

ZnS:Cu,Cl 후막형 전계 발광 소자의 CuCl 첨가량과

인가 전압의 진동수에 따른 발광 특성 연구

Research of luminescent characteristics of ZnS:CuCl powder electroluminescent device according to the doping concentration of CuCl and frequency of the applied voltage.

박용규*, 심현호*, 조황신**, 이종찬***, 박대희***
(Yong-kyu Park, Hyun-ho Sung, Whang-sin Cho, Jong-chan Lee, Dae-hee Park)

Abstract

ZnS:Cu,Cl 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼 측정 결과 주계인 Cl⁻ 이온과 받계인 Cu⁺ 이온 사이의 흡수와 발광에 기인하는 peak과 국소화된 발광 중심인 (Cu₂)²⁺ 이온의 흡수와 발광에 기인하는 peak이 관측되었다. CuCl의 첨가량이 증가함에 따라 Cu⁺ 이온의 농도가 증가하게 되어 (Cu₂)²⁺ 이온에 기인하는 발광으로부터 공명 에너지 전달(Resonant Energy Transfer)의 확률이 높아지기 때문에 513 nm를 중심으로 하는 발광의 세기가 증가하게 된다.

자체 제작한 ZnS:Cu,Cl 형광체를 이용하여 제작한 소자의 휘도 측정결과 400 Hz, 100 V에서 CuCl의 첨가량이 0.2 mole% 일 때 휘도가 최대였고, 진동수가 증가함에 따라 휘도가 포화되는 현상이 나타났다. CuCl의 첨가량이 증가함에 따라 513 nm를 중심으로 하는 발광이 강해지고, CIE 좌표값이 녹색영역으로 이동하게 된다. 진동수가 증가하면 인가된 전압의 유지 시간이 짧아지게 되어 발광의 감쇄시간이 긴 513 nm를 중심으로 하는 발광보다 감쇄시간이 짧은 458 nm를 중심으로 하는 발광이 강해지게 되고, CIE 좌표값이 청색영역으로 이동하게 된다.

Key Words(중요용어) : ZnS, Cu⁺, Cl⁻, 휘도, 진동수, CIE 좌표값

1. 서 론

전계 발광 소자(Electroluminescent Device)에는 박막형과 후막형의 두 종류가 있고, 각각 구동 방식에 따라 AC와 DC형의 두 종류로 구분된다. 이 중에서 AC형 박막과 후막형 전계 발광 소자는 상용화되어 있고, 후막형의 경우 이동 통신용 단말기에 부착된 LCD용 백라이트로 사용되고 있다. 그러나, 후막형 전계 발광 소자에 이용되는 형광체의 국산화와 발광 특성에 대한 국내의 연구는 미흡한 실정이다. 후막형 전계 발광에 이용되는 형광체는

ZnS에 Cu, Al, In 그리고 Cl 등을 첨가 또는 동시 첨가하여 제작되고, 후막형 전계 발광 소자는 첨가물의 종류 및 함량과 인가된 전압의 진동수에 따라 휘도 및 CIE 좌표값이 변화되는 특성을 나타낸다.⁽¹⁾

본 연구에서는 ZnS에 CuCl을 첨가하여 자체 제작한 형광체를 이용하여 후막형 전계 발광 소자를 제작하였다. ZnS:Cu,Cl 형광체의 발광 특성과 인가된 전압의 변화에 따른 소자의 발광 특성을 조사하여 CIE 좌표값이 변화되는 원인을 규명하였다.

2. 실험 및 측정

후막형 전계발광 형광체를 제작하기 위하여 형광 모체인 ZnS에 CuCl을 첨가하였으며 첨가량은 0.05~0.5 mole%로 변화되었고, 진공 봉입된 분위기에

* 전자부품연구소 전자소자센터
E-mail : parkyku@nuri.keti.co.kr
** 중앙대학교 물리학과
*** 원광대학교 전기·전자공학부

서 제작되었다. 형광체를 제작하는 과정은 다음과 같다. 한 쪽 끝이 막혀있는 수정관에 첨가물과 혼합한 ZnS 분말을 넣고 진공 챔버에 장착한다. 진공도가 1×10^{-5} torr 이하가 되도록 배기하고 수정관의 다른 한 쪽을 봉입한 후 전기로에 넣고 소성한다. 소성온도와 소성시간은 950°C 와 2시간으로 유지되었다. 제작된 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼과 시간에 따른 발광 세기의 변화를 측정하였다. 또한 자체 제작한 형광체의 전계발광 특성을 연구하기 위하여 ITO film/형광체/절연체/전극(Ag)의 구조를 갖는 후막형 전계 발광 소자를 스크린 프린팅 기법으로 제작하였다. 첨가물의 함량과 인가된 전압의 변화에 따른 휘도와 색좌표의 변화를 CS1000 (MINOLTA)으로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 ZnS에 CuCl을 첨가하여 제작한 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼이다. 그림 1(a)는 CuCl의 첨가량이 0.1 mole%인 경우이고, 여기 스펙트럼에는 4개의 peak이 나타난다. ZnS는 3.7 eV (= 335 nm)의 광학적 띠 간격을 가지고 있기 때문에 320 nm에서 나타나는 peak은 V.B.(Valance Band)에서 C.B. (Conduction Band)로의 전이에 기인하고, 357 nm에서 나타나는 peak은 형광모체인 ZnS의 자체 결합에 기인하는 것이다. 또한 389 와 410 nm에 나타나는 두 개의 peak는 첨가된 CuCl에 기인하는 것이다. 발광 스펙트럼에는 두 개의 peak이 458 과 513 nm에서 나타난다. 여기 광원의 파장이 320 과 357 nm(즉, 형광모체인 ZnS의 띠 간격 및 자체 결합에 기인하는 peak의 파장)인 경우 458 nm를 중심으로 하는 peak의 세기가 513 nm를 중심으로 하는 peak의 세기보다 더 강하고, 389 와 410 nm(즉, 첨가된 CuCl에 기인하는 peak의 파장)인 경우 반대로 약해짐을 알 수 있다. 발광 스펙트럼에 나타나는 513 nm를 중심으로 하는 peak은 주개로 작용하는 Cl⁻ 이온으로부터 받개로 작용하는 Cu⁺ 이온으로의 주계-받계 재결합(Donor-Acceptor Recombination)에 기인하고, 458 nm를 중심으로 하는 peak은 국소화된 발광 중심인 interstitial Cu⁺ 이온과 결합된 substitutional Cu⁺ 이온((Cu₂)²⁺)에 기인한다.^{(2),(3),(4)}

발광 스펙트럼에서 여기광원의 파장이 389 nm인 경우보다 410 nm인 경우에 458 nm에서 나타나는 peak의 세기가 513 nm에 비하여 상대적으로 감소한다. 따라서 여기 스펙트럼에서 389 nm에서 나타나는 peak과 발광 스펙트럼에서 458 nm에 나타나

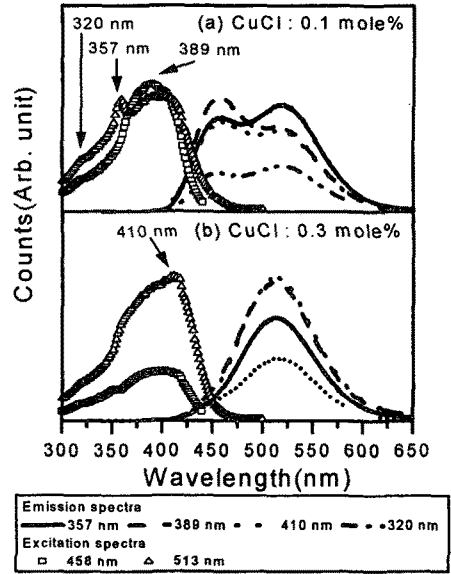


그림 1. CuCl의 첨가량에 따른 ZnS:Cu,Cl 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼.

는 peak은 (Cu₂)²⁺ 이온의 흡수와 발광에 기인하고, Stock shift는 0.48 eV임을 알 수 있다. 또한 여기 스펙트럼에서 410 nm에서 나타나는 peak과 발광 스펙트럼에서 513 nm에 나타나는 peak은 주계인 Cl⁻ 이온과 받계인 Cu⁺ 이온사이의 흡수와 발광에 기인하고, Stock shift는 0.61 eV이다.

그림 1(b)는 CuCl의 첨가량이 0.3 mole%인 경우이고, 그림 1(a)와 비교하면 여기 스펙트럼에서 410 nm에 나타나는 peak의 세기가 389 nm에 비하여 상대적으로 더 강해짐을 알 수 있다. 즉 CuCl의 첨가량이 증가함에 따라 ZnS 내에 Cl⁻ 이온과 Cu⁺ 이온의 농도가 증가함을 알 수 있다. 또한 발광 스펙트럼에서 458 nm를 중심으로 하는 peak은 거의 나타나지 않고 513 nm를 중심으로 하는 peak만 나타난다. 이러한 현상은 (Cu₂)²⁺ 이온에 기인하는 458 nm를 중심으로 하는 발광 peak과 Cu⁺ 이온에 기인하는 410 nm를 중심으로 하는 여기 peak이 중첩되어 있기 때문에 Cu⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라 공명 에너지 전달(Resonant Energy Transfer)의 확률이 높아지기 때문이다.

그림 2는 ZnS:Cu,Cl 형광체의 시간에 따른 발광 세기의 변화를 나타낸 것이다. 여기광원의 파장은 V.B.에서 C.B.로의 전이에 해당하는 320 nm로 고정하여 측정하였다. 458 nm에서 나타나는 발광의 세기가 513 nm에서 나타나는 발광의 세기보다 빨

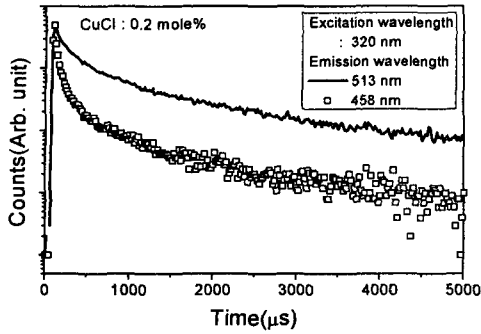


그림 2. ZnS:Cu,Cl 형광체의 시간에 따른 발광 세기의 변화.

리 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 458 nm에 나타나는 발광이 국소화된 발광중심인 $(Cu_2)^{2+}$ 이온에 기인하는 반면에 513 nm에서 나타나는 발광은 Cl^- 이온과 Cu^+ 이온사이의 주계-발계 재결합에 기인하여 감쇄시간이 길어지기 때문이다.⁽⁵⁾

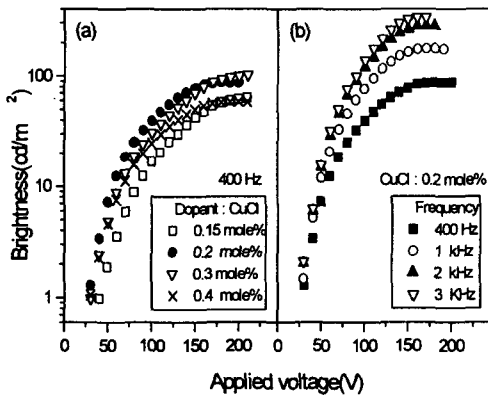


그림 3. (a) CuCl의 첨가량과 (b) 진동수에 따른 후막형 전계 발광 소자의 휘도 변화.

그림 3은 ZnS:Cu,Cl 형광체를 이용하여 제작한 소자의 CuCl의 첨가량과 진동수에 따른 휘도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 진동수가 400 Hz이고, 인가전압이 100 V일 때 CuCl의 첨가량이 0.2 mole%인 경우 최대의 휘도를 나타냄을 알 수 있다. 그림 3(b)에서 인가전압의 진동수가 증가함에 따라 제작된 소자의 휘도는 증가한다. 그러나, 진동수에 비례하여 증가하지 않고 휘도가 포화되는 현상이 나타난다.

그림 4는 CuCl의 첨가량과 인가전압의 진동수에

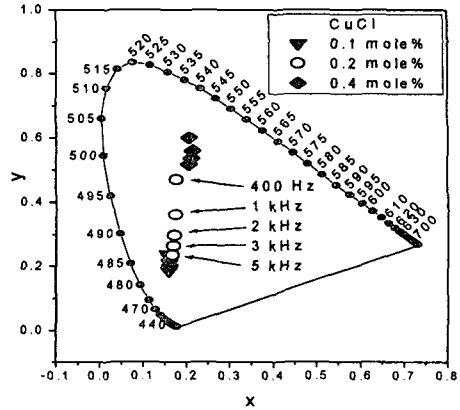


그림 4. CuCl의 첨가량과 진동수에 따른 후막형 전계 발광 소자의 CIE 좌표 변화.

다른 소자의 CIE 좌표값 변화를 나타낸 것이다. 같은 진동수에서 CuCl의 첨가량이 0.1 mole%에서 0.4 mole%로 증가함에 따라 CIE 좌표값이 청색영역에서 녹색영역으로 이동한다. 이러한 현상은 그림 1의 경우와 같이 ZnS 형광체내에 Cu^+ 이온의 농도가 증가함에 따라 공명 에너지 전달의 확률이 높아지기 때문에 513 nm를 중심으로 하는 발광의 세기가 458 nm를 중심으로 하는 발광의 세기보다 강해지기 때문이다.

그림 5는 제작된 소자의 시간에 따른 발광 세기의 변화를 나타낸 것이다. 그림 5는 소자에서 방출된 빛을 분광기로 분광하여 측정하지 않고, 직접 광증배관으로 증폭하여 측정한 것이다. 따라서 그림 5에 나타난 소자의 시간에 따른 발광 세기의 변화는 그림 2에서 458 nm와 513 nm로 분광하여 측정된 발광 세기의 변화를 중첩한 것으로 생각할 수 있다.

그림 5(a)는 CuCl의 첨가량에 따른 발광 세기의 변화를 나타낸 것이다. CuCl의 첨가량이 0.1 mole%에서 0.4 mole%로 증가함에 따라 발광의 감쇄시간이 길어진다. 이러한 현상은 Cu^+ 이온에 기인하여 513 nm에 나타나는 발광의 감쇄시간이 $(Cu_2)^{2+}$ 이온에 기인하여 458 nm에 나타나는 발광보다 길고, Cu^+ 이온의 농도가 증가하여 513 nm에 나타나는 발광이 강해지기 때문이다.

그림 5(b)는 진동수에 기인하는 발광의 변화를 나타낸 것이다. 진동수가 400 Hz에서 1 kHz로 증가하여도 458 nm에 나타나는 발광의 감쇄시간이 인가전압의 유지 시간과 비교하여 짧기 때문에 진동수의 영향을 크게 받지 않는다. 그러나 513 nm에

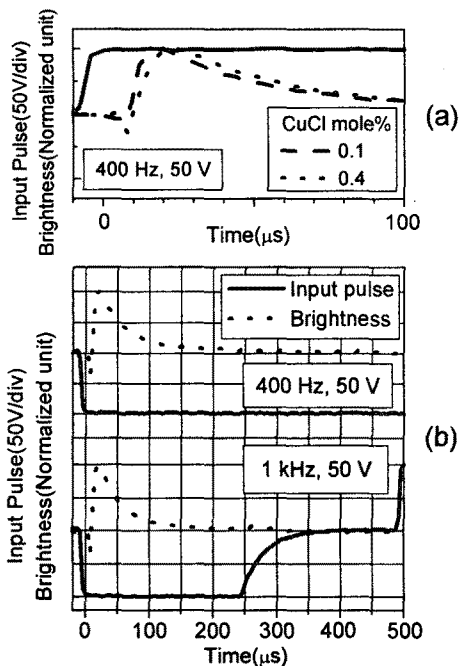


그림 5. (a) CuCl의 첨가량과 (b) 진동수에 따른 후막형 전계 발광 소자의 시간에 따른 발광 세기의 변화.

나타나는 발광은 감쇄시간이 길기 때문에 상대적으로 많은 영향을 받게 된다. 즉 인가되어 유지되던 전압이 감소하는 시점과 그 이후에 발생하는 Cl^- 이온과 Cu^+ 이온사이의 주계-받계 재결합의 확률이 감소하게 된다. 따라서 진동수가 증가함에 따라 513 nm에 나타나는 발광보다 458 nm에 나타나는 발광의 세기가 상대적으로 강해지게 되어 그림 4에서 진동수가 증가함에 따라 CIE 좌표값이 녹색영역으로부터 청색영역으로 이동하고, 그림 5(b)에서 발광의 감쇄시간이 짧아지게 된다.

4. 결론

ZnS에 CuCl을 첨가하여 후막형 전계 발광 형광체를 자체 제작하였다. ZnS:Cu,Cl 형광체의 여기 및 발광 스펙트럼 측정 결과 주계인 Cl^- 이온과 받계인 Cu^+ 이온 사이의 흡수와 발광에 기인하는 410과 513 nm를 중심으로 하는 peak이 관측되었고, 국소화된 발광 중심인 $(\text{Cu}_2)^{2+}$ 이온의 흡수와 발광에 기인하는 389와 458 nm를 중심으로 하는 peak이 관측되었다. CuCl의 첨가량이 증가함에 따라

513 nm를 중심으로 하는 발광의 세기가 증가하였다. 이러한 현상은 $(\text{Cu}_2)^{2+}$ 이온에 기인하는 458 nm를 중심으로 하는 발광과 Cu^+ 이온에 기인하는 513 nm를 중심으로 하는 발광 사이에 공명 에너지 전달(Resonant Energy Transfer)의 확률이 높아지기 때문이다.

자체 제작한 ZnS:Cu,Cl 형광체를 이용하여 제작한 소자의 휘도 측정결과 400 Hz, 100 V에서 CuCl의 첨가량이 0.2 mole% 일 때 휘도가 가장 높았고, 진동수가 증가함에 따라 휘도가 포화되는 현상이 나타났다. 소자의 CIE 좌표값이 CuCl의 첨가량과 진동수에 따라 변화되었다. CuCl의 첨가량이 증가함에 따라 ZnS 내에 존재하는 Cl^- 이온과 Cu^+ 이온의 농도가 증가하여 공명 에너지 전달의 확률이 높아져 513 nm를 중심으로 하는 발광이 강해지고, CIE 좌표값이 녹색영역으로 이동하게 된다. 소자에 인가된 전압의 진동수가 증가하면 인가된 전압의 유지 시간이 짧아지게 되어 발광의 감쇄시간이 긴 513 nm를 중심으로 하는 발광보다 감쇄시간이 짧은 458 nm를 중심으로 하는 발광이 강해지게 된다. 따라서 CIE 좌표값이 녹색영역에서 청색영역으로 이동하게 된다.

5. 참고문헌.

1. A. H. Kitai, "Solid State Luminescence. Chapman & Hall, pp. 166~174 (1993).
2. K. Era, S. Shionoya and Y. Washizawa, J. Phys. Chem. Solids, 29, pp. 1827 (1968).
3. R. Bowers and N. T. Melamed, Phys. Rev. 99, pp. 1781 (1955).
4. S. Shionoya, "In Luminescence of Inorganic Solids"(Edited by P. Goldburg), Chap. 4., pp. 206 (1966)
5. K. Era, S. Shionoya, Y. Washizawa and H. Ohmatsu, J. Phys. Chem. Solids, 29, pp. 1843 (1968).