

액상반응법으로 제조한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체의 발광특성

박응석 · 장호정* · 조태환

단국대학교 공업화학과
전자공학과*

Photoluminescent Properties of $Zn_2SiO_4:Mn$ Green Phosphors Prepared by the Solution Reaction Method

Eung-Suk Park, Ho-Jung Chang* and Tae-Hwan Cho

Department of Chemical Engineering

*Department of Electronics Engineering of Dankook University, Cheonan-city, 330-714, Korea

(1998년 9월 25일 받음, 1998년 11월 18일 최종수정본 받음)

초 록 액상반응법에 의해 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 녹색 형광체를 합성한후 소성온도 ($900^\circ C \sim 1200^\circ C$) 및 Mn 활성화제 농도 ($x=0.01 \sim 0.20$)에 따른 발광특성과 결정특성을 조사하였다. 147nm와 254nm 여기원을 사용한 경우 형광체의 소성온도가 $900^\circ C$ 에서 $1200^\circ C$ 로 증가함에 따라 상대발광피크강도는 약 4배 이상 크게 증가하였다. XRD 분석결과 $1100^\circ C$ 이상의 소성온도에서 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체에서 나타나는 전형적인 willemite 결정구조를 보여 주었다. $1200^\circ C$ 의 온도로 소성된 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 형광체 시료의 경우 147nm 여기원에서 Mn 활성화제 농도가 $x=0.02$ 에서 최대 발광강도를 나타내었으며 $x=0.10$ 이상에서 발광강도가 급격히 저하하는 농도퀀칭 현상이 나타났다. SEM 분석결과 형광체 입자의 구형에 가까운 형상을 보여주었으며 $1200^\circ C$ 에서 소성된 형광체 입자크기는 약 $2 \sim 3\mu m$ 이었다.

Abstract $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ green phosphors have been prepared by the solution reaction method and the photoluminescence and crystalline properties were studied as a function of both the firing temperature ($900^\circ C \sim 1200^\circ C$) and the concentration of Mn activator ($x=0.01 \sim 0.20$). Under 147nm and 254nm excitation sources, the emission intensity of the phosphors was increased about 4 times with increasing firing temperatures from $900^\circ C$ to $1200^\circ C$. From the XRD analysis, $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphors fired above $1100^\circ C$ showed willemite crystal structure. Under 147nm excitation, the maximum emission intensity was obtained at the Mn concentration of $x=0.02$ for $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ phosphors fired at $1200^\circ C$ and the concentration quenching was occurred at the Mn concentration above $x=0.10$. The phosphor particles showed almost spherical shapes with the average size of around $2 \sim 3\mu m$ by the SEM morphology.

1. 서 론

$Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체는 밝은 휘도와 좋은 색순도를 나타내어 CRT (Cathod Ray Tube)는 물론 램프용 및 PDP (Plasma Display Panel) 용 형광체로 응용되고 있으며 특성개선을 위해 많은 연구가 진행되어 왔다.^{1~4)} 특히 디스플레이용 형광체로 이용되기 위해서는 높은 발광휘도, 우수한 색순도 및 적절한 잔광시간 (decay time)이 요구된다. 최근에 들어 녹색 형광체의 특성개선을 위해 새로운 합성방법의 연구와 활성화제 (activator)의 종류 및 농도를 최적화 시키려는 연구에 관심이 모아지고 있다. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체에 활성화제로서 As을 첨가하여 트랩 (trap) 준위를 형성하여 잔광시간 (decay time)을 길게한 램프용 $Zn_2SiO_4:Mn,As$ 녹색 형광체를 개발한바 있다.⁵⁾ 디스플레이용 형광체의 연구는 A. Morell 등¹¹⁾이 Zn_2SiO_4 모체에 Mn 활성화제 농도를 증가시킬 경우 잔광이 짧아 진다고 보고한바 있으나 이 경우 농도 증가와 함께 발광휘도의 감소가 나타남으로써

특성개선에 문제점을 안고 있다. 일반적으로 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 합성방법은 고상반응법이 주로 이용되고 있다. 그러나 고상반응법은 높은 소성온도와 긴 소성시간을 필요로 하고 있으며 입자형상과 크기를 조절하기에 어려운 점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해 최근에 고상반응법 이외에 새로운 합성방법으로서 수열합성법,⁶⁾ 졸-겔법^{7,8)} 및 열분무법⁹⁾ 등에 의해 우수한 특성의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 제조하려는 연구가 국내외에서 이루어지고 있다. 그러나 이들 새로운 합성방법은 입자의 형상, 크기 조절 및 발광휘도 개선의 관점에서는 어느정도 성공을 거두었으나 제조공정이 복잡하여 실용상 문제점을 안고 있다. 본 연구는 고상반응법의 단점을 극복할 수 있으면서 비교적 제조방법이 단순한 액상반응 (solution reaction)법을 이용하여 입자크기와 형상제어를 통해 보다 우수한 특성을 갖는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체를 제조하고자 하였다. 이를 위해 공정조건 (소성온도, 활성화제 농도)이 형광체의 발광특성 및 결정성에 미치는 영향을 조사, 연구하였다.

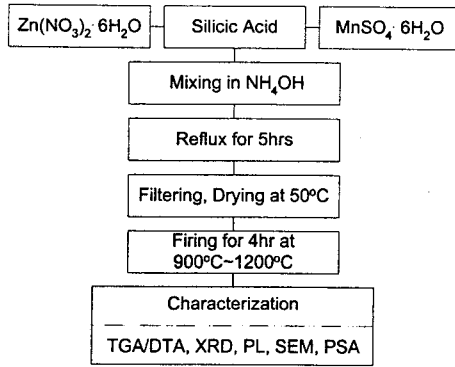


Fig. 1. Flow chart of the sample preparation for Zn₂SiO₄:Mn green phosphors by the solution reaction method.

2. 실험 방법

액상반응법에 의한 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 합성은 출발물질로서 Zn(NO₃)₂·6H₂O, Silicic Acid, MnSO₄를 사용하여 Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ 전구체 용액을 제조하였다. 이때 Mn 농도는 x=0.01~0.20 조성을 갖도록 정확히 평량하여 플라스크에 넣은후 교반을 통해 균일하게 혼합하였다. 그후 NH₄OH:Zn²⁺=3:1의 조성비로 암모니아수를 혼합하고 5시간 동안 환류시킨후 상온에서 방치하여 생긴 형광체 침전물을 마이크로 필터를 통해 여과하였다. 여과된 시료를 다시 건조기에 넣고 약 50°C의 온도로 24시간 이상 건조시켜 형광체 전구체 분말을 제조하였다. 건조한 형광체 시료는 알루미늄 보트에 장입하여 공기중에서 900°C~1200°C 온도로 전기로에서 4시간 동안 소성후 서서히 로냉 시켰다. 그림 1에 액상반응법에 의한 형광체 제조공정을 도식적으로 나타내었다. 본 실험에서 합성된 전구체 분말은 Differential thermal analyzer (DTA, DTA-50H, Shimadzu)와 Thermogravimetric analyzer (TGA, TGA 50H, Shimadzu)를 이용하여 온도상승에 따른 질량변화와 열량변화를 조사하였다. 또한 합성된 형광체에 대해 X-ray diffractometer (XRD, XD-D1 Shimadzu)를 이용하여 결정구조를 확인하였다. 표면형상 및 입자 크기는 Scanning electronic microscopy (SEM, JSM-5200 Jeol, Ltd)와 Particle size analyzer (PSA, Aerosizer, Amherst Process Instruments)를 이용하여 조사하였으며, Optical spectra multichannel analyzer (OSMA-1000, Photodiodes No. 1024)를 이용하여 254nm 여기과장에서 형광체의 발광 spectrum을 분석하였다. VUV spectrometer (Vacuum Ultraviolet, Acton Research Corp, Monochrometer VM-504)를 사용하여 147nm에서의 발광 스펙트럼을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

우선 액상반응법으로 제조한 녹색형광체의 화학반응 과정을 알아보기위해 DTA와 TGA 분석을 행하였다.

그림 2는 액상반응법으로 제조한 Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ 녹색형광체 전구체의 DTA와 TGA 분석 그래프이다. DTA 분

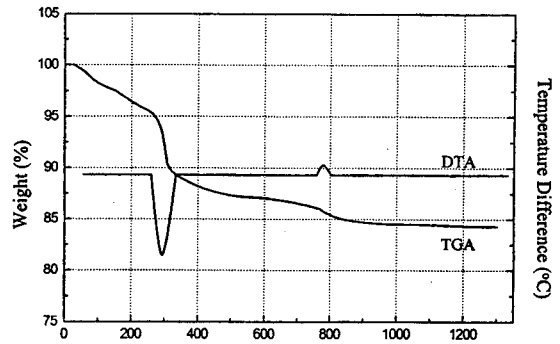


Fig. 2. DTA and TGA graphs of phosphor precursor by solution reaction method

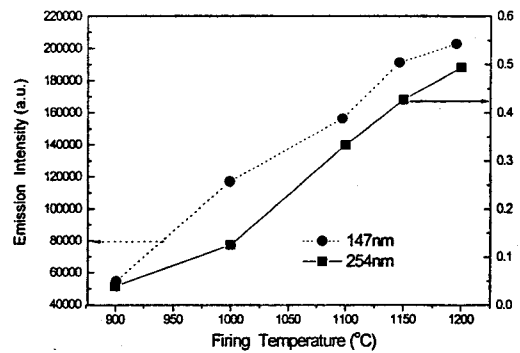


Fig. 3. Emission peak intensities of Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ phosphors as a function of the firing temperatures.

석결과 약 250°C와 300°C사이의 온도에서 강한 흡열반응이 일어나고, 790°C와 810°C 온도범위에서 비교적 약한 발열반응을 나타내는 전구체임을 알 수 있었다. DTA 그래프에서 상변화가 일어날 때 TGA 그래프에서는 급격한 질량변화가 일어남으로써 양쪽 분석 모두에서 같은 경향을 보이고 있다. 300°C 이하에서 -10.4%의 커다란 질량변화가 있었으며 810°C까지는 -4.7%의 완만한 질량변화가 관찰되었다. 810°C 이상에서 열분해가 종료되었으며 전체적으로 16% 정도의 질량감소를 나타내었다. 출발물질 (Zn(NO₃)₂·6H₂O, Silicic Acid, MnSO₄)의 Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ 질량과 비교할 때 거의 손실이 없는 92%~98% 정도의 수득율을 얻을 수 있었다.

그림 3은 액상반응법으로 제조한 Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ 녹색형광체 시료에 대해 소성온도를 900°C~1200°C 범위로 변화시켰을 경우의 발광피크강도를 보여주고 있다. 소성온도를 900°C에서 1200°C 증가함에 따라 상대발광강도는 약 4배이상 크게 증가하였으며 발광피크의 FWHM (Full Width at Half Maximum) 값은 84.9nm에서 45.3nm로 급격히 감소하여 색순도가 크게 개선되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 147nm, 254nm 여기과장 모두에서 같은 경향을 나타내었다. 1100°C 이하의 소성온도에서 발광피크강도가 크게 감소하는 것은 형광체 분말이 완전하게 결정화되지 않고 미반응 물질이 존재하여 이들 미반응상이 발광의 저해요인으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 따라서 이들 미반응 물질을 구체적으로 확인하기 위해 동일시료에 대해

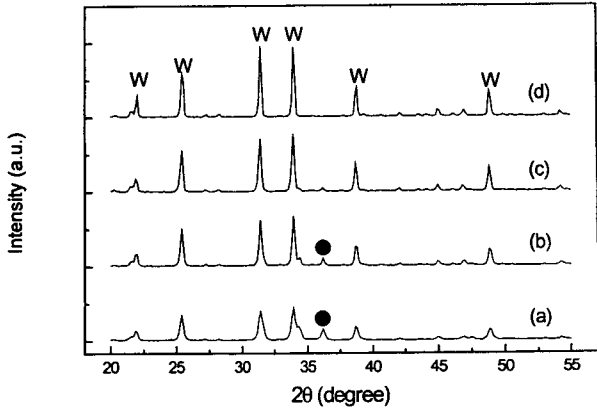


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$ phosphors fired at the temperatures of (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C (W: Willemite, ●: Impurity peaks).

X선 회절시험을 실시하였다.

그림 4는 액상반응법으로 제조된 $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$ 녹색형광체 시료에 대해 소성온도에 따른 XRD 피크 변화곡선이다. 소성온도가 900°C에서 1200°C로 증가함에 따라 결정상의 피크강도가 증가하는 경향을 나타내었으며 1100°C 이상의 소성온도에서 $\alpha-Zn_2SiO_4$ 화합물에서 나타나는 전형적인 willemite의 결정구조를 보여주고 있다. 또한 1000°C 이하의 낮은 소성온도에서는 미반응 불순물 결정상으로 보이는 피크가 $2\theta=36^\circ$ 근방에서 확인되었다. 이러한 미반응 물질은 형광체 모체내에서 killer로서 작용하여 발광효율을 크게 떨어뜨리게 된다. 결국 그림 3에서 얻어진 발광 피크 강도가 1000°C 이하의 온도에서 크게 낮아진 결과는 XRD 분석에서 나타난 미반응 물질이 한 원인이 됨을 알 수 있다. 소성온도에 따른 결정성을 조사하기 위해 결정상의 주 피크 ($2\theta=31.4^\circ$)에 대해 FWHM 값의 변화를 조사하였다. 소성온도가 900°C에서 1200°C 이상으로 증가할 경우 FWHM 값은 약 0.44°에서 0.32°로 감소하였다. 이러한 FWHM 값의 변화는 결정성의 개선 또는 결정립의 크기 변화에 따른 size effect에 의해 나타난 결과로 판단된다. 그림 5에 소성온도에 따른 형광체 결정상의 FWHM 값의 변화를 나타내었다. 이러한 소성온도의 증가에 따른 결정성의 개선 역시 형광체의 발광세기 및 색순도의 향상에 기여하였음을 제시하고 있다. 결국 본 실험에서 액상반응법으로 합성된 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 녹색형광체의 소성온도는 기존에 주로 이용되고 있는 고상반응법¹⁰⁾ (소성온도 1400°C)에 비해 더욱 낮은 온도에서도 우수한 발광특성을 갖는 형광체를 제조가능함을 확인할 수 있었다. 액상반응법에 의해 1200°C에서 4시간 소성된 형광체 시료에 대해 활성제인 Mn 첨가량에 따른 발광특성을 조사하였다.

그림 6은 액상반응법에 의해 1200°C 온도로 소성한 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 녹색형광체의 Mn 활성제 농도 ($x=0.01\sim 0.20$)에 따른 상대발광강도를 나타낸 그래프이다. 254nm와 147nm 파장을 갖는 여기원을 사용하여 발광시킨 경우 서로 다른 Mn 활성제 농도에서 발광강도가 급격히 저하하는 농도퀵칭 (quenching) 현상¹¹⁾이 나타났음을 알 수 있다.

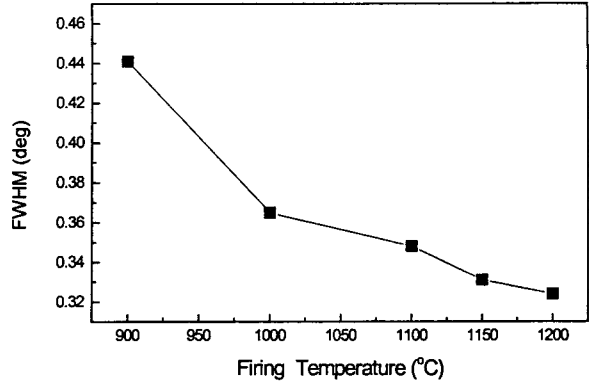


Fig. 5. FWHM values of $Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO_4$ phosphors as a function of the firing temperatures

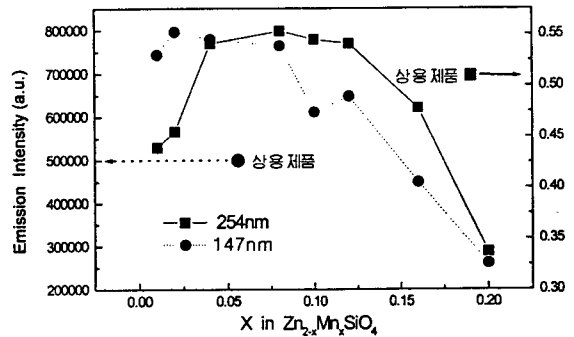


Fig. 6. Emission peak intensities of $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ phosphors as a function of Mn concentrations ranging from $x=0.01\sim 0.20$ under 147nm and 254nm excitation.

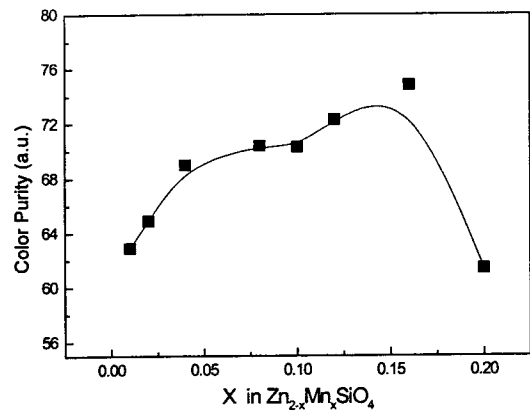


Fig. 7. Color purity of $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ phosphors at the various Mn concentrations

즉 254nm를 여기원으로 사용하였을 때에는 Mn 활성제 농도 $x=0.08$ 에서 가장 우수한 발광세기를 나타내었으나 Mn 농도를 $x=0.16$ 이상 증가시킬 경우 발광강도는 급격히 저하하였다. 147nm 여기파장에서는 $x=0.02$ 에서 가장 우수한 발광세기를 보였으며 $x=0.10$ 에서 급격히 발광강도가 저하되었다. 이러한 결과는 여기에너지가 클 경우 (147nm) 더 적은 활성제 농도에서도 이웃하는 Mn 점유 site에서의 상호작용에 의한 에너지 분산효과¹²⁾가 커졌기 때문이라 사료된다. 또한 본 실험을 통해 액상반응법으로

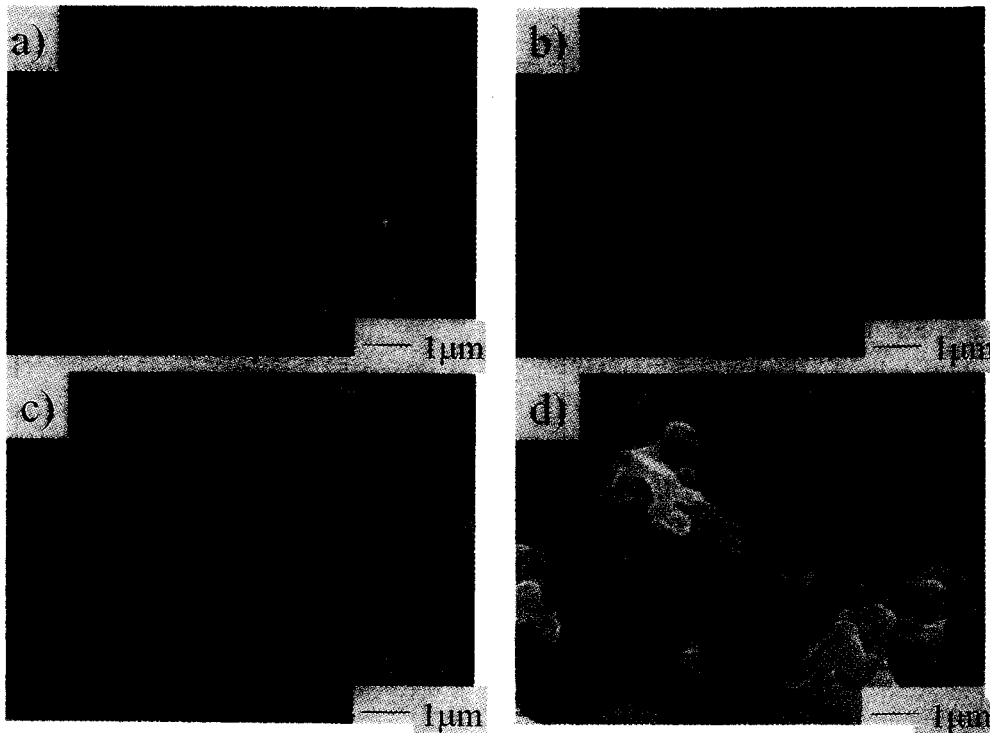


Fig. 8. SEM morphologies of Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ phosphors at the firing temperatures of (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C and (d) 1200°C

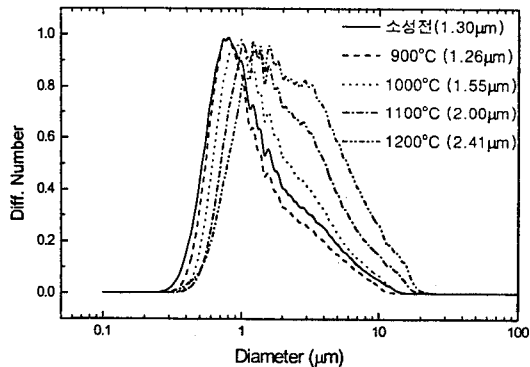


Fig. 9. Particle size distribution curves of Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ phosphors at the various firing temperatures [(): mean size].

제조된 샘플의 경우 최대 발광강도가 기존의 상용샘플 (Nichia사 제품)에 비해 크게 나타남으로써 더욱 우수한 휘도특성을 보여주었다.

그림 7은 Zn_{2-x}Mn_xSiO₄ 녹색형광체의 Mn 활성화 농도 (x=0.01~0.20)에 따른 색순도의 변화를 보여주고 있다. Mn 활성화 농도가 x=0.01에서 x=0.16으로 증가함에 따라 색순도는 62.9%에서 74.8%로 증가하여 색순도가 개선되는 경향을 나타내었다.

그림 8은 900°C, 1000°C, 1100°C 및 1200°C의 소성온도에서 합성된 Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ 녹색형광체의 SEM 표면사진을 보여주고 있다. 소성온도가 900°C에서 1200°C로 증가함에 따라 형광체 입도의 크기가 다소 증가하는 경향을 보여주었으며 입자형상은 구형에 가까운 모양을 나타내었다. 1200°C 온도로 소성된 형광체 시료의 입자크기는 주로

2~3μm의 비교적 작은 입자로 구성되어 있으며 약 5μm 크기의 응집입자도 발견되었다. 형광체에서 입자크기 및 형상 조절은 발광휘도에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{3,6)} 다시말해 형광체는 최적화된 입자의 크기를 가져야 하며 입자형상은 둥근모양을 가질 경우 흡수된 빛에너지에 대해 양자에너지 효율이 커지게 된다. 본 연구에서 얻어진 녹색 형광체의 입자크기 및 형상은 이러한 조건을 비교적 만족시키고 있다.

그림 9에서는 액상반응법으로 제조한 Zn_{1.9}Mn_{0.1}SiO₄ 녹색형광체 시료에 대해 소성온도 변화에 따른 PSA 입도크기 분포를 나타낸 그래프이다. 소성온도가 증가함에 따라 평균 입자의 크기가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 특히 900°C 온도로 소성한 경우는 소성전의 형광체 전구체 분말에서 보여주는 크기 보다 입자크기가 약간 감소하는 분포를 나타내었다. 이는 소성초기에 온도의 상승과 함께 액상반응시 첨가된 유기물이 입자에서 분리되면서 입자 수축이 일어난 것으로 판단된다. 소성온도가 1000°C 이상으로 증가함에 따라 입자크기가 커지는 것은 작은 입자끼리의 결합성장을 통하여 점차 큰 입자로 결정화되었기 때문이라 판단된다. PSA 입도분포 분석결과 1200°C의 온도로 합성된 형광체의 경우 주로 약 2~3μm 크기의 입자로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 그림 8의 SEM 사진에서 나타난 입도크기와 유사한 경향을 보여주고 있다. 그러나 형광체 분말의 입도크기는 국소적인 부분의 형상을 보여주는 SEM 분석보다 PSA에 의해 전체적인 입도로 그 크기가 판단되어야 한다.

4. 결 론

액상반응법에 의해 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 녹색 형광체를 합성한 후 소성온도 (900°C~1200°C) 및 Mn 활성화제 첨가량 ($x=0.01\sim 0.20$)에 따른 발광특성과 결정특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 147nm와 254nm 여기원을 사용한 경우 형광체의 소성온도가 900°C에서 1200°C로 증가함에 따라 상대 발광피크강도는 약 4배 이상 크게 증가하였다.

2) XRD 분석결과 1100°C 이상의 소성온도에서 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체에서 나타나는 전형적인 willemite 결정구조를 보여 주었다.

3) 1200°C의 온도로 소성된 $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 형광체 시료의 경우 Mn 활성화제 농도 $x=0.02$ 에서 최대 발광강도를 나타내었으며 $x=0.10$ 이상에서 발광강도가 급격히 저하하는 농도펜칭 현상이 나타났다 (147nm 여기원 사용시).

4) SEM 분석결과 형광체 입자는 구형에 가까운 형상을 보여주었으며 온도가 증가함에 따라 입자크기는 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 1200°C에서 소성된 형광체 입자크기는 약 2~3 μm 이었다.

5) $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색형광체를 액상반응법으로 제조할 경우 고상반응법에 비해 더욱 낮은 온도에서 합성가능함을 확인할 수 있었으며 기존의 상용 형광체 제품 (Nichia 사)에 비해 더욱 우수한 휘도특성을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Morell and N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (7), 2019 (1993)
2. D.J. Robbins, N.S. Caswell, P. Avouris, E.A. Giess, I.F. Chang, and D.B. Dove, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (11), 2784 (1985)
3. I.F. Chang, J.W. Brownlow, T.I. Sun and J.S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (11), 3532 (1989)
4. P. Thilulouse, E.A. Giess, and I.F. Chang, *J. Appl. Phys.*, **53** (12), 9015 (1982)
5. C. Barthou, J. Benoit, P. Benalloulj and A. Morell, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (2), 524 (1994)
6. Q.H. Li, S. Komarneni, R. Roy, *J. Mat. Sci.*, **30**, 2358 (1995)
7. L. Reynaud, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset and H. Ahamdane, *Mat. Res. Bull.*, **31** (9), 1133 (1996)
8. T.I. Khristov, N.V. Popovich, S.S. Galaktionov and N.P. Soshchin, *Inorganic Materials*, **32** (1), 80 (1996)
9. R. Morimo, R. Monchinaga, and K. Nakamura, *Mat. Res. Bull.*, **29** (7), 751 (1994)
10. Park Eung Suk, Cho Tae Hwan, Chang Ho Jung, *Applied Chemistry* **1** (2), 406 (1997)
11. 中澤 敏一郎, 제14회 Plasma Display 기술토론회 자료집 p.1 Tokyo, Japan, July (1996)
12. R.C. Ropp, *Studies in Inorganic Chem. 12, Luminescence and the Solid State*, Elsevier, P. 305 (1991)