

백색 전계 발광소자의 구현과 전기·광학적 특성

White Electroluminescent Device Implementation and Its Electrical and Optical Properties

양종경, 김종욱, 김진만, 노승수, 박홍용, 이종찬, 박대희
(Jong-Kyung Yang, Jong-Wuk Kim, Jin-Man Kim, Seung-Soo Noh, Hong-Yong Park, Jong-Chan Lee, Dae-Hee Park)

Abstract

To implementation of white electroluminescent device in this paper, two methods were tried without synthesis of new white EL phosphor. At first, ZnS:Mn,Cl was mixed with ZnS:Cu from 20 to 50 weight percents. Second, ZnS:Mn,Cl was mixed with blue dye from 0 to 1.2 weight percents. The devices for experiments were measured as following; current-voltage, emission spectrum, brightness-voltage and CIE coordinate system and frequency properties.

Key Words : Electroluminescence), White, ZnS:Cu, ZnS:Mn,Cl, CIE coordinate system

1. 서 론

전계 발광(electroluminescence ; EL)은 전기적 에너지를 흡수한 전자가 여기상태로 전이되었다가, 기저상태로 재결함 됨에 의해서 빛을 내는 현상이다. EL 현상은 주기율표상 II-VI족 화합물과 III-V족 화합물 등 많은 무기물과 유기물에서 관측되었으며, ZnS, SrS, CaS, 등 alkaline-earth sulfides를 이용한 EL소자가 대다수이다. 이들 물질들은 3.78~4.41 eV 정도의 넓은 밴드갭을 가졌고, 8.3~11.3정도의 유전율을 소유한다[1~2]. 대부분의 형광체는 발광을 위하여 적당한 불순물을 첨가하여 활성화가 이루어져야 한다. ZnS를 형광체로 이용하려면 발광중심이 되는 불순물을 첨가하여야 하며, 여기에 첨가되는 활성제로는 Cu, Mn, Ag 및 희토류 원소등이 있다. 그 외에 Cl, Br, I 등의 할로젠 원소를 활성제와 같이 첨가하기도 하는데 이는 부활성제라하여 발광중심을 형성하지 못하나 발광을 돕기 위한 준위를 형성하는 것으로서 적당량의 첨가로 발광효율을 높이는데 쓰여진다[3~4]. 따라서 전계 발광 소자의 발광 특성은

형광체의 활성제와 부활성제의 적절한 선택에 의해 결정되고, 특히 활성제에 따라 적색(R), 녹색(G), 청색(B)의 3원색을 표시할 수 있다.

본 연구는 백색 전계 발광 소자를 구현하기 위해서 새로운 형광체를 합성하지 않고, 기존의 ZnS:Mn, Cl(orange), ZnS:Cu(blue) 형광체와 청색염료의 혼합 특성을 실험하였다. ZnS:Mn,Cl 형광체의 질량을 기준으로 ZnS:Cu를 20~50wt% 범위로 각각 혼합하였다. 또한 청색염료의 혼합의 경우는 ZnS:Mn,Cl 형광체를 기준으로 0~1.2wt% 범위로 혼합하였다.

2. 실험 및 결과

전계 발광 소자의 제작 공정은 적절한 점도를 갖는 형광체와 절연체를 스크린 프린팅을 적용하였고, 형광층 및 절연층 형성시 200메쉬의 실크 스크린을 사용하였다. 소자의 구조는 ITO film/형광층/절연층/배면전극의 형태이다. 형광체는 표 1과 같은 비율로 각각 혼합하여 사용되었고, 절연체로 사용된 BaTiO₃ (Aldrich 99.9%)는 광학적으로 높은 반사특성을 갖고, 세라믹 유전체로 높은 유전상수를 가지고 있다. 형광층에서 발생한 빛이 외부로 방출되기 위해서는 한쪽의 전극이 투명해야 하므로, 투명전극으로는 ITO film (Toray)을 사용하였고, 배면전극으로는

* 원광대학교 전기 전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 344-2 원광대학교,
Fax: 063-857-6890
E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr)

Silver paste를 사용하였다. 형광층 및 절연층 형성 시 200메쉬의 실크 스크린을 이용한 스크린 프린팅 방법을 사용하였다.

표 1. ZnS:Mn,Cl 형광체와 ZnS:Cu 및 청색염료의 혼합 비율

Table 1. The mixed ratio of ZnS:Mn,Cl phosphor with ZnS:Cu and Blue dye

ZnS:Mn,Cl		ZnS:Mn,Cl	
	20wt%		0wt%
ZnS:Cu	30wt%	청색 염료	0.4wt%
혼합 비율	40wt%	혼합 비율	0.8wt%
	50wt%		1.2wt%

제작된 소자들은 인가 전압(60~200V) 및 주파수(100~1,300Hz) 변화에 따라 I-V 측정과 같은 전기적 평가를 하였고, 발광 스펙트럼, 휘도 및 CIE 색좌표를 측정하여 광학적 변화를 평가하였다.

그림 1은 ZnS:Cu 형광체의 혼합 비율에 따라 제작된 소자를 주파수를 400Hz로 고정하고 전압을 변화(60~200V)하였을 때의 발광 스펙트럼이다. ZnS:Mn,Cl는 585nm에서, ZnS:Cu는 505nm에서 발광피크를 나타내고 있으며, 인가 전압이 증가함에 따라 발광 강도도 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 ZnS:Cu의 첨가량을 증가함에 따라 505nm영역의 발광이 상대적으로 증가했고, 적색, 녹색, 청색의 피크를 갖는 백색광 스펙트럼에 근사한 형태를 나타냈다.

그림 2는 인가 전압을 100V로 고정하고 주파수를 100~1300Hz로 변화시켰을 때 ZnS:Cu 형광체를 혼합한 소자들의 발광스펙트럼이다. 그림 2는 그림 1의 경우와 마찬가지로 505nm와 585nm 피크를 가졌다.

일반적으로 ZnS:Cu는 가시광선 영역에서 505nm와 450nm의 피크를 소유하고 있으며, 주파수 증가에 따라 450nm의 피크가 상대적으로 증가하는 특징을 가진다[4]. 하지만 그림 2의 경우는 ZnS:Cu의 혼합비율이 증가함에 따라 505nm 영역의 발광강도 변화가 그림 1의 전압변화에 비하여 상대적으로 큰 증가를 가지지 않았고, 450nm 영역의 발광 피크는 확인하기 어려웠다. 이와 같은 특징을 ZnS:Mn,Cl와 ZnS:Cu가 혼합되어 형광층을 형성할 때와 ZnS:Cu 단일의 형광층을 형성할 때를 비교하면 ZnS:Mn,Cl와 ZnS:Cu가 혼합된 경우가 상대적으로 ZnS:Cu 형광체에 작은 전계를 유지한 결과로 추측된다. Cu원자의 450 nm 발광준위에 충분하지 못한 전계 에너지가 deep blue의 특성을 나타내지 못한 결과로 사료된다.

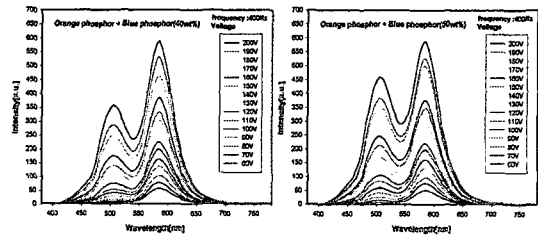
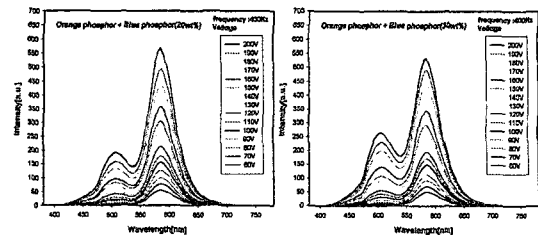


그림 1. ZnS:Mn,Cl와 ZnS:Cu의 혼합비율에 따른 전압 의존성

Fig. 1. The voltage dependency of mixed ratio between ZnS:Mn,Cl and ZnS:Cu

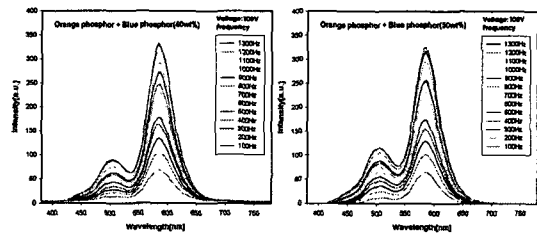
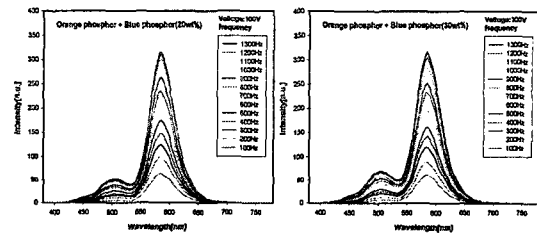


그림 2. ZnS:Mn,Cl와 ZnS:Cu의 혼합비율에 따른 주파수 의존성

Fig. 2. The frequency dependency of mixed ratio between ZnS:Mn,Cl and ZnS:Cu

ZnS:Mn,Cl과 청색 염료의 혼합 비율에 따라 제작한 소자의 전압의존성은 그림 3과 같다. ZnS:Mn,Cl의 585nm 발광피크를 중심으로 스펙트럼이 형성되어있고, 청색 염료의 투과 특성으로 인한 피크는 형성되지 않았다. 또한 청색 염료의 혼합이 증가됨에

따라 청색 염료가 585nm의 광 흡수를 증가로 인해 상대적으로 스펙트럼의 강도가 감소하였다. 1.2wt%의 청색 염료 혼합은 0wt%에 비해 1/3의 발광 감소 특성을 나타내고 있다. 인가 전압을 100V로 고정하고 주파수를 100~1300Hz로 변화시킨 그림 4의 주파수 의존성도 전압 특성과 동일한 형태를 유지하고 있다. 이와 같이 청색 염료혼합 특성은 ZnS:Mn,Cl의 발광을 감소시키는 역할을 할 뿐 백색을 형성하는 특성을 찾을 수 없었다.

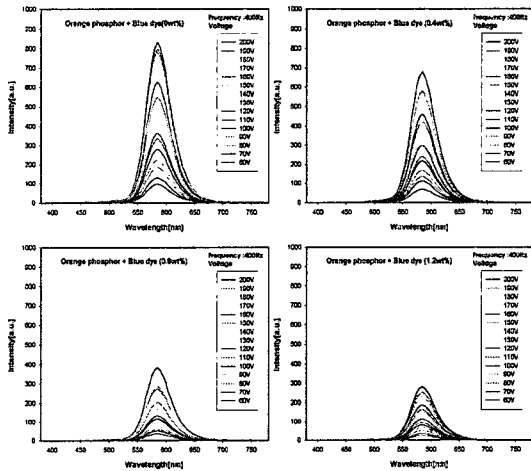


그림 3. ZnS:Mn,Cl와 청색 염료의 혼합비율에 따른 전압 의존성

Fig. 3. The voltage dependency of mixed ratio between ZnS:Mn,Cl and blue dye

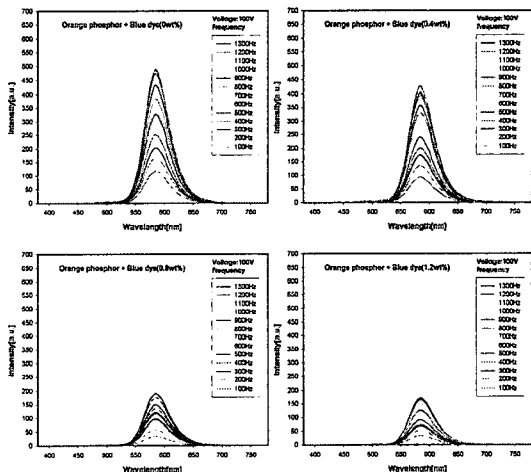


그림 4. ZnS:Mn,Cl와 청색 염료의 혼합비율에 따른 주파수 의존성

Fig. 4. The frequency dependency of mixed ratio between ZnS:Mn,Cl and blue dye

그림 5와 6은 ZnS:Cu와 청색 염료를 각각 혼합한 소자들에 전압과 주파수 변화에 따라 휘도와 전류 특성이 있다. ZnS:Cu를 혼합한 경우와 청색 염료를 혼합한 경우 각각 전압나 주파수가 증가에 따라 휘도와 전류가 증가함을 볼 수 있다. ZnS:Cu의 혼합 비율이 증가함에 따라 휘도는 5~50cd/m²까지 증가했고 전류도 동일하게 200~2000μA까지 증가하였다. 청색 염료를 혼합한 경우는 혼합비가 증가할수록 휘도와 전류가 감소하는 특징을 나타냈다.

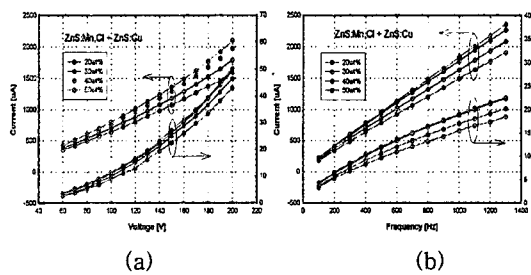


그림 5. ZnS:Mn,Cl와 ZnS:Cu의 혼합비율에 따른 전류와 휘도의 전압(a) 및 주파수(b) 의존성
Fig.5. The voltage(a) and frequency(b) dependency of mixed ratio between ZnS:Mn,Cl and ZnS:Cu

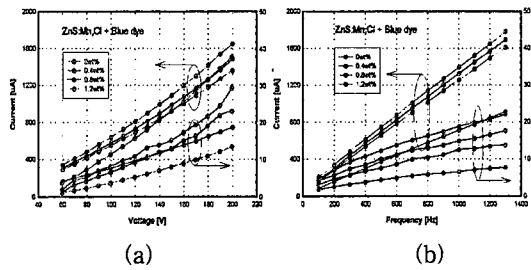


그림 6. ZnS:Mn,Cl와 청색 염료의 혼합비율에 따른 전류와 휘도의 전압(a) 및 주파수(b) 의존성
Fig.6. The voltage(a) and frequency(b) dependency of mixed ratio between ZnS:Mn,Cl and blue dye

그림 7과 8은 인가 전압과 주파수 변화에 따른 CIE 색 좌표를 나타낸 것이다. ZnS:Cu를 혼합한 경우 그림 1과 2의 결과와 상응하게 전압과 주파수가 증가하면 ZnS:Cu의 발광이 증가하여 CIE 색좌표가 백색광 위치으로 이동하였다(x:0.408,y:0.444~x:0.327, y:0.432). 청색 염료를 혼합한 경우는 ZnS:Mn,Cl의 발광 색좌표 근처(x:0.540,y:0.534)에서만 특성이 존재하고, 변화가 없었다. 이러한 결과는 그림 3과 4의 발광 스펙트럼의 결과와 동일한 특성으로 백색광을

위한 첨가 효과는 없었고, 광흡수 특성만 존재하였다.

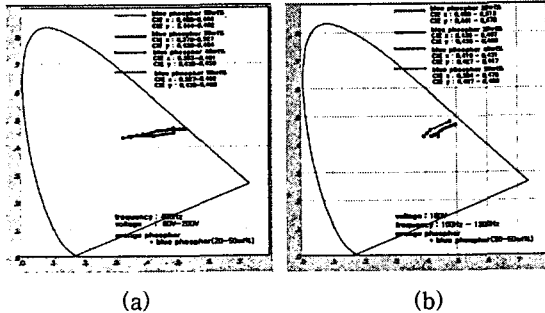


그림 7. ZnS:Mn,Cl와 ZnS:Cu의 혼합비율에 따른 CIE 색좌표: 전압(a) 및 주파수(b) 의존성

Fig. 7. The CIE coordinate system with mixed ratio of ZnS:Mn,Cl and ZnS:Cu : voltage(a) and frequency(b) dependency

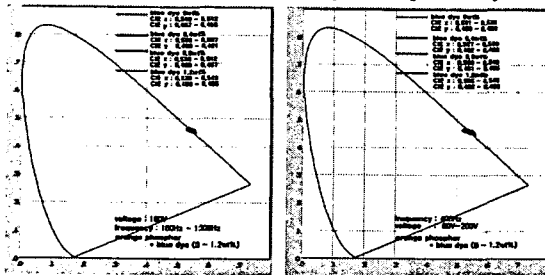


그림 8. ZnS:Mn,Cl와 청색 염료의 혼합비율에 따른 CIE 색좌표: 전압(a) 및 주파수(b) 의존성

Fig. 8. The CIE coordinate system with mixed ratio of ZnS:Mn,Cl and Blue dye : voltage(a) and frequency(b) dependency

3. 결 론

본 연구는 백색 전계 발광소자를 제작하기 위하여 ZnS:Mn,Cl(orange) 형광체에 ZnS:Cu 형광체를 혼합하는 방법과 청색 염료를 혼합하는 방법을 적용하였다. 또한 혼합비율에 따른 인가전압과 주파수 특성을 전기적 및 광학적으로 평가하였다.

- 1) ZnS:Cu의 혼합비율이 증가함에 따라 585nm의 ZnS:Mn,Cl 발광 피크와 505nm의 ZnS:Cu 발광 피크가 상대적으로 증가하여 백색 전계 발광 특성을 나타냈다.
- 2) ZnS:Cu의 혼합 비율이 증가함에 따라 휘도는 5~50cd/m²까지 증가했고 전류도 동일하게 200~2000 μ A까지 증가하였다. 청색 염료를 혼합한 경우

는 혼합비가 증가할수록 휘도와 전류가 감소하는 특징을 나타냈다

- 3) 청색 염료를 혼합한 경우 혼합비율의 증가, 인가전압 및 주파수의 증가에도 ZnS:Mn,Cl의 585nm 피크 강도 변화하였다. 이러한 결과는 청색 염료의 광흡수 특성으로 기인하며 청색 염료의 첨가량이 증가함에 따라 발광강도는 감소하였고 CIE 색좌표는 (x:0.540,y:0.534)에서 변화 없었다.
- 4) ZnS:Mn,Cl 형광체에 ZnS:Cu를 50wt% 혼합시 가장 백색 전계 발광에 가까운 특징을 나타냈다. 이때 200V, 400Hz에서 휘도는 49.18cd/m²이었고, CIE 색좌표는 x=0.3268, y=0.4316 이었다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] Sasak, K., "On the excitation the thin film of ZnS", J. Applied Physics., 7, pp.1039-1040, 1968
- [2] S. Tanaka, v. Shanker, M. Shlikl, H. Deguchi and H. Kobayashi, "Multi-color Electroluminescence in Alkaline-Earth-sulfide thin film devices", SID, 218, 1985
- [3] M. Aven, J. S. Prener, " Physics and chemistry II-VI compounds", John wiley and Sons. Inc., 1982
- [4] 이종찬, 박대회, "ZnS:Cu를 이용한 후막 전계발광소자의 고휘도 특성", 대한전기학회지, Vol.48C, No.5, pp. 349-353, 1999