

## Photoluminescence of willemite ( $Zn_2SiO_4 : Mn$ ) phosphors prepared by the MOD process

Byeong Woo Lee, Seon Gil Lee and Hyun Cho<sup>\*,†</sup>

Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

<sup>\*</sup>Department of Nanosystem and Nanoprocess Engineering, Pusan National University, Kyungnam 627-706, Korea

(Received March 23, 2007)

(Accepted April 3, 2007)

**Abstract** Willemite green phosphor powders have been prepared by the metallo-organic decomposition (MOD) method, and the photoluminescence and phase formation were studied as a function of both the firing temperature (800~1100°C) and the concentration of Mn activator (4~12 mol%). Under 254 nm excitation source, the emission intensity of the phosphors increased with increasing the firing temperature from 800 to 1000°C. From the XRD analysis, the powders heat-treated above 1000°C showed willemite crystal structure. The maximum emission intensity was obtained for the phosphors heat-treated at 1000°C with 8 mol% of Mn content. The concentration quenching was occurred when the Mn concentration exceeded 10 mol%. The phosphor particles showed spherical shapes with the average size of 0.4~0.5  $\mu m$  by the SEM morphology.

**Key words** Willemite,  $Zn_2SiO_4 : Mn$ , MOD, Phosphors

## MOD법에 의해 합성한 Willemite( $Zn_2SiO_4 : Mn$ ) 형광체의 발광 특성

이병우, 이선길, 조현<sup>\*,†</sup>

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 606-791

<sup>\*</sup>부산대학교 나노시스템공정공학과, 경남, 627-706

(2007년 3월 23일 접수)

(2007년 4월 3일 심사완료)

**요약** Metallo-organic decomposition(MOD)법으로 willemite 녹색 형광체를 합성하였고, 열처리 온도(800~1100°C) 및 Mn 활성화제 농도(4~12 mol%)에 따른 발광특성과 상합성에 대해 조사하였다. 254 nm 여기원을 사용한 측정에서 형광체의 열처리 온도가 800°C에서 1000°C로 증가함에 따라 상대 발광 피크강도는 크게 증가하였고, XRD 분석 결과 1000°C 이상의 열처리 온도에서 전형적인 willemite 결정 구조를 보여 주었다. 1000°C의 온도로 열처리한 willemite 형광체는 Mn 활성화제 농도가 8 mol% 일 때 최대 발광 강도를 나타내었으며 10 mol% 이상에서는 발광 강도가 급격히 저하되는 농도 켄칭 현상이 관찰되었다. SEM 분석 결과 형광체 입자 형상은 구형에 가까웠으며 1000°C에서 소성된 형광체 입자 크기는 약 0.4~0.5  $\mu m$  이었다.

### 1. 서론

컴퓨터 및 정보통신의 급속한 발달과 함께 다양화되는 정보화 사회의 요구에 따라, 정보 디스플레이의 수요는 더욱 증가되고, 요구되는 디스플레이 기술 또한 다양해지고 있다. 최근 무게, 부피 및 소비전력 등이 적으면서도 시야각이 넓은 평판 디스플레이에 대한 수요가 급증하고 있어 기존의 브라운관(cathode ray tube, CRT)이나

LCD(liquid crystal display)를 대체할 PDP(plasma display panel), FED(field emission display), ELD(electro luminescent display) 등 새로운 디스플레이의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이와 함께 높은 휘도와 좋은 색순도를 가지며 화학적으로도 안정한 산화물 형광체에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. Willemite 형광체는 이러한 평판 디스플레이에 적용 가능한 산화물 녹색발광체로서 그 응용 및 물성개선을 위해 많은 연구가 최근에 진행되고 있다[1-5].

순수한 willemite는 그 에너지띠 폭이 4.1 eV 이므로 자유전자와 정공의 결합으로 이루어지는 복사파는 자외선 영역에 속하게 된다. 따라서 가시광선을 얻기 위해서

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5653

E-mail: hyunch@pusan.ac.kr

는 흡수된 에너지가 발광에 기여하도록 하는 소위 ‘발광 중심’을 만들어 주는 것이 필요하게 되는데, 이와 같이 발광 중심을 만들기 위한 활성제로 주로 Mn을 도핑(doping)하여 사용하고 있다[5]. 이렇게 함으로써 willemite 형광체는 525 nm 부근의 방출파장을 갖는 발광효율이 우수한 녹색 형광체가 된다.

Willemite 형광체에 있어서 직접 빛을 발하는 발광 중심원자는 미량 도핑된  $Mn^{2+}$  이온이며, 호스트 물질인  $Zn_2SiO_4$ 은 willemite 구조로서 각각의 Zn과 Si가 4개의  $O^{2-}$ 에 둘러싸여 Zn 또는 Si를 중심으로 하는 정사면체를 이루고 있다. 자외선 영역의 에너지에 의해 자극되면 Zn의 위치에 치환되어 들어가 있는 Mn의 전이에 의해 녹색발광이 일어나게 된다[6].

일반적으로 형광체의 발광효율은 그 제조 과정에 있어서 형광 분말의 분쇄 공정과 깊은 연관성을 가지게 된다. 즉, 일반적인 고상 합성법에 의하여 생성된 분말은 분쇄 공정 과정에서 입자표면에 손상이 발생하게 되어 메카노케미칼(mechano-chemical) 효과에 의한 비정질화 현상을 동반하기 쉽고, 분쇄 과정 중에 일어나기 쉬운 불순물 혼입에 따른 영향 등으로 인해 형광체의 발광효율이 저하되기 쉽다[7].

본 연구에서는 이와 같은 제조 공정에 따른 형광체의 발광효율 저하를 개선하기 위하여 습식 분말합성법으로 willemite 형광체 분말을 합성하였다. 고순도를 갖는 미립의 willemite 형광체 분말을 MOD(metallo-organic decomposition)법에 의해 합성하였고, 열처리 온도 및 활성제(Mn) 농도 등의 공정 조건들이 willemite 형광체의 발광특성 및 상합성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. MOD법에 의한 willemite 형광체 분말 합성

Zinc acetate hydrate( $(CH_3COO)_2Zn \cdot H_2O$ )와 활성제 원료인 manganese acetate hydrate( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ )를 용매인 2-ethylhexanoic acid( $C_8H_{16}O_2$ )를 이용하여 용해시켰다. 이때 점도가 높은 gel상의 soap이 생성되는 현상을 방지하기 위해 용제인 xylene( $C_6H_4(CH_3)_2$ )을 용매와 같은 부피만큼 첨가하였으며, 80°C에서 4시간 동안 교반하면서 흡착수와 반응생성 유기물을 제거한 후 ethyl silicate( $(C_2H_5O)_4Si$ )를 첨가하였고, 다시 80°C에서 1시간 동안 교반하였다.

이렇게 얻어진 원료용액은 급격한 분해를 억제하기 위해 100°C에서 160°C까지 20°C씩 증가시키면서 8시간씩 건조를 실시하였고, 건조된 시료는 각각 800, 900, 1000, 1100°C에서 열처리하였으며 각 온도에서 4시간 유지 후

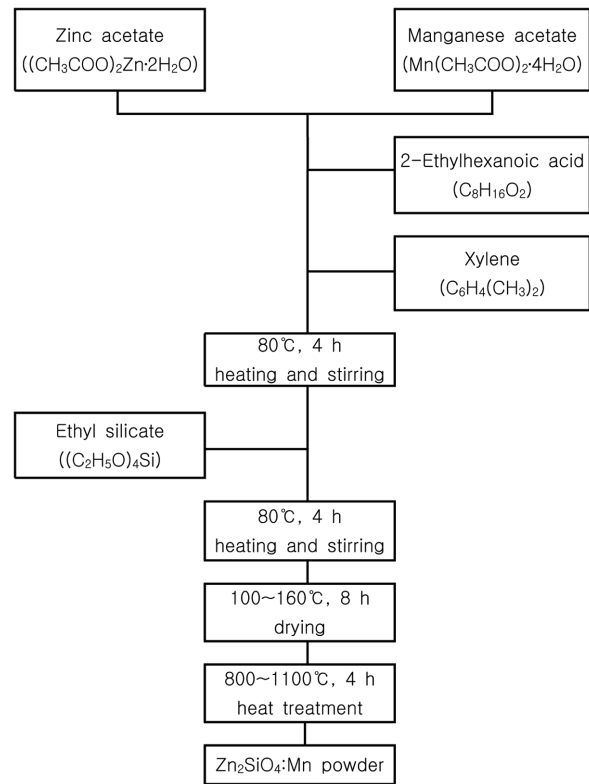


Fig. 1. Flow diagram of MOD process for the willemite ( $Zn_2SiO_4 : Mn$ ) phosphor powder.

로냉하였다. Fig. 1에 MOD법을 이용한 willemite 형광체 합성 공정을 나타내었다.

### 2.2. 고상합성법에 의한 willemite 형광체 분말 합성

MOD법에 의해 합성된 willemite 형광체의 물성과 비교하기 위해 일반적으로 행하는 고상합성법을 이용하여 willemite 형광체 분말을 합성하였다. 출발 물질로 zinc oxide(ZnO)와 silicon dioxide( $SiO_2$ ) 및  $MnO_2$ 를 조성비에 맞게 준비하였고, 아세톤을 사용한 습식 볼밀을 이용하여 24시간 동안 고르게 혼합·분쇄한 후 각각 1000, 1100, 1200, 1300°C에서 열처리를 실시하였으며 각 온도에서 4시간 유지 후 로냉하였다.

### 2.3. 형광체 분말 특성 분석

온도에 따른 형광체 분말의 중량감소와 분해·합성 및 상전이에 대해 조사하기 위하여 TG-DTA(thermal gravimetric-differential thermal analyser) 분석을 실시하였다. 각각의 온도에서 열처리한 분말은 XRD(X-ray diffractometer) 분석으로 상합성을 확인하였고, SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 형광체 입자의 크기와 형상에 대해 관찰하였다.

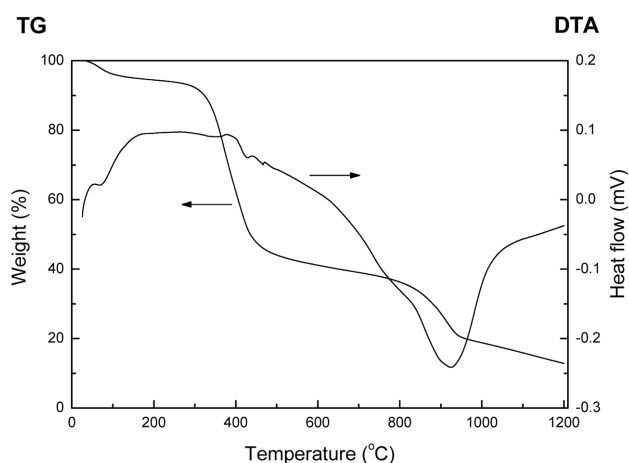


Fig. 2. TG-DTA curves of the willemite ( $Zn_2SiO_4 : Mn$ ) phosphor powder prepared by the MOD process.

열처리 온도에 따른 발광특성을 분석하기 위해 PL (photoluminescence)을 측정하였다. 이때 유리기관 위에 글리세린을 바르고 초음파 분무기를 이용하여 균일하게 분말을 도포시켜 시편을 만들었으며, 254 nm의 여기원을 사용하여 측정하였다. 여러 다른 조건으로 합성된 분말들의 발광특성을 비교하기 위해 이 분석에 사용된 시

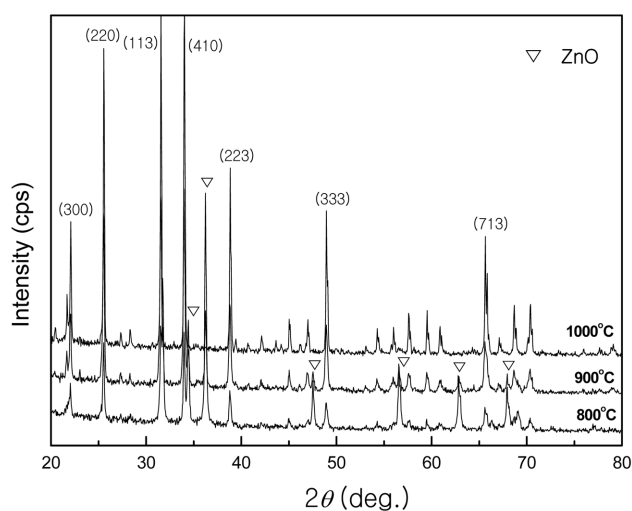


Fig. 3. XRD patterns of the willemite phosphor powders prepared by the MOD process and heat-treated at various temperatures.

편들은 모두 동일한 조건으로 제조되어 측정되었다. 또한 활성제의 농도가 형광체의 발광특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 활성제인 Mn의 농도를 4~12 mol%로 변화시키면서 Mn 농도에 따른 발광특성을 분석하였다.

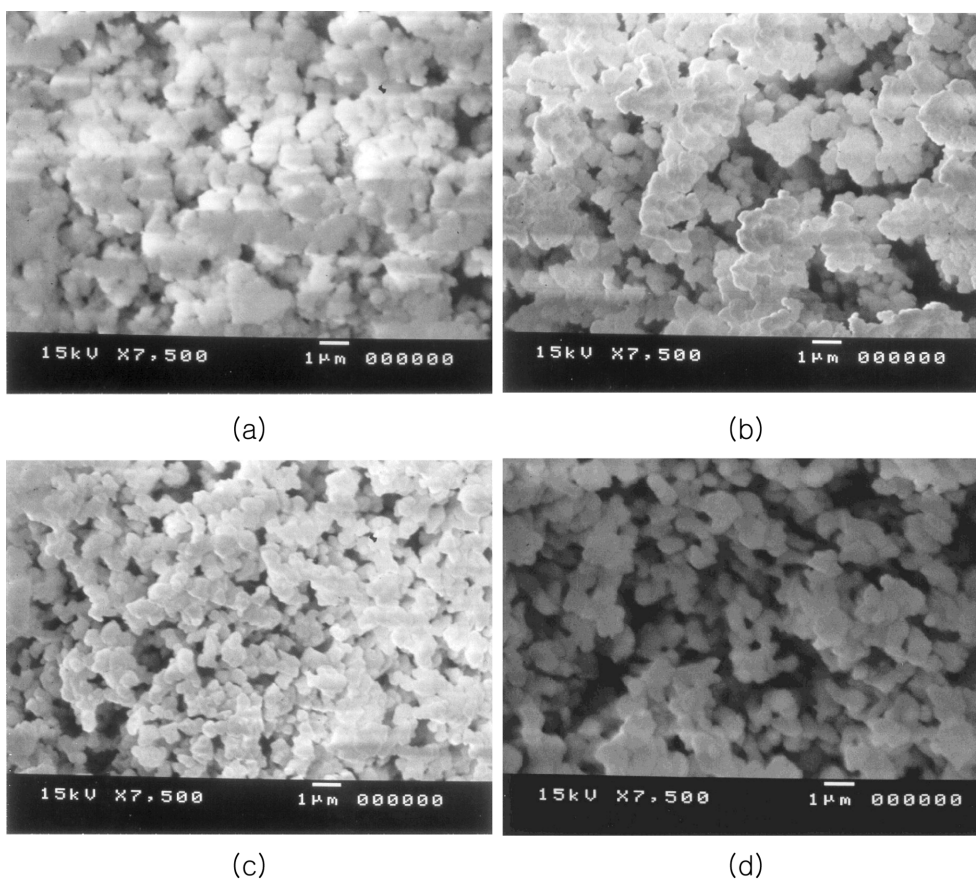


Fig. 4. SEM images of the willemite phosphor powders prepared by the MOD process and heat-treated at (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C, and (d) 1100°C, respectively.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. MOD법에 의한 willemite 형광체 합성 및 형광특성

MOD법에 의해 합성된 willemite 형광체 분말을 10°C/min의 속도로 1200°C까지 승온시키면서 TG-DTA 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 상온에서 400°C까지 발생하는 50% 이상의 급격한 중량 감소는 함유된 유기물이 분해 및 제거되는 과정에 기인하고, 925°C에서 최대 peak을 이루는 중량감소와 흡열반응은 반응생성물의 분해와 willemite로의 합성이 일어나고 있음을 보여준다. XRD 분석 결과(Fig. 3), 800°C 및 900°C에서 열처리한 형광체에서는 ZnO(Zincite) 상이 공존하고 있으나 1000°C에서 열처리한 형광체 분말에서는 ZnO peak이 나타나지 않아 willemite 단일상으로의 합성이 완료되었음을 알 수 있으며, 이는 Fig. 2의 TG-DTA 분석 data와 일치하는 결과를 보여주고 있다.

Willemite 형광체 분말의 입자 크기 및 형상을 관찰하기 위해 각 온도별로 열처리한 분말에 대한 SEM 분석을 하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Willemite 단일상이 완전히 합성되기 이전인 800°C 및 900°C에서 열처리한 분말은 반응생성물의 완전한 분해가 일어나기 전이어서 입자가 상대적으로 크고 형상도 균일하지 못한 반면에 1000°C 및 1100°C에서 열처리한 분말들은 입자가 비교적 균일한 구형을 이루고 있고 평균 입경 0.5 μm 이내의 미세한 입자를 형성하고 있음을 알 수 있다.

활성제 Mn의 발광 특성을 분석하기 위한 PL 측정 결과 본 연구에서 합성한 willemite 형광체가 520 nm 영역의 녹색 발광을 나타냄을 확인하였고, Mn 농도에 따른 willemite 형광체의 발광 특성을 비교하였다. 각각 4, 6, 8, 10, 12 mol%의 농도로 합성한 willemite 형광체를

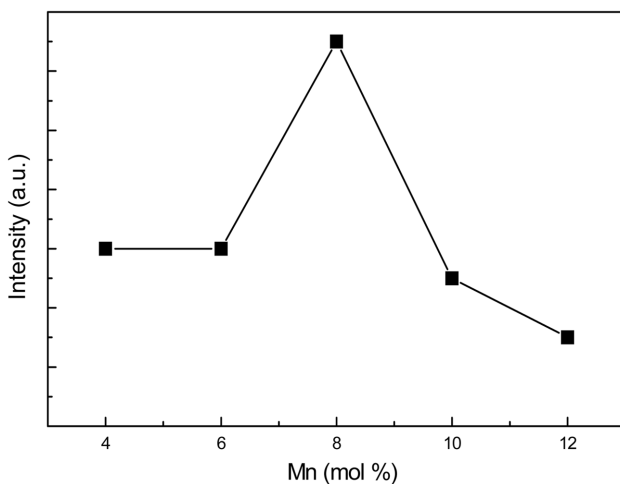


Fig. 5. PL intensities of the willemite phosphor powders having different Mn concentration prepared by the MOD process.

1000°C에서 4시간 열처리한 후 PL을 측정하였을 때 얻어진 그 최고 강도 분포를 Fig. 5에 나타내었다. Mn의 함량이 8 mol%에서 발광강도의 최대치를 보이고 있으며, 8 mol%를 기준으로 Mn의 농도가 증가함에 따라 발광강도는 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이는 활성제인 Mn의 농도가 높아지면, 활성제들이 응집하거나 이온대를 형성함에 따라 발광특성을 저하시키는 비발광 중심이 형성되는 것 등에 의한 농도퀀칭 효과에 기인한 것으로 판단된다. 가장 좋은 발광특성을 보인 8 mol%의 Mn을 첨가한 후 열처리 온도에 따른 PL 특성을 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도가 800°C에서 1100°C로 증가함에 따라 발광강도가 2배 가량 증가했으며 1000°C에서 최대치를 나타내었다. 측정 결과에서 1100°C에서 열처리한 분말은 1000°C에서 열처리한 분말보다 약간

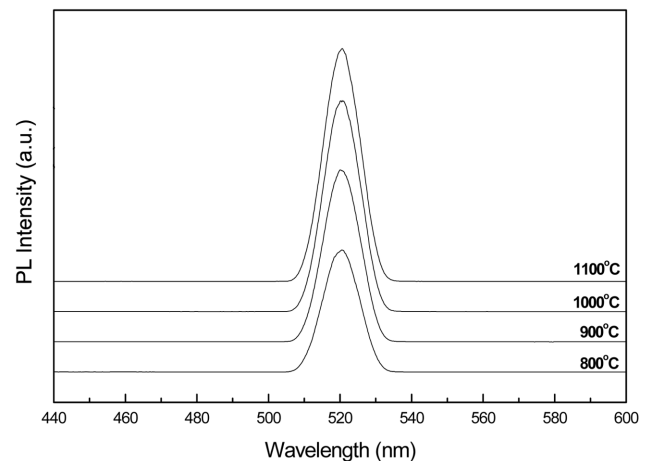


Fig. 6. Variation of maximum PL intensities as a function of heat-treatment temperature for the willemite phosphor powders prepared by the MOD process.

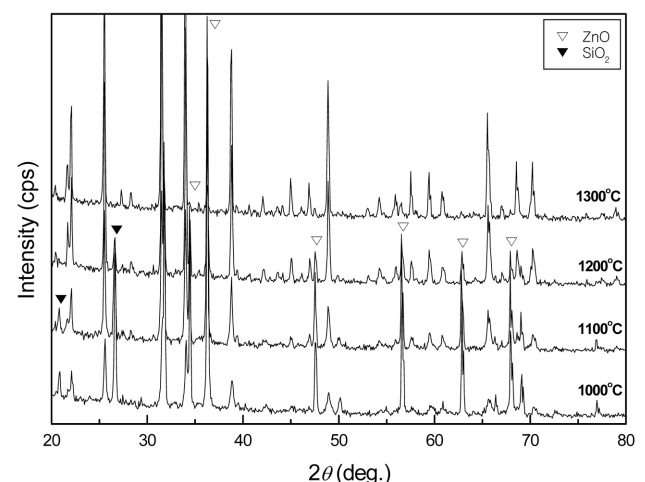


Fig. 7. XRD patterns of the willemite phosphor powders prepared by the solid-state reaction process as a function of heat-treatment temperature.

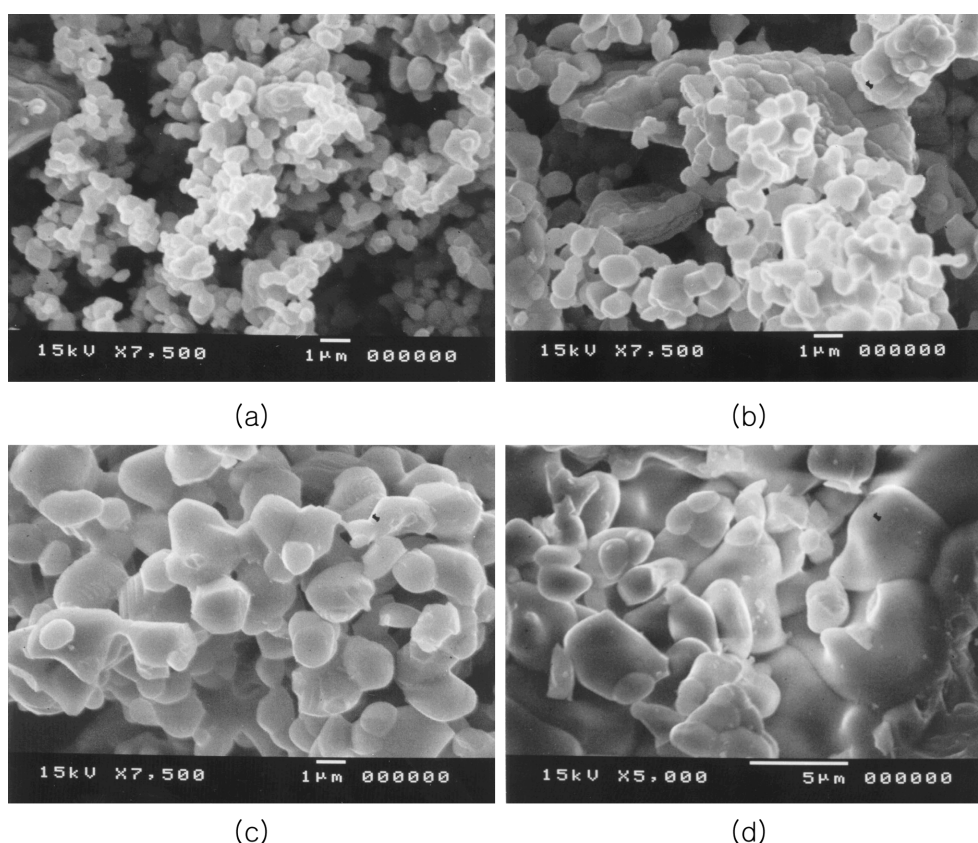


Fig. 8. SEM images of the willemite phosphor powders prepared by the solid state reaction process and heat-treated at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, and (d) 1300°C, respectively.

낮은 발광 강도를 나타내고 있는데, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 Zn의 일부가 휘발하거나 입자 간에 소결이 일부 진행됨에 따라 표면적이 감소하기 때문에 발광할 수 있는 면적이 적어져서 발광 효율이 떨어지는 것으로 여겨진다.

### 3.2. 고상합성법에 의한 willemite 형광체 합성 및 형광 특성

고상합성법에 의해 합성한 willemite 형광체의 XRD 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 1200°C에서 열처리한 분말에서도 아직 합성 반응이 완료되지 않아 미반응 상태의 원료조성인 ZnO(Zincite) 상과 SiO<sub>2</sub>(silicon dioxide) 상이 관찰되었다. 반면에 1300°C에서 열처리한 분말에서는 이들 원료조성들의 peak들이 나타나지 않아 willemite 단일상이 합성되었음을 알 수 있었다.

고상합성법으로 제조된 분말을 각각 1000, 1100, 1200 및 1300°C에서 열처리한 후 SEM 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 입경이 커지고 형상 또한 불균일해짐을 확인하였다. 단일상의 willemite 합성이 완료되었던 1300°C에서 열처리한 분말의 경우 분말 입경의 급격한 성장 및

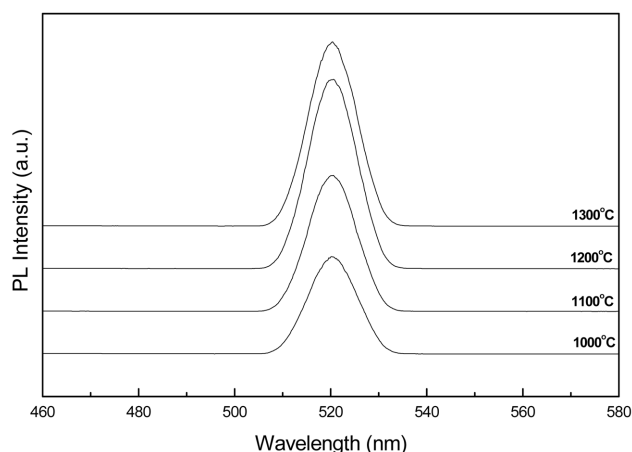


Fig. 9. Variation of maximum PL intensities of the willemite phosphor powders prepared by the solid-state reaction process as a function of heat-treatment temperature.

소결현상이 발생하였다.

고상합성법으로 제조한 형광체 분말의 발광 특성을 분석하기 위한 PL 측정 결과(Fig. 9)에서도 역시 520 nm 대의 녹색 발광이 나타났으며, 1200°C에서 열처리한 분말에서 최대 발광 강도를 얻을 수 있었다. 이 측정 결과에선 단일상의 willemite를 얻을 수 있었던 1300°C에서

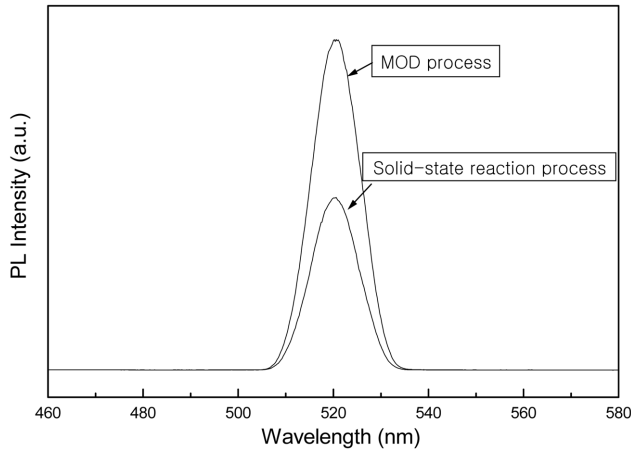


Fig. 10. PL intensity comparison for the willemite phosphor powders prepared by the MOD and the solid-state reaction processes; the powders were heat-treated at 1000°C.

열처리한 분말이 단일상 합성이 완료되지 않은 1200°C에서 열처리한 분말보다 약간 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 역시 열처리 온도의 증가에 따라 Zn의 고온 휘발 및 입자간에 소결이 진행됨에 따라 표면적이 적어 지므로 발광할 수 있는 면적이 감소한 결과로 해석되어진다.

Fig. 10은 MOD법으로 합성한 willemite 형광체와 고상합성법으로 합성한 형광체를 1000°C에서 동일하게 열처리한 후 발광강도를 비교한 결과이다. MOD법으로 합성한 형광체 분말이 고상합성법으로 합성한 형광체에 비해 약 2배 정도 강한 발광강도를 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 MOD법으로 합성한 형광체 분말이 습식합성법의 고유한 장점, 즉 고상합성법보다 더 낮은 온도에서 동일한 결정상을 갖는 형광체 분말 합성이 가능하기 때문에, 더 미세한 분말의 제조가 가능하여 발광 가능한 표면적을 더 많이 확보할 수 있는 점에 기인한 결과로 여겨진다.

#### 4. 결 론

습식 화학적 분말 합성법 중의 하나인 MOD법을 이용하여 willemite 녹색 산화물 형광체( $Zn_2SiO_4:Mn$ )를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

MOD법을 이용한 willemite 합성에서는 900°C 전후에서 공존하는 ZnO 상이 제거되고 1000°C 이하에서 willemite 단일상 합성이 완료됨을 확인할 수 있어서 기존의 고상합성법과 비교할 때 약 300°C 이상 willemite 단일상 합성 온도를 낮출 수 있었다. MOD법으로 합성한 분말입자는 0.5  $\mu m$  이하의 미세한 평균 입경을 가지는 비교적 고른 구형이었으며, 발광할 수 있는 표면적을 더 많이

확보할 수 있어 더 높은 발광 효율을 가짐을 확인하였다. Mn 함량이 8 mol%일 때 최대 발광 강도를 보였으며, MOD법으로 합성한 분말의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 발광강도는 증가하여 1000°C에서 최대값을 나타내었다.

고상합성법으로 합성한 willemite 형광체는 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 급격히 증가하였고 불균일한 형상을 나타내었다. 1200°C에서 열처리한 분말이 가장 높은 발광강도를 나타내었으나 MOD법에 비해 현저히 낮은 최대 발광강도를 확보할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] E. Civali, A. Belletti and E. Zannoni, "Luminescence of Fe-doped willemite single crystals", *J. Solid State Chem.* 117 (1995) 16.
- [2] C.R. Ronda and T. Amrein, "Evidence for exchange-induced luminescence in  $Zn_2SiO_4:Mn$ ", *J. Luminescence* 69 (1996) 245.
- [3] A.M. Pires and M.R. Davolos, "Luminescence of europium(III) and manganese(II) in barium and zinc orthosilicate", *Chemistry of Materials* 13 (2001) 21.
- [4] B.H. Cho, K.S. Sohn, H.D. Park, H.J. Chang and T.S. Hwang, "Photoluminescence properties of  $Zn_{2-x-y}SiO_4:Mn_xM_y$  Phosphors", *J. Kor. Chem. Soc.* 43 (1999) 206.
- [5] D.J. Robbins, N.S. Casewell, E.A. Avouris, E.A. Giess, I.F. Chang and D.B. Dove, "A diffusion model for electron-hole recombination in  $Zn_2SiO_4:(Mn,As)$  phosphors", *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2784.
- [6] C.S. Jang, K.K. Orr and C.K. Lee, "The study of photoluminescence on Willemite phosphor", *J. Kor. Ceramic Soc.* 21 (1984) 245.
- [7] A. Morell and N. El Khiati, "Green phosphors for large plasma TV screens", *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2019.
- [8] E.S. Park, H.J. Chang and T.H. Cho, "Photoluminescent properties of  $Zn_2SiO_4:Mn$  green phosphors prepared by the solution reaction method", *Kor. J. Materials Res.* 9 (1999) 46.
- [9] H.X. Zhang, C.H. Kam, Y. Zhou, X.Q. Han, S. Budhudu, Y.L. Lam and C.Y. Chan, "Deposition and photoluminescence of sol-gel derived  $Tb^{3+}:Zn_2SiO_4$  films on  $SiO_2/Si$ ", *Thin Solid Films* 370 (2000) 50.
- [10] C. Yoon and S. Kang, "Synthesis of  $Zn_{2-x}Mn_xSiO_4$  phosphors using a hydrothermal technique", *J. Materials Res.* 16 (2001) 1210.
- [11] K.S. Sohn, B. Cho and H.D. Park, "Photoluminescence behavior of manganese-doped zinc silicate phosphors", *J. Amer. Ceramic Soc.* 82 (1999) 2779.