

## Ga 도핑된 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 녹색 형광체의 발광특성

박응석 · 장호정\* · 조태환

단국대학교 공업화학과

\*전자공학과

### Photoluminescent Properties of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn Green Phosphors doped with Ga

Eung Suk Park, Ho Jung Chang\* and Tae Hwan Cho

Department of Industrial Chemistry, Electronics Engineering\*, Dankook University, Chunan 330-714

(1998년 7월 7일 받음, 1998년 7월 22일 최종수정본 받음)

초 특 고상 반응법에 의해 제조된 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub> 녹색 형광체에 Ga 원소를 치환시켜 소성온도 및 Ga의 첨가량에 따른 발광특성과 결정특성을 조사하였다. Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 형광체에 있어서 Ga를 첨가했을 경우가 첨가하지 않은 샘플에 비해 발광특성이 개선되었으며, 8 mol% (x=0.08) Ga를 첨가했을 때 발광세기와 색순도에서 가장 우수한 특성을 보였다. Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 형광체 (x=0.08)에 대해서 소성온도를 1100℃에서 1400℃로 증가함에 따라 결정성이 개선되었으며 발광강도 역시 약 7배 이상 크게 증가하였다. 잔광시간은 Ga 첨가량에 관계없이 약 24 ms로 거의 변화가 없었다. 입도분석 결과 1~3 μm의 작은 입자가 주로 관찰되었으며 10 μm 이상의 큰 응집입자도 소량 존재하였다.

**Abstract** We investigated the photoluminescence and the crystalline properties with Ga doping concentrations (0~12 mol%) in Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub> green phosphors prepared by the solid state reaction. The photoluminescence was improved by a doping of Ga element in Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> phosphors which showed the highest emission intensity and good color purity in the doping concentration of x=0.08. The emission intensity of Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (x=0.08) phosphors was increased to 7 times with increasing the sintering temperatures from 1100℃ to 1400℃, showing the improved crystalline quality. The decay time was not affected by Ga doping concentrations with constant values around 24ms. It was found from SEM and PSA analyses that the phosphors were composed of a large number of small grains around 1~3μm with a small amounts of agglomerated particles above 10μm.

## 1. 서 론

최근 PDP (Plasma Display Panel)용 녹색 형광체로서 망간활성 규산아연 (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn) 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~4)</sup> 형광체란 모체 (host)로 불리는 약 10 μm 크기의 미세결정에 발광센터 역할을 하는 활성제 (activator)가 소량 분산 첨가된 분말형태의 물질이며, 외부로부터 에너지(전자 또는 자외선)를 흡수하여 특유한 파장을 갖는 빛에너지로 전환시키게 된다. PDP의 경우 He 및 Xe의 페닝가스 (penning gas)로부터 발생하는 147 nm의 진공자외선을 여기원으로 사용한다.<sup>5)</sup> Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체는 녹색 영역인 525 nm 부근의 방출파장을 가지며, 휘도 및 색순도 등에서 우수한 발광특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.<sup>1,3,6)</sup> 특히 PDP용 형광체로 사용하기 위해서는 적절한 잔광시간(decay time)과 긴수명을 가져야 한다. 디스플레이용 형광체로서는 잔광시간이 5 ms 정도가 적절하나, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn의 경우 약 20 ms로서 구동시 화면에 중첩현상을 일으킬 수 있다. 이와 관련하여 모체에 As, Ca, Ga 등을 첨가하여 휘도 및 잔광특성을 동시에 개선하려는 연구가 일부 진행되고 있다. 그러나 아직까지 모체에 첨가된 물질이 발광특성 및 잔광특성에 미치는 영향에 대해

체계적인 연구가 미흡한 상태이며, 특히 모체에 Ga를 치환시켰을 때의 광특성에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 모체에 Ga를 치환시켰을 때 Ga 첨가량 및 소성조건이 형광체의 발광특성에 미치는 영향에 대해 조사하였으며, 이를 통해 보다 우수한 특성의 새로운 PDP용 녹색 형광체를 개발하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

출발물질로서 ZnO, SiO<sub>2</sub>, MnSO<sub>4</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (순도 99.9% 이상)를 형광체의 원료분말로서 사용하였다. 우선 모체인 Zn<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 물질에 대해 x=0~0.12 범위로 Ga를 첨가하여 모체 분말을 준비하였다. 준비된 분말 시료를 막자사발에서 충분히 혼합한후 알루미늄이나 보트에 장입하여 공기중에서 800℃로 4시간 소성하였다. 그후 활성제로서 Mn을 1 mol% 첨가해서 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub>의 조성을 갖는 녹색 형광체 분말을 준비하였다. 이들 분말 시료를 막자사발에서 균일하게 혼합한후 공기중에서 1100℃에서 1400℃의 온도 범위로 4시간 소성한후 서서히 로냉시켰다.

합성된 형광체 시료에 대해서 X선 회절실험 (X-ray diffraction, XRD)을 통해 결정구조를 확인하였고, 표면형상

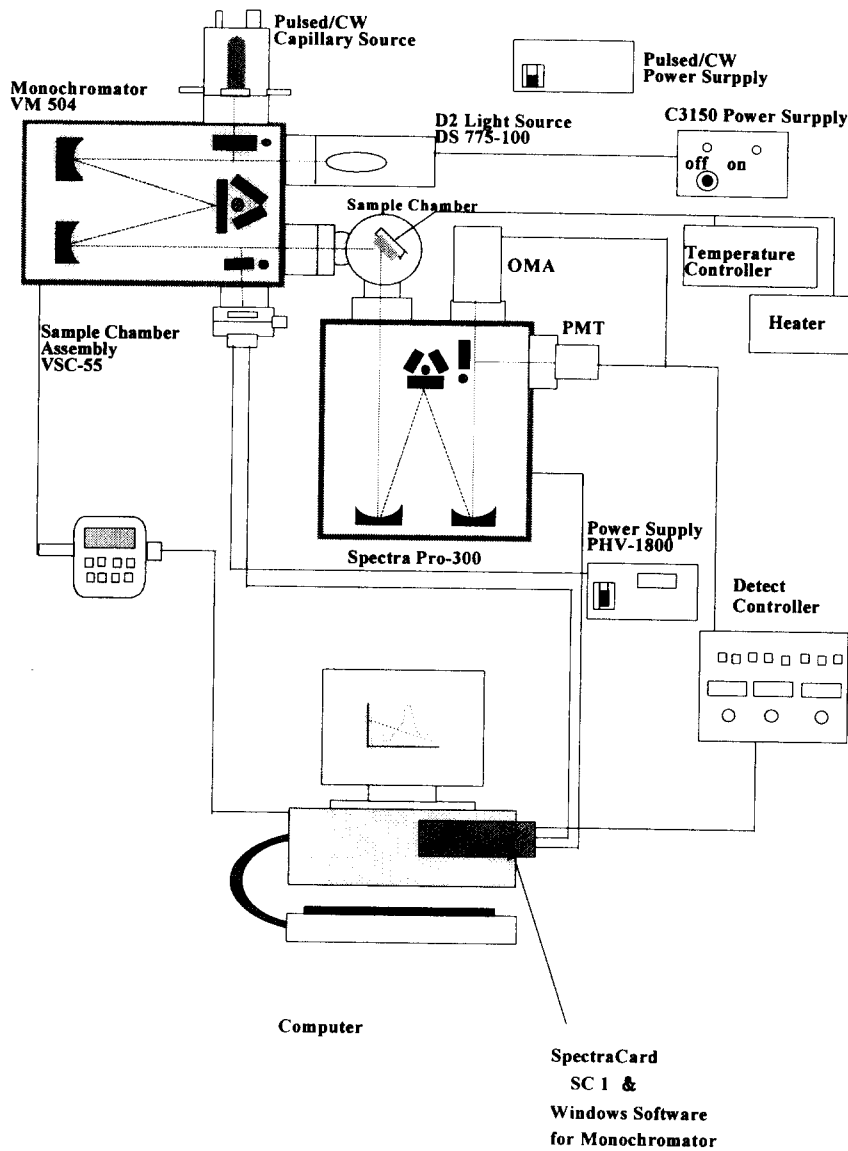


Fig. 1. Schematic diagram of VUV measurement system.

및 입도크기는 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 과 입도 분석기 (Particle Size Analyzer, PSA) 를 사용하였다. 발광 스펙트럼 및 색순도는 OSMA (Optical Spectra Multichannel Analyzer) 를 이용하여 254 nm 여기파장에서 발광특성을 조사하였다. 잔광은 TCSPC (Time Correlated Single Photon Counting, FL900CD) 을 이용하여 측정하였고, VUV spectrometer (Vacuum Ultraviolet, Acton research corporation, Monochromator VM-504) 를 사용하여 147 nm에서의 발광 스펙트럼을 각각 조사하였다. 그림 1은 진공외선하에서 형광체의 광특성 분석에 사용된 VUV 실험장치의 개략도이다. 본 실험장치의 진공외선 광원으로 115~370nm 영역의 광원이 모두 가능한 중수소 램프를 사용하였으며 본 실험에서는 중수소 램프 광원에 단색필터를 설치하여 147nm의 진공외선을 이용하여 제조한 형광체의 발광 세기를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> (x=0.08) 형광체에 대해 소성온도에 따른 발광 피크강도를 보여주고 있다. 1100℃의 낮은 소성온도에서는 발광 피크가 작게 나타났으며 넓은 대역폭을 가지는 발광 특성을 보여주었다. 소성온도가 증가함에 따라 발광 피크강도가 크게 증가하는 경향을 나타내었으며 소성온도를 1100℃에서 1400℃로 증가시킬 경우 발광 피크강도는 약 7배 이상 크게 증가하였다. 또한 최대 발광피크의 FWHM (full width at half maximum) 값의 변화는 소성 온도를 1100℃에서 1400℃로 증가시킬 경우 약 54.0 nm에서 45.5 nm로 감소하여 소성온도가 1400℃로 증가할 경우 결정성이 개선되었음을 알 수 있었다. 이러한 발광세기의 증가는 소성온도의 상승에 따른 결정성의 개선에 그 원인이 있음을 제시하고 있다. 따라서, 본 실험에서 얻어진 모든 시료는 1400℃에서 4시간 소성된 형광체 시료에 대해 Ga 첨가량에 따른 발광 및 잔광특

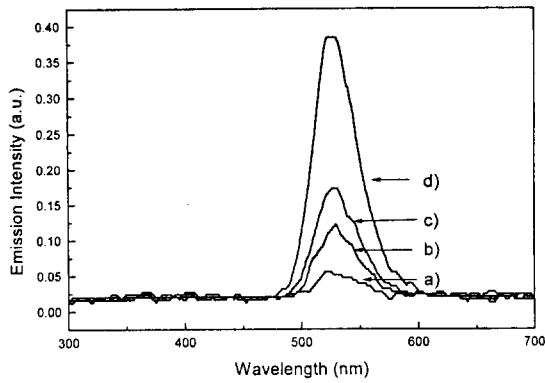


Fig. 2. Emission peaks of  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  ( $x=0.08$ ) phosphors as a function of sintering temperatures of a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C and d) 1400°C for 4hrs.

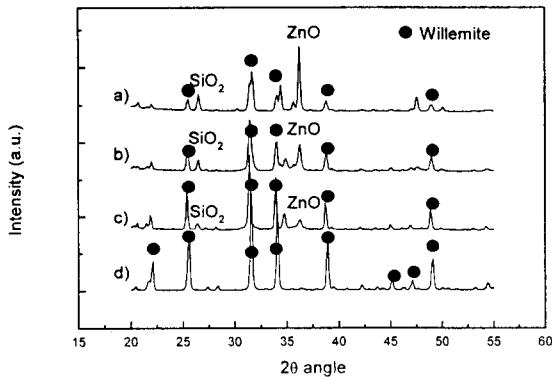


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  ( $x=0.08$ ) phosphors as a function of sintering temperatures of a) 1100°C, b) 1200°C, c) 1300°C and d) 1400°C for 4hrs.

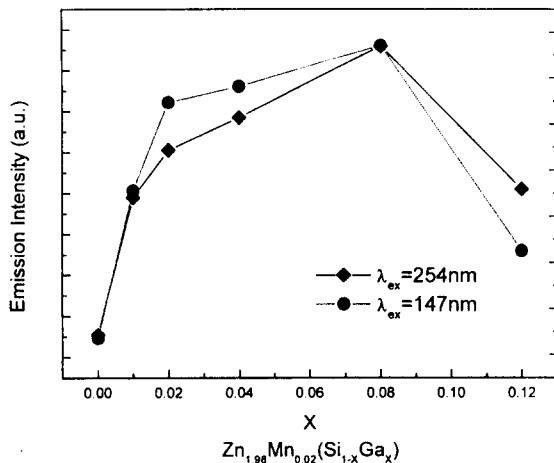


Fig. 4. Emission intensities of  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  phosphors sintered at 1400°C according to Ga contents under 147nm and 254nm excitation.

성을 조사하였다.

그림 3은  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  ( $x=0.08$ ) 형광체 시료에 대한 소성온도에 따른 XRD 피크 변화곡선이다. 소성온도가 증가함에 따라 willemitte의 결정상 피크강도가 증가하였고, 1300°C 이하의 낮은 온도에서 소성했을 때는 미

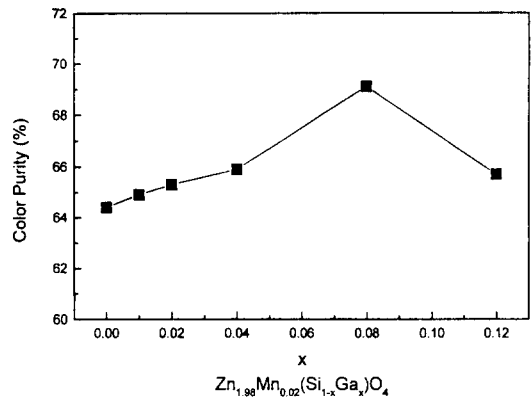


Fig. 5. The change of color purity for  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  ( $x=0.08$ ) phosphors sintered at 1400°C according to Ga contents under 254nm excitation.

반응 불순물 상인 ZnO와 SiO<sub>2</sub> 결정상이 확인되었다. 이러한 미반응 물질은 형광체 모체내에서 killer로서 작용하여 발광효율을 크게 떨어뜨리게 된다. 결국 그림 2에서 얻어진 발광피크 강도가 1300°C 이하의 온도에서 크게 낮아진 결과는 이러한 미반응 물질에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 확인된 최적 소성온도(1400°C)는 다른 문헌에서 보고한 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 소성온도의 경우 1300°C 이상이 바람직하다는 보고와 유사한 결과를 나타내었다.<sup>7)</sup>

그림 4는 1400°C에서 4시간 소성한  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  형광체에 대해 147 nm 및 254 nm 여기과장에서 Ga 첨가량 ( $x=0\sim 0.12$ )에 따른 발광세기의 변화를 보여주고 있다. 두 종류의 여기과장에서 동일하게 Ga을 전혀 첨가하지 않았을 경우 ( $x=0$ )에 비해 Ga 첨가량을  $x=0.08$  (8 mol%) 까지 증가시킴으로써 발광세기가 증가하는 경향을 보여주고 있다. Ga을  $x=0.08$  첨가했을 때 최대의 발광세기를 나타내었으며 그 이상 첨가시에는 오히려 휘도가 감소하는 결과를 나타내었다. 소량의 Ga 첨가에 의해 발광세기가 증가하는 것은 Si 원자에 치환된 Ga이 공유결합시 추가적인 정공(hole)을 발생시켜 국소적인 여기상태를 형성하여, 여기 이동효율을 증가시켰기 때문이라 사료된다. 또한 Ga 첨가량이 더욱 증가할 경우는 여기 이동효율 증가효과에 비해 정공과 전자의 비발광 재결합이 더욱 크게 작용하여 과다농도에 의한 양자효율의 저하, 즉 소광(quenching) 효과에 의해 발광세기의 저하를 가져오는 것으로 사료된다.<sup>8)</sup> 이러한 Ga 첨가량에 따른 발광효율의 변화에 대해 보다 확실한 원인을 밝히기 위해서는 흡수 스펙트럼과 여기 스펙트럼의 관찰 그리고 에너지 밴드갭의 조사 등 추가적인 실험이 요구된다.

그림 5는 1400°C에서 4시간 소성된  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  형광체에 대해 Ga 첨가량에 따른 색순도의 변화를 보여주고 있다. 색순도의 변화 역시 발광세기의 변화와 유사한 경향을 보여주고 있다. Ga을  $x=0.08$  첨가함으로써 약 69%의 색순도를 나타내어 Ga을 첨가하지 않았을 때(약 64%)에 비해 다소 색순도가 개선되는 경향을 나타내

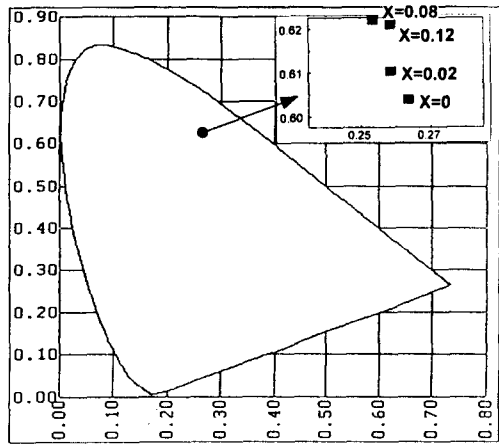


Fig. 6. CIE diagram of Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> phosphors as a function of Ga concentrations.

었다. 이러한 색순도의 결과를 보다 구체적으로 확인하기 위하여 CIE 색좌표를 조사하였다. 녹색의 경우 CIE 색좌표에서 x의 값이 작고, y의 값이 클수록 구현할 수 있는 색의 수가 많아진다. Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>SiO<sub>4</sub> 형광체에 Ga을 x=0.08 첨가하였을 경우 색좌표의 변화는 Ga을 첨가하지 않았을 경우에 비해 x=0.27에서 0.25로 감소되었고, y는 0.60에서 0.62로 증가하여 단파장의 색에 더욱 가까워짐으로써 Ga을 소량 (8 mol%) 첨가함에 따라 색순도가 개선됨을 확인할 수 있었다. 그림 6에 Ga 첨가량에 따른 CIE 색좌표 위치를 나타내었다.

그림 7은 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 형광체 시료에서 Ga 첨가량을 x=0에서 x=0.08로 변화시켰을 때 잔광시간의 변화를 나타낸 그래프이다. 잔광시간은 여기원 제거시 최대 발광강도의 10% 까지 저하되는 시간으로 정의하였다.<sup>3)</sup> 잔광시간의 경우 Ga 첨가량 (x=0~0.08)에 관계없이 약 24 ms로 일정한 값을 보여주었다. 이러한 잔광시간은 PDP용 형광체에 직접 적용하기에는 다소 긴 시간이다. 결국, Ga 원자를 모체에 치환함으로써 발광세기는 증가하였으나, 잔광시간에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. A. Morell 등이<sup>9,10)</sup> 보고한 바에 따르면 녹색 형광체의 경우 잔광시간은 주로 활성제인 Mn의 첨가량에 크게 의존하고 있음을 발표한바 있다. Mn 활성제의 첨가량에 따라 잔광시간이 급격히 짧아진다는 결과는 본 연구팀에서도 이미 확인한바 있다.<sup>11)</sup> 따라서 본 연구에서 확인된 Ga 원소의 첨가량에 따라 잔광시간에는 거의 변화가 없는 결과는 잔광시간은 활성제인 Mn량에 절대적으로 의존하며 (본 실험에서는 1 mol%로 고정) 모체 성분의 변화에는 덜 민감함을 알 수 있다.

그림 8은 1400 °C에서 소성한 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 형광체의 Ga 치환량에 따른 XRD 피크 변화이다. Ga의 첨가량이 x=0에서 x=0.08까지 증가하여도 결정구조에는 거의 영향을 주지 않았으며 다른 어떠한 불순물상도 나타나지 않았다. 그러나 Ga이 x=0.12 첨가된 경우 Ga 화합물로 판단되는 불순물 피크가 2θ=28° 부근에서 나타났다.

그림 9는 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 형광체에 대해 Ga

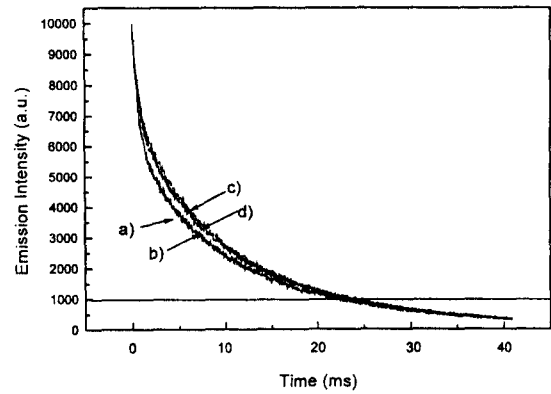


Fig. 7. The decay curves for Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> phosphors with various Ga contents of a) x=0, b) x=0.02, c) x=0.04 and d) x=0.08.

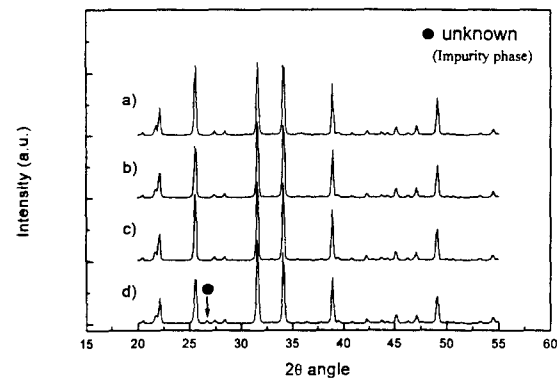


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> phosphors sintered at 1400 °C as a function of Ga contents ; a) x=0, b) x=0.02, c) x=0.08 and d) x=0.12.

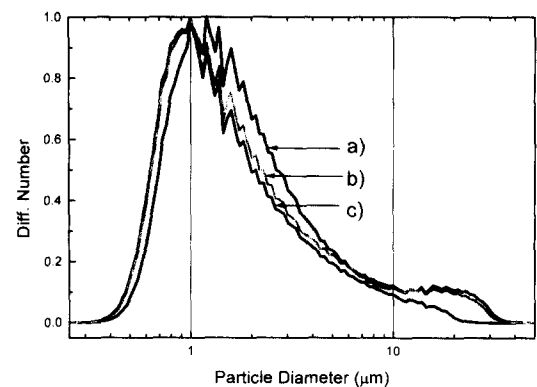


Fig. 9. Particle size distribution curves for Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> phosphors doped with various Ga contents of a) x=0, b) x=0.08 and c) x=0.12

의 첨가량에 따른 입도크기 분포를 보여주는 PSA 패턴이다. PSA 분석결과 형광체 시료는 대부분 1~2 μm의 작은 입자로 이루어져 있으며, 10 μm 이상의 비교적 size가 큰 입자도 미량 존재하였다. 그리고 Ga의 양이 증가할수록 평균 입자의 크기는 다소 감소하는 경향을 보여주었다.

그림 10은 1400 °C에서 소성한 Zn<sub>1.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)O<sub>4</sub> 형광체에 대해 Ga이 첨가되지 않은 시료 (x=0)와 Ga을

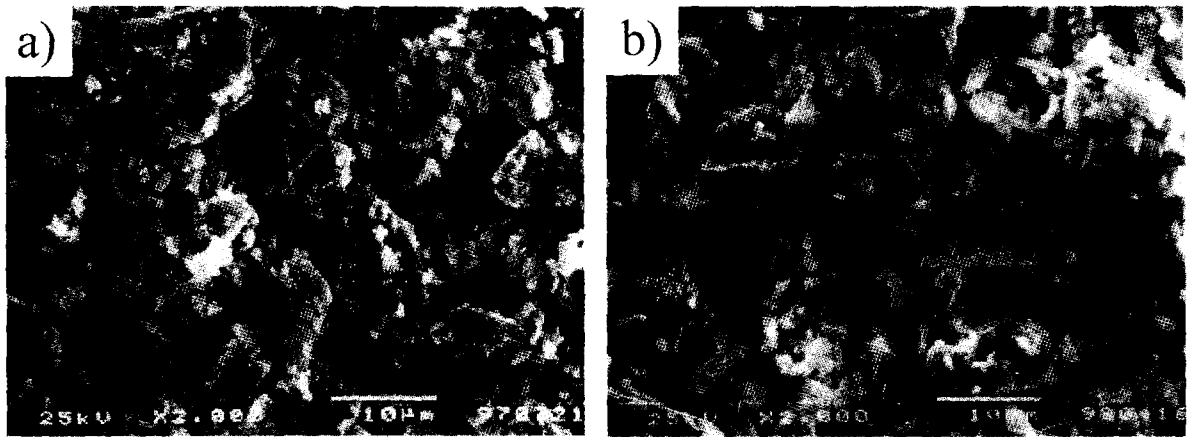


Fig. 10. SEM micrographs of a)  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO_4$  (no Ga doping) and b)  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  ( $x=0.08$ ) phosphors sintered at  $1400^\circ C$ .

8 mol% ( $x=0.08$ ) 첨가한 형광체 시료에 대한 SEM 표면사진을 보여주고 있다. Ga 첨가량에 따른 입도 변화는 구분하기 어려웠고, 거의 유사한 입도크기와 형상을 보여주고 있다. SEM 사진에서 대부분의 형광체 크기는 평균 입도 약  $1\sim 3\ \mu m$ 를 나타내었으나,  $10\ \mu m$  이상의 응집 입자도 관찰되었다. 이러한 결과는 그림 9의 PSA 패턴 결과와도 어느 정도 일치하고 있음을 알 수 있다. 그러나 SEM 사진의 입도 형상은 매우 국부적인 형상을 보여주므로 전체적인 입도 크기는 PSA 패턴에 의해서 규정됨이 바람직하다.

#### 4. 결 론

고상반응법에 의해 제조된  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  녹색 형광체에 대해 소성온도 ( $1100^\circ C\sim 1400^\circ C$ ) 및 Ga 첨가량에 ( $x=0\sim 0.12$ )에 따른 발광특성과 결정특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소성온도가  $1100^\circ C$ 에서  $1400^\circ C$ 로 증가함에 따라서 상대 발광피크강도는 0.05에서 0.38로 약 7배 증가하였고, 색순도는 30.6%에서 67.0%로 각각 증가하였다. 이는 소성온도 상승에 따른 결정성의 개선에 직접적인 원인이 있는 것으로 판단된다.

2)  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  형광체에서 Ga 원소를 모체에 치환시켰을 경우 발광 피크강도와 색순도는 더욱 개선되었으며, Ga 첨가량이  $x=0.08$ 일때 최대 발광피크강도와 우수한 색순도를 나타내었다. 또한 CIE 색좌표는  $x=0.25$ ,  $y=0.62$ 로서 단파장의 색에 더욱 가까워짐을 알 수 있다.

3) Ga 치환량에 관계없이  $Zn_{1.98}Mn_{0.02}(Si_{1-x}Ga_x)O_4$  형광체에서 잔광시간은 약 24 ms로 거의 일정하였다.

4) PSA 및 SEM 표면사진 분석결과 Ga를 첨가함으로써

평균입자의 크기는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.  $x=0.08$ 로 첨가된 형광체의 평균 입도크기는 약  $1\sim 2\ \mu m$ 이었으며, 약  $10\ \mu m$  크기의 큰 응집입자도 미량 존재하였다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul and A. Morell, J. Electrochem. Soc., **141** (2), 524 (1994)
2. D. J. Robbins, E. E. Mendez, E. A. Giess, and I. F. Chang, J. Electrochem. Soc., **131** (1), 141 (1984)
3. A. Morell and N. El Khiafi, J. Electrochem. Soc., **140** (7), 2019 (1993)
4. J. Koike, T. Kojima and R. Toyonage, J. Electrochem. Soc., **126** (6), 1008 (1979)
5. Y. Murakami, J. IEE Japan, **116** (8), 511 (1996)
6. C. R. Ronda and T. Amrein, J. Luminescence, **69**, 245 (1996)
7. H. W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solids, pp. 325, Dover Publications, Inc., New York (1968)
8. 中澤 徹一郎, 제14회 Plasma Display 기술토론회 자료집 p.1 Tokyo, Japan, July (1996)
9. C. R. Ronda, J. Luminescence, **72-74**, 49 (1997)
10. I. F. Chang and G. A. Sai-Halasz, J. Electrochem. Soc., **127** (11), 2458 (1980)
11. E. S. Park, H. J. Chang and T. H. Cho, Submitted to J. Mater. Sci., Apr. (1988)