

Effect of pH and Drying Temperature on Luminescent Properties of $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ Green Phosphors by Sol-Gel Technique

Bu Yong Sung, Cheong-Hwa Han,*† and Hee Dong Park

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

*Department of New Material Engineering, Halla University, Kangwon-do 220-712, Korea

(Received March 4, 2005; Accepted March 11, 2005)

졸-겔 합성에서 pH 및 건조온도가 $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ 녹색 형광체의 발광특성에 미치는 영향

성부용 · 한정화*† · 박희동

한국화학연구원 화학소재부

*한라대학교 신소재공학과

(2005년 3월 4일 접수; 2005년 3월 11일 승인)

ABSTRACT

In order to improve the performance of green emitting phosphors for plasma display panel, the $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ phosphors were synthesized using sol-gel technique and studied using SEM and VUV photoluminescence spectrometer. pH values of the starting solutions (pH = 0.5~2.34) were controlled by HCl as the catalysis of hydrolysis and wet gels were dried at 80°C and 120°C, respectively. We investigated the effects of pH and drying temperatures during sol-gel processes. The results indicated that the phosphor prepared at pH = 1 showed the maximum emission intensity in both drying conditions and the effect of pH of the starting solution on morphology were increased with particle size as HCl and phosphor dried at high temperature showed more spherical and smaller particles than at low.

Key words : Phosphor, $Zn_2SiO_4:Mn,Al$, pH, Drying temperature

1. 서 론

PDP(Plasma Display Panel)용 녹색 형광체인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 는 색순도와 수명, 밝기에서 우수한 물성을 가지고 있으나, 플라즈마 디스플레이 패널용 형광체로 사용되기 위해서는 350 cd/m² 이상의 휘도와 1~5 ms 정도의 잔광시간이 요구되는 것으로 보고되어 있다.¹⁾ 그러나 P1이나 P39와 같은 $Zn_2SiO_4:Mn$ 상용 형광체의 잔광시간은 약 30 ms로 상대적으로 길어서, 플라즈마 디스플레이 패널용 녹색 형광체로는 적합하지 않다. 이러한 잔광시간은 Mn 이온의 농도를 증가시켜 감소시킬 수 있으나 휘도의 감소가 수반되는 문제점을 가지고 있는 것으로 발표되어 있다.²⁾ 따라서, $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간을 줄이고 발광특성을 향상시키기 위한 여러 가지의 co-dopant를 첨가하는 연구가 이루어지고 있다. 최근 van der Kolk 등에 의해 Ba²⁺, Cd²⁺, Gd³⁺/Li⁺, Al³⁺/Li⁺, Fe³⁺ 및 Fe²⁺를 ($Zn_{1.95}Mn_{0.05}$)

SiO₄ 형광체에 첨가하여 잔광시간과 발광효율에 미치는 영향이 보고되었다.³⁾

형광체의 발광특성은 입자 형상과 결정성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 형광체는 고상 반응에 의해 제조되나, 이는 고온에서 긴 시간의 열처리가 요구되고, 결과적으로 형광체 입자의 응집이 초래되어 볼 밀링(ball milling)과 같은 분쇄공정이 필요하게 된다. 이러한 공정은 형광체 표면에 손상을 입히거나 불순물을 혼입되면서 형광체의 발광특성을 저하시키는 단점을 가지고 있다.⁴⁾ 이와 같은 문제점을 해결하여 형광체의 발광효율을 개선시키기 위해 액상법이나 기상법을 이용한 합성이 시도되었다.⁵⁻⁸⁾

액상법으로는 균일침전법⁹⁾과 졸-겔법¹⁰⁾ 등을 들 수 있는데, 액체 상태에서 원료를 균일하게 혼합하므로 고순도의 미분 분말 제조가 가능하다.¹⁰⁾ 균일침전법에 의해 입자의 크기가 0.5~2 μm인 구형의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체를 합성하여 형광체의 입자 형상과 발광특성이 현저히 개선될 수 있었다. 졸-겔법에 의한 형광체의 합성은 분자단위의 반응물을 사용하기 때문에 처음에 순수한 화합물을 사용하면 매우 높은 순도의 최종 생산물을 얻을 수 있을 뿐

†Corresponding author : Cheong-Hwa Han
E-mail : chhan@hit.halla.ac.kr
Tel : +82-33-760-1497 Fax : +82-33-760-1290

만 아니라, 건조 겔을 얻기 전까지의 모든 반응물이 용액 상태에서 진행되므로 생성물에서 얻어진 건조 겔과 이로부터 합성된 최종 고상 물질은 매우 균일한 조성을 갖게 된다.¹¹⁾ 또한 기존의 고상 반응에 비해 비교적 낮은 온도에서 합성할 수 있고, 생성물의 입도를 조절 할 수 있다.¹¹⁾ 이와 같은 졸-겔법을 이용하여 $Zn_2SiO_4:Mn$ 에 co-dopant로 Al^{3+} 을 첨가한 형광체를 합성하였고, Al^{3+} 의 농도 및 출발 물질인 TEOS와 물의 비율을 조절하여 최적의 가수분해 조건을 찾아 발광세기를 개선할 수 있었다.¹⁰⁾

최근에 졸-겔법을 이용하여 가수분해 시간 vs 겔화 시간에서의 반응온도, 산·염기 촉매 및 물과 알콜의 역할에 대한 연구와 건조 공정에 대한 연구가 활발히 이루어졌다.^{12,13)} 이를 토대로 하여 $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ 형광체의 졸-겔 합성 시, 출발용액의 pH의 변화와 습윤 겔의 건조온도가 형광체의 입자형성 및 발광특성에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

$Zn_2SiO_4:Mn$ 에 co-dopant로 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.

졸-겔법에 의해 제조되는 $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ 형광체의 간략한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. TEOS의 가수분해 시 촉매로 사용되는 HCl의 양을 조절하여 용액의 pH를 변

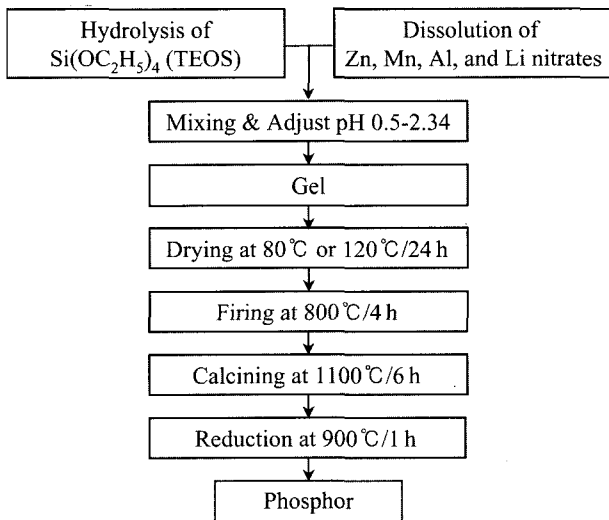


Fig. 1. Flow chart of the sample preparation of $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ phosphors by sol-gel technique.

Table 1. A Summary of Synthesis Conditions of Starting Solution

Sample no.	pH	Drying temperature	H ₂ O/TEOS	Mn content (mol%)	Al content (mol%)
A-1	0.5	80°C	36/1	2	1
A-2	1.0				
A-3	2.0				
A-4	2.34				
B-1	0.5	120°C	36/1	2	1
B-2	1.0				
B-3	2.0				
B-4	2.34				

화시켰고, 습윤 겔의 건조온도를 달리하여 형광체 입자의 형태 및 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다. HCl은 상온에서 출발용액의 pH 값(pH = 0.5~2.34)을 조절하기 위한 가수분해의 촉매로써 사용되었다. 합성된 형광체의 조성과 합성조건은 Table 1과 같다. 각 합성조건에 맞게 pH가 조절된 출발용액은 65°C의 항온조에서 환류시켜 겔이 형성될 때까지 가열하였다. 겔 상태의 시편을 각각 80°C와 120°C에서 24시간 건조시킨 후, 800°C에서 4시간 동안 1차 열처리하여 분쇄하였다. 이를 다시 1100°C에서 6시간 동안 소성·분쇄한 후, Mn 이온 모두를 Mn^{2+} 로 환원시키기 위해 5% H_2/N_2 혼합가스를 이용하여 900°C에서 1시간 환원 처리하였다. 환원 처리된 분말의 색이 모두 흰색을 띠는 것으로 보아 Mn 이온의 산화 상태가 Mn^{2+} 로 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

졸-겔법에 의해 합성된 시료의 특성은 다음과 같이 조사하였다. 분말의 입자 크기 및 형태를 주사전자현미경(scanning electron microscopy, PHILIPS XL 30L FEG)을 사용하여 관찰하였다. 형광체의 발광특성은 D_2 램프를 내장한 고진공 형광 분광 광도계(VUV photoluminescence spectrometer)로 실제 PDP의 환경과 유사한 진공자외선 영역의 147 nm 여기광원으로 측정하고, 상용의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체(Nemoto사)와 비교·분석하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 금속 알콕사이드를 이용하여 겔 성형체를 만들 때 일어나는 반응에는 가수분해와 축중합반응이 있다. 이 두 반응은 동시에 일어나며 졸 용액이 유동성을 잃게 되면서 겔화가 일어난다. 이때 사용 용매, 물의 양, 촉매의 종류 및 양 등을 조절함으로써 다양한 형태의 겔 제품이 만들어진다.¹⁹⁾ 본 연구에서는 $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ 형광체의 졸-겔 합성 시, 산성 촉매인 HCl을 사용하여 pH를 0.5~2.34의 범위로 조절하였다(pH = 2.34 : HCl을 전혀 첨가하지 않았을 경우).

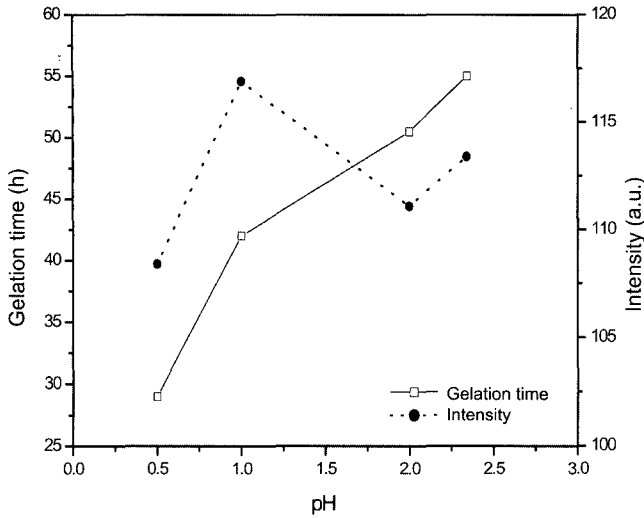


Fig. 2. Gelation time and emission intensities of Zn₂SiO₄:Mn,Al phosphors as a function of pH.

Fig. 2는 H₂O/TEOS 비율이 36/1이고 습윤 겔의 건조온도가 80°C일 때, pH의 변화에 따른 겔화 시간(gelation time)과 발광세기를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 출용액의 pH가 증가함에 따라 겔화 시간이 점점 길어진다. 반면, 발광세기는 비교적 큰 편차를 보였으며, pH가 1.0일 때 최대 발광세기를 나타내었다. 여기서 알콕사이드의 가수분해 반응에서의 촉매반응을 살펴보면, 가수분해 반응은 용액의 산도에 따라 각각 다르게 나타난다. 산성용액의 경우에는 hydronium 이온(H₃O⁺)의 proton(H⁺)이 알콕사이드의 -OR기 중 O를 공격하는 친전자기구에 의해 일어나며, 염기성 용액에서는 OH⁻가 Si(OR)₄의 Si 위치에 결합하고, OR이 (OR)⁻로 Si로부터 유리하는 친핵기구에 의해 일어난다. 산성용액에서는 가수분해 반응은 급속히 일어나지만, 이 반응에 H₂O가 사용되기 때문에 가수분해 뒤에 남아 있는 Si(OR)₄ 분자 속에 잔류하는 OR기의 가수분해는 늦어진다. 이후 축중합반응에서 부분적으로 가수분해된 monomer들이 중합반응을 일으켜 선상의 oligomer를 형성하여 이들이 고분자처럼 서로 엉켜 겔을 형성하게 되는 것이다.¹⁴⁾

Zn₂SiO₄:Mn,Al 형광체의 졸-겔 합성에서 습윤 겔의 건조온도가 입자형성 및 발광특성에 미치는 영향을 조사하기 위해, 건조온도를 80°C와 120°C로 달리하여 각각의 조건에서 pH에 따른 발광세기의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 고온(120°C)에서 건조시켰을 때는 pH의 증가에 따라 발광세기에 큰 변화가 없었으나, 저온(80°C)에서 건조시킨 경우에는 pH에 따라 발광특성에 큰 차이를 보였다. 두 가지 건조조건 모두 pH=1.0일 때 가장 높은 발광세기를 나타내었다. 한편, 80°C에서 건조시켰을 때는 pH=2.0에서 발광세기가 급격히 저하되다 pH>2.0의 범위에서 다

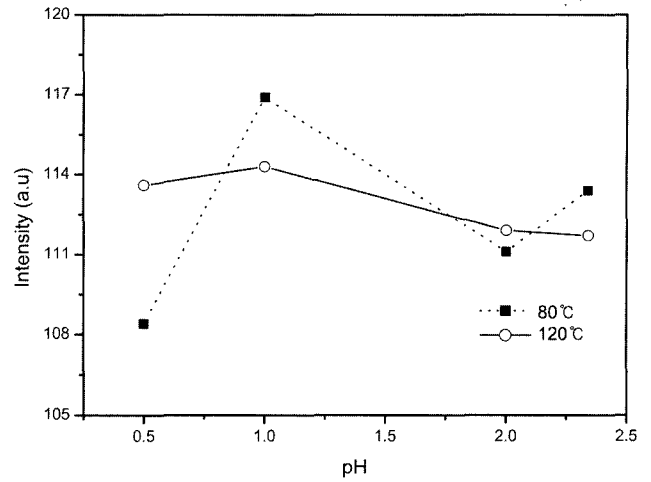


Fig. 3. Emission intensities of Zn₂SiO₄:Mn,Al phosphors as a function of pH in various drying temperatures.

시 증가하는 반면, 건조온도가 120°C일 경우에는 pH>2.0에서도 발광세기가 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 pH>2.0의 범위에서 습윤 겔의 건조조건에 따라 발광특성이 현저하게 달라지는 현상은 Y₂SiO₅:Ce 청색 형광체의 졸-겔 합성에서도 관찰되었다.¹⁵⁾

일반적으로 수용액상에서의 반응을 좌우하는 요소는 용액의 산도와 전해질의 첨가여부이다. 어느 정도 자란 실리카 입자의 표면전하가 0이 되는 산도는 pH가 약 2정도 되는 강한 산성 영역으로 이를 실리카의 영전하점(Point of Zero Charge, PZC)이라 한다. 수용액상에서의 중합반응은 이 영전하점을 중심으로 두 가지 다른 메커니즘에 의해 이루어진다. 즉, pH>2.0의 범위에서는 OH⁻이온이 관여하는 축합반응이 느리게 진행되면서 겔화가 지연되고, 이에 따라 비교적 낮은 온도(80°C)에서 장시간 건조할 경우 가역반응에 의해 충분한 입자의 성장이 이루어지게 된다.¹⁰⁾

Fig. 4는 pH를 조절하여 건조온도를 달리한 형광체의 입자형태를 전자주사현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. 전체적인 입자의 형태는 0.5~1.0 μm의 입자가 응집되어 2차 입자를 이루었으며 그 크기가 다소 균일하지 못한 편이다. 또한 pH 변화에 따라 응집체의 크기가 달라지는 것을 확인할 수 있었으며, 같은 pH 조건에서 80°C에서 건조한 경우(a)보다는 120°C에서 건조한 입자형태(b)가 비교적 등글고 크기가 더 작은 입자들이 2차 입자를 형성하고 있었다. 그림에서 보듯이 80°C에서 건조한 경우에는 pH의 변화에 따라 입자의 응집상태가 다른 반면, 120°C의 고온에서 건조했을 때에는 pH의 변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 따라서 Fig. 3에서 보듯이 pH의 변화에 따라 발광특성의 변화가 크지 않았다. 특히 저온에서 건조한 경우 최대발광세기를 보인 pH=1에서 비교

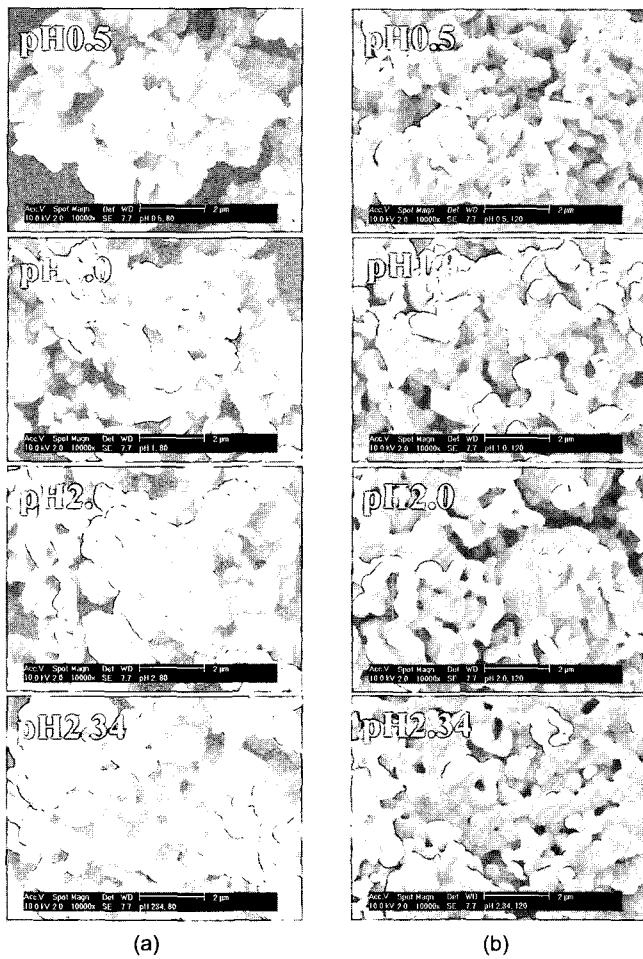


Fig. 4. SEM photographs of $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ phosphors in various pH and drying temperatures: (a) drying temperatures $80^\circ C$ and (b) drying temperatures $120^\circ C$.

적 응집이 적게 진행되어 고른 입자형태를 보이는 것을 확인할 수 있었고, 이로부터 형광체의 발광특성은 입자형태에 따라 영향을 받는다고 판단된다. 또한, 산도가 증가할수록 응집체의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로, 최대발광세기를 나타내는 $pH(=1)$ 에서 건조 온도를 달리하여 졸-겔법으로 합성한 $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ 형광체와 상용형광체의 발광특성을 진공 자외선 영역에서 측정하여 비교하였다(Fig. 5 참조). 이로부터 형광체의 졸-겔 합성 시 비교적 낮은 온도($80^\circ C$)에서 건조하여 합성한 형광체의 발광특성이 고온에서 건조한 경우보다 우수할 뿐만 아니라, 상용형광체에 비해 약 20% 정도 향상된 것을 알 수 있었다. 이것은 겔의 틈새에 다량의 알코올이나 물 등의 용매가 함유되어 있는 습윤 겔을 건조 겔로 변화시킬 때 용매의 급격한 증발로 인한 균열이나 파괴가 일어나는데, 최적 pH조건하에 저온에서 서서히 건조시킬수록 균열이 적게 생겨 겔의 파괴도 덜되기 때문인 것으로 여겨진다.¹⁶⁾

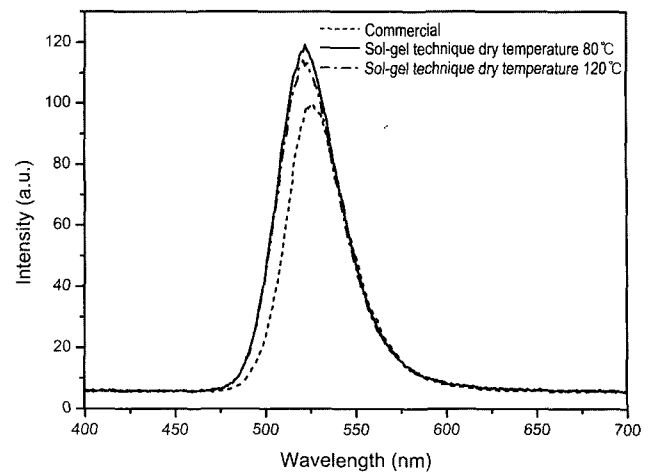


Fig. 5. Emission spectra of $Zn_2SiO_4:Mn,Al$ phosphors under 147 nm excitation.

또한, 졸-겔법에 의해 합성된 형광체는 Mn 농도를 2 mol%로 고정하여 발광의 중심이 521 nm에 위치하나, 상용형광체는 장파장 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 따라서 상용형광체의 Mn 농도는 8~12 mol%라는 것을 유추할 수 있다. 잘 알려진 바와 같이 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 빛 발광 거동은 여기광원에 강하게 의존한다. 즉, 254 nm로 여기된 형광체는 12 mol%의 Mn 농도에서 최대 발광세기를 보여주며, 147 nm의 여기에 의해서는 훨씬 낮은 농도인 2 mol%에서 최대치를 갖게 된다. 이는 자외선이나 진공 자외선 영역의 여기 광원에 따른 빛 발광 거동의 차이에 의한 것으로, 자외선 영역으로 여기 시에 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광은 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용에 의해 이루어지지만, 진공 자외선 영역에서는 Mn-Mn 이온들 사이의 상호작용이 아닌 다른 에너지 이동과정, 즉 모체와 활성제사이의 상호작용이 먼저 일어나 자외선 영역과는 다른 발광거동을 보이는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

4. 결 론

$Zn_2SiO_4:Mn,Al$ 형광체의 졸-겔 합성 시, pH의 변화와 습윤 겔의 건조온도가 입자형성 및 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 두 건조조건($80^\circ C$ 와 $120^\circ C$) 모두 pH 값이 1.0일 때 최대 발광세기를 보여 주었다. 한편, $120^\circ C$ 에서 건조하여 합성된 형광체는 pH의 증가에 따라 발광세기의 큰 변화가 없었으나, $80^\circ C$ 에서 건조한 경우에는 pH에 따라 발광세기에 큰 차이를 보였다. 특히 $pH > 2.0$ 의 범위에서 습윤 겔의 건조조건에 따라 발광특성이 현저하게 달라지는 것을 볼 수 있었으며, 이는 졸 용액에서의 중합반응이 영전하점($pH = 2$)을 중심으로 서로 다른 메커니즘에 의해 이루어지기 때문으로 판단된다. 이러한 차이는 입자의 형태를 통해서도 관찰 할 수 있었다. 산도의

증가에 따라 입자의 형태와 크기는 저온에서 건조된 경우, 특히 출발용액이 pH = 1인 시료는 비교적 입자간의 응집이 약하게 진행되어 고른 입자를 보이면서 최대 발광 세기를 나타내었으며, 120°C의 고온에서 건조된 시료의 형광체는 낮은 온도에서 건조된 형광체보다 작고, pH의 변화에 큰 영향을 받지 않으면서 비교적 둥근 형태의 입자들이 응집을 이루어 2차 입자로 응집체를 이루고 있어 발광세기에서도 큰 변화를 보여 주지 못하였다. 이와 같이 형광체의 졸-겔 합성에서 pH와 건조온도를 조절하여 발광의 최적조건을 찾았고, 상용형광체보다 발광세기를 약 20% 정도 향상시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. S. I. Moon, Y. Y. Shin, Y. D. Huh, and M. S. Kong, "Phosphor for Plasma Display Panel," *Chem. World*, **37** [6] 26-31 (1997).
2. S. H. Cho and J. S. Yoo, "A New Synthetic Method to Prepare Spherical Phosphors for Emissive Screen Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **45** [3] 1017-19 (1998).
3. E. van der Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Rijk, H. Bechtel, T. Justel, H. Nikol, C. R. Ronda, and D. U. Wiechert, "Optimised Co-Activated Willemite Phosphors for Application in Plasma Display Panels," *J. Lumin.*, **87-89** 1246-49 (2000).
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] 3532-36 (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] 751-57 (1994).
6. R. Morimo and K. Matae, "Preparation of Zn₂SiO₄:Mn

- Phosphor by Alkoxide Method," *Mat. Res. Bull.*, **24** [7] 175-79 (1989).
7. T. I. Khistov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov, and N. P. Soshchin, "Preparation of Zinc Silicate Luminophors by Sol-Gel Technique," *Inorg. Mat.*, **32** [1] 80-4 (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** 3459-68 (1996).
9. B. Y. Seong, H.-K. Jung, H. D. Park, and D. S. Kim, "Synthesis and Characterization of High Luminance Zn₂SiO₄:Mn Phosphors(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [8] 774-80 (2000).
10. B. Y. Seong, C. H. Han, H. D. Park, and D. S. Kim, "Preparation and Luminescence Properties of Zn₂SiO₄:Mn,Al Green Phosphors by Sol-Gel Technique(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [4] 337-42 (2001).
11. D. G. Park, "Synthesis of Ceramic Materials via Sol-Gel Processing(Mechanistic Viewpoint)," *Polym. Sci. Tech.*, **8** [3] 248-60 (1997).
12. A. H. Boonsta and J. M. E. Baken, "Relation between the Acidity and Reactivity of a TEOS, Ethanol and Water Mixture," *J. Non-Cryst. Solids*, **122** 171-76 (1990).
13. A. H. Boonsta and T. N. M. Bernards, "Hydrolysis-Condensation Reaction in the Acid Step of Two-Step Silica Sol-Gel Process, Investigated with ²⁹Si NMR at -75°C," *J. Non-Cryst. Solids*, **108** 249-54 (1989).
14. W. K. Park, "Synthesis of Bulk Quartz Gel and Glass by Sol-Gel Technique(in Korean)," *Ceramist*, **2** [1] 16-22 (1999).
15. J. Lee, C. H. Han, H. D. Park, and S. S. Yun, "Sol-Gel Synthesis and Luminescent Properties of Y₂SiO₅:Ce Blue Phosphors," *Kor. J. Mater. Res.*, **11** [9] 740-44 (2001).
16. A. C. Pierre, "Introduction to Sol-Gel Processing," 1st Ed., p. 66, 160, 234, Kluwer Academic Publishers., Boston, Dordrecht, London.