

CaS:Eu,S 전계발광소자의 특성

논문
8-6-10

Characteristics of CaS:Eu,S Electroluminescent Devices

조 제 철*, 유 용 텍**

(Jae-Cheol CHO, Yong-Tek Yoo)

Abstract

Red emitting CaS:Eu,S electroluminescent(EL) device prepared at 550°C by an electron-beam evaporation technique, demonstrated luminance of 175cd/m² and efficiency of 0.31lm/W with 3kHz drive. Luminance was increased with the increase of applied voltage and frequency.

From the results of the PL spectrum and the EL spectrum, the CaS:Eu, S device showed emission peak near 640nm resulted from the transition of Eu²⁺ 4f⁶5d→4f⁷.

The capacitance of the phosphor layer from the Sawyer-Tower circuit was 10.5nF/cm².

Keyword(주요용어) : Electroluminescence(전계발광), PL spectrum(광발광 스펙트럼), EL spectrum(전계발광 스펙트럼), Transferred charge density(이동전하밀도), EL emission(발광), Deep level(깊은준위), Tunneling(터널링)

I. 서 론

박막전계 발광소자는 고효율, 고분해능(high resolution)등의 특징뿐만 아니라, 완전한 고체상태이며, 표시면적이 비교적 크고, 양질의 화상을 얻을 경우 요구되는 휘도와 명암, 시야등의 특성이 우수하여 다색평면 표시장치(multi-color flat panel display)에 사용될 수 있으므로 현재 널리 연구되고 있다. 이와 같은 전계발광소자의 형광층으로는 ZnS를 모재료로 하여 그래프나 문자표시등이 가능한 소자가 보고되고 있고, 그 중에서도 ZnS:Mn 박막전계 발광소자는 상용화가 되고 있다.¹⁾

그러나 모재료로 ZnS를 사용하지 않고, CaS나 SrS를 사용해서 여기에 발광중심으로 희토류이온을 첨가하여 좋은 휘도와 색상 개선을 얻을 수 있는 전계발광소자를 제작하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다.²⁾

따라서 본 논문에서는 CaS를 모재료로 하고 발

광중심으로 Eu를 첨가한 전계발광소자를 제작하고 소자특성을 규명하고자 하였다.

II. 실험방법 및 측정

2.1. 소자제작

사용한 진공장비는 Electron Beam(EB) 증착기이었으며 진공은 로타리 펌프와 유확산 펌프를 이용하여 초기진공인 4×10⁻⁶ Torr까지 배기한 후 챔버 베이킹을 하여 챔버내의 불순물을 제거하였다. 기관과 EB 증발접시와의 거리는 40cm이었으며 원하는 조건에 도달하기 이전에 증발되는 것을 막기 위하여 셔터를 설치하였고, 기관위에 히타를 설치하여 기관온도를 제어하였으며, 증착되는 두께는 주파수 카운터(FC-754A, Trio)를 이용하여 측정하였다.

소자제작은 다음과 같은 방법으로 하였는데 세척이 끝난 기관(Corning #7059)을 진공챔버 안에 넣고 Y₂O₃ 절연층을 150°C의 기관온도, 30nm/min의 증착속도로 3,000Å 형성하고, 다시 기관온도를 550°C까지 올린 후 CaS(99.99%, Cerac)에 EuS(99.9%, Cerac)를 0.6mol% 첨가하여 200kg/cm²의 압력으로 성형한 형광층 pellet을 30nm/min의 증

* : 전남대학교 공대 전기공학과
** : 전남대학교 공대 전자공학과
접수일자 : 1995년 4월 20일
심사완료 : 1995년 6월 24일

착속도로 8,000Å 형성하였는데, 이때 형광층의 화학적 조성비를 유지하기 위해 석영관에 황 분말을 넣고 저항가열을 하여 챔버내를 황 분위기로 유지시킨 후 증착하였다. 그리고 절연층 형성온도인 150°C까지 기판온도를 내리고 Y_2O_3 절연층을 30nm/min의 증착속도로 3,000Å 형성시켜 이중절연막을 가지는 전계발광소자를 제작하였으며 위와 같은 전 과정은 초기 진공을 유지한 후 동일 챔버 내에서 연속적으로 하였다.

그리고 Al 전극을 저항가열로 형성한 후 측정하였다.

2.2. 측정방법

형광층의 결정성을 알아보기 위하여 X-ray 회절분석(D/MAX-1200, Rigaku, Japan)을 하였으며 이때 사용한 X선은 파장이 1.54Å인 Cu-K α 이었고, 가속전압은 40KV, 가속전류는 20mA이고, 회절각 2θ 는 20°에서 70°까지 변화를 시켜 회절무늬를 측정하였다.

또한 형광층의 표면 상태를 보기 위하여 전자현미경(JEOL, JSM-5400, 일본)으로 표면을 분석하였으며 이때 배율은 50,000배로 하였다.

Photoluminescence(PL) 스펙트럼은 Nd-YAG 레이저를 사용하여 355nm 파장으로 시료의 여기를 하였으며 발광된 빛을 monochromator로 분광하고 Photo Multiplier(PM) tube로 받아 Boxcar에 입력하고 모든 데이터는 컴퓨터로 받아 PL 스펙트럼을 측정하였다.

Electroluminescence(EL) 소자의 발광휘도는 소자에 전압을 인가하여 이때 발광하는 빛을 광센서(Tektronics, J6503)로 받아 Digital photometer(Tektronix, J16)로 읽었다.

EL 소자에서 발광하는 빛의 스펙트럼은 전원이 인가된 후 소자에서 발광되는 빛을 monochromator로 분광하여 PM tube로 받아 Datamate에 입력하고 여기에 X-Y 레코더를 연결하여 EL 스펙트럼을 기록하였다.

EL 소자의 이동전하를 측정하기 위해 Sawyer-Tower 회로를 사용하였다³¹.

III. 결과 및 고찰

3.1. CaS 형광층의 결정성

CaS 형광층의 결정성을 알아보기 위하여 CaS 분말과 EB 증착에 의해 형성된 형광층 박막의 X선 회절 분석 결과를 그림 1에 나타내었다.

그림 1(a)는 CaS 분말의 X선 회절결과를 나타내고 있는데 2θ 가 31°, 45°, 55°, 65° 부근에

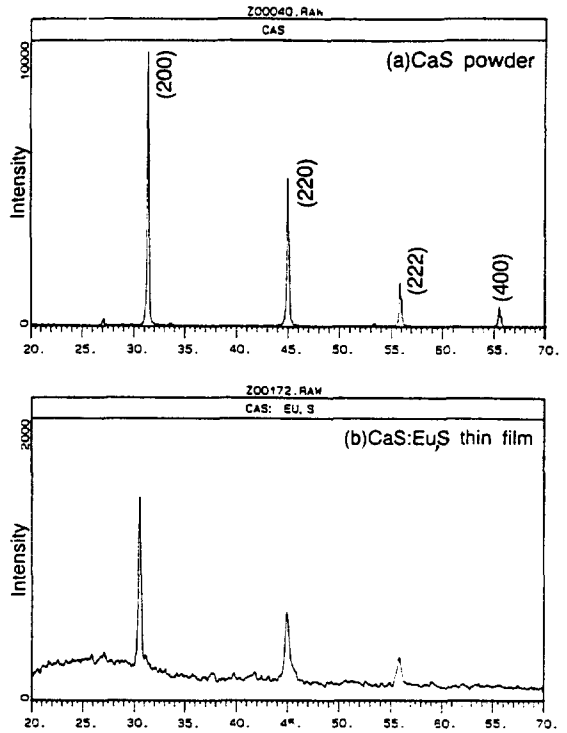


그림 1. X선 회절분석도 (a)CaS분말, (b)CaS:Eu,S박막.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern. (a)CaS powder, (b)CaS:Eu,S thin film.

피크치를 나타내고 있고, 이를 JCPDS 카드와 비교하면 이들 피크치들은 각각 (200), (220), (222), (400) 면에 해당되는 전형적인 Cubic구조이다.

또한 CaS:Eu,S(0.6mol%)를 기판 온도 550°C, 증착율 30nm/min로 증착을 한 형광층 박막을 X선 회절 분석을 하였는데 [그림1(b)] 그 결과 형광층 박막은 CaS 분말의 피크와 같은 회절각에서 회절 피크가 나타나 이들은 모두 Cubic 구조로 성장된 다결정박막임을 알 수 있었다.

CaS를 모재료로 하는 EL 소자에 있어서 형광층을 증착시 기판온도를 높게 함으로써 좋은 결정성을 얻어낼 수 있고 또한 휘도의 증가를 가져오는데, 이는 기판온도가 증가함에 따라 CaS 모재료로부터 Eu²⁺ 발광중심으로의 에너지 전달이 증가하기 때문으로⁴⁾ 본 실험에서 제작한 형광층은 기판이 휘어지지 않을 임계온도(550°C)까지 가열했음에도 불구하고 증착된 CaS 박막은 (200) 방향으로 우선 배향하였다.

그림 2에 황의 동시증착으로 제작된 형광층의 전자 현미경 사진을 보면 형광층은 작은 결정 입

자들로 구성된 다결정막으로 성장되어 있으며, 이들의 결정 입자 크기는 약 0.1 μ m이었다.

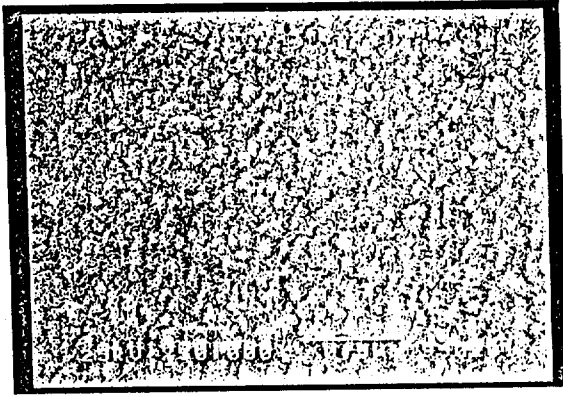


그림 2. CaS:Eu,S 박막의 전자현미경 사진.
Fig. 2. SEM photograph of CaS:Eu,S thin film.

3.2 형광층의 PL 스펙트럼

제작된 CaS:Eu,S 소자의 PL 스펙트럼을 그림 3에 나타내었는데 640nm 부근에서 폭 넓은 발광을 보이고 있다. 이와같이 640nm 부근에서의 발광은 Eu²⁺이온에 의한 발광이라고 해석되며 CaS 금지대역 내에 존재하는 Eu²⁺이온의 여기 상태인 4f⁶5d¹(t_{2g})에서 기저상태인 4f⁷(⁸S_{7/2}) 준위로 천이하면서 발광하는 스펙트럼이라고 할 수 있다.⁴⁾

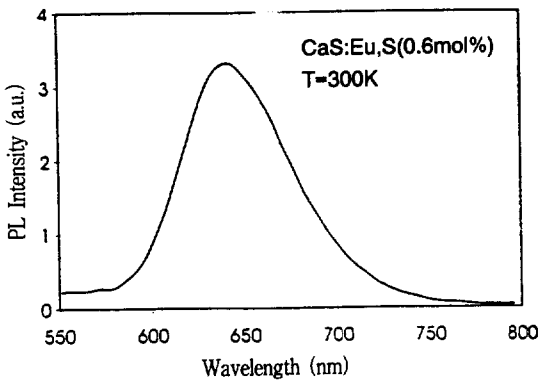


그림 3. CaS:Eu,S 박막의 PL 발광스펙트럼
Fig. 3. PL emission spectrum of CaS:Eu,S thin film

3.3. 형광층의 EL 스펙트럼

제작한 CaS:Eu,S 소자의 EL 스펙트럼을 보면

[그림 4] 640nm부근에서 발광피크를 가진 적색발광을 하고있다. 또한 PL 발광 피크의 위치와 EL 발광 피크의 위치가 거의 같으므로 PL 발광과 EL 발광을 일으키는 발광준위는 Eu²⁺ 이온의 4f⁶5d¹(t_{2g})→4f⁷(⁸S_{7/2}) 천이에 의한 결과이다.⁵⁾

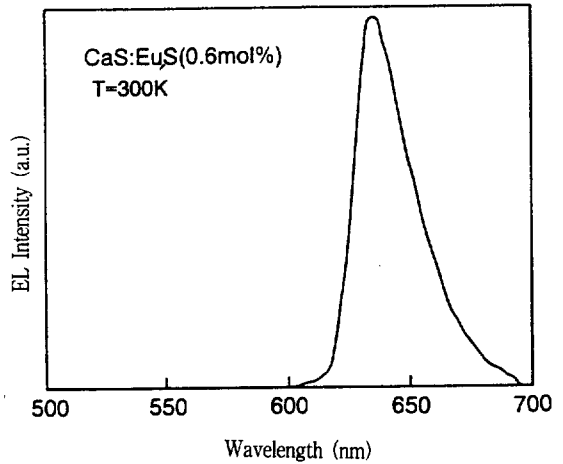


그림 4. CaS:Eu,S 박막의 EL 발광스펙트럼.
Fig. 4. EL emission spectrum of CaS:Eu,S thin film.

3.4. CaS:Eu,S 전계발광소자의 전압, 주파수 의존성

CaS:Eu,S 소자에 주파수를 1kHz에서 5kHz까지 변화시킨 정현파를 인가하여 L-V 특성을 나타낸 그림 5를 보면 인가전압이 140V가 될 때까지는 휘도가 증가하다가 그 이상의 전압에 대해서는 포화가 되고 있으며 주파수가 증가함에 따라 휘도도 증가를 하고 있고 문턱전압은 130V이었다.

일반적으로 이중절연막 구조를 가진 CaS:Eu 전계발광소자는 200V 이상의 비교적 높은 문턱전압을 필요로 하는데 본 실험에서 제작한 CaS:Eu,S 소자의 경우 문턱전압이 130V로 나타났다. 이는 형광층/절연층 계면특성뿐만 아니라 형광층의 결정성이 좋아졌기 때문이라 판단된다. 또한, 소자의 최고휘도는 5kHz에서 275cd/m²이었다.

휘도(L)와 주파수(f) 관계를 나타낸 그림 6을 보면 제작된 전계발광소자 모두 주파수가 증가함에 따라 휘도도 증가하고 있는데 이는 주파수가 증가함에 따라 터널 주입되는 전자들의 횡수가 증가하기 때문이다.

CaS:Eu,S 소자의 형광층으로 주입되는 이동전하 밀도를 인가전압의 변화에 대하여 그림 7에 나타

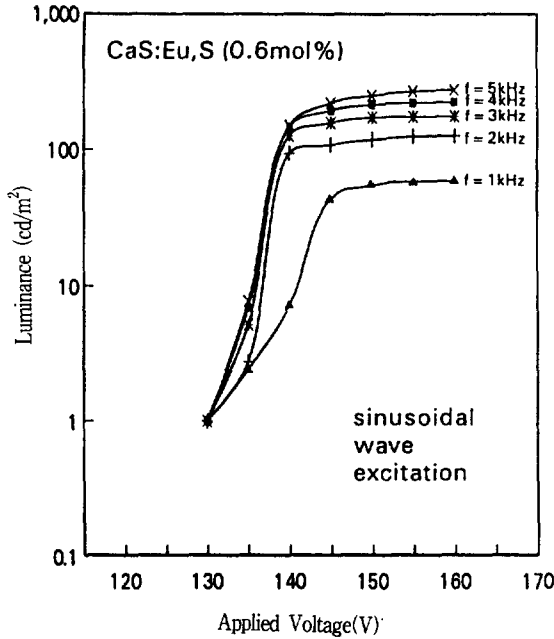


그림 5. CaS:Eu,S 전계발광소자의 휘도-전압특성.
 Fig. 5. Luminance-Voltage(L-V) characteristic curve of CaS:Eu,S EL device.

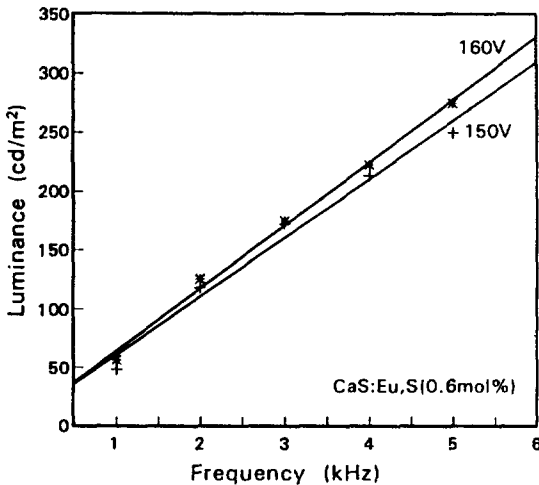


그림 6. CaS:Eu,S 전계발광소자의 휘도-주파수 특성.
 Fig. 6. Luminance-Frequency (L-f) curve of CaS:Eu,S EL device.

내었는데 인가전압이 증가함에 따라 이동전하밀도는 증가하다가 포화되는 경향을 보인다. 이는 인가전압이 증가함에 따라 절연층과 형광층 계면의 알

은 준위에 포획되어 있던 전자뿐만이 아니라 깊은 준위에 포획된 전자도 인가된 전계에 의해 형광층으로 많이 주입이 되어 결과적으로 인가전압이 증가함에 따라 형광층으로 주입되는 이동전하밀도가 증가하고 이동전하밀도의 증가는 발광중심을 여기시킬 확률이 증가하게 되므로 휘도의 증가라는 결과를 가져오게 된다.

본 실험에서 제작한 CaS:Eu,S소자의 효율은

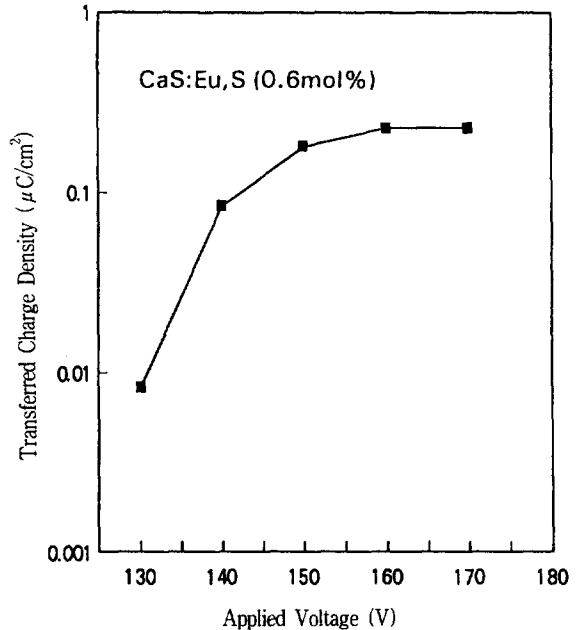


그림 7. CaS:Eu,S 전계발광소자의 이동전하밀도-전압 의존성.
 Fig. 7. Dependency of transferred charge density-voltage characteristics in CaS:Eu,S EL device.

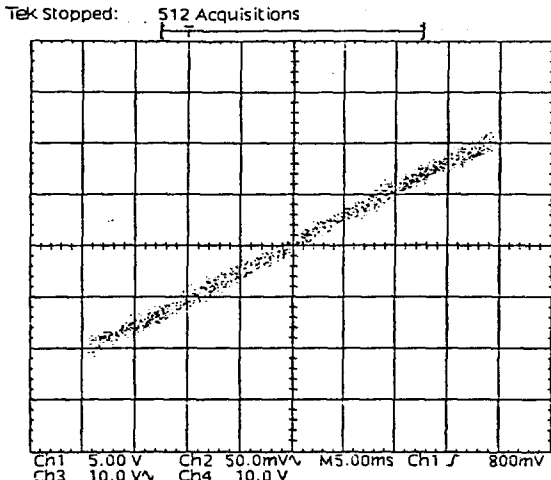
3kHz에서 측정된 결과 0.31lm/W를 나타내었다.

3.5 CaS:Eu,S 전계발광소자의 이동전하 밀도

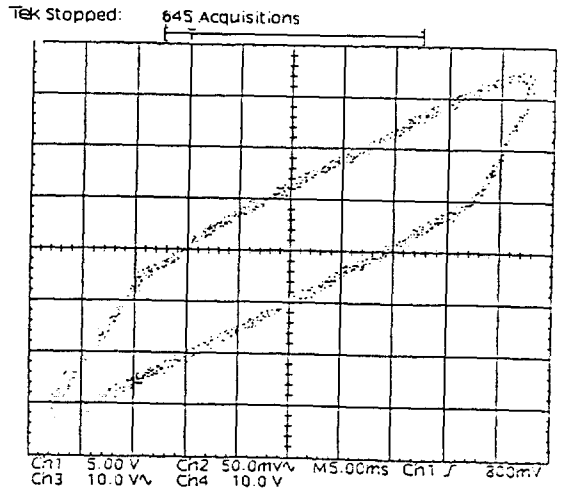
주파수 3kHz의 정현파로 구동시킨 CaS:Eu,S 전계발광소자에 Sawyer-Tower 회로를 통하여 측정된 Q-V 도형을 그림 8에 나타내었다.

그림으로부터 인가전압이 문턱전압에 도달하면 Q-V 도형은 원점을 통과하는 직선이 되고 이 직선의 기울기는 소자의 커패시턴스 C_T 가 된다. [그림 8(a)]. 본 실험에서는 이 직선이 나타나는 전압을 문턱전압으로 하였다.

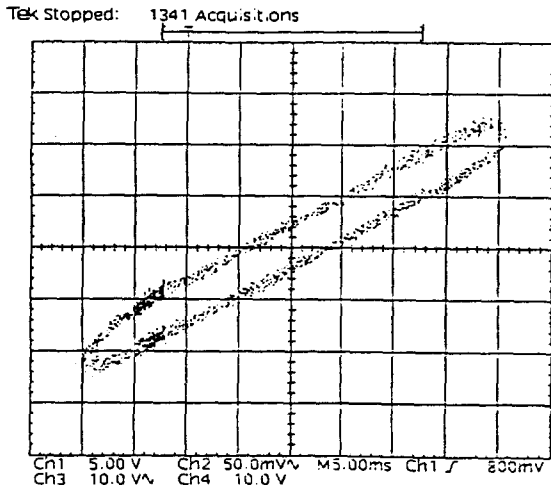
소자에 인가되는 전압이 문턱 전압을 넘어서는 140V가 되면 [그림 8(b)] Q-V 도형은 C_T 의 기울



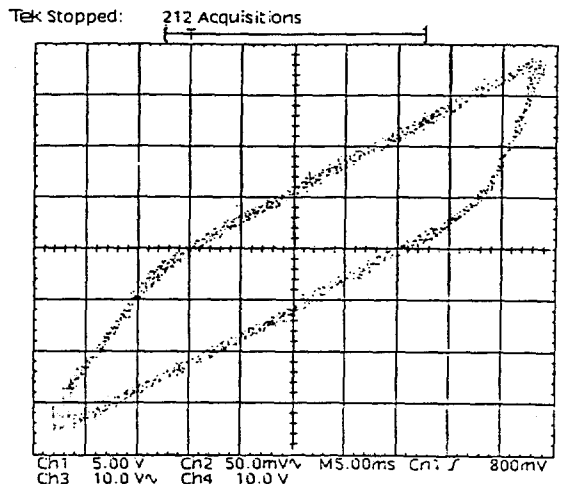
(a) Threshold voltage



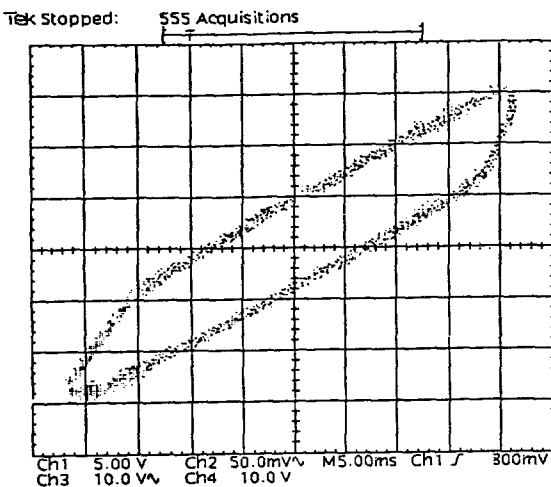
(d) 160 V



(b) 140 V



(e) 170 V



(c) 150 V

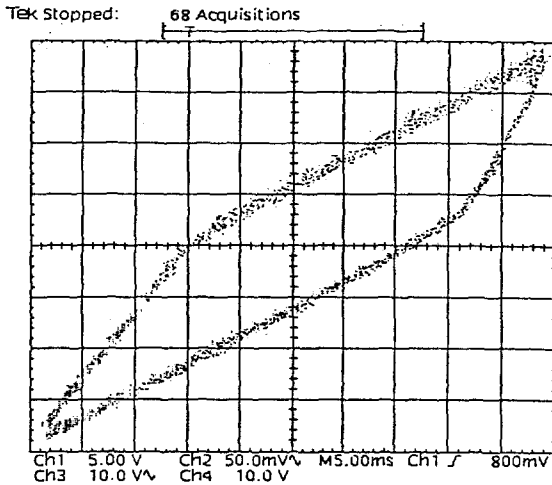
그림 8. CaS:Eu,S 전계발광소자의 Q-V도형.
(a)문턱전압, (b)140V, (c)150V,
(d)160V, (e)170V.

Fig. 8. Q-V diagram of CaS:Eu,S EL device in 3kHz. (a)threshold voltage,(b)140V,
(c)150V, (d)160V, (e)170V.

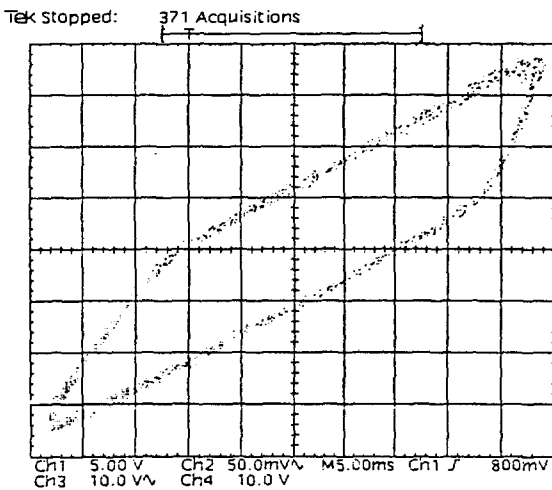
기인 직선으로부터 절연층의 커패시턴스인 C_i 기울기를 나타내면서 점점 벌어져 평형사변형으로 된다.

인가전압을 증가시켜 150V가 되면 [그림 8(c)] 평형사변형이 점점 커져 가게 된다. 인가전압이 160V [그림 8(d)]를 넘어 170V가 되었을 때의 Q-V 도형을 그림 8(e)에 보이고 있다.

이와같은 Q-V 도형에서 평형사변형으로 둘러



(a) 1KHz, 170V



(b) 2KHz, 170V

그림 9. CaS:Eu,S 전계발광소자의 Q-V도형
(a)1kHz, 170V, (b)2kHz, 170V.

Fig. 9. Q-V diagram of CaS:Eu,S EL device.
(a) 1kHz, 170V, (b)2kHz, 170V.

쌓여진 면적은 전계발광소자로 전송된 에너지를 나타내며 대부분 형광층에서 열이나 빛으로 소모된다.⁶⁾

본 실험에서 제작한 CaS:Eu,S 소자들은 모두 전형적인 Q-V 특성을 나타내고 있다. 또한 전압을 170V로 고정시키고 주파수를 1kHz, 2kHz로 변화시켜 측정된 CaS:Eu,S 소자의 Q-V 도형을 그림 9에 보이고 있는데 주파수가 증가를 하더라도 전계발광소자에 전송되는 에너지는 변하지 않았으며

따라서 Q-V 도형은 주파수에 무관함을 알 수가 있었다.

Q-V 도형의 기울기는 전압이 증가하여도 변하지 않으므로 이로부터 형광층과 절연층의 커패시턴스를 구해낼 수 있다. 즉, CaS:Eu,S 소자의 총 커패시턴스 C_T 는 그림 8로부터 $7.61nF/cm^2$ 이며 문턱전압을 넘어서는 전압이 전계발광소자에 인가가 되면 Q-V 도형은 절연층의 커패시턴스를 나타내는 C_i 기울기가 나타나고 이때 측정된 C_i 값은 $27.5nF/cm^2$ 가 된다. 이들 커패시터는 직렬연결이므로 C_T, C_i 커패시턴스로부터 형광층의 커패시턴스는 $10.5nF/cm^2$ 이었다.

IV. 결 론

CaS:Eu,S 전계발광소자를 제작하여 특성을 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X선 회절분석 결과 CaS:Eu,S 형광층은 모두 CaS 분말과 같은 결정 성장을 하였음을 알 수 있었으며 결정입자의 크기는 $0.1\mu m$ 이었다.
2. CaS:Eu,S 전계발광소자의 PL 스펙트럼 분석 결과 640nm 부근에서 폭이 넓은 발광을 하고 있음을 알 수 있었으며 이는 Eu^{2+} 의 $4f^{15}d \rightarrow 4f^7$ 전이에 의한 결과이다.
3. CaS:Eu,S 전계발광소자의 EL 스펙트럼 분석 결과, PL 스펙트럼과 같이 640nm 부근에서 Eu^{2+} $4f^{15}d \rightarrow 4f^7$ 에 의한 폭넓은 발광을 하고 있다.
4. CaS:Eu,S 전계발광소자의 발광회도의 전압, 주파수 의존성을 알아본 결과 전압이 증가함에 따라 발광회도는 점점 증가하다가 나중에는 포화되는 특성을 나타내었으며, 최고 회도는 ($f=5kHz$)는 $275cd/m^2$ 이었고, 문턱전압은 130V로 낮아졌다.
5. CaS:Eu,S 전계발광소자의 이동전하밀도를 측정하여 본 결과, 이동전하밀도는 전압에 의존하여 증가하지만 주파수에는 무관함을 알 수 있었으며 제작된 소자의 형광층 커패시턴스는 $10.5nF/cm^2$ 임을 알 수 있었다.

V. 참 고 문 헌

1. Y. Ono, "Electroluminescent Displays", SID Seminar Lecture Notes, Vol. II, Seminar F-1, 1993.
2. Y. Abe, K. I. Onisawa, Y. A. Ono and M. Hanazono, "Effects of Oxygen in CaS:Eu Active

- Layers on Emission Properties of Thin Film Electroluminescent Cells", Jap. J. Appl. Phys., 29(8), 1990, pp.1495-1498.
3. Y.S. Chen and D.C. Krupka, "Limitation Imposed by Field Clamping on the Efficiency of High Field ac Electroluminescence in Thin Films", J. Appl. Phys., 43(10), 1972, pp.4089-4096.
 4. K. Onisawa, Y. Abe, T. Nakayama and M. Hanazono, "Effect of Substrate Temperature During Phosphor Layer Deposition on Luminescence of SrS:Ce Blue-Green-Emitting Thin Film Electroluminescent Cells", Jap. J. Appl. Phys., 30(2), 1991, pp.314-319.
 5. M. Ando and Y. Ono, "Electro- and Photo-luminescent Quenching Effect Imposed by Field-Induced Ionization of the Eu^{2+} Luminescent Centers in CaS:Eu Thin Films", J. Appl. Phys., 69(10), 15, 1991, pp.7225-7230.
 6. Y. Ono, H. Kawakami, M. Fuyama and K. Onisawa, "Transferred Charge in the Active Layer and EL Device Characteristics of TFEL Cells", Jap. J. Appl. Phys., 26(9), 1987, pp.1482-1492.

저자소개



조재철

1964년 9월 18일생. 1986년 2월 전남대학교 전자공학과 졸업. 1988년 2월 동대학교 대학원 졸업(전자전공, 석사). 1995년 8월 동 대학원 박사학위 졸업.



유용택

1933년 8월 19일생. 1957년 전남대학교 물리학과 졸업. 1977년 동국대 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1981년 전북대 대학원 전자공학과 졸업(박사). 현재 전남대학교 공대 전자공학과 교수.