

고상법에 의한 PDP용 고휘도 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 제조

전일운 · 손기선* · 정양선* · 김창해* · 박희동* · 유승곤

충남대학교 화학공학과
*한국화학연구소

High Luminance Zn_2SiO_4 Phosphors for in PDP Application

Il Woon Zeon, Kee-Sun Sohn*, Yang Sun Jeong*, Chang Hae Kim*, Hee Dong Park*, and Seung Gon Ryu

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(2000년 11월 30일 받음, 2001년 2월 14일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구의 목적은 기존의 고상 반응법을 이용하여 일본의 상용 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체보다 우수한 성능의 형광체를 제조 하는데 있다. 이를 위해 본 연구에서는 고상 반응법을 이용하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 합성하고, 이를 PDP (Plasma Display Panel)에 적용하기 위하여 소성온도 및 환원 온도와 주입되는 기체의 양, dopant Mn의 농도를 다양하게 하여 합성하였고, ball milling 등을 통하여 입자의 특성을 개선하는 실험을 하였다. 제조된 형광체의 발광특성 및 모양 등의 특성은 상용 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체와 비교하였다. Mn의 농도를 0.08mole로 하여 1300℃에서 소성하였을 때 결정성 및 휘도가 가장 우수하였고, 환원시 5% H_2 -95% N_2 혼합가스의 양을 100ml/min으로 일정하게 주입시켰을 때 20% 이상 휘도가 증가하였다. Ball milling은 30분 동안 100rpm으로 하였을 때 입자의 크기가 수십 μm 에서 3 μm 이하로 줄어들었다. 특히, 발광 특성이 상용 형광체보다 월등히 우수하여 PDP에 적용할 수 있다.

Abstract In this work, $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors were prepared by solid state reaction. The effect of sintering/reduction temperature, flow rate of H_2 -5%/N₂-95% mix gas, and ball milling conditions have been investigated on the sake of PDP(Plasma Display Panel) application. The characteristics such as particle morphology and photoluminescence of prepared phosphors were compared to those of commercial $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors. It was found that the phosphor synthesized at 1300℃ with 0.08 Mn concentration had a maximum brightness, This brightness was increased more 20% by reduction treatment under 100ml/min flow rate of 5% H_2 -95% N_2 mixed gas. The size of particles decreased under 3 μm after ball milling. Especially, higher luminescence was obtained in our $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors than commercial $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors, so that they are able to be applied for PDP.

Key words : PDP, $Zn_2SiO_4:Mn$, phosphors

1. 서 론

FPD (Flat Panel Display) 산업은 현재 시장형성 초기단계에 있는 성장 잠재력이 큰 산업으로서 반도체 산업을 이어갈 차세대 핵심 산업으로 여겨진다. 이에 PDP (Plasma Display Panel)는 현재 대화면화의 용이함과 CRT수준의 화질을 내세우면서 평판표시소자로 급속한 성장세를 나타내고 있다.¹⁾ PDP는 두 개의 평판유리 사이에 주로 네온이나 제논 가스등을 봉입한 후 한 면에는 투명전극을 설치하고 다른 한 면에는 형광체를 발라서 제작한 구조로서 전극에 전압을 인가하면 가스관내의 가스들은 여기하여 자외선을 방출하게 되며 이 자외선이 격벽에 바른 적,녹,청색을 각각 발광하는 형광체들의 조합으로 이루어진 형광면에 조사되어 원하는 색을 발광하게 된다.

PDP용 형광체는 플라즈마상태에서 방출되는 진공자의 선이 형광체를 여기 발광시키므로 주변 조건들인 가스의 종류와 구동전압들의 조건에 따라 발광효율이 달라지므로 주

변환경을 고려한 고휘도, 장수명의 형광체를 개발하여야 하며 요구되는 발광휘도는 350cd/m² 이상이 되어야 하며, 잔광시간은 0.1ms이하로 너무 짧으면 화면상에 점멸 효과가 생기며 10ms이상으로 길게 되면 상이 겹쳐 보인다. 화면상에서 인간의 눈이 인지하는데 무리가 없는 잔광 시간은 5ms인데 비하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 계 형광체는 일반적으로 τ_{10} (10% 잔광시간)이 약 30ms로 PDP용 형광체로 이용하려면 1~5ms로 감소시켜야 하는 문제점이 있다.²⁾ 현재 PDP용 형광체중 녹색은 $Zn_2SiO_4:Mn$ 로서 좋은 색좌표와 긴 수명, 밝은 휘도 등의 장점을 가지고 있어 가장 널리 알려져 있다. 국내에선 높은 휘도와 좋은 분말 형태를 가진 형광체를 액상법이나 기상법등을 통하여 연구 개발되었으나, 경제성등을 고려하여 상용화하기엔 적합하지 못하다.

따라서, 상용화를 위해 고상법을 통한 형광체의 합성이 요구되어진다. 그러나, 아직까지 밝혀진 바에 따르면 국내에서 고상법으로 합성된 형광체는 외국의 상용화된 제품에 비하여 발광휘도가 낮고, 분말의 형태가 일정하지 못해 패

Table 1. The luminescence properties of $Zn_{2-x}SiO_4 \cdot xMn$ for various Mn concentration.

Mn concentration (mole)	Maximum intensity (B_0)	Measured Decay time ($\tau_{1/e}$)	Time integration (S_N)	Radiation efficiency (S_N/τ_0)	Luminance ($B_0 \times S_N$)
0.05	193	4.446	5.213	1.173	1008.679
0.08	392	2.755	3.389	1.230	1117.564
0.09	267	2.755	3.330	1.209	890.251
0.10	274	2.417	2.765	1.144	759.872
0.11	314	1.403	2.072	1.477	651.845

널에 직접 사용하기에 적합하지 못하다. 이에 본 연구에서는 상용화를 위해 가장 필수적인 발광휘도와 분말 형태의 개선에 주안점을 두고, 고상법에 관한 최적화를 수행하였다.

휘도 개선에 관한 실험은 $Zn_{1.92}SiO_4 \cdot Mn_{0.08}$ 의 농도로 고정시킨 후 발광휘도에 가장 큰 영향을 주는 소성 온도를 비롯한 여러 공정 변수들에 관해 수행되었으며, 이차적으로 이루어지는 환원은 주입되는 H_2/N_2 혼합가스의 유량과 가스가 주입되는 시간 및 적합한 환원 온도에 관한 실험이 이루어졌다.

형광체에 외부 진공자외선(VUV)이 침입할 수 있는 깊이는 수10~수100nm에 불과하다. $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ 형광체의 경우 모체의 밴드갭 에너지는 5.5eV 이므로 이보다 작은 에너지인 254nm (4.9eV) UV는 흡수되지 않고 결정중에 통과할 수 있으므로 발광센터에 도달하여 직접 여기 할 수가 있으나 그 이상의 에너지(147nm, 8.9eV)가 형광체에 도달하였을 때 초기여기는 모체 결정 표면 근처에서의 기초 흡수(밴드갭 천이)에 의해 행해진다.³⁾ 따라서 PDP에서 여기원으로 사용하는 VUV에 맞는 형광체에서는 균일하고 미세한 입자 형상을 가져야 할 필요가 있다. 이에 분말 형태개선을 위한 실험으로써 flux와 Ball milling 등을 이용하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 시약은 일본의 고순도 화학연구소의 ZnO (99.999%), SiO_2 (99.99%), $MnCO_3$ (99.9%) 분말과 徳山 고순도 화학의 NH_4Cl (98.5%), NH_4F (97%)를 사용하였으며 화학조성비(SiO_2 의 경우 실험과정에서 손실되는 양을 고려하여 1.1mole로 하였음)에 맞게 평량 후 30ml의 부피를 갖는 Wide mouth bottle에 보다 효과적인 혼합 및 분쇄를 위하여 $\phi 5mm$ 알루미늄 ball과 아세톤을 첨가하여 1시간동안 회분식 milling을 통하여 완전하게 혼합하였다. 소성에 사용되는 시편의 무게는 5g으로 일정하게 유지하였다.

준비된 시편중 Mn이 산화되는 것을 막기 위해 공기가 아닌 질소가스 분위기(150ml/min) 하에서 최저 반응 조건을 규명하기 위해 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1275°C, 1300°C, 1325°C, 1350°C에서 각각 4시간 동안 소성 후, 전기로 내에서 실온까지 냉각시켰다. 합성된 $Zn_2SiO_4 \cdot Mn$ 형광체는 ball milling으로 분쇄 후, 환원분위기에 875°C에서 2시간 동안 환원하였다. 환원 분위기는 수소 5%와 질소 95

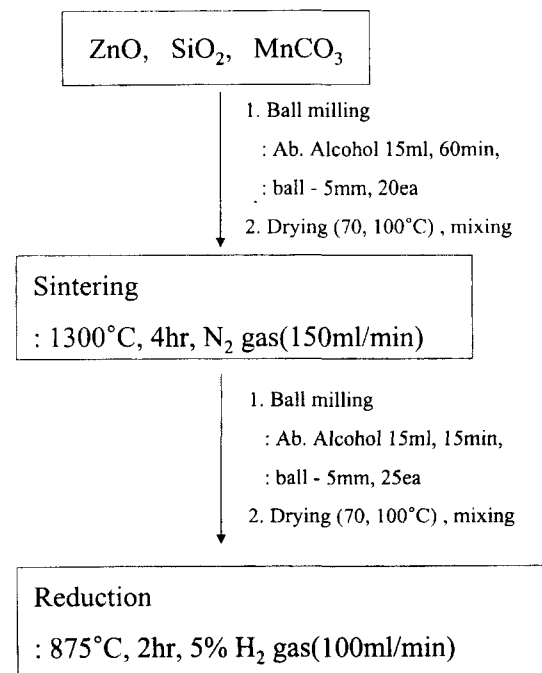


Fig. 1. Flow chart for the sample preparation for $Zn_{1.92}SiO_4 \cdot Mn_{0.08}$ green phosphors by the solid state reaction method.

%의 혼합가스를 이용하였다. 이에 따른 소성 및 환원의 실험 개략도를 그림 1에 나타내었다. 환원의 경우 원하는 환원 온도까지 3시간 내에 올리고, 그 온도에서 2시간 유지 후에 다시 3시간 동안 온도를 실온까지 낮췄다.

분말 형태의 개선을 위해서 NH_4Cl 와 NH_4F 의 flux를 합성되는 형광체의 질량 비율로 표 1에 보여지는 바와 같이 1~0.45% 첨가하여 소성하였다.

위와 같은 과정에 의하여 얻어진 형광체는 Rigaku社의 DMAX-33 X선 분말회절기로 구조를 확인하였으며, 분말 시료의 morphology와 크기는 JEOL社의 JSM840 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하여 조사하였다. 발광 특성평가는 패널내부와 유사한 환경에서 측정을 실시하기 위하여 직접 제작한 PL(Photoluminescence) 장치로 발광스펙트럼 측정하였고 이를 토대로 발광 효율을 계산하였다. 제작한 PL은 D_2 lamp와 Kr lamp가 여기원으로 사용되고 시편이 장착되는 공간은 일정한 압력으로 진공상태를 유지하였다. 잔광 시간 측정은 Perkin Elmer LS50 형광분광광도계를 사용하였다.

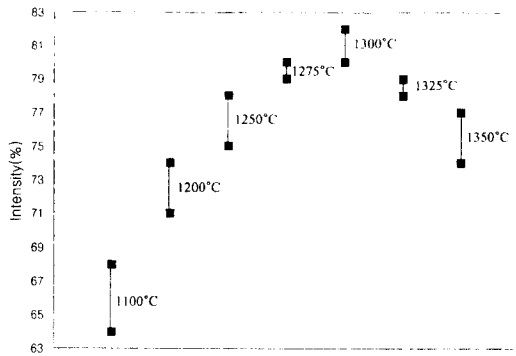


Fig. 2. The maximum intensities of Zn_{0.92}SiO₄:Mn_{0.08} phosphors as a function of firing temperature.

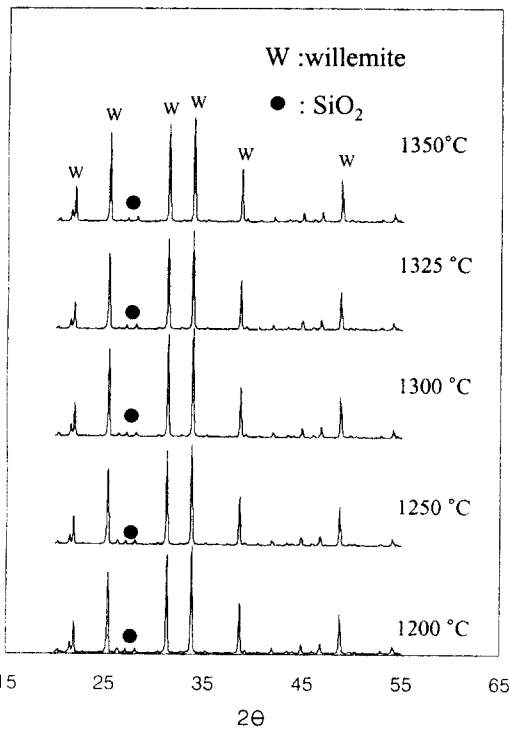


Fig. 3. The XRD patterns of Zn_{0.92}SiO₄:Mn_{0.08} phosphors as a function of various firing temperature.

그리고, 실험에 의해 제조된 형광체의 발광특성 및 입자의 형태등을 비교하기 위해 상용 제품으로 일본의 Nemoto사와 Kasei사의 Zn_{0.92}SiO₄:Mn 형광체를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 소성 온도

각각의 소성온도에서 합성된 시편을 147nm의 여기원을 사용하여 측정하였을 때 1300°C가 가장 좋은 휘도를 보였으며, 1300°C 전후에서는 휘도가 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이를 그림 2에 간략히 나타내었다. 상용과 비교해 보았을 때 1300°C에서 합성된 분말이 상용과 비교하여 80~82% 정도의 휘도를 보이고 있다. 이때 합성된 시편의 색은 하얀색으로서 이는 Mn이 2+ 상태로 doping되었다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 따라서, 소성시에 온도

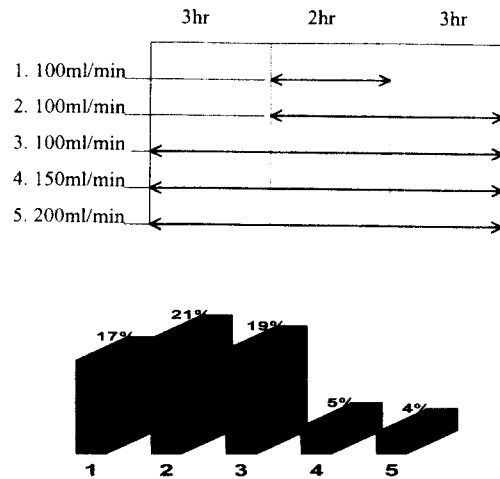


Fig. 4. The reduction effects as a function of mix gas flow rate.

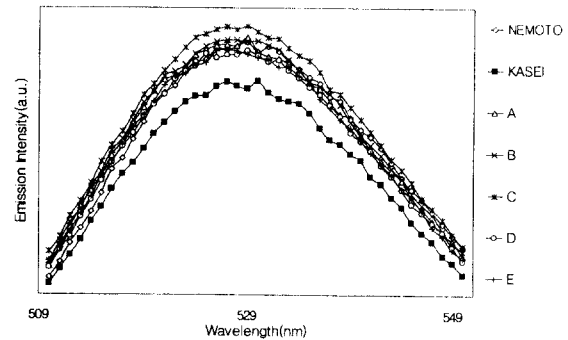


Fig. 5. The emission peak intensities of Zn_{0.92}SiO₄:Mn_{0.08} phosphors at optimum sintering/reduction conditions.

로 1300°C가 가장 우수하므로 소성온도는 1300°C로 고정하고, 일련의 시험을 행하였다.

다른 문헌들에서는 Zn_{0.92}SiO₄:Mn을 합성하는데 최소한 1300°C 이상에서 소성해야 된다고 보고되었으며, 그 이하에서는 Zn_{0.92}SiO₄:Mn가 합성되더라도 미반응 물질이 그대로 남아 있으면서⁵⁾ 형광체 모체 내에서 발광 Killer로 작용하여 발광효율을 크게 감소시키므로⁶⁾ 최소한 소성온도는 1300°C 이상이 되어야 한다고 보고되었다. 그림 3에 나타난 X-선 회절 분석 결과를 보면, 각각의 온도에서 willemite 상이 관찰되었고, 또한 과량으로 첨가되는 SiO₂의 peak가 약하게 관찰되었다. 온도가 낮은 경우에도 미반응 물질로 남아있는 ZnO의 peak는 관찰되지 않았다. 따라서 1200°C 이상에서 화학조성비에 맞는 시편을 소성하였을 때는 SiO₂와 ZnO 모두 완전히 반응되었다고 볼 수 있다.

3-2. 환원 온도 및 5% H₂-95% N₂ 혼합가스 유량

1300°C에서 소성한 시편 10개를 환원시에 사용하는 5% H₂-95% N₂ 혼합가스(이하 혼합 가스)의 양과 주입시간을 알아보기 위한 실험에 사용하였다. 적절한 환원 온도를 결정하기 위하여, 950°C~850°C 사이를 25°C씩 나누어서 환원처리 후 휘도변화를 관찰한 결과 875°C에서 환원하였을 경우 휘도가 가장 많이 향상되었다. 따라서, 실온에서 5°C/min으로 3시간에 걸쳐 환원 반응 온도인 875°C에 도달시킨 후 환원을 하였다. 그림 4는 환원시에 가스 주입량

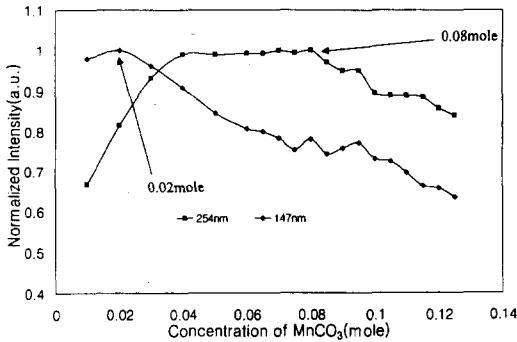


Fig. 6. The emission peak intensities of $Zn_{2-x}SiO_4:Mn_x$ phosphors as a function of Mn concentration under 147, 254nm excitation.

과 주입시간 및 각각의 조건에 따른 휘도의 변화를 백분율로 나타내었다. 보는 바와 같이 2번째 시편의 경우처럼 지정한 환원 온도 ($950^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$)가 시작 될 때부터 혼합가스를 100ml/min으로 일정하게 주입시켰을 때 환원전과 환원후의 휘도 차이가 무려 21%나 향상되는 효과가 있었다. 4, 5의 경우엔 과도한 혼합가스의 용량으로 인해서 과환원이 이루어진 것으로 환원처리된 분말의 색이 외관상으로 검은빛을 띠고 있다. 이외에 공기 중에서 혼합가스를 주입하지 않고, 온도만 875°C 까지 올려 2시간 동안 annealing 시켰을 경우 UV 영역인 254nm에선 위와 같이 최대 25% 이상의 휘도 상승 효과를 보았지만, VUV 영역(147nm)에서 측정된 결과 휘도 개선이 전혀 이루어지지 않았다. 따라서, 휘도개선을 위해서 환원 과정이 꼭 필요하다는 것을 알 수 있다.

소성에서 가장 좋은 조건을 보인 온도 1300°C 와 환원시의 조건인 그림 4의 2번째 조건을 조합하여 각각 시편 5개를 합성한 결과를 보면 그림 5와 같다. 각각의 합성된 형광체의 휘도는 상용 제품보다 좋았으며, 특히 Kasei의 형광체와 비교했을 때 휘도가 10% 이상 향상되었으며, Nemoto와는 거의 대등하거나 약간 좋은 것으로 나타났다. 실험과정에서 중요한 것은 소성후에 상용 제품과 비교하여 80% 이상의 휘도를 내는 시편들이 대체로 환원 후에 상용과 견줄만한 휘도를 가지는 것을 볼 수 있었다.

3.3 활성제 Mn의 농도 의존성

그림 6은 활성제를 0.005~0.125mole의 범위에서 다양하게 첨가하여 1300°C 로 소성한 시편을 147, 254nm로 각각 여기시켰을 때 발광세기이다. 254nm로 여기시켰을 경우 Mn의 농도가 0.04~0.08mole에서 우수한 발광세기를 보여주고 있고, 0.04mole 이하로 첨가시켰을 때는 활성제가 감소함에 따라 발광중심이 감소하여 휘도의 감소가 이루어진 것으로 보인다. Mn의 농도가 1.0mole 이상이 되면 휘도의 감소가 이루어지는데, 이유는 농도 소광(concentration quenching) 효과에 기인하는 것으로 첨가된 Mn의 농도가 증가함에 따라 활성제의 농도가 점차 증가하게 되어 발광 전이 확률이 증가하게 되므로 일정 범위까지는 발광 휘도가 증가하게 되나 농도가 이 범위 이상 증가하게 되면,

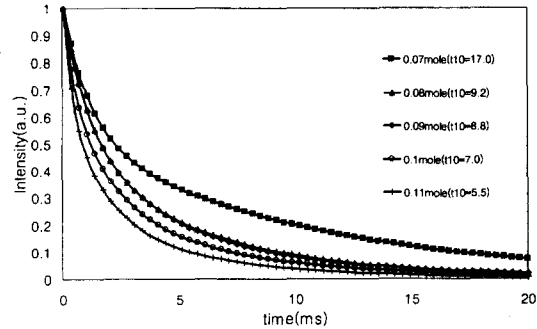


Fig. 7. The decay curves for $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors as a function of Mn concentration under 200nm excitation.

에너지 전이 확률이 발광 확률을 초과하게 되어 excitation energy는 하나의 활성제 이온으로부터 다른 활성제 이온으로 이동하게 되어 발광을 저해하는 요인으로 작용하게 된다. 147nm의 광원으로 여기시켰을 경우엔 0.02mole 이상의 농도에서 발광세기가 급격히 감소하는 양상을 나타내었다.

3.4 활성제 Mn의 농도에 따른 잔광시간 변화

그림 7에 나타난 것처럼 Mn의 농도가 증가할수록 잔광시간이 점차 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이유는 Morell 등의 농도 소광⁷⁾과 Ronda 등의 농도가 증가함에 따라서 Mn 홀 이온이 Mn-Mn 짝 이온을 이루어 금지 전이 상태에서 허락전이 상태로 변화가 이루어지거나 exchange interaction effect⁸⁾에 의한 것으로 설명되고 있다.

단 본 질에서 잔광시간은 서론에서 제시했던 일반적으로 사용되는 10% 잔광시간이 아니라, 이론적 계산에 이용되는 $\frac{1}{e}$ 잔광시간임을 주지할 필요가 있다.

매우 짧은 시간에 발광중심원자를 여기 할 시 발광스펙트럼은 최대치 B_0 의 값을 갖고 방출된 총 발광량(S)은 decay curve의 적분치(S_N)에 의해 다음과 같은 관계식을 가질 수 있다.

$$S = B_0 \cdot S_N$$

S_N 은 표준화시킨 decay curve의 적분치이다. radiative 효율 η_{rad} 은 단일 Mn^{2+} 이온 고유의 잔광시간 τ_0 ($\cong 15\text{msec}$)와 S_N 의 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta_{rad} = S_N / \tau_0$$

위에서 정의된 수식에 의해 형광체의 모든 발광효율은 B_0 , η_{rad} 와 S_N 으로 결정되어진다.⁹⁾ 따라서 측정된 발광스펙트럼과 잔광시간 및 decay curve에 의해 S_N 와 η_{rad} 을 계산하였다. 표 1은 Mn의 농도의 변화에 따른 발광 특성 치들 $\tau_{1/e}$ (최대 발광 휘도의 약 37% 되는 시간), S_N , η_{rad} , S 등을 측정된 결과인데 Mn의 농도가 0.08일 때 η_{rad} 와 총 발광량(S)이 최대치를 갖는다.

VUV 하에서 측정결과를 보면 Mn의 농도가 0.02mole 일 때 휘도가 0.08mole 보다 좋았으나, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광

Table 2 Mol ratios of raw materials.

	ZnO(mole)	SiO ₂ (mole)	MnCO ₃ (mole)	NH ₄ Cl(wt.%)	NH ₄ F(wt.%)
1	1.920	1.000	0.080	1.000	0.000
2				0.750	0.000
3				0.500	0.000
4				0.475	0.025
5				0.450	0.050

Table 3. The maximum intensities of Zn_{1.92}SiO₄:Mn_{0.08} phosphors as a function of milling time.

Milling time(min)	10	30	60	180	300
Intensity(%)	79	79	81	73	69

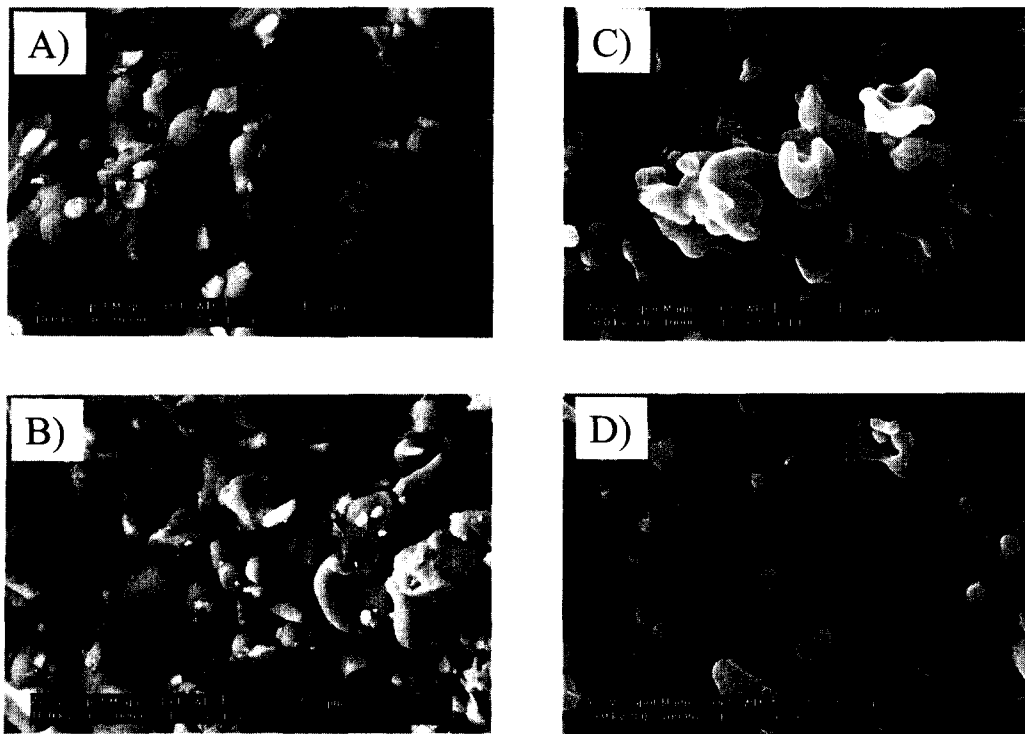


Fig. 8. SEM micrographs of Zn_{1.92}SiO₄:Mn_{0.08} phosphors.

체의 가장 큰 문제점으로 지적되는 잔광시간을 고려하여, Mn의 농도를 0.08mole(10% 잔광 시간=9.2msec)로 고정시키고, 이후에 모든 실험을 수행하였다.

3.5 Ball milling

그림 1에서 보여주듯이 실험 과정에서 Ball milling을 2회에 걸쳐 하게 되는데, 첫 번째 milling은 원료 분말이 골고루 잘 섞이게 하고 다소 입자가 큰 것들을 분쇄시키는 목적을 가지고 있으며, 두 번째 milling은 소성되어 나온 형광체는 많이 응집되어서 직접 PDP에 적용하기에 알맞지 않은 5~50 μ m 이상 되는 입자 크기 특성을 가지게 된다. 따라서 ball milling 과정을 통하여 이 입자들의 크기를 3~5 μ m 이내로 줄이려는 목적이 있다. 표 3은 같은 화학조성비의 준비된 시편을 Ball milling으로 각각의 시간에 따라서

실시하고, 1300 $^{\circ}$ C에서 소성시켰을 때 휘도를 상용 형광체(Nemoto)의 휘도와 비교하여 백분율로 나타냈다.

첫 번째 ball milling을 하였을 때 10~60분 사이에서는 그 휘도의 차이가 거의 나타나지 않았으나 60분 이상 milling을 지속하였을 때는 점차 휘도가 시간에 따라 감소하는 폭이 커지는 경향을 나타냈다. 따라서 첫 번째 혼합 및 분쇄과정의 milling은 60분으로 고정시키고 소성한 형광체에 대한 이차적인 ball milling 실험을 하였다. 소성되어 나온 형광체는 2번째 분쇄되는 과정에서 그 휘도가 감소하게 되는 단점이 있으나, 실험 결과 마노 유발내에서 직접 분쇄한 경우 그 휘도가 5% 이상 감소하게 되는데, ball milling을 이용한 경우에는 휘도가 1% 이내로 아주 작은 감소를 보였다. 그림 8은 마노 유발내에서 분쇄한 형광체와 ball

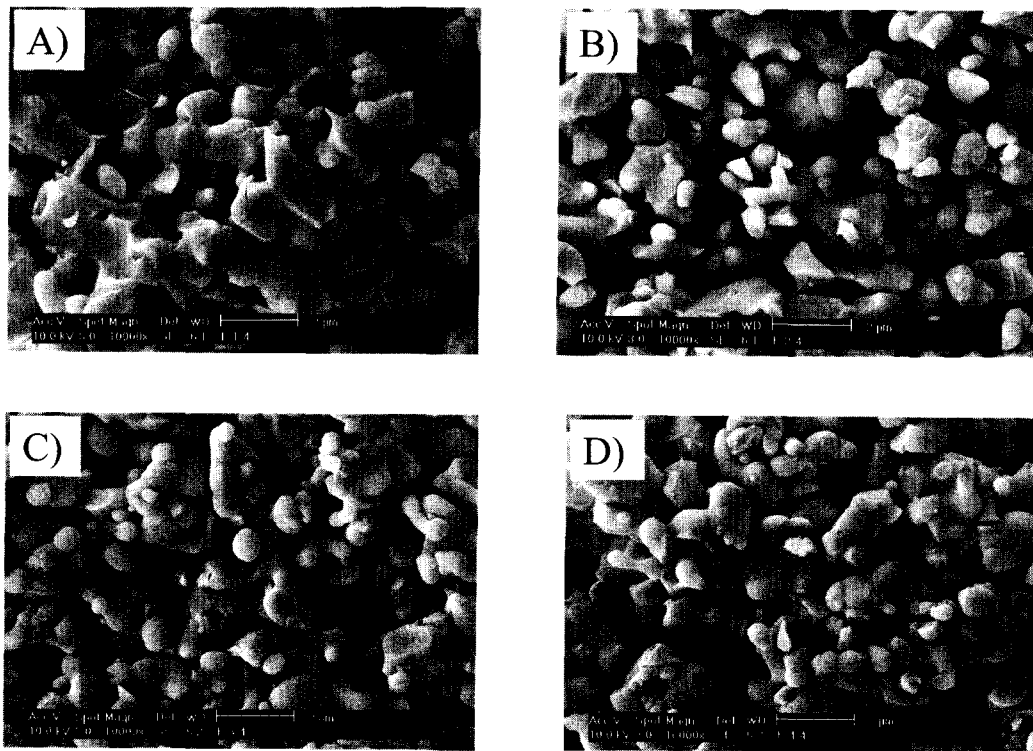


Fig. 9. SEM micrographs of $Zn_{0.92}SiO_4:Mn_{0.08}$ phosphors as a function of ball milling times: A) 15min, B) 30min, C) 45min, D) 60min.

milling을 통해 분쇄한 형광체 분말의 주사 전자현미경 사진이다. 그림에서 A), B)는 마노유발내에서 분쇄한 것이고, C), D)는 ball milling을 한 것이다. 마노유발내에서 분쇄한 형광체 분말은 그 표면이 매우 거칠고, 또한 입자 크기도 수~수십 μm 로 이는 서론에서 언급한 바와 같이 형광체의 진공 자외선 영역(147nm)에서의 휘도 감소의 주된 원인으로 보여진다. 이에 반하여 ball milling을 한 형광체 분말은 입자 크기가 $3\mu m$ 이내로 작고, 또한 A), B)의 분말에 비해서 표면도 매끄러운 것으로 관찰되었으며, 또한 휘도가 상용 제품에 비하여 우수하였다.

Ball milling 실험을 세분화하기 위하여 모든 조건을 동일하게 하고, milling 시간에 변수를 두어 입자 크기 및 milling 시간에 따른 휘도 변화를 관찰하였다. 그림 9를 보면 알 수 있듯이 milling 시간이 증가함에 따라 처음에 큰 입자덩어리에서 점차 미세한 분말들이 분쇄되어 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 경우에 milling 시간이 짧을수록 휘도 감소가 작은 것으로 나타났으나, 그 감소 폭이 3% 이하로 적어 60분 이내의 ball milling은 휘도 감소에 큰 변수가 되지 않는다.

3.6 Flux effect

실험 과정에서 $1300^\circ C$ 에서 모든 소성이 이루어 졌는데, $1300^\circ C$ 에서 소성된 형광체는 결정성과 휘도에는 좋은 결과를 주었지만, ball milling 과정을 거쳐야만 하는 번거로움이 있다. 소성시에 온도가 낮을수록 합성된 형광체는 그 입자들 사이의 응집되는 정도가 낮아 입자 크기가 작아지는 경향성이 있다. 따라서 이에 반응 온도를 낮추고 소성된 형

광체를 후처리 필요 없이 환원을 할 수 있도록 하기 위하여 NH_4Cl 와 NH_4F 을 flux로 사용하였다. 사용된 flux의 양은 표 2와 같다. 기본적으로 ZnO 와 SiO_2 , $MnCO_3$ 는 앞선 실험에서의 동일하게 평량하였고, 이에 대한 질량 백분율로 1~5% 범위로 첨가하였다. 우선적으로 입자 형태보다는 휘도에 중요성을 두고 각각의 샘플을 기존 조건으로 소성시킨 뒤 가장 좋은 휘도를 나타내는 3번의 조성으로 반응 온도를 점차 낮추었다. 그림 10은 소성 후의 각 형광체 분말의 모양을 상용 형광체와 함께 보였다. $1300^\circ C$ 에서 소성하였기 때문에 시편 자체가 약간 응집되는 경향을 보였으나, 대부분은 입자의 크기가 $3\sim 7\mu m$ 이내로 작은 편이었다. 상용과 비교했을 경우 특히 Nemoto 상용 분말은 그 크기가 $2\sim 3\mu m$ 이내로 매우 규칙적이어서 본 실험에서 합성된 형광체와 약간의 대조를 이루었다.

표 2의 3번 조성으로 소성 온도에 따른 형광체의 휘도 및 입자 형태를 관찰하였다. 소성 온도를 $1175^\circ C$, $1185^\circ C$, $1200^\circ C$, $1250^\circ C$, $1275^\circ C$ 로 나누어 각각 소성하였고, 후처리 없이 환원 시켜서 휘도를 측정하였다. 측정된 발광 스펙트럼과 각각의 온도에 따른 입자 형태를 그림 11과 12에 나타내었다. 소성 온도가 낮아짐에 따라서 휘도가 감소하는 경향을 보여주고 있다. $1200^\circ C$ 이상에서 소성시킨 시편의 경우 Kasei의 형광체보다 높은 휘도를 나타냈으며, $1275^\circ C$ 와 $1250^\circ C$ 의 경우 Nemoto와 거의 대등한 수준의 휘도를 보였다. 이와 반대로 입자 형태는 그림 12와 같이 온도가 낮을수록 입자의 크기가 작아지고, 응집되는 경향이 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.

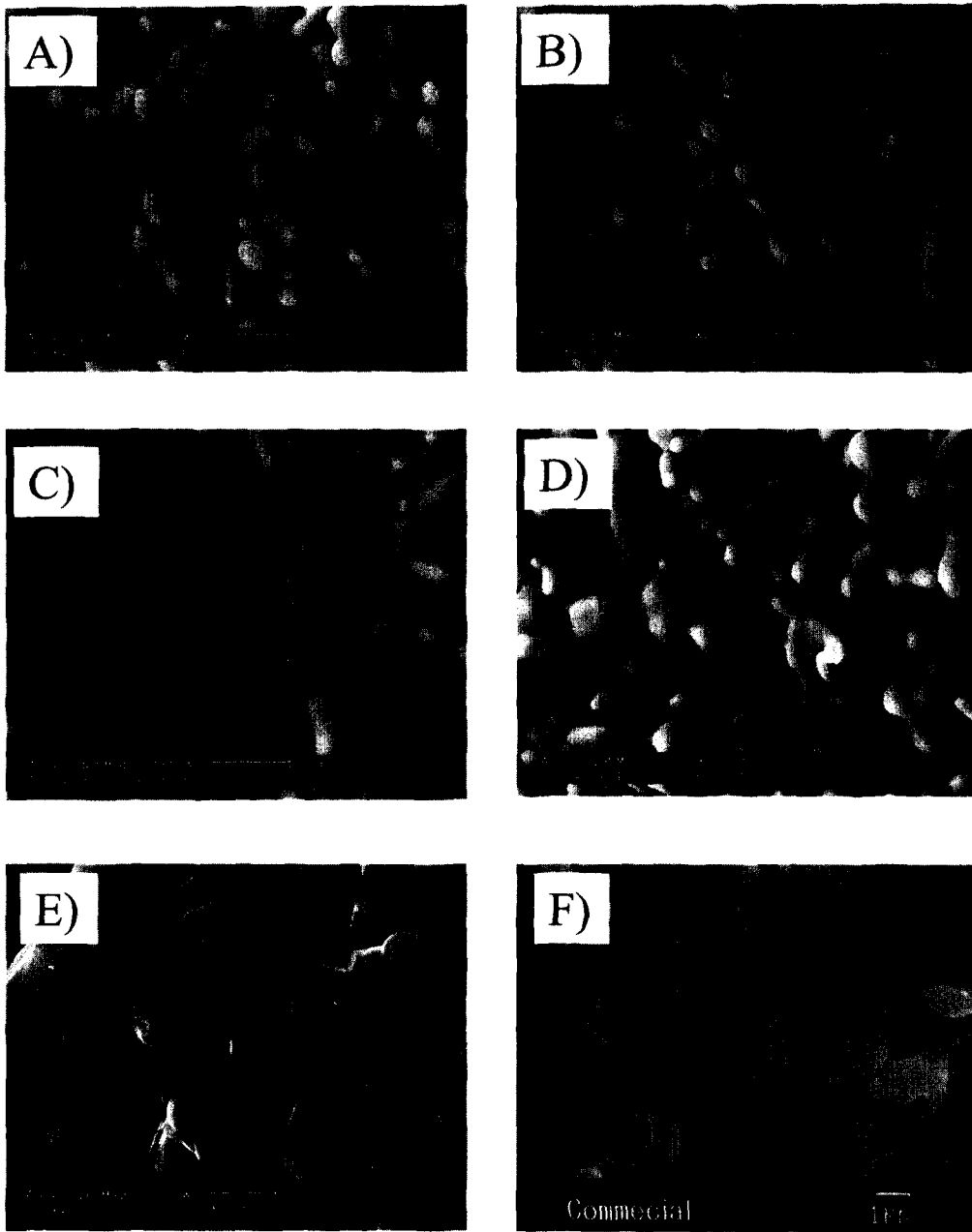


Fig. 10. SEM micrographs of Zn_{0.98}SiO₄:Mn_{0.08}: A) NH₄Cl 1.00%, B) NH₄Cl 0.75%, C) NH₄Cl 0.5%, D) NH₄Cl 0.45%, NH₄F 0.005%, E) NEMOTO F) KASEI.

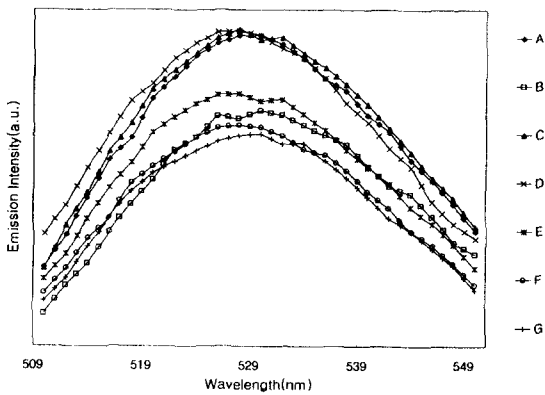


Fig. 11. The emission spectra of Zn_{0.98}SiO₄:Mn_{0.08} phosphors fired at C) 1275°C, D) 1250°C, E) 1200°C, F) 1185°C, G) 1175°C and A) NEMOTO, B) KASEI.

3.7 열적 안정성

PDP 제조과정에 있어서 형광체는 두 번의 소성 공정을 거치게 되는데, 먼저 형광체를 코팅하기 위해 사용되는 바인더를 제거하기 위한 공정과 Panel을 제조하기 위하여 상판과 하판을 봉합하는 공정이 있다. 산화물계 형광체는 이 과정에서 표면의 열화 현상에 의해 휘도의 감소를 가져온다.¹⁰⁾ 따라서 완전히 합성된 형광체를 다시 500°C에서 2시간 30분 동안 공기속에서 열처리하여 열에 대한 안정성 및 휘도 변화량을 측정하였다. 그림 13에 나타난 것처럼 상용 제품과 합성된 형광체 모두 열화 시험 이후에 휘도 변화가 거의 없어 열에 대해 매우 안정한 것으로 나타났다.

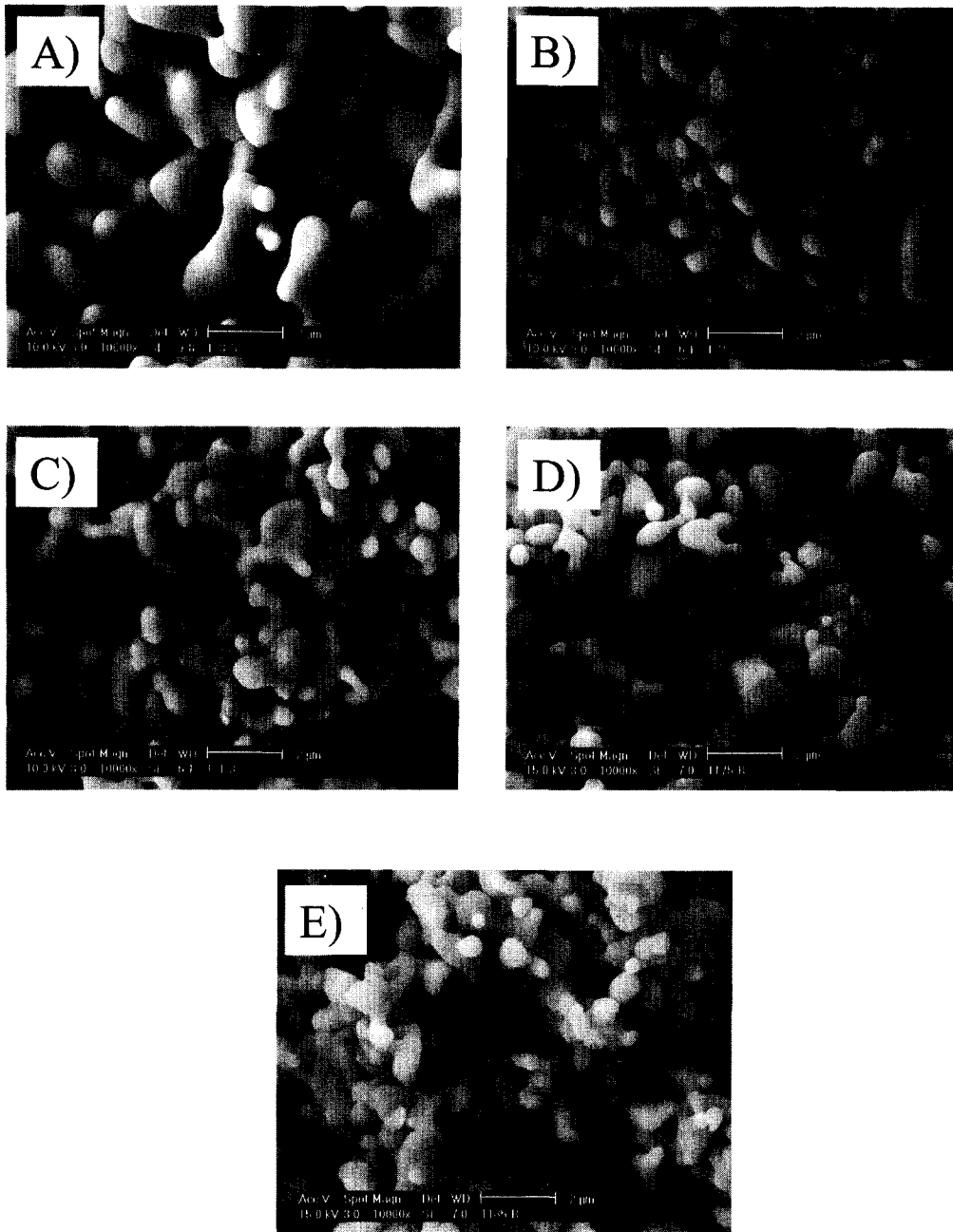


Fig. 12. SEM photographs of $Zn_{0.98}SiO_4:Mn_{0.02}$ phosphors fired at A)1275°C, B)1250°C, C)1200°C, D) 1185°C, E)1175°C.

4. 결 론

$Zn_{1-x}SiO_4:Mn_x$ 계열의 녹색 형광체 제조는 $x=0.08$ mole로 고정시키고, 1300°C에서 소성시에 합성된 형광체의 결정성과 휘도가 가장 좋았으며, 환원 조건은 환원 온도(875°C)에서 혼합가스의 유량을 100ml/min으로 하여 주입하였을 때 가장 좋은 휘도 상승 효과가 나타났다. 특히 상용 이상의 휘도를 갖게 되는 형광체의 경우 환원 전에 휘도가 상용과 비교하여 75~85%의 휘도를 나타내는 시편들이 환원 과정을 거친 뒤에 상용과 대등하거나 그 이상의 휘도를 나타내었다. 특히, 현재 상용으로 개발된 형광체중

가장 우수한 발광특성을 가진 Nemoto의 형광체와 비교하여 최대 115% 이상의 휘도를 나타내었다.

Ball milling을 통한 입자 형태의 관찰은 2번째 실시하는 milling 시간을 30분으로 하였을 때 Kasei의 형광체와 거의 비슷한 모양을 보였고, 입자의 크기 또한 3 μ m 이내로 줄어들었다.

이 외에 첨가물로서 NH_4Cl 을 넣었을 때 소성 온도가 높을수록 입자의 크기가 점차 커지는 경향을 나타냈으며, 1200°C이하로 온도를 낮추었을 때 후처리 없이 환원을 할 수 있는 4 μ m이하의 입자크기를 보였으나, 환원까지 실험이 종료된 후에 휘도가 상용보다 약간 낮은 경향을 나타내었

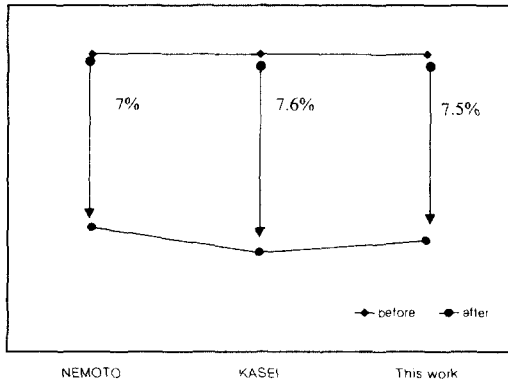


Fig. 13. Thermal stability of Zn_{0.98}SiO₄:Mn_{0.02} phosphors.

다. 합성된 형광체의 열화 시험 결과로써 제조 되어진 형광체는 상용 형광체와 일치한 조건하에서 대등한 열적 안정성을 나타내었다.

모든 형광체 업체에서 요구하는 사항은 고상반응법에 의해서 제조되어지고, 발광특성 또한 상용제품에 준하거나 그 이상인 형광체를 얻는 것이다. 실험실 수준에서 액상법 또는 기상법을 이용하여 이상적인 수준의 형광체가 만들어진 예는 많이 있다. 본 연구에서는 고상법으로 실제 제품에 사용되는 어떠한 녹색 상용 형광체보다도 우수한 형광체를 합성하였고, 그 재현성을 확보하고 있다.

참 고 문 헌

1. 이준신, "Display 기술 Roadmap 과 신기술 동향" 한국 정보디스플레이학회지 1 (1), 25-27 (2000).

2. 문성인, 신용윤, 허영덕, 김유력, 공명선, "플라즈마디스플레이용 형광체", 화학세계, 6 (37), 26-31, (1997).

3. 中澤觀一郎, "PDP용 형광체에 대하여... 진공여기(VUV)여기 형광체에 관한 고찰", 제14회 Plasma Display 기술토론회 자료집, Tykyo, Japan, July, 1, 1996.

4. P. Thilulouse, E.A. Giess, and I.F. Chang, "Investigation of Thermally Stimulated Luminescence and its Description by a Tunneling Model", *J. Appl. Phys.*, 53 (12), 9015, (1982).

5. C.S. Jang K.K Orr and C.K. Lee, "The Study of Photo-Luminescence in Willemite Phosphor", *J. Kor. Ceramic Soc.*, 21 (3), 245, (1984).

6. R.C. Ropp, *op.cit.*, 286.

7. A. Morell and N. El Khiafi, "Green Phosphors for Large Plasma TV Screens" *J. Electrochem. Soc.*, 140 (7), 2019-2022, (1993).

8. C.R. Ronda and T. Amrein, "Evidence for Exchange-induced Luminescence in ZnSiO₄:Mn" *J. Lumine.*, 69, 245-248 (1996).

9. C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul and A. Morell, "Mn²⁺ Concentration Effect on the Optical Properties of ZnSiO₄:Mn Phosphors" *J. Electrochem. Soc.*, 141 (2), 524-528 (1994).

10. 경북대학교, "PDP용 형광막 형성재료 및 평가기술", 제 5회 차세대 평판표시장치 기반기술개발사업 workshop (PDP분야), 156, (2000).