

청색 염료 혼합비율에 따른 ZnS:Cu의 전계 발광 특성

이종찬, 김태형, 김기대, 박대희
원광대학교 전기·전자공학부

Electroluminescent Properties of ZnS:Cu with Mixed Ratio of Blue Dye

Jong-chan Lee, Tae-hyung Kim, Ki-dae Kim, Dae-hee Park
School of Electrical and Electronic Engineering, Wonkwang University

Abstract - 평판 디스플레이 소자인 후막 전계발광소자는 평판형 조정부터 LCD 백라이트에 응용되고 있다.

후막 전계발광소자에 사용되는 ZnS:Cu 형광체는 저주파수에서는 녹색 발광을 하며, 고주파수에서는 청색 발광을 가진다. 본 연구는 저주파수에서도 청색을 가지는 소자를 제작하기 위하여 형광체와 염료의 혼합 비율에 따른 발광특성을 조사하였다. 염료의 혼합 비율은 0~5 wt%로 하였다. 소자의 발광현상을 관찰하기 위하여 발광 스펙트럼과 휘도를 측정하였다.

1. 서 론

후막 전계 발광소자는 형광층내의 발광중심이 외부의 강한 전계에 의해서 발광한다. 이 소자는 소비전력이 낮고, 도광판 없이 발광분포가 넓고 균일한 면 발광특성을 가지는 고체소자이다. 또한 생산시 제조가 용이하고 구조가 간단하여 가격 경쟁력이 우수하고, 기계적 특성이 유연한(Flexible) 박형으로 설치가 좋은 장점을 소유하고 있다. 이러한 관점에서 소형의 LCD가 사용되는 이동통신단말기 및 PDA 단말기, GPS용 단말기의 후면광원에 적합하다.

ZnS에 Al, Cu, Ag 등을 첨가하여 제작한 형광체는 후막 전계 발광 소자(Powder Electroluminescent Device)의 발광재료로 사용되고 있고, 발광 특성에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다 [1~2]. ZnS:Cu, Al(Cl) 형광체는 도너인 Cu^+ 와 억셉터인 Al^{3+} 나 Cl^- 사이의 도너-억셉터 재결합에 기인하는 녹색 발광을 한다[3~5]. 첨가된 Cu에 기인하는 청색과 적색 발광도 보고되었고, 이 경우에 Cu는 억셉터가 아닌 국소화된 발광중심으로 작용한다[5~6].

ZnS:Cu는 가시광선 영역에서 녹색과 청색 발광 피크를 갖으며, 인가주파수를 증가함에 따라 녹색에서 청색 피크로 이동한다. 본 연구에서는 저주파수에서도 청색을 얻기 위해 ZnS:Cu와 0~5wt% 청색 염료의 혼합비율에 따른 발광특성을 실험하였다. 소자 제작은 스크린 프린팅으로 하였고, 제작된 소자는 인가 주파수에 따른 발광 스펙트럼, CIE 좌표, 발광 휘도를 측정하였다.

2. 실험 및 측정

후막 전계 발광소자에서 형광체는 일정한 크기를 갖는 입자의 형태를 유지하고 있으므로 이를 두 평행전극사이에 고정시키기 위해서는 적당한 바인더가 필요하다. 동작중의 형광체와 절연체는 습기에 의해서 열화 되므로 사용되는 바인더는 흡습성이 적어야 한다. 또한 소자의 휘도는 절연체에서 형광체로 전이되는 전계의 양에 의하여 결정되므로 절연층의 두께 및 유전상수 등이 중요한 역할을 한다. 따라서 절연층은 고유전율과 높은 절연 파괴강도를 가져야 한다. 본 실험에서 사용한 형광체와 절연체는 바인더와 혼합되어있는 Dupont 7151(ZnS:Cu)과 Dupont 7153($BaTiO_3$)을 이용하였다.

형광체에서 발생한 빛이 외부로 방출되기 위해서는 한쪽의 전극이 투명해야 하므로, 투명전극으로는 ITO film (Toray)을 사용하였고, 배면전극으로는 Silver paste를 사용하였다. 형광층 및 절연층의 증착은 200 메쉬의 실크 스크린을 이용한 스크린 프린팅 방법을 사용하였다.

ZnS:Cu 형광체의 주파수 특성과 청색 염료의 혼합 비율에 의한 청색 발광특성을 측정하기 위해서 청색 염료의 혼합비율이 0~5wt%인 소자를 각각 제작하였다.

3. 결 과

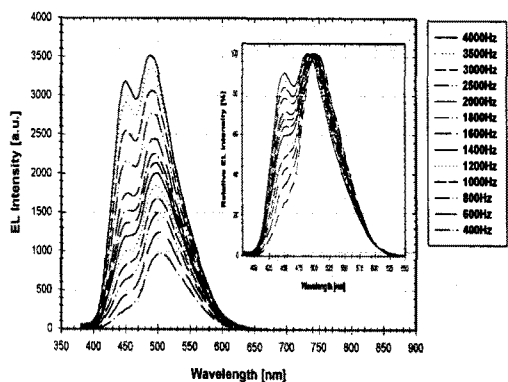


그림 1 주파수 변화에 따른 후막 전계발광소자의 발광스펙트럼 ; 형광체: ZnS:Cu+0 wt%(염료), 100V, 400~4000kHz

그림 1은 청색 염료를 혼합하지 않은 소자에 100V를 인가하고, 주파수를 400~4000Hz 변화시켰을 때 발광 스펙트럼이다. ZnS:Cu 형광체는 100V, 400Hz에서 500.5nm와 460nm의 피크를 가진다. 인가 주파수가 높아짐에 따라 발광 강도는 증가하였고, 피크 파장이 490nm와 450nm로 이동하였다. 또한 500.5nm의 피크와 상대적으로 비교하여 460nm의 피크의 증가율이 컸다.

ZnS:Cu 형광체는 강한 전계에 의하여 국소화된 Cu 발광중심을 여기 또는 이온화시키고, 여기 또는 이온화된 Cu에 포획된 전자가 바닥상태로 전이되면서 발광한다. 이러한 발광원리에 의하여 100V, 400Hz에서 Cu의 피크가 500.5nm와 460nm에 존재하였다.

특히 주파수가 증가됨에 따라서 Cu 주위의 결정 불안정이 정현화 되면서, Cu의 발광준위가 500.5nm와 460nm에서 490nm와 450nm로 천이되고, 460nm의 발광준위가 고주파수에서 여기 또는 이온화 및 바닥상태로의 전이의 확률이 증가함을 확인 할 수 있었다.

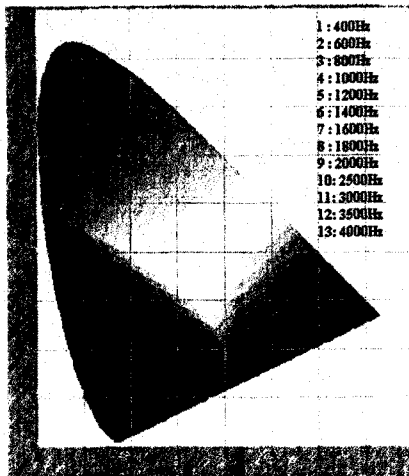


그림 2 주파수 변화에 따른 후막 전계 발광소자의 CIE 좌표 : 형광체: ZnS:Cu+0 wt%(염료), 100V, 400~4000kHz

그림 2는 청색 염료를 혼합하지 않은 소자에 100V를 인가하고, 주파수를 400~4000Hz 변화시켰을 때 CIE 좌표이다. 그림 1의 스펙트럼 결과와 상응한 특성으로 인가주파수가 증가함에 따라 녹색 발광에서 청색 발광으로 변화됨을 나타냈다. 즉 500.5nm와 460nm 발광 피크에서 490nm와 450nm로 천이되고, 460nm의 발광 피크의 크기가 큰 특성을 나타냈다.

저주파수에서도 청색 발광을 얻기 위해서 ZnS:Cu의 형광체에 청색 염료를 0~5 wt%로 혼합하여 소자를 제작하였다. 그림 3은 소자에 100V, 400Hz를 인가하였을 때 청색 염료를 0~5 wt%로 혼합한 소자들의 발광 스펙트럼이다. 청색 염료의 혼합비율이 증가함에 따라 발광 피크가 500.5nm에서 495nm로 이동하였고, 하지만 투과특성의 감소로 인해 발광강도가 50% 이하로 감소하였다. 청색 염료를 4 wt% 이상 첨가하면 발광 파

크의 변화는 없고, 발광강도만 감소하였다.

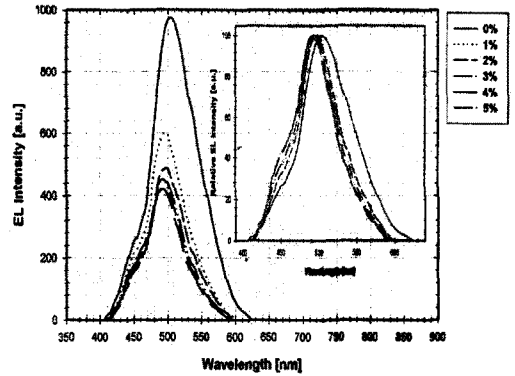


그림 3 청색 염료 혼합비율에 따른 후막 전계 발광 소자의 발광스펙트럼 ; 형광체: ZnS:Cu+0 ~5wt%(염료), 100V, 400Hz

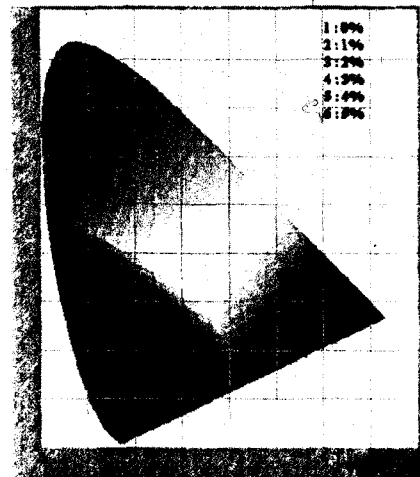


그림 4 청색 염료 혼합비율에 따른 후막 전계 발광 소자의 CIE 좌표 : 형광체: ZnS:Cu+0 ~5wt%(염료), 100V, 400Hz

그림 4는 100V, 400Hz에서 청색 염료를 0~5 wt%로 혼합한 소자들의 CIE 좌표이다. 청색 염료를 1 wt% 혼합한 소자는 염료를 혼합하지 않은 소자를 100V, 900Hz로 동작시킬 때와 상응한 CIE 좌표를 가졌다. 염료를 4 wt% 이상 혼합했을 때는 그림 3의 스펙트럼 피크 파장이 변화하지 않았을 때와 같이 CIE 좌표도 변화하지 않았고 염료를 혼합하지 않은 소자를 100V, 1800Hz로 동작시킬 때와 상응한 CIE 좌표를 가졌다.

청색 염료의 혼합비율이 0~5 wt%인 소자들에 인가 주파수를 400~4000Hz(100V)로 변화시키면서 휘도를 측정하였다. 모든 소자들이 인가 주파수가 증가함에 따라 휘도도 선형적으로 증가하였다. 인가 주파수가 400Hz일때 그림 3의 스펙트럼 결과와 같이 염료 첨가가 증가에 따라 휘도가 50% 이하로 감소되었다.

본 연구는 2000년도 원광대학교 교내 연구비에 의해 수행 되었습니다.

(참 고 문 헌)

- [1] A. Vecht, N. J. Werring, R. Ellis and P. J. F. Smith, Br. J. Appl. Phys., Ser. 2, 2, pp. 953, 1969
- [2] A. H. Kitai, "Solid State Luminescence", Chapman & Hall, pp. 174, 1993
- [3] M. Tabei, S. Shionoya and H. Ohmatsu, J.J. Appl. Phys. 14, pp. 240, 1975
- [4] H. C. Froelich, J. Electrochem. Soc. 100, pp. 496, 1953
- [5] K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa, J. Phys. Chem. Solids, 29, pp. 1827, 1968
- [6] R. Bowers and N. T. Melamed, Phys. Rev. 99, pp. 1781, 1955

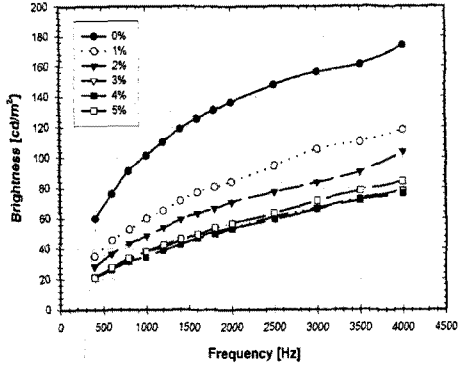


그림 5 청색 염료 혼합비율에 따른 후막 전계 발광 소자의 휘도 : 형광체: ZnS:Cu+O ~5wt%(염료), 100V, 400~4000Hz

4. 결 론

본 연구에서는 후막 전계 발광소자에서 사용되는 형광체인 ZnS:Cu와 청색염료의 혼합비율에 따른 발광특성을 조사하였다.

ZnS:Cu는 가시광선 영역에서 녹색과 청색 발광 피크를 갖으며, 인가주파수를 증가함에 따라 녹색에서 청색 피크로 이동한다. 저주파수에서도 청색을 얻기 위해 ZnS:Cu와 0~5wt% 청색 염료의 혼합비율에 따른 발광특성을 실험하였고, 결과는 다음과 같다.

1. ZnS:Cu 형광체는 100V, 400Hz에서 500.5nm와 460nm의 피크 파장을 가졌다. 인가 주파수가 증가함에 따라 490nm와 450nm로 피크 파장이 이동하였고, 녹색 발광준위(490nm)에 비해 청색 발광준위(450nm)의 피크가 상대적으로 증가하였다.
2. 형광체에 청색 염료를 혼합한 소자는 염료를 혼합하지 않은 소자를 고주파수에서 동작시킬 때와 상응한 CIE 좌표를 가졌다.
3. 청색 염료의 혼합 비율이 4 wt% 이상이면 발광스펙트럼의 피크 파장의 변화와 CIE 색좌표의 변화가 없었다.
4. 청색 염료의 혼합 비율이 증가함에 따라 500.5nm의 피크 파장이 495nm로 이동하였다. 하지만 형광체 발광의 투과특성의 저하로 기인해 발광강도와 휘도는 50%이하로 감소하였다.

ZnS:Cu의 형광체를 이용한 후막 전계발광 소자에 인가 주파수 증가시키면 청색 발광을 얻을 수 있지만 형광체의 수명 및 안정성을 저하시키고, 염료를 첨가하면 낮은 주파수에서 청색 발광 특성을 갖지만 휘도가 감소한다. 즉 청색 발광의 후막 전계 발광소자는 인가 주파수와 휘도, CIE 좌표, 염료의 혼합비율 특성을 고려하여야 한다.