

스크린인쇄법에 의한 ZnS:Cu,Cl 후막 전계발광소자의 특성

노준서 · 유수호 · 장호정
단국대학교 전자공학과

Properties of ZnS:Cu,Cl Thick Film Electroluminescent Devices by Screen Printing Method

Jun Seo Rho, Soo Ho Yoo and Ho-Jung Chang

Department of Electronics Engineering, Dankook University, Chonan-shi, 330-714

(2001년 3월 13일 받음, 2001년 4월 26일 최종수정본 받음)

초 록 ZnS:Cu,Cl 형광체를 이용하여 ITO/glass 기판위에 스크린인쇄법으로 적층형과 혼합형 구조로된 2종류의 교류전계 발광소자를 제작한 후 인가전압과 주파수에 따른 광학적, 전기적 특성을 조사, 비교하였다. 적층형의 경우 발광휘도는 400Hz, 200V 구동전압에서 약 58 cd/m²를 나타내었다. 인가전압의 주파수를 400Hz에서 30Hz로 증가시킬 경우 휘도는 420 cd/m²로 크게 향상되었다. 혼합형의 경우 400Hz의 주파수에서 문턱전압은 45V 이었고, 200V, 30kHz 주파수의 동작조건에서 최대휘도는 670 cd/m² 이었다. 휘도-전압 특성 측정결과 적층형구조 보다 혼합형 소자구조에서 발광강도가 약 1.5배 증가하였다. 주파수에 따른 주발광 파장의 변화는 양쪽시료 모두 유사하게 나타났다. 1kHz이하의 저주파에서는 512 nm의 청녹색 발광파장을 나타내었으며 5kHz 이상에서는 452 nm 파장의 청색발광을 나타내었다.

Abstract The ZnS:Cu,Cl thick film electroluminescent devices with the stacking type(separated with phosphors and insulator layers) and the composite type (mixed with phosphor and insulator materials) emission layers were fabricated on ITO/glass substrates by the screen printing methods. The optical and electrical properties were investigated as functions of applied voltages and frequencies. In the stacking type, the luminance was about 58 cd/m² at the applied voltage of 400Hz, 200V and increased to 420 cd/m² with increasing the frequency to 30Hz. For the composite type devices, the threshold voltage was 45V and the maximum luminance was 670 cd/m² at the driving condition of 200V, 30Hz. The value of luminance of the composite type device showed 1.5 times higher than that of stacking type device. The main emission peak was 512 nm of bluish-green color at 1Hz frequency below and shifted to 452 nm in the driving frequency over 5Hz showing the blue emission color. There were no distinct differences of the main emission peaks and color coordinate for both samples.

Key words : electroluminescent, ZnS:Cu,Cl, screen printing, luminance

1. 서 론

최근 정보화사회의 도래와 함께 정보표시를 위한 각종 평판디스플레이 (flat panel display)에 대한 관심이 고조되고 있다.^{1,2)} 평판 디스플레이에는 electroluminescence (EL), cathodeluminescence (CL) 및 photoluminescence (PL)의 발광현상 또는 액정의 편광특성을 이용하여 디스플레이 소자에 응용되고 있다. 평판디스플레이는 크게 발광형과 비발광형으로 나눌수 있으며 비발광형으로서 대표적인 디스플레이는 액정디스플레이소자 (liquid crystal display, LCD)이며 발광형 중에서는 대표적인 차세대 평판디스플레이로서 전계발광소자 (electroluminescent device, ELD)를 들 수 있다. 전계발광소자는 고체소자이며 빠른 응답속도, 넓은 시야각, 넓은 동작온도와 고화질의 구현이 가능하여 일찍이 각종 정보표시장치에 응용이 기대되어 왔다.³⁻⁵⁾ 최근에는 유기EL이 개발되어 저전력, 고화질, 경량의 차세대 디스플레이 개발에도 많은 연구가 이루어지고 있다.⁶⁻⁸⁾ 후막 (thick film) EL소자는 스크린 인쇄법,

스핀코팅법 및 스프레이 방식을 이용하여 주로 제작되며, 균일한 휘도와 대면적화가 용이하며 경제성 측면에서 유리한 점 때문에, backlight뿐만 아니라 풀칼라 (full color) 디스플레이 표시소자로도 많은 연구가 진행되고 있다.⁹⁻¹²⁾ EL 소자의 고휘도화와 수명의 증가를 위해서는 최적화된 소자구조, 막 형성조건과 형광체 및 절연체의 최적화를 위한 연구가 필요하며, 동시에 전기적, 광학적 특성분석을 통해 효율을 극대화할 수 있는 연구도 병행되어야 한다. 본 연구에서는 ITO/glass 기판 위에 적층형과 혼합형의 2종류의 교류 (AC) 형 ZnS:Cu,Cl 후막 EL소자를 제작하였다. 제작된 시료에 대해 주파수와 인가전압의 변화에 따른 휘도, 발광스펙트럼과 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

ZnS:Cu,Cl 형광체를 사용하여 적층형과 혼합형으로된 2종류의 형광막 구조를 갖는 후막 EL소자 제작하였다. 적층형 EL소자에 인쇄할 형광체 paste의 제조는 고유전율의 유기바인더 (phosphor vehicle)를 형광체와 2 : 3 비율로

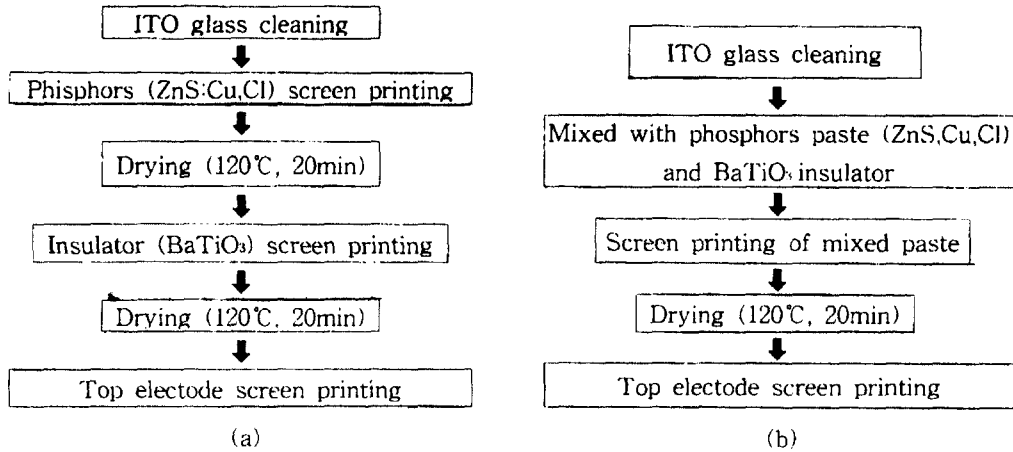


Fig. 1. Fabrication processes of ZnS:Cu,Cl thick film EL devices with (a) the stacking type and (b) the composite type.

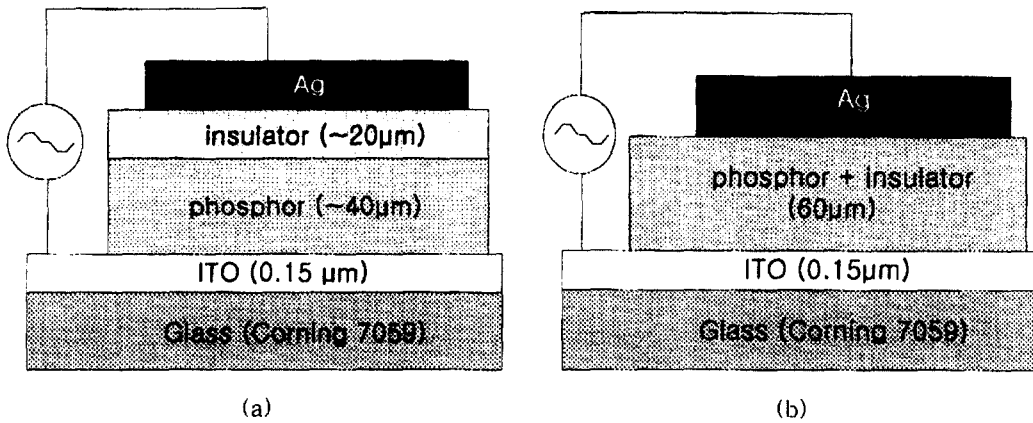


Fig. 2. Structures of the thick film EL devices with (a) the stacking type and (b) the composite type.

혼합하였다. 절연막의 형성을 위한 절연 paste의 제조는 고 유전율과 높은 절연 파괴강도를 가지고 있는 BaTiO₃(Aldrich 99.9%)에 바인더(dielectric composition)를 2 : 3 비율로 혼합하여 절연막 페이스트로 제조하였다. EL소자의 제작은 형광체와 절연 paste를 사용하여 유리기판 위에 스크린인쇄법으로 형광층과 절연층을 약 40 m 와 20 m 두께로 각각 인쇄하였다. 혼합형 EL소자의 경우, 형광체 paste 제조는 적층형에서 사용한 동일한 형광체와 절연체를 동시에 바인더에 혼합하여 제조하였다. 이들 혼합된 형광체 페이스트를 약 60 m 두께로 인쇄하여 전계발광소자를 제작하였다. 기판은 ITO/glass(Corning 7059)를 사용하였으며, 면저항은 약 5~10Ω/square 이었다. 상부전극으로 silver (Ag) paste를 이용하여 스크린 인쇄하였다. 그림 1은 본 실험에서 적용된 두 종류의 전계발광소자에 대한 제조 공정도를 나타내었으며 제작된 후막 EL소자의 단면 구조를 그림 2에서 각각 보여주고 있다.

제작된 후막 EL소자의 특성은 SEM 분석을 통해 형광막의 입도형상 및 크기를 조사하였다.

휘도 측정기(Minolta chroma meter CS-100, Data processor DP-101), 파형 생성기(Wavetek Model 395), Oscilloscope (Tektronix TDS 340 A), 스펙트럼

분석기(OSMA-1000), OP Amp 등의 측정장치를 사용하여 최대 전압 200V, 주파수 범위 400Hz에서 30kHz까지 정현파 전압을 인가하여 주파수와 인가전압의 변화에 따른 휘도와 발광 스펙트럼특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 본 실험에서 사용된 ZnS:Cu,Cl 형광체의 표면 SEM 사진이다. 형광체의 입자모양은 구형이며 크기는 30µm로 거의 균일한 형상을 나타내었다. 그림 3(b)는 ITO/glass기판위에 paste 상태로 만들어진 형광체를 스크린 인쇄한 후의 표면 SEM 사진을 보여주고 있다. 형광체의 입자크기는 거의 유사하며 분산된 유기 binder가 형광체에 입혀진 형상을 보여주고 있다.

그림 4에서는 적층형과 혼합형 후막 EL소자의 SEM 단면사진을 각각 보여주고 있다. 형광막의 두께는 약 60µm로 나타났으며 적층형소자의 경우 절연층의 두께는 약 10 µm 이었다. 각 후막층의 계면은 뚜렷한 경계를 갖는 비교적 균일한 형상을 보여주었다.

EL 소자의 휘도-전압(luminance-voltage: L-V) 특성은 후막 EL 소자를 이용한 디스플레이의 구동회로를 구성하는데 매우 중요하다. 여러 주파수에서 인가전압의 크기

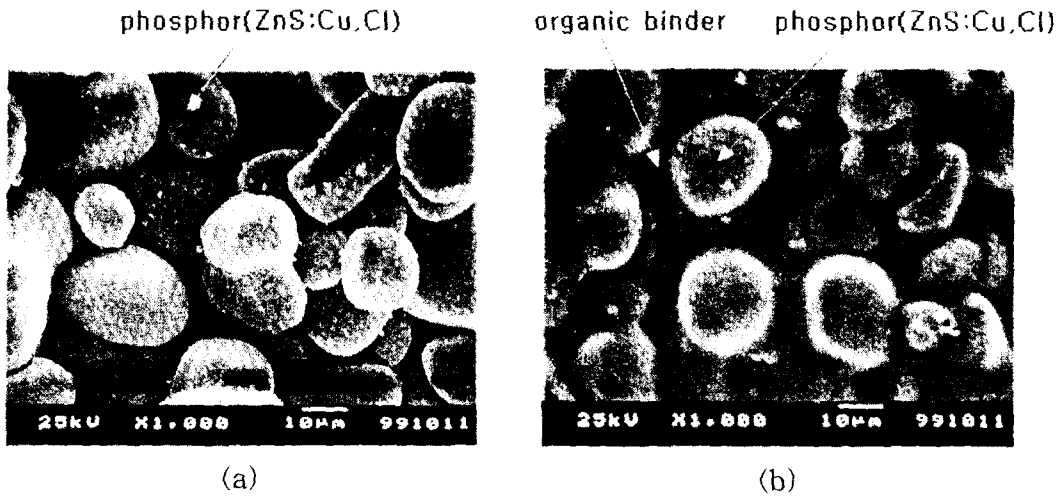


Fig. 3. SEM surface morphologies of (a) ZnS:Cu,Cl phosphor particles and (b) ZnS:Cu,Cl phosphor paste.

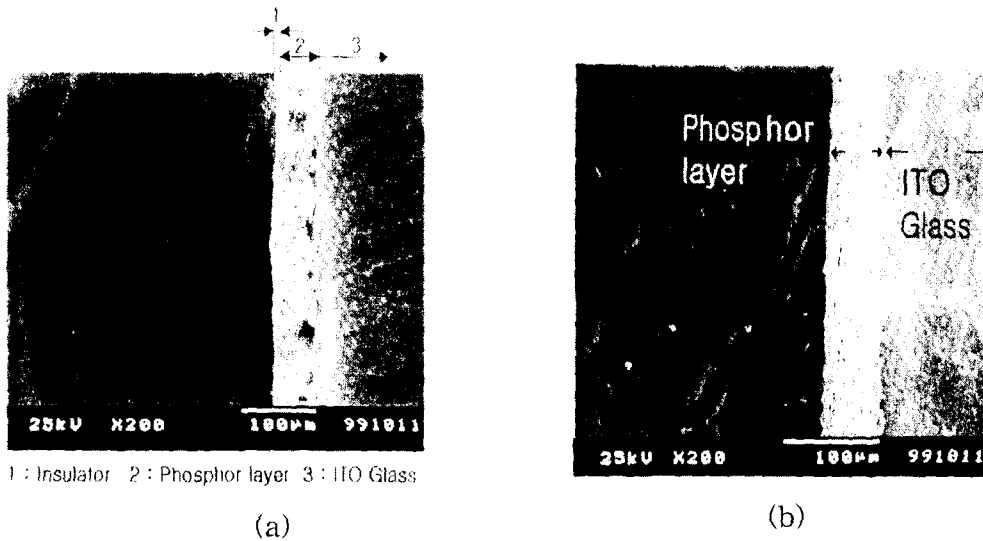


Fig. 4. Cross-sectional SEM photographs of ZnS:Cu,Cl thick film EL devices with (a) the stacking type and (b) the composite type.

에 따른 발광-휘도특성과의 관계를 그림 5에 나타내었다. 적층형 EL소자의 경우 발광이 일어나는 문턱전압 (threshold voltage)의 크기는 400Hz주파수에서 약 50V로 나타났다. 92V부터 포화되기 시작하여 인가전압을 200V로 증가시킬 경우 휘도는 증가하여 약 58 cd/m²를 나타내었다. 인가전압의 주파수를 400Hz에서 30kHz로 증가시킬 경우 휘도는 약 420 cd/m²로 크게 향상되었으며 동시에 문턱전압은 42V로 다소 낮아지는 경향을 보여주었다. 주파수 증가에 따른 발광강도의 증가와 문턱전압의 감소는 EL 소자에 입력되는 입력 에너지(전력) 밀도와 직접 연관이 있는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 즉, EL 소자에 주파수를 증가시킬 경우 형광체내에 입력되는 입력전력 (P_{inpu})의 크기는 주파수와 축적 전하량의 크기에 비례하는 관계가 있다.

혼합형 발광소자의 경우, 인가전압의 증가에 따라 휘도는 증가하고, 주파수가 증가할수록 휘도는 크게 향상되어 적층형 시료에서 얻어진 발광특성과 유사한 경향을 나타내었다. 본 실험에서 얻어진 최대휘도는 혼합형소자에서 200V, 30kHz 주파수의 전압을 인가할 경우 670cd/m²의 값을 얻

을 수 있었다. L-V 특성 측정결과 적층형구조 보다 혼합형 구조에서 발광강도가 약 1.5배 증가하는 것을 알 수 있었다.

적층형구조보다 혼합형구조에서 발광강도가 높게 나타난 것은 적층형의 경우 형광층과 유전층 계면에 축적된 전하에 의해서만 전계가 형성되어 에너지 전달의 효율성이 떨어진 반면 혼합형의 경우는 형광체 주위를 둘러싸고 있는 큰 면적의 유전체에 전하축적이 이루어짐으로써 혼합형의 경우가 형광체의 발광센터에 더 큰 에너지를 효율적으로 전달하여 나타난 결과로 판단된다.

그림 6에는 이러한 두 종류의 발광소자구조에서 형광체와 유전체 계면에서의 전하축적의 상태를 모형도로 비교하여 나타내었다.

그림 7은 적층형과 혼합형의 190V의 인가전압에서 0.4kHz~30kHz 까지 주파수를 변화시켰을때의 ZnS:Cu,Cl 후막 EL소자의 발광스펙트럼을 측정한 그래프이다. 적층형과 혼합형의 경우 2종류 시료 모두 유사한 발광스펙트럼 특성을 보여주었다. 주발광 파장은 512 nm와 452 nm에

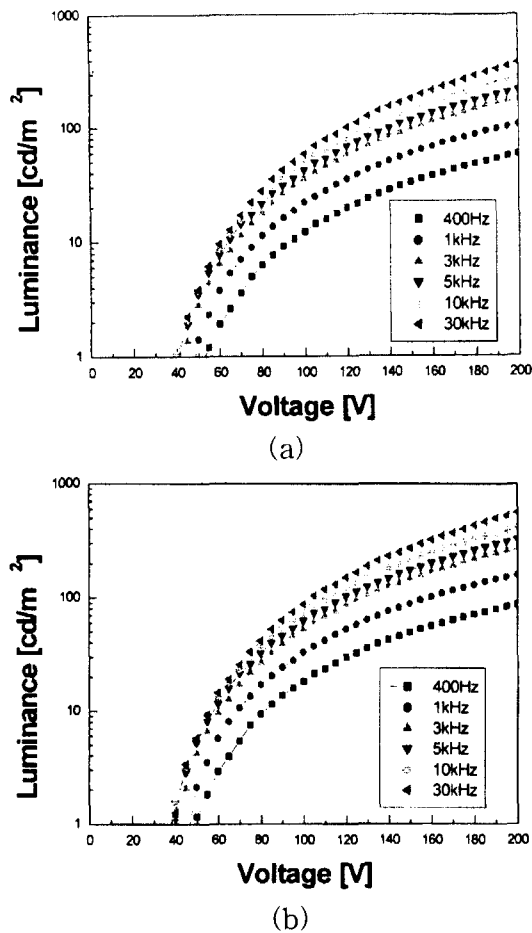


Fig. 5. Luminance-Applied voltage characteristics of ZnS:Cu,Cl EL devices with (a) the stacking type and (b) the composite type.

서 나타났으며, 인가 주파수에 따라 발광스펙트럼이 변화하였다. 1 kHz 이하의 인가 주파수에서는 512 nm의 청녹색 빛의 발광 파장이 우세하게 나타났으나 5kHz 이상의 주파수에서는 452 nm의 더욱 짧은 발광파장을 나타내어 순수한 청색 빛이 발광하였다. 결국 ZnS:Cu,Cl 후막 EL소자의 경우 인가 주파수가 저주파에서 고주파로 갈수록 파장은 짧아져서 더 큰 에너지의 빛이 방출되었다. 이와 같이 EL소자의 주파수에 의한 주발광 파장의 변화는 본 실험 결과만으로 그 원인을 정확히 밝힐 수는 없으나 그림 5에서 나타난바와 같이 고주파의 전압을 인가할 경우 형광체의 발광센타에 더 높은 에너지가 전달되어 휘도향상과 함께 밴드갭 천이시 주밴드갭의 크기 차이에 의해 파장이 짧은 청색발광이 일어났을 것으로 사료된다. 이러한 결과에 대한 원인을 보다 구체적으로 밝히기 위해 시간에 따른 발광파장의 변화와 에너지밴드갭의 측정 등 추가적인 보완 실험이 요구된다.

그림 8은 ZnS:Cu,Cl 적층형 후막 EL소자의 주파수에 따른 CIE 색좌표 변화를 나타내었다. 구동 주파수를 1kHz에서 30kHz로 증가시킬 경우 CIE 색좌표는 X:0.17, Y:0.35에서 X:0.15, Y:0.17로 변화하여 주파수가 증가함에 청녹색에서 순수 청색으로 변화하는 경향을 보여주었다. 이

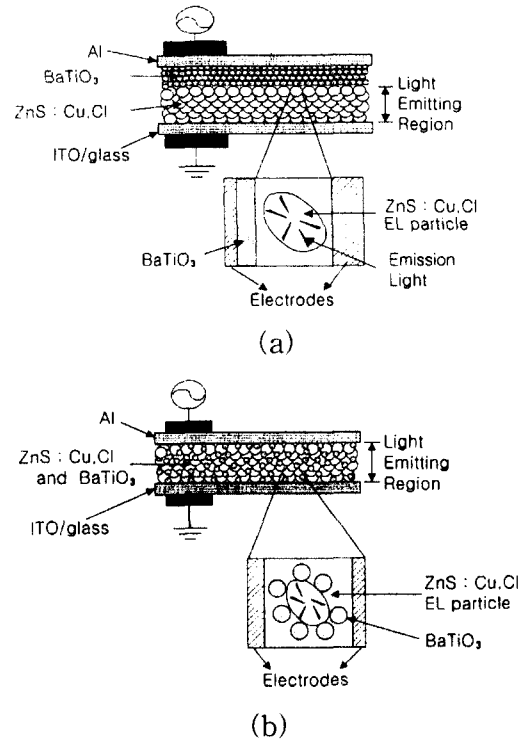


Fig. 6. Schematic diagrams of the interface layers between phosphors and insulating materials of (a) the stacking type and (b) the composite type.

결과는 그림 7의 주파수 변화에 따른 발광 스펙트럼 피크의 이동 경향과 잘 일치하였다.

4. 결 론

ZnS:Cu,Cl 형광체를 이용하여 ITO/glass 기판위에 스크린인쇄법으로 적층형과 혼합형 구조로된 2종류의 전계발광소자를 제작하였다. 정현파 전압을 인가하여 주파수에 따른 광학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 적층형의 경우 400Hz의 주파수에서 문턱전압은 50V이었으며, 전압을 증가시킬수록 휘도가 증가하여 최대 전압 200 V에서 58 cd/m²를 나타내었다. 주파수를 30kHz로 증가시킬 경우 420 cd/m²의 최대 휘도특성을 나타내었다.
- 2) 혼합형의 경우 400Hz의 주파수에서 문턱전압은 45V이고, 최대전압 200V에서 80 cd/m²의 휘도특성을 나타내었다. 30kHz 주파수에서 최대휘도는 670 cd/m²이었다.
- 3) L-V 특성 측정결과 적층형구조 보다 혼합형소자 구조에서 발광강도가 약 1.5배 증가하였다.
- 4) 주파수에 따른 주발광 파장의 변화는 양쪽으로 모두 유사하게 나타났다. 1kHz이하에서는 512 nm의 발광 파장이 우세하게 나타났으며 5kHz 이상에서는 452 nm 파장의 청색발광을 나타내었다. 저주파에서 고주파로 갈수록 주발광 파장이 청녹색에서 청색으로 발광파장의 변화를 나타내었다.

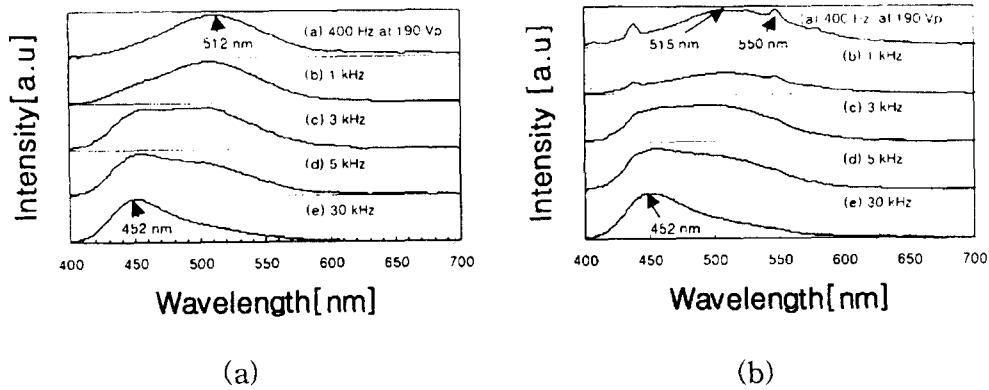


Fig. 7. Emission spectra of ZnS:Cu,Cl thick film EL devices with (a) the stacking type and (b) the composite type.

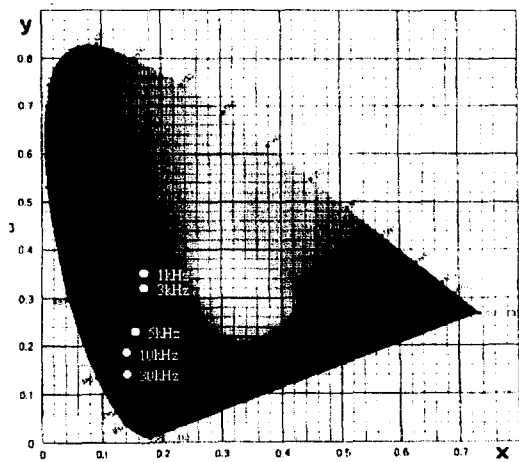


Fig. 8. CIE chromaticity diagram of ZnS:Cu,Cl thick films.

참고 문헌

1. 강원호, 조태환, 장호정, *Electronic Display*, 1st ed., p. 121, 성안당, (1998).
2. Y.A. Ono, *Electroluminescent Displays*, p.123, World Scientific, (1995).
3. C. N. King, in *Digest of 3rd ASID 1995 workshop on Information Displays*, (1995). p.35

4. G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, **33**, 587, (1992).
5. A. Abu-Dayah, s. Kobayashi and J. F. Wagner, *Appl. phys. Lett.* **62** (7), 744 (1993).
6. S. Miyata and H. Singh Nalwa, *Organic Electroluminescent Materials and Device*, p.289, Gordon and Breach Publishers, (1997).
7. Y. Yang and A. J. Heeger, *Appl. phys., Lett.*, **64**, 1245 (1994).
8. P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty and M. E. Thomson, *Appl. phys. Lett.*, **65**, 2922 (1994).
9. K. Obiyashi, T. Ogura, K. Terada, T. Taniguchi, T. Yamashita, M. Yoshida, and S. Nakajima, *Digest of 1991 SID International Symposium* (1991), p. 275.
10. E. W. Chase, R. T. Hepplewhite, D. C. Krupka, and D. Kahng, *J. Appl. Phys.* **40** (6), 2512 (1969).
11. W. E. Tiku, and G. C. Smith, *IEEE. Trans. ed.*, **24** (7), 903 (1977).
12. D. Wauters, D. Poleman, R. L. Van Meirhaeghe and F. Cardon, *J. Luminescence*, **12**, 1 (2000)
13. Y. A. Ono, *Electroluminescent Display*, p.36, World Scientific, (1995).