

침전법과 고상반응법으로 제조한 ZnGa₂O₄ 형광체의 특성

차재혁, 김세준, 곽현호, 최형욱
경원대학교

Characteristics of ZnGa₂O₄ phosphor prepared by Precipitation method and Solid-state reaction method

Jae-Hyeok Cha, Se-Jun Kim, Hyun-Ho Kwak and Hyung-Wook Choi
KyungWon Univ.

Abstract : The nano and micro-sized ZnGa₂O₄ phosphor were prepared by precipitation method and solid-state method. The luminescence, formation process and structure of phosphor powders were investigated by means of XRD, SEM and PL. The result of XRD analysis showed that ZnGa₂O₄ spinel structure was formed at as-prepared in the case of precipitation method. However, micro-sized phosphor was required high heating treatment to have a satisfactory spinel structure. The CL intensity of nano-sized phosphor was about 4-fold higher than that of micro-sized phosphor. The emission spectra of all ZnGa₂O₄ phosphor show a self activated blue emission band at around 420 nm in the wide range of 300~600 nm.

Key Words : precipitation method, CL (Cathodoluminescence), FED(Field Emission Display), nano-sized

1. 서 론

저전압용 FED는 CRT를 대체할 평판 디스플레이중 가장 장래성 있는 것중 하나로 기대되어 왔다[1]. FED는 상당히 낮은 여기전압 그리고 CRT보다 높은 전류 밀도에서도 작동해야한다. 따라서 FED용 형광체는 저전압에의 고효율, 고해상도, 긴 수명, 또는 CRT용 형광체와 비슷하거나 향상된 색도가 요구되어 진다[2]. 따라서 저전압 산화물 형광체가 저전압 발광 어플리케이션을 위해 ZnS에 기초한 음극선발광 형광체를 대체할 수 있는 것으로 알려져 있기 때문에 최근에 많은 관심을 가지고 있다. 고진공에서의 안정성과 전자붕괴에 따른 침식가스방출이 존재하지 않는 것이 보통 사용하던 황화물계 형광체를 극복할 또다른 이점이 존재한다[3]. 이들 산화물계 형광체중 하나인 ZnGa₂O₄는 activator가 도핑되지 않고서도 빛을 낼 수 있는 자발광형식의 혼합물이다. 따라서 본 연구에서는 침전법 이용하여 ZnGa₂O₄ 나노 형광체를 합성하였고 기존의 고상반응법으로 제조된 마이크로 사이즈의 형광체와 비교하였다. 이들 합성 방법에 따른 ZnGa₂O₄ 형광체 입자의 특성을 XRD, SEM 그리고 CL을 이용하여 연구하였다.

2. 실험

다성분계 산화물인 FED용 ZnGa₂O₄ 형광체 파우더를 제조하기위해 비교적 공정이 간단하고 저온에서의 합성으로 우수한 특성을 가진 형광체를 제조할 수 있는 침전법을

기초로 하였다. 본 실험에 사용된 출발물질로서 ZnSO₄·7H₂O(99.99%, Aldrich)와 Ga₂(SO₄)₃·xH₂O(99.99%,Aldrich)가 사용되었고 암모니아 수용액이 침전제로 사용되었으며 용매로는 증류수를 사용하였다. 시작물질 용액은 zinc sulfate와 gallium sulfate를 1:2의 금속 원자량 비율로 0.1 mol/dm³의 농도와 함께 용해하였다. 이때 암모니아 수용액은 0.89 mol/dm³의 농도로 설정하였다. 금속용액은 1.5 ml/min의 비율로 250 rpm의 속도와 90℃의 온도에서 교반되고 있는 암모니아 수용액에 떨어뜨렸다. 침전물은 멤브레인 필터를 사용하여 분리하였고 증류수와 에탄올을 사용하여 세척하였다. 이후 건조와 1000℃에서의 소결과정을 거쳐 최종적으로 나노 사이즈의 ZnGa₂O₄ 형광체를 제조하였다.

한편 침전법과의 비교를 위하여 전통적인 세라믹 합성법인 고상반응법을 이용하여 마이크로 사이즈의 ZnGa₂O₄ 형광체를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

침전법과 고상반응법으로 각각 제조된 ZnGa₂O₄ 형광체의 XRD 패턴을 그림 1에 나타내었다. 여기서 침전법은 1000℃의 소결과정을 거쳤고, 고상반응법은 1100℃의 소결온도에서 가장 우수한 형광체 특성을 보였다. 침전법과 고상반응법 모두 JCPDS 38-1240과 일치하는 스피넬 구조를 나타내었으나 침전법의 회절강도가 더욱 강하게 관찰되었고 이는 고상반응법과 비교해서 개선된 결정성을 가지고 있다고 볼 수 있다.

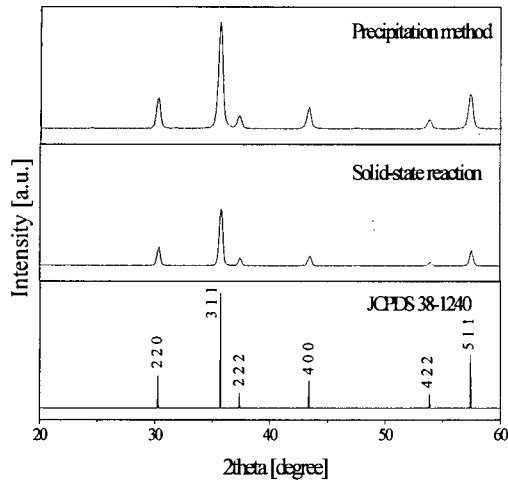
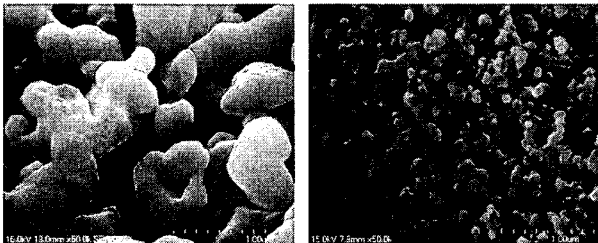


그림 1. 합성법에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 XRD 특성

또한 두 (311) 주피크의 반치폭으로 미루어 볼 때 넓은 반치폭을 보이는 침전법에서의 입자 사이즈가 훨씬 작은 것을 알 수 있다.



(a) 고상반응법 (b) 침전법

그림 2. 합성법에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 SEM 사진

그림 2는 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 합성에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다. 물리적 합성법인 고상반응법에 의해 제조된 마이크로 사이즈의 $ZnGa_2O_4$ 형광체와 액상에서 이온과 이온의 반응에 의해 제조된 $ZnGa_2O_4$ 나노 형광체를 볼 수 있다. 대략적인 사이즈는 고상반응법은 약 $1 \mu m$, 침전법은 약 80 nm 정도로 관찰되었다. 입자의 사이즈는 형광체의 발광 특성에 큰 변수가 될 수 있다고 보고되고 있는데 이것은 입자가 나노화가 됨에 따라 비표면적이 증가하고 따라서 발광효율도 증가한다고 알려져 있다.

그림 3은 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 합성에 따른 CL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각각의 발광 스펙트럼은 약 $300\text{--}600 \text{ nm}$ 의 broad한 emission band를 형성하며 약 420 nm 에서 최대의 발광강도를 가지고 있음을 알 수 있으며 침전법으로 제조된 형광체의 발광 peak가 고상반응법으로 제조된 형광체보다 4배정도 발광강도가 우수한 것을 알 수 있는데 이는 미세한 입자 size의 비표면적 증가에 따른 발광효율의 향상으로 사료된다.

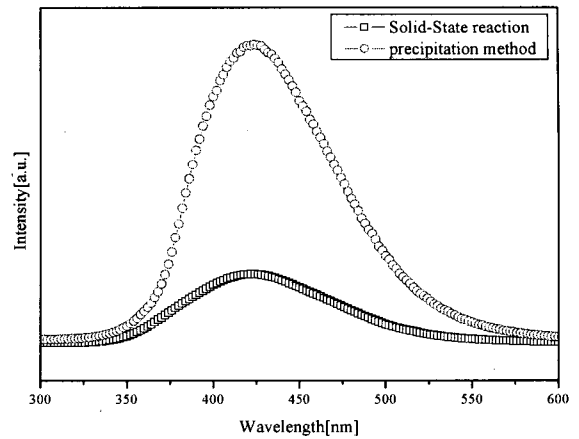


그림 3. 합성법에 따른 $ZnGa_2O_4$ 형광체의 CL 스펙트럼

4. 결론

침전법을 및 고상반응법을 이용하여 $ZnGa_2O_4$ 형광체를 제작하였고, 합성 방법에 따른 입자 특성을 비교하였다.

- 1) 두가지 합성법 모두 (311)의 주피크를 갖는 스피널 구조를 보였고 침전법으로 제조한 $ZnGa_2O_4$ 형광체가 좀 더 우수한 결정성을 보였다.
- 2) 액상합성법으로 제조한 $ZnGa_2O_4$ 형광체가 약 80 nm 정도의 사이즈와 구형의 형상으로 마이크로 사이즈의 형광체보다 좀 더 치밀한 구조를 보였다.
- 3) 침전법으로 제조한 $ZnGa_2O_4$ 나노형광체가 동일한 주크에서 고상반응법으로 제조한 $ZnGa_2O_4$ 형광체에 비해 약4배 정도 우수한 발광특성을 보였다.

참고 문헌

- [1] Yui-Shin Fran, and Tseung-Yuen Tseng, "Preparation of aluminium film on phosphor screen for field emission display", Mater. Chem. Phys., 61(1999) 166-168
- [2] Aron Vecht, Carol Gibbons, Dominic Davies, Xiping Jing, Paul Marsh, and Terry Ireland, "Engineering phosphors for field emission displays", J. Vac. Sci. Technol. B, 17(2)(1999), 750-757
- [3] Mi-Gyeong Ko, Jung-Chul Park, Dong-Kuk Kim, and Song-Ho Byeon, "Low-voltage cathodoluminescence property of Li-doped $Gd_{2-x}Y_xO_3:Eu^{3+}$ ", J. Lumin, 104(2003) 215-221