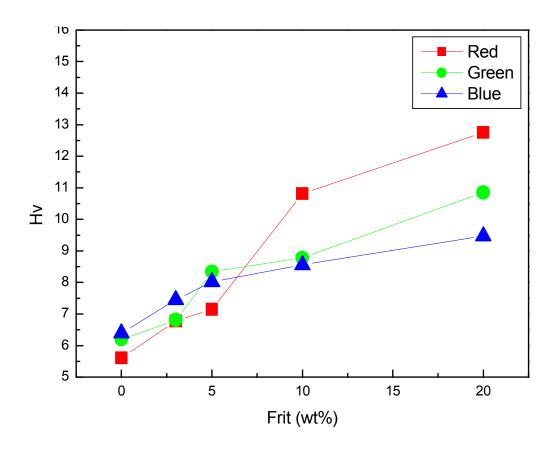


Fig. 10. The change of hardness of RGB phosphors according to amounts of frit contents

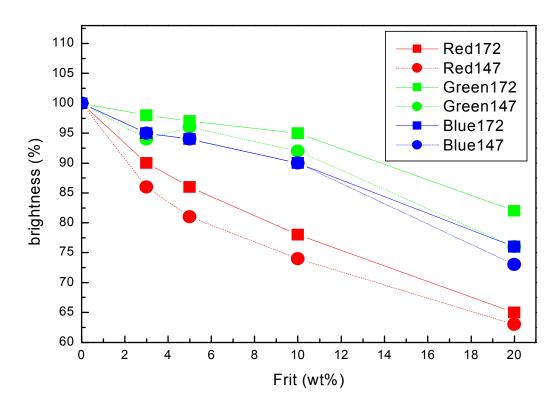


Fig. 11. The change of brightness of RGB phosphors according to amounts of frit contents

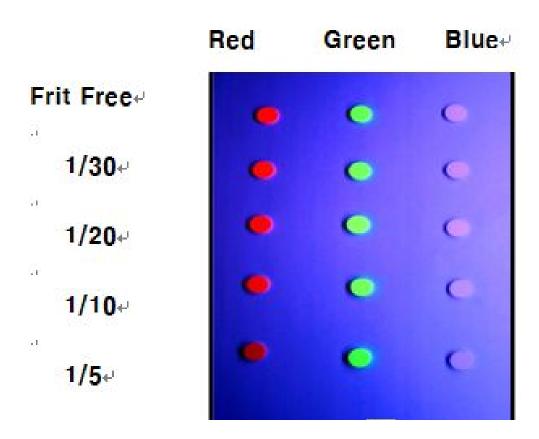


Fig. 12. Photography of RGB phosphors exposed by uv lamp (235nm)

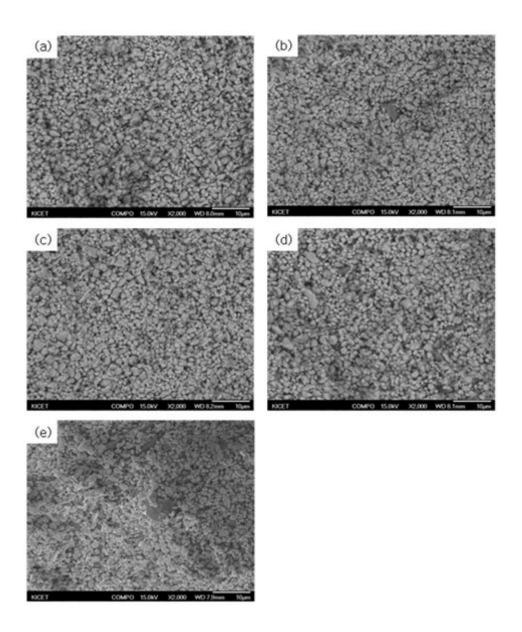


Fig. 13. Microstructures of red phosphor with frit (a) 0% (b) 3% (c) 5% (d) 10% (e) 20% after heat treatment at $480\,^{\circ}$ C

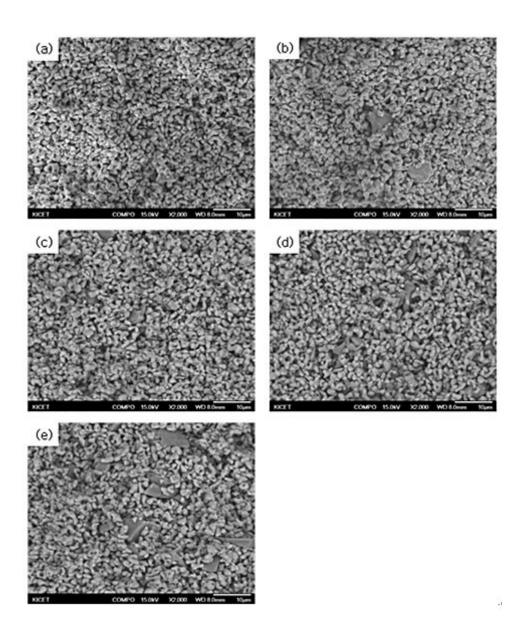


Fig . 14. Microstructures of green phosphor with frit (a) 0% (b) 3% (c) 5% (d) 10% (e) 20% after heat treatment at $480\,^{\circ}$ C

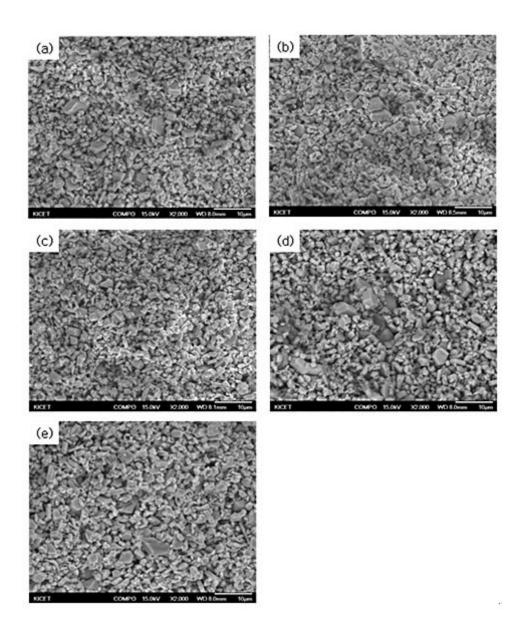


Fig . 15. Microstructures of blue phosphor with frit (a) 0% (b) \$3% (c) 5% (d) 10% (e) 20% after heat treatment at $480\,^{\circ}\mathrm{C}$

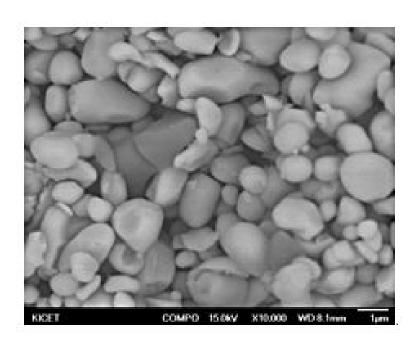


Fig . 16. Microstructures of red phosphor with frit 10%

Ⅴ. 결 론

본 연구에서는 첫째로 플라즈마 디스플레이 패널용 형광체의 전기적 특성과, 두 번째로 형광체에 무기 결합재인 frit을 첨가하였을 때, 전기적 특성조절 및 기계적 특성의 변화를 확인하였다.

; 적색 형광체(Y,Gd)BO₃:Eu³⁺(YGB), 녹색형광체 Zn₂SiO₄:Mn²⁺(ZSM), 청색형광 체 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺(BAM).

1MHz에서 형광체의 유전상수는 적색, 5.1; 녹색, 3.7; 청색, 3으로 비슷한수치를 나타내었지만, 녹색 형광체의 유전 손실 계수는 청색과 적색 형광체의손실 계수보다 6-33 times 더 높게 측정 되었다. (녹색, 0.24; 청색, 0.047; 적색, 0.007) 파우더의 체적 저항은 형광체의 방출된 파장에 따라 점점 더 낮은 값이 나타났다. (적색, 5.65x10¹¹;녹색, 2.18x10¹¹; 청색, 2.24x10¹⁰Ωcm). frit과 혼합한 형광체의 유전율 측정 결과 무기결합재의 함량이 증가할수록유전율과 경도가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 무기결합재의 함량이증가됨으로 써 휘도가 급격히 감소되는 것을 알 수 있었다. red의 경우 무기결합재 함량이 3% 초과 시, 그리고 green, blue의 경우 10% 초과시 휘도가 90% 미만 감소하는 것을 볼 수 있었다.

References

- 1. Y. K. Shin, C. H. Shon, W. Kim and J. K. Lee, "The Voltage-Pulsing Effects in AC Plasma Display Panel" IEEE Trans. Plasma Science, 27, [5] 1366-1371 (1999).
- 2. B. Y. Han, and J. S. Yoo, "Study on the Optical Characteristics of the Green Phosphor for PDP Application" (in kor) Kor. Chem. Eng.Res., 47[2]150-156(2009).
- 3. Tolner H. Proc. of ASID' 06, NewDelhi;2006;p136-143
- 4. R.P. Rao, Luminescence, 113 (2005) 271-278
- 5. S. Zhang, IEEE Transaction on Plasma Science, 34 (2006) 294-304
- 6. S. Zhang, Ceramics, 41 (2006) 593-596 (in Japanese)
- 7. H. K. Jung, and S. H. Choi, "Phosphors for PDP Technology and Latest Developments" Physics and technology, 16 [9] 35-41 (2007).
- 8. 강전원 외, "플라즈마 디스플레이 동학", 인터비젼 (2006)
- 9. S. G. Kim, J. S. Park An and K. S. Hong, J. Am. Ceram. Soc., 89(3), 902 (2006)
- 10. Moulson and Herbert, "Electroceramics Mterials Properties, Applications, pp55-68, pp236-240.
- 11. W. D. Kingery, J, Appl. Phys., 30 (1995)
- 12. O. J. Kwon and D. N. Yoon, Sintering Process. G. C. Kuczyunski(ED), Plenum Press, New York.
- 13. J.S. Reed, Introduction to the principles of ceramic processing. 1st ed. NewYork: JohnWiley&Sons, 1987

- 14. M.S.R. Rao, D.R. Rao, Mater Science Engineering, B8 (1991) 245-249
- 15. R.P. Rao, Phosphor for plasma display panel. In : Yen WM, Shionoya
- S, Yamamoto H, editors. Phosphor handbook. 2nd ed. NewYork: CRC, p.745-768, 2006
- 16. T. Takada, H. Yamamoto, K. Kageyama, Jpn. J Appl phys., 42 (2003) 6162-6167
- 17. B. Venkateshwaran, M. Yao, R. Guo, A. Bhalla, U. Balachandran, Int. J.of Inorganic materials, 1 (1999) 213-217
- 18. Morell A, Khiati NE. J Electrochem Soc., 140 (1993) 2019-2022
- 19. Lukic SR, Petrovic DM, Dramicanin MD, Mitric M, Dacanin L. Scripta Materialia, 58 (2008) 655-658
- 20. Mathew T, Subasri R, SreedharanOM.SolidStateIonics, 148 (2002) 135-143
- 21. R. Raj, "Fundamental Research in Structural Ceramics for Service Near 2000℃" J. Am. Ceram. Soc., 76 [9] 2147-74 (1993).
- 21. G. Bizarri, and B. Moine, "On BaMgAl10017: Eu2+ Phosphor Degradation Mechanism: Thermal Treatment Effects" J. Lumin., 113, 199-213 (2005).
- 22. Y. C. Kang, G. Y. Jung, D. Y. Lee, and H.D.Park, KoreaPat, 10-2002-0070443(2002).
- 23. M. J. Jackson, and B. Mills, "Materials Selection Applied to Vitrified Alumina & CBN Grinding Wheels" J. Mater. Processing Technology 108, 114-124 (2000).
- 24. M. Randall, Sintering Theory and Practice; pp. 1-22, ,1996.
- 25. E. M. Levin, and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists; Vol.

- 3, pp. 140-141, The American Ceramic Society Inc, 1975.
- 26. E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists; Vol. 1, p. 120, The American Ceramic Society Inc, 1979.
- 27. D. K. Kim, S. H. Hwang, I. G. Kim, J. C. Park, and S. H. Byeon, "Low-Temperature Synthesis of Fine BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺PhosphorBasedontheSolubilityIsotherms" J. SolidStateChem178, 1414-1421 (2005).

List of Tables

- Table 1. The basic specifications of the red, green, and blue phosphors
- Table 2. Summary of the dielectric properties of RGB phosphors with an appearance density of approximately 60%.

List of Figures

- Fig. 1. direct current type and alternating current type of PDP
- Fig. 2. PDP structure
- Fig. 3. Capacitor structure
- fig. 4. Schematic diagram of the classic liquid phase sintering stages
- Fig. 5. Cross-section view of the packing shape of the RGB phosphors in PDP cells.
- Fig. 6. Frequency-dependent variations in the dielectric constant of RGB phosphors with an appearance density of approximately 60%.
- Fig. 7. Volumetric resistance of RGB phosphors with an appearance density of approximately 60%.
- Fig. 8. Experimental procedure
- Fig. 9. The change of dielectric constant of RGB phosphors according to amounts of frit contents
- Fig. 10. The change of hardness of RGB phosphors according to amounts of frit contents
- Fig. 11. The change of brightness of RGB phosphors according to amounts of frit contents
- Fig. 12. Photography of RGB phosphors exposed by uv lamp (235nm)
- Fig. 13. Microstructures of red phosphor with frit (a) 0% (b) 3% (c) 5% (d) 10% (e) 20% after heat treatment at $480\,^{\circ}\mathrm{C}$
- Fig . 14. Microstructures of green phosphor with frit (a) 0% (b) 3% (c)

5% (d) 10% (e) 20% after heat treatment at $480\,\mathrm{^{\circ}C}$

Fig . 15. Microstructures of blue phosphor with frit (a) 0% (b) 3% (c) \$5% (d) 10% (e) 20% after heat treatment at $480\,^{\circ}\mathrm{C}$

Fig . 16. Microstructures of red phosphor with frit 10%