

Mg이 첨가된 구형 형상의 Zn₂SiO₄:Mn 형광체노현숙^{1,2}, 강윤찬^{2*}, 박희동², 박승빈¹¹한국과학기술원 생명화학공학과²한국화학연구원 화학소재부Spherical-shaped Zn₂SiO₄:Mn phosphor particles with Mg codopantHyun Sook Roh^{1,2}, Yun Chan Kang^{2*}, Hee Dong Park² and Seung Bin Park¹¹Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST²Advanced Materials Division, KRICT

서론

디스플레이 면적의 대형화에 있어 기존의 음극선관(CRT) 디스플레이가 무게와 부피의 한계에 도달함으로써, 이를 해결할 수 있는 플라즈마 디스플레이(PDP) 나 전계 방출형 디스플레이(FED) 등이 대안으로 선택되고 있다. 이에 따라 고휘도, 색순도를 지닌 형광 물질에 대한 관심이 높아지고 있으며, 이러한 형광 물질은 디스플레이의 화질 및 수명 등에 영향을 미치는 중요한 기초 재료로서 많은 개선이 필요한 분야이다.

차세대 평판 디스플레이로 널리 각광받고 있는 PDP의 경우, Ne과 Xe의 패닝 가스 방전 시 발생하는 147nm와 173nm 파장의 진공자외선을 여기원으로 사용하므로 이 진공자외선 영역에서의 높은 흡수, 발광효율을 갖는 형광체를 선정하는 것이 중요하다. 또한 패널 작동 시 발생하는 열에 의한 빛 소광 현상과 제작시 가해지는 열처리 공정에 의한 효율 저하에 강한 내성이 요구되어진다. 잔광 시간(τ_{10} : 여기원을 제거한 후 정상상태 휘도의 1/10까지 떨어지는데 걸리는 시간) 또한 형광체 선정에 있어서 중요한 요소로, 화면 상 인간의 눈으로 인지하는데 무리가 없는 1~5 ms가 가장 적당하며, 잔광시간이 짧을 경우 화면상의 점멸 효과가 생기며 반대로 10ms 이상 너무 길면 잔상이 남는다. 뿐만 아니라 형광체가 좁은 입도 분포와 구형의 형상을 가질수록 높은 발광 효율을 가지며, 진공자외선의 형광체 내부로의 침투 깊이가 수십에서 수백 나노미터에 불과하기 때문에 형광체의 표면특성이 중요한 것으로 알려져 있다. 현재, 1~5 μ m 사이의 입도를 가지는 형광체가 패널상의 도포공정에서 가장 적절한 것으로 밝혀졌다. 따라서 구형의 좁은 입도를 가진 형광체를 제조하기 위한 여러 가지 제조방법들이 적용되어지고 있다.

형광체의 합성공정은 외부 에너지를 모체, 활성제가 효과적으로 흡수하여 가시광선의 빛을 방출하도록 결정이 화학적으로 균일하고 입형이 균일한 형광체를 만드는 방법을 선택하는 것이 중요하며, 또한 형광체의 결정성장을 촉진시키며 낮은 온도에서 반응이 일어나는 반응물과 제조공정을 선정하는 것이 중요하다. 형광체의 특성은 그 제조 방법에 따라 크게 좌우되는데, 가장 널리 이용되고 있는 고상법은 공정이 간단하고 대량 생산이 용이하나, 입자간의 확산거리가 크므로 균일한 조성의 화합물을 만들기 위해서는 높은 반응 온도와 장시간의 열처리 과정 및 분쇄과정이 필요하며, 이로 인해 고상법에 의해 얻어지는 입자는 형태 및 크기 조절이 어려우며 입자 표면이 손상되거나 불순물이 침투하는 등의 단점을 갖는다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 제조방법들이 제시, 연구되고

있다 [1-3].

디스플레이의 발달은 보다 개선된 분말특성을 갖는 형광체의 제조를 요구하는데, 반응물이 용해된 용액을 분무시켜 미세한 액적으로 만든 후, 이를 건조, 분해 및 결정화 과정을 거쳐 입자를 제조하는 분무 열분해법은 응집이 없는 구형의 미세한 형광체 입자를 제조할 수 있는 방법으로 최근에 널리 각광받고 있다 [4-6]. 분무 열분해에서 가장 중요한 것은 분말의 형태와 크기를 제어하는 기술이다. 특히 분무열분해 공정을 통해서 형광체 분말들을 대량으로 합성하기 위해서는 장치의 크기 증가, 운반기체 유속의 증가, 체류시간의 감소 등으로 제조 조건이 보다 열악해지기 때문에 형광체의 형상제어가 더욱 어려워진다. 따라서 고온의 소성 후에도 구형의 형상을 유지하기 위해서는 치밀한 구조의 분말 합성이 필요하다.

현재 PDP용 녹색 형광물질로 가장 많이 사용되어지는 물질인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 의 경우 진공자외선 하에서 발광 휘도, 색순도, 및 열적 안정성이 우수한 특성을 가지는 반면에 잔광시간이 길고, 방전 전압이 높은 문제점을 가지고 있다 [7-8]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로써, 제 2의 도핑 물질을 첨가하거나 분말 및 표면특성을 최적화 함으로써 형광물질 자체의 특성을 개선하는 방법과 새로운 형광체 후보군을 탐색, 새로운 형광체를 개발하고자 하는 방안이 진행되고 있다 [9-13]. $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광특성을 향상시키기 위해 적합한 부활성제로는 우선 Zn^{2+} 자리를 치환하는 전이금속이온과 알칼리 토금속 원소가 일반적으로 잘 알려져 있다. Si^{4+} 자리를 치환하여 발광효율에 긍정적인 영향을 미치는 원소군으로 Ga, Al, Ge 등이 있다. 최근 van der Kolk 등은 Ba^{2+} , Cd^{2+} , Gd^{3+}/Li^+ , Al^{3+}/Li^+ , Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 를 $(Zn_{1.94}Mn_{0.05})SiO_4$ 에 첨가하여 잔광시간과 발광효율에 미치는 영향을 보고하였다 [12].

본 연구에서는 나노미터 크기의 fumed 실리카를 규소 전구체로 사용하는 콜로이드 분무 열분해법을 도입, PDP용 녹색형광체인 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자를 제조하고, 형광체 입자의 발광특성을 향상시키기 위해 Zn^{2+} 자리를 치환하는 것으로 알려진 부활성제 (co-dopant) Mg^{2+} 를 첨가하였으며 부활성제의 첨가가 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 발광효율 및 잔광시간에 미치는 영향에 대해서 보고하였다.

실험

본 실험에 사용된 분무 열분해 장치로는 초음파 액적 발생장치를 개조하여 제작한 1.7MHz의 진동자를 6개 가지는 대량 생산용 분무 열분해 장치가 사용되었다. $Zn_{2-x-y}SiO_4:Mn_xMg_y$ 용액의 총농도는 2.0M으로 고정시켰으며, Mn의 도핑농도는 $x=0.1$ 로 고정하였다. 반응기의 온도는 900°C로, 운반기체인 압축공기의 유속을 45L/min로 하였을 때 관형 반응기에서의 입자의 체류 시간은 0.6초였으며, 반응기를 통과해 얻어진 분말은 테프론 재질의 여과포를 이용한 필터를 이용, 회수하였다.

분무 용액은 당량비의 Zn 질산염 및 Mn 아세트산염이 녹아 있는 증류수에 평균 14 nm 크기의 fumed 실리카 입자를 분산시켜 제조하였으며, 실리카 콜로이드 입자를 안정화시키기 위해 용액을 충분히 교반하였다. Zn_2SiO_4 willemite 결정에서 Zn^{2+} 자리를 대체하는 Mg^{2+} 의 codoping 농도는 $y=0$ 에서 0.02까지 변화시켰으며 Mg 전구체로는 질산염을 사용하였다. 분무 열분해법에서 얻어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 입자는 결정화와 도핑물질의 활성화를 위해서 박스형 전기로에서 1100-1160°C에서 5시간 동안 열처리 과정을 거쳤다. 또한 분말의 녹색발광을 얻기 위해서 환원 분위기(5% H_2/N_2 혼합가스)하에서 775°C에서 1시간 동안 환원 처리를 하였다.

입자의 결정성, 형태 및 발광특성은 XRD(X-ray Diffraction), SEM(Scanning Electron Microscopy), PL(Photoluminescence) Spectroscopy을 이용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

형광체 분말이 램프나 디스플레이에서 좋은 특성을 가지기 위해서는 입자의 형상 및 크기가 중요하다. 형광체 입자가 매끈한 표면과 함께 구형의 형태를 가지면 램프 및 디스플레이에서 발생하는 빛의 산란을 최소화시키고 형광체 분말의 치밀한 패키징을 가능하게 하므로 뛰어난 발광특성을 가지게 된다.

분무 열분해법에서 제조되어지는 입자의 형상은 액적의 크기, 용액의 농도, 반응기 온도, 반응기내에서의 체류시간 및 전구체로 사용되는 염의 용해도 등과 같은 반응 조건에 따라서 크게 영향을 받는다. 용해도가 낮은 전구체를 사용하거나 전구체 용액의 농도가 높은 경우, 또는 반응기의 온도가 높아서 액적내에서의 용매의 건조속도가 큰 경우, 액적내에서 용질의 농도 구배가 생겨나고, 농도가 가장 높은 액적의 표면에서의 과포화에 의해 표면석출이 일어남으로써 내부가 빈 형태의 입자가 생성된다. 특히 반응공정을 대형화할 경우, 장치의 크기 증가, 운반기체 유속의 증가, 체류시간의 감소 등으로 제조조건이 보다 열악하기 때문에 형광체 분말의 형태 제어가 더욱 어렵다. 따라서 주어진 조건하에서도 구형의 형상과 함께 내부가 충전된 입자를 수득할 수 있는 새로운 기술이 요구되어진다. 본 연구에서는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자의 제조에 있어 fumed silica 입자를 전구체로 사용하는 콜로이드 분무 열분해법을 도입하여 이를 해결하고자 하였다. Fig. 1에서는 Mg^{2+} 부활성제의 첨가가 분무 열분해법에 의해서 제조되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 형상 및 크기에 미치는 영향에 대해서 알아보았다. Fumed silica를 포함한 콜로이드 용액으로부터 제조되어진 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자는 내부가 충전된 완벽한 구형의 형상과 작은 입자크기 (평균 $1.6\mu m$) 및 응집이 없는 비교적 균일한 입도 분포를 이루는 것을 확인할 수 있었다. 이는 액적 내에서 균일하게 분산된 fumed silica 콜로이드 입자가 금속염 석출을 위한 핵(seed)역할을 함으로써 금속염이 액적의 표면 뿐만 아니라 액적내부에서 골고루 균일하게 석출됨으로써 내부가 충전된 입자가 제조되었기 때문이다.

Mg^{2+} 의 첨가에 따른 $Zn_{1.9-y}SiO_4:Mn_{0.1}Mg_y$ 형광체 입자의 잔광시간을 조사하였다. 모든 입자는 $900^\circ C$ 에서 제조되어 $1120^\circ C$ 에서 5시간 동안 후열처리 과정을 거쳤다. Mg^{2+} 의 첨가는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자의 잔광시간의 감소에 매우 효과적이었다. Mg^{2+} 의 함량이 $y=0.0005$ (0.05mol%) 일 때에 가장 짧은 잔광시간을 보였으며 이때의 잔광시간은 상업용 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 (4.6ms)와 유사한 4.8ms를 나타내었다. Mg^{2+} 부활제의 함량이 증가함에 따라 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간이 증가하였다. 본 연구의 제조 조건하에서 Mg^{2+} 부활제의 첨가는 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 잔광시간을 2.5 ms 이상 줄이는 효과를 가지는 것으로 확인되었다.

Mg^{2+} 부활성제의 첨가가 형광체 입자의 빛발광 강도에 미치는 영향에 대해 알아보았다. 형광체 입자는 147nm의 진공자외선에 의해 여기되었으며 Mg^{2+} 부활성제 첨가량에 관계없이 모두 524nm에서 녹색발광을 보였다. 적당한 Mg^{2+} 부활성제를 첨가할 경우, 부활성제를 첨가하지 않은 형광체에 비해서 더 높은 발광 강도를 나타내었으며, 0.1mol% 첨가시 가장 높은 발광강도를 보였다. 이는 분무 열분해법에 의해서 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체의 경우 적당한 Mg^{2+} 부활성제를 첨가함으로써 VUV하에서의 발광회도와 잔광시간을 동시에 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다.

분무 열분해법으로 제조된 $Zn_2SiO_4:Mn$ 형광체 입자에 Zn^{2+} 자리를 대체할 Mg^{2+} 를 codoping 시킴으로써 형광체의 발광특성을 향상시킬 수 있었다. Mg^{2+} codoping 함량과 최적의 열처리 온도를 선정함으로써, 상업용 형광체보다 높은 발광회도와 유사한 잔광시간을 가지는 형광체를 제조할 수 있었다.

후기

이 논문은 2002년도 두뇌한국 21사업과 초미세 화학공정센터(한국과학재단지원 CUPS)에 의하여 부분 지원되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Copeland, T. S., Lee, B. I., Qi, J., and Elrod, A. K.: *J. Lumin.*, **97**, 168(2002).
2. Lu, S. W., Copeland, T., Lee, B. I., Tong, W., Wagner, Park, B. K., and Zhang, F.: *J. Phys. & Chem. Solids*, **62**, 777(2001).
3. Su, K., Tilley, T. D., and Sailor, M. J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3459(1996).
4. Lenggoro, I. W., Iskandar, F., Mizushima, H., Xia, B., Okuyama, K., and Kijima, N.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1051(2000).
5. Hampden-Smith, M. J., Kodas, T. T., and Caruso, J.: *U. S. patent*, 6,180,029 B1 (2001).
6. Kang, Y. C., Roh, H. S., and Park, S. B.: *Adv. Mater.*, **12**(6), 451(2000).
7. Morell, A. and Khiati, N. El: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(7), 2019(1993).
8. Chang, I. F., Brownlow, J. W., Sun, T. I., and Wilson, J. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(11), 3532(1989).
9. Ronda, C. R. and Amrein, T.: *J. Lumin.*, **69**, 245(1996).
10. Barthou, C., Benoit, J., Benalloul, P., and Morell, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524(1994).
11. Sohn, K. S., Cho, B., Chang, H., and Park, H. D.: *J. Electrochem. Soc.*, **146**(6), 2353(1999).
12. Kolk, E. van der, Dorenbos, P., Rijk, C. W. E. van, Bechtel, H., Jüstel, T., Nikol, H., Ronda, C. R., and Wiechert, D. U.: *J. Lumin.*, **87-89**, 1246(2000).
13. Seong, B. Y., Han, C., Park, H. D., and Kim, D. S.: *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(4), 337(2001).

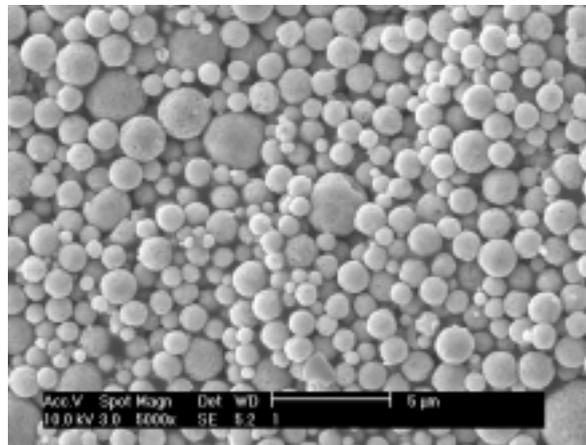


Fig. 1. SEM photograph of $Zn_2SiO_4:Mn$ phosphor particles.