

ZnS 형광체 분말제조를 위한 기계적합금화법의 응용 연구

안인섭* · 정우현 · 배승열 · 성택경 · 박동규^a
경상대학교 신소재공학부, ^a가야AMA(주) 연구소

Application of Mechanical Alloying Method on the Fabrication of Zinc Sulfide Photo-luminescence Powders

In-Shup Ahn*, Woo-Hyun Chong, Sung-Yeal Bae, Tek-Kyoung Sung and Dong-Kyu Park^a

Division of Advanced Materials Science and Engineering & ERI,
Gyeongsang National University, Chin-ju, Kyeongnam 660-701, Korea
^aKaya AMA Inc. Yangsan, Kyeongnam 626-862, Korea

(Received July 10, 2005; Accepted August 12, 2005)

Abstract In this study, the ZnS composite powders for host material in phosphor was synthesized in situ by mechanical alloying. As the mechanical alloying time increases, particle size of ZnS decreases. ZnS powders of 1.85 μm in a mean size was fabricated by mechanical alloying for 10h. The crystal structures of ZnS powders were investigated by X-ray diffraction and the photo-luminescence properties was evaluated with the optical spectra analyzer. The steady state condition of mechanically alloyed ZnS was obtained as a mean particle size of 2 μm in 5h milling. The sphalerite and wurtzite structures coexist in the ZnS mechanically alloyed for 5h. The ZnS powder mechanically alloyed for 10h grows to the sphalerite structure. And the strong emission peaks of ZnS are observed at 480 nm wave length at the powders of mechanically alloyed for 10h, but the sphalerite and wurtzite structures in ZnS coexist and emission peaks are not appeared at the powders of mechanically alloyed for 10h.

Keywords : Mechanical alloying, Photo-luminescence, ZnS, Nano powders

1. 서 론

합금원소를 구성하는 성분원소 분말을 합금화시키거나 모합금에 산화물을 분산 강화시켜서 복합화시키는데 주로 이용되어 온 기계적 합금화법(Mechanical Alloying : MA)에 대한 연구는¹⁻³⁾ 재료개발을 위한 기존의 방법에 비해 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경문제의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에 응용되고 있다⁴⁻⁶⁾.

최근의 전자정보 표시장치는 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동 등의 특성이 요구되면서 기존의 발광물질을 대체하기 위하여 신재료 합성의 관점에서 발광의 핵심 재료인 형광체에 관한 연구가 증대하고 있다⁷⁾. 형광체란 여러 형태의 에너지를

받아들여 빛을 발생시키는 발광물질을 말하는 것으로서, 발광에 필요한 에너지로 광에너지를 사용하는 경우를 광발광이라 하며, 높은 전기장을 형광물질에 인가하여 발광하는 것을 전자발광, 음극선 방전에 의한 형광물질 내에서의 여기에 의한 발광을 음극선 발광이라 한다. 이런 형광물질의 모체는 크게 황화물계와 산화물계로 분류되며 주로 CRT, ELD, PDP, FED 및 삼파장 램프의 발광물질로 사용되고 있다⁸⁻⁹⁾. 그 중 가장 많이 사용되고 있는 ZnS는 휘도가 높고 전기적 특성이 우수하다. 또한 ZnS는 역사적으로 가장 오래 되었고 현재까지 개발된 모체 중에서 발광 효율이 가장 높은 물질로 고온 소성에 안정하고 Cu^{2+} , Mn^{2+} 와 같은 전이금속과 Eu^{3+} 와 같은 희토류금속의 다양한 활성제를 첨가하여 갖가지 색의 발광을

*Corresponding Author : [Tel : +82-055-751-5304; E-mail : ais@gsnu.ac.kr]

유도할 수 있어 황화물계 형광체의 모체로 가장 많이 사용되고 있다.

형광체는 입자가 작을수록 단위 부피당 더 넓은 표면적을 가지므로 보다 적은 양으로 동일한 휘도의 발광을 시킬 수 있고 디스플레이나 형광 막으로 제조 시 하나의 셀과 층에 적은 양을 투입하여 보다 균일하고 치밀한 도포가 가능하게 되어 저가격의 안정성이 우수한 형광체를 얻을 수 있다.

하지만 기존의 금속 황화물은 화학적 방법인 기상법과 액상치환법 등으로 제조되고 있으며 공정이 복잡하며 화학반응에 의해 생긴 잔존물 및 세척액 등으로 인하여 심각한 환경문제를 유발하고 있다.

기계적 합금화법(MA)은 합금을 구성하는 성분원소의 분말입자들을 매우 강력하고 빠르게 회전하는 강구 사이에서 반복적인 압접(welding)과 파괴(fracture), 그리고 재압접(rewelding)의 과정을 거쳐 균일하고 미세한 합금 상을 얻을 수 있다. 뿐만 아니라, MA공정을 이용하여 금속 황화물을 제조할 경우에 제조공정의 단순화로 인하여 기존의 제조방법인 화학적 합성법보다 원가를 절감할 수 있고, 습식 화학반응에 비해 환경오염을 최소화할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 MA 공정으로 형광모체인 ZnS의 제조가능성을 조사하였고, 제조된 ZnS, 복합분말의 발광특성을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 분말은 Zn(Han Chang Co., Korea, 99.9%)와 S(Samchun Pure Chemical Co., Korea, 99.9%)를 사용하였다. 기계적 합금화 장치로는 독일의 Zoz사에서 제작한 Simoloyer(수평식 고에너지 볼밀)를 사용하였으며, 용기의 용량은 500 cc이며, 볼은 직경 5 mm 스테인레스 스틸 볼을 사용하였다. Fe, Cr 등의 불순물 혼입을 막기 위해 용기 벽과 볼에 원료분말인 황분말로 미리 코팅을 하였다. 용기벽, 분말, 그리고 볼과의 마찰에 의한 온도상승으로 발생하는 과잉압접을 방지하기 위해 용기 주위에 2 liter/min의 냉각수를 흘려주었으며 용기 내의 압력을 1기압으로 유지하였다. 볼과 분말의 비는 20:1로 하였으며 분말의 양을 80 g으로 하였다. Zn과 S의 비를 원자비로 1:1로 하여 아르곤 분위기에서 교반자의 속도를 1000 rpm에서 4분, 300 rpm에서 1분

씩 교반하면서 10시간까지 기계적 합금화하였다.

MA 시간에 따른 상변화는 X-선 회절시험(X-ray Diffraction : XRD)을 이용하여 조사하였다. Target으로는 Cu-K α 를 이용하였고, scanning 속도는 4°/min으로 하였으며 측정범위는 20~80°까지 하였다.

MA 시간에 따른 ZnS 분말의 형상과 크기변화를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM)으로 관찰하였다. 또한 평균입도와 입도분포를 조사하기 위해 입도분석기(Particle Size Analysis)로 습식으로 분석하였다.

기계적 합금화 시간이 길어지면 이에 따른 불순물의 혼입량도 증대되고 이는 ZnS 분말의 형광특성에도 큰 영향을 미치므로 불순물 혼입량을 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma spectrometer : ICP)로 분석하였다.

제조된 ZnS 복합분말의 발광특성을 알아보기 위해 발광분석기(Optical Multichannel Analyzer : OMA)를 이용하였고, 여기 파장은 325 nm이고 laser source로는 He-Cd를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 원료분말로 사용한 아연과 황분말을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 1(a)는 Zn 분말로 평균 6 μ m 크기를 가지고 있으며 둥근 형상을 가지고 입도가 광범위하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있다. 그림 1(b)는 황 분말로 평균 15 μ m 크기의 불규칙한 형상을 보여준다.

그림 2는 ZnS 복합분말을 1, 2, 3, 5, 10시간 동안 기계적 합금화한 후 상변화를 XRD로 관찰한 결과이다. 그림 2에서 2시간 동안 MA한 경우 순수한 S와 Zn 분말의 회절 피크가 그대로 존재하며 새로운 상이 생성되지 않았다. 3시간 동안 MA한 경우는 육방

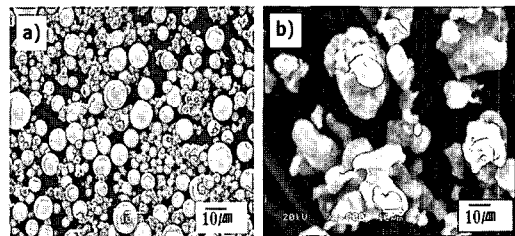


Fig. 1. SEM micrographs of (a) zinc and (b) sulfur powders.

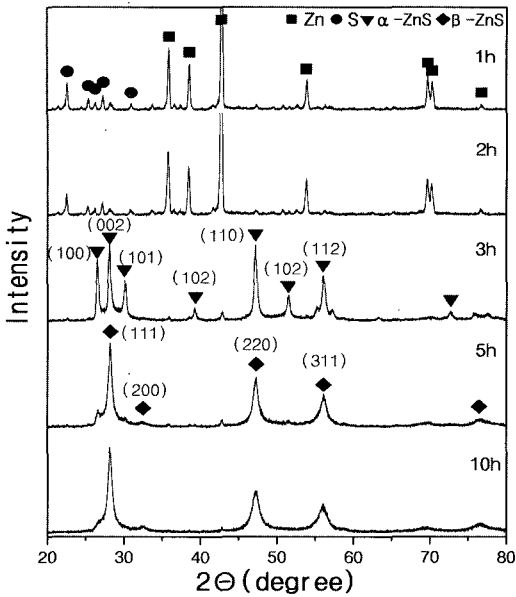


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed ZnS powders for various times.

정(hexagonal) 구조인 α -ZnS가 생성됨을 알 수 있고, 5시간 동안 MA한 경우에는 α -ZnS의 고유피크인 (100) 피크가 존재하고 정방정(cubic) 구조인 β -ZnS의 (200) 피크가 생성되었고, 육방정 구조와 입방정 구조가 공존함을 알 수 있었다. 10시간 동안 MA한 경우에는 입방정 구조가 주를 이루고 있는 ZnS 복합 분말을 얻을 수 있었다. 또한 MA 시간이 증가함에

따라 피크의 폭이 증가함을 알 수 있었는데, 이는 결정립의 미세화에 의한 것으로 사료된다.

그림 3은 ZnS 복합분말을 1, 2, 3, 5, 10시간 동안 MA한 후 분말의 형태와 크기 변화를 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 3(a)는 1시간 동안 MA한 분말로 분말들이 서로 응집되어 덩어리져 가는 것을 관찰할 수 있다. 그림 3(b)는 2시간 동안 MA한 분말로 1시간 MA한 분말보다 크기가 증가하였고 판상압 접이 되어있는 것을 관찰할 수 있다. 그림 3(c)는 3시간 동안 MA한 분말로 크기가 현저히 감소하였고 크기가 큰 분말들은 미세한 분말들이 응집되어 있는 것을 관찰하였다. 이는 MA에 의해 합성반응을 하면서 취성이 큰 금속 황화물이 형성되면서 파쇄된 것으로 사료된다. 5시간 이상 MA했을 경우 그림 3(d, e)에서 보여주는 바와 같이 분말의 크기는 평균크기가 현저히 감소하였으며, 합성 분말이 정상상태가 되어 압접과 파괴의 평형을 유지하며 더 이상의 크기 및 형상에는 변화가 없음을 관찰할 수 있었다.

그림 4는 ZnS 복합분말을 10시간까지 MA행한 다음 측정된 입도분포 결과이다. MA 2시간까지 약 $10\ \mu\text{m}$ 이상에서의 여러 개의 피크가 관찰되었는데, 이는 원료분말과 MA에 의한 응집 분말들에 의해 생긴 것으로 사료된다. 합성 반응이 일어나는 3시간 동안 MA했을 경우 두 종류의 피크를 관찰할 수 있는데 약 $1\ \mu\text{m}$ 에서의 피크는 합성반응에 의한 것으로, 그리고 약 $7\ \mu\text{m}$ 에서의 피크는 응집에 의한 것으로

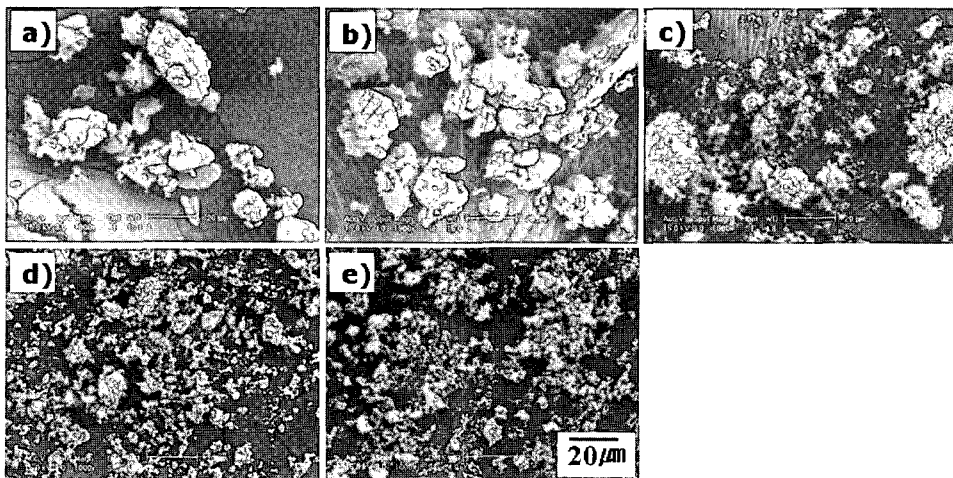


Fig. 3. SEM micrographs of ZnS powders mechanically alloyed for various times; (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h, (d) 5h, (e) 10h.

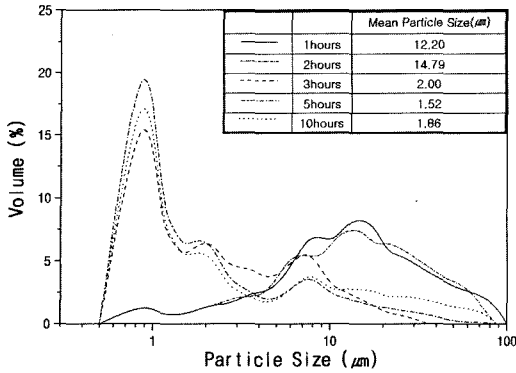


Fig. 4. Particle distribution of ZnS powders mechanically alloyed for various times.

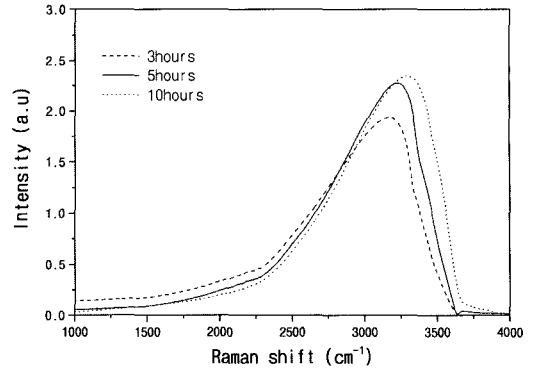


Fig. 6. Raman spectra of mechanically alloyed ZnS powders for various times.

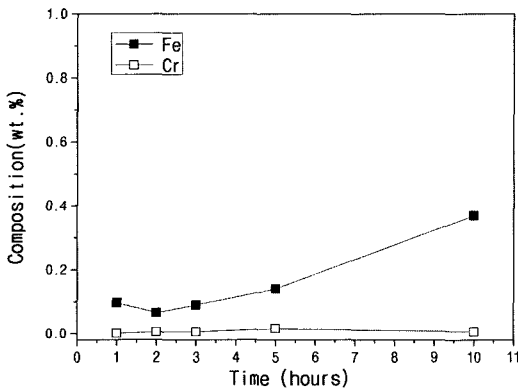


Fig. 5. ICP analysis of mechanically alloyed ZnS powders for various times.

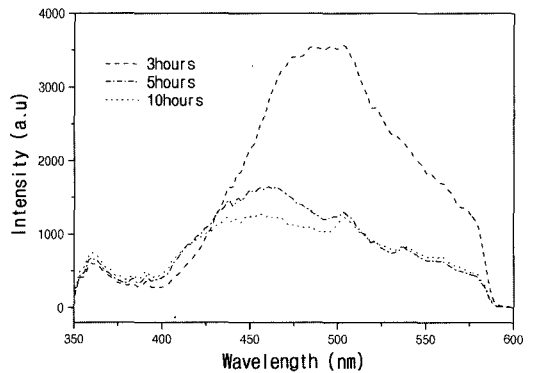


Fig. 7. Luminescence spectra of mechanically alloyed ZnS powders for various times.

사료된다. 이는 SEM 관찰결과와 일치함을 알 수 있었다. MA 5시간 이상 했을 경우 평균입도는 큰 변화가 없었고, 미세한 분말의 부피 분율이 증가하였음을 알 수 있다.

그림 5는 ZnS 복합분말을 10시간까지 MA행한 후 불순물 혼입 정도를 알아보기 위해 ICP 분석한 결과이다. MA 시간이 증가함에 따라 Fe 불순물 함량이 서서히 증가하여 10시간 기계적 합금화시킨 경우에는 0.4%까지 증가함을 알 수 있었다. 이는 에너지 증가함에 따라 불과 용기 벽에서부터 혼입되었던 것으로 추측되며 Cr보다는 Fe의 혼입량이 많았다.

그림 6은 MA에 의해 제조된 ZnS 분말을 라만 분광분석 결과를 나타낸 그림이다. MA시간이 증가함에 따라 결정구조의 변화에 의해 피크의 위치가 증가되어 졌다. 일반적으로, 기계적 합금화가 진행되어지는 동안에 분말 내부의 잔류응력의 증가와 과잉 압제에 의해

발생한 결정구조의 변형에 기인된 것으로 사료된다.

그림 7은 MA에 의해 제조된 ZnS 분말을 발광분석 결과를 나타낸 그림이다. 발광특성이 가장 잘 나타나는 파장영역을 분석한 그래프로 기계적 합금화를 3시간 동안 행하였을 경우 480 nm 부근에서의 발광 피크가 가장 높게 나타났으며 5시간 이상 기계적 합금화 시간을 증가시켜갈 수록 발광특성은 크게 감소함을 알 수 있었다. 이는 3시간 동안 기계적 합금화하였을 경우는 결정구조가 육방정(Hexagonal)이었으나, 기계적 합금화시간을 5시간 이상 행하면 결정구조가 육방정(Hexagonal) 구조에서 입방정(Cubic) 구조로 바뀌어지는 것과 관계되는 것으로 여겨진다. 또한 5시간 이상 기계적 합금화시키는 경우는 앞선 그림 5에서 보여주는 바와 같이 불과 용기 벽에서부터 마모되어 나온 철과 크롬 금속들의 불순물의 영향으로 사료된다.

4. 결 론

기계적 합금화법을 이용하여 ZnS를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MA 5시간 이후에 합금분말의 정상상태에 도달하였으며 분말의 평균입자는 약 2 μm 이었다.

2. X-선 회절 결과로부터 MA를 3시간 동안 행하였을 경우 육방정(hexagonal) 구조인 α -ZnS가 생성됨을 알 수 있었고, MA를 5시간 행한 이후에는 입방정(cubic) 구조인 β -ZnS가 주를 이루는 합금분말을 얻을 수 있었다.

3. 발광 피크는 MA를 3시간 행하였을 경우 나타났지만, 5시간 이후에는 나타나지 않았다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단(KRF-2004-005-B00252)의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. C. C. Koch, O. B. Carvin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough: Appl. Phys. Lett., **43** (1983) 1017.
2. U. Mizutani and C. H. Lee: J. Mat. Sci., **25** (1990) 399.
3. L. Schultz: J. Less-Common Metals., **145** (1988) 233.
4. R. Sundaresan and F. H. Froes: J. of Metals, **39** (1987) 22.
5. A. Calka: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 1568.
6. I. S. Ahn, K. C. Jung and D. K. Park: J of Korean Powder Metallurgy Institue., **8** (2001) 253.
7. C. R. Ronda: J. Lumin., **72-74** (1977) 49-54.
8. K. Narita: J. Illum. Engng. Jpn., **69** (1985) 15-19.
9. W. Gassner, W. Rossner, and G. Tomande, Amsterdam, Elsevier. (1991) 951.
10. S. Shionya and P. Goldberg, Academic Press, **4** (1996) 206.
11. V. Dimitrova and J. Tate: Thin Solid Films., **365** (2000) 134.