

GNP법과 고상반응법으로 제조한 FED 형광체용 ZnGa₂O₄ 분말의 특성에 관한 연구

신 한, 박 성
(Han Sin, Sung Park)

Studies on Characteristics of ZnGa₂O₄ Prepared by Glycine Nitrate Process and Solid State Reaction for FED phosphor

Abstract

FED용 형광체로 사용되는 ZnGa₂O₄를 Glycine Nitrate Process로 합성하여 고상 반응법으로 합성한 ZnGa₂O₄ 분말과 비교 분석하였다. 또한 Glycine Nitrate Process로 제조시 Mn의 doping 농도를 변화시키면서 각각의 조성비에 따른 발광특성을 알아보았다. TGA 측정 결과 GNP법으로 합성된 ZnGa₂O₄의 경우 약 400℃ 이상에서 무게감량의 변화가 없었으며, XRD 상분석 결과 연소반응 후 이미 상형성이 이루어짐을 알 수 있었다. PL측정을 결과 GNP(Glycine Nitrate Process)로 제조된 ZnGa₂O₄ 분말의 발광효율이 고상 반응법으로 제조된 분말보다 우수하였으며, 균일하고 비표면적이 큰 단일상임이 관찰되었고, 더 작은 에너지와 시간으로 제조할 수 있는 장점이 있었다.

Key Words(중요용어) : FED(Field Emission Display), Glycine-Nitrate Process, ZnGa₂O₄ phosphor

1. 서 론

최근 국내외에서 급속히 개발이 진행되고 있는 전계방출 디스플레이(FED)는 종래의 칼라 CRT 디스플레이의 모든 장점을 살리면서 경박 단소하고, 소비전력이 작으며, 저소비 전력 하에서 구동할 수 있는 새로운 디스플레이로서 각광을 받고 있다.¹⁾ FED용 형광체로서는 주로 산화물계와 황화물계가 사용되고 있는데 산화물계 형광체는 황화물계 형광체보다 고진공에서 구동시 화학적 안정성이 높고, 부식성 가스의 방출이 적기 때문에 저전압에의 응용이 유리한 형광체이다.²⁾

그 중 산화물계 형광체인 ZnGa₂O₄는 높은 전기 전도성과 저 진공 하에서 안정성 때문에 저 전압 구동 표시 소자용 형광체로 유력시되어 많은 연구가 이루어지고 있다.

일반적으로 형광체의 발광특성은 이러한 입자 크기에 강하게 의존하여,⁸⁾ 특히, 저전압 형광체에서는 표면발광효율의 중요한 변수가 입자크기라고 알려져 있다.^{3,9)} 특히, FED와 같이 저전압형광체를 필요로 하는 디스플레이의 경우에는 1차 입사전자의 에너

가 작고 형광체로의 침투깊이가 얇기 때문에 2차 전자의 생성이 미약하여 형광체의 투과성이 매우 중요하다. 이러한 투과성은 형광체의 입자크기가 전자빔의 크기보다 작을 때 가장 잘 확보될 수 있다.

전통적인 세라믹 공정인 고상반응법 이용하여 ZnGa₂O₄ 분말을 합성하는 방법은 고온 열처리가 필요하기 때문에 매우 비경제적이고 불순물 혼입과 중간상의 형성으로 인하여 homogeneous한 상을 얻기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 한편, 최근 S.Park 등에 의하면 금속 질산염과 연료인 glycine을 녹인 용액을 열로 가열하여 증발시키면 자발 착화되며 이때 생기는 막대한 발열반응의 열을 이용하여 고순도의 미세한 세라믹 분말을 합성하는 새로운 자발착화 연소합성법(Glycine-Nitrate Process)을 제안한 바 있는데^{4,5)} Sol-gel 공정을 포함하는 Pechini 또는 amorphous citrate process와 같은 습식화학법들은 복 최종적인 상을 형성할 때까지 복잡한 산화물이 될 수 있는 비정질 중간상들을 생성하는가 하면, 이와는 달리 자발착화 연소반응법은 전구체 용액의 분

자상태 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다.

본 연구에서는 비평형상태에서의 금속염과 연료사이의 자발착화 연소반응을 이용하여 $ZnGa_2O_4$ 를 제조하고 고상 반응법과 함께 결정성이나 비표면적 등의 분말특성 조사하였고, 각각의 PL 측정 및 Glycine Nitrate Process로 제조시 Mn의 doping 농도를 변화시키면서 각각의 조성비에 따른 발광특성을 알아보았다.

2. 실험

2-1 시편제조

$ZnGa_2O_4$ 분말을 제조하기 위해 자발착화 연소반응법의 일종인 GNP(Glycine-Nitrate Process)을 기초로 하였는데, Zn 금속원소의 공급원으로는 4N 순도인 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei Co.), Ga 금속원소의 공급원으로는 4N 순도의 $Ga(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich Co.), $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$ (Aldrich Co.)를 산화제로 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine을 사용하였다. 적당한 증류수에 금속질산염과 glycine을 차례로 녹인 후, 계속 교반하면서 가열하여 증류수를 증발시키고 자연발화가 되도록 하였다. 증류수가 80%이상 증발하고 용액이 점도성의 불투명 액체로 변화한 뒤 금속질산염으로부터 분해된 nitrate ion이 연료인 glycine과 자연 발화하여 순간적으로 매우 높은 열을 제공하면서 금속 산화물을 형성하게 된다. 이때, 연료와 산화제의 첨가량은 S.R. Jain⁶⁾ 등이 제안한 방법에 따라 전체반응물들, 즉 연료인 glycine이 산화제인 Zinc nitrate, Gallium nitrate 및 Manganese nitrate가 완전 산화환원 반응을 한다고 가정하고 산화될 수 있는 원자와 환원될 수 있는 원자를 화학 정량적으로 계산하여 첨가하였다. 반응이 끝난 후에 생성물에 남아 있는 미반응물 및 탄산염류를 제거하기 위해 400°C에서 1시간 동안 하소하였다. 고상반응법으로 $ZnGa_2O_4$ 를 제거하기 위해서는 ZnO와 Ga_2O_3 를 정량비로 섞어 42시간동안 ethanol과 지르코니아 볼을 이용하여 혼합하였다. 이 혼합된 분말을 완전 건조시키고 1200°C에서 10시간 동안 열처리한 다음, 분쇄하여 $ZnGa_2O_4$ 분말을 제조하였다.

2-2 측정

TGA를 이용하여 무게감량을 확인하여 적당한 하소온도를 결정하였고, 제조된 $ZnGa_2O_4$ 분말의 결정성을 조사하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD)

를 이용하여 회절 무늬를 측정하였고, 입자형태는 scanning electron microscope (SEM)를 이용하여 알아보았으며 합성된 분말의 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller(BET)방법으로 측정하였다. $ZnGa_2O_4$ 분말 및 Mn doping 농도에 따른 발광특성을 관찰하기 위하여 UV 램프로 여기되는 Photoluminescence 장비를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고상반응법과 GNP법으로 합성된 $ZnGa_2O_4$ 분말의 온도에 따른 TG 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.

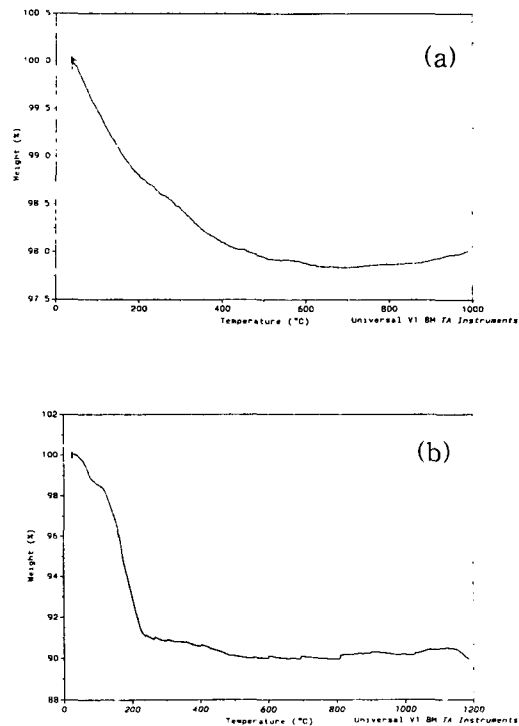


Fig. 1 TGA graph of $ZnGa_2O_4$ powder prepared by (a) Solid State Reaction Method and (b) Glycine-Nitrate Process

Fig. 2(a)의 고상반응법으로 $ZnGa_2O_4$ 제조한 분말의 경우 초기에 혼합된 ZnO와 Ga_2O_3 가 상호반응을 일으켜 무게감소를 보이다가 600°C 이상에서 spinel $ZnGa_2O_4$ 단일상 형성을 위한 하소공정이 이루어질 것으로 여겨진다.

Fig. 1(b)의 Glycine-Nitrate process로 제조된

ZnGa₂O₄의 경우 약 400°C까지 무게 감량을 보이다가 400°C 이상의 온도에서는 TG 변화가 보이지 않는다. 이는 금속 질산염으로부터 분해된 nitrate ion과 연료인 Glycine과의 착화 반응 중의 불연소로 인한 미반응 탄소 잔류물에 의한 무게 감량으로 추측되어진다.

Fig. 2는 Glycine-Nitrate Process과 고상반응법으로 합성된 ZnGa₂O₄분말의 X-선 회절분석 결과이다.

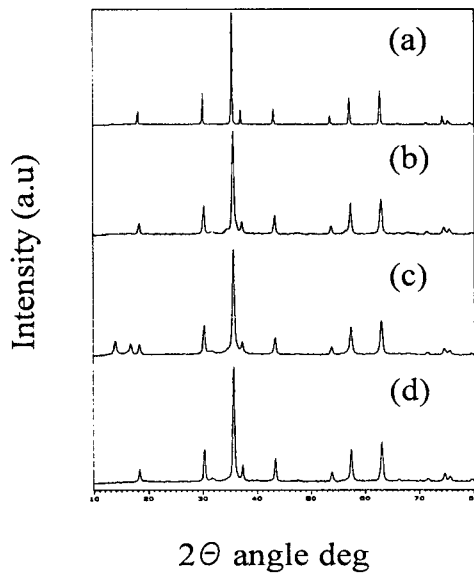


Fig. 2 (a) Calculated XRD patterns of ZnGa₂O₄ powder
 (b) XRD patterns of ZnGa₂O₄ powder by Solid State Reaction (1200°C-10hr)
 (c) XRD patterns of ZnGa₂O₄ powder by Glycine-Nitrate Process
 (d) XRD patterns of ZnGa₂O₄ powders by glycine-nitrate process (400°C-1hr)

Fig. 2(b)는 고상반응법으로 제조한 분말을 1200°C-10hr 동안 열처리 한 후의 XRD pattern으로서 고상반응법의 경우 600°C부터 ZnGa₂O₄가 생성되기 시작하여 1200°C에서 생성반응이 완료된다는 S.Itoh⁸⁾등이 보고한 바를 참조하였다. Fig.2 (c)는 연료인 Glycine과 Zn질산염, Ga질산염의 수용액상에서의 연

소반응(Glycine-Nitrate Process)에 의한 ZnGa₂O₄생성물의 회절 분석결과인데, Fig.2(b) 같이 전통적인 Ceramic Process인 고상반응법으로써 ZnGa₂O₄를 제조할 경우 단일상의 결정이 이루어지기 위해서는 약 600°C이상의 고온이 요구되어 지는 반면, Glycine-Nitrate Process의 경우 자발연소 반응을 통하여 이미 결정성이 우수한 ZnGa₂O₄가 형성됨을 알 수 있었다. JCPDS에 보고된 spinel형 구조의 ZnGa₂O₄에 대한 값은 공간군이 Fd3이고 격자상수는 a=8.3349nm인데⁷⁾ 이 값을 Izumi가 개발한 프로그램을 이용하여 Rietveld method로 simulation한 회절 pattern인 Fig. 2(a)와 비교하면 2θ=16°, 18°부근에서 불순물의 peak를 관찰할 수 있는데(Fig. 2(c)) 이는 자발착화연소반응으로 인한 ZnGa₂O₄의 형성시 불연소 반응에 의한 미반응 탄소 잔류물로 판단되어지며, Fig.2 (d)는 GNP법에 의하여 제조된 분말을 400°C에서 1시간 동안 열처리에 의한 XRD Peak로서, 최초 자발 연소 반응시 생성된 불순물로 예상되는 Peak가 모두 제거되어 결정성이 뛰어난 ZnGa₂O₄상을 관찰할 수 있다.

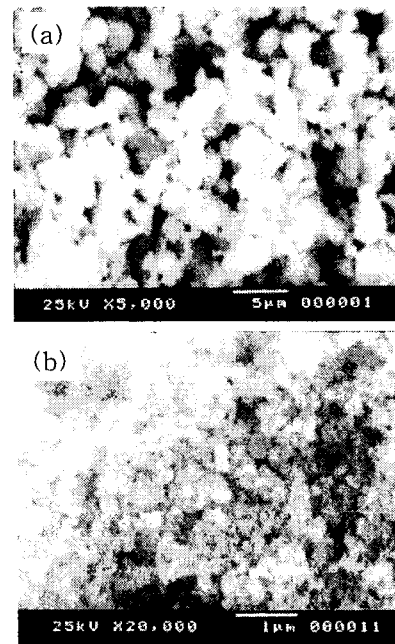


Fig.3 SEM photograph by (a) Solid State Reaction Method and (b) Glycine-Nitrate Process

이는 순간적인 자발 연소시 고온의 열발생에 의하여 이미 ZnGa₂O₄ 결정형성이 이루어지며, 자발 연소

시 불연소로 인한 미반응 탄소 잔류물 등을 수반하는데, 이는 400°C의 낮은 온도에서 열처리함으로써 제거되어 매우 pure한 결정성을 갖는 ZnGa₂O₄상이 열처리(400°C-1hr)에 의하여 형성된 것으로 사료된다. Fig. 3은 고상반응법과 자발연소 반응법으로 제조한 ZnGa₂O₄분말에 대한 SEM사진을 비교하여 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)는 ZnO와 Ga₂O₃를 각각 1mole비로 혼합하여 Ethanol속에서 ZrO₂ ball을 이용하여 분쇄하고 완전 건조하여 1200°C온도에서 10시간 동안 소결시켜 얻은 분말에 대한 것이고, Fig. 3(b)는 자발연소 반응 후 응집된 입자들을 약 3시간 동안 건식 Ball milling을 행한 후 400°C, 1h 열처리함으로써 얻어진 미세한 분말에 대한 SEM사진이다.

BET(Brunauer-Emmett-Teller)측정결과 고상반응법으로 합성된 분말의 비표면적은 1.79m²/g으로 평균 5μm의 입자 size로 이루어져 있으며, 자발연소 반응법으로 만든 ZnGa₂O₄분말의 경우 86.54m²/g으로 0.5μm 이하의 미세한 입자임을 알 수 있었다.

Fig.4는 고상반응법과 Glycine-Nitrate Process로 제조된 분말의 입자 크기에 따른 발광 특성을 비교하기 위하여 UV 램프를 조사하여 얻은 PL 스펙트럼의 결과이다.

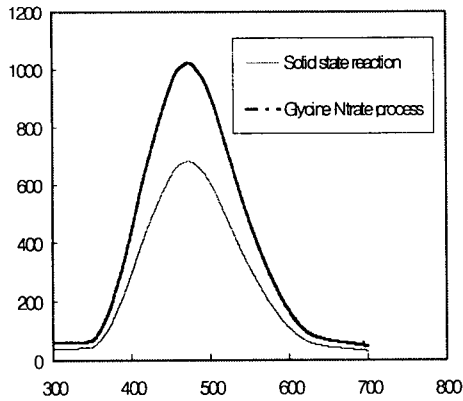


Fig.4 Emission spectrum of ZnGa₂O₄

두 분말의 Emission 스펙트럼 모두 약 310~610nm의 broad한 emission 밴드영역을 형성하여 450nm에서 최대의 emission peak를 가지고 있음을 알 수 있으며, GNP법으로 제조된 발광 peak가 고상반응법으로 제조된 분말보다 우수한 것을 알 수 있는데, 이는 0.5μm 미세한 입자 size로 인한 단위면적당 표면

적 증가가 발광효율을 향상시킨 것으로 설명되어 질 수 있다.

Fig. 5는 Glycine-Nitrate Process법으로 합성되어진 Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ 을 400°C에서 1시간동안 열처리한 X-선 회절 pattern이다.

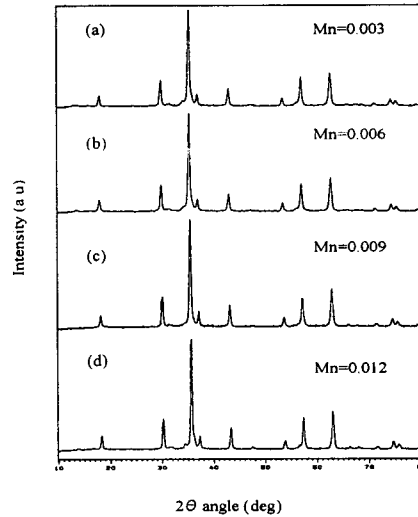


Fig.5 XRD patterns of ZnGa₂O₄:Mn powders

Activator인 Mn ion을 Zn자리에 치환(x=0.003, 0.006, 0.009, 0.012 mole%)한 Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄ 조성에 대한 각각의 회절 peak이며, 이 결과로써 Mn =0.012 mole% 까지 치환하지 않은 순수 ZnGa₂O₄의 회절 pattern 과 완전히 일치하는 것으로 보아 Mn ion의 치환에 따른 결정구조의 변화가 없이 치환이 잘 이루어짐을 알 수 있다.

다음의 Fig. 6은 Zn_{1-x}Mn_xGa₂O₄의 PL발광 스펙트럼으로써 Fig. 4의 doping이 안된 ZnGa₂O₄와는 달리 513nm에서 주요발광 peak를 갖는 녹색발광을 하고 있음을 보여주고 있다.

일반적으로 ZnGa₂O₄:Mn 분말 형광체를 제조하여 Mn ion과 Mn⁴⁺ ion이 ZnGa₂O₄에 존재할 때 입계상으로 거리 R₀를 계산하면 [Mn²⁺]는 ~9.9Å이고 [Mn⁴⁺]는 (~27Å)¹⁸으로써 [Mn²⁺] ion이 spinel 격자의 Zn 자리에 치환될 확률이 크다는 것이 보고되어진바 있는데,¹⁰⁾ 본 실험에서도 관찰된 녹색 emission 스펙트럼의 결과로서 Mn⁴⁺가 Ga³⁺자리인 Octahedral 자리를 채우기 보다는 Mn²⁺ ion이 spinel 격자 tetrahedral site에 위치한 Zn을 치환하여 발광특성에

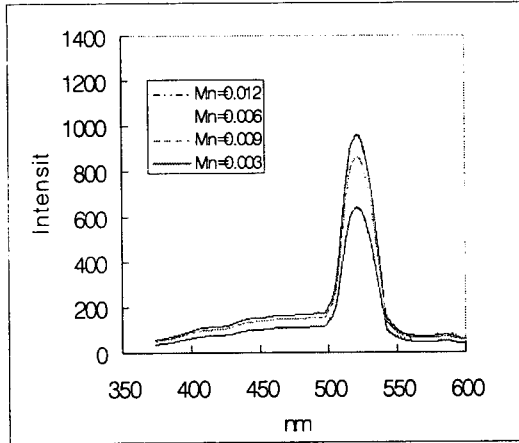


Fig.6 Emission spectrum of ZnGa₂O₄:Mn

영향을 미친 것으로 생각된다. 또한, Mn doping 농도에 따른 발광의 특성을 보면 0.003 mole%의 경우가 가장 우수한 peak강도를 보이며, 0.008 과 0.009 mole%의 경우 거의 비슷한 peak가 유지되다가 0.012 mole%의 경우일 때 PL스펙트럼의 peak가 저하됨을 볼 수 있다. 이는 Mn²⁺ ion 이 격자 내부에 과잉 치환됨으로써 발광효율에 영향을 미친 것으로 사료된다.

4. 결 론

ZnGa₂O₄ 형광체를 고상반응법과 Glycine-Nitrate Process를 이용하여 제조하고, 물리적, 광학적 특성을 비교, 분석하였다. TG 분석결과 Glycine-Nitrate Process의 합성된 ZnGa₂O₄ 분말의 경우 약 400°C 정도에서 무게감량이 없으며, XRD 상분석 결과 연소반응 후 이미 상형성이 확인하였고, 불연소 반응에 의한 불순물을 약 400°C 정도에서 1시간동안 열처처리에 의하여 제거함으로써 결정성이 뛰어난 ZnGa₂O₄상을 관찰할 수 있었다.

SEM 및 비표면적 측정결과 GNP법에 의하여 입자 크기가 0.5μm 이하의 미세한 분말을 얻을 수 있었으며, PL 측정결과 고상반응법 보다 우수한 발광강도를 관찰하였는데, 이는 입자 size에 따른 비표면적의 증가가 발광효율에 영향을 미쳤던 것으로 판단된다.

Mn doping시 XRD 측정결과 치환된 Mn²⁺ ion에 따른 결정구조상의 변화가 없는 것으로 보아 Zn²⁺ ion과 치환이 잘 이루어졌으며, PL 측정결과 513nm 최대 발광 peak를 갖는 녹색 형광체로써, Mn=0.003

mole%에서 가장 큰 발광세기를 얻을 수 있었다.

5. 참 고 문 헌

1. 이종덕 "FED (Field Emission Display)" 전자공학 학회지 vol 22. No 3(1995)
2. Donald L. Smith, Thin Film Deposition-Principle and Practice, PP 322-327, McGrim-Hill, 1997
3. I.J.Hsieh, M.S.Feng, K.T.Juq and p.Lim "grouth of ZnGa₂O₄ phosphor by Radio Frequency Magnefrom sputtering" J. Electrochem.soc, 141(6) 1617-1621(1994)
4. I.S. Park, S.J. Kim, B.H. Lee, and 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(1997) pp. 6426-6431
5. L.A. Chick, J.L. Bates, L.R. Pederson, and H.E. Kissinger:Synthesis of air- sinterable lanthanum chromic powders. in: proc. 1st Int'l Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, ed. S. C. Sinhal, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1989) 170-179
6. S.R.Jain, K.C.Jung "Synthesis of ultrafine NiO/8YSZ Composite Powder" J.Mater. Synthesis and procesing, 4(6), 405-409
7. D.Simth, D.fotsoh, Zellner and B. Scheetz, JCPDS Grant-in-Aid Report, 38-1240(1987)
8. S. Ito L, H.Toki, Y Sato, K Morimoto and T. Kishino, J. Electrochem. Soc, 138(5), 1509(1991)
9. R. N. Bhargava and K. Gallagher, X. Hong and A. Narmikko, "Optical Properties of Manganese-doped Nanocrystals of ZnS," Physical Review Letters, 72(3), 416-419(1994)
10. C. F. Yu, P. Lin, "Manganese-Activated Luminescence in ZnGa₂O₄," J. Appl. Phys., 79(9), 7191-7197(1996)