

論文2002-39SD-8-3

CuCl 농도에 따른 SrS:CuCl 박막 전계발광소자의 발광특성 (Luminescent Characteristics of SrS:CuCl Thin-Film Electroluminescent(TFEL) Devices on CuCl Concentrations)

李淳錫*, 林聖奎**

(Soonseok Lee and Sungkyoo Lim)

要 約

전자빔 증착 장비를 이용하여 SrS:CuCl TFEL 소자를 제작한 후, 발광특성을 조사하였다. 형광체 모체는 SrS 분말을 사용하였고, 발광중심체로는 CuCl 분말을 0.05 ~ 0.6 at% 범위에서 첨가하였다. 증착 온도 500 °C, 전자빔 전류 20 ~ 40 mA 및 증착율 5 ~ 10 Å/sec의 조건에서 형광층 두께를 6000 Å으로 증착시켰다. CuCl 농도가 낮을 때에는 monomer, dimer, trimer 및 tetramer 발광센터에 의한 청색 발광을 확인할 수 있었으나 휘도가 낮았다. CuCl 농도가 높을 때에는 dimer와 trimer 발광센터에 의한 밝은 녹청색 빛을 방출하였다. 최적의 발광특성은 CuCl 농도를 0.2 at% 첨가한 SrS:CuCl TFEL 소자에서 관찰되었으며, 문턱전압, 휘도(L_{40}), 효율(η_{20}) 및 CIE 색좌표는 각각 55 V, 728 cd/m², 0.49 lm/W 및 (0.21, 0.33)을 나타내었다.

Abstract

The SrS:CuCl TFEL devices were fabricated by electron-beam deposition and the luminescent characteristics of the fabricated SrS:CuCl TFEL devices were studied. The SrS powder was used as the host materials and 0.05 ~ 0.6 at% of CuCl powder was added as the luminescent center. The deposition conditions of substrate temperature, electron beam current, and deposition rate were 500 °C, 20 ~ 40 mA, and 5 ~ 10 Å/sec, respectively. The total thickness of the phosphor layer deposited was 6000 Å. The blue emission at low CuCl concentrations was observed from the luminescent centers of monomer, dimer, trimer, and tetramer. The bright greenish blue emission at high CuCl concentrations was observed from the dimer and trimer luminescent centers. The maximum luminance was observed from the SrS:CuCl TFEL devices doped with 0.2 at% of CuCl concentration and the threshold voltage, luminance(L_{40}), efficiency(η_{20}) and CIE coordinate obtained were 55 V, 728 cd/m², 0.49 lm/W, and (0.21, 0.33), respectively.

* 正會員, 忠北大學校 電氣電子 컴퓨터工學部

(School of Electrical and Computer Eng. Chungbuk National University)

** 正會員, 檀國大學校 電子컴퓨터工學部

(School of Electronics and Computer Eng., Dankook University)

接受日字: 2002年1月25日, 수정완료일: 2002年7月22日

I. 서 론

현대의 정보 표시장치는 cathode ray tube(CRT), liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), field emission display(FED) 및 electroluminescent display(ELD) 등이 있다. CRT는 cathodoluminescence(CL) 원리에 의해서 방출된 빛을 정보 표시에 이용하는 장치로 오랜 연구를 통하여 제

조기술의 확보, 동화상 처리, 천연색 재현 및 낮은 제조 단가 등 많은 장점을 가지고 있으나 대형 디스플레이로 만들 경우 부피와 무게가 급격히 증가하는 근본적인 단점을 가지고 있다.

LCD, PDP, FED 및 ELD 등과 같은 여러 가지 평판 디스플레이 중에서 ELD는 모든 부분이 고체로 형성되어 있는 구조적인 장점으로 인하여 진동과 충격에 매우 강하고, 동작온도와 시야각이 매우 넓다. 그러나 천연색 재현을 위한 적색, 녹색 및 청색의 3 원색 중에서 적색과 녹색은 ZnS:Mn, CaS:Eu 및 ZnS:Tb 등의 형광체를 이용하여 요구조건을 만족시키고 있는 반면, 청색 발광은 휘도가 미약하여 디스플레이로의 활용이 지연되고 있다.

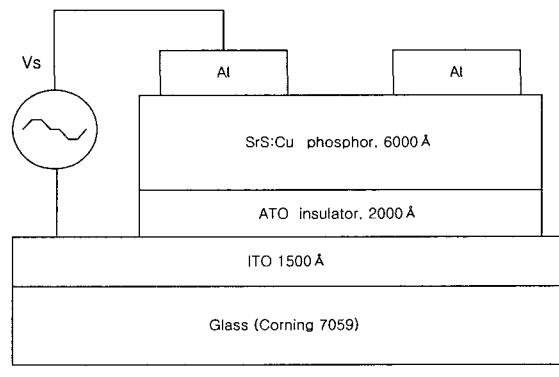
1984년에 W. A. Barrow 등에 의하여 SrS:Ce 청록색 형광체가 개발^[1]되어 높은 휘도와 효율을 얻을 수는 있었으나 색순도가 청색보다는 녹색에 가까웠고, 1993년에 CaGa₂S₄:Ce를 이용한 고색순도의 청색 형광체가 발표^[2]되었으나 휘도와 효율이 낮아 상용화의 요구조건을 만족시키지 못하였다. 그러던 중 1997년 이후에 매우 높은 휘도와 고색순도의 SrS:Cu 청색 형광체가 발표^[3~5]되면서 ELD는 상용화를 위한 새로운 기대를 모으고 있다.

본 연구에서는 현재까지 가장 유망한 청색 형광체로 알려져 있는 SrS:Cu를 연구대상 형광체로 선정하여 발광중심체 CuCl 농도에 따른 발광특성을 조사하였다. SrS:CuCl 형광체는 전자빔 증착 장비를 이용하여 증착하였다. 전자빔 증착 장비를 이용할 경우 다른 증착 장비와 비교하여 월등히 높은 증착율을 나타내는 장점을 가지고 있다.

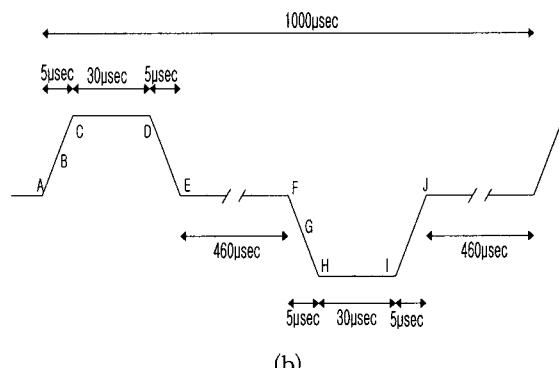
II. TFEL 소자의 제작 및 특성측정

Indium tin oxide(ITO) 투명 전극과 AlTiO₃(ATO) 절연체가 증착되어 있는 Corning 7059 유리기판을 사용하여 SrS:CuCl TFEL 소자를 제작하였다. SrS:CuCl 형광체는 SrS 미분말과 CuCl 미분말을 혼합하여 제작하였으며, 발광중심체 CuCl은 형광체 모체 SrS의 0.05 ~ 0.6 at% 범위에서 첨가시켰다. 10⁻⁴ g까지 측정할 수 있는 전자저울(Mettler, AJ180)로 SrS 및 CuCl 무게를 정확히 측정한 후, 마노에서 20 분 동안 혼합하였고 상온에서 2 ton/cm²의 힘으로 가압하여 전자빔 증착 장

비의 타겟 물질로 사용하였다. 혼합, 성형된 SrS:CuCl 펠렛은 소결 과정 없이 전자빔 증착 장비내의 도가니에 놓았다. 전자빔 증착 장비의 내부압력이 10⁻⁶ torr로 내려가면 셔터를 닫은 상태에서 1 ~ 20 mA의 적은 전자빔 전류로 20 분 동안 예열하여 형광체내의 수분과 형광체 표면의 오염원을 제거하였다. 전자빔 증착 장비의 내부압력이 5 x 10⁻⁶ torr로 낮아지면 Corning 7059 유리기판 온도를 500 °C로 올리고 전자빔 전류 20 ~ 40 mA, 형광체 증착율 5 ~ 10 Å/sec에서 6,000 Å 두께로 형광층을 증착시켰다. 증착 중 SrS:CuCl 박막에서의 황 결핍은 TFEL 소자의 휘도를 저하시키는 원인이 되므로 전자빔 증착 장비 내부에 K-cell을 설치하고 황 분말을 넣은 다음 온도를 110 °C로 올려 2 x 10⁻⁵ torr의 황 분위기에서 SrS:CuCl 형광체 박막을 증착시켰다.



(a)



(b)

그림 1. (a) 제작된 SrS:CuCl TFEL 소자의 구조, (b) 인가 전압의 파형

Fig. 1. (a) Cross sectional structure of SrS:CuCl TFEL device, and (b) waveform of applied voltage.

형광층 결정은 절연층/형광층 계면에 포획된 전자가 형광층으로 터널링 된 다음 얻을 수 있는 운동 에너지 양과 매우 밀접한 관계가 있고 TFEL 소자의 회도에 매우 큰 영향을 미친다. 그러므로 급속 열처리(rapid thermal annealing, RTA) 과정을 통하여 형광체 결정을 향상시켰다. 로터리 펌프로 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ torr로 배기 시킨 다음 질소를 주입하여 질소 분위기에서 온도 800 °C, 지속시간 3 분 동안 열처리하였다.

Thermal evaporator 장비를 이용하여 Al을 상부전극으로 증착시켜 SrS:CuCl TFEL 소자를 완성시켰으며 그 구조를 그림 1-(a)에 나타내었다. 그림 1-(b)는 TFEL 소자에 인가한 전압 파형이다. 인가전압의 상승 시간, 하강시간은 5 μ sec로, 최대 전압 지속시간은 30 μ sec로 유지시켜 전체적인 주파수는 1 kHz로 하였다.

증착, 제작된 SrS 형광체 박막은 XRD(X-ray diffractometer, Scintage XRD 2000)를 측정하여 SrS 결정임을 확인하였다. X-ray 파장, 가속전압 및 전류는 각각 1.54 Å, 45 kV 및 40 mA였으며, 회절각 20°에서 60°까지 측정하였다. 이때의 주사 속도는 2°/min로 매우 느리게 하여 잡음에 의한 오차를 줄였다. SrS 박막의 단면은 SEM(scanning electron microscopy, JSM 840A, Jeol)을 이용하여 측정하였다. SEM 측정 중에 형성되는 전자 전하를 SrS 박막 표면에 금을 코팅하여 방전시켰다.

III. 결과 및 검토

그림 2는 황 분위기에서 증착 된 다음 800 °C에서 3 분 동안 열처리된 SrS 박막의 XRD 회절무늬와 joint commission for powder diffraction standards(JCPDS) 카드내의 SrS 분말의 XRD 회절무늬^[6]이다. 증착된 SrS 박막과 JCPDS 카드에 있는 SrS 분말의 XRD 회절무늬가 정확히 일치하여 증착된 박막은 SrS 결정임을 알 수 있었다. 또한 XRD 회절무늬의 25.6°, 29.7°, 42.4°, 50.3° 및 52.6°에 나타나는 각각의 피크는 SrS의 (111), (200), (220), (311) 및 (222) 면이고, 주로 (200) 방향으로 SrS 결정이 성장되었음을 알 수 있다. SrS 박막의 54°에서 보이는 피크는 SrS 결정의 회절무늬가 아니라 XRD 측정을 위하여 기판으로 사용된 실리콘 웨이퍼의 (100) 면임을 나타낸다.

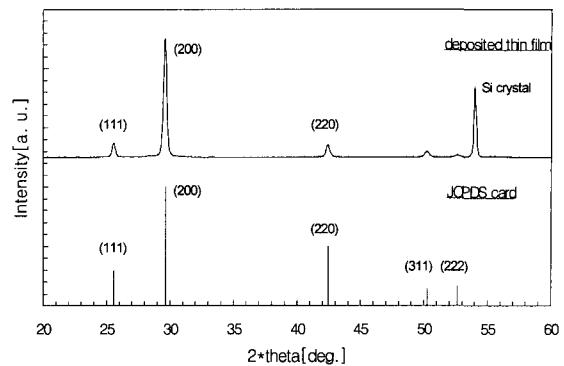
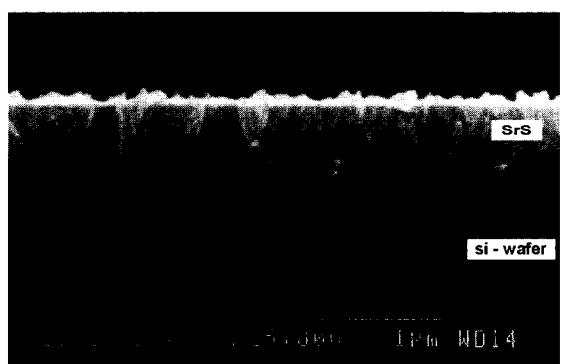
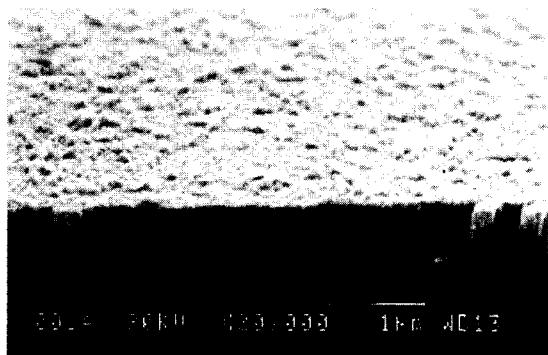


그림 2. SrS의 XRD 회절 무늬
Fig. 2. XRD patterns of SrS.

그림 3은 열처리된 SrS 박막의 SEM 사진들이다. 그림 3-(a)는 SrS 형광층의 두께가 약 6000 Å 됨을 나타내고 그림 3-(b)는 SrS 형광체가 전체적으로 균일하게 증착되었음을 나타낸다.



(a) 단면



(b) 측면

그림 3. 열처리된 SrS 박막의 SEM (a) 단면, (b) 측면
Fig. 3. SEM of annealed SrS thin film (a) cross sectional view, (b) side view.

그림 4는 발광중심체 CuCl의 농도에 따른 SrS:CuCl TFEL 소자의 발광스펙트럼이다. Cu 이온에 의한 발광파장은 발광중심체 Mn, Tb 등과는 다르게 다음과 같이 2 가지 변수들에 의해 결정된다. 즉, 발광천이가 Cu 이온의 최외각인 $3d^94s$ 준위에서 $3d^{10}$ 준위로 떨어지면서 빛을 방출하기 때문에 모체의 결정장(crystal field)에 매우 심하게 영향을 받는다는 것이다. 80 °K에서 MgS:Cu, CaS:Cu, SrS:Cu 및 BaS:Cu 형광체는 각각 482 nm, 409 nm, 513 nm 및 599 nm의 발광파장을 갖는 것으로 알려져 있다.^[7,8] 또 다른 변수로 형광체 모체내에 Cu 이온이 고립되어 존재할 때와 몇 개의 쌍으로 묶여 존재할 때에 서로 다른 발광파장을 가진다는 것이다. 즉, 80 °K에서 Cu 이온이 고립(monomer)되어 있을 때는 513 nm의 발광파장을 갖지만, 2 개의 쌍(dimer)에 의한 발광은 543 nm, 3 개의 쌍(trimer)에 의한 발광은 558 nm 및 4 개의 쌍(tetramer)에 의한 발광은 600 nm의 발광파장을 갖는다.^[9,10] 그림 4-(a)는 CuCl을 0.05 at% 첨가했을 때의 발광스펙트럼이다. 480 nm에서 최대 발광파장을 나타냈으며 420 nm, 452 nm 및 535 nm에도 발광파장을 나타내었다. 이들은 각각 Cu 이온의 trimer, monomer, dimer 및 tetramer에 의한 발광으로 판단되며, CIE 색좌표는 (0.22, 0.22)로 고순도의 청색 빛이었다. 이와 같이 적은 양의 CuCl을 첨가하여도 고립된 Cu 이온으로 존재하는 것 외에 CuCl들이 묶여 dimer, trimer 및 tetramer 등의 발광센터가 존재함을 알 수 있었다. 그림 4-(b)는 0.1 at% 첨가한 형광체의 발광스펙트럼이다. 473 nm에서 최대 발광파장을 나타내었고, 415 nm, 454 nm 및 532 nm에도 발광파장을 갖는다. 발광 빛의 CIE 색좌표는 (0.16, 0.25)였다. 0.05 at%를 첨가한 형광체의 발광스펙트럼과 비교하면 monomer(415 nm)와 tetramer(532 nm)에 의한 발광파장은 상대적으로 줄어들었고, dimer(454 nm)와 trimer(473 nm)에 의한 발광은 증가되었다. Monomer에 의한 발광의 감소는 CuCl 농도가 상대적으로 증가되었기 때문에 고립된 Cu 이온이 존재할 기회가 적어 발광이 감소하는 것으로 판단되며, tetramer에 의한 발광의 감소는 발광에 기여하는 정도가 다른 발광센터에 비교하여 상대적으로 적은 것으로 판단된다. 그림 4-(c)와 (d)는 각각 CuCl을 0.2 at%와 0.4 at%를 첨가한 TFEL 소자의 발광스펙트럼이다. Monomer와 tetramer에 의한 발광은 미약한 흔적만이 있고, dimer에 의한 468 nm와 trimer에 의한 500 nm에서 발광파

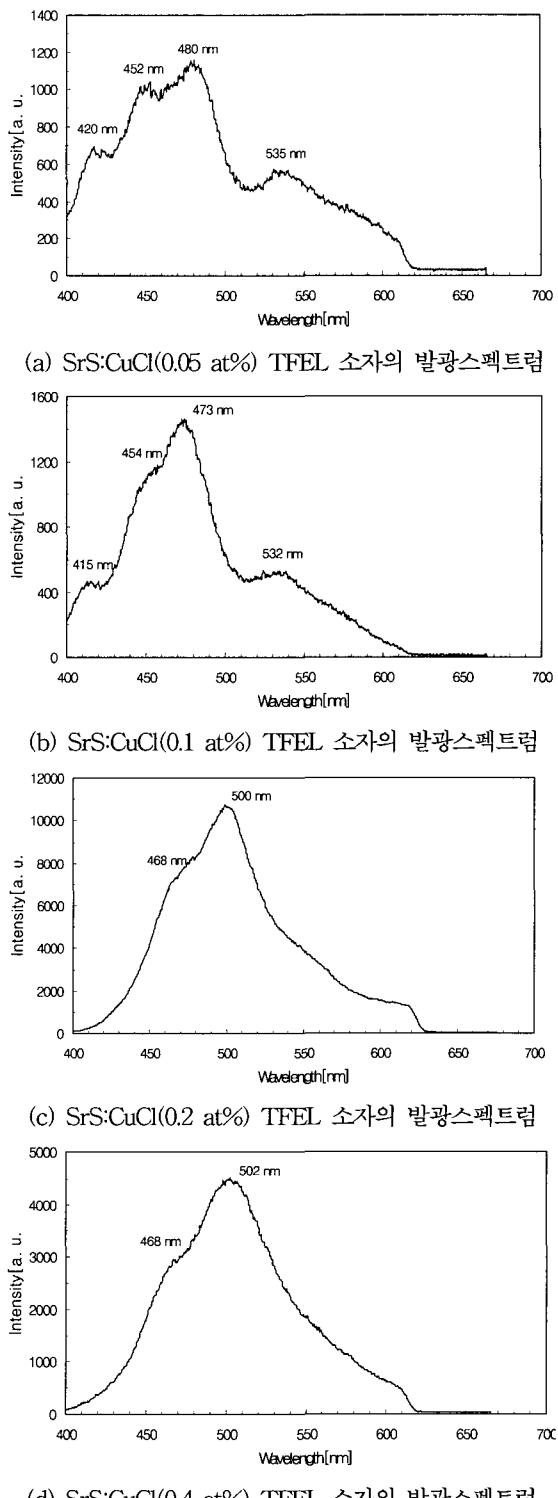


그림 4. SrS:CuCl TFEL 소자의 발광스펙트럼

Fig. 4. Emission spectra of SrS:CuCl TFEL devices.

장을 나타내고 있으며 이들에 의한 CIE 색좌표는

(0.21, 0.33)였다. 발광중심체 CuCl을 0.6 at% 첨가한 TFEL 소자는 작은 인가전압에서 소자가 파괴되어 발광스펙트럼을 분석할 수 없었다. 이것은 도전성이 큰 Cu 이온이 많아짐에 따라 SrS:CuCl 형광체 박막 자체가 도전성을 띠어 작은 인가전압에서 TFEL 소자가 파괴된 것으로 보인다.

최근에 발표된 SrS:Cu TFEL 소자의 CIE 색좌표가 $x=0.16 \sim 0.20$, $y=0.18 \sim 0.30^{[3,11,12]}$ 됨과 비교할 때 본 연구에서 제작된 TFEL 소자의 y 값은 같거나 약간 큰 값을 나타낸다. 이것은 본 연구에서 제작된 SrS:CuCl 형광체의 dimer에 의한 발광스펙트럼이 trimer에 의한 발광스펙트럼보다 상대적으로 적은 양을 갖기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 SrS:Cu 형광체로부터 고색순도의 청색 빛을 얻기 위해서는 Cu 이온을 전 형광체에 걸쳐서 균일하게 첨가하는 것이 필수적이다.

그림 5와 그림 6은 각각 제작된 SrS:CuCl TFEL 소자에 사다리꼴 전압을 1 kHz로 공급하였을 때의 발광회도와 발광효율을 나타낸다. 그림 5에서 회도가 문턱 전압 이상에서 급격히 증가되었다가 서서히 포화되는 특성은 TFEL 소자의 전형적인 luminance-voltage(L-V) 특성과 일치한다. 발광중심체 CuCl 농도가 각각 0.05 at%, 0.1 at%, 0.2 at% 및 0.4 at% 일 때 문턱전압보다 40 V 높은 전압에서 측정된 각각의 회도 (L_{40})는 4.42 cd/m^2 , 16 cd/m^2 , 728 cd/m^2 및 165 cd/m^2 였다. CuCl 농도를 0.05 at%에서 0.2 at%까지 증가 시켰을 때의 회도 증가는 발광중심체 농도가 증가함에 따라 전자가 Cu 이온과 충돌 횟수가 증가하여 발광 전이 확률이 증가하였기에 회도가 증가된 것이다. 또한 0.4 at%에서의 회도 감소는 발광중심체 농도가 더욱 증가함에 따라 전자가 Cu 이온과 빈번히 충돌하여 발광에 필요한 충분한 운동에너지를 얻지 못하기 때문에 감소된 것으로 판단된다. 또한 그림 5는 발광중심체 CuCl의 농도에 따라 문턱전압이 심하게 변하고 있음을 나타낸다. CuCl 농도가 0.05 at%일 때의 문턱전압은 90 V였지만, CuCl 농도를 각각 0.1 at%, 0.2 at% 및 0.4 at%로 증가시킬 수록 문턱전압은 각각 75 V, 55 V 및 55 V로 감소하였다. 이와 같은 문턱전압의 감소는 발광중심체 CuCl 농도를 증가시킬 수록 절연층과 형광층 또는 Al 전극과 형광체 계면에 전자가 포획될 수 있는 상태수가 증가되고 계면의 포획준위가 낮아져 작은 인가전압에서도 전자가 터널링하여 문턱전압이 감소된

것으로 판단된다.

그림 6은 발광중심체 CuCl 농도에 따른 발광효율로 문턱전압보다 20 V 높은 전압에서 측정된 효율(η [20])이다. CuCl 농도를 0.05 at%에서 0.2 at%로 증가시킬수록 발광효율은 0.004 lm/W 에서 0.49 lm/W 로 증가되었다가 0.4 at% 첨가하였을 때에는 0.12 lm/W 으로 다시 감소하는 특성을 나타낸다.

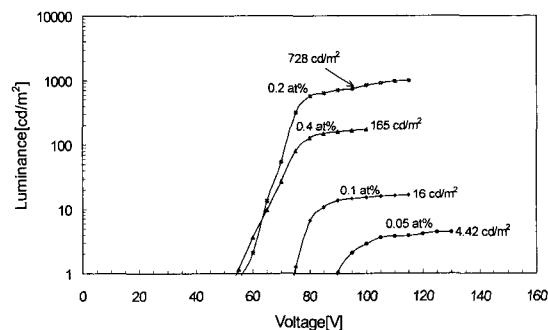


그림 5. 발광중심체 농도에 따른 SrS:CuCl TFEL 소자의 L-V 특성

Fig. 5. L-V characteristics of SrS:CuCl TFEL devices on CuCl concentration.

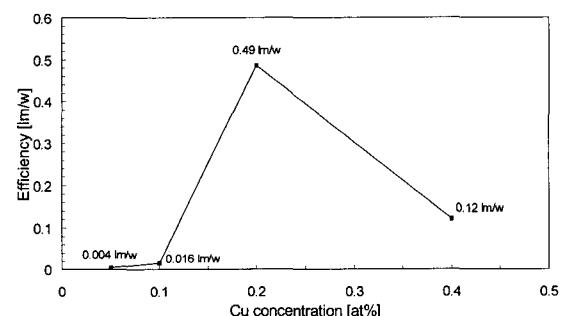


그림 6. SrS:CuCl TFEL 소자의 발광효율.

Fig. 6. Luminous efficiency of SrS:CuCl TFEL devices on CuCl concentration.

IV. 결 론

전자빔 증착 장비를 이용하여 SrS:CuCl TFEL 소자를 제작한 후, 발광특성을 평가하였다. SrS:CuCl 형광체는 SrS와 CuCl 미분말을 혼합, 성형하여 제작하였으며, 발광중심체 CuCl은 0.05 at% ~ 0.6 at% 범위에서 첨가시켰다. ITO와 ATO 절연층이 증착되어 있는 Corning 7059 유리기판을 이용하여 증착온도 500 °C, 증착율 5~10 Å/sec 및 열처리 온도와 지속시간이 각

각 800 °C, 3 분에서 SrS:CuCl 형광체 박막을 형성시켰다.

발광중심체 CuCl 농도를 0.05 at%에서 0.4 at%까지 변화시켜가면서 발광스펙트럼을 분석한 결과, Cu 이온의 4 가지 발광센터 monomer, dimer, trimer 및 tetramer에 의한 발광을 모두 확인 할 수 있었다. CuCl 를 0.05 at% 첨가했을 때에는 monomer, dimer, trimer 및 tetramer 발광센터에 의해 발광되어 CIE 색좌표가 (0.22, 0.22)로 매우 뛰어난 청색 빛을 얻을 수 있었으나 휘도(L_{40})가 4.42 cd/m²로 매우 미약하였다. CuCl를 0.2 at% 및 0.4 at% 첨가하였을 때에는 monomer, tetramer에 의한 발광은 미약하였고 dimer와 trimer에 의한 발광이 우세하여 발광파장이 468 nm와 500 nm였다. 또한 발광중심체 농도가 증가함에 따라 문턱전압이 감소하였다. 이와 같은 감소는 발광중심체 농도가 증가 할수록 계면에 전자를 포획할 수 있는 상태수가 증가하고 계면의 포획준위가 낮아져 문턱전압이 감소된 것으로 판단된다. 최대 발광특성은 CuCl을 0.2 at% 첨가한 소자에서 얻을 수 있었으며, CIE 색좌표, 휘도(L_{40}) 및 발광효율(η_{40})은 각각 (0.21, 0.33), 728 cd/m² 및 0.49 lm/W였다.

참 고 문 헌

- [1] W. A. Barrow, R. W. Coovert, and C. N. King, "Strontium sulphide : the host for a new high-efficiency thin-film EL blue phosphor," SID 84 digest, pp. 249~250, 1984, USA.
- [2] W. A. Barrow, R. E. Coovert, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. C. Wentross, and J. Kane, "A new class of blue TFEL phosphors with application to a VGA full-color display," SID 93 digest, pp. 761~764, 1993, USA.
- [3] S. S. Sun and Eric Dickey, "A bright and efficient new blue TFEL phosphor," 17th IDRC, pp. 301~304, sep., 1997, Toronto, Canada.
- [4] W. Park, T. C. Jones, W. Tong, B. K. Wagner, C. J. Summers, and S. S. Sun, "Luminescence properties of a new bright electroluminescent phosphor SrS:Cu," The third international conference of the science and technology of display phosphors, pp. 57~59, nov., 1997, California, USA.
- [5] 이순석, 임성규, "고휘도 청색 발광 SrS:CuCl 박막 전계발광소자의 제작," 전자공학회 논문지 제37 권 SD편, 제 1 호, pp. 36~43, 2000년 1월
- [6] Joint commission for powder diffraction standards(JCPDS) card, 8-489.
- [7] N. Yamashita, K. Ebisumori, and K. Nakamura, "Photoluminescence properties of the(Ca,Sr)S:Cu⁺ powder phosphors," J. Lumin., Vol. 62, pp. 25~31, 1994.
- [8] H. Kasano, K. Megume, and H. Yamamoto, "Cathodoluminescence of Ca_{1-x}Mg_xS:A(A = Cu or Ce)," J. Electrochem. Soc., Vol. 131, pp. 1953~1960, 1984.
- [9] Y. Nakanishi, K. Natsume, Y. Fukuda, and G. Shimaoka, "Luminescent properties of CaS phosphors activated by copper and fluorine," J. Crystal Growth, Vol. 101, pp. 462~465, 1990.
- [10] N. Yamashita, K. Ebisumori, and K. Nakamura, "Luminescence from the aggregated Cu⁺ centers in SrS:Cu⁺," J. Appl. Phys., Vol. 32, pp. 3845~3850, 1993.
- [11] S. S. Sun, "Blue emitting SrS:Ag,Cu TFEL devices," The fourth international conference on the science and technology of display phosphors, pp. 183~186, sep., 1998, Oregon, USA.
- [12] U. Troppenz, B. Hiitl, U. Storz, P. Kratzert, and K. O. Velthaus, "Photoluminescence and electroluminescence studies on Cu and Ag doped SrS ACTFEL devices," The fourth international conference on the science and technology of display phosphors, pp. 187~190, sep., 1998, Oregon, USA.

저자소개

李淳錫(正會員)

1987년 2월 단국대학교 전자공학과 학사. 1989년 2월 단국대학교 대학원 전자공학과 석사. 1999년 2월 단국대학교 대학원 전자공학과 박사. 1989년 2월 - 1995년 3월 국방과학연구소 연구원. 2000년 6월 - 2001년 3월 삼성전자 차장. 2001년 4월 - 현재 충북대학교 전기전자컴퓨터공학부 및 컴퓨터정보통신연구소 초빙교수. <주관심분야 : PDP, ELD, LCD backlight unit. Driving circuit for flat panel display, Electrical-optic measurement for flat panel display>

林聖奎(正會員) :

1982년 3월-현재 단국대학교 전자공학과 교수. 1995년 9월 - 현재 단국대학교 정보디스플레이연구소 소장. 1996년 10월 - 1998년 9월 한국디스플레이연구조합 및 USDC(United State Display Consortium) 국제협력 Coordinator. 1997년 5월 - 현재 SID Korea Chapter 총무, 재무간사. 1997년 10월 - 2001년 9월 차세대 평판디스플레이 개발사업 PDP 사업부장. 1999년 10월 - 현재 GLD 대표이사. <주관심분야 : Design and fabrication of optical interference filter, Flat panel display, LCD backlight unit>