

침전법에 의한 ZnO 분체합성 및 그 형광특성

김몽철 · 박지훈 · 신호순 · 이석기* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

*경북대학교 고분자공학과

(1997년 4월 8일 접수)

Synthesis of ZnO Powder by Precipitation Method and Its Cathodoluminescence Properties

Bong-Chul Kim, Zee-Hoon Park, Hyo-Soon Shin,
Suk-Kee Lee* and Byung-kyo Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

*Dept. of Polymer Science, Kyungpook National University

(Received April 8, 1997)

요 약

저 전압용 형광체로 주목받고 있는 ZnO 분체를 zinc acetate와 암모니아수를 이용한 침전법으로 합성하고 용액의 농도와 pH의 변화에 따른 침전물의 크기와 형상을 관찰하고 열분해방법과 열처리시 분위기 제어를 통하여 얻어진 형광체의 휘도 특성을 평가하였다. 실험의 결과 균일한 침전물이 얻어지는 조건은 pH 11.8, 농도 0.4M로 나타났다. 침전물을 ZnS 환원분위기로 열처리하여 ZnO:Zn 형광체가 얻어졌으며, 20wt% ZnS를 혼합하여 1000°C에서 1시간 열처리 하였을 때 가장 높은 휘도를 나타내었다.

ABSTRACT

ZnO powder as phosphor was prepared by precipitation method with zinc acetate and ammonia solution and the sizes and shapes of precipitates were examined with variation of pH and concentration of solution. Its cathodoluminescence properties was evaluated with various heat treatment condition. Optimum condition for uniform precipitates was 11.8 of pH and 0.4M of concentration. ZnO:Zn phosphor was obtained by heat treatment of precipitates in reduction atmosphere using ZnS powder. With addition of 20 wt% ZnS and 1 hour firing at 1000°C, the highest cathodoluminescence was obtained.

Key words : ZnO, Phosphor, Precipitation method, Cathodoluminescence, pH

1. 서 론

현재 정보 표시 매체로서 가장 널리 사용되는 CRT (Cathode Ray Tube) 방식은 화면의 밝기와 화질면에서는 매우 우수하지만 무게가 무겁고 부피가 크며 전력 소모가 클 뿐만 아니라 대면적화가 어렵다는 단점이 있다.¹⁾ 따라서 이를 대체할 수 있는 평판 디스플레이 (Flat Panel Display)²⁾의 개발이 요구되고 있으며 이에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 현재 연구 중에 있는 평판 디스플레이는 ELD(Electroluminescence Display)³⁾, LCD(Liquid Crystal Display)⁴⁾, PDP(Plasma Display Panel)⁵⁾ 및 FED(Field Emission Display)가

있다.

다양한 평판 디스플레이 중에서 FED는 고해상도, 고속 응답특성, 넓은 시야각과 대면적화가 가능한 차세대 디스플레이로 주목받고 있다.⁶⁾ 이와 같은 FED는 아직 초기단계로서 고진공 기술과 저전압 발광형 형광체 개발이 핵심이 된다. FED용 형광체의 요구특성은 저전압에서 발광하고, 표면에서 발광효율이 높으며, 표면에서의 전도성, 높은 광투과성, 우수한 화학적 열적 안정성 등이다. 현재 CRT에 사용중인 형광체는 황화물계의 형광체이므로 황이 전자 에너지에 의해서 쉽게 해리되어⁷⁾ FED의 특성을 저하시킨다. 한편 침전법은 액상반응을 이용한 분체 제조과정으로 가장 많이 이용되는 방법이

다. 이 방법은 균일한 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 원자나 분자단위의 혼합이 이루어지고 공정이 비교적 간단하며 고순도의 미립자 제조가 가능하다는 장점을 가지고 있다.⁸⁾ 그러므로 고순도의 균일한 분체가 요구되는 형광체 제조에 침전법을 이용하여 분체를 제조하는 연구가 절실히 요구되고 있다. 본 연구에서는 저전압용 형광체로 주목받고 있는 ZnO⁹⁾ 분체를 침전법으로 합성하였다. ZnO의 cathodoluminescence 특성을 요약하자면, 다음과 같은 사실들이 알려져 있다.¹⁰⁾ 우선, ZnO에는 세가지의 고려되어야 할 비화학 양론적인 결함이 있다. 첫째, acceptor로서 작용하는 Zn vacancy, 둘째, donor로서 작용하는 O vacancy, 그리고 셋째, 침입형 자리를 차지하고 있는 과량의 Zn이다. 다음으로, ZnO 형광체의 녹색 발광은 donor에 포획된 전자와, 어느 정도 떨어진 acceptor에 포획된 hole간의 발광적인 재결합에 의해 나타난다. 이러한 녹색 발광은 약 5eV의 저전압하에서 나타나므로 각광받아왔다. ZnO 형광체의 효율적인(6%) 녹색 발광을 위한 제조방법 중에는 ZnS를 환원제로 사용하여, ZnO와 ZnS(5%)를 혼합하여 질소 분위기에서 1100°C에서 한시간동안 열처리하여 얻은 보고가 있다.¹¹⁾ 이렇게 해서 얻어진 ZnO 형광체는 환원 분위기에서 얻어진 ZnO와 거의 같은 물성을 나타낸 것으로 보고되었다. 본 연구에서는 액상법을 이용한 분체 제조를 통해 균일한 분체를 얻기 위해 용액의 농도와 pH¹²⁻¹⁵⁾의 변화에 따른 침전물의 크기와 형상을 관찰하고 열분해방법과 열처리시 분위기 제어를 통하여 얻어진 형광체를 얻고 얻어진 형광체의 휘도 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 시약급의 zinc acetate[Zn(CH₃COO)₂]와 암모니아수를 사용하여 침전물을 얻었으며, 침전물은 두 가지의 방법으로 제조하였다. 첫째는 zinc acetate의 농도를 1M로 고정하여 수용액을 만들고 암모니아수용액의 pH를 변경시키는 방법으로써, 15N 농도의 암모니아수에 물을 첨가하여 pH가 11, 11.5, 11.8, 12가 되게 암모니아수용액을 만들었다. 각 pH조건인 암모니아 수용액 150 ml에 이류판 노즐을 사용하여 1M의 zinc acetate수용액 50 ml를 분무하여 침전물을 제조하였다. 둘째로는 암모니아수용액의 pH를 11.8로 고정시킨 후 농도를 0.4M에서 1M까지 변화시킨 zinc acetate수용액을 분무하여 침전물인 hydroxy-zinc complex [Zn(OH)₂·x(CH₃COO)_x]¹⁶⁾를 얻었다. 얻어진 침전물은 감압여과 후 80°C에서 건조하였다.

얻어진 침전물은 400°C에서 1시간 유기물 분해 후

850°C에서 2시간 하소하여 ZnO 분체를 합성하였다. 합성된 분체는 환원제로서 ZnS를 5, 10, 15wt% 첨가한 후 900°C에서 1200°C 까지 열처리하였다. 또한 침전물을 열분해하지 않고 ZnS를 2.5에서 50wt%까지 변화시키면서 혼합하여 900°C에서 1200°C까지 열처리온도를 변화시키면서 질소 분위기에서 1시간 열처리하였다. 침전물과 형광체의 형상과 크기는 주사전자현미경(JEOL, JSM-5400)으로 관찰하였으며, 분체의 입도 분포는 원심 침강형 입도분석기(SHIMADZU, SA-CP3)를 이용하여 분석하였다. 열분해 반응과 결정상은 시차열분석기(Rigaku, SN#44041)와 X-선 회절장치(MAC, M 03XHF)를 이용하여 분석하였다. 형광체의 휘도 및 발광 피크는 음극선발광 분석기(Chamber; TOPCON-ABT-32, Analyzer; SYOCON-Spectroradiometer(SR-1))로 10 kV에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 zinc acetate 수용액의 농도를 1M로 고정하고 pH를 변화시키면서 얻어진 침전물의 크기와 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 a)는 입자크기가 불규칙하며 20 μm에서 0.5 μm사이의 입자들이 분포하고 있으며 작은 입자들의 심한 응집현상을 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다. 그리고 b)의 경우 일차입자의 크기는 0.3 μm 정도의 비교적 균일한 크기를 나타내었으나 이들 일차입자간의 응집이 다소 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 그림 c)의 경우 약 0.4 μm 균일한 크기의 침전입자들이 구형에 가까운 형상을 나타내고 있다. 그리고 d)에서도 1차 입자들의 크기는 c)와 비슷하나 1차입자들간의 응집이 다소 일어나고 있음을 관찰할 수 있다.

Fig. 2는 zinc acetate를 1M로 고정하고 pH의 변화에 따라 얻어진 분체를 원심침강법으로 입도 분석하고 이들의 평균 입경을 나타낸 것이다. 그림에서 pH변화에 따라 입자크기의 변화가 매우 급격하게 나타났는데 pH=11에서는 평균 입경이 1.47 μm로 나타났으며 pH=11.5에서 가장 큰 평균 입경으로 나타났다. 이것은 Fig. 1의 결과와 비교해 볼 때 입자간 응집에 의한 응집체의 평균 입경이 측정된 것으로 생각된다. pH=11.8의 경우가 가장 작은 평균 입경인 0.57 μm으로 나타났고, pH 12에서는 평균 입경이 pH=11.8일 때와 거의 비슷하지만 약간 증가하고 있어서 앞에서 제시한 SEM사진의 결과와 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 1에서와 같이 c)의 경우에서 가장 균일하고 응집이 덜 된 입자들을 얻을 수 있었음을 볼 수 있다.

Fig. 3은 암모니아수용액의 pH를 11.8로 고정하고 zinc acetate 수용액의 농도를 변화시키면서 관찰한 침

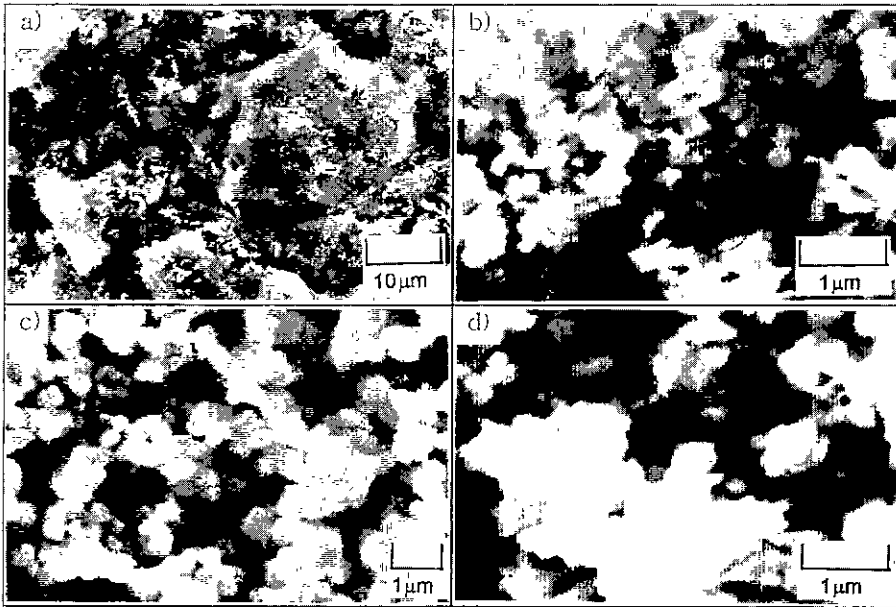


Fig. 1. SEM photographs of precipitate with variation of pH at 1M of zinc acetate solution : a) pH=11, b) pH=11.5, c) pH=11.8 and d) pH=12.

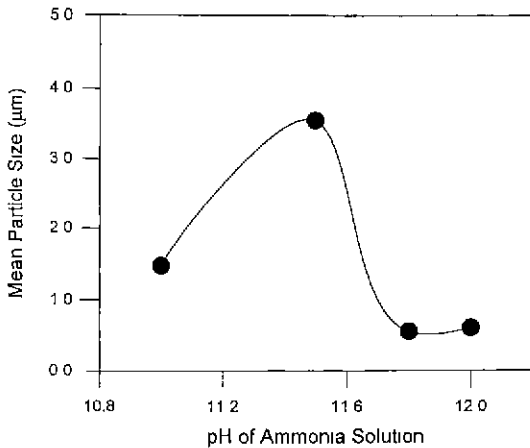
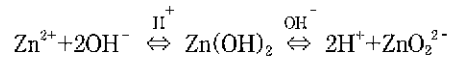


Fig. 2. Mean particle size with variation of pH in ammonia solution.

전물의 SEM 사진이다.

그림에서 보는 바와 같이 암모니아수의 농도가 0.4M과 1.0M일 때는 약 0.5 µm로 비슷하다. 그러나 0.6M과 0.8M일 때는 응집현상이 아주 큰 이차입자 상으로 나타났다. 이것은 침전물인 Zn(OH)₂가 7 < pH < 12~14의 pH 범위에서 침전되는 양쪽성을 갖고 있으므로 아래 반응식처럼 침전용액의 pH가 산성분과 강 알칼리 영역에서 침전물 Zn(OH)₂가 용해되는 것으로 보인다.¹⁷⁾



a)는 0.4M의 zinc acetate 수용액을 분무함으로써 생성된 침전물이다. 침전 반응이 진행되는 동안에 혼합용액의 pH가 강 알칼리 영역으로 조정됨으로서 침전물의 일부가 용해되어 수율이 다소 적어지며, 입자 크기도 작아지는 것으로 나타난다. 또한 b), c)는 0.6M과 0.8M의 zinc acetate 수용액을 분무함으로써 얻어진 침전물이다. 이조건에서 침전 반응이 진행되는 동안에는 혼합용액의 pH가 침전에 가장 적합한 영역으로 조정되어 수율이 높고, 응집이 많은 침전물이 생성된 것으로 본다. d)는 1.0 M의 zinc acetate 수용액을 분무하여 얻어진 침전물이다. 이때는 침전 반응이 진행되는 동안에 혼합용액의 pH가 거의 7에 가까워져서 침전물이 다소 용해되므로 그 수율과 응집이 적게 되어 침전물의 입자가 다시 작아지는 현상이 나타난 것으로 본다.

Fig. 4는 암모니아수용액의 pH를 11.8로 고정하고 농도변화에 따른 침전물의 평균 입경을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 설명한 것과 같이, 0.6, 0.8M이 모두 평균 입경이 매우 크게 나타났고, 1M은 약 0.6 µm로 나타났으며, 0.4M은 약 0.5 µm로 Fig. 3의 결과와 일치하는 미세한 분체가 얻어졌음을 관찰할 수 있었다. 이 결과로부터 입자가 균일한 침전물 합성 조건을 pH=11.8과 zinc acetate 0.4M로 결정하여 열처리 실험을 하였다.

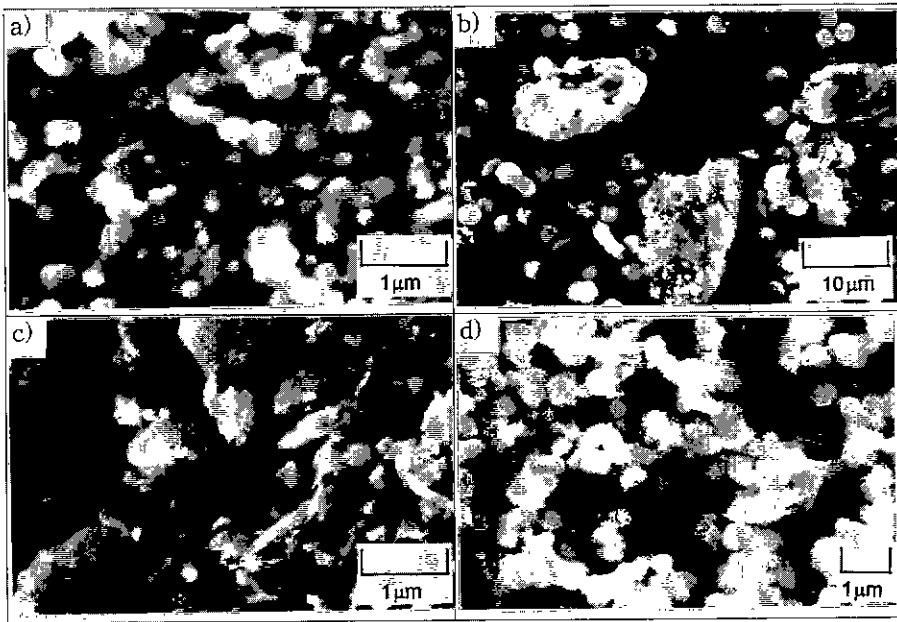


Fig. 3. SEM photographs of precipitate with variation of concentration of zinc acetate at pH of 11.8: a) 0.4M, b) 0.6M, c) 0.8M and d) 1.0M.

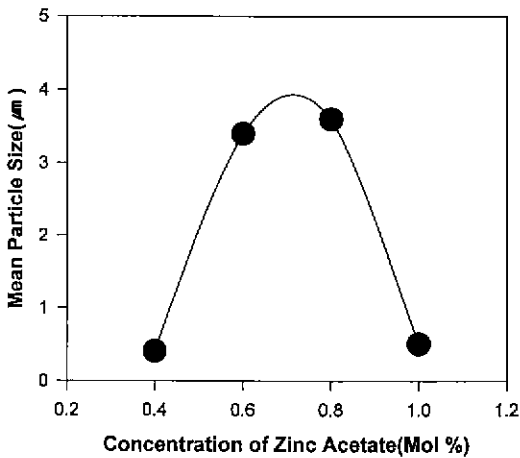


Fig. 4. Mean particle size with variation of concentration of zinc acetate(pH=11.8).

Fig. 5는 침전물 hydroxy-zinc complex(pH=11.8, 0.8M)를 시차열분석한 결과이다. 그림에서 100°C 부근의 흡열 피크는 흡착된 물의 휘발에 의한 피크이며 250°C 부근에서 흡열 피크와 큰 폭의 중량감소가 일어나는데 이는 유기물의 분해과정이 산화에 의해서 진행되지 않고 휘발에 의해 진행되었기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 열분석 결과 400°C에서 반응이 끝나고 더 이상의 질량감소와 반응이 나타나지 않았다. 전체적으로

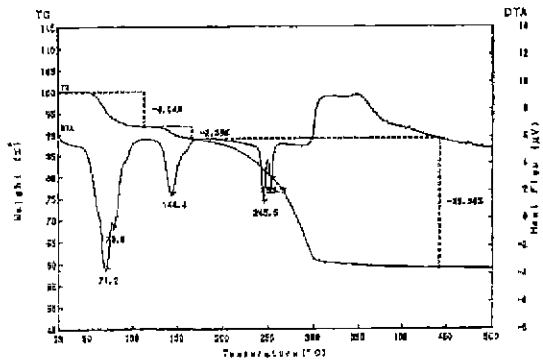


Fig. 5. TG/DTA curve of precipitate(0.8M, pH=11.8).

로 질량 감소는 29%로 나타났다.

Fig. 6은 각각 zinc acetate 0.4M과 0.8M 농도로, pH=11.8의 조건에서 얻어진 침전물을 400°C에서 1시간 열분해한 후 850°C에서 2시간 하소한 ZnO 분체의 SEM 사진이다. 그림에서 a)의 입자크기가 b)보다 크게 나타났다.

Fig. 7은 침전물(암모니아수용액 pH=11.8, zinc acetate수용액 0.8M)과 ZnS(20wt%)를 혼합한 후 질소분위기로 열처리온도를 900, 1000, 1100, 1200°C까지 변화시키면서 합성한 ZnO:Zn형광체의 SEM 사진이다. 그림에서 온도가 증가함에 따라 입자의 성장이 일어남을

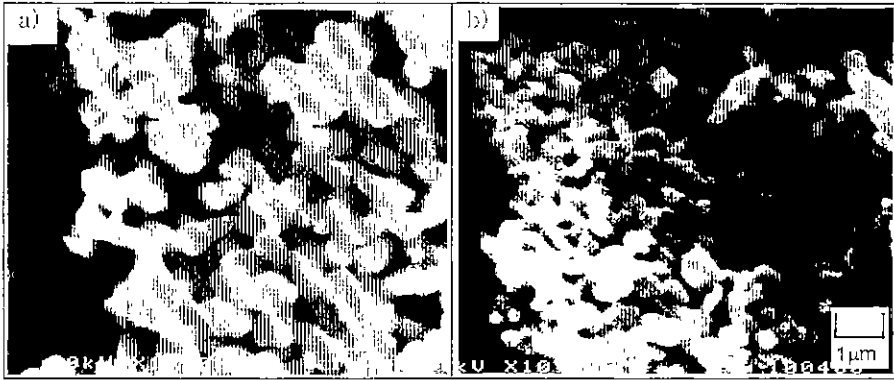


Fig. 6. SEM photographs of ZnO powder decomposed at 850°C for 2 hours after 400°C for 1 hour : a) 0.4M, pH=11.8 and b) 0.8M, pH=11.8.

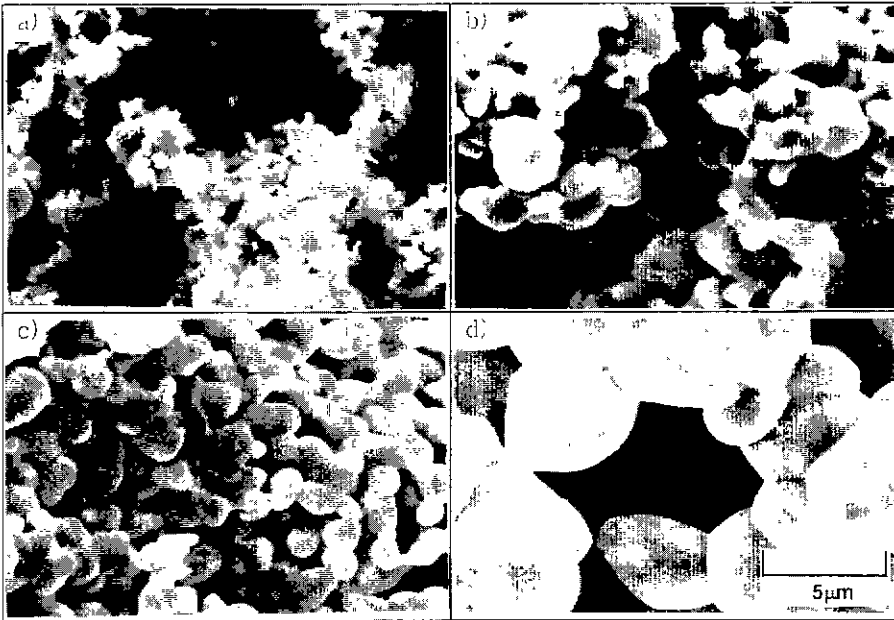


Fig. 7. SEM photographs of ZnO:Zn phosphor from precipitate with firing temperature: a) 900°C , b) 1000°C, c) 1100°C and d) 1200°C.

관찰할 수 있다. 그리고 열처리 온도가 1200°C로 증가됨에 따라 입자크기는 약 5 μm가 됨을 관찰할 수 있었다.

Fig. 8은 a) 침전 입자의 모양이 가장 균일한 조건인 0.4M, pH=11.8과 b)0.8M, pH=11.8의 조건에서 합성한 침전물이며, 이들을 ZnS(20wt%)와 혼합하여 1000°C에서 1시간 열처리하여 얻어진 ZnO:Zn 형광체가 a')과 b')이다. 그림에서 a)침전물을 열처리한 a')의 경우 입자크기가 b)를 열처리한 b')보다 작지만 입자들간의 응집현상이 일어났음이 관찰되었다.

Fig. 9는 침전물(pH=11.8, 0.8M)을 하소하여 얻은

ZnO 분체에 ZnS를 20wt% 혼합하여 열처리 온도 변화에 따른 휘도 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 휘도 특성은 1000°C에서 가장 높게 나타났으며 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 열처리 온도에 따른 산소 vacancy량의 변화가 휘도에 영향을 미치기 때문이다.¹⁰⁾ 하소한 ZnO 분체의 경우 열처리 후 형광체 휘도의 재현성이 없고 도가니 내에서 부분적으로 휘도가 밝은 부분과 어두운 부분의 몇 개의 층으로 분리되어 불균일한 휘도 상태를 나타내었다.

Fig. 10은 침전물(pH=11.8, 0.8M)을 열처리한 경우

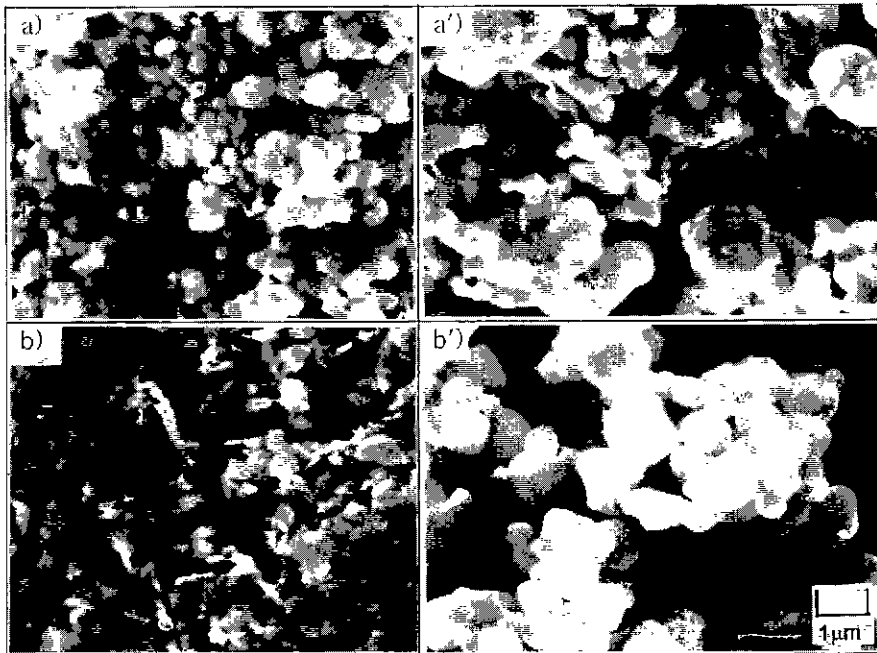


Fig. 8. SEM photographs of ZnO:Zn phosphor with condition of precipitate: a)0.4M, pH=11.8 and b) 0.8M, pH=11.8.

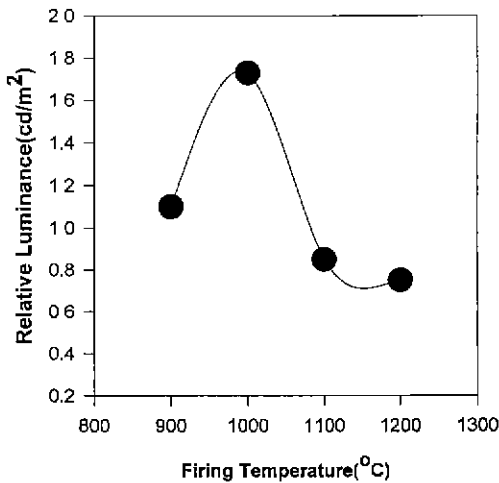


Fig. 9. Changes of Cathodoluminescence with firing temperature (condition of precipitate: 0.8M, pH=11.8 and ZnS content : 20wt%).

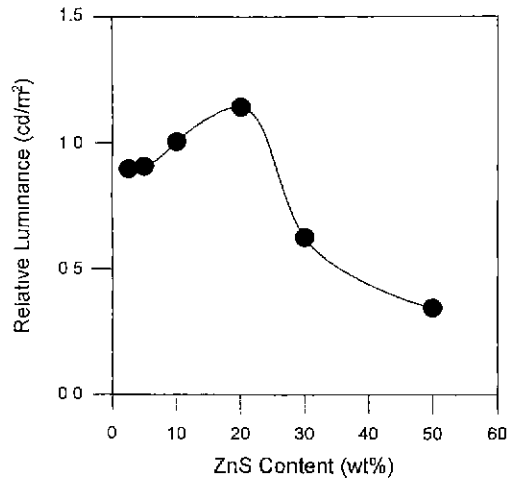


Fig. 10. Changes of Cathodoluminescence with ZnS content (condition of precipitate: 0.8M, pH=11.8 and firing temperature : 1000°C).

ZnS의 양에 따른 휘도 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 ZnS의 양이 증가함에 따라 휘도가 점차 증가하여 20wt% 에서 가장 높은 값을 나타내고 그 이상에서는 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 ZnS가 침전물의 환원제로 작용하기 때문에 ZnS의 양에 따라 환원되는 정도가 달라지고 실험 결과에서 20wt% 지점에서 가

장 적당한 산소 vacancy가 생성되는 것으로 판단된다.¹⁰⁾

Fig. 11은 침전물의 열처리 조건에서 열처리 온도의 변화에 따른 발광 피크를 측정된 결과이다. 이 결과에서 보는 바와 같이 열처리 온도는 발광 피크의 파장을 변화시키지 않았으며 파장은 녹색인 510 nm에서 520 nm 범위에 존재하였다. 열처리 조건의 변화에 따라 발광 피크

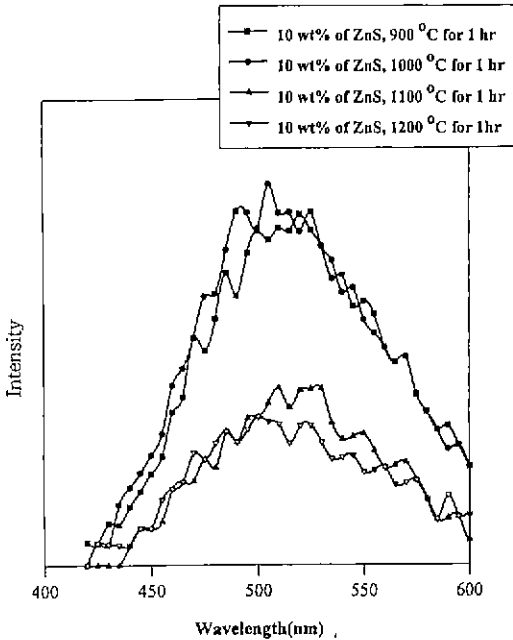


Fig. 11. Emission peaks of ZnO:Zn phosphor with firing temperature.

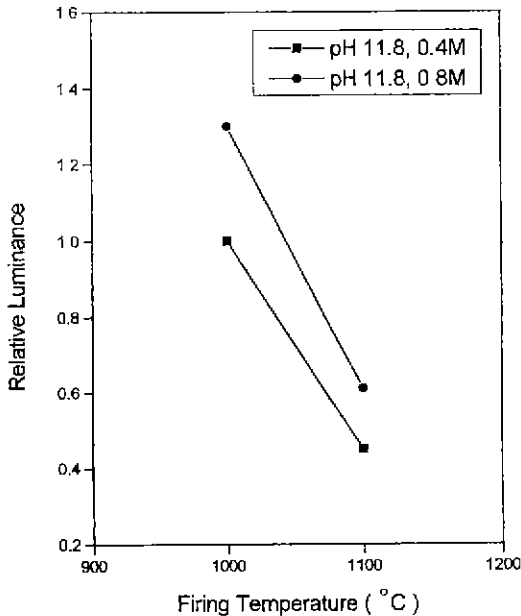


Fig. 12. Emission peak of ZnO:Zn phosphor with ZnS content.

는 거의 일치하였으며, 피크의 형태는 넓게 나타났다. 휘도의 크기는 1000°C에서 가장 큰 분포를 나타내고 있으며, 그 이상의 온도에서는 감소함을 알 수 있다.

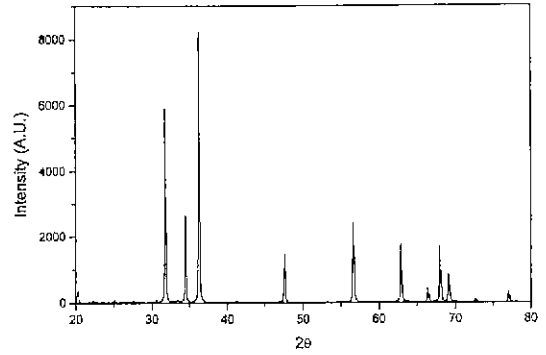


Fig. 13. XRD pattern of ZnO powder calcined at 850°C for 2 hours.

Fig. 12는 침전물의 입자가 균일한 모양인 pH=11.8, 0.4M에서 제조된 것과 침전물의 입자가 불균일한 모양인 pH=11.8, 0.8M에서 제조된 것을 ZnS(20wt%)와 혼합하고 열처리하여 얻어진 ZnO:Zn 형광체의 휘도를 측정 한 결과이다. 입자가 불균일한 모양의 침전물을 열처리 후의 휘도가 1000°C와 1100°C에서 모두 크게 나타났다. 형광체의 휘도 특성도 입자의 모양과 분포에 영향을 받으며, Fig. 8에서와 같이 열처리한 후의 형광체의 입자모양은 출발 물질의 모양에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Fig. 13은 0.4M, pH=11.8의 조건에서 얻어진 침전물을 850°C에서 2시간 동안 하소하여 얻어진 ZnO분체의 XRD 결과이다. JCPDS 상의 ZnO 회절 패턴과 일치함을 확인하였다.

4. 결 론

위의 실험 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 균일한 침전물이 얻어지는 가장 좋은 조건은 암모니아수용액의 pH=11.8, zinc acetate 용액의 농도 0.4M이었다.
2. 하소분체를 열처리하여 얻어진 ZnO:Zn 형광체의 경우 재현성이 없고 휘도가 불균일하였으나, 침전물을 열처리할 경우 균일한 휘도를 가지는 ZnO:Zn 형광체가 얻어졌으며, 1000°C에서 1시간 20wt% ZnS 혼합시 가장 높은 휘도를 나타내었다.
3. 형광체를 만들기 위하여 열처리하면 형광체 입자의 모양은 출발물질의 모양에 영향을 받고 있음을 알 수 있고, 형광체의 휘도 특성도 입자의 모양과 분포에 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

REFERENCES

1. G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Ma-

- terials," 134-145 (1994).
2. J. A. Castellano, "Handbook of Display Technology," 4-5 (1992).
 3. G. Blasse and B. C. Grabmaier, "Luminescent Materials," 210-214 (1994).
 4. J. A. Castellano, "Handbook of Display Technology," 34-36 (1992).
 5. J. A. Castellano, "Handbook of Display Technology," 315-320 (1992).
 6. 한국화학연구소, "저 전압 구동형 형광체 개발," 연구 보고서, (1996).
 7. S. Itoh and T. kimizuka, "Degradation Mechanism for Low Voltage Cathodoluminescence of Sulfide Phosphor," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(6) (1989).
 8. D. W. Johnson, Jr., "Innovation in Ceramic Powder Preparation," *Advance in Ceramics Vol. [21], The American Ceramic Society Inc., Ohio* 3-19 (1987).
 9. K. Narita, "Behavior of Phosphors under Low Voltage Cathode Ray Excitation," *J. Electrochem. Soc.*, 1794-1980 (1980)
 10. L. Ozawa, "Cathodoluminescence," 255-261 (1989).
 11. A. Pfahnl, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 502 (1962).
 12. T. Takada, "Effect of pH Values on the Formation and Solubility of Zinc Compounds," *Bull. Inst. Chem. Res.*, **56**(5) (1978).
 13. W. G. Denk, W. Dewald and Z. Anong, *Aug. Chem.*, **268**, 169 (1952).
 14. H.G. Dietrich and J. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1491 (1927).
 15. W. Stahlin and H. R. Oswald, *Acta. Cryst.*, **1326**, 860 (1970).
 16. Akiko Kawi, Yoshiyuki Sugahara, In Yong Park, Kazuyuki Kuropa and Chuza Kato, "Ceramic Powder Science IV," 75-80 (1991).
 17. 窯業協會編集委員會講座小委員會, "セラミックスの製造プロセス-粉末調製と成形," 28-30 (1986).