

Ga-doped ZnO 투명전극을 적용한 교류무기전계발광소자 특성 연구

이운호*·장원태**·김종수**·이상남***†

*부경대학교 과학기술융합전문대학원, **부경대학교 융합디스플레이공학과,
***부경대학교 인쇄정보공학과

Top-emission Electroluminescent Devices based on Ga-doped ZnO Electrodes

Wun Ho Lee*, Won Tae Jang**, Jong Su Kim** and Sang Nam Lee***†

*Department of LED Convergence Engineering, Pukyong National University

**Department of Display Engineering, Pukyong National University

***† Department of Graphic arts and Information Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT

We explain optical and electrical properties of top and bottom-emission structured alternating-current powder electroluminescent devices (ACPELDs) with Ga-doped ZnO(GZO) transparent electrode. The top-emission ACPELDs were layered as the metal electrode/dielectric layer/emission layer/top transparent electrode and the bottom-emission ACPELDs were structured as the bottom transparent electrode/emission layer/dielectric layer/metal electrode. The yellow-emitting ZnS:Mn, Cu phosphor and the barium titanate dielectric layers were layered through the screen printing method. The GZO transparent electrode was deposited by the sputtering, its sheet resistivity is $275 \Omega/\square$. The transparency at the yellow EL peak was 98 % for GZO. Regardless of EL structures, EL spectra of ACPELDs were exponentially increased with increasing voltages and they were linearly increased with increasing frequencies. It suggests that the EL mechanism was attributed to the impact ionization by charges injected from the interface between emitting phosphor layer and the transparent electrode. The top-emission structure obtained higher EL intensity than the bottom-structure. In addition, charge densities for sinusoidal applied voltages were measured through Sawyer-Tower method.

Key Words : Electroluminescence, Transparent Electrode, Phosphor, GZO, Ga-doped ZnO

1. 서 론

정보산업의 급속한 발달과 함께 다양한 정보를 인간이 볼 수 있도록 화면으로 구현해 주는 영상 출력장치인 디스플레이 산업도 눈부신 발전을 거듭하고 있다[1,2]. Liquid crystal display (LCD), Plasma display panel (PDP), Field effect display

(FED), Electro-luminescent display (ELD) 등의 다양한 평판 디스플레이 중에서 ELD는 모든 부분이 고체로 형성되어 있는 발광 소자로서 진동과 같은 외부 충격에 강하고 동작이 가능한 온도가 높으며 시야각이 넓고 시인성이 우수하다. 특히 균일한 대면적의 발광, 적은 소비전력, 저비용의 간단한 공정으로 가볍고 얇은 소자를 제작할 수 있는 장점때문에 유연한 디스플레이 제작이 적용이 가능한 기술 중 하나이다[3-5]. 교류형 무기전계발광소자(Alternative-Current Powder Electro-Luminescent Device, ACPELD)는 대면적

†E-mail: sangnam@pkn.ac.kr

및 얇은 두께, 비교적 간단한 제작 공정으로 제작이 가능하여 디스플레이 소자로서 활용 가능한 기술이다[6,7]. 또한 높은 투과도를 가진 발광 소자 제작이 가능하여 투명 디스플레이 적용이 가능하다[8]. 투명전극은 디스플레이의 중요한 구성 요소로서 소자 구동을 위해 전력을 공급하면서 빛을 투과하여 외부로 나올 수 있게 하는 핵심 재료이다. 투명전극으로서 소자에 적용하기 위해서는 투과율, 면저항 등의 우수성이 요구되고 있다[9-11].

이에 본 연구에서는 발광 효율이 우수한 ZnS계 형광체를 발광층으로 하고, GZO 투명전극을 이용하여, Top-emission 및 Bottom-emission 구조로 glass 기판을 기반으로 한 ACPELD를 스크린 프린팅 공정으로 제작하여 광학적, 전기적 특성에 대하여 연구하였다[12,13].

2. 실험

2.1 ZnS:Mn, Cu 형광체 시료의 합성

본 연구에서 사용된 형광체는 ZnS를 모체로 하여 활성제인 Mn과 Cu를 각각 1 mol%, 0.1 mol%를 첨가 및 혼합하였다. 혼합된 시료 분말을 석영 튜브에 진공 밀봉하여 소결 중의 산화를 방지한다. 혼합된 시료는 900°C에서 2시간 동안 소결하였다.

2.2 ACPELD의 제작

제작된 ACPELD는 <후면 투명전극 / 발광층 / 절연층 / 알루미늄 전면 전극>의 구조를 가지는 Bottom-emission 구조와 <알루미늄 후면 전극 / 절연층 / 발광층 / 전면 투명전극>의 구조를 가지는 Top-emission 구조로 나뉜다. 발광층으로는 황등색을 갖는 ZnS:Mn, Cu 형광체와 유기 바인더를 혼합한 페이스트를 사용했고, 절연층으로는 유전상수가 높아 발광효율과 소자의 신뢰성을 높이는 BaTiO₃를 사용했다. 이 시료들은 상온에서 간단하고 저비용 공정인 스크린 프린팅 방법을 이용하여 상온에서 코팅하였다. 전도성이 우수한 고반사율의 알루미늄 전극은 진공 증착 방법으로 증착하였다.

GZO 투명전극을 형성하기 위하여 유리 기판의 ozone cleaning 후 RF스퍼터링 방법을 사용하여 GZO 전극을 증착하였다.

3. 결과

3.1 ZnS:Mn, Cu 형광체의 특성 평가

합성된 ZnS:Mn, Cu 형광체의 SEM 이미지는 주사전자현미경(TESCAN, VEGA II LSU)을 이용하여 확인하였고, X-ray diffractometer (Rigaku, UltimaIV)를 이용하여 형광체의 구

조를 분석하였다.

합성된 형광체 분말 ZnS:Mn, Cu는 Fig. 1. SEM 이미지에 서 보는 바와 같이 1 μm 내외의 입자들이 응집되어 약 5 μm 크기의 구형으로 되어 있다. 또한 전계 발광을 이루기 위해서 cubic과 hexagonal phase가 공존하는 bi-phase 형태인 것을 Fig. 2. XRD 패턴과 JCPDS 매칭을 통해서 확인할 수 있었다. XRD 패턴 정량 분석을 통해 93%의 cubic 구조를 가지는 ZnS와 7%의 hexagonal 구조를 가지는 ZnS로 이뤄진 것을 확인할 수 있었다.

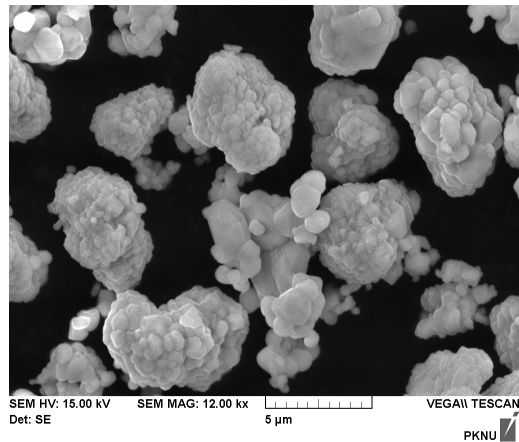


Fig. 1. SEM image of ZnS:Mn, Cu phosphor.

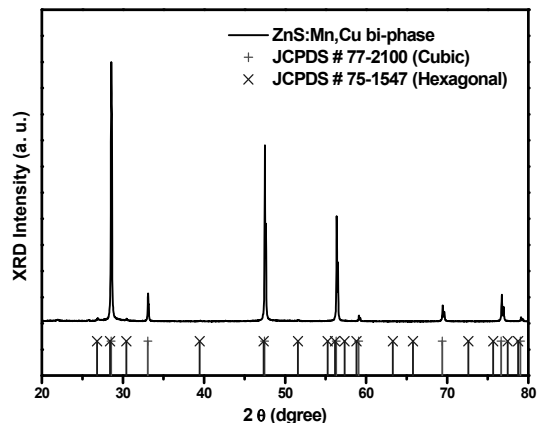


Fig. 2. XRD patterns of ZnS:Mn, Cu phosphor; the bi-phase of cubic and hexagonal structures.

3.2 GZO 투명전극의 특성 평가

투명전극의 전기적 특성인 면저항을 확인하기 위해 van der Pauw 방법을 사용하여 계산했고, 광학적 특성인 투과도를 확인하기 위해 UV-Vis spectrophotometer (Lambda 40, Perkin Elmer)를 이용하여 300-900 nm 영역을 측정하였다.

Fig 3은 본 실험에서 제작된 GZO 투명전극과 commercial ITO 투명전극의 투과도를 비교한 스펙트럼이다. GZO 투명전극의 경우 가시광선 전 영역에 걸쳐 commercial ITO 투명전극보다 높은 투과도 특성을 보이고 있다. 인간의 시인성이 우수한 영역인 550 nm에서 98.3%로서 94.5%의 투과도를 가지는 commercial ITO보다 높은 투과 특성을 보였다. ACPELD의 전계 발광 피크 파장인 586 nm에서도 96.9%로서 95.2%의 투과도를 가지는 commercial ITO보다 높은 투과 특성을 보였다. 또한 각 투명전극별 기판의 면저항을 비교하였을 때 GZO 투명전극의 경우 275 Ω/□로 commercial ITO 투명전극의 109 Ω/□보다 3배 가량 높은 수치의 면저항을 확인하였다.

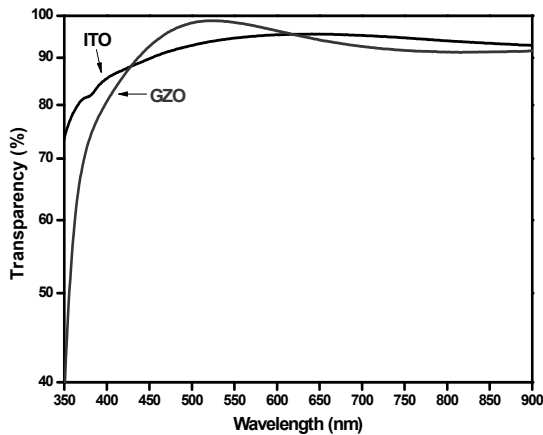


Fig. 3. Transparency and resistivity of GZO and ITO transparent electrodes.

3.3 ACPELD의 특성 평가

제작된 ACPELD의 구동을 위해 교류 전압 450 V_{rms} 주파수 1 kHz까지 공급 가능한 AC power supply(신성기전)를 사용하여 전압 및 주파수 변화에 따른 전계 발광 특성을 비교하였다. 전계 발광 스펙트럼은 Spectroradiometer (CS2000, Konica Minolta)를 사용하여 측정하였다. ACPELD의 전하 밀도 특성을 확인하기 위해 Sawyer-Tower circuit을 기반으로 회로를 구성하여 측정하였다.

3.3.1 ACPELD의 전계 발광 스펙트럼 및 휘도 비교

Fig 4는 GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 Top-emission 구조와 Bottom-emission 구조의 전계발광 스펙트럼 및 휘도를 측정 비교하였다. 200 V_{rms}의 인가 전압과 400 Hz 주파수를 적용했을 때의 발광 스펙트럼이다. GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 전계 발광의 휘도는 Top-emission 구조를 가지는 소자가 Bottom-emission 구조를 가지는 소자보다

우수하게 측정되었다. 이는 유리 기판의 의한 내부 전반사 효과로 기판의 투광 영향을 받지 않는 Top-emission 구조의 소자가 우수한 휘도를 가진다.

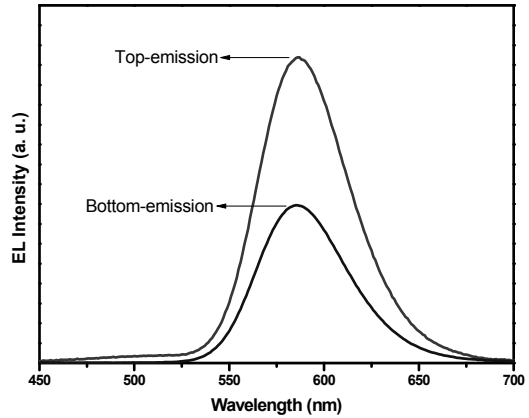


Fig. 4. EL spectra of ACPELD based on GZO electrode at 200 V / 400 Hz.

3.3.2 ACPELD의 인가 전압 및 주파수에 따른 휘도 변화

Fig 5는 각각 GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 구동 주파수를 400 Hz로 고정하고 인가 전압을 175 V_{rms}에서 275 V_{rms}까지 증가시켰을 때의 전계 발광 스펙트럼이다. GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 휘도 또한 인가된 전압에 지수함수적으로 의존하는 경향을 보이는데 이것은 인가 전압의 증가에 따라 전계가 강하게 걸릴수록 가속하는 전자의 수가 증가하고 이로 인한 발광 중심 전자의 Impact 기회가 증가하여 발광 휘도가 증가하는 것으로 보인다.

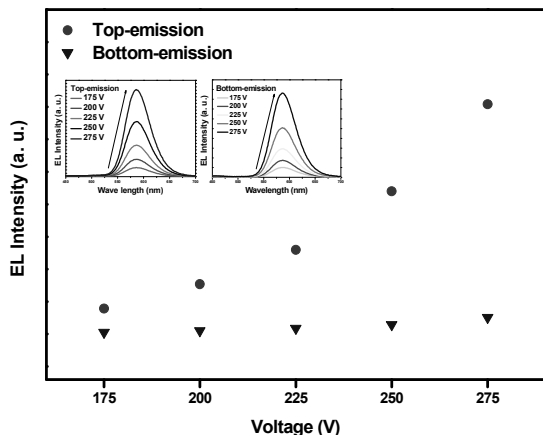


Fig. 5. EL spectra for various voltage at 400 Hz.

Fig. 6은 각각 GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 구동 전압을 200 V_{rms}로 고정하고 인가 주파수를 50 Hz에서 1 kHz까지 증가시켰을 때의 전계 발광 스펙트럼이다. GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 전계 발광의 휘도는 주파수에 선형적으로 의존하는 경향을 보인다. 이것은 주파수의 증가에 따른 전자-정공 재결합의 증가로 설명할 수 있다. 이는 인가 주파수의 증가에 따른 발광 중심에 기여하는 전자 정공의 수가 증가함으로 발광 휘도가 증가하는 것으로 보인다.

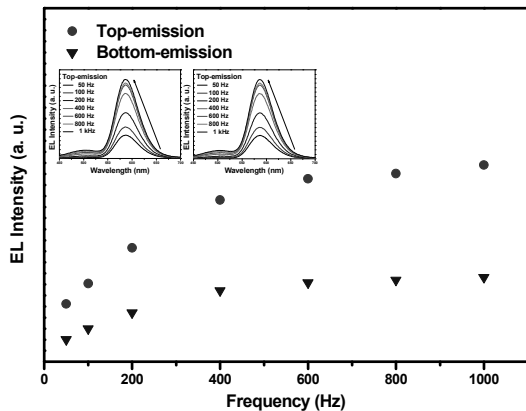


Fig. 6. EL spectra for various frequency at 200 V.

3.3.3 ACPELD의 인가 전압에 따른 전하밀도 비교

GZO 투명전극을 적용한 ACPELD의 인가전압대비 전하밀도를 측정하였다. Sawyer-Tower 회로를 이용하여 전압 증가에 따른 전하밀도를 확인하고, 이에 따른 전기적 특성을 분석하였다. GZO 투명전극을 적용한 ACPELD는 일관되게 전압의 증가에 따라 휘도에 기여하는 축적되는 전하량 또한 증가하는 것을 알 수 있고, 이는 전압의 증가에 따라 에너지도 증가하여 curve의 integration도 증가한다는 것을 확인하였다.

Fig. 7을 통해서 GZO 투명전극을 적용한 Top-emission 구조의 ACPELD의 최대 전하밀도는 200 V에서 1.13 nC/cm²이며, 0 V에서의 잔류 전하밀도는 0.085 nC/cm²으로 확인되었다. GZO 기반 소자에서는 18 V의 순방향 전압과 19 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다. Bottom-emission 구조인 경우 200 V에서 0.803 nC/cm²이며, 0 V에서의 잔류 전하밀도는 0.050 nC/cm²으로 확인되었다. GZO 투명전극 기반 소자에서는 16 V의 순방향 전압과 22 V의 역방향 전압에서 형광체 층으로 전하가 전달되기 시작하였다. 잔류 전하밀도와 Q_{max} 값이 높은 Top-emission 구조의 소자가 Bottom-emission 구조의 소자보다 우수한 휘도

를 보이며, 높은 소비전력을 요구하는 것으로 보인다.

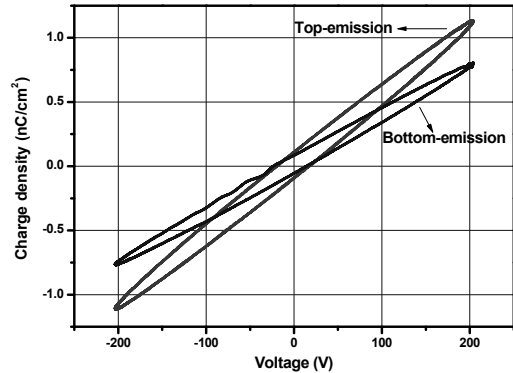


Fig. 7. Charge density versus voltage for Top / Bottom-emission structure EL devices at 200 V / 400 Hz.

4. 결 론

본 연구에서는 기술 개발이 시작된 지는 오래되었으나 상용화의 초기단계로 연구개발 및 사용화가 지연된 분야인 ACPELD의 상용화를 위하여 ACPELD에 필수적인 형광체의 제작 및 GZO 투명전극을 자체적으로 제작하였다. 제작된 형광체와 GZO 투명전극을 적용하여 ACPELD를 기존의 Bottom-emission 구조와 새로운 Top-emission 구조로 제작하였다. 각각의 Bottom-emission 구조와 Top-emission 구조로 제작된 ACPELD는 투명전극의 투과도와 인가 전압 및 주파수별 휘도를 측정하고 비교하였다. 전기적인 특성으로는 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 전압 증가에 따른 전하밀도를 측정 비교하였다.

자체 제작된 ZnS:Mn Cu 형광체와 GZO 투명전극을 적용하여 제작된 Bottom-emission 구조와 Top-emission 구조의 전기적 광학적 특성 모두 Top-emission 구조의 ACPELD가 우수함을 확인하였고, 전기적, 광학적 특성 분석은 교류형 후막 전계발광소자(ACPELD)의 실용화 및 상업화의 가능성을 보여준다고 판단된다.

감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. D. R. Vij, "Handbook of Electroluminescence Materials", Bristol, Institute of Physical Publishing, 2004.
2. Y. A. Ono, "Electroluminescence Display", Singapore,

- World Scientific, 1995.
3. C. Schrage, "Flexible and Transparent SWCNT Electrode for Alternating Current Electroluminescence Device", *ACS Appl. Mater. Interface*, 1, 2005.
 4. D. R. Cairns, "Electromechanical properties of transparent conducting substrates for flexible electronic displays", *Proc. IEEE*, 92, 2005.
 5. L. Hu, "Electrowetting devices with transparent single-walled carbon nanotube electrode", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007.
 6. Y. Ono, N. Shiraga, H. Kadokura, and K. Yamada, "Electro. Inform. Commun. Eng.", *Tech. Rep.*, vol. 89, no. 378, 1990.
 7. P. Bong Je, "Electroluminescence enhancement of white ACPEL device by the development of red emitting EL phosphor and the modification of device structure", 32, 2009.
 8. P. Gorn, "Towards see through display: fully transparent thin film transistors driving transparent organic light emitting diodes", *Apv. Mater.*, 18, 2006.
 9. W. M. Yen, Shigeo Shionoya, Hajime Yamamoto, "Handook", Boca Raton, CRC Press, 1999.
 10. D. S. Hecht, "Emerging Transparent Electrode Based on Thin Film of Carbone Nanotubes Garphene and Metallic Nanostructures", *Adv. Mater.*, 23, 2011.
 11. W. T. Jang, "A study on AC powder electroluminescent devices for various transparent electrode : ITO, GZO, Ag nanowire, PEDOT:PSS", 2017.
 12. Kang, M.-G.; Guo, L. J. "Nanoimprinted Semitransparent Metal Electrodes and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes". *Adv. Mater.*, 19, 1391-1396, 2007.
 13. Kumar, S.; Murthy, J. Y.; Alam, M. A. "Percolating conduction in finite nanotube networks". *Phys. Rev. Lett.*, 95, 066802, 2005.

접수일: 2017년 5월 18일, 심사일: 2017년 6월 19일,
 게재확정일: 2017년 6월 19일