

# ZnS:Cu의 청색 전계 발광 특성과 안료 혼합 의존성

論 文

51C-1-1

## Blue Electroluminescent Properties of ZnS:Cu and Dependence of Dye Addition

李 鐘 燦\*, 朴 大 熙\*\*  
(Jong-Chan Lee · Dae-Hee Park)

**Abstract** - To obtain the blue emission of powder electroluminescent device, the emission properties of ZnS:Cu were estimated by the variation of applied frequency and the addition of dye to ZnS:Cu phosphor. The variation of applied frequency was from 400 to 4kHz and the addition ratio of dye was from 0 to 5 weight percent respectively. The increment of applied frequency made that emission peaks were shifted from 500.5nm and 460nm at 400Hz to 490nm and 450nm at 4kHz. CIE coordinate system was shifted from  $x=0.1647$ ,  $y=0.3711$  at 400Hz to  $x=0.1543$ ,  $y=0.1856$  at 4kHz. On the basis of applied voltage 100V, 400Hz, the increment of addition ratio of dye also made that emission peak was shifted from 505nm(0wt%) to 490nm(5wt%) and the CIE coordinate system was shifted from  $x=0.1647$ ,  $y=0.3711$ (0wt%) to  $x=0.1334$ ,  $y=0.2363$  (5wt%). The brightness was increased from  $60 \text{ cd/m}^2$ (400Hz) to  $174 \text{ cd/m}^2$ (4kHz) with increment of frequency. When the addition ratio of dye was above 1wt%, the brightness was decreased below 42% of initial brightness and changed from  $60 \text{ cd/m}^2$ (0wt%) to  $20.84 \text{ cd/m}^2$ (5wt%).

**Key Words** : Powder Electroluminescent Device, ZnS:Cu, Blue, Dye, CIE coordinate system

### 1. 서 론

최근 이동 통신 단말기의 급격한 보급과 함께 전자 소자의 휴대성은 단말기의 경량·박형화로 진전시키고 있다. 이와 같은 상황에서 저소비전력이며, 기계적 특성이 유연한(flexible) 박형이고, 도광판 없이 발광분포가 넓고 균일한 면 발광 특성을 갖는 후막 전계 발광소자는 소형 액정(LCD)의 후면 광원 및 PDA 단말기, 카메라의 후면 광원 소자 등에 이용되고 있으며, 고휘도·장수명화 등이 요구되고 있다 [1]. 후막 전계 발광소자의 고휘도를 실현하기 위해서 형광체의 입자 반경 최적화와 구동전압 등과 같은 방법이 제안되고, 장수명화를 위한 형광체의 방습 코팅 기술 및 소자와 외부 접촉면 사이의 방습 처리 등이 연구되어 지고 있다[2,3].

후막 전계발광소자의 발광은 형광체의 불순물 준위와 종류에 의해서 의존되며, 원하는 발광색을 얻기 위하여 새로운 발광 중심을 갖는 형광체를 사용하는 방법과 안료를 첨가하는 방법, 인가 신호를 변화시키는 방법 등이 있다[4]. 특히, 전자의 경우는 재료적으로 발광에 적합한 형광체를 새롭게 합성하는 과정이 요구된다. 발광소자의 대표적 형광체 ZnS:Cu는 청색과 녹색 발광준위를 지니고 있으며, 구동 주파수에 따라서 녹색에서 청색 발광으로 변화하는 의존성을 얻는다[5].

이와 같이 전계 발광 소자의 발광색은 형광체내의 활성체

인 불순물, 구동 주파수 및 첨가 안료 등에 따라서 원하는 발광색을 얻을 수 있으며, 본 연구에서는 ZnS:Cu 형광체에 청색 안료를 첨가하여 발광특성을 평가하고, 최적의 구동 주파수를 얻고자 한다.

### 2. 실험 방법

본 연구에서 소자 제작법으로 사용한 후막 형성법은 그림 1과 같이 페이스트를 스크린으로 밀어 스크린의 밑 부분으로 통과 시켜서 일정한 형태의 막을 만드는 스크린 인쇄 방법을 사용하였다. 스크린 인쇄 방법은 혼합물의 소비가 적고 두께 조절이 가능하며 일정한 형태를 만드는 장점이 있다.

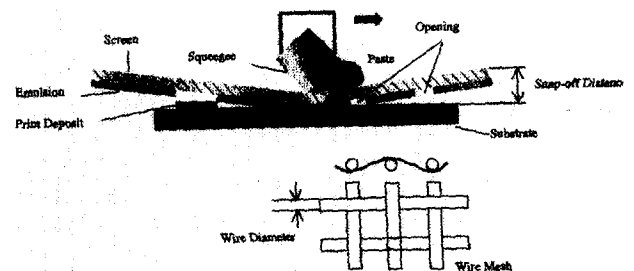


그림 1. 스크린 프린팅 방법  
Fig. 1. Screen printing method

\* 正 會 員 : 圓 光 大 學 校 電 氣 電 子 情 報 工 學 部 博 士 課 程  
\*\* 終 身 會 員 : 圓 光 大 學 校 電 氣 電 子 情 報 工 學 部 教 授 · ( 博  
接 受 日 字 : 2000 年 11 月 11 日  
最 終 完 了 : 2001 年 12 月 29 日

소자 제작에 사용한 투명전극은 ITO 필름 (300Ω/□, Toray 125L)이며, 배면전극으로는 실버 페이스트(Dupont 7145L)를 사용하였다. 형광체는 ZnS:Cu를, 유전체는 높은 반사 특성을 가지며, 고유전율을 소유한 BaTiO3를 사용하였다. 형광체 및 유전체 층의 후막 형성은 형광체와 유전체를 유기 분산 바인더와 혼합하여 페이스트 상태로 만든 후, 200메쉬의 스크린을 이용하여 스크린 프린팅 하였다. 각각의 후막 형성 후, 50℃의 오븐에서 10분간 건조시켜 바인더 용액을 증발시켰다.

발광특성을 평가하기 위하여 ZnS:Cu 형광체에 안료의 혼합 비율을 0~5wt% 갖는 소자를 각각 제작하였다. 소자의 인가전압은 100V에서 주파수를 400~4kHz로 가변하여 사용하였다. 발광 특성은 그림 2와 같은 장치를 이용하였다. 소자를 발광시키기 위한 구형파 전원 공급기는 전압을 0~300V, 주파수는 400~4kHz범위로 가변 가능한 주파수 변환기(SY305FGH, 삼영 엔지니어링)를 사용하였다. 발광된 빛은 diode array type monochromater (PSI, Darsa -2000)로 분광하여 컴퓨터에서 발광 스펙트럼, CIE 색좌표 등을 얻었다. 또한 발광 휘도는 분광 반사 휘도계(CS-1000, MINOLTA)를 이용하여 측정하였다.

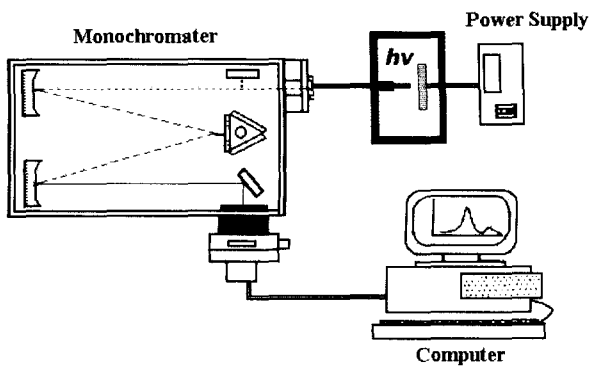


그림 2. 발광 스펙트럼 측정 장치도  
Fig. 2. Measurement diagram of emission spectrum

### 3. 결 과

#### 3.1 발광 특성의 주파수 의존성

그림 3은 인가 주파수 변화에 따른 ZnS:Cu 형광체의 발광 스펙트럼 결과이다. ZnS:Cu의 발광피크는 100V, 400Hz에서 500.5nm의 녹색 발광 피크와 460nm의 청색 발광 피크를 갖고 있다. 이 두 가지의 발광 피크는 인가 주파수의 증가와 함께 4kHz에서 500.5nm는 단파장 쪽으로 490nm로 이동을 하였으며, 460nm는 450nm로 이동을 보였다. 또한 그림 3 내부의 상대적 변화 스펙트럼은 100V, 400Hz의 피크를 기준으로 주파수의 증가와 함께 청색 발광의 460nm 피크 강도가 3배 이상 증가를 하였다.

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

460nm에 존재한다. 특히 주파수가 증가됨에 따라서 Cu 주위의 결정 불안정이 정현화 되면서, Cu의 발광준위가 500.5nm와 460nm에서 490nm와 450nm로 천이되고, 460nm의 발광준위가 4kHz에서 여기 또는 이온화 및 바닥상태로의 전이 확률이 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 ZnS:Cu를 이용한 소자에 100V를 인가하고, 주파수를 400~4,000Hz 변화시켰을 때 CIE 색좌표이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 인가 주파수가 증가함에 따라 녹색(x=0.1647, y=0.3711)에서 청색(x=0.1543, y=0.1856) 발광으로 변화됨을 나타내고 있다. 즉 500.5 nm와 460nm 발광 피크에서 490nm와 450nm로 천이 되어, 460nm의 청색 발광피크가 지배적으로 나타난 것이다. 이와 같이 ZnS:Cu를 이용한 소자에 인가주파수를 증가시키면 청색으로 변하고 있으나, 낮은 주파수에서 청색 발광을 얻기 위하여 안료를 ZnS:Cu 형광체와 0~5 wt%로 혼합하여 소자를 제작하였다.

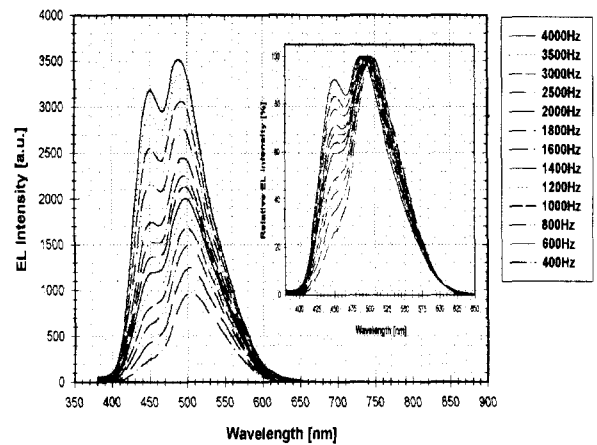


그림 3. 발광 스펙트럼과 인가 주파수 특성  
Fig. 3. Emission spectrum and properties of applied frequency

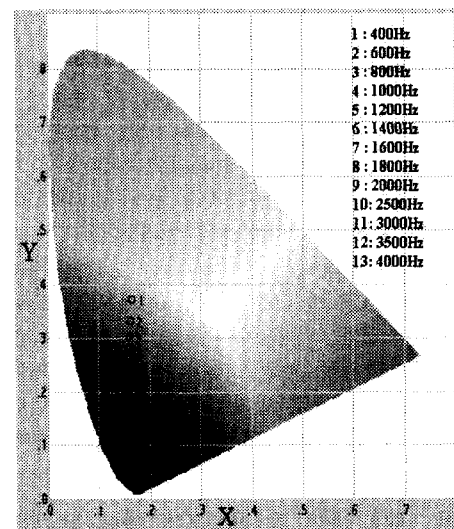


그림 4. CIE 색좌표와 인가 주파수 특성  
Fig. 4. CIE coordinate system and properties of applied frequency

3.2 발광 특성의 첨가 안료 의존성

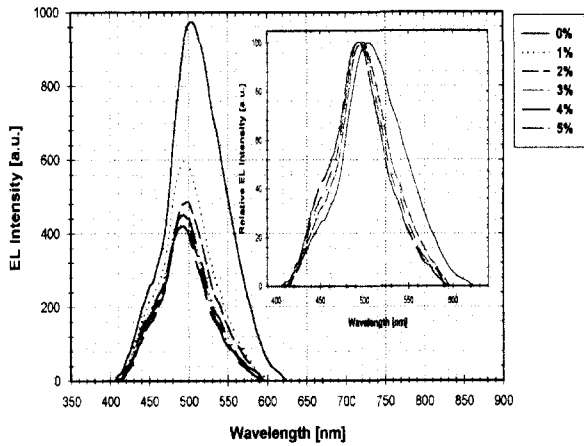


그림 5. 발광스펙트럼과 안료 첨가 의존성  
Fig. 5. Emission spectrum and dependence for addition ratio of dye

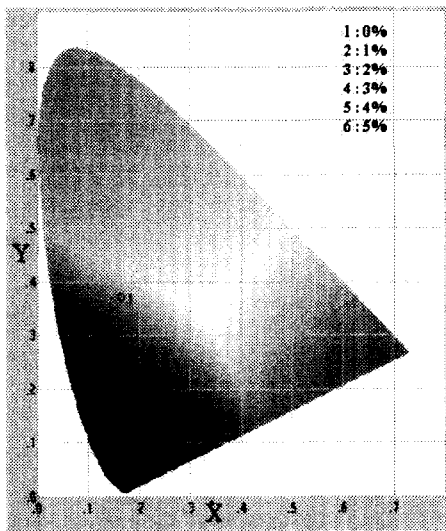


그림 6. CIE 색좌표와 안료 혼합 의존성  
Fig. 6. CIE coordinate system and dependence for addition ratio of dye

그림 5는 ZnS:Cu 형광체에 안료를 0~5 wt%로 혼합한 소자들의 100V, 400Hz에서 발광스펙트럼이다. 안료를 혼합하지 않은 소자들의 발광피크는 500.5 nm를 나타내고, 혼합비율의 증가와 함께 발광 피크가 495nm로 이동하는 결과가 얻어졌다. 그러나 안료의 혼합비율이 증가되면 비발광성 안료의 광흡수로 인해 투과 특성이 저하되며 발광강도가 42% 이하로 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 안료의 혼합비율이 4 wt% 이상 첨가되면 발광 피크의 변화는 없고, 발광강도만 감소하였다.

그림 6은 100V, 400Hz에서 형광체에 안료를 0~5 wt%로 혼합한 소자들의 CIE 색좌표이다. 이 결과에서 안료 혼합비율의 증가와 함께 발광이 청색으로 이동을 하였으며, 안료를 1 wt% 혼합한 소자는 안료를 혼합하지 않은 소자를 100V,

900Hz로 동작시킬 때와 동등한 CIE 색좌표(x=0.1382, y=0.2961)를 나타냈다. 또한 안료를 4 wt% 이상 혼합된 소자의 스펙트럼 파장은 그림 5에서 피크 파장이 변화하지 않았을 때와 같이 CIE 색좌표도 변화하지 않으며, 안료를 혼합하지 않은 소자를 100V, 1800Hz로 동작시킬 때와 상응한 CIE 색좌표(x=0.1324, y=0.2357)를 나타냈다.

형광체에 안료의 비율을 0~5 wt%로 혼합한 각각의 소자들에 대하여 100V하에서 휘도와 인가 주파수 특성을 400~4kHz 범위에서 측정하였다. 그림 7은 각 소자들의 휘도와 인가 주파수 특성을 나타냈다. 모든 소자들의 휘도는 인가 주파수가 증가와 함께 선형적으로 증가를 나타냈다. 이와 같은 현상은 ZnS:Cu 형광체의 Cu 발광 중심을 여기 또는 이온화시키고, Cu에 포획된 전자가 바닥상태로 전이하는 주기가 단축된 현상으로 사료된다. 또한 인가 주파수가 400Hz일때 그림 5의 스펙트럼 결과와 동일하게 안료 첨가가 증가됨에 따라서 휘도가 42% 이하로 감소되었다. 휘도의 감소 원인은 형광체에서 발생한 빛을 비 발광성 안료가 흡수 및 투과하여 발생한 것으로 사료된다.

이와 같은 실험 결과를 통하여 ZnS:Cu 형광체에서 청색 발광(x=0.15, y=0.19)과 휘도(160 cd/m<sup>2</sup>) 얻기 위해서는 인가 주파수는 3.5kHz 이상 요구되며, 휘도 저하를 감안하면 안료첨가는 1 wt% 정도가 적당한 것으로 사료된다.

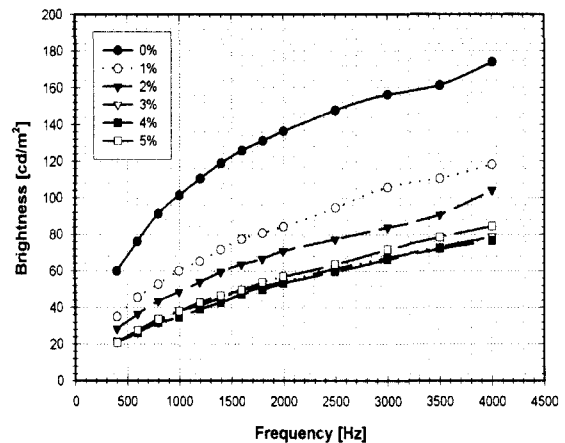


그림 7. 인가 주파수 및 안료 혼합 비율에 따른 휘도 의존성  
Fig. 7. Brightness dependence by applied frequency and addition ratio of dye

4. 결 론

청색 발광의 후막 전계 발광소자를 제작하기 위하여 인가 주파수 변화와 ZnS: Cu 형광체에 안료를 첨가하여 발광특성을 평가하였다. 인가 주파수의 변화는 400Hz~4kHz로 하였고, 안료의 첨가 비율은 0~5 wt%한 후 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) ZnS:Cu 형광체는 100V, 400Hz에서 500.5nm와 460nm(400Hz)의 피크 파장을 가졌다. 인가 주파수가 증가함에 따라서 490nm와 450nm(4kHz)로 피크 파장이 이동하였고, 녹색 발광준위(490nm)에 비해 청색 발광

준위(450nm)의 피크가 상대적으로 증가하였다.

- 2) 염료를 혼합하지 않은 소자의 CIE 색좌표는 인가 주파수가 증가함에 따라 녹색(x=0.1647, y=0.3711)에서 청색(x=0.1543, y=0.1856) 발광으로 변화하였다.
- 3) ZnS:Cu 형광체에 안료를 0~5 wt%로 혼합한 소자는 혼합비율의 증가와 함께 발광 피크가 500.5nm에서 495nm로 이동하였다. 그러나 안료의 혼합비율이 증가되면 비발광성 안료의 빛 흡수로 인해 투과 특성이 저하되며 발광강도가 42% 이하로 감소하였다.
- 4) 안료 혼합비율의 증가와 함께 발광이 청색으로 이동을 하였으며, 안료를 1 wt% 혼합한 소자는 안료를 혼합하지 않은 소자를 100V, 900Hz로 동작시킬 때와 동등한 CIE 색좌표(x=0.1382, y=0.2961)를 나타냈다. 또한 청색 염료의 혼합 비율이 4 wt% 이상이면 발광스펙트럼의 피크 파장의 변화와 CIE 색좌표(x=0.1324, y=0.2357)의 변화가 없었다.
- 5) 발광 휘도는 주파수 증가에 따라 60 cd/m<sup>2</sup>(400Hz)에서 174 cd/m<sup>2</sup>(4kHz) 증가하였다. 또한 안료의 첨가가 1wt% 이상이 되면 초기 휘도의 42% 이하로 감소하며, 60 cd/m<sup>2</sup>(0wt%)에서 20.84 cd/m<sup>2</sup>(5wt%)로 변화하였다. 본 연구에서 사용된 비 발광성 안료가 형광체에서 발광된 빛을 흡수 및 투과하여 휘도 감소를 일으킨 것으로 사료된다.

이와 같은 연구를 통하여 후막 전계 발광소자의 ZnS:Cu 형광체가 박막 전계 발광소자의 청색 발광(x=0.15, y=0.19)과 휘도(160 cd/m<sup>2</sup>)를 얻기 위해서는 인가 주파수는 3.5kHz 이상 요구되며, 안료의 혼합비율은 휘도 저하를 무시하면 1 wt% 정도 필요하다는 것을 확인하였다.

**감사의 글**

본 연구는 두뇌 한국 21 사업에 의해 지원되었습니다.

**참 고 문 헌**

- [1] M.Takeda, et al., " Practical application technologies of thin film electroluminescent panels", Proc. SID, 22(1),pp.57-62,1981
- [2] 小林洋志,田中省作, "カラー表示用EL素子の材料", 化學と工業, 39(3), pp.235-238,1986
- [3] 천병동,의 "교류분산형 전계발광소자의 기술현황", 전기전자재료학회, Vol.12, No.6, pp.41-48,1999
- [4] 米田幸司,廣瀬孝二, "EL素子の高輝度化技術"電子技術, Vol. 40, No.9, pp.43-47,1998.7
- [5] S. Shionoya, et al., " Phosphor handbook" CRC Press, pp. 123-140, 1998

**저 자 소 개**



**이 증 찬 (李 鐘 燦)**

1972년 8월 13일 생. 1997년 원광대학교 전자공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사). 현재 동 대학원 박사과정.

E-mail : chaos@wonkwang.ac.kr



**박 대 희 (朴 大 熙)**

1954년 11월 10일 생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기자공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카대학교 대학원 졸업(공학박). 1979년~1991년 LG전선 연구소 선임연구원. 1999년~2000년 미국 미시시피 주립대학교, 교환교수. 현재 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 부교수

Tel : 063-850-6349,

Fax : 063-857-6890

E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr