

## 무기 ELD용 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 광학적 특성 연구

이학수, 곽지혜, 한상도, 한치환, 김정덕  
한국에너지기술연구원

### Optical Properties of ZnS:Mn,Cu,Cl Phosphor for Inorganic ELD

Hak-Soo Lee, Jihye Gwak, Sang-Do Han, Chi-Hwan Han, Jung-Duk Kim  
Korea Institute of Energy Research (KIER)

**Abstract :** Zinc sulfide is a well-known host material of phosphor emitting different radiations dependent on different doping impurities of metallic ion. It emits green, blue, orange-yellow or white colors by doping with activators such as copper, silver, manganese and so on. In this study, manganese, copper and chlorine doped ZnS phosphor (ZnS:Mn,Cu,Cl) was synthesized by solid-state reaction method. The optical properties were investigated according to different concentrations of sulfur and activators used during the synthesis process.

**Key Words :** phosphor, photo-luminescence (PL), electro-luminescence (EL), inorganic ELD

#### 1. 서론

현재 EL(electro-luminescence)은 LCD back-light용으로 사용되며 mobile phone, key-pad-light, PDA, pager, palmtop computer 등 여러 가지 첨단 정보통신 장치뿐 아니라 다양한 형태의 백색 광원 및 광고용 등으로 사용되고 있다. 간단한 제조공정에 의한 낮은 원가와 극한 환경에서도 구현 가능한 성능의 안정성 등이 타 디스플레이와 비교할 때 무기 EL의 두드러진 장점이다. 제조공정 중 박막(thin film) 공정이 필요한 유기 EL이나 TFT-LCD와는 달리 가격이 저렴한 후막(thick film) 공정만으로 제품을 만들 수 있다는 점도 무기 EL의 큰 장점이다.

형광체는 모체의 종류에 따라 크게 황화물계와 산화물계로 나누어지며, 무기 EL 소자에는 주로 황화물계 형광체가 사용된다. 그 중 넓은 에너지 밴드갭 및 청색영역의 발광특성을 나타내는 ZnS(zinc sulfide)는 현재까지 개발된 모체 중에서 발광효율이 가장 높은 물질로, 고온 소성에 안정하고 전이금속 및 희토류 금속 등 다양한 활성제를 첨가하여 녹색, 청색, 황색 등 여러 가지 색깔의 발광을 유도할 수 있으므로 CaS나 SrS 보다 황화물계 형광체의 모체로 가장 많이 사용되고 있다<sup>[1,2]</sup>. 본 실험에서는, ZnS 계 합성 방법 중 고상반응법을 사용하여 무기 ELD용 형광체를 합성하였다. 역사적으로 가장 오래 사용되어 온 이 방법은, 단순히 모체와 활성제 등을 혼합한 후 소성하는 간단하고 쉬운 공정으로 현재까지도 널리 이용되는 형광체 합성법이다<sup>[3]</sup>.

#### 2. 실험

D.I. water에 zinc sulfide (99%, 고려아연)와 manganese carbonate (MnCO<sub>3</sub>), copper sulfate (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) 및 용제 (NaCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)를 넣고 교반·혼합 후 건조시켰다. Zinc sulfide 양에 대해 10, 20, 32, 42 mol%의 sulfur가 첨가된 네 개의 시료를 따로 준비하여 alumina

crucible에 넣고 1150°C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성된 1차 형광체를 HCl, CH<sub>3</sub>COOH, KCN 수용액으로 차례로 세척한 후 90°C에서 10시간동안 진공 건조하였다. 여기에 copper sulfate, manganese carbonate, sulfur를 넣고 45분간 hand milling하였다. 이 때 copper sulfate와 manganese carbonate는 1차 형광체 양에 대하여 각각 0.2, 1.0 mol%와 1.4, 2.7, 3.4, 5.5 mol%로 다양하게 농도 변화를 주어 첨가하였다. Hand milling한 형광체를 alumina crucible에 넣고 750°C에서 2시간 동안 소성한 후 1차 소성 후와 동일한 세척·건조 과정을 거쳐 최종 생성물인 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체를 얻었다.

합성된 형광체의 분말 특성은 XRD pattern과 PL spectra 분석을 통해 연구하였는데, 모든 측정은 상온에서 행하였다. 실크스크린 인쇄방법(silk screen printing method)을 이용하여 EL 소자를 제작하고 합성된 형광체의 소자 내에서의 전계발광 특성을 측정·연구하였다.

#### 3. 결과 및 검토

NaCl, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O와 같은 용제의 첨가는 형광체가 소성되는 동안 그 입자의 성장을 돕는다. 이들은 녹는점 이상의 온도에서 ZnS와 화학적으로 쉽게 반응하여 ZnCl<sub>2</sub>를 만드는데, 끓는점이 732°C인 ZnCl<sub>2</sub>는 반응 용기 안에서 기체 상태로 존재하며 다른 ZnS 입자로 이동한다. 성장 중인 ZnS 표면에서 분해가 일어나면, S 가스와 반응하여 다시 ZnS로 되돌아가므로 결정이 성장하는 것이다. 반응 중 용제의 Cl<sup>-</sup>는 이와 같이 ZnS의 S<sup>2-</sup>와 치환되는 동시에 Zn vacancy를 생성하여 소성반응 중 물질 전달을 돕게 된다<sup>[4]</sup>. 이때 휘발로 인해 발생하는 ZnS의 sulfur 손실을 보상해주기 위해 1차 소성 시 sulfur를 첨가하게 되는데, ZnS 대비 20 mol%의 첨가농도 조건에서 합성된 형광체가 가장 만족할 만한 PL특성을 보임을 그림 1에 나타내었다.

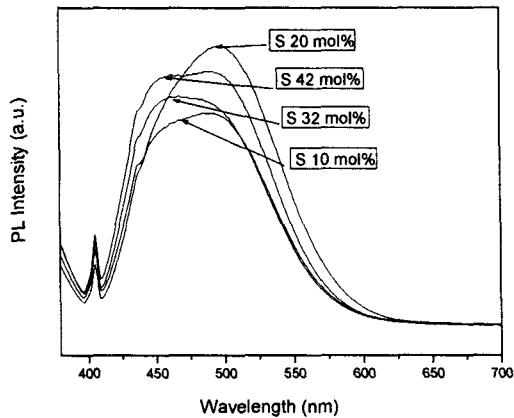


그림 1. 1차 소성 시 첨가된 sulfur 농도에 따른 ZnS:Mn, Cu,Cl 형광체의 PL Spectra.  
**Fig. 1.** PL spectra of ZnS:Mn,Cu,Cl with different sulfur concentrations.

그림 2는 1차 소성 시 20 mol% sulfur를 첨가한 시료에 2차 소성 시 sulfur 6.0 mol%, copper 1.0 mol%를 넣고 Mn 농도를 변화시킨 경우의 EL spectra를 나타낸 것이다. 2차 소성 시 첨가되는 Mn의 농도가 1차 생성물질 대비 5.5 mol%일 때 가장 우수한 휘도를 나타내며 주 파장 582 nm의 orange 발광현상을 보이는데, 이는 Mn 농도의 증가에 따라 에너지 전달 현상에 의해 Cu band가 약해지기 때문이다<sup>[2]</sup>.

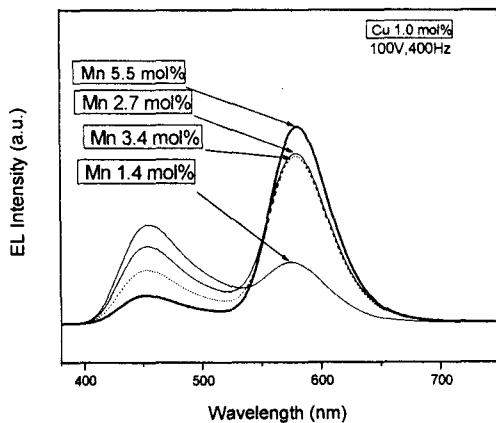


그림 2. Sulfur 6.0 mol%, copper 1.0 mol% 조건에서 Mn 농도에 따른 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 EL spectra.  
**Fig. 2.** EL spectra of ZnS:Mn,Cu,Cl with different Mn concentration with 6.0 mol% sulfur and 1.0 mol% copper.

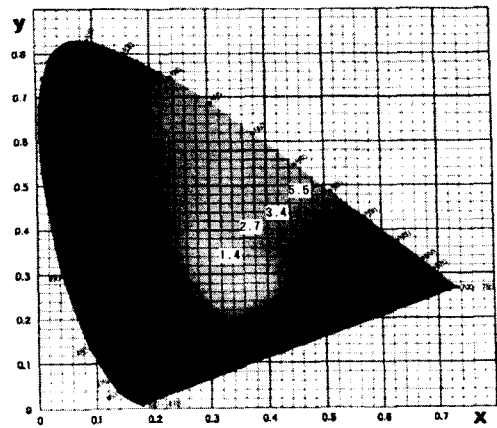


그림 3. ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 Mn 농도에 따른 색좌표.  
**Fig. 3.** EL color coordinates of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors with different Mn concentrations.

ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 색좌표는 그림 3에 표시된 바와 같이 Mn 첨가농도 증가에 따라 오른쪽으로 이동하여, 최대 휘도조건에서  $x=0.4669$ ,  $y=0.4990$ 이 된다. Mn 첨가량의 증가에 따른 이러한 색좌표의 이동도 휘도 증가에 대한 설명을 뒷받침해 준다.

#### 4. 결론

합성된 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체는 1차 소성 시 sulfur의 첨가농도 20 mol%일 때 가장 우수한 PL 특성을 나타내었고, sulfur 농도에 따라 발광 파장이 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 합성된 형광체로 제작된 소자는, 2차 소성 시 첨가된 Mn 농도 증가에 따른 EL 휘도의 증가를 보였으며, Mn 첨가농도 5.5 mol%에서 가장 우수한 광학적 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] B.E. Hunt and A.H. McKeag, "Method of Making Electroluminescent Zinc Sulfide Phosphor", US patent 2,743,238, 1956.
- [2] G. Blasse and B.B. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994.
- [3] 이유희, 석사논문, "무기 ELD용 ZnS:Cu,Cl 형광체 합성 및 발광 특성 연구", 충남대학교, 2005.
- [4] A. Wold and K. Dwight, "Solid State Chemistry", Chapman & Hall Inc., New York, 1993.