

Sol-gel법에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$, Al 형광체의 합성과 발광특성

김창준, 권영석

서울시립대 신소재공학과

Sol-gel synthesis and luminescence of $Zn_2SiO_4:Mn$, Al phosphor

Chang Jun Kim, Myoung Seok Kwon

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

Abstract : Green light emitting $Zn_2SiO_4:Mn$ and Al co-doped $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor were synthesized by a sol-gel method combined with a furnace firing. The luminescent properties of the sample have been investigated. We have found that the phosphor powder with uniform shape show the maximum luminescent intensity when it is prepared with sol-gel method and fired at relatively high temperature (1100~1300°C).

Key Words : Sol-gel, green phosphor, $Zn_2SiO_4:Mn$, Al co-doping, Photoluminescence

1. 서론

$Zn_2SiO_4:Mn$ 는 우수한 광 발광특성과 화학적 안정성을 지닌 녹색 발광 형광체로서 형광 lamp와 plasma display panels sub-pixel용 형광체, electroluminescence(EL) device, 차세대 liquid crystal display(LCD) backlight 등에 많이 응용되고 있다 [1-3]. 현재 상용 형광체는 고상반응법을 이용하여 제조되나, 입자 크기가 마이크로크기 이상이고, 공정과정에서 기계적 분쇄과정으로 표면에 손상을 입히므로 형광체의 효율이 떨어지고, 이로 인해 입자의 형태가 불규칙해지는 단점이 있다 [4]. 이에 비해 초기 연구단계인 sol-gel법은 유연한 저온 공정으로 나노크기의 형광체로부터 입자 크기 조절이 용이하며, 추가적인 기계적 분쇄 과정이 불필요하므로 표면에 손상이 없다. 저자들은 이전 연구에서 sol-gel법을 이용하여 $Y_2O_3:Eu$ 적색 형광체, Mn% 첨가량의 비율을 변화시켜 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체, 그리고 에탄올만 사용하여 zinc와 manganese precursor의 여러가지 조합으로 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체를 합성하였다 [5,6].

본 연구는 이전 연구에서 에탄올만 사용하여 sol-gel법으로 합성한 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 형광체에 co-dopant Al을 첨가하여 다양한 온도변화(900°C~1400°C)와 Al precursor의 종류에 따른 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04), Al$ 형광체의 발광특성변화와 FE-SEM을 통해 입자형태 및 크기를 관찰 하였다.

2. 실험

$Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 형광체는 출발물질로 에탄올만 사용한 이전 논문에서 발광강도가 가장 우수했던 zinc nitrate와 manganese acetate 조합을 사용하였다. 그림 1은 sol-gel법을 이용한 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 형광체의 공정도이다. 합성방법은 먼저 일정량의 zinc nitrate와 TEOS를 일정량의 에탄올에 용해시키고, 상온에서 30분간 stirring하였다. 여기에 일정량의 manganese acetate와 Al chloride (1mol%)를 첨가하여 30분간 stirring하였다. 마지막으로 NH_4OH 를 용액에 첨

가 하여 pH를 11로 조절 하였다.

혼합액을 60°C에서 20시간 건조시켜 건조 겔을 형성 시킨다. 형성된 건조 겔을 1000°C에서 1시간 동안 firing하여 결정화 시켰다. 분말의 입자 형태와 크기는 FE-SEM (Hitachi S-4300)을 사용하여 관찰하였다. 발광특성은 150W의 Xe lamp가 내장된 형광분광광도계 (Hitachi F-4500 fluorescence spectrometer)로 254 nm의 여기 광원을 사용하여 emission을 측정하였다. Excitation은 emission을 524 nm로 측정하고, decay time은 phosphorescence life-time mode로 측정하였다.

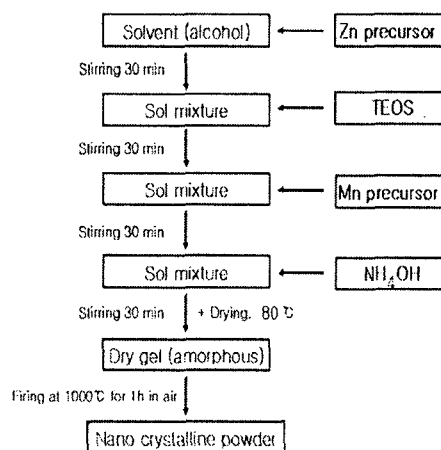


그림 1. 실험 공정도

3. 결과 및 고찰

그림 2와 3은 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 와 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04), Al$ 형광체를 254 nm UV를 여기 시켰을 때의 녹색 발광 스펙트럼 특성을 보여 준다. 525 nm 부근의 녹색 발광은 Mn^{2+} 이온의 금지 전이인 ${}^6A_1({}^6G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ 에너지 전이에 의한 것이다.

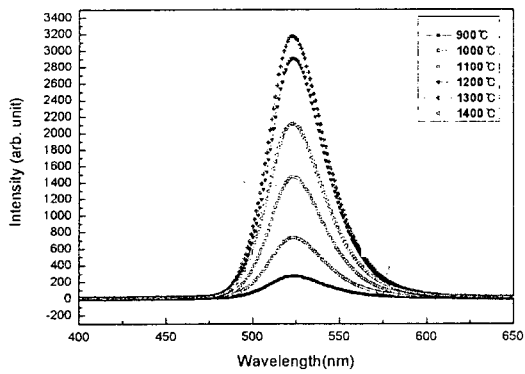


그림 2 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 형광체의 emission spectra

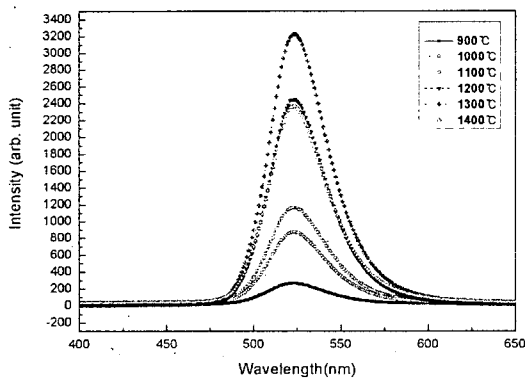


그림 3 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$, Al형광체의 emission spectra

그림 2와 3은 유사한 발광특성을 보여주고 있다. 온도가 증가할수록 PL강도도 증가하는 특성을 보였으며, 1300°C에서 PL강도가 가장 높게 나타났고, 1400°C에서는 강도가 감소하였다.

그림 4와 5는 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 와 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$, Al형광체의 잔광시간을 측정한 결과이다. 잔광시간은 phosphorescence life-time mode로 측정 하였다. 잔광시간 τ 는 최초 발광 강도에서 1/e의 강도를 나타내는데까지의 걸리는 시간을 나타낸다.

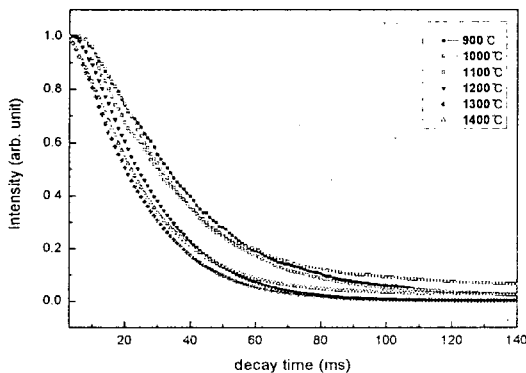


그림 4 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$ 형광체의 decay curves

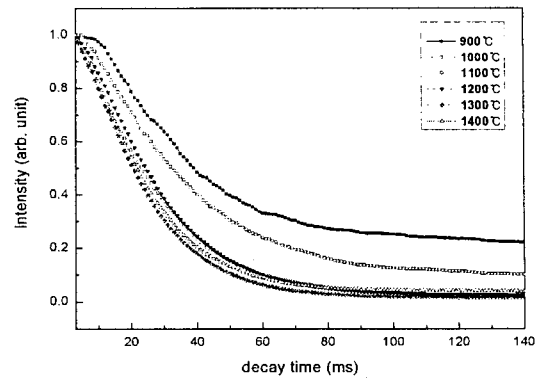


그림 5 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$, Al형광체의 decay curves

잔광시간 τ 는 그림 4에서는 1300°C에서 27 ms로 가장 짧게 측정 되었다. 또한 그림 5에서도 1300°C에서 27 ms로 가장 짧게 측정 되었다.

4. 결론

저자들의 이전 연구에서 발광특성이 우수했던 zinc acetate와 manganese chloride 조합에 co-dopant Al을 1mol% 첨가하여 sol-gel법으로 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4(x=0.04)$, Al형광체를 합성하였다. Co-dopant를 첨가하여 온도를 1400°C까지 올려 발광특성을 비교한 결과 이전 연구의 발광특성과 유사한 강도를 나타냈다. Decay time 특성 또한 두 형광체가 유사한 특성을 보여주고 있다.

참고 문헌

- [1] S. SHIONOYA and W.M. YEN, in "Phosphor Handbook; Vol.2" (CRC Press, Boston, 1999) p. 629.
- [2] T.S. COPELAND, B.I. LEE, J. QI and A.K. ELROD, J. Luminescence 97 (2002) 168.
- [3] V.B. BHATKAR, S.K. OMANWAR and S.V. MOHARIL, Phys. Stat. Sol. (a) 191 (2002) 272.
- [4] I. F. CHANG, J. W. BROWNLOW, T. I. SON and J. S. WILSON, "refinement of Zinc Silicate Phosphor Synthesis," J. Electrochem. Soc., 136(11), 3532-3536(1989)
- [5] M.S. KWON, C.J. KIM H.L. PARK, T.W. KIM and H.S. LEE, J. Mat. Sci. 40 (2005) 4089.
- [6] C.J. KIM, M. S. KWON, J. Mat. Sci.(2006) 41:6138-6141