

환원분위기에 따른 ZnO:Zn 형광체의 합성 및 그 형광 특성

김봉철 · 백종봉 · 한윤수 · 이남양 · 이병교*

오리온전기(주) 평판연구실

*경북대학교 무기재료공학과

(1998년 11월 23일 접수)

Synthesis of ZnO:Zn Phosphors with Reducing Atmosphere and Their Luminescence Properties

Bong-Chul Kim, Jong-Bong Paik, Yoon-Soo Han, Nam-Yang Lee and Byung-Kyo Lee*

Flat Panel Display R&D Team, ORION Electric Co., Ltd, Kumi, Kyungpook 730-030, Korea.

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National Univ, Daegu 702-701, Korea.

(Received November 23, 1998)

초 록

Oxide계 형광체로서 녹색 발광형 형광체인 ZnO:Zn 형광체를 합성함에 있어서, 환원 분위기에 따른 특성의 변화를 연구하였다. 본 연구에서 합성된 ZnO:Zn 형광체는 숯 환원 분위기, ZnS 환원 분위기, 그리고 5H₂-95N₂(5% H₂+95% N₂ 혼합gas) 환원 분위기 하에서 각각 합성이 되어 졌으며, 각각의 분위기에 따른 휘도 특성을 비교하였다. ZnO:Zn 형광체 합성에 있어서 3 가지의 환원 분위기 중 밝기가 가장 우수한 환원 분위기는 5H₂-95N₂를 사용한 환원 분위기였으며, 가장 우수한 합성 조건은 소성온도 900°C, 그리고 유지시간 1시간이었다. 숯과 ZnS를 사용한 경우는 5H₂-95N₂ 분위기에 비해서 각각 약 60%와 40% 수준이었다.

ABSTRACT

Cathodoluminescence(CL) properties of ZnO:Zn green phosphor were investigated. ZnO:Zn phosphor was synthesized by varying reducing agents and firing temperatures. ZnS, charcoal and 5% H₂ gas mixed with 95% N₂ gas(5H₂-95N₂) were used as the reducing agent and atmosphere. The highest CL intensity of ZnO:Zn phosphor was observed under the condition of 5H₂-95N₂ atmosphere and firing temperature of 900°C for 1 h. Charcoal and ZnS as reducing agents in the synthesis of ZnO:Zn phosphor exhibited about 60% and 40%, respectively, of the CL intensity obtained with 5H₂-95N₂ atmosphere.

Key words : ZnO, phosphor, Cathodoluminescence, 5% H₂ gas, Charcoal, ZnS, Reducing agent

1. 서 론

현대는 정보화 시대라고 일컬어진다. 수집된 각종 정보들이 인간에게 잘 전달 될 수 있도록 하는 매개체로서 디스플레이가 가장 주요한 역할을 한다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 디스플레이로서는 CRT(Cathode ray tube)이다. 하지만 CRT의 경우 부피가 크고 무거워서 손이나 가방에 넣어서 이동하는 것이 불가능한 단점을 가지고 있다. 따라서 부피가 적고 무게가 가벼우며 이동을 하면서도 정보를 전달 할 수 있는 평판 디스플레이가 요구되어 왔다. 평판디스플레이로서 가장 널리 사용되고 있는 것은 LCD(Liquid crystal display)이며, 소비 전력과 무게에 있어서는 장점을 가지고 있으나, 밝기 특성과 시야각에 문제점을 가지고 있어서 이를 개선하기 위한 노력을 하고 있으며, 동시에 이를 대체 할 수 있는 디스플레이의 연구도 진행되고 있다. LCD의 단점을 극복할 수 있는 디스플레이로서 FED(Field Emission

Display)의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이는 색상간의 높은 대비, 얕은 시야각, 저 소비전력과 대면적화를 실현 할 수 있다. 현재 FED 개발을 위한 핵심기술 중의 하나는 저 전압에서 발광 특성이 우수하며, 전도성이 있으며, 우수한 화학적 열적인 안정성이 있는 형광체의 개발이 요구되고 있다.

현재 CRT에서 사용중인 황화물 형광체는 디스플레이에 사용되고 있는 형광체 중에서 발광 효율이 가장 뛰어 난 것으로 알려져 있다. 하지만 황화물계 형광체는 브라운관이 제조되는 과정에서 열적인 안전성이 부족하여 휘도 특성이 저하된다. 또한 전자가 형광체에 충돌할 때의 에너지에 의해서 황이 쉽게 해리되어 진공특성을 저하 시고,¹⁾ 캐소우드(cathode)를 오염시켜 전자 방출 특성을 저하시키고, 시간이 흐름에 따라서 형광체 자체의 휘도도 저하된다. FED에 이러한 형광체가 사용될 경우도 캐소우드의 전자 방출특성을 저하시키고 진공 특성을 저하시키는 아주 심각한 문제가 발생된다. 형광체는 발광 효율과 색순도(Color Purity)를 만족

한다면 황화물계 형광체보다 산화물계 형광체의 사용이 유리하다. 산화물계 형광체중에서 녹색 형광체(발광 피크는 510 nm)로서 ZnO:Zn 형광체가 알려져 있다.²⁾

ZnO:Zn 형광체의 최소 여기 전압은 약 5 eV로 알려져 있으며,³⁾ 실온에서 에너지 벤드(band) 간격(gap)은 3.25 eV이며, n-type semiconductor로 알려져 있다.³⁾

ZnO의 형광 특징을 살펴보면 ZnO에는 다음과 같은 3가지의 본질적인 결함이 있으며, 첫째 전자 받게(acceptor)로서 역할을 하는 Zn-vacancy, 둘째 전자 주게(donor)로서 역할을 하는 O-vacancy, 셋째 침입형 자리를 차지하고 있는 과량의 Zn이다. ZnO 형광체의 녹색 발광은 주게(donor)에 포획된 전자와 약간 떨어진 위치에 있는 받게(acceptor)에 포획된 hole 간의 재결합에 의해서 나타난다. ZnO 결정에 전자 방사는 2차 전자를 발생시키고, 이들 전자들은 결정내부 hole에 의해서 만들어진 끌어당기는 전계에 의해서 결정의 외부를 둘러싸게 된다. 이 표면 경계 전자는 결정의 내부에서 주게-받게(donor-acceptor) 쌍에 의한 전자와 hole의 재결합으로 결정 내부의 hole을 제거 시켜 끌어당기는 전계를 제거함으로서 결정의 표면에서 떨어지게 된다. 그래서, 저 에너지의 전자가 ZnO 결정에 도달이 되고, 결정속으로 침투하여 저 전압에 의한 음극선발광(cathodoluminescence)이 가능하게 된다.³⁾

ZnO를 녹색 형광체로 만들기 위하여는 전자 주게로 작용하는 산소 빈자리(O-vacancy)를 만들어야 하며, 이를 위해서는 환원 분위기 하에서 입자 성장을 위한 가열을 해야 한다. 본 연구에 있어서는 환원 분위기를 만들기 위한 환원제로서 숯, ZnS, 그리고 5H₂-95N₂(5% H₂+95% N₂ 혼합 gas)를 사용하여 합성하였으며,^{3),4),5)} 이러한 환원제를 사용한 분위기에서 만들어진 ZnO:Zn 형광체의 발광 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

ZnO 형광체의 합성에 있어서 고상법으로 실시하였으며, 사용한 ZnO 원료는 99.99%(진산제 원 품 분말) 이상을 사용하였고, 환원 분위기에 따른 형광특성을 관찰하였다. 환원 분위기는 환원제로서 숯, ZnS, 그리고 5H₂-95N₂를 사용하여 각각의 형광체를 합성하였으며, 형광특성은 음극선발광(CL) 특성을 평가하였으며, 측정 전압과 전류는 각각 5 kV, 1.5 μA이고 spectrascan colorimeter로는 Photo Research, Inc.의 PR-650을 사용하여 측정하였다. 소성온도에 따른 입자의 변화는 SEM으로 관찰하였다.

5H₂-95N₂를 환원제로 사용한 방법은 도가니에 원료를 담은 후 관로(관의 크기는 길이가 1000 mm이고 관의 직경이 60 mm)의 중앙에 넣고 가스 흡입구와 배출구를 제외한 모든 부분을 밀폐시킨 후 승온을 5°C/분으로 하여 소성온도(900, 950, 1000, 1100°C), 가스의 투입량(500 cc/분, 1000

cc/분, 2000 cc/분) 그리고 소성온도에서의 유지시간(1000°C에서 30분, 1시간, 2시간)에 따른 형광 특성의 변화를 관찰하였다.

숯을 환원제로 사용한 방법은 2개의 도가니를 사용하였으며 하나의 도가니는 원료를 담고 다른 하나의 도가니에는 숯을 담아서 관로에 넣고 관로의 한쪽은 질소 가스(99.999%이상)관을 연결하고 다른 한쪽은 가스의 흐름을 알 수 있도록 비이커에 물을 담아서 호스를 연결하였다. 관내부의 산소를 제거하기 위하여 승온하기 전에 질소가스를 2 l/min으로 20분간 투입하여 관내부를 질소로 채운 후 질소 투입을 중지하고 승온을 실시하였다. 온도의 승온은 5°C/분으로 하였으며, 승온 후 유지시간이 끝나는 시점부터 질소 가스를 투입하면서 5°C/min으로 냉각하였다. 소성온도(900, 950, 1000, 1100°C)와 유지시간(1000°C에서 30분, 1시간, 2시간)에 따른 형광 특성의 변화를 관찰하였다.

ZnS(고려이연 99.999%이상)를 환원제로 사용한 경우는 적당량의 ZnS와 ZnO를 막사자발에서 잘 혼합한 후 도가니에 담아서 관로에 넣은 후 숯을 사용한 방법과 동일하게 실험을 하였고, 소성온도(900, 950, 1000, 1100°C), 유지시간(1000°C에서 30분, 1시간, 2시간), 그리고 ZnS의 투입량에 따른 형광 특성의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 소성온도가 1000°C, 유지시간 1시간에서의 관로 안으로 투입되는 5% 수소 가스의 흐르는 량에 따른 형광체의 특성변화를 나타낸 것이다. 분당 500 cc, 1000 cc, 그리고 2000 cc를 흘렸을 때의 휘도 변화를 나타낸 것이다.

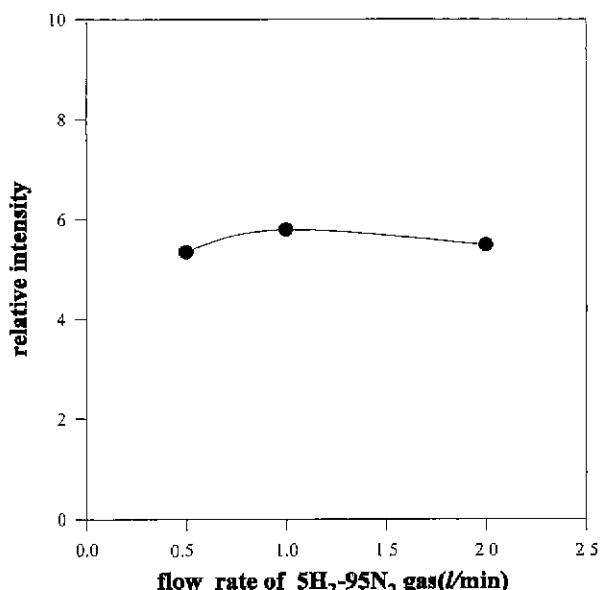


Fig. 1. Luminance change of ZnO:Zn phosphors with varying flow rate of 5H₂-95N₂ gas at 1000°C.

가스의 투입량에 따라서 큰 차이는 없었다.

Fig. 2는 환원제로서 ZnS를 사용했을 때 소성온도가 1000°C, 유지 시간 1시간일 때 ZnS의 투입량이 5, 10, 15, 20, 30 wt%일 때의 휘도 특성 변화를 나타낸 것으로서 20 wt%일 때가 가장 우수하였지만, 5~20%까지는 큰 차이가 없었다.

Fig. 3은 환원제의 종류별 소성온도의 변화에 따른 휘도 특성변화를 나타낸 것으로서 5% 수소 가스를 사용할 때는 유지시간 1시간, 가스의 투입량이 1000 cc/분 일대의 휘도

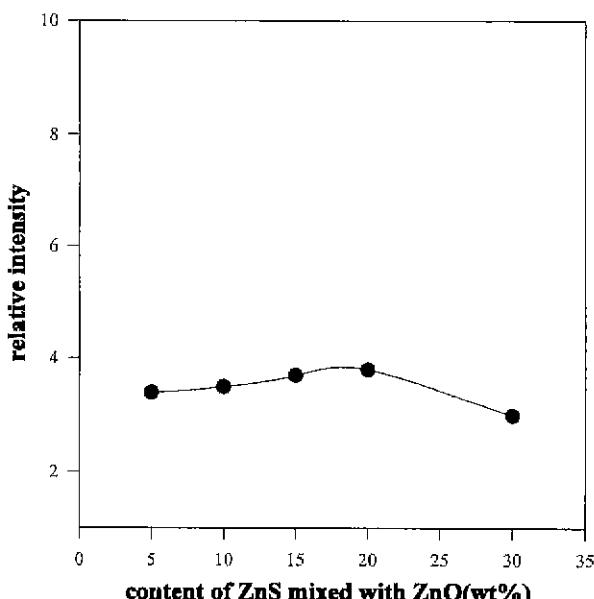


Fig. 2. Luminance change of ZnO:Zn phosphors synthesized by varying ZnO/ZnS mixture ratio at 1000°C.

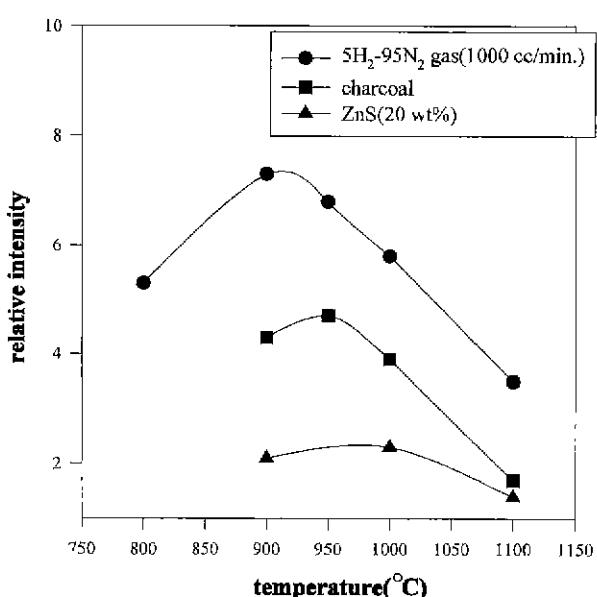


Fig. 3. Luminance change of synthesized ZnO:Zn with variation of firing temperature.

특성을 나타낸 것으로서 900°C에서 가장 우수한 휘도를 나타내었으며, 그이상과 그아하의 온도에서는 휘도가 떨어짐을 알 수 있다. 숯을 사용한 것은 유지 시간 1시간 일 때의 휘도 특성을 나타낸 것으로서 950°C일 때가 휘도 특성이 가장 우수함을 나타내었으며, 역시 그이상과 그 이하의 온도에서 휘도가 떨어짐을 알 수 있다. ZnS를 사용한 것에 있어서는 유지시간이 1시간이고, ZnS의 투입량이 20%일 때의 결과로서 900°C에서 1000°C까지는 큰 차이가 없으나 1100°C에서는 다소 떨어짐을 알 수 있다. 환원제의 종류별에 있어서 소성온도에 대한 휘도 특성은 수소 가스를 사용한 경우가 휘도 특성이 가장 우수했으며, ZnS를 사용한 경우는 휘도 특성이 저조하여 적합하지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 환원제의 종류별 유지 시간에 따른 휘도 특성 변화를 관찰한 것이다. 수소 가스를 사용하여 소성온도 1000°C, 그리고 5H₂-95N₂ 투입량이 1000 cc/분 일 때 유지 시간이 30분에서 1시간까지는 큰 차이가 없었으나 그 이하와 그 이상에서는 다소 떨어짐을 확인 할 수 있었다. 숯을 환원제로 사용했을 때는 소성온도가 1000°C일 때 유지 시간이 30분에서 가장우수 했으며 그이상과 그 이하에서는 떨어짐을 알 수 있었다. ZnS를 사용하여 소성온도 1000°C, 그리고 ZnS의 투입량이 20 wt%일 때는 유지시간에 따라서 큰 차이가 없었으며 이는 환원력이 약하기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 환원제 종류에 따라서 가장 우수한 휘도 특성을 나타내는 조건에서의 음극선 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로서 ZnO:Zn 형광체는 가시광역영역인 505 nm 부근에서 가장 강한 주 피크를 나타내며, 자외선 영역인 385 nm부근

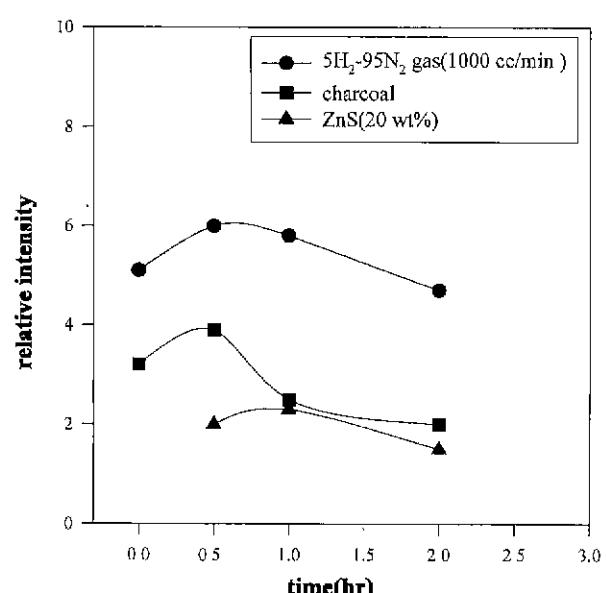


Fig. 4. Luminance change of synthesized ZnO:Zn with variation of keeping time at 1000°C.

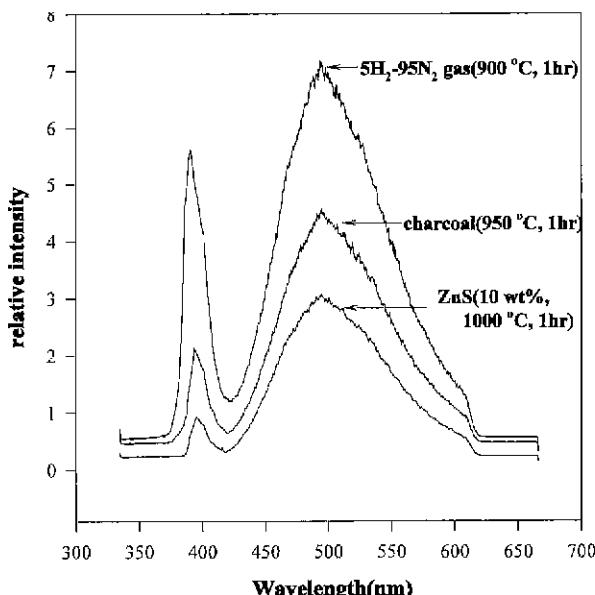


Fig. 5. Cathodoluminescence spectra of ZnO:Zn phosphors synthesized by varying reducing agents.

에서도 피크가 나타나고 있다.⁶⁾

Fig. 6은 $5\text{H}_2\text{-}95\text{N}_2$ 를 사용했을 때 형광체의 입자의 모양을 나타낸 SEM 사진으로서 소성전의 입자의 크기는 0.3

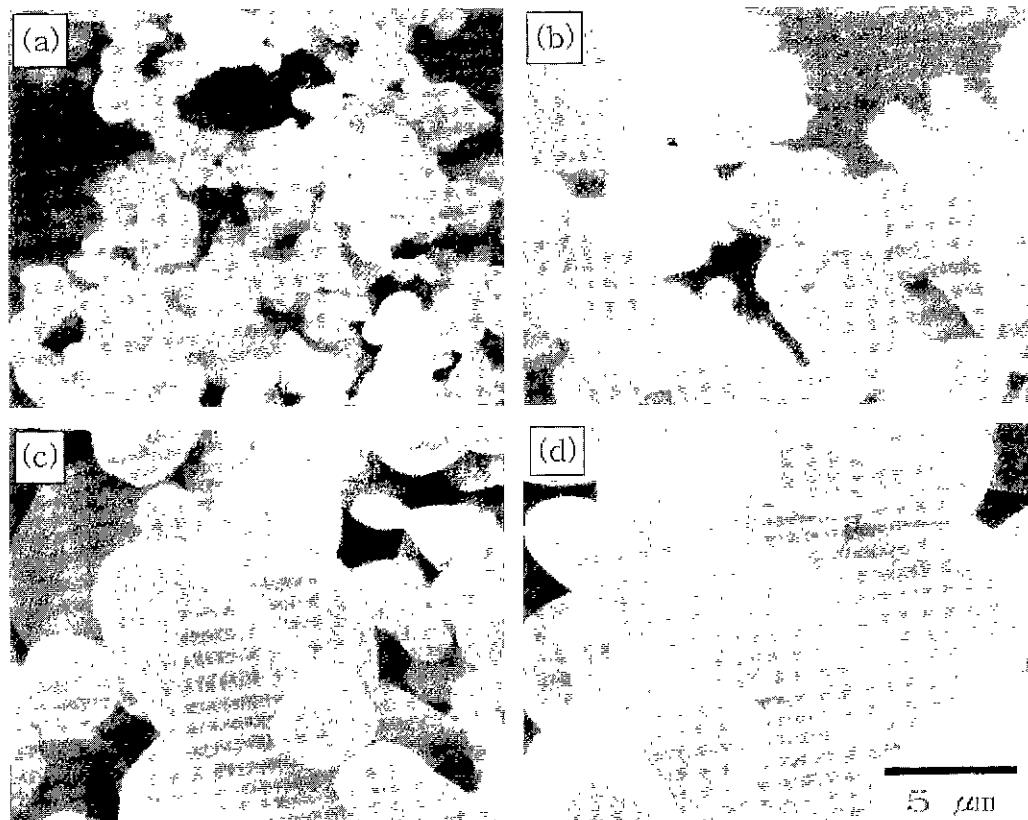


Fig. 6. SEM photograph of ZnO:Zn phosphor particle with variation of firing temperature (reducing atmosphere: 5% H_2 +95% N_2 gas, keeping time: 1 h): a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C and d) 1100°C.

μm°]하였고, 일반적인 경우와 같이 소성온도가 증가하면 입자가 성장함을 알 수 있으며, a)는 800°C, b)는 900°C, c)는 1000°C 그리고 d)는 1100°C일 때를 나타낸다. 소성온도에 따라서 입자의 크기는 커지지만, 휘도 특성의 변화는 적당한 온도이상에서는 오히려 휘도 특성이 멀어짐을 알 수 있었다(Fig. 3). 일반적으로 모체에 부활체가 투입되는 형광체의 경우는 입자가 커질수록 휘도 특성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 그러나 ZnO:Zn 형광체는 ZnO 모체에서 산소를 환원시켜서 과량의 Zn 을 만듦으로서 생성되는 것이므로 다른 형광체와는 달리 입자의 크기보다는 적당한 온도와 적당한 환원 상태를 만들어야 한다. 동일한 환원 분위기에서 온도의 증가에 따라서 휘도 특성이 저조한 것은 ZnO 모체에서 과량으로 만들어진 Zn 이 증발하여 그 량이 감소되기 때문으로 추측 할 수 있다. 환원력이 강할수록 최고 휘도를 나타내는 소성온도가 낮아짐을 알 수 있으며, $5\text{H}_2\text{-}95\text{N}_2$ 의 경우가 가장 낮은 900°C에서 가장 우수한 휘도 특성을 보여주고 있다.

Table 1은 형광체의 환원 조건에 따른 색좌표의 변화를 나타낸 것으로서, 특히 ZnS 의 함량변화에 따른 색좌표 변화를 관찰하기 위한 것이다. ZnS 의 함량변화에 따라서 색좌표에는 영향이 없으며, 이는 ZnS 가 어떤 형광체로서 독립적으로 존재하지 않음을 알 수 있다. 만약에 ZnS 가 독자

Table 1. Color Coordinate of ZnO:Zn Phosphors with Various Reduction Condition

reduction condition	color coordinate	
	x	y
5H-95N gas	800°C	0.245
	900°C	0.242
	1000°C	0.245
	1100°C	0.242
Charcoal	900°C	0.244
	950°C	0.248
	1000°C	0.246
	1100°C	0.244
ZnS, 1000°C	5 wt%	0.248
	10 wt%	0.250
	15 wt%	0.247
	20 wt%	0.248
상용 (Kasei)	0.245	0.445

적인 형광체를 만든다면 ZnS:Zn 형광체가 만들어 질 수 있을 것으로 생각할 수 있으며. 이것은 주 피크가 470 nm 부근이고,⁷⁾ 색좌표가 $x=0.150$, $y=0.160$ 으로서 청색의 영역 이므로 합성된 ZnO:Zn 형광체의 색순도에 큰 영향을 미칠 것이므로 색좌표가 청색 영역으로 이동이 되어야 할 것이다. 이로서 ZnS의 함량의 증가에 따라서 색좌표의 변화가 전혀 없으며 이것은 ZnS가 색순도에는 영향을 주지 않고 단지 환원제로서만 작용함을 알 수 있으며, 상용 형광체(Kasei Optonix. LTD.제)의 색좌표(catalog: $x=0.250$, $y=0.440$, 실측치: $x=0.245$, $y=0.445$)와 차이가 없고 또한, 5H₂-95N₂를 사용하여 900°C에서 1시간 유지한 조건의 색좌표($x=0.242$, $y=0.442$)와 속을 사용하여 950°C에서 1시간 유지한 조건의 색좌표($x=0.248$, $y=0.447$)와도 차이가 없음을 알 수 있었다.

위의 실험 결과로서 환원제의 종류에 따라서 휘도 특성이 차이가 있음을 알 수 있으며, 이는 환원력의 차이에 의한 것으로 사료가 되며, 5H₂-95N₂를 사용하는 것이 가장 적합함을 알 수 있다. 그러나 ZnS의 경우는 환원제로서는 부적합함을 알 수 있다.

4. 결 론

ZnO:Zn 형광체를 합성하여 음극선 발광 특성을 분석한 결과 발광 특성이 입자의 크기보다는 ZnO 내의 산소의 환원 상태에 따라서 결정이 되며, 3가지의 환원 분위기 중 5H₂-95N₂를 사용한 조건이 가장 우수한 휘도 특성을 보여주었고, 수소가스의 투입량에 따라서 휘도 특성에는 큰 영향을 주지 않았으며. 소성온도는 900°C에서 가장 우수한 휘도 특성을 나타내었으므로 ZnO:Zn 형광체의 합성 조건으로 아주 적합함을 알 수 있었다. ZnS를 환원제로 사용한 경우에 있어서는 ZnS가 형광체의 색순도에는 영향을 주지 않고 단지 환원제로서만 작용을 함을 알 수 있었다.

환원 분위기에 따라서 휘도 특성이 가장 우수한 소성온도가 다르게 나타나고 있으며, 수소 분위기의 경우는 900°C. 속을 사용한 경우는 950°C, 그리고 ZnS를 사용한 경우는 1000°C로 나타났다. 이는 환원제에 따라 휘도 특성이 우수 할수록 소성온도가 낮아짐을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. S. Iton and T. Kimizuka, "Degradation Mechanism for Low Voltage Cathodoluminescence of Sulfidephosphor," *J. Electrochem. Soc.*, 136(6), 1819-1823(1989).
2. Humboldt W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solides, pp. 218-220, 1968.
3. Lyuji Ozawa, Cathodoluminescence(Theory and Application), pp. 255-261, 1990.
4. A. Pfahnl, "Preparation and Properties of ZnO Phosphors," *J. Electrochem. Soc.*, 109, 502-507(1962).
5. Humboldt W. Leverenz, An Introduction to Luminescence of Solides, pp. 67, 1968.
6. Shigehiro MIYAMOTO, "The Origin of the Ultraviolet Emission in ZnO Phosphor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 17(6), 1129-1130(1978).
7. Humboldt W. Leverenz. An Introduction to Luminescence of Solides. pp. 73, 1968.