

분무 열 분해법을 이용한 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 나노 형광체의 광학적 특성에 관한 연구

남상훈* · 김명화 · 이상덕 · 부진호*

성균관대학교 화학과, 수원 440-746

(2009년 12월 18일 받음, 2010년 1월 19일 수정, 2010년 1월 19일 확정)

PDP를 비롯한 형광체를 이용하는 디스플레이 분야에서 현재 마이크로미터(μ -meter) 이상의 크기를 갖는 기존의 벌크(bulk) 형광체를 능가하는 성능과 새로운 물성을 나타내는 나노형광체(nanophosphor) 개발 및 응용에 대한 연구가 절대적으로 필요한 시점이다. 따라서 본 실험에서는 나노 사이즈의 평균 입자 크기를 갖는 구형의 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자를 초음파 분무열 분해(ultrasonic spray pyrolysis) 방법을 이용하여 합성하였다. 구형의 형광체 입자의 크기는 분무 장치의 droplet separator를 도입하여 조절하였다. 2 mol%의 망간을 도핑하여 합성한 $Zn_2SiO_4:Mn$ 입자는 시간이 지남에 따라 감소되고, 최근에 고상에서 합성하여 상용화된 물질에 비교할 수 있을 만한 빛 방출의 세기를 가졌다. 형광체 입자의 크기는 무기질 염의 농도가 0에서 5 M로 증가함에 따라 1 μm 에서 0.2 μm 로 감소하였다. 0.5 M 이상의 농도의 전구체 용액에서 얻어진 형광체 입자의 빛 방출은 상용화되어 있는 물질과의 비교를 통해 알아보았다.

주제어 : 초음파 분무 열분해법, 구형 형광체, 무기질 염, $Zn_2SiO_4:Mn$

I. 서 론

망간이 도핑된 zinc silicate ($Zn_2SiO_4:Mn$)는 그것이 가지고 있는 우수한 발광특성과 진공 자외선(vacuum ultra-violet: VUV)의 여기 상태 하에서의 화학적 안정성을 바탕으로 플라즈마 디스플레이 패널(PDP)에서 주로 녹색 발광을 하는 형광체 물질로 사용된다. PDP의 효율을 증가시키기 위해서는 형광체가 가지는 발광 특성과 표면 특성을 강화시키는 것이 중요하다. 형광체 물질을 디스플레이나 램프에 응용하기 위해서는 입자의 표면이 매우 중요한 영향을 미치게 된다. 구형의 입자를 사용하는 것은 불규칙한 입자를 갖는 것에 비해 여러 가지 장점이 있다. 구형 입자는 방출되는 빛이 덜 산란되게 함으로써 화면의 밝기와 해상도를 증가시키고 조밀하게 밀집할 수 있다 [1,2]. 현재 상용화되어 있는 망간이 도핑된 zinc silicate ($Zn_2SiO_4:Mn$) 녹색 형광체는 주로 고상 반응법을 이용하여 합성되었다 [3]. 그러나 고상반응법은 그과정이 단순한데 비해 높은 반응온도, 입자 크기와 모양의 제어가 어렵다는 단점을 지니고 있다. 그러므로 위에서 언급한 문제점을 극복하고 좋은 발광 특성을 갖는 물질을 합성하기 위해서 수열법 [4], 졸-겔 법

[5,6], 분무 열분해 법(spray pyrolysis method) [7]과 같은 새로운 합성법이 연구되고 있으며 모양들 방법 중 기상법인 분무 열분해 법이 구형이면서 서브마이크론 모양의 균일한 형광체를 제조하는 데 가장 유리하다고 알려져 있다. 예를 들면 Jung 등은 여러 단계 분무 열분해법의 침전법으로 합성한 망간 도핑 zinc silicate ($Zn_2SiO_4:Mn$) 형광체는 상용화된 것에 비해 구형의 입자 모양, 서브마이크론모크기를 가지며 모진공자외선 (VUV) 여기 상태 하에서의 더 향상된 발광 특성을 보이는 것으로 나타났다고 보고하였으며 [8], Xia 등은 분무 열분해법의 액상 에어로졸 분해(aerosol decomposition: AD) 과정에서 전구체 용액이 합성의 초기 물질로 사용된다고 밝혔고, 하나의 용액방울은 하나의 입자를 형성하고 서브마이크로미터 혹은 마이크로미터의 크기를 갖는 입자를 합성하였다고 보고하였다 [9,10].

따라서 본 연구에서는 자체 제작한 분무 열분해 장치를 사용하여 무기질염 응용 분무 열분해 방법(inorganic supported spray pyrolysis method)으로 나노 크기를 가지는 zinc silicate ($Zn_2SiO_4:Mn$) 녹색 형광체를 합성하였고, 얻어진 형광체 입자의 빛 방출은 상용화 되어 있는 물질과의 비교를 통해 알아보았다.

* [전자우편] askaever@skku.edu, jhboo@skku.edu

II. 실험 방법

초기 전구체 용액은 zinc acetate dehydrate, tetraethyl orthosilicate (TEOS)와 manganese acetate를 이용하여 준비했다. 여기에 미량의 황산을 첨가하여 용액을 정화시켰다. 망간은 아연 전구체의 몰농도에 대비하여 2 mol% 도핑하였다. 망간의 높은 도핑 농도는 녹색 형광체 입자의 형광 시간을 방해하기 때문에 미량의 도핑량을 정하는 것이 중요하다. 무기질 염으로 NaCl을 이용하였고, 이것은 분무 열분해 방법에서 분무 용액에 들어감으로써 형광체의 뭉침현상을 방지하고 크기를 제어할 수 있다. NaCl의 양은 전구 용액의 200%만큼 넣어주었으며, 합성 온도는 900°C로 하였다. 합성된 형광체 입자는 1,000°C에서 소성시켜 형광체 물질을 결정화 및 활성화 시켜주었다. 소성과정 동안 질소기체와 10%의 수소 기체의 혼합 기체를 1,000°C의 가열로(furnace)에 넣어주었으며 합성된 형광체를 환원시켜 더 큰 발광세기를 가지도록 하였다. Fig. 1은 분무 열분해 방법으로 형광체 입자를 합성하는 과정을 순서도로 나타냈다.

합성된 형광체 입자는 X-선 회절(XRD), 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 그 표면 구조와 결정성을 확인하였다. 합성된 형광체 입자의 자외선(UV)과 진공 자외선(VUV)에서의 발광 특성은 Kr램프를 이용하여 측정하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 무기질 염을 넣지 않고 분무 열분해 방법으로 합성된 망간 도핑된 zinc silicate형광체 입자의 SEM 사진

이다. 전체 전구체 용액의 농도는 0.5 M이다. 형광체 입자는 구형으로 서로 뭉쳐있음을 확인할 수 있다. 또한 합성된 형광체 입자는 서브 마이크로미터의 크기의 범위에서 다양하게 분포되어 있다. Fig. 2(b)는 무기질 염을 넣어 분무 열분해 방법으로 합성된 망간 도핑된 zinc silicate 형광체 입자의 SEM 사진이다. 합성된 형광체 입자는 지지체로 무기질 염을 사용하였을 때, 구형의 모양을 지니며, 서로 뭉치는 모습을 찾아볼 수 없다. 또한 형광체 입자의 크기는 대략 100 nm이다. 이것은 무기질 염에 의해 합성된 형광체의 형

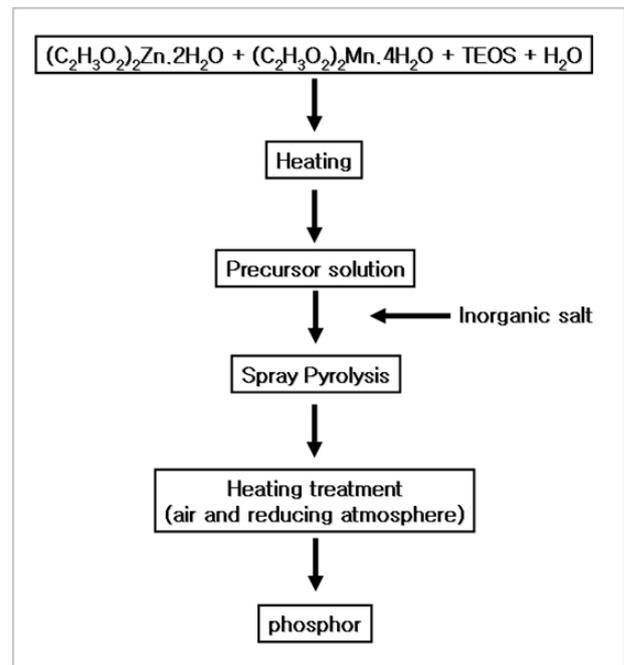


Figure 1. Flow chart for the sample preparation of manganese doped zinc silicate phosphors prepared with the spray pyrolysis method.

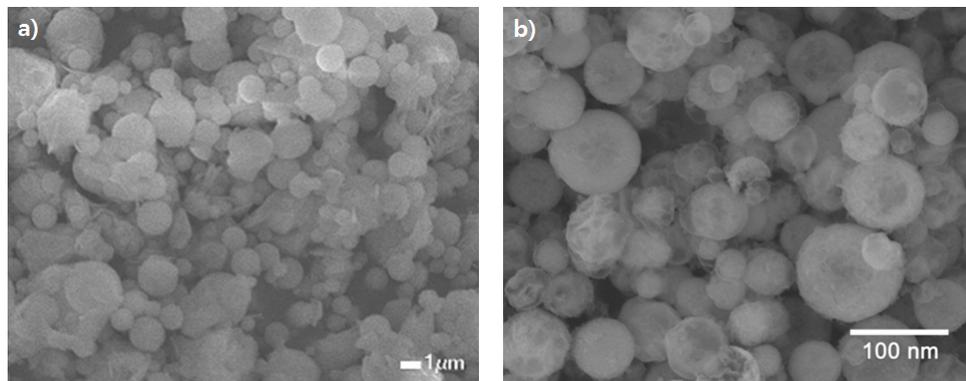


Figure 2. SEM images of Zn₂SiO₄:Mn phosphors prepared with (a) spray pyrolysis method and (b) inorganic salt supported spray pyrolysis method.

태가 변화하지는 않지만, 그 것의 입자 크기는 조절되었음을 의미한다.

Zinc silicate는 α 와 β 의 두 가지 결정 구조를 보인다. α -zinc silicate (willemite)라 일컬어지는 상 구조는 발광 분야에서 가장 큰 관심을 받고 있다. 그 이유는 Zn^{2+} 가 Mn^{2+} 로 대체될 때 β 상 구조에서는 노란색이 방출되는 반면 α 상 구조에서는 녹색이 방출되기 때문이다 [11]. Willemite는 높은 온도에서 나타나는 상이다. β 상이 900°C 이상의 높은 온도에서 후열처리 되면 α 상으로의 상변화를 일으키게 된다 [12-14].

Fig. 3은 분무 열분해 방법으로 합성한 망간이 도핑된 zinc silicate 형광체 입자를 $1,000^\circ\text{C}$ 의 후열처리 온도에서 수소 환원 처리 전후의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. XRD 분석 결과에서 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 수소 환원 처리된 형광체는 전형적인 α -zinc silicate 결정 구조를 갖는 것으로 나타났다. 후열처리 전의 형광체는 반응하지 않은 ZnO와 SiOx의 결정이 포함되어 있는 것이 검출되었다. 이러한 미 반응 물질의 상 구조는 Figure 4에서 나타낸 것과 같이 형광체 입자의 방출 세기에 영향을 미친다.

Fig. 4는 망간이 도핑된 zinc silicate 형광체 입자의 방출 스펙트럼을 나타낸 것이다. PL 스펙트럼을 측정하기 위하여, 2 mol%의 망간을 도핑하여 합성한 형광체를 900°C 에서 두 시간 동안 합성하여 준비하였다. $1,000^\circ\text{C}$ 에서 후열처리 한 망간이 도핑된 zinc silicate 형광체는 녹색 영역인 525 nm에서 가장 큰 방출 세기를 나타냈고, 그 반측폭은

40 nm로 전형적인 α -zinc silicate의 Mn^{2+} 의 방출 스펙트럼과 일치하였다. 그러나 후열처리 전의 시료의 경우 가장 큰 주 방출 밴드보다 높은 파장 영역대에서 나타나는 약한 방출 밴드는 낮은 온도에서 합성된 형광체에서 기인하는 것으로 900°C 이상의 합성 온도에서는 나타나지 않는 밴드로 불순물에 기인한다고 보고되어 있다. 이것은 900°C 이상의 합성온도에서는 β -zinc silicate가 α -zinc silicate로의 상변화를 일으키는 것과 일치하는 결과이다 [15]. 또한 약 460 nm의 낮은 파장 영역에서 매우 약한 방출 밴드가 나타난다. 이 방출 밴드는 ZnO 상 구조의 Zn^{2+} 에서 기인한다고 한 방출 밴 [16]. XRD 측정 결과에서도 나타났듯이, 합성된 형광체 입자에 미량의 ZnO가 포함되었기 때문에 나타나는 방출 밴드이다. 이러한 결과로 알 수 있듯이, 형광 스펙트럼은 XRD 분석의 보충 방법으로써 상 분석에 매우 민감한 분석 방법이다.

합성된 형광체와 그것을 수소 환원 처리한 형광체는 같은 조건에서 온도 조건만 상온에서 77K 로 변화하여 방출 스펙트럼을 다시 측정하였다. Fig. 5에 나타나 있듯이, 그 결과는 수소 환원 처리한 샘플이 상온에서 측정한 스펙트럼에 비해 밴드의 반측폭이 감소하였고, 약 2 nm 장파장 영역으로 이동하였다. Tanabe-Sugano 다이어그램에 따르면 [17], 이러한 파장의 이동은 결정장에서의 증가를 의미한다. Marco de Lucas 등 [18]은 망간에 다른 리간드가 팔면체 형태로 배위되어 있는 여러 화합물에 대해서, 방출 밴드의 위치는 Mn-O의 거리에 의해 의존한다는 실험적

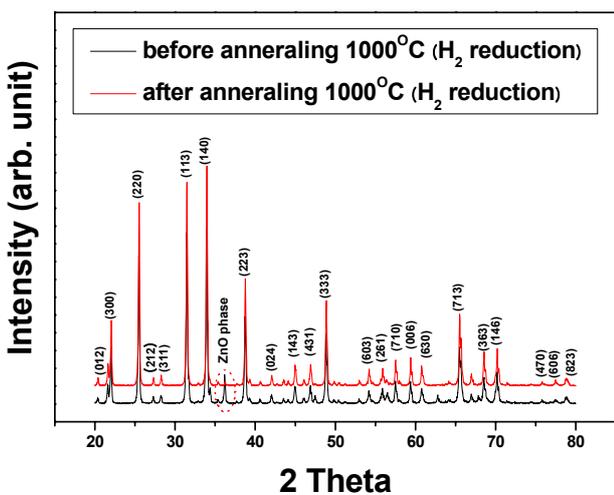


Figure 3. XRD patterns of the synthesized $Zn_xSiO_y:Mn$ phosphors taken before and after annealing at 1000°C under reduction condition.

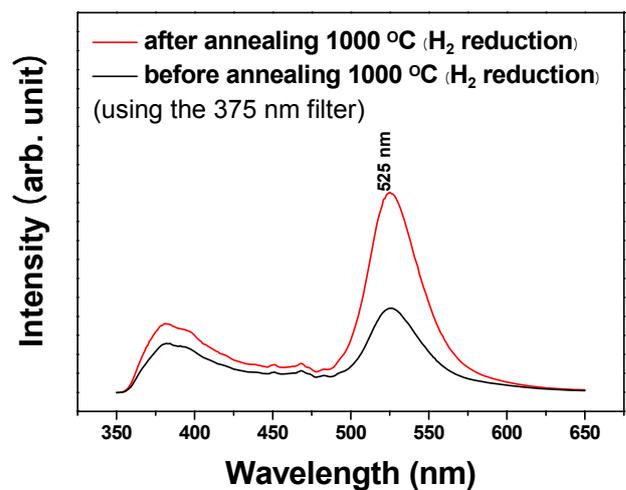


Figure 4. Room temperature PL data of the synthesized $Zn_xSiO_y:Mn$ phosphors taken before and after annealing at $1,000^\circ\text{C}$ under reduction condition.

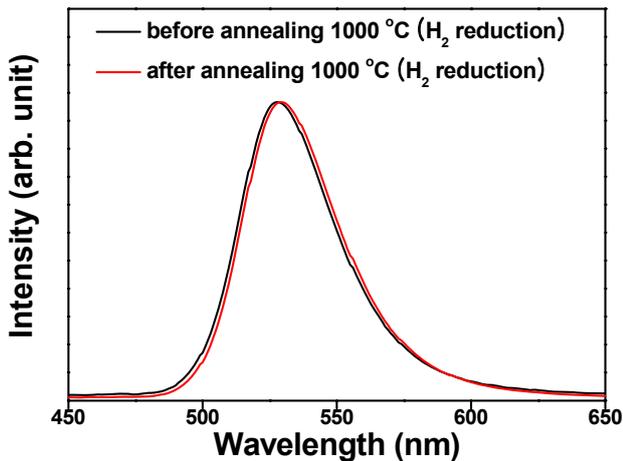


Figure 5. Low temperature (77 K) PL data of the synthesized $Zn_xSiO_4:Mn$ phosphors taken before and after annealing at 1,000°C under reduction condition.

결과를 얻었다. 결과적으로 망간의 방출 밴드의 에너지는 Mn-O의 거리에 비례하여 선형적으로 증가한다는 것을 알았다. 이러한 근거로 수소 환원 처리한 샘플에서 나타나는 장파장 쪽으로의 밴드 위치의 이동은 Mn-O 거리의 감소에 기인하는 것으로 확인되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 자체 제작한 분무 열분해 장치로 무기질 염을 사용하여 서브 마이크로미터의 입자 사이즈를 갖는 구형의 뭉쳐지지 않은 망간이 도핑된 zinc silicate 형광체 입자를 합성하였다. SEM 사진으로 무기질 염을 넣어 합성한 형광체 입자가 구형을 가지고 서로 뭉치지 않았음을 확인하였다. 또한 합성된 형광체 입자의 크기는 대략 100 nm 임을 알았다. 이것은 무기질 염을 넣고 합성한 형광체 입자가 그 모양은 변화하지 않으면서, 무기질 염에 의해 입자 크기를 조절할 수 있음을 의미한다. XRD 분석 결과에서 1,000°C에서 수소 환원 처리된 형광체는 전형적인 α -zinc silicate 결정 구조를 갖는 것으로 나타났다. 1,000°C에서 후열처리 한 망간이 도핑된 zinc silicate 형광체는 녹색 영역인 525 nm에서 가장 큰 방출 세기를 나타냈고, 그 반폭은 40 nm로 전형적인 α -zinc silicate의 Mn^{2+} 의 방출 스펙트럼과 일치하였다. 또한 수소 환원 처리한 샘플에서 나타나는 장파장 쪽으로의 밴드 위치의 이동은 Mn-O 거

리의 감소에 기인하는 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 논문은 교육과학기술부 한국연구재단의 중점연구소 지원사업(2009 0094025) 및 일반연구자 사업(20090077534)에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- [1] S. Oshio, K. Kitamura, T. Shigeta, S. Horii, T. Matsuoka, S. Tanaka, and H. Kobayashi, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 392 (1999).
- [2] 이조휘, 김광호, 안민형, 홍성재, 임승혁, 권상직, *한국진공학회지* **16**, 338 (2007).
- [3] E. S. Park, T. H. Cho, and H. J. Chang, *Appl. Chem.* **1**, 406 (1997).
- [4] Q. H. Li, S. Komarneni, and R. Roy, *J. Mater. Sci.* **30**, 2358 (1995).
- [5] L. Reynaud, C. Brouca-Cabarrecq, A. Mosset, and H. Ahamdane, *Mater. Res. Bull.* **31**, 1133 (1996).
- [6] T. I. Thristov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov, and N. P. Soshchin, *Inorg. Mater.* **32**, 80 (1996).
- [7] R. Morimo, R. Monchinaga, and K. Nakamura, *Mater. Res. Bull.* **29**, 751 (1994).
- [8] H. K. Jung, K. S. Sohn, B. Y. Sung, and H. D. Park, *J. Inform. Disp.* **1**, 35 (2000).
- [9] G. L. Messing, S. C. Zhang, and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2707 (1993).
- [10] I. W. Lenggoro, T. Hata, F. Iskandar, M. M. Lunden, and K. Okuyama, *J. Mater. Res.* **15**, 733 (2000).
- [11] H. Rooksby and A. Mackeag, *Trans. Farad. Soc.* **37**, 308 (1941).
- [12] Y. Kang and S. Park, *Mater. Res. Bull.* **35**, 1143 (2000).
- [13] S. Kai and T. don, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3459 (1996).

- [14] J. Lin, D. Sanger, M. Menning, and K. Barner, *Mater. Sci. Eng. B* **64**, 73 (1999).
- [15] C.C. Lin and P. Shen, *J. Non-Cryst. Solids* **281**, 171 (1994).
- [16] Tc. I. Khristov, N. V. Popovich, S. S. Galaktionov, and N. P. Soshchin, *Inog. Mater.* **32**, 80 (1996).
- [17] G. Blasse and B. C. Grahmaier, *Luminescent Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1994) pp. 20-25.
- [18] M. C. Marco de Lucas, F. Rodriguez, and M. Moreno, *Phys. Rev.* **50**, 2760 (1994).

Synthesis of Zn_2SiO_4 : Mn Phosphor Particles by Spray-pyrolysis Method

Sang-Hun Nam^{*}, Myoung-Hwa Kim, Sang Duck Lee, and Jin-Hyo Boo^{*}

Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(Received December 18, 2009, Revised January 19, 2010, Accepted January 19, 2010)

Spherical shape Zn_2SiO_4 :Mn phosphor particles with the mean particle size from submicron to micron sizes were prepared by ultrasonic spray pyrolysis method. A droplet separator was introduced to control the size distribution of the phosphor particles with spherical shape. The Zn_2SiO_4 :Mn phosphor particles with 2 mol% doping concentration of manganese have decay time and have photoluminescence intensities comparable with those of the latest commercial product prepared by the solid state reaction method. The size of the phosphor particles was decreased from 1 to 0.2 micrometers as the inorganic salt solution concentration was changed from 0 to 5 M. The phosphor particles prepared from the solutions above 0.5 M have photoluminescence intensities comparable with that of the latest commercial product.

Keywords : Ultrasonic spray-pyrolysis, Phosphor, Inorganic salt, Zn_2SiO_4 :Mn

* [E-mail] askaever@skku.edu, jhboo@skku.edu