

## White electroluminescent device by ZnS:Mn,Cu,Cl phosphors

김종수(책임저자)<sup>1)</sup>, 박재홍<sup>1)</sup>, 김광철<sup>2)</sup>, 권애경<sup>3)</sup>, 박흥이<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>부경대학교 이미지시스템공학과,

<sup>2)</sup>한국기술교육대학교 교양학부,

<sup>3)</sup>연세대학교 물리학과

책임저자 이메일: jsukim@pknu.ac.kr

### 초록

.고상반응법 (solid state reaction)합성된 ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체는 약 20~25  $\mu\text{m}$ 의 구형이고, Cubic/hexagonal 구조를 보였다. Electroluminescent device(ELD)는 실크 스크린된 형광층(ZnS:Mn,Cu,Cl)/유전체층 (BaTiO<sub>3</sub>)으로 구성되었으며, 각층은 30~50  $\mu\text{m}$ , 50~60  $\mu\text{m}$  정도로 도포 하였다. 100 V-400 Hz 의 구동조건에서, ELD 의 백색 발광은 450 nm, 480 nm 픽에서 각각 Cl<sub>s</sub> → Cu<sup>+</sup><sub>Zn</sub>, Cl<sub>s</sub> → Cu<sup>2+</sup><sub>Zn</sub> 전이에 의해 중첩된 청색, 녹색 밴드의 발광과, 580 nm 픽에서 Mn 의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>→<sup>6</sup>A<sub>1</sub> 전이에 의한 황색 밴드의 발광으로 이루어진다. Cu 농도의 증가에 따라 450 nm 의 발광 밴드의 휘도는 감소하며 580 nm 의 발광 밴드의 휘도가 증가하였고 발광 휘도가 향상되었다. 즉, 색온도가 높은 cold white(10000 K)에서 색온도가 낮은 Warm white(3000 K)로 변한다. 이것은 450 nm 의 발광 밴드가 580 nm 의 발광 밴드에 흡수되는 에너지 전이 (Energy transfer) 현상에 기인한다. ZnS:Mn,Cu,Cl 의 Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.% 에서 최적 발광 휘도를 보이며, 100 V-400 Hz 에서 약 12 cd/cm<sup>2</sup>이었다.

핵심되는 말 : ZnS:Mn,Cu,Cl ,형광체, electroluminescent device (ELD), 에너지 전달(Energy transfer)

## 1. 서론

최근에 ELD (Electro Luminescence Display), LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), FED (Field Emission Display) 등 평판 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중 ELD 는 형광물질에  $10^6$  V/Cm 이상의 고전기장을 인가했을 전기에너지를 광 에너지로 변환시켜 발광하는 소자로 에너지 효율이 우수한 평면광원이다. 1959 년 초반에 W.A Thornton 등이 ELD 의 형광층으로 ZnS:Cu,Ag 박막<sup>[1]</sup>을 이용하였고 1961 년 Edwin J. Soxman 이 단일 GeO<sub>2</sub> 절연박막구조의 ZnS:Mn EL 을 성공적으로 구현하였다<sup>[2]</sup>.

ELD 의 full color 는 크게 두 가지의 방법으로 구현할 수 있다. 하나는 각각 적, 청, 녹색의 발광을 일으키는 서로 다른 발광막을 사진식각공정을 이용하여 pattern 화 하는 방법이며 다른 한 가지 방법은 백색 발광을 하는 단일 발광박막을 제조하고 전면에 적, 청, 녹색의 칼라필터를 이용, 천연색을 구현하는 방법이다. R,G,B 의 pattern 화 방법으로 지금까지 ZnS 에 희토류 이온을 발광 중심으로 첨가한 재료가 연구되고 있다. ZnS:Tb,F 계의 경우 녹색 발광 재료로서 휘도, 발광효율 모두 황색 발광의 ZnS:Mn 계와 유사한 특성이 얻어지고 있으며<sup>[3]</sup> 적색, 청색의 경우에는 알칼리토류 황화물 (SrS,CaS)에 희토류 이온 (Eu,Ce)을 발광 중심으로 첨가한 것이 유망한 재료로 알려져 있다<sup>[4]</sup>. 단일 백색 발광 막을 이용하는 소자의 경우 막이 균일하게 형성되기만 하면 구동회로를 비교적 쉽게 구성할 수 있지만 칼라필터에서의 광흡수가 일어난다. 따라서 단일 백색 발광층을 이용하여 천연색 EL 소자를 제조하려면 충분한 휘도를 나타낼 수 있는 백색 발광재료의 개발이 선행되어야 할 과제이다. 본 연구에서 발광재료로 ZnS:Mn,Cu,Cl 을 사용하여 백색 발광 EL 소자를 구현하였으며 활성제의 농도에 따른 구조적 광학적 특성 연구 및 휘도 향상을 위한 적절한 농도를 알아보았다.

## 2. 실험 방법

ZnS 에 CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O(0.1 wt.%), ZnO(0.5 wt.%), S 와 flux(8 wt%)로 NaCl, MgCl<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O, BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, S 를 넣고 D.I water 에서 교반하였다. 교반 후 수분제거를 위해 oven 에서 80 °C, 5 시간 동안 건조시킨다. 적절한 입자크기를 얻기 위해 온도는 1100 °C 에서 2 시간 동안 1 차 열처리를 하였다. 1 차세척(D.I. water 200 ml 당 5 ml 의 HCl), 2 차 세척(D.I. water 200 ml 당 10 ml 의 acetic acid) 을 거친후 잔존하는 산성 성분 제거를 위해 두 번 더 뜨거운 증류수로 세척하였다(약 pH 6.0). 마지막으로 KCN 으로 세척하는데 D.I. water 200 ml 당 5 g 의 KCN 을 용액을 만들어 20~30 분간 걸쳐 세척하였다. 다시 뜨거운 증류수를 사용해 남아있는 KCN 성분을 제거하였다. 세척과정을 거친 형광체는 90 °C 의 온도에서 10 시간 동안 건조 시켜 ZnS:Cu.Cl 형광체 분말을 제조하였다. 입자크기 제어를 위해 hand-mill 공정이 이루어졌다. 15 분간 1 차 hand-mill 한 후에 ZnS:Mn,Cu.Cl 형광체 분말의 EL 발광색 조절을 위해 ZnO(1 wt.%), CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O( 1, 2.5, 5, 7 wt.%), MnCO<sub>3</sub> (1.5 wt.%)물질을 첨가하고 다시 30 분간 hand-mill 한 후 Hexagonal 구조를 Cubic 구조로 상전이를 위해 750 °C 에서 2 시간동안 2 차 열처리 과정을 거친후 1 차열처리 과정과 동일한 세척과정을 거쳐 최종의 ZnS:Mn,Cu.Cl 형광체 분말을 제조하였다.

ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체 분말을 ITO glass 위에 실크스크린방법을 이용하여 ELD 를 제작하였다. ITO glass 를 D.I.Water, Isopropyl Alcohol 로 각각 15 분 초음파세척한 뒤 D.I.Water 충분히 초음파세척한뒤 80 °C 에서 20 분 동안 건조시켰다. 층간 물질 도포 시 사용된 screen frame 의 mesh 수는 각각 Phosphor layer : 250 mesh, Insulator (BaTiO<sub>3</sub>) layer : 180 mesh, Electrode (Ag) layer : 200 mesh 로하였고, ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체는 binder 로 EL KOREA (Model:ELPR-530) paste 를 1.5:1 로 혼합하여 Screen Printing 로 두께 30 ~ 50 μm 로 도포 하였고 80 °C 에서 25 분 건조하였다. 절연층 (insulator layer)은 EL KOREA 사의 BaTiO<sub>3</sub> (Model: ELPD-110)를 사용하여 Screen Printing 로 두께 50 ~ 60 μm 로 도포 하였고 80 °C 에서 25 분 건조하였다. 전극 (electrode)은 EL KOREA 사의 silver (Model: ELPC-710)를 사용하여 두께 10 ~ 20 μm 도포하였고 80 °C 에서 30 분 건조하였다.

X-ray diffraction (XRD)을 통해서 분말형광체의 결정구조를 조사하였고 100 V-400 Hz 의 인가전압에서 ELD 의 발광 특성을 알아보았으며, PR-705 SpectraScan spectroradiometer 를 통해서 발광휘도와 색좌표를 확인하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 1 은 ZnS:Mn,Cu,Cl 시료들의 Mn 농도 1.5 wt.% 대한 Cu 농도 1, 2.5, 5, 7 wt.% 따른 XRD 패턴을 나타낸다. JCPDS 카드와 비교해본 Cu 의 농도가 증가함에 따라 Cubic 구조의 peak 인 (111), (220)이 약간 줄어들며 Hexagonal 구조의 peak 인 (110), (101)이 우세해 짐을 볼 수 있다. Cu 가 어떤 농도 이상에서는 어느 한쪽이 상대적으로 치환 정도가 높아지고 다른 종류의 이온이 끼어들기 자리에 위치하게 되어 ZnS 격자구조의 찌그러짐을 초래하는 것으로 생각된다. 그러나 peak 의 강도가 현저히 차이 나지 않는 것으로 보아 그 영향은 미미한 것으로 생각된다.<sup>[5]</sup>

그림 2 의 SEM 사진을 통해 입자 크기를 확인해본 결과 전반적으로 약 20 μm 이하의 입자크기로 ELD 제작에 적합한 크기이다.

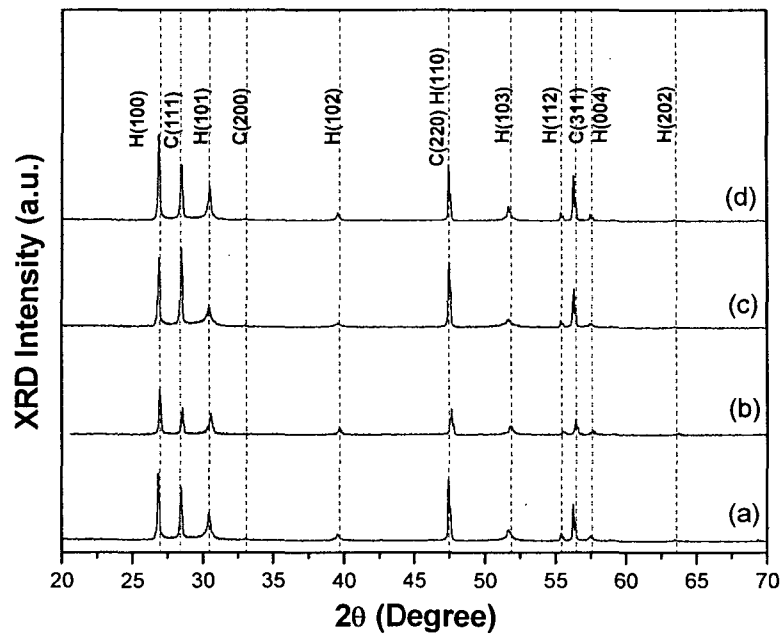


그림 1. ZnS:Mn,Cu,Cl 의 Cu 농도에 따른 XRD 패턴.

- (a) Mn 1.5 wt.%, Cu 1 wt.% (b) Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.%  
 (c) Mn 1.5 wt.%, Cu 5 wt.% (d) Mn 1.5 wt.%, Cu 7 wt.%

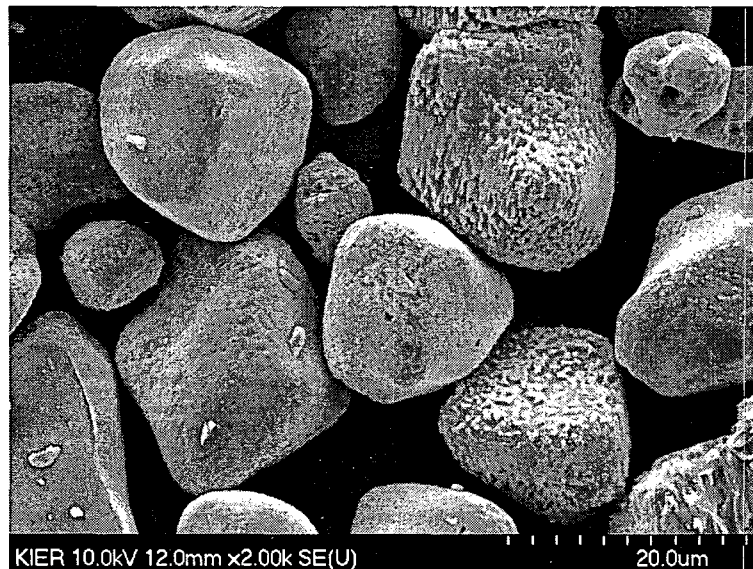


그림 2. . ZnS:Mn,Cu,Cl 분말 형광체 SEM 사진

그림 3 은 ZnS:Mn,Cu,Cl 분말 형광체에서 Cu 2.5 wt.%, Mn 1.5 wt.%일 때의 100 V-400 Hz 의 인가전압에서의 EL 스펙트럼이다. 400 nm 에서 550 nm 영역의 발광 스펙트럼은 Cu 에 의한 청색과 녹색 스펙트럼이 겹쳐져 있음을 볼 수 있다. 447 nm, 484 nm 에서 찍을 가지는 발광 스펙트럼은 각각  $Cl \rightarrow Cu^{2+}$  전이와  $Cl \rightarrow Cu^+$  전이에 의한 것이다.

그림 4 는 ZnS:Mn,Cu,Cl 분말 형광체에서 Mn 1.5 wt.%일 때 Cu 농도 변화에 따른 100 V-400 Hz 의 인가전압에서의 EL 스펙트럼이다. Cu 농도가 적을 때는 청색 밴드가 우세하다가 농도가 증가함에 따라 황색 밴드가 우세해짐을 볼 수 있다. 이것은 Cu 에 의한 청색 발광이 Mn 의 흡수 스펙트럼과 겹치게 되어 에너지 전이가 일어나기 때문이다.

그림 5 는 ZnS:Mn,Cu,Cl 분말 형광체에서 Mn 1.5 wt.%일 때 Cu 농도 변화에 따른 100 V-400 Hz 의 인가전압에서의 EL 스펙트럼으로부터 얻어진 색좌표이다. Cu 농도가 증가함에 따라 색온도가 높은 Bluish white(10000 K)에서 색온도가 낮은 Warm white(3000 K) 로 변한다.

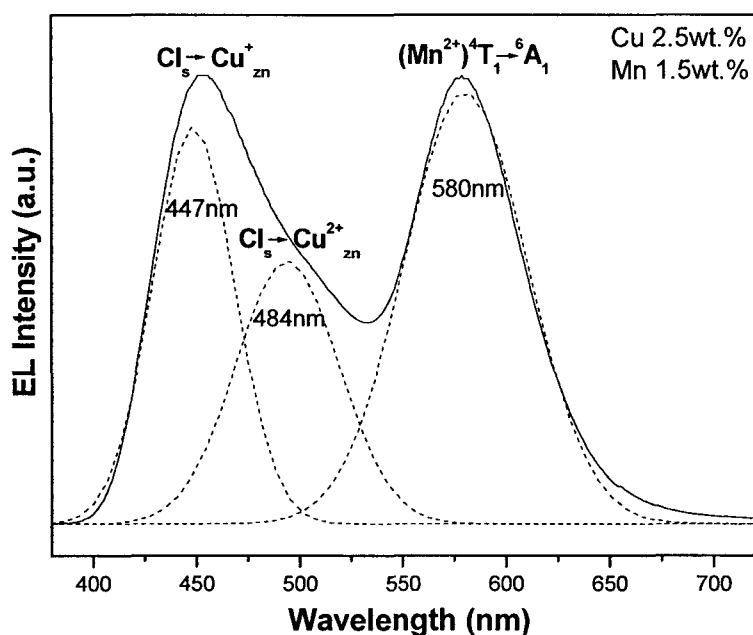


그림 3. ZnS: Mn, Cu, Cl 분말 형광체에서 Cu 2.5 wt. %, Mn 1.5 wt. %일 때의 EL 스펙트럼 (solid line) 과 Gaussian fitting 스펙트럼 (dot line).

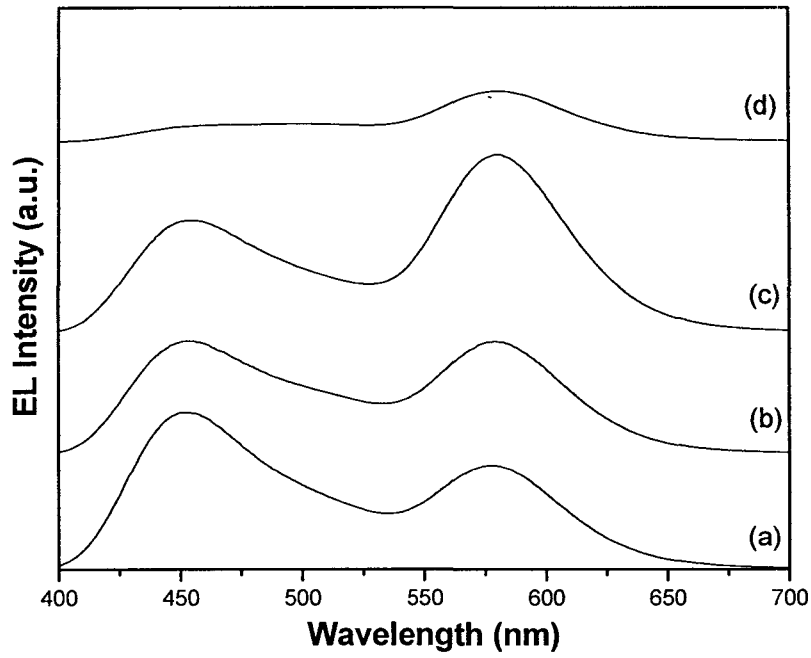


그림 4. ZnS:Mn,Cu,Cl 분말 형광체에서 Mn 1.5 wt.%일 때 Cu 농도 변화에 따른 EL 스펙트럼  
 (a) Mn 1.5 wt.%, Cu 1 wt.% (b) Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.%  
 (c) Mn 1.5 wt.%, Cu 5 wt.% (d) Mn 1.5 wt.%, Cu 7 wt.%

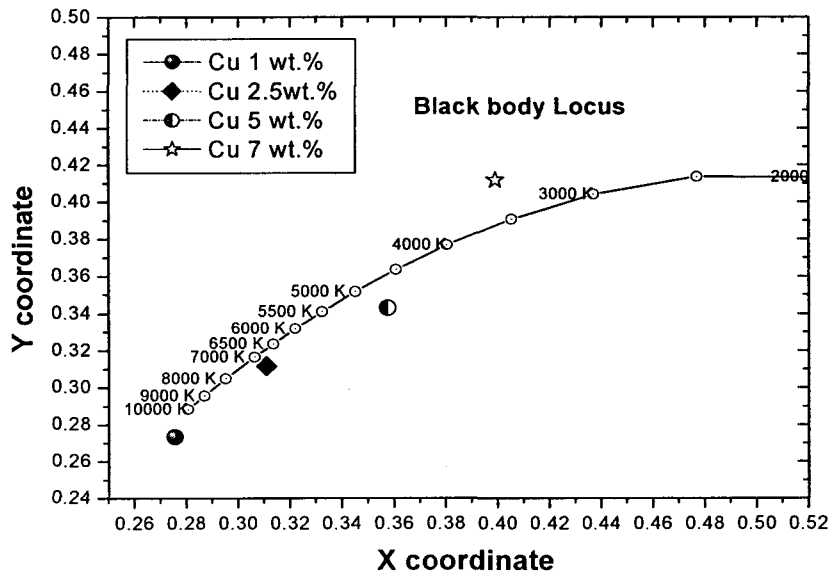


그림 5. ZnS:Mn,Cu,Cl 분말 형광체에서 Cu 농도 변화에 따른 색좌표.

#### 4. 결론

ZnS:Mn,Cu,Cl 형광체는 약 20~25  $\mu\text{m}$  의 구형이고, Cubic/hexagonal 구조를 보였다. Electroluminescent device(ELD)는 실크 스크린 된 형광층(ZnS:Mn,Cu,Cl)/유전체층(BaTiO<sub>3</sub>)으로 구성되었으며, 각층은 30~50  $\mu\text{m}$ , 50~60  $\mu\text{m}$  정도로 도포 하였다. 100 V-400 Hz 의 구동조건에서, ELD 의 백색 발광은 450 nm, 480 nm 픽에서 각각 Cl<sub>s</sub>  $\rightarrow$  Cu<sup>+</sup><sub>Zn</sub>, Cl<sub>s</sub>  $\rightarrow$  Cu<sup>2+</sup><sub>Zn</sub> 전이에 의해 중첩된 청색, 녹색 밴드의 발광과, 580 nm 픽에서 Mn 의 <sup>4</sup>T<sub>1</sub> $\rightarrow$  <sup>6</sup>A<sub>1</sub> 전이에 의한 황색 밴드의 발광으로 이루어진다. Cu 농도의 증가에 따라 450 nm 의 발광 밴드의 휘도는 감소하며 580 nm 의 발광 밴드의 휘도가 증가하였고 발광 휘도가 향상되었다. 즉, 색온도가 높은 cold white(10000 K)에서 색온도가 낮은 Warm white(3000 K) 로 변한다. 이것은 450 nm 의 발광 밴드가 580 nm 의 발광 밴드에 흡수되는 에너지 전이 (Energy transfer) 현상에 기인한다. ZnS:Mn,Cu,Cl 의 Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.% 에서 최적 발광 휘도를 보이며, 100 V-400 Hz 에서 약 12 cd/cm<sup>2</sup>이었다.

#### 참고문헌

- [1] W. A. Thornton, J. Appl. Phys., 30, 123 (1959)
- [2] E. J. Soxman, JANAIR Report, AD 437-866 (1963)
- [3] Kristiann Neyts, IEEE Trans. Electron Devices, 43, 9, 1343 ~ 1350 (1996)
- [4] M. Ylilammi, "Analytical circuit model for thin-film electroluminescent devices", IEEE Trans. Electron Devices, vol. 41, No.7, 1227 ~ 1232 (1995)
- [5] Korea Institute of Science and Technology "Development of White-Light Emitting EL Display Device"(1997)