

SrS:Ce 박막 EL 소자의 열화특성에 관한 Rb 첨가의 영향

이상태⁺, 허성곤⁺⁺, 이홍찬⁺⁺⁺

Effects of Rb Doping on Aging Characteristics of SrS:Ce Thin Film Electroluminescent Devices

S.T. Lee⁺, S.G. Heo⁺⁺ and H.C. Lee⁺⁺

Abstract : Effects of Rb doping on the aging characteristics have been studied in SrS:Ce thin film electroluminescence (EL) devices. It has been found that a luminance saturation and decrease of an EL efficiency are suppressed by Rb doping. For the SrS:Ce,Rb device, a luminance and an efficiency after 1024 h of aging at 1 kHz drive maintain at about 70% and 80% of the initial values, respectively.

Key words : SrS:Ce, Thin film (박막), Aging characteristics (열화특성), Electroluminescence

1. 서론

투명 EL 디스플레이는 현재 자동차의 계기판, 오락기의 디스플레이로서 실용화되어 있다. 그러나 현재는 ZnS:Mn을 이용한 단색 표시판넬 뿐으로 앞으로의 시장 확대를 위해서는 multi-color 또는 full-color화가 필요하다. SrS:Ce는 고휘도, 고효율의 청록색 발광을 나타내며 저온 프로세스가 가능할 뿐만 아니라 ZnS:Mn과 적층에 의해 백색발광도 얻을 수 있으므로 투명 EL 판넬의 multi-color화에 유망하다. ZnS:Mn과의 적층에 의해 백색발광을 얻기 위해서는 CIE 색도좌표가 (0.18, 0.37) 이하가 필요하다^[1].

청록색 발광중심인 Ce³⁺의 치환위치인 Sr은 2가 이기 때문에 전하가 일치하지 않는다. 이 때문에 Ce³⁺와 Sr결함이 발생하고 Ce³⁺-V_{Sr} complex centers를 형성하여 이것에 따라서 red shift하므로 본래의 발광색을 얻을 수 없게 된다. 또한, 이 복합중심이 수명에 영향을 미치고 있다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 1가의 양이온인 Rb⁺를 첨가하여 전하보상을 해 줌으로써 Rb의 첨가에 따라 이상적인 발광색을 가진 장수명의 소자제작을 목표로 하였다.

2. 실험방법

EL 소자는 Rb를 첨가한 소자와 첨가하지 소자를 제작하였으며 양면에 투명전극을 이용한 전형적인 2중 절연구조로 제작하였다. 즉 ITO 투명전극(1st ITO) / 280nm 두께의 aluminium titanium oxide(ATO) 절연층(1st ATO) / SiON 절연층-1.2μm 두께의 SrS:Ce 발광층 / 320nm 두께의 ZnS 층 / 280nm 두께의 ATO 절연층(2nd ATO) / ITO 투명전극(2nd ITO)의 순으로 유리기판에 적층하였다.

SrS:Ce 발광층은 5 sccm의 유량으로 H₂S를 가스를 공급하면서 전자빔(Electron beam evaporation)에 의해 200~300 nm/min의 속도로 증착하였다. 이 때 기판온도는 460℃로 하였다. 증착원인 펠렛(pellet)으로서 Rb를 첨가하지 않은 pellet과 Rb를 8.0 mol% 첨가한 pallet의 두 종류로 제작했다.

소자를 제작한 후 650℃의 Ar분위기에서 1시간 열처리하였다. 또한, 열화특성의 조건은 임계전압보다 40V 높은 펄스 폭 50 μs, 주파수 1 kHz로 실온에서 실시했다.

3. 실험결과

Fig. 1은 열화시키기 전의 Rb를 첨가하지 않은 소자(Nil device)와 첨가한 소자의 EL spectra이다. SrS:Ce,Rb EL 소자의 피크 파장은 476nm로 SrS:Ce (Nil) 소자보다 24nm 단파장에 나타나고 있다. CIE 색도 좌표는 SrS:Ce,Rb 소자 및 SrS:Ce (Nil) 소자에서 각각 (0.19, 0.35) 및 (0.26, 0.50)를 나타내고 있다. 이 결과는 Ce³⁺에 의한 발광의 red shift의 원인^[2]이 되는 Ce³⁺-V_{Sr} complex centers의 형성이 Rb의 첨가에 의해 억제되기 때문인 것으로 사료된다.

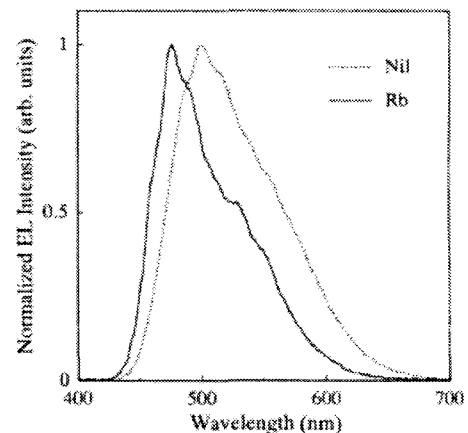


Fig. 1 EL spectra of the SrS:Ce (Nil) and SrS:Ce,Rb EL devices.

Fig. 2는 Rb를 첨가하지 않은 소자(a)와 첨가한 소자(b)에 있어서 L-V 및 ΔQ-V의 열화특성을 나타낸다. 양쪽에 투명전극을 이용하였기 때문에 휘도는 알루미늄을 배면전극으로 이용한 소자에 비해서 반정도인 것으로 사료된다. 양 소자 공히 시간의 경과에 따라 CIE 색도좌표 값은 변화하지 않았다.

Nil device에서는 시간과 더불어 L-V 및 ΔQ-V 특성이 높은 전압측으로 이동하고, 임계전압보다 40V 이상 높은 전압에서는 휘도가 포화되고 있음이 관측되었다. 1024시간 후 290V를 인가할 때의 휘도는 초기휘도의 30%로 감소했다.

⁺ 책임저자(한국해양대학교 선박전자기계공학과), E-mail:kosme@mail.hhu.ac.kr, Tel: 051)405-1050

⁺⁺ 삼성중공업

⁺⁺⁺ 한국해양대학교 선박전자기계공학과

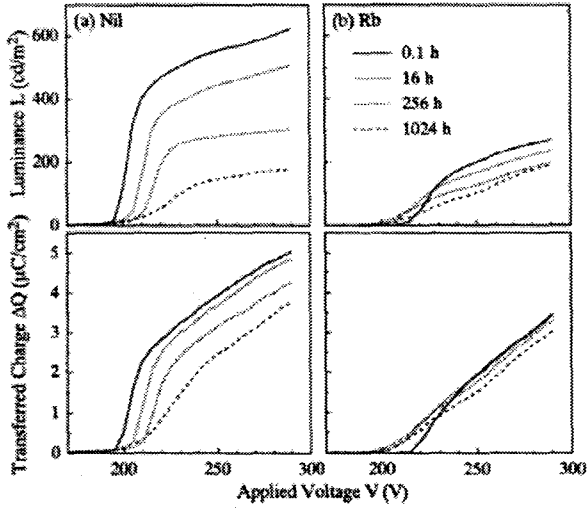


Fig. 2 Variations in the luminance-applied voltage(L-V) and transferred charge-applied voltage(ΔQ -V) characteristics with the aging time for (a) the SrS:Ce (Nil) and (b) SrS:Ce,Rb EL devices.

반면, Rb를 첨가한 소자의 L-V 및 ΔQ -V 특성은 완만하게 증가하나 이동은 관측되지 않는다. 이 증가도 1시간 후는 관측되지 않으며, ΔQ -V 특성은 거의 변화하지 않는다. 1024시간 후 290V를 인가할 때의 휘도는 초기의 70%를 유지하고 있다.

Fig. 3은 초기의 효율로 규격화한 효율의 시간감쇠를 나타내고 있다. 1 kHz의 주파수로 펄스전압을 이용한 290V로 구동한 효율을 나타내고 있다. 양 소자 공히 8시간까지는 거의 초기효율을 유지하지만 Nil device에서는 이 후 감소를 시작하여 1024시간에는 초기효율의 35%로 감소했다. 반면, Rb 첨가 소자에서는 1024 h후에도 초기효율의 80%를 유지했다. 이상의 결과로부터 Rb를 첨가함으로써 SrS:Ce 발광층의 열화를 방지하고 있음을 알 수 있다.

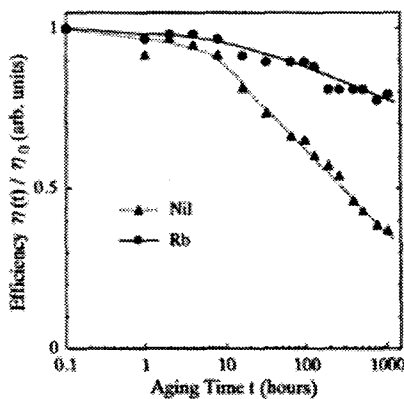


Fig. 3 Dependence of a normalized efficiency($\eta(t)/\eta_0$) on aging time for the the SrS:Ce (Nil) and SrS:Ce,Rb EL devices. The $\eta(t)$ is measured under 1kHz pulse drive at 290V.

Fig. 4는 100 Hz의 양측대형과 펄스전압을 이용한 $i(t)$ 특성을 나타낸다. 여기에 나타내는 것은 1st ITO 전극을 (+)로 한 leading edge이다.

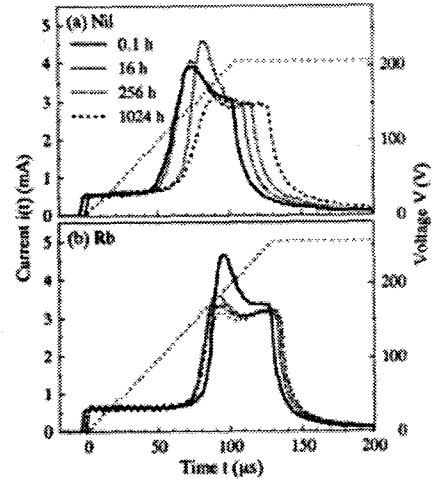


Fig. 4 Dependence of temporal response of current $i(t)$ on aging time for (a) the SrS:Ce (Nil) and (b) SrS:Ce,Rb EL devices. $i(t)$ curves are measured at the leading edge of bipolar trapezoidal pulse voltage at 100Hz.

Nil device에서는, 256시간까지 턴온전압이 증가했으며, SrS:Ce EL 소자특유의 스파이크전류가 관측되었다. 공간전하의 형성에 의해 발생한다고 보고^[3]되는 이 스파이크 전류는 256h까지 증가하나 이 후에는 감소하고 있다. 스파이크전류는 Ce^{3+} - V_{Sr} complex centers의 이온화에 의한다고 보고되고 있다^[4]. 따라서, Nil device에서는 256h까지는 Ce^{3+} - V_{Sr} complex centers가 증가한 것을 의미한다. 이 후 Ce^{3+} 는 비발광중심인 Ce^{4+} 로 변화했다. 한편 Rb를 첨가한 소자는 32h 이후에서 $i(t)$ 특성은 안정했다. 이것으로부터 Rb를 첨가함에 따라 Ce^{3+} - V_{Sr} complex centers의 생성을 억제되고 Ce^{3+} - Rb^+ complex centers는 열화에 대하여 안정화되고 휘도를 유지할 수 있다고 말할 수 있다.

4. 결론

SrS:Ce에 Rb를 첨가함으로써 Ce^{3+} - Rb^+ complex centers의 형성에 따라 이상적인 SrS:Ce의 발광이 얻어졌다. 또한 Ce^{3+} - Rb^+ complex centers는 열화에 대해서도 안정했다. Rb를 첨가한 SrS:Ce EL 소자는 1024 h 후에서도 초기휘도의 70%, 초기효율의 80%를 유지할 수 있었다.

참고문헌

- [1] A. Mikami, I. Yashima and F. Kajikawa, Proc. 8th Int'l Workshop on Inorganic & Organic Electroluminescence, Berlin, pp. 369-373, 1996.Phys., 41, pp. L941-L943, 2002.
- [2] W.L. Warren, C.H. Seager, E. Soimen, P. Beballoul, C. Barthou, and S.S. Sun, J. Appl. Phys., 83, pp. 2788-2792, 1998.
- [3] K. Ohmi, S. Inoue, S. Tanaka and H. Kobayashi, Appl. Phys. Lett., 64, pp. 3464-3466, 1994.
- [4] M. Peter, M. Murayama, S. Nishimura, K. Ohmi, S. Tanaka and H. Kobayashi, J. Appl. Phys., 90, pp. 1992-1996, 2001.