

ZnS:Cu 형광체의 전계 발광 및 가속열화 특성

(Electroluminescent and Accelerated Aging Properties of ZnS:Cu Phosphor)

이 중 찬* · 황명근** · 박 대 희*

*원광대학교 전기전자 및 정보공학부, **한국조명기술연구소

Jong-chan Lee* · Myung-Keun Hwang** · Dae-hee Park*

*School of Electrical, Electronic and Information Engineering, Wonkwang University

**Korea Institute of Lighting Technology

Abstract

In this paper, the emission and aging properties of ZnS:Cu electroluminescent device were experiment respectively at room temperature and 70°C relative humidity 100%. ZnS:Cu and BaTiO₃ were respectively used for phosphor and dielectric. While AC 100V on 400Hz frequency were applied to the devices at room temperature and 70°C relative humidity 100%, the change of brightness were measured and compared. The surface of aged devices were investigated by scanning electron microscope. With the continuously operated environment of room temperature and 70°C relative humidity 100%, the decay time were measured and the dark spot and aging status on the surface of the device were investigated. ZnS:Cu electroluminescent properties were deteriorated by the increased temperature and humidity. Also the deteriorated properties were confirmed by the brightness and surface changes of device, and the aging mechanism from the simulation on sulfur vacancy and deep traps density.

1. 서 론

ZnS:Cu 전계 발광은 G. Destriau에 의해 최초로 발견되었다[1]. 특히 후막 전계 발광 소자는 공정이 간단하고, 대면적의 유연성을 갖는 필름 형태가 가능하며[6], 수 mW의 저 소비전력을 가진다. 현재는 이동 통신 단말기의 소형 액정 등에 후면 광원으로 주로 사용되고 있다.

인가 전압, 주파수 특성에 의한 연속 동작중인 전계 발광 소자의 휘도 감소 및 신뢰성 연구[2]와 형광체 열처리 온도 변화에 따른 열화 특성[3] 등이 다양하게 진행되었다. 또한 형광체 입자의 크기와 첨가물의 함량에 따라 휘도와 수명 개선한 결과를 얻었다[4].

본 연구의 목적은 상온 및 고온다습(70°C, 상대습도 100%) 조건에서 ZnS:Cu 전계발광 소자의 특성 변화를 통해 열화원인 파악이다. 소자에 100V, 400Hz의 전원을 인가한 후 상온과 70°C, 상대습도 100% 조건에서 휘도 변화를 측정 및 비교하였다. 연속동작에 따른 휘도 감소 결과는 경험적으로 얻어진 식의 형태를 유지하였다 [2]. 상온에서 동작시킨 소자는 70°C, 상대습도 100%에서 동작시킨 소자에 비해 휘도 감소 특성 곡선이 상대적으로 완만했으며, 1050시간 후에 반감기를 나타냈다. 동작시간이 지속됨에 따라 휘도 감소와 더불어 소자 표면에 점단위 흑점 구름군이 형성되었다.

이와 같이 특징은 제작 공정시 문제로 발생하는 형광층과 절연층 내부 또는 층사이 계면의 공극을 배제하면, 주사 현미경 사진 등을 통해 확인한 다

음과 같은 원인으로 기인된다. 형광체 자체의 흡습 열화, 형광체와 바인더 사이의 계면 흡습, 형광체와 절연체 입자의 가스 방출 특성에 의한 공극 형성이 주된 원인으로 파악되었다. 특히 온도 및 상대습도의 조건에 따라 휘도 감소는 ZnS계 형광체 열화 메카니즘과 관련한 sulfur vacancy와 deep trap 농도 변화 시뮬레이션에서 70°C, 상대습도 100% 조건이 상온에 비해 소자의 열화에 100배 높은 sulfur vacancy/ deep trap 농도 변화를 갖았다.

2. 실험

실험에 사용된 소자는 일반적인 EL소자의 구조(투명전극/형광층/절연층/배면전극)를 적용하였다. 형광체는 일정한 크기를 갖는 입자의 형태를 유지하고 있으므로 이를 두 평행전극사이에 고정시키기 위해서는 적당한 바인더가 필요하다. 형광층은 바인더와 형광체가 혼합되어 형성되므로 형광체에 서의 발광이 외부로 전달되도록 하기 위해서는 바인더가 투명해야 한다. 또한, 발광 중에 있는 형광체는 습기에 의해 열화될 수 있어 사용되는 바인더는 흡습성이 적어야 한다. 실험에 사용된 바인더는 고 유전율의 유기물 Cyanoresin(CS-V, Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd)과 N,N-Dime thylfomamide(Junsei Chemical Co.,Ltd)을 1:2.5로 혼합하여 사용하였다.

절연층은 고유전율과 높은 절연과괴강도를 가져야 한다. 본 연구에서 사용한 BaTiO₃(Aldrich 99.9%)은 세라믹 유전체로 높은 유전상수를 가지고 있어 종래의 전기발광소자보다 문턱 전압이 낮은 전기발광소자를 만들 수 있다. 또한, 빛의 밝기는 두께 및 유전상수등에서 좌우되는데, 이것은 형광체 입자에 영향을 미치는 전계가 절연체와 형광체의 두께 및 유전율에 따라 달라지기 때문이다. 반면에 Y₂O₃는 BaTiO₃보다 유전율은 낮지만, 습기에 강한 특성을 가지고 있다. 형광체로는 Nichia사(99.9%)의 ZnS:Cu를 사용하였으며, 형광층에서 발생한 빛이 외부로 방출되기 위해서는 한쪽의 전극이 투명해야 하므로, 투명전극으로는 ITO film을 사용하였고, 배면전극으로는 Silver paste를 사용하였다.

먼저, 1:2.5로 혼합된 바인더와 각각의 형광체와 절연체를 1:1로 혼합하여, ITO film위에 형광체, 절연체 순서로 spin coating하여 발광층을 형성한 후, 그 위에 배면전극인 Silver paste를 screen printing하여 제작하였다. 각 소자에서 형광층 및 절연층의 두께는 각각 32 μ m와 15 μ m로 하였다.

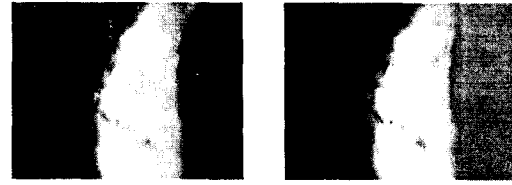
고온 다습한 조건은 수조에서 물을 가열하여 70 $^{\circ}$ C, 상대습도 100%를 구성하였다. 시료의 휘도 측정은 100V, 400Hz의 전원이 인가된 상태에서 휘도계(LS-100, Minolta)를 통해 측정하였다.

3. 결과

발광 및 열화의 구조적 특징을 확인하기 위해 그림 1과 같은 소자의 측면 주사 현미경 사진과 ZnS:Cu 형광체 입자의 발광 사진을 촬영하였다. 그림 1 (a) 측면 주사 현미경 사진에서 중심 부근에 직경이 20 μ m내외의 ZnS:Cu 형광체 입자들이 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 형광체 입자와 입자 사이에는 바인더 및 작은 크기의 형광체들이 삽입된 형태로 되어있고 다음 층에는 직경이 2 μ m 내외의 BaTiO₃ 절연체 입자들이 층을 형성하고 있다. 그림 1 (c)는 전원을 인가한 시료의 측면 사진이다. 그림 1 (b)와 같이 배열된 형광체 입자가 발광하여 소자 전체의 면발광 특징을 갖으며, ZnS:Cu 형광체의 발광은 그림 1 (d)와 같이 발광 중심인 Cu 원자가 소유한 500.5 nm의 발광 스펙트럼을 가진다.

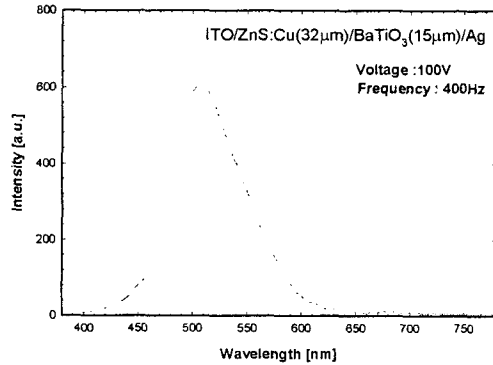


(a)



(b)

(c)



(d)

그림 1. ZnS:Cu 전계발광 소자의 확대 사진 : (a) 측면 주사 현미경 사진, (b) 동작전의 시료의 측면 사진 :gray, (c) 동작중인 시료의 측면 사진 :green, (d) 발광 스펙트럼

Figure 1. The magnified photography of ZnS:Cu electroluminescent device : (a) cross section SEM, (b) cross section photography of sample in no operation :gray, (c) cross section photography of sample in operation :green, (d) emission spectrum

일반적으로 전계 발광소자의 휘도 변화 특성식은 식 (1)과 같이 나타낸다[2]. B_0 는 초기 휘도이며, t_c 는 초기 휘도의 1/2로 반감되는 시간이다. 반감기가 클수록 식 (1)의 분모는 작아져서 초기 휘도(B_0)에 대한 현재 휘도(B)의 감소율이 작아진다. 발광 메커니즘과 관련하면 소자의 휘도 변화는 형광체의 단위 체적당 donor-acceptor 수에 비례한다.

$$B = \frac{B_0}{(1 + t/t_c)} \quad (1)$$

따라서 donor-acceptor 수의 변화는 식 (1) 휘도 변화 특성식과 유사한

$$n = \frac{n_0}{(1 + t/t_c)} \quad (2)$$

으로 나타난다. 여기서 n_0 는 deep donor-acceptor의 초기 농도이다. 따라서, 반감기가 긴 소자는 초기 휘도에 대한 변화율이 작기 때문에 수명도 길고, 형광체의 단위 체적당 donor-acceptor수의 감소율(n_0/n)도 작은 특징을 가지고 있다.

그림 2 (a)와 (b)는 소자에 전원을 인가한 후 상온과 70 $^{\circ}$ C, 상대습도 100%에서 휘도 변화를 나타

낸다. 상온에서 동작시킨 소자는 1000시간 경과 후에도 소자의 표면에는 이상이 없었으며, 초기 휘도 69.82 [cd/m²]가 점차적으로 감소하는 특성을 갖고, 1050시간의 반감기를 나타냈다. 70℃, 상대습도 100%에서 동작시킨 시료는 초기 휘도(68.8 [cd/m²])의 1/2배 되는 반감기가 23시간이었다. 이러한 결과는 상온에서 동작시킨 소자에 비해서 상대적으로 5배 이상의 짧은 반감기를 나타낸다. 특히, 초기 10시간 후부터 소자의 표면에 흑점이 형성되었고, 시간이 지속됨에 따라 점단위 흑점이 구름군을 형성하며 확대되었다. 100시간 이후는 소자의 발광이 이루어지지 않았다. 이와 같은 결과는 소자의 동작조건에 따라 식 (1)의 반감기(t_c)가 차이가 있고, 수명 및 휘도 변화에 큰 영향을 가짐을 확인할 수 있는 사항이다.

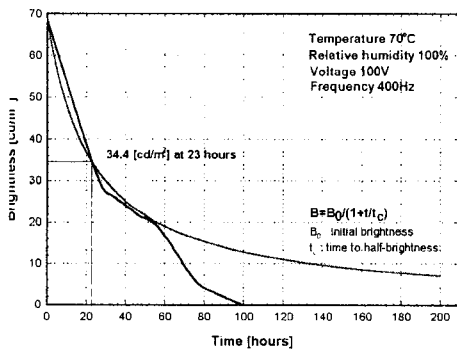
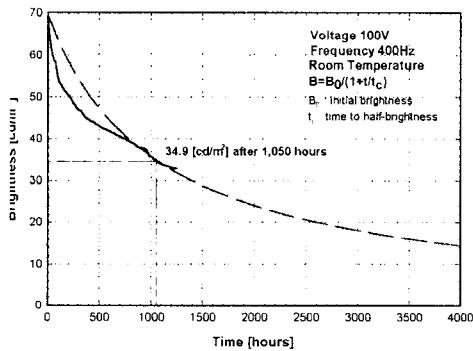
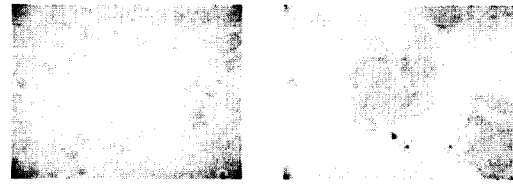


그림 2. 상온 (a) 및 70℃, 상대습도 100% (b)에서 휘도 감소 특성
Figure 2. The brightness decay properties at room temperature (a) and 70℃, relative humidity 100% (b)

그림 3은 열화된 부분을 관찰하기 위하여 70℃, 상대습도 100% 상태에서 100시간 이상 동작 후 발광하지 않는 소자의 표면을 광학현미경으로 확대한 사진이다. 열화된 시료의 그림 3 (a)는 그림 1 (b)와 같이 형광체 입자들이 균일하게 배열된 위에 흑점들이 부분적으로 무리를 형성하고 있다. 흑점 부분을 750배 확대한 그림 3 (b)를 보면 변색된 표면을 확인할 수 있다. 이러한 표면 변색은

형광체, 절연체 및 바인더 사이의 열화로 인한 전기 화학적 상호작용으로 사료된다. 특히 흡습 열화된 형광체로 기인한 표면 변색을 가정하면, 소자의 표면 변색은 식 (2)의 형광체의 단위 체적당 donor-acceptor수의 감소율(n_0/n)을 증가시켜 발광특성을 감소시킬 수 있다.



(a) (b)
그림 3. 70℃, 상대습도 100% 상태에서 열화된 시료

: (a) 100배 확대사진, (b) 750배 확대사진
Figure 3. The deteriorated sample at 70℃, relative humidity 100%
: (a) magnified photography of 100X, (b) magnified photography of 750X

그림 3과 같은 표면 변색을 통한 열화는 공극이나 이물질에 전계 발광에 필요한 MV/m의 강전계가 유지되어 흑점화 되는 경우와 형광체의 열화 특징으로 구분된다. 강전계 효과에 의한 열화원인은 제작 공정시 이물질 첨가, 바인더와 형광체 및 절연체 혼합시 보이드 형성, 형광층의 두께 불균일로 인한 불평등 전계 형성, 습기 침투로 인한 경우이다.

형광체의 열화 메카니즘은 흡습 및 결정 결함으로 인해 ZnS:Cu 형광체 입자에서 sulfur vacancy가 표면에서 내부로 이동하거나 다른 원자나 이온성 확산으로 고려된다 [2]. 따라서 외부 인자의 영향을 배제하면, ZnS:Cu 형광체의 자체 열화는 deep trap과 sulfur vacancy의 농도와 관련하여 접근할 수 있다.

정상상태 발광은 형광체의 deep trap의 농도 특징과 관련하여 식 (3)와 같이 표현할 수 있으며, 여기서 M 은 ZnS:Cu 형광체 입자에서 deep trap들의 농도이며, β 는 그 밖의 모든 매개변수이다. 즉 많은 양의 deep trap의 농도는 발광을 감소시키는 특징이다.

$$L = \beta/M \quad (3)$$

ZnS:Cu 형광체 또는 형광체 근처 표면에서 sulfur vacancy의 농도를 C 로 가정하고, sulfur vacancy가 형광체의 표면에서 체적으로 확산할 때 sulfur vacancy의 농도 C 는 식 (4)과 같이 감소한다. 여기서 C_0 와 a 는 상수, t 는 시간이다.

$$C = C_0 \exp(-at) \quad (4)$$

sulfur vacancy의 농도 C 가 감소하면 형광체 체적에서 deep traps의 농도는 식 (5)와 같이 반비례한다.

$$dM/dt = -dC/dt = \alpha C_0 \exp(-at) \quad (5)$$

식 (5)를 정리하면 $M = M_0 + C_0[1 - \exp(at)]$ 과 같다. 이 식을 식 (3)에 대입하여 초기 발광에 대한 주어진 시간에서 발광의 비율은 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{L}{L_0} = \frac{M_0}{M} = \left\{ \frac{1}{1 + \frac{C_0}{M_0}[1 - \exp(-at)]} \right\} \quad (6)$$

식 (6)은 초기 발광과의 비율 L/L_0 과 at 변수, C_0/M_0 (sulfur vacancy 농도와 deep trap의 농도의 비율)의 함수이다.

그림 4는 식 (6)의 C_0/M_0 의 변화에 따라서 L/L_0 의 비율을 백분율로 표시하였다. 형광체의 초기 sulfur vacancy가 존재하지 않거나 deep trap 농도가 무한대인 경우는 C_0/M_0 의 비율이 zero가 되어 시간에 흐름에도 불구하고 열화가 없는 발광 특성을 갖는다. 반면에 C_0/M_0 의 비율이 커질수록 발광의 반감기가 짧아진다. 70°C, 상대습도 100% 상태에서 열화된 시료는 반감기까지 $C_0/M_0 = 10,000$ 일 때의 급격한 발광 변화율을 갖으나, 발광 변화율이 40%이후부터는 $C_0/M_0 = 0.25$ 와 같이 일정히 유지하다가 감소하는 형태를 나타냈다. 이와 같은 결과는 그림 2의 경우와 더불어 고온 다습의 조건이 C_0/M_0 의 비율을 증가시켜 ZnS:Cu 형광체의 열화를 형성하는 주된 원인임을 재확인할 수 있는 사항이다.

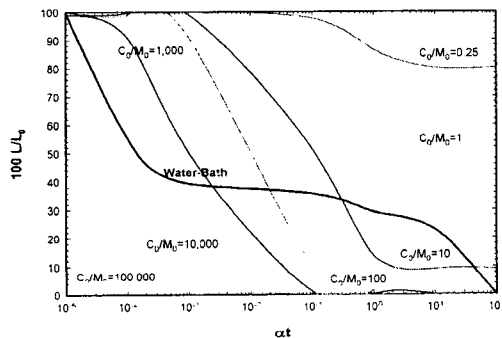


그림 4. 형광체 열화의 시뮬레이션 곡선
Figure 4. The simulation curve of phosphor aging

4. 결론

본 연구는 상온 및 70°C, 상대습도 100% 상태에서 후막 전계발광 소자의 열화 특성을 평가하고, 형광체 열화 메커니즘에 따른 sulfur vacancy와 deep traps 농도 시뮬레이션을 하였다.

- 1) 70°C, 상대습도 100%에서 동작시킨 소자는 초기 휘도(68.8 [cd/m²])의 반감기가 23시간이었다. 초기 10시간 후부터 시료의 표면에 흑점이 형

성되었다. 동작시간이 지속됨에 따라 점단위 구름군을 형성하고 흑점이 확대되었다.

- 2) 상온에서 동작시킨 시료는 휘도 감소 특성 곡선이 상대적으로 완만했으며, 1050시간 후에 반감기를 나타냈다.
- 3) 열화 후 형성된 흑점을 확대사진을 통해 발생 원인을 다음과 같이 추측하였다. 첫째, 제작 공정시 이물질 첨가에 의한 강전계 효과, 둘째, 바인더와 형광체 및 절연체의 부적절한 혼합으로 보이드 형성, 셋째, 형광층의 두께 불균일로 인한 불평등 전계 형성, 넷째, 형광체와 바인더에 습기 침투 등이다.
- 4) 흑점을 소유한 열화된 소자는 발광을 위한 전계 (수 MV/m) 보다 강한 전계를 받은 물질이나 공극들이 표면에 전기·화학적 변화를 일으켜 흑점을 형성하는 것으로 사료된다. 흑점 형성은 전기적 전도도와 유전율의 변화를 초래하고, 또한 전기적 특성 변화로 인한 형광체의 광학적인 휘도 변화 등이 추측된다.
- 5) ZnS계 형광체 열화 메커니즘과 관련한 sulfur vacancy와 deep trap 농도 변화 시뮬레이션에서 70°C, 상대습도 100% 환경은 상온에 비해 소자의 열화가 100배 높은 sulfur vacancy/deep trap 농도 변화를 갖았다.

ZnS:Cu 형광체 및 전계 발광소자의 열화는 고온 다습의 환경이 상온에 비해 상대적으로 급격하였다. 따라서 이와 관련하여 개선된 소자 보호층 형성 기술 연구가 요구된다.

참고 문헌

- [1] G. Destriau, "RESEARCHES SUR LES SCINTILLATIONS DES SULFURES DE ZINC AUX RAYONS", pp. 589~625, J. Chim. Phys, 33, 1936
- [2] S. Roberts, "Aging Characteristics of Electroluminescent Phosphors", pp. 262~265, Journal of Applied Physics, Vol. 28, No. 2, 1957
- [3] P.M. Jaffe, "On the Theory of Electroluminescence Deterioration", pp. 711~712, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 108, No. 7, 1961
- [4] W.A. Thornton, "Electroluminescence Maintenance", pp. 895~907, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 107, No. 11, 1960
- [5] Katsuhiko Hirabayashi, Yashio Itoh, "Deteriorated AC Powder EL Cell Brightness Recovery", pp. 362~364, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 129, No. 2, 1982
- [6] 이종찬, 박대희, "ZnS:Cu를 이용한 후막 전계발광소자의 고휘도 특성", 대한전기학회지, Vol.48C, No.5, pp. 349~353, 1999
- [7] 이종찬, 김현후, 박대희, "후막EL소자를 이용한 정보표시형 Flexible 디스플레이", 대한전기학회지, Vol.50C, No.5, pp. 207~210, 2001