

## ZnS:Mn,Cu에 기초한 파우더형 EL소자의 발광특성

### Emission Properties of P-LED EL Devices Based on ZnS:Mn,Cu

박수길·조성렬·손원근·김재용·이주성

(Soo-gil Park, Seong-Ryoul Cho, Won-Ken Son, Jae-Yong Kim, Ju-Seong Lee)

#### Abstract

Since P-ELD(powder type electroluminescent device) phenomena were found by G.Destriau at first in 1936, lots of studying was performed in order to realize surface emission devices and flat panel display as a backlight. Due to the problem of low luminance and color and so on, it was delayed. Recently using electric field and thermal effect which can change it's molecular arrangement, it can be developed using photoelectric properties of P-ELD.

P-ELD in this study was prepared by casting method. Basic structure is ITO/Phosphor/insulator/Al sheet, each layer was mixed by binder, which concentration 11p(poise) for phosphor, 8p(poise) for insulator. Dielectric properties was investigated first and emission properties of P-ELD based on ZnS:Mn,Cu/ ZnS:Cu,Br mixture. P-ELD prepared in this work exhibits about 100cd/m<sup>2</sup> 1-kHz sinusoidal excitation.

#### 1. 서론

디스플레이 산업은 수년전 LCD(Liquid Crystal Display)의 등장으로 기존의 CRT(Cathod Ray Tube)를 대체하면서 또다른 시대를 맞이하게 되었다. 주로 CRT는 대형브라운관시장을 겨냥하게 되었고, LCD는 소형디스플레이나 각종 전자장비 및 컴퓨터와 같은 고부가가치의 상품을 겨냥하게 되었다. 아직도 LCD 및 CRT의 시장점유율은 크며, LCD는 자체발광이 없기 때문에 반드시 후면광원을 필요로 하게 된다. 하지만

칼라필터 및 배향막등 여러단계를 거치면서 투과되는 빛은 아주 적기 때문에 높은 휘도의 후면광원이 반드시 필요하게 된다. 현재의 디스플레이 후면광원소자로서 요구되어지고 있는점은 소형, 박형, 경량, 고휘도 및 수명이 그 주된 사항이다.

전계발광소자를 크게 나눠 파우더형과 박막형으로 구분하는데, 박막형의 경우 높은 휘도를 얻을수 있는 반면 장치비가 고가여서 상용화에 문제가 되고 있으며, 한편 파우더형의 경우 대면적의 소자를 제작할 수 있고 제작비가 저렴한 반면 아직까지 휘도에 있어서는 개선할 문제가 많다.

EL은 유연, 박막, 열의 발생이 없는 과원으로서 복잡한 형태로 자를 수 있으며, LCD 소자, 항공기나 자동차의 패널, 건축용, 광고 표시판, 또는 특별한 영상효과를 필요로 하는 곳에 이용할 수 있다. 그 구조는 양쪽 전극 사이에 형광층과 절연층을 샌드위치시킨 구조를 하고 있다. 형광층은 일반적으로 활성

\* 충북대학교 공과대학 공업화학부 부교수 (sgpark@trut.chungbuk.ac.kr)  
\*\* 충남대학교 고분자공학과 전임강사  
\*\*\* 충북대학교 공과대학 환경공학과 부교수  
\*\*\*\* 한양대학교 공과대학 공업화학부 정교수

체 및 공활성체를 도핑시킨 ZnS, SrS, CdS 를 사용한다. ITO는 투명전극으로서 이용된다. 전압은 문턱전압을 넘어서는 전계가 인가되면 절연층의 절연파괴를 일으키며 전류가 흐르게 된다. 이때 이 에너지에 의해 형광체를 여기시키면서 발광을 하게된다.

따라서 본 연구에서는 P-ELD를 도입하여 ITO/형광층/절연층/Al의 구조를 기본으로 Mn 및 Cu등 II~VI화합물을 도핑시킨 ZnS를 이용하여 캐스팅기법으로 소자를 구성후 구조 및 유전체의 함량, 두께등 기타 조건을 변화시켜 주파수에 따른 휘도 및 반감수명과 주파수 및 전압에 따른 스펙트럼과 색도 좌표의 변화를 관측하고자 하며, P-ELD소자의 고른 면발광을 얻기위해 먼저 유전체의 함량과 유전율, 휘도와와의 관계를 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 포스퍼는 Nilaco로부터 구입하였으며 그 성분함량 및 구조는 EDS와 XRD를 이용하여 측정하였다. 유전체인 BaTiO<sub>3</sub>는 High purity chemical로부터 구입하였다. 또한 바인더로서 사용한 CR-V와 CR-S를 Shinetsu Co. 로부터 구입하여 중량비 7 : 3으로 혼합하여 용매인 DMF에 녹여 이용하였다. 배면전극으로서는 50 $\mu$ m의 두께를 가지는 Al을 삼화전기로부터 구입하여 이용하였다. 또한 ITO glass는 면저항이 30 $\Omega$ , 80 $\Omega$ 인 것을 삼성코닝으로부터 구입하여 이용하였다.

유전체 및 절연층과 발광층을 서로다른 점도의 유전체와 결합한 후 유전율과 유전손실을 Impedance analyser로 측정하였으며, 제작한 소자의 표면은 주사전자현미경을 이용하여 관측하였다. 또한 형광체의 원소함량은 EDS를 이용하였고, 형광체의 결정 및 결정배향은 XRD로 관측하여 결정배향성을 확인하였다. 인가전압에 따른 휘도 및 주파수의 존성은 universal source(HP3245A), luminance-meter(Dr 2550 Millab)과 spectrometer를 이

용하였다. 또한 주파수 및 전압에 따른 휘도 특성은 자체제작한 구동장치를 이용하여 실험하였다.

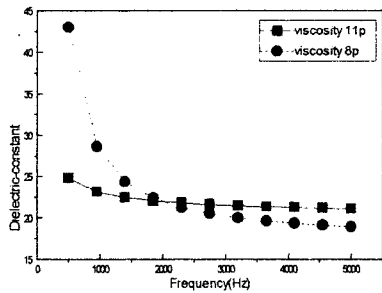
바인더를 용매 DMF에 녹여 바인더의 점도를 8~11P의 범위에 오도록 제작하였다. 바인더와 혼합된 형광체 및 절연층의 전기적 특성을 고찰한 후, 형광층과 절연층을 ITO/형광층/절연층/Al foil의 순서로 캐스팅 한 후 80 $^{\circ}$ C의 진공건조기에서 2시간 건조 후 측정하였다. 각각 절연층과 형광층의 두께는 30~40 $\mu$ m로 하여 전체 두께는 약 70 $\mu$ m이하로 유지하였으며, 배면전극으로 Al sheet를 고온압착하여 소자를 구성하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

LCD 광원용 EL소자의 경우, 대면적화가 용이한 PACEL소자의 제작을 위해 기본적인 유전층 및 바인더의 전기적 특성을 고찰하였고, 형광체의 소결공정에 따른 포스퍼의 결정배향성 및 형광체의 특성과 절연층으로 이용한 BaTiO<sub>3</sub> 분말의  $\epsilon$ ,  $\tan \delta$ 의 주파수의 존성을 연구하였다.  $\epsilon$ 는 저주파에서 높고, 주파수가 증가함에 따라 감소하다가 일정한 값을 유지한다. 동일하게  $\tan \delta$ 도 저주파에서 크고, 주파수가 증가하면 감소한다. 절연층은 강유전체이며 조건으로 모재에서 발광된 광이 절연층에 흡수되지 않고 전량 외부로 방사되어야 하며, 주파수에 따른 유전손실이 작아야 한다. 또한 바인더의 유전상수 및 유전손실을 측정하여 유전특성을 평가하였다. 시아노레진의 경우 20% DMF 용액으로 20 $^{\circ}$ C에서 용해하여, 작업상의 편의성과 전기적 특성을 고찰하여 바인더로서 이용하였다.

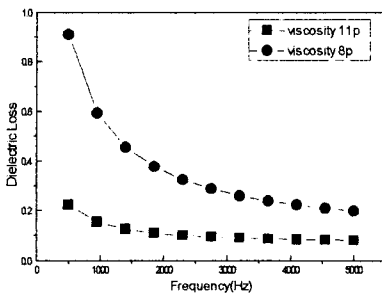
XRD데이터는 본 소자에 이용된 형광체의 경우 모두 Hexagonal한 구조를 가지고 있음을 확인하였고, EDS분석에 의해 형광체의 주된 성분은 Zn, S, Mn, Br임을 확인하였으며 약 1%정도의 무게함량비를 갖도록 활성체와 공활성체가 포함되어 있음을 알았다.

한편 바인더의 점도를 각각 8P와 11P에



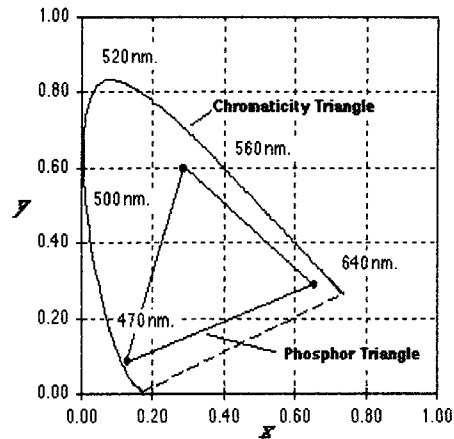
고정한 후, 절연층과 형광층을 각각 (8P, 11P), (11P, 11P), (11P, 8P), (8P, 8P)로 한 후 주파수 및 전압을 변화시키면 측정된 최대 휘도와와의 관계를 보면, 절연층, 형광층의 바인더의 함량이 8P, 11P의 경우가 가장 높은 휘도를 얻을 수 있었다.

**Fig.1. Dielectric properties phosphor + BaTiO<sub>3</sub> with CR-M. Dielectric constant is more decrease in high viscosity binder**



**Fig.2. Frequency dependency of dielectric loss with phosphor + BaTiO<sub>3</sub> with CR-M.**

또한 서로 다른 점도의 바인더와 결합된 포스퍼 및 절연층의 주파수에 따른 유전율 및 유전손실을 측정된 결과 고점도의 경우, 유전율이 우수한 반면 형광체와 결합되었을 경우와 절연층과 결합되었을 경우, 서로 상이한 경향을 보이고 있음을 알았다. 즉 형광체에 이용한 바인더는 11P, 절연층의 경우 8P 점도가 가장 양호한 발광특성을 보이는 것으로 나타났다.



**Fig. 3. CIE coordinate of EL phosphor.**

한편 위의 현상을 고려하여 발광층에 이용한 바인더의 농도를 달리하여 소자를 구성한 후 발광층 표면을 SEM을 이용하여 관측한 결과, 형광체는 구형이며, 입자크기가 약 27 $\mu$ m 정도였고, 따라서 바인더가 이 형광층의 입자사이를 채우게 됨을 알 수 있다. 이때 점도의 차이에 따라 이 공극을 메우게 되는 양이 달라져 소자를 구성하는 형광층이 바인더의 유전율 및 형광층 및 바인더의 유전손실에 영향을 받게 됨을 알 수 있다.

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

여기서  $V_2$ 는 형광체의 농도,  $E_m$ 은 형광체에 인가되는 평균전계,  $\epsilon_1$ 는 유전체의 유전율,

$\epsilon_2$ 는 형광체의 유전율,  $E_2$ 는 형광체 인가되는 전계이다. 유전체의 유전율이 클수록 형광체에 인가되는 전계가 커짐을 알 수 있고, 또한 유전체 및 형광체의 복합적인 유전율을 고려할 경우, 위에서 고찰한 바인더의 함량과 형광층 및 절연층의 공극율과의 관계를 알 수 있다.

ZnS:Mn, Cu 및 ZnS:Cu형광체에서는  $n$ 형 반도체인 ZnS입자내부에  $p$ -Cu<sub>x</sub>S층의 계면에는 일함수의 차이로 쇼트키장벽이 형성된다. ZnS:Mn,Cu형광체는 Cu에 의한 정공트랩과 전자트랩을 갖게된다. 정공트랩은 가전자대로부터 0.95~1.2eV, 전자트랩은 전도대

로부터 0.1~0.6eV정도에 각각 형성되는 것으로 알려져 있다. ZnS입자내에서 CuS는 침상으로 존재한다. CuS에 높은 전계가 인가되면 최첨단의 국부전계가  $10^6\text{V/cm}$ 정도에 이르면 캐리어가 CuS로부터 ZnS로 주입된다. ZnS내에 주입된 전자는 얇은 트랩이 형성되어 있기 때문에 비교적 움직이기 쉽고, 주입된 정공은 활성체 준위에 트랩된다. 반대극성의 전계가 인가되면 전자는 발광중심과 재결합 방사를 하게 된다. 전압과 주파수의 상승에 의해 휘도는 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 한편 백색광원을 발하는 형광체의 경우 주파수가 증가함에 따라 색도좌표가 약간 이동함을 알 수 있으며, 두가지 형광체를 적당량 혼합할 경우, 두가지 색도를 이용한 발광색도를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

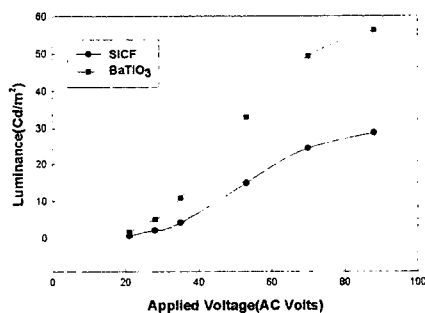


Fig.4. Luminance changing by voltages. Insulating layer is SiCF and BaTiO<sub>3</sub>, respectively

백색의 경우, 색도좌표가 주파수가 증가함에 따라 (0.36, 0.39)에서 (0.39, 0.39)으로 이동함을 확인할 수 있었다.

황색의 경우 인가전압 60V, 주파수 2000Hz에서 (0.42, 0.51)의 색도좌표를 나타냈으며, 최대휘도 약  $40\text{cd/m}^2$ 과 백색의 경우  $50\text{cd/m}^2$ 의 휘도를 얻었다

단면을 관측한 결과 고점도 쪽이 더 충전 밀도가 높아 서로 다른 유전특성을 나타내는 것으로 사료되며, 이에 따라 소자 제작후 주파수 및 전압에 따른 발광특성도 서로 다른

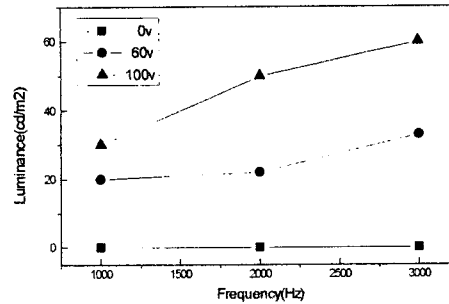


Fig.5. Dependency on frequency with different voltages. It is linearly increased by frequency.

경향을 보이는 것으로 관측이 되었다. 본 연구에서 제작된 소자의 경우 주파수 및 전압을 변화시키면 전계를 인가할 경우, 전체적으로 균일하지 못한 발광이 관측되었지만, 점차 균일한 발광을 얻고 있으며, 좀더 휘도를 향상시키면 인가전압 및 주파수에 따른 스펙트럼 및 색도좌표의 변화를 좀더 정확하게 측정할 수 있을 것으로 사료된다. 이것은 전체면에 걸리는 전계가 서로 다르기 때문이며, 이의 극복을 위해 같은 면적에 대해 같은 전계가 인가되도록 연구를 진행 중이다.

본 연구는 충북대학교 국책사업(96-2-3) 산학 협력 연구지원에 의해 수행되었음을 밝히며, 아울러 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. H. F. Lvey, Electro, Elettroluminescence and Related, *Academic press*, New York and London, 1963, P. 72
2. Shosaku Tanaka, Shigeru Morimoto, et al. *J. of Crystal Growth* 117, 997,1 992
3. Hideomi Ohinish, *ICEE97* July 28-Aug.1, 1997