적색 안료인 탄탈륨 질화물(Ta_3N_5)의 특성에 도핑 물질 및 최종질화물의 산소/질소 함량이 미치는 영향

박은영 · 피재환* · 김유진 · 조우석 · 김경자
한국세라믹기술원 도자세라믹센터

Effects of Doping Elements and the Amounts of Oxygen/Nitrogen Contents in Final Nitrides on the Characteristics of Red Pigment of Tantalum Nitrides (Ta_3N_5)

Eun-Young Park, Jae-Hwan Pee*, Yoo Jin Kim, Woo-Seok Cho and Kyeong-Ja Kim

Whiteware Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
30 Gyeongchung Rd., Shindun-Myeon, Icheon-si, Gyeonggi-do, 467-843, Korea

(Received September 18, 2009; Revised October 1, 2009; Accepted October 19, 2009)

Abstract Tantalum nitrides (Ta_3N_5) have been developed to substitute the Cd based pigments for non-toxic red pigment. Various doping elements were doped to reduce the amount of high price Tantalum element used and preserve the red color tonality. Doping elements were added in the synthesizing process of precursor of amorphous tantalum oxides and then Tantalum nitrides doped with various elements were obtained by ammonolysis process. The average particle size of final nitrides with secondary phases was larger than the nitride without the secondary phases. Also secondary phases reduced the red color tonality of final products. On the other hand, final nitrides without secondary phase had orthorhombic crystal system and presented good red color. In other words, in the case of nitrides without secondary phases, doping elements made a solid solution of tantalum nitride. In this context, doping process controlled the ionic state of nitrides and the amount of oxygen/nitrogen in final nitrides affected the color tonality.

Keywords : Red pigments, Ta_3N_5 , Doping, Nitrides/Oxides, CIE Lab

1. 서 론

현재 적색 무기안료에 사용되는 물질(카드뮴, 산화납, 수은, 크롬 등)은 독성물질을 포함하기 때문에 RoHS(Restriction of Hazardous Substances: 위험물질 사용제한)으로 인해 사용이 제한되고 있다[1]. 이에 무독성 적색 안료로 나노급 산화철(α - Fe_2O_3) 등이 연구되고 있다[2]. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 이용하여 수열합성법에 의해 합성되는 나노급 산화철은 a^* 값이 33.1로 카드뮴계 적색($a^*=55$)에 비해 적색 발현이 미흡하다. 또한 나노 크기에서는 적색을 발현하나 소성시 서브 마이크로 크기로 입자가 성장함에 따라 갈색이

발현된다. 이에 탄탈륨계 물질을 이용한 무독성 적색 안료의 연구가 진행되고 있다[3-4]. 탄탈륨계 물질들은 질화열처리 온도 및 시간에 따른 결정구조의 변화에 따라 백색, 황색, 주황색, 적색, 갈색, 흑색 등의 다양한 색을 발현한다[5-6]. Ta_2O_5 (Orthorhombic)의 경우 백색을 발현하고, $TaON$ (Monoclinic)은 황색을 발현한다. Ta_3N_5 (Orthorhombic)는 적색을 나타내고, Ta_5N_6 (Hexagonal)는 흑색을 발현한다. 이에 도핑물질 첨가에 따른 최종질화물의 색상변화도 연구되고 있다[7]. 특히 Jansen[3]은 탄탈륨 산화질화물의 결정상(Monoclinic phase)을 유지하면서 도핑을 통해 황색에서 주황색, 적색까지 다양한 색을 발현하

*Corresponding Author : [Tel : +82-31-645-1426; E-mail : pee@kicet.re.kr]

는 $CaTaON$ 을 합성하고 평가하였다. 또한 Guenther[8]은 $Ta_{(3-x)}Zr_{(x)}N_{(5-x)}O_{(x)}$ 구조를 바탕으로 도핑원소인 Zirconium의 첨가량을 제어함으로써 색상발현에 미치는 영향을 화학양론적으로 논하였다. 도핑량의 변화는 CIE Lab값에 영향을 미쳤고, 이는 $Ta_{(3-x)}Zr_{(x)}N_{(5-x)}O_{(x)}$ 의 에너지밴드갭 변화에 기인한다고 평가하였다. Fang[9]은 $TaON$ 과 Ta_3N_5 의 산소/질소 함량이 색상에 미치는 영향을 화학양론적으로 평가하였다. 이러한 연구들에서는 산소/질소의 함량이 탄탈륨계 최종질화물의 색상에 미치는 영향은 알 수 있었지만, 최종질화물에서의 산소/질소의 함량을 제어할 수 있는 실측적인 연구가 부족하다. 또한 도핑원소의 차이가 탄탈륨 질화물의 결정구조의 변화 및 최종질화물의 질화도에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다. 이에 본 연구에서는 여러 가지 도핑원소에 따른 탄탈륨계 질화물의 결정상, 질화도 및 색상에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 특히 최종질화물의 색도에 영향을 미치는 산소/질소 함량과 도핑원소의 상관관계에 대하여 평가하였다.

2. 실험방법

질화반응을 촉진시키기 위해서 비정질 탄탈륨 전구체(Amorphous tantalum precursor)를 활용하였다. 탄탈륨 전구체는 염화탄탈륨($TaCl_5$, 99.8%, Sigma Aldrich), 염산(HCl , Assay 35%, Dae Jung Chemicals), 메탄올(CH_3OH , Assay 99.9%, Dae Jung Chemicals), 암모니아수(NH_4OH , Assay 27%, Dae Jung Chemicals), 무수에탄올(Ethanol Anhydrous, 94.9%, J.T. baker)을 사용하여 합성하였다. 출발물질을 합성하기 위해 염산 110 ml와 메탄올 24 ml를 혼합하여 5 mol%의 용액을 제조하였다. 이 용액에 염화탄탈륨 4 g을 첨가하여 500 rpm으로 교반하면서 산·염기반응을 위해 암모니아수 34 ml를 투입하였다. 암모니아수는 분당 1 ml씩 34 ml를 적정하여 중화하고 투입이 완료된 후 1 시간 동안 교반하였다. 산·염기반응의 부산물로 생성된 염화암모늄(NH_4Cl)을 제거하기 위해 무수 에탄올을 이용하여 3회 세정 처리하였다. 염화암모늄을 제거한 후 획득한 비정질 탄탈륨 전구체를 70°C에서 24 시간 건조시켰다. 이를 출발물질로 질화물을 합성하기 위해 질소(N_2)와 암모니아(NH_3) 가스분위기(0.5 L/min)의 전기로에서

1000°C의 온도에서 5 시간 동안 질화처리 하였다. 질화분위기 가스들은 400°C 부터 투입을 시작하여 질화처리가 완료된 후 400°C까지의 냉각과정 동안에도 유지하였다.

여러 가지 도핑원소를 첨가하여 제조된 탄탈륨 전구체가 최종질화물의 질화도 및 색도에 미치는 영향을 알아보기 위해 질산알루미늄($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98.0%, Dae Jung Chemicals), 질산바륨($Ba(NO_3)_2$, 98.5%, Dae Jung Chemicals), 질산칼슘($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, 98.5%, Sam chun Chemicals), 질산철($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99.0%, Kanto Chemicals), 질산마그네슘($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.0%, Junsei Chemicals), 질산지르코늄($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, 99.0%, Sigma Aldrich)이 도핑물질로 사용되었다. 이 도핑물질들은 염산과 메탄올이 혼합된 용액에 염화탄탈륨과 혼합되어 4 g 첨가되었다. 이 혼합 용액으로부터 암모니아수를 활용한 산·염화암모늄을, 염화암모늄을 제거하여 비정질 탄탈륨 전구체를 획득하였다. 여러 가지 도핑원소들이 첨가되어 제조된 탄탈륨 전구체로부터 질화물을 합성하기 위해 질소와 암모니아 가스분위기(0.5 L/min)의 전기로에서 동일한 조건으로 질화열처리하였다.

최종질화물의 결정상은 XRD(X-ray diffraction, Right D/max 2500 v/pc, Rigaku, Japan)로 평가되었고, 결정구조를 자세히 평가하기 위해 Rietveld 분석(Rietan-2000)을 활용하였다. 회절 패턴은 Pseudo-Voigt function을 기본으로 평가되었고, 신뢰성인자(R_{wp} , S)로 계산되었다. 신뢰성인자는 R_{wp} (Weighted pattern R-factor)=7.1%, R_e (Expected R-factor)=4.9%, S (Goodness of fit indicator)=1.4% 이다. 또한 도핑에 따른 최종질화물의 에너지밴드갭 변화를 알아보기 위해 PL(Photoluminescence, DARSA PRO-5200, PSI, Korea)을 활용하였고, 에너지밴드갭은 $E=h\nu=hc/\lambda$ (1 eV=1.601×10⁻¹⁹J)식으로 계산되었다. 최종질화물의 형상 및 크기를 관찰하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, JSM-6701F, JEOL, Japan)을 활용하였고, 산화거동을 평가하기 위해 TG-DTA(High Temperature Simultaneous Thermal Reaction Analyzer, DTG-60H, SHIMADZU, Japan)를 사용하였다. 또한 최종질화물의 산소/질소 함량 분석을 위해 O/N분석기(Oxygen Nitrogen Determinator, O/N-900, ELTRA, Germany)를 활용하였고, 측정된 산소 및 질소 함량은 전체 투입 질화물에 대한 질량

비로 평가되었다. 최종질화물의 색도변화를 CIE Lab Colorimeter(NR-3000, Handy Colorimeter, Japan)로 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

여러 가지 도핑 원소를 첨가하여 제조된 탄탈륨 전구체의 최종질화물 결정상 분석을 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)는 무도핑 전구체를 질화열처리하여 제조한 질화물의 결정상으로 사방정(Orthorhombic)의 Ta_3N_5 단일 결정상만이 관찰된다. 이에 반해 여러 가지 원소로 도핑(10 wt%)을 한 전구체들의 질화물들은 그림 1(b)에서와 같이 기본상인 Ta_3N_5 결정상이 나타나고, 동시에 여러 가지 2차상($BaTaON$, $TaCaO_2N$, $Ta_2FeN_{2.6}$, $TaON$, Ta_5N_6)들이 혼재되어 있

었다. 이 중 Ba^{2+} , Ca^{2+} 이 도핑된 최종질화물에서는 질화물뿐만 아니라 탄탈륨계 산화질화물인 $BaTaON$, $TaCaO_2N$ 상들이 관찰되었다. 이러한 결과들은 Ba^{2+} , Ca^{2+} 이 도핑된 전구체들이 질화열처리 공정에서 완전 질화가 되지 않았음을 의미한다. 또한 Fe^{3+} 이 도핑된 최종질화물의 경우에는 여러 가지 상(Ta_3N_5 , $TaON$,

Table 1. Secondary phases analyses of the final nitrides (1~10 wt%) (O: Secondary phases generated, X: Only Ta_3N_5 phase).

Contents (wt%)	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Zr^{4+}
1	X	X	O	X	X	X
5	O	O	O	X	X	X
10	O	O	O	X	X	X

Fig. 1. XRD patterns of the final nitrides. (a) Ta_3N_5 , (b) Ta_3N_5 doped by Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} (10 wt%) and (c) Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} (10 wt%)

Fig. 2. Morphologies of the final nitrides. (a) Ta_3N_5 doped by Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} (5 wt%) and (b) Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} (5 wt%)

$\text{Ta}_2\text{FeN}_{2.6}$ 과 Ta_3N_6 들이 혼재된 상태로 존재하였다. 그림 1(c)에서는 Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 10 wt%로 도핑된 최종질화물의 결정상을 나타내고 있다. 기본적으로 생성되는 Ta_3N_5 단일 결정상만이 형성되어 도핑원소들이 완전 고용되었음을 알 수 있었다. 이러한 도핑원소와 첨가량에 따른 결정상 결과를 표 1에 나타내었다. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 이 도핑된 최종질화물의 경우 주로 Ta_3N_5 결정상을 확인하였지만, 도핑량이 5~10 wt% 범위에서는 새로운 2차상들이 생성되었다. Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물들은 도핑량에 관계없이 2차상이 생성되지 않았으며 Ta_3N_5 의 단일 결정상으로 존재하였다.

여러 가지 도핑 원소가 5 wt% 첨가된 전구체들을 질화열처리한 최종질화물의 미세조직을 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)는 2차상을 생성한 도핑 원소별 최종질화물의 입자형상이고, (b)는 2차상을 형성하지 않은 도핑 원소별 최종질화물의 입자형상 결과이다. 전체적으로 1차 입자들이 응집된 상태로 관찰되었다. 무도핑 최종질화물의 경우 평균입도가 80 nm인 반면 도핑된 질화물들에서는 도핑 원소에 따라 차이가 발생하였다. 그림 2에서와 같이 2차상을 형성한 질화물들은 평균 입자크기가 99~145 nm로 성장하였고, 2차상을 형성하지 않은 질화물(54~77 nm)에 비하여 상대적으로 큰 입자로 관찰되었다. 2차상을 형성하지 않은 최종질화물에서는 도핑함량이 증가하여도 그 차이가 미미하였으며, Al^{3+} 이 도핑된 최종질화물의 경우 소량 감소하였다. 즉, Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 이 도핑된 탄탈륨 전구체를 1000°C에서 질화처리한 최종질화물은 Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} 의 원소들이 고용체를 형성하지 않아 입자간의 확산을 촉진시키는 2차상이 입자성장을 촉진하였다고 판단된다. 반면, Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑된 탄탈륨 전구체를 1000°C에서 질화처리한 최종질화물은 도핑 원소들이 치환형 고용체로 Ta 입자 내부에 편식고용되고 고용된 원소들이 입자간 확산을 억제시켜 입자성장을 억제한 것으로 사려된다.

각 도핑 원소들의 첨가량에 따른 최종질화물의 평균입도를 그림 3에 나타내었다. 2차상을 형성한 최종질화물에서는 도핑량이 증가함에 따라(1~10 wt%) 평균입도가 94~201 nm로 증가하였다. 특히 Fe^{3+} 이 도핑된 경우 입자성장을 촉진하여 평균입도가 가장 크게 나타났다. 이는 2차상을 형성하는 최종질화물의 도핑 원소(Melting point: Fe_2O_3 (1566°C), BaO (1923°C),

Fig. 3. Particle size of the final nitrides(1~10 wt%). (a) Ta_3N_5 doped by Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} (1~10 wt%) and (b) Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} (1~10 wt%)

CaO (2572°C)) 중 Fe^{3+} 의 융점이 가장 낮아 입자간의 확산현상이 가장 활발히 이루어져 입자성장에 영향을 미친 것으로 사려된다. 반면 2차상을 형성하지 않은 최종질화물은 입자간의 확산을 방해하여 입자성장이 억제되었고, 특히 Al^{3+} 의 입자성장억제가 가장 활발한 것으로 나타났다.

도핑 원소에 따른 최종질화물의 색상값을 표 2에 나타내었다. 표 2(a)에는 2차상이 생성된 최종질화물들의 색상 값을 도핑 원소와 첨가량 별로 나타내었고, 표 2(b)에는 2차상이 생성되지 않은 최종질화물의 색상을 나타내었다. 2차상이 생성된 Ba^{2+} , Ca^{2+} 이 도핑된 최종질화물의 경우 적색도의 지표인 a^* 값이 30 부근을 나타내며 황적색을 발현하였다. 이는 탄탈륨 질화물($L^*=49.7$, $a^*=53.0$, $b^*=52.2$)과 혼재된 2차상이 탄탈륨 산화질화물 형태로 존재하여 a^* 값이 저하된 것으로 판단된다. 즉, 탄탈륨 산화질화물은 일반적인

Table 2. CIE Lab values of the final nitrides.(a) Ta_3N_5 doped by Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+}

CIE Lab Contents (wt%)	Ba^{2+}			Ca^{2+}			Fe^{3+}		
	1	5	10	1	5	10	1	5	10
L*:(Lightness)	52.7	52.3	49.8	46.3	45.7	48.6	39.5	26.5	27.0
a*(-):Green,(+):Red	36.7	32.9	31.9	36.1	34.7	34.2	12.5	-2.9	-3.4
b*(-):Blue,(+):Yellow	41.1	39.8	35.9	33.1	32.1	32.8	17.5	3.2	-1.4

(b) Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+}

CIE Lab Contents (wt%)	Mg^{2+}			Al^{3+}			Zr^{4+}		
	1	5	10	1	5	10	1	5	10
L*:(Lightness)	46.2	45.1	43.7	43.7	47.5	48.1	52.2	54.3	58.0
a*(-):Green,(+):Red	48.9	52.0	55.2	44.7	44.3	40.2	47.4	51.2	44.7
b*(-):Blue,(+):Yellow	42.4	46.1	43.7	35.8	41.0	43.2	44.3	51.7	54.5

Table 3. Lattice information of the Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} .

Contents (wt%)	Mg^{2+}			Al^{3+}			Zr^{4+}		
	1	5	10	1	5	10	1	5	10
a [Å]	3.887	3.888	3.888	3.885	3.881	3.879	3.889	3.895	3.902
b [Å]	10.211	10.206	10.204	10.210	10.201	10.195	10.220	10.228	10.231
c [Å]	10.262	10.262	10.262	10.260	10.261	10.258	10.271	10.281	10.290
LV	407.267	407.247	407.162	417.011	406.219	405.626	408.264	409.511	410.791
Gap-Energy[eV]	2.201	2.201	2.201	2.201	2.199	2.196	2.201	2.203	2.206

로 황색을 발현하기 때문에[8] 2차상들이 산화질화물 형태로 나타나 적색도를 저하시킨 것으로 판단된다. 또한 도핑 원소의 첨가량이 증가할수록 산화질화물 형태의 2차상의 함량이 증가하여 적색도가 저하되었다. 반면 Fe^{3+} 의 경우, 1 wt%가 첨가되었을 때의 최종 질화물은 어두운 주황색($L^*=39.5$, $a^*=12.5$, $b^*=17.5$)을 나타내었으나 첨가량이 증가할수록 탄탈륨 질화물(Ta_3N_5) 외에 $\text{Ta}_2\text{FeN}_{2.6}$ 와 TaON , Ta_3N_6 이 존재하여 흑색을 발현하였다. 이는 흑색을 발현하는 $\text{Ta}_2\text{FeN}_{2.6}$ 와 Ta_3N_6 가 도핑원소 첨가량이 증가함에 따라 색상이 퇴색한 것으로 판단된다[10]. Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑되어 2차상을 생성하지 않는 최종 질화물의 경우 도핑량이(1~10 wt%) 증가하여도 a^* 값은 40 이상을 유지하며 적색을 발현하였다. 이 중 최종 질화물의 평균입자크기가 가장 작은 Al^{3+} 이 도핑된 최종 질화물의 색도는 도핑량이 증가함에 따라 a^* 값이 다소 감소하였다. 무도핑된 Ta_3N_5 와 유사한 입자 크기를 가진 Mg^{2+} 와 Zr^{4+} 은 도핑량 증가에 따라 소량의 변화가 나타났으나 높은 적색을 발현하였다. 이

중 Mg^{2+} 은 도핑량이 증가함에 따라 a^* 값이 증가되었으며, 10 wt% 첨가량에서 $a^*=55.2$ 의 높은 값을 나타내며 Cadmium-Red($L^*=41$, $a^*=55$, $b^*=58$)와 매우 유사한 적색을 발현하였다.

기본적으로 적색을 발현하고 2차상이 형성되지 않은 최종 질화물의 결정구조를 자세히 알아보기 위해 Rietveld법을 활용하여 표 3에 나타내었다. 2차상을 형성하지 않은 도핑원소의 최종 질화물들은 기본적으로 사방정(Orthorhombic)의 Ta_3N_5 단일상을 유지하고 있다. 그러나 표 3의 격자상수로 계산된 격자체적은 도핑 원소와 첨가량에 따라 변화함을 알 수 있다. 이온반경이 Ta^{5+} 보다 작은 Al^{3+} (0.054)은 첨가량이 증가할수록 격자체적이 감소하였고, Ta^{5+} 보다 큰 이온반경을 가지고 있는 Zr^{4+} (0.072)은 첨가량 증가에 따라 격자체적이 증가하였다. 반면 Mg^{2+} (0.072)의 경우 Ta^{5+} (0.064)보다 큰 이온반경을 가지고 있으나 격자체적의 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 격자체적의 변화는 고용체를 형성하는 도핑원소들의 이온반경뿐만 아니라 이온결합에서의 양이온과 음이온 간의 중성

Fig. 4. Thermo gravimetric analysis of the Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} . (a) TGA(10 wt%) and (b) Mass increase (1~10 wt%)

유지를 위한 산소이온의 도입으로 인해 변화된 것으로 판단된다[3, 8, 9]. 이는 에너지밴드 갭 값의 변화에서도 동일하게 나타났다. 표 3에서와 같이 최종질화물의 도핑함량이 증가함에 따라 Mg^{2+} 의 경우 에너지밴드 갭 값은 변화하지 않았으며 Al^{3+} 은 감소하였고, Zr^{4+} 는 증가하였다. 이는 도핑량 증가에 따른 격자제적과 에너지밴드 갭의 변화는 화학양론적으로 중성을 유지하려는 경향으로 인해 도입된 산소이온들에 의한 것으로 판단된다[8].

적색을 발현하면서 2차상을 생성하지 않는 최종질화물의 산화거동을 알아보기 위해 TG-DTA 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4(a)는 Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물들의 산화거동을 비교한 그래프이고, (b)는 산화에 따른 최종질화물들의 중량증가를 비교한 결과이다. Air 분위기에서 온도가 증가함에 따라 Mg^{2+} 이 도핑된(1 wt%) 최종질화물은 430°C에서 산화에 따른 중량증가가 나타났고, 5 wt%, 10 wt%에서는 445°C, 450°C에서 산화에 따른 중량증가가 나타나기 시작했다. Al^{3+} 이 도핑된 최종질화물은 첨가량이 1 wt%, 5 wt%, 10 wt%의 경우 산화시작점이 415°C, 424°C, 436°C로 상승하였다. Zr^{4+} 도 420°C, 426°C, 430°C에서 중량증가가 나타나 산화시작점이 상승되었음을 알 수 있다. 또한 Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물은 산화반응 완료에 의한 최종 중량증가비(10 wt%)는 각각 7.4%, 7.3%, 7.8%로 나타났다. 이들 최종질화물의 산화에 따른 중량증가를 도핑 원소의 첨가량에 따라 그림 4(b)에 나타내었다. Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물의 산화반응 완료에 의한 중량증가 변화는 첨가량에 따라 나타나지 않았으나 Mg^{2+} , Al^{3+} 은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 도핑원소에 따라 최종질화물의 산소/질소의 함량에 영향을 미치고, 이온결합에서 이온간의 중성을 유지하기 위한 산소의 유입에 기인하는 것으로 판단된다[8]. 또한 탄탈륨 질화물(Ta_3N_5)은 Air 분위기에서 온도가 상승하게 되면 탄탈륨 산화질화물(TaON)을 거쳐 탄탈륨 산화물(Ta_2O_5)의 결정상을 나타내기 때문에($\text{Ta}_3\text{N}_5 \rightarrow \text{TaON} \rightarrow \text{Ta}_2\text{O}_5$) 1000°C~1200°C에서 중량증가가 나타나는 것은 Ta_2O_5 가 100% 변화되지 않고 일부 안정한 TaON 이 잔류하여 1000°C 이상으로 온도가 상승함에 따라 산화되어 중량증가가 나타난 것으로 판단된다.

최종질화물의 산소와 질소가 색상에 미치는 영향을 평가하기 위해 O/N분석을 실시하여 표 4에 나타내었다. 무도핑 탄탈륨 질화물은 산소와 질소함량은 각각 0.9 wt%, 11 wt% 였다. Mg^{2+} 와 Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물은 무도핑 탄탈륨 질화물과 유사한 산소/

Table 4. Nitrogen/Oxygen analysis of the Ta_3N_5 doped by Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} .

Contents (wt%)	Ba^{2+}			Ca^{2+}			Fe^{3+}		
	1	5	10	1	5	10	1	5	10
Nitrides	11.44	10.95	10.78	10.84	10.09	8.76	11.09	10.96	10.59
Oxides	0.89	1.33	1.76	1.08	1.49	1.52	0.99	1.51	1.61

질소함량을 가졌으나 Al^{3+} 의 경우 질소함량이 10.7 wt%로 저하되었다. 또한 최종질화물의 도핑함량이 증가함에 따라 도핑 원소별 차이가 다소 나타나지만 산소함량은 증가하였고, 질소함량은 감소하였다. 이는 Ta 이온과 치환되어 첨가되는 도핑 원소들이 이온간 중성을 유지하기 위해 산소와의 결합을 선호하는 경향에 의한 것으로 판단된다[8]. 이와 같은 산소/질소함량은 색상 값에 영향을 미치는 것으로 나타났는데, 2차상이 생성된 최종질화물은 황적색, 어두운 주황색등을 발현하며 적색도가 퇴색되었다. 즉, Mg^{2+} 와 Zr^{4+} 가 도핑된 최종질화물의 경우 높은 질소함량으로 적색도가 높은 값을 유지하는 것이 가능하였고, Al^{3+} 은 질소함량이 8.7 wt%까지 크게 저하되며 적색도 또한 저하된 것으로 판단된다.

4. 결 론

여러 가지 도핑물질을 첨가하여 제조된 비정질 탄탈륨 전구체를 질화열처리하여 적색을 발현하는 탄탈륨계 질화물로 성공적으로 합성하였다.

1. Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물들은 2차상을 형성하지 않고 Ta_3N_5 의 단일결정상으로 나타났다.

2. Al^{3+} 이 도핑된 최종질화물의 평균입도는 54~65 nm로 무도핑 탄탈륨 질화물보다 감소하였으나, Mg^{2+} 와 Zr^{4+} 은 69~77 nm로 무도핑 탄탈륨 질화물과 유사한 입도를 나타내었다.

3. Mg^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} 이 도핑된 최종질화물은 적색을 발현하였고, Mg^{2+} 이 10 wt% 첨가된 경우 $a^*=55.2$ 로

Cadmium-Red와 유사한 높은 적색을 발현하였다.

4. 여러 가지 도핑 원소들이 첨가된 산소/질소함량은 질화물의 색상발현에 영향을 미쳤고, 특히 산소함량의 증가는 적색도 저하의 원인으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] W. U. Muller, C. Steffer and A. L. Joos: Toxicology., **4** (1990) 57.
- [2] H. Katsuki and S. Komarneni: J. Am. Ceram. Soc., **84** (2001) 2313.
- [3] M. Jansen, and H.P. Letschert: Nat. lett., **404** (2000) 980.
- [4] S. Bertaux, P. Reynders, J. M. Heintz and M. Lerch: Materials Science and Engineering., **121** (2005) 137.
- [5] D. Lu, G. Hitoki, E. Katou, J. N. Kondo, M. Hara and K. Domen: J. Chem. Mater., **9** (2004) 1603.
- [6] Stuart J. Henderson and Andrew L. Hector: J. Solid State Chemistry., **179** (2006) 3518.
- [7] J. Grins and G. Svensson: Journal of Materials Research Bulletin., **24** (2004) 801.
- [8] E. Guenther and M. Jansen: Journal of Materials Research Bulletin., **36** (2001) 1399.
- [9] C. M. Fang, E. Orhan, G. A. de Wijs, H. T. Hintzen, R. A. de Groot, R. Narchand, J.-Y. Saillard and G. de: J. Mater. Chem., **11** (2001) 1248.
- [10] N. Terao: Jpn. J. Appl. Phys., **2** (1971) 248.