

## 활성제 및 열처리효과가 $Zn_2SiO_4$ 형광체의 발광특성에 미치는 영향

박찬역\* · 정승묵 · 김영진 · 송국현\*\* · 이 준\*

경기대학교 첨단산업공학부 신소재공학전공, \*건국대학교 신소재공학과,  
\*\*기술표준원 광전재료과

## Effects of Activators and Heat Treatment on the Luminous Properties of $Zn_2SiO_4$ Phosphors

Chan Hyuk Park\*, Sung Mook Chung, Young Jin Kim, Kuk Hyun Song\*\* and Joon Lee\*

*Department of Materials Engineering, Kyonggi University*

*\*Department of Materials Chemistry & Engineering, Konkuk University*

*\*\*Korean Agency for Technology and Standards*

### 요 약

PDP(Plasma Display Panel)에 적용하고자 하는 녹색 형광체  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 를 고상반응법으로 제작하였다. 소성온도, 열처리분위기의 수소와 질소가스의 비 그리고 Mn의 첨가제 및 co-dopant가 형광체의 특성에 미치는 영향에 대하여 관찰하였다. Mn의 농도  $x = 0.002$ 로 하여 소성온도  $1400^\circ\text{C}$ 에서 발광특성이 가장 우수하였고, co-dopant의 영향에서는  $Cr^{3+}$ 를 첨가하였을 때 다른 첨가제를 사용하였을 때 보다 발광특성이 향상되는 것이 관찰되었다.

### Abstract

$Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$  phosphors for PDP were synthesized by solid state reaction method. The effects of firing temperature, ratio of hydrogen gas to nitrogen for heat treatment and concentration of activator and co-dopants on the luminous properties have been investigated. It was found that the phosphor fabricated at  $1400^\circ\text{C}$  with  $x = 0.002$  Mn concentration had a maximum brightness. Luminous properties of a phosphor were improved when  $Cr^{3+}$  was added as a co-dopant rather than other co-dopants.

### 1. 서 론

최근 정보화 사회로의 급속한 발전으로 정보의 전달 매체인 디스플레이는 다양한 정보를 제공하여 주고 있으며, 이에 따른 관심과 기술의 발전이 나날이 증가되고 있다. 현재까지도 널리 사용중인 CRT(Cathode Ray Tube)는 대형화가 되기에는 큰 부피, 무게, 높은 구동 전압과 소비전력 등의 문제점으로 응용가능성에 제한을 받고 있어 다양한 종류의 평판 디스플레이(Flat Panel Display : FPD)가 개발 및 사용 중에 있다. 평판 디스플레이로는 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display

Panel), ELD(Electroluminescent Display), FED(Field Emission Display) 등이 있다.<sup>1)</sup> 이러한 FPD 중에서 PDP는 플라즈마 기체 방전시 생기는 진공자와선에 의해 형광체가 발광하는 현상을 이용한 것으로 CRT에서 구현할 수 없는 대형화, 박형화, 경량화가 가능하다는 장점을 가지고 있으며 특히, 40인치 이상의 대화면 디스플레이 시장에서 주목 받고 있다. PDP에 적용하고자 하는 형광체는 높은 발광 효율과 적절한 잔광시간이 요구되는데 willemite구조의  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$ 는 램프와 CRT용으로 사용되어온 형광체로, 색좌표가 우수해 다른 녹색 형광체보다 표현할 수 있는 색대역을 크게

증가시키는 장점을 가진다.<sup>2)</sup> 녹색 발광의 근원은  $Zn^{2+}$  site에 치환된  $Mn^{2+}$ 의  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  전이, 즉 가장 낮은 여기 상태에서 바닥 상태로의 전이에서 기인하며, selection rule에 따르면 이러한 전이는 spin-forbidden으로 인하여 15~30 ms의 긴 잔광 시간을 갖게 되어 디스플레이에 적용될 경우 우수한 물성에도 불구하고 단점으로 지적되고 있다.<sup>3)</sup> 이러한 단점을 극복하기 위해 sol-gel법, 수열법, Fume pyrolysis, 공침법 등의 방법을 통해 입자의 크기와 morphology를 제어하려는 연구들이 있었지만 이러한 방법들은 공정 및 경제성의 문제로 인하여 아직까지 상업적으로는 고상법에 의한 형광체의 제조가 이루어지고 있다.<sup>4,7)</sup> 본 연구에서는 활성제의 첨가량에 따라  $Zn_2SiO_4:Mn$  형광체를 고상반응법으로 합성을 하여 환원 분위기에서 4시간 동안 열처리 후 발광특성의 변화를 관찰하였고  $Mg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}/Tb^{4+}$  과 같은 이온들을 Mn과 함께 도핑하여 이들의 형광체의 발광특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는  $Zn_2SiO_4$  형광체를 모체로 하고 활성제로는  $MnCO_3$ 를 사용하였으며 co-dopant는  $MgO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ 와  $Y_2O_3$ , 그리고  $Li_2O_3$ 를 사용하였다. 형광체의 화학조성을  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$  ( $x = 0.001 \sim 0.25$ )로 제작하여 소결조건과 Mn의 첨가량에 따른 발광특성 변화를 관찰하였다. 다음에 co-dopant 이온들이 발광 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여,  $Zn_{1.999}Mn_{0.001}SiO_4$ 에  $Mg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}/Tb^{4+}$ 을 각각  $Zn_2SiO_4$ 에 대해 1 mol% 만큼 첨가하였고, 이 때 전하 보상을 위하여 같은 양의  $Li^+$  이온을 함께 첨가하여 시료를 제작하였다.  $ZnO$ 와  $SiO_2$ 를 첨가하여 습식 혼합 후  $120^\circ C$ 에서 건조, 볼-밀 후 튜브형 전기로에서  $1000 \sim 1400^\circ C$ 의 온도 범위에서 4시간 동안 소성 하였고 이 때  $Mn^{2+}$  이온의 산화를 막기 위해 200 cc/min의 속도로 질소를 흘려주었다. 원료중의  $MnCO_3$ 으로부터  $CO_2$ 가 약  $500^\circ C$  부근에서 분해되므로  $600^\circ C$ 에서 2시간 동안 유지시켜 소성해 보았지만 최종 생성물의 발광 특성에 거의 영향을 주지 않

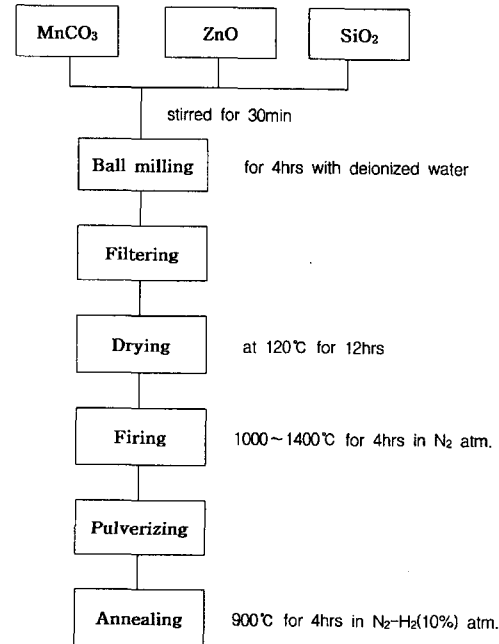


Fig. 1. Flow chart of the fabrication process for  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$  phosphors by solid state reaction method.

는 것으로 나타나 최종 온도까지 바로 승온하는 방법을 택했다. 소성이 끝난 후,  $700^\circ C$  이하까지 질소의 흐름을 유지하며 로냉하여, 시료를 얻었다. 이렇게 얻은 시료를 볼밀 후  $H_2$  환원분위기에서  $900^\circ C$ 로 4시간 동안 다시 한번 열처리하였다. 이 과정에서 산소공공의 발생으로 발광특성을 향상시킬 수 있다. 이에 따른 개략적인 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 고상법에 의해서 제조된 형광체의 분석은 결정성을 확인하기 위해 XRD(Siemens D5005D)를 사용했으며 UV하에서의 발광 스펙트럼은 여기원으로 수은램프를 사용하고 광학필터를 이용해 254 nm 여기 파장에서 조사하였고, morphology는 주사전자현미경(Philips-XL30)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$Zn_{1.998}Mn_{0.002}SiO_4$  원료 혼합물을 소성분위기에 따른 변화를 관찰하기 위하여  $1000 \sim 1400^\circ C$ 에서 4시간동안 소성하였다. 이 때  $Mn^{2+}$ 의 산화방지를

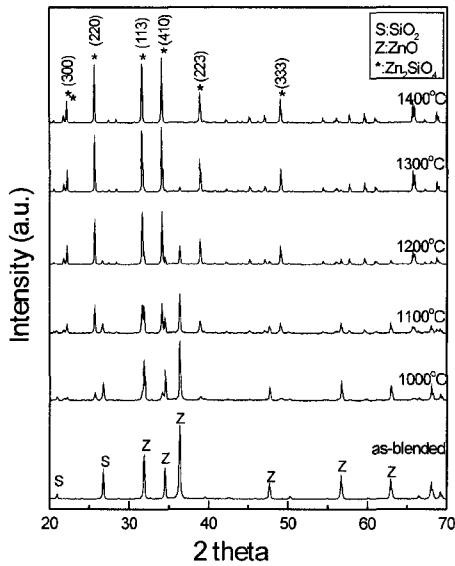


Fig. 2. XRD patterns of Zn<sub>1.998</sub>Mn<sub>0.002</sub>SiO<sub>4</sub> sintered at various temperature.

위하여 질소분위기에서 소성을 하였으며, 소성 온도에 따른 XRD 측정결과를 Fig. 2에 나타냈다. 소성 온도 1000°C부터 원료 중의 ZnO와 SiO<sub>2</sub> 피크의 강도가 감소되기 시작하면서 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 주 피크가 성장하기 시작된 것을 관찰할 수 있다. 소성 온도가 1300°C에 이르렀을 때 원료의 피크가 사라지고 willemite상의 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 피크인 (220), (113), (410) 등의 피크가 관찰되었고 1400°C에선 ZnO 피크가 관찰되지 않았다. 이것으로 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>상이 형성된 것을 알 수 있었으며 활성제 Mn의 영향에 따른 2차상은 관찰되지 않았다. 이상의 결과로부터 1300°C 이상의 고온에서 합성된다는 것을 알 수 있었고 소성온도의 증가에 따른 형광체의 발광 특성의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보여지는 것처럼 1000°C에서는 거의 발광 특성을 보이지 않았고, 1100°C부터 발광 특성이 나타나기 시작하면서 소성 온도가 증가함에 따라 발광 강도가 급격히 증가되었다. Barthou 등은 형광체 내에 미반응 물질들이 남아있게 되면 형광체 모체 내에서 발광 killer로 작용하여 발광효율을 감소시키게 된다고 보고하고 있다.<sup>8,9)</sup> 이는 본 실험 결과와 일치하는데, 왜냐하면 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 소성 온도를 증가시키에 따라서 낮은 소성온도에

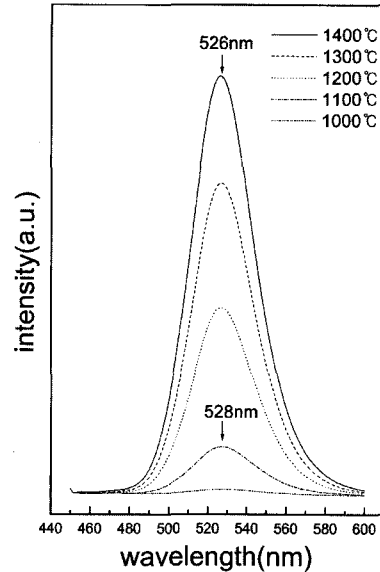


Fig. 3. Emission spectra of Zn<sub>1.998</sub>Mn<sub>0.002</sub>SiO<sub>4</sub> under 254 nm excitation after sintered at various temperature.

서 보이던 미반응 물질인 ZnO와 SiO<sub>2</sub>의 피크가 점점 감소하여 1400°C가 되면 완전히 없어지고 있다. 결국 온도 증가에 따라 미반응 물질이 감소되고 따라서 killer의 양이 적어지면서 발광휘도가 증가하게 된 것이다. 한편, 소성 온도를 1000°C에서 1400°C로 증가시키에 따라 최대발광강도에서의 파장이 528 nm에서 526 nm로 단파장쪽으로 이동함이 관찰되었다. 이는 소성온도에 따른 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 결정내의 Mn<sup>2+</sup> 이온의 농도변화로 설명될 수 있다. 즉, 소성온도변화에 따라서 미반응물질인 ZnO와 SiO<sub>2</sub>에 대한 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>의 양이 변화되기 때문에 이에 따른 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 내의 Mn<sup>2+</sup> 이온의 농도도 변하게 된다. 결국 미반응 물질이 많은 낮은 온도에 비해서 미반응물질이 없이 전부 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로 합성된 고온에서 결정내의 Mn<sup>2+</sup> 이온 농도가 낮아지게 된다. 즉 소성온도 변화가 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 결정 내에서의 Mn<sup>2+</sup>의 농도변화를 유발시킨 결과가 되었고, 이에 따라서 파장이 변화되었다. Ronda의 보고에 의하면 ZnSiO<sub>4</sub>에서 Mn<sup>2+</sup>의 양이 증가할수록 Mn-Mn쌍의 형성에 의하여 발광 파장이 장파장 쪽으로 이동한다고 설명하고 있으며,<sup>10)</sup> 이는 본 실험의 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. Mn<sup>2+</sup>의

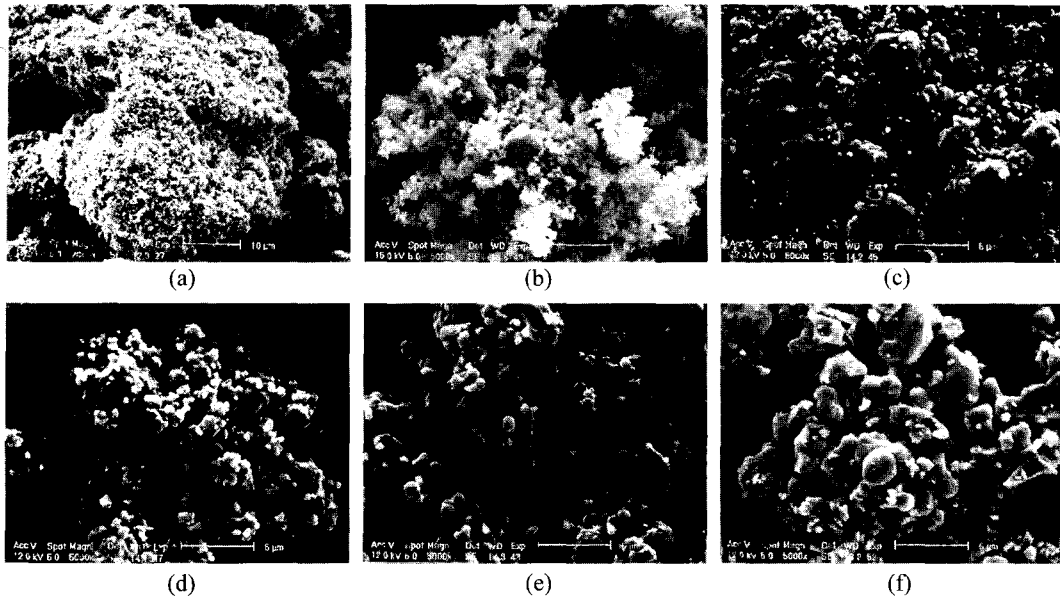


Fig. 4. SEM micrographs of  $\text{Zn}_{1.998}\text{Mn}_{0.002}\text{SiO}_4$  with difference sintering temperature. (a) as blended powder, (b) sintered at  $1000^\circ\text{C}$ , (c) sintered at  $1100^\circ\text{C}$ , (d) sintered at  $1200^\circ\text{C}$ , (e) sintered at  $1300^\circ\text{C}$ , and (f) sintered at  $1400^\circ\text{C}$ .

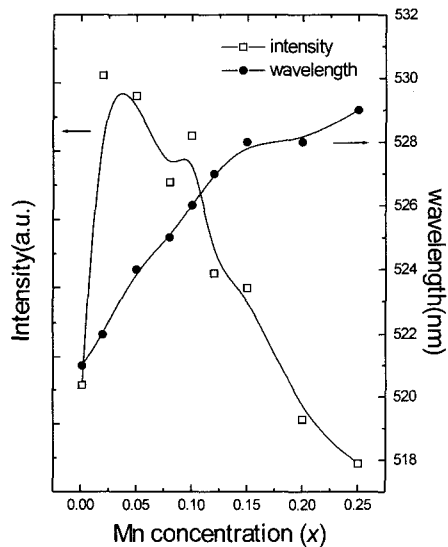


Fig. 5. Emission intensities and wavelength of  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$  for various  $\text{Mn}^{2+}$  concentration under  $254\text{ nm}$  excitation after annealing.

양에 따른  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  발광특성의 변화에 대하여는 Fig. 5에서 더 자세히 고찰하기로 한다. Fig. 4에 소성 온도의 증가에 따른 주사현미경사진을 나타

내었다. 소성온도의 증가에 따라 입자들이 응집되는 것이 관찰되었는데 소성 온도가  $1100^\circ\text{C}$  이상인 경우에는  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  결정이 생성되면서 원료 입자들의 확산이 일어나게 되어,  $1400^\circ\text{C}$ 에서 소성된 경우에서 볼 수 있듯이 입자 형태가 다각형 또는 둥근 형태를 띠게 된다. 형광체의 발광 특성은 입자형상과 결정성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있는데 특히, 다각형 구형체가 발광에 효과적이라고 보고된 것도 있다.<sup>11)</sup> 본 실험에서도  $1400^\circ\text{C}$ 에서 소성된 것의 SEM 사진을 보면 다각형 형태로 된 입자가 많이 관찰되는 것으로 보아서 입자형상이 발광휘도의 증가에 일부 기여한 것으로 보인다.

Fig. 5는 Mn 첨가량에 따른 발광특성의 변화를 나타낸 것이다. Mn 첨가량에 따라서 농도 소광 현상이 발생되었는데 이는 활성이온의 농도가 진할수록 발광세기가 증가되다가 임의의 한계농도 이상이 되면 발광효율이 감소하는 현상으로 이 현상의 원인은 활성농도가 과도하게 되면 에너지 전달 확률이 방출확률보다 훨씬 커지게 되고 여기에너지는 결정 격자내를 이동하게 된다.<sup>12,13)</sup> 이

때 모체의 표면이나 격자에 전위 또는 불순물 등의 결함을 통해 여기에너지를 잃게 되어, 활성이온의 농도가 증가함에도 불구하고 효율이 감소되게 된다. Mn<sup>2+</sup>의 농도(x)가 매우 낮은 경우(x = 0.001)에는 발광 센터의 부족으로 발광 특성이 좋지 않지만, 농도가 0.002~0.10인 구간에서는 우수한 발광 특성을 보였는데, 이는 발광 센터인 Mn<sup>2+</sup>의 증가로부터 기인한다. 한편 Mn<sup>2+</sup>의 첨가량의 증가에 따라서 장파장으로 발광피크가 이동하는 red shift 현상이 관찰되고 있다. 이 현상은 Morell이나 Ronda의 논문에서도 보고되고 있는데,<sup>10,13)</sup> Ronda의 분석결과에 의하면 이는 crystal field 효과라기보다는 Mn<sup>2+</sup> 이온들간의 상호작용에 의한 것이라고 주장하고 있다.

Co-dopant 첨가에 따른 XRD 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 회절 분석을 통해 모든 경우에서 전형적인 willemite 패턴을 보여, 각 원소들의 co-doping으로 인한 결정성의 변화는 없는 것으로 확인됐다. 최근 co-doping에 대한 연구 결과에서도 대부분 결정성에 영향을 주지 않은 것으로 나타났지만 그 중에서 1 mol% Gd<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>를 co-doping 한 경우에 약한 Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 상이 관찰되었고 다른 첨가제인 Ba, Gd, Al, Cd를 첨가했을 때 170 nm의 여기원에서 co-dopant 첨가전 대비 각각 86, 80, 79, 74% 정도

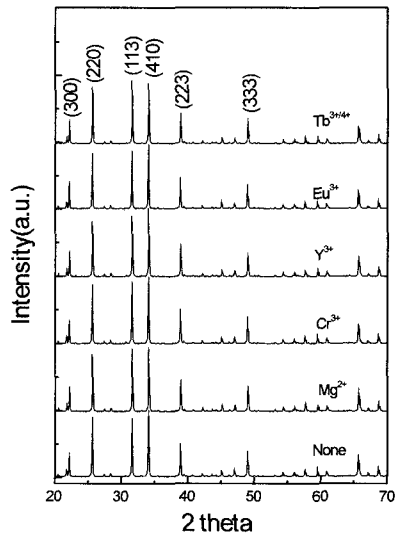


Fig. 6. XRD patterns of Zn<sub>1.999</sub>Mn<sub>0.001</sub>SiO<sub>4</sub> with co-dopants.

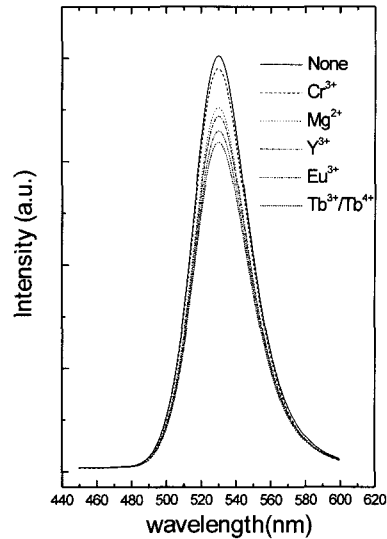


Fig. 7. Emission spectra of Zn<sub>1.999</sub>Mn<sub>0.001</sub>SiO<sub>4</sub> doped co-dopants under 254 nm excitation.

의 효율을 가지며 254 nm의 여기원에서는 Al, Ba, Cd는 90, 0.01%의 발광특성의 감소를 보이나 Gd는 발광특성의 감소가 없다고 하였다.<sup>14)</sup> 254 nm 여기 파장에서의 발광 스펙트럼을 Fig. 7에 나타냈다. co-doping한 시료중 Cr<sup>3+</sup>을 첨가한 경우, co-doping하지 않은 시료에 가장 가까운 97%의 발광 효율을 보였다. 그러나 Cr<sup>3+</sup>은 잔광시간 감소에 효과가 있는 것으로 보고되고 있기 때문에, 이 정도의 효율을 갖는다면 co-dopant로서 매우 적절하다고 판단된다.<sup>15)</sup> 다른 co-dopant 들은 Mg<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>/Tb<sup>4+</sup>이 co-doping 전 대비 각각 87, 85, 81, 79%의 발광 효율을 보였다. 그 중 Mg<sup>2+</sup>은 발광 효율 향상에 효과적인 것으로 보고되었지만, 본 실험에서는 그와는 다른 경향을 가지는 것으로 관찰되었다.<sup>16)</sup> 이는 적색 형광체인 MgSiO<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup>가 소량 생성되었기 때문으로 생각되었지만 XRD 패턴의 변화나 발광 특성의 red shift 현상은 관찰되지 않았다.

#### 4. 결 론

PDP용 Zn<sub>2-x</sub>Mn<sub>x</sub>SiO<sub>4</sub> 녹색 형광체를 고상 반응법으로 제조 환원 분위기에서 열처리하여 발광 특성을 분석하였다. 소성한 결과, 1300°C 이상에

서  $Zn_2SiO_4$  결정이 생성되었고, 소결온도의 증가에 따라 발광 특성이 향상되었다. 환원 분위기에서의 열처리에 의해 입자 표면에 산소공공이 증가하여, 여기 에너지의 손실이 증가함에 따라 농도소광현상에 변화를 준 것으로 사료되고 254 nm 여기하에서의 발광 특성을 조사한 결과,  $Mn^{2+}$  농도가  $x = 0.002$ 인 경우에 열처리 전·후 모든 시료에서 가장 높은 PL 특성이 얻어졌다. 이 때의 농도소광은 자외선 여기서 보다 낮은  $Mn^{2+}$  농도에서 발생하였으며 열처리에 의해 농도소광이 관찰되었다. 첨가제  $Mn^{2+}$  이외의 잔광 시간을 줄이는데 효과적인 것으로 보고된 co-dopant의 영향을 보면  $Cr^{3+}$ 의 경우가 co-doping하지 않은 시료와 거의 유사한 발광 효율을 보였다.

### 참고문헌

- 1) Ivov Brodie and Paul Schwoebel, *Proceedings of the IEEE*, **82**(7), 1006 (1994).
- 2) H. K. Perkins and M. J. Soenko, *J. Chem. Phys.*, **46**(6), 2398 (1967).
- 3) K. S. Sohn, B. Cho and H. D. Park, *Mater. Lett.*, **41**, 303 (1999).
- 4) T. I. Khristov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov and N. P. Soshchin, *Inorg. Mat.*, **32**(1), 80 (1996).
- 5) R. Morimo, R. Mochihanga and K. Nakamura, *Mat. Res. Bull.*, **29**(7), 751 (1994).
- 6) R. Morirno and K. Matae, *Mat. Res. Bull.*, **24**(7), 175 (1989).
- 7) K. Su, T. D. Tilley and M. J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3459 (1996).
- 8) C. Barthou, J. Benoit and P. Benalloul, *J. Electrochemi. Soc.*, **141**(2), 524 (1994).
- 9) L. Ozawa, H. Forest, P. M. Jaffe and G. Bon, *J. Electrochemi. Soc.*, **118**(3), 482 (1971).
- 10) C. R. Ronda and T. Amerin, *J. Lumi.*, **69**, 245 (1996).
- 11) S. H. Cho and J. S. Yoo, *J. Electrochem. Soc.*, **45**(3), 1017 (1998).
- 12) S. W. Lu, T. Copeland, B. I. Lee, W. Tong, B. K. Wang, W. Park and F. Zang, *J. Physics and Chemistry of Solids*, **62**, 777 (2001).
- 13) A. Morell and N. E. Khiati, *J. Electrochemi. Soc.*, **140**(7), 2019 (1993).
- 14) E. vander Kolk, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, H. Bechtel, T. Justel, H. Nikol, C. R. Ronda and D. U. Wiechert, *J. Luminescence*, **87-89**, 1246 (2000).
- 15) Pappalardo R. G., Miniscalco W. J., Peter and T. E., Lee., K. J. Lumin, **27**, 87 (1993).
- 16) D. E. Ellis, *Density Functional Theory of Molecules, Cluster and Solids*, Kluwer Academic Publisher (1994).