

## 자전연소 합성법을 이용한 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 형광체 합성시 Zn 및 Mn의 영향

이종은<sup>†</sup> · 김병범 · 이혁희\* · 원창환  
충남대학교 급속응고 신소재 연구소  
\*한국화학연구원

### Effect of Zn and Mn on the Synthesis of $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ Phosphor by SHS

Jong Eun Lee<sup>†</sup>, Byeong Beom Kim, Hyeok Hui Lee and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764

\*Korea Research Institute of Chemical Technology

(2004년 2월 4일 받음, 2004년 12월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** The synthesis of  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  for PDP green phosphor by SHS(Self-propagating High temperature Synthesis method) was studied. The precursors were well mixed and cold compacted. And then, the green pellet was synthesized at high temperature through self-propagating high temperature zone. Because this reaction uses the heat resulted from the oxidation of Zn metal powder in this system, Zn/ZnO mole ratio is one of the most important reaction variable. Throughout several experiments, the optimal condition of Zn/ZnO mole ratio and Mn concentration are 1.2/0.8 and 0.05mole, respectively.

**Key words** PDP, green phosphor, SHS.

### 1. 서 론

최근 정보와 영상의 효율적 표시를 위한 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동등의 특성을 가진 전자정보 표시장치가 요구되면서 가시광선 발광의 핵심재료인 무기물 형광체에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히 Flat Panel Display (FPD) 가운데 Plasma Display Panel (PDP)에 이용되는 적색, 녹색, 청색 형광체는 고온열화 및 피로특성의 개선이 요구되고 있기 때문에 산화물계 형광모체를 사용하고 있다. PDP의 칼라화는 형광램프와 마찬가지로 진공외선에 의한 Photo-Luminescence 현상을 이용하여 R(red)용으로서  $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ , G(green)용으로서  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ , B(blue)용으로서  $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ 을 형광체로 주로 사용하고 있다.<sup>3)</sup>

여기서, PDP의 녹색을 내는 물질인  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 은 색도나 잔광 시간의 측면에서 충분히 만족할만하지는 못하지만 현재까지 개발된 다른 형광체에 비하여 VUV (Vacuum Ultra Violet)영역에서 양자효율이 비교적 높다는 특징을 지니고 있다.<sup>4)</sup>

지금까지 상업적으로  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 녹색 형광체를 주로

고상반응법으로 만들어졌었다. 하지만 이 방법은 공정이 간단하다는 이점에도 불구하고 높은 합성 온도뿐만 아니라 입자의 크기와 형상을 제어하기가 힘들고 응집이 잘된다는 단점이 있었다.

그리고 또 다른 방법인 sol-gel법도 입자의 결정도나 두께의 조절 등을 완벽하게 조절하기 어려울 뿐만 아니라 아직은 시간이 많이 걸린다는 단점이 남아 있어 상용화하기에는 어렵다.

자전연소 고온합성법(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)<sup>5,6)</sup>은 분말상의 혼합물을 적당한 점화원으로 점화시키면 최초 반응된 시료에서 다음 반응에 필요한 충분한 발열반응을 일으키면서 스스로 반응이 진행되어 원하는 각종 소재를 합성하는 방법이다. 이 방법은 고온 반응로가 필요없고, 추가의 열원이 필요하지 않다. 또한 장치가 간단하여 설비비가 적게 들고 제조공정이 비교적 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 방법으로 알려져 있다.

본 연구에서는 상술한 SHS법을 이용하여  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  녹색 형광체를 합성하였고, 그때 합성된 입자의 특성을 관찰하고 PL 측정하여 광학적 특성을 조사하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : aegis130@empal.com

## 2. 실험 방법

### 2.1 원료분말의 준비

본 연구의 출발물질은 Zn, ZnO, SiO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>을 사용하였다. 본 실험에서 KClO<sub>3</sub>의 역할은 실험과정 중에 부족한 산소의 양과 열량을 조절해 주기 위한 첨가물로 사용되었다. 또한, 산소를 공급하는 화합물로서 특별히 KClO<sub>3</sub>를 택한 이유는 이 화합물이 비교적 낮은 온도에서도 분해가 빨리 이루어질 뿐만 아니라 분해 과정에서 생기게 되는 K나 Cl의 원소가 수세 과정을 통해 쉽게 제거될 수 있는 편리함 때문이다.

그리고, 위의 원료분말들을 소정의 물 비로 칭량한 다음 Polyethylene bottle에 알루미나 볼(ball)을 함께 장입한 후 볼밀(ball mill)에서 약 24시간 동안 건식 혼합하였다.

### 2.2 실험장치 및 연소합성

연소반응기의 내부는 진공 및 불활성 분위기 등을 조절할 수 있도록 제작하였다. 그리고 시편을 점화시키기 위하여 텅스텐필라멘트를 내부에 설치하였으며, 자전연소반응기 앞쪽에는 내열유리를 설치하여 연소시의 반응형상을 관찰할 수 있도록 하였다. 또 하나 반응기내에 C-type(W-5%Re vs. W-26Re, 0.5φ)열전대를 설치하여 DASTC data logger를 통해 연소온도 및 냉각온도변화를 10 Hz의 Sampling rate로 측정할 수 있도록 하였다. 혼합된 분말은 상온균일압축기(CIP, cold isostatic pressing)를 이용하여 지름 40 mm, 높이 50~60 mm의 원기둥형 펠렛으로 제조하여 예비성형체를 만들었다. 이 예비성형체를 자전연소 고온반응기내에 장착하여 내부를 진공상태로 유지한 다음, Ar 가스를 주입하여 압력을 5 atm으로 한 후 텅스텐 필라멘트(직경 1 mm, 220 V, 60 A)로 점화시켰다.

Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 분말의 온도에 따른 host lattice의 합성조건을 알아보기 위하여 Zn 및 ZnO의 비율을 변화시켜 실험을 행하였다. Zn와 ZnO의 초기비율은 0.7:1.2였고 Zn의 양을 0.1 mol씩 늘려가며 실험하였고, XRD를 통해 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 단일상이 관찰될 때까지 계속되었다. 이때, Mn의 몰농도는 0.1 mol로 고정하였다.

또한, 최적 조건의 Mn<sup>2+</sup> activator 농도를 알아보기 위해서 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 단일상이 성공적으로 합성된 이후에는 최적 조건의 물 비를 고정하고 MnO의 첨가량을 0.02 mol로부터 증가시켜 0.2 mol까지 실험을 수행하였다.

### 2.3 연소합성체의 특성평가

자전연소 고온반응기를 이용하여 생성된 생성물의 특성을 평가하기 위해서 Siemens사의 D5000 X-ray회절장치를 이용하여 Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ )을 사용하

여 20~80°의 회절각(2 $\theta$ )범위에서 시행하였다. step site는 0.05°/sec의 속도로 스캔하여 회절 스펙트럼을 얻었다. 합성된 시료들의 결정성의 관찰은 JCPDS card를 이용하여 생성물의 상을 분석하였으며, Jeol 5410 기종의 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분말의 입형 및 크기를 관찰하였다. Photoluminescence (PL)의 여기 및 발광 스펙트럼은 I.S.S. PC사의 Photon counting spectrofluorometer를 사용하였다. 여기 스펙트럼은 발광 파장을 고정시키고 여기 파장을 변화시키면서 각 파장별로 흡수한 양을 측정하는 것이다. 반대로 발광 스펙트럼은 여기 파장을 고정시키고 emission monochromator를 변화시켜서 각 파장별로 발광되는 양을 측정하는 것이다. 합성된 형광체를 홀더에 담아 고정된 위치에 장착하여, 여기 스펙트럼은 200~500 nm영역에 걸쳐, 발광 스펙트럼은 400~700 nm에 걸쳐 측정하였다. 측정 시 여기파의 second order Rayleigh 산란을 제거하기 위해 적당한 필터를 사용하였고, monochromator에는 1  $\mu\text{m}$ 의 폭을 가진 slit을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Zn와 ZnO의 비율에 따라 반응 속도와 반응 온도의 관계를 알아보는 실험 결과로 Fig. 1에서와 같은 그래프를 얻을 수 있었다. 여기서 Zn의 비율이 증가함에 따라 온도와 속도는 거의 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 여기서, 지금까지 행해져 온 고상법을 통한 실험에서는 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>합성의 최적 최소 온도가 1400°C인 것으로 알려져 있다.

본 실험의 결과로 나온 바로는 Zn의 양이 1.0 mol 이하에서는 1400°C를 못 미치는 것으로 나타났고, 1.1 mol

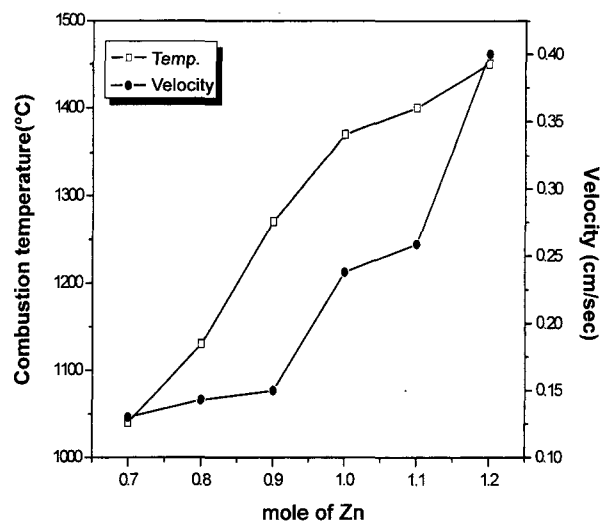


Fig. 1. Combustion temperature and velocity as a function of Zn mole.

이상에서 1400°C 이상의 온도에까지 미치는 것으로 나타났다. 그러나 자전 연소법에서는 반응이 고상법에서 이루어진 속도보다 훨씬 빨리 진행되어지기 때문에 분말이 균일하게 합성되어지기 위한 확산시간이 모자랄 것으로 생각되어진다.

Fig. 2는 Zn와 ZnO의 비율에 따라 합성한 형광체의 X선 회절 분석한 결과이다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 Zn의 몰 비가 높아짐에 따라 즉, 합성 온도가 높아지면서 ZnO와 SiO<sub>2</sub>의 잔여물이 나타내는 피크가 감소되어지는 것을 알 수 있었다. 따라서, Zn의 몰 비가 1.2

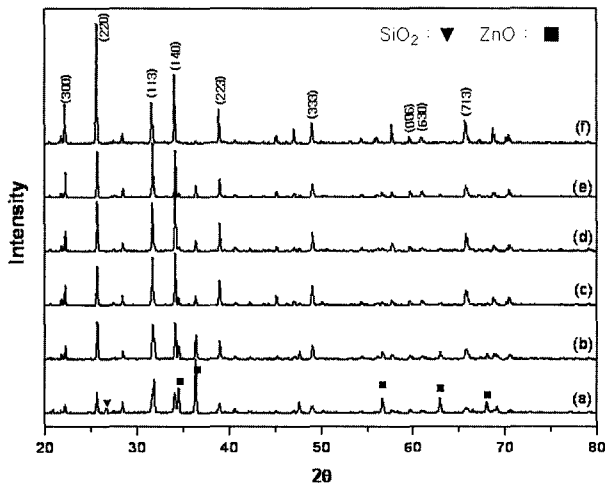


Fig. 2. XRD patterns of  $Zn_2SiO_4$  as a function of Zn mole. (a) Zn:ZnO=0.7:1.3, (b) 0.8:1.2, (c) 0.9:1.1, (d) 1.0:1.0, (e) 1.1:0.9 and (f) 1.2:0.8

가 되었을 때 완전한 합성이 이루어짐을 알 수 있었다.

Zn의 몰 비가 1.1이 되었을 때도 반응온도는 고상법의 최적 온도인 1400°C가 되지만 그 이상 몰수에서 온도가 더 높아졌을 때 완전한 합성물이 생성되어지는 것은 자전연소법의 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 원자의 확산이 잘 이루어지지 않았기 때문이라고 생각된다. 하지만 1400°C보다 더 높은 온도가 주어지게 되면 확산 계수가 높아져 반응 속도가 빨라짐으로써 생기는 확산 거리의 단축현상을 보상을 주기 때문에 그 전까지 나타나던 불순물의 피크가 나타나지 않게 된 것이라고 생각된다.

Zn 몰 비에 따라 최종적으로 만들어진 생성물을 SEM을 통해 관찰을 해 본 결과 Fig. 3과 같이 Zn의 몰 비가 높아짐에 따라 온도가 높아지면서 반응물이 응집되어지는 현상이 현저하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

반응 물질이 응집되어지는 현상은 형광물질 발광에 있어서 좋지 않은 영향을 주게 되는데, 이런 현상을 막기 위해서 실험과정 중에 NaCl이나 NaN<sub>3</sub>를 첨가하게 되면 입자가 응집되지 않고 구형으로 만들어지는 효과를 나타나게 할 것으로 기대된다.

Fig. 4에서 나타난 그래프는 여기파장 254 nm, Mn의 몰농도를 0.1 mol로 고정된 상태에서  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  형광체를 형성한 결과 Zn의 몰 비가 0.7에서 1.2로 높아지면서 발광강도가 더 높아지고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이런 결과는 Zn나 SiO<sub>2</sub> 같은 미 반응 물질이 없어졌을 때 불순물의 제거로 인해 발광 강도도 또한 높아지고 있는 것을 알 수 있었다.

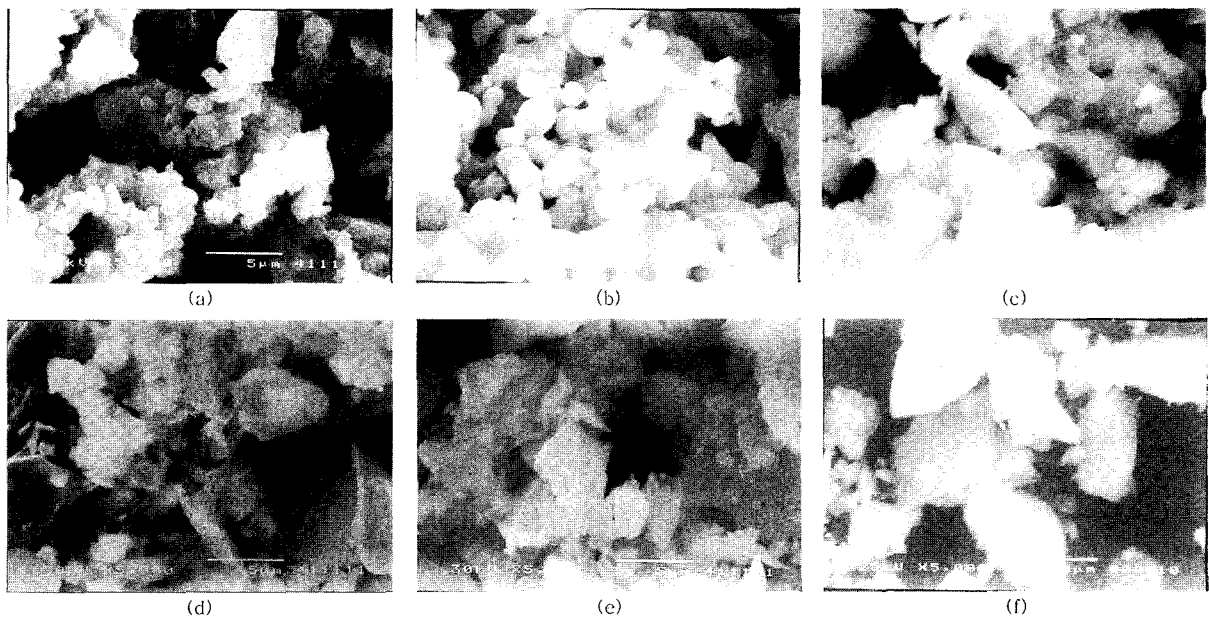


Fig. 3. SEM photographs as a function of Zn/ZnO mole ratio. (a) Zn:ZnO=0.7:1.3, (b) 0.8:1.2, (c) 0.9:1.1, (d) 1.0:1.0, (e) 1.1:0.9 and (f) 1.2:0.8

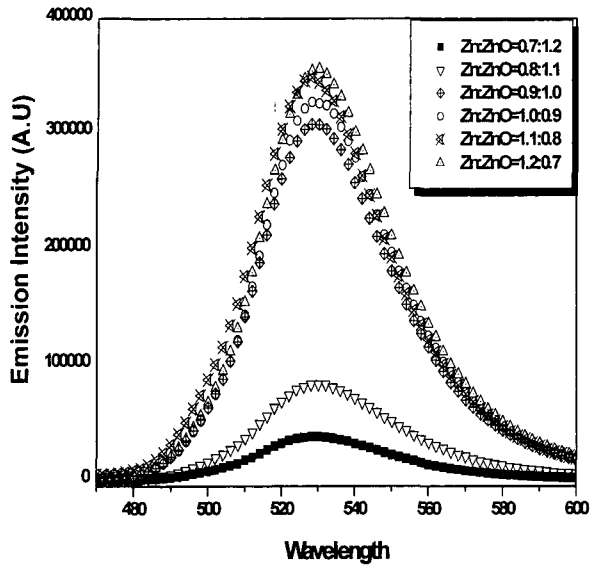


Fig. 4. Photoluminescence (PL) spectra as a function of Zn/ZnO mole ratio. (Mn=0.1 mol)

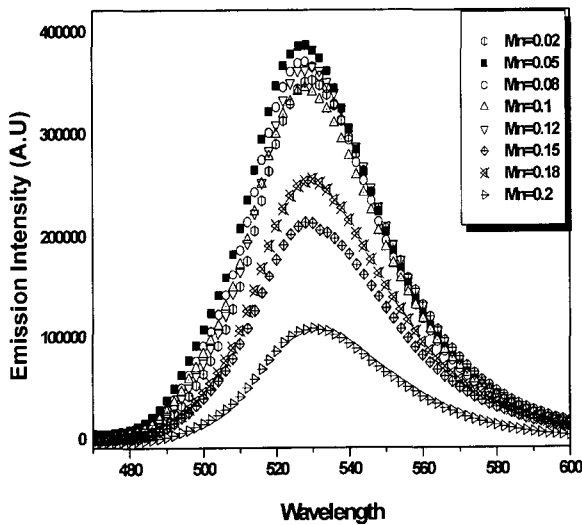


Fig. 5. Photoluminescence (PL) spectra as a function of Mn concentration.

Fig. 5의 그래프는 여기파장 254 nm, Mn의 첨가량을 0.02몰에서 0.2몰로 변화시키면서 발광 강도의 세기를 표

시해 놓은 것이다. 이 그래프에서 Mn의 양이 0.02에서 0.05 mol로 높아지면서 발광강도가 증가하다가 그 이상에서는 농도 감쇄(concentration quenching)현상이 일어나 발광 강도가 현저하게 감소되어지고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이 현상으로부터 Mn이 모체내의 활성제의 역할을 하여 발광현상을 일으키게 하는 물질이기는 하지만 그 양이 어느 임계값 이상을 넘어가게 되면 오히려 발광현상을 방해하는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Zn, ZnO, SiO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, MnO를 원료 물질로 하여 SHS법을 이용하여 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 분말의 합성 및 발광 특성에 대한 연구를 하였다. 그리고 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Zn:ZnO의 몰 비가 1.2:0.8이 되었을 때, 합성에 필요한 충분한 열이 발생되어 단일상을 나타낼 수 있었고, 그 이하의 몰 비에서는 불순물이 생성되어 단일상을 형성하지 못했다. Mn의 농도 영향은 그 양이 0.05 mol 일 때 PL (Photoluminescence)이 가장 높게 나타났고, 그 이상의 양이 첨가되었을 경우에는 오히려 발광강도가 감소되어지는 현상이 생겼다 (Mn≥0.05 mol에서는 concentration quenching effect가 나타나 PL 저하). 동일 Mn농도(x=0.1)에서 실험하였을 경우, 단일상 조건의 분말(Zn:ZnO=1.2:0.8)이 다른 조성의 분말보다 반응온도가 높아지기 때문에 더 높은 환원력을 가져서 가장 높은 휘도를 보였다.

#### 참 고 문 헌

1. C. R. Ronda, J. Lumin., **72**(1), 49 (1997).
2. M. Ishimoto, N. Iwase, S. Tadaki, S. Fukuta and K. Betsui. Extended Abstract Book of 5th Int. Conf. Sci. &Tech Display Phosphors, 361 (1999).
3. R. Morimo and K. Matae, Mater. Res. Bull., **24**(2), 175 (1989).
4. A. P. Hardt and P. V. Phung, Combustion and Flame, 21 (1973).
5. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology : A potential U.S. Advatage in Ceramics", Ceramic Bull., **68**(6), 1165 (1989).