

ACPEL용 ZnS:Cu 청색 형광체의 인위적 결함 형성에 따른 결정 상 변화 및 EL 특성

이명진[†] · 전애경 · 이지영 · 윤기현*

선진화학(주) 연구소

*연세대학교 세라믹공학과

(2004년 4월 1일 접수; 2004년 4월 15일 승인)

Characteristics on EL Properties and Phase Transformation Caused by Artificial Defects on the ZnS:Cu Blue Phosphor for ACPEL

Myoung Jin Lee,[†] Ae Kyoung Jun, Ji Yeong Lee, and Ki Hyun Yoon*

R&D Center, Sunjin Chemical Co., Ltd., Ansan 425-852, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 1, 2004; Accepted April 15, 2004)

초 록

교류 구동 분산형 EL(ACPEL)에 사용되는 ZnS:Cu 청색 형광체를 고상 반응법으로 제조하였다. 1차 소성 후 인위적 결함을 형광체 표면에 도입함으로써 2차 소성 중에 의해 일어나는 ZnS의 상전이 및 EL 발광 휘도에 미치는 영향을 연구하였다. 즉 1차 소성된 형광체를 ball-mill 공정에서 인위적으로 표면에 defect를 형성시켜 ZnS의 저온상인 cubic으로의 전이가 용이하게 하여 EL 구동하에서 발광 휘도를 증가시켰다. Ball-mill의 공정 변수로는 milling 시간과 rpm 등을 고려하여 각 조건에 따른 효과를 고찰하였으며, 발광 spectrum을 측정된 결과, 최적 조건에서 인위적인 결함을 형성하지 않은 형광체 보다 발광 휘도가 약 30% 이상 증가하였다. 또한 각기 다른 ball-mill 조건으로 합성된 형광체의 결정상을 분석하고 비교하였으며 상전이 특성에 따른 발광 휘도 변화를 고찰하였다.

ABSTRACT

A blue phosphor(ZnS:Cu) is manufactured by solid state reaction for ACPEL(AC powder EL). The effect of artificial defect on phosphor surface on the ZnO phase conversion and resulting luminescence have been studied. It was found that ZnS:Cu could converse to cubic phase more easily due to the formation of artificial defect on 1st fired phosphor by ball-milling process, resulting in improvement of luminescence of phosphor phosphors under the driven EL condition. We found out an optimized ball-mill condition through considering effect of each ball-mill conditions such as milling time and milling rpm on defect. Also we determined relationship between emission luminescence and phase of phosphor based on analyses of crystal structures of phosphors. A significant improvement above 30% was observed in electroluminescence by the artificial defect on ZnS:Cu phosphors compared to non-treated phosphors.

Key words : Phosphor, ACPEL, Phase transformation, Artificial defect, Ball-mill

1. 서 론

Electroluminescence는 두 전극 사이에 투명한 유전 재료에 형광체를 넣고 전압을 인가하면 발생한 전기장에 의해 형광체가 발광하는 현상을 말한다. 위와 같은 EL 현상을 응용한 ELD(Electroluminescent Device)는 발광재료의 형태 및 공정에 따라 박막형과 분산형이 있으며, 구동 조건에 따라 AC와 DC로 구분할 수 있다. 현재 ELD 중에서 가장 상용화되어 있는 것이 AC 구동 분산형 EL (AC

powder EL-ACPEL)이다. ACPEL은 낮은 소비전력과 제작의 용이성, 사용의 간편성 및 식인성이 우수하여 LCD Backlight 등의 적용 범위가 넓다.

ACPEL에 사용되는 형광체는 모재인 ZnS에 Cu를 활성화제로 첨가하여 합성한다. 기본적으로는 Cu의 농도에 따라 청색에서 녹색까지 발광색 구현이 가능하며 Mn을 부활성제로 첨가하면 황색 형광체도 합성할 수 있다.¹⁾

이렇게 합성된 ZnS:Cu 형광체는 발광 효율이 우수하고 천연색과 유사한 색감을 갖는다. 특히 ACPEL용 형광체는 EL 구동의 높은 전류 밀도 하에서 형광체의 손상을 최소화하기 위해서 결정성이 우수하고, 입자의 크기(D₅₀)가 약 20 μm 이상이어야 한다.²⁾

ZnS는 소성 온도에 따라서 두 가지의 결정상을 갖는데,

[†]Corresponding author : Myoung Jin Lee
E-mail : neon6710@nate.com
Tel : +82-31-494-6322 Fax : +82-31-494-6321

이론적인 상전이 (structure transformation) 온도는 1020°C 로 그 이상의 고온에서는 hexagonal structure(wurtzite)이고, 1020°C 이하에서는 cubic structure(zincblende) 상을 형성한다. ACPEL용 ZnS계 형광체는 고온상인 Hexagonal 구조에서 저온상인 cubic 구조로 상 전이되면서, 형광체 표면에 구조적인 표면 결함이 발생하게 되고, 여기에 Cu_xS 가 침전되면서 발광센터로서 역할을 하게 된다. 즉 Cu 이온을 ZnS에 혼합하여 고온 1020°C 이상, 약 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 정도에서 소성을 한 후 800°C 정도에서 재 소성 하면 cubic 상으로 상전이를 하게 되고 이 때 Cu는 Cu_xS 를 형성하게 된다.²⁾ 이러한 발광 mechanism은 일반적으로 'Fisher의 모델'로 설명되고 있다.^{3,4)} ACPEL용 ZnS 형광체의 입자크기는 대략 $20\mu\text{m}$ 정도 이므로 입자 1개의 관찰이 가능하며, 발광은 점 결함으로부터 시작하여 전계(electric field)를 증가시키면 혜성(comet) 모양으로 발광한다. ZnS 내의 점 결함이 연결되어 만들어진 선결함을 따라 인접한 Cu가 석출하여 큰 전기 전도도를 갖는 Cu_xS 가 형성되고 이는 ZnS와 이종접합(hetero junction)을 만들어서 전도성이 매우 좋은 P형 또는 금속적 특성을 지니게 된다. EL을 구동시키기 위해서 전압을 인가하면 $\text{Cu}_x\text{S}/\text{ZnS}$ 표면에는 $10^5/\text{cm}$ 이상의 electric field가 발생함에 따라 ZnS의 에너지 band는 휘어지게 되어 전자, 정공의 tunneling이 가능하게 되고, 이 전자, 정공의 recombination에 의해 발광이 이루어진다.⁵⁾

따라서 ACPEL 용 ZnS:Cu 형광체의 특성을 향상시키기 위해서는 ZnS의 상전이를 조절하여 Cu_xS 가 잘 형성되도록 해야 한다.⁶⁾ 이론적으로는 저온에서 소성하면 cubic 상으로 전이되는 것으로 알려져 있지만 실제 형광체 합성 공정에서는 온도 조건 변화만으로는 효과적으로 상전이 되지 않는다.

본 연구에서는 ball-mill 공정을 도입하여 형광체 표면에 인위적인 defect를 형성함으로써 저온 소성으로 ZnS의 cubic 상으로의 전이를 용이하게 함으로써 고효율 형광체를 합성하였으며, 인위적인 표면 결함이 ZnS:Cu 계의 상전이 및 형광체 휘도에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험방법 및 특성 평가

본 연구에서 다음과 같은 방법으로 표면에 인위적인 결함을 형성시킨 형광체를 제조하고, EL 구동형 소자인 ACPEL sheet를 제작하여 광학 특성을 평가하였다.

2.1. 형광체 합성

Fig. 1에서는 형광체 제조 공정을 보여주고 있는데, 형광체를 합성하기 위해서 ZnS(99.9%, Sakai Chemical Co. Ltd., Japan) 원료에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 0.0007 mol을 첨가하여 습식 혼합하였다. 건조 후 형광체 입자를 성장시키기

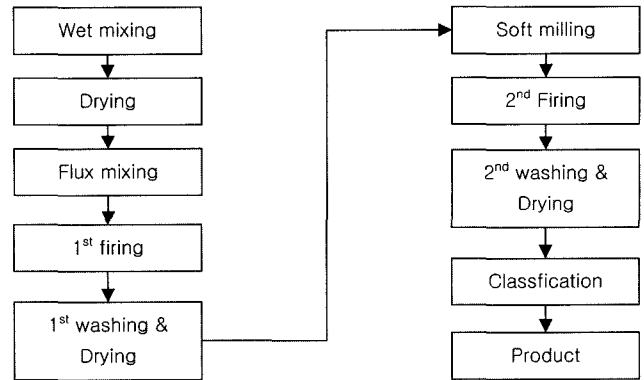


Fig. 1. Preparation process of ZnS:Cu blue phosphor.

위해 용제로 alkali (또는 alkaliearth) - halide 물질을 첨가하였다. 특히 MgCl_2 , BaCl_2 , NaCl 을 적절한 비율로 혼합하여 20% 정도 사용하였다. 또한 소성 중 sulfur의 휘발로 인한 손실을 보상하기 위해 과량의 S 분말을 용제와 같이 1차 혼합물에 첨가하였다. 활성제와 용제가 완전히 혼합된 분말은 석영도가나에 채우고 1150°C 에서 5시간동안 1차 소성하였다. 1차 소성된 분말은 소성 후 남아있는 과량의 용제를 제거하기 위해 이온수로 수 차례 세정하였다. 세정된 1차 형광체를 24시간동안 진공 건조한 후, 형광체 200 g을 1 L ball-mill pot에 넣고 직경이 20 mm인 우레탄 볼을 충전한 다음, milling시켰으며, 각 회전수 (50, 100, 150, 200 rpm)와 밀링 시간에 따라 형광체의 비표면적을 측정하였다.

밀링된 1차 형광체를 700°C 에서 4시간 2차 소성하였으며, 6 mol 염산, 12% 암모니아 수와 D.I. water로 충분히 세정한 다음, 24시간 80°C 에서 진공 건조하였다. 건조된 형광체를 #325 sieve를 사용하여 거대 입자를 제거하였다.

형광체의 기본 특성을 평가하기 위해 SEM, X-ray diffractometer, BET surface area analyzer, Photoluminescence meter를 사용하여 분석하였다.

2.2. EL Sheet 제작 및 평가

각기 다른 밀링 조건으로 제조된 형광체의 광학 특성을 평가하기 위해 ACPEL sheet를 제작하였다. Fig. 2는 ACPEL sheet의 개략적인 구조로 screen printing을 이용하여 $30 \times 30\text{ mm}$ 크기의 sheet를 제작하였다.

제작된 EL sheet는 휘도계를 이용하여 100 V/400 Hz 하에서 휘도를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

본 연구에서는 형광체 표면에 인위적인 결함을 형성하여 ACPEL용 형광체의 휘도와 결정 구조 전이 사이의 상관 관계를 파악하였다. 1차 소성된 동일 형광체에 대하여

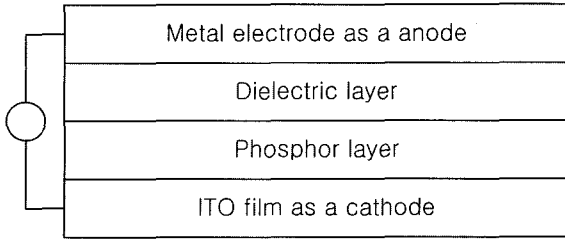


Fig. 2. Structure of AC powder EL.

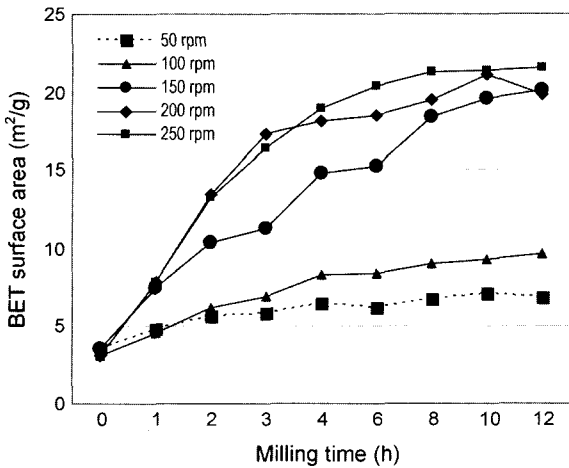


Fig. 3. Surface area variation of milling time.

각각 다른 볼 밀 조건으로 표면 결함을 형성시켰으며, 각 밀링 변수에 따른 형광체의 비표면적 변화와 이에 따른 휘도의 변화를 통해 ZnS의 결정 구조 전이 과정을 고찰하였다.

Fig. 3은 밀링 변수인 밀링 시간 및 밀링 속도에 따른 형광체 비표면적 변화 결과로서 밀링 회전수를 50 rpm 부터 250 rpm까지 50 rpm씩 증가시키면서 12시간동안 측정하였다. 시간이 증가함에 따라 형광체 비표면적이 증가하

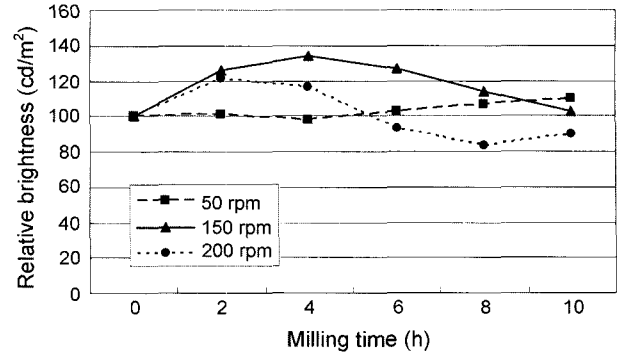


Fig. 4. Variation of luminescence with milling condition.

는 것을 알 수 있으며, 특히 150 rpm 보다 높은 회전수에서는 비표면적이 상대적으로 많이 증가하는데 이것은 과도한 밀링으로 형광체의 표면이 손상되어 발생한 것으로 판단된다. 또한 100 rpm 이하의 저속 밀링에서는 비표면적의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다.

각 밀링 조건에 따라 제조된 형광체의 EL 구동 하에서의 휘도를 평가하였는데, 그 결과는 Fig. 4에 표시하였다. EL 구동 하에서 색좌표 값이 $x=0.15, y=0.18$ 의 deep blue 색감을 나타냈었으며, 50 rpm에서는 휘도의 변화가 거의 없었고 회전수가 증가할수록 서서히 증가하다가 감소하는 결과를 얻었으며, 150 rpm에서 4시간 밀링된 형광체의 경우 기준에 비해 약 30% 증가한 것으로 분석되었다. 이것을 Fig. 3의 비표면적 변화와 비교하여 보면, 밀링을 통해 비표면적이 증가함에 따라 휘도도 일정한 수준까지 증가하지만, 과도한 밀링에 의해 형광체 표면의 손상이 발생하게 되면 휘도가 저하되는 것으로 판단된다. 즉 형광체 표면에 인위적인 결함을 발생시켜 2차 소성 공정 중 hexagonal 상에서 cubic상으로의 전이를 용이하게 함으로

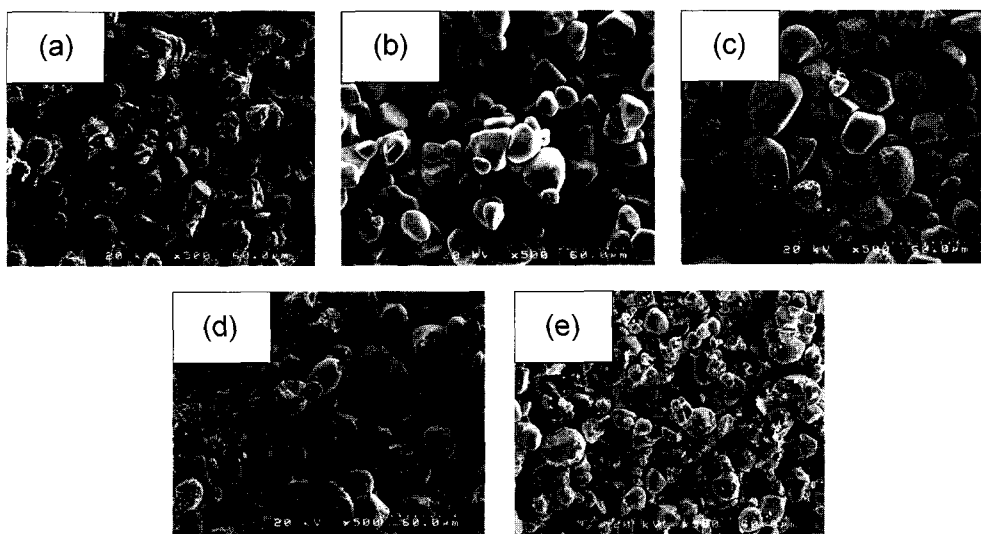


Fig. 5. SEM photograph of phosphor with 150 rpm : (a) 0 h, (b) 2 h, (c) 4 h, (d) 6 h, and (e) 10 h.

서, 형광체 표면에 Cu_xS 인 발광 센터를 많이 생성하게 되어 발광 휘도가 증가되는 것으로 예측된다. 그러나 과도한 표면 손상은 오히려 발광 센터에 결함을 만들어 휘도를 감소시키는 것으로 판단된다. 이것은 각 공정 변수에서 얻은 형광체의 SEM(Fig. 5)을 통해 확인하였다. 즉 시간이 증가함에 따라 형광체 표면 손상이 많아져 파쇄된 작은 입자들이 발생하고, 따라서 상전이를 통한 표면의 발광 센터 생성이 어려워지게 되어 휘도가 감소하게 된다.

앞에서 언급한 바와 같이 형광체 표면의 인위적인 결합이 상전이를 활성화하는 요인으로 작용하는 것을 확인하기 위해 가장 높은 휘도값을 나타낸 150 rpm으로 처리된 최종 형광체들의 XRD pattern을 분석하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 밀링하지 않은 형광체는 hexagonal 상이 주된 상으로 cubic 상이 포함되어 있긴 하지만 peak 위치가 동일하여 정확히 분석할 수 없었으나, 밀링 시간이 증가할수록 cubic 상의 peak 강도가 증가하며, 밀링 시간 4시간 후에는 cubic 상이 주된 상으로 전환되는 것을 알 수 있었다. 즉 밀링에 의해 형광체 표면에 결함이 발생하고 이런 결함이 상전이 활성화 요인으로 작용하여

hexagonal 상에서 cubic 상으로의 전이가 용이해져 발광 센터인 Cu_xS 가 표면에 다량 존재하게 됨으로써 발광 휘도가 증가하는 것으로 이해할 수 있겠다.

또한 이러한 결과를 확인하기 위해 밀링 시간에 따라 제조한 형광체에 대한 photoluminescence spectrum 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. $\lambda=519$ nm의 peak 강도가 밀링 시간이 증가함에 따라 증가하다가 6시간 후부터 감소하는 것을 알 수 있다.

즉 발광 휘도를 결정하는 Cu_xS 는 ZnS의 hexagonal 상과 cubic 상간의 상전이(phase conversion)에 의해 형광체 표면에 Cu_xS 가 석출(precipitation)되어 형성되는 것으로 저온에서의 상전이를 활성화 하기 위해 형광체 표면에 결함을 유도함으로써 발광 휘도가 우수한 ACPEL용 청색 형광체를 합성할 수 있겠다.

4. 결 론

산업적으로 많은 용도로 개발되고 있는 ACPEL용 청색 형광체를 저속 밀링을 통해 인위적인 결합을 표면에 형성시켜 약 30% 발광 휘도가 개선된 형광체를 제조하였다. 형광체 표면 결합 형성을 위한 볼밀 조건 변화 실험을 통해 최적화 조건인 150 rpm 4시간을 결정하였으며, 이렇게 형성된 결합이 저온 상전이를 활성화 시켜 hexagonal 상에서 cubic 상으로의 전이를 용이하게 하였으며, 이를 상분석을 통해 확인하였다. 즉 고온상인 hexagonal 상에서 저온상인 cubic 상으로 전이에 있어 밀링에 의해 형성된 결합이 활성화 역할을 하게 되고 따라서 형광체 표면에 상전이에 의해 침전되는 Cu_xS 의 농도가 증가하고 이에 따라 발광 휘도가 증가하는 것으로 분석되었다.

REFERENCES

1. B. E. Hunt and A. H. McKeag, "Method of Making Electroluminescent Zinc Sulfide Phosphor," US 2,743,238 (1956).
2. S. Shionoya and W. M. Yen, "Phosphor Handbook," CRC Press, Washington D.C., **chap. 9** 604-05 (1998).
3. A. G. Ficher, *J. Electrochem. Soc.*, **109** [11] 1043-49 (1962).
4. A. G. Ficher, "Electroluminescence in -Compounds," *In Luminescence of Inorganic Solids*, **chap. 10** (1966).
5. S. Matsumoto, "Electronic Display," John Wiley and Sons Co., New York, **chap. 4**, 124-38 (1995).
6. M. M. Sychoy and V. V. Bakhmetér, "SID02 DIGEST," 400-03 (2002).
7. V. B. Reddy and K. T. Reilly, "ZnS:Cu Electroluminescent Phosphor and Method of Making Same," US 5,702,643 (1997).
8. H. Takemura, Y. Shimizu, T. Rakahara, and M. Oikawa, "Electroluminescent Phosphor and Electroluminescent Element Using the Same," US 5,702,643, 1997US 6,248,261 (2001).

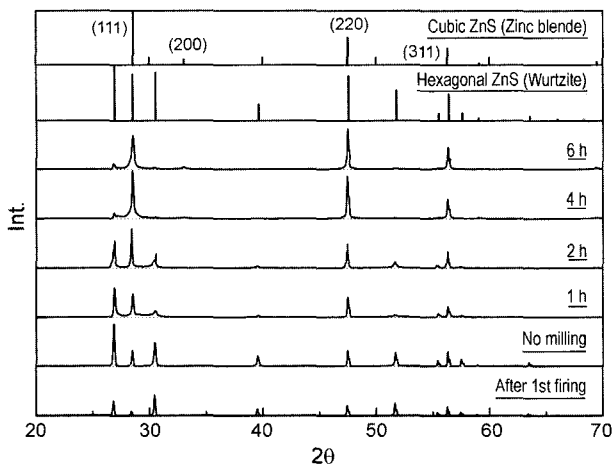


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of milled phosphor on 150 rpm.

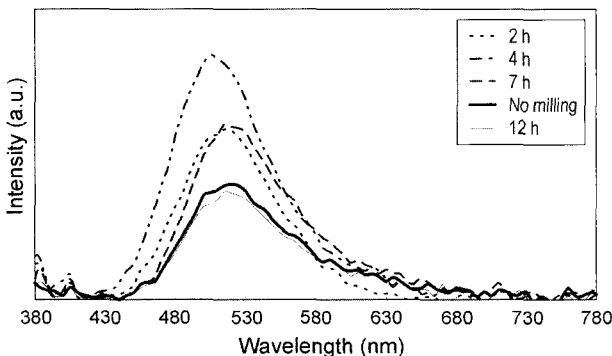


Fig. 7. Photoluminescence spectrum of milled phosphor on 150 rpm.