공학석사 학위 논문

MOD법에 의해 합성한 Willemite(Zn_2SiO_4:Mn) 형광체의 발광 특성

Photoluminescent Properties of Willemite(Zn_2SiO_4:Mn) Phosphors Prepared by the MOD Process

지도교수 이 병 우

2001년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

이 선 길

本 論文을 李 善 吉의 工學碩士 學位論文으로 認准함

주 심 김 영 식 ㊞

위 원 김 윤 해 ㊞

위 원 이 병 우 ㊞

2001년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

이 선 길

목 차

Photoluminescence Properties of Willemite(Zn_2SiO_4:Mn) Phosphors Prepared by the MOD Process

Seon-Gil Lee

Dept. of Materials Engineering
Graduate School
Korea Maritime University

ABSTRACT

Willemite green phosphor powders have been prepared by metallo-organic decomposition(MOD) method and the photoluminescence and crystalline properties were studied as a function of both the firing temperature(800℃ 1100℃) and the concentration of Mn activator(4mol% 12mol%). Under 254nm excitation sources, the emission intensity of the phosphors was increased with increasing firing temperatures from 800℃ to 1000℃. From the XRD analysis, the powders heat treated above 1000℃ showed Willemite crystal structure. The maximum emission intensity was obtained for the phosphors with 8 mol% of Mn content heat treated at 1000℃. The concentration quenching was occurred at the Mn concentration above 10mol%. The phosphor particles showed almost spherical shapes with the average size of around 0.4 0.5㎛ by the SEM morphology.

1. 서 론

컴퓨터 및 정보통신의 급속한 발달과 함께 다양화되는 정보화 사회의 요구에 따라, 인간과 정보 사이에서 마지막 교량 역할을 하는 정보 디스플레이의 수요는 더욱 증가되고, 요구되는 디스플레이 또한 다양해지고 있다. 예를 들어 휴대형 정보기기와 같이 이동성이 강조되는 환경에서는 무게, 부피 및 소비전력 등이 작은 디스플레이가 요구되며, 대중을 위한 정보 전달매체로 사용되는 경우에는 시야각이 넓은 대화면의 디스플레이 특성이 요구된다. 이와 같이 다양화 되는 정보화 사회의 요구를 만족시켜 나가기 위해 전자 디스플레이는 대형화, 저가격화, 고성능화, 박형화, 경량화 등이 필연적으로 이루어질 것이며, 이러한 요구사항을 만족시키기 위해서는 기존의 브라운관(CRT : Cathode Ray Tube)이외에 새로운 정보 표시장치가 요구되고 있다.

특히 컴퓨터 및 정보 통신의 발달에 따라 다량의 정보를 담는 대형 디스플레이에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 그러나 정보 표시 디스플레이의 대부분을 차지하고 있는 CRT는 성능은 우수하지만, 대화면화 될수록 부피와 무게가 현저히 증가하고 고전압, 고소비전력 등의 문제가 있어, 정보통신 분야에서의 요구를 충족시킬 수 없게 되었다. 이에 따라 기존의 CRT를 대체할 수 있는 가볍고 얇은 평판 디스플레이(FPD : Flat Panel Display)의 개발이 절실히 필요하게 되었다.

각종 디스플레이의 안정된 녹색 산화물 발광체로 사용되는 Willemite 형광체는 높은 휘도와 좋은 색순도를 나타내어 평판 디스플레이에 적용가능한 형광체로, 특성개선을 위해 많은 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 형광체의 발광효율은 대체로 그 제조 공정에 있어서 형광분말의 분쇄 공정과 깊은 관계가 있다. 즉, 일반 고상 합성법에 의하여 생성된 분말은 분쇄 공정 상에서 입자표면에 손상을 입어 메카노케미칼(mechanochemical) 효과에 의한 비정질화 현상을 동반하기 쉽고 또한 분

쇄중에 불순물 혼입의 영향을 받기 쉽기 때문에 이로 인한 발광효율 저하의 원인이 된다.[15)]

본 연구의 목적은 이와 같은 점을 개선하는데 목적을 두고 MOD(Metalo-Organic Decomposition)법에 의한 Willemite의 합성을 행함으로 고순도 미립의 입자를 만드는데 목적이 있으며, 공정조건(소성온도 및 활성제 농도)에 따른 형광체의 발광 특성 및 결정성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2.1 형광체의 발광원리

외부 자극을 받은 형광체가 전자의 바닥상태로부터 여기상태로 들떴다가 다시 기저상태로 돌아올 때 그 에너지 차에 해당하는 빛을 발산하게 되며, 형광체에 미량으로 들어있는 활성제가 발광중심으로의 역할을 하여 발광색을 좌우하게 된다.

이러한 형광의 원리는 물질에 전장을 인가하거나 광을 조사한 경우 물질이 발광하는 것을 말하며, 흡수한 에너지를 원자와 이온의 격자진동에너지로 변환하지 않고 전자의 에너지 상태간 천이 과정만에 의한 에너지 방출을 필요로 한다.(Fig. 1)

또 형광체는 일반적으로 매우 순수한 모결정에 ppm단위 혹은 수 %단위의 활성제(activator)라고 일컫는 불순물을 그 결정 속에 적당량 혼합하여 만든다. 이 불순물은 격자 속에서 전하 보상제 혹은 donor로 작용하여 발광과정에 관여하는 에너지 준위를 결정한다. 불순물의 종류에는 전이금속이나. 희토류금속 성분인 Mn, Ag, Eu, Pr, Tm Tb등이 있으며, 이것들은 형광체의 발광강도를 감소시킬 수 있으므로 수 ppm 수%단위로 조절하는 것이 적당하다.

형광체의 구비조건은 외부 에너지원을 효과적으로 흡수한 후 가시광선의 빛을 방출해야한다. 그러기 위해서는 작은 입자 크기 및 높은 결정성이 형광성과 깊은 관계가 있다. 그 구체적인 이유는 입자 크기가 작으면 표면적이 넓어지므로 발광할 수 있는 면적이 넓어져서 발광 효율이 높아지며, 미세하면서 결정성이 높아야 균일한 발광의 성질을 나타낼 수 있기 때문이다.

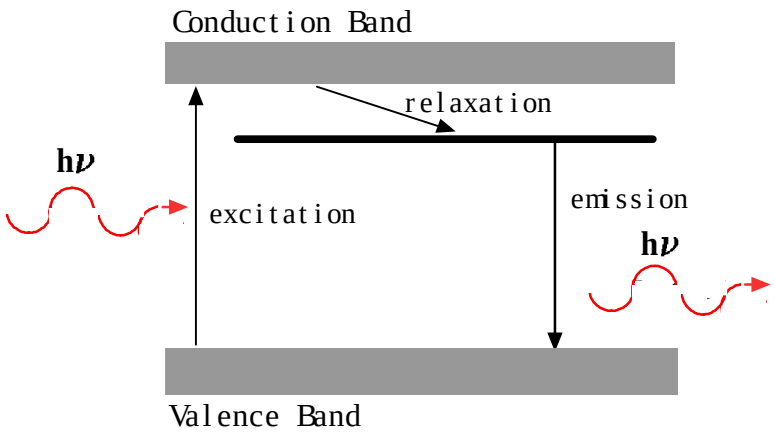


Fig.1 Principle of commercial phosphors for luminescence.

2.2 연구배경

형광체는 외부로부터 에너지를 흡수하여 고유의 가시광선을 내는 물질을 통틀어 지칭한다. 정보표시용 디스플레이의 광원은 외부로부터 주어지는 에너지가 무엇인가에 따라 빛발광(PL : photoluminescence), 전기발광(EL : electroluminescence), 음극선발광(CL : cathodoluminescence), 열발광(TL : thermoluminescence) 등으로 분류된다.

PL(photoluminescence)현상은 형광체 내부에 자외선을 조사하므로써 형광체 고유의 빛을 발광하는 현상인데 이것은 자외선이 형광체 내부에 흡수되어 이에따라 여기된 전자가 원상태로 되돌아 가면서 일어나게 된다.

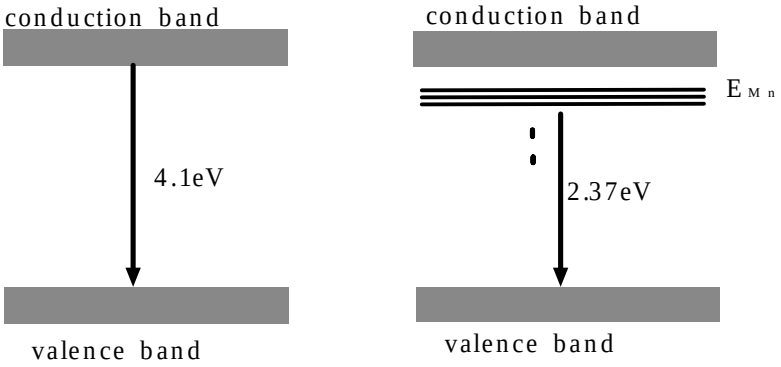
Willemite 형광체는 525nm 부근의 방출파장을 갖는 발광효율이 우수한 녹색 형광체로 순수한 Willemite는 그 에너지띠 폭이 4.1eV 이므로 자유전자와 정공의 결합으로 이루어지는 복사파(여기원)는 자외선에 속하게 된다. 따라서 가시광선을 얻기 위해 흡수된 에너지가 발광에 기여하도록 하는 소위 '발광중심'을 만들어 주는 것이 필요하게 되는데, 이와같이 발광중심을 만들기 위하여 활성제로 Mn이 사용되고 있다.[10] (Fig.2)

Willemite 형광체에 있어서 직접 빛을 발하는 발광중심원자는 미량 도핑된 Mn^{2+} 이온이며, 호스트 물질인 Zn_2SiO_4은 Willemite 구조로서 각각의 Zn과 Si가 4개의 O에 둘러싸여 Zn 또는 Si를 중심으로 하는 정사면체를 이루고 있다. 자외선영역의 에너지에 의해 자극되면 Zn의 위치에 치환되어 들어가 있는 Mn의 천이에 의해 녹색발광이 일어난다.[1]

한편 Mn이온 농도가 증가할수록 몇 개의 Mn이온이 두 개의 다른 위치에 있는 Zn이온 자리를 치환하여 짝을 이루는 확률이 높아져서 이로 인해 보다 빠른 decay process를 발생시키는 것으로 보고된 바 있다.[1]

이미 보고된 여러 문헌에서 Mn의 doping되는 양에 따라 이론적 및 실험적으로 연구가 되어있지만, 좀더 Mn의 농도의 범위를 세분화하여 최적화 과정이 필요하며, 다른 한편으로 Willemite 형광체의 성능을 향상시킬 목적으로 여러 기술적인 시도가 필요하다.

본 연구에서는 일반적인 산화물 합성방법인 고상합성법에서 도달할 수 없는 균질한 조성과 균일한 첨가제의 첨가가 가능한 MOD법을 이용하여, 1㎛ 이하의 고순도 미립의 입자를 합성해 발광효율을 높이고자 하였다. 일반적인 고상합성법과 비교한 습식화학적 방법(Coprecipitation, MOD)의 특징과 장점을 Table 1에 나타내었다.[18)]



(a) E_C - E_V (Zn_2SiO_4) (b) E_{Mn} - Ev (Zn_2SiO_4:Mn)

Fig.2 Energy band gap of Zn_2SiO_4:Mn.

Table 1. Advanced oxide powder process comparison.

	Conventional (Solid state reaction)	**Coprecipitation**	**MOD**
Cost	Low-moderate	Moderate	Moderate
State of development	Commercial	Commercial/ demonstration	Commercial/ demonstration
Compositional control	Poor	Good	Good
Morphology control	Poor	Moderate	Moderate
Powder reaction	Poor	Good	Good
Purity(%)	<99.5	>99.5	>99.5
Calcination step	Yes	Yes	Yes
Thin film	No	No	Yes

2.3 평판디스플레이의 종류 및 원리

2.3.1 PDP(Plasma Display Panel)

'플라즈마'는 양전하(이온), 음전하(전자)가 거의 같은 양으로 혼재하여 자유입자에 가까운 행세를 하면서 전기적으로 중성을 유지하고 있는 상태를 말하는 것으로, 진공상태에서 양전극과 음전극에 강한 전압을 걸면 그 안에 있는 가스가 활성화되었다가 시간의 경과에 따라 다시 안정된 본래의 상태로 돌아가면서 마치 오로라 같은 강하고 아름다운 빛을 발하게 되는데, 이 플라즈마 현상을 이용한 것이 플라즈마 디스플레이이다. 군사장비 강국인 러시아에서 연구개발된 플라즈마 디스플레이(PDP)는 브라운관 1백년의 디스플레이 영광을 이어갈 차세대 디스플레이로 각광을 받고 있는 평판표시장치이다.

플라즈마 디스플레이는 기본적으로 전면과 배면유리 및 격벽에 의해 밀봉된 가스에다 음극·양극에 의해 전압을 가해 네온 발광을 일으켜 이 발광을 표시에 이용한다. 2장의 유리기판 사이에 네온과 크세논 등의 가스를 채워 수많은 격벽으로 구성된 방에 3원색(R,G,B) 가운데 한가지 색의 형광체를 발라, 유리기판에 설치한 전극에 전압을 가하면 방전현상이 일어나고 자외선이 형광체에 부딪히면서 빛이 일고 색깔이 나타나게 된다. Fig.3에 PDP의 원리를 나타내었다.

2.3.2 FED(Field Emission Display)

FED는 CRT 및 평판디스플레이(LCD 등)의 장점을 모두 갖춘 표시장치로 주목을 받으며 선진국에서 연구개발이 활발히 진행되고 있는 차세대 디스플레이로, 미세팁으로부터 전자들이 전계방출되는 원리를 이용, 화면을 구성하는 평판디스플레이로 '86년 프랑스에서 '레티'라는 회사가 최초로 상품화에 성공하면서 알려지기 시작했다.

FED는 음극판 패널(cathode)과 양극판 패널(anode)로 구성되어 있는데 기본적으로 음극판에서 방출된 전자가 양극판의 형광체에 부딪혀 영상을

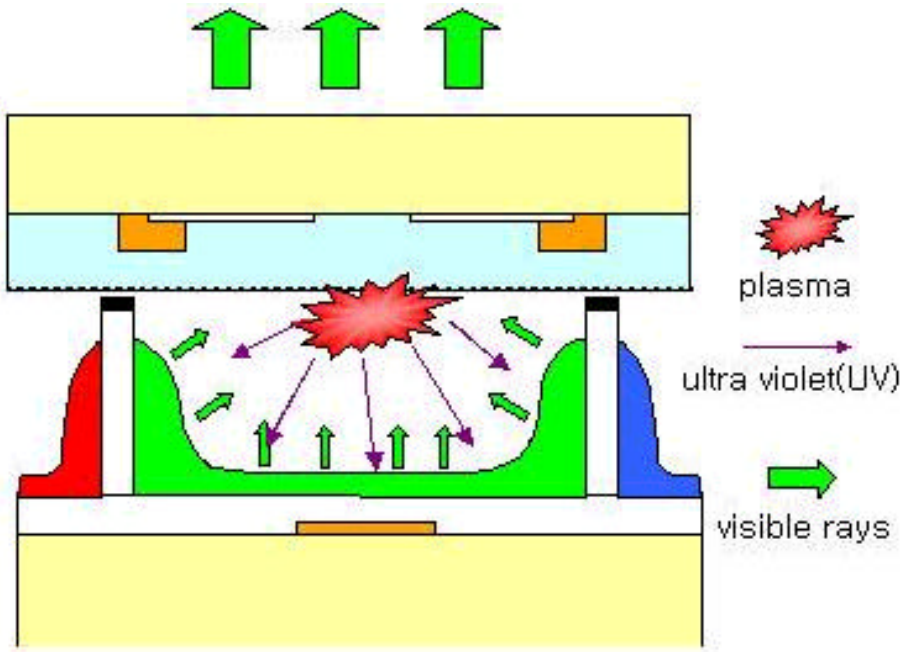


Fig.3 Principle of plasma display panel(PDP).

나타내도록 설계되어 작동방식이 기존 브라운관과 유사하면서도 평판으로 되어 있어 차세대 평판 브라운관이라고도 한다.

FED의 음극판 패널은 전자를 방출하는 마이크로 팁(field emitter array, FEA)으로 구성되어 있고 양극판 패널은 형광체가 도포되어 사람이 볼 수 있는 영상을 나타내는 부분이며, 에미터를 비롯, 형광체, 구동장치 등 각종 소자들이 1㎝ 이하의 얇은 패널 안에 진공상태로 구성되어 있다. Fig.4에 FED의 구조를 나타내었다.

FED는 박형, 저전력 소비, 저공정 비용, 뛰어난 온도특성, 고속동작 등의 고른 장점을 갖추고 있어 소형 컬러TV에서부터 산업용 제품과 컴퓨터 등에 이르기까지 광범위하게 활용될 것으로 예상된다.

2.3.3 LCD(Liquid Crystal Display)

LCD란 말이 의미하듯이 액체와 고체의 중간상인 액정의 전기-광학적 성질을 표시장치에 응용하여, 액체와 같은 유동성을 갖는 유기분자인 액정이 결정과 같이 규칙적으로 배열된 상태의 것으로, 이 분자배열이 외부 전계에 의해 변화하는 성질을 이용하여 표시소자로 만든 것이 액정디스플레이(LCD)이다. 경량·슬림형·저소비전력·저전압 구동이라는 특징을 갖고 있으며, 포터블 TV나 퍼스널 컴퓨터 등의 표시기로 널리 사용되고 있다.

액정디스플레이는 표면에 투명전극을 형성한 2장의 유리기판 사이에 액정을 주입한 것으로 외부로부터 전계를 가해 액정을 회전시켜 빛을 통과하게 하거나 통하지 않게 하는 이른바 셔터 기능을 이용한다.

LCD의 동작원리는 액정분자가 면에 따라서 일축(네마틱) 배향하도록 처리한 유리판을 직각으로 교차시켜 대향시키고 그 사이에 액정을 넣으면 액정분자의 배열이 꼬이고(트위스트), 거기에 전압을 가하면 액정분자가 전계방향으로 배열을 바꾸는 원리이다. 이 액정셀을 편향축을 직행시킨 편향판으로 끼우면 전압 OFF시에는 입사광이 통과하고, 전압 ON시에는 입사광을 차단하여 명암의 콘트라스트 효과를 표시장치에 응용하는 것이다.

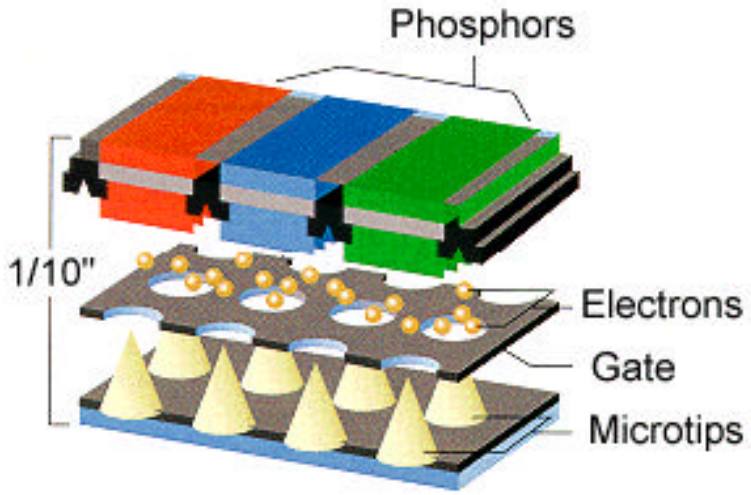


Fig.4 Structure of field emission display (FED).

2.3.4 VFD(Vacuum Fluorescent Display)

형광표시관(VFD)은 고진공의 용기에 cathode, grid, anode 전극을 형성하고 봉입한 3극관의 일종으로 cathode에서 방출하는 열전자가 grid 및 anode에 인가한 정전압으로 가속되어 anode에 도포한 형광체를 자극하여 발광시키는 원리이다.

액정에 비해 자기발광이기 때문에 보기가 쉽고 선명한 색상표시가 가능한 특징을 가지는 VFD는 동작온도가 -40 ~ 85℃로 넓혀져 수명이 1만시간 이상의 고신뢰성의 특성을 가지고 있으며, 표시색은 종래의 청록색발광의 형광체를 사용한 단색표시 외에 청색·황색·오렌지색·적색 등의 발광색을 가지며 저속전자선발광 형광체의 개발로 여러 가지 색표시가 가능하다.

2.3.5 ELD(Electro Luminescence Display)

ELD는 ZnS, CaS 등 반도체재료에 전계를 가했을 경우 일어나는 발광상을 이용한 디스플레이로, 74년 일본 샤프가 고휘도의 장수명 박막 EL소자를 발표한 이래 많은 연구에 의해 EL디스플레이의 실용화가 급진전되었다.

EL표시판(electro luminescent panel)의 기존구조는 투명유리와 투명전극으로 된 표면측 유리판과 금속전극을 증착한 배면유리판 사이에 발광층을 샌드위치처럼 끼워 만든 컨덴서 구조로 전극사이의 발광층에 전압을 인가하여 투명전극측으로 빛이 나오도록 한 고체발광소자이다. EL발광층이 투명하며, 자발광형 이기에 때문에 항공우주용 디스플레이등의 수요가 기대된다.

3. 실험 방법

3.1 MOD법에 의한 형광체 분말 합성

본 실험에 앞서, 먼저 여러 예비시험을 거쳐 적절한 원료와 용매를 선택하였다. zinc acetate의 solvent로 2-ethylhexanol acid를 이용하여 화학조성비에 맞게 평량한 zinc acetate를 교반기를 이용하여 용해시키고, manganese acetate를 8mol%로 평량하여 80℃에서 4시간 가열하면서 교반하였다. 교반 후 soap이 생성되는 현상을 방지하기 위해 xylene을 투여하고, ethyl silicate를 평량하여 80℃에서 4시간 가열하면서 재교반 하였다.

이 시료를 100℃에서 160℃ 까지 20℃씩 증가시키면서 8시간씩 건조를 실시하였고, 건조된 시료는 각각 800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃에서 열처리하였으며 각 온도에서 4시간 유지 후 노냉하였다. Fig.5에 MOD법을 이용한 Willemite 형광체 합성 공정도를 나타내었다.

3.2 고상합성법에 의한 형광체 분말 합성

MOD법에 의한 형광체 특성을 비교하기 위해 일반적으로 행하는 고상합성법을 이용하여 형광체 분말을 합성하였다. 출발 물질로 zinc oxide(ZnO)와 silicon dioxide(SiO_2)를 화학조성비에 맞게 평량하고, 마노유발을 사용하여 고르게 혼합·분쇄한 후, 1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃에서 열처리를 실시하였으며 각 온도에서 4시간 유지 후 노냉하였다.

3.3 형광체 분말 특성 분석

열처리 온도에 따른 발광특성을 분석하기 위해 PL(photoluminescence)을 측정하였다. 유리기판 위에 글리세린을 바르고 초음파 분무기를 이용하여 균일하게 분말을 도포시켜 시편을 만들었으며, 254nm의 여기원을 사용하 측정하였다.

온도에 따른 형광체 분말의 중량감소와 분해·합성 및 상전이에 대한 분

석을 위해 TG-DTA(thermal gravimetric-differential thermal analyser) 분석을 실시하였다.

각각의 온도에서 열처리한 분말은 XRD(X-ray diffractometer)로 상합성을 확인하였고, SEM(scanning electron microscope)으로 입자의 크기와 형상에 대해 관찰하였다. 또, 활성제인 Mn의 농도를 4mol% 12mol%로 조절하여 Mn 농도에 따른 발광특성을 분석 하였다.

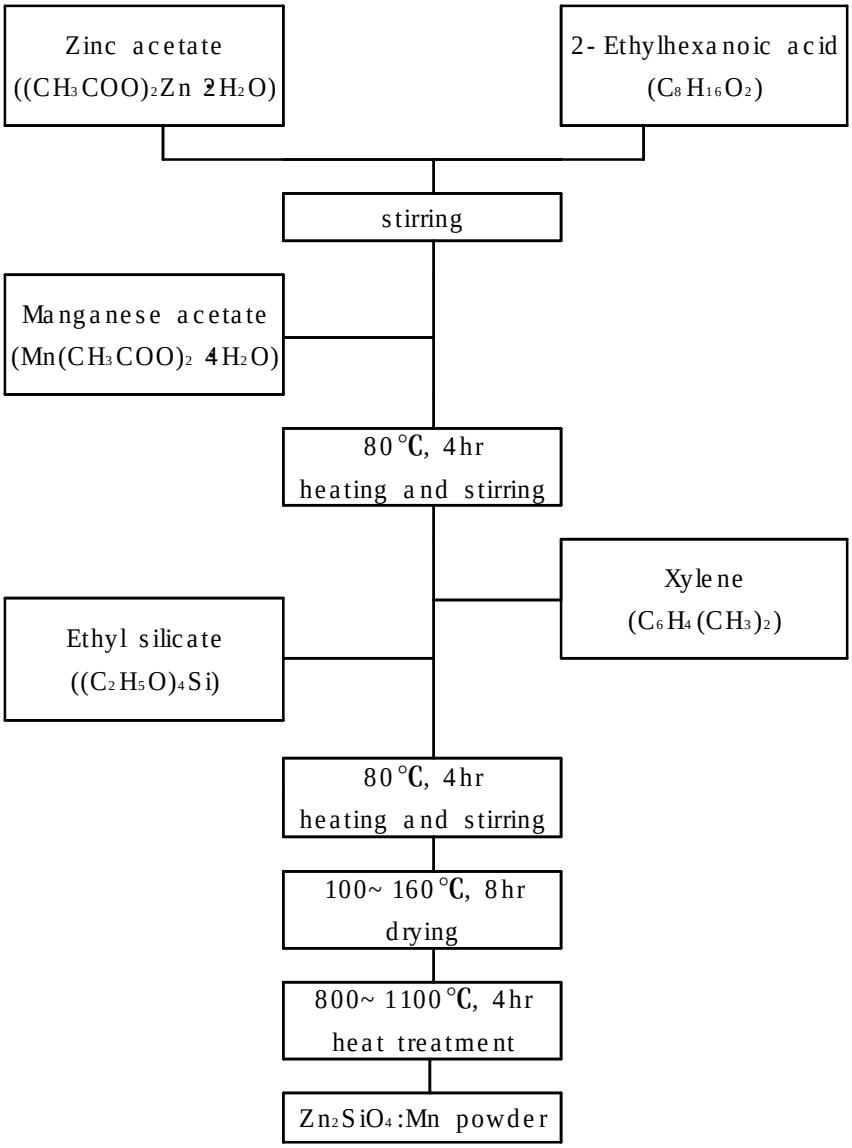


Fig.5 Flow diagram for MOD process for the Willemite powder.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 열처리 조건에 따른 형광체 물성.

MOD법에 의해 합성된 분말을 공기중에서 10℃/min의 속도로 1200℃까지 승온시키면서 TG-DTA 분석을 실시하였다. Fig.6은 TG-DTA 분석 결과로 400℃ 전후에서 50% 정도의 급격한 중량 감소를 보이고 있어 400℃ 부근에서 대부분의 유기물이 분해·제거됨을 알 수 있다. 또한 925℃에서 강한 흡열반응이 나타나고 있는 것으로 보아, 1000℃ 이하에서 합성이 완료되었음을 알 수 있다.

XRD 분석 결과(Fig.7), 800℃에서 열처리한 형광체에서는 ZnO(Zincite) 상이 공존하고 있었으며, 900℃에서도 강도는 약하지만 ZnO peak이 나타났다. 1000℃에서는 ZnO peak이 나타나지 않아 Willemite 단일상이 합성되었음을 알 수 있으며 TG-DTA 결과를 잘 반영해 주고 있다.

Willemite 형광체 분말의 입자 크기 및 형상을 관찰하기 위해 SEM 이미지를 촬영하였다.(Fig.8) 800℃에서 열처리한 분말은 입자가 응집된 상태로 있고 형상이 균일하지 못하지만, 1000℃에서 열처리한 분말은 입자가 비교적 균일한 구형으로 0.5㎛이내의 미세한 입자를 형성하고 있다. 1100℃에서 열처리한 분말은 약간 소결이 진행된 상태로 보이며 입자크기도 한층 커졌음을 확인 할 수 있다.

발광 특성을 분석하기 위한 PL 측정 결과(Fig.9) 520nm 대의 녹색 영역에서 발광강도가 최대치를 나타냈으며, 열처리 온도가 800℃에서 1100℃로 증가함에 따라 발광강도가 2배 가량 증가했으며 1000℃에서 최대치를 나타내었다. 이 측정 결과에서 1100℃에서 열처리한 분말은 1000℃에서 열처리한 분말보다 약간 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 입자간에 소결이 진행되어 표면적이 작아지므로 발광할 수 있는 면적이 작아져서 발광 효율이 떨어지는 것으로 사료된다.

4.2 Mn 농도에 따른 형광체 물성.

활성제 Mn의 농도에 따른 Willemite 형광체의 발광 특성을 PL을 이용하여 측정하였다. 4mol%, 6mol%, 8mol%, 10mol%, 12mol%의 농도로 합성한 Willemte 형광체를 1000℃에서 4시간 열처리한 후 PL을 측정하여 Fig.10에 도식화 하였다. Mn의 함량이 증가함에 따라 발광 강도가 증가하다가 8mol%에서 최대치를 보이고 있으며, 8mol%를 기준으로 Mn의 농도 증가에 따라 발광 강도는 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이는 활성제인 Mn의 농도가 높아지면, 활성제들이 응집하거나 이온대를 형성함에 따른 비발광 중심의 형성 및 killer로의 변환이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.[2) 3)]

4.3 고상합성법으로 제조된 형광체 물성.

고상합성법에 의해 합성한 Willemite 형광체의 XRD 분석 결과(Fig.11), 1200℃ 이하에서 열처리한 형광체에서는 ZnO(Zincite) 상과 합성되지 않은 SiO_2(silicon dioxide)상이 나타났다. 1300℃에서는 ZnO peak이 나타나지 않아 Willemite 단일상이 합성되었음을 알 수 있다.

Willemite 형광체 분말의 입자 크기 및 형상을 관찰하기 위해 SEM 이미지를 촬영하였다.(Fig.12) 1000℃에서 열처리한 분말은 비교적 고른 형상을 하고 있지만, 열처리 온도가 증가함에 따라 소결이 진행되어 입자가 급격히 커지고 형상 또한 불균일 해진다.

발광 특성을 분석하기 위한 PL 측정 결과(Fig.13) 520nm 대의 녹색 영역에서 발광강도가 최대치를 나타냈으며, 열처리 온도가 1200℃에서 최대치를 나타내었다. 이 측정 결과에서 1300℃에서 열처리한 분말은 1200℃에서 열처리한 분말보다 약간 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 고온 휘발이 발생하며 입자간에 소결이 진행되어 표면적이 작아지므로 발광할 수 있는 면적이 작아져서 발광 효율이 떨어지는 것으로 사료된다.

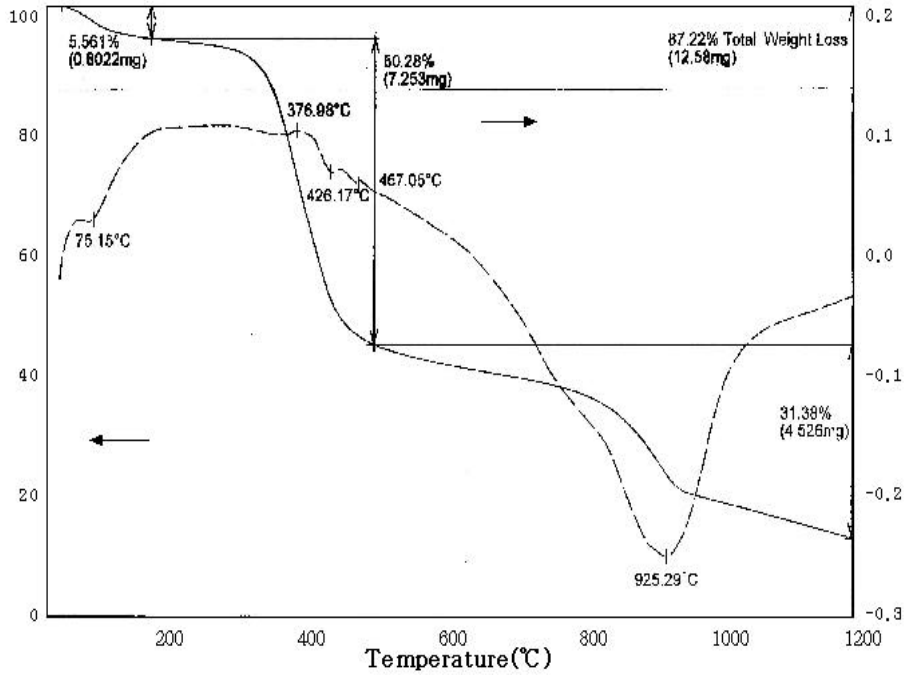


Fig.6 TG-DTA curves of the Willemite powder.

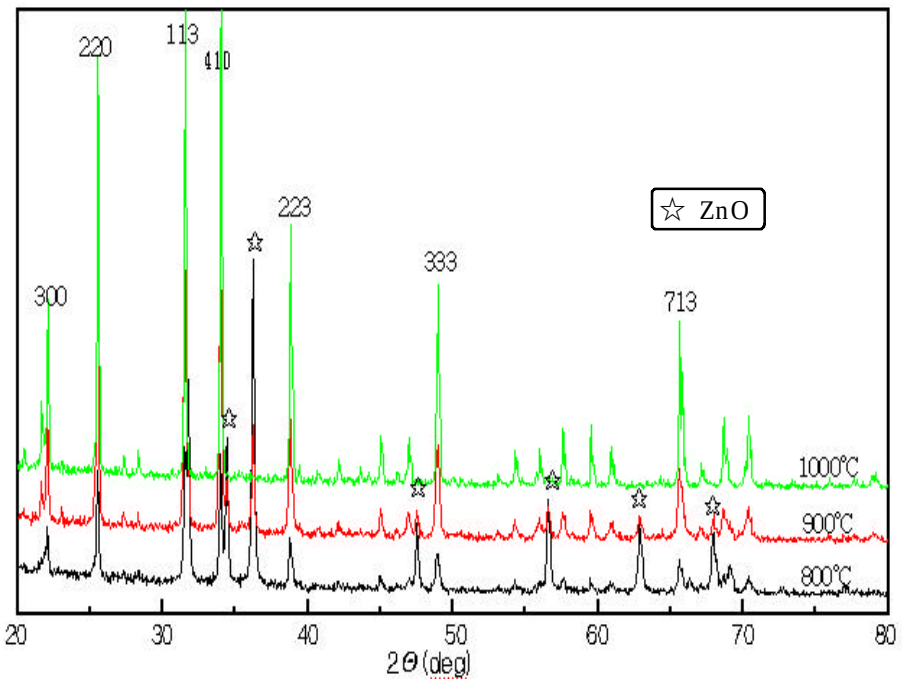
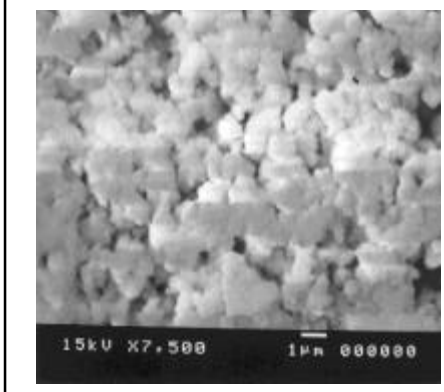
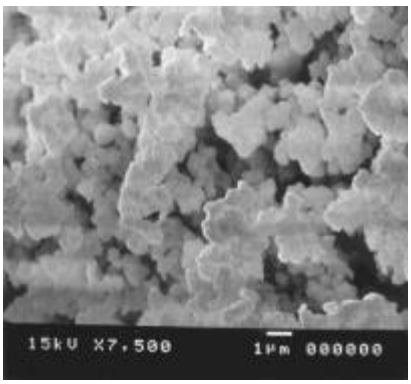


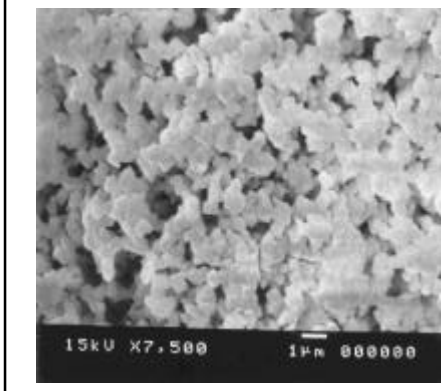
Fig.7 XRD patterns of the Willemite powders prepared by the MOD process and treated at various temperatures.



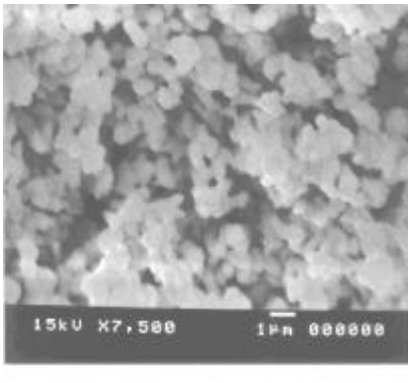
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.8 SEM images of the Willemite powders prepared by the MOD process and treated at (a) 800℃, (b) 900℃ (c) 1000℃ and (d) 1100℃.

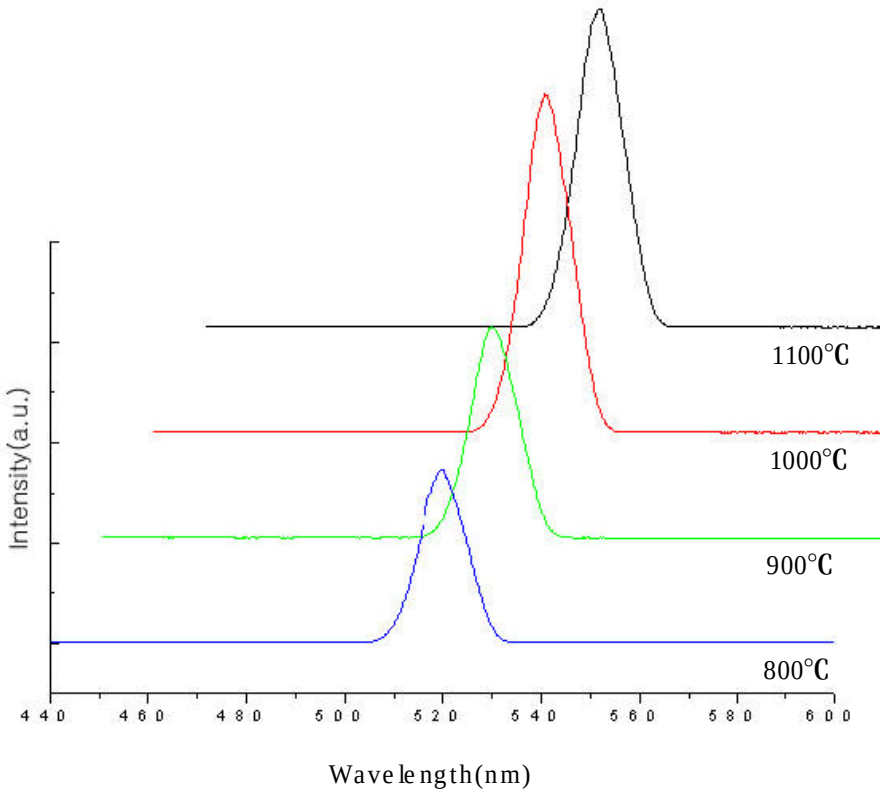


Fig.9 PL Analysis of the Willemite powders prepared by the MOD precess and treated at various temperatures.

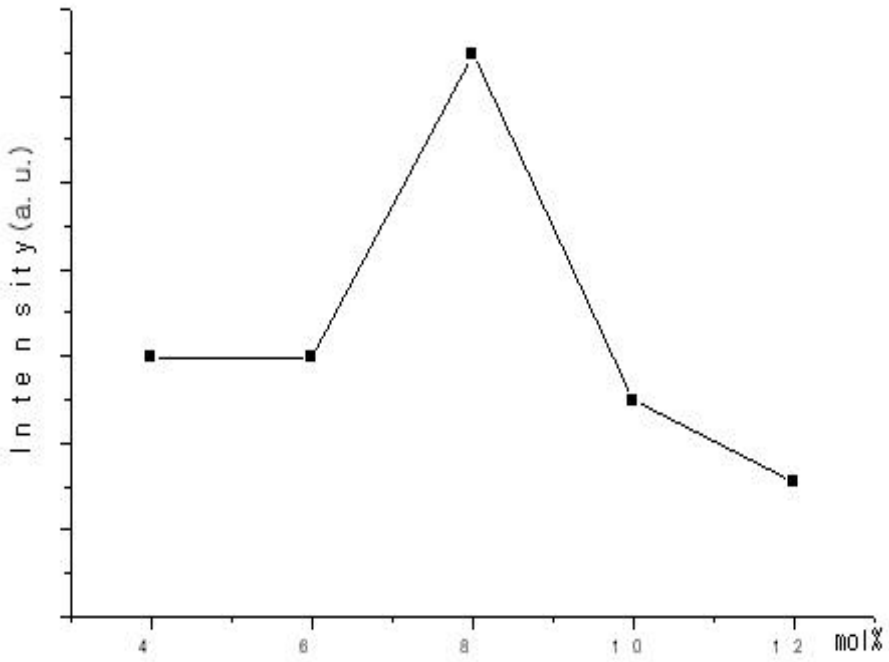


Fig.10 PL intensity of the Willemite powders prepared by the MOD process for various Mn contents.

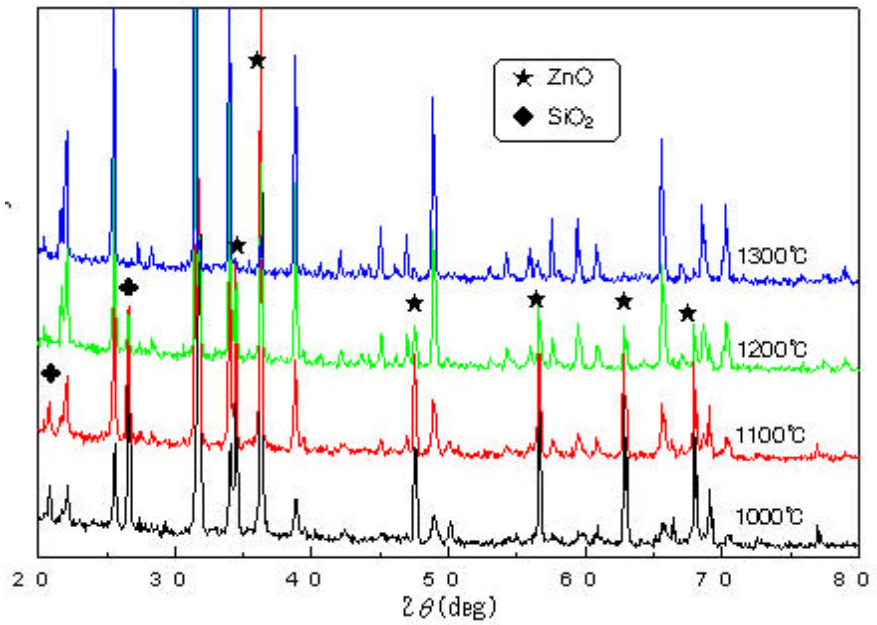
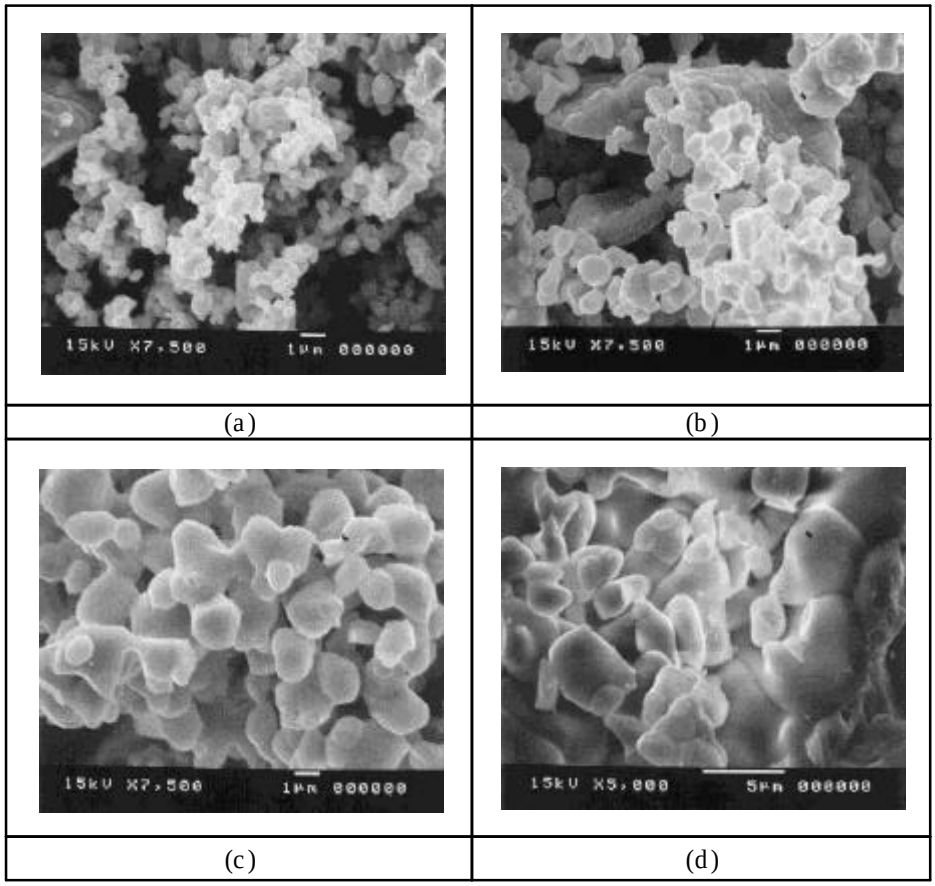


Fig.11 XRD patterns of the Willemite powders prepared by the solid state reaction process and treated at various temperatures.



(a) (b)

(c) (d)

Fig.12 SEM images of the Willemite powders prepared by the solid state reaction process and treated at (a) 800℃, (b)900℃ (c) 1000℃ and (d) 1100℃.

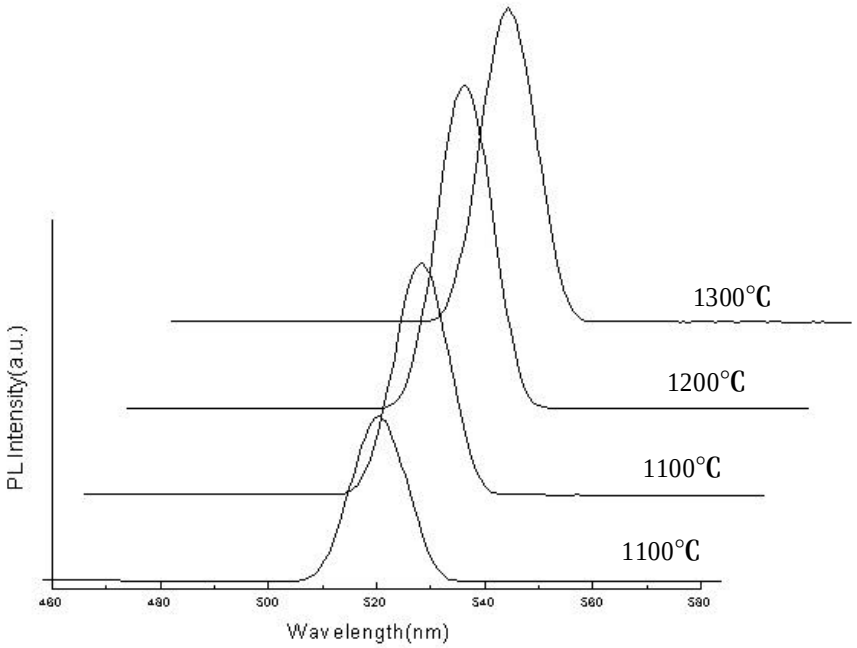


Fig.13 PL Analysis of the Willemite powders prepared by the solid state reaction process and treated at various temperatures.

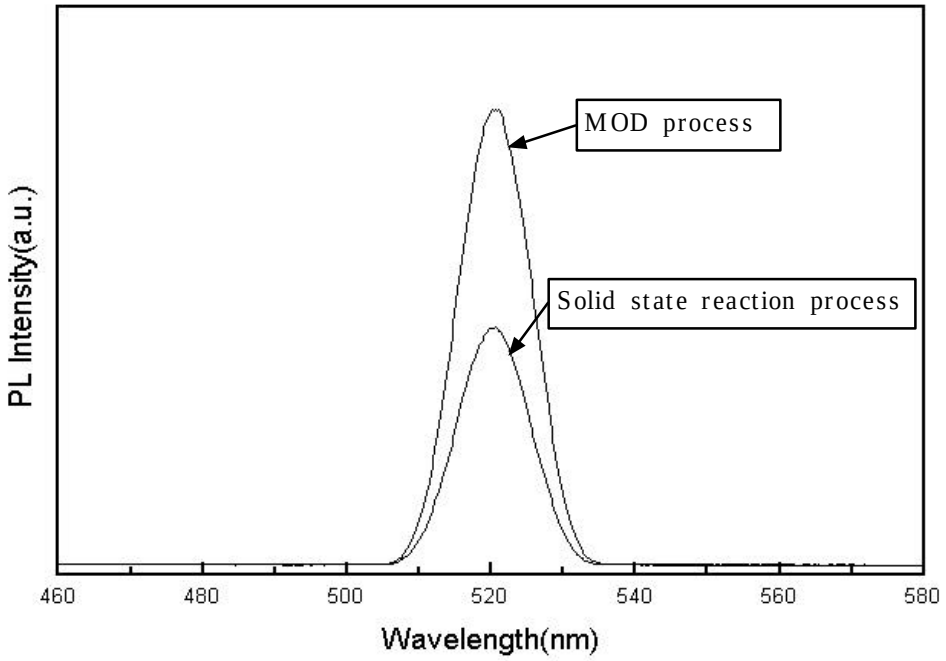


Fig.14 PL intensity comparison for the powders prepared by various processes.

5. 결 론

습식화학적 분말합성법중의 하나인 MOD법을 이용하여 Willemite 녹색 산화물(Zn_2SiO_4:Mn) 형광체를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MOD법을 이용한 Willemite 합성에서는 900℃전후에서 공존하는 ZnO 상이 제거되며, 1000℃ 이하에서 합성이 완료되어, 고상합성법과 비교할 때 약 300℃ 이상 소성 온도를 낮출 수 있었다.

2. MOD법으로 합성한 Willemite 형광체 분말입자는 비교적 고르게 구형의 형상을 하고 있으며, 0.5㎛ 이하의 미세한 입자를 형성하여 발광할 수 있는 표면적이 넓어져서 발광 효율이 높아지고, 미세하면서 결정성이 높아 균일한 발광 성질을 나타낼 수 있었다.

3. 소성온도가 증가함에 따라 발광강도는 증가하여 1000℃에서 최대값을 나타내었으며, 1100℃에서 열처리한 분말은 입자간에 소결이 진행되어 발광할 수 있는 표면적이 작아져서 1000℃에서 열처리한 분말보다 발광 효율이 약간 떨어지는 것으로 사료된다.

4. Mn 함량을 4 12mol%로 변화시킨 데이터에서는 Mn의 함량이 증가함에 따라 발광 강도가 증가하여 8mol%에서 최대치를 보이고 있으며, 8mol%를 기준으로 Mn의 농도 증가에 따라 발광 강도는 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이는 활성제인 Mn의 농도가 높아지면, 활성제들이 응집하거나 이온대를 형성함에 따른 비발광 중심의 형성 및 에너지 준위로 여기하는 것을 방해하는 killer로 작용하는 것으로 사료된다.

5. 고상합성법으로 합성한 Willemite 형광체는 1200℃ 이하에서 미반응 SiO_2 상과 ZnO 상이 나타나며, 1300℃ 에서 Willemite 단일상을 합성할 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 급격히 증가하고, 불균일한 형상을 나타내며, 발광강도는 1300℃에서 열처리한 분말이 1200℃에서 열처리한 분말보다 약간 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는

열처리 온도가 증가함에 따라 Zn 휘발이 발생하고 입자간에 소결이 진행되어 발광할 수 있는 표면적이 작아져서 발광 효율이 떨어지는 것으로 사료된다.

6. MOD법으로 합성한 형광체와 고상합성법으로 합성한 형광체를 1000℃에서 소성 후, 발광강도를 비교하였을 때 약 2배의 강도 차이를 보였다. 이는 고상합성법의 높은 소성온도와 이에 따른 미반응 SiO_2, ZnO 존재, 그리고 불균일한 형상으로 인해 나타나는 결과인 것으로 사료된다.

본 연구에서는 MOD process로 Willemite 녹색 산화물 형광체를 제조하므로써 합성온도를 1000℃로 낮추었으며, Mn 함량을 조절하여 발광특성을 분석한 결과 8mol%에서 최대치를 나타냄을 확인하였다.

참고 문헌

1) Morell, A. ; El Khiati, N. : J. Electrochem. Soc. 1993, 140, 2019.

2) L.Ozawa : J. Electrochem. Soc., 1979, 126, 106.

3) L.Ozawa, ; H.Forest, P.M.Jaffe, ; G.Ban : J. Eectrochem. Soc., 1971, 118, 482.

4) Barthou, C. ; Benoit, J. ; Benalloul, P. ; Morell, A. : J. Electrochem. Soc 1994, 141, 524.

5) Perkins, H. K. ; Sienko, M.J. : J. Chem. Phys. 1967, 46, 2398.

6) Chang, I. F. ; Brownlow, J. W. ; Sun T. I. ; Wilson, J. S. : J. Electrochem. Soc. 1989, 136, 3532.

7) Minami, T. ; Kubota, Y. ; Miyata, T. : Proceedings of then 18th International Display Research Conference. Seoul, Korea, Sep 1998.

8) Stevels, A. L. ; Vink, A. T. : J. Lumin. 1974, 8, 443.

9) Pappalardo, R. G. ; Miniscalco, W. J. ; Peters, T. E. ; Lee, K. : J. Lumin 1993, 27, 87.

10) **장창섭** ; **오근호** ; **이종근** : **세라믹학회지** 1984, Vol. 21, No. 3.

11) Chang, H. ; Park, H. D. ; Sohn, K. S. ; Lee, J. D. submitted to JKPS.

12) Robbins, D. J. ; Casewell, N. S. ; Avouris, E. A. ; Giess, E. A. ; Chang, I. F. ; Dove, D. B. : J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 2784.

13) Goded, O. ; Heimbrotdt, W. ; Thong, D. D. Pgys. Stat. Sol. (B) 1984, 126, 159.

14) Li, H. ; Komareni, S. ; White, W. B. ; Roy, R. ; Gatch, D. B. ; Dennis, W. M. ; Meltzer, R. S. Extended Abstract, The 3rd International Choference on the Science and Technology of Display Phosphors ; Huntington Beach, California, Nov. 1997, p21.

15) **박응석** ; **장호정** ; **조태환** : **한국재료학회지** 1999, Vol. 9, No. 1.

16) Watanabe, T. ; Ioth, S. ; Ohtsu, K. ; Yokoyama, M. ; Taniguchi, M. Jpn. J. Appl. Phys. 1993, 32, 3955.

17) Shea, L. E. ; Datta, R. K. ; Brown, J. J. : J. Electrochem. Soc. 1995 141, 1950.

18) Dawson, W. J. : Ceramic Bull. 67(10), 1988, 1673-1678.

감사의 글

오늘이 있기까지 부족한 저를 깨우쳐 주기 위해 질책과 독려를 아끼지 않으셨던 이병우 지도교수님께 먼저 깊은 감사의 말씀을 올립니다. 그리고 본 논문의 완성을 위해 질의와 격려를 아끼지 않고 은혜로써 심사해주신 김영식 교수님, 김윤해 교수님께도 깊이 감사드립니다. 또, 각별한 관심과 세심한 배려로 항상 많은 도움을 주신 문경만 교수님, 최일동 교수님, 이성열 교수님께도 감사 드립니다.

바쁜 업무 속에서도 학위과정을 끝까지 마무리 할 수 있도록 배려와 격려를 아끼지 않으셨던 서승정 사장님과 임창섭 실장님, 김지언 전팀장님께 감사드리며, 상수씨, 광종씨, 정환씨에게 고마움을 전하고 싶습니다.

학위 과정동안 큰 힘이 되어준 경태, 경식이에게 고마움을 전하며, 특히 힘든 실험을 성심 성의껏 헌신적으로 도와준 국상이, 석민이에게 고마움을 표합니다.

병철이, 계음이, 영길이, 기학이 이하 많은 초등·중학교 동기들과 상웅이, 동호, 임권이, 백현이, 은우 이하 많은 고등학교 동기들, 그리고 한국해양대학교 재료공학과 동기·후배들과 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

현재의 제가 있기까지 헌신적인 희생과 사랑으로 힘든 삶을 살아오신 어머니께 고개 숙여 감사드리고, 항상 큰 힘이 되어준 누님, 두 형님 내외분께 이 지면을 빌어 감사드립니다.

멀리서 저를 지켜봐 주시며 사랑으로 대해주신 장인 어른, 장모님께 감사드리며, 마지막으로, 어렵고 힘든 가운데 언제나 사랑과 정성으로 뒷바라지 해준 사랑하는 나의 아내에게 조금이나마 보답이 되기를 바라면서 이 논문을 바칩니다.

2001년 1월 이선길 올림.