

고발광 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 제조 및 특성

성부용 · 정하균 · 박희동 · 김대수*

한국화학연구소 화학소재연구부

*충북대학교 화학공학과

(2000년 3월 15일 접수)

Synthesis and Characterization of High Luminance $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphors

Bu Young Sung, Ha-Kyun Jung, Hee Dong Park and Dae Su Kim*

Advanced Material Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon, 305-600, Korea

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungju, 361-763, Korea

(Received March 15, 2000)

초 록

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광 특성을 개선시키기 위해서 새로운 합성방법으로 고안된 균일침전법에 의해 제조하였다. 균일침전법에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체는 고상반응법과 비교하여 상대적으로 낮은 온도인 $1050^\circ C$ 에서 willemite 구조의 단일상으로 합성되었다. 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 입자 형상은 응집이 적고 입자 크기가 약 $0.5 \mu m$ 인 균일한 크기의 구상을 나타내었다. 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 대하여 진공 자외선(Vacuum Ultraviolet, VUV)영역의 147 nm 여기광원을 사용하여 광발광(photoluminescence) 특성을 조사하였다. 함유되는 Mn 이온의 농도가 $1 \sim 3.5 \text{ at\%}$ 인 영역에서 최대 발광강도를 가지며 상용의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 비교하여 40% 정도 개선된 휘도를 나타내었다. 한편, Mn의 함량이 0.5 at\% 로부터 5 at\% 로 증가함에 따라 형광체의 잔광시간(τ_{10})은 23 ms 에서 11 ms 로 감소되었다. 그리고 3 at\% 의 Mn농도에서 가장 우수한 색포화도를 나타내었다.

ABSTRACT

In order to improve luminescence property of phosphors, we have synthesized $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors by a new chemical synthetic route, i.e., the homogeneous precipitation method. This method has featured that the formation of phosphor is completed at relatively low temperature of $1050^\circ C$ and the particle morphology exhibits spherical shape to be well-dispersed and uniform size. At all the Mn concentration explored, phosphors prepared by this method have exhibited the improved emission intensities. In particular, the emission intensities of phosphors with Mn doping contents between 1 at\% and 3.5 at\% were higher about 40% than that of commercial phosphor. On the other hand, the decay time has been decreased from 23 ms to 11 ms with increasing Mn concentration. In addition, the phosphor composition containing 3 at\% Mn has displayed the most saturated color.

Key words : $Zn_2SiO_4:Mn$, Homogeneous precipitation, Spherical, Emission, Decay time

1. 서 론

전통적인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체를 최근에 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP)용 녹색 형광체로 활용하기 위한 연구들이 수행되고 있다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 모체인 Zn_2SiO_4 는 willemite 구조로 각각의 Zn와 Si가 4개의 O에 둘러싸여 Zn 또는 Si를 중심으로 하는 정사면체를 이루고 있으며 능면정계 구조($R\bar{3}$)를 가지고 있다. Zn는 이웃하는 세 개의 O원자에 의해 $1.98 \sim 2.02 \text{ \AA}$ 의 거리로 유지되고 있으며 다른 하나의 O에 의해서는 상대적으로 가까운 1.90 \AA 의 거리만큼 떨어져 있다. 그 Zn에 가장 가까이 이웃하는 Zn는 1.93 \AA 의 거리만큼 떨어져 있고, 두 개의 Zn는 서로 환경이 약간 다른 배위를 가지게 되며 조

금 찌그러진 정사면체 구조를 이루게 된다.¹⁾ H. K. Perkins 등²⁾은 전자스핀공명 연구를 통하여 willemite 구조의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 에서 Mn 이온은 주변환경이 다른 두 개의 Zn 이온 자리에 치환되어 들어간다는 것을 확인하였다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에서 녹색 발광의 근본적인 원인으로 직접 빛을 발하게 되는 발광중심(emitting center)은 미량 함유된 Mn이 O와 4배위를 이룬 결정장(crystalline field)에서 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 의 전이에 의한 것으로 알려져 있다.³⁾ 그런데, 녹색 형광체가 플라즈마 디스플레이 패널용 형광체로 사용되기 위해서는 형광체의 휘도는 350 cd/m^2 이상이어야 하며 잔광시간은 $1 \sim 5 \text{ ms}$ 정도이어야 하는 것으로 보고되어 있다.⁴⁾ 그러나 P1이나 P39와 같은 $Zn_2SiO_4:Mn$ 상용 형광체의 잔광시간은 약 30 ms 로 상대적으로 길어서, 플라즈마 디스플레이

레이 패널용 녹색 형광체로는 적합하지 않다. 한편, Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광시간은 Mn 이온의 농도를 증가시켜 감소시킬 수 있으나 휘도의 감소가 수반되는 문제점을 가지고 있는 것으로 발표되어 있다.³⁾

형광체의 발광 특성은 입자 형상과 결정성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 일반적으로 형광체는 고상반응법으로 제조되는데, 이 제조법은 고온에서 긴 시간 동안의 열처리를 요구한다. 이 과정은 결과적으로 형광체 입자의 응집을 초래하게 되어 불 밀링(ball milling)과 같은 분쇄공정이 필요하다. 이러한 분쇄공정은 형광체 표면에 손상을 입히게 되거나 불순물이 혼입되면서 형광체의 발광 특성을 저하시키는 단점을 가지고 있다.⁶⁾ 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서 많은 연구자들이 다양한 방법을 사용하여 Zn₂SiO₄:Mn 형광체를 제조하였다.⁷⁻¹⁰⁾

형광체 제조의 관점에서, 본 연구에서는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 합성을 통하여 발광 특성을 개선시킬 목적으로 균일 침전법을 고안하였다. 고안된 합성방법은 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 원자나 분자 단위의 균일한 혼합이 이루어질 수 있고, 고순도의 미립 분말 제조가 가능하다. 따라서 고순도의 균일한 분체가 요구되는 형광체 제조에 효과적인 합성방법일 것으로 여겨진다.

Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 여기광원에 따라 광발광 거동이 다르다는 것을 이전에 보고한 바 있다.¹¹⁾ 특히, 농도 소광(concentration quenching) 측정 연구에서 매우 상이한 결과를 보여 주었는데, 자외선 영역의 254 nm 광원으로 여기시켰을 때는 Mn 이온의 농도가 12 at%, 진공 자외선 영역의 147 nm 광원으로 여기시켰을 때는 훨씬 낮은 농도인 2 at%에서 각각 최대의 발광강도를 나타내었다. 그래서 고 휘도의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체를 얻기 위해서 진공 자외선의 여기에 의해서 비교적 높은 발광강도를 유지하는 0.5~5 at%의 Mn 농도를 설정하여 고안된 균일침전법으로 합성을 수행하고, 진공 자외선을 여기 광원으로 하여 측정된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광 특성을 상용 형광체와 비교하였다.

2. 실험방법

화학식이 Zn_{2-x}Mn_xSiO₄(0.005 ≤ x ≤ 0.05)인 형광체를 고안된 균일침전법을 사용하여 합성하였다. Fig. 1은 이 방법에 의한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체를 제조하는 개략적인 공정도이다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체 제조시에 그 출발 물질로는 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC₂H₅)₄, 98%), Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 및 Mn(NO₃)₂ · 6H₂O를 사용하였다. 전체 공정은 크게 두 부분의 침전화 단계로 나눌 수 있는데, 먼저 TEOS를 에탄올과 증류수 혼합액(9:1)에 용해시켜 80°C에서 2시간 동안 가수분해시켰다. 이 과정에서 Si 성분이 1차적으로 침전되며, 이 침전물을 여과하여 일정량(x)의 Mn이 함유되어 있는

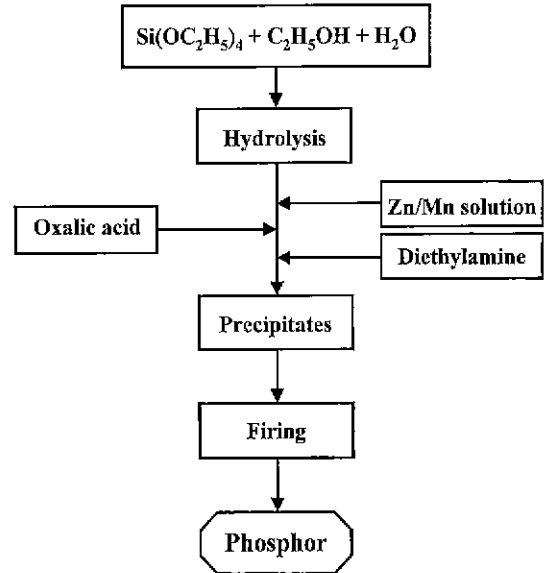


Fig. 1. Flow chart of the homogeneous precipitation process.

2 mole/l 농도의 Zn 용액과 혼합하였다. Zn(Mn)성분을 침전시키기 위해서 침전제인 옥살산을 첨가하여 2차 침전물을 완성시켰다. 최종 침전물을 80°C에서 건조하고 공기 분위기에서 열처리한 후 환원 처리를 수행하였다. 환원은 Mn 이온 모두를 Mn²⁺로 환원시키기 위해서 수소와 질소의 혼합 가스를 사용하였다. 초래되는 합성 분말이 모두 흰색을 띠는 것로부터 Mn 이온의 산화 상태가 Mn²⁺로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

균일침전법에 의해서 제조되는 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. Dupont SDT-2960 TG-DTA Analyzer를 사용하여 공기 분위기에서 10°C/min의 승온속도로 상온에서 1200°C까지 가열하여 열분해 거동을 조사하였다. 열처리한 분말의 결정상을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 willemite 결정상이 형성되었는 지를 확인하였다. 분말의 입자 크기 및 형상을 확인하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscopy, JEOL JSM-840A)을 사용하여 분말을 관찰하였다. 형광체의 발광 특성은 플라즈마 디스플레이 패널용 형광체로 직접 적용시킬 목적으로 실제 환경과 유사하게 D₂ 램프를 내장한 고진공 형광 분광 광도계(VUV Photoluminescence Spectrometer)로 진공 자외선 영역의 147 nm 여기광원을 사용하여 측정하고 상용의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체(KASEI Optonics사)와 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 제조된 침전물을 건조시켜 공기 분위기 중에서 상온으로부터 1200°C까지 열중량 및 시차 열분석(TG-DTA)을 수행한 결과를 나타내었다. 열중량 분석 곡선에서 전체

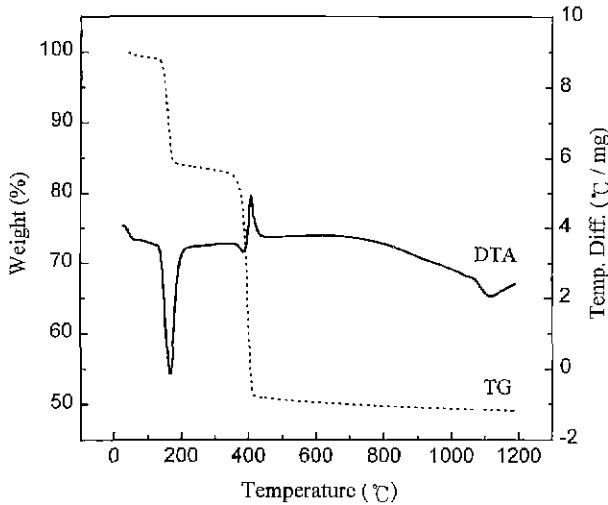


Fig. 2. TG-DTA curves for $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor prepared by the homogeneous precipitation method.

적으로 약 50%의 중량감소를 보이고 있으며, 180°C와 400°C의 온도 근처에서 급격한 중량감소를 나타낸다. 180°C에 나타나는 중량감소는 침전물에 함유된 물의 증발에서 유래하는 것이고, 390°C에서의 중량감소는 주로 zinc oxalate에서 oxalate기의 열분해 과정에 기인하는 것으로 판단된다. 한편, 400°C 이상의 온도에서 급격한 중량감소는 관찰되지 않는다. 열중량 분석 곡선에서 두 번의 급격한 중량 감소는 시차 열분석 곡선에서 두 개의 흡열피크로 일치하는 온도에서 나타나고 있으며, 그와 함께 405°C 부근에서는 zinc oxalate가 ZnO로 결정화되면서 발열피크로 나타난다. 시차 열분석 곡선에서 400°C 이상의 온도영역에서 발열피크의 부재는 침전물에서 형광체로의 결정화가 빠르게 일어나지 않음을 시사하는 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 3은 침전물을 각기 500°C, 700°C, 950°C 및 1050°C의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 얻어진 분말들의 X-선 회절패턴 측정결과를 보여준다. 열처리 온도가 500°C일 경우에는 31.8°, 34.4° 및 36.3°의 회절각에서 ZnO 상에 기인하는 피크들(●로 표시)만이 관찰되는데, 이것은 앞의 시차 열분석 곡선에서 405°C 부근의 발열피크가 ZnO로의 결정화 과정이라는 해석을 뒷받침하는 결과이다. 700°C에서의 X-선 회절패턴은 500°C의 경우와 유사하나 ZnO 상에 의한 피크강도는 증가하고 있다. 950°C로 열처리한 경우에는 ZnO상에 의한 피크들이 낮은 온도에서 열처리한 분말의 경우보다 피크강도가 작아지고, 그와 함께 willemite상에서 유래되는 (220), (113), (410) 등의 주피크들이 관찰되기 시작한다. 1050°C에서의 열처리로 ZnO 상에 의한 피크들은 완전히 소멸되고 Zn_2SiO_4 상에서 유래하는 피크들만이 관찰된다. 따라서 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 균일침전법에 의해 1050°C의 온도에서 형성되는 것으로 결론지을 수 있다. 한편, Zn_2SiO_4 은 고상반응법으로는 1300°C의 고온에서 형성되는 것

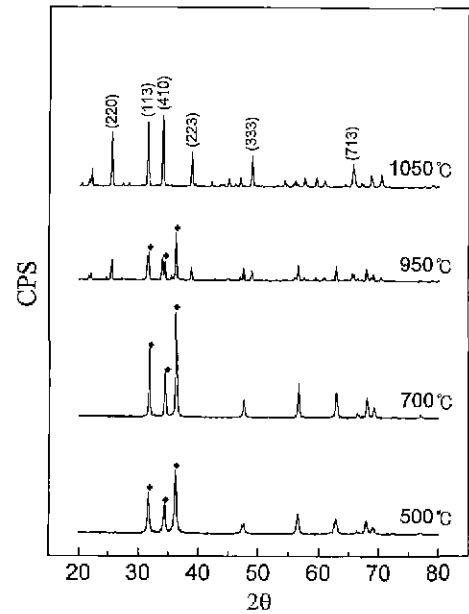


Fig. 3. XRD patterns of powders fired at various firing temperatures.

으로 보고^{5,13)}되어 있으므로, 본 방법에 의해 상대적으로 낮은 1050°C의 온도에서 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 제조되었음을 알 수 있다.

균일침전법으로 합성한 침전물을 각기 500°C, 700°C, 950°C 및 1050°C의 온도에서 열처리한 분말들에 대하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 열처리 온도가 700°C 이하일 때의 입자 형상은 일정한 모양을 나타내지 않으며 작은 입자들이 큰 응집체를 이루고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 X-선 회절패턴 측정결과에서 시사된 바와 같이 Zn_2SiO_4 상의 형성이 시작되는 950°C의 열처리로 구형의 입자들이 나타나기 시작하며 그와 함께 미반응물인 것으로 판단되는 입자들이 공존하는 것을 관찰할 수 있다. X-선 회절패턴 상으로 willemite의 단일상이 형성되는 1050°C의 온도에서는 응집이 적고 입자의 크기가 약 0.5 μm의 매우 균일한 구상 입자들만이 관찰된다. 따라서 본 방법에 의해 제조되는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 분말 입자는 submicron대의 크기를 갖는 구상형입을 알 수 있다. 이와 같은 형광체 입자형상은 실제 플라즈마 디스플레이 패널 제작시 형광체를 입힐 때 고밀도의 형광막을 형성할 수 있게 함으로써 디스플레이의 성능 향상에 기여할 수 있는 것으로 판단된다.

전술한 바와 같이 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 광발광 거동은 여기광원에 강하게 의존한다. 즉, 254 nm의 자외선 영역의 여기에 의해서는 Mn 이온의 농도가 12 at%에서 최대 발광 강도를 나타내고, 147 nm의 진공 자외선 영역의 여기에 의해서는 훨씬 낮은 농도인 2 at%에서 최대 발광 강도를 유지한다. 이러한 자외선과 진공 자외선 영역의 여기광원에 따

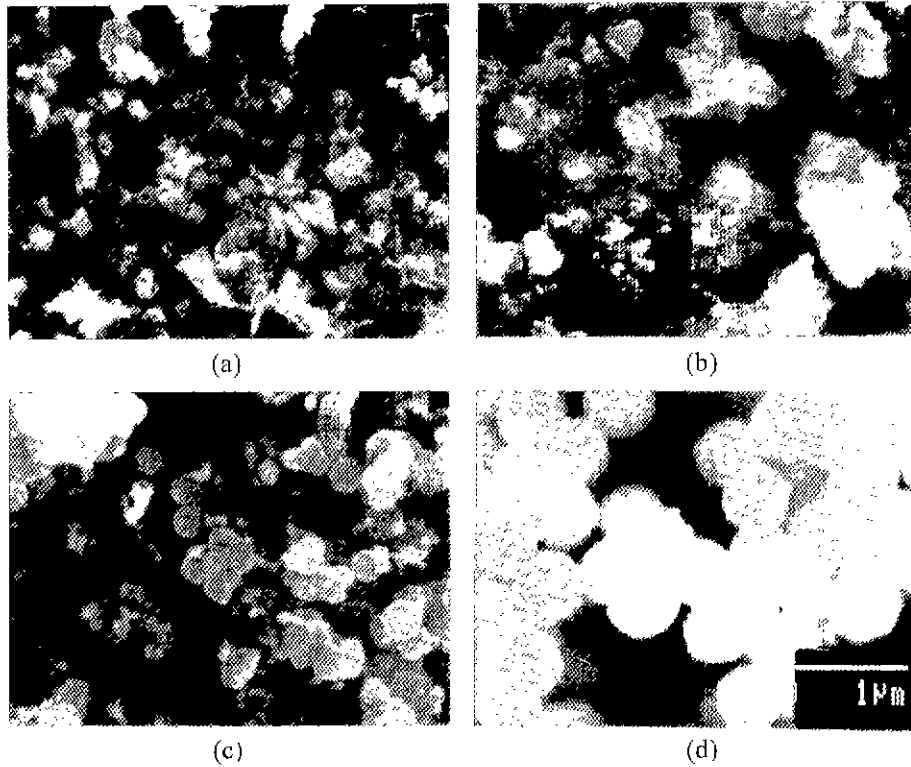


Fig. 4. SEM Photographs of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors fired at (a) 500°C, (b) 700°C, (c) 950°C and (d) 1050°C, respectively.

른 광발광 거동의 차이에 관한 해석으로, 자외선 영역에서의 여기시에 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광 메커니즘은 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용이 광발광 거동을 지배하지만, 진공 자외선 영역에서의 여기시에는 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용이 아닌 다른 에너지 이동과정, 즉 모체와 활성제 사이의 상호작용이 먼저 일어나 자외선 영역과는 다른 광발

광 거동이 일어나는 것으로 추정되었다.¹¹⁾

본 연구에서는 균일침전법으로 제조한 형광체에 대하여 실제의 플라즈마 디스플레이 패널 환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147 nm 광원으로 여기시켜 발광 특성을 조사하였다. Fig. 5(a)와 (b)에 Mn 이온의 농도 변화에 따른 측정된 발광 스펙트럼 및 발광강도를 나타내었다. 합성된 형광

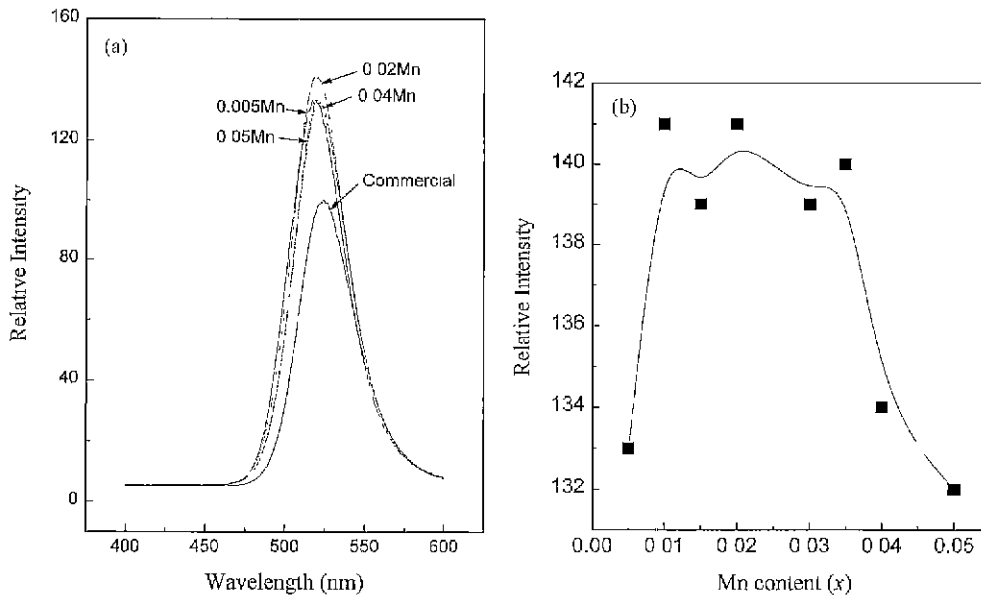


Fig. 5. Emission spectra(a) and intensities(b) of $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ phosphors under 147 nm excitation.

체들은 상용 형광체와 동일한 녹색 발광패턴을 보이지만, 발광중심 파장이 상용 형광체에 비하여 단파장쪽으로 이동되어 519~521 nm의 파장 영역에서 약 40% 정도 높은 발광강도를 보여주고 있다. 본 방법으로 제조한 형광체가 상용 형광체보다 높은 발광강도를 유지하는 것은 두 가지 측면에서 설명될 수 있다. 하나는 고상반응법으로 제조되는 상용 형광체의 경우에 수반되는 분쇄공정에 의한 형광체 표면의 손상이나 불순물 혼입에 의한 불감층(dead layer)의 형성으로 발광특성이 낮게 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 다른 하나는, 균일침전법의 경우에 합성방법의 차이로 인해 녹색 발광의 직접적인 근원인 Mn 이온이 모체인 Zn_2SiO_4 격자 안에 더욱 균일하게 분포됨으로써 발광강도 향상에 좋은 영향을 준 것으로 해석할 수 있다. 한편, Fig. 5(a)에서 볼 수 있는 것처럼, 합성된 형광체들의 발광 스펙트럼에서 발광중심 파장이 Mn 이온 농도가 증가됨에 따라 장파장쪽으로 이동되고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 이온 반경이 큰 Mn^{2+} 이온이 상대적으로 작은 크기를 갖는 Zn^{2+} 자리에 치환됨으로써 격자에서 정사면체의 찌그러짐을 초래하게 되어 유발되는 결정장의 감소에 의한 것으로 설명할 수 있다.¹⁴⁾ Mn 이온의 농도 변화에 따른 발광강도를 보여주는 Fig. 5(b)에서, Mn 이온의 농도가 0.5 at%에서 1 at%로 증가되는 경우에 발광강도는 급격히 증가하였다. Mn 이온 농도가 1 at%에서 3.5 at% 사이의 영역에서는 측정 오차범위 한계 내에서 큰 변동없이 일정한 발광강도가 유지되고 있다. 그러나 Mn 이온 농도가 3.5 at% 이상으로 증가할 때, 발광강도가 급격히 감소되는 것은 농도소광 효과에 의한 것으로 판단된다. 이러한 현상은 낮은 Mn 농도에서는 발광중심(emitting center)으로 작용하는 Mn 이온의 수가 많아짐과 함께 발광강도도 증가되는 것으로 설명되며, 높은 발광강도를 나타내는 1~3.5 at% 영역에서는 발광중심의 증가와 함께 비발광중심(non-radiative center)도 증가됨으로써 발광강도의 급격한 변화 없이 일정한 강도 값을 유지하는 것으로 해석된다. 그러나 3.5 at% 이상의 영역에서 발광강도가 급격히 감소되는 것은 발광중심으로 작용하는 Mn 이온들이 이온 짝(ion pair)을 형성하면서 비발광중심의 형성 및 킬러로의 변환이 이루어지기 때문인 것으로 설명된다.¹⁵⁾

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간이 긴 이유는 흡수 스펙트럼상에 나타나는 흡수끝(absorption edge) 이상의 에너지로 여기시에 Mn^{2+} 가 Mn^{3+} 로 이온화되면서 발생하는 자유전자(free electron)가 Zn_2SiO_4 모체의 전도대까지 전이되었다가 다시 Mn^{3+} 와 재결합하여 Mn^{2+} 를 생성하는데 많은 시간이 소요되기 때문이며, 또한 ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 의 전이 자체가 선택규칙(selection rule)에 의하면 금지된 전이(forbidden transition)이기 때문에 잔광시간이 길어지는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간은 Mn의 농도 증가와 함께 감소한다는 것이 여러 문헌에 보고되어 있다. Morell 등³¹⁾은

Mn 이온의 농도가 증가됨에 따라 Mn 이온들 중의 일부가 주변환경이 다른 두 가지의 Zn 이온 자리를 치환하게 됨으로써 이온 짝(pair)을 형성하게 될 확률이 높아져서 보다 빠른 잔광거동을 유발시킨다고 보고하였다. C. Barthou 등¹³⁾은 잔광거동에 각각 독립된 Mn 이온(15 ms)과 Mn-Mn 이온 쌍(1.75 ms)으로부터 기인되는 두 종류의 잔광과정이 존재한다는 것을 관찰하였다. 즉, 잔광시간의 감소가 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)에 의존하는 것으로 해석하였다. 최근에 C. R. Ronda 등¹⁴⁾은 Mn 이온 함량이 늘어남에 따라 독립된 Mn 이온들이 Mn-Mn 이온쌍을 형성하게 되어 금지전이 상태에서 허락전이(allowed transition) 상태로 변화가 이루어지거나, Mn 이온들 사이에서의 상호 교환작용(exchange interaction) 효과에 의해 발광강도와 잔광시간이 감소하는 것으로 설명하였다. Mn 이온의 농도 증가에 따른 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간 감소에 관한 그러한 해석들로부터, 모체 격자 내에 Mn 활성화제의 수가 많아짐에 따라 Mn 이온들 사이의 거리가 가까워지게 되고 이로 인해 형성되는 Mn-Mn 이온쌍들의 상호작용이 잔광시간 거동을 지배하는 것으로 결론지을 수 있다. 본 연구에서 실험된 Mn 이온 농도가 0.5로부터 5 at%로 변화될 때 잔광시간(τ_{10} : 최초 발광강도에 대하여 10%의 강도를 나타내는데까지의 걸리는 시간)을 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 측정결과에서 볼 수 있는 것처럼, Mn 이온의 함량이 증가되면서 잔광시간은 23 ms에서 11 ms로 감소하고 있다. 이러한 잔광시간의 감소

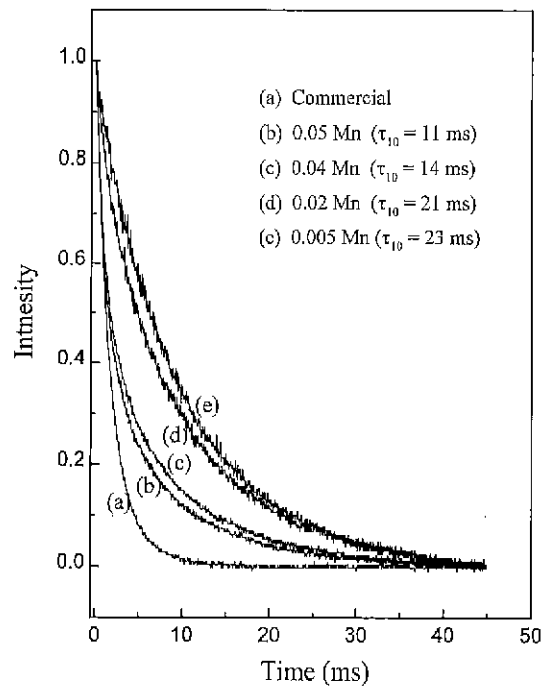


Fig. 6. Decay curves of $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ phosphors at various Mn concentration.

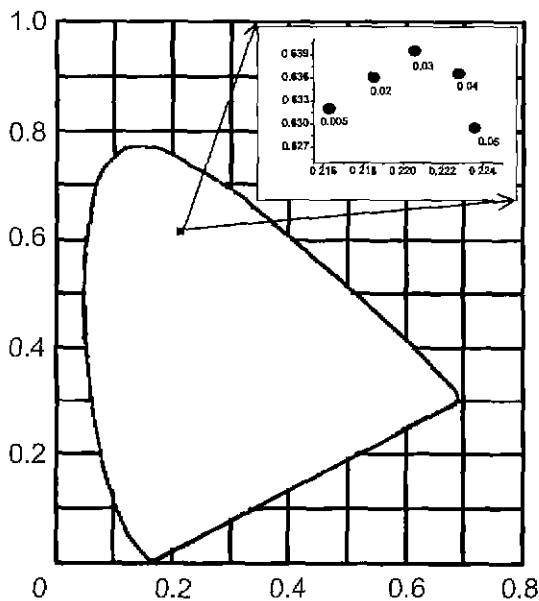


Fig. 7. Color coordinates of Zn₂SiO₄:Mn phosphors with Mn concentration changes.

경향은 앞에 보고된 것들과 잘 일치하는 결과이며, Mn 이온의 농도가 증가됨에 따라 유발되는 Mn-Mn 이온쌍의 형성이 잔광시간 감소에 직접적인 원인이 되는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 7에 Mn 활성제의 농도 변화에 따른 색순도를 CIE 색좌표 상에 나타내었다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광색은 Mn 이온의 농도가 높아질수록 발광중심 파장이 장파장쪽으로 이동되며, 이에 따라 좀 더 황색을 띠는 녹색 빛을 나타내게 된다. 이러한 현상은 함유되는 Mn 이온의 수가 많아짐에 따라, 크기가 큰 Mn이 Zn을 치환하는 정도가 높아지게 되어 유도되는 결정장의 변화가 원인인 것으로 사료된다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 실험된 여러 Mn 농도 중에서 3 at%의 Mn이 함유된 Zn₂SiO₄:Mn 조성에서 가장 우수한 색포화도를 나타냄을 알 수 있다.

이상의 연구를 통하여 균일침전법으로 합성한 형광체는 상용 형광체에 비하여 상대적으로 우수한 발광강도를 나타내는 것으로 조사되었다. 그러나 본 연구에서 제조된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체들을 플라즈마 디스플레이 패널에 직접 적용하기에는 아직 잔광시간이 다소 긴 것으로 판단된다. 따라서 Zn₂SiO₄:Mn 형광체에 대하여 높은 발광강도를 유지하면서 잔광시간을 감소시키기 위한 연구가 필요하다. 최근에 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광시간을 줄이기 위한 연구들이 시도되고 있으며, 우리는 Al, Cr과 같은 금속 이온들을 추가적으로 혼입시켜 잔광시간이 감소된 결과를 이전에 보고하였다.¹⁶⁾ 현재는 균일침전법을 적용하여 그러한 금속 이온들을 혼입시킨 형광체들의 제조 및 발광 특성에 관한 연구를 진행하고 있으며 추후 얻어진 결과들을 보고할 것이다.

4. 결 론

Zn₂SiO₄:Mn 녹색 형광체를 균일침전법을 고안하여 합성함으로써 형광체의 발광 특성이 개선되었다. 이 방법에 의해서 제조된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 고상반응법의 경우보다 상대적으로 낮은 1050°C에서 willemite 구조의 단일상으로 형성되었다. 제조한 형광체 입자의 형상은 응집이 적고 약 0.5 μm 정도의 균일한 크기를 갖는 구상형이었다. 활성제 Mn 이온의 농도가 1~3.5 at%인 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 상용 형광체보다 약 40% 높은 발광강도를 나타내었다. 그러나 Mn 이온 농도가 3.5 at% 이상인 경우에는 농도소광 효과에 의해서 발광 강도가 급격히 감소하였다. 또한, 잔광시간(τ₁₀)은 Mn 이온 농도가 증가함에 따라 23 ms에서 11 ms까지 줄어들었다. CIE 색좌표상에서 색순도는 Mn 이온의 농도가 3 at%일 때 가장 좋은 색포화도를 보여주었다.

REFERENCES

1. A. L. N. Stevels and A. T. Vink, "Fine Structure in the Low Temperature Luminescence of Zn₂SiO₄:Mn and Mg₄Ta₂O₉:Mn," *J. Lumin.*, **8**, 443-451 (1974).
2. H. K. Perkins and M. J. Soenko, "ESR Study of Manganese-doped α-Zinc Silicate Crystals," *J. Chem. Phys.*, **46**(6), 2398-2401 (1967).
3. A. Morell and N. El Khiati, "Green Phosphors for Large Plasma TV Screens," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 2019-2022 (1993).
4. 문성인, 신용윤, 허영덕, 공명선, "플라즈마 디스플레이용 형광체," *화학세계*, **37**(6), 26-31 (1997).
5. S. H. Cho and J. S. Yoo, "A New Synthetic Method to Prepare Spherical Phosphors for Emissive Screen Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **45**(3), 1017-1019 (1998).
6. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun and J. S. Wilson, "Refinement of Zinc Silicate Phosphor Synthesis," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3532-3536 (1989).
7. R. Morimo, R. Mochihanga and K. Nakamura, "Preparation and Characterization of a Manganese Activated Zinc Silicate Phosphor by Fume Pyrolysis of an Alkoxide Solution," *Mat. Res. Bull.*, **29**(7), 751-757 (1994).
8. R. Morimo and K. Matae, "Preparation of Zn₂SiO₄:Mn Phosphor by Alkoxide Method," *Mat. Res. Bull.*, **24**(7), 175-179 (1989).
9. Tc. I. Khistov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov and N. P. Soshchin, "Preparation of Zinc Silicate Luminophors by Sol-Gel Technique," *Inorg. Mat.*, **32**(1), 80-84 (1996).
10. K. Su, T. D. Tilley and M. J. Sailor, "Molecular and Polymer Precursor Routes to Manganese-doped Zinc Orthosilicate Phosphors," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3459-3468 (1996).
11. K.-S. Sohn, B. Cho and H. D. Park, "Excitation Energy-dependent Photoluminescence Behavior in Zn₂SiO₄:Mn Phosphor," *Mater. Lett.*, **41**, 303-308 (1999).

12. 조봉현, 손기선, 박희동, 장현주, 황택성, "Zn_{2-x-y}SiO₄:Mn_x계 형광체의 발광특성." *요업학회지*, **43**(2), 206-212 (1999).
13. C. Barthou, J. Benoit and P. Benalloul, "Mn²⁺ Concentration Effect on the Optical Properties of Zn₂SiO₄:Mn Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524-528 (1994).
14. C. R. Ronda and T. Amrein, "Evidence for Exchange-induced Luminescence in Zn₂SiO₄:Mn." *J. Lumin.*, **69**, 245-248 (1996).
15. L. Ozawa, H. Forest, P. M. Jaffe and G. Ban, "The Effect of Exciting Wavelength on Optimum Activator Concentration," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(3), 482-486 (1971).
16. K.-S. Sohn, B. Cho, H. Chang and H. D. Park, "Effect of Co-doping on the Photoluminescence Behavior of Zn₂SiO₄:Mn Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(6), 2353-2356 (1999).