

SnO₂ 코팅에 의한 저전압형 ZnS계 형광체의 합성조건

김강덕, 강승구, 김영진, 이기강, 김정환, 정영호, 박용규*, 한정인*, 조경익**

경기대학교 재료공학과

*전자부품종합기술연구소, **한국전자통신연구소

Synthesis of ZnS Phosphors for Low Voltage by SnO₂ Coating

KangDuk Kim, SeungGu Kang, YoungJin Kim, GiKang Lee,

JungHwan Kim, YoungHo Jeong, YongKuy Park*, JeongIn Han*, KyongIk Cho**

Department of Materials Engineering, Kyonggi University

*Korea Electronic Technology Institute

**Electronics & Telecommunications Research Institute

요 약 CRT용 고전압 형광체인 ZnS를 저전압용에 적용하기 위해 ZnS분말 표면에 졸-겔법으로 SnO₂ 코팅조건을 연구하였다. Sn의 코팅량은 Sn/ZnS=0.02~0.07 범위에서 변화시켰으며, 코팅된 ZnS분말의 열처리는 450~900°C/2hr 범위에서 수행하였다. Sn/ZnS=0.035일 때 최적의 코팅이 이루어졌으며, 과도한 열처리는 ZnS에서 ZnO로 상전이가 발생하므로 500~600°C정도가 안전한 조건임이 규명되었다. Sn량이 증가할수록 코팅된 ZnS의 형광강도는 감소하였으나 저전압 형광특성은 향상될 수 있는 가능성을 보여주었다.

Abstract The SnO₂ coating on ZnS phosphors for high voltage was tried to apply that phosphors into a low voltage usage. The Sn/ZnS ratio of 0.02 to 0.07 were examined and the heat treatment conditions used were 450~900°C/2hrs. The optimum coating condition was investigated as Sn/ZnS=0.035 and the over-heat treatment was proved to be harmful due to transition of ZnS to ZnO phase, so the heat treatment condition of 500~600°C was safe for ZnS phosphors. As the Sn-content increased, the intensity of PL decreased, but the possibility of improvement in low voltage CL characteristics was shown with addition of Sn.

1. 서론

최근에 FED는 차세대 full color 평판 디스플레이로 주목받고 있다. 이런 FED를 실용화하기 위해서는 500eV의 낮은 여기 에너지를 갖는 전자에 의해서도 충분한 형광특성을 갖는 형광체의 개발이 매우 중요하다. 기존의 CRT에 사용되는 형광물질은 높은 전기 저항성을 갖고 있어 낮은 여기전압에서는 표면에 전하축적 현상이 발생하게 되어 형광특성이 저하되므로 FED용으로는 적합하지 않다. 따라서 기존 형광물질을 FED에서 사용하기 위해서는 형광물질의 저항성을 낮추는 것이 필수적이다. 형광물질의 전기 저항성을 낮추기 위해 다음과 같은 방법들이 실험되어지고 있다. 첫째는 형광물질에 전도성 물질을 단순 혼합하는 방법이고, 둘째는 적절한 수준의 불순물을 형광물질에 도핑하는 방법 등이다. 본 실험에서는 졸-겔법을 이용하여 투명전도성 물질인 SnO₂를 CRT형광체인 ZnS 표면에 코팅함으로써 이를 FED용으로 적용하는 연구를 수행하기로 한다.

2. 실험방법

ZnS 분말에 SnO₂를 졸-겔법으로 코팅하는 공정을 Fig.1에 흐름도로 나타내었다. 본 실험에서 사용된 청색발광용 ZnS분말은 CRT용으로 입자크기는 2~10 μ m였으며 Sn의 출발원료로는 SnCl₄·4H₂O를 사용하였다. 먼저 ZnS를 증류수로 분산시킨 뒤 SnCl₄·4H₂O를 첨가하여, ZnS 분말이 완전히 분산 및 wetting될 때까지 강렬히 교반한다. 이후 CO(NH₂)₂를 첨가하여 중화반응을 유도함으로써 주석수화물이 ZnS분말 표면에 석출하여 코팅되도록 하였다. 이때 Sn의 첨가량은 Sn/ZnS 무게비가 0.02, 0.035, 0.07이 되도록 변화시켰고 ZnS/CO(NH₂)₂의 몰비는 0.5로 고정하였다. 이렇게 코팅된 ZnS분말은 수차례 수세하여 90 $^{\circ}$ C/24hr로 건조하였다. 건조된 ZnS 코팅분말은 450~900 $^{\circ}$ C범위에서 열처리한 뒤 XRD, SEM, DTA 및 PL, CL을 이용하여 그 물리·화학적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SnO₂ 코팅조건

ZnS 분말에 SnO₂가 코팅된 시편의 미세구조를 관찰한 SEM사진을 Fig.2에 나타내었다. Fig.2(a)는 순수한 ZnS입자로서 모양과 크기가 다양하며, 표면이 비교적 매끈하다는 것을 보여준다. (b)는 SnCl₄·4H₂O가 약 5wt% 코팅된 시편으로서 sub-micro정도의 작은 결정입자들이 ZnS표면에 석출되었음을 나타낸다. 그러나 석출결정이 ZnS 분말을 완전한 코팅하지 못하고 있음을 보여준다. 즉, 첨가량이 충분치 않은 것으로 판단된다. (c)는 ZnS에 SnCl₄·4H₂O를 약 10wt% 첨가한 시편으로서 ZnS 표면에 코팅이 상당히 이루어진 것을 확인할 수 있으며, 일부의 주석산화물이 응집된 상태로 ZnS 분말 사이에 존재함을 나타내고 있다. (d)는 SnCl₄·4H₂O가 약 20wt% 첨가된 시편으로서 ZnS 표면이 완전히 코팅되어있고, 과잉의 주석산화물이 입자와 입자사이에 응집체로 존재하고 있음을 보여준다. 이로서 코팅의 적정량은 SnCl₄·4H₂O가 약 10wt% 정도이며 이를 Sn원자비로 환산하면 약

3.5 wt%로 계산된다.

3.2 열처리 조건

Fig.3은 여러 시편의 열처리 조건에 따른 XRD결과이다. (a)의 경우 순수한 ZnS 시편으로서 450°C까지 열처리 하여도 상변화가 없었으나 500°C부터 ZnO 결정상이 나타남을 보여준다. 700°C 이상에서는 완전한 ZnO 결정상이 형성된다. (b)는 SnCl₄·4H₂O만을 CO(NH₂)₂로 중화시킨 후 열처리한 시편의 XRD 결과인데 열처리 온도가 증가할수록 peak의 강도가 커지며 700°C 이상에서는 SnO₂ 결정이 완전하게 성장되었음을 보여준다. Fig.3의 (c)와 (d)는 ZnS에 Sn이 각각 2wt%와 3.5wt% 코팅된 시편의 XRD결과로서 ZnS에서 ZnO로 상전이가 발생하는 온도가 600°C로서 순수 ZnS경우와 비슷한 상전이 온도를 나타내고 있다. 또한 2~3.5wt%의 첨가로는 XRD로 감지될 정도의 제2상이 나타나지 않음을 알수있다. Fig.4는 ZnS(blue)와 SnCl₄·4H₂O+CO(NH₂)₂의 TG·DTA 분석결과이다. ZnS의 경우 약 500°C부터 상변화를 일으키는 것을 알 수 있으며 이것은 Fig.3의 XRD결과를 통해서도 확인할 수 있다.

3.3 PL 및 CL분석

Fig.5는 Sn의 첨가량에 따른 ZnS의 PL특성을 측정한 결과이다. ZnS의 PL특성은 비형광물질인 Sn량이 증가할수록 PL강도가 저하되는 경향을 나타내었다. Sn이 7wt% 첨가된 경우 PL강도는 순수한 ZnS의 경우의 49%까지 저하되는 반면, 2wt% 첨가한 경우에는 86% 정도였다. 따라서 ZnS에 전도성 코팅을 할 경우 0.2~0.3 범위를 벗어나면 과도한 형광특성의 저하를 가져오므로 전도성과 형광특성과의 조건을 고려하여 적절한 첨가량을 선택해야 한다. Fig.6은 Sn변화량에 따른 ZnS의 CL특성을 측정한 결과이다. (a)는 전류를 1mA로 고정하고 가속전압을 증가시킨 경우이며, (b)는 전압을 1kV로 고정하고 가속 전류값을 증가시킨 경우이다. 두 경우 모두 전류 또는 전압이 증가함에 따라 형광휘도가 증가하는 경향을 보였다. 500eV이하에서의 휘도차이는 측정한계를 벗어나 측정하지 못하였으나 휘도 vs 전압 그래프를 보면 500eV 이하에서 그 감소경향이 바뀔 가능성을 나타내고 있어 향후 저전압용으로서의 연구가 더욱 필요하다.

4. 결론

- 1) ZnS표면에 Sn의 코팅상태는 Sn/ZnS 비가 증가할수록 향상되었으나 비값이 0.07로 증가되면 과량의 Sn 수화물이 입자들사이에 응집됨으로 그 비값은 0.02~0.035범위가 적당하였다.
- 2) 코팅된 ZnS 열처리 조건은 500~600°C가 최적이며, 그 이상 고온 열처리는 ZnS를 ZnO로 변화시키는 것으로 확인되었다.
- 3) Sn 코팅량이 증가할수록 ZnS의 PL특성은 감소하였으나 저전압에서는 효과적인 가능성을 보여주었다.

5. 참고문헌

1. H. Kominami, T. Nakamura, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka "Improvemt of Low Voltage Cathodoluminescent Properties of Zinc Sulfide Phosphors by Sol-Gel Method," Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35(1996).
2. R. Meyer: Proc. 10th Int. Display Res. Conf., Monterey, 1990, p. 374.
3. H. F. Gray: Proc. 14th Int. Display Res. Conf., Amsterdam, 1994, p.440.
4. S. Ito et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3995.
5. C. Feldman: Phys. Rev. 11 (1960) 455.
6. T. Nakamura, M. Kamiya and H. Watanabe "Preparation and Characterization of Zinc Sulfide Phosphors Coated with Barium Titanate Using Sol-Gel Method," J. Electrochem. Soc., 142(1995)

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 1997년도 "정보 통신용 FED 기술개발"의 위탁과제연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

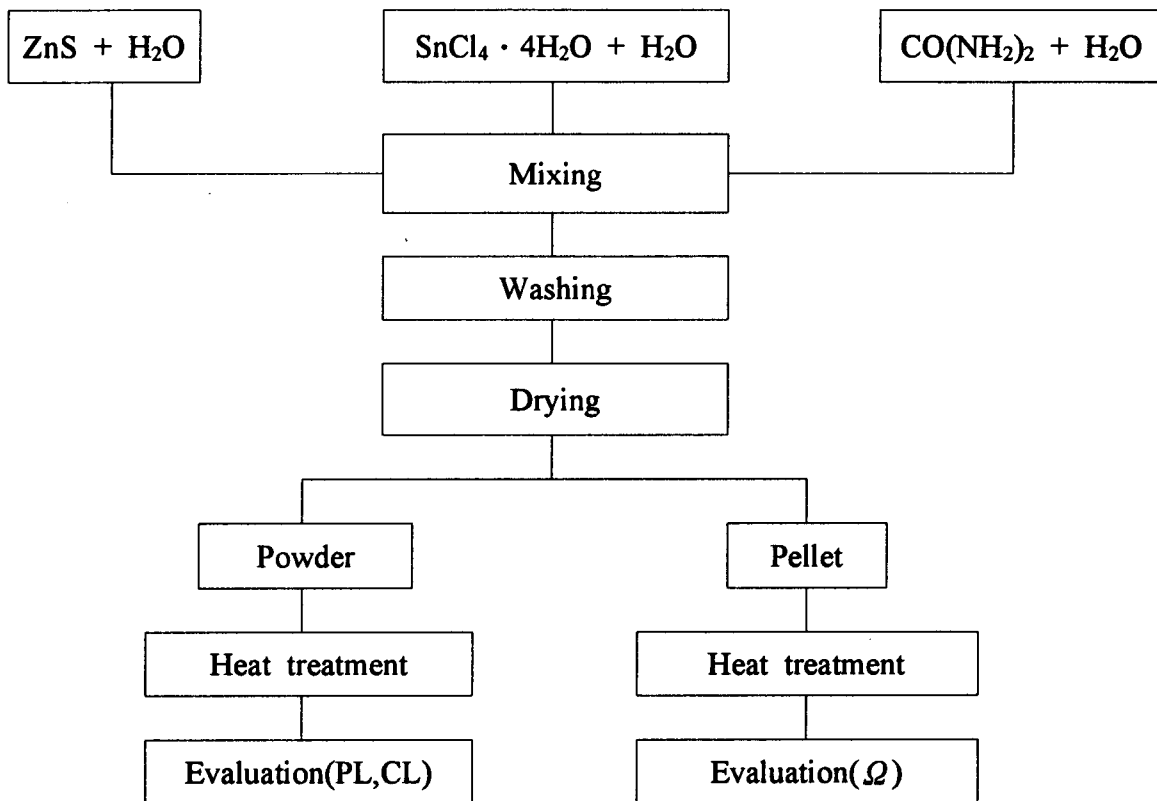
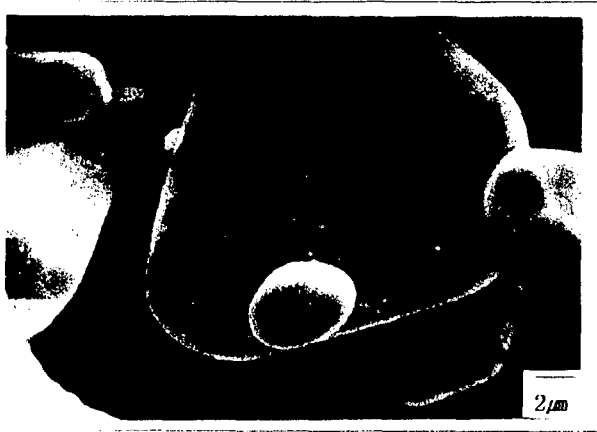


Fig.1 Flowchart for SnO₂ coating on ZnS phosphors



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.2 SEM photograph of (X 5000)

- (a) ZnS (blue)
- (b) ZnS (blue) + Sn(2wt%)
- (c) ZnS (blue) + Sn(3.5wt%)
- (d) ZnS (blue) + Sn(7wt%)

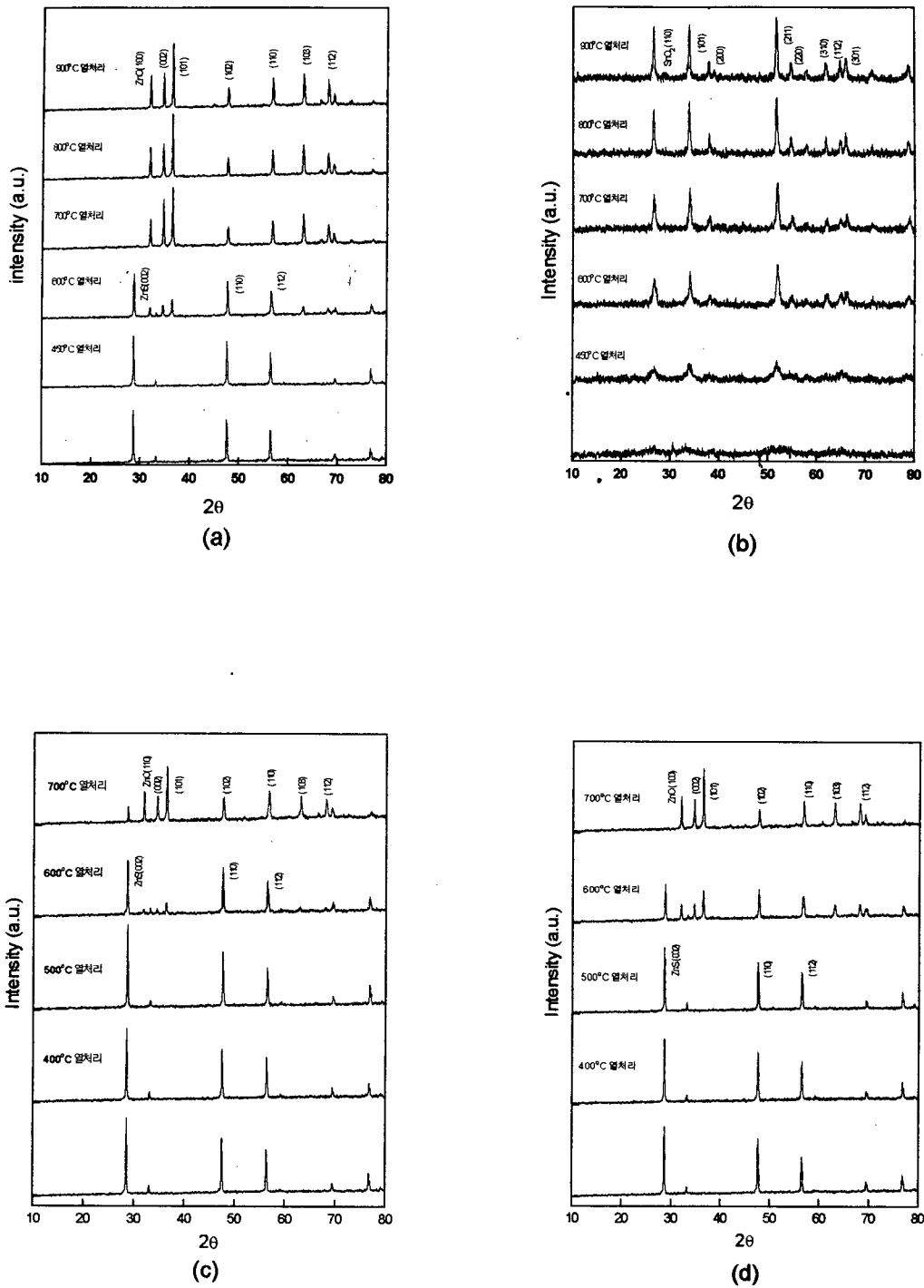


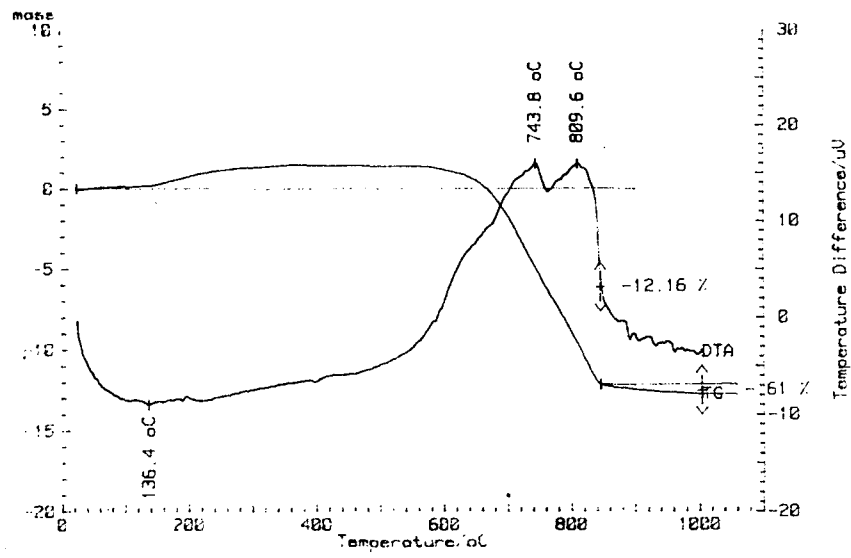
Fig.3 XRD pattern of

(a) ZnS(blue)

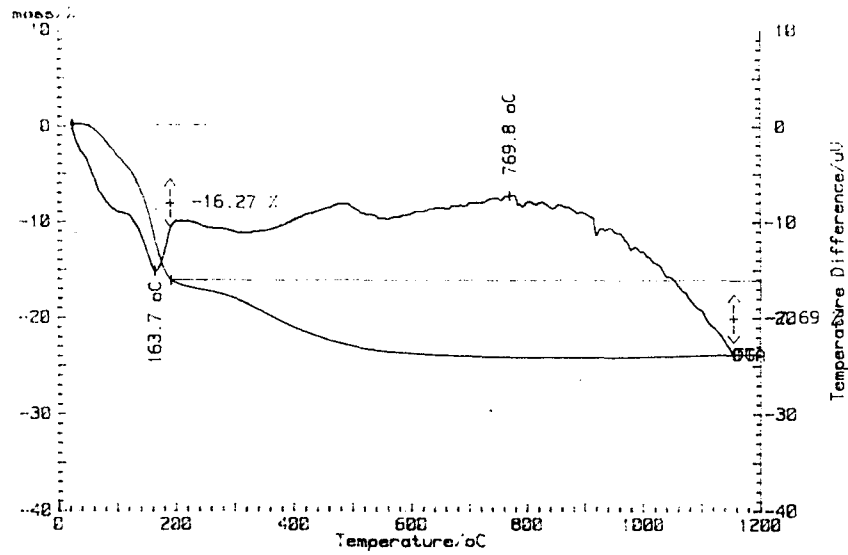
(b) SnCl₄ · 4H₂O + CO(NH₂)₂

(c) ZnS(blue) + Sn(2wt%)

(d) ZnS(blue) + Sn(3.5wt%)



(a)



(b)

Fig.4 TG · DTA curve of (a) ZnS (blue) (b) SnCl₄ · 4H₂O + CO(NH₂)₂

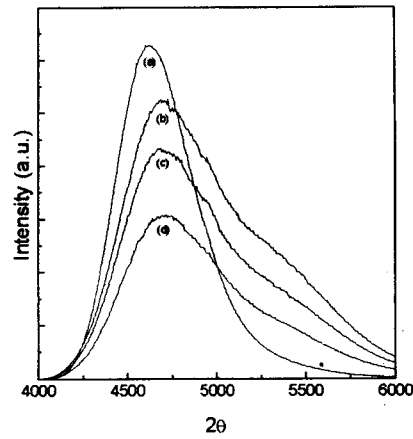


Fig.5 PL spectrum of

- (a) ZnS(blue)
- (b) ZnS(blue) + Sn(2wt%)
- (c) ZnS(blue) + Sn(3.5wt%)
- (d) ZnS(blue) + Sn(7wt%)

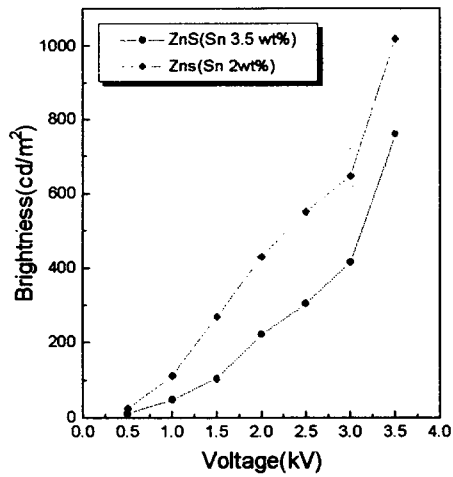


Fig.6 (a) Brightness of ZnS phosphors coated with SnO₂ by sol-gel method (Current=1mA)

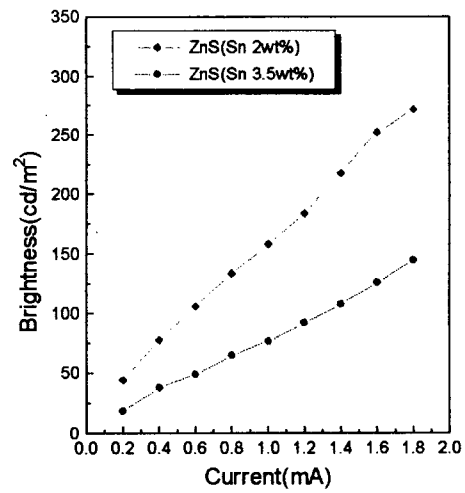


Fig.6 (b) Brightness of ZnS phosphors coated with SnO₂ by sol-gel method (Voltage=1kV)