

## 졸-겔법에 의한 $Zn_2SiO_4:Mn$ , Al 녹색 형광체의 제조 및 발광 특성

성부용 · 한정화\* · 박희동<sup>†</sup> · 김대수\*\*

한국화학연구원 화학소재부

\*한라대학교 교양과정부

\*\*충북대학교 화학공학과

(2000년 12월 18일 접수, 2001년 4월 13일 승인)

### Preparation and Luminescence Properties of $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ Green Phosphors by Sol-gel Technique

Bu Young Seong, Cheong-Hwa Han\*, Hee Dong Park<sup>†</sup> and Dae Soo Kim\*\*

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

\*Department of Chemistry, Halla University, Wonju, Kangwon-do 220-712, Korea

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

(Received December 18, 2000, Accepted April 13, 2001)

#### 초 록

PDP(Plasma Display Panel)용 녹색 형광체인  $Zn_2SiO_4:Mn$ 에 co-dopant로 Al을 첨가하여 졸-겔법으로 합성하였다. 졸-겔법으로 제조한 형광체는 기존의 고상 반응에 의해 합성된 경우보다 낮은 온도(1000-1100°C)에서  $Zn_2SiO_4$  단일상을 형성하였으며, 300-500 nm의 비교적 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 또한, co-dopant인 Al을 첨가함으로써 발광휘도를 향상시키고, 잔광시간을 줄일 수 있었다. 한편, TEOS의 가수분해 시  $H_2O/TEOS$  비율을 조절하여 발광의 최적 조건을 조사하였다.

#### ABSTRACT

The  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors were synthesized using sol-gel technique in order to improve the performance of green emitting phosphors for plasma display panel (PDP). We consider Al as a candidate for co-dopants which replaces Si. We have found that the phosphor powder with uniform shape (300-500 nm) shows the maximum luminescent intensity when it is prepared with sol-gel method and fired at relatively low temperature (1000-1100°C). In particular, Al co-doped  $Zn_2SiO_4:Mn$  phosphors have enhanced the emission intensity and decreased decay time. We have also controlled  $H_2O/TEOS$  molar ratio to obtain the optimum condition of TEOS hydrolysis in our sol-gel process.

**Key words :** Phosphor, Al co-doping,  $Zn_2SiO_4:Mn$ , Sol-gel technique

#### 1. 서 론

정보화 시대를 살아가고 있는 우리는 90% 이상의 정보를 시각 매체를 통해서 얻고 있다. 다양한 정보를 제공해 주는 시각매체로서는 책, 신문, TV, 전광판 등 여러 가지가 있지만, 특히 전자 통신 기술의 발달로 인하여 TV나 컴퓨터 모니터 등과 같은 디스플레이는 전기 신호로 된 영상 정보들을 빛 신호로 변화 표시해 주는 전달 매체이다.<sup>1)</sup> 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 정보표시용 디스플레이는 음극선관(CRT)이 주를 이루고 있지만, 큰 부피와 무게 그리고 높은 구동전압으로 인한 불리한 점이 많아 평판 디스플레이의 개발이 절실히 요구되고 있다. 이 중 플라즈마 디스플레이

패널(Plasma Display Panel, PDP)은 얇고 가벼운 대화면 평판 디스플레이로서 디지털 방송으로 대표되는 21세기 멀티미디어 시대의 표시소자로 각광받고 있다.

PDP용 녹색 형광체에는 Mn이 도핑된  $BaAl_{12}O_{19}$ 와  $Zn_2SiO_4$ 가 있다. 이 중  $Zn_2SiO_4:Mn$ 은  $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 보다 여러 가지 면에서 우수한 물성을 가지고 있으나, 잔광시간이 PDP용 형광체로 사용되기에는 다소 긴 편이다.

$Zn_2SiO_4:Mn$ 은 결정학적으로 willemite 구조를 가지며, Zn와 Si가 각각 4개의 산소원자로 둘러싸인 정사면체 배위를 이루고 있다. 또한 두 개의 Zn는 서로 환경이 다른 배위를 가지며 약간 일그러진 사면체 구조를 이루게 된다. Perkins 등은 전자스핀공명 연구를 통하여 willemite 구조를 갖는  $Zn_2SiO_4:Mn$ 에서 Mn 이온이 결정구조상 다른 두 개의 Zn 이온 자리에 치환된다는 것을 확인하였다.<sup>2)</sup>  $Zn_2SiO_4:Mn$  녹

<sup>†</sup>Corresponding author : hdpark@pado.kriect.re.kr

색 형광체의 발광중심(emitting center)은 미량 함유된 Mn이 4개의 산소와 사면체 배위를 이룬 결정장(crystalline field)에서  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 의 전이에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup>

일반적으로 형광체는 고상 반응에 의해 제조되는데, 이 제조법은 고온에서 긴 시간 동안의 열처리를 요구한다. 이 과정은 결과적으로 형광체 입자의 응집을 초래하게 되어 볼 밀링(ball milling)과 같은 분쇄공정이 필요하게 된다. 이러한 분쇄공정은 형광체 표면에 손상을 입히게 되거나 불순물이 섞여 입자의 형상과 결정성에 크게 의존하는 형광체의 발광특성을 저하시키게 된다.<sup>4)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 여러 연구자들에 의해 다양한 제조방법이 연구되고 있다.<sup>5-8)</sup>

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체를 제조하였다. 졸-겔법은 분자단위의 반응물을 사용하기 때문에 처음에 순수한 화합물을 사용하면 매우 높은 순도의 최종 생성물을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 건조 겔(xerogel)을 얻기 전까지의 모든 반응물이 용액 상에서 진행되기 때문에, 생성물로 얻는 건조된 겔과 이로부터 얻는 최종 고상 물질은 매우 균일한 조성을 갖게 된다. 또한, 기존의 고상 반응에 비하여 비교적 낮은 온도에서 합성할 수 있으며, 생성물의 입도를 조절할 수 있다.<sup>9)</sup>

한편,  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 발광특성을 향상시키기 위해 co-dopant를 첨가하였다.  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체에 적합한 co-dopant로는 우선, Zn 자리를 치환하는 전이금속이온과 알칼리토금속원소가 일반적으로 잘 알려져 있으며, Si 자리를 치환하여 발광효율에 긍정적인 영향을 미치는 원소군으로 Ga, Al, Ge 등이 있다. 최근 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 보고하였다.<sup>10)</sup> 따라서, 여러 co-dopant 중에서 Al을 선택하여 그 농도에 따른 발광특성의 변화를 조사하였고, 출발물질의 하나인  $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS)의 최적의 가수분해 조건을 찾기 위해 물과 TEOS의 비율을 조절하였다.

## 2. 실험방법

Al이 첨가된  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체는 출발물질로 고순도 tetraethylorthosilicate(TEOS,  $Si(OC_2H_5)_4$ ), zinc nitrate, manganese(II) nitrate, aluminum nitrate 및 lithium nitrate를 사용하여 합성하였다. 이 때,  $Li^+$ 는  $Zn_2SiO_4:Mn$ 에  $Al^{3+}$ 가 co-doping되면서  $Si^{4+}$  자리로 치환될 때의 산화상태를 맞춰 주기 위한 보강제로써 첨가하게 된다.

Fig. 1은 졸-겔법에 의해  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  형광체를 제조하는 개략적인 공정도이다. 합성방법은 먼저 일정량의 TEOS를 에탄올에 용해시키고, 여기에 zinc, manganese, aluminum 및 lithium nitrate를 일정량의 물에 녹여 혼합하였다. HCl로 pH를 1로 조절한 후, 혼합액을 65°C의 항온조에서

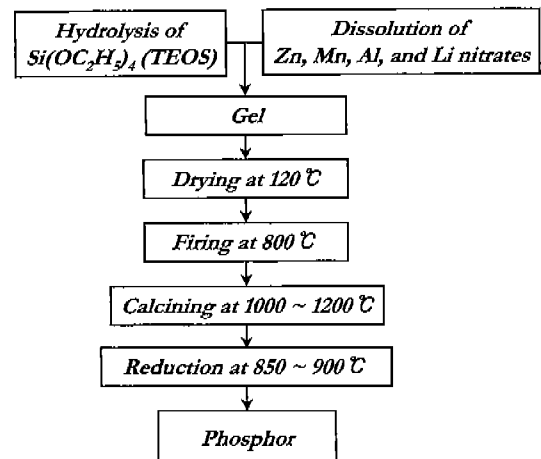


Fig. 1. Flow chart of the sample preparation of  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors by using sol-gel technique.

환류시켜 장시간 가열하여 겔을 형성시킨다. 겔 상태의 시편을 120°C에서 24시간 건조한 후, 800°C에서 4시간 1차 열처리하여 분쇄하였다. 이를 다시 1100°C에서 6시간 소성·분쇄한 후, 900°C에서 1시간 환원처리 하였다. 이 때, Mn 이온 모두를  $Mn^{2+}$ 로 환원시키기 위해서 5%  $H_2/N_2$  혼합가스를 사용하였다. 환원 처리된 분말이 모두 흰색을 띠는 것으로부터 Mn 이온의 산화 상태가  $Mn^{2+}$ 로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

졸-겔법으로 합성된 시료의 특성은 다음과 같이 조사하였다. 열처리한 시료의 결정성을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 X-선 회절무늬를 측정하였다. 분말의 입자 크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30S FEG)을 사용하여 관찰하였다. 형광체의 발광특성은  $D_2$  램프를 내장한 고진공 형광 분광 광도계(VUV photoluminescence spectrometer)로 실제 PDP의 환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147 nm 여기광원으로 측정하고, 상용의  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체(Nemoto 사)와 비교·분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 빛 발광 거동은 여기광원에 강하게 의존한다. 즉, 254 nm(자외선 영역)로 여기하면 Mn 이온의 농도가 12 mol%에서 최대 발광강도를 나타내고, 147 nm(진공 자외선 영역)의 여기에 의해서는 훨씬 낮은 농도인 2 mol%에서 최대 발광강도를 유지한다고 알려져 있다.<sup>11)</sup> 이러한 자외선과 진공 자외선 영역의 여기광원에 따른 빛 발광 거동의 차이에 관한 해석으로, 자외선 영역에서의 여기시에  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 발광 메커니즘은 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용에 의해 이루어지지만, 진공 자외선 영역에서는 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용이 아닌 다른

너지 이동과정, 즉 모체와 활성제사이의 상호작용이 먼저 일어나 자외선 영역과는 다른 발광 거동을 보이는 것으로 추정되었다.<sup>11)</sup>

졸-겔법으로 Al을 co-doping하지 않은 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체를 합성한 결과, 기존의 고상 반응으로 합성한 경우와 같이 2 mol%의 Mn이 도핑되었을 때 가장 높은 발광강도를 나타내는 것을 확인하였다. Fig. 2(a)에서 Mn의 농도가 증가하면서 최대 값이 장파장 쪽으로 이동하는 것은 결정장의 감소에 의한 것으로 볼 수 있다. 즉, 이온 반경이 큰 Mn<sup>2+</sup> 이온(0.66Å)이 상대적으로 작은 크기의 Zn<sup>2+</sup> 이온(0.60Å) 자리에 치환됨으로써 격자의 일그러짐이 생겨 Mn<sup>2+</sup> 양의 증가에 따라 빛 발광이 장파장 쪽으로 이동하는 것으로 설명할 수 있다.<sup>12)</sup> 따라서 Al을 co-doping할 때 Mn 농도를 2 mol%로 고정하였다.

Fig. 2(b)에 나타난 것처럼 Al이 1 mol% 첨가되었을 때

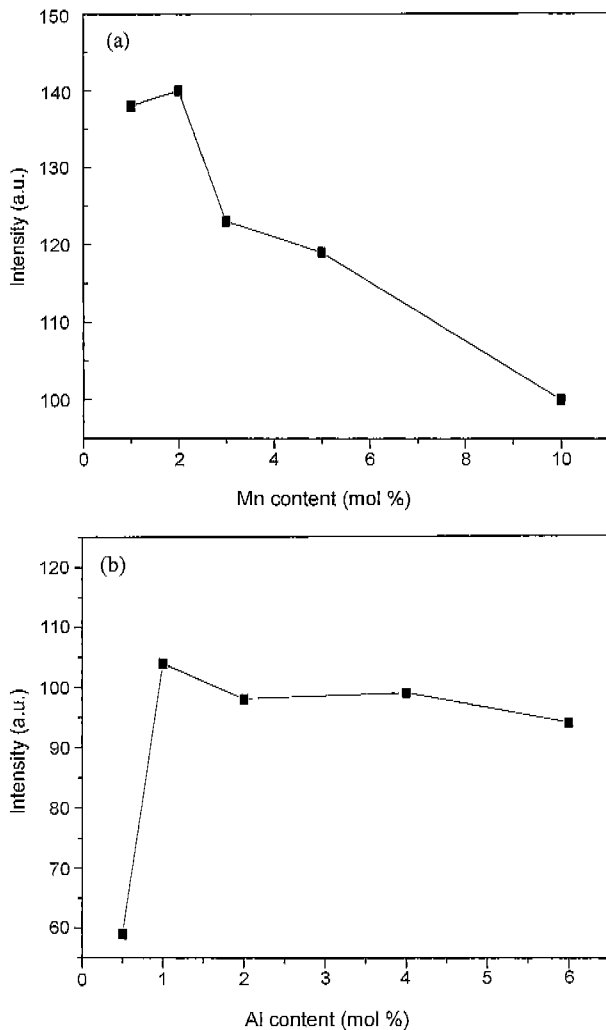


Fig. 2. Emission intensities of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn phosphors for various Mn concentrations (a) and of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al phosphors for various Al contents (b).

가장 높은 발광강도를 보여주었으며, 그 이상의 농도에서는 오히려 발광강도가 감소함을 볼 수 있다. Al의 co-doping에 의해 발광강도가 향상된 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 우선, co-dopant인 Al 이온은 일반적으로 willemite 구조에서 사면체 배위의 Si 자리에 치환되는데, 이 때 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 모체의 [SiO<sub>4</sub>]로부터 [AlO<sub>4</sub>]로의 비발광 전이가 일어난다고 알려져 있다.<sup>13)</sup> 이로부터, 새로이 형성된 [AlO<sub>4</sub>]의 발광 밴드와 Mn<sup>2+</sup> 이온의 흡수밴드가 겹쳐져 [AlO<sub>4</sub>]로부터 발광의 중심인 Mn 이온으로의 비발광 전이가 일어나 발광강도를 향상시키는 것으로 추정된다. 또 다른 가능한 이유로 Mn<sup>2+</sup> 이온 가까이 있는 Al<sup>3+</sup> 이온(반경: 0.39Å) Si<sup>4+</sup> 이온(반경: 0.26Å)과의 이온 반경차이로 인해 일그러진 [MnO<sub>4</sub>] 사면체의 결정장을 변화시켜 Mn<sup>2+</sup> 이온의 금지전이 일부 허락전으로 전환되어 발광강도를 향상시킨다고 볼 수 있다.<sup>13)</sup> 그러나 2 mol% 이상의 높은 Al 농도에서 발광강도가 오히려 감소하는 것은 부산물인 Zn(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>가 생기거나 미반응 물질인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 기인하는 것으로 판단된다.<sup>13)</sup>

졸-겔법으로 합성된 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al 형광체의 열처리 온도(800-1200°C)에 따른 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 800°C에서는 아직 반응하지 못한 ZnO(↓로 표시)의 피크들이 보이지만, 1000°C 이상에서는 미 반응물인 ZnO가 완전히 없어지고 단일한 willemite 상만이 형성되는 것을 알 수 있다. 1200°C 이상의 고온에서 열처리한 경우에도 X-선 산란 강도의 변화가 거의 없어 1000-1100°C의 경우와 비슷한 결정성을 보임을 알 수 있었다. 따라서, 졸-겔법으로 합성된 형광체는 1300°C 이상의 고온에서 열처리하는 고상 반응에 비해 상대적으로 낮은 온도에서도 결정성이 우수하고 단일한 상이 형성되는 것을 확인할 수 있다.<sup>7)</sup>

이렇게 다른 온도에서 열처리된 시료의 입자크기 및 형태

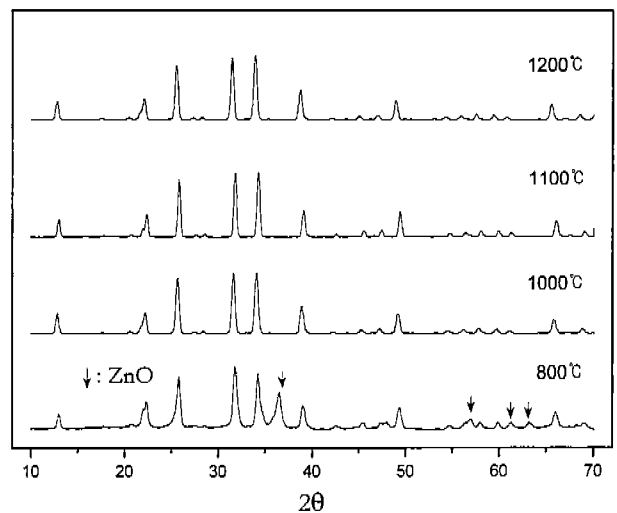


Fig. 3. XRD patterns of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al powders in various calcining conditions.

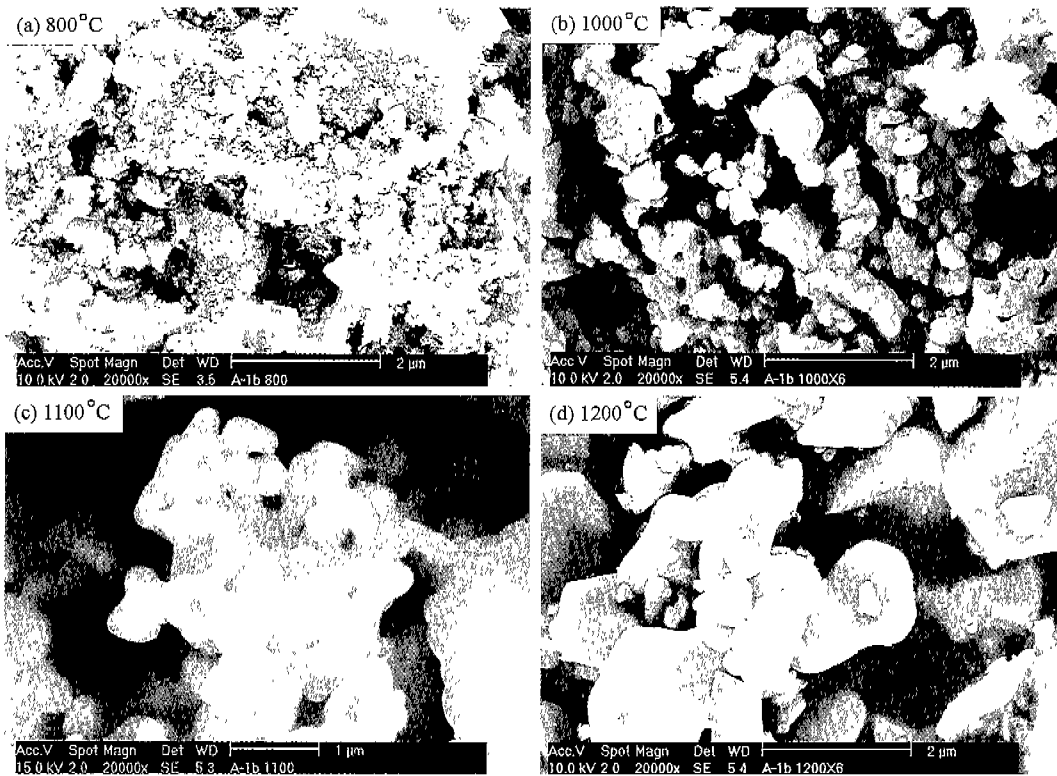


Fig. 4. SEM photographs of  $Zn_2SiO_4:Mn,Al$  phosphors in various calcining conditions.

를 전자 주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 800°C에서는 아직 결정이 제대로 형성되지 않아, 불규칙한 형태를 보이지만, 열처리 온도의 증가에 따라 일정한 형태를 갖게 되면서 1100°C에서는 구형의 작은 입자(평균 입경: 300-500 nm)가 응집하여 비교적 균일한 분포를 이루는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 1200°C 이상의 고온에서는 급격한 입자의 성장이 일어나 1-2  $\mu m$  이상의 입자가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 TEOS의 가수분해 시,  $H_2O$ 와 TEOS의 비율에

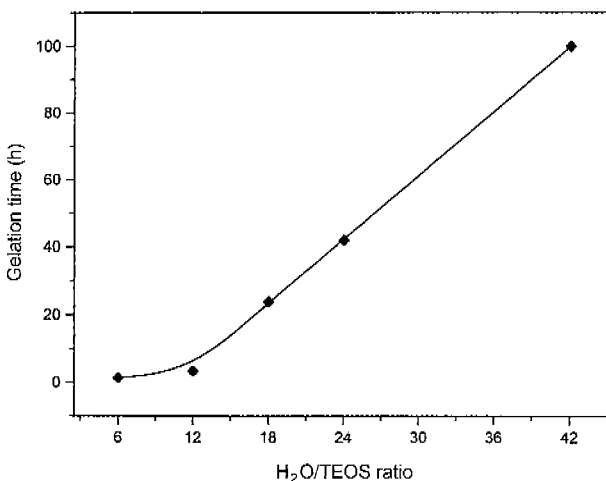


Fig. 5. Gelation time as a function of  $H_2O/TEOS$  ratio.

다른 겔화 시간(gelation time)의 변화를 나타낸 그래프이다. TEOS에 대한 물의 비율이 증가함에 따라 겔화 시간이 증가한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 금속알콕사이드를 이용하여 겔 성형체를 만들 때 일어나는 반응에는 가수분해와 축중합반응이 있다. 이 두 반응은 동시에 일어나며 졸 용액이 유동성을 잃게 되면서 겔화가 일어난다. 이 때 사용 용매, 물의 양, 촉매의 종류 및 양 등이 반응속도의 인자가 된다.<sup>15)</sup> TEOS와 같이 가수분해 속도가 매우 느린 경우에는 산 또는 염기성 촉매를 쓰는데, 본 연구에서는 HCl을 이용하여  $pH \approx 1$ 로 조절하였다. 일반적으로 이와 같은 조건에서 TEOS를 가수분해하면 고분자 실리카 유리와 같은 규칙적인 망상구조가 생성된다고 알려져 있다.<sup>9)</sup> 가수분해를 위해 첨가하는  $H_2O$ 양은 금속알콕사이드의 알킬기 몰수 이상(TEOS의 경우: 4몰)이 첨가될 때는 3차원적인 축중합반응이 일어나 구상의 입자를 얻을 수 있다.<sup>15)</sup> 따라서,  $H_2O/TEOS$ 의 비율이 4:1 이상인 경우에는  $H_2O/TEOS$  비율 증가에 따른 입자의 형태와 크기에는 큰 변화가 없으나, 졸 용액의 농도를 묽게 하여 급격한 겔의 형성을 막을 수 있다. 그러나 일정한 농도 이하로 묽은 졸을 합성하면, 졸이 안정하여 상당 기간동안 겔 상태로 전이하지 않게 된다.<sup>9)</sup>

또한, TEOS 가수분해 시  $H_2O$ 양의 최적 조건을 찾기 위해  $H_2O/TEOS$ 의 비율에 따른 발광강도의 변화를 측정하였다. Fig. 6에 의하면  $H_2O/TEOS$  비율이 30/1-36/1의 영역에서 가장 높은 발광강도를 보이는데, 이는  $H_2O$ 양의 증가

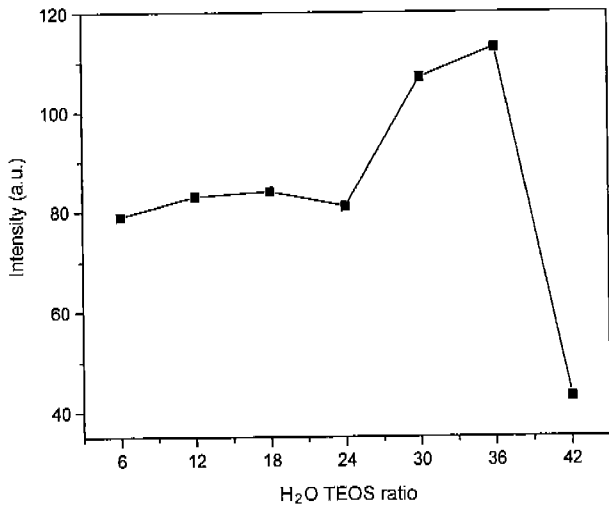


Fig. 6. Emission intensities of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al phosphors in various hydrolysis conditions of TEOS.

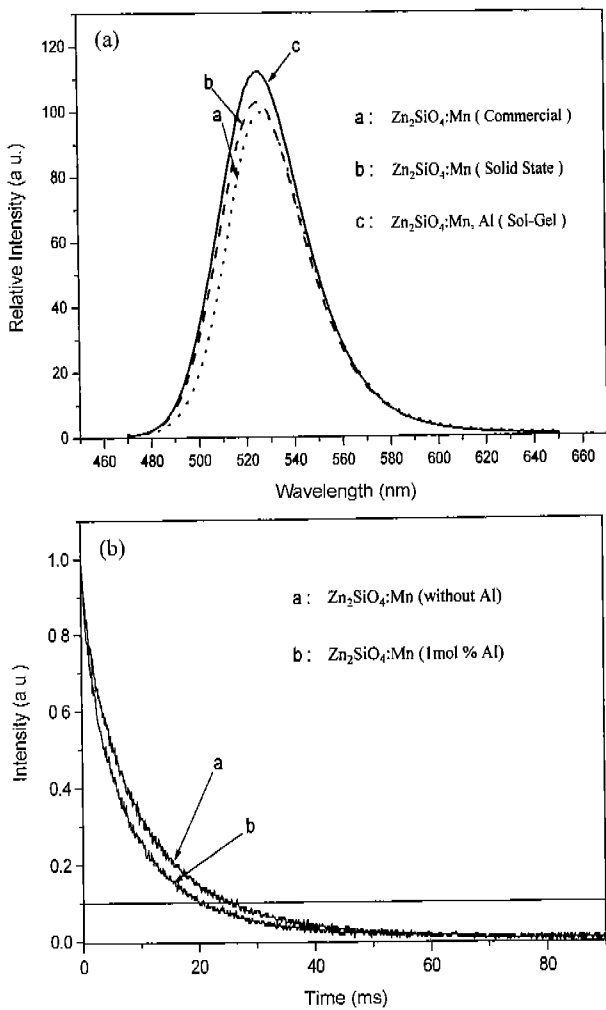


Fig. 7. Emission spectra (a) and decay time of Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn,Al phosphors under 147 nm excitation (b).

가 일정한 정도까지는 급격하게 겔이 형성되는 것을 막아 줄 상태의 균일한 조성을 유지하게 하지만, 그 이상에서는 오히려 겔화를 방해하여 3차원적 축중합 반응을 불가능하게 한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 합성법에 따른 발광특성으로 빛 발광 스펙트럼 (a)과 잔광시간(b)을 측정된 결과이다. 그림에서와 같이 졸-겔법으로 합성된 형광체는 기존의 고상 반응에 의해 제조된 상용제품보다 향상된 발광강도를 보이며, 또한 Al이 첨가되었을 때가 첨가되지 않은 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체보다 훨씬 우수한 발광강도를 나타내주는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 졸-겔법으로 형광체를 합성하면 열처리 온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라, TEOS의 가수분해 조건을 조절하여 입자 크기와 형태를 균일하게 함으로써 발광특성이 우수한 형광체를 얻을 수 있다.

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn은 PDP용 녹색 형광체로 사용되기에는 잔광시간이 긴 편인데, 그 이유는 자외선 또는 진공자외선 영역에서 여기 시에 Mn<sup>2+</sup>가 Mn<sup>3+</sup>로 이온화되면서 발생하는 자유전자(free electron)가 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 모체의 전도대까지 전이되었다가 다시 Mn<sup>3+</sup>와 재결합하여 Mn<sup>2+</sup>을 생성하는데 긴 시간이 소요되기 때문이다. 또한, <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>의 전이 자체가 선택규칙(selection rule)에 의하면 금지전이(forbidden transition)이기 때문에 잔광시간이 길어진다고 알려져 있다.<sup>3)</sup> 일반적으로 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 잔광시간은 Mn의 농도 증가에 따라 감소한다고 여러 문헌에 보고되어 있다.<sup>3,12,14)</sup> 이러한 Mn 이온의 농도 증가에 따른 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 형광체의 잔광시간 감소에 관한 여러 해석들로부터, 모체 격자 내에 Mn 이온의 수가 많아져서 Mn 이온들 사이의 거리가 가까워지게 되고 이로 인해 형성되는 Mn-Mn 이온쌍들의 상호작용이 잔광시간 거동에 지배적인 것으로 결론지을 수 있다. 그러나 높은 Mn 이온농도는 발광강도의 저하를 가져오기 때문에 발광강도를 향상시키면서 잔광시간을 줄이기 위한 노력으로 co-dopant로 Al을 첨가하였다. 최대 발광강도를 나타낸 Al 농도(1 mol%)에서의 잔광시간(τ<sub>10%</sub>: 최초 발광강도에 대하여 10%의 강도를 나타내는데 까지의 걸리는 시간)을 Al이 첨가되지 않은 경우와 비교하였다. Al이 첨가되지 않은 형광체의 잔광시간이 약 25 ms로 측정된데 반해, 1 mol%의 Al이 첨가되었을 때는 약 5 ms 정도 감소되었음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

기존의 고상 반응에 의해 합성된 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 녹색 형광체의 발광특성을 개선하기 위해 Al을 co-doping하여 졸-겔법으로 형광체를 합성하였다. 합성된 분말에 대하여는 XRD, SEM 등을 이용하여 특성을 평가하였다. 기존의 고상 반응에서는 1300°C 이상의 고온에서 열처리했을 때 willemite 결정구조를 형성했으나, sol-gel법으로는 1000-1100°C의 낮

은 온도에서도 동일한 구조의  $Zn_2SiO_4$ 를 얻을 수 있었다.

또한, 진공 자외선 영역의 147 nm에서 여기 하여 PL 특성을 측정 한 결과, 520-530 nm의 영역에서 좁은 밴드의 녹색 발광스펙트럼을 나타냈으며, 고상 반응의 경우보다 우수한 발광특성을 보였다. 이 때 co-dopant로 첨가된 Al의 농도가 1 mol%인 경우 최대의 발광강도를 보였으며, 잔광시간이 감소되는 효과를 나타냈다. 한편, TEOS의 가수분해시, 첨가된 물의 양이 겔 형성과 발광특성에 큰 영향을 미치며, 특히  $H_2O/TEOS$  비율이 30/1-36/1의 영역에서 가장 높은 발광강도를 나타냈다. 이와 같이 졸-겔법을 이용함으로써 열처리 온도를 낮추고 입자크기와 형태를 균일하게 조절할 수 있었을 뿐만 아니라, co-dopant로 Al을 첨가하여  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체의 발광특성을 개선할 수 있었다.

## REFERENCES

1. 이규성, "PDP의 기술 개발 현황," 세라미스트, **2**(6), 5-10 (1999).
2. H. K. Perkins and M. J. Soenko, "ESR Study of Manganese-doped  $\alpha$ -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. 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).
5. 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).
6. R. Morimo and K. Matae, "Preparation of  $Zn_2SiO_4:Mn$  Phosphor by Alkoxide Method," *Mat. Res. Bull.*, **24**(7), 175-179 (1989).
7. Tc. I. Khistov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov and N. P. Soshchin, "Preparation of Zinc Silicate Luminescence Phosphors by Sol-gel Technique," *Inorg. mat.*, **32**(1), 80-84 (1996).
8. 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).
9. 박동근, "졸-겔 공정을 통한 세라믹 물질의 합성(반응 메카니즘적 고찰)," *Polym. Sci. Technol.*, **8**(3), 248-260 (1997).
10. E. van der Kolk, P. dorenbos, C. W. E. van Rijk, H. Bechtel, T. Jüstel, H. Nikol, C. R. Ronda and D. U. Wiechert, "Optimized Co-activated Willemite Phosphors for Application in Plasma Display Panels," *J. Lumin.*, **87-89**, 1246-1249 (2000).
11. K-S. Sohn, B. Cho and H. D. Park, "Excitation Energy Dependent Photoluminescence Behavior in  $Zn_2SiO_4:Mn$  Phosphor," *Mater. Lett.*, **41**, 303-308 (1999).
12. C. R. Ronda and T. Amrein, "Evidence for Exchange-induced Luminescence in  $Zn_2SiO_4:Mn$ ," *J. Lumin.*, **69**, 245-248 (1996).
13. H. Hess, A. Heim and M. Scala, "Photoluminescence of Zinc Silicate Doped with Al and Ti," *J. Electrochem. Soc.*, **130**(12), 2443-2447 (1983).
14. C. Barthou, J. Benoit and P. Benalloul, " $Mn^{2+}$  Concentration Effect on the Optical Properties of  $Zn_2SiO_4:Mn$  Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524-528 (1994).
15. 박원규, "졸-겔법에 의한 벌크석영겔 및 유리의 제조," 세라미스트, **2**(1), 16-22 (1999).