

## 활성제 $\text{Cu}^{2+}$ 및 $\text{Mn}^{2+}$ 도핑농도에 따른 $\text{ZnS:Mn,Cu,Cl}$ 형광체의 광학적 특성

한상도 · 권애경 · 이학수 · 한치환 · 김정덕 · 곽지혜<sup>†</sup>

### The optical properties dependent on different doping concentrations of activators $\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Mn}^{2+}$ in $\text{ZnS:Mn,Cu,Cl}$ phosphor

Sang-Do Han, Ae-Kyung Kwon, Hak-Soo Lee, Chi-Hwan Han,  
Jung-Duk Kim, and Jihye Gwak<sup>†</sup>

#### Abstract

Manganese, copper and chlorine-doped ZnS phosphors ( $\text{ZnS:Mn,Cu,Cl}$ ) were synthesized through solid-state reaction. Manganese was added in the range of amount 1.4~5.3 mol % to ZnS phosphors containing 0.2 or 1.0 mol % of copper and a small amount of chlorine. As-synthesized phosphors showed a spherical morphology with a mean size of ~20  $\mu\text{m}$  and structural properties of Wurtzite, which were identified by SEM and XRD, respectively. Optical properties of  $\text{ZnS:Mn,Cu,Cl}$  synthesized with various concentrations of activators were analysed by both of PL and EL spectra. Samples mainly showing only 580 nm-orange emission by 380 nm-UV excitation gave different EL spectra of blue, green, and orange emissions at 450, 480 and 580 nm, respectively, depending on concentrations of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ .

**Key Words** :  $\text{ZnS:Mn,Cu,Cl}$ , phosphor, activator, photoluminescence (PL), electroluminescence (EL)

#### 1. 서 론

3.7-3.8 eV의 높은 에너지 밴드 갭을 갖는 ZnS는 II-VI족 화합물 반도체로서 청색영역의 자발광 특성을 나타내는 일종의 광 · 센서재료이다.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ 와 같은 전이금속이나  $\text{Eu}^{3+}$ 와 같은 희토류 금속의 다양한 활성제를 첨가하여 청색, 녹색, 황색, 적색 등 다양한 발광색을 유도할 수 있으므로, photoluminescence(PL) 및 electroluminescence(EL)와 같은 여러 여기 조건에서 우수한 특성을 보이며 CRT 및 EL용 형광체 등에 널리 사용된다<sup>[1]</sup>.

여기된 에너지를 흡수하여 활성제로 전이하는 역할을 하는 발광모체인 ZnS는 특히 모체 자체의 결정구조와 자체 결합에 따라서 형광체의 휘도 및 안정성에 많은 영향을 미치는데 일반적으로 FCC(face centered cubic, zinc blende)와 HCP(hexagonal close packed, wurtzite) 구조를 지닌 다상 물질로 소성온도에 따라 결정구조가

변화하므로 그 합성공정의 최적화가 매우 중요하다<sup>[2-4]</sup>.

활성제(activator)는 가시광선 영역에 해당하는 에너지 준위를 가지고 모체로부터 에너지를 전달받아 발광하는 이온으로, 여기된 에너지는 활성제의 valence band와 conduction band 간의 에너지 전이에 의해 빛을 흡수하고 방출한다. 모체의 양이온과 크기가 비슷해야 격자 불일치로 인한 결정의 변형을 방지할 수 있어 에너지 손실을 최소화 할 수 있으며, 첨가되었을 때의 최적 전자배치는 광학적 효율이 가장 큰 형태를 취해야 한다. 주로 Cu, Ag, Mn 등의 금속이온이나 Sm, Tb, Dy, Pr의 희토류 원소들이 ZnS 형광체의 활성제로 사용된다. 부활성제(co-activator)로는 Al, Cl, F 등이 대표적이는데, 소량의 첨가로 소성과정에서의 전이보상을 일으켜 결정성장을 돕고 발광중심 형성과정에서 ZnS 격자 사이에 들어가 발광현상을 일으키는 매우 중요한 역할을 한다<sup>[5]</sup>.

Mn을 활성제로 하는 황색 발광 형광체인  $\text{ZnS:Mn}$ 에 대한 color filter의 사용은 백색 발광소자에 R·G·B color filter를 조합하는 방법과 함께 EL 소자의 총 천연 색 발광을 위한 기술로 널리 알려져 있으나, color filter

한국에너지기술연구원 (Korea Institute of Energy Research (KIER))

<sup>†</sup>Corresponding author: bleucoeur@kier.re.kr

(Received : February 1, 2006, Accepted : March 23, 2006)

의 낮은 광투과도에 의한 device내에서의 발광효율 저하를 고려할 때 우수한 천연색 소자 구현을 위해서는 형광체의 고성능화가 매우 중요하며, 활성제의 농도변화를 포함하여 여러 조건에 따른 발광재료의 특성이해 및 합성공정 최적화를 위한 연구가 선행되어야 한다.

이에 본 논문에서는, 활성제 Mn과 Cu의 도핑농도를 변화시키면서 백색 또는 황색 구현이 가능하고 ZnS: Mn보다 고효율 형광체<sup>[6]</sup>로 알려진 ZnS:Mn,Cu,Cl를 고상반응법으로 합성하여 활성제의 농도에 따른 구조적 · 광학적 특성변화를 알아보았다.

## 2. 실험 방법

ZnS(고려아연, 입경 3~5  $\mu\text{m}$ )에 0.04 mol %  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 ZnO를 넣고 용제(flux)로 NaCl,  $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 넣은 후 D.I. water와 함께 30분간 교반하였다. 수분제거를 위해 130 °C에서 10시간 동안 건조시킨 후, 황(S)분말을 넣고 1100 °C에서 2시간 동안 1차 소성하였다. 소성된 1차 형광체를 염산, 아세트산, 시안화칼륨 수용액 및 뜨거운 물로 세척하여 미반응물, 불순물, 잔존물 등을 제거한 후 90 °C에서 10시간 동안 진공건조하였다.

ZnO와 황분말을 건조된 시료와 섞은 후, 다양한 농도의 Cu와 Mn을 첨가하여 여덟개의 시료를 얻었다 (Cu: 0.2와 1.0 mol %; Mn: 1.4, 2.7, 3.4, 5.3 mol %) (표 1). 얻어진 시료들은 750 °C, 2시간의 2차 소성과 2차 세척 과정을 거쳐 90 °C에서 10시간동안 진공건조되었다.

XRD, SEM, PL, EL 및 색좌표 분석 등을 통해, 합성된 형광체의 결정구조, morphology, 발광특성 등을 비교 · 연구하였다. 이 시료들에  $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$  파장의 UV를 조사하여 PL 스펙트럼을 얻고, 그 시료들로 EL 소자를 제작하여 EL 특성을 평가하였는데, 상세한 관련 설명은 참고문헌<sup>[7]</sup>에 제시된다.

표 1. 합성된 ZnS:Cu,Mn,Cl 형광체 시료 8개의 활성제 도핑농도 (mol %)

Table 1. Doping concentrations of activators  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in eight samples of synthesized ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors (mol %).

		Samples							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1st sintering	$\text{Cu}^{2+}$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	$\text{Mn}^{2+}$	0	0	0	0	0	0	0	0
2nd sintering	$\text{Cu}^{2+}$	0.2	0.2	0.2	0.2	1.0	1.0	1.0	1.0
	$\text{Mn}^{2+}$	1.4	2.7	3.4	5.3	1.4	2.7	3.4	5.3

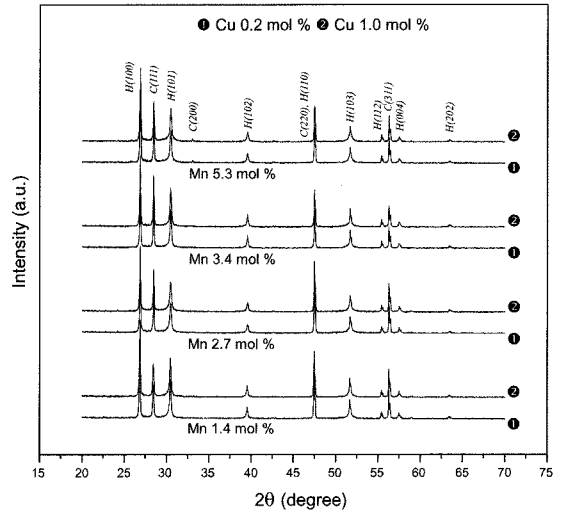


그림 1. 활성제 Cu, Mn의 도핑농도 변화에 따른 ZnS:Mn, Cu,Cl 형광체의 X선 회절 패턴:  $H(hkl)$  - hexagonal peaks;  $C(hkl)$  - cubic peaks

Fig. 1. XRD patterns of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors as a function of the concentrations of activators  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$ :  $H(hkl)$  - hexagonal peaks;  $C(hkl)$  - cubic peaks.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 합성된 ZnS:Mn,Cu,Cl의 Cu와 Mn 도핑농도에 따른 XRD pattern으로, hexagonal에서 cubic으로의 ZnS 위상변이가 일어나지 않고, 두 상이 혼재된 구조로 나타났다. 발광체에 생성된 Cu는 모체의 양이온 자리에 도핑되는데, 1차 소성 시 혼합한 0.04 mol %의 Cu 농도는 hexagonal 구조보다 더 많은 Zn 양이온 자리를 가지는 cubic 구조 생성에 불충분하여 전반적으로 hexagonal 상이 얻어진 것으로 보인다. Mn과 Cu의 농도 증가에 따라 (111), (220)의 cubic peak이 다소 줄어들면서 (101), (110)의 hexagonal peak이 우세해 짐

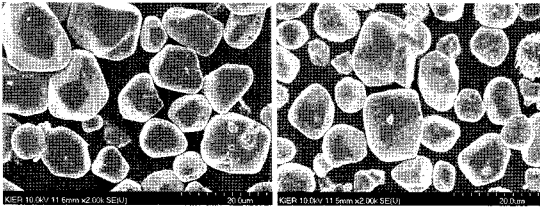


그림 2. 합성공정에 따른 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 주사전자현미경 사진 (왼쪽: 1차 소성 후; 오른쪽: 2차 소성 후)

Fig. 2. SEM images of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors after 1st sintering (left) and 2nd sintering (right) process.

을 볼 수 있는데, 이는 발광중심으로 사용된 Cu와 Mn의 일정 농도 이상에서 상대적으로 어느 한쪽의 치환 정도가 높아지고 다른 한쪽 이온은 끼어들기 자리에 위치하게 되어 ZnS 격자구조의 찌그러짐을 초래하는 것으로 여겨지나, peak들의 크기 차이가 현저하지 않으므로 그 영향은 미미한 것으로 보인다<sup>8)</sup>.

그림 2는 1차와 2차 소성된 형광체의 SEM 사진이다. 대개 구형의 형광체 morphology를 가지며 전반적으로 약 20 μm 이하의 입자크기로 EL소자 제작에 적합하다. 1차 소성(1100 °C) 후 형성된 입자는 반응하지 않고 남아있던 flux가 세척과정에서 제거됨으로 결정표면이 깨끗해졌으나 2차 소성 후에는 결정 크기에 큰 변화가 없는 반면 표면이 매끄럽지 못함을 보이는데, 이는 750 °C의 낮은 소성온도로 인해 소성 전 혼합 과정에서 첨가한 물질이 녹지 못하고 결정표면에 남게 되기 때문이다.

Cu와 Mn 농도변화에 따른 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체의 PL 스펙트럼이 그림 3에서 보여진다. 발광중심인 Mn에 의해 580 nm에서 단일 파장으로 황색 발광을 하며, PL 여기광인 380 nm의 저에너지 UV 광원이 blue band를 여기시킬 충분한 에너지를 가해줄 수 없기 때문에, 480 nm에 위치한 Cu band는 Mn 농도의 증가에 따라 에너지 전달 현상으로 인해 약하게 관측된다. 전반적으로 Mn 농도 증가에 따라 황색발광의 PL 휘도가 증가하고 Cu 농도변화에 따른 PL 휘도 변화는 그리 크지 않으나, 미미한 차이를 모두 고려할 때 실험군내에서의 최대 PL 휘도를 위한 도핑 농도조건은 Cu 0.2 mol %와 Mn 3.4 mol % 였다. 이 조건에서 가장 선명한 황색 발광을 보임을 그림 4의 색좌표에서 확인할 수 있다.

반면, PL 현상과는 달리 고에너지의 여기광이 가해지면 blue emission이 활성화됨을 그림 5의 EL 측정결과를 통해 알 수 있는데, 이는 EL과 PL 현상의 광 방출은 동일하지만 여기나 에너지 전달과정이 상이함

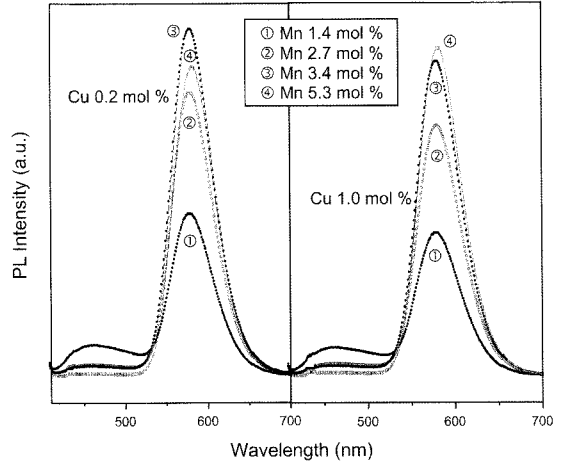


그림 3. 활성제 Cu, Mn의 도핑농도 변화에 따른 ZnS:Mn, Cu,Cl 형광체의 PL 스펙트럼 (λ<sub>exc</sub>=380 nm)

Fig. 3. PL spectrum of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors as a function of the concentrations of activators Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> (λ<sub>exc</sub>=380 nm).

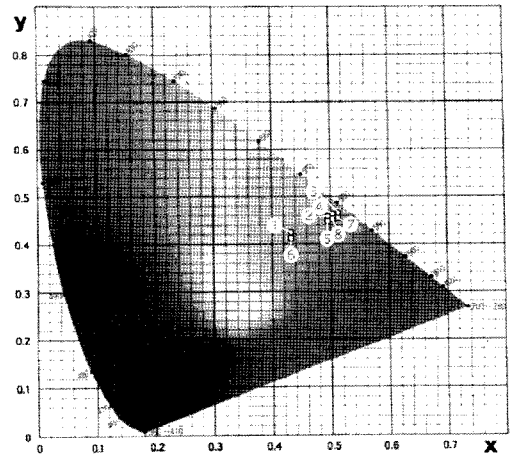


그림 4. 활성제 Cu, Mn의 도핑농도 변화에 따른 ZnS:Mn, Cu,Cl 형광체의 PL 색좌표 (도핑농도에 따른 시료번호는 표 1 참조)

Fig. 4. PL color coordinates of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors as a function of the concentrations of activators Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> (See Table 1 for sample numbers according to doping concentrations)

서 기인한다<sup>8-10)</sup>. EL은 발광중심의 직접 충격 여기와 모체 격자의 충격 이온화의 두 가지 여기 과정을 통해 광 방출이 일어나는 반면, PL은 발광중심 내부에서의 흡수, 완화 및 발광과정으로 진행되며 외부 전기장에 의한 영향을 받지 않는다. 따라서 EL 스펙트럼은 ZnS 모체의 띠틈 흡수띠에 해당하는 330 nm와 Mn 중심에

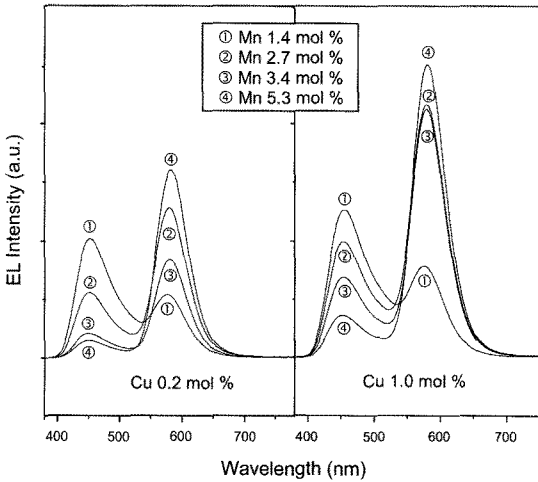


그림 5. 활성제 Cu, Mn의 도핑농도 변화에 따른 ZnS:Mn, Cu,Cl 형광체의 EL 스펙트럼 (구동조건: 100 V, 400 Hz)

Fig. 5. EL spectrum of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors as a function of the concentrations of activators Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> (operating condition: 100 V, 400 Hz).

의한 380 nm, 두 파장 모두에서 에너지를 흡수하여 광 방출이 일어나기 때문에 항상 450 nm와 580 nm의 두 발광 peak을 지니는 반면, PL 스펙트럼은 발광중심인 Mn에서 빛을 흡수하여 방출하므로 580 nm에서만 강한 발광 peak을 지닌다.

위에서 언급한 바와 같이 그림 5의 EL 스펙트럼에서는, 충분한 에너지의 고에너지 전계로 Cu에 의한 좌측의 발광밴드가 살아남을 볼 수 있는데, 이는 Cl<sub>s</sub> → Cu<sup>+</sup><sub>Zn</sub> 전이에 의한 청색밴드와 Cl<sub>s</sub> → Cu<sup>2+</sup><sub>Zn</sub> 전이에 의한 녹색밴드의 중첩으로 이루어진다. 이에 의해, Mn 농도가 1.4 mol %인 경우 백색계열 발광이 구현되는데, 1.0 mol %로 Cu 농도가 높은 경우 0.2 mol %의 저농도 Cu 시료에 비해 황색밴드의 기여도가 높아져서 백색이 좀더 선명해지며 이는 450 nm의 Cu 발광밴드가 Mn 밴드로 흡수되는 에너지 전이(energy transfer) 효과 때문이다. Mn 농도가 2.5 mol % 이상이 되면 첨가된 Cu 농도와 무관하게 강한 발광중심으로 작용하여 580 nm에서의 황색 발광이 확실히 우세해지는 것을 볼 수 있는데 이는 Mn<sup>2+</sup>의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 전이에 의한 것이다<sup>[11-14]</sup>. 그림 6의 색좌표는 Mn 농도 증가에 따른 적색편이 현상과 함께 위의 현상들을 더욱 명확하게 나타내어주며, EL 특성을 위한 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체 활성제의 Cu 및 Mn 농도 최적조건은 각각 1.0 및 5.3 mol %로 PL의 경우와는 다름을 알 수 있다.

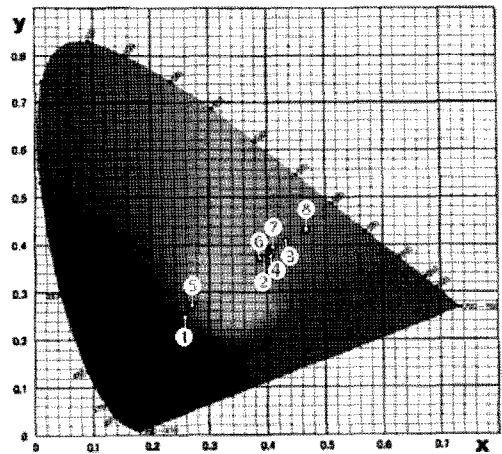


그림 6. 활성제 Cu, Mn의 도핑농도 변화에 따른 ZnS:Mn, Cu,Cl 형광체의 EL 색좌표 (도핑농도에 따른 시료번호는 표 1 참조)

Fig. 6. EL color coordinates of ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors as a function of the concentrations of activators Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> (See Table I for sample numbers according to doping concentrations).

#### 4. 결 론

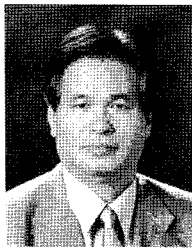
본 연구에서는 활성제인 Cu와 Mn의 도핑농도를 변화시켜 가며 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체를 고상반응법으로 합성한 후 이의 PL 및 EL 특성을 살펴보았다. ZnS:Mn,Cu,Cl은 이미 알려진 황색 발광물질이지만, 불순물의 농도 변화만으로 새로운 EL용 백색 발광체의 구현이 가능했다.

주어진 활성제 농도 범위 내(Cu 0.2, 1.0 mol %, Mn 1.4-5.3 mol %)에서, 낮은 Mn 도핑농도는 백색 EL 발광특성을 나타내었으나 Mn 농도가 높아질수록 적색편이하여 황색 발광현상을 보이고 그 특성 및 휘도가 개선되었으며, Cu의 농도증가는 백색이나 황색의 EL 특성 양쪽 모두를 개선시켰다. 그러나, 지나친 활성제의 첨가는 농도소광에 의한 휘도 감소를 일으킬 수 있으므로 더 미세하고 광범위한 농도범위에 대한 연구와 함께 형광체 발광특성에 영향을 미치는 다른 인자들에 대한 연구가 진행 중에 있으며 이를 통해 각 응용에 필요한 최적조건들을 얻을 수 있을 것으로 본다.

#### 참고 문헌

[1] 장보현, 강의덕, "ZnS 형광체의 Photoluminescence", 새물리, 제14권, 제4호, pp. 179-185, 1974.

- [2] S. Shionoya and W. M. Yen, Phosphor Handbook, CRC Press, New York, 1999.
- [3] 권애경, 한상도, 박홍이, 김중수, 김정덕, “ZnS:Mn,Cu, Cl 형광체의 Copper와 Manganese 농도에 따른 광학적 특성”, 한국센서학회 종합학술대회 논문집, 제 16권, 제 1호, pp. 229-230, 대전, 한국, 2005.
- [4] 장미연, 한상도, 이학수, 김정덕, 이범석, “ZnS:Mn,Cu 형광체의 Copper와 Sensitizer 농도에 따른 특성변화”, 한국센서학회 종합학술대회 논문집, 제 16권, 제 1호, pp. 231-232, 대전, 한국, 2005.
- [5] G. Blasse and B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Verlin-Heidelberg, 1994.
- [6] L. Yu, M. Senna, and S. Takahashi, “Change in the EL characteristics by Cu-coating of ZnS:Mn”, Mater. Res. Bull., vol. 30, no. 3, pp. 299-305, 1995.
- [7] 권애경, 석사학위논문, ACEPEL용 ZnS:Mn,Cu,Cl형광체의 합성 및 발광 특성 연구, 연세대학교, 2006.
- [8] Korea Institute of Science and Technology, Development of White-Light Emitting EL Display Device, KIST, 1997.
- [9] Y. A. Ono, Electroluminescent Displays, World Scientific Publishing, 1995.
- [10] J. S. Kim, J. S. Kim, T. W. Kim, H. L. Park, Y. G. Kim, S. K. Chang, and S. D. Han, “Energy transfer among three luminescent centers in full-color emitting ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> phosphors”, Solid State Comm., vol. 131, no. 8, pp. 493-497, 2004.
- [11] J. Lambe and C. C. Klick, “Model for luminescence and photoconductivity in the sulfides”, Phys. Rev., vol. 98, no. 4, pp. 909-914, 1955.
- [12] M. Tabei and S. Shionoya, “Mechanism of infrared stimulation and quenching in ZnS:Cu,Al phosphors”, J. Luminescence, vol. 15, no. 2, pp. 201-215, 1977.
- [13] H. B. Bebb and E. W. Williams, Photoluminescence 1. Theory, Academic Press, New York and London, 1972.
- [14] X. Lu, C. Chen, S. Husurianto, and M. D. Koretsky, “Effect of chloride on the photoluminescence of ZnS:Mn thin films”, J. Appl. Phys., vol. 85, no. 8, pp. 4154-4159, 1999.



한상도 (Sang-Do Han)

- 『센서학회지 제4권 제4호』 p. 22 참조
- 1994년 Univ. Bordeaux I (프랑스) (이학박사)
- 1978년~1980년 LG 반도체 근무
- 1990년~ 전자기술사
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 책임연구원
- 현재 충남대학교 전자공학과 겸임교수
- 현재 한국센서학회 부회장



권애경 (Ae-Kyung Kwon)

- 2006년 연세대학교 물리 및 응용물리학과 (이학석사)
- 현재 삼성SDI 연구원



이학수 (Hak-Soo Lee)

- 2004년 인하대학교 재료공학과(공학사)
- 현재 연세대학교 재료공학과(석사과정)



한치환 (Chi-Hwan Han)

- 2001년 고려대학교 화학과(이학박사)
- 2003년 Univ. Bordeaux I (프랑스) (박사 후 연구원)
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 선임연구원



김정덕 (Jung-Duk Kim)

- 1976년 서울대학교 화학공학과(공학사)
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 선임연구원



곽지혜 (Jihye Gwak)

- 2003년 Univ. Montpellier II (프랑스) (이학박사)
- 2005년 물질·재료연구기구(NIMS) (일본)(박사 후 연구원)
- 현재 한국에너지기술연구원 광·전기소재연구센터 선임연구원