

## Field Emission Display 응용을 위한 Mn-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 형광체의 광학적특성

신 한, 박 성

명지대학교 세라믹공학과

### Optical Properties of Mn-doped ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for FED phosphor

Han Sin, Sung Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Myongji University.

**Abstract** - FED용 형광체로 사용되는 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 Glycine Nitrate Process로 합성하여 고상 반응법으로 합성한 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말과 비교 분석하였다. 또한 Glycine Nitrate Process로 제조시 Mn의 doping 농도를 변화시키면서 각각의 조성비에 따른 발광특성을 알아보았다. TGA 측정 결과 GNP법으로 합성된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 약 300°C 이상에서 무게감량이 없으며, XRD 상분석 결과 연소반응 후 이미 상형성이 이루어짐을 알 수 있었다. PL측정을 결과 GNP(Glycine Nitrate Process)로 제조된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말의 발광효율이 고상 반응법으로 제조된 분말보다 우수하였으며, 균일하고 비표면적이 큰 단일상이 관찰되었고, 더 작은 에너지와 시간으로 제조할 수 있는 장점이 있었다.

## 1. 서 론

최근 국내에서 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.<sup>1)</sup> FED용 형광체로써는 주로 산화물계와 황화물계가 사용되고 있는데 산화물계 형광체는 황화물계 형광체보다 고진공에서 구동시 화학적 안정성이 높고, 부식성 가스의 방출이 적기 때문에 저전압에의 응용이 유리한 형광체이다.<sup>2)</sup>

그 중 산화물계 형광체인 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 높은 전기 전도성과 저 진공 하에서 안정성 때문에 저 전압 구동 표시 소자용 형광체로 유력시되어 많은 연구가 이루어지고 있다.

또한, 형광체의 발광특성은 이러한 입자 크기에 강하게 의존하여,<sup>3)</sup> 특히, 저전압 형광체에서는 표면발광효율의 중요한 변수가 입자크기라고 알려져 있으며,<sup>3,5)</sup> 이는 형광체의 입자크기가 전자빔의 크기보다 작을 때 가장 잘 확보될 수 있다.

전통적인 세라믹 공정인 고상반응법 이용하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말을 합성하는 방법은 고온 열처리가 필요하기 때문에 매우 비경제적이고 불순물 혼입과 중간상의 형성으로 인하여 homogeneous한 상을 얻기 어렵다는 단점을 가지고 있으며, Sol-Gel법 등 일반적인 습식법의 경우 용해도차에 의한 분별 침전, 중간생성물에 의해 복잡한 후처리 공정이 요구되는 등의 단점이 있다. 한편, 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<sup>4,5)</sup> 이러한 자발착화 연소반응법은 전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다.

따라서, 본 연구에서는 비평형상태에서의 금속염과 연료사이의 자발착화 연소반응을 이용하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>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. 본 론

### 2.1 실험 방법

#### 2.2.1 시편제조

ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말을 제조하기 위해 자발착화 연소반응법의 일종인 GNP(Glycine-Nitrate Process)을 기초로 하였는데, Zn 금속원소의 공급원으로는 4N 순도인 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Junsei Co.), Ga 금속원소의 공급원으로는 4N 순도의 Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich Co.), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O (Aldrich Co.)를 산화제로 사용하였고, 연료로는 Aldrich Co.의 glycine을 사용하였다. 적당량의 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. Jain<sup>6)</sup> 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 탄소잔류물을 제거하기 위해 400°C에서 1시간 동안 하소하였다. 고상반응법으로 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제거하기 위해서는 ZnO와 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 정량비로 섞어 42시간동안 ethanol과 지르코니아 불을 이용하여 혼합하였다. 이 혼합된 분말을 완전 건조시키고 1200°C에서 10시간 동안 열처리한 다음, 분쇄하여 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>분말을 제조하였다.

#### 2.1.2 측정

TGA을 이용하여 무게감량을 확인하여 적당한 하소온도를 결정하였고, 제조된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말 및 Mn doping 농도에 따른 발광특성을 관찰하기 위하여 UV 램프로 여기되는 Photoluminescence 장비를 사용하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

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

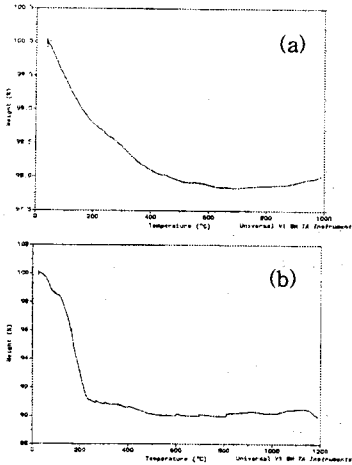


Fig.1 TGA graph of  $ZnGa_2O_4$  powder prepared by (a) Solid State Reaction Method and (b) Glycine-Nitrate Process

Fig. 1(a)의 고상반응법으로  $ZnGa_2O_4$  제조한 분말의 경우 초기에 혼합된  $ZnO$ 와  $Ga_2O_3$ 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  $ZnGa_2O_4$ 의 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 Process와 고상반응법으로 합성된  $ZnGa_2O_4$  분말의 X-선 회절분석 결과이다. Fig. 2(b)는 고상반응법으로 제조한 분말을 1200°C-10hr 동안 열처리 한 후의 XRD pattern으로서 고상반응법의 경우 600°C부터  $ZnGa_2O_4$ 가 생성되기 시작하여 1200°C에서 생성반응이 완료된다는 S.Itoh<sup>8)</sup> 등이 보고한 바를 참조하였다. Fig.2 (c)는 자발착화연소반응(Glycine-Nitrate Process)에 의한  $ZnGa_2O_4$  생성물의 회절 분석결과인데, Fig.2(b) 같이 전통적인 Ceramic Process인 고상반응법으로써  $ZnGa_2O_4$ 를 제조할 경우 단일상의 결정이 이루어지기 위해서는 약 600°C 이상의 고온이 요구되어 지는 반면, Glycine-Nitrate Process의 경우 자발연소 반응을 통하여 이미 결정성이 우수한  $ZnGa_2O_4$ 가 형성됨을 알 수 있었다. JCPDS에 보고된 spinel형 구조인  $ZnGa_2O_4$ 를 Izumi가 개발한 프로그램을 이용하여 Rietveld method로 simulation한 회절 pattern인 Fig. 2(a)와 비교하면  $2\theta = 16^\circ, 18^\circ$  부근에서 불순물의 peak를 관찰할 수 있는데 (Fig. 2(c)) 이는 자발착화연소반응으로 인한  $ZnGa_2O_4$ 의 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  $ZnGa_2O_4$ 상을 관찰할 수 있다.

이는 순간적인 자발 연소시 고온의 열발생에 의하여 이미  $ZnGa_2O_4$  결정형성이 이루어지며, 자발 연소시 불연소로 인한 미반응 탄소 잔류물 등을 수반하는데, 이는 400°C의 낮은 온도에서 열처리함으로써 제거되어 매우 pure

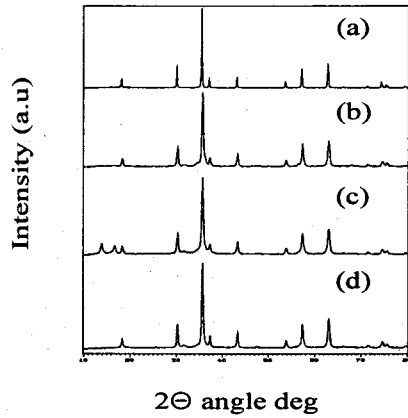


Fig. 2 XRD patterns of  $ZnGa_2O_4$  powder (a) Calculated and by (b) Solid State Reaction (1200°C - 10 hr), (c) Glycine-Nitrate Process, (d) Glycine-Nitrate Process (400°C - 1hr)

한 결정성을 갖는  $ZnGa_2O_4$ 상이 열처리(400°C-1hr)에 의하여 형성된 것으로 사료된다. Fig. 3은 고상반응법과 자발연소 반응법으로 제조한  $ZnGa_2O_4$  분말에 대한 SEM사진을 비교하여 나타낸 것이다.

Fig. 3(a)는  $ZnO$ 와  $Ga_2O_3$ 를 각각 1mole비로 혼합하여

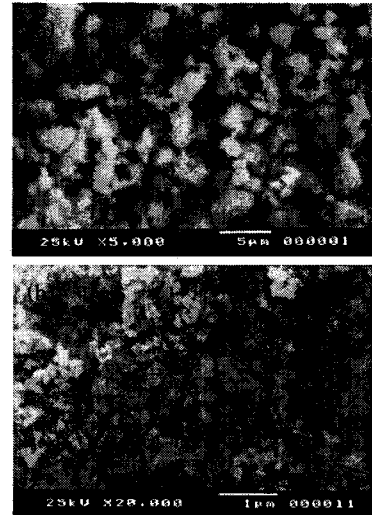


Fig.3 SEM photograph by (a) Solid State Reaction Method and (b) Glycine-Nitrate Process

Ethanol속에서  $ZrO_2$  ball을 이용하여 분쇄하고 완전 건조하여 1200°C 온도에서 10시간 동안 소결시켜 얻은 분말에 대한 것이고, Fig. 3(b)는 자발연소 반응후 응집된 입자들을 약 3시간 동안 건식 Ball milling을 행한 후

400°C, 1h 열처리함으로써 얻어진 미세한 분말에 대한 SEM사진으로서, BET(Brunauer-Emmett-Teller)측정결과 고상반응법으로 합성된 분말의 비표면적은 1.79m<sup>2</sup>/g으로 평균 5μm의 입자 size로 이루어져 있으며, 자발연소 반응법으로 만든 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>분말의 경우 86.54m<sup>2</sup>/g으로 0.5μm 이하의 미세한 입자임을 알 수 있었다.

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

두 분말의 Emission 스펙트럼 모두 약 310~610nm의 broad한 emission 밴드영역을 형성하여 450nm에서 최대의 emission peak를 가지고 있는 Blue 형광체이며, GNP법으로 제조된 발광 peak가 고상반응법으로 제조된 분말보다 우수한 것을 알 수 있는데, 이는 0.5μm 미세한 입자 size로 인한 단위면적당 표면적 증가가 발광효율을 향상시킨 것으로 설명되어 질 수 있다.

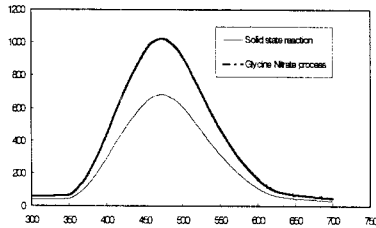


Fig.4 Emission spectrum of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Fig. 5는 Glycine-Nitrate Process법으로 합성되어진 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>을 400°C에서 1시간동안 열처리한 X-선 회절 pattern이다.

Activator인 Mn ion을 Zn자리에 치환(x=0.003, 0.006, 0.009, 0.012 mole%)한 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 조성에 대한 각각의 회절 peak이며, 이 결과로써 Mn =0.012 mole% 까지 치환하지 않은 순수 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 회절 pattern과 완전히 일치하는 것으로 보아 Mn ion의 치환에 따른 결정구조의 변화가 없이 치환이 잘 이루어짐을 알 수 있다.

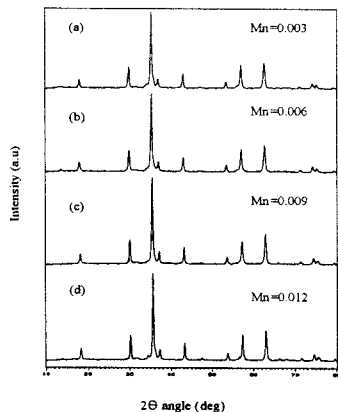


Fig.5 XRD patterns of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn powders

다음의 Fig. 6은 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 PL발광 스펙트럼으로써 Fig. 4의 doping이 안된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와는 달리 513nm에서 주요발광 peak를 갖는 녹색발광을 하고있음을 보여주고 있다. 결과로서 Mn<sup>2+</sup>가 Ga<sup>3+</sup>자리인 Octahedral 자리를 채우기 보다는 Mn<sup>2+</sup> ion이 spinel 격자 tetrahedral site에 위치한 Zn을 치환하여 발광특성에 영향을 미친 것으로 생각된다. 또한, Mn doping 농도에 따

른 발광의 특성을 보면 0.003 mole%의 경우가 가장 우수한 peak강도를 보이며, 0.006 과 0.009 mole%의 경우 거의 비슷한 peak가 유지되다가 0.012 mole%의 경우일 때 PL스펙트럼의 peak가 저하됨을 볼 수 있다. 이는 Mn<sup>2+</sup> ion 이 격자 내부에 과잉 치환됨으로써 발광효율

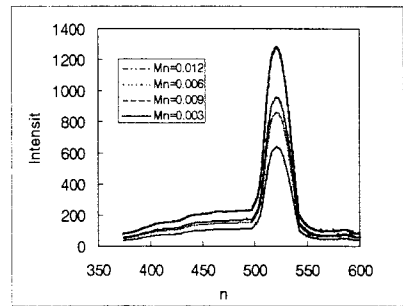


Fig.6 Emission spectrum of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn

에 영향을 미친 것으로 사료된다.

### 3. 결 론

TG 분석결과 Glycine-Nitrate Process의 합성된 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 열처리에 의하여 제거함으로써 결정성이 뛰어난 ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>상을 관찰할 수 있었다.

SEM 및 비표면적 측정결과 GNP법에 의하여 입자크기가 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 Mn<sup>2+</sup> ion에 따른 결정구조상의 변화가 없는 것으로 보아 Zn<sup>2+</sup> ion과 치환이 잘 이루어졌으며, PL 측정결과 513nm 최대 발광 peak를 갖는 녹색 형광체로써, Mn=0.003 mole%에서 가장 큰 발광세기를 얻을 수 있었다

### (참 고 문 헌)

1. 이종덕 "FED (Field Emission Display)" 전자공학학회지 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, "growth of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphor by Radio Frequency Magnetron sputtering" J.Electrochem.soc, 141(6) 1617-1621(1994)
4. S. Park "Sintering and electrical properties of (CeO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> 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, "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, "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, "Optical Properties of Manganese-doped Nanocrystals of ZnS,"Physical Review Letters, 72(3), 416-419(1994)