

## ZnS multi-phase에 따른 발광특성 연구

### Study on the Luminescence Properties according to ZnS multi-phase

김광복\*, 김용일\*\*, 천희곤\*\*\*, 조동율\*\*\*, 구경완\*\*\*\*

(Kwang-Bok Kim\*, Yong-Il Kim\*\*, Hui-Gon Chun\*\*\*, Tong-Yul Cho\*\*\*, Kyung-Wan Koo\*\*\*\*)

#### Abstract

The crystal structure of ZnS fabricated by gas-liquid phase reaction was refined by the Rietveld program using X-ray diffraction data. The  $R$ -weighted pattern ( $R_{wp}$ ) of ZnS powder was 10.85%. The fraction of HCP phase was closely related with extra amount of  $H_2S$  gas. The lattice parameters and crystalline size were changed by the relative ratio of multi-phase. The luminescence property of ZnS:Cu, Al green phosphors prepared by conventional methods was good in the range of 91~94 % and 150~190Å, respectively. According to the maximum entropy electron density(MEED) methods, any defects in (001) plane of cubic phase were not found. We suggest that both the Rietveld and maximum entropy electron density methods may be useful tools for studying luminescence mechanism of other phosphors materials.

**Key Words** : ZnS, Phosphors, Luminescence, Rietveld refinement, Maximum entropy electron density(MEED) method

#### 1. 서 론

최근의 전자정보 표시장치는 고휘도, 대면적, 고해상도, 저가격 및 저전압 구동 등의 특성이 요구되면서 기존의 발광물질을 대체하기 위하여 신재료 합성의 관점에서 발광의 핵심 재료인 형광체에 관한 연구가 증대하고 있다 [1]. 이런 형광물질의 모체는 크게 황화물과 산화물계로 분류되며 주로 CRT, ELD, PDP, FED 및 삼파장 램프의 발광물질로 사용되고 있다 [2-3]. 이 가운데 황화물계 형광체의 host물질로서 가장 많이 사용하는 ZnS는 3.8 eV의 밴드갭 에너지 때문에 저전압 구동형 발광체에는 적용하기 곤

란하여 주로 CRT나 고에너지에 여기될 수 있는 일부 평판표시장치에 사용되고 있다. ZnS는 고온 소성에 안정하고 다양한 도펀트를 첨가하여 각가지 색의 발광을 유도할 수 있지만, 장시간 사용시 S의 용출로 인하여 발광효율이 저하되는 단점이 있다 [4].

한편, ZnS는 FCC와 HCP 구조를 가진 다상 물질로서 일정한 비율로 공존하고 있지만 HCP 구조의 비율이 증가하면, 내부의 적층결함이 증가하여 형광체 소성시 첨가물이 결합자리에 차지하게 되어 형광체 표면발광의 기여도가 낮아 휘도가 감소하게 되는 원인으로 작용하게 된다. 이러한 ZnS는 기액반응에 의하여 주로 제조되고 있으며 초기의 제조조건(반응가스 투입량, 반응/숙성/건조시간 및 온도 등)에 따라서 입도분포, 표면전하, 표면형상, 다결정상의 비율 및 crystalline size 등의 물성이 달라지는 것으로 알려져 있다. 이러한 상기의 제조인자들은 ZnS에 활성제, 부활성제 및 flux 등을 첨가하여 형광체 소성 후 발광효율, 휘도, 열화특성, 색좌표 변이 등의 특성을 변화시켜 발광물질의 기능이 저하하게 된다 [5]. 그

\* 고려아연(주) 기술연구소  
(울산광역시 울주군 온산읍 대정리 505)  
(Tel: 052-231-6362, kbkim@koreazinc.co.kr)  
\*\* 한국표준과학연구원 소재특성평가센터  
\*\*\* 울산대학교 첨단소재공학부  
\*\*\*\*영동대학 정보전자공학부  
2000년 10월 30 접수, 2000년 12월 19일 심사완료

러나 형광모체용 ZnS 분말의 제조조건에 따른 발광 특성에 관한 보고는 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기액반응으로 ZnS 분말 제조시 결정의 형상과 크기에 영향을 미치는 반응인자들 중  $H_2S$  반응가스의 첨가비율에 따라 제조된 ZnS의 입형과 크기를 관찰하고, 이에 따른 다결정상 비율, crystalline size, structure factor 및 lattice parameter를 Rietveld analysis(RIETAN)를 이용하여 정량화하고 ZnS:Cu,Al 녹색형광체 소성후 결정입자크기와 다상비율 변화에 따른 발광효율과의 관계를 연구하였다.

## 2. 실험 및 분석방법

### 2.1 ZnS 제조

출발물질로 입경  $4\sim 5\mu m$  정도의 ZnO를 묽은 황산을 이용하여 용해하였다. 황산아연 용액에 있는 금속불순물을 제거하기 위해 아연분말을 이용하여 1차 cementation하였다. 여과후 유기물을 제거하기 위해  $H_2O_2$ ,  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2S$ 를 첨가하여 2차 정제 및 여과 후 불순물이 없는 황산아연 용액을 제조하였다. 반응가스로서  $H_2S$ 가스는 10% NaSH와 20%  $H_2SO_4$ 를 혼합하여  $H_2S$  가스를 만들었고  $Ba(OH)_2$ 를 이용하여 탄산가스와 수분을 제거하였다. 반응조에서 다시 연속적인  $H_2S$ 가스를 주입하고 교반하면서 ZnS를 제조한 후 증류수를 이용하여 잉여의  $H_2SO_4$ 를 세정하였다. 연속적인 교반을 하면서 숙성조에서 seed로 부터 구형의 ZnS를 만들고 2차 세정 후 탈수공정을 거치면 마지막 단계인 건조과정이 진행된다. 이 과정에서 조건이 맞지 않으면 분말이 변색하기 때문에 각별한 주의가 필요하다. 충분한 건조를 끝낸 후 알맞은 크기로 분말을 분류하면 ZnS의 제조가 완료된다. 위의 제조과정을 그림 1에 나타내었다.

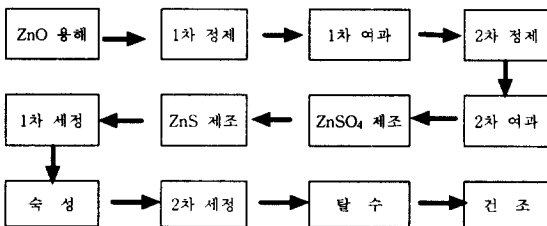


그림 1 ZnS 분말의 제조공정도

Fig. 1 Fabrication process of ZnS powder

### 2.2 XRD, RIETAN, MEED 분석

XRD 패턴은 Rigaku社 제품으로 40KV/40mA,  $Cu K\alpha_1$  타겟으로 Bragg 회절각도  $20\sim 140^\circ$  범위까지 주사하였다. 이때 주사속도는  $0.02^\circ/10$ 초로 step scan mode 조건으로 측정하였다. 여기서 얻어진 회절각도 데이터의 수는 5001개로 Rietveld analysis를 위한 기초 데이터가 된다. 측정된 full 회절패턴을 이용하여 다결정상의 중복된 회절선 분리, 각 데이터를 관찰하고 정산중에 구조 파라미터, background, profile 파라미터 등을 구조모델에 기초하여 계산된 프로파일과 측정된 패턴이 잘 일치할 때까지 최소자승법을 사용하여 정산하는 프로그램으로서 GSAS, DBWS, RIETAN [6] 및 Fullprof [7] 등이 있지만 본 논문에서는 RIETAN을 이용하였다. 또한 RIETAN으로 부터 얻어진 구조인자는 MEED(Maximum Entropy Electron Density)의 입력정보로서 전자들의 밀도를 화면으로 볼 수가 있으며 Linux O/S 환경에서 실행하였다.

### 2.3 SEM, TEM Image

기액반응으로 제조된 ZnS의 표면형상을 관찰하기 위하여 field emission SEM을 이용하여 입자표면을 형성하고 있는 sub-crystal의 형상과 크기를 관찰하였다.

또한 분말입자의 내부형상을 관찰하기 위해 HR-TEM을 이용하였는데, ultra microtome의 전처리 기술을 이용하여 분말입자 하나를 잘라서 내부 결정립의 성장형태와 크기 등을 조사하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 ZnS의 미세조직

기액반응으로 제조된 ZnS 분말의 표면 미세조직을 그림 2와 그림 3에 각각 나타내었다. 두 그림을 각각 비교해 보면 sub-crystal이 서로 다른 형상과 크기를 가진 것을 알 수 있다. 이는 기액반응의 공정상 제조공정 변수인 반응가스 투입량, 반응/숙성/건조시간 및 온도 등에 따라서 입자성장기구가 다르기 때문으로 보여진다. 그림 2는 반응가스를 0.5몰, 그림 3은 1.0몰을 투입했을 때 차이점을 나타내었다. 그림 2에서는 sub-crystal이 잘 성장하여 균일한 형상을 이루고 있었으나, 그림 3에서는 sub-crystal의 tip 형상이 잘린 형태를 나타내었다. 이는 그림 3의 형상을 가진 ZnS는 과잉의  $H_2S$ 가 반응에 참여하고, 잔류하는 잉여의 반응가스가  $H_2SO_4$ 를 만들어 반응중의 전위가 달라지기 때문으로 사료된다. 또한 결

정크기가 작고 내부에 기공이 많으며 hexagonal의 비율이 상대적으로 증가하여 입자 내부에 sub-crystal의 성장을 방해하기 때문에 판단된다. 이는 RIETAN 실행결과와 형광체 소성후 발광특성 과도 잘 일치하고 있다.

으로 보이며 크기는 대략 10nm 정도로 추정된다. 그러나 그림 5에서는 내부로 갈수록 미반응된 입자와 기공이 형성된 것으로 보아, 이 분말은 충분한 기액 반응을 하지 못하여 불완전한 sub-crystal의 성장을 가져온 것으로 판단된다.

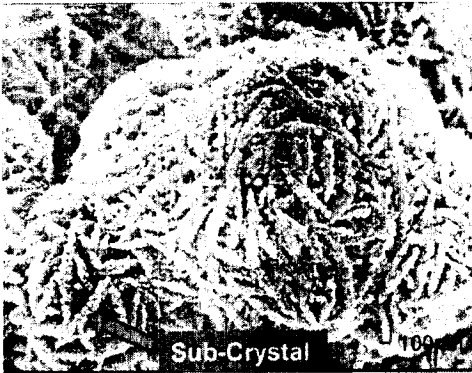


그림 2 정상적으로 성장한 ZnS의 표면사진  
Fig. 2 FE-SEM image of good crystal surface

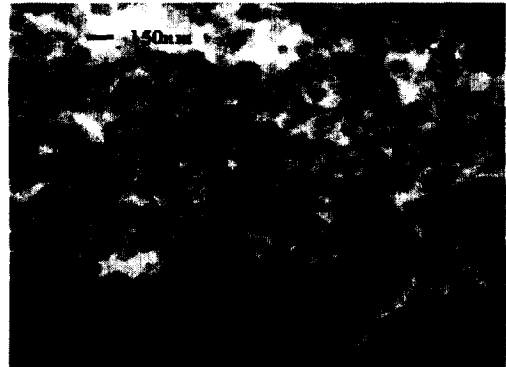


그림 4 정상적으로 성장한 ZnS의 TEM  
Fig. 4 TEM image of the fabricated ZnS which is good sub-crystal

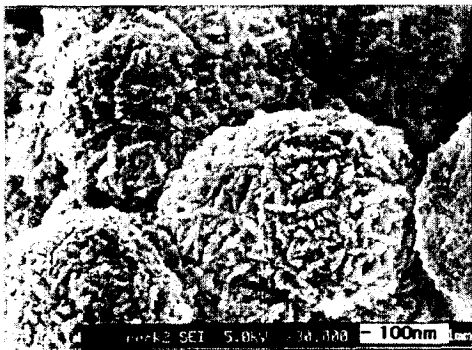


그림 3 정상적으로 성장하지 못한 ZnS의 표면사진  
Fig. 3 FE-SEM image of no good crystal surface

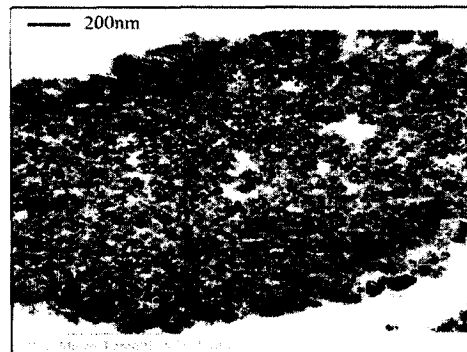


그림 5 정상적으로 성장하지 못한 ZnS의 TEM  
Fig. 5 TEM image of the fabricated ZnS which is not good sub-crystal

그림 4와 그림 5는 그림 2와 그림 3에 각각 해당하는 ZnS 분말을 레진과 경화제로 마운팅후 ultra-microtome 기술을 이용하여 구형입자의 단면을 절단하여 HR-TEM으로 관찰한 결과이다. 사용된 분말은 전형적인 가우시안 분포를 하였으며, 평균입도는 약 4.4 $\mu$ m정도이다. 그림 4에서는 ZnSO<sub>4</sub>용액과 H<sub>2</sub>S가스의 충분한 반응으로 결정립의 가장자리와 내부에는 나노크기를 가진 sub-crystal이 성장한 것

### 3.2 ZnS의 Rietveld Analysis

중첩된 회절선의 분리, 석출물의 양, 상변태, 고용한계 및 disorder 등의 정보를 알 수 있는 결정학 프로그램으로서 RIETAN은 X-선, 중성자, 방사광 등으로부터 얻은 적분회절강도를 이용하여 회절면에 대한 구조인자를 정확하게 계산할 수 있다. 다상시

료에 있어서 일반적인 peak 분리방법으로는 중복된 회절선을 분리할 수 없으며 적분강도의 상대비율로 계산하는 방법 또한 부정확하다. 여기서 RIETAN은 효과적인 peak 분리방법으로서 FCC/HCP 구조의 비율과 정확한 반치폭(FWHM : Full Width at Half Maximum)을 계산하여 결정크기를 Debye-Sherrer 정의를 이용하여 계산할 수 있었다. 이때 fitting의 정도를 판단하는 척도로서  $R_{wp}$  factor를 보면 알 수 있으며 식 (1)에 나타내었다.

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2}{\sum w_i [y_i(obs)]^2} \right)^{1/2} \quad (1)$$

ZnS는  $\beta$ 구조(zinc blende)와  $\alpha$ 구조(wurtzite)로 이루어져 있다.  $\beta$ 구조는 규칙된 다이아몬드 구조로서 단위격자의 모퉁이와 면심의 위치에 Zn이 위치하고, S원자가 다이아몬드 구조와 같은 4면체배위의 자리를 차지하고 있다.  $\alpha$ 구조는 Zn원자의 육방조밀충진 격자와 (0,0,3/8)만큼 이동한 S원자의 육방조밀충진 격자를 결합해 놓은 구조이다.

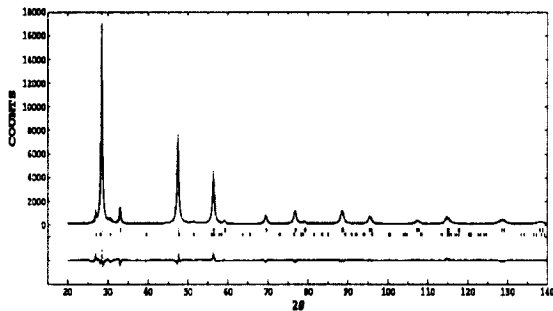


그림 6 ZnS의 Rietveld 실행 결과  
Fig. 6 Rietveld analysis of ZnS host material

표 1 ZnS 분말의 결정구조학적인 데이터  
Table 1 Crystallographic data of ZnS powder

Symmetry	Cubic	Hexagonal
Space group	F4-3m	P6 <sub>3</sub> /mc
Cell parameter	$a=b=c=5.4075 \text{ \AA}$	$a=b=3.8042 \text{ \AA}$ $c=6.3277 \text{ \AA}$
	$V=158.125 \text{ \AA}^3$	$V=79.304 \text{ \AA}^3$
	$d=4.0937 \text{ g/cm}^3$	$d=4.0813 \text{ g/cm}^3$
$2\theta$ range	$2\theta = 20^\circ \sim 140^\circ$	
$R_{wp}$ factor	10.85%	
Ratio	91.33%	8.67%

RIETAN을 이용하여 그림 3의 ZnS 분말에 대한 fitting 결과를 그림 6에 나타내었다. 회절패턴 하단에 2개의 vertical bar 중 위쪽은 FCC 구조를 다른 하나는 HCP 구조의 회절면을 나타내며, 두 구조의 회절각이 인접했거나 중첩되어 있음을 알 수 있다. 바로 아래 있는 수평선은 fitting으로부터 벗어난 정도를 표시한다.

이때 그림 6의 fitting 결과에 대한 ZnS의 결정구조학적인 데이터를 표 1에 나타내었다.

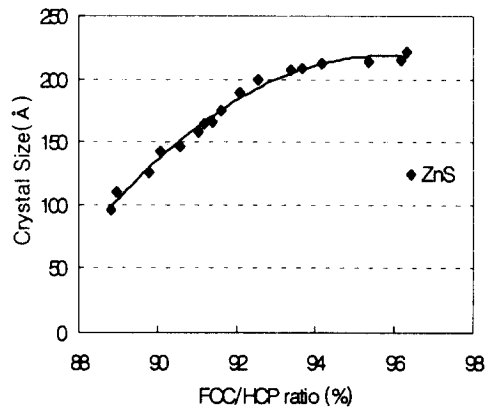


그림 7 ZnS의 입자크기와 결정구조비율과의 관계  
Fig. 7 Relations between FCC/HCP ratio and crystalline size of ZnS powder

또한 그림 7은 형광체 소성전 제조한 ZnS 분말을 fitting한 후 얻어진 반치폭과 Debye-Sherrer식을 이용하여 계산한 구조비율에 따른 결정 입자크기를 나타내었다. ZnS의 구조 중 FCC 비율이 증가할수록 결정립의 크기가 증가하다가 94% 이상에서는 결정입자의 크기가 성장하는 경향이 둔화되고 있다. 이는 제조조건에 다양한 인자들 중에서 반응/속성/건조시간 등을 고정하였기 때문으로 판단된다. 아울러 상비율에 따른 입자크기의 변화는 단위격자에 8개의 이온을 가진 FCC가 4개의 이온을 가진 HCP 구조보다 상비율이 증가할수록 격자결함으로 작용할 수 있는 내부의 적층결함이 감소하기 때문에 sub-crystal이 크게 성장하는 것으로 판단된다 [8].

### 3.3 발광특성

형광모체인 ZnS에 활성제 Cu, 부활성제 Al을 첨

가하여 CRT용 녹색발광물질로 이용되고 있는 형광체를 고상반응법으로 소성한 뒤 FCC/HCP의 구조비율 변화에 따른 발광특성을 그림 8에 나타내었다 [9]. 발광특성의 여기광원으로 500W 수은등을 이용하였고 단색화 장치를 설치하여 254nm의 단색 UV를 이용하여 제조한 형광체의 색좌표, 휘도 및 발광세기를 측정하였다.

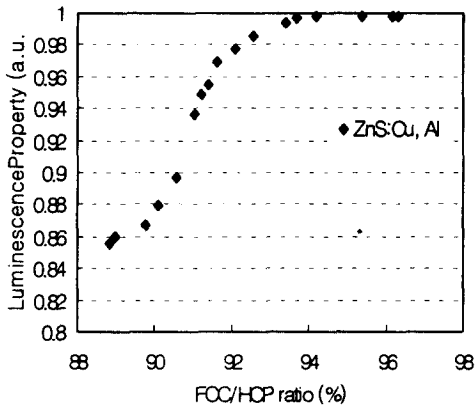


그림 8 ZnS의 결정구조비율에 따른 ZnS:Cu,Al 녹색 형광체의 발광특성

Fig. 8 Luminescence property of ZnS:Cu,Al phosphor as a function of FCC/HCP ratio

형광모체인 ZnS중에서 FCC의 비율이 증가할수록 발광특성은 91%에서 급격히 증가하여 94% 이상에서는 포화상태를 이루고 있는데, 이는 활성제인 Cu의 첨가로 인하여 spin-orbital 및 symmetry의 변화에 기인하는 것으로 사료되나 이에 관한 연구는 진행중에 있다 [10].

3.4 MEED의 응용

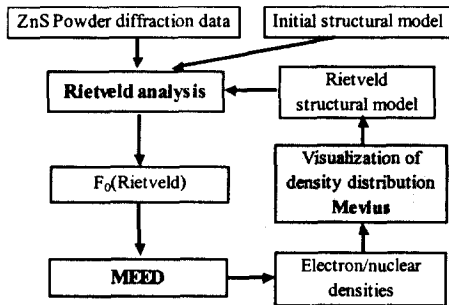


그림 9 RIETAN과 MEED의 조합  
Fig. 9 Combination of RIETAN and MEED

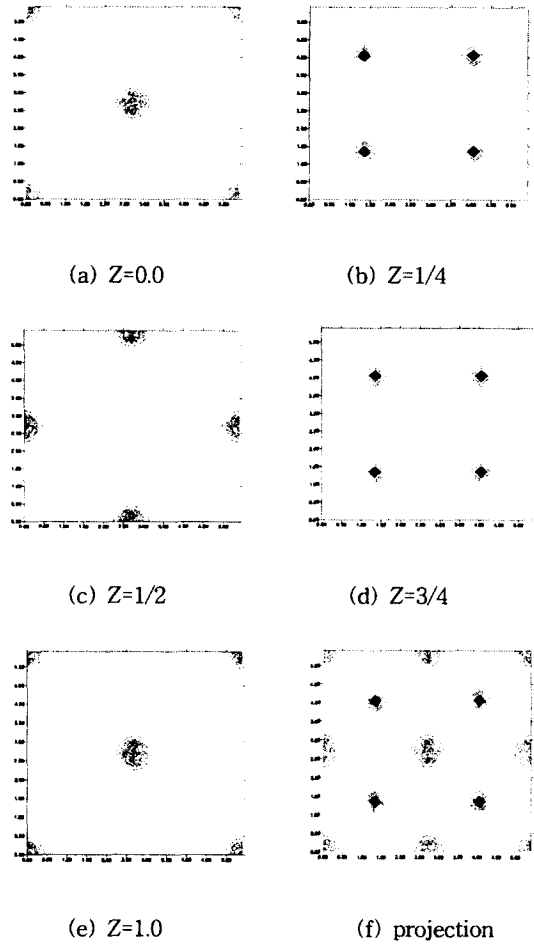


그림 10  $\beta$ -ZnS (001)에 대한 MEED 결과  
Fig. 10 MEED results on (001) plane of  $\beta$ -ZnS

Rietveld analysis를 이용하여 fitting한 후 각 회절면에 대한 구조인자는 MEED법을 이용하여 이온 및 전자들의 위치와 전하분포상태를 알 수 있으며, 그림 9에는 RIETAN과 MEED를 병행하여 ZnS의 구조와 특성을 알아내는 과정을 나타내었다 [11].

그림 9의 과정을 통하여  $\beta$ -ZnS에 대한 MEED의 실험결과를 그림 10에 나타내었다. 이때 x,y,z의 픽셀크기는 64, 64, 64로서 각 원자간 거리를 64등분했다는 의미이고 그림 10의 y축은 [010]방향을 각각 나타낸다. 또한 그림 10의 (a)~(e)까지는  $\beta$ -ZnS의 (001)면의 단위포에 대하여 Z축으로 각각 절단하여 Zn과 S의 위치와 전자밀도상태를 나타내었고, (f)는 [0-10]축으로 투영한 전자밀도분포상태를 나타내고

있다. 각각 절단면에 있어서 Zn과 S사이에 극부적인 전자밀도의 분포가 없는 것으로 보아 침입 또는 치환으로 인한 격자결함은 없는 것으로 판단된다.

아울러 Rietveld analysis와 MEED를 병행하여 형광체의 발광특성을 해석하는 연구가 많이 진행되고 있다 [12-13].

#### 4. 결 론

형광포체용 ZnS를 기액반응으로 제조시 결정의 형상과 크기에 영향을 미치는 반응인자들 중 H<sub>2</sub>S 반응가스의 첨가비율에 따라 제조된 ZnS의 입형과 크기를 관찰하고, 이에 따른 다결정상 비율, crystalline size, structure factor 및 lattice parameter를 Rietveld refinement를 이용하여 정량화하고 ZnS:Cu,Al 녹색형광체 소성후 결정입자크기와 다상비율 변화에 따른 발광효율과의 관계를 검토하였다. ZnS 제조시 반응/숙성/건조시간 및 온도 등은 변화시키지 않으면서, H<sub>2</sub>S의 반응가스를 0.5몰 보다는 1.0몰을 첨가했을 경우 오히려 반응조의 전위를 변화시켜 HCP 구조가 성장하는 site임을 알았다. 또한 multi-phase에서 Rietveld analysis를 이용하여 중첩된 회절상을 쉽게 분리할 수 있었으며, 다결정상의 구조비율에 따라 격자상수와 결정크기가 변하는 것 또한 RIETAN으로 알 수 있었다. 게다가 FCC비율이 증가할수록 결정크기와 ZnS:Cu, Al 녹색형광체 소성후 발광특성도 증가하다가 구조비율이 94%이상에서는 발광효율이 더 이상 증가하지 않는 데 이는 spin-orbital 및 symmetry의 변화에 기인한 것으로 사료된다. 아울러  $\beta$ -ZnS 구조의 (001)면에 대하여 z축으로 절단하면서 MEED를 실행한 결과 Zn과 S사이에 극부적인 전자밀도의 분포와 격자결함이 없음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] C.R. Ronda, "Recent achievements in research on phosphors for lamps and displays," J.Lumin., Vol. 72-74, pp. 49-54, 1997.
- [2] K. Narita, "Relative Quantum Efficiency of Various Lamp Phosphors", J. Illum. Engng. Inst. Jpn., Vol. 69, No. 2, pp. 15-19, 1985.
- [3] W. Gassner, W. Rossner, and G. Tomande, "Ceramic Today-Tomorrow's Ceramics", Amsterdam, Elsevier, pp. 951, 1991.

- [4] S. Shionoya, P. Goldberg, "Luminescence of Inorganic Solids", Academic Press, Chap. 4, pp. 206, 1996.
- [5] H.W. Leverenz, "An Introduction to Luminescence of Solids", Dover Publications, pp. 46-54, 1968.
- [6] R.A. Young, "The Rietveld Method", Oxford Univ., Chap. 13, pp. 236-253, 1995.
- [7] R.A. Young, "The Rietveld Method", Oxford Univ., Chap. 1, pp. 28-31, 1995.
- [8] 螢光体同學會 編, "螢光体ハンドブック," pp. 147-153, 1987.
- [9] M. Tabei, S. Shionoya and H. Ohmatsu, "Mechanism of the Killer Effect of Iron-Group Ions on the Green Luminescence in ZnS:Cu,Al Phosphors", J. J. Appl. Phys., Vol. 14, No. 2, pp. 240-247, 1975.
- [10] H.P. Maraska, T. Parados, N.M. Kalkhoran and W.D. Halverson, "Challenges for Flat Panel Display Phosphors", Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 345, pp. 269-280, 1994.
- [11] M. Sakata, T. Uno and M. Takata, "Maximum-Entropy-Method Analysis of Neutron Diffraction Data", No. 26, pp. 159-165, 1993.
- [12] J.H. Lin, L.P. You, G.X. Lu, L.Q. Yang and M.Z. Su, "Structural and luminescent properties of Eu<sup>3+</sup> doped Gd<sub>17.33</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O<sub>16</sub>", J. Mater. Chem., B(4), pp.1051-1054, 1998.
- [13] K. Bakhous, F. Cherkaoui, A. benabad, N. El Jouhari, J.M. Savariault and J. Dexpert-Ghys, "Structural Approach and Luminescence Properties of La<sub>1/6</sub>Pb<sub>1/3</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>17/6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1/6</sub>:Eu<sup>3+</sup>", J. Solid State Chemistry, Vol. 146, pp. 499-505, 1999.