

ZnS 분말표면상에 SnO₂ 코팅막의 형성

김강덕 · 강승구[†]

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공
(2001년 1월 31일 접수, 2001년 3월 22일 승인)

Formation of SnO₂ Coating Layer on the Surface of ZnS Powders

Kang-Duk Kim and Seunggu Kang[†]

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Kyonggi-Do, 442-760, Korea
(Received January 31, 2001, Accepted March 22, 2001)

초 록

본 실험의 목적은 CRT(Cathode Ray Tube)용 청색 형광체인 ZnS:Ag 분말 표면에 액상법으로 SnO₂를 균일하게 코팅하는 공정조건을 연구하는 것이다. 용매로서 물을 사용하고, Sn의 공급물질로서 SnCl₄ · 4H₂O, 침전 촉매로서 CO(NH₂)₂를 각각 사용하여, 균일 침전 방법으로 ZnS:Ag 분말표면에 SnO₂를 코팅할 수 있었다. 초기에 첨가되는 SnCl₄ · 4H₂O의 양이 Sn/Zn의 몰비기준으로 0.017인 경우에 ZnS:Ag 분말표면에 Sn(OH)₄가 균일하게 코팅되지만, 그 이상 첨가되면 과량의 Sn(OH)₄가 입자들 사이에 응집되었다. 코팅된 Sn(OH)₄는 비정질 구조로 규명되었으며, 이를 SnO₂ 결정상으로 전이시키기 위하여 300~700°C 범위 내에서 열처리를 행하였다. 비정질 Sn(OH)₄는 200°C이하에서 탈수되었고 450°C부터 SnO₂로 결정화되기 시작하였다. 순수한 ZnS의 경우, 500°C이하에서는 상변화가 없으나, 600°C에서 일부 산화되었으며 700°C에서는 완전히 ZnO로 산화되므로, ZnS의 산화방지 및 SnO₂의 결정화를 동시에 만족하는 최고 열처리온도는 500°C로 규명되었다. 그러나 ZnS에 SnO₂가 코팅된 시편의 경우에는 600°C가 되어도 ZnS 상이 거의 산화되지 않았고, 700°C에서도 ZnS와 ZnO 상이 공존한 것으로 보아 SnO₂ 코팅이 ZnS의 산화를 억제하는 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The objective of this study is to coat uniformly the SnO₂ layer on the blue ZnS:Ag powders applied for CRT (Cathode Ray Tube) phosphor using by uniform precipitation method. Selecting the SnCl₄ · 4H₂O and CO(NH₂)₂ as Sn-source and precipitating agent respectively, the SnO₂ layer could be uniformly coated on the ZnS:Ag powder surfaces in the aqueous system. The uniform Sn(OH)₄ layer could be coated on the powder surfaces with SnCl₄ · 4H₂O corresponding of Sn/Zn mol ratio=0.017 added but the excess Sn(OH)₄ was agglomerated out among the powders when Sn/Zn mol ratio>0.017. To transform the Sn(OH)₄ identified as an amorphous phase to crystalline SnO₂, the heat-treatment at 300~700°C on specimen was conducted. The water within Sn(OH)₄ was eliminated up to 200°C and the crystallizing of SnO₂ started at 450°C. The as-received ZnS did not show any phase change below 500°C, partially oxidized at 600°C and completed oxidized at 700°C. The maximum safe heat-treatment temperature for the specimen, based on the these results, was proved as 500°C in which suppression of ZnS oxidizing and crystallization of SnO₂ were simultaneously confirmed. Practically, the SnO₂-coated ZnS:Ag powders is proved to be effective for suppressing against oxidizing of ZnS because it was stable up to 600°C and partially exist even at 700°C.

Key words : SnO₂ coating, Uniform precipitation, ZnS:Ag phosphors, Heat-treatment, Oxidation

1. 서 론

최근 표시장치(display)는 급속히 얇고 가벼워지는 추세로 진행되어 LCD(Liquid Crystal Display)는 물론 PDP(Plasma Display Panel), EL(Electric Luminescence) 및 FED(Field Emission Display)등이 상용화되고 있다. 그 중에서도 전계 방출형인 FED는 기존의 CRT(Cathode Ray Display)의 장

점과 EL, PDP, LCD등의 장점을 결합한 이상적인 표시소자로서 많은 주목을 받고 있다.^{1,2)}

FED는 저전압(~50V)으로 여기된 전자를 이용하여 발광하는 음극선 여기형광(CL:cathodoluminescence)에 근간을 두고 있다.²⁾ FED용 형광체는 낮은 전압에서 가속된 전자에 의해서도 충분한 음극선 형광특성을 나타내야 하며, 형광체 표면에서 대전을 방지하기 위해 전기 전도성이 있어야 하는 등의 특성이 요구된다.³⁾

그런데 CRT에 사용되는 형광물질은 높은 저항성을 갖고

[†]Corresponding author : sgkang@kuic.kyonggi.ac.kr

있어 낮은 여기전압(excitation voltage)에서는 표면에 전하 쌓임(charge build-up)이 발생하여 형광특성을 저하시킨다.⁴⁾ 따라서 기존 형광물질을 FED에서 사용하기 위해서는 형광물질의 저항성을 낮추는 것이 필수적이다. 이를 해결하기 위하여, 첫째 형광물질과 전도성물질을 혼합하는 방법 둘째, 전도성물질을 형광체표면에 코팅하는 방법 등이 사용되고 있다.⁵⁾

형광물질과 전도성물질을 혼합하는 방법의 경우 전도성물질이 약 10~30 wt% 혼합되어야 하는데 이로 인해 형광체 분율의 감소로 전체 형광 휘도가 낮아지는 단점이 있는 반면, 표면에 전도성물질을 코팅하는 방법은 Kominami 등이⁵⁾ 졸-겔 법으로 In_2O_3 를 ZnS:Ag,Cl 분말에 코팅하여 저전압에서의 형광특성과 시효경화특성이 개선되었다고 보고하였다. 전도성 물질을 형광체와 단순히 혼합하는 것이 아닌 분말 표면에 코팅할 경우, 전자 쌓임 현상의 제거는 물론, 고진공상태에서 발생하는 성분 원소의 휘발을 억제하는 부수적인 효과도 기대된다.

한편, 코팅막의 선정에 있어 전도성 이외에도 형광된 빛이 손실 없이 외부로 방출되기 위하여 코팅 막의 가시광선 투과도까지 고려해야 한다. 투명 전도막으로 사용되는 재료로는 금속박막과 산화물 반도체 박막이 있다. 금속박막의 경우에는 막의 두께를 20 nm 정도로 하면 투명 전도막을 얻을 수 있지만, 그 광 투과율이 약 70% 정도의 낮고, 내구성이 약하다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 CRT용 황화물계 형광체를 FED에 적용하기 위하여 전도성 물질을 코팅하는 연구를 행함에 있어 기존의 CRT용 형광체로서 ZnS:Ag 를 선택하고, 이에 SnO_2 를 코팅하는 최적의 공정조건을 찾고자 하였다. SnO_2 를 선택한 이유는 전도성은 물론 가시광선 투과성도 우수할 뿐 아니라 In_2O_3 보다 가격이 매우 저렴하기 때문이다. 또한 코팅방법으로 Kominami 등이 시도했던 졸-겔법에 비해 공정제어가 용이하고 출발시약의 가격이 저렴한 석출(Precipitation)법을 이용하였다.

2. 실험방법

본 실험에 출발물질로 사용된 형광체는 상업용으로 시판되고 있는 CRT용 청색발광 ZnS:Ag (Korea Zinc Co., Korea) 분말이며 평균입자크기는 2~9 μm 이었다. SnO_2 코팅막의 출발물질로는 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (95%, Junsei Chem., Japan)를 사용하였으며, 이로부터 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 의 균일침전을 유도하기 위하여 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (99%, Aldrich Chem., USA)을 사용하였다. 형광체에 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 를 코팅시 적절한 코팅량을 확인하기 위하여 SnO_2 코팅량은 Sn/Zn 몰비 기준으로 0.017~0.064 범위 내에서 변화시켰다. 본 실험에서 사용된 공정 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 측량된 각 출발물질을 증류수와 혼합한 뒤, 70°C로 가열 및 교반시키면 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 $\text{Sn}(\text{OH})_4$

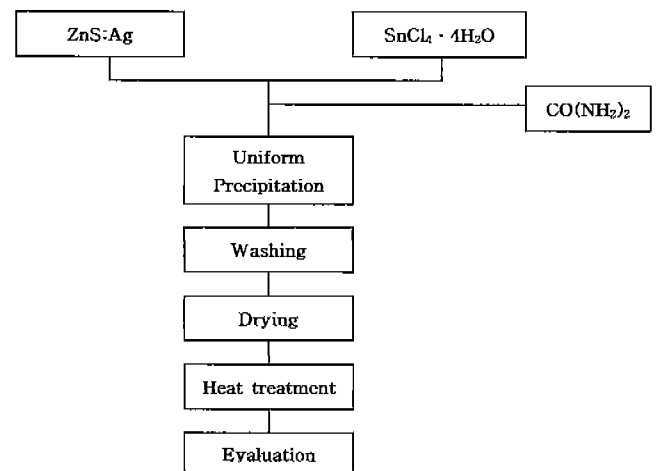
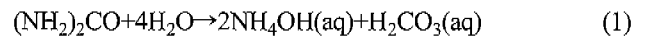


Fig. 1. Flowchart of SnO_2 coated ZnS:Ag by sol-gel method.

로 수화되면서 ZnS 표면에서 균일하게 침전 및 성장하게 된다. 우레아[$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]에 의한 균일 석출반응이 유도되는 과정은 아래와 같다⁶⁾.



위 반응식에서 생성물인 $2\text{NH}_4\text{OH}$, H_2CO_3 는 물 속에서 이온화되어 OH^- , NH_4^+ 이온들을 생성하게 된다. 따라서 용액의 pH가 증가되면서 $\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 수화되어 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 가 생성되는데 이때 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 는 물에 대한 용해도가 매우 적으므로 침전하게 된다. 반응이 종결된 후 용액 내 Cl^- 등 잔류이온을 제거하기 위하여 증류수로 3회 수세한 뒤 80°C/24 hrs에서 건조시켰고, 건조된 분말은 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 를 SnO_2 로 결정화시키기 위하여 250~700°C 범위에서 열처리하였다.

기존의 침전법에 사용되던 NH_4OH 나 KOH , NaOH 를 사용할 경우 처음 알칼리와 용액이 접촉되는 부분에서부터 국부적으로 수화물이 석출되므로 ZnS 분말표면에 균일한 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 석출을 기대하기 어려운 반면, 우레아는 일정온도 이상에서만 이온화되므로 우레아와 용액이 충분히 혼합된 상태에서 열을 가하면 균일한 수화물 석출이 가능하다. 이때 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 는 용액 속에 존재하는 ZnS 분말표면에 우선적으로 붙어서 석출·성장하게 되므로 heterogeneous 핵 생성 기구를 따른다.

시료분말의 열적 특성은 TG/DTA(NETZSCH smultan Thermal Analyzer STA 409 ED)를 사용하여 분석하였다. 또한 열처리 온도에 따른 결정상을 분석하기 위하여 XRD(PW1840, Philips, Netherland)를 사용하였으며 분말의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(SX-30E, Topcon)과 TEM을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnS:Ag 형광체에 SnO_2 를 코팅하기 전에, 순수한 ZnS:Ag

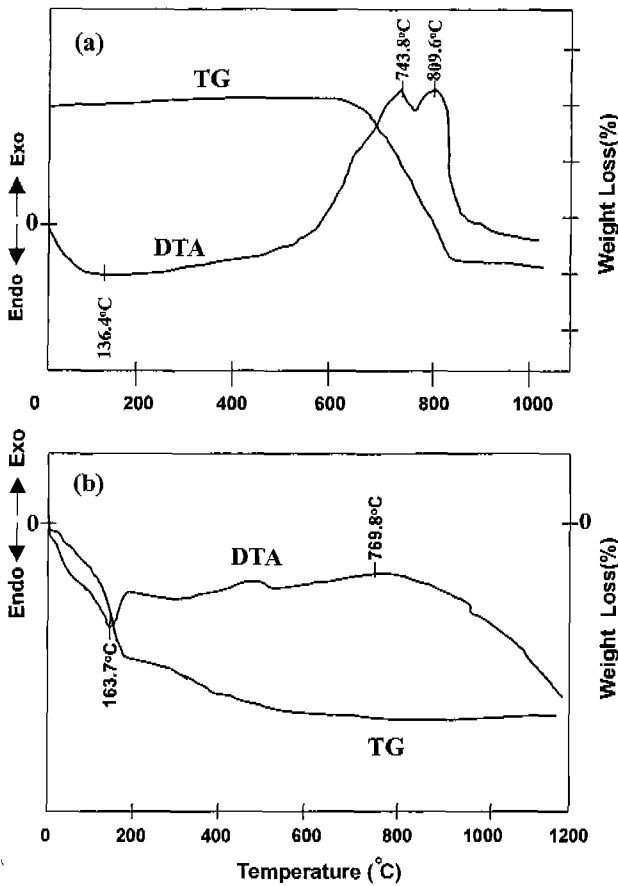


Fig. 2. (a) TG·DTA curve of blue ZnS:Ag phosphors, (b) TG·DTA curve of Sn(OH)₄.

의 열적 특성을 확인하기 위하여 TG·DTA 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. TG 곡선을 보면 약 600°C 부근에서부터 질량 감소가 급격히 발생하였다. 이렇게 질량이 감소하는 이유는 ZnS의 음이온인 S가 원자량이 더 낮은 O로 치환되면서 ZnO로의 산화가 일어났기 때문으로 생각된다. 또한 DTA 곡선을 보면 570~860°C 사이에 커다란 발열피크가 발생하였다. 이러한 발열피크는 ZnS가 열역학적으로 더욱 안정한 ZnO로 산화되는 발열반응 때문인 것으로 분석된다. 이로부터 ZnS 결정상을 산화시키지 않고 행할 수 있는 안전한 열처리 온도는 약 600°C로 판단된다.

SnCl₄·4H₂O와 CO(NH₂)₂만으로 반응시켜 석출된 Sn(OH)₄의 열적 특성을 확인하기 위하여, TG·DTA 분석을 행하여 그 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. TG 곡선은 가열초기부터 약 200°C까지 급격한 질량의 감소를 나타내며, 그 후부터 600°C 부근까지도 서서히 질량감소가 이루어진다. DTA 곡선의 경우 163.7°C에서 흡열 피크가 발생하였고, 이후 급격한 피크강도 변화는 없으나 500°C 부근과 769.8°C에서 완만한 발열 피크가 나타났다. 이러한 TG·DTA 곡선으로부터 Sn(OH)₄를 가열하면 상온에서 200°C 부근까지 탈수가

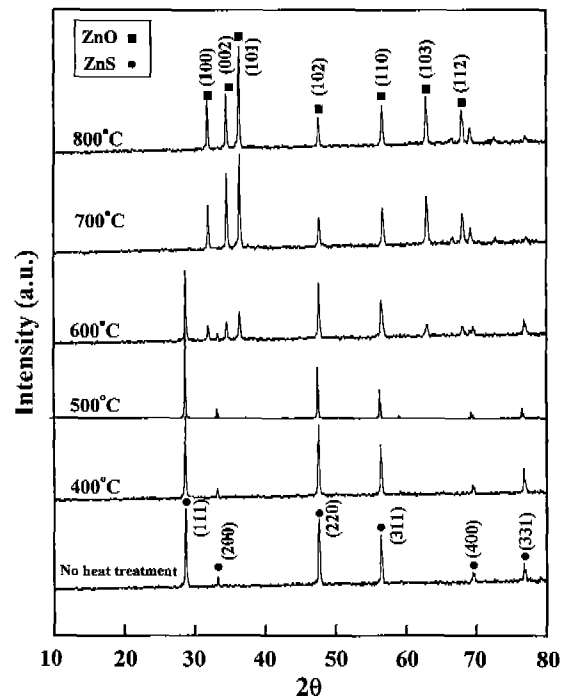


Fig. 3. XRD pattern of blue ZnS:Ag phosphors heat-treated at various temperatures for 2hr.

진행되는 것으로 생각되며, 이후 SnO₂로의 결정화가 진행되어 약 770°C에서 결정화가 완전히 이루어지는 것으로 생각된다.

순수한 ZnS:Ag 형광분말의 온도에 따른 상변화를 확인하기 위하여, 여러 온도에서 2hrs 동안 열처리한 ZnS:Ag에 대하여 XRD 측정을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 우선 열처리하지 않은 원료분말의 XRD 피크들은 전형적인 ZnS 상(●)으로 확인되었다. 이러한 ZnS:Ag 분말을 열처리하면, 500°C까지는 ZnS 결정상이 분해되지 않고 안정한 상태로 존재하였다. 그러나 열처리온도가 600°C가 되면 2θ=33~36° 부근에서 강도는 약하지만 새로운 피크가 나타난다. 700°C로 열처리한 시편의 경우 ZnS 피크는 거의 소멸하고 600°C 열처리 때 발생한 피크들이 더욱 강해진다. 이렇게 발생한 피크들을 확인하기 위해 시편을 800°C에서 열처리한 후 분석한 결과, 새로운 피크들은 ZnO 결정상(■)으로 밝혀졌다. 이러한 결과로부터 ZnS 형광체를 산화시키지 않고 열처리 할 수 있는 안전한 온도는 500°C 이하인 것으로 판명되었다.

한편, Sn(OH)₄ 자체만을 열처리한 후 XRD로 분석한 결과, 400°C로 열처리된 시편의 경우, 비정질 상태였으나, 열처리 온도가 450°C로 높아지면 SnO₂ 결정피크들이 나타났으며, 이 피크들은 800°C까지 계속 성장하였다. 이로부터 주석 수화물은 700~800°C 사이에서 SnO₂로 완전한 결정화가 이루어지는 것으로 생각되며 이는 Sn(OH)₄를 가열하면 약 770°C에서 SnO₂로의 결정화가 이루어진다는 Fig. 2(b)

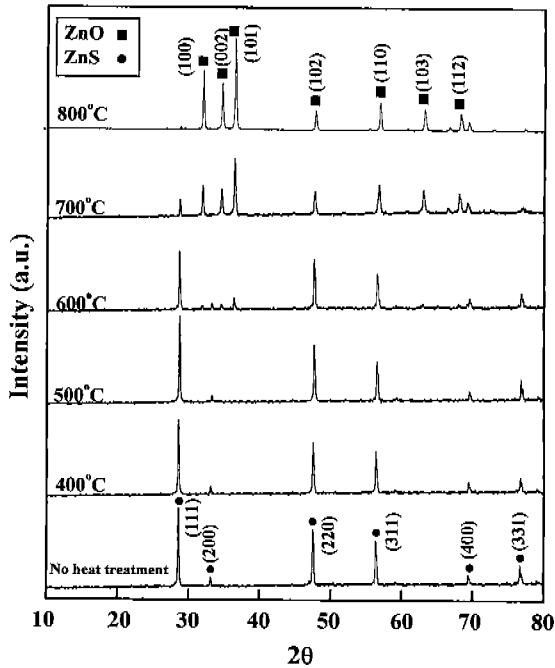


Fig. 4. XRD pattern of SnO₂(Sn/Zn=0.017) coated ZnS:Ag Phosphors heat-treated at various temperatures for 2hr.

의 DTA 결과와도 일치한다.

SnO₂가 Sn/Zn 몰비 기준으로 0.017 코팅된 ZnS:Ag 형

광분말을 여러 온도에서 열처리하였을 때의 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 500°C 이하까지는 ZnS 상이 안정하나 600°C에서 ZnS 결정상 피크강도가 감소하면서 ZnO 상이 나타나기 시작한다. 700°C에서는 ZnO 결정피크들이 600°C 경우 보다 더욱 성장한 것을 알 수 있다. 그러나 아직 ZnS 상이 완전히 소멸되지 않아 ZnS (111) 결정면이 약하게나마 존재하고 있다. 800°C에서는 모든 ZnS가 ZnO 결정상으로 산화되었다. 이렇게 SnO₂가 코팅된 ZnS 분말의 산화 경향은 Fig. 3의 순수한 ZnS:Ag 분말의 경우와 비교해 보면, 순수한 분말은 700°C에서 ZnS 상이 모두 소멸되고 ZnO로 산화되었지만, SnO₂가 Sn/Zn 몰비로 0.017 만큼 코팅된 ZnS:Ag 시편은 700°C에서도 ZnS 결정상이 완전히 소멸되지 않았음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 ZnS에 SnO₂를 코팅하면 열처리에 의한 ZnS의 산화를 억제하는 효과가 있는 것으로 판단된다.

ZnS:Ag 표면에 코팅된 Sn(OH)₄의 상태를 확인하기 위하여 코팅 전후의 분말 표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 순수한 원료 자체 ZnS:Ag로서 비교적 입자의 표면이 매끄럽고, 깨끗한 것을 알 수 있다. Fig. 5(b)는 SnO₂가 Sn/Zn 몰비 기준으로 0.017 만큼 코팅된 ZnS:Ag 분말에 대한 미세구조로서 분말표면에 sub-micron크기의 입자들이 석출되어 붙어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 5(c)는 Sn/Zn=0.031 인 경우로서, 입자가 완전히

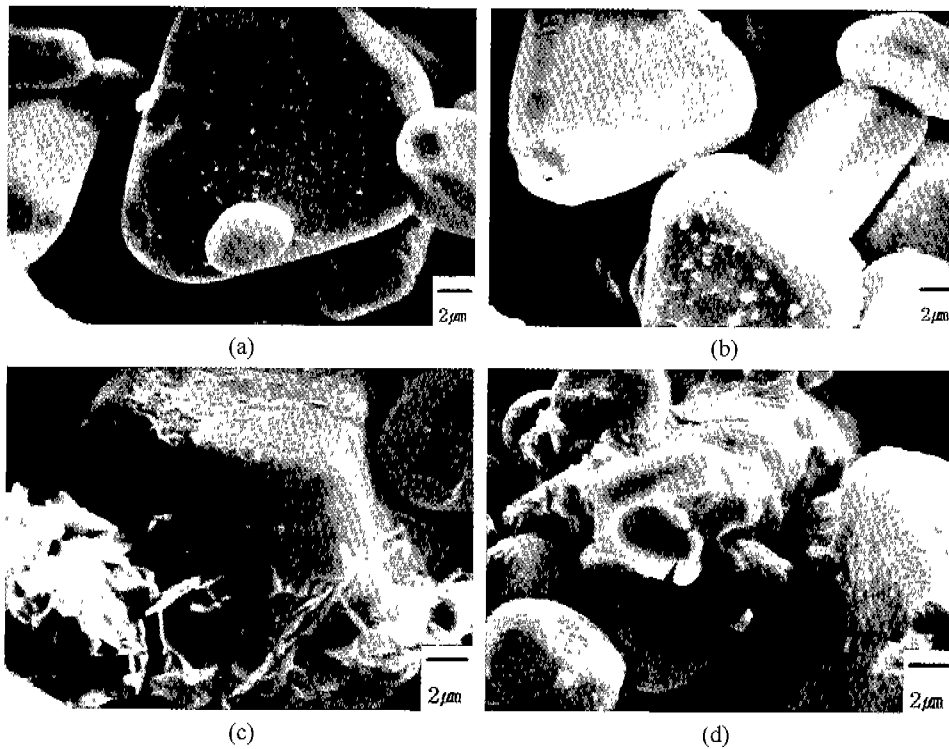


Fig. 5. SEM photographs of (a) As-received ZnS:Ag phosphor (b) SnO₂(Sn/Zn=0.017)-coated ZnS:Ag phosphors (c) SnO₂(Sn/Zn=0.031)-coated ZnS:Ag phosphors (d) SnO₂(Sn/Zn=0.064)-coated ZnS:Ag phosphors (All samples were heat-treated at 450°C/2 hrs).

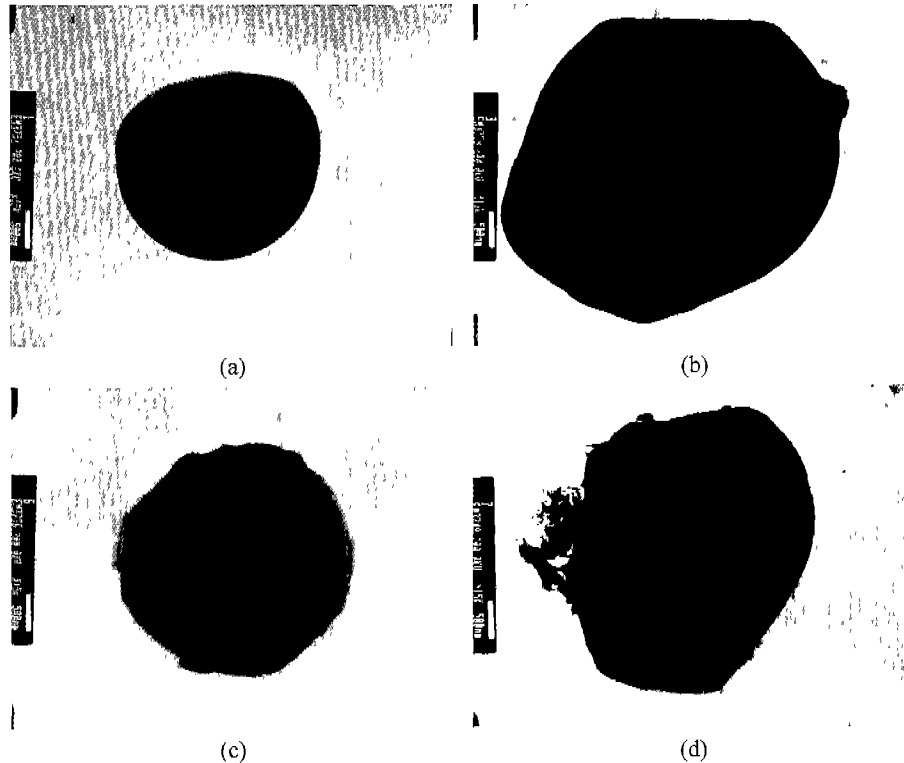


Fig. 6. TEM photographs of ZnS:Ag phosphors; (a) No SnO₂-coated (b) SnO₂-coated (Sn/Zn=0.017) (c) SnO₂-coated (Sn/Zn=0.031) (d) SnO₂-coated (Sn/Zn=0.064).

코팅되었을 뿐 아니라 과량으로 코팅 물질이 ZnS:Ag 입자들 사이에서 응집되어 있음을 볼 수 있다. Fig. 5(d)는 Sn/Zn=0.064 인 경우로서 코팅된 ZnS:Ag 분말에 대한 미세구조로서 역시 과량의 코팅물질이 입자들 사이에 응집되어 있다.

이러한 코팅층의 형상을 자세히 관찰하기 위하여 TEM 분석을 하여 Fig. 6에 나타내었다. 순수한 원료 ZnS:Ag 분말인 Fig. 6(a)을 보면, 입자표면이 매끄러움을 볼 수 있다. Sn/Zn=0.017 경우에는 [Fig. 6(b)] 분말표면에 약간의 코팅층이 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있고, Sn/Zn=0.031 인 시편인 경우 [Fig. 6(c)], 입자의 표면이 완전히 코팅층으로 두텁게 쌓여 있다. Sn/Zn=0.064 일 때는 분말의 표면 [Fig. 6(d)]이 코팅재로 완전히 코팅되었을 뿐 아니라 과량의 코팅재가 응집체를 이루고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 SEM 및 TEM 분석결과로부터 Sn(OH)₄ 첨가량을 증가시킨다고 해서 모두 ZnS:Ag 표면에 코팅되는 것이 아니며, 과량의 코팅재는 분말표면에 코팅되지 않고 입자들 사이에 응집되기 때문에 코팅재 첨가량이 적절해야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

사용되는 CRT(Cathod Ray Tube)용 청색 형광체인 ZnS:Ag 분말 표면에 균일 침전법으로 SnO₂를 균일하게 코팅하였다. 용매로서 물을 사용하고, Sn의 공급물질로서 SnCl₄·

4H₂O, 침전 촉매로서 CO(NH₂)₂를 각각 사용하였으며, 초기에 첨가되는 SnCl₄·4H₂O의 양이 Sn/Zn의 몰비 기준으로 0.017인 경우에 ZnS:Ag 분말표면에 Sn(OH)₄가 균일하게 코팅되었다. 그러나 Sn/Zn 몰비가 0.017 이상이 되면 과량의 Sn(OH)₄가 분말표면에 두께방향으로 코팅되지 않고 입자들 사이에 응집되었다. 코팅된 Sn(OH)₄는 비정질 구조로서 이를 SnO₂ 결정상으로 전이시키기 위하여 열처리를 행한 결과, 450°C부터 SnO₂로 결정화가 시작되어 770°C에서 완전 결정화가 이루어졌다. 한편 ZnS의 경우, 500°C 이하에서는 상변화가 없으나, 600°C부터는 산화되기 시작하므로, 각각의 열처리 데이터로부터 ZnS의 산화방지 및 SnO₂의 결정화를 동시에 만족하는 최고 열처리온도는 500°C로 규명되었다. 그러나 실제로 SnO₂가 코팅된 ZnS는 600°C가 되어도 ZnS 상이 거의 산화되지 않았고, 700°C에서도 ZnS와 ZnO 상이 공존한 것으로 보아 SnO₂ 코팅이 ZnS의 산화를 억제하며 따라서 SnO₂ 코팅된 ZnS는 산화되지 않고 열처리 할수 있는 최고 온도가 600°C까지도 가능한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1999학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제)지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

1. L. E. Shea, R. K. Datta and J. J. Brown, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8) (1994).
2. I. J. Hsieh, K. T. Chu, C. F. Yu, M. S. Feng, *J. Appl. Phys.* **6** (1994).
3. I. Brodie, P. R. Schwoebel, *Proceedings of the IEEE*, **82**(7), (1994).
4. H. F. Gray : *Proc. 14th Int. Display Res. Conf.*, Amsterdam, pp. 440, (1994).
5. H. Kominami, T. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**(12A), pp. 1600 (1996).
6. Y. S. Ahn, M. H. Han, *J. Mat. Sci.*, 4233-40 (1996).