

착체중합법 및 연소합성법에 의한 $ZnGa_2O_4$ 합성에 관한 연구

전애경 · 류호진* · 박희동* · 이익모

인하대학교 화학과

*한국화학연구소 화학소재연구단

A Study on the Preparation of $ZnGa_2O_4$ by Polymerized Complex Method and Solution Combustion Method.

Ae-Kyoung Jun, Hojin Ryu*, Hee-Dong Park* and Ik-Mo Lee

Department of Chemistry, In-Ha University, Ichon 402-751

*Advanced Materials Div., Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600

(1998년 2월 21일 받음, 1998년 5월 9일 최종수정본 받음)

초 록 착체중합법 및 연소합성법에 의해 $Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga_2O_4$ 녹색형광체 분말을 합성하였으며, 이들의 분말 및 발광특성을 XRD, SEM, BET, PL 등을 사용하여 조사하였고, 이를 고상반응법에 의하여 합성한 시료와 비교하였다. 착체중합법과 연소합성법에 의해 합성한 시료는 각각 500°C와 400°C에서 단일 스핀넬 상이 생성되었으며, 이들의 입자크기는 고상반응에 의해 합성된 분말에 비하여 작았다. 한편, 착체중합법에 의하여 합성한 분말의 발광강도는 열처리 온도가 900°C 일 때, 연소합성법에서는 반응온도가 400°C 일 때 각각 최대값을 나타내었다.

Abstract $Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga_2O_4$ green phosphor powders were synthesized using polymerized complex and solution combustion methods, and their powder and luminescence properties were characterized by XRD, SEM, BET, PL, etc. The properties were compared with those of the powders prepared by a solid state reaction method. The powders prepared by polymerized complex and solution combustion methods showed only a single spinel phase at 500°C and 400°C, respectively. Their particle sizes were smaller than that of a solid state reaction method. Emission intensity of the phosphor powders prepared by both methods were highest at 900°C and 400°C, respectively.

1. 서 론

$ZnGa_2O_4$ 는 1 kV 이하의 저전압에서 작동되는 전계방출 디스플레이 (Field Emission Display : FED)의 적용 가능성이 높은 형광체로서 FED에 대한 관심과 더불어 활발히 연구가 진행되고 있다. $ZnGa_2O_4$ 는 자체 발광형의 청색 형광체로, Mn^{2+} 을 도핑함에 따라 새로운 녹색 발광밴드가 나타나며, Cr^{3+} 또는 Co^{3+} 를 도핑하면 적색 발광밴드가 나타난다.^{1,2)} $ZnGa_2O_4$ 는 광학적 밴드갭이 약 4.4eV이며, 화학적으로 대단히 안정한 장수명의 물질로 특히 고진공 상태에서 전자와 충돌 후에도 안정성을 유지하며, FED에서 황화물계 형광체의 큰 문제점인 유해 가스를 방출하지 않는다는 장점을 가지고 있다.³⁾

이 저전압 여기용 형광체를 실제로 디스플레이에 사용할 때 중요하게 고려되는 것은 형광체의 표면상태와 입자크기이다. 따라서 최대 발광효율을 얻기 위해서는 1 μ m 정도의 입자크기를 가져야 하는 것으로 알려져 있는데,⁴⁾ 일반적으로 고상반응 (Solid State Reaction Method)에 의해 합성된 형광체는 그 입자크기가 이보다 크므로 본 연구에서는 이를 개선하기 위해서 다음과 같은 두 가지 새로운 합성방법으로 $ZnGa_2O_4$ 계 형광체를 제조하였다. $ZnGa_2O_4$ 는 AB₂

O₄의 정스핀넬 구조이며, 공간군은 Fd3m(O_h⁷)이다. 이 구조에서 산소는 face-centered cubic closed packing된 C_{3v} 자리에 배열되어 있고, Zn²⁺는 A로 표시되는 사면체 자리를 차지하며, Ga³⁺는 팔면체 자리인 B 자리에 위치한다.⁵⁾ $Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga_2O_4$ 인 시료에 대하여 제논 램프로부터 254nm의 radiation을 가지고 여기시킴에 따라 녹색 가시광선 영역에서 최대 발광강도를 갖는 스펙트럼을 얻을 수 있다. 이 녹색 발광특성은 $ZnGa_2O_4$ 의 스핀넬 구조의 사면체 위치에 치환된 Mn²⁺의 ⁶T₁(⁴G) → ⁶A₁(⁶S) 전이⁶⁾에 의해 생기며, 이때의 발광 메커니즘은 비방출 에너지 전달 과정으로 설명할 수 있다. 즉, $ZnGa_2O_4$ 에 흡수된 여기 에너지가 비방출 방법으로 활성이온에 전달되어 Mn²⁺의 전자를 여기시킨 후 기저상태로 돌아올 때 빛을 방출한다.^{7,8)} Mn을 도핑한 $ZnGa_2O_4$ 는 그 도핑농도가 0.006mol일 때 최대 발광강도를 나타내며,⁹⁾ 이를 토대로 하여, 본 연구에서는 $Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga_2O_4$ 조성을 갖는 시료를 합성하였다.

Pechini에 의해 소개된 착체중합법 (Polymerized Complex Method)¹⁰⁾은 낮은 온도에서 공정시간을 단축하면서도 미세한 입자크기와 균일한 조성의 세라믹을 합성하는데 이용되어 왔다.¹¹⁻¹³⁾ 이 방법은 금속 citrate 복합체와 ethylene glycol 사이의 ester반응을 기초로 하고 있다. 3개의

carboxylic acid 작용기와 1개의 alcoholic 작용기를 가진 citric acid는 1가의 양이온을 제외한 대부분의 금속이온들과 안정한 킬레이트를 형성하는데, 이 금속 citrate 복합체가 ethylene glycol과 반응하여 형성된 polyester chain은 금속이온들이 균일하게 분포되어 있으며, 이를 열분해함으로써 균일한 조성의 산화물을 얻을 수 있다.

연소합성법 (Solution Combustion Method)은 aluminates,¹⁴⁾ ferrites,¹⁵⁾ chromites¹⁶⁾와 같은 산화물 세라믹을 합성하는데 이용되어 왔으며, 본 연구에서는 균일한 조성을 갖으면서 적절한 입자크기의 형광체를 합성하기 위해 이 방법을 이용하였다. 이 반응은 금속 질소화물과 탄소질 (carbonaceous) 연료사이의 급격한 발열반응을 이용한 과정으로¹⁷⁾ 외부의 에너지 공급없이 연소반응 중의 산화제와 연료사이의 산화·환원 반응과정에서 1800℃ 이상의 열이 발생하는데,¹⁸⁾ 이 반응에 영향을 주는 요인들로는 연료의 종류, 연료와 산화제의 비율, 연료와 금속 질소화물의 혼합물에 남아있는 물의 양 등을 들 수 있다.¹⁹⁾ 일반적으로 연료는 urea (CH₄N₂O), glycine (C₂H₅NO₂), carbonylhydrazide (CH₆N₂O) 등이 사용되어 왔으며, 본 연구에서는 carbonylhydrazide를 사용하였는데 이 연료는 반응하는 동안에 매우 높은 열을 생성하고, 금속 양이온들과 복합체를 형성하여 용해도를 증가시킨다.¹⁷⁾ 위의 두 가지 방법은 균일한 조성의 산화물을 합성할 수 있고, 소량의 도핑물질인 활성이온들이 효과적으로 배위될 수 있다는 이점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 착체중합법 및 연소합성법에 의해 발광강도가 가장 우수한 조성으로 알려진 Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ 녹색 형광체를 합성하고, 이들에 대한 분말특성 및 발광특성을 조사하여 일반적인 고상반응에 의하여 합성한 시료와 비교하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 각각 고상반응, 착체중합 및 연소합성법에 의해

Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ 시료를 합성하는 개략적인 공정도를 나타낸 것이다. 먼저 고상반응법에 있어서의 출발원료는 고순도화학연구소의 ZnO (99.999%), Ga₂O₃ (99.999%), MnO (99.9%) 분말을 사용하였고, Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ 분말의 합성은 이의 소정비가 되도록 칭량한 후, 마노 유발을 사용하여 아세톤 중에서 혼합하였다. 혼합한 시료를 고순도 알루미늄 보트에 넣고 공기중의 500~1200℃에서 3시간 동안 열처리하여 얻었다. 착체중합에 의한 방법에서는 출발원료로 금속 질화물을 사용하였다. Zn(NO₃)₂·6H₂O (고순도화학연구소, 99.9%), Ga(NO₃)₃·xH₂O (고순도화학연구소, 99.999%, x=7.4), citric acid (Aldrich, 99.5+%)와 소정 비의 Mn(NO₃)₂·6H₂O (고순도화학연구소, 99.9%)를 혼합한 후, ethylene glycol (Aldrich, 99.8%)을 첨가하였다. 이때 ZnGa₂O₄를 합성하기 위해 Zn/Ga/citric acid/ethylene glycol은 각각 1/2/10/30의 물비로 칭량하였다. 이 혼합물은 교반중에서 투명한 용액이 될 때까지 혼합하였으며, 이 용액을 130℃ 이상에서 가열하는 동안 ethylene glycol과 금속-citrate 복합체와의 ester 반응이 일어난다. 점도가 높은 수지상을 형성할 때까지 계속 가열한 후, 이 폴리머를 350℃에서 열분해시켜 흑갈색의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 마노유발을 사용하여 분쇄한 후 400~900℃에서 2시간 동안 열처리하였다. 연소법에 의한 합성에서는 착체중합법에서와 동일한 금속 질화물을 출발물질로 사용하였고, 연료로는 carbonylhydrazide (CH₆N₂O) (Aldrich, 98%)를 사용하였다. 각 원료를 250ml 비이커에 소정비가 되도록 칭량하여 증류수로 혼합하였다. 이때 증류수는 금속 질화물과 연료를 완전히 녹일 수 있는 최소한의 양을 첨가하였다. 이 혼합물의 균일한 혼합을 위해 1시간 동안 교반시켰으며, 이 용액을 전기로에서 300~700℃에서 반응시켰다.

원료혼합물 및 합성된 시료의 상확인용 CuKα를 선원 (Ni filter)으로 사용한 X선 회절기 (Rigaku 社)를 사용

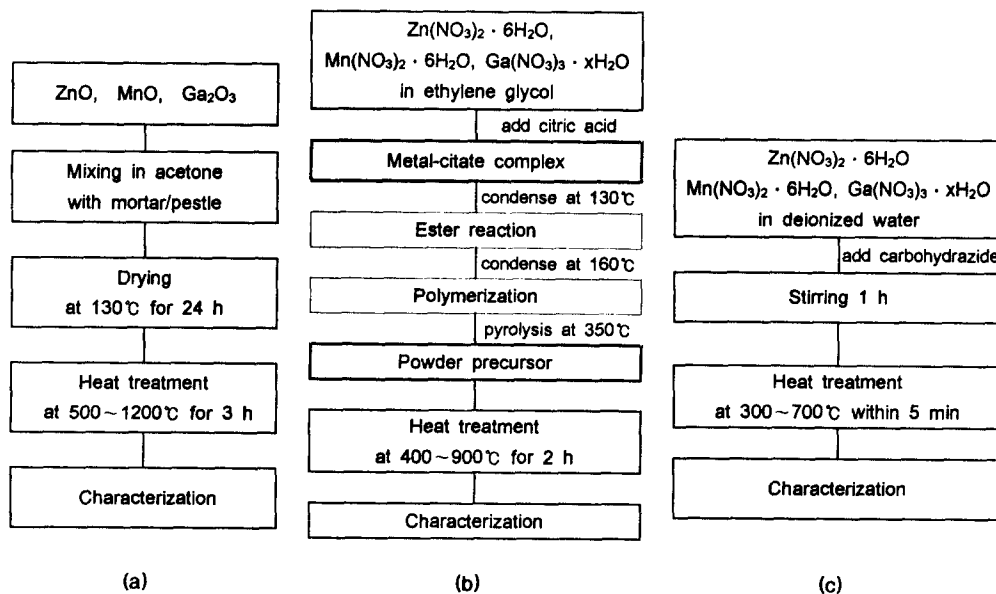


Fig. 1. Flow chart of Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ preparation by (a) solid state reaction, (b) polymerized complex, and (c) solution combustion methods.

하여 행하였다. 이때의 가속전압은 30kV, 가속전류는 20mA의 조건에서 측정하였다. 주사전자현미경 (SEM)으로 시료의 입형 및 입자크기를 관찰하였다. 또한 시료의 비표면적 측정에 있어서의 BET법 (Micrometrics Int. Corp.)은 질소가스 흡착법으로 측정하였고, 입자크기는 입도 분석기 (Malvern Instruments SB)를 사용하여 측정하였다. 합성된 시료의 발광특성은 LS 50형 형광분광광도계 (Perkin Elmer 社)로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말특성

그림 2-(a)은 고상반응법에 의하여 합성된 시료들에 대한 X선회절 패턴을 나타낸다. 900°C에서는 반응물인 ZnO, MnO, Ga₂O₃에 의한 회절피크가 사라지고, 거의 ZnGa₂O₄ 스피넬 구조의 피크를 보였으며, 미량의 미지의 피크도 나타났다. 그 후 열처리 온도의 증가에 따라 ZnGa₂O₄의 결정질이 증가하였다. 한편, 그림 2-(b)는 착체중합법 공정중의 ester 반응에 의해 형성된 폴리머를 350°C에

서 열분해 한 후에 400°C에서 900°C까지 100°C 간격으로 열처리하여 얻은 시료에 대한 X선회절 분석의 결과이다. Ester 반응은 130°C 이상에서 물분자를 생성하면서 발생하며,²⁰⁾ 계속해서 가열하는 동안 NO_x 가스가 분해되어 방출된다. 폴리머를 열분해하는 과정에서 유기물질들이 제거되고 이를 500°C 이상에서 열처리함으로써 금속 산화물을 얻을 수 있다.²¹⁾ 이 그림에서 알 수 있듯이, 500°C의 저온 열처리에서도 단일상의 ZnGa₂O₄ 스피넬 상이 생성되었으며, 이들의 결정질은 열처리 온도를 증가시킴에 따라 증가하였다. 그림 2-(c)는 연소합성법에 의하여 얻어진 시료에 대한 결과로 400°C에서 반응시킨 시료에서 단일상의 ZnGa₂O₄ 스피넬 구조를 갖는 회절패턴이 나타났다. 이 방법은 유기연료인 carbohydrazide와 산화제 사이의 폭발적인 연소반응에 의해 ZnGa₂O₄가 합성되므로 낮은 온도에서도 원하는 상이 얻어진다. 특히, 연소합성법은 앞의 두 합성방법에 비해 소결과정이 없는 단일한 반응과정으로 ZnGa₂O₄ 스피넬상의 생성이 가능하였다.

그림 3는 각각의 방법에 의해 합성된 Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂

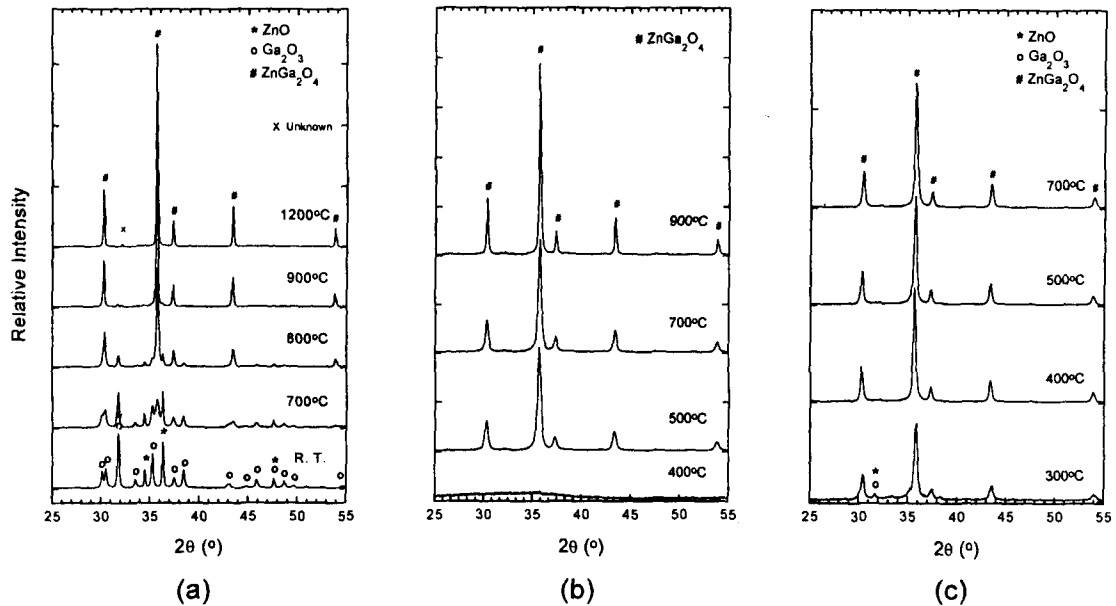


Fig. 2. Structural development of the powders prepared by (a) solid state reaction, (b) polymerized complex, and (c) solution combustion methods.

O₄ 분말의 주사전자현미경 사진으로 착체중합법과 연소합성법에 의해 각각 900°C와 400°C에서 합성된 시료는 1200°C의 고상반응에서 합성된 시료에 비해 입자 크기가 매우 작았다. 그림 3-(b)에 나타난 착체중합법에 의해 합성된 시료의 사진에서는 큰 덩어리의 입자를 관찰할 수 있었는데, 이 덩어리는 미세한 입자들이 정전기적 인력에 의해 응집되어 형성된 것으로 생각할 수 있다. 한편, 연소합성법의 경우에는 연소반응 동안 가스가 방출되면서 입자들을 분산시켜서 입자 덩어리가 관찰되지 않은 것으로 생각할 수 있다. 연소합성법에서 입자크기와 비표면적은 반응 중에 방출되는 가스의 몰수에 영향을 받는다. 즉, 가스가 방출되면서 덩어리를 분해시켜서 입자의 성장을 방해하는데, 더 많은 가스가 방출될수록 비표면적은 커지고 입자의 크기는

작아진다. 연소합성법에서 방출되는 가스의 몰수는 반응에 사용한 연료에 따라 달라지는데, 일반적으로 사용되는 연료인 urea, glycine, carbohydrazide 중에서 본 연구에서 사용한 carbohydrazide가 가장 많은 몰수의 가스를 생성하는 것으로 보고되어 있다.¹⁹⁾ Carbohydrazide를 사용한 연소합성법에서 ZnGa₂O₄는 다음과 같은 반응을 통하여 합성되었다.

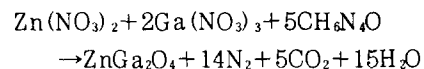


그림 4는 각각의 방법에 있어서 열처리 온도에 따른 Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ 분말의 BET 비표면적 및 입자크기를

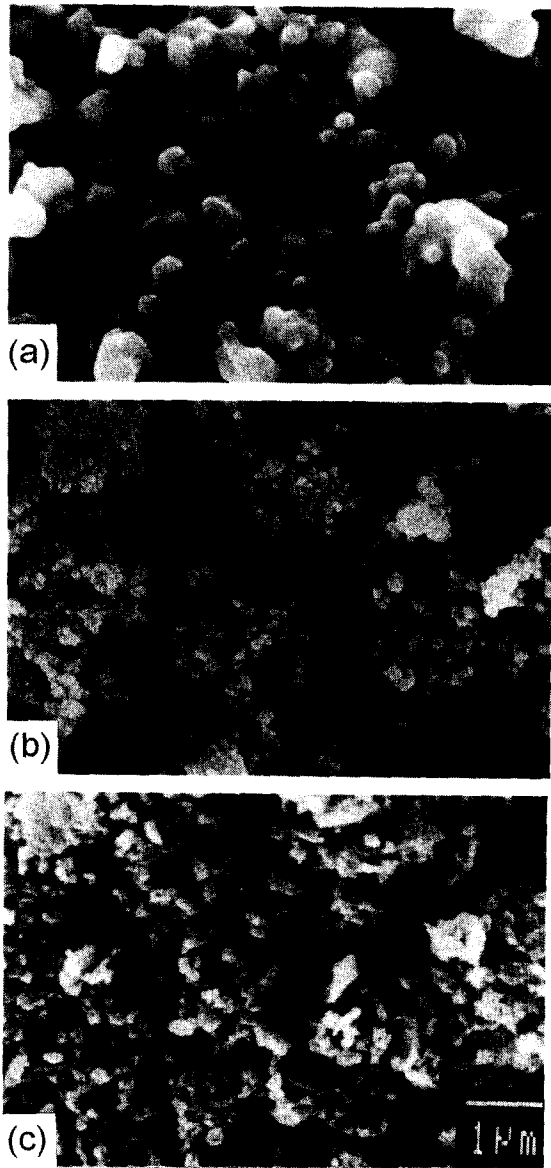


Fig. 3. SEM photographs of Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ powders heat-treated at (a) 1200°C(solid state reaction method), (b) 900°C(polymerized complex method), and (c) 400°C(solution combustion method).

나타낸다. 착체중합법과 고상반응법에 의해 각각 다른 열처리 온도에서 합성된 Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄ 시료의 비표면적은 착체중합법에서는 열처리 온도의 증가에 따라 크게 감소하였고, 고상반응법에서는 약간의 감소만 보였다. 이는 착체중합 과정에서 생성된 미세한 입자인 전구체가 열처리 온도의 증가에 따라 반응이 빠르게 진행되어 입자들의 크게 성장함에 기인한 것이다. 한편, 고상반응법에 의해서는 출발 입자들이 열처리 과정에서 크게 변화하지 않았으므로 약간의 비표면적의 감소만을 보였다. 고상반응법에 의해 합성된 시료의 입자크기는 비표면적이 나타내는 경향과는 반대로 열처리 온도가 증가할수록 약간 입자크기가 증가하였다.

3.2 빛 발광특성

각각의 합성방법에서 열처리 온도를 변화시켜 합성한 시

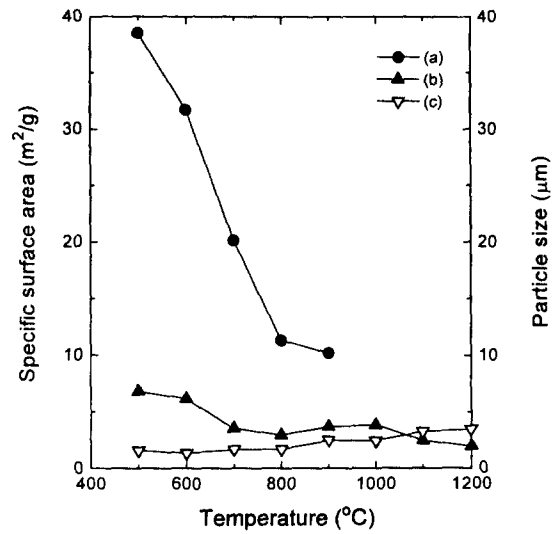


Fig. 4. Specific surface area(SSA) and particle size(PS) of the powders as a function of temperature: (a) SSA of the powders prepared by polymerized complex method, (b) SSA of the powders prepared by solid state reaction method, (c) PA of the powders by solid state reaction method.

료의 발광특성을 조사하였다. 고상반응에 의해 합성된 시료의 빛 발광 스펙트럼을 그림 5-(a)에 나타내었다. 500°C에서 800°C까지는 청색 가시광선 영역에서 피크를 갖는 스펙트럼이 나타나며, 열처리 온도가 증가할수록 발광강도가 증가하였다. 그러나, ZnGa₂O₄ 결정의 스피넬 상이 주로 생성되는 900°C 이상에서는 녹색 발광 스펙트럼만이 관찰되었으며, 이로부터 열처리 온도가 증가할수록 발광강도는 감소하였다. 그림 5-(b)은 착체중합법에 의해 합성된 시료의 발광 스펙트럼으로 각각의 시료는 녹색 발광 스펙트럼을 보이며, 열처리 온도가 600°C에서 900°C로 증가함에 따라 발광강도는 증가하였다. 그림 5-(a)와 (b)의 결과로부터, 비교적 낮은 열처리 온도에서 합성된 시료는 결정성이 증가함에 따라 발광강도가 증가하였는데, 고상반응에 의해 900°C 이상에서 합성된 시료는 이와 반대의 경향을 나타내었다. 형광체의 발광강도는 입자크기와 표면상태에 영향을 받으며, 형광체에 따라 최대의 발광효율을 갖는 적절한 열처리 온도가 존재하는데,²²⁾ 본 연구 결과에서 나타난 경향은 이러한 영향들이 복합적으로 작용하여 나타난 것으로 생각할 수 있다. 그림 5-(c)는 연소반응법에 의해 각각의 열처리 온도에서 연소반응시켜 합성한 분말의 빛 발광 스펙트럼으로 열처리 온도가 400°C일 때 최대 발광강도를 나타내었으며, 그 이상으로 열처리 온도가 증가하면 발광강도는 감소하였다. 이는 열처리 온도가 증가하면 가열속도가 빨라져서 용액내의 수분이 완전히 제거되지 못하고 남아있어 반응열을 감소시키고, 발광강도도 감소시키는 것으로 생각되어진다.¹⁹⁾

4. 결 론

녹색 형광체인 Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga₂O₄를 저온 합성법인 착체중합법과 연소합성법으로 합성하여 분말특성 및 발광특성을 조사하고, 이를 일반적인 고상반응법에 의해 합성한 시

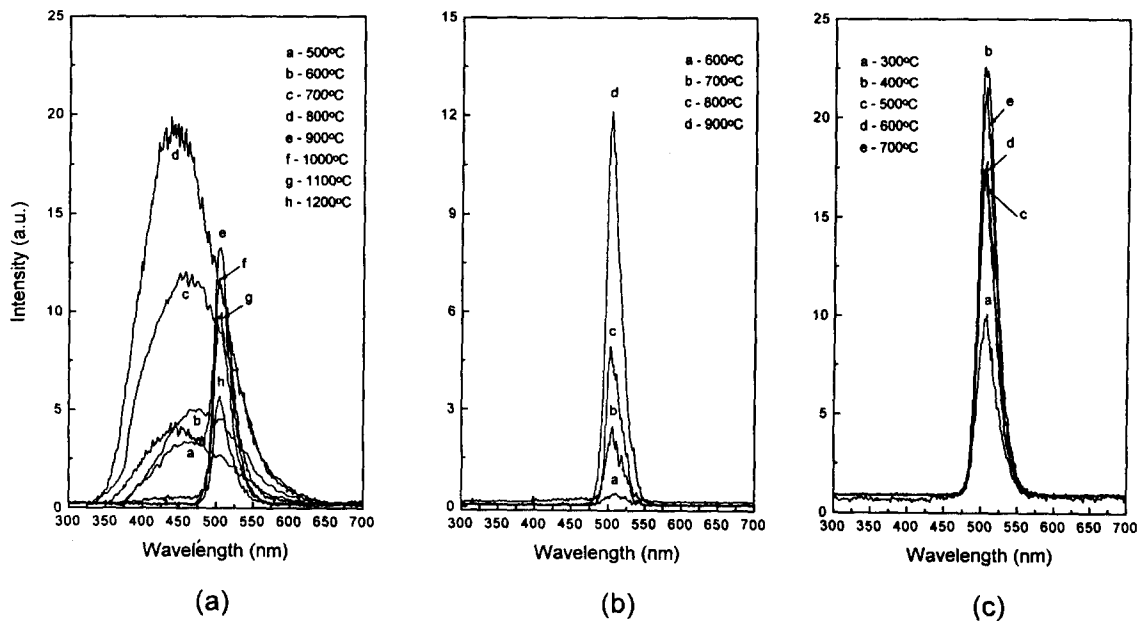


Fig. 5. Emission spectra of the powders prepared by (a) solid state reaction, (b) polymerized complexes, and (c) solution combustion methods, at different temperatures.

료와 비교하였다. 금속 질화물을 출발원료로 한 착체중합법과 연소합성법을 이용하여 일반적인 합성방법인 고상반응에 비해 낮은 온도에서 스피넬 상의 $ZnGa_2O_4$ 를 합성하였다. 특히, 연소합성법으로는 반응 후 소결과정 없이 단일한 과정으로 원하는 시료를 합성하였다. 또한, 착체중합법과 연소합성법에 의해 합성된 시료의 입자크기가 고상반응법에 의해 합성된 시료보다 감소한 것을 주사전자현미경 사진으로 확인하였다. 각각의 방법으로 합성된 $Zn_{0.994}Mn_{0.006}Ga_2O_4$ 의 빛 발광특성은 열처리 온도에 크게 의존하며, 최대 발광강도를 나타내는 적절한 온도조건이 존재하였다. 고상반응법과 착체중합법에서는 열처리 온도가 900°C일 때, 그리고 연소합성법에서는 반응온도가 400°C일 때 최대 발광강도의 녹색 형광체가 합성되었다. 본 연구결과로부터, 착체중합법 및 연소합성법은 일반적인 고상반응법에 비하여 저온에서 균일한 조성과 작은 입자크기를 갖는 형광체를 합성할 수 있다는 이점이 있음을 알았다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 과학기술처의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- H. M. Kahan and R. M. Macfarlane, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5197 (1971)
- T. Abritta and F. H. Blak, *J. Lumin.*, **48**, 558 (1991)
- S. Itoh, H. Tdki, Y. Sato, K. Morimoto, and T. Kisino, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1509 (1991)
- A. Vecht, *SID'94 Digest*, **86** (1994)
- I. T. Hsieh, K. T. Chu, D. F. Yu, and M. S. Feng, *J. Appl. Phys.*, **76**, 3735 (1996)
- D. T. Palumbo and J. J. Brown, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1184 (1970)
- W. Jia, H. Liu, S. Huang, X. Wu, and W. M. Yen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1637 (1995)
- C. F. Yu and P. Lin, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7191 (1996)
- L. E. Shea, R. K. Datta, and J. J. Brown, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1950 (1994)
- M. Pechini, U. S. Patent 3330697, July (1967)
- L. Borjesson, S. Eriksson, and P. Svedlinch, *J. Appl. Phys.*, **69**, 867 (1991)
- M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, and H. Yasuoka, *J. Appl. Phys.*, **71**, 3904 (1992)
- P. Berastegui, H. Mazaki, L. G. Johansson, and M. Kall, *J. Appl. Phys.*, **73**, 2424 (1993)
- J. J. Kingsley and K. Suresh, *J. Mat. Sci.*, **25**, 1305 (1990)
- K. Suresh and K. C. Patil, *J. Sol. Stat. Chem.*, **99**, 12 (1992)
- S. S. Manoharan and K. C. Partil, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1012 (1992)
- O. A. Lopez, J. Mckittrick, and L. E. Shea, *J. Lumin.*, **71**, 1 (1997)
- L. E. Shea, E. Sluzky, and M. L. F. Phillips, *J. SID*, **5/2**, 117 (1997)
- L. E. Shea, J. Mckittrick, and O. A. Lopez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3257 (1996)
- D. H. Jo, H. K. Jung, S. I. Seok, and D. S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 608 (1997)
- E. R. Leite, M. A. L. Nobre, M. Cerqueira, and E. Longo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2649 (1997)
- I. F. Chang, J. W. Brownlow, T. I. Sun, and J. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3532 (1989)