

플렉시블 무기EL 색변환 백색 발광 소자 제작 및 특성평가

The Fabrication and Characteristics of White Emission using CCM on Flexible Substrate

김기령^{1,a}, 안성일², 김정훈¹, 이흥렬³, 임태홍³, 이성의¹

(Gi Ryoung Kim^{1,a}, Sung Il Ahn², Jeong Hun Kum¹, Heung Ryeol Lee³, Tae Hong Yim³, and Seong Eui Lee¹)

Abstract

EL (electro-luminescent) device as a light source has an advantage in embodying large area with great flexibility. On nickel foil as an electrode and backplane, we demonstrated a white EL flexible light source with blue phosphor layer combined with color change layer. A correlation between color change layer and color coordination was analyzed by Gaussian method, and then the color coordinate was controlled near to (0.33, 0.33) of pure white light.

Key Words : White emission, Ni-foil, CCM(color change material)

1. 서론

전자 소자산업의 급격한 발전으로 전자 소자는 경량화, 박막화, 소형화가 크게 대두되고 있다. 이와 같은 경향은 인간과 장비와의 대화가 가능하도록 만들어 주는 디스플레이 분야의 발전을 불러왔다[1]. 디스플레이중의 한 분야인 EL은 1936년 파리에 있는 Curie의 실험실에 있던 Geoge Destriau에 의해 발견된 이후로 계속해서 발전해 왔으며 현재 평면 발광형 디바이스로 활발하게 연구가 진행되고 있으며 간단한 제조공정으로 휴대전화용 키패드 광원, 광고판용 광원 등으로 활용되고 있다[2]. 한편 대면적과 플렉시블 광원으로 구현될 수 있는 장점으로, 미래형 평면 발광형 디바이스는 단일발광 층으로부터 백색 발광을 얻기 힘들기 때문에 백색을 발광시키기 위한 구조연구가 활발히 진행되고 있다[3-5]. 본 실험에서는 플렉시블 면광원을 구현하고, 공정의 단순화를 목적으로,

유리 기판 혹은 플라스틱 기판대신 전기전도도가 있는 Ni-foil을 사용하여 백색 면광원을 제작 평가하였다. 백색광을 얻는 방법으로 블루발광 층을 먼저 형성하고, 그 위에 색변환 형광 안료 층(CCM: color change material)을 다층막으로 적층하였다. 색변환 형광안료 층의 두께에 따른 백색광의 발광 특성의 변화를 살펴보고 최적의 백색광원의 특성을 평가하였다. 얻어진 백색광을 이용하여 블루발광 층과 색 변환 형광안료 층의 상관관계를 알고자 가우시안 법을 이용하여 평가 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 소자의 구조는 그림 1과 같으며 기판은 플렉시블 면광원 구현하고 제작 공정을 줄이기 위해 기판과 전극을 동시에 활용할 수 있도록 ITO glass 대신 전도성이 있는 Ni-foil을 이용하여 제작하였다. Ni-foil은 특정한 형상의 음극에 금속을 전착(electrode position) 한 후 박리시켜 금속제품을 제조하는 전주공정(electro forming process)으로 제조한 것으로 평균 roughness는 50 nm, 0.5 Ω/cm²의 저항을 가지고 있다. 그림 2에는 전착과정으로 포일을 제작하는 장치개략도 이다[6]. 유전물질은 실험실에서 제작한 유전체로 BaTiO₃와 Glass Frit, TiO₂를 85:10:5의 wt% 비율로 혼합

1. 한국산업기술대학교 신소재공학과
(경기도 시흥시 정왕동 2121)
2. KAIST 전자전산학과
3. 한국생산기술연구원 생산기술본부(나노표면기술팀)
a. Corresponding Author : kisu3894@kpu.ac.kr
접수일자 : 2008. 4. 11
1차 심사 : 2008. 9. 4
심사완료 : 2008. 9. 22

하여 제작된 페이스트를 사용하여 12 um의 두께로 스크린프린팅 하여 제작하였다.

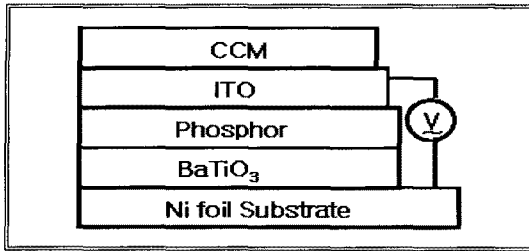


그림 1. 제작한 소자의 구조.
Fig. 1. Structure of device.

블루형광체 페이스트는 듀폰사에서 제조한 8152L을 사용하였으며, 두께 50 um로 형성하였다. 전면 전극은 DC Magnetron Sputter를 이용하여 Ar(99.5%), O₂(0.5%)인 혼합가스를 이용하여 gas flow rate 3×10⁻³ sccm, 전압280 V, 전류30 mA의 조건으로 두께 3000 Å, 면 저항 120 Ω/□인 ITO층을 증착하였다. 색변환 형광안료는 Benzoguanamine 55%, p-Fomaldehyde 30%, Hydroxyethylcellulose 6%의 소량의 원소가 함유되어 있는 것으로 분자식(-C₁₂N₇O₂Hg-)을 가지는 옐로우, 오렌지색변환 형광안료와 Binder를 4.7:2.8:92.5의 wt% 비율로 혼합하여 적층하였다. 색변환 안료 층의 두께 따른 발광특성 평가를 위하여, 인쇄 횟수를 달리하여 소자를 제작하였다. 제작한 소자의 측정은 Voltage(40 V~190 V), Duty(10%), Frequency(20 KHz)에서 CS-10w Chroma-meter (Konica Minolta), PR-650 spectrascan (photo research)을 이용하여 휘도와 전류, 전압, 색 좌표 및 발광의 파장을 측정하였다.

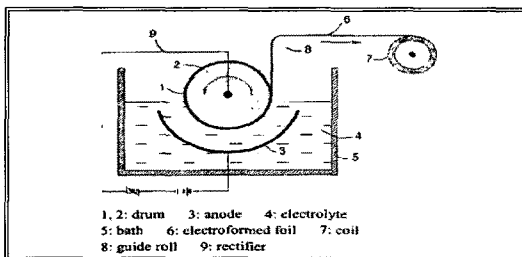


그림 2. 전착장치 개략도.
Fig. 2. Electrodeposition device diagram.

3. 결과 및 검토

본 실험은 백색광을 발광시키기 위한 여러 가지 방법 중에 블루발광층 위에 색변환 형광안료 층을 적층하여 두께에 따른 휘도변화와 색 좌표 변화추이를 실험하였다. 그림 3은 365 nm의 여기 광원을 이용하여 옐로우와 오렌지 색변환 형광안료의 PL스펙트럼을 측정한 것이다. 옐로우 색변환 형광안료는 450 nm~600 nm 파장대의 영역을 가지고 있으며, 오렌지 색변환 형광안료는 570 nm~680 nm의 파장대의 영역을 가지고 있는 것으로 관찰되어졌다.

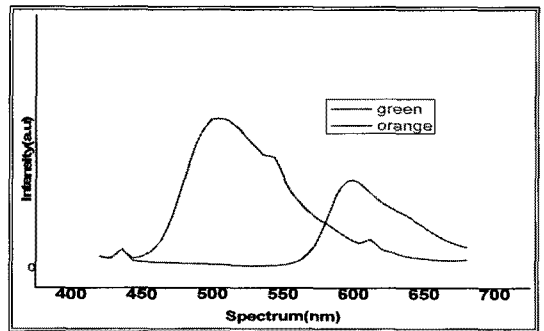


그림 3. 옐로우, 오렌지 색변환 형광안료 스펙트럼.
Fig. 3. Yellow, orange color change material spectrum.

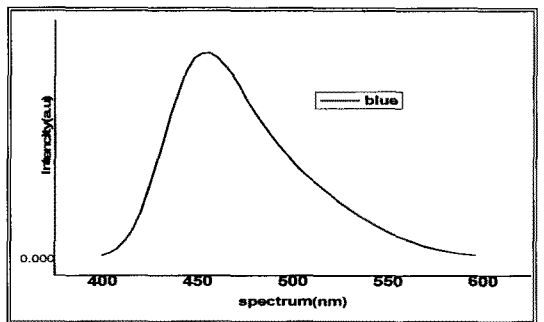


그림 4. 블루형광층의 스펙트럼.
Fig. 4. Spectrum of blue phosphor layer.

그림 4는 블루형광층만을 적층한 소자의 spectrum을 측정한 것이다. 400 nm~600 nm 파장 대 영역에 있지만 주된 파장 대는 450 nm인걸 알 수 있다. 우리는 두 가지 색변환 형광안료를 혼합하여 블루 발광층 위에 적층시켜 색 좌표 이동 상태를

관찰하였다. 표 1은 블루발광 층의 파장대인 470 nm일 때 색변환 형광안료 층의 두께 변화에 따른 투과율 변화를 나타낸 것이며 색변환 형광안료 층의 두께가 증가할수록 투과율이 현저하게 감소함을 보이고 있다.

표 1. 색 변환 형광안료 두께에 따른 투과율.

Table 1. Transmissivity by color change material thickness.

두께(um)	7.2	10.5	13.9
투과율 (470 nm)	20.62 %	2.18 %	0.28 %

표 2는 블루형광체로 제작한 소자위에 색변환 형광안료 층을 적층한 후 색변환 형광안료 층의 두께변화에 따른 색 좌표이며 색변환 형광안료 층의 두께가 증가함에 따라 white 좌표(0.33,0.33) 범위에 근접하고 있음을 볼 수 있다. 그림 5는 블루형광체로 제작한 소자의 발광 스펙트럼과 발광된 파장에 의해 색변환 형광안료에 의하여 여기되어 나타나는 스펙트럼을 측정된 그래프이다. 색변환 형광안료의 두께가 증가함에 따라 intensity가 증가하고 있으며 색변환 형광안료 층의 두께가 10 um이상일 때 색변환 형광안료 층의 intensity가 더 이상 증가하지 않으면서, 두 파장대의 빛의 조합에 의하여 순수한 백색광에 가깝게 발광하는 것이 관찰되었다. 우리는 형광안료 층과 블루형광 층 사이의 상관관계를 알고자 휘도 강도를 설명할 수 있는 가우시안 법을 사용하여 스펙트럼의 peak을 분리해 보았다. 보통 스펙트럼이 한 가지 이상의 성분을 지닐 경우, 가우시안 발광 스펙트럼인 경우 가우시안 LINE BROADENING MECHANISM에 의해서 표현 될 수 있으며, 이 같은 경우 LINE-SHAPE FUNCTION과 다음 식에 의해서 발광 강도가 표현 될 수 있다[6-8].

$$I(h\nu) = I_0 + \sum_{i=1}^n A_i \exp\left[-\frac{(h\nu) - E_{0i}}{2\sigma_i^2}\right] \quad (1)$$

상기 식에서 $h\nu$ 는 발광에너지, I_0 는 offset, A_i 는 amplitude, E_{0i} 는 intensity의 최고값, σ_i 는 FWHM이다.

표 2. 색변환 형광안료 층 두께에 따른 색 좌표.
Table 2. Color coordinate by color change material thickness.

구분(um)	X	Y
7.2	0.242	0.266
10.5	0.276	0.300
13.9	0.311	0.322

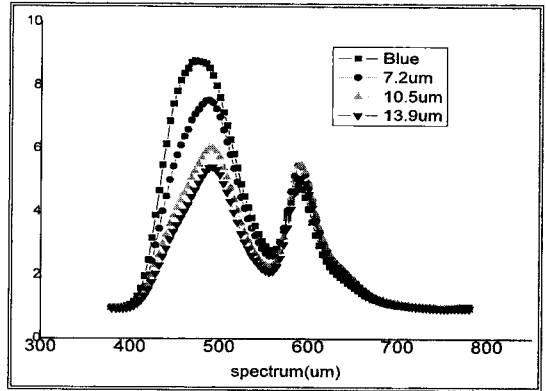


그림 5. 색 변환 형광안료 두께에 따른 스펙트럼.
Fig. 5. Spectrum by color change material layer thickness.

그림 3에서 보듯이 옐로우컬러의 주 peak는 522 nm이고, 오렌지컬러의 주peak는 590 nm로 나타난다. 그림 4에서 블루형광체만의 EL 스펙트럼에서는 450 nm 파장이 주 peak로 나타나고 있다. 제작한 소자의 색 변환형광 안료 층의 발광은 블루형광층의 발광에 의해 여기 되어 발광 하는 것이기 때문에 우리는 블루형광 층의 주 peak인 450 nm과 옐로우컬러 peak인 522 nm, 오렌지컬러의 peak인 590 nm를 이용하여 백색광의 스펙트럼을 상기 설명한 가우시안 법에 따라서 스펙트럼을 분리하고 분석하였다. 그림 6-1,2,3은 100 V의 전압을 인가하였을 때의 형광안료 층의 두께에 따른 각각의 스펙트럼을 가우시안 법을 사용하여 peak분리를 한 것이다. 표 3은 그림 6-1,2,3에서 측정된 측정치를 표로 만든 것이다. 표 3에서 알 수 있는 것은 두께가 7.2 um, 10.5 um, 13.9 um로 증가할수록 형광안료 층의 여기광원이 되는 블루형광 층의 요소는 12.1 %에서 7.9 %로 감소하나 10.5 um에서 7.9 %로 비율의 변화는 더 이상 없는 것으로 나타났다.

표 3. Peak 분리에 의한 요소별 측정치.

Table 3. Element measured value by peak separation.

두께 (um)	구분	블루	옐로우	오렌지	색좌표
7.2	area	0.0633	0.3401	0.1185	(0.24,0.26)
	%	12.1	65.0	22.6	
10.5	area	0.0370	0.2865	0.1350	(0.27,0.30)
	%	7.9	61.3	28.9	
13.9	area	0.0267	0.1758	0.1236	(0.31,0.32)
	%	7.9	52.2	36.7	

또한 두께가 증가할수록 혼합 형광안료 중 옐로우 컬러의 요소는 7.2 um에서 65 %, 10.5 um에서는 61.3 %, 13.9 um에서는 52.2 %로 감소하는 비율을 보이고 있으나 오렌지컬러의 요소는 7.2 um에서 22.6 %이며, 10.5 um에서는 28.9 %, 13.9 um는 36.7 %로 증가 하고 있는 것이 관찰된다. 블루 여기 광원의 4.2 %의 감소와 혼합 안료 중 옐로우 컬러의 비중이 12.8 %가 감소하면서 오렌지컬러는 14.1 %의 비율이 증가 하는 것이 표 2의 색 좌표에서 백색광 좌표로 이동하는 것이 확인된다.

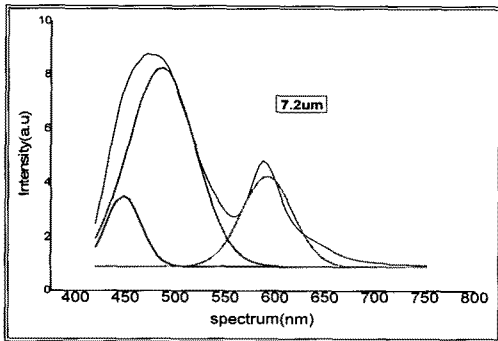


그림 6-1. 7.2 um 색 변환 형광안료 층의 스펙트럼.
Fig. 6-1. Spectrum of 7.2 um color change material layer.

이는 혼합 형광안료에서 옐로우 컬러보다 오렌지컬러의 비중이 증가하면서 블루여기 광원과 오렌지컬러의 비율이 유사하게 되면서 백색광이 발

산되게 된다. 그림 7은 제작한 소자의 색변환 형광안료 층의 두께변화에 따른 휘도변화특성을 측정 한 그래프이다. 그래프는 EL 특성대로 전압이 증가함에 따라 EL 휘도가 증가하는 일반적인 경향을 보여주고 있으며, 색변환 형광안료 층의 두께가 증가할수록 휘도가 감소하는 현상을 보여주고 있다. 이는 표 1에서와 같이 투과율이 20 %감소했기 때문에 휘도가 감소하고 있는 것이다. 그러나 블루 발광층만 적층되어 있는 소자보다 색변환 형광안료 층이 적층되어 있는 소자의 휘도가 평균 30 % 상승 되어졌다. 이는 블루광 에너지에 의하여 여기된 색변환 형광안료 층의 발광휘도와 블루층의 발광휘도가 함께 기여하여 휘도가 상승되어진 것으로 판단된다.

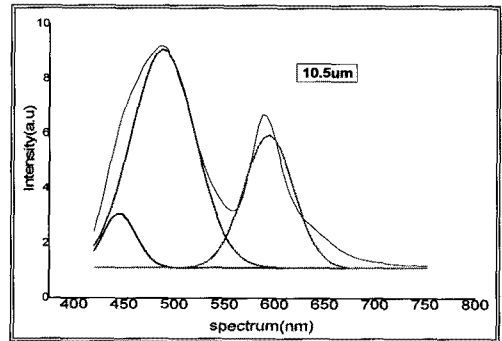


그림 6-2. 10.5 um 색변환 형광안료 층의 스펙트럼.
Fig. 6-2. Spectrum of 10.5 um color change material layer.

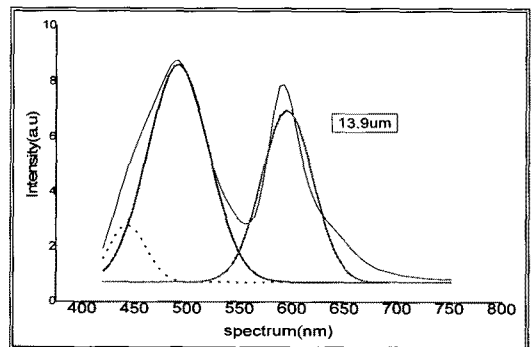


그림 6-3. 13.9 um 색변환 형광안료 층의 스펙트럼.
Fig. 6-3. Spectrum of 13.9 um color change material layer.

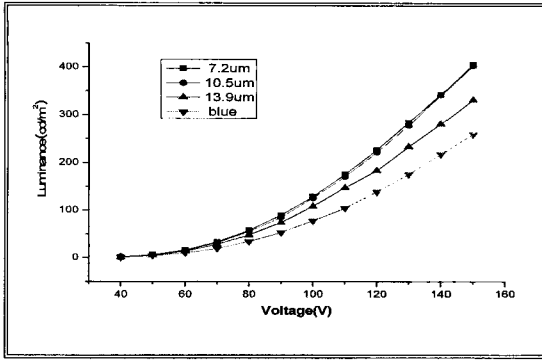


그림 7. 색변환 형광안료 두께에 따른 전압-휘도.
 Fig. 7. Voltage-brightness by color change material layer thickness.

4. 결 론

본 실험은 블루 발광층 위에 유기물계 색변환 형광안료 재료를 이용하여 간단한 공정으로 색 좌표가 순수한 백색광의 색 좌표에 가깝도록 백색광의 발광을 구현하였다. 색변환 형광안료의 두께가 증가함에 따라 블루발광 층의 발광이 색변환 형광안료 층에 여기 되어 휘도의 증가와 더불어 색 좌표가 순수한 백색광의 색 좌표로 이동하고 있음을 알 수 있었다. 백색으로의 색 좌표 이동의 요인이 색 변환 형광 안료 중 옐로우컬러보다 오렌지 컬러가 더 큰 영향을 미치고 있는 것을 알 수 있었고, 또한 색변환 형광안료 층이 적층됨에 따라 휘도가 감소하는 경향이 있다. 이는 색 변환 형광안료 층이 블루발광 층의 여기를 받아 블루발광층보다 나은 휘도상승 효과를 일으키지만 색 변환 안료의 두께가 증가함으로써 휘도감소가 발생한다는 것을 알 수 있었다. 그러나 전체적인 휘도는 블루발광 층만 이용한 소자의 휘도보다 평균 30% 휘도 상승효과가 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(교육과학기술부)의 재

원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R11-2007-045-02002-0).

참고 문헌

- [1] S.-G. Park, S.-R. Cho, W.-K. Son, D.-H. Park, and J.-S. Lee, "Luminance and surface properties of P-ELD emitted white light", Proc. 1998 Spring Conf. KIEEME, p. 403, 1998.
- [2] J. H. Park, S. H. Lee, J. S. Kim, A. K. Kwon, H. L. Park, and S. D. Han, "White-electroluminescent device with ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor", Journal of Luminescence, Vol. 126, No. 2, p. 566, 2007.
- [3] C. W. Ko and Y. T. Tao, "Bright white organic light-emitting diode", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, No. 24, p. 4234, 2001.
- [4] C. H. Chuen and Y. T. Tao, "Highly-bright white organic light-emitting diodes based on a single emission layer", Appl. Phys. Lett., Vol. 81, No. 24, p. 4499, 2002.
- [5] F. Li, G. Cheng, Y. Zhao, J. Feng, S. Liu, M. Zhang, Y. Ma, and J. Shen, "White-electro phosphorescence devices based on rhenium complexes", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 24, p. 4716, 2003.
- [6] Wu X.-M., Hua Y.-L., Wang Z.-Q., Yin S.-G., Zheng J.-J., Deng J.-C., and M. C. Petty, "Pure RGB emissions based on a white OLED combined with optical colour filters", Chin. Phys. Lett., Vol. 23, No. 4, p. 1012, 2006.
- [7] T. H. Yim and H. Y. Lee, "Electroforming and properties of Fe-Ni alloy thin foils", Transactions of Materials Processing, Vol. 14, No. 2, p. 121, 2005.
- [8] A. T. de Figueiredo and V. M. Longo, "Blue-green red photoluminance in CaTiO₃:Sm", Journal of Luminescence, Vol. 126, No. 2, p. 403, 2007.