

White Electroluminescent Device by ZnS: Mn, Cu, Cl Phosphors

김종수[†] · 박재홍 · 이성훈 · 김광철* · 권애경** · 박홍이**

[†]부경대학교 이미지시스템공학과, *한국기술교육대학교 교양학부, **연세대학교 물리학과

White Electroluminescent Device by ZnS: Mn, Cu, Cl Phosphors

Jong Su Kim[†], Je Hong Park, Sung Hun Lee, Gwang Chul Kim*,
Ae Kyung Kwon** and Hong Lee Park**

[†]Division of Image Information Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, 608-739, Korea

*School of Liberal Arts, Korea University of Technology and Education, Cheonan 330-708, Korea

**Institute of Physics and Applied Physics, Yonsei University, Seoul 120-749, KoreaT

ABSTRACT

White-light-emitting ZnS:Mn, Cu, Cl phosphors with spherical shape and the size of 20 μm are successfully synthesized. They have the double phases of cubic and hexagonal structures. They are applied to electroluminescent (EL) devices by silk screen method with the following structure: electrode/BaTiO₃ insulator layer (50~60 μm)/ ZnS:Mn, Cu, Cl phosphor layer (30~50 μm)/ITO glass. The EL devices are driven with the voltage of 100 V and the frequency of 400 Hz. The EL devices show the three emission peaks. The blue and green emission bands are originated from ClCu²⁺ transition and ClCu⁺ transition, respectively. The yellow emission band results from ⁴T₆A transition of Mn²⁺ ion. As an increase of Cu concentrations, the blue and green emission intensities decrease whereas the yellow emission intensity increases; the quality becomes warm white. It is due to the energy transfer from the blue and green bands to the yellow band.

Key Words : ZnS: Mn, Cu, Cl, Phosphor, Electroluminescent device, Energy transfer

1. 서 론

최근에 ELD (Electro Luminescence Display), LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), FED (Field Emission Display) 등 평판 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중 ELD는 형광 물질에 10⁶ V/Cm 이상의 고전기장을 인가했을 때 전기에너지를 광 에너지로 변환시켜 발광하는 소자로 에너지 효율이 우수한 평면광원이다. 1959년 초반에 W.A Thornto 등이 ELD의 형광층으로 ZnS: Cu, Ag박막[1]을 이용하였고 1961년 Edwin J. Soxman이 단일 GeO₂ 절연박막구조의 ZnS: Mn EL을 성공적으로 구현하였다[2].

ELD의 full color는 크게 두 가지의 방법으로 구현할

수 있다. 하나는 각각 적, 청, 녹색의 발광을 일으키는 서로 다른 발광막을 사진식각공정을 이용하여 pattern화 하는 방법이며 다른 한 가지 방법은 백색 발광을 하는 단일 발광박막을 제조하고 전면에 적, 청, 녹색의 칼라필터를 이용, 천연색을 구현하는 방법이다. R, G, B의 pattern화 방법으로 지금까지 ZnS에 희토류 이온을 발광 중심으로 첨가한 재료가 연구되고 있다. ZnS: Tb, F계의 경우 녹색 발광 재료로써 휘도, 발광효율 모두 황색 발광의 ZnS:Mn 계와 유사한 특성이 얻어지고 있으며[3] 적색, 청색의 경우에는 알칼리토류 황화물 (SrS, CaS)에 희토류 이온(Eu, Ce)을 발광 중심으로 첨가한 것이 유망한 재료로 알려져 있다[4]. 단일 백색 발광 막을 이용하는 소자의 경우 막이 균일하게 형성되기만 하면 구동회로를 비교적 쉽게 구성할 수 있지만 칼라필터에서의 광흡수가 일어난다. 따라서 단일 백색 발광층을 이용하여 천연색 EL 소자를 제조하려면 충분한 휘도를 나타낼 수 있는 백색 발광재료의 개발

[†]E-mail : jsukim@pknu.ac.kr

이 선행되어야 할 과제이다. 본 연구에서 발광재료로 ZnS: Mn, Cu, Cl을 사용하여 백색 발광 EL 소자를 구현하였으며 활성제의 농도에 따른 구조적 광학적 특성 연구 및 휘도 향상을 위한 적절한 농도를 알아보았다.

2. 실험방법

ZnS에 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 wt.%), ZnO (0.5 wt.%), S와 flux (8 wt.%)로 NaCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, S를 넣고 D.I water에서 교반하였다. 교반 후 수분제거를 위해 oven에서 80°C, 5 시간 동안 건조시킨다. 적절한 입자크기를 얻기 위해 온도는 1100°C에서 2 시간 동안 1차 열처리를 하였다. 1차 세척(D.I. water 200 ml 당 5 ml의 HCl), 2차 세척(D.I. water 200 ml 당 10 ml의 acetic acid)을 거친 후 잔존하는 산성 성분 제거를 위해 두 번 더 뜨거운 증류수로 세척하였다(약 pH 6.0). 마지막으로 KCN으로 세척하는데 D.I. water 200 ml 당 5 g의 KCN을 용액을 만들어 20~30분간 걸쳐 세척하였다. 다시 뜨거운 증류수를 사용해 남아있는 KCN 성분을 제거하였다. 세척과정을 거친 형광체는 90°C의 온도에서 10 시간 동안 건조시켜 ZnS: Cu·Cl 형광체 분말을 제조하였다. 입자크기 제어를 위해 hand-mill 공정이 이루어졌다. 15 분간 1차 hand-mill한 후에 ZnS: Mn, Cu·Cl 형광체 분말의 EL 발광색 조절을 위해 ZnO (1 wt.%), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1, 2.5, 5, 7 wt.%), MnCO_3 (1.5 wt.%) 물질을 첨가하고 다시 30분간 hand-mill 한 후 Hexagonal 구조를 Cubic 구조로 상전이를 위해 750°C에서 2 시간 동안 2차 열처리 과정을 거친 후 1차 열처리 과정과 동일한 세척과정을 거쳐 최종의 ZnS: Mn, Cu·Cl 형광체 분말을 제조하였다.

ZnS: Mn, Cu·Cl 형광체 분말을 ITO glass위에 실크 스크린방법을 이용하여 ELD를 제작하였다. ITO glass를 D.I. Water, Isopropyl Alcohol로 각각 15분 초음파 세척한 뒤 D.I. Water 충분히 초음파 세척한 뒤 80°C에서 20 분 동안 건조시켰다. 중간 물질 도포 시 사용된 screen frame의 mesh수는 각각 Phosphor layer : 250 mesh, Insulator (BaTiO_3) layer : 180 mesh, Electrode (Ag) layer : 200 mesh 로하였고, ZnS: Mn, Cu, Cl 형광체는 binder로 EL KOREA (Model: ELPR-530) paste를 1.5 : 1로 혼합하여 Screen Printing로 두께 30~50 μm 로 도포 하였고 80°C에서 25 분 건조하였다. 절연층 (insulator layer)은 EL KOREA사의 BaTiO_3 (Model: ELPD-110)를 사용하여 Screen Printing로 두께 50~60 μm 로 도포 하였고 80°C에서 25 분 건조하였다. 전극 (electrode)은 EL KOREA사의 silver (Model: ELPC-

710)를 사용하여 두께 10~20 μm 도포하였고 80°C에서 30 분 건조하였다.

X-ray diffraction (XRD)을 통해서 분말형광체의 결정구조를 조사하였고 100 V-400 Hz의 인가전압에서 ELD의 발광 특성을 알아보았으며, PR-705 SpectraScan spectroradiometer를 통해서 발광휘도와 색좌표를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnS: Mn, Cu, Cl 시료들의 Mn 농도 1.5 wt.% 대한 Cu 농도 1, 2.5, 5, 7 wt.% 따른 XRD 패턴을 나타낸다. JCPDS 카드와 비교해본 Cu의 농도가 증가함에 따라 Cubic 구조의 peak인 (111), (220)이 약간 줄어들며 Hexagonal 구조의 peak인 (110), (101)이 우세해 짐을 볼 수 있다. Cu가 어떤 농도 이상에서는 어느 한쪽이 상대적으로 치환 정도가 높아지고 다른 종류의 이온이 끼어들기 자리에 위치하게 되어 ZnS 격자 구조의 찌그러짐을 초래하는 것으로 생각된다. 그러나 peak의 강도가 현저히 차이 나지 않는 것으로 보아 그 영향은 미미한 것으로 생각된다[5].

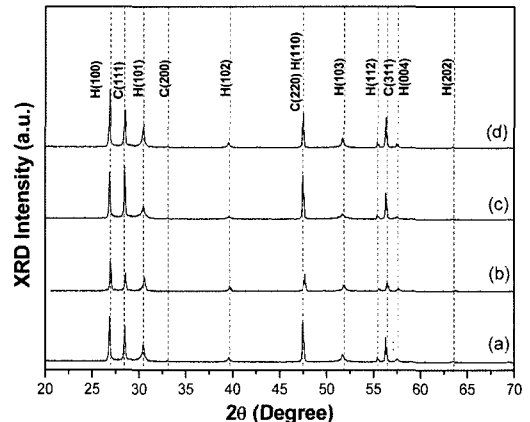


Fig. 1. XRD Patterns of ZnS:Mn,Cu,Cl with increasing Cu concentrations. (a) Mn 1.5 wt.%, Cu 1 wt.% (b) Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.% (c) Mn 1.5 wt.%, Cu 5 wt.% (d) Mn 1.5 wt.%, Cu 7 wt.%.

Fig. 2의 SEM 사진을 통해 입자 크기를 확인해본 결과 전반적으로 약 20 μm 이하의 입자크기로 ELD제작에 적합한 크기이다.

Fig. 3은 ZnS: Mn, Cu, Cl 분말 형광체에서 Cu 2.5 wt.%, Mn 1.5 wt.%일 때의 100 V-400 Hz의 인가전압에서의 EL스펙트럼이다. 400 nm에서 550 nm 영역의

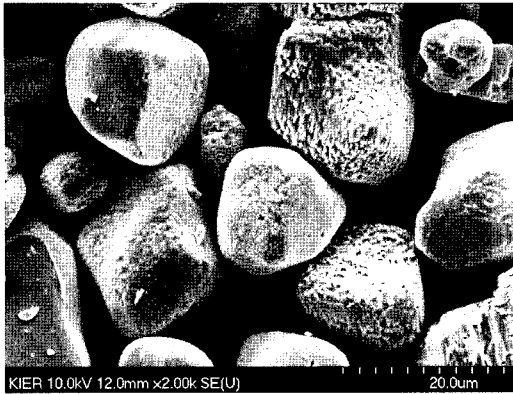


Fig. 2. SEM image of ZnS: Mn, Cu, Cl.

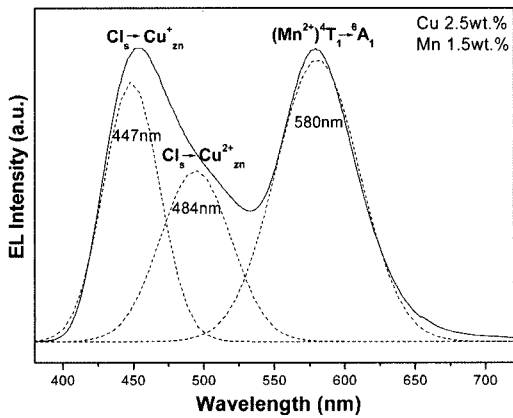


Fig. 3. EL spectrum of ZnS: Mn, Cu, Cl with Mn 1.5 wt.%.

발광 스펙트럼은 Cu에 의한 청색과 녹색 스펙트럼이 겹쳐져 있음을 볼 수 있다. 447 nm, 484 nm에서 픽을 가지는 발광 스펙트럼은 각각 $Cl_s \rightarrow Cu_zn^+$ 전이와 $Cl_s \rightarrow Cu^+$ 전이에 의한 것이다. 580 nm 픽에서 황색 밴드의 발광은 Mn의 $4T_1 \rightarrow 6A_1$ 전이에 의한 것이다.

Fig. 4는 ZnS: Mn, Cu, Cl 분말 형광체에서 Mn 1.5 wt.%일 때 Cu 농도 변화에 따른 100 V-400 Hz의 인가전압에서의 EL 스펙트럼이다. Cu 농도가 적을 때는 청색 밴드가 우세하다가 농도가 증가함에 따라 황색 밴드가 우세해짐을 볼 수 있다. 이것은 Cu에 의한 청색 발광이 Mn의 흡수 스펙트럼과 겹치게 되어 에너지 전이가 일어나기 때문이다.

Fig. 5는 ZnS: Mn, Cu, Cl 분말 형광체에서 Mn 1.5 wt.%일 때 Cu 농도 변화에 따른 100 V-400 Hz의 인가전압에서의 EL 스펙트럼으로부터 얻어진 색좌표이다. Cu 농도가 증가함에 따라 색온도가 높은 Bluish white (10000 K)에서 색온도가 낮은 Warm white (3000 K)로 변한다.

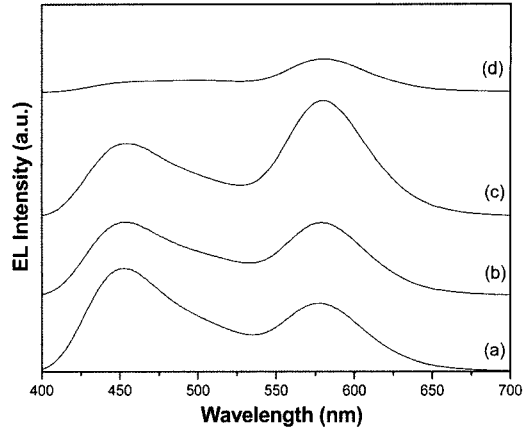


Fig. 4. EL spectra of ZnS: Mn, Cu, Cl with increasing Cu concentrations. (a) Mn 1.5 wt.%, Cu 1 wt.% (b) Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.% (c) Mn 1.5 wt.%, Cu 5 wt.% (d) Mn 1.5 wt.%, Cu 7 wt.%.

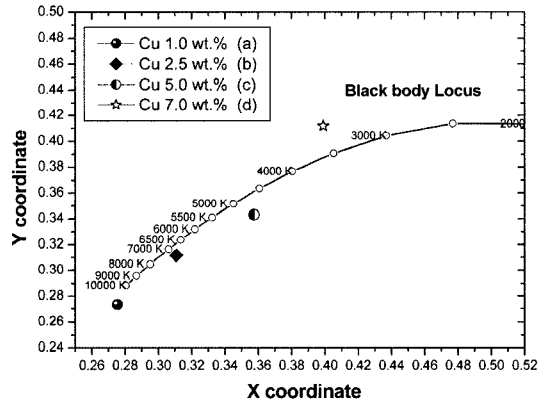


Fig. 5. CIE color coordinate of ZnS: Mn, Cu, Cl with increasing Cu concentrations. (a) Mn 1.5 wt.%, Cu 1 wt.% (b) Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.% (c) Mn 1.5 wt.%, Cu 5 wt.% (d) Mn 1.5 wt.%, Cu 7 wt.%.

4. 결 론

ZnS: Mn, Cu, Cl 형광체는 약 20~25 μm의 구형이고, Cubic/hexagonal 구조를 보였다. Electroluminescent device(ELD)는 실크스크린된 형광층(ZnS: Mn, Cu, Cl)/유전체층(BaTiO₃)으로 구성되었으며, 각층은 30~50 μm, 50~60 μm 정도로 도포 하였다. 100 V-400 Hz의 구동조건에서, ELD의 백색 발광은 450 nm, 480 nm 픽에서 각각 $Cl_s \rightarrow Cu_zn^+$, $Cl_s \rightarrow Cu^+$ 전이에 의해 중첩된 청색, 녹색 밴드의 발광과, 580 nm 픽에서 Mn의 $4T_1 \rightarrow 6A_1$ 전이에 의한 황색 밴드의 발광으

로 이루어진다. Cu 농도의 증가에 따라 450 nm의 발광 밴드의 휘도는 감소하며 580 nm의 발광 밴드의 휘도가 증가하였고 발광 휘도가 향상되었다. 즉, 색온도가 높은 cold white(10000 K)에서 색온도가 낮은 Warm white(3000 K)로 변한다. 이것은 450 nm의 발광 밴드가 580 nm의 발광 밴드에 흡수되는 에너지 전이 (Energy transfer) 현상에 기인한다. ZnS: Mn, Cu, Cl의 Mn 1.5 wt.%, Cu 2.5 wt.% 에서 최적 발광 휘도를 보이며, 100 V-400 Hz 에서 약 12 cd/cm²이었다.

This work was supported by grant No. RTI04-01-02 from the Regional Technology Innovation Program of the Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE).

참고문헌

1. W. A. Thornton, J. Appl. Phys., 30, 123 (1959)
2. E. J. Soxman, JANAIR Report, AD 437-866 (1963)
3. Kristiann Neyts, IEEE Trans. Electron Devices, 43, 9, 1343-1350 (1996).
4. M. Ylilammi, "Analytical circuit model for thin-film electroluminescent devices", IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 41, No.7, 1227-1232 (1995).
5. Korea Institute of Science and Technology, "Development of White-Light-Emitting EL Display Device" (1997).