

## GNP 방식으로 제조한 ZnO : Zn의 산소분압에 따른 분말특성 및 형광특성

최우성, 박성  
명지대학교 세라믹공학과

### Properties of Powder and Phosphor as function of ZnO : Zn Oxygen Partial Pressure Prepared by Glycine Nitrate Process

Woo-Sung Choi, Sung Park  
Department of Ceramic Engineering, Myongji University

**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 N<sub>2</sub> 분위기에서 각기 500°C, 750°C, 950°C의 온도에서 열처리를 행하였다. 제조된 ZnO 분말의 입자형태와 결정상태는 SEM과 XRD를 이용하여 분석하였고 TG-DTA를 측정하여 열처리 온도에 따른 질량감소(Zn excess)를 관찰하였다. 또 Particle size analyzer로 분말의 크기를 알아보고 형광체로써의 발광특성을 살펴보기 위해 PL을 이용하여 발광피크를 관찰하였다.

### 1. 서 론

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. 그 이유는 결정성장시 nonstoichiometry 하므로 이들 defect가 donor역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>1),2)</sup>

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 보고 있다.<sup>3)</sup>

ZnO는 압전성과 광투과성 및 형광성이 좋은 다양한 특성을 갖는 재료로 투명전극이나 Varistor<sup>4)</sup> 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 V정도로 낮으며 양극 전압 12 V에서 800 fL, 30 V에서는 3000 fL까지의 휘도를 얻을 수 있으며 안정성도 좋다.<sup>5)</sup>

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 연료로써<sup>6)</sup> 작용한다. 자발착화 연소반응으로 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. 본 론

#### 2.1 실험 방법

##### 2.2.1 시편 제조

ZnO 분말을 제조하기 위해 자발착화 연소반응을 기초로 하였는데, Zn 금속원소의 공급원으로는 4N 순도인 Zn nitrate(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 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 금속질 산염으로부터 분해된 nitrate ion이 연료인 glycine과 자연발화하여 순간적으로 매우 높은 열을 제공하면서 금속 산화물을 형성하게 된다. 이때, 연료와 산화제의 침구량은 S.R. Jain 등이 제안한 방법<sup>7)</sup>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 비이커위에는 철망을 덮었다. 반응이 끝난 후에



트레이트와 글리신의 비가 9 : 6.5~8일 때가 가장 반응이 강하게 일어남을 관찰할 수 있었다.

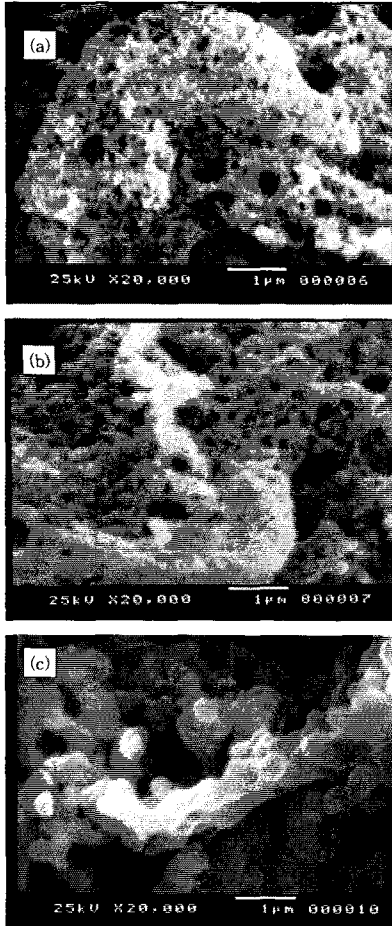


Fig.4. SEM photograph of  $ZnO_{1-x}$  (a)500°C ( $x=0.05$ ) (b)750°C ( $x=0.065$ ) (c)950°C ( $x=0.08$ )

### 2.2.3 PL 분석

GNP로 제조하여  $N_2$  분위기에서 quenching시킨 ZnO Zn의 PL 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.

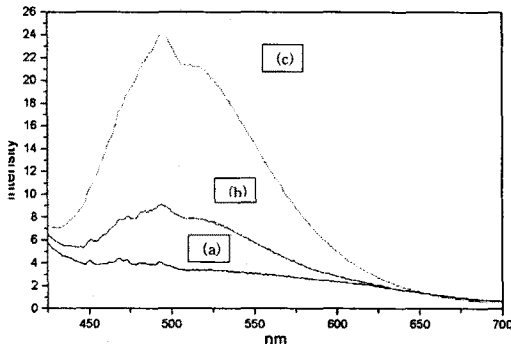


Fig.5. PL Emission spectrum of  $ZnO : Zn$  ( $ZnO_{1-x}$ ) (a)500°C ( $x=0.05$ ) (b)750°C ( $x=0.065$ ) (c)950°C ( $x=0.08$ )

Fig. 5의 spectrum에 나타난 결과를 보면  $ZnO : Zn$ 에서 (a) $x=0.05$ mole%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.

### 3. 결 론

- 1) Glycine Nitrate Process로 ZnO를 합성한 결과 간단한 공정과 낮은 하소온도만으로도 균질하며 입자크기가 매우 미세한(0.4 $\mu$ m미만) ZnO 분말을 얻을 수 있었다.
- 2) 산소분압에 따른 Zn excess 발생 양을 관찰하기 위해 TG를 분석한 결과 air와  $O_2$  분위기에서는 450°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°C( $x=0.08$ )에서 청록색의 ZnO의 고유파장(505 nm)이 분명해지는 것을 관찰하였다.

### [참 고 문 헌]

- [1] K. I. Hagama 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. Exarthos, 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, 문지용, 김구대, 김창은, "Glycine Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO<sup>3</sup> 분말의 제조" 한국요업학회지 34(10), 1003-1008 (1997)
- [9] 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 pp.6426-6431 (1997)