

## 후막 EL 소자의 발광과 흡습 열화 특성

이종찬, 박대희  
원광대학교 전기·전자 및 정보공학부

### The Emission and Aging Properties by Moisture Absorption of Powder EL Device

Jong-Chan Lee, Dae-Hee Park

School of Electrical, Electronic and Information Engineering, Wonkwang University

**Abstract** - 후막 EL소자는 연속동작 중에 발광특성이 저하되는 특징을 가진다. 본 연구는 상온과 70℃, 상대습도 100% 환경에서 후막 EL소자를 100V, 400Hz의 전원을 인가한 후 휘도 변화를 측정 및 비교하였다. 또한 열화된 시료의 표면 및 측면 주사 전자 현미경 사진을 통해 열화 부분을 관찰하였다. 측정된 휘도와 열화 메커니즘을 통해 sulfur vacancy와 deep traps 농도 시뮬레이션을 활용하였다. 후막 EL소자의 발광 특성은 주변의 온도 및 습도에 의해 크게 저하됨을 확인하였다.

그림 1은 제작된 소자의 측면 주사 현미경 사진이다. 중심 부근에서 직경이 20 $\mu$ m내외의 ZnS:Cu 형광체 입자들이 정렬되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 형광체 입자와 입자 사이에는 바인더 및 작은 크기의 형광체들이 삽입된 형태로 되어있다. ZnS:Cu 입자들 다음에는 직경이 2 $\mu$ m 내외의 BaTiO<sub>3</sub> 절연체 입자들의 층을 형성하고 있다.

## 1. 서 론

전계 발광(electroluminescence)현상은 1936년 G. Destriau에 의하여 최초 보고되었다. Destriau는 피마자 기름과 ZnS를 혼합한 후 높은 교류전압을 인가하여 전계 발광을 관찰하였다[1]. 전계 발광의 원리를 갖는 후막 EL소자는 공정이 간단하고, 대면적의 flexible한 필름 형태가 가능하며, 수 mW의 저 소비전력을 가진다. 현재는 소형 액정의 후면 광원으로 주로 사용되고 있다. 후막 EL소자는 연속 동작에 따라 점차적 휘도 감소 및 신뢰성 연구가 인가 전압, 주파수 및 시료의 변화에 따라 다양하게 진행되었다[2~4]. 후막 EL소자의 신뢰성은 제작 공정시 발생하는 형광층, 절연층 또는 층사이 계면의 공극 발생을 배제하면, 형광체 자체의 흡습 열화, 형광체와 바인더 사이의 계면 흡습, 형광체와 절연체 입자의 가스 방출 특성에 의한 공극 형성이 주된 원인으로 사료된다.

본 연구는 상온과 70℃, RH 100% 상태에서 100V, 400Hz의 전원을 인가한 후 동작시간에 따라 소자의 발광 특성변화를 관찰하였다. 소자의 연속동작에 따른 휘도 감소는 경험적으로 얻어진 식의[2] 형태를 유지하였고, 주사 현미경 사진 등을 통해 열화된 소자에서 표면 흑점을 확인하였다. ZnS계 형광체 열화와 관련된 시뮬레이션과 실험결과에서 후막 EL소자는 고온 및 다습의 조건에서 광학적 특성 변화가 상대적으로 감소하였다.

## 2. 실험 및 결과

후막 EL소자 제작에 사용된 형광체는 ZnS:Cu, 절연체는 BaTiO<sub>3</sub>이며, 형광체와 절연체는 동일한 질량의 바인더에 혼합되었다. 혼합된 형광체와 절연체는 ITO 필름 위에 순서대로 스크린 프린팅 하여 시료를 제작하였고, 후면 전극은 실버 페이스트를 사용하였다. 각 시료에서 형광층 및 절연층의 두께는 각각 32 $\mu$ m와 15 $\mu$ m이다. 시료의 휘도 측정은 100V, 400Hz의 전원이 인가된 상태에서 휘도계(LS-100, Minolta)를 통해 측정하였다.

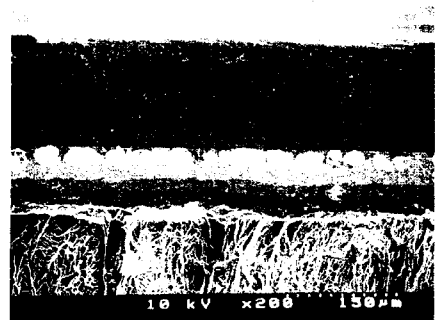


그림 1. 후막 EL소자의 측면 주사 현미경 사진  
Figure 1. The cross sectional SEM photograph of powder EL device

$$B = B_0(1 + t/t_c) \quad (1)$$

후막 EL소자의 휘도 변화 특성은 식 1과 같이 S. Roberts[2]의 실험식 형태였다.  $B_0$ 는 초기 휘도이며,  $t_c$ 는 초기 휘도의 1/2로 변화하는데 소요한 시간이다. 발광 메커니즘과 관련하면 소자의 휘도 변화는 형광체의 단위 체적당 donor의수와 비례한다. 따라서 donor 수의 변화는 식 (1)과 유사한  $n = n_0/(1 + t/t_c)$ 의 휘도 변화를 따른다. 여기서  $n_0$ 는 deep donor의 초기 농도이다.

그림 2와 3은 소자에 100V, 400Hz를 인가한 후 상온과 70℃, 상대습도 100%에서 휘도 변화와 식 (1)을 이용한 계산 결과를 표시하였다.

상온에서 동작시킨 소자는 1000시간이 경과하였으나 소자의 표면에는 이상이 없었으며, 초기 휘도 69.82 [cd/m<sup>2</sup>]가 점차적으로 감소하는 특성 곡선을 갖고, 1050시간의 반감기를 나타냈다.

70℃, 상대습도 100%에서 동작시킨 시료는 초기 휘도(68.8 [cd/m<sup>2</sup>])의 1/2배 되는 반감기가 23시간이었다. 이러한 결과는 상온에서 동작시킨 소자에 비해서 상대적으로 5배 이상의 짧은 반감기를 나타낸다. 초기 10

시간 후부터 시료의 표면에 흑점이 형성되었고, 시간이 지속됨에 따라 점단위 구름군을 형성한 경우와 흑점이 확대되는 경우가 있었다. 100시간 이후는 시료의 발광이 이루어지지 않았다.

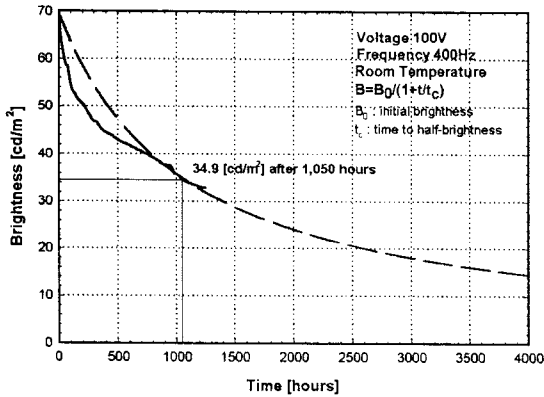


그림 2. 상온에서 휘도 감소 특성

Figure 2. The brightness decay properties at room temperature

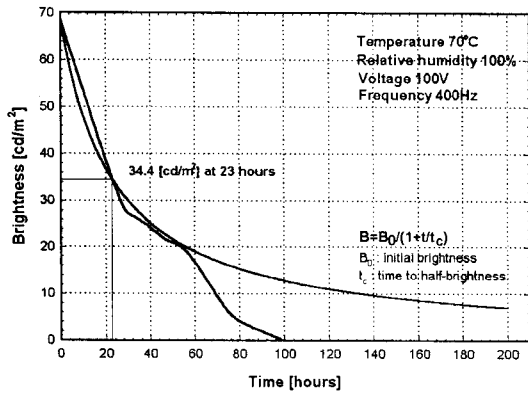


그림 3. 70°C, 상대습도 100%에서 휘도 감소 특성  
Figure 3. The brightness decay properties at 70°C, relative humidity 100%

그림 4는 70°C, 상대습도 100% 상태에서 100시간 이상 동작 후 발광하지 않는 소자를 광학현미경으로 확대한 사진이다. 열화된 시료의 그림 4 (a)는 형광체 입자들이 균일하게 배열된 위에 흑점들이 부분적으로 무리를 형성하고 있다. 흑점 부분을 750배 확대한 그림 4 (b)를 보면 형광체 위쪽의 흰색 바인더에 흑점들이 확산되어 있다. 흑점의 형태를 좀더 자세히 보기 위해서 그림 4 (c)와 같이 주사 전자현미경(SEM) 사진을 촬영하였다. 소자의 표면에 존재하는 흑점들은 형광체와 바인더 사이에 직경이 수  $\mu\text{m}$  크기부터 형광체 직경과 상응하는 수십  $\mu\text{m}$  크기의 공극이 관찰되었다.

흑점을 나타내는 공극의 원인은 제작 공정시 부적절한 재료의 혼합, 고온 다습 환경에서의 형광체와 바인더의 가스 방출과 수분흡수로 사료된다. 이와 같은 원인에 의해 SEM 사진의 공극으로 보여지는 부분은 그림 4의 (a)와 (b)에서 볼 수 있는 열화된 소자 표면의 변색부분이다. 이러한 소자 표면 변색은 형광체, 절연체 및 바인더 사이의 전기 화학적 상호작용을 일으켜 전기적인 전도도와 유전률 등의 변화를 가져온다. 또한 이러한 전기적 변화가 광학적 휘도 변화의 원인으로 사료된다.

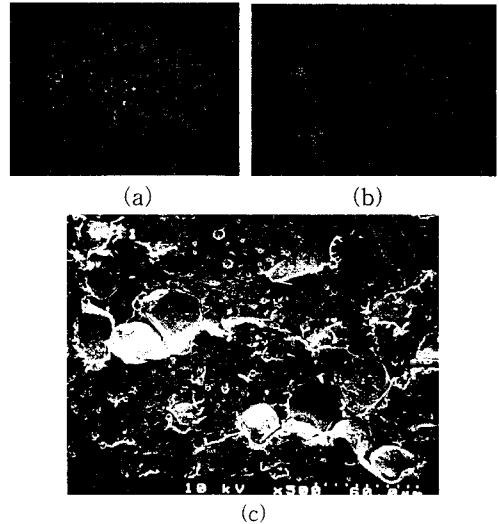


그림 4. 70°C, 상대습도 100% 상태에서 열화된 소자 사진  
: (a) 100배 확대사진, (b) 750배 확대사진 (c) SEM 사진  
Figure 4. The photograph of deteriorated device at 70°C, relative humidity 100%  
: (a) magnified photograph of 100X, (b) magnified photograph of 750X, (c) SEM photograph

결과적으로 후막 EL소자의 열화는 매우 강한 전계에 의해서 흑점이 형성되는 경우와 형광체 자체 열화로 구분 가능하다.

첫째, 강전계 효과에 의한 열화는 제작 공정시 이물질 첨가, 바인더와 형광체 및 절연체 혼합시 보이드 형성, 형광층의 두께 불균일로 인한 불평등 전계 형성, 습기 침투가 주된 요인이다. 이와 같이 발광을 위한 전계 (수 MV/cm) 보다 강한 전계를 받은 물질이나 공극들이 전극 표면에 전기·화학적 변화를 일으켜 흑점을 형성한다. 흑점 형성은 전기적 전도도와 유전률의 변화를 초래하고, 또한 전기적 특성 변화로 인한 형광체의 광학적인 휘도 변화 등이 추측된다.

둘째, 형광체의 열화 메카니즘은 ZnS계 형광체 입자의 표면에서 내부로 sulfur vacancy migration과 다른 원자나 이온성 확산으로 고려된다[2]. 따라서 외부 인자의 영향을 배제하고 ZnS계 형광체의 자체 열화를 deep trap과 sulfur vacancy의 농도와 관련하여 접근하였다. 정상상태 발광은 형광체의 deep trap의 농도 특성과 관련하여 식 (2)와 같이 표현할 수 있으며, 여기서  $M$ 은 형광체 입자에서 deep trap들의 농도이며,  $\beta$ 는 그 밖의 모든 매개변수이다.

$$L = \beta/M \quad (2)$$

형광체 또는 근처 표면에서 sulfur vacancy의 농도를  $C$ 로 가정하면, sulfur vacancy가 형광체의 체적으로 확산할 때, sulfur vacancy의 농도  $C$ 는 식 (3)으로 감소한다. 여기서  $C_0$ 와  $\alpha$ 는 상수,  $t$ 는 시간이다.

$$C = C_0 \exp(-\alpha t) \quad (3)$$

sulfur vacancy의 농도  $C$ 가 변화함과 동시에 형광체 체적에서 deep traps의 농도는 식 (4)와 같이 반비례한다.

$$dM/dt = -dC/dt = aC_0 \exp(-at) \quad (4)$$

식 (4)를 정리하면  $M = M_0 + C_0[1 - \exp(at)]$ 과 같다. 이 식을 식 (2)에 대입하여 초기 발광에 대한 주어진 시간에서 발광의 비율은 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{L}{L_0} = \frac{M_0}{M} = \left\{ \frac{1}{1 + \frac{C_0}{M_0}[1 - \exp(-at)]} \right\} \quad (5)$$

식 (5)는 초기 발광의 비율  $L/L_0$ 과  $at$  변수,  $C_0/M_0$  (sulfur vacancy 농도와 deep trap의 농도의 비율)의 함수이다. 그림 5는 식 (5)의  $C_0/M_0$ 의 변화에 따라서  $L/L_0$ 의 비율을 백분율로 표시하였다.  $C_0/M_0$ 가 zero 일 경우는 시간에 흐름에도 불구하고 발광 변화율이 최대값을 갖는다. 반면에  $C_0/M_0$ 가 커질수록 발광의 반감기가 짧아진다.

상온에서 동작한 소자는  $C_0/M_0 = 100$ 일 때와 동일한 감소 특성을 갖는다. 70°C, 상대습도 100% 상태에서 열화된 소자는 반감기까지  $C_0/M_0 = 10,000$ 일 때와 같은 급격한 발광 변화율을 갖으나, 발광 변화율이 40% 이후부터는 일정히 유지하다가 감소하는 형태를 나타냈다. 이와 같이 고온 다습의 환경은 형광체 자체 열화를 증진시키는 sulfur vacancy와 deep trap의 농도의 비율을 나타냈다.

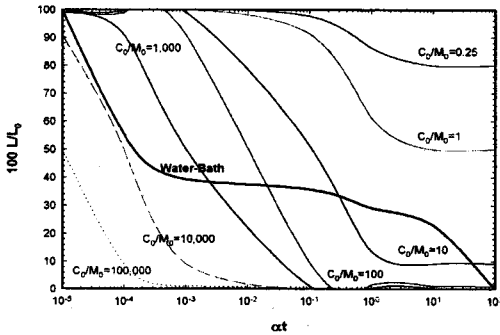


그림 5. 형광체 열화의 시뮬레이션

Figure 5. The simulation for phosphor deterioration

### 3. 결 론

본 연구는 상온 및 70°C, RH 100% 상태에서 후막 EL소자의 열화 특성을 평가하고, 형광체 열화 메커니즘에 따른 sulfur vacancy와 deep traps 농도 시뮬레이션을 하였다.

- 1) 70°C, 상대습도 100%에서 동작시킨 소자는 초기 휘도(68.8 [cd/m<sup>2</sup>])의 반감기가 23시간이었다. 초기 10시간 후부터 시료의 표면에 흑점이 형성되었다. 동작시간이 지속됨에 따라 점단위 구름군을 형성하고 흑점이 확대되었다.
- 2) 상온에서 동작시킨 시료는 휘도 감소 특성 곡선이 상대적으로 완만했으며, 1050시간 후에 반감기를

나타냈다.

- 3) 열화 후 형성된 흑점을 확대사진을 통해 발생원인을 다음과 같이 추측하였다. 첫째, 제작 공정시 이물질 첨가에 의한 강전계 효과, 둘째, 바인더와 형광체 및 절연체의 부적절한 혼합으로 보이드 형성, 셋째, 형광층의 두께 불균일로 인한 불평등 전계 형성, 넷째, 형광체와 바인더에 습기 침투 등이다.
- 4) 흑점을 소유한 열화된 소자는 발광을 위한 전계(수 MV/m) 보다 강한 전계를 받은 물질이나 공극들이 표면에 전기·화학적 변화를 일으켜 흑점을 형성하는 것으로 사료된다. 흑점 형성은 전기적 전도도와 유전률의 변화를 초래하고, 또한 전기적 특성 변화로 인한 형광체의 광학적인 휘도 변화 등이 추측된다.
- 5) ZnS계 형광체 열화 메커니즘과 관련한 sulfur vacancy와 deep trap 농도 변화 시뮬레이션에서 70°C, 상대습도 100% 환경은 상온에 비해 소자의 열화가 100배 높은 sulfur vacancy/deep trap 농도 변화를 갖았다.

후막 EL소자의 열화는 고온 다습의 환경이 상온에 비해 상대적으로 급격하였다. 따라서 이와 관련하여 개선된 소자 보호층 형성 기술 연구가 요구된다.

본 연구는 두뇌한국 21(BK21) 사업과 2001학년도 원광대학교 교내 학술연구 지원 사업에 의해 수행되었습니다.

### (참 고 문 헌)

- [1] G. Destriau, "RESHERCHES SUR LES SCINTILLATIONS DES SULFURES DE ZINC AUX RAYONS", pp. 589~625, J. Chim. Phys., 33, 1936
- [2] S. Roberts, "Aging Characteristics of Electroluminescent Phosphors", pp. 262~265, Journal of Applied Physics, Vol. 28, No. 2, 1957
- [3] P.M. Jaffe, "On the Theory of Electroluminescence Deterioration", pp. 711~712, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 108, No. 7, 1961
- [4] W.A. Thornton, "Electroluminescence Maintenance", pp. 895~907, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 107, No. 11, 1960