

졸-겔법으로 제조한 $Zn_2SiO_4:Mn$, $M(M=Cr, Ti)$ 녹색 형광체의 발광특성

안중인[†] · 한정화* · 박희동
한국화학연구원 형광물질연구팀
*한라대학교 신소재공학과
(2003년 4월 15일 접수; 2003년 5월 29일 승인)

Luminescence Properties of $Zn_2SiO_4:Mn$, $M(M=Cr, Ti)$ Green Phosphors Prepared by Sol-gel Method

Joong In Ahn,[†] Cheong Hwa Han,* and Hee Dong Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

*Department of New Materials, Halla University, Wonju 220-712, Korea

(Received April 15, 2003; Accepted May 29, 2003)

초 록

PDP (Plasma Display Panel)용 녹색 형광체의 발광특성과 결정성을 향상시키기 위해 $Zn_2SiO_4:Mn$ 에 co-dopant로 Cr과 Ti를 각각 첨가하여 졸-겔법으로 합성하였다. 이렇게 합성된 $Zn_2SiO_4:Mn$, $M(M=Cr, Ti)$ 형광체는 고상반응의 경우와 비교하여 상대적으로 낮은 온도인 1100°C 에서 willemite 구조의 단일상이 형성되었다. 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$, $M(M=Cr, Ti)$ 형광체에 대하여 진공자외선(Vacuum Ultraviolet, VUV) 영역의 147 nm 여기광원을 사용하여 발광특성을 조사하였다. Co-dopant의 영향을 알아보기 위해 Mn의 농도는 2 mol%, $H_2O/TEOS$ 의 비율은 36 : 1로 고정하였고, 이때 Cr과 Ti 모두 0.1 mol%에서 가장 좋은 발광특성을 나타냈다. Cr이 co-doping된 경우는 농도가 증가할수록 잔광시간은 짧아지나 발광강도는 지속적으로 감소한 반면, Ti를 co-doping했을 때는 오히려 낮은 농도에서 발광강도의 증가를 보이며 2.0 mol%에서 급격히 감소하였다.

ABSTRACT

In order to improve the photoluminescent properties and crystallinity, $Zn_2SiO_4:Mn$, $M(M=Cr, Ti)$ phosphors were synthesized by the sol-gel method. The willemite single phase was obtained at 1100°C , which is lower temperature than that of the conventional solid-state reaction (1300°C). The characteristics of fired samples were obtained by a 147 nm excitation source under VUV (Vacuum Ultraviolet). To investigation the effect of co-dopant, the content of Mn and the ratio of H_2O to TEOS was fixed as 2 mol% and 36 : 1, respectively. The highest emission intensity was obtained when the concentration of Cr and Ti was 0.1 mol% relative to $Zn_2SiO_4:Mn$. While the emission intensity decrease continuously the decay time improved as increased the Cr concentration. In the case of Ti added samples, however, the emission intensity increase up to 2 mol% concentration.

Key words : Phosphor, PDP, Sol-gel method, Photoluminescence, Decay time

1. 서 론

PDP용 형광체는 플라즈마 상태에서 방출되는 진공자외선이 형광체를 여기 발광시키므로 주변 조건들인 가스의 종류와 구동전압 등에 따라 발광효율이 달라진다. 따라서 이를 고려한 고휘도, 장수명의 형광체 개발이 절실하며, 이때 요구되는 발광휘도는 350 cd/m^2 이상이 되어야 하고, 잔광시간은 1~5 ms 정도이어야 한다.¹⁾

PDP용 녹색 형광체로는 $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}:Tb$, $ZnCdO_2:Ag$, $BaAl_{12}O_{19}:Mn$, $Zn_2SiO_4:Mn$ 등 다수의 물질이 합성되었다.

PDP용 형광체로 사용되기 위해 가장 중요한 조건은 고발광과 적당한 잔광시간인데, 이 중에서 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체는 우수한 색도 및 발광특성을 나타내어 PDP용 형광체로서 크게 주목 받고 있다. 그러나 $Zn_2SiO_4:Mn$ 상용 형광체의 잔광시간은 30 ms로 상대적으로 길어서, PDP용 녹색형광체로서는 개선이 요구된다. 한편, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간은 Mn 이온의 농도 증가에 따라 감소될 수는 있으나, 동시에 휘도가 감소되는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.²⁾

Zn_2SiO_4 는 willemite 구조로서 두개의 Zn 이온이 결정격자 내에서 다른 위치로 배열되어 있으며, $Zn_2SiO_4:Mn$ 에서는 Mn 이온이 그 자리를 치환하고 있다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 발광과정은 활성제로서 Mn 이온에서 $3d^5$ 의 전자들의 전이에 의한 것으로 설명되며, 특히, 가장 낮은 여기상태

[†]Corresponding author : Joong In Ahn
E-mail : jjoongin@kriect.re.kr
Tel : +82-42-860-7375 Fax : +82-42-861-4245

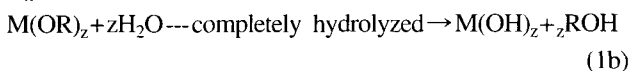
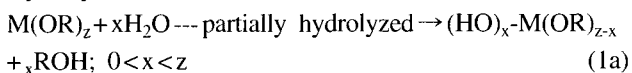
${}^4T_{1g}({}^4G)$ 에서 바닥상태 ${}^6A_{1g}({}^6S)$ 로의 전이는 녹색을 발하는 직접적인 원인이 된다. Mn 이온 농도가 증가할수록 몇 개의 Mn 이온이 두 개의 다른 위치에 있는 Zn 이온 자리를 치환하여 짝을 이루는 확률이 높아져서 이로 인해 보다 빠른 잔광과정(decay process)을 발생시킨다.²⁾

일반적으로 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체는 주로 고상반응에 의해 합성되고 있으나, 이는 높은 소성 온도와 긴 소성 시간을 필요로 하고 입자형상과 크기의 조절에 어려운 점이 있을 뿐만 아니라, 분쇄공정을 통해서 형광체 표면 손상이나 불순물의 혼입으로 형광체의 발광특성이 저하되는 단점을 가지고 있다.³⁾ 이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 균일침전법, 졸-겔법, 분무열분해법 등과 같은 시도에 의해 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체가 제조되었다.^{4,5,10)}

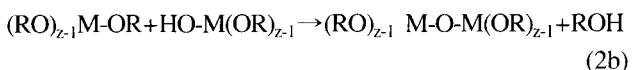
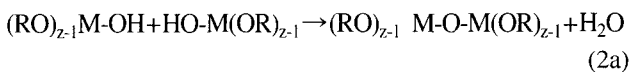
본 연구에서는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 co-dopant로 Cr과 Ti를 첨가하여 졸-겔법으로 합성하였다. 형광체 합성에서 졸-겔법의 가장 큰 장점은 저온합성이 가능하다는 것이다. 또한, 분자단위의 반응물을 사용하기 때문에 처음에 순수한 화합물을 사용하면 매우 높은 순도의 최종 생산품을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 건조 겔(xerogel)을 얻기 전까지의 모든 반응물이 용액상에서 진행되기 때문에, 건조된 겔과 이로부터 얻는 최종 고상 물질은 균일한 조성을 갖게 된다.⁶⁾

졸-겔법에서 용액의 겔화는 가수분해(반응식(1a)와 (1b))와 중합반응(반응식(2a)와(2b))의 결과 일어난다. 겔화가 일어나기 위해서는 금속 알콕사이드의 중합에 의해 $\equiv Si-O$ -결합으로부터 생성되는 실리카 중합체의 생성이 필요하지만, 이와 같은 중합이 일어나기 위해서는 가수분해가 일어나지 않으면 안 된다.⁷⁾

Hydrolysis



Condensation



(R : alkyl group, M : metallic cations, z : valance of cations)

이러한 반응들은 물과 금속알콕사이드의 비, pH 조건, 반응온도, 산이나 염기성 촉매, 출발물질의 구성이나 형태와 같은 반응변수들의 조절에 의해 조절할 수 있다. 균일한 다성분계 겔을 제조함에 있어, 가수분해와 축합반응은 동시에 일어나며, 졸용액이 유동성을 잃게 되면서 겔화가 일어나기 때문에, 이 두 반응은 반응동안에 유사한

속도가 요구된다.^{8,10)}

본 연구에서는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색형광체의 발광특성의 향상과 잔광시간을 줄이기 위해 co-dopant를 첨가하였다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 적합한 co-dopant로는 우선, Zn 자리를 치환하는 전이금속이온과 알칼리 토금속원소가 일반적으로 잘 알려져 있으며, Si 자리를 치환하여 발광효율에 긍정적인 영향을 미치는 원소군으로 Ga, Al, Ge 등이 있다. Van der Kolk 등은 Ba^{2+} , Cd^{2+} , Gd^{3+}/Li^+ , Al^{3+}/Li^+ , Fe^{3+} 와 Fe^{2+} 를 $(Zn_{1.95}Mn_{0.05})SiO_4$ 에 첨가하여 잔광시간과 발광효율에 미치는 영향을 보고하였고, 또 Cr이 co-doping되면 잔광시간은 감소하고, Cr의 농도 증가에 따라 휘도는 감소한다고 알려져 있다.⁹⁾ co-dopant로 Al(1 mol%)을 첨가하였을 경우, 첨가하지 않은 경우의 잔광시간이 약 25 ms로 측정된 것에 비해, 약 5 ms 정도 감소되었음이 확인되었고, 발광강도 또한 향상되었다.¹⁰⁾ 이로부터 Al 대신 Cr과 Ti를 선택하여 졸-겔법으로 합성하였을 때, 발광특성이나 잔광시간에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였고, 이때 Mn의 농도는 2 mol%, $H_2O/TEOS$ 의 비율은 36 : 1로 고정하였다.

2. 실험방법

Cr과 Ti가 첨가된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체는 출발물질로 zinc nitrate, manganese nitrate, Tetraethylorthosilicate(TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$)와 chromium nitrate 또는 titanium tetra isopropoxide를 사용하여 합성하였다. Fig. 1은 $Zn_2SiO_4:Mn, M(M=Cr, Ti)$ 형광체를 졸-겔법에 의해 제조하는 개략적인 공정도이다.

Co-dopant로 Cr이 첨가되는 경우, 먼저 일정량의 TEOS

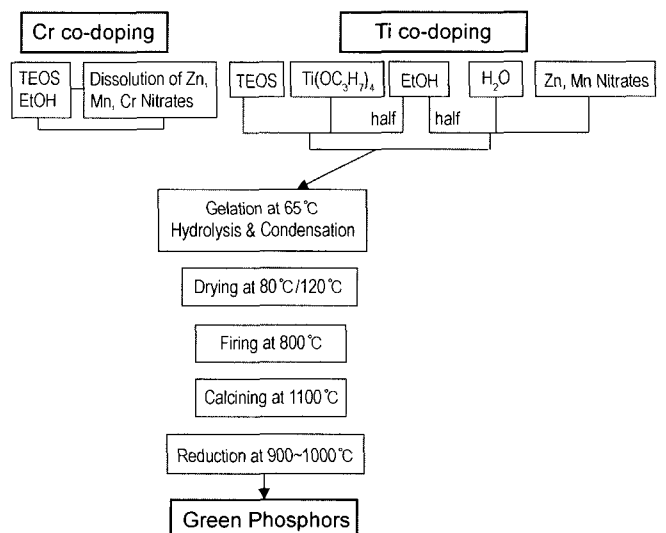


Fig. 1. Experimental procedures for preparing the $Zn_2SiO_4:Mn, M(M=Cr, Ti)$ phosphors by using sol-gel method.

를 에탄올에 용해시키고, 여기에 Zn, Mn 및 Cr nitrate를 일정량의 물에 녹여 혼합하였고, 이때 HCl로 pH를 1로 조절하여 합성하였다.

Ti가 co-dopant로 첨가되었을 때는 TEOS와 Ti(OC₃H₇)₄을 에탄올 첨가량의 1/2에 용해시킨 후, Zn, Mn nitrate를 일정량의 물과 나머지 에탄올에 녹여 혼합하여, HCl로 pH를 1로 조절하였다. 에탄올을 반씩 나눠서 하는 이유는 금속 알콕사이드의 알코올 용액에 첨가하기 전에 나머지 절반의 에탄올을 H₂O에 녹여 금속알콕사이드와 H₂O와의 급격한 반응과 불혼화를 막아 균질한 반응을 일으키고, 반응물이 완전히 섞이게 하기 위함이다.⁸⁾ 또한 합성시의 불균일화와 급격한 반응을 방지하기 위해서 연동펌프를 사용하여 교반중인 금속알콕사이드 용액에 서서히 적하시켰다.

사용용매는 반응 후 증발시킬 것이므로, 겔침전이 생성되지 않을 정도의 용매량을 사용하는 것이 좋으며, 금속 알콕사이드의 알킬기와 같은 종류의 알코올 용매를 사용하는 것이 알코올 교환반응에 의한 반응성 변화를 줄이기 위해 바람직하다고 알려졌다.⁷⁾

pH를 1로 조절한 혼합액을 65°C의 항온조에 환류시켜 장시간 가열하여 겔을 형성시킨다. 겔화의 판정은 (1) 점도가 수백 poise, 혹은 수천 poise 이상으로 될 때, (2) 용기를 기울여도 유동이 일어나지 않을 때, (3) 레올로지적(유동학적)측정(점도측정)에 의하여 항복치가 나타날 때 등의 방법으로 행해지지만, 본 연구에서 용액의 겔화 시간은 용기를 기울여 유동성이 없어진 시점으로 정하였다.^{6,7)}

겔상태의 시편을 두 가지 조건인 80°C와 120°C에서 건조한 후, 800°C에서 4시간 1차 열처리하여 분쇄하였다. 다시 1100°C에서 6시간 소성/분쇄한 후, Cr의 경우 1000°C에서 Ti는 900°C에서 1시간 환원처리 하였다. 이때 Mn이온 모두를 Mn²⁺로 환원시키기 위해서 5%H₂/95%/N₂ 가스를 사용하였다.

졸-겔법에 의해서 제조되는 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 X-선 회절부너를 측정하였다. 분말의 입자 크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30S FEG)을 사용하여 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 D₂ 램프를 내장한 고진공 형광광도계(VUV photoluminescence spectrometer)로 실제 PDP의 환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147 nm에서 발광스펙트럼을 조사하였고, 상용형광체 Zn₂SiO₄:Mn(KASEI)와 비교, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔법으로 합성한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 Mn의 농도

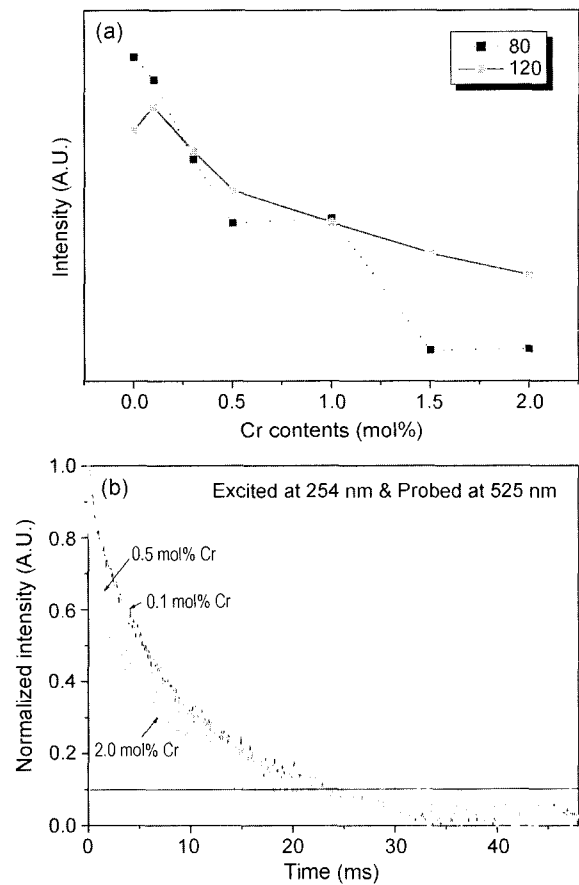


Fig. 2. Emission peak intensities (a) and decay curves (b) of Zn₂SiO₄:Mn phosphors for various Cr co-doping concentrations under the excitation light wavelength of 147 nm.

가 2.0 mol%일 때 가장 높은 발광강도를 나타낸다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 따라서, 이 실험에서는 Cr과 Ti가 co-doping 됐을 때 발광특성과 잔광시간의 변화를 알아보기 위해서 Mn의 농도를 2.0 mol%로 고정하고, Cr과 Ti의 농도를 변화시켜 Zn₂SiO₄:Mn, M(M=Cr, Ti) 형광체를 졸-겔법으로 합성하였다.

Fig. 2(a)와 (b)는 Zn₂SiO₄:Mn에 Cr이 co-doping 되었을 때의 발광강도와 잔광시간을 나타낸 것이다. Fig. 2(a)에 나타난 것처럼 Cr이 0.1 mol% 첨가되었을 때 가장 높은 발광강도를 보여주었으며, 그 이상의 Cr이 첨가될수록 발광강도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 겔을 80°C에서 서서히 오랜 시간 건조한 시료는 농도가 증가할수록 발광강도가 급격히 감소한 반면, 120°C의 고온에서 빠르게 건조시킨 시료는 0.1 mol%에서 발광의 최고치를 보이다가 농도증가에 따라 서서히 발광강도가 감소할 뿐만 아니라, 80°C에서 건조한 시료보다 비교적 우수한 발광특성을 보였다. 두 경우 모두 발광중심 파장이 상용형광체에 비하여 단파장쪽으로 이동되어 525 nm 부근의 파장영역에서 최대 발광강도를 나타냈다.

잔광시간 폭선은 형광체의 발광 유지시간을 나타내는 지표로서 PDP용 형광체는 특히 잔광시간이 고려되어야 한다. 잔광시간이 0.1 ms 이하로 너무 짧으면 TV 화면상의 점별 효과가 생기며, 10 ms 이상으로 너무 길면 상이 겹쳐 보인다. 화면상에서 인간의 눈이 인지하는데 무리가 없는 잔광시간은 약 5 ms인데, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간은 약 30 ms로 상대적으로 긴 잔광시간을 가지고 있다.²⁾

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간이 긴 이유는 흡수스펙트럼상에 나타나는 흡수끝(absorption edge) 이상의 에너지 여기 시에 Mn^{2+} 가 Mn^{3+} 로 이온화 되면서 발생하는 자유전자(free electron)가 Zn_2SiO_4 모체의 전도대까지 전이되었다가 다시 Mn^{3+} 와 재결합하여 Mn^{2+} 을 생성하는데 많은 시간이 소요되기 때문이며, 또한 ${}^4T_1-{}^6A_1$ 의 전이 자체가 선택규칙(selection rule)에 따른 금지된 전이(forbidden transition)이기 때문에 잔광시간이 길어지는 것으로 알려져 있다. 또한 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 Morell²⁾ 등은 보고하였다. 또한 C. Barthou¹¹⁾ 등은 잔광거동에 각각 독립된 Mn 이온과 Mn-Mn 이온쌍으로부터 기인되는 두 종류의 잔광과정이 존재한다는 것을 관찰하였다. 즉, 잔광시간의 감소가 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)에 의존하는 것으로 해석하였다. 이런 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. A. Morell²⁾ 등은 이와 같은 결과를 농도소광 현상으로부터 설명하였으나, MnO_4 의 구조가 모체 물질 내에서 완전한 정사면체를 이루지 못한 상태에서 odd parity를 갖게 되고, parity selection rule에 의한 전이가 가능하게 되는 것이 그러한 결과를 초래하는 것으로 추정할 수도 있다.¹²⁾

여기에서 Cr을 co-doping하는 것은 잔광시간을 줄이는 효과를 기대한 것이다. 실제로 Fig. 2(b)에서 볼 수 있는 것처럼 co-doping되는 Cr의 농도가 증가할수록 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 잔광시간은 짧아졌다. 480~560 nm 사이에 걸치는 Mn 이온의 녹색 발광띠와 넓은 흡수띠 사이에서 스펙트럼은 겹친다. 이러한 겹침은 Cr^{4+} 에서 Mn^{2+} 까지의 에너지 전이를 반영한다. 그 결과로 발광강도는 약해지는 반면, 에너지 전이의 진행이 Mn 이온의 여기상태 수명이 짧아지기 때문에 방출하지 못하는 에너지 전이의 존재에 의해 잔광시간은 짧아진다. $Zn_2SiO_4:Mn, Cr$ 형광체에 있는 Cr의 산화상태는 환원처리의 영향력 때문에 정확히 알기는 어려우나 Cr이 다양한 원자가 상태로 공존한다고 추정할 수 있다.¹³⁾

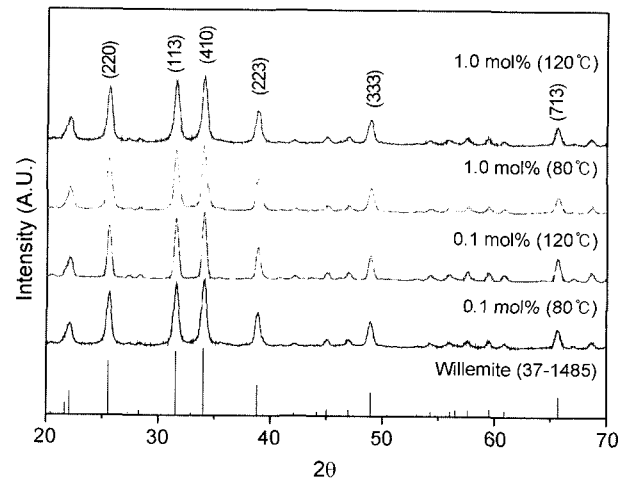


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors in various Cr co-doping concentrations and drying temperatures (fired at 1100°C for 4 h).

졸-겔법으로 합성된 $Zn_2SiO_4:Mn, Cr$ 형광체의 Cr 농도 (0.1~2.0 mol%)에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 그림에서 보듯이 모든 합성물들이 willemite 상을 가지고 있는 것으로 보아 Cr의 농도나 겔의 건조온도가 결정성에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 또한, 졸-겔법으로 합성된 형광체는 1300°C 이상의 고온에서 열처리하는 고상 반응에 비해 상대적으로 낮은 온도인 1100°C에서도 결정성이 우수하고, 단일한 상이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

각각 다른 농도 및 건조조건에서 합성된 시료의 입자 크기 및 형태를 전자 주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, 고상반응에 의해 합성된 상용형광체와 비교할 때, 비교적 균일하고 크기가 1 μm 미만인 구형의 입자가 응집체를 이루고 있다. 건조온도가 120°C인 조건에서 좀더 균일한 구형을 이루지만, 입자의 크기는 80°C에서 더 작은 것을 볼 수 있다. 습윤겔체의 건조를 시작할 때에 용매가 세공을 채우고 있는데, 이것은 충분히 반응하고 있지 않은 반응 생성물이다. 80°C 보다 120°C에서 반응생성물이 더 휘발되어 작아지므로 건조 중에 가수분해 및 중합반응이 일반적으로 진행되고 겔입자의 성장이 일어날 가능성이 있다. 또 용매중의 물이 많을 경우에는 생성된 입자의 작은 입자가 용해하여 큰 입자가 생성되는 Ostwald 숙성도 일어날 가능성이 있다. 또 2개의 둥근 입자의 점점의 neck의 확대에 의하여 접합이 일어나기 때문에 입자크기는 120°C에서 더 크고, 접촉부분이 많게 되는 것이다.⁷⁾

Fig. 5에 Ti가 co-doping 되었을 때의 발광강도와 잔광시간을 나타냈다. Fig. 5(a)에서 보여지는 것처럼 $Zn_2SiO_4:Mn$ 보다 Ti를 co-doping한 것이 일반적으로 발광강도가 향상된 것을 확인할 수 있었다. 0.1 mol%에서 최대 발광

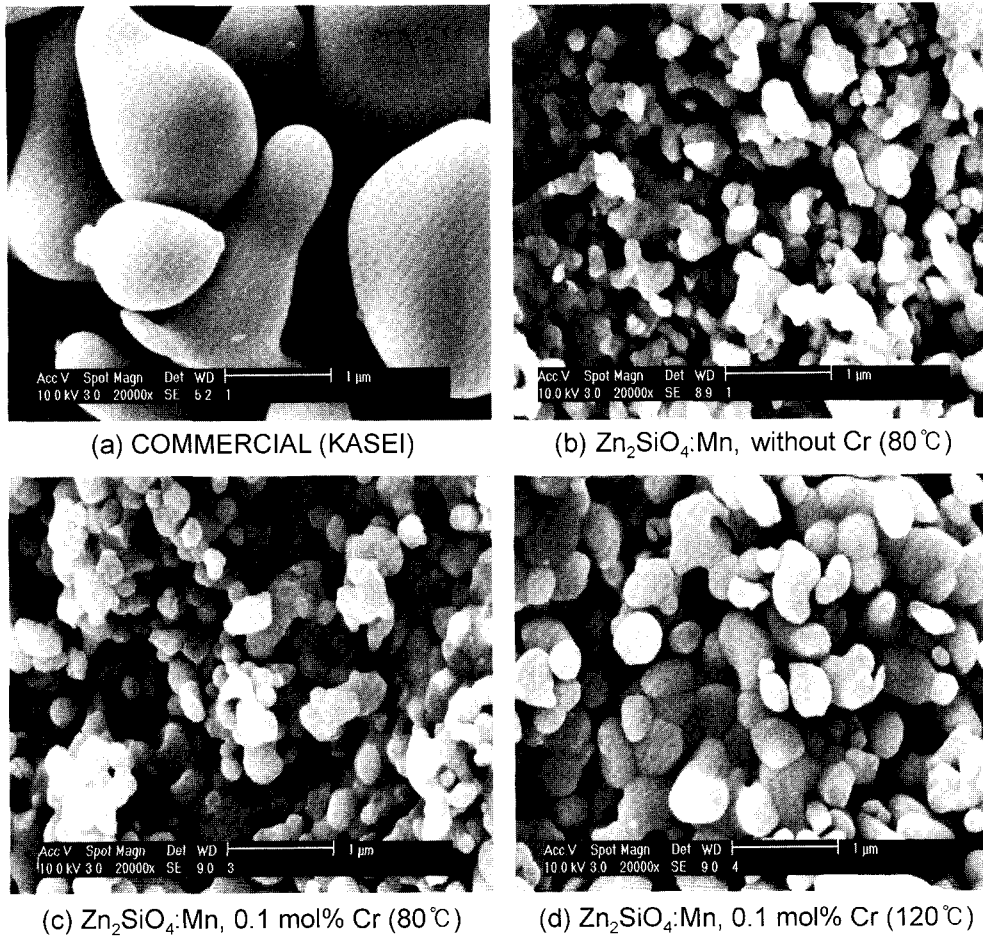


Fig. 4. SEM photographs of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors in various Cr co-doping concentrations compared with commercial and drying temperatures (fired at $1100^\circ C$ for 4 h).

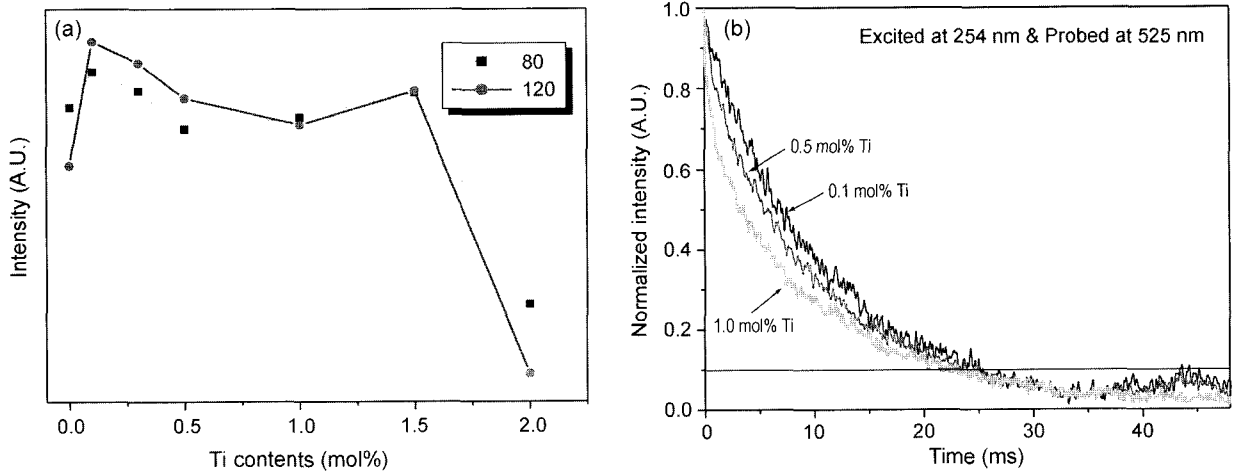


Fig. 5. Emission peak intensities (a) and decay curves (b) of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors for various Ti co-doping concentrations under the excitation light wavelength.

강도를 보였고, 그 이상의 농도에서는 발광강도가 서서히 감소했으며, 특히 2.0 mol%에서 발광강도의 급격한 저하를 보였다. 이처럼 농도를 계속해서 높일 경우 농도소광

(Concentration quenching)현상이 발생할 수 있다. 농도소광 현상이 발생하는 이유는 co-dopant의 농도가 과도하게 높을 경우 에너지 전달의 확률이 방출확률보다 훨씬 커

지게 되어 여기 에너지가 결정격자 내부로 이동하기 때문이다. 이러한 포화특성은 FED나 PDP용 형광체에서 매우 중요한 설계변수가 된다. 어느 정도 이상의 농도를 갖

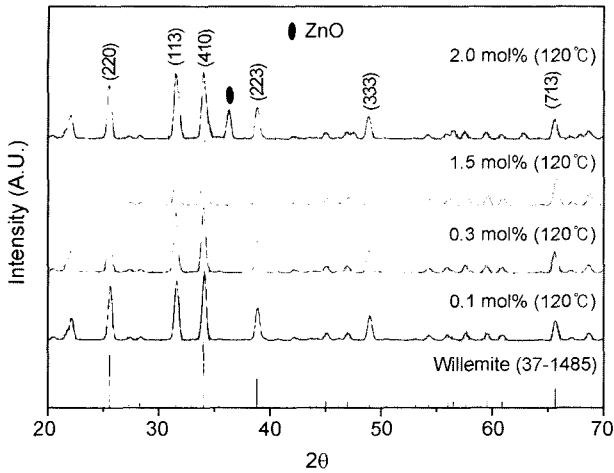


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors in various Ti co-doping concentrations (fired at $1100^\circ C$ for 4 h).

는 co-dopant는 여기에너지의 잠식원(Luminescent killer)으로 작용하게 된다. 형광체의 효율을 최대를 하기 위해서는 무엇보다 먼저 co-dopant의 농도를 적절하게 선택하여 각 에너지 전달단계에서의 효율이 극대화 되어야 한다.

한편, Ti를 co-doping했을 때에는 Cr의 경우와 달리 건조온도에 따라 발광특성이 큰 차이를 보이지 않았다. 최대 발광피크는 상용형광체에 비하여 단파장쪽으로 이동되어 525 nm 부근의 파장 영역에서 약 15% 정도 높은 발광강도를 보여준다. 또한, Fig. 5(b)에서 보듯이 Cr이 co-doping되는 경우와 마찬가지로 Ti의 농도가 증가할수록 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 잔광시간은 짧아졌다.

Ti 농도에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다. Zn_2SiO_4 화합물에서 나타나는 전형적인 willemite의 결정구조를 보여주고 있지만, Ti의 농도가 2.0 mol%에서는 미반응 결정상으로 보이는 피크가 확인되며, 이런 미반응 물질은 형광체 모체 내에서 여기에너지의 잠식원으로 작용하여 발광효율을 떨어뜨리게 된다. 2.0 mol%에서 발광강도가 크게 낮아진 결과는 XRD 분석에서 볼 수 있듯이 미반응 물질이 원인이 됨을 알 수 있다. 이는 Fig. 7에 나

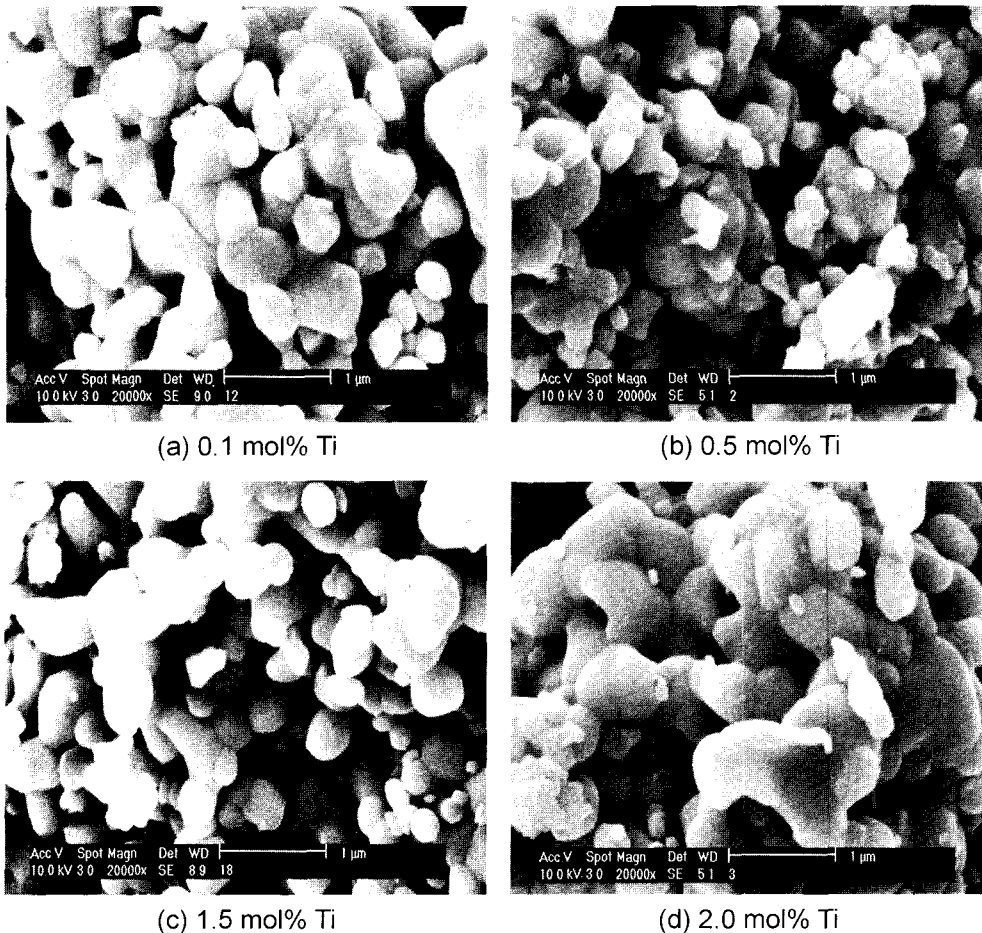


Fig. 7. SEM photographs of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors in various Ti co-doping concentrations and drying temperature at $120^\circ C$ (fired at $1100^\circ C$ for 4 h).

타낸 전자주사현미경(SEM)의 관찰 결과에서 확인할 수 있다. 여기에서 볼 수 있듯이 최대발광특성을 나타낸 0.1 mol% Ti의 경우, 입자의 크기가 0.5~1 μm 정도로 균일하고, 구형을 유지한 반면, 농도가 증가할수록 입자의 크기가 불균일해졌다. 특히 2.0 mol% Ti의 경우에는 작은 입자들이 응집되어 불균일한 형상을 띠므로, 급격한 발광강도의 감소를 보인 것으로 사료된다.

일반적으로 형광체에서 입자크기 및 형상조절은 발광 휘도에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 이것은 형광체가 최적화된 입자의 크기를 가져야 하며 입자 형상은 둥근 모양을 가질 경우 흡수된 빛에너지에 대해 양자에너지 효율이 커지게 되는 것이라 볼 수 있다. 덧붙여 형광체가 구형의 입자를 이루게 되면 실제 패널 제작 시 형광막을 입힐 때 고밀도의 형광층을 형성할 수 있게 함으로써 디스플레이의 성능향상에 기여할 수 있는 것으로 판단된다. 본 연구에서 얻어진 형광체의 입자크기 및 형상은 이러한 조건을 비교적 만족시키고 있으나, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 높은 발광강도를 유지하면서 잔광시간을 감소시키기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 co-dopant로 Cr과 Ti를 첨가하여 졸-겔법으로 합성함으로써, 기존의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 비해 발광특성을 개선하고, 잔광시간을 감소시킬 수 있었다. 졸-겔법을 사용하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 합성할 경우, 열처리 온도가 고상반응의 경우보다 상대적으로 낮은 1100°C에서 willemite 구조의 단일상이 형성되었을 뿐 아니라, TEOS의 가수분해, 겔화 및 습윤겔의 건조 등의 합성조건을 조절함으로써, 입자크기와 형태를 균일하게 조절할 수 있었고, 상용 형광체에 비해 상대적으로 우수한 발광강도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Cr을 co-doping한 경우, 농도가 증가할수록 잔광시간은 감소했으나 발광강도는 지속적으로 감소하였다. 이와는 달리, Ti의 경우에는 Cr과 마찬가지로 농도의 증가에 따라 잔광시간은 감소하였으나, 0.1 mol%에서 발광의 최대치를 보였고, 그 이상의 농도에서는 서서히 감소하기 시작했으며, 특히 2.0 mol%에서 발광강도의 급격한 저하를 보이는 농도소광 현상이 발생했다. 이로부터 co-doping에 의해 합성된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 플라즈마 디스플레이 패널에 직접 적용하기에는 아직 잔광시간의 개선이 더 연구되어야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구(논문)는 과학기술부의 21세기 프론티어연구개

발사업인 차세대정보디스플레이 기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. S. I. Mun, Y. Y. Shin, Y. D. Heo, Y. H. Kim, and M. S. Kong, "The Phosphor for Plasma Display Panels(PDPs)(in Kor.)," *Chemworld*, **37** [6] 26-31 (1997).
2. A. Morell and N. E. Khiati, "Green Phosphors for Large Plasma TV Screens," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [7] 2019-22 (1993).
3. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun, and J. S. Wilson, "Refinement of Zinc Silicate Phosphor Synthesis," *J. Electrochem. Soc.*, **136** [11] 3532-36 (1989).
4. H. K. Jung, K. S. Sohn, B. Y. Sung, and H. D. Park, "High Luminance $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphors Prepared by Homogeneous Precipitation Method," *J. Information Display*, **1** [1] 35-41 (2000).
5. Y. C. Kang and H. D. Park, "Brightness and Decay Time of $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphor Particle with Spherical Shape and Fine Size," *Appl. Phys. A Mater. Sci. & Proc.*, **1122** 1-4 (2002).
6. D. G. Park, "Synthesis of Ceramic Materials via Sol-gel Processing (Mechanistic Viewpoint)," *Polmy. Sci. Tech.*, **8** [3] 248-60 (1997).
7. W. K. Park, "Preparation of Glasses and Bulk Quartz Gel by Sol-gel Method(in Kor.)," *Ceramist*, **2** [1] 16-22 (1999).
8. H.-F. Yu and S.-M. Wang, "Effects of Water Content and pH on Gel-derived TiO_2-SiO_2 ," *J. Non-Cryst. Solids*, **261** 260-67 (2000).
9. E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Rijk, H. Bechtel, T. Jüstel, H. Nikol, C. R. Ronda, and D. U. Wiechert, "Optimised Co-activated Willemite Phosphors for Application in Plasma Display Panels," *J. Lumin.*, **87-89** 1246-49 (2000).
10. B. Y. Seong, J. H. Han, H. D. Park, and D. S. Kim, "Preparation and Luminescence Properties of $Zn_2SiO_4:Mn$. Al Green Phosphor by Sol-gel Technique," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [4] 337-42 (2001).
11. C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloul, and A. Morell, " Mn^{2+} Concentration Effect on the Optical Properties of $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **141** [2] 524-28 (1994).
12. B. H. Cho, T. S. Hwang, K. S. Sohn, H. D. Park, and H. J. Chang, "The Photoluminescence and Decay Time of the Green Phosphor $Zn_2SiO_4:Mn, Mg$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1101-06 (1998).
13. K. S. Sohn, B. H. Cho, H. J. Chang, and H. D. Park, "Effect of Co-doping on the Photoluminescence Behavior of $Zn_2SiO_4:Mn$ Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [6] 2353-56 (1999).
14. Q. H. Li, S. Komarneni, and R. Roy, "Control of Morphology of Zn_2SiO_4 by Hydrothermal Preparation," *J. Mat. Sci.*, **30** [9] 2358-63 (1995).