

Gd³⁺/Li⁺ 부활성제가 첨가된 구형의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자

노현숙 · 이창희 · 윤호신 · 강윤찬[†] · 박희동 · 박승빈*

한국화학연구원 화학소재부

*한국과학기술원 생명화학공학과

(2002년 8월 5일 접수, 2002년 9월 26일 채택)

Spherical-shaped Zn₂SiO₄:Mn Phosphor Particles with Gd³⁺/Li⁺ Codopant

Hyun Sook Roh, Chang Hee Lee, Ho Shin Yoon, Yun Chan Kang[†],
Hee Dong Park and Seung Bin Park*

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

*Department of Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received 5 August 2002; accepted 26 September 2002)

요 약

PDP(Plasma Display Panel)용 녹색 형광체인 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 제조에 있어 콜로이드 분무 열분해법을 도입하고, Zn₂SiO₄ wellimite 결정의 Si⁴⁺ 자리를 치환하는 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제를 첨가하여 형광체의 발광특성을 향상시키고자 하였다. 14 nm 크기의 fumed silica 입자를 귀소 전구체로 도입한 콜로이드 분무열분해법에 의해서 제조되어진 Zn₂SiO₄:Mn 입자는 응집이 없는 구형의 형상, 작은 입자 크기 및 좁은 입도 분포를 가졌다. Gd³⁺/Li⁺ 함량은 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자의 발광특성에 영향을 끼쳤으며, 적절한 함량의 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제를 첨가함으로써 진공 자외선하에서 형광체의 발광휘도를 향상시키고, 잔광시간을 크게 줄일 수 있었다. 분무 열분해법에 의한 Gd³⁺/Li⁺이 코도핑된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자의 제조에 있어서 후열처리 온도는 형광체의 발광특성을 결정짓는 주요한 인자이다. 0.1 mol%의 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제를 포함하고 1,145 °C 온도에서 소결된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자는 상업용 형광체에 비해 5% 높은 발광 휘도와 5.7 ms의 잔광시간을 가졌다.

Abstract – Green-emitting Zn₂SiO₄:Mn phosphors for PDP(Plasma Display Panel) application were synthesized by colloidal seed-assisted spray pyrolysis process. The codoping with Gd³⁺/Li⁺, which replaces Si⁴⁺ site in the willemite structure, was performed to improve the luminous properties of the Zn₂SiO₄:Mn phosphors. The particles prepared by spray pyrolysis process using fumed silica colloidal solution had a spherical shape, small particle size, narrow size distribution, and non-aggregation characteristics. The Gd³⁺/Li⁺ codoping amount affected the luminous characteristics of Zn₂SiO₄:Mn phosphors. The codoping with proper amounts of Gd³⁺/Li⁺ improved both the photoluminescence efficiency and decay time of Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles. In spray pyrolysis, the post-treatment temperature is another factor controlling the luminous performance of Zn₂SiO₄:Mn phosphors. The Zn_{1.9}SiO₄:Mn_{0.1} phosphor particles containing 0.1 mol% Gd³⁺/Li⁺ co-dopant had a 5% higher PL intensity than the commercial product and 5.7 ms decay time after post-treatment at 1,145 °C.

Key words: Phosphor, Spray pyrolysis, Codopant, Decay time

1. 서 론

디스플레이 면적의 대형화에 있어 기존의 음극선관(CRT) 디스플레이가 무게와 부피의 한계에 도달함으로써, 이를 해결할 수 있는 플라즈마 디스플레이(PDP)나 전계 방출형 디스플레이(FED) 등이 대안으로 선택되고 있다. 이에 따라 고휘도, 색순도를 지닌 형광물질에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이러한 형광 물질은 디스플레이의 화질 및 수명 등에 영향을 미치는 중요한 기초 재료로서 많은 개선이 필요한 분야이다.

차세대 평판 디스플레이로 널리 각광받고 있는 PDP의 경우, Ne과 Xe

의 패닝 가스 방전 시 발생하는 147 nm와 173 nm 파장의 진공자외선을 여기원으로 사용하므로 이 진공 자외선 영역에서의 높은 흡수, 발광 효율을 갖는 형광체를 선정하는 것이 중요하다. 또한 패널 작동 시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 강한 내성이 요구되어진다. 잔광 시간(τ_{10} : 여기원을 제거한 후 정상상태 휘도의 1/10까지 떨어지는데 걸리는 시간) 또한 형광체 선정에 있어서 중요한 요소로, 화면상 인간의 눈으로 인지하는데 무리가 없는 1-5 ms가 가장 적당하며, 잔광시간이 짧을 경우 화면상의 점멸 효과가 생기며 반대로 10 ms 이상 너무 길면 잔상이 남는다. 뿐만 아니라 형광체가 좁은 입도 분포와 구형의 형상을 가질수록 높은 발광 효율을 가지며, 진공자외선의 형광체 내부로의 침투 깊이가 수십에서 수백 나노미터에 불과하기 때문에 형광체의 표면특성이 중요한 것으로 알려

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yckang@kriect.re.kr

져 있다. 현재 1-5 μm 사이의 입도를 가지는 형광체가 패널상의 도포공정에서 가장 적절한 것으로 밝혀졌다. 따라서 구형의 좁은 입도를 가진 형광체를 제조하기 위한 여러 가지 제조방법들이 적용되어지고 있다.

형광체의 합성공정은 외부 에너지를 모체, 활성제가 효과적으로 흡수하여 가시광선의 빛을 방출하도록 결정이 화학적으로 균일하고 입형이 균일한 형광체를 만드는 방법을 선택하는 것이 중요하며, 또한 형광체의 결정성장을 촉진시키며 낮은 온도에서 반응이 일어나는 반응물과 제조공정을 선정하는 것이 중요하다. 형광체의 특성은 그 제조 방법에 따라 크게 좌우되는데, 가장 널리 이용되고 있는 고상법은 공정이 간단하고 대량 생산이 용이하나, 입자간의 확산거리가 크므로 균일한 조성의 화합물을 만들기 위해서는 높은 반응온도와 장시간의 열처리 과정 및 분쇄과정이 필요하며, 이로 인해 고상법에 의해 얻어지는 입자는 형태 및 크기 조절이 어려우며 입자 표면이 손상되거나 불순물이 침투하는 등의 단점을 갖는다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 제조방법들이 제시, 연구되고 있다[1-3].

디스플레이의 발달은 보다 개선된 분말특성을 갖는 형광체의 제조를 요구하는데, 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분쇄 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 분무 열분해법은 응집이 없는 구형의 미세한 형광체 입자를 제조할 수 있는 방법으로 최근에 널리 각광받고 있다[4-6]. 분무 열분해에서 가장 중요한 것은 분말의 형태와 크기를 제어하는 기술이다. 특히 분무열분해 공정을 통해서 형광체 분말들을 대량으로 합성하기 위해서는 장치의 크기 증가, 운반기체 유속의 증가, 체류시간의 감소 등으로 제조 조건이 보다 열악해지기 때문에 형광체의 형상제어가 더욱 어려워진다. 따라서 고온의 소성 후에도 구형의 형상을 유지하기 위해서는 치밀한 구조의 분말 합성이 필요하다.

현재 PDP용 녹색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질인 Zn₂SiO₄:Mn의 경우 진공자외선 하에서 발광 휘도, 색순도 및 열적 안정성이 우수한 특성을 가지는 반면에 잔광시간이 길고, 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다[7-8]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로써, 제2의 도핑 물질을 첨가하거나 분말 및 표면특성을 최적화함으로써 형광물질 자체의 특성을 개선하는 방법과 새로운 형광체 후보군을 탐색, 새로운 형광체를 개발하고자 하는 방안이 진행되고 있다[9-13]. Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광특성을 향상시키기 위해 적합한 부활성제로는 우선 Zn²⁺ 자리를 치환하는 전이금속이온과 알칼리 토금속 원소가 일반적으로 잘 알려져 있다. Si⁴⁺ 자리를 치환하여 발광 효율에 긍정적인 영향을 미치는 원소군으로 Ga, Al, Ge 등이 있다. 최근 van der Kolk 등[12]은 Ba²⁺, Cd²⁺, Gd³⁺/Li⁺, Al³⁺/Li⁺, Fe²⁺와 Fe³⁺를(Zn_{1.94}Mn_{0.05})SiO₄에 첨가하여 잔광시간과 발광효율에 미치는 영향을 보고하였다.

본 연구에서는 나노미터 크기의 fumed 실리카를 규소 전구체로 사용하는 콜로이드 분무 열분해법을 도입, PDP용 녹색형광체인 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자를 제조하고, 형광체 입자의 발광특성을 향상시키기 위해 Si⁴⁺ 자리를 치환하는 것으로 알려진 부활성제(co-dopant) Gd³⁺/Li⁺를 첨가하였으며 부활성제의 첨가가 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광효율 및 잔광시간에 미치는 영향에 대해서 보고하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 분무 열분해법의 가장 일반적인 분말 제조장치인 초음파 분무열분해 장치를 도입하여 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자를 제조하였다. 대용량 초음파 분무 열분해 장치는 액적 발생 부분, 반응기 및 입자 회수 부분으로 나뉜다. 액적 발생부분은 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 6개의 초음파 진동자를 가지는 공업용 가습기를 개조하여 제작하였다. 액적을 발생시키는 동안, 진동자에서 열이 발생하므로 온도 상승을 막기 위해서 상온의 물을 연속적으로 진동자 주위로 흘려주어 용액의

온도를 일정하게 유지하였다. 이러한 초음파 분무 액적 발생 장치에 의해 발생하는 액적의 평균 크기는 5 μm 이하이며 균일한 크기 분포를 가지는 것으로 알려져 있다. 초음파 액적 발생장치에서 생성된 액적은 운반기체에 의해 고온의 관형 반응기로 운반되는데 운반기체로는 압축공기를 사용하였다. 반응기로는 관형의 석영관을 사용하였으며 반응기의 내경은 55 mm, 길이는 1,200 mm이다. 제조된 입자는 테플론 백필터를 사용하여 포집하였다.

Zn_{2-x}Si_{1-y}O₄:Mn_x, Gd³⁺/_yLi⁺ 형광체를 제조하기 위한 분무 열분해 공정에 이용된 용액은 당량비의 Zn 질산염 및 Mn 아세트산염이 녹아 있는 증류수에 평균 14 nm 크기의 fumed 실리카 입자를 분산시켜 제조하였으며, 실리카 콜로이드 입자를 안정화시키기 위해 용액을 충분히 교반하였다. 용액의 총 농도는 2.0 M으로 고정하였으며 Mn의 도핑 농도는 x=0.1로 고정하였다. Zn₂SiO₄ willemite 결정에서 Si⁴⁺ 자리를 대체하는 Gd³⁺의 codoping 농도는 y=0에서 0.02까지 변화시켰으며 전하 보정을 위해 Gd³⁺와 동량의 Li⁺을 첨가하였다. Gd 및 Li 전구체로는 질산염을 사용하였다. 반응기의 온도는 900 °C로, 운반기체인 공기의 유속을 45 l/min로 하였을 때 관형 반응기 내에서 체류시간은 0.6초였다. 분무 열분해법에서 얻어진 Zn₂SiO₄:Mn 입자는 결정화와 도핑물질의 활성화를 위해서 박스형 전기로에서 1,100-1,160 °C에서 5시간 동안 열처리 과정을 거쳤다. 또한 분말의 녹색발광을 얻기 위해서 환원 분위기(5% H₂/N₂ 혼합가스)하에서 775 °C에서 1시간 동안 환원 처리를 하였다.

입자의 결정구조와 상을 분석하기 위해 X-선 회절기(X-ray diffractometer)를 사용하였으며, 분말의 형상 및 입자크기를 확인하기 위하여 PHILIPS사의 XL 30S FEG 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 사용, 분말을 관찰하였다. 형광체의 발광 특성은 D₂ 및 Kr 램프를 내장한 고진공 형광분광 광도계(VUV photoluminescence spectrometer)로 실제 PDP의 환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147 nm 여기광원으로 측정하였고, 잔광시간 측정은 Xe 램프를 장착한 Tektronix TDS 340A를 사용하였다. 그리고 상용 Zn₂SiO₄:Mn 형광체를 사용, 실험에 의해 제조된 형광체의 발광특성과 비교, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Zn₂SiO₄:Mn 녹색 형광체는 디스플레이용으로 사용되기에 긴 잔광시간을 가지는데 이는 자외선 또는 진공자외선 영역에서 여기 시에 Mn²⁺가 Mn³⁺로 이온화되면서 발생하는 자유전자(free electron)가 Zn₂SiO₄ 모체의 전도대까지 전이되었다가 다시 Mn³⁺와 재결합하여 Mn²⁺를 생성하는데 긴 시간이 소요되기 때문이다. 또한 선택 규칙(selection rule)에 의하면 ⁴T₁→⁶A₁의 전이 자체가 금지 전이(forbidden transition)이기 때문에 잔광시간이 길어진다고 알려져 있다. 일반적으로 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광시간은 Mn의 농도에 따라 감소한다고 보고 되어 있다. 이는 모체 격자 내에 Mn 이온의 수가 많아져서 Mn 이온들 사이의 거리가 가까워지게 되고 이로 인해 형성되는 Mn-Mn 이온쌍들의 상호작용에 의한 것으로 해석되고 있다[7]. 그러나 높은 Mn 이온농도는 발광강도의 저하를 가져오기 때문에 발광강도를 향상시키면서 동시에 잔광시간을 줄이기 위한 많은 노력들이 진행되고 있다. 본 연구에서는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자의 제조에 있어 fumed silica 입자를 규소 전구체로 사용하는 콜로이드 분무 열분해법을 도입하고 Zn₂SiO₄ willemite 결정구조에서 Si²⁺ 자리를 치환하는 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제를 첨가하여 진공자외선 하에서의 발광강도와 잔광시간을 향상시키고자 하였다.

Fig. 1은 Gd³⁺/Li⁺의 첨가에 따른 Zn_{1.95}Si_{1-y}O₄:Mn_{0.1}, Gd_y/Li_y 형광체 입자의 잔광시간 스펙트럼이다. 모든 입자는 900 °C에서 제조되어 1,145 °C에서 5시간 동안 후열처리 과정을 거쳤다. Gd³⁺/Li⁺의 첨가는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자의 잔광시간의 감소에 매우 효과적이었으며, Gd³⁺/Li⁺부활성제의 함량이 증가함에 따라 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 잔광시

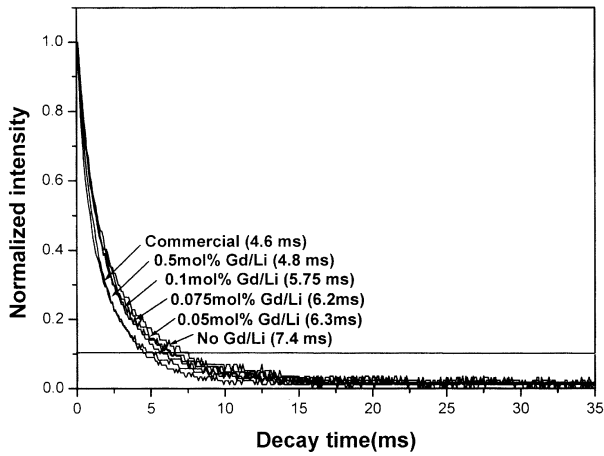


Fig. 1. Decay curves of the $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors with different Gd^{3+}/Li^+ contents.

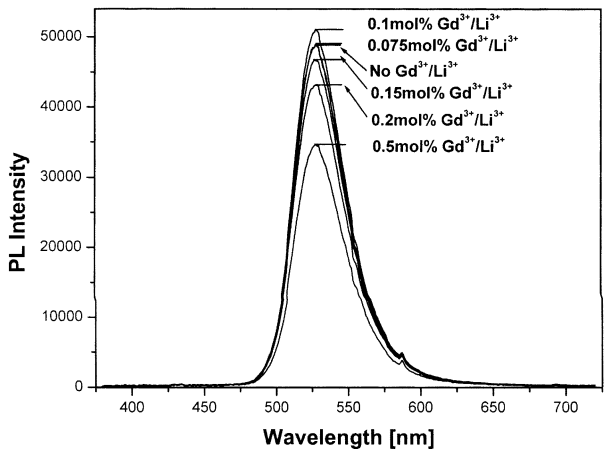


Fig. 2. Photoluminescence emission spectra of Gd^{3+}/Li^+ co-doped and non co-doped $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles.

간이 줄어들었다. Gd^{3+}/Li^+ 의 함량이 $y=0.005(0.5 \text{ mol}\%)$ 일 때에 가장 짧은 잔광시간을 보였으며 이때의 잔광시간은 상업용 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체(4.6 ms)와 유사한 4.8 ms를 나타내었다. 본 연구의 제조 조건하에서 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제의 첨가는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간을 2.5 ms 이상 줄이는 효과를 가지는 것으로 확인되었다.

Fig. 2에서는 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제의 첨가가 형광체 입자의 빛 발광 강도에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 모든 입자는 $1,145^\circ\text{C}$ 에서 후열처리 과정을 거쳤다. 형광체 입자는 147 nm의 진공자외선에 의해 여기되었으며 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제 첨가량에 관계없이 모두 524 nm에서 녹색 발광을 보였다. 그림에서 나타난 것처럼 적당한 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제를 첨가할 경우, 부활성제를 첨가하지 않은 형광체에 비해서 더 높은 발광 강도를 나타내었으며, 0.1 mol% 첨가시 가장 높은 발광 강도를 보였다. 이는 분무 열분해법에 의해서 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 경우 적당한 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제를 첨가함으로써 VUV하에서의 발광휘도와 잔광시간을 동시에 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 그러나 0.15 mol% 이상의 부활성제 첨가 시에는 발광 휘도가 오히려 감소하는데 이는 입자 형상(Fig. 3)의 요인과 XRD(Fig. 4) 상에는 관측이 되지 않지만 불순물의 존재에 의한 것으로 예측된다.

Fig. 3에서는 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제의 첨가가 분무 열분해법에 의해서 제조되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 형상 및 크기에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. 모든 입자는 $1,145^\circ\text{C}$ 에서 후열처리 과정을 거쳤다. Fumed silica를 포함한 콜로이드 용액으로부터 제조되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자는 내부가 충전된 완벽한 구형의 형상과 작은 입자 크기(평균 $1.6 \mu\text{m}$) 및 응집이 없는 비교적 균일한 입도 분포를 이루는 것을 확인할 수 있었다. 이는 액적 내에서 균일하게 분산된 fumed silica 콜로이드 입자가 금속염 석출을 위한 핵(seed)역할을 함으로써 금속염이 액적의 표면뿐만 아니라 액적내부에서 골고루 균일하게 석출됨으로써 내부가 충전된 입자가 제조되었기 때문이다. Gd^{3+}/Li^+ 부활성제의 첨가는 입자의 형상에 크게 영향을 미쳤다. 미량(0.1 mol% 이하)의 Gd^{3+}/Li^+ 부활성제를 함유한 형광체 입자의 경우, 응집이 없는 구형이 형상을 유지하였으나, Gd^{3+}/Li^+ 부활성제의 함량이 0.1 mol% 이상인 경우에는 입자간의 응집이 일어나기 시작했으며, 부활성제의 함량이 증가함에 따라 입자는 구

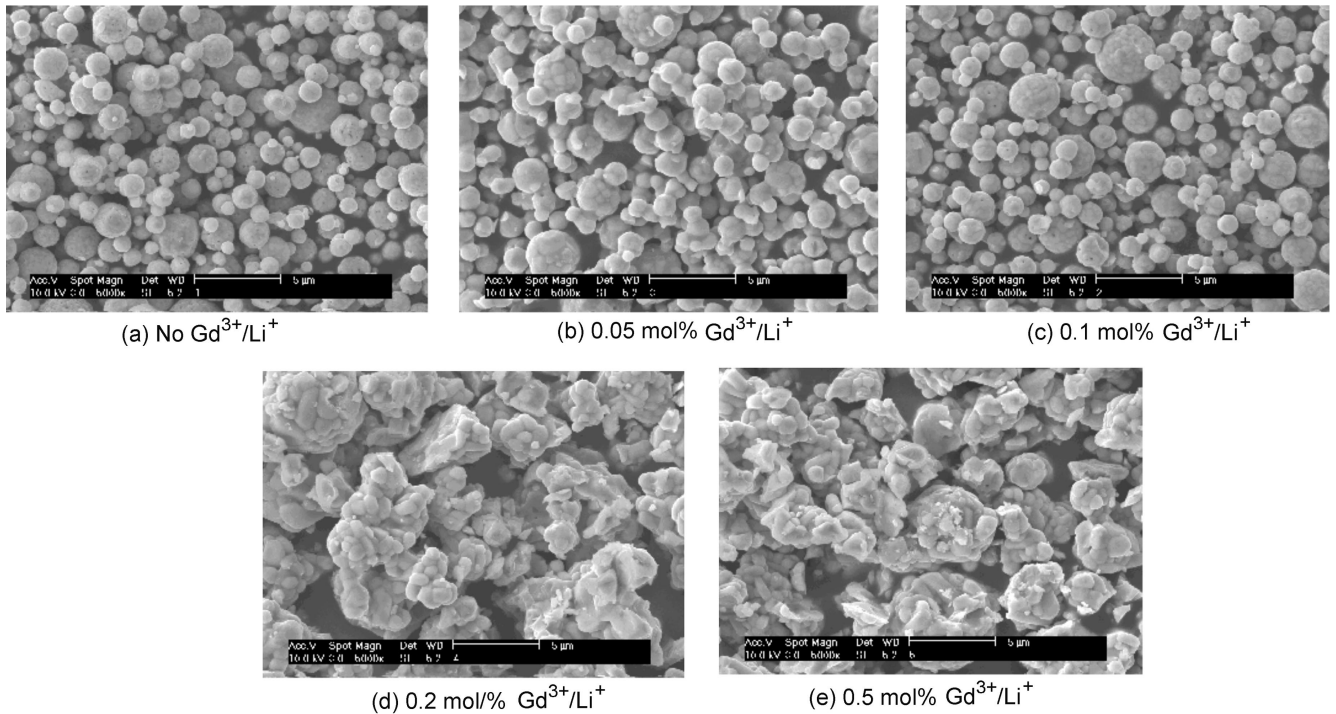


Fig. 3. SEM photographs of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors for different Gd^{3+}/Li^+ contents.

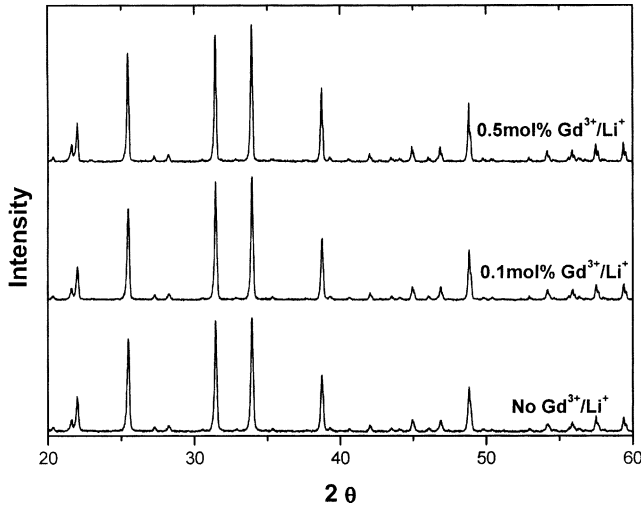
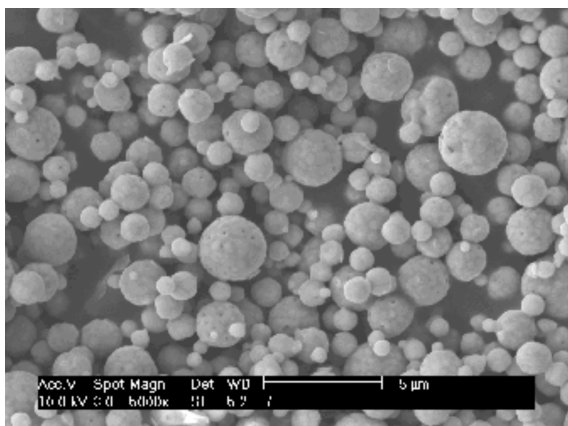
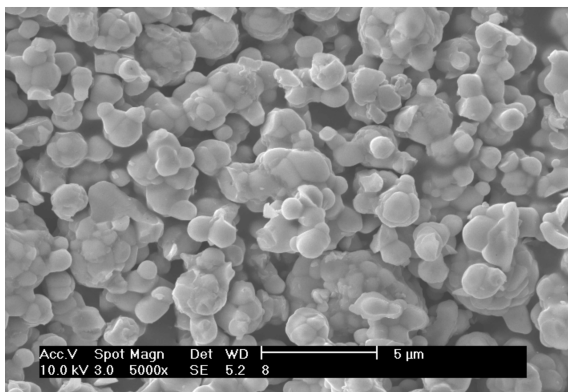


Fig. 4. XRD spectra of the Gd³⁺/Li⁺ co-doped and non co-doped Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles.



(a) 1100°C



(b) 1160°C

Fig. 5. SEM photographs of Zn₂SiO₄:Mn, Gd³⁺/Li⁺ phosphor particles post-treated at different temperatures.

형의 형상을 유지하지 못하고 응집되기 시작하였다. 0.5 mol%의 부활성제가 함유된 입자의 경우에는 5 μm 이상의 불규칙한 형상의 응집된 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전하 보정을 위해 첨가한 리튬 성분의 낮은 응집에 기인하는 것으로 사료된다.

분무 열분해법에 의해서 제조되어진 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제의 농도에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 입

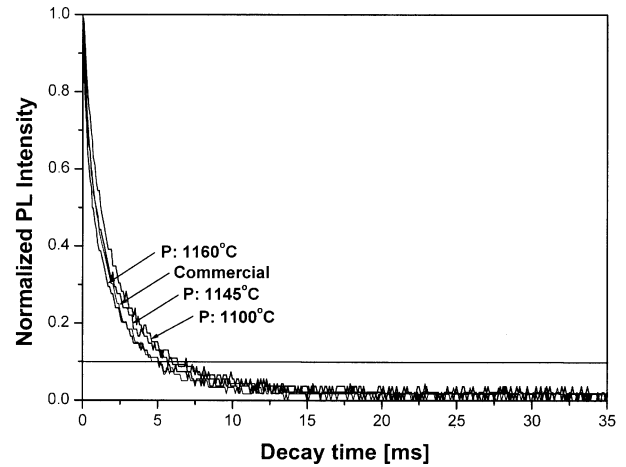


Fig. 6. Decay curves of Gd³⁺/Li⁺ co-doped Zn₂SiO₄:Mn phosphors post-treated at different temperatures.

자들은 1,145 °C의 열처리 온도에서 모두 순수한 willemite 결정상을 얻었으며, 1,200 °C이상의 고온에서 열처리한 경우에도 X-선 산란강도의 변화가 거의 없이, 1,100 °C에서 열처리한 경우와 비슷한 결정성을 보였다. 이는 분무 열분해법에 의해서 제조되는 형광체는 1,300 °C 이상의 고온에서 열처리 과정을 필요로 하는 고상 반응에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 결정성이 우수하고 단일한 상이 형성되는 것을 의미한다. 이는 분무 열분해법의 경우 제조하고자하는 물질의 구성성분이 액적 내에서 분자 단위로 균일하게 분포되어 있기 때문이다. Gd³⁺/Li⁺ 부활성제의 첨가는 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자의 결정성에는 크게 영향을 미치지 않았으며 XRD 상에서는 불순물 상의 존재가 확인되지 않았다.

분무 열분해법에 의해서 제조된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체에 있어서 열처리 온도는 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제와 같이 형광체의 발광특성에 영향을 미치는 또 다른 인자가 될 수 있다. Fig. 5, 6 및 7에서는 열처리 온도가 Zn₂SiO₄:Mn, 0.1 mol% Gd/Li 형광체 입자의 형상 및 발광특성에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. Fig. 5에서 보듯이 1,100 °C의 열처리 온도에서는 응집이 없는 완벽한 구형의 입자가 얻어졌으나, 열처리 온도가 증가함에 따라서 입자의 응집 정도가 증가하기 시작해 1,160 °C의 열처리 온도에서는 원래의 구형의 형상을 유지하지 못하고 불규칙한 형상의 응집된 입자가 얻어졌다.

Fig. 6은 후열처리 온도에 따른 Zn₂SiO₄:Mn, 0.1mol% Gd/Li 형광체 입자의 잔광시간을 나타낸 그래프이다. 후열처리 온도가 증가함에 따라서 입자의 잔광시간이 줄어들었으며, 1,160 °C에서 후열처리를 거친 입자의 경우, 상업용 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자와 유사한 잔광시간(4.6 ms)을 나타내었다. 이는 높은 열처리 온도가 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제의 Si⁴⁺ 자리로의 치환을 도움으로써 Gd³⁺/Li⁺ 부활성제의 codoping 효과가 더욱 잘 나타났기 때문으로 사료 된다.

Fig. 7에서는 후열처리 온도에 따른 Zn₂SiO₄:Mn, 0.1 mol% Gd/Li 형광체 입자의 발광 스펙트럼을 나타내었다. 입자는 147 nm의 진공자외선에 의해 여기 되었으며 후열처리 온도에 관계없이 모두 524 nm에서 녹색발광을 보였다. 입자의 발광강도는 열처리 온도에 크게 영향을 받았으며 적절한 온도에서 후열처리된 입자의 경우, 상업용 형광체에 비해 높은 발광강도를 가졌다. 1,050 °C에서 후열처리된 입자의 경우, 가장 낮은 발광강도를 나타내었는데 이는 낮은 열처리 온도로 인해 결정 성장이 충분히 이루어지지 않았기 때문으로 예측된다. 1,100 °C에서 후열처리된 입자의 경우에는 가장 높은 발광강도를 가졌는데 이는 상업용 형광체의 108%에 해당한다.

분무 열분해법으로 제조된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체 입자에 Si⁴⁺ 자리를 대

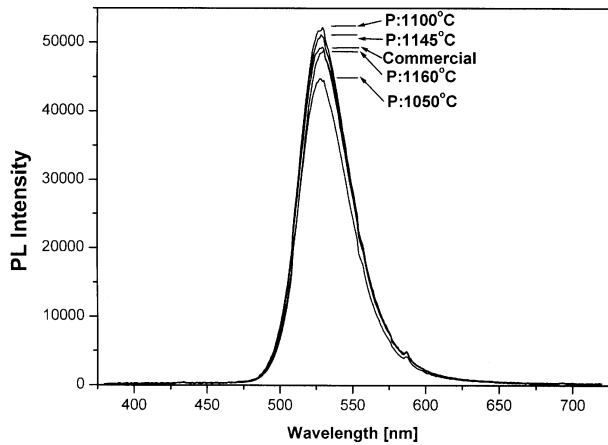


Fig. 7. Emission spectra of Gd^{3+}/Li^{+} co-doped $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors post-treated at different temperatures.

체할 Gd^{3+}/Li^{+} 를 codoping 시킴으로써 형광체의 발광특성을 향상시킬 수 있었다. Gd^{3+}/Li^{+} codoping 함량과 최적의 열처리 온도를 선정함으로써, 상업용 형광체보다 높은 발광휘도와 유사한 잔광시간을 가지는 형광체를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

PDP 용 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체의 발광특성을 개선하기 위해 fumed silica 입자를 전구체로 이용하는 콜로이드 분무 열분해법을 도입하였으며, Si^{4+} 자리를 치환하는 Gd^{3+}/Li^{+} 부활제를 첨가하였다. 제조된 입자는 내부가 충전된 완벽한 구형의 형상, 작은 입자크기, 좁은 입도 분포 및 비움집성을 나타내었다. 부활성제를 첨가함으로써 잔광시간을 향상시킬 수는 있었으나 발광강도가 저하되는 결과를 보인 이전의 보고들과는 달리, 분무 열분해법에서는 적절한 함량의 Gd^{3+}/Li^{+} 부활제를 첨가함으로써 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 VUV 영역 하에서의 발광 휘도와 잔광시간 특성을 동시에 향상시켰다. 0.1 mol%의 Gd^{3+}/Li^{+} 부활제를 포함하는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 경우, 상업용 형광체에 비해 5% 높은 발광강도와 유사한 잔광시간을 가졌다. 그러나 Gd^{3+}/Li^{+} 부활제의 과도한 첨가는

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간을 감소시키는 데에는 효과적이었으나, 발광강도와 입자의 형상에 부정적인 영향을 끼쳤다. 분무 열분해법에 의해서 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 경우 그 발광특성이 후열처리 온도에 따라서 크게 영향을 받았으며, 1,145 °C에서 후열처리된 입자가 적절한 발광강도와 잔광시간을 가지는 것으로 확인되었다. 분무 열분해법에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자의 제조에 있어서, 적절한 함량의 Gd^{3+}/Li^{+} 부활제를 첨가하고 최적의 후열처리 온도를 선정함으로써 형광체의 발광특성을 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Copeland, T. S., Lee, B. I., Qi, J. and Elrod, A. K.: *J. Lumin.*, **97**, 168 (2002).
2. Lu, S. W., Copeland, T., Lee, B. I., Tong, W., Wagner, B. K., Park, W. and Zhang, F.: *J. Phys. & Chem. Solids*, **62**, 777(2001).
3. Su, K., Tilley, T. D. and Sailor, M. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3459 (1996).
4. Lenggong, I. W., Iskandar, F., Mizushima, H., Xia, B., Okuyama, K. and Kijima, N.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1051(2000).
5. Hampden-Smith, M. J., Kodas, T. T. and Caruso, J.: U. S. Patent, 6,180,029 B1(2001).
6. Kang, Y. C., Roh, H. S. and Park, S. B.: *Adv. Mater.*, **12**, 451(2000).
7. Morell, A. and Khiati, N. E.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2019(1993).
8. Chang, I. F., Brownlow, J. W., Sun, T. I. and Wilson, J. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3532(1989).
9. Ronda, C. R. and Amrein, T.: *J. Lumin.*, **69**, 245(1996).
10. Barthou, C., Benoit, J., Benalloul, P. and Morell, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 524(1994).
11. Sohn, K. S., Cho, B., Chang, H. and Park, H. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2353(1999).
12. van der Kolk, E., Dorenbos, P., van Rijk, C. W. E., Bechtel, H., Jüstel, T., Nikol, H., Ronda, C. R. and Wiechert, D. U.: *J. Lumin.*, **87-89**, 1246(2000).
13. Seong, B. Y., Han, C., Park, H. D. and Kim, D. S.: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**, 337(2001).