

GNP 방식으로 제조한 ZnO : Zn의 산소분압에 따른 분말특성 및 형광특성

최우성*, 박성*

(Woo-Sung Choi, Sung Park)

Properties of Powder and Fluorescence as a Function of Oxygen Partial Pressure in ZnO : Zn System Prepared by Glycine Nitrate Process

Abstract

저 전압용 형광체는 최근에 활발히 연구가 진행되고 있으며 가장 대표적인 형광체가 ZnO : Zn 녹색 형광체이다. ZnO : Zn 형광체는 자체발광형 형광체로써 ZnO를 환원분위기 하에서 열처리를 함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서는 자발착화 연소반응법(Glycine Nitrate Process)을 이용하여 ZnO : Zn 분말을 합성하고 형광특성 및 분말특성을 알아보았다. 출발물질로는 Zn Nitrate와 Glycine을 이용하였고 자발연소 반응이 발생하는데 적절한 글리신의 양을 확인하기 위해서 글리신과 양이온의 비를 변화시키며 ZnO를 합성하였다. 그리고 Zn Excess가 생겨난 양과 그에 따른 형광특성을 관찰하기 위해 N₂ 분위기에서 각기 500℃, 750℃, 950℃의 온도에서 열처리를 행하였다. 제조된 ZnO 분말의 입자형태와 결정상태는 SEM과 XRD를 이용하여 분석하였고 TG-DTA를 측정하여 열처리온도에 따른 질량감소(Zn excess)를 관찰하였다. 또 Particle size analyzer로 분말의 크기를 알아보았고 형광체로써의 발광특성을 살펴보기 위해 PL을 이용하여 발광피크를 관찰하였다.

Key Words(중요용어) : ZnO, Zn excess, PL, 형광체, 자발착화 연소합성법(Glycine-Nitrate Process)

1. 서론

ZnO는 Hexagonal wurtzite 구조의 II-IV족 n-Type 화합물 반도체이다. 결합이 전혀 없는 단결정으로 가정하였을 때 ZnO는 절연체이나 실제의 ZnO 단결정은 n형 전도성을 띄게 된다. 그이유는 결정성장시 nonstoichiometry 하므로 이들 defect가 donor역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{1,2)}

* : 명지대학교 세라믹공학과 전자박막실험실
(경기도 용인시 남동 산 38-2 우편번호:449-728)

ZnO결합은 주로 Zn와 O원자의 비율이 1:1로 결합된 stoichiometry 구조가 아니라 이러한 정량비에 벗어난 nonstoichiometry 구조를 갖는 것에 기인한다. 이러한 결합형태는 stoichiometric 조성에 비해 oxygen deficiency나 metal deficiency 등의 두가지 유형으로 분류할 수 있으며 ZnO 결합은 주로 Zn excess, Oxygen deficiency가 전류흐름을 유발한다는 이론으로 양분되어 있고 n형 경우는 excess Zn가 interstitial에 침입하는 "Frenkel disorder"가 주된 원인으로 보고있다.³⁾ ZnO는 압전성과 광투과성 및 형

광성이 좋은 다양한 특성을 갖는 재료로 투명전극이나 Varistor⁴⁾ 및 FED용 형광체 등으로 널리 쓰이며 그 광범위한 응용성은 이미 잘 알려져 있다. 특히 FED용 형광체로의 응용은 현대 산업 구조가 정보화 사회로 발전됨에 따라 더욱 중요시되고 있다. FED용 형광체 중에서도 산화물계 형광체는 황화물계 형광체보다 고진공에서 구동시 화학적 안정성이 높고, 부식성 가스의 방출이 적기 때문에 저전압에의 응용이 유리한 형광체이다. 그 중 ZnO : Zn은 대표적인 형광체이며 감쇄시정수가 빠르며 폭이 넓은 청록색의 발광피크(505nm)를 나타낸다. 이 형광체를 표시판에 적용하면 발광 문턱전압이 약 2.2 V 정도로 낮으며 양극 전압 12 V에서 800 fL, 30 V에서는 3000 fL 까지의 휘도를 얻을 수 있으며 안정성도 좋다.⁵⁾

기존의 ZnO 제조방법들은 치명적 불순물인 Pb의 제거가 어렵고 고순도의 제품을 얻기 힘들며 입자의 비표면적이 크고 더욱이 다른 성분을 doping 시키기가 어렵다는 등의 단점들이 있다. 이러한 단점들을 극복하고 제조공정을 단순화시키기 위해 본 연구에서 이용한 분말합성법은 액상법의 일종인 GNP(Glycine Nitrate Process)공정이다. 이 방법은 1967년 Pechini에 의해 제안된 Amorphous citrate 공정의 변형이다. Glycine- Nitrate Process는 금속 질산염과 글리신을 물에 용해, 가열하여 과량의 수분을 증발시키며 자연발화가 일어나 매우 빠르게 Combustion되고 중간물질의 생성없이 최종산화물을 구성하는 재(ash)를 만드는 공정이다. 여기서 글리신은 두가지 목적으로 첨가되는데 금속 양이온과 복합체를 형성하여 물이 증발될 때 선택적인 침전을 막고 용해도를 증가시키는 것이 첫 번째 목적이고 둘째는 나이트레이트 이온에 의해 산화되면서 폭발반응의 연료로써⁶⁾ 작용한다. 자발착화 연소반응법으로 분말을 합성하면 전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성없이 빠르게 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수가 있다.

본 연구에서는 비평형상태에서의 금속염과 연료사이의 자발착화 연소반응을 이용하여 ZnO를 제조하고 Zn excess를 발생시키기 위해 inert 분위기에서 온도를 달리하며 열처리를 행하였다. 그리고 Zn excess의 양에 따라 각각의 분말특성 및 발광특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제조

ZnO 분말을 제조하기 위해 자발착화 연소반응법을 기초로 하였는데, Zn 금속원소의 공급원으로는 4N 순도인 Zn nitrate($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Junsei Co.)를 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine을 사용하였다.

적당량의 증류수에 Zn nitrate와 glycine을 차례로 녹인 후, 비이커에 담고 hot plate에서 magnetic bar를 이용하여 계속 교반하면서 가열하여 증류수를 증발시키고 자연발화가 되도록 하였다. 증류수가 거의 다 증발하고 용액이 점조성의 불투명 액체로 변화한 뒤 금속질산염으로부터 분해된 nitrate ion이 연료인 glycine과 자연발화하여 순간적으로 매우 높은 열을 제공하면서 금속 산화물을 형성하게 된다. 이때, 연료와 산화제의 첨가량은 S.R. Jain 등이 제안한 방법⁷⁾에 따라 전체반응물들, 즉 연료인 glycine이 산화제인 Zinc nitrate와 완전 산화환원 반응을 한다고 가정하고 산화될 수 있는 원자수와 환원될 수 있는 원자수를 화학정량적으로 계산하여 첨가하였다. 적절한 비율로 Zn nitrate와 glycine이 첨가되어 반응이 일어날 경우 매우 강렬한 폭발로 인해 ZnO 분말이 대부분 비산하게 되므로 효율적인 수거를 위해 비이커 위에는 철망을 덮었다. 반응이 끝난 후에 생성물에 남아 있는 미반응물과 수분 및 탄소잔류물을 제거하기 위해 250°C에서 30분간 하소하였다.

그리고 tube furnace에서 N₂ gas를 300cc/min의 속도로 흘리면서 각각 500°C · 750°C · 950°C의 온도에서 1시간 열처리를 행한 후 quenching시켰는데 이때 승온속도는 5°C/min 였으며 약 30분간 미리 N₂ gas를 흘려 tube안의 공기를 배출시켰다.

2.2 측정 방법

결정구조와 결정성을 조사하기 위해 XRD를 측정하여 확인하였으며 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope)으로 20000배의 배율로 관찰하였다. 그리고 산소분압과 온도에 따른 Zn excess의 양을 확인하기 위해 TG-DTA를 N₂와 air 그리고 O₂ 분위기에서 각각 측정하여 Zn excess가 생겨남을 관찰하였으며 360nm의 UV램프로 여기되는 PL(photo luminance spectroscopy)을 이용하여 Zn excess 양에 따른 발광특성을 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 TG-DTA 분석

Fig. 1은 GNP 방식으로 제조된 ZnO 분말을 N₂ 분위기에서 1200°C 까지 승온시키며 측정된 TG-DTA 결과이다. TG 결과로부터 알 수 있듯이 자발착화 반응시에 생성된 수분과 미반응 물질들이 220°C 부근에서 모두 증발하며 큰 폭의 질량감소를 보이며 낮은 온도에서 하소가 완료되는 것을 관찰할 수 있다. 또 400°C부터 약 1100°C에 이르기까지 적은 양의 중량감소가 서서히 진행되는데 이것은 ZnO가 nonstoichiometry 구조를 갖기 때문에 oxygen deficiency가 생겨난 결과로 생각된다.

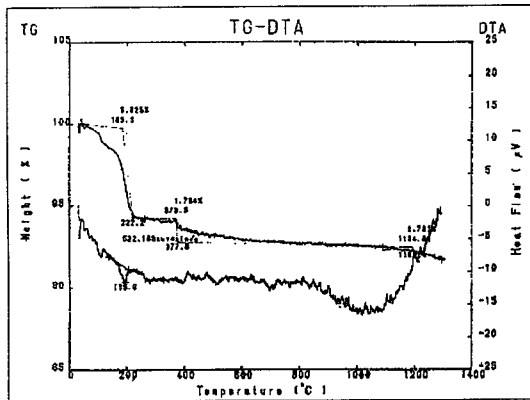


Fig.1. TG-DTA graph of ZnO powder prepared by Glycine Nitrate Process

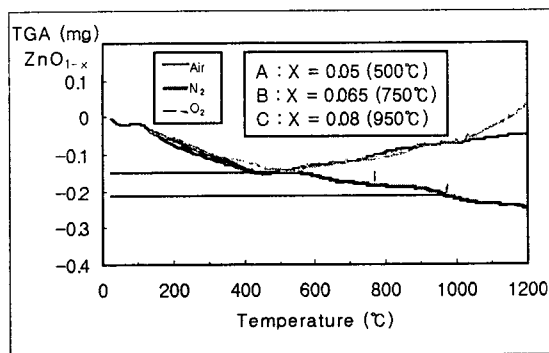


Fig.2. TGA graph of ZnO powder performed in N₂, air, O₂ surroundings

Fig.2는 250°C에서 하소한 ZnO 분말의 산소분압에

한 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. (a)는 따른 질량감소를 나타내었는데 N₂ 분위기에서 온도에 따른 질량감소가 계속되는데 반해 air나 O₂ 분위기에서는 약 450°C 부근에서부터 다시 산소가 in-diffusion 되어 질량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림에서 점 A, B, C는 Y축의 weight loss중 ZnO_{1-x}에서 x가 각각 0.05, 0.065, 0.08의 mole%로 oxygen vacancy가 생겨난 지점과 그때의 온도를 나타낸 TG graph이다. A는 500°C, B는 750°C, C는 950°C 부근을 나타내고 그 결과에 따라 N₂ 분위기에서 500°C · 750°C · 950°C의 온도에서 1시간 동안 열처리를 행하였다.

3.2 미세구조 및 결정성 관찰

GNP로 제조한 ZnO 분말의 특성과 Zn excess의 발생에 따른 결정구조의 변화를 관찰하기 위해 XRD를 측정하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 250°C에서 하소한 직후의 회절 peak이며 낮은 온도에서도 안정된 결정상이 형성되었음을 알 수 있다. (b)는 500°C, 즉 Zn excess가 0.05 mole%정도 생겨났을 때의 peak이며 (c)와 (d)로 갈수록 즉 Zn excess가 많아질수록 oxygen vacancy에 의해 peak가 약간씩 shift됨을 관찰할 수 있다.

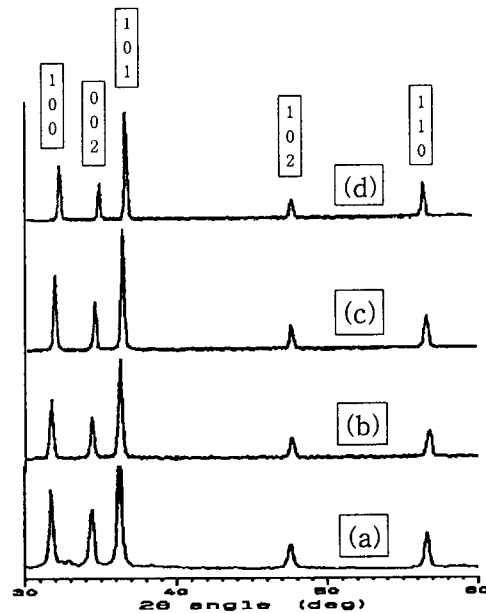


Fig.3. XRD patterns of ZnO_{1-x} (a)250°C

(x=0) (b)500℃(x=0.05) (c)750℃
(x=0.065) (d)950℃(x=0.08)

Fig. 4는 GNP로 제조한 ZnO 분말을 2만배로 촬영 ZnO 입자가 매우 미세하게 엉켜있는 응집체를 이루고 있는 모습을 보이며 (b)에서는 좀더 치밀화된 모습을 보이다가 (c)의 950℃에서는 grain grows가 일어나기 시작하는 것을 볼 수 있다.

그리고 Particle Size Anaalyser를 이용하여 평균 입자크기와 비표면적을 측정하였다. 그 결과 평균 입자크기는 0.4 μ m, 비표면적은 18.43m²/g 으로 나타났다. 이 값은 자발착화 반응성과 밀접한 관계가 있으며 GNP방법으로 분말을 제조할 경우 연료의 역할을 하는 글리신과 산화제인 나이트레이트기의 비에 따라 반응성이 틀려지고^{8),9)} 그로 인해 입자크기도 많은 영향을 받는 것은 이미 알려져 있다. 즉 글리신과 나이트레이트의 비에 따라 공기중의 산소도 연소 반응에 관여하는데 글리신이 과량으로 첨가되어 산소의 요구량이 증가할수록 연소반응의 온도나 강도

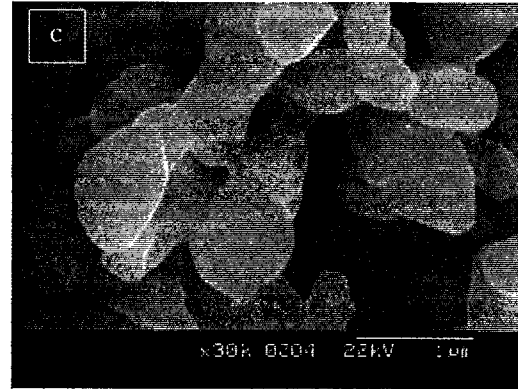


Fig.4. SEM photograph of ZnO_{1-x} (a)500℃ (x=0.05) (b)750℃(x=0.065) (c)950℃(x=0.08)

는 감소하게 된다. 본 연구에서는 나이트레이트와 글리신의 비가 9 : 6.5~8일 때가 가장 반응이 강하게 일어남을 관찰할 수 있었다.

3.3 PL 분석

GNP로 제조하여 N₂ 분위기에서 quenching시킨 ZnO : Zn의 PL 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.

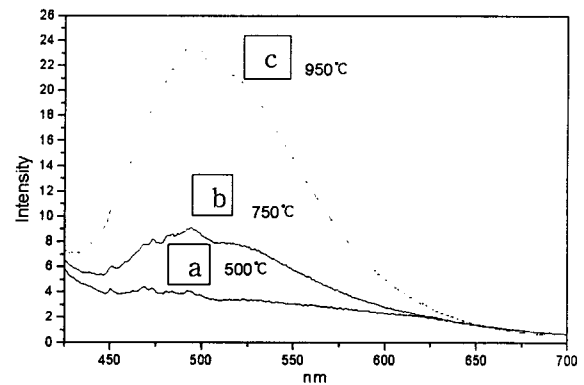
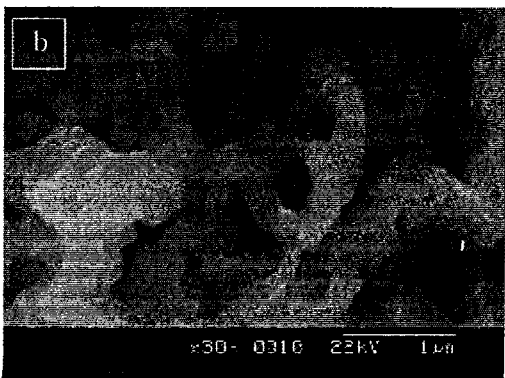
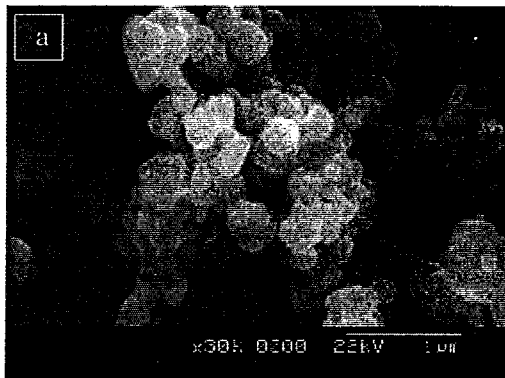


Fig.5. PL Emission spectrum of ZnO : Zn (ZnO_{1-x}) (a)500℃(x=0.05) (b)750℃ (x=0.065) (c)950℃(x=0.08)

Fig. 5의 spectrum에 나타난 결과를 보면 ZnO : Zn에서 (a)x=0.05mole%는 Zn excess의 양이 발광을

일으키기에 충분하지 못함을 알 수 있고 (b)x=0.065 mole%에서도 약하고 broad한 발광 peak를 보이다가 (c)x=0.080 mole%에서 ZnO 고유 피크인 500nm(청록색) 근처에서 intensity가 급증하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결론

1) Glycine Nitrate Process로 ZnO를 합성한 결과 간단한 공정과 낮은 하소온도만으로도 균질하며 입자크기가 매우 미세한(0.4 μ m미만) ZnO 분말을 얻을 수 있었다.

2) 산소분압에 따른 Zn excess 발생 양을 관찰하기 위해 TG를 분석한 결과 air와 O₂ 분위기에서는 450 $^{\circ}$ C부근에서부터 다시 oxygen이 in-diffusion되어 질량이 증가하는 것을 관찰할 수 있었고 그와는 달리 inert 분위기에서는 온도에 따라 증가하는 Zn excess의 양을 분석할 수 있었다.

3) 각각의 oxygen vacancy의 mole%에 따라 PL 측정을 수행한 결과 quenching 온도의 증가(Zn excess의 증가)에 따라 spectrum의 intensity가 증가하며 950 $^{\circ}$ C(x=0.08)에서 청록색의 ZnO의 고유파장(505 μ m)이 분명해지는 것을 관찰하였다.

참 고 문 헌

- [1] K. I. Hageman and L. C. Chacka, J. Solid Chem. 15 261(1975)
- [2] J. B Webb, D. F. Williams and M. Buchaman, Appl. Phys. Lett. 39 (8). 640 (1981)
- [3] B. Utsch and A. Hausmann, Z. Phys. 1321, 27 (1975)
- [4] V. Schwing and B. Hoffman, "Model experiments describing the micro contact of ZnO varistor", J. Appl. Phys, 57(12), pp.5372 (1985)
- [5] A. Vecht, D. W. Smith, S. S. Chadha and C. S. Gibbons, J. Vac. Sci. Technol. B, 12(2). 781 (1994)
- [6] L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G. L. Exarhos, Mater. Letter., 10(1,2), 6-12(1990)
- [7] M. L. Keith and R. Roy, Am. Mineral., 39(1-2),1-5 (1954)
- [8] 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine Nitrate

Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃ 분말의 제조" 한국요업학회지 34 (10), 1003-1008 (1997)

- [9] S. Park "Sintering and electrical properties of (CeO₂)_{0.9} (Gd₂O₃)_{0.1} powders prepared by glycine nitrate process for solid oxide fuel cell applications" Jpn. J. Appl. Phys. Vol.36 pp.6426-6431 (1997)