

Zn₂SiO₄:Tb 녹색 형광체의 Dy 첨가 효과

임원빈, 강종혁, 이동진, 전덕영
한국과학기술원 재료공학과

Effect of Dy addition on Zn₂SiO₄:Tb green phosphor

Won Bin Im, Jong Hyuk Kang, Dong Chin Lee, Duk Young Jeon
KAIST

Abstract

Due to a low efficiency of phosphor with large Stoke shift in Vacuum Ultra Violet (VUV) excitation environment, new PDP phosphors which can be excited in UV excitation environment need to be developed. In this study, Zn₂SiO₄:Tb phosphor was synthesized by solid-state reaction method at 1300°C with varying Tb concentration, and its cross relaxation effect was observed by Photoluminescence (PL) measurement. In order to decrease ⁵D₃→⁷F₁ transition with blue emission in Zn₂SiO₄:Tb phosphor, Dy, co-activator element, was added to Zn₂SiO₄:Tb phosphor. In 254nm excitation environment, broad-emission peak was observed around 524nm, green emission.

Key Words : PDP, Cross-relaxation, Tb, Dy, Energy transfer

1. 서 론

Flat Panel Display (FPD) 산업은 현재 시장형 성장단계에 있는 성장 잠재력이 매우 큰 산업으로서 반도체 산업을 이어갈 차세대 핵심 산업으로 여겨지고 있어 활발한 연구가 진행되고 있는 상황이다.

그 중 PDP는 불활성 기체인 Ne 이나 Xe 가스의 방전시 발생하는 플라즈마로부터 방출되는 진공자외선(파장 약 147nm, 172nm)을 이용한 평판디스플레이의 하나로서, full-color 표시가 가능하고, 빠른 응답속도를 가지며, 시야각이 넓고, 40인치 이상의 대형표시장치 구현이 용이하다는 점에서 고해상도 텔레비전(HDTV) 등 차세대 디스플레이의 하나로 주목을 받고 있다 [1].

현재 Vacuum Ultra Violet (VUV) 영역의 빛에 효율적으로 발광하는 PDP용 형광물질 중 녹색으로는 Zn₂SiO₄:Mn, BaAl₁₂O₁₉:Mn, YBO₃:Tb 등이 사용되어지고 있으나 그 중 Zn₂SiO₄:Mn이 가장 우수한 발광휘도를 보이는 반면 잔광시간이 길다는 문제점을 가지고 있다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광시간이 길어지는 근본적인 이유로서는 ⁴T₁→⁶G₁의 천이가 selection rule에 의해 금지된 전이기 때

문인 것으로 알려지고 있다. A. Morell 등에 의해서 Mn²⁺이온의 농도가 증가 할수록 잔광시간이 줄어드는 것으로 보고 되고 있으나 [2] 근본적인 잔광시간 개선에는 이르지 못하고 있는 실정이다. 녹색형광체는 PDP 제조 시 3:6:1(R:G:B)의 화소비율을 가지고 있을 만큼 인간의 색 지각력이 녹색에 가장 민감하므로 고효율, 고선명의 PDP를 제조하기 위해서는 필수적으로 녹색 형광체의 특성 개선이 요구된다.

PDP가 FPD 시장에서 경쟁력을 갖추고 60인치급의 full HD panel 구현을 위해서는 고정세·고효율 panel 기술을 확보하여야 한다. 그러나 일반적으로 디스플레이의 고정세화에 따라 단위셀의 크기가 작아지면 효율이 감소하는 문제가 발생하게 되며 이는 디스플레이의 소비전력 증가를 가져오게 되는데, 이는 PDP에서도 가장 큰 문제가 된다 [3]. 현재 PDP의 효율증가를 위해 Xe 가스를 사용하여 가스의 방전 전압을 낮추고 효율적 자외선 방출을 시도하고 있으며 N₂가스를 이용하여 near-UV 환경에서 형광체의 small Stoke shift를 이용하는 효율 증대 연구가 진행되고 있는 상황이다.

본 연구에서는 Mn²⁺에서 기인하는 Zn₂SiO₄:Mn

형광체의 잔광시간 문제를 해결하기 위해서 새로운 activator 물질로 Tb를 선정하여 형광체를 제조하였으며 co-activator 물질로 Dy를 첨가하여 energy transfer에 의한 발광강도 개선 및 색순도 개선을 시도하였다. 그리고 차세대 PDP로 주목 받고 있는 near-UV 환경에서의 형광체의 적용 가능성 여부를 탐색하였다.

2. 실험

그림 1은 solid-state reaction 방법에 의해서 $Zn_2SiO_4:Tb$ 와 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 형광체를 제조하는 공정도를 나타낸 것이다. 출발원료로는 ZnO, SiO_2 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 분말을 사용하여 화학조성비에 맞게 평량한 후 마노유발 내에서 에탄올을 첨가하여 혼합 후 건조하였다. SiO_2 의 경우 실험과정에서 소실되거나 완전히 반응하지 않는 것을 고려하여 1.1 mol을 첨가하여 제조하였다. 소성시 준비된 시편에서 activator가 산화되는 것을 막기 위해서 N_2 (500ml/min)분위기 하에서 소성을 실시하였으며 $1300^\circ C$ 에서 4시간 동안 소성 후 furnace에서 실온까지 냉각시켰다.

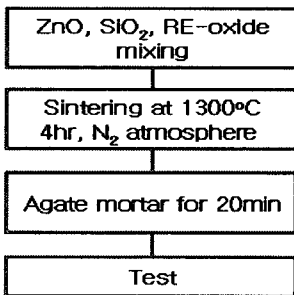


그림 1. 고상합성법에 의한 형광체 제조공정도.
Fig. 1. Flowchart of phosphor synthesis by solid-state reaction.

위와 같은 과정에 의해 얻어진 형광체에 대하여 Rigaku사의 D/max-IIc를 이용하여 X 선 회절 패턴을 측정하여 구조를 확인하였으며 발광특성 평가는 Xe lamp를 여기원으로 사용하는 PL(photoluminescence) 측정 장비를 사용하여 측정하였다. 잔광시간 측정은 Princeton Instruments사의 IRY 1024/RB를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

$Zn_2SiO_4:Tb$ 와 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 형광체가 $1300^\circ C$ 에서 소성 후 Willemite 구조가 형성되었는지 확인하기 위하여 X 선 회절분석을 실시하였다. 그림 2에서와 같이 두 형광체 모두 소성 후 Willemite 구조가 잘 형성된 것을 확인할 수 있었다.

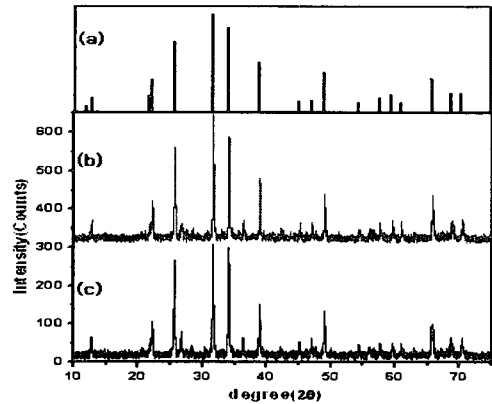


그림 2. (a) Willemite 구조의 JCPDS-37-1485 (b) $Zn_2SiO_4:Tb$ (c) $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 형광체 분말의 X 선 회절 패턴

Fig. 2. XRD patterns of (a) JCPDS-37-1485 of Willemite (b) $Zn_2SiO_4:Tb$ (c) $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$

그림 3은 Zn_2SiO_4 모체에 Tb 이온의 농도를 변화시켜 제작한 sample에 대하여 365nm 여기 환경에서 PL intensity를 측정하였다. Tb activator 농도가 증가함에 따라 $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ 의 transition에 의한 417nm, 440nm에서의 blue emission이 cross relaxation effect에 의해 감소되는 효과로 인해 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ level로의 transition이 증가 되어 545nm에서 emission이 가장 강한 intensity를 보임을 관찰할 수 있었다 [4]. 즉, Zn_2SiO_4 에 10 mol% Tb를 첨가하여 제조한 sample에서는 417nm, 440nm에서 3개 sample 중 가장 낮은 intensity를 보이는 반면 545nm에서는 가장 강한 intensity를 보이는 것을 관찰할 수 있다. 254nm 여기 환경에서는 365nm 여기시와 유사한 PL 결과를 얻을 수 있었다.

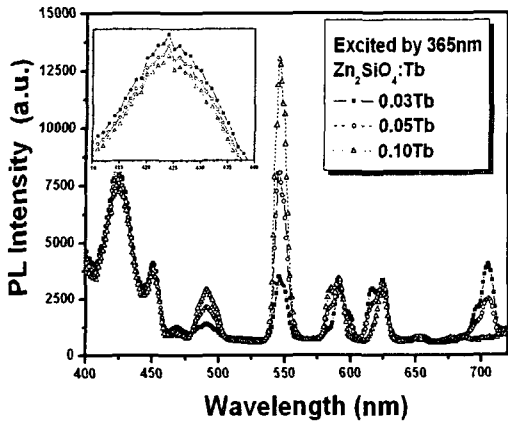


그림 3. Tb의 첨가량에 따라 제조된 sample을 측정
한 PL spectra.
Fig. 3. PL spectra observed with varying the
ratio of Tb concentrations.

그림 4는 $Zn_2SiO_4:Tb$ 형광체에 Tb와 Dy 이온의 농도를 변화시키면서 제작한 sample에 대하여 365nm 여기 환경에서 PL intensity를 측정하였다. 이때는 Zn_2SiO_4 에 Tb 이온을 첨가 한 후 PL 측정했을 때와 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었다. 그러나 Zn_2SiO_4 에 10 mol% Tb와 4 mol% Dy를 첨가하여 제작한 형광체를 254nm로 여기 시켰을 때는 그림 5와 같은 524nm에서의 broad한 green emission을 관찰 할 수 있었다. 이 결과는 $Zn_2SiO_4:Tb$ 를 254nm로 여기 시켰을 때의 PL spectra 결과와는 전혀 다른 것이다.

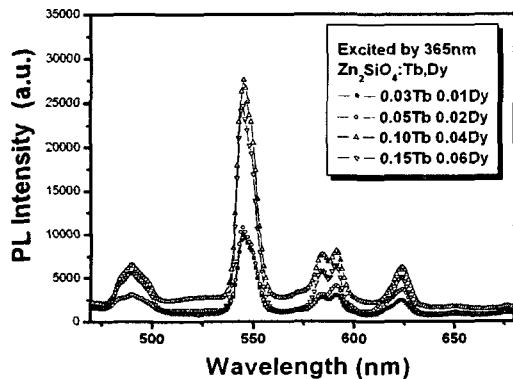


그림 4. Tb와 Dy 첨가량을 달리하여 제조한
sample을 측정한 PL spectra.
Fig. 4. PL spectra observed with varying the
ratio of Tb and Dy concentration.

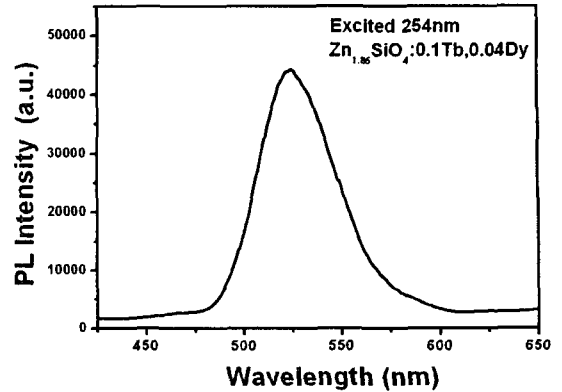


그림 5. 254nm 여기환경에서 측정
한 $Zn_{1.86}SiO_4:0.1Tb,0.04Dy$ 형광체의 PL spectrum.
Fig. 5. PL spectrum of $Zn_{1.86}SiO_4:0.1Tb,0.04Dy$
in 254nm excitation.

$Zn_2SiO_4:Tb$ 과 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 는 365nm에서는 거의 유사한 PL 결과를 얻는 반면 254nm에서는 전혀 다른 PL 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과에 대하여 그림 6과 같은 energy transfer 메카니즘을 제시 할 수 있다. 우선 365nm 여기 환경에서는 Tb 이온의 5D_3 level 정도의 energy가 공급되어 Dy로 의 energy transfer가 잘 일어나지 않고 5D_4 level 로의 transition이 더 잘 일어나게 된다. 그러나 254nm 여기환경에서는 5D_3 level 이상의 energy가 공급되어 phonon relaxation에 의해 5D_3 level까지 energy가 전달된 후 Dy으로의 energy transfer가 일어나 그림 5와 같은 broad한 emission을 관찰 할 수 있는 것으로 판단된다.

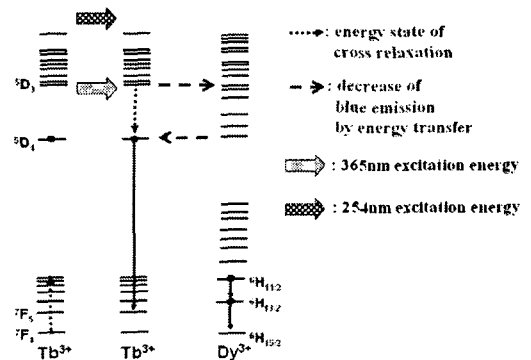


그림 6. Tb와 Dy 이온간의 energy transfer 모식도.
Fig. 6. Schematic diagram of energy transfer
between Tb and Dy.

아래의 표 1에서는 새로운 신조성 형광체의 PDP 적용 가능성을 탐색하기 위하여 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 형광체를 고상합성법으로 제조한 $Zn_2SiO_4:Mn$ (KAIST)과 잔광시간, 색좌표를 비교해 보았다. $Zn_2SiO_4:Tb$ 형광체의 경우는 잔광시간이 $Zn_2SiO_4:Mn$ 보다 짧아진 결과를 나타냈지만 색좌표는 나쁜 것으로 나타났다. $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 형광체는 잔광시간이 20ms 이상으로 길어진 반면 $Zn_2SiO_4:Tb$ 보다는 색좌표가 개선된 결과를 나타내었다.

표 1. 형광체의 잔광시간 및 색좌표 비교.
Table. 1. Comparison of decay times and color coordinates of phosphors.

Phosphor	Decay time($\tau_{10\%}$)	CIE color coordinate
$Zn_2SiO_4:Mn$ (KAIST)	8~9 ms	(0.222, 0.725)
$Zn_2SiO_4:Tb$	5~6 ms	(0.287, 0.554)
$Zn_2SiO_4:Tb,Dy$	20~22 ms	(0.248, 0.620)

4. 결론

고상합성법으로 신조성 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 형광체를 제조하였다. PL 측정을 통해 Tb과 Dy간의 energy transfer 현상을 확인할 수 있었으며 254nm 여기 환경에서는 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 가 524nm에서 broad한 green emission을 관찰할 수 있었다.

새로운 신조성 형광체의 PDP 적용 가능성 탐색을 위해 잔광시간을 측정, 비교한 결과 $Zn_2SiO_4:Tb,Dy$ 의 잔광시간이 $Zn_2SiO_4:Mn$ (KAIST)보다 증가한 것을 확인할 수 있었다. 색좌표는 $Zn_2SiO_4:Tb$ 보다 좋아졌으나 여전히 $Zn_2SiO_4:Mn$ 보다는 나쁜 것으로 확인되었다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(M1-02-KR-01-0001-02-K18-01-025-1-3) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 박이순, 송상무, "저온 소성형 PDP용 형광막 형성재료 및 공정", 한국정보디스플레이학회지, 2(6), 52-62 (2001)
- [2] A. Morell and N. El Khiati, "Green phosphors for large plasma TV screens", J. Electrochem. Soc., 140(7), 2019-2022(1993)
- [3] 류재화, " 70인치급 HDTV용 HD PDP 기술 개발", 제1회 차세대 정보디스플레이기술개발사업 workshop, 185-190(2003)
- [4] H.X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, X.Q. Han, S. Buddhure, Y.L. Lam, C.Y. Chan., "Deposition and photoluminescence of sol-gel derived $Tb^{3+}:Zn_2SiO_4$ films on SiO_2/Si ", Thin Solid Films, 370, 50-53(2000)