

절연층 두께 변화에 따른 분산형 ELD의 발광특성

Emission Properties of P-ELD by Thickness of Phosphor and Insulating layer

박수길[†], 조성렬
(Soo-Gil Park[†], Seong-Ryoul Cho)

Abstract

Light-emitting diode(LEDs), diode arrays, and phosphor display panels are finding increased use in a variety of commercial applications. Present and anticipated application of these devices include solid state indicator and display systems.

In this work, Phosphor based on ZnS:Cu are used. Relation by luminance with the thickness of insulating layer and phosphor layer are discussed. Increased thickness of insulating layer are stable on voltage to 300V. By considering thickness and voltage, optimal structure and thickness are investigated. In order to maximize even surface emission, various sieving processes are introduced. 150cd/m² luminance by various wave intensity are investigated in stable voltage and frequency.

Key word: Powder Type Electroluminescent Devices(P-ELD), Surface Emission, Light Emitting Diode(LED), Solid State Indicator, Luminance, Phosphor Display Panel

1. 서론

Electro Luminescent Devices(ELDs)는 황화아연계 형광체에 높은 교류전압을 가했을 경우 전계에 의해 가속된 전자가 발광층 내부에 첨가된 발광층심의 전자를 충돌시키고, 여기된 전자가 다시 에너지 준위가 낮은 상태로 이완될 때 발광하는 현상[1,2]으로 1936년에 Destriau[3,4]에 의해서 최초로 발견된 이래 많은 연구가 진행되고 있다[1,4,5]. 이것은 새로운 물리 현상으로써 인식되었지만 실용화 단계에는 미치지 못하였다.

평판 EL스플레이의 진보가 급속히 이루어지고 있다. 특히 액정디스플레이가 현재 그 선두를 달리고 있다. LCD가 EL스플레이로서의 역할을 하기 위해서는 외부나 내부의 광원이 필수적이다. 즉 보조광원이 요구되는 비발광형의 소자이다[6-11]

LCD의 후면광원으로 사용할 수 있는 분산형 ELDs에 대한 연구가 이루어지고 있다. 후막형 ELDs의 과제는 높은 휘도와 더불어 다색화를 위한 형광체 개발이 필요하다[12-14].

본 연구에서는 자기발광형의 소자로서 경량화와 박형화 및 대량양산 체제를 이룰 수 있는 분산형 ELDs의 다색화와 형광체 개발 및 휘도개선을 목적으로 ZnS를 모재로 활성체로 Cu, Mn과 공활성체로 Cl, Br을 이용하여 형광체를 제조하였고, 휘도개선 및 수명에 대한 작용메카니즘을 고찰하기 위해 ZnS 계열의 형광체를 도입하여 최적의 소자구조에 대하여 고찰하였고, 대면적화가 가능하도록 실크스크린과 스핀코팅법을 이용하여 후막형 EL소자를 제작하였다. 휘도 및 고른 면발광과 다색화를 실현하기 어려운 분산형 ELDs의 문제점을 해결하기 위해 형광체를 제조하는 것과, ZnS계의 형광체를 이용하여 인가전압과 전압을 변수로 균일도가 우수한 고휘도 면발광을 실현하고자 하였다. 형광체의 제작조건에 따른 EL소자의 발광색, 인가전압 및 주파수에 따른 발광과 색좌표의 변화와 휘도에 대한 관계를 검토하였다.

충북대학교 공과대학 공업화학과
(충북 청주시 흥덕구 개산동 산48)
Tel: 0431-261-2492, Fax: 0431-273-8221
E-mail: sgpark@trut.chungbuk.ac.kr

2. 실험

2-1. 실험 재료

형광체 제조를 위하여 이용한 모재로서 ZnS, 활성체 및 공활성체로서 High Purity Chemical사의 CuBr₂(99.99%)와 Sigma사의 Mn금속을 이용하였으며, 용제로서 Sigma사의 MgCl₂, BaCl₂, NaCl을 이용하였다. 세척에 이용한 암모니아수 및 과산화수소는 Aldrich 사의 제품을 이용하였으며, 소자제작에 있어 유전체로서는 유전율이 55인 High Purity Chemical사의 BaTiO₃를 이용하였다. 또한 유기분산제로 이용된 바인더는 Shinets Chemical사의 cyanoethyl pullulan과 cyanoethyl polyvinylalcohol을 중량비 7 : 3으로 혼합하여 이용하였으며, 용매로서는 Sigma사의 dimethyl-2-form-amide (DMF)를 이용하였다. 휘도 향상을 위해 이용한 형광체는 ZnS계열의 Nilaco사의 제품을 이용하였다. 전극재료로서 ITO는 삼성코닝사로부터 면저항이 90Ω인 것을 예칭한 후, NaOH, H₂O₂, H₂O를 부피비 (1 : 1 : 5)로 혼합한 용액에서 30분간 끓인 후, 각각 초음파 세척하여 이용하였다.

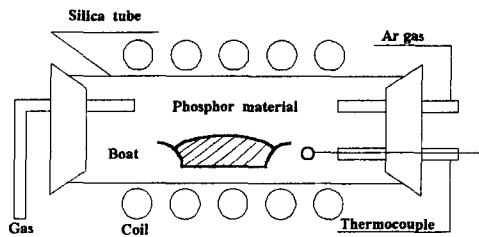


그림 1. 형광체 제조 장치도.

Fig. 1. Firing system for phosphor powder preparation.

2-2. 소자 제작

Fig. 1은 형광체 제조에 이용된 장치를 나타낸 것으로서 아르곤 분위기하에서 소결하였다. 325mesh의 스크린을 이용하여 인쇄한 후, 스펀코팅법으로 소자를 제작하였다. 절연층의 비유전율(ϵ_r)측정은 알루미늄기판위에 일정한 두께(d)의 절연층 및 절연층/형광층의 복합층을 입힌 후, 일정면적의 전극(A)를 설치하여 $\epsilon_r = \epsilon_0 \cdot A / C \cdot d$ 관계식으로부터 구하였다. 일반적으로 휘도를 향상시키기 위해서는 절연층의 두께는 최소가 되었을 경우, 형광층에 인가되는 전계를 크게 할 수 있다.

2-3. 형광체 분석

각각의 형광체 제조 조건하에서 제조된 형광체의 원소함량을 측정하기 위하여 EDS분석을 행하였다. x선을 조사하여 형광체 속에 함유되어 있는 원소 중 활성체 및 공활성체의 잔류함량 및 제조 공정 중에 과량으로 포함되어 있는 불순물의 잔류함량을 측정하였고 이로서 세척공정에서 도입되는 암모니아수와 과산화수소의 최적의 농도 및 시간을 정하였다. 소결 온도 및 용제에 따른 형광체 분말의 크기상태를 관측하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope)관측을 통하여, 용제와 온도조건에 따른 영향을 고찰하였다.

2-4. 발광특성

각각의 조건하에서 제조된 형광체 및 ZnS:Cu계열 형광체와 색소 도핑에 의한 EL스펙트럼을 측정하였다. Power supply와 주파수 변조장치를 통해나온 AC전압은 셀에 인가되고 이때 발광되는 EL스펙트럼은 접속 렌즈와 chopper를 거쳐 monochromator (Jarrell Asch 1/2M)로 분광하였다. 분광된 빛은 PM tube(RCA IP-21)로 받아 lock-in amp(Itaco model 391A)로 증폭하였다.

유기 분산형 EL스펙트럼을 조사하기 위해 휘도계 (Yokogawa Colorimeter 520)와 주파수 카운터 (Hewlett Packard)를 사용하였으며, 전원은 정현파 발생장치로서 전압 및 주파수가 각각 0~230Vrms 및 50~5000Hz까지 가변 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비유전율 측정

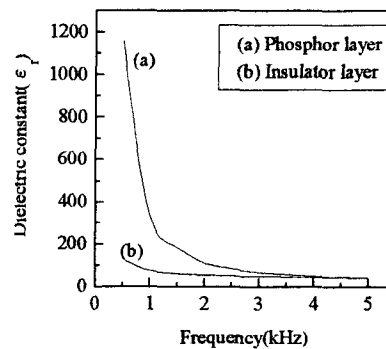


그림 2. 절연층 및 형광층의 비유전율 측정.

Fig. 2. Dielectric constant for each layer: (a)insulating layer, (b)phosphor layer with 8p binder.

절연층의 재료로서 이용된 BaTiO₃의 경우, 유전율은 55이며, 바인더의 점도를 달리하여 각각 누적된 형광층 및 절연층에 대한 비유전율을 측정하였다. 형광층에 인가되는 전계를 크게 하기 위해서는 절연층의 경우, 유전손실이 작으며, 유전율이 커야 한다. 바인더의 점도가 너무 작거나 너무 높게 되면 소자제작상의 문제점으로 인하여 점도는 적당한 값으로 고정시켰다.

Fig. 2는 $\epsilon_r = \epsilon_0 \cdot A / C \cdot d$ 식으로 계산된 각각층의 비유전율을 측정한 것이다. 낮은 주파수 영역에서 형광층의 유전율은 상당히 높은 편이며, 절연층은 주파수에 상관없이 그 값이 일정함을 알 수 있다. 약 0.4kHz에서 절연층과 형광층의 비유전율은 각각 132와 1160이었다.

3-2. 두께 설정

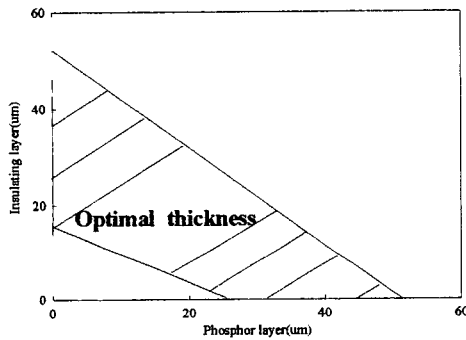


그림 3. 형광층 및 절연층의 최적 두께.
Fig. 3. Optimal thickness of each layer.

스핀코팅법을 이용하여 두께에 따른 휘도를 관측하여 최적의 형광층 및 절연층의 두께를 설정하였다. Fig. 3에 각층의 최적의 두께 범위를 도식하였다. (3)식으로부터 형광층에 인가되는 전계를 크게 하기 위해서는 절연층의 두께는 최소가 되어야함을 알 수 있지만, Fig. 4의 결과를 보면 ZnS:Cu,Mn,Cl 형광체를 이용하여 제작한 소자의 경우, 절연층의 두께가 얇아질수록 휘도는 향상되지만, 10 μ m가 되었을 경우, 오히려 휘도는 감소하였다. 절연층의 두께는 최소 10 μ m 이상은 되어야 절연층으로서의 기능을 할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 ZnS:Mn,Cl형광체를 이용하여 제작한 소자의 경우로서, 절연층 두께가 20 μ m일 때 가장 높은 휘도 특성을 나타냈으며, 절연층의 두께가 증가함에 따라 휘도는 감소하였다.

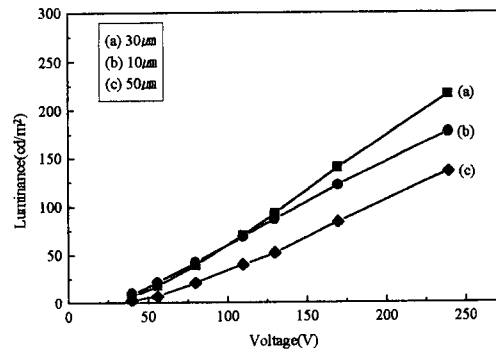


그림 4. 40 μ m의 형광층의 두께에서 절연층의 두께에 따른 휘도 특성.

Fig. 4. Luminance changing of ELDs prepared with 40 μ m ZnS:Cu,Mn,Cl phosphor layer by different insulating layer.

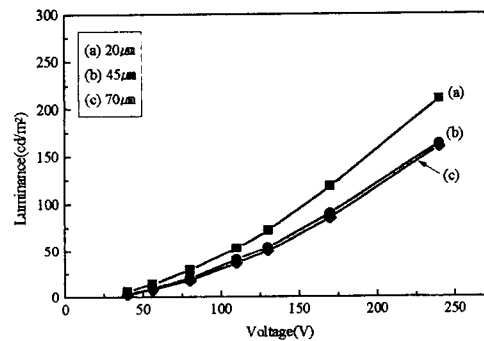


그림 5. 40 μ m ZnS:Mn,Cl형광체의 절연층의 두께에 따른 휘도특성.

Fig. 5. Luminance changing of ELDs prepared with 40 μ m ZnS:Mn,Cl phosphor layer by different insulating layer.

표 1. 각각의 형광체에 대한 EDS분석.

Table 1. EDS Analysis for Prepared Various Phosphor.

Phosphor	Weight(%)					
	Zn	S	Cu	Mn	Cl	Br
ZnS:Cu,Br,Cl	36.91	43.36	8.69	0	0.42	0.83
ZnS:Cu,Mn,Br,Cl	38.89	42.30	0.66	0.27	0.41	0.89
ZnS:Mn,Cu,Cl,Br	31.47	42.55	2.90	10.48	0.81	0.40

3-3. SEM관측

Fig. 6은 소성전의 ZnS파우더의 표면분석과 활성체와 공활성체 및 용제를 첨가하여 소성한 후의 형광체 입자를 관측한 것으로 소결온도가 증가함에 따라 ZnS의 입자가 성장하였다. 한편 이 결과는 800℃에서 제조된 형광체의 경우, hexagonal구조가 크게 성장한 것과 비교할 경우, 문헌상에서 보고된 hexagonal 구조를 가지며, 입자크기가 큰 형광체가

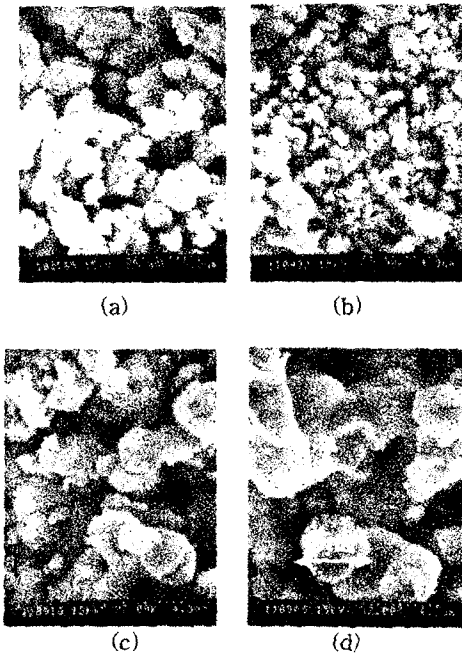


그림 5. 각각의 온도조건하에서 제조된 형광체 입자의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM of ZnS particle (a)raw ZnS, (b) 750℃, (c)800℃, (d)850℃ with 5% flux.

회도가 강하다는 보고[10, 11]를 참조할 경우, 800℃가 ZnS:Cu,Br,Cl형광체의 최적 소결조건이라 생각되어 진다.

3-4. EL스펙트럼

Fig. 7은 청색과 청록 함께 공존하는 EL스펙트럼으로서 510nm의 주된 피크를 나타내고 있으며, 형광체의 조성은 ZnS:Cu,Cl로서 동일하게 gaussian곡선을 나타내고 있다. 피크의 반폭치는 120nm정도이다. 청록의 스펙트럼이 얻어졌으며, 주파수에 따라 발광강도가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8은 ZnS:Cu,Cl형광체에 로다민 색소를 도핑함에 따른 스펙트럼을 관측한 것으로서, 색소가 도핑되지 않았을 경우, 피크 반폭치가 100nm의

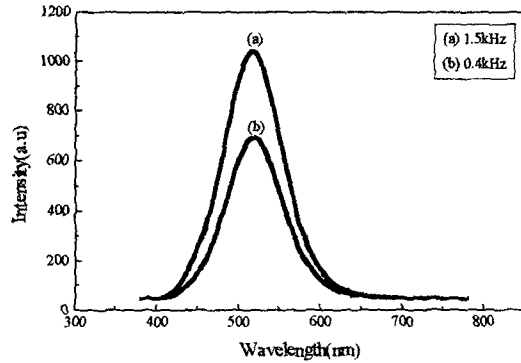


그림 7. 150V에서 ZnS:Cu,Cl형광체의 EL스펙트럼.

Fig. 7. EL spectra of frequency dependency of ELD prepared with ZnS:Cu,Cl phosphor at 150V.

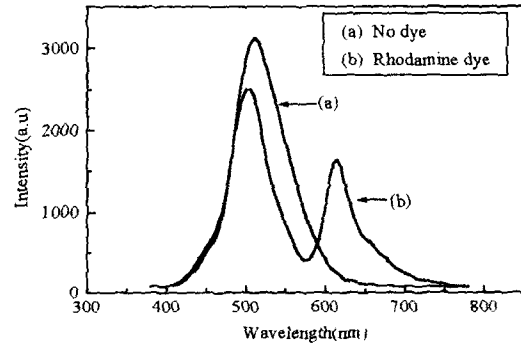


그림 8. ZnS:Cu,Cl형광체에 로다민 색소도핑에 따른 EL스펙트럼의 변화.

Fig. 8. EL spectra of rhodamine dye doping ELD prepared with ZnS:Cu,Cl phosphor at 150V, 1.5kHz.

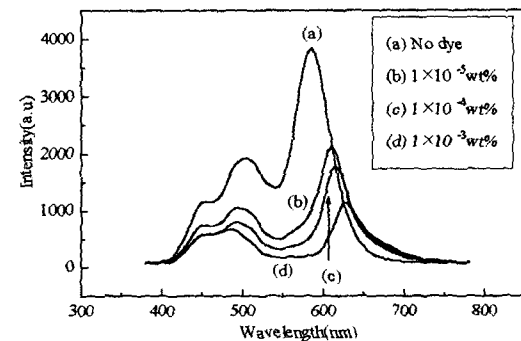


그림 9. 로다민 색소도핑량에 따른 EL스펙트럼.

Fig. 9. EL spectra of ELD prepared with different rhodamine dye contents at 150V, 1.5kHz.

gaussian곡선을 보이던 스펙트럼이 로다민 색소를 1×10^{-5} (wt%) 도핑함에 따라 레이저 색소가 가지고

있던 스펙트럼이 620nm부근에 나타났으며, 500nm 부근의 피크반폭치는 80nm로 감소하였고, 95nm의 반폭치를 보이는 스펙트럼이 620nm부근에서 관측되었다. 각각의 스펙트럼은 gaussian곡선의 경향을 보이고 있다

Fig. 9는 로다민 색소 도핑량에 따른 스펙트럼의 변화를 관측한 것으로서 최대 휘도를 나타낼 때와 비교하였을 경우, (b)에서 (d)로 색소첨가량의 증가에 따라 발광강도는 감소하지만, 스펙트럼은 장파장 쪽으로 이동하였고, quenching에 의해 발광강도는

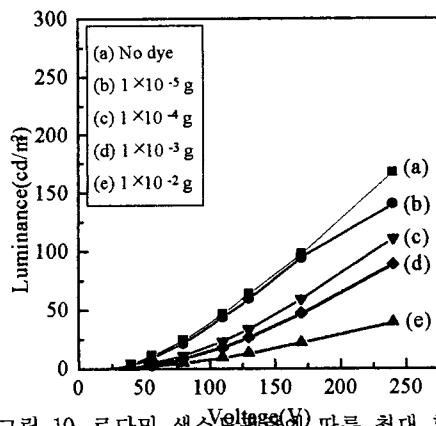


그림 10. 로다민 색소 도핑량에 따른 최대 휘도 특성.
Fig. 10. Luminance changing by rhodamine dye contents based on ZnS:Cu,Mn,Cl, Br phosphor. 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 10은 로다민 색소함량에 따른 분산형 EL소자의 휘도특성을 나타낸 것으로서, 색소 도핑함량이 증가함에 따라 휘도는 발생한 광이 색소에 의한 quenching작용에 의해 감소하였다. (c)~(d)의 경우, 휘도가 50cd/m² 이상의 감소를 보이지만, 1x10⁻⁵ (wt%)의 색소첨가의 경우, 거의 휘도특성이 차이가 없었다. 이것은 스펙트럼 관측에서의 동일하게 색소첨가량이 증가함에 따른 quenching 작용으로 해석할 수 있다. 한편 주파수를 0.4kHz에서 1.8kHz로 변화시킬 때 청색과 청록의 두가지 색도가 동시에 얻어지는 현상과 비교하여, 주파수 및 전압에 의해서도 색도를 변화시킬 수 있음을 나타낸다.

4. 결론

ZnS를 모재로서 Cu 및 Mn의 활성체와 Br 및 Cl을 공활성체로 도입하여 ZnS계열의 형광체를 제조하였으며, 휘도 개선 및 다색화를 실현하기 위해 색소를 도핑하는 방법을 도입함으로써 적색의 색도를

얻었다. 문턱 개시전압은 약 40V정도였으며, 형광체에 인가되는 전계를 크게하기 위해서는 절연층의 두께를 최소로 할 필요가 있는데, 절연층의 기능을 할 수 있는 최소 절연층의 두께는 10 μ m이상임을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 기초전력 과제번호 98-중기-05에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Hideomi Ohnishi, ICEE97, 1997.
2. Y. A. Ono, Encyclopedia of Appl. Phys., Vol 5, p.295, 1993.
3. Destriau, Chem. Phys., Vol 33, p.586, 1936.
4. Y. Zhang, N. Raman, Joseph. K. Bailey, C. Jeffrey. Brinker and Richard M, Crooks., J. Phys. Chem., Vol 96, p.9098, 1992.
5. R. Frerichs and R. Handy, Phys. Rev., Vol 113, pp.368~370, 1995
6. Y. F. Qian, K. Hara, H. Munekata and H. Kukimoto, to be published in Proc. 1994 Int. Workshop on Electroluminescence, Beijing, China, 1994
7. P. Benalloul, C. Barthou, J. Benoit, L. Eichenauer and A. Zeinert, Tech. Digest of Int. Symp. on Inorganic and Organic EL, Vol 19, 1994.
8. Y. Zhang, N. Raman, Joseph. K. Bailey, C. Jeffrey. Brinker and Richard M, Crooks., J. Phys. Chem., Vol 96, p.9098, 1992.
9. H. Kobayashi and S. Tanaka, Proc. 5th Seoul Int. Symp. on the Physics of Semiconductors and Applications, p.173, 1990.
10. Michael Schon, J. Phys., Vol 119, 463, 1984.
11. R. Frerichs and R. Handy, Phys. Rev., Vol 113, pp.368~370, 1995.
12. P.N. Keating, J. Phys. Chem. Solids, Vol 24, pp.1101~1106, 1963.
13. Humboldt W. Leverenz, " An introduction to luminescence of solids ", Dover publications, INC., New York, p.363, 1968.
14. NEC : electroluminescent lighting, NEC corporation technical data sheet, 1985