

Zn₂SiO₄:Mn 녹색형광체의 입도제어 및 발광특성

성부용 · 정하균 · 박희동
한국화학연구원 화학소재연구부

Control of Particle Size and Luminescence Property in Zn₂SiO₄:Mn Green Phosphor

Bu Young Sung, Ha-Kyun Jung and Hee Dong Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600

(2001년 5월 31일 받음, 2001년 7월 6일 최종수정본 받음)

초 록 PDP용 녹색 형광체의 발광특성을 개선시키기 위해 고안된 액상의 화학적 합성법을 사용하여 조성식이 Zn_{2-x}SiO₄:xMn (x=0.02, 0.08) 인 형광체를 입자크기가 0.5~2 μ m로 조절하여 제조하였다. 제조된 형광체 입자는 구상이며 잘 분산된 형상을 보여주었고, 고상반응법에 비해 상대적으로 낮은 1080 $^{\circ}$ C에서 willemite 구조의 단일상을 얻을 수 있었다. 또한 진공 자외선 영역의 147nm의 여기원을 사용하여 광발광 특성을 조사하였다. 입자의 크기가 1 μ m이고 Mn의 도핑양이 8mole%일 때, 상용 형광체와 비교하여 발광세기는 약 40% 향상되었고 색좌표는 x=0.24, y=0.69로 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 측정된 형광체의 잔광시간은 7.8ms이었다.

Abstract In order to improve the optical performance of green emitting phosphor for plasma display panel (PDP) application, the wet chemical method for preparing Zn_{2-x}SiO₄:xMn (x=0.02, 0.08) phosphor was designed. The spherical phosphor particles were obtained and the size can be between 0.5 μ m and 2 μ m. The formation of phosphor, which had the willemite structure, was completed at relatively low temperature of 1080 $^{\circ}$ C. Also, photoluminescence properties of the phosphors prepared were investigated under vacuum ultraviolet excitation. In particular, the emission intensity of Zn₂SiO₄:0.08Mn phosphor having the 1 μ m of particle size was higher than that of commercial phosphor by 40%. The decay time of zinc silicate powder prepared as containing 8 mole% of manganese has been measured as 7.8ms.

Key words: wet chemical method, Zn₂SiO₄:Mn, spherical, particle size, decay time

1. 서 론

Mn이 첨가된 Zinc silicate는 밝은 휘도와 좋은 색순도를 가지고 있어 CRT는 물론 램프용 녹색형광체로 사용되어 왔으며, 현재는 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel)용 녹색 성분의 발광체로 가장 각광 받고 있는 물질이다. Mn의 함량에 따른 농도 소광(concentration quenching) 측정 결과에 따르면 Zn₂SiO₄:Mn 녹색 형광체는 여기 광원에 따라 광발광 거동이 상이한 것으로 알려져 있다. 특히, 진공자외선 영역의 147nm의 광원으로 여기시켰을 경우에 Mn의 첨가량이 2mole%일 때 가장 높은 발광 강도를 나타내며 그 이상의 Mn이 첨가되면 휘도가 저하되는 것으로 보고되었다.¹⁾

한편, 형광체는 전통적으로 고상반응법으로 제조된다. 형광체의 발광특성은 입자형상과 결정성에 크게 의존하기 때문에, 이 방법으로 형광체의 물성을 향상시키는 것에는 한계가 있다. 그래서 여러 연구자들이 다양한 합성방법으로 Zn₂SiO₄:Mn 형광체를 제조하였다.^{2~5)} 본 연구자들은 고효율의 Zn₂SiO₄:Mn (Mn=0.005~0.05) 형광체를 합성하기 위하여 액상의 균일침전법을 고안하여 상대적으로 낮은 온

도인 1050 $^{\circ}$ C에서 willemite의 단일상을 얻고, 좋은 분산성을 가지며 입자크기가 0.5 μ m로 균일하면서 입자형상이 구형인 형광체를 합성하였고 모체에 활성제를 균일하게 분포시킴으로써 발광효율을 개선시킨 것에 대하여 보고한 바 있다.⁶⁾ 그러나 PDP용 형광체로의 응용에 요구되는 잔광시간($\tau_{10\%}$)은 10ms 이하이지만, 2mole%의 Mn이 도핑된 경우에 20ms가 넘는 잔광시간을 나타내었다. Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 경우에 잔광시간을 감소시키기 위해서는 두 가지의 방법이 알려져 있다. 하나는 활성제인 Mn 이온의 농도를 증가시켜 잔광시간을 감소시키는 방법이다.⁷⁾ 이때에 Mn²⁺ 이온의 농도가 증가할수록 발광 스펙트럼은 장파장 쪽으로 이동하고 형광체의 휘도 감소가 수반된다. 또 다른 방법은 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 고휘도를 유지시키기 위해 Mn 농도를 2mole%로 하면서 잔광시간을 감소시키기 위해서 co-dopant로서 Ba²⁺, Cd²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺/Li⁺ 혹은 Ga³⁺/Li⁺를 첨가하는 방법이다.⁸⁾ 그러나 본 연구자들에 의한 이전의 보고와 같이 상기의 co-dopant들은 잔광시간을 10ms 이하로 줄일 수 있었으나 그와 함께 상당한 휘도의 감소도 동반된다.⁹⁾

본 연구에서는 Zn₂SiO₄:Mn에서 2mole% Mn을 기준으

로 하여 상용형광체와 유사한 8mole% Mn이 첨가된 형광체 조성을 화학적 합성방법으로 제조하여 구상 형광체의 입자크기를 조절하고자 하였다. 또한, 147nm 파장의 진공자외선 여기하에서 2mole% 및 8mole% Mn이 첨가된 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 발광특성을 상용 제품과 비교하였다.

2. 실험방법

화학식이 Zn_{2-x}SiO₄:xMn (x=0.02, 0.08) 인 형광체를 고안된 화학적 합성방법을 사용하여 제조하였다. Zn₂SiO₄:Mn형광체 제조시에 그 출발물질로는 tetraethyl orthosilicate (Si(OC₂H₅)₄;이하 TEOS), Zn(NO₃)₂·6H₂O, 및 Mn(NO₃)₂·6H₂O를 사용하였다. 구상의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체는 이미 보고된 합성방법에 따라서 합성하였다.⁶⁾ 형광체의 입자크기를 조절하기 위해서는 혼합용액(ethanol과 물)에 TEOS의 농도에 변화를 주어 첨가한 후, 가수분해하였다. 이 단계에서 실리카 입자의 핵 형성과 성장이 수반된다. 최종 형광체 입자의 크기는 이 단계에서 실리카 입자의 핵 형성과 성장을 반복적으로 수행하여 제어되었다. 이 침전물을 일정량(x)의 Mn이 함유되어 있는 2mole/l 농도의 Zn(NO₃)₂ 용액과 혼합하였다. Zn(Mn) 성분을 침전시키기 위해서 침전제인 옥살산을 첨가하여 혼합 침전물을 완성시켰다. 최종 침전물을 80℃에서 건조하고 공기 분위기에서 열처리한 후 환원 처리를 수행하였다. 환원은 Mn 이온 모두를 Mn²⁺로 환원시키기 위해서 5% 수소와 질소의 혼합가스를 사용하였다. 초래되는 합성 분말이 모두 흰색을 띠는 것으로부터 Mn 이온의 산화 상태가 Mn²⁺로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

제조된 형광체 분말의 특성을 조사하기 위해서 다음과 같은 분석을 수행하였다. 열처리한 분말의 결정상을 확인하기 위해서 Rigaku사의 DMAX-33 X-선 회절분석기로 열처리 온도에 따른 결정상의 변화를 확인하였다. 분말의 입자 크기 및 입자형상을 확인하기 위해서 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30S FEG)을 사용하여 분말을 관찰하였다. 형광체의 발광 특성은 플라즈마 디스플레이 패널용 형광체로 직접 적용시킬 목적으로 실제 환경과 유사하게 D2 램프를 내장한 고진공 형광 분광 광도계(VUV Photoluminescence Spectrometer)로 진공 자외선 영역의 147nm 여기광원을 사용하여 상용의 Zn₂SiO₄:Mn형광체(KASEI Optonics사)와 비교 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

녹색 형광체인 Zn₂SiO₄:Mn은 결정학적으로 willemite 구조를 가지며, Zn과 Si가 각각 4개의 O원자에 의해 둘러싸인 정사면체를 이루고 있다. 또한 격자 내에서 두개의 Zn는 서로 환경이 다른 배위를 가지게 되며 약간 일그러진 사면체 구조를 이루게 된다.¹⁰⁾ Zn₂SiO₄:Mn의 발광중심(emitting center)은 미량 함유된 Mn이 Zn 이온 자리에 치환되고 4개의 O원자와 사면체를 이룬 결정장(crystal line field)에서 T₁→⁶A₁의 전이에 의한 것이다. 이 전이는

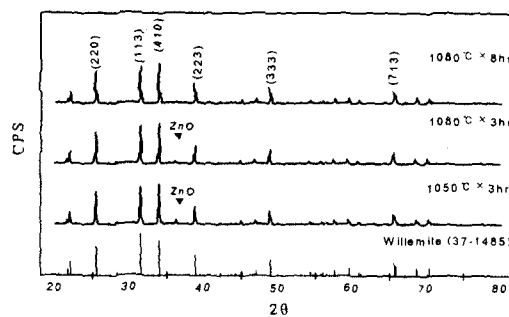


Fig. 1. XRD patterns of Zn₂SiO₄:0.08Mn phosphors with 1µm of particle size.

금지된 전이로 Zn₂SiO₄:Mn 형광체가 긴 잔광시간을 갖게 되는 직접적인 원인으로 작용한다. 그러나 본 연구에서 적용한 형광체 조성(Zn₂SiO₄:0.08Mn)과 같이 모체에Mn의 함량이 높아지게 되면 상대적으로 장파장으로 발광 스펙트럼의 이동과 잔광시간의 감소현상이 일어난다. 전자의 경우에는 많은 수의 이온 반경이 큰 Mn²⁺ 이온이 상대적으로 작은 크기를 갖는 Zn²⁺ 자리에 치환됨으로써 격자에서 정사면체의 찌그러짐을 초래하게 되어 유발되는 결정장의 감소에 의한 것으로 설명할 수 있다.¹¹⁾ 후자의 경우는 Mn-Mn 이온 쌍(ion pair)의 형성에 기인하여 Mn²⁺ 이온들 사이에 교환상호작용(exchange interaction)이 증가하기 때문에 잔광시간이 감소하는 것으로 해석되고 있다.

화학적 합성법으로 얻어진 침전물을 열처리하여 얻어진 X-선 회절패턴 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이전의 보고와 같이 입자의 크기가 0.5µm인 형광체의 경우에는 1050℃에서 2시간 열처리하여 willemite의 단일상을 얻을 수 있었다.⁶⁾ 입자의 크기가 2µm로 커짐에 따라 1050℃와 1080℃에서 각각 3시간 동안 열처리한 시료인 경우에는 36.3°의 회절각에서 ZnO상에 기인하는 피크(▼로 표시)가 주상인 willemite 상과 함께 관찰되었다. 그러나 1080℃의 온도에서 8시간 동안 열처리한 후에 단일상을 얻을 수 있었다. 이상의 X-선 회절패턴 결과로부터 화학적 합성법에 의해 얻어지는 Zn₂SiO₄:Mn형광체는 입자크기가 커짐에 따라 더 높은 열처리 온도와 더 많은 열처리 시간이 필요하다는 것을 확인할 수 있다. 문헌에 의하면 Zn₂SiO₄:Mn은 고상반응법으로는 1300℃의 고온에서 형성되는 것으로 보고^{10,11)}되어 있으므로, 본 방법에 의해 형광체를 합성하게 되면 상대적으로 낮은 1080℃의 온도에서 Zn₂SiO₄:Mn형광체를 얻을 수 있다.

Fig. 2은 침전물을 공기분위기 중에서1080℃의 온도로 8시간 동안 열처리하고 850℃에서 30분간 환원 처리하여 얻어진 형광체 분말들을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 합성된 형광체는 입자크기의 영역이 0.5µm에서 2µm 사이이고 잘 분산된 구상의 형광체임을 관찰할 수 있다. 아직까지 기상 합성을 제외하고 이와 같이 액상 반응을 통하여 입자크기가 제어된 균일한 구상의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체의 제조가 보고된 바 없는 것으로 여겨진다. 덧붙여 형광체가 구상의 입자형상을 가지게 되면 실제 패널 제작 시 형광

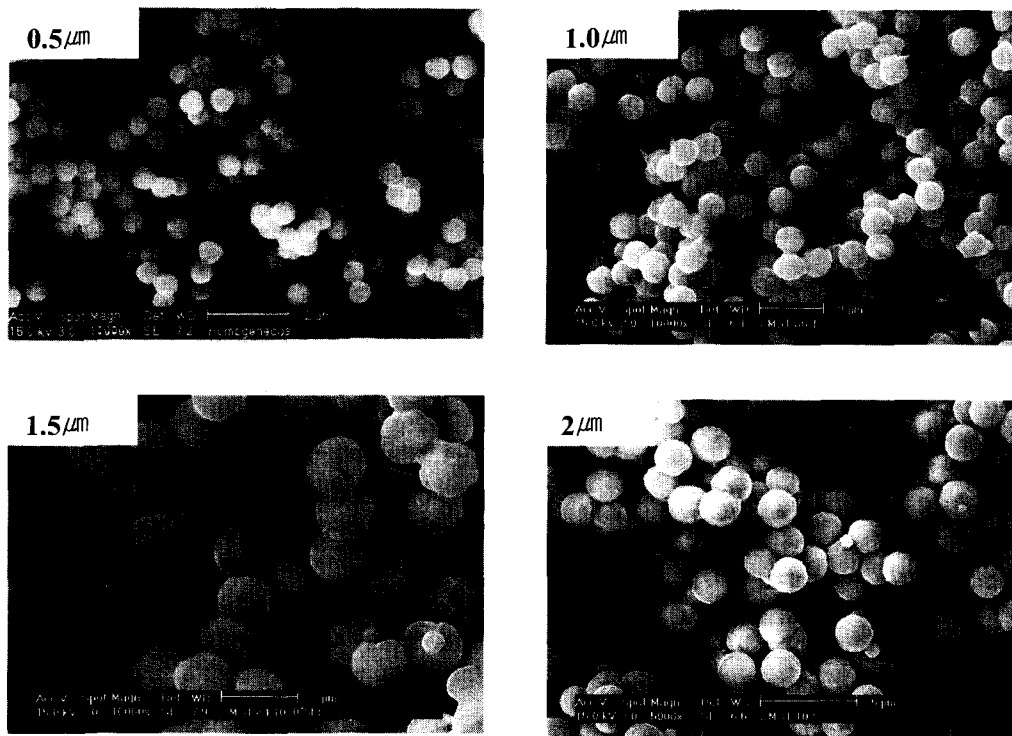


Fig. 2. SEM photographs of $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ phosphors with the size range between $0.5\mu m$ and $2\mu m$ by wet chemical technique.

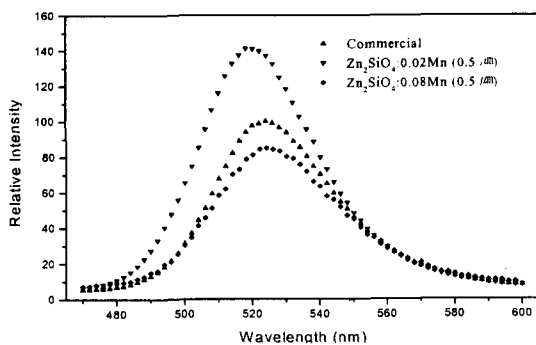


Fig. 3. VUV PL emission spectra of $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ phosphors with $0.5\mu m$ of particle size.

막을 입힐 때 고밀도의 형광층을 형성할 수 있게 함으로써 디스플레이의 성능 향상에 기여할 수 있는 것으로 판단된다.

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 광발광 거동은 여기광원에 강하게 의존한다. 즉, 254nm의 자외선의 여기에 의해서는 Mn 이온의 농도가 12mole%일 때 최대 발광세기를 나타내고, 147nm의 진공 자외선의 여기에 의해서는 그보다 훨씬 낮은 농도인 2mole%에서 최대 발광세기를 보여준다. 이러한 자외선과 진공 자외선 영역의 여기광원에 따른 광발광 거동의 차이에 관한 해석으로, 자외선 영역에서의 여기시에 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광 메커니즘은 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용이 광발광 거동을 지배하지만, 진공 자외선 영역에서의 여기시에는 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용이 아닌 다른 에너지 이동과정, 즉 모체와 활성제사이의 상호작용이 먼저 일어나 자외선 영역과는 다른 광발광 거동이

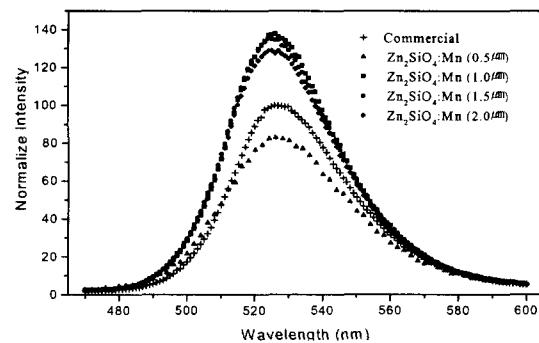


Fig. 4. VUV PL emission spectra of $Zn_{1.92}SiO_4:0.08Mn$ phosphors on the particle size changes.

일어나는 것으로 추정되었다.¹⁾ 본 연구에서는 제조한 형광체에 대하여 실제의 플라즈마 디스플레이 패널 환경과 유사한 진공 자외선 영역의 147nm 광원으로 여기시켜 발광 특성을 조사하였다. Fig. 3에 입자의 크기가 $0.5\mu m$ 이고 각기 Mn이 2mole%와 8mole%로 도핑되었을 때의 발광 스펙트럼을 상용 형광체와 비교하여 나타내었다. 2mole%의 Mn이 첨가되었을 경우에 상용 형광체보다 약 40% 정도 향상된 발광세기를 보여주지만 스펙트럼의 중심 파장이 522nm로 상용 형광체 (525nm)에 비해 단파장쪽으로 이동되어 있다. 그러나 8mole%의 Mn이 첨가된 형광체는 상용 형광체와 비교하여 중심파장은 거의 동일하지만 발광세기에 있어서는 약 20%가 감소된 발광밴드를 보여주고 있다.

Fig. 4에 Mn의 농도가 모두 8mole%이고 동일한 열처리 조건하에서 얻어진 입자크기가 $0.5\mu m$ 에서 $2\mu m$ 로 조절된 형광체들의 발광 스펙트럼을 나타내었다. 입자의 크기가 1

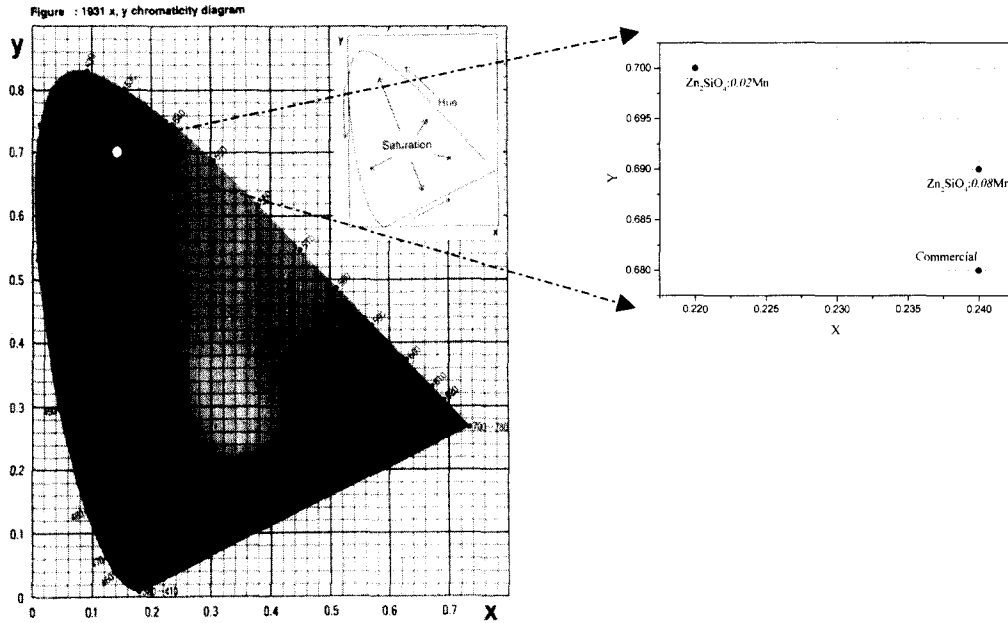


Fig. 5. Decay curves of $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ phosphors at various Mn concentration.

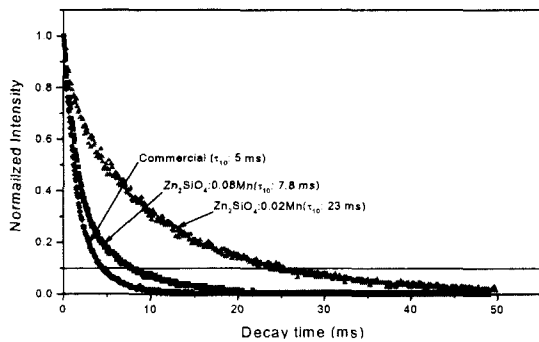


Fig. 6. Color coordinates of $Zn_{2-x}SiO_4:xMn$ phosphors.

μm 이상일 때, 발광중심 파장이 상용 형광체와 일치하면서 130% 이상의 발광세기를 보여준다. 특히 $1\mu m$ 의 입자크기를 갖는 경우에 가장 우수한 발광세기를 나타내었다. 제조된 형광체들이 상대적으로 높은 발광세기를 나타내는 것은 두 가지 측면에서 설명될 수 있다. 하나는, 화학적 합성의 경우에 녹색 발광의 직접적인 근원인 Mn^{2+} 이온이 모체인 Zn_2SiO_4 격자 안에 더욱 균일하게 분포됨으로써 발광강도 향상에 좋은 영향을 준 것으로 해석할 수 있다. 다른 하나는 높은 Mn 농도 영역에서도 좋은 발광세기를 보여주는 것은 입자크기의 효과에 의한 것으로 판단된다. 일반적으로 수 μm 의 크기 범위에서는 형광체의 입자가 커짐에 따라 형광체의 발광특성이 향상된다고 알려져 있다.¹³⁾ 그러나 본 연구에서 입자크기가 $1\mu m$ 일때 가장 높은 발광세기를 나타내는 것은 각기 다른 크기의 형광체 입자에 대하여 모두 동일한 열처리 조건을 적용했기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 5에 Mn 활성제의 농도 차이에 따른 색포화도를 CIE 색좌표 상에 나타내었다. 색포화도 만의 관점에서는 2mole% Mn이 도핑된 경우에 상용 형광체나 8mole%의 Mn을 함유한 경우보다 우수한 색포화도를 보여준다. Zn_2

$SiO_4:0.08Mn$ 형광체의 발광색은 상용 형광체와 거의 유사하나 y좌표에서는 좀 더 포화된 위치를 나타낸다.

$Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간은 Mn의 농도 증가와 함께 감소한다는 것이 여러 문헌에 보고되어 있다. Morell 등²⁾은 Mn 이온의 농도가 증가됨에 따라 Mn 이온들 중의 일부가 주변환경이 다른 두 가지의 Zn 이온 자리를 치환하게 됨으로써 이온 쌍(pair)을 형성하게 될 확률이 높아져서 보다 빠른 잔광거동을 유발시킨다고 보고하였다. C. Barthou 등¹⁴⁾은 잔광거동에 각각 독립된 Mn 이온(15ms)과 Mn-Mn 이온 쌍(1.75ms)으로부터 기인되는 두 종류의 잔광과정이 존재한다는 것을 관찰하였다. 즉, 잔광시간의 감소가 쌍극자-쌍극자 상호작용(dipole-dipole interaction)에 의존하는 것으로 해석하였다. 최근에 C. R. Ronda 등¹¹⁾은 Mn 이온 함량이 늘어남에 따라 독립된 Mn 이온들이 Mn-Mn 이온쌍을 형성하게 되어 금지전이 상태에서 허락 전이(allowed transition) 상태로 변화가 이루어지거나, Mn 이온들 사이에서의 교환 상호작용(exchange interaction)에 의해 발광강도와 잔광시간이 감소하는 것으로 설명하였다. Mn 이온의 농도 증가에 따른 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간 감소에 관한 그러한 해석들로부터, 모체 격자 내에 Mn 활성제의 수가 많아짐에 따라 Mn 이온들 사이의 거리가 가까워지게 되고 이로 인해 형성되는 Mn-Mn 이온 쌍들의 교환 상호작용이 잔광시간 거동을 지배하는 것으로 결론지을 수 있다. 본 연구에서 실험된 Mn 이온 농도가 2mole%와 8mole%일때의 잔광시간을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 측정 곡선에서 볼 수 있는 것처럼, Mn 이온의 함량이 증가되면 잔광시간은 23ms에서 7.8ms로 감소하고 있다. 이러한 잔광시간의 감소 경향은 앞에 보고된 것들과 잘 일치하는 결과이며, Mn 이온의 농도가 증가됨에 따라 유발되는 Mn-Mn 이온쌍의 형성이 잔광시간 감소에 직접적인 원인이 되는 것으로 설명할 수 있다.

4. 결 론

고안된 화학적 합성방법에 의해 구상의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 녹색 형광체의 입자크기가 $0.5\mu m$ 로부터 $2\mu m$ 사이로 조절되었다. willemite 단일상을 형성하기 위해서는 형광체의 입자가 커짐에 따라 더 높은 반응온도와 긴 반응시간이 필요하였다. $147nm$ 의 진공자외선 여기하에서 형광체 입자의 크기에 따른 발광특성에 대해 조사한 결과, Mn이 8mole% 도핑된 형광체는 $1\mu m$ 의 입자크기를 가질 때 발광세기가 가장 우수하며 상용 형광체보다 40%의 발광세기 향상을 보여주었다. 이때의 색좌표는 상용 형광체와 거의 일치하였다. 또한, 잔광시간($\tau_{10\%}$)은 Mn 이온의 농도가 8mole%일 때 7.8ms로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.-S. Sohn, B. Cho and H. D. Park, *Mater. Lett.*, **41**, 303 (1999).
2. R. Morimo, R. Mochihanga, and K. Nakamura, **29**(7), 751 (1994).
3. R. Morimo and K. Matae, *Mat. Res. Bull.*, **24**(7), 175 (1989).
4. Tc. I. Khistov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov and N. P. Soshchin, *Inorg. mat.*, **32**(1), 80 (1996).
5. K. Su, T. D. Tilley and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3459 (1996).
6. B.Y. Sung, Jung, H.-., Park, H.D., and D.S. Kim, *J. Kor. Ceram. soc.*, **37**(8), 74 (2000).
7. Morell and N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 2019 (1993).
8. E. van der Kolk, P. dorenbos, C. W. E. van Rijk, H. Bechtel, T. J?tel, H. Nikol, C. R. Ronda and D. U. Wiechert, *J. Lumin.*, **87-89**, 1246 (2000).
9. Jung, H.-K., Sohn, K.-S., Sung, B. Y., and Park, H. D., *J. Information Display*, **1**(35), 35 (2000).
10. A. L. N. Stevels and A. T. Vink, *J. Lumin.*, **8**, 443 (1974).
11. C. R. Ronda and T. Amrein, *J. Lumin.*, **69**, 245 (1996).
12. S. H. Cho and J. S. Yoo, *J. Electrochem. Soc.*, **45**(3), 1017 (1998).
13. I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun and J. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3532 (1989).
14. C. Barthou, J. Benoit and P. Benalloul, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524 (1994).