

분산형 전계발광 소자의 발광 특성



Emission Characteristics of Powder Type Electroluminescent Device

권순석*, 임기조*, 박수길*, 김현후**, 류부형***, 김용주****

(Soon-Seok Kwon, Kee-Joe Lim, Soo-Gil Park, Hyun-Hoo Kim, Boo-Hyung Ryu, Yong-Joo Kim)

Abstract

Powder type electroluminescent device(P-ELD) in this study was prepared by printing method. P-ELDs were basically composed of phosphor, insulator and transparent conducting layer. The phosphor powder was prepared by sintering the mixture of ZnS as a host, Cu as an activator, and NaCl as a flux for co-activator and enhancement of growth of the phosphor particles. The phosphor layer was made by printing the paste of the cyanoethylpullan as a binder and the ZnS system phosphor powder. In order to evaluate the luminescence characteristics of ZnS P-ELD, applied voltage - luminance(V-L), frequency-luminance(f-L), and relative luminance spectra(L-λ) characteristics were measured. The experimental results show that luminance increased with increasing the applied voltage and frequency. It can be explained in terms of the potential barrier formed between ZnS and CuS. Two emission peaks in luminance-wavelength spectra measured at applied voltage of 100V_{rms} were observed at 500nm as a primary peak and 460nm as a secondary peak, respectively.

Key Words(중요용어) : Powder type electroluminescent device(후박형 전계발광소자), ZnS System phosphor(황화아연계 형광체), Electroluminescence spectram(전계발광 스펙트럼).

1. 서 론

기존의 음극선관(CRT)디스플레이를 대체할 수 있고, 소형, 경량화, 박형 화가 가능한 고체 평판형 디스플레이로서 전계발광소자 (Electroluminescent Device : ELD)가 주목받고 있다. ELD는 제작 기법에 따라 박막형과 분산형으로 크게 구분¹⁾된다.

CVD와 PVD같은 증착 기술에 의해서 제작된 박막형은 단일 절연층 구조와 이중절연층 구조가 있다. 1974년 Sharp社에서 이중 절연층 구조를 발표한 이후, 평판 디스플레이에 적용하기 위해 고회도

및 다색화를 위해 많은 연구자들에 의해 활발한 연구가 진행되었다. 이 연구 결과로 박막 ELD의 기초적인 물성 및 광학적 특성은 어느 정도 명확히 규명되었으나 복잡한 제작 기술에 따른 높은 제조 코스트, 대면적화가 어려운 점, 높은 구동 전압이 요구되기 때문에 구동 회로가 대형화된다는 점 등 아직까지 많은 문제점을 갖고 있다.

분산형 ELD는 1936년 G. Destriau에 의해 EL 현상이 처음²⁾으로 발견된 이후 많은 연구자들에 의해 면발광체 또는 평면 디스플레이의 실현을 목적으로 연구가 진행되었지만 낮은 발광 휘도 및 경시 변화 등과 같은 분산형 ELD가 갖고 있는 문제점으로 인하여 실용화에 이르지 못하고 잠시 연구가 주춤하였다^{2,6)}. 그러나, 최근에 전계 또는 열과 같은 외부 조건에 의해 분자 배열 상태를 변화시켜 이 배열 변화에 따른 광학적 성질을 이용한 액정디스플레이(LCD)가 음극선관 디스플레이의 대용으로 널리 사용되고 있다. LCD는 자체 발광 기능이 없기 때문에

* : 충북대학교 전기공학과
** : 두원공업전문대학 전자과
*** : 동국대학교 산업안전공학과
**** : 충주산업대학교 전기공학과
접수일자 : 1996년 10월 28일
심사완료 : 1997년 1월 16일

ELD와는 달리 후 광원(back light)이 필수적이다. 현재 LCD의 후 광원은 소형의 램프를 수개 배치하여 구성하고 있으나 표시면상의 조도의 불균일하고 가시 각이 협소하다는 점등의 문제점이 있다. 분산형 ELD는 이러한 문제점을 어느 정도 보완할 수 있으며 구조가 간단하고 대면적 제조가 용이하여 특히 대면적 광원이 요구되는 LCD의 후면광원으로 기대되고 있고, 그 외 광고 또는 장식용으로 유용하게 활용될 것으로 기대되어 많은 연구자들의 연구 대상으로 새롭게 주목을 받고 있다^{1,2,8)}. 그러나, 분산형 ELD는 박막형 ELD에 비해 발광 기구, 열화 기구 등에 대한 연구가 미흡한 편이다^{1,2,8,9)}.

본 연구에서는 II-VI 화합물인 ZnS를 이용하여 ZnS:Cu,Cl,Al 형광체 분말을 제조하고 실크스크린 인쇄법에 의해 분산형 ELD를 제작한 후, 인가 주파수에 따른 상대 휘도의 변화, 인가 전압에 따른 휘도의 변화, 발광 스펙트럼 등을 측정하여 발광 기구를 고찰하였다.

2. 분산형 ELD의 제작

분산형 ELD는 그림 1과 같이 ITO(indium tin oxide) 투명 전극층, ZnS:Cu,Cl,Al 형광층, BaTiO₃ 절연층, Al 배면 전극층으로 구성되고, 마지막에 전체를 삼불화염화에틸렌수지로 이루어진 방습성이 뛰어난 방습 필름으로 둘러싼 구조이다. 제조 과정을 그림 2에 나타냈다.

배면 전극은 광 반사율이 높은 Al foil을 이용하였고 전압 인가를 위한 단자 인출은 상용용 실버페이스트를 사용하였다. 그림 2에 나타낸 것처럼 배면 전극 위에 절연층과 형광층을 실크스크린 인쇄법으로 제작하였는데, 절연층은 절연 파괴 전압을 높이고 형광체에 인가되는 전계를 높이기 위하여 고유전율인 BaTiO₃ 분말을 아래의 형광층 인쇄에서와 같은 결합제와 용매의 혼합물과 함께 인쇄하였다. ZnS:Cu,Cl,Al 형광체는 모재로서 ZnS, 활성제로서 Cu, 형광체 입자의 성장 촉진과 공활성제 역할을 함께 하는 flux로 고순도의 NaCl을 사용하여 1100 °C에서 소결하여 제조한 후 분쇄하여 평균 입도 1 μm의 분말을 만들었다. 이것을 결합제인 cyanoethylpullan에 dimethylformamide의 용매를 1:5의 비율로 혼합하여 페이스트를 만든 후 형광층을 인쇄하였으며, 결합제와 용매의 형광체 분말의 비율은 극히 적게 하는 것이 형광층에 인가되는 전계를 강화하는데 있어서 효과적이며, 그림 3은 형광층의 단면도이다. 종래에 사용되어 온 유전체(바인더)로는 폴리에틸렌, 불소 수지등이 있으나 이들은 광투과성, 유전

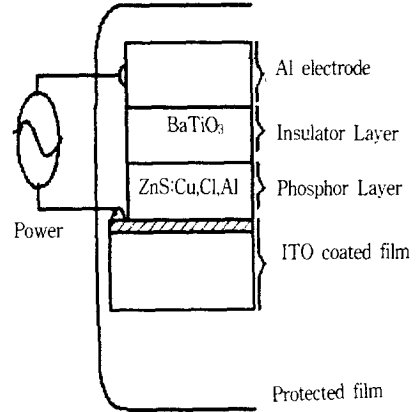


그림 1. 분산형 전계발광소자의 단면도
Fig. 1. Cross sectional structure of P-ELD

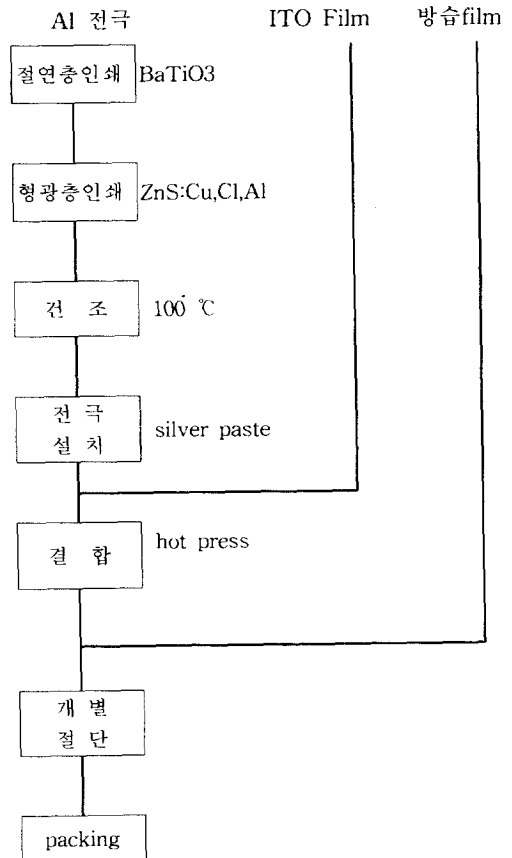


그림 2. 분산형 전계발광소자의 제작 과정
Fig. 2. Manufacturing process of P-ELD

율 및 굴절률 등에서 불량하므로 cyanoethylpullan을 유전체로 사용하였다. 형광체 입자에 인가되는 전계

를 높이기 위해서 식 (1)에서 알 수 있는 바와 같이 유전체의 유전율이 높을 수록 형광체에 인가되는 전계가 높아진다.

$$\frac{E_2}{E_m} = \frac{3\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - V_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \quad (1)$$

여기서 V_2 는 형광체의 농도, E_m 은 형광층에 인가되는 평균 전계, ϵ_1 은 유전체의 유전율, ϵ_2 는 형광체의 유전율, E_2 는 형광체에 인가되는 전계이다. 이와 같이 실제 형광체에 인가되는 전계를 고려하여 cyanoethylpullan과 형광체가 혼합된 페이스트를 도포한 형광층위에 투명 전극층을 압착시켰다.

투명 전극층은 고투명 폴리메스터 필름위에 스퍼터링에 의해서 도전성을 갖는 ITO(Indium-Tin Oxide)을 증착시킨 것으로 전극의 저항률은 $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이다.

분산형 ELD에서 수분은 성능 열화를 촉진한다. 즉, ZnS와 유전체의 계면에 H_2O 가 스며들어가면 ZnS에서의 hot electron에 의해 전리되어 H_2 와 OH 로 된다. 이와 같은 과정으로 발생된 H_2 가스는 층간을 분리하여 암점으로 작용하게 되어 성능 열화의 원인이 된다. 따라서 본 연구에서는 방습성이 뛰어난 고분자 필름으로 전체를 둘러쌓아서 방습을 시킴으로서 열화를 줄이고자 하였다.

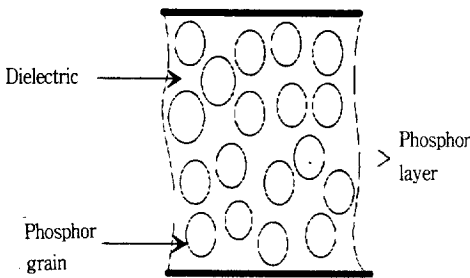


그림 3. 형광층의 단면도
Fig. 3. Cross sectional structure of phosphor layer

3. 분산형 ELD의 발광 특성

1) 측정

분산형 ELD의 발광 특성을 조사하기 위하여 인가 주파수에 따른 상대 휘도의 변화, 인가 전압에 따른 상대 휘도 변화, 발광 스펙트럼을 측정하였다. 인가 주파수는 100 Hz 부터 3 kHz 까지, 전압은 10V 에서 100V까지 변화시켰다. 측정 장치는 그림 4와 같이 구성하였으며, spectrometer(PMA-10),

luminancemeter(DR-2550 MINILAB)와 전력 공급기로서 high speed power amplifier(ME4015), 주파수 변환기로서는 universal source(HP3245A)를 이용하였다.

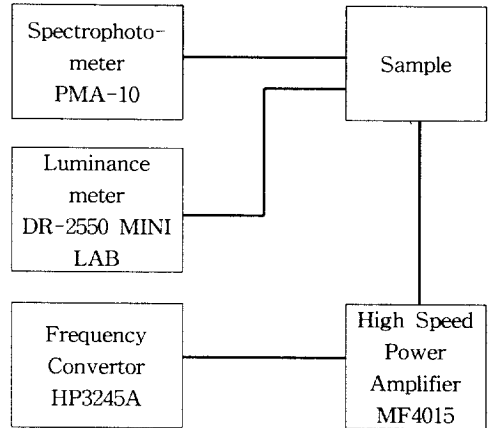


그림 4. 분산형 전계발광소자의 휘도 특성 측정 구성도.

Fig. 4. Block diagram for the measurement of luminescence characteristics on P-ELD

2). 측정 결과

그림 5 와 6은 인가 전압을 10 V에서 100 V까지, 주파수를 400 Hz 에서 3 kHz까지 변화시켰을 때 측정된 상대 휘도(relative luminance)를 전압 및 주파수에 따라 각각 나타낸 것이다. 그림 5에서 발광 휘도는 전압이 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가함을 보이고 있고 그림 6에서 휘도는 인가 주파수에 선형적으로 증가함을 보이고 있다. 이러한 현상은 다음과 같이 이해할 수 있다²⁾.

ZnS:Cu,Cl,Al 형광체에서는 n형 반도체인 ZnS 입자 내부에 p-Cu_xS층이 형성된다. n형 반도체와 p-Cu_xS층의 계면에는 일함수의 차이로 Schottky 장벽이 형성된다. ZnS:Cu, Cl, Al 형광체는 Cu에 의한 정공 트랩과 Cl 또는 Al에 기인한 전자 트랩을 갖게 된다. 정공 트랩은 가전자대로부터 0.95~1.2 eV, 전자 트랩은 전도대로부터 0.1~0.6 eV 정도에 각각 형성되는 것으로 알려져 있다. ZnS 입자 내에서 CuS는 침(needle)상으로 존재한다. CuS에 고전계가 인가되어 침첨단의 국부전계가 $10^5 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ 정도에 이르면 캐리어가 CuS로부터 ZnS로 주입된다. ZnS 내에 주입된 전자는 얇은 트랩이 형성되어 있기 때문에 비교적 움직이기 쉽고, 주입된 정공은 활성체 준위에 트랩 된다. 반대 극성의 전계가 인가되면 전자는 발광 중심과 재결합 방식을 하게 된다.

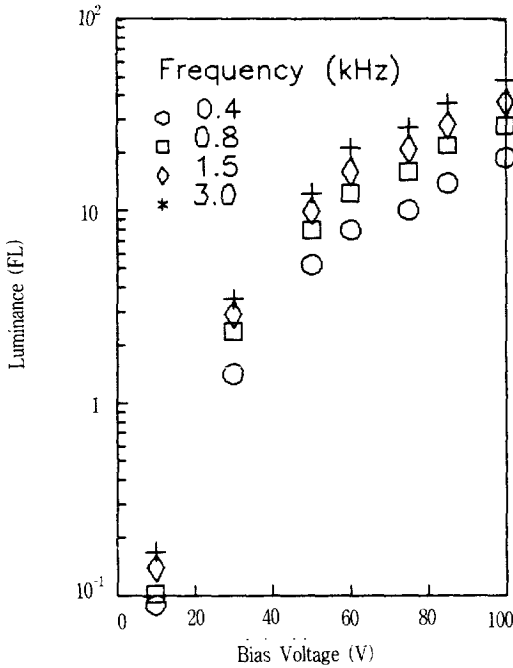


그림 5. 분산형 전계발광소자에서 휘도-전압 특성
 Fig. 5. Luminance-Applied voltage characteristics in P-ELD

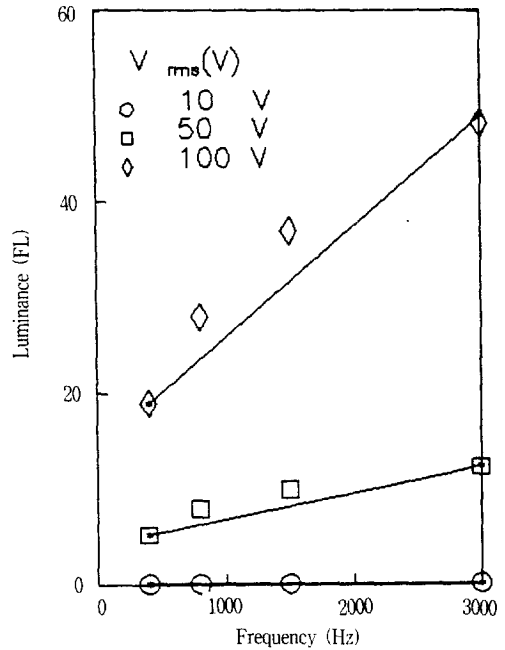


그림 6. 분산형 전계발광소자에서 휘도-주파수 특성
 Fig. 6. Luminance-Frequency characteristics in P-ELD

이밖에도 전자는 ZnS 입자의 다른 쪽 끝으로 이동한 후 되돌아가고 남아 있는 정공과도 재결합하면서 2차 광 방출도 일으킨다. 따라서 빛의 세기는 주입된 캐리어의 수와 재결합율에 크게 의존하게 된다. 그림 5의 실험 결과에서 전압의 증가에 따른 휘도의 지수 함수적인 증가는 전압의 증가에 따른 캐리어의 주입량의 증가로 이해할 수 있으며 전압 의존성을 볼 때 캐리어의 주입은 다음의 Folwer-Nordheim 식을 따르는 것으로 보여진다.

$$I = AE^2 \exp(-B/E) \text{ -----(2)}$$

여기서 I는 전류, E는 전계, B와 A는 상수이다.

또한 그림 6에서 주파수의 증가에 따른 휘도의 변화 경향은 극성 반전의 증가에 따른 재결합의 증가로 재결합 방사 효율이 증대되기 때문으로 생각된다.

한편, 그림 7은 주파수에 따른 ELD의 유전손실을 나타낸 것인데, 주파수가 증가하면 형광체 입자에서 schottky 장벽을 극복하여 CuS로부터 ZnS로 주입되는 캐리어의 움직임이 빨라져서 주파수에 따른 유전손실이 증가되어 소자의 열화에 영향을 미친다. 실험 결과에 따르면 400 Hz 에서 대략 20 FL 정도의

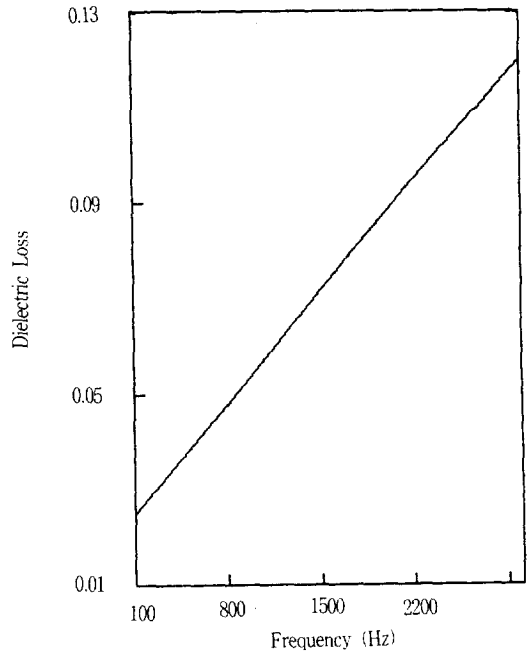


그림 7. 분산형 전계발광소자의 유전손실의 주파수 의존성
 Fig. 7. Frequency dependency of dielectric loss in P-ELD

발광 휘도를 보였으며, 유전 손실을 고려하면 400Hz에서 1 kHz 이상에서의 주파수에서 소자를 동작시키는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

그림 8은 인가 전압을 100V로 하고 주파수를 100Hz에서 1.5kHz로 변화시켰을 때 휘도 스펙트럼이다. 주파수의 증가에 따른 휘도의 증가 경향은 전술한 그림 6과 같다. 또한 100 Hz, 400 Hz의 저주파 인가의 경우 청록색의 500 nm 파장 대에서 단일 발광 피크가 나타나고 있으나 400 Hz부터는 460 nm 부근에서 제 2의 발광 피크가 보이기 시작하여 1.5 kHz 이상에서는 현저하게 나타나고 있다. 발광 피크가 주파수 의존성을 보이는 것은 형광체 분말 제조 과정의 분위기, 활성체 및 공활성체의 영향으로 생각된다. 즉, 재결합 중심에서의 에너지 분포가 다르므로 높은 주파수에서 제2의 발광 피크가 나타나는 것은 재결합 에너지의 차로 생각되며, 향후 보다 자세한 검토가 요구된다.

작하였고, 분산형 ELD의 인가전압 및 주파수를 변화시켜 휘도와 스펙트럼을 측정하였으며, 주파수에 따른 유전손실 특성도 평가하여 다음의 결론을 얻었다. 휘도는 인가 전압의 증가에 따라 지수함수적으로 증가되었으며 인가 주파수의 증가에 따라서는 선형적으로 증가되는 경향을 보였는데, 이러한 현상은 캐리어의 주입과 재결합 방사를 고려하여 이해할 수 있다. 또한 발광 스펙트럼에서 저주파 대역에서는 청록색(500 nm) 대의 단일 피크를 보이다가 고주파 대역에서는 460 nm에서 제 2의 피크를 보였다. 이러한 경향은 형광체 분말 제조 과정의 분위기, 활성체 및 공활성체의 영향으로 생각되나 추후 계속적인 검토가 요구된다.

※ 본 연구는 충북대학교 국책대학사업 산학협력 연구지원에 의하여 수행되었음을 밝히며, 아울러 이에 감사드립니다.



그림 8. 분산형 전계발광소자의 상대 휘도-파장 특성

Fig. 8. Relative Emission Intensity-wavelength characteristics in P-ELD

4. 결 론

본 연구에서는 ZnS:Cu, Cl, Al 형광체를 사용하여 분산형 전계 발광 소자를 실크스크린 인쇄법으로 제

참 고 문 헌

1. '90 박막용용전자디바이스 Markets & Technology, Press Journal, pp. 170-175, 1990
2. Philips, "The Electroluminescence of ZnS Type Phosphors", Philips Res. Rep, 11, pp.353-399, 1956
3. 螢光體同學會編, 螢光體 핸드북, 오음사, pp. 310-329, 1987.
4. H. F. Ivey, "Electroluminescence and Related Effects", Academic Press, pp. 13-59, 1963.
5. 中村孔治, 西村武, "電氣 루미네센스 설계상의 제 문제", 日本電氣學會雜誌, 8, 880, pp. 70-84, 1962.
6. 中村孔治, "電氣 루미네센스의 經時變化", 日本電氣學會雜誌, 81, 877, pp. 79-84, 1962.
7. A. G. Fischer, "Semiconductor and phosphors", J. electrochem.soc., 109, pp. 230-238, 1960
8. B. Yoshihide, "Coloring of Powder Type Electroluminescent Device", Device & Imaging, vol 3, pp. 225-231, 1994.
9. K. N. Talyler, " A Mechanism of Field Quenching in Zinc Sulfide Phosphors", J. Phys. Chem., Vol. 23, pp. 1689-1696, 1962.