

## ZnS:Cu의 청색 발광 특성과 염료 혼합비 의존성

### Blue Electroluminescent Properties and Dependent of Dye mixed ratio of ZnS:Cu

이종찬\*, 박대희  
원광대학교 전기전자공학부

Jong-chan Lee\*, Dae-hee Park  
Electrical and Electronic Engineering, Wonkwang University

#### Abstract

ZnS:Cu phosphor used on powder electroluminescent device has a green emission in low frequency and a blue emission in high frequency. In this paper, to obtain the powder electroluminescent device of the blue emission in low frequency, the emission properties with mixed the ratio between phosphor and dye was investigated. The mixed ratio of the dye was from 0 to 5 weight percents. To inquire into the blue emission, the emission spectrum, the CIE coordinate system and the brightness were measured.

**Key Wards(중요용어)** : EL device (후막 전계 발광소자), ZnS:Cu, Blue(청색), Phosphor(형광체), Dye (염료)

#### 1. 서론

EL 소자의 발광은 일반적으로 형광체의 불순물 준위의 변화에 따라 다르다. 따라서 발광을 변화하기 위해서는 새로운 발광 중심을 갖는 형광체를 사용하는 방법과 안료를 첨가하는 방법, 인가신호를 변화시키는 방법 등이 있다. 본 연구는 청색 발광의 EL 소자를 제작하기 위해서 ZnS:Cu 형광체에 안료를 첨가하여 발광특성을 평가하였다. 발광특성 평가는 발광 스펙트럼과 CIE 색좌표 및 휘도를 측정하였다. 안료의 첨가 비율은 0~5wt%로 각각 평가하였다. 인가전압이 100V, 400Hz를 기준으로 염료 첨가

비율이 증가함에 따라 발광의 피크는 505nm(0wt%)에서 490nm(5wt%)로 이동하였고, CIE 색좌표는  $x=0.1647$ ,  $y=0.3711$  (0wt %)에서  $x=0.1334$ ,  $y=0.2363$ (5wt%)로 이동하였다. 발광 휘도는 주파수 증가에 따라  $60 \text{ cd/m}^2$ (400Hz)에서  $174 \text{ cd/m}^2$ (4kHz) 증가하였으며, 또한 염료의 첨가가 1wt% 이상이 되면 초기 휘도의 42%이하로 감소하며,  $60 \text{ cd/m}^2$ (0wt%)에서  $20.84 \text{ cd/m}^2$ (5wt%)로 변화하는 결과가 얻어졌다.

#### 2. 실험

EL 소자의 구조는 평행판 캐패시터와 같은 형태로 두 개의 전극 사이에 형광체와 유전체 층을 형성하고 소자의 기판은 역학적 지지력과 전기 전도성, 광학적 투명성을 고려하여 ITO(indium thin oxide) 필름이나 ITO glass를 사용한다. 또한 배면 전극은 광학적 반사 특성이 좋고 후막 형성이 용이한 실버

\* 원광대학교 전기전자공학부  
전북 익산시 신용동 344-2  
Tel: 063-850-6349  
Fax: 063-857-6890  
E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr

페이스트(silver paste)를 사용한다.

본 실험에서 사용한 투명전극은 ITO 필름 (300.Ω/□, Toray 125L)을 사용하였고, 배면전극으로는 실버 페이스트(Dupont 7145L)를 사용하였다. 형광체는 ZnS:Cu를 사용하였으며, 유전체는 높은 반사 특성을 가지며, 고유전율을 소유한 BaTiO<sub>3</sub>를 사용하였다. 형광체 및 유전체 층의 후막 형성은 형광체와 유전체를 유기 분산 바인더와 혼합하여 페이스트 상태로 만든 후, 200메쉬의 스크린을 이용하여 스크린 프린팅 하였다. 각각의 후막 형성 후, 50℃의 전기로에서 10분간 건조하여 바인더 용액은 날려 버렸다.

높은 주파수에서의 청색 발광은 인가주파수가 높기 때문에 EL 소자의 열화가 가속되어 수명의 저하가 우려되고 있다. 이 같은 문제점을 개선하고, 낮은 주파수에서 청색발광을 얻고자 ZnS:Cu에 청색 염료를 첨가하여 평가하고자 한다. 발광특성을 평가하기 위하여 ZnS:Cu 형광체에 염료의 혼합 비율을 0~5wt%인 소자를 각각 제작하였다. 소자의 인가전압은 100V 에서 주파수를 400~4kHz로 가변하여 사용하였다. 그림 1은 발광 특성을 평가하기 위한 장치도이다. 소자를 발광시키기 위한 구형파 전원 공급기는 0~300V(400~4kHz)내에서 가변 가능한 주파수 변환기(SY305FGH)를 사용하였다. 발광된 빛은 diode array type monochromator (PSI, Darsa-2000)로 분광하여 PC에서 발광 스펙트럼, CIE 좌표 등을 얻었다. 발광 휘도는 분광 반사 휘도계(CS-1000, MINOLTA)를 이용하여 측정하였다.

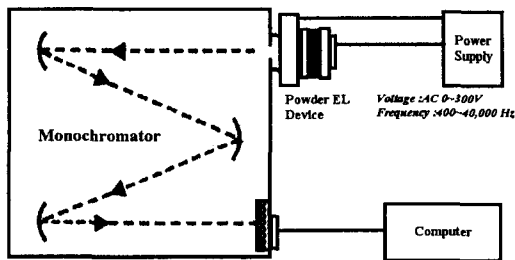


그림 1 발광 스펙트럼 측정 장치도

### 3. 결과

그림 2는 인가 주파수 변화에 따른 ZnS:Cu 형광체의 발광스펙트럼 결과이다. ZnS:Cu의 발광피크는 100V, 400Hz에서 500.5nm의 큰 녹색 발광 피크와 460nm의 작은 청색 발광 피크를 갖고 있다. 이 두

가지의 발광 피크는 인가 주파수의 증가와 함께 4kHz에서 500.5nm는 단파장(490nm)쪽으로 이동을 하였으며, 460nm는 450nm로 이동을 보였다. 또한 그림 2 내부의 상대적 변화 스펙트럼은 100V, 400Hz의 피크를 기준으로 주파수의 증가와 함께 청색 발광의 460nm 피크 강도가 3배 이상 증가를 하였다.

ZnS:Cu 형광체는 강한 전계에 의하여 국소화된 Cu 발광중심을 여기 또는 이온화시키고, 여기 또는 이온화된 Cu에 포획된 전자가 바닥상태로 전이되면서 발광한다. 이러한 발광과정에 의하여 100V, 400Hz에서 Cu의 피크가 500.5nm와 460nm에 존재한다. 특히 주파수가 증가됨에 따라서 Cu 주위의 결정 불안정이 정현화 되면서, Cu의 발광준위가 500.5nm와 460nm에서 490nm와 450nm로 천이되고, 460nm의 발광준위가 4kHz에서 여기 또는 이온화 및 바닥상태로의 전이 확률이 증가한 것으로 사료된다.

그림 3은 ZnS:Cu를 이용한 소자에 100V를 인가하고, 주파수를 400~4000Hz 변화시켰을 때 CIE 색좌표이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 인가 주파수가 증가함에 따라 녹색(x=0.1647, y=0.3711)에서 청색(x=0.1543, y=0.1856) 발광으로 변화됨을 나타내고 있다. 즉 500.5nm와 460nm 발광 피크에서 490nm와 450nm로 천이 되어, 460nm의 청색 발광피크가 지배적으로 나타난 것이다.

이와 같이 ZnS:Cu계 소자에 인가주파수를 증가시키면 청색으로 변한다. 낮은 주파수에서 청색 발광을 얻기 위하여 ZnS:Cu 형광체와 염료를 0~5 wt%로 혼합하여 소자를 각각 제작하였다.

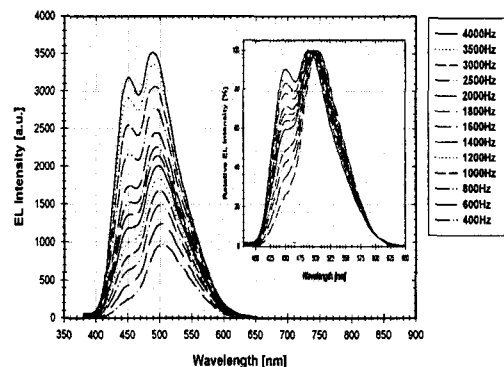


그림 2 EL 소자의 발광 스펙트럼과 주파수 의존성 (ZnS:Cu+0wt%(염료), 100V, 400~4000kHz)

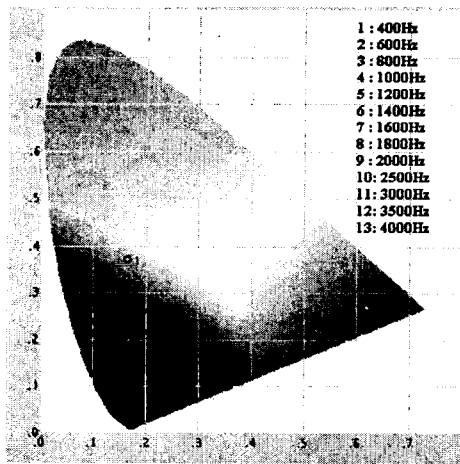


그림 3 주파수 변화에 따른 EL 소자의 CIE 좌표 (형광체: ZnS:Cu+0 wt%(염료), 100V, 400~4kHz)

그림 4는 ZnS:Cu 형광체에 염료를 0,1,2,3,4,5 wt%로 혼합한 소자의 100V, 400Hz에서 발광스펙트럼이다. 염료를 혼합하지 않은 소자의 발광피크는 500.5 nm를 나타내고, 혼합비율의 증가와 함께 발광 피크가 495nm로 이동하는 결과가 얻어졌다.

그러나 염료의 혼합비율이 증가되면 발광강도가 42% 이하로 감소되었다. 이것은 비발광성 염료의 빛 흡수로 인해 투과 특성이 저하된 것으로 사료된다. 또한 염료의 혼합비율이 4 wt% 이상 첨가되면 발광 피크의 변화는 없고, 발광강도만 감소하는 결과가 얻어졌다.

그림 5는 100V, 400Hz에서 형광체에 염료를 0,1,2,3,4,5 wt%로 혼합한 소자들의 CIE 색좌표이다. 이 결과에서 염료 혼합비율의 증가와 함께 발광이 청색으로 이동을 하였으며, 염료를 1 wt% 혼합한 소자는 염료를 혼합하지 않은 소자를 100V, 900Hz로 동작시킬 때와 동등한 CIE 색좌표( $x=0.1382$ ,  $y=0.2961$ )를 나타냈다. 또한 염료를 4 wt% 이상 혼합된 소자의 스펙트럼 파장은 그림 4에서 피크 파장이 변화하지 않았을 때와 같이 CIE 색좌표도 변화하지 않으며, 염료를 혼합하지 않은 소자를 100V, 1800Hz로 동작시킬 때와 상응한 CIE 색좌표( $x=0.1324$ ,  $y=0.2357$ )를 나타냈다.

형광체에 염료의 비율을 0~5 wt%로 혼합한 각각의 소자들에 대하여 100V하에서 휘도와 인가 주파수 특성을 400~4kHz 범위에서 측정하였다. 그림 6은 각 소자들의 휘도와 인가 주파수 특성을 나타냈다. 모든 소자들의 휘도는 인가 주파수가 증가와 함

께

선형적으로 증가를 나타냈다. 이와 같은 현상은 ZnS:Cu 형광체의 Cu 발광 중심을 여기 또는 이온화시키고, Cu에 포획된 전자가 바닥상태로 전이하는 주기가 단축된 현상으로 사료된다.

또한 인가 주파수가 400Hz일때 그림 4의 스펙트럼 결과와 동일하게 염료 첨가가 증가됨에 따라서 휘도가 42% 이하로 감소되었다.

이와 같은 실험 결과를 통하여 EL 소자의 ZnS:Cu 형광체에서 청색 발광( $x=0.15$ ,  $y=0.19$ )과 휘도( $160 \text{ cd/m}^2$ ) 얻기 위해서는 인가 주파수는 3.5kHz 이상 요구되며, 염료의 혼합비율은 휘도 저하를 무시하면 1 wt% 정도 요구한다.

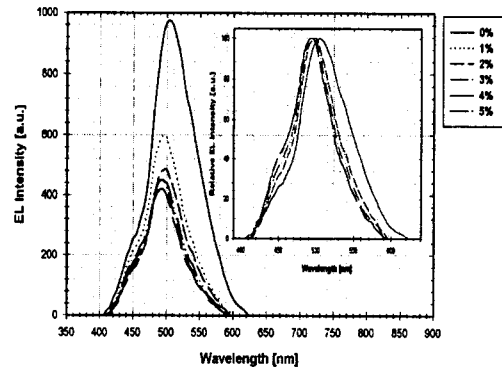


그림 4 염료 혼합비율에 따른 발광스펙트럼 (형광체: ZnS:Cu+0~5 wt%(염료), 100V, 400Hz)

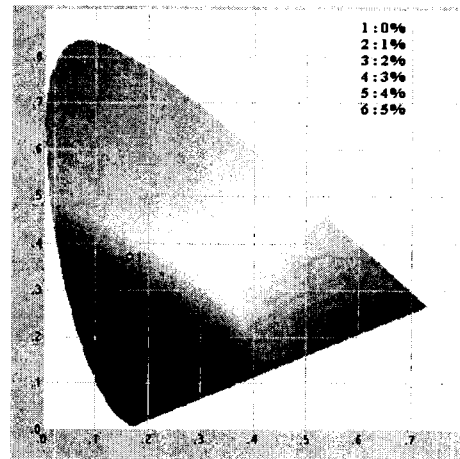


그림 5 염료 혼합비율에 따른 CIE 색좌표 (형광체: ZnS:Cu+0~5wt%(염료), 100V, 400Hz)

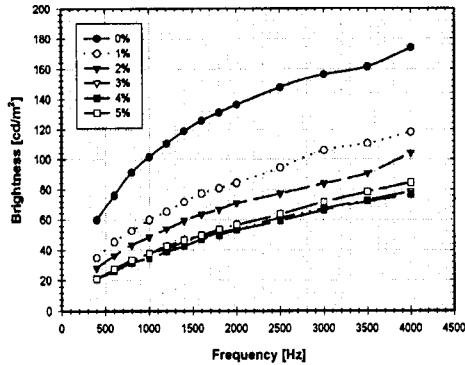


그림 6 염료 혼합비에 따른 EL 소자의 휘도 (형광체: ZnS:Cu+0~5wt%(염료), 100V, 400~4kHz)

#### 4. 결론

본 연구는 EL 소자에서 사용되는 형광체인 ZnS:Cu와 청색 염료의 혼합비에 따른 발광특성을 조사하였다.

ZnS:Cu는 가시광선 영역에서 녹색과 청색 발광 피크를 갖으며, 인가주파수를 증가함에 따라 녹색에서 청색 피크로 이동한다. 저주파수에서도 청색을 얻기 위해 ZnS:Cu와 0~5wt% 청색 염료의 혼합비에 따른 발광특성을 실험하였고, 결과는 다음과 같다.

- 1) ZnS:Cu 형광체는 100V, 400Hz에서 500.5nm와 460nm의 피크 파장을 가졌다. 인가 주파수가 증가함에 따라서 490nm와 450nm로 피크 파장이 이동하였고, 녹색 발광준위(490nm)에 비해 청색 발광준위(450nm)의 피크가 상대적으로 증가하였다.
- 2) 형광체에 청색 염료를 혼합한 소자는 염료를 혼합하지 않은 소자를 고주파수에서 동작시킬 때와 상응한 CIE 좌표를 가졌다.
- 3) 청색 염료의 혼합 비율이 4 wt% 이상이면 발광 스펙트럼의 피크 파장의 변화와 CIE 색좌표의 변화가 없었다.
- 4) 청색 염료의 혼합 비율이 증가함에 따라 500.5nm의 피크 파장이 495nm로 이동하였다. 하지만 형광체 발광의 투과특성의 저하로 기인해 발광강도와 휘도는 42%이하로 감소하였다.

ZnS:Cu의 형광체를 이용한 EL 소자에 인가 주파수 증가시키면 청색 발광을 얻을 수 있지만 형광체의 수명 및 안정성을 저하시키고, 염료를 첨가하면

낮은 주파수에서 청색 발광 특성을 갖지만 휘도가 감소한다. 즉 청색 발광의 EL 소자는 인가 주파수와 휘도, CIE 색좌표, 염료의 혼합비율 특성을 고려하여야 할 것으로 사료된다.

본 연구는 2000년도 원광대학교 교내 연구비에 의해 수행 되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] J. I. Pankove, "Display Device", Springer-Verlag, pp.14~19, 1980
- [2] 김창홍 외, "EL형 형광체의 제조에 관한 연구", 과학기술처 연구보고서, KRDC 1376, pp.13~14, 1989
- [3] Shigeo Shionoya, William M. Yen, "Phosphor Handbook", CRC press, p123, pp. 637~642, 1998
- [4] A. H. Kitai, "Solid State Luminescence", Chapman & Hall, pp. 174, 1993
- [5] M. Tabei, S. Shionoya and H. Ohmatsu, J.J. Appl. Phys. 14, pp. 240, 1975
- [6] H. C. Froelich, J. Electrochem. Soc. 100, pp. 496, 1953
- [7] K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa, J. Phys. Chem. Solids, 29, pp. 1827, 1968
- [8] R. Bowers and N. T. Melamed, Phys. Rev. 99, pp. 1781, 1955